

論文の内容の要旨

論文題目：Adsorption of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) on solids generated in coagulation and flocculation processes in drinking water treatment plants
(浄水処理における凝集フロック等へのフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)の吸着に関する研究)

氏 名 タビーマイトリー・ヨンヨー

フタル酸エステル類は産業用に広く使用されるだけでなく、大気・水・土壌など環境中のあらゆる場所から検出されてきている。フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(以下 DEHP)は産業利用、環境汚染の両面においてもっとも重要なフタル酸エステルである。DEHP は急性毒性は低いものの、低用量で繰り返し曝露した際に毒性を示す可能性が指摘されてきている。淡水域の DEHP による汚染 ($0.1\sim 250\ \mu\text{g/L}$; 幾何平均 $1.5\ \mu\text{g/L}$) の結果として、水道原水中の DEHP が浄水場に到達し、その疎水的性質から凝集フロックなどの固体表面へ吸着されることが考えられる。近年の研究により、複数の日本の浄水場において、水道原水や浄水では DEHP が検出限界以下である場合でも、処理プロセス中で形成される固形物(汚泥、スカム等)には高濃度で存在することが分かってきた。プロセスに滞留する固形物中への DEHP の濃縮・蓄積は、水道水中への偶発的な DEHP 汚染の潜在的な危険性となる一方、副次的な微量汚染物質の除去メカニズムであるとも言える。このような DEHP の濃縮・蓄積現象をより適切に理解することが、浄水処理におけるリスク制御において重要である。そこで、本研究は、浄水処理において生じる固形物に対する DEHP の吸着現象を明らかにすることを目的とした。DEHP の吸着は以下の4つにより制御されることを想定した。(1) 原水中の濁質、(2) 固形物中の有機物、(3) 凝集フロックの複雑なマトリクス、(4) プロセス内での水圧変動などにより生じる気泡表面等の気液界面。

凝集剤(硫酸アルミニウム)濃度の違いや加圧水の圧力の違い(微細気泡数の違い)、加圧水注入のタイミングによって、凝集・フロック形成・沈殿プロセス後にどのように固形物が分配するかを明らかにするために予備実験を行った。その結果、微細気泡の存在により浮上物質(上層に存在する固形物)の生成が促進されることが示された。また、浮上物質濃度は加圧水注入のタイ

ミングやフロックの成長の程度に依存した。凝集剤の添加率を高くすると浮上物質濃度が増加したが、加圧水の圧力の増加は固形物の分配には大きな影響を与えなかった。

現場調査によって、原水や浄水の DEHP 濃度が低いのに対し、固形物中の濃度は高く、また試料により差が大きいことが分かった。調査したほとんどの浄水場において、沈殿池汚泥よりも浮上物質の方がより高濃度に DEHP を含有していた。原水中の濁質を回収し、実験室にて凝集・フロック形成を行い、微細気泡により上層・中層・下層に固形物を分けたところ、それらの DEHP 含有濃度には差があり、もともとの原水中粒子が DEHP 含有量という点で不均質であることが分かった。浮上物質中の DEHP 濃度は、中層、下層の固形物のそれぞれ 3 倍、7 倍の濃度であった。これらの差異は粒子の物理化学的特性によるものと考えられる。

浄水プロセスで生じる様々な固形物中の有機物組成に着目し、その DEHP 付着量との関連を調べた。国内の 7 つの浄水場で回収した固形物の有機物組成の解析には熱分解 GC/MS を用いた。DEHP 濃度は E 浄水場の配水池スカム（浮上物質）に高い濃度で検出され、そのスカムには脂肪族の熱分解フラグメント化合物が特異的に多く検出された。気液界面が脂肪族化合物の集積と DEHP 濃縮に重要である可能性が示唆された。

次に、固形物の有する特性と DEHP の吸着の関係に着目した実験を行った。固形物の構成要素としてカオリン（無機粒子）、フミン酸（溶存有機物）、アルミ系凝集剤の三者の様々な組合せを用い、凝集・フロック形成過程に微細気泡の有無の違いを与え、さまざまな固形物を作成した。作成した固形物は静置後に、浮上物質、浮遊物質、沈殿物質の 3 つに分けた。これらの固形物に対し、20℃、24 時間振とうにより DEHP の吸着試験を行った。DEHP の単純な分配係数で比較すると、凝集剤が含まれていない固形物では、文献値と同レベルの値であったのに対し、凝集剤の添加により明らかに分配係数が高くなった。

