

# 分散気泡を利用した河川水からのフタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP)の除去

鈴木 祥 広\*      安藤 康 弘\*      丸山 俊 朗\*  
満 山 宗 人\*\*      下 津 義 博\*\*      五 味 謙 之\*\*\*  
森 広 和\*\*\*      国 包 章 一†

## Removal of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) from River Water Using Dispersed Bubbles

Yoshihiro SUZUKI\*, Yasuhiro ANDOH\*, Toshiroh MARUYAMA\*,  
Munehito MITSUYAMA\*\*, Yoshihiro SHIMOTSU\*\*, Kenji GOMI\*\*\*,  
Hirokazu MORI\*\*\* and Shoichi KUNIKANE†

\* Department of Civil and Environmental Engineering, Miyazaki University, 1-1, Gakuen Kibanadainishi, Miyazaki 889-2192, Japan

\*\* Miyazaki Prefecture Environmental Science Association, Tayoshi 6258-20, Miyazaki 880-0911, Japan

\*\*\* Research Center of Chiba Pharmaceutical Association, 1-12-11 Chuoko, Chuo-ku, Chiba 260-0024, Japan

† Department of Water Supply, Engineering National Institute of Public Health, 2-3-6 Minami, Wako 351-0197, Japan

### Abstract

In some water treatment plants, floating foam scum, which concentrates micropollutants such as di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP), is a serious problem. We assumed the mechanism of foam scum generation to be as follows: DEHP in water adsorbs onto the gas-liquid interface of bubbles and accumulates on the water surface by floating bubbles, and then is concentrated in foam generated by surface-active matter in raw river water. To apply this mechanism, in this study, the removal of DEHP from river water by generating foam using dispersed bubbles was investigated. When river water passed through a foam generator installed in a strong aerator, foam was continuously generated on the water surface and separated as collapsed-foam water. This collapsed-foam water was yellow-brown, and contained high amounts of suspended solids and colloids. However, the amount of collapsed-foam water generated was very small, less than 1% of the total flow volume. In comparison with suspended solids and dissolved organic matters, DEHP was highly concentrated in the collapsed-foam water. The removal efficiencies of DEHP ranged from 7% to 63% using the foam generator. The use of a simple process involving only intensive aeration and foam collection resulted in a high removal efficiency for hydrophobic micropollutants, such as DEHP, which accumulated in the gas-liquid interface from raw tap water.

**Key words:** foam scum, DEHP, gas-liquid interface, dispersed bubbles, foam generator

### 1. はじめに

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<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。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。

\* 宮崎大学工学部土木環境工学科 〒889-2192 宮崎市学園木花台西1-1

\*\* (財)宮崎県環境科学協会 〒880-0911 宮崎市大字田吉6258-20

\*\*\* (財)千葉県薬剤師会検査センター 〒260-0024 千葉市中央区中央港1-12-11

† 国立保健医療科学院水道工学部 〒351-0197 和光市南2-3-6

フタル酸ジ-2-エチルヘキシル (DEHP) は、塩化ビニル樹脂の可塑剤として、現在も大量に消費されている化学物質である。ところが、近年、DEHPの内分泌攪乱作用等の有害性が指摘され、公共用水域においても広くDEHPが検出されている<sup>3), 4)</sup>。平成11年度実態調査結果では、一般水域におけるDEHP濃度は、検出下限値以下 ( $0.3 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ) から  $6.6 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  と報告されている<sup>3)</sup>。浄水場においても、DEHPが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<sup>2)</sup>。生態系への環境影響さらにはヒトへの健康影響が危惧される。現在、DEHPは、水道水質管理目標値 ( $0.1 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )、水道水の水質監視項目値 ( $0.06 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )、ならびに水質汚濁に係る要監視項目値 ( $0.06 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ) による規制と監視が行われている。しかしながらDEHPの測定には、高度の分析技術とコンタミネーションの防除できる実験環境が必要であり、調査・研究の大きな障害となっている。したがって、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る<sup>5)</sup>。著者らは、DEHPの泡沫スカムへの濃縮機構について、水中に引き込まれた気泡の気液界面に、疎水性の強いDEHPが吸着して水面に集積し、河川水や水道原水に含まれる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。河川水中のDEHPの除去法を検討する場合には、水道原水を対象とした浄水工程での除去技術に適用することが想定される。したがって、現行の浄水工程に障害を及ぼすことなく、単純で付加的に導入できる方法・技術であることが望まれる。水道原水のDEHPを泡沫スカムとして浄水工程の前段で除去することができれば、後段の既存のプロセスへの影響も生じないと考えられる。

