

下水処理工程中の有機フッ素化合物の挙動

兵庫県環境研究センター 吉田光方子、竹峰秀祐、松村千里、中野武

The Behavior of Perfluorinated Compounds in the Sewage Treating Process, by Mihoko YOSHIDA, Shuusuke TAKEMINE, Chisato MATSUMURA, Takeshi NAKANO (HYOGO Pref. Inst. of Env. Sci.)

1. はじめに

本年5月、ストックホルム条約 (POPs 条約) の第4回締約国会議 (COP4) において、ペルフルオクタンスルホン酸 (PFOS) 等が附属書に追加されることが決定した。今後、国際的に製造・使用の禁止や制限など規制に向けた取組がなされ、日本国内でも必要な措置が求められることとなった。また、PFOSのスルホン酸基がカルボン酸に置換された PFOA についても、米国環境保護庁 (EPA) が有害性を指摘しており、2006年1月に「PFOA 自主削減プログラム (PFOA2010/2015 スチュワードシップ・プログラム)」を提唱し、2015年までに全廃することに取り組んでいる。このことから、PFOS、PFOAをはじめとして、前駆物質や鎖長の異なる分解物、代替物質などの類縁物質 (PFCs) の使用、環境での検出状況は、大きく変わってくる事が予想される。

これら PFCs の発生源のひとつとして、下水道放流水の関与が指摘されており^{1,2}、本県でも2007年度に県内14下水処理場で放流水のPFOS、PFOA濃度を測定し、その濃度範囲はPFOS: 3-150ng/L, PFOA: 13-100ng/L という結果を得た³。本報告では、環境へのPFCs拡散防止を目的とした効率的なPFCs除去の一助にすべく、下水処理工程ごとにPFCs濃度の変化を調査し、その状況をまとめたので報告する。

2. 実験方法

下水試料は、2009年2月に兵庫県内下水処理場の工程ごとに採取した処理水を用いた。採水は、流入下水 最初沈殿池入口 最初沈殿池出口 処理槽 (: 嫌気槽出口 好気槽出口 最終沈殿池出口) 砂ろ過入口 砂ろ過出口 (放流水) を約2時間かけて行った。採水には、メタノール洗浄したガラスピンを使用した。この処理場の流入及び放流平均水量は約7万m³/日であり、流入水は水量調整後、最初沈殿池で約2.5hr、処理槽(3系統に分けて処理)で約13hr、最終沈殿池で約5hr処理した後、消毒、砂ろ過を経て、受け入れから約1日経過後、放流されていると考えられる。

今回測定したPFCsは、カルボン酸類 C4 - 14 (PFCAs) スルホン酸類 C4,6,8,10 (PFASs) の15化合物である。水試料は、100mLの下水試料にサロゲート (WELLINGTON社製; MPFAC-MXA) 1ng 添加後、固相カートリッジ (和光純薬工業社製; Presep-C Agri) 通水吸着、メタノール溶出液を分析に供した。LC/MS条件はTable1に示す。

