

B-14 下水処理場における多種類の 有機フッ素化合物の存在実態

○野添 宗裕^{1*}・藤井 滋穂²・田中 周平¹・邱 勇¹

¹ 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)

² 京都大学大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

*E-mail: m-nozoe@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

近年、水環境中における PFCs (Perfluorinated Compounds; ペルフルオロ化合物)の汚染が着々と明らかにされている。いくつかの調査結果から、水環境中への PFCs の重要な経路の一つとして下水処理場が指摘されている。残留性の高い PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸)と発がん性を有する可能性が指摘されている PFOA (ペルフルオロオクタン酸)について、筆者らがある下水処理場において汚染実態を調査した結果、PFOS, PFOA が放流先の水環境中よりも高濃度で存在していることが明らかとなった¹⁾。

しかしながら、他の下水処理場における PFOS, PFOA の存在実態や PFOS, PFOA 以外の PFCs の下水処理場での挙動はほとんど把握できていないのが現状である。PFOS, PFOA 以外の PFCs も、PFOS, PFOA と同様に高い残留性と毒性を示す可能性が予想されるため、それらについても汚染実態や挙動について注目する必要がある。本研究では、PFOS, PFOA を含めた 8 種類の PFCs について下水処理場における PFCs の存在実態を把握することを目的とした。

2. 下水処理場における実態調査と分析の方法

(1) 対象物質

本研究では PFCs の代表的グループとして、PFAS (Perfluoroalkyl sulfonate)と PFCA (Perfluoroalkyl carboxylate)との 2 群を想定し、PFAS2 種類、PFCA 6 種類の計 8 物質を研究対象とした。それらの詳細を表-1 に示す。

(2) 下水処理場の概要と調査の方法

表-1 対象とした8種類のPFCs

略号	分子式	物質名	m/z*
PFHxS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3^-$	Perfluorohexane sulfonate	399
PFOS	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	Perfluorooctane sulfonate	499
PFHpA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CO}_2^-$	Perfluoroheptanoate	363
PFOA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CO}_2^-$	Perfluorooctanoate	413
PFNA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{CO}_2^-$	Perfluorononanoate	463
PFDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{CO}_2^-$	Perfluorodecanoate	513
PFUnDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{CO}_2^-$	Perfluoroundecanoate	563
PFDoDA	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{CO}_2^-$	Perfluorododecanoate	613

*m/z: 質量電荷比

本研究では7つの下水処理場を対象に調査を行った。下水処理場の概要を表-2 に示す。処理場 A では最終沈殿池の後、処理水の全量がオゾン処理されている。また、処理場 B, D, E は最終沈殿池の後、処理水の全量が急速砂ろ過による処理が施されている。

各下水処理場で採取した試料は、流入水、放流水および生物反応槽混合液 (処理場 B, C, D, E のみ)であり、流入水および放流水は自動採水器を用い、午前 10 時から翌日の午前 9 時まで 1 時間間隔で採水した試料を等量に混合したものを用いた。生物反応槽混合液については採水日の午前 9 時頃にスポットで採水した。

(3) 分析の方法

試料 500 mL をガラス繊維ろ紙 (GF/B, Whatman 製)でろ過したろ液を溶存態、ろ紙に残った固形成分を懸濁態と定義し、それぞれ分析を行った。ろ液は固相カートリッジ Presep-C Agri (Short, Wako 製)に流速 10 mL/min で通水させ、脱水後、3 mL のメタノールで溶出した。溶出液は窒素ガスで乾固させ、25 %アセトニトリルで溶解させた。懸濁態については、高速溶媒抽出装置 ASE-200 (Dionex 製)を用いてメタノールで抽出した。抽出液は Milli-Q 水 1 L で希釈した後、固相抽出を行い、これ以降

表-2 下水処理場の概要

処理場	排除方式	生物処理	物理化学的処理	処理区域人口 (人)	流入下水水量 (m ³ /d)
A	分流式	標準活性汚泥法	—	210,000	95,900
B	分流式	凝集剤添加嫌気好気活性汚泥法 凝集剤添加嫌気無酸素好気法 凝集剤添加多段硝化脱窒法	急速砂ろ過 (一部オゾン+生物活性炭処理)	586,000	205,000
C	合流式 分流式	嫌気好気活性汚泥法	オゾン	147,000	86,500
D	分流式	凝集剤添加嫌気好気活性汚泥法 凝集剤添加多段硝化脱窒法	急速砂ろ過	32,300	9,530
E	分流式	凝集剤添加嫌気無酸素好気法 凝集剤添加多段硝化脱窒法	急速砂ろ過	224,000	78,200
F	合流式	標準活性汚泥法	—	709,000	248,500
G	合流式 分流式	標準活性汚泥法 嫌気好気活性汚泥法 ステップ流入式多段硝化脱窒法 標準活性汚泥法	砂ろ過 (一部)	776,000	564,000

