〈論 文〉

有機リン酸エステル類の各種水処理過程における挙動

Behaviours of organic phosphate esters in several water treatment processes

石川 精一* 重住 研一**
Seiichi ISHIKAWA kenichi SHIGEZUMI

安田 和彦* 重森 伸康*
Kazuhiko YASUDA Nobuyasu SHIGEMORI

Abstract

Behaviours of 7 organic phosphate esters (OPEs) in several water treatment processes were studied. The results are as follows:

- 1) TOP, TPP and TCP showed rapid decrease (48 hours after, 40-60%) in activated sludge biodegradation. TBP and CRP were in the intermediate range, and TCPP and TCEP were degraded hardly. Effect of acclimation was appeared for TBP, TCPP, TPP and TCP.
- 2) The OPEs except for TBP and TCPP showed NaOH hydrolysis. TCEP, CRP, TPP and TCP showed rapid decrease (1 hour after at pH 13, 80-100%), and TOP were degraded more slowly.
- 3) TOP and TCP were removed by the coagulating sedimentation with $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ and PAC effectively (maximum, 80-95%), and TPP was removed with $FeCl_3$ and PAC (20-25%). In the coagulating sedimentation with $Al_2(SO_4)_3$, maximum removal rate was shown in the range between pH 5 and pH 8.
- 4) All OPEs were adsorbed on activated carbon powder very effectively (at 0.1 g/l, 90-100%), and TPP and TCP were most adsorbent. Freundlich equation was applicable to the adsorption isotherms of OPEs.
- 5) TPP and TCP were rapidly destroyed by UV irradiation with low and high pressure mercury lamps (1 hour after, 100%). TBP and TOP were in the intermediate range, and TCPP, TCEP and CRP were destroyed more slowly.
- 6) TOP, TPP and TCP reacted with chlorine, especially under acidic conditions, even at the low chlorine concentration (3 mg/l).

Key words: organic phosphate esters, activated sludge biodegradation, hydrolysis, coagulating sedimentation, activated carbon adsorption, UV irradiation, chlorination

1. 結 言

有機リン酸エステル (OPE) による全国的な環境汚染が明らかになって以来^{1)~7)}, 汚染源の究明⁸⁾や環境中における挙動^{9)~13)}についての研究がなされてきた。OPEの中にはトリス (2, 3-ジクロロプロピル) ホスフェート (CRP) のように難分解性で^{11), 13)}遺伝毒性を有するもの¹⁴⁾や, トリクレジルホスフェート (TCP) の

ように生物濃縮されやすく^{9), 13)}かつ神経毒性を有するもの¹⁵⁾もある。著者らは工場廃水や生活廃水およびそれらの処理水から7種類のOPE (Table 1)を検出しており, これら廃水由来によるOPEの環境汚染を進行させるおそれがある。そのため, 現在広く用いられている用・廃水処理におけるこれらのOPEの挙動を調べると共に, 除去方法を検討する必要があると考え,

* 北九州市環境衛生研究所環境科学 〒804 北九州市戸畑区新池1-2-1, Environmental Sciences, the Kitakyushu Municipal Institute of Environmental Health Sciences, 1-2-1 Shinike Tobata-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 804 Japan

** 北九州市公害対策局大気課 〒803 北九州市小倉北区城内1-1, Air Division, Environmental Pollution Control Bureau of Kitakyushu City, 1-1 Jyonai Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 803 Japan

