

審査の結果の要旨

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ところ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(0.1~250 $\mu\text{g/L}$;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。

本論文は、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ている。

本研究は、「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)」と題して、9つの章から構成されている。

第1章では、研究の背景と目的、および論文の構成を述べている。

第2章では、フタル酸エステル類に関する知見をとりまとめている。フタル酸エステル類の物理化学的特性、環境中での検出状況、毒性について整理し、さらに、吸着、光触媒分解、膜分離等による除去プロセスについても概説している。

第3章では、実験手法の概略を示すとともに、浮上物質生成の室内予備実験について説明し、微細気泡の存在により浮上物質の生成が促進されることが示されている。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、凝集剤の添加率により影響を受けることが明らかにされている。

第4章では、現場調査の結果を紹介している。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示されている。浮上物質中の DEHP 濃度は、中層(浮遊物質)、下層(沈殿物質)の固形物のそれぞれ3倍、7倍の濃度となっている。

第5章では、固形物中の有機物組成に着目し、国内の7つの浄水場で回収した固形物を熱分解GC/MSを用いて分析している。DEHP濃度が高かった浮上物質には、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、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ている。

第6章は、本論文の主要な章の一つであり、固形物の有する特性とDEHPの吸着の関係に着目し、数多くの吸着試験の結果をもとに考察をしている。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°C、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た考察を加え、調製した固形物は、吸着性が高いものと低いものに明確に分けられるとしている。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。フロイントリッヒ吸着等温線の係数値(Kおよび $1/n$)についても考察が加えられており、アルミ系凝集剤がK値の増加に重要な因子となっていること、また浮遊物質や沈殿物質と、浮上物質とでは、係数値への影響が異なっていることが述べられている。

第7章では、第6章で示唆された凝集剤の影響についてさらに検討を加え、凝集剤濃度が高くなるとDEHP吸着も大きくなることが明らかにされている。また、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吸着が低下することを実験的に示しており、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ことを指摘している。

第8章では、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、第6章の結果と比較している。その結果、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、設計の際には安全率を考慮すべきとしている。

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ている。凝集剤の存在により高濃度にDEHPを吸着することが、現場で回収された固形物においても観察されている。また、配水池で回収された浮上物質の吸着等温線は、フミン酸析出物の吸着等温線と類似していることが見出されている。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を吸着しているこ

とから、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、ということを指摘している。

第9章では、上記の研究成果から導かれる結論と今後の課題や展望が述べられている。

以上の成果では、DEHP の凝集フロックへの顕著な吸着を明らかにし、そのアルミ濃度依存性や、溶存有機物による吸着の低下などを指摘している。また浮上物質による高濃度の DEHP 吸着を実験室で再現することに成功し、微細気泡による浮上物質生成の促進についても定量的に示している。これらの知見は DEHP 以外の微量有機汚染物質の通常の水浄プロセスでの吸着除去機構の理解に役立ち、新規吸着剤等の導入ではなく、凝集沈殿という既存施設の適切な運転管理により、これらの微量化学物質が除去できる可能性を示唆するものとなっている。本論文の成果は、今後の都市環境工学の学術の進展に大きく寄与することが期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。