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、河川水を曝気することによって、水面上に生成される泡沫に濃縮分離される汚濁物質の特性およびDEHP除去の可能性について検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 泡沫発生装置

泡沫発生装置 (高さ51.5cm, 底面積19cm・19cm, 有効容積14l) には、空気自吸式エアレーター (60kW, タス環境エンジニアリング製) が設置してある (Fig. 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。

### 2.2 河川における泡沫発生実験

実際の河川河岸の現場において、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 (Fig. 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  $24 \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  であり、送水流量は  $11 \text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  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。本研究では、Z市の水道水源である河川A (1級河川)、および下水道未整備地区を經由する都市河川B (1級河川) の水質の異なる二つの河川を対象とした。河川Aにおいては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15日、2005年1月19日と2月2日の計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。

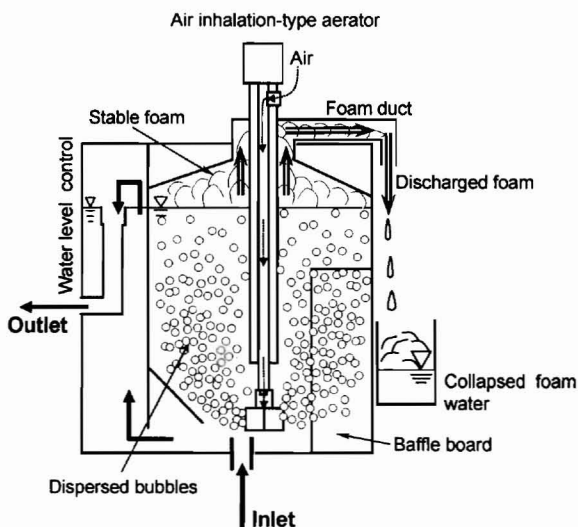


Fig. 1 Schematic diagram (not to scale) of the foam generation unit.

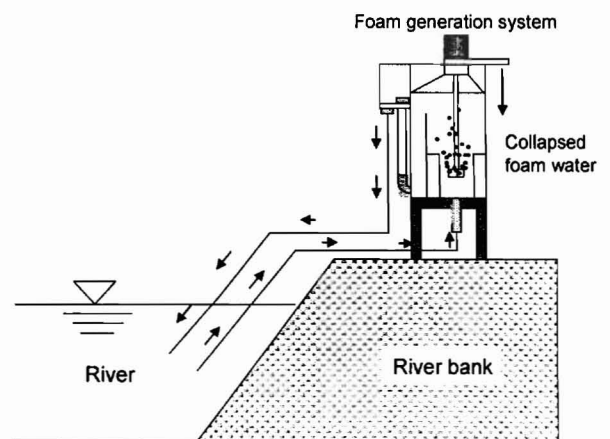


Fig. 2 Schematic of on-site experimental system for foam generation at river bank.