Table 1 Properties of OPEs

OPE		Octanol/water partition coefficient ^{a)}	Aqueous solubility ^{c)} (mg/l)	UV absorbance ^{e)}	
				$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$
Tributyl phosphate	(TBP)	$1.07 \times 10^{4b)}$	280 ^{d)}	204.5	—
Tris (3-chloropropyl) phosphate	(TCPP)	5.64×10^2	1300	204.5	0.46
Tris (2-chloroethyl) phosphate	(TCEP)	$3.09 \times 10^{-b)}$	8300	204.5	—
Trioctyl phosphate	(TOP)	1.27×10^4	1000 ^{d)}	208	2.15
Tris (2,3-dichloropropyl) phosphate	(CRP)	$5.50 \times 10^{3b)}$	47	205	0.64
Triphenyl phosphate	(TPP)	$3.83 \times 10^{4b)}$	1.9 ^{d)}	208	3.27
				256	1.89
				261	1.97
				267.5	1.83
Tricresyl phosphate	(TCP)	$1.32 \times 10^{5b)}$	0.36 ^{d)}	209.5	3.41
				264.5	2.11
				270	2.04

a) Value obtained by the method of Kenmotsu et al.¹³⁾b) Data of Kenmotsu et al.¹³⁾c) Value obtained by the method of Saeger et al.⁹⁾d) Data of Saeger et al.⁹⁾e) Methyl alcohol solution. $\lambda_{\max}$: Maximum absorption wave length. $\epsilon_{\max}$: Molar extinction coefficient in $\lambda_{\max}$.

今回代表的な数種の水処理過程における OPE の挙動について調査したので報告する。

2. 実 験

2.1 試 薬

- OPE : 東京化成一級試薬を精製し⁸⁾、使用した。各濃度の標準溶液の調製には、活性汚泥実験ではメチルアルコールを、その他はアセトンを用いた。
- 精製水 : 水道水を蒸留し、イオン交換樹脂に通したものの。
- ジクロロメタン、メチルアルコールおよびアセトン : 市販残留農薬分析用。
- 無水硫酸ナトリウム : 市販特級試薬を800℃で4時間加熱し、デシケータ中で放冷したもの。
- 人工下水 : 精製水 1 l に対し、スキムミルク 100 mg, K_2HPO_4 100 mg, $CaCl_2 \cdot 12H_2O$ 5 mg, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 5 mg, NaCl 5 mg, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 1 mg を溶解し、使用した。
- XAD-2 樹脂 : Rohm & Haas 製品 (15~20 メッシュ) をソック

ポリ塩化アルミニウム (PAC) : 多木製肥所 PAC250A。

硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、粉末活性炭および次亜塩素酸ナトリウム : 市販特級試薬。

2.2 装 置

- ガスクロマトグラフ (GC) : 日本電子 JGC-20K, FPD-111 (炎光光度検出器)。
- ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS) : 日本電子 JGC-20KP/ JMS-01SG-2。
- 活性汚泥実験装置 : Fig. 1 に示す装置を使用した。
- 溶存酸素計 : Yellow Springs 57型。
- ATP フォトメーター : SAI Technology 2000 型。
- ジャーテスター : 宮本製作所 8 連式装置。
- 有機体炭素 (TOC) 分析計 : Beckman 915A 型。
- 光化学実験装置 : 大科工業内部照射型 HLVA (Fig. 2)。

スレー抽出器を用いてジクロロメタンで8時間洗浄したもの。

Fig. 1 Apparatus for activated sludge biodegradation and acclimation.

2.3 各検水中の OPE の定量

採取した検水を塩酸または水酸化ナトリウムで pH を約 5 にし、ジクロロメタン 10 ml ずつで 2 回振とう抽出する。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、クデルナ・ダニッシュ濃縮器を用いて濃縮し、窒素気流でジクロロメタンを除去した後、アセトンで全量を 1 ml にする。この溶液を GC 測定に供する。

<GC 条件>

カラム : 2 % OV-17 + 2 % PZ-179 / Uniport HPS (60 ~ 80 メッシュ), 2 mm × 2 m ガラスカラム
 カラム温度 : 200 ~ 300°C, 10°C / 分昇温
 注入口および検出 : 300°C
 器温度
 キャリヤーガス : 窒素, 20 ml / 分

2.4 活性汚泥による生分解性

2.4.1 初期生分解性

市内下水処理場の返送汚泥を精製水で MLSS 濃度が 2000 mg / l になるように希釈調製する。調製した液 5 l をバッチ式曝気槽 (Fig. 1-A) に入れ、OPE を各濃度が 0.1 mg / l, または 1 mg / l になるように添加し、1 l / 分の流量で空気を通気し、経時的に 50 ml ずつ分取して OPE 濃度を測定する。対照として、精製水に OPE を添加したものについて、同一装置を用いて窒素ガスを通気し、曝気による影響を調べる。活性度

Fig. 2 Apparatus for UV irradiation.

