

下水処理プロセスにおける有機フッ素系化合物(PFCs)について

中島純夫 南部佳弘 水嶋好清 三觜 雄

要 旨

我が国でも新たな汚染物質として注目されているペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) などのフッ素系界面活性剤(PFCs)による環境汚染の実態が明らかになりつつあり、平成 20 年度～21 年度に実施した当所の調査結果で、本市においても PFOA、PFOS を含む有機フッ素化合物による汚染のあることが判明した¹⁾。

一方、PFOA については、下水放流水中に 3.0～61ng/L の範囲で含まれており、処理施設によって濃度差が大きく、変動係数も 80.6% と高い結果が得られた。そこで、平成 22 年度は、1 処理場について PFOA、PFOS を含む PFCs 15 成分について下水処理プロセスにおける PFCs 調査を行い、各 PFCs 毎の流入負荷、返送汚泥中濃度等を測定した結果、PFOA は、流入水より放流水濃度が高く、返送汚泥中の PFOA 濃度の影響を受けていると考えられる。また、PFNA は流入変動があり、流入負荷のあることが推定された。

1. はじめに

平成 22 年 5 月 31 日～6 月 1 日に T 処理場において自動採水器で採水した下水流入水及び最終沈殿池出水中の PFOS、PFOA 等の有機フッ素系化合物(PFCs)を測定した結果、PFOA は、流入水より放流水（最終沈殿池出水）が高く、かつ、時間変動が乏しいが、PFNA では流入濃度に変動のある結果となった（表 1）。また、他の PFCs 検出濃度は、低い値であることが判明した。

試料採取時の T 処理場の返送汚泥は、定量で返送され、時間によっては、200%を超える高返送率で運転されていた。従って、下水処理プロセス中の PFCs の挙動を把握するには、返送汚泥中の PFCs 濃度把握が欠かせないと考えられる。そこで、平成 23 年 3 月 3 日 10 時～4 日 8 時に流入水及び放流水コンポジット試料を採取するとともに 4 日 9 時 30 分頃返送汚泥 3 系列試料を採取し PFCs の調査を行い、処理水質に与える返送汚泥の影響を調査した。

2. 調査方法

T 水再生プラザには、流入系統の異なる 2 処理

施設があるが、平成 22 年 5 月 31 日～6 月 1 日の調査では、第 1 処理施設は、流入及び放流水を採取し、第 2 処理施設は、放流水のみをそれぞれ 2 時間毎に採取した。

平成 22 年 3 月 3 日～4 日の調査では、第 1 処理施設のみ自動採水器を用いてコンポジット試料を採取し、返送汚泥は、4 日に 3 系列とも採取した。試料量は、流入水及び放流水とも 200mL とし、流入水は、浮遊物質量が多いため、ガラスフィルターでろ過した。流入水ろ液及び放流水は、OASYS-WAX で固相抽出し、容器を 50%メタノールで洗浄した。この洗液も固相カートリッジに通した後、0.1%アンモニア含有メタノールで溶出した。これを窒素パージで 0.2mL 程度まで濃縮した後、70%メタノールで 1mL とし、LC/MS/MS で測定した。流入水ろ紙上残渣は、メタノールで超音波抽出し、水で 2 倍に希釈し、OASYS-WAX で固相抽出し、LC/MS/MS で測定した。

平成 23 年 3 月の調査における試料量は、流入水及び放流水は 200mL、返送汚泥は 100mL とした。各試料には、WELLINGTON LABORATORIES 社 ラベル化体混合品

(MPFC-MXA)を各2ng添加してサロゲート物質とし、平成22年5月の調査と同様に前処理し、LC/MS/MSで測定した。

ガラスフィルター上の残渣は、高速溶媒抽出装置(ASE)を用いてメタノール抽出を用い、1500psi、100℃で3回抽出した。ASE抽出試料をMilli-Q水で2倍に希釈し、流入ろ液試料及び放流水と同様にOASYS-WAXで固相抽出し、LC/MS/MSで測定した。PFCsラベル化体をサロゲートに用いたが、サロゲート添加量が2ngと低濃度であったため、ろ液あるいはろ紙残渣試料中にサロゲート物質が含まれない試料もあったため、PFCs定量は、絶対検量線法で行った。