Table 1 Operational conditions for DEHP determination by GC/MS

	Miyazaki Prefecture Environmental Science Association	Research Center of Chiba Pharmaceutical Association
GC	Thermo Qest TRACE GC 2000 SERIES	Simadzu GC, GC-17A
Column	SUPELCO PTE-5 (30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m)	GL Science Ltd., TC-1 (30m x 0.25mm x 0.25 $\mu$ m)
Oven	50°C (2min)→15°C·min <sup>-1</sup> →200°C→10°C·min <sup>-1</sup> →280°C (7min)	50°C (3min)→20°C·min <sup>-1</sup> →200°C→5°C·min <sup>-1</sup> →220°C (1min)→20°C·min <sup>-1</sup> →280°C (3min)
Carrier gas	He 1.5ml·min <sup>-1</sup>	He 1.98ml·min <sup>-1</sup>
Injection	Splitless (250°C), 2 $\mu$ l	Splitless (250°C), 2 $\mu$ l
MS	Thermo Qest GCQ plus	Simadzu QP-2010
Ionization method	Electron impact	Electron impact
Ionization energy	70eV	70eV
Ion source temperature	200°C	200°C
Interface temperature	270°C	280°C
Detection mode	TIC	SIM

### 2.3 採水方法

DEHP測定用の採水容器には、予め、アセトンとn-ヘキサンで洗浄した2lの共栓付ガラス瓶を用いた。共栓付ガラス瓶は洗浄後にアルミホイルで梱包し、採水直前に開封した。泡沫発生実験中において、河川水を送水ポンプで揚水した試料を原水とし、装置を通過した試料を処理水とした。原水と処理水は、共栓付ガラス瓶に直接採取した。泡沫および泡沫消泡水はステンレス製バケツに回収し、攪拌して泡沫も全て泡沫消泡水にした後、ガラス瓶に採取した。採水の完了した共栓付ガラス瓶はアルミホイルで梱包し、直ちに宮崎県環境科学協会の実験室に運搬した。その他の測定項目用の採水容器には、2lのポリエチレン瓶を用い、DEHP分析用の試料と同様にして採水し、宮崎大学の実験室に持ち帰り、実験に供した。2005年2月の試料については、同一試料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機関でDEHPの分析を行い、本研究におけるDEHP測定のカロスチェックを実施した。なお、DEHP分析のための採水および試料送付手順の詳細は、千葉県薬剤師会検査センターの作成したマニュアルに従った<sup>2)</sup>。

### 2.4 測定方法

#### 2.4.1 一般測定項目

浮遊懸濁物質 (SS) は、ガラス繊維濾紙 (GF/F, Whatman製) を用いて測定した。濁度 (標準物質: カオリン) は積分球式濁度計 (三菱化成製, SEP-PT-706D型), 有機炭素濃度は全有機炭素計 (島津製 TOC-5000型) を用いて測定した。色度と紫外外部吸光度 (E260) は濾過試料をそれぞれ390nmと260nmにおける吸光度を測定した。色度については390nmの吸光度を白金・コバルト色度標準液から色度 (度) を求めた<sup>9)</sup>。粒子数は、前方散乱光粒子カウント方式の高感度濁度計 (富士電機製, ZYV型) を用いて、各粒径範囲 (<0.5 $\mu$ m, 0.5~1 $\mu$ m, 1~3 $\mu$ m, 3~7 $\mu$ m) に分けて、それぞれ測定した。一般細菌の生菌数は、平板培地 (日本製薬製) 表面に試水を0.1ml接種し、25°Cで24時間好氣的に培養した。出現したコロニー数から試水1ml当た

りの生菌数を測定した。

#### 2.4.2 DEHPの測定

1/分液ロートに試料1lを採り、サロゲート物質 (フタル酸ジ-2-エチルヘキシル-d<sub>4</sub>) を250ng添加し、十分に混合した。このサロゲート物質混合試料にヘキサン25mlを加えて60分間振とう抽出した。ヘキサン層を10ml分取し、窒素ガスを吹き付けて1mlまで濃縮して試験液とした。試験液1mlに内部標準物質 (宮崎県環境科学協会, フェナントレン-d<sub>10</sub>, 0.5 $\mu$ g; 千葉県薬剤師会検査センター, クリセン-d<sub>12</sub>, 50ng) を添加しよく混合した後, Table 1で示した条件のガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) に2 $\mu$ l注入し, DEHPを測定した。検量線は, DEHP対象物質とサロゲート物質とのピーク面積比から作成し, 試料を定量した。空試験は, ヘキサン100mlで2回洗浄した精製水を用い, 試料と同様の操作を行った。なお, 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の定量下限値は, それぞれ0.1 $\mu$ g·l<sup>-1</sup>と0.05 $\mu$ g·l<sup>-1</sup>である。定量下限値については, 目標定量下限値を設定し, 定量下限値付近の標準液による標準繰り返し試験 (繰り返し回数5回) の標準偏差の10倍と, 操作ブランク試験 (繰り返し回数5回) のブランク値の平均値の3倍のいずれかで最も大きい数値を定量下限値とし, この値が目標設定下限値を満足するように測定結果の有効性管理を行った。