の操作は溶存態と同様の方法で前処理を行った。

試料の分析には、LC-MS/MS (HPLC: UMA (Michrom BioResources 製), MS/MS: TSQ7000 (Thermo Electron 製)) を用いた。HPLC のカラムには Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent 製, 2.1 mm φ × 150 mm) を用い、移動相には 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを用い、グラジエント条件で分析した。MS でのイオン化は ESI 法およびネガティブイオンモードで行った。

Milli-Q 水に既知濃度 (1, 10, 100 ng/L) の標準物質を添加し前処理を行った際の回収率を表-3 に示す。PFHpA と PFDoDA は低い回収率であったが、その他の物質については高い回収率であった。試料の定量には、一点の標準添加法を用いた。定量下限値は、PFHxS は 5 ng/L、その他の物質は 1 ng/L であった (前処理の濃縮率が 500 倍の場合)。なお、定量下限値は S/N 比 10 以上で定義した。

表-3 標準物質を添加した際の回収率 (n = 3)

	1 ng/L		10 ng/L		100 ng/L	
	Ave*	SD**	Ave	SD	Ave	SD
PFHxS	94	3.3	89	4.1	98	2.3
PFOS	145	20	113	6.5	109	4.0
PFHpA	18	0.0	33	3.0	35	1.5
PFOA	148	5.0	104	0.2	79	6.2
PFNA	121	2.0	103	6.9	101	7.6
PFDA	127	10	109	5.0	101	6.7
PFUnDA	91	6.4	88	11	85	5.8
PFDoDA	60	4.8	59	2.3	60	6.6

*Ave: 平均, **SD: 標準偏差

単位: %

3. 結果および考察

(1) 流入水および放流水における回収率

流入水および放流水の溶存態と懸濁態における回収率を図-1 に示す。溶存態では、PFHxS と PFDoDA は低い回収率であったが、その他の物質は比較的高い回収率であった。懸濁態では、回収率は全体的に高く、一部 100% を大幅に超える場合があった。なお、生物反応槽混合液

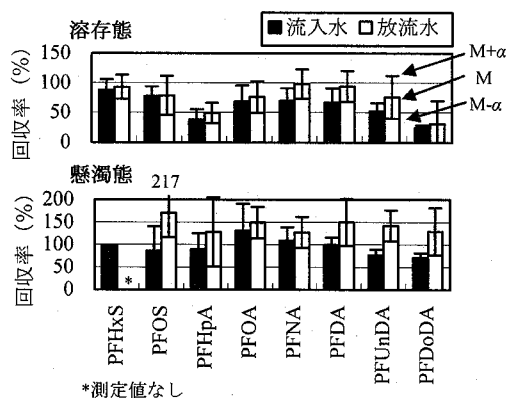


図-1 溶存態と懸濁態の回収率 (n = 1~10)

では放流水と同様の回収率であった。

(2) 流入水および放流水中における PFCs の存在濃度

流入水および放流水中における PFCs の存在濃度を表-4 に示す。すべての処理場からいずれかの PFCs が検出された。PFHxS と PFDoDA は一部の処理場で検出されない (ND)あるいは定量下限値未満 (<LOQ)となる場合が多かった。PFCs はおおむね数~数十 ng/L で検出されたが、PFOA に関しては処理場 G において放流水で他の物質よりはるかに高い 300 ng/L で検出された。PFOS, PFOA 以外の PFCs は処理場によって濃度に大きな違いはなかったが、PFOS, PFOA については処理場によって濃度に大きな差があり、PFOS, PFOA の特定の排出源が存在する可能性が示唆された。

7 つの下水処理場における流入水中の 8 種類の PFCs の存在比率を図-2 に示す。濃度は溶存態と懸濁態を合算したものであり、割合は濃度 (ng/L) をもとに算出した。各物質の 8 種類の PFCs に占める割合は PFOA, PFOS が大きく、それぞれ 25~54% (平均: 36%), 10~45% (平均: 28%)であり、これら 2 物質で平均して半分以上を占めて

