

下水処理場における有機フッ素化合物 PFOS、PFOA の挙動の把握

京都大学大学院工学研究科 学生会員 ○野添宗裕 正会員 藤井滋穂 正会員 田中周平
正会員 田中宏明 正会員 山下尚之

1.はじめに

近年、過去 50 年以上に渡って表面コーティング剤、消泡剤、クリーニング、シャンプーなどに使用され¹⁾、一部の有機フッ素化合物の環境中や生体内での最終分解生成物である有機フッ素化合物ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS; Perfluorooctane Sulfonate) とペルフルオロオクタン酸 (PFOA; Perfluorooctanoic Acid) のヒトへの毒性や蓄積性の影響が懸念されている。これらは下水処理場の放流口において高濃度で検出される事例が多いが、下水処理場における実態調査が行われた例は世界的に見てもごくわずかで、挙動について未解明な部分が多いのが現状であり、下水処理場におけるこれらの物質の挙動の把握は重要な課題であると考えられる。そこで、本研究では家庭排水や産業廃水が集約する場である下水処理場を対象として実態調査を行い PFOS、PFOA の挙動の把握を試みた。

2.調査および分析方法

1) 調査の方法

調査の対象である A 処理場は水処理系 4 系列、汚泥濃縮系 3 系列で構成され、水処理第 4 系の一部で超高度処理（オゾン、生物活性炭）の実証調査が行われている。第 1 回目の調査（2005 年 9 月 27、28 日）では流入水、放流水、水処理第 3 系（A2O 法）の最初沈殿池流入水から急速砂ろ過池流出水、超高度処理の処理水を採水し溶存態のみを分析した。第 2 回目の調査（2006 年 1 月 5 日）では水処理第 4 系（ステップ流入式多段硝化脱窒法）に着目し、第 1 回目と同様に各処理過程において溶存態と懸濁態を分析した。採水方法は、自動採水器（採水日午前 10 時から採水日午前 9 時まで 1 時間間隔で採水したものを等量混合）による採水（5 サンプル）とスポット採水（5 サンプル）で行った。

2) 分析の方法

PFOS、PFOA の分析のフローチャートを図 1 に示す。試料 1L をガラス繊維ろ紙（GF/B）でろ過し、溶存態と懸濁態に分けて分析した。溶存態に関しては、ろ液をコンセンレーター SPC10 (Waters) (流速 10mL/min) でコンディショニング済みのカートリッジ Presep-C Agri (Short, Wako)に通水させ、脱水後メタノール 3mL で溶出した。溶出液を窒素ガスで濃縮乾固させた後、50%メタノール 1mL に再溶解させ、これを溶存態の測定用試料とした。懸濁態に関しては、ろ紙を 48 時間乾燥させた後、ステンレススチール製のセルにろ紙ごと挿入し隙間をガラスビーズで充填した後、高速溶媒抽出装置 ASE-200 (抽出条件:セルサイズ 33mL, 温度 100°C, 加熱時間 5 分, 静置時間 10 分, 圧力 2000psi, 3 サイクル) を用いてメタノールで抽出を行った。抽出液はロータリーエバポレータ (EYELA) で数 mL まで濃縮し、濃縮液を別のプラスチック容器に移し純水で 1L に希釈した。この試料 1L に対して溶存態と同様の前処理を行い、懸濁態の測定用試料とした。測定は、LC/MS/MS (LC: UMA (Michrom BioResources), MS/MS: TSQ7000 (Thermo Electron)) で行った。

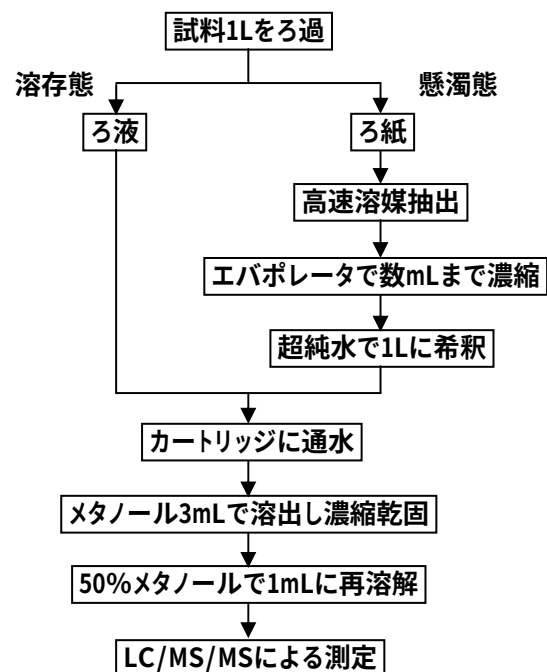


図1 PFOS、PFOAの分析のフローチャート

キーワード：PFOS、PFOA、下水処理場、高速溶媒抽出、溶存態、懸濁態

連絡先：京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター

〒520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2 TEL: 077-527-6223 FAX: 077-524-9869