3. 結果と考察

3-1 PFCs濃度の時間変動

平成22年5月31日～6月1日に採取した試料中のPFCsで検出されたのは、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFHxS、PFOSの

8成分であるが、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFDA、PFUdA、PFHxS、PFOS等の濃度は、低い。

第1処理施設では、PFOAは、流入水に比較し放流水中の濃度が10倍ほど高く、流入水及び放流水ともに濃度の時間変動が乏しい。一方、PFNAでは、流入水濃度は12時が最も高く、時間変動もある結果であった(表1)。押し出し流れと仮定した際の試料採取時のT水再生プラザの滞留時間は、10～13時間であり、放流水中の濃度は、0時頃が最大であることから、PFNAは時間変動のある流入負荷があると考えられる。一方、PFOAは、試料採取時の流入負荷は、少ないにも関わらず、放流水中の濃度変動が乏しく、濃度も流入水より高い。この原因は、第1処理施設の汚泥返送率が200%程度と高い運転を実施していたことから、返送汚泥中に含まれるPFOAによるものと推定された。従って、処理プロセスにおけるPFOA濃度の把握には、返送汚泥中の濃度把握が不可欠であると考えられた。

表1 T水再生プラザ流入水及び最終沈殿池出水中の有機フッ素化合物測定結果(平成22年5月31日～6月1日)

試料名	時刻	PFC (カルボン酸型)											PFS (スルホン酸型)					
		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS		
		C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C4	C6	C8	C10		
第1処理施設	流入水	最大	<1	<1	1	1	6	29	1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
		最小	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
		中央値	<1	<1	<1	<1	3	8	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	<1	
	放流水	最大	<1	1	3	<1	29	23	6	3	<1	<1	<1	<1	5	6	<1	
		最小	<1	<1	<1	<1	24	8	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	
		中央値	<1	<1	3	<1	26	11	4	1	<1	<1	<1	<1	1	3	<1	
第2処理施設	放流水	最大	<1	1	6	<1	20	48	4	3	<1	<1	<1	<1	3	3	<1	
		最小	<1	<1	2	<1	15	28	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
		中央値	<1	<1	3	<1	17	36	2	1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
	第1処理施設	流入水	10:00	<1	<1	1	1	2	7	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
			12:00	<1	<1	1	1	3	29	1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
			14:00	<1	<1	1	<1	5	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	<1
16:00			<1	<1	1	1	6	12	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	<1	
18:00			<1	<1	1	<1	2	5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	2	<1	
20:00			<1	<1	1	1	2	4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
22:00			<1	<1	<1	1	2	7	1	<1	<1	<1	<1	<1	3	5	<1	
0:00			<1	<1	<1	1	2	1	1	1	<1	<1	<1	<1	2	4	<1	
2:00			<1	<1	<1	<1	1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
4:00			<1	<1	1	1	3	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
第1処理施設	放流水	10:00	<1	1	3	<1	28	12	6	2	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	
		12:00	<1	1	3	<1	28	11	5	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	
		14:00	<1	1	3	<1	24	8	4	2	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	
		16:00	<1	1	3	<1	25	11	5	2	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	
		18:00	<1	1	3	<1	24	9	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	
		20:00	<1	<1	3	<1	24	9	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	
		22:00	<1	<1	3	<1	25	10	4	1	<1	<1	<1	<1	5	6	<1	
		0:00	<1	<1	<1	<1	29	23	4	3	<1	<1	<1	<1	1	3	<1	
		2:00	<1	<1	3	<1	27	12	4	1	<1	<1	<1	<1	2	3	<1	
		4:00	<1	<1	2	<1	27	9	4	1	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	
第2処理施設	放流水	10:00	<1	<1	5	<1	16	28	1	1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
		12:00	<1	1	6	<1	18	41	2	2	<1	<1	<1	<1	3	3	<1	
		14:00	<1	<1	4	<1	15	34	1	1	<1	<1	<1	<1	2	3	<1	
		16:00	<1	<1	3	<1	18	48	2	2	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	
		18:00	<1	<1	3	<1	16	36	2	1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	
		20:00	<1	<1	4	<1	20	45	3	1	<1	<1	<1	<1	1	1	<1	
		22:00	<1	<1	3	<1	17	36	1	1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	
		0:00	<1	<1	4	<1	15	32	2	1	<1	<1	<1	<1	1	<1	<1	
		2:00	<1	<1	3	<1	18	37	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
		4:00	<1	<1	2	<1	17	34	2	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
6:00	<1	<1	2	<1	16	36	3	3	<1	<1	<1	<1	1	2	<1			
8:00	<1	1	3	<1	18	28	2	2	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1			