のチェックは酸素利用速度¹⁶⁾, ATP 量¹⁷⁾および生物検鏡で行った。

2.4.2 馴養後の生分解性

各 OPE を 0.1 mg / l 含む人工下水で MLSS 濃度が 2000 mg / l になるように返送汚泥を希釈調製する。調製した液 5 l を連続式曝気槽 (Fig. 1-B) に入れ、0.5 l / 時の流量で各 OPE を 0.1 mg / l 含む人工下水を注入しながら、2 週間曝気する。馴養後バッチ式曝気槽に移し、各 OPE を 0.5 mg ずつ添加し、以下 2.4.1 に従って測定を行う。つぎに 1 週間後、各 OPE を 5 mg ずつ添加し、同様に生分解性を調べる。

2.5 酸およびアルカリによる分解性

精製水を塩酸または水酸化ナトリウムで pH を 1 ~ 13 まで段階的に調整し、それぞれ 300 ml を 500 ml の共栓付三角フラスコに採る。つぎに各フラスコに OPE を各濃度が 0.1 mg / l になるようにマイクロシリンジを用いて添加し、密栓をして 20°C の暗所でマグネチックスターラーで攪はんしながら経時的に 40 ml ずつ分取し、各 pH における経時変化を調べる。

2.6 凝集沈殿処理

精製水および河川水を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過したろ液 (TOC 7 mg / l) を 500 ml ずつに分け、OPE を各濃度が 0.1 mg / l になるように添加する。塩酸または水酸化ナトリウムで pH を 6 に調整しながら各凝集剤を加え、ジャーテスターを用いて 100 rpm で 5 分間、つづいて 35 rpm で 25 分間攪はんした後 30 分間静置する。静置後 3500 rpm で遠心分離し、上澄

液40mlを分取してOPEの除去効果を調べる。また硫酸アルミニウムについて、濃度100mg/lでpHを2~10と変えて、pHの影響を調べた。なおTOC除去率¹⁹⁾を有機物除去の指標とした。

2.7 活性炭による吸着

2.7.1 競合吸着

精製水3.5lにOPEを各濃度が0.1mg/lになるように溶解した水溶液を500mlずつに分け、粉末活性炭を0~0.5g加え、ジャーテスターを用いて100rpmで1時間攪はんする。攪はん後3500rpmで遠心分離し、上澄液40mlを分取してOPE濃度を測定する。

2.7.2 平衡吸着

精製水3.5lにOPEを40mg加え、冷暗所で1昼夜マグネチックスターラーを用いて攪はんする。攪はん後0.45 μ mのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を500mlずつに分け、粉末活性炭を0~0.25g加えて25℃に保ち、以下2.7.1に従って操作する。

2.8 紫外線照射

3lのガラス製反応容器(Fig. 2)に精製水2lを入れ、低圧水銀灯(15W)または高圧水銀灯(100W)を点灯する。水銀灯が安定してから、OPEを各濃度が0.1mg/lになるように添加しマグネチックスターラーで攪はんしながら40mlずつ分取し、経時変化を調べる。

2.9 塩素処理

2.9.1 pHの影響

2.7.1に従って調製した水溶液300mlに塩酸または水酸化ナトリウムでpHを2~12まで段階的に調整しながら、次亜塩素酸ナトリウムを有効塩素濃度が100mg/lになるように加える。500mlの共栓付三角フラスコに移し、密栓をして20℃の暗所でマグネチックスターラーを用いて24時間攪はん後40mlを分取し、亜硫酸ナトリウムで脱塩素後OPE濃度を測定する。