#### 2.4.3 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Fig. 3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

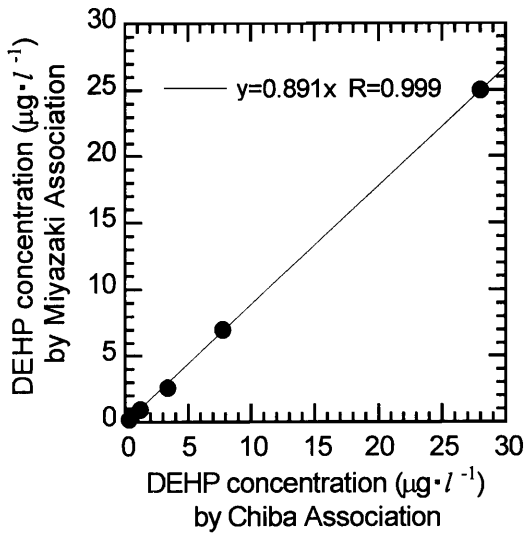


Fig. 3 Comparison of DEHP concentration measured by Miyazaki Prefecture Environmental Science Association and Research Center of Chiba Pharmaceutical Association.

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した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 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、平均0.5%であった (Table 2)。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。水道水源である河川Aには、泡沫を発生させるに十分な濃度の洗剤等の界面活性剤が混入している可能性は極めて低い。既往の知見として、落葉由来の多糖類による安定泡沫の形成<sup>1)</sup>や土壌腐植物質には陰イオン界面活性剤に匹敵する界面活性を有する物質も含まれていること<sup>7)</sup>が報告されている。河川Aにおいても、天然起源の多糖類あるいは溶解性腐植物質の界面活性物質が起泡剤として機能したと考えられる。生活雑排水を含む河川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、平均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く、洗剤臭に類似した臭気を示した。河川Bの場合には、生活雑排水に含まれる陰イオン界面活性剤<sup>8)</sup>が混入している可能性が高いことから、天然界面活性物質に加えて、生活排水起源の界面活性剤が起泡剤として機能したと考えられる。

Table 2 Generation rate of collapsed foam water from foam generator

Site	Date	Air flow rate	Water flow rate	Foam generation rate	Foam generation rate
		( $l \cdot \text{air} \cdot \text{min}^{-1}$ )	( $l \cdot \text{min}^{-1}$ )	( $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ )	(%)
River-A	15 Dec., 2004	24	10.7	41	0.38
	19 Jan., 2005	24	10.4	51	0.49
	2 Feb., 2005	24	10.6	64	0.60
River-B	15 Dec., 2004	24	11.3	61	0.54
	19 Jan., 2005	24	10.4	117	1.13
	2 Feb., 2005	24	10.6	42	0.40

Table 3 The number of particle in river raw water, treated water and collapsed foam water