3-2 返送汚泥濃度

平成22年3月に採取した流入水及び放流水コンボジット試料、返送汚泥3系試料中のPFCs濃度、サロゲート物質の面積値と回収率を表2に示した。サロゲート面積値は、試料によってバラツキがあり、返送汚泥に用いたラベル化体添加量が2ngと低いため、面積値にややバラツキがあり、ラベル化体物質があるもののみの傾向であるが、返送汚泥及び流入水では、炭素数6~10では、ろ液中のラベル化体濃度が高い傾向にあり、炭素数

11~12では、ろ液中濃度が低下し、ろ紙残渣中の濃度が高くなる傾向にあると考えられる。

試料換算濃度で比較すると、PFOAは、流入水より放流水濃度が高く、返送汚泥中の濃度(ろ液、ろ紙残渣とも)がさらに高いため、高返送率の影響もあり、流入水濃度より放流水濃度が高いと考えられる(表3)。従って、T水再生プラザ第1処理施設に流入するPFOA濃度は、低いと考えられる。

表2 T水再生プラザ第1処理施設試料液中濃度とサロゲート回収率(流入水及び放流水:平成23年3月3日10時~3月4日8時コンボジット試料、返送汚泥:平成23年3月4日9時30分採取)

(試料量:流入水及び放流水200mL、返送汚泥100mL、試料最終液量1mL 値は、各試料2回測定値の平均)