フロイントリッヒの吸着等温線に当てはめて固形物を比較すると、吸着性が高いものと低いものに明確に分けられ、また例外的な特徴を示すものも存在した。凝集剤が含まれた固形物は DEHP を高濃度で吸着し、凝集剤が含まれていない固形物は DEHP の吸着が少なかったことから、アルミ系凝集剤が一つの重要な因子となっていることが示された。例外的な固形物は 24 時間の振とうにより析出したフミン酸粒子であり、溶存態 DEHP 濃度が低いときには凝集剤を含む固形物と同様に高濃度に DEHP を吸着したのに対し、溶存態 DEHP 濃度が高い場合には DEHP の吸着が凝集剤を含まない固形物と同程度になった。単一の構成要素の固形物同士を比較すると、アルミフロック > 析出フミン酸 > カオリンの順に DEHP を吸着した。凝集剤を含む固形物間で比較すると、アルミのみのフロックが最も DEHP を吸着し、溶存フミン酸存在下で調製したアルミフロック、カオリンを含むフロック、の順に DEHP 吸着が低下した。浮上物質と沈殿物質を比較すると、浮上物質の方が特に溶存 DEHP 濃度が低いときにより多くの DEHP を吸着した。これは、微細気泡

の影響で、より疎水的表面を有する固形物が水面近くに集積されたのではないかと考えられる。

フロイントリッヒ吸着等温線の係数值 (K および $1/n$) について考察した。アルミ系凝集剤が K 値の増加に重要な因子となっており、カオリンやフミン酸の影響はわずかであった。微細気泡の K 値への影響は、浮遊物質や沈殿物質にはほとんどないのに対し、浮上物質に対しては K 値を増加させる影響が認められた。 $1/n$ 値については、カオリン、フミン酸、凝集剤の添加により減少したが、微細気泡の添加は浮遊物質や沈殿物質には正の、浮上物質には負の影響が認められた。

上述のように、DEHP 吸着には凝集剤の存在が重要な因子となることが分かったが、凝集剤濃度の影響についても検討したところ、凝集剤濃度が高くなると DEHP 吸着も大きくなることが分かった。一方、凝集剤が存在しない系において、溶存フミン酸濃度が高くなると DEHP 吸着が低下した。DEHP のような微量汚染物質の効果的な除去という観点においても、水道原水中の溶存有機物濃度の低減が求められると言える。

上述の検討では実験室内で凝集フロックを調製した後に管理された条件下 (20°C 、24 時間) で DEHP の吸着試験を行ったが、より現場での環境条件に近づけるために、凝集フロックを生成する最初の過程で DEHP を投与し、合計 55 分間の凝集・フロック形成・沈殿プロセスを経た際の DEHP の吸着について調べた。その結果、微細気泡の添加により浮上物質や浮遊物質中の DEHP 濃度が高くなることが観察された。また、平衡状態での吸着等温線の結果から予測される DEHP の固液分配比よりも、溶存態 DEHP 濃度が高くなっており、通常の凝集沈殿プロセスの操作時間では十分に固液分配が平衡に達していないことが示唆された。設計の際には安全率を考慮することが求められる。

最後に、浄水場で回収したさまざまな固形物に対する DEHP 吸着現象を、実験室で調製した固形物と比較した。熱分解フラグメントとアルミニウム濃度のデータから、回収した固形物は (1) 凝集前の固形物、(2) 凝集後の固形物、(3) 急速砂ろ過後の固形物、の3つに大別された。凝集剤の存在により、より高濃度に DEHP を吸着することは現場で回収された固形物にも共通して観察された。しかし、凝集後の固形物は実験室で調製したアルミ凝集剤のみのフロックよりは DEHP 濃度が低く、一方、凝集前の固形物はカオリンよりも高濃度に DEHP を吸着した。配水池で回収された浮上物質の吸着等温線は傾きが小さく、溶存態 DEHP 濃度が低い場合で高い吸着能力があることを示したが、このような特徴はフミン酸析出物の吸着等温線と類似していた。特に溶存態 DEHP が低い濃度域において、沈殿池汚泥や実験室で調製した浮上物質や浮遊物質と比較してより多くの DEHP を吸着した。処理の現場では浮上固形物 (スカム) 生成は主として見た目の問題から歓迎されないが、DEHP のより効率的な吸着除去という観点からは、積極的な生成と制御が活用できる可能性があることが本研究より示唆された。