Table1 Analytical condition for PFCs

| LC conditions | | | | | | |
|---------------------------------------|--|---------|--------|----------|-----------------------|--|
| Instrument | : ACQUITY UPLC (waters) | | | | | |
| Column | : UPLC BEH C18 2.1×50mm | | | | | |
| Retention gap Column | : UPLC BEH C18 2.1×100mm | | | | | |
| Mobile Phase | : A : 10mM Ammonium Acetate aq B : Acetonitrile | | | | | |
| Gradient | : 0.0 8.0min B : 1 95% 8.0 8.1 B : 95 1% | | | | | |
| Flow rate | : 0.3 mL/min | | | | | |
| Column temp. | : 50 | | | | | |
| Injection volume | : 5 µL | | | | | |
| MS/MS conditions | | | | | | |
| Instrument | : ACQUITY TQD (waters) | | | | | |
| Ionization Mode | : ESI(-) | | | | | |
| Source temp | : 120 | | | | | |
| Desolvation temp | : 300 | | | | | |
| Capillary voltage | : 2 kV | | | | | |
| Cone gas flow | : 20 L/Hr | | | | | |
| Desolvation gas flow | : 800 L/Hr | | | | | |
| Collision Gas Flow | : 0.1 mL/Min | | | | | |
| | Quantification ion | Voltage | Energy | ion 1 | ion 2 | |
| | [m/z] | [V] | [eV] | [m/z] | [m/z] | |
| PFBA | : 213.00 > 169.00 | 15 | 11 | | | |
| PFPeA | : 263.00 > 219.00 | 18 | 9 | | | |
| PFHxA | : 313.00 > 269.00 | 18 | 9 | 313.00 > | 118.90 | |
| PFHpA | : 363.00 > 318.90 | 18 | 11 | 363.00 > | 169.00 | |
| PFOA | : 413.00 > 368.90 | 18 | 11 | 413.00 > | 169.00 | |
| PFNA | : 463.00 > 418.90 | 18 | 13 | 463.00 > | 169.00 | |
| PFDA | : 513.00 > 468.90 | 21 | 13 | 513.00 > | 219.00 | |
| PFUnDA | : 563.00 > 518.80 | 18 | 15 | 563.00 > | 269.00 | |
| PFDoDA | : 613.00 > 568.90 | 24 | 15 | 613.00 > | 168.90 | |
| PFTeDA | : 663.00 > 618.80 | 24 | 17 | 663.00 > | 169.00 | |
| PFTrDA | : 713.00 > 668.70 | 24 | 15 | 713.00 > | 169.00 | |
| mass-labeled | | | | | | |
| PFBA - ¹³ C ₄ | : 217.00 > 172.00 | 15 | 13 | | | |
| PFHxA - ¹³ C ₂ | : 315.00 > 270.00 | 15 | 11 | | | |
| PFOA - ¹³ C ₄ | : 417.00 > 371.90 | 27 | 11 | | | |
| PFNA - ¹³ C ₅ | : 467.00 > 422.90 | 24 | 15 | | | |
| PFDA - ¹³ C ₂ | : 515.00 > 469.80 | 21 | 14 | 515.00 > | 219.00 | |
| PFUnDA - ¹³ C ₂ | : 565.00 > 519.80 | 21 | 17 | 565.00 > | 269.60 | |
| PFDoDA - ¹³ C ₂ | : 615.00 > 569.90 | 24 | 14 | 615.00 > | 269.50 | |
| PFBS | : 299.00 > 79.90 | 51 | 37 | 299.00 > | 98.90 | |
| PFHxS | : 399.00 > 79.90 | 57 | 46 | 399.00 > | 98.80 399.00 > 130.00 | |
| PFOS | : 499.00 > 79.90 | 69 | 55 | 499.00 > | 98.90 499.00 > 130.00 | |
| PFDS | : 599.00 > 79.90 | 80 | 67 | 599.00 > | 98.90 599.00 > 79.90 | |
| mass-labeled | | | | | | |
| PFHxS - ¹⁸ O ₂ | : 403.00 > 83.90 | 55 | 47 | 403.00 > | 103.00 | |
| PFOS - ¹³ C ₄ | : 503.00 > 79.90 | 65 | 56 | 503.00 > | 99.00 | |

3. 実験結果

本調査での下水放流水のPFCs濃度は、2007年度に実施された本県でのPFOA、PFOS調査結果と比較して大差なく、2007年度調査のPFOA、PFOS平均値を下回る値であった。2007年度及び今回調査の放流水におけるPFOA、PFOS濃度結果をFig.1に示す。本研究での試料については、矢印にて示した。

またPFCsごとの濃度は、C4のカルボン酸(PFBA)、スルホン酸(PFBS)とも検出下限値未満であったことを除いて、他炭素数のPFCAs、PFASsとも、いずれかの処理工程で検出された。

PFASsについては、3系統ある処理槽のうち、異なる系統の好気槽出口からC10のPFDSが、嫌気槽出口からC6のPFHxSがそれぞれ検出された他は、C8のPFOSのみが<1~26ng/Lの範囲で検出された。各処理工程ごとのC5-14のPFCAs存在比率をFig.2に示す。

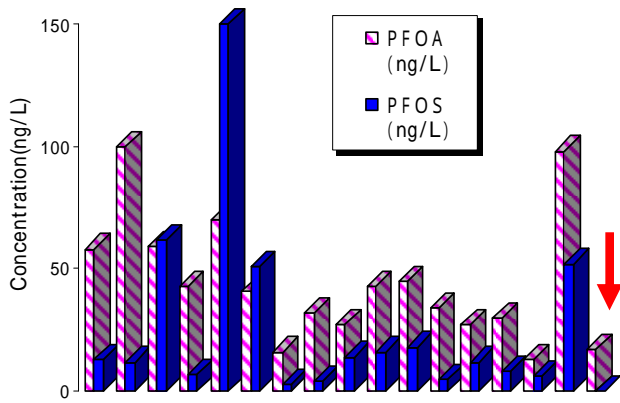


Fig.1 Concentration of PFOA and PFOS in sewage effluent

流入水では、C6 - 9 の 4 種が検出され、長炭素鎖になるほど濃度が低減する傾向がみられた。

最初沈殿池入口、出口の存在比率は大差なく、濃度的にも同レベルであり、最初沈殿池内での C5 - 14 の PFCAs に大きな変動はないことが確認された。また、流入水では検出されていなかった C11 の PFUnA が検出された。