区分	試料名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA		PFNA		PFDA		PFUdA		PFDaA		PFTeDA	PFTrDA	PFBS	PFHsS		PFOS		PFDS									
		濃度	濃度	濃度	面積	面積	濃度	面積	濃度	面積	濃度	面積	濃度	面積	濃度	面積	濃度	濃度	濃度	面積	面積	面積	面積	濃度								
ろ液	流入水	0.4	0.0	0.1	88.1	106.1	0.2	0.3	60.2	98.6	2.1	68.5	128.2	0.5	24.0	71.7	0.0	22.7	72.6	0.8	5.4	31.0	0.0	0.0	1.1	0.2	101.3	120.2	0.0	79.4	81.6	0.0
	返送1系	0.7	0.5	0.5	89.7	108.1	0.1	2.3	59.5	97.4	1.6	42.2	78.9	1.0	17.9	53.4	0.0	9.0	28.9	1.1	2.3	12.9	0.0	0.0	0.3	0.0	75.6	89.7	0.8	35.2	36.1	0.0
	返送2系	0.5	0.2	0.2	84.1	101.3	0.0	2.1	54.3	88.8	0.8	36.1	67.5	0.4	13.1	39.3	0.1	7.1	22.6	0.0	3.0	17.1	0.0	0.0	0.2	0.7	87.6	104.0	0.5	30.6	31.5	0.0
	返送3系	0.3	0.2	0.4	81.9	98.7	0.7	2.1	61.1	100.0	3.2	44.4	83.0	1.2	18.7	56.1	1.1	4.5	14.5	0.0	5.2	29.8	0.0	0.0	0.4	0.0	91.0	108.0	0.5	34.9	35.9	0.0
	放流水	0.3	0.4	0.4	79.8	96.1	0.2	2.0	51.0	83.5	2.0	43.4	81.3	0.4	18.7	56.0	1.2	30.2	96.6	0.2	8.6	49.1	0.0	0.5	0.4	0.6	83.8	99.4	0.2	78.9	81.1	0.0
ろ紙残渣 (A S E 抽出)	ASEブランク	0.2	0.0	0.0	-	-	0.2	0.0	-	-	0.0	-	-	0.0	-	-	0.0	-	-	-	-	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-	0.0	-	-	0.0
	流入水	0.4	0.3	0.0	1.3	1.6	0.0	0.6	5.1	8.4	13.7	2.8	5.2	1.9	5.2	15.7	3.8	13.9	44.4	1.0	8.0	45.8	0.1	2.0	0.0	0.4	0.0	0.0	1.3	20.3	20.9	0.0
	返送1系	0.4	0.1	0.3	2.5	3.0	0.1	1.8	7.5	12.2	7.0	11.8	22.1	3.2	13.9	41.7	4.9	4.4	14.2	1.0	3.2	18.1	0.1	0.2	0.2	0.6	4.4	5.3	2.8	26.7	27.4	0.0
	返送2系	0.8	0.1	0.0	2.8	3.4	0.6	2.5	4.8	7.8	8.2	17.3	32.4	4.4	19.8	59.4	8.8	17.4	55.5	0.7	8.5	48.5	0.0	2.3	0.3	0.3	12.4	14.7	8.0	50.8	52.3	0.0
標準品	PFAC 20ng	20.2	20.1	20.4	86.4	-	19.4	20.1	62.8	-	19.7	49.0	-	20.5	29.2	-	20.5	28.2	-	20.4	14.0	-	20.0	19.7	20.1	20.3	96.1	-	20.2	103.6	-	0.0
	PFAC 10ng	9.5	9.8	9.7	93.9	-	11.3	9.6	48.6	-	10.6	51.7	-	8.5	34.7	-	8.9	32.8	-	9.3	16.4	-	9.8	10.0	9.7	9.5	78.8	-	9.7	88.9	-	0.0
	PFAC 5ng	5.2	5.0	4.8	80.8	-	4.8	5.5	55.8	-	5.1	64.3	-	5.8	38.8	-	5.1	29.3	-	4.6	12.7	-	5.4	6.4	5.2	4.9	83.9	-	4.7	96.3	-	0.0
	PFAC 1ng	1.1	1.1	1.0	73.8	-	0.4	0.8	68.1	-	0.6	61.7	-	1.1	32.8	-	1.5	29.5	-	1.7	24.1	-	0.7	0.0	1.0	1.3	81.6	-	1.4	102.3	-	0.0
	PFAC 0ng	0.1	0.0	0.0	86.1	-	0.0	0.0	66.2	-	0.0	49.1	-	0.6	26.3	-	0.0	34.2	-	0.0	18.3	-	0.0	0.0	0.0	0.0	84.4	-	0.0	93.8	-	0.0
	内部標準平均	-	-	-	83.0	-	-	-	61.1	-	-	53.4	-	-	33.4	-	-	31.3	-	-	17.5	-	-	-	-	-	-	84.3	-	-	97.2	-
ラベル化体	MPFAC 2ng	-	-	-	77.2	-	-	65.1	-	-	44.8	-	-	38.7	-	-	33.6	-	-	19.3	-	-	-	-	-	-	80.8	-	-	98.4	-	-
	MPFAC 1ng	-	-	-	39.0	-	-	29.7	-	-	32.2	-	-	24.3	-	-	18.9	-	-	14.7	-	-	-	-	-	-	42.5	-	-	46.4	-	-
	MPFAC 0.5ng	-	-	-	21.0	-	-	17.8	-	-	11.3	-	-	8.7	-	-	14.2	-	-	7.0	-	-	-	-	-	-	30.5	-	-	31.6	-	-
	MPFAC 0.1ng	-	-	-	6.1	-	-	4.0	-	-	7.2	-	-	1.1	-	-	4.3	-	-	5.7	-	-	-	-	-	-	15.5	-	-	12.4	-	-