表-4 流入水および放流水中におけるPFCsの存在濃度

		溶存態 (ng/L)								懸濁態 (ng/L)							
		PFHxS	PFOS	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFHxS	PFOS	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
A	流入	ND	3.1	8.0	29	46	3.0	4.4	<LOQ	ND	14	12	8.1	6.5	7.4	6.0	1.3
	放流	ND	3.7	10	31	30	3.8	2.9	<LOQ	ND	7.1	2.2	2.4	1.2	3.1	1.5	1.1
B	流入	<LOQ	55	2.6	60	27	4.5	1.5	<LOQ	ND	31	ND	9.1	1.1	4.3	2.1	ND
	放流	<LOQ	34	8.2	71	42	3.3	<LOQ	<LOQ	ND	16	2.8	1.6	<LOQ	1.5	<LOQ	<LOQ
C	流入	<LOQ	22	4.3	44	11	2.1	2.7	<LOQ	ND	41	10	38	20	31	1.7	2.7
	放流	5.3	9.7	24	67	29	14	6.8	<LOQ	ND	21	3.5	14	3.6	13	1.4	5.4
D	流入	ND	6.4	ND	28	17	<LOQ	ND	ND	ND	42	3.3	8.3	ND	7.4	2.5	3.1
	放流	<LOQ	12	ND	38	18	<LOQ	<LOQ	ND	ND	7.6	4.6	4.4	1.1	3.0	ND	ND
E	流入	ND	ND	ND	17	14	<LOQ	<LOQ	ND	ND	46	4.9	9.9	1.5	5.4	2.1	1.2
	放流	ND	10	1.6	20	9.5	<LOQ	<LOQ	ND	ND	88	8.1	4.0	1.0	4.5	<LOQ	1.1
F	流入	ND	ND	6.1	29	11	ND	ND	ND	<LOQ	8.6	3.2	8.8	2.9	7.4	4.7	4.9
	放流	ND	6.0	7.6	43	32	2.4	ND	ND	<LOQ	4.1	5.9	12	4.1	7.2	4.5	3.0
G	流入	<LOQ	43	9.3	140	24	6.7	7.1	ND	ND	9.7	6.3	8.9	5.2	5.2	3.9	3.1
	放流	<LOQ	38	11	300	31	11	8.3	ND	ND	3.0	12	7.4	4.7	6.4	2.4	8.3

いた。下水の流入水で PFOA, PFOS の割合が高いことは文献^{2,3)}における調査結果とも一致した。また、放流水中においても割合について同様の結果となり、PFOA, PFOS が環境中への PFCs の負荷に対して大きな割合を占めていることが明らかとなった。PFNA の割合も他の物質に対して高く、11~35% (平均: 17%) であり、PFNA についても今後注目していく必要があると考えられた。

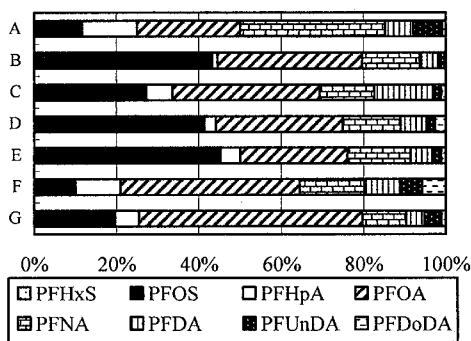


図-2 流入水中の8種類のPFCsの存在比率

(3) 生物反応槽における存在実態

生物反応槽混合液における PFCs の存在量と流入水中のフラックスの比と濃度を表-5 に示す。生物反応槽混合液における PFCs の存在量は流入水のフラックスの 2.1~17 倍 (平均値) であった。生物反応槽混合液中の PFCs の濃度は 2.9~560 ng/L であり、流入水や放流水中の濃度と比較して顕著に高く、中でも PFOS, PFOA の濃度が高かった。また、流入水や放流水中の濃度が低い物質でも生物反応槽混合液中の濃度は顕著に高い場合があった。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 7 つの処理場すべてからいずれかの PFCs が検出され、検出された物質は数~数百 ng/L で存在していた。最大

表-5 生物反応槽混合液におけるPFCsの存在量と流入水中のフラックスの比と濃度 (n = 4)

	M_{AT}/F_{Inf}^* (1/d)	反応槽混合液の濃度 (ng/L)
PFHxS	0.30 (—)**	2.9~6.2 (4.2)
PFOS	1.5~15 (7.8)	160~560 (320)
PFHpA	4.2~9.5 (6.7)	42~280 (110)
PFOA	1.7~2.6 (2.1)	82~560 (180)
PFNA	1.8~4.1 (2.7)	37~260 (98)
PFDA	2.6~8.1 (5.0)	21~490 (70)
PFUnDA	1.3~34 (17)	7.7~280 (75)
PFDoDA	8.0~9.5 (8.7)	4.6~110 (23)

* M_{AT} : 生物反応槽混合液における存在量 (mg)

F_{Inf} : 流入水におけるフラックス (mg/d)

** () 内は平均値

の濃度は PFOA の 300 ng/L (放流水) であった。

- 2) 流入水中に占める割合は、PFOA, PFOS それぞれ 25~54% (平均: 36%), 10~45% (平均: 28%) であり、2 物質で平均して半分以上を占めていた。また、PFNA の割合も 11~35% (平均: 17%) と比較的高く、今後注目していく必要があると考えられた。
- 3) 生物反応槽混合液における PFCs の存在量は流入水のフラックスの 2.1~17 倍であった。また、生物反応槽混合液中の PFCs の濃度は 2.9~560 ng/L であり、流入水や放流水中の濃度と比較して顕著に高かった。今後は、対象物質を増やし実態を把握する必要がある。

5. 謝辞

本研究では科研費 (基盤研究 17360257)、河川環境管理財団ならびに下水処理場の多くの関係者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) 野添宗裕ら, 環境工学研究論文集, Vol.43, pp.105-111, 2006
- 2) Sinclair E. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, pp.1408-1414, 2006
- 3) Schultz M. M. *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, vol.40, pp.7350-7357, 2006