3 系統に分けられた処理水は、処理槽により C5 - 14 の PFCAs 存在比率は異なっていた。処理槽 1 においては、C5 - 9 の 5 種が検出され、流入水とは反対に長炭素鎖になるほど濃度が増加する傾向がみられた。処理槽 2 においては、本調査において検出されたすべての PFCAs の C5 - 14 の 10 種が検出され、とりわけ好気槽では C10 - 14 の存在比率が 70%をしめ長炭素鎖の割合が高い点が、他処理槽とは大きく異なっていた。処理槽 3 の嫌気槽においては、C5 - 11 の 7 種が検出され、同じ処理槽 3 の好気槽及び最終沈殿池の存在比率とは異なる傾向を示した。

最終処理過程の砂ろ過においては、入口、出口の存在比率は大差なく、濃度的にも同レベルであり、砂ろ過内での C5 - 14 の PFCAs は、ほぼ変動ないことが確認された。また、この過程の存在比率、及び濃度は処理槽 3 の好気槽及び最終沈殿池とも傾向は類似していた。

4 . 考察

本調査で使用した処理工程水は、ほぼ同時刻に採水したため、同じ流入水の処理状況を経時的に追跡したものではない。そのため、検出された PFCs 濃度が流入水に依存するのか、処理槽や沈殿池から由来するものなのかは不明である。

しかしながら、水質的に流入水と変わらないと考えられる最初沈殿池において、流入水では検出されなかった PFUnA が検出された原因は、汚泥処理から排出される分離水が混入しているためと推察される。

また 3 系統に分かれる処理槽内への流入水は、最初沈殿池からほぼ同時刻に送水されていることから、同

じ水質の処理水とみなすことができるが、単純に 3 処理系統最初の嫌気槽の状況を比較すると、異なる PFCs の存在状況が示されていた。このことから、嫌気処理槽内の PFCs は、処理水由来というよりは、嫌気処理槽内の汚泥が原因である可能性が示唆された。同様に連続処理されている 3 系統の好気槽内の PFCs においても、異なる存在状況が示されており、同じく汚泥由来の PFCs であろうと推察される。

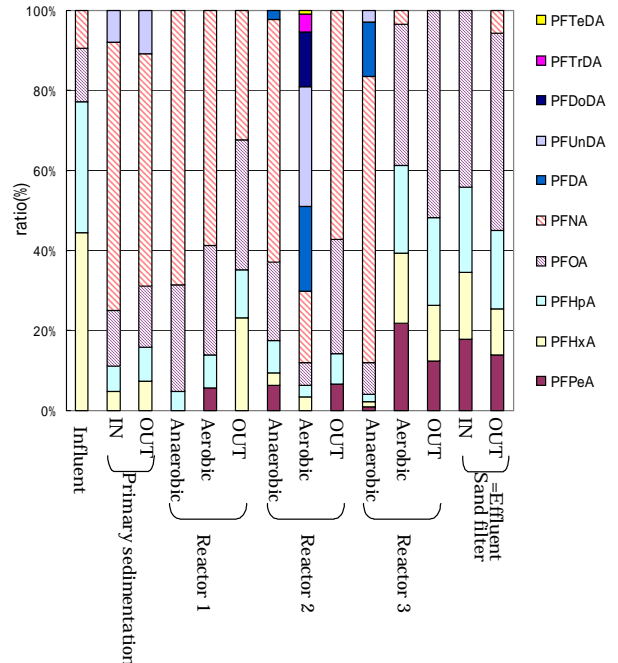


Fig.2 Proportion of PFCAs in each sewage treating process

5 . 結論

本調査において、下水処理場内での PFCs 濃度の変化を調査した結果、PFASs は C8 の PFOS が <1 ~ 26ng/L の範囲で検出された他は、好気槽出口から C10 の PFDS が、嫌気槽出口から C6 の PFHxS がそれぞれ検出されたのみであった。その一方で、PFCAs は下水処理工程ごとに異なる存在比率を呈することを確認した。この原因の一つに、汚泥処理から排出される分離水や、処理槽内の汚泥が関与している可能性が示唆された。今後、処理工程ごとの経時変化を詳細に調査し、効率的な除去を実施する処理工程を見極める必要がある。謝辞

本研究の一部は、平成 21 年度環境省環境技術開発等推進費及び平成 21 年度「大阪湾圏域における海域環境の再生・創造に係る研究助成事業」を受け実施したものである。ここに記し謝意を表す。

参考文献

- 1 西野ら：第 17 回環境化学討論会要旨集、174-175、2004
- 2 村上ら：第 42 回日本水環境学会年会講演集、115、2008
- 3 兵庫県水質課、下水道課記者発表資料：パーフルオロオクタン酸等に係る河川等及び下水道の調査結果について、2007