Sample	Particle number (count · $\text{ml}^{-1}$ )											
	<0.5 $\mu\text{m}$			0.5-1 $\mu\text{m}$			1-3 $\mu\text{m}$			3-7 $\mu\text{m}$		
	15 Dec.	19 Jan.	2 Feb.	15 Dec.	19 Jan.	2 Feb.	15 Dec.	19 Jan.	2 Feb.	15 Dec.	19 Jan.	2 Feb.
Raw water	$9.7 \times 10^5$	$7.4 \times 10^5$	$9.1 \times 10^5$	$8.5 \times 10^4$	$5.2 \times 10^4$	$6.7 \times 10^4$	$4.6 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$5.6 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$	$6.2 \times 10^3$
River-A Treated water	$9.9 \times 10^5$	$7.2 \times 10^5$	$8.7 \times 10^5$	$8.3 \times 10^4$	$5.0 \times 10^4$	$6.3 \times 10^4$	$3.9 \times 10^4$	$2.8 \times 10^4$	$3.3 \times 10^4$	$4.3 \times 10^3$	$3.9 \times 10^3$	$3.3 \times 10^3$
Collapsed foam water	$1.6 \times 10^7$	$8.0 \times 10^6$	$8.5 \times 10^6$	$5.6 \times 10^5$	$2.9 \times 10^5$	$3.0 \times 10^5$	$1.7 \times 10^5$	$1.3 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$7.2 \times 10^3$	$1.8 \times 10^4$	$4.9 \times 10^3$
Cocentrated rate* (-)	16.5	10.8	9.3	6.6	4.6	6.6	3.7	4.6	4.3	1.3	3.5	0.8
Raw water	$5.0 \times 10^6$	$4.4 \times 10^6$	$3.3 \times 10^6$	$1.9 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$	$6.7 \times 10^4$	$5.9 \times 10^4$	$3.7 \times 10^4$	$2.3 \times 10^4$	$2.4 \times 10^3$	$5.7 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$
River-B Treated water	$5.4 \times 10^6$	$4.5 \times 10^6$	$2.8 \times 10^6$	$2.0 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$	$5.8 \times 10^4$	$4.5 \times 10^4$	$3.1 \times 10^4$	$1.4 \times 10^4$	$7.4 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$3.7 \times 10^3$
Collapsed foam water	$4.3 \times 10^7$	$3.0 \times 10^7$	$4.3 \times 10^7$	$1.6 \times 10^6$	$5.7 \times 10^5$	$1.4 \times 10^6$	$1.6 \times 10^5$	$2.0 \times 10^5$	$2.4 \times 10^5$	$6.8 \times 10^4$	$2.4 \times 10^4$	$2.1 \times 10^5$
Cocentrated rate (-)	8.6	6.8	13.0	8.4	5.2	20.9	3.4	5.4	10.4	28.3	4.2	91.3

\* Cocentrated rate: (number of collapsed foam water) / (number of raw water)

### 3.2 泡沫に濃縮される物質 (DEHPを除く)

河川Aと河川Bにおける原水, 処理水および泡沫消泡水のSSの測定結果をFig. 4に示す。原水と比較して泡沫消泡水のSSは著しく増加しており, 懸濁物質が泡沫消泡水に高濃度に濃縮されたことが明らかである。河川Aと河川Bの原水に対するSSの泡沫消泡水への濃縮倍率を求めると, それぞれ3回の実験の平均で $4.1 \pm 1.1$  (平均±標準偏差,  $n=3$ ) と $8.9 \pm 2.0$  ( $n=3$ ) となった。濁度はSSとほぼ一致した挙動を示し, 河川Aと河川Bの濁度の濃縮倍率は, それぞれ $4.3 \pm 0.3$  ( $n=3$ ) と $9.4 \pm 3.0$  ( $n=3$ ) となった。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 (Fig. 5, Table 3)。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易いものが多いと推察される。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, 粒径範囲 $3\text{--}7 \mu\text{m}$ の粒子数であり, 濃縮倍率は他の項目よりも著しく高く,  $41 \pm 37$  ( $n=3$ ) となった (Table 3)。本研究では, このサイズの粒子が非生物微細

粒子であるのか, あるいは細菌や微細藻類であるかは不明であったが, 河川Bの原水には極端に気泡に吸着しやすい粒子成分すなわち疎水性界面を有する粒子が存在していることがわかった。また, 河川Bにおける一般細菌と $0.5 \mu\text{m}$ 以下の超微細粒子数は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と比較して低い濃縮倍率を示した項目は, 色度, E260およびDOCであった。河川Aと河川Bの色度は, それぞれ平均7度と14度であり, 原水よりも3~4倍に増加する程度であった。泡沫消泡水のこれらの項目は濾過した試料を用いて分析するものである。河川水に含まれる溶存有機物質の大部分は, 気泡や泡沫への吸着・分離効果は低いことが示唆された。