2.9.2 塩素濃度の影響

pH 7で有効塩素濃度を0~1000mg/lと変えて、以下2.9.1に従って操作し、塩素濃度の影響を調べる。

2.9.3 接触時間の影響

有効塩素濃度3mg/lでpH 3と7および有効塩素濃度1000mg/l、pH 7の条件で、以下2.9.1に従って操作し、経時変化を調べる。

3. 結果と考察

3.1 各検水からの回収率

精製水40ml、河川水40mlおよび調製した活性汚泥液50mlにOPEを各濃度が0.1mg/lになるように添加し、2.3に従って定量し、回収率を求めた。精製水および河川水については、いずれのOPEも90%以上であったが、活性汚泥液の場合、TOP77%、TPP85%、

TCP80%と低かった。なお活性汚泥実験については活性汚泥への急速な吸着が終り、安定化すると考えられるOPE添加30分後¹⁹⁾の濃度を、その他については対照液の濃度を基準にしてOPE残量を表わした。

3.2 活性汚泥による生分解性

3.2.1 初期生分解性

各OPE濃度が1mg/lの場合をFig. 3に示す。TCP>TOP>TPP>TBP>CRPの順に減少割合が大きく、TCPP、TCEPは48時間後も変化しなかった。OPEの減少は添加後6時間までは急速であるが、それ以後はTBPを除いて緩慢であった。48時間後の減少割合は、TBP35%、TOP50%、CRP15%、TPP40%、TCP60%で、曝気による揮散量は、TBPが5%、その他は0.1%以下であった。対照のOPE減少は揮散によるTBPの減少以外は見られなかった。活性阻害が小さい1/10のOPE濃度でもほぼ同じ結果であった。

3.2.2 馴養後の生分解性

馴養後各OPEを5mgずつ添加した場合、Fig. 3に示すようにTBP、TPP、TCPに大きな馴養効果が見られ、48時間後の減少割合は、それぞれ100%、100%、90%であった。またTCPPに若干効果が見られた。その他はあまり効果がなく、1/10のOPE濃度の場合も同様な結果であった。OPEは酵素により段階的に加水分解を受け、リン酸とアルコール類またはフェノール類を生じる⁹⁾。混合微生物集団の性質が安定するには1か月間以上を必要とし²⁰⁾、同等に分解酵素を含むには数十日間かかると言われており²¹⁾、3週間の馴養では不十分であったかもしれない。

アルキル基を有するOPEは分解しやすく、つぎにアルキル系で、塩素系OPEは難分解性であり、さらにア

Fig. 3 Biodegradation of OPEs by activated sludge. Initial amount of each OPE added was 5mg. —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —△—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

ルキル鎖が短いほど、またベンゼン環の置換基が小さく数が少ないほど分解しやすいことが報告されている⁹⁾が、今回の実験においてもアリル系 OPE は分解しやすく、つぎにアルキル系で、塩素系の OPE は分解しにくかった。

またオクタノール／水分配係数が生分解性を示す一つの指標とされている²¹⁾が、値 (Table 1) が大きいほど減少割合が大きい傾向があった。

3.3.3 生分解実験中の活性汚泥の性状変化

OPE の活性汚泥生物への阻害性を調べるため、OPE 添加 1 時間後の酸素利用速度および正常な活性汚泥の優先種で感受性の最も高い *Aspidisca* の生存率を調べた。その結果、各 OPE 濃度が 0.1mg/l の場合、酸素利用速度の減少割合は 5%，*Aspidisca* 生存率は 100% で、1 mg/l の場合、それぞれ 45%，77% であった。

また活性汚泥実験中の ATP 量および pH の変化を Table 2 に示す。各 OPE 濃度が 1 mg/l の場合の初期生分解性実験および馴養後の生分解性実験の ATP 量が少ないので、これらの実験は活性度が低下した状態で行ったものと思われる。生分解実験中の ATP 量の減少割合は最高 14% であった。馴養後活性汚泥は淡褐色を帯び、*Aspidisca* はほとんど見られず輪虫、*Amoeba* が見られ、曝気過剰状態であった。