注) 濃度は、絶対質量法で測定した際の試料溶液中濃度 (ng/mL)である。太字は、ラベル化体をサロゲートとして追加可能であった物質を示す。

表3 T水再生プラザPFCs測定結果(試料換算濃度)

(単位:ng/L)

区分	試料名	PFC(カルボン酸型)										PFS(スルホン酸型)				
		PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDaA	PFTeDA	PFTrDA	PFBS	PFHsS	PFOS	PFDS
ろ液	炭素数	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	4	6	8	10
	流入水 (コンボジット試料)	2.0	<0.2	0.3	0.8	1.7	11	2.7	<0.2	3.8	<0.2	<0.5	5.5	1.1	<0.2	<0.2
	返送1系	6.6	4.9	5.0	1.4	23	16	9.7	<0.2	11	<0.2	<0.5	2.8	<0.1	8.2	<0.2
	返送2系	4.6	2.0	2.0	0.3	21	7.8	4.5	0.8	<0.2	<0.2	<0.5	2.4	7.1	4.6	<0.2
	返送3系	1.4	1.2	1.9	3.4	11	16	6.1	5.3	<0.2	<0.2	<0.5	1.9	<0.1	2.6	<0.2
放流水 (コンボジット試料)	1.5	2.0	1.8	1.0	9.9	9.8	1.9	6.1	1.2	<0.2	2.3	2.0	2.9	1.0	<0.2	
ろ紙残渣	流入水	1.0	1.4	<0.1	<0.1	3.2	68	9.3	19	5.0	0.3	8.0	0.2	2.2	6.5	<0.2
	返送1系	2.0	1.3	2.6	<0.1	18	70	32	49	10	0.6	<0.5	1.8	6.5	28	<0.2
	返送2系	6.1	1.2	0.3	4.8	25	82	44	88	6.6	<0.2	19	2.6	2.9	80	<0.2
	返送3系	4.3	1.2	<0.1	<0.1	5.3	38	47	64	4.5	<0.2	<0.5	0.3	8.3	79	<0.2
ろ液及びろ紙残渣計	流入水 (コンボジット試料)	3.0	1.4	0.3	0.8	4.9	79	12	19	8.8	0.3	8.0	5.7	3.3	6.5	<0.2
	返送1系	8.5	6.2	7.6	1.4	41	86	42	49	22	0.6	<0.5	4.7	6.5	36	<0.2
	返送2系	11	3.2	2.2	5.1	45	90	48	88	6.6	<0.2	19	5.0	10	85	<0.2
	返送3系	5.7	2.5	1.9	3.4	16	54	53	69	4.5	<0.2	<0.5	2.2	8.3	82	<0.2
	放流水 (コンボジット試料)	1.5	2.0	1.8	1.0	10	10	1.9	6.1	1.2	<0.2	2.3	2.0	2.9	1.0	<0.2

4. まとめ

流入水及び放流水コンポジット試料に返送汚泥を測定対象に加え、ろ紙残渣を ASE 抽出した試料の PFCs を測定した。その結果、流入水及び放流水中の濃度と返送汚泥ろ紙残渣中の濃度から推定し、PFOA は、返送汚泥に蓄積される傾向が高いと考えられる。

PFNA については、本市における用途が不明であり、現時点で水再生プラザ流入源は、不明であるが、流入水濃度が放流水より高く、5月31日～6月1日では、流入濃度に時間変動があったことから、一定量の流入負荷があると考えられる。

PFOA 以外にも PFDA、PFUDA、PFOS について

は、流入水濃度が低いのに対し、返送汚泥及濃度が高いことから返送汚泥に時間とともに徐々に蓄積される傾向があると考えられる。

PFCs に限らず、下水処理プロセスにおける化学物質の挙動を正確に把握するには、流入水及び放流のみでなく、返送汚泥あるいは反応タンク混合液（MLSS）濃度中の化学物質測定が必要と考えられる。

5. 文献

1)中島純夫,南部佳弘,水島好清,三觜 雄:札幌市内の有機フッ素化合物（PFCs）調査結果について,札幌市衛生研究所年報,37,77-89,2010