### 3.3 DEHPの除去

#### 3.3.1 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

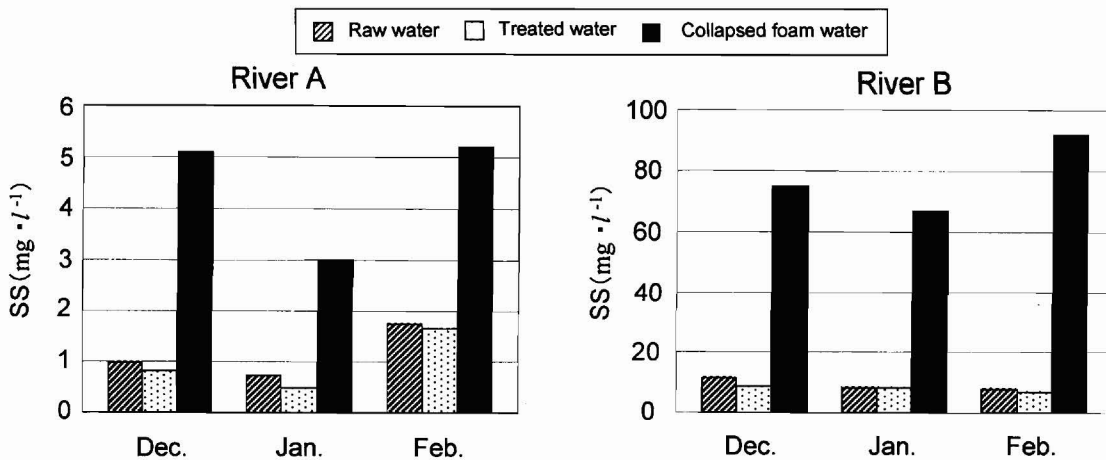


Fig. 4 Concentration of suspended solids in raw water, treated water and collapsed foam water. Dec., 15 December, 2004; Jan., 19 January, 2005; Feb., 2 February, 2005.

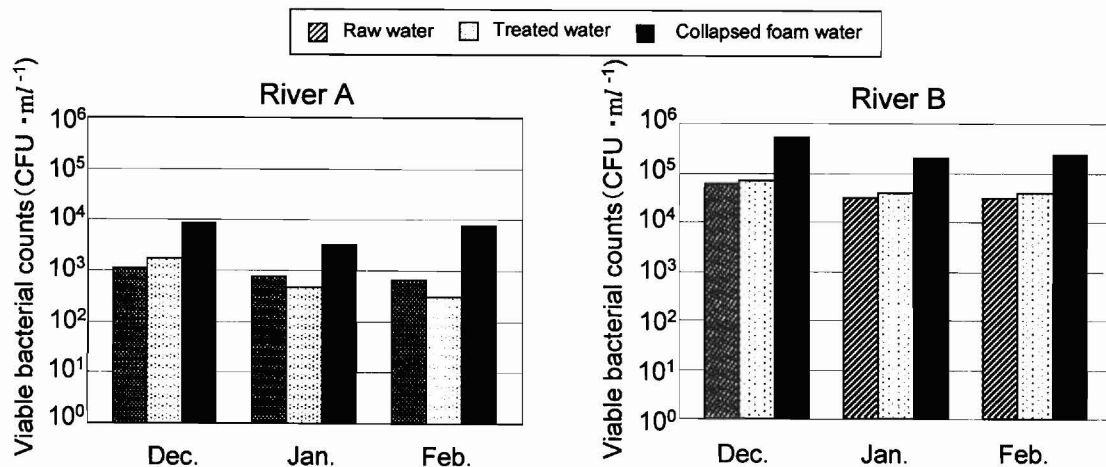


Fig. 5 Viable bacterial counts in raw water, treated water and collapsed foam water.