3.4 酸およびアルカリによる分解性

水酸化ナトリウムと 10 分間反応させた場合、pH11 で TPP, pH12 で TCEP, CRP, TCP が減少し始めた (Fig. 4)。pH12 および 13 における経時変化を Fig. 5 に示す。pH13 では、TPP が 10 分後、TCP が 30 分後に 100%，1 時間後に CRP が 95%，TCEP が 80% 減少した。TOP は減少割合が小さく、TBP, TCPP は 4 時間後も変化しなかった。塩酸酸性および中性領域では 2 週間後でもいずれの OPE も変化しなかった。

Fig. 4 Degradation of OPEs with HCl or NaOH. Each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

Fig. 5 Degradation of OPEs at pH 12 and 13. Each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

一般に OPE はアルカリにより加水分解しやすく、その容易さは、例えば構造が類似しているパラチオン系農薬の場合、対応するフェノール類の pK 値が小さいほど加水分解速度が大きい²²⁾。フェノール類の pK

Table 2 Changes of ATP and pH during activated sludge biodegradation

	Primary biodegradation				
	Each OPE 0.1mg/l		Each OPE 1mg/l		
	Before addition	2 days after addition	Before addition	2 days after addition	
ATP* ($\mu\text{g}/\text{mgMLSS}$)	1.85 $\pm$ 0.07	1.87 $\pm$ 0.05	0.65 $\pm$ 0.03	0.56 $\pm$ 0.05	
pH	6.5	6.9	7.6	7.4	
	Biodegradation after acclimation				
	Before acclimation	2 weeks acclimation	2 days after addition of OPEs(0.1mg/l)	1 week after addition of OPEs(0.1mg/l)	2 days after addition of OPEs(1mg/l)
ATP* ($\mu\text{g}/\text{mgMLSS}$)	1.15 $\pm$ 0.05	0.66 $\pm$ 0.05	0.63 $\pm$ 0.05	0.52 $\pm$ 0.04	0.49 $\pm$ 0.03
pH	7.3	6.8	6.8	6.2	6.0

* Mean of 3 measurements.

値は共鳴構造をとるためアルコール類の pK 値より小さく、また電子吸引基を多く含むほど小さくなる²³⁾。今回の実験では TBP, TCP 以外は対応するアルコール類またはフェノール類の pK 値が小さいほど分解速度が大きい傾向が見られた。

3.5 凝集沈殿処理

浄水処理で行われている凝集沈殿処理を想定して行った、河川水における実験結果では、TOP, TCP に顕著な除去効果が見られた (Fig. 6)。TOP については、硫酸アルミニウム 10mg/l 、塩化第二鉄 20mg/l 、PAC 10mg/l (Al_2O_3 として) でそれぞれ 70% 、 80% 、 90% の除去率を示し、TCP については、それぞれ 20mg/l 、 20mg/l 、 10mg/l で 75% 、 70% 、 80% の除去率を示したが、それ以上凝集剤を添加してもそれほど効果はなかった。TPP については、塩化第二鉄および PAC で最高 25% 除去された。その他の OPE はいずれの凝集剤でもほとんど除去されなかった。精製水で行った場合も同様な結果が得られ、TOP, TPP, TCP の除去は、主に凝集剤に吸着あるいは包含されることによるものと思われる。

凝集 pH 範囲の狭い硫酸アルミニウムについて、除去率が最大で安定している濃度 (100mg/l) で pH を変化させたところ、pH 2～10 の範囲で TOP $45\sim 90\%$ 、

Fig. 6 Effect of coagulating sedimentation with several coagulants at pH 6. Each OPE 0.1mg/l , —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP, ---●---TOC.

TCP $30\sim 80\%$ と除去率の変化があり、pH 5～8 で最大除去率を示した (Fig. 7)。

Fig. 7 Effect of pH on the coagulating sedimentation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 100mg/l , each OPE 0.1mg/l , —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP, ---●---TOC.