3. 調査結果および考察

調査したすべての処理水から PFOS、PFOA が検出された。なお、S/N 比が3となる検出下限値は PFOS が 0.1ng/L、PFOA が 0.2ng/L であった。第2回目の調査において流入水と放流水における濃度を比較すると、PFOS では 3.8 倍（7.9→30.3ng/L）、PFOA では 1.2 倍（54.3→66.8ng/L）に増加した。ここで、PFOS、PFOA の溶存態と懸濁態の構成比率を図2に示す。懸濁態の占める比率は、最初沈殿池流入水、流出水において PFOS では 21、42%であり、PFOA では 6、8%であった。また、生物反応槽流出水、返送汚泥においては、PFOS ではそれぞれ 96、99%、PFOA では 86、92%であった。最終沈殿池以降はほぼ全量が溶存態として検出された。これらの結果から、PFOS、PFOA はともに活性汚泥へ強く吸着すること、PFOS は PFOA より吸着しやすいことが示唆された。次に、PFOS、PFOA のフラックスの変化を図3に示す。なお、フラックスは流量と濃度の積で算出した。第4系では急速砂ろ過後の 39%の処理水に対して超高度処理が行われていた。急速砂ろ過流出水のフラックスは最初沈殿池流入水に比べて、PFOS では 1.5 倍に、PFOA では 1.9 倍に増加した。これは、PFOS、PFOA 前駆物質が生物反応槽で微生物により PFOS、PFOA に分解されたと推測された。なお、一部の処理場において同様の結果が得られたと報告されている²⁾。生物反応槽流出水におけるフラックスは最初沈殿池流入水に比べて、PFOS で 81 倍、PFOA で 25 倍と大きかった。このことから返送汚泥により、PFOS、PFOA が活性汚泥に吸着した状態で生物反応槽と最終沈殿池との間を循環している可能性が示唆された。超高度処理では PFOS のフラックスは減少し、PFOA はあまり減少しなかった。PFOS のフラックスの減少には、オゾンによる酸化分解や活性炭への吸着が影響したと推測された。一方、オゾン反応槽での PFOA のフラックスの減少には、オゾンによる酸化分解の影響が、生物活性炭槽でのフラックスの増加には、微生物による前駆物質の分解の影響がそれぞれ推測された。なお、第1回目の調査においても溶存態について同様の傾向が得られた。

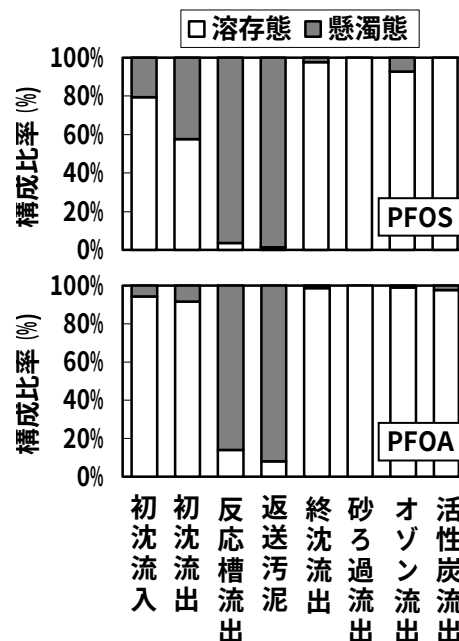


図2 溶存態と懸濁態の構成比率

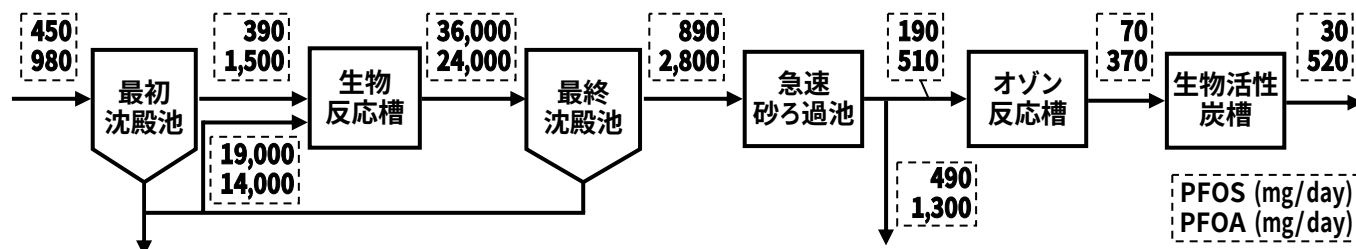


図3 水処理第4系のPFOS、PFOAのフラックスの変化

4. まとめ

下水処理場を対象に PFOS、PFOA の挙動を調査した結果、各処理過程における詳細な挙動が明らかとなった。特に、下水処理場における PFOS、PFOA の多くが活性汚泥に吸着して存在していることや、PFOS の除去に関してはオゾン、生物活性炭による超高度処理が有効な手段の一つである可能性が示唆された。今後は前駆物質の分析法を検討し、分解過程を含めた挙動を把握することが重要であると考えられる。

5. 謝辞

本研究では科研費（基盤研究 17360257）、三菱財団（自然科学研究助成）ならびに関係機関の多くの方々の援助を受けたことを記し、ここに感謝の意を示す。

参考文献

- 1) Banks, R. E. et al: Organofluorine Chemistry Principles and Commercial Applications, Plenum Press, New York (1994)
- 2) Schultz, M. M. et al: Quantitative Determination of Fluorinated Alkyl Substances by Large-Volume-Injection Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry -Characterization of Municipal Wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40 (2006), pp.289-295