Table 4 DEHP concentration in river raw water, treated water and collapsed foam water

Sample	DEHP concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )							
	River-A				River-B			
	15 Dec.*	19 Jan.*	2 Feb.*	2 Feb.**	15 Dec.*	19 Jan.*	2 Feb.*	2 Feb.**
Raw water	0.20	0.10	0.12	0.27	1.09	1.85	2.56	3.40
Treated water	nd	nd	0.24	0.31	0.72	1.72	0.95	1.20
Collapsed foam water	5.01	4.54	7.00	7.80	14.63	19.03	25.17	28.00

\*Miyazaki Prefecture Environmental Science Association

\*\*Research Center of Chiba Pharmaceutical Association

nd: not detected (less than  $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )

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 $0.27 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ と $0.23 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 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。

### 3.3.2 泡沫へのDEHPの濃縮

河川Aと河川Bにおける原水、処理水および泡沫消泡水のDEHP濃度の測定結果をTable 4に示す。河川Aでは原水のDEHP濃度が低く、定量下限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、 $5\sim 7 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ で検出された。原水のDEHPは変動があるものの $0.1\sim 0.2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度であったことから濃縮倍率を求めると、 $25\sim 50$ 倍にも達することがわかった。また、河川Bにおいても、DEHPは泡沫消泡水に濃縮され、 $15\sim 25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ 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。河川Aと河川Bのいずれにおいても、SSとDEHPの濃縮倍率は大幅に異なったことから、河川水中においてDEHPが懸濁態として存在している可能性は低いと考えられる。河川に流入したDEHPは水相では92%が溶存態として存在していること<sup>9)</sup>が報告されていることから、DEHPの泡沫消泡水への主要な濃縮機構として、界面活性剤に広く見られるように、疎水性の強い溶存態のDEHPが気泡の気液界面に吸着して水面上に集積し、泡沫の泡膜に濃縮されて分離される経路が考えられる。また、河川BではDEHPに匹敵する濃縮倍率を示した粒子分画が存在したことから、河川水中において疎水性界面を有する粒子界面にDEHPがすでに吸着している状態で存在し、気泡を供給されたことによってその粒子が気泡の気液界面に吸着して浮上し、泡沫に濃縮分離される経路も考えられる。いずれの場合においても、DEHPが疎水性の強い物質であることが、分散気泡の供給によって発生する泡沫消泡水に高濃度で濃縮分離される要因である。

### 3.4 単純曝気・泡沫分離プロセスの機能評価

Fig. 4における原水と処理水のSS濃度の差違が極めて小

さいことから明らかに、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、一般の懸濁物質を処理対象とした場合には、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(2.0l)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、 $7\sim 63\%$ 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。強烈曝気で発生する泡沫を分離するのみの単純なプロセスで河川水のDEHP濃度を低減できる可能性が強く示唆された。

最新の知見として、小坂ら<sup>9)</sup>は、DEHPに関する実際の浄水場の実態調査と物質収支を検討し、泡沫スカムのDEHP量は処理水全体に含まれるDEHP量と比較して、その占める割合は小さいことを明らかにしている。ここで示された泡沫スクラム中のDEHP量は、浄水プロセスにおいて水中に気泡が連行される過程のみで形成された泡沫スクラムであるから、その占める割合は小さくて当然である。しかしながら、DEHP濃度でみると、局所的に泡沫スクラムが高くなっている。本研究において泡沫にDEHPが高濃度に濃縮されたことと同一の機構で、水道水源や浄水場の処理過程で形成される泡沫スクラムにもDEHPが高濃度に濃縮される可能性が極めて高く、この泡沫スクラムが処理水に連行される可能性を否定できない。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。