Fig. 8 Adsorption of OPEs on activated carbon. Each OPE 0.1mg/l , —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

3.6 活性炭による吸着

Fig. 8 に競合吸着の結果を示す。TBP, TCPP, CRP, TPP, TCP は粉末活性炭量 0.05g/l で、TCEP, TOP は 0.1g/l で 90% 以上吸着された。

平衡濃度と平衡吸着量から吸着等温線を作成すると、 $0.01\sim 10\text{mg/l}$ の範囲で両対数座標軸において直線的な吸着等温線が得られた。この結果から次式に示す Freundlich 式の k , $1/n$ を算出して Table 3 に示した。

$$Q = k \cdot C^{1/n} \quad \begin{array}{l} Q: \text{単位活性炭当りの平衡吸着量 (mg/g)} \\ C: \text{平衡濃度 (mg/l)} \end{array}$$

Table 3 Parameters of Freundlich equation from adsorption isotherms Temperature 25°C . Concentration range $0.01\sim 10\text{mg/l}$.

Adsorbate	k	1/n
TBP	190	0.63
TCPP	130	0.59
TCEP	72	0.65
TOP	190	0.73
CRP	530	0.95
TPP	4600	1.55
TCP	320000	3.43

アリル系の TPP, TCP は吸着量が大きく、濃度変化による吸着量変化も大きい。名川ら²⁴⁾は、アルキル系 OPE では、炭素数が多くなると吸着量が増大し、炭素数が等しい OPE では、塩素原子を有するものが吸着量が多いことを報告しているが、その傾向は明確には認められなかった。しかし、水への溶解度が小さいほど吸着量が大きくなる傾向が見られた。(Table 1)。

3.7 紫外線照射

低圧水銀灯では、TPP, TCP>TBP>TOP>CRP>TCPP>TCEP の順に減少割合が大きい。高圧水銀灯の場合も、TBP と TOP の順が逆転する以外は同じ傾向にあった (Fig. 9)。アリル系の TPP, TCP は変化しやすく、低圧水銀灯で1時間後、高圧水銀灯で20分後に100%近く減少した。塩素系の TCPP, TCEP, CRP は変化しにくい。

低圧水銀灯は、波長253.7nm に90%のエネルギーを有し、殺菌効果が大きい。高圧水銀灯は、200~600nm の波長分布を有し、365.0~366.3nm に強いエネルギー波長があり、光化学反応に利用されている。光化学反応性を示す第一段階として、吸収波長範囲と吸光度係数が指標となる。各 OPE のメチルアルコール溶液における極大吸収波長と分子吸光度係数を Table 1 に示す。TPP および TCP は230~280nm にベンゼン環に基づく大きな吸光度係数を有し、低圧、高圧両方における高い反応性を示唆している。

3.8 塩素処理

有効塩素濃度100mg/l で24時間接触させた場合、TOP, TPP, TCP は全 pH 領域で減少が見られ、特に強酸性および強アルカリ性領域で著しい (Fig. 10)。これらの OPE は、酸およびアルカリによる分解実験結

Fig. 9 Destruction of OPEs by UV irradiation. Each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

Fig. 10 Effect of pH on the chlorination. Chlorine 100mg/l, Reaction time 24h, each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

果からわかるように水酸化ナトリウムで分解するので、アルカリ性領域ではこの影響が考えられるが、TOP については、例えば pH12 における減少割合はアルカリ分解によるその10倍あり、また TPP, TCP については、全 pH 領域でベンゼン環に塩素原子が1~3個置換した化合物を GC/MS 等で確認したので、塩素との反応が全 pH 領域で起っている。塩素は水溶液中で次式に示す平衡関係にあり、pH 6 以下ではほとんどが HOCl で存在し²⁵⁾、この強い酸化力のために酸性領域の減少割合が大きいと考えられる。