DEHPやその他の内分泌攪乱物質は、活性炭への吸着性が高く<sup>10)</sup>、また、オゾンによる分解性も極めて高い<sup>11)</sup>。したがって、現行の浄水の高度処理技術によって高効率な除去が可能であり<sup>12)</sup>、本法のDEHPの除去性能は、活性炭吸着法やオゾン分解法と比較して劣る。しかしながら、本法は単純な曝気プロセスを導入するのであるため、活性炭の再生・更新やオゾン発生・注入率の制御が不要である。DEHPや界面活性物質の高度処理プロセスへの負荷軽減を目的とした前処理技術としても利用可能であると考えら

れる。本法によるDEHP除去技術の実用化に向けて、泡沫スカムを生成させるための曝気強度と除去率の関係から効率的なエネルギーの利用に関する課題を解決する必要がある。

#### 4. まとめ

本研究では、泡沫発生装置を用いて河川水を曝気することによって、水面上に生成される泡沫に濃縮分離される汚濁物質の特性およびDEHP除去の可能性について検討した。得られた知見を以下にまとめる。

1) 泡沫発生装置に河川水を通水し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%)。

なお、本研究は二つの河川のみの検討結果をもとに得られた結論である。

#### 謝辞

本研究を計画・遂行するに当たり、東京大学大学院工学研究科教授 古米弘明博士および同講師 中島典之博士から貴重な助言を頂いた。また、国立保健医療科学院水道工学部研究員 小坂浩司博士には貴重な資料・情報の提供を賜った。ここに、記して深く感謝の意を表す。本研究の一部は、平成16年度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」(主任研究者: 国包章一) および平成16年度日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究(C)「沿岸都市域におけるエストロゲンの環境動態の追跡と削減技術の開発に関する研究」(研究代表者: 鈴木祥

広)によって行われたことを報告する。

(原稿受付 2005年 7月13日)

(原稿受理 2005年11月10日)

#### 参考文献

- 1) 小山次朗, 渡辺牧子 (1989) 中禅寺湖の湖水中糖類の起源-アワ発生に関連して-, 水質汚濁研究, **6**, 353-357.
- 2) 国包章一 (主任研究者) (2003) 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, 厚生労働科学研究費補助金: 食品・化学物質安全総合研究事業 平成14年度総括・分担研究報告書.
- 3) 環境庁水質保全局水質管理課 (2000) 平成11年度水環境中の内分泌攪乱化学物質 (いわゆる環境ホルモン) 実態調査結果, p.20, 環境庁.
- 4) 吉澤正, 藤本千鶴 (2000) 千葉県内公共用水域における外因性内分泌攪乱化学物質に関する実態調査-フェノール類, フタル酸エステル類など-, 用水と廃水, **42**, 140-148.
- 5) 中西準子, 吉田喜久雄, 内藤航 (2005) フタル酸エステル-DEHP-(新エネルギー・産業技術総合開発機構, 総産研化学物質リスク管理研究センター), p.323, 丸善株式会社, 東京.
- 6) 日本工業標準調査会 (1998) 10.1 白金・コバルトによる色度「工場用水試験方法 JIS K 0101:1998」(日本規格協会), p. 20, 日本規格協会, 東京.
- 7) 篠塚則子 (1996) 環境における機能性コロイド: フミン物質「コロイド科学 III. 生体コロイドおよびコロイドの応用」(日本化学会), 165-176, 東京科学同人, 東京.
- 8) 立本英機, 小泉利明, 斉藤喜代継, 山根靖弘 (1990) 河川水中の溶解性有機物の挙動; 特に手賀沼水系大堀川を例として (第1報), 衛生化学, **36**, 1-7.
- 9) 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, pp.176-177.
- 10) 安部郁夫 (1999) 内分泌攪乱化学物質の活性炭吸着特性, 用水と廃水, **41**, 43-47.
- 11) 北中教, 鈴木穰 (2001) 下水生物処理水中内分泌攪乱物質の物理化学的手法による除去効果, 環境工学研究論文集, **38**, 275-284.
- 12) 斉藤方正, 服部和夫, 山崎良明 (2003) 水源汚染に係る未規程化学物質等の浄水工程処理での除去性について, 水処理技術, **44**, 1-5.