$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{OCl}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$
TCEP および CRP はアルカリ性領域で減少しているが、これは水酸化ナトリウムによる分解が大部分である。TBP, TCPP はほとんど変化しなかった。

pH 7 で有効塩素濃度を 3~1000mg/l と変えて、24時間接触させた時の各 OPE の減少を Fig. 11 に示す。浄水の滅菌に使用される低濃度域 (3 mg/l) では、TOP 5%, TPP 3%, TCP 5% の減少が見られ、酸化剤として使用される高濃度 (1000mg/l) では、それぞれ30%, 20%, 50%減少した。

Fig. 12 に有効塩素濃度 3 mg/l で pH 3 と 7、および有効塩素濃度1000mg/l, pH 7 で接触させた時の経時変化を示す。有効塩素濃度 3 mg/l では、48時間後に pH 3 で TOP50%, TPP20%, TCP55%, pH 7

Fig. 11 Relationship between OPEs decrease and chlorine concentration at pH 7. Reaction time 24h, each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

Fig. 12 Chlorination of OPEs at 3mg/l and 1000mg/l of chlorine concentration.

Each OPE 0.1mg/l, —○—TBP, —●—TCPP, —●—TCEP, —●—TOP, —△—CRP, —▲—TPP, —□—TCP.

でそれぞれ10%, 5%, 15%が減少し, 有効塩素濃度 1000mg/l では, 48時間後に TBP10%, CRP 5%, TOP35%, TPP25%, TCP80%が減少した。

4. ま と め

OPE の各種水処理過程における挙動について検討し以下の結果を得た。

- 1) 活性汚泥による初期生分解性実験では, アリル系の TPP, TCP およびアルキル系の TOP が減少割合が大きく(48時間後で40~60%), つぎにアルキル系の TBP (35%), 塩素系の CRP (15%) の順であった。塩素系の TCPP, TCEP は変化しなかった。人工下水で3週間馴養した場合, TBP, TCPP, TPP, TCP に馴養効果が見られた。オクタノール/水分配係数が高い OPE ほど減少割合が大きい傾向を示した。
- 2) 酸およびアルカリによる分解性実験では, アルカリ性領域で TBP, TCPP 以外の OPE が分解性を示し, pH13では, TPP が10分後, TCP が30分後に100%, 1時間後に CRP が95%, TCEP が80%減少し, TOP の減少割合は小さかった。塩酸性および中性領域では2週間後も変化しなかった。

- 3) 硫酸アルミニウム, 塩化第二鉄, PAC を用いた精製水および河川水の凝集沈殿処理実験では, TOP (最大除去率90~95%), TPP (20~25%), TCP (80~85%) に除去効果があった。硫酸アルミニウムでは pH 5~8 で最大除去率を示した。
- 4) 活性炭による吸着実験では, TCEP, TOP が粉末活性炭量0.1g/l, その他の OPE が0.05g/l で90%以上吸着された。吸着平衡は Freundlich 式で表わされ, アリル系の TPP, TCP は吸着量が大きく, 濃度変化による吸着量変化も大きい。水溶解度の小さい OPE ほど吸着量が多い。
- 5) アリル系の TPP, TCP は, 低圧水銀灯で1時間, 高圧水銀灯で20分間照射後100%近く減少した。つぎにアルキル系の TBP, TOP が変化しやすく, 塩素系の TCPP, TCEP, CRP の減少速度は小さかった。
- 6) TOP, TPP, TCP は塩素(次亜塩素酸ナトリウム)と反応しやすく, 特に強酸性領域の減少割合が大きい。滅菌に使用される低濃度域(3 mg/l)でも反応は起る。TPP, TCP からはベンゼン環に塩素原子が1~3個置換した化合物を検出した。
- 7) 活性炭処理および紫外線照射はすべての OPE に有効であり, アルキル系の TBP, TOP およびアリル系の TPP, TCP については活性汚泥処理も有効である。また TPP, TCP, TCEP, CRP はアルカリ分解, TOP, TCP は凝集沈殿処理も有効である。

(原稿受理 昭和60年10月9日)

引用文献

- 1) 立川涼, 脇本忠明, 岡田かがり (1975) 有機リン酸エステル系可塑剤および難燃剤による水質汚染, 第9回水質汚濁学会講演集, 7-12.
- 2) 保健調査室 (1977) 環境における化学性物質の存在, 環境庁, 東京.
- 3) 保健調査室 (1978) 化学性物質と環境, 環境庁, 東京.
- 4) 保健調査室 (1979) 化学物質と環境, 環境庁, 東京.
- 5) L. S. Sheldon and R. A. Hites (1978) Organic compounds in the Delaware River, *Environmental Science and Technology*, **12** (10), 1188-1194.
- 6) P. Lombardo and I. J. Egry (1979) Identification and gas-liquid chromatographic determination of aryl phosphate residues in environmental samples, *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, **62** (1), 47-51.

- 7) S. Ishikawa, M. Taketomi and R. Shinohara (1985) Determination of trialkyl and triaryl phosphates in environmental samples, *Water Research*, **19** (1), 119-125.
- 8) 石川精一, 重住研一, 安田和彦, 重森伸康(1985) 工場排水および生活排水中の有機リン酸エステル類の定量, 水質汚濁研究, **8** (8), 529-535.
- 9) V. W. Saeger, O. Hicks, R. G. Kalay, P. R. Michael, J. P. Mieure and E. S. Tucker (1979) Environmental fate of selected phosphate esters, *Environmental Sciences and Technology*, **13** (7), 840-844.
- 10) P. H. Howard and P. G. Deo (1979) Degradation of aryl phosphates in aquatic environments, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **22**, 337-344.
- 11) 服部幸和, 石谷寿, 久下芳生, 中本雅雄(1981) 環境水中における有機リン酸エステル類の減衰, 水質汚濁研究, **4** (3), 137-141.
- 12) 釘持堅志, 松永和義, 斎藤直己, 荻野泰夫, 石田立夫(1981) 有機リン酸エステル類の分析法, 第4回環境における化学物質分析法研究発表会講演要旨集, 40-41.
- 13) 釘持堅志, 松永和義, 斎藤直己, 荻野泰夫, 石田立夫(1981) 環境水中における有機リン酸トリエステル類の動態, 第4回環境における化学物質分析法研究発表会講演要旨集, 35-37.
- 14) A. Blum and B. N. Ames (1977) Flame-retardant additives as possible cancer hazards, *Science*, **195**, 17-23.
- 15) C. H. Hine, M. K. Dunlap, E. G. Rice, M. M. Coursey, R. M. Gross and H. H. Anderson (1956) *Journal of Pharmacol. Exp. Ther.*, **116**, 227.
- 16) 日本下水道協会(1974) 下水試験方法, 382-384, 日本下水道協会, 東京.
- 17) G. V. Levin, J. R. Schrot and W. C. Hess (1975) Methodology for application of adenosine triphosphate determination in wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, **9** (10), 961-965.
- 18) 日本工業標準調査会(1981) JIS K0102工場排水試験方法, 46-47, 日本規格協会, 東京.
- 19) 下水・廃水処理ガイドブック編集委員会(1974) 下水・廃水処理ガイドブック, 143pp., 環境技術研究会, 大阪.
- 20) 金子光美(1974) 活性汚泥の微生物活性とその評価に関する研究, 京都大学工学博士論文, 175pp..
- 21) 須藤隆一他(1980) 活性汚泥法, 269-275, 思考社, 東京.
- 22) 山本亮(1976) 農薬学, 139pp., 南江堂, 東京.
- 23) 野村祐次郎(1969) 有機化学大要, 214-215, 養賢堂, 東京.
- 24) 名川吉信, 植松喜稔, 徳永修三, 小林悦郎(1983) 水溶液中における活性炭と吸着樹脂によるアルキルリン酸エステルの吸着, 水質汚濁研究, **6** (3), 183-186.
- 25) 用水廃水便覧編集委員会(1971) 用水廃水便覧, 301pp., 丸善, 東京.