

水中リン酸エステル系難燃剤の定量法の検討と下水処理場における収支

横浜国大・環境情報学府 ○長嶋由弥、横浜国大・環情院 益永茂樹

Determination and Mass Balance of Phosphoric Acid Ester Flame Retardants in a sewage treatment plant, by Yuya NAGASHIMA (Grad. Sch. Env. Info. Sci, Yokohama National Univ.), Shigeki MASUNAGA (Fac. Env. Info. Sci., Yokohama National Univ.)

1. はじめに

近年臭素系難燃剤の代替としてリン酸エステル系難燃剤が使用されている¹⁾。毒性に懸念があり、環境中存在の把握が必要であるが、下水や河川での測定例は少ない。そこで本研究では水中のリン酸エステル系難燃剤の定量法を検討した後、下水処理場において処理工程別サンプルの測定を行った。分析は溶存態と懸濁態を分けて行い、処理工程における収支を推定することで、下水としての流入量、処理状況、および放流量を明らかにする。

2. 実験方法

藤沢市大清水浄化センターの下水処理工程において図2に示す地点から各1 Lのサンプルを採取し、孔径1 μmろ紙により溶存態と懸濁態の試料に分離した。分析対象として、日本で使用が報告されている物質を選んだ(図1脚注)。分析法はCristale et al. (2016)²⁾を参考にした。まず溶存態試料100 mLと凍結乾燥した懸濁態試料0.1 gにメタノールに溶解した100 ngのtributyl phosphate-d27とtriphenyl phosphate-d15をサロゲートとして添加した。溶存態試料はOASIS HLBカートリッジ(200 mg, WATERS)に通水し、7.5 mLのジクロロメタン/アセトン(1:1 v/v)で溶出した。懸濁態試料は15 mLの酢酸エチル/ヘキサン(5:2 v/v)で固液抽出した後、フロリジルカートリッジでクリーンアップした。それぞれの溶出液は窒素パーズで1 mL程度まで濃縮し、トルエンに溶解した100 ngのbenzo[a]pyrene-d12を添加後、GC-MS/MSで測定した。

分析対象物質のマスフロー W [g day⁻¹]は、測定濃度 C [g m⁻³]にサンプリング当日の流量 Q [m³ day⁻¹]を掛け合わせることで推定した。また下水処理工程における除去率と分解率は以下式で計算した。

$$W = (C_{\text{溶存態}} + C_{\text{懸濁態}} \times C_{\text{浮遊物}}) \times Q$$

$$\text{除去率}[\%] = (W_{\text{流入下水}} - W_{\text{放流水}}) / W_{\text{流入下水}} \times 100$$

$$\text{分解率}[\%] = (W_{\text{流入下水}} - W_{\text{放流水}} - W_{\text{脱水汚泥}}) / W_{\text{流入下水}} \times 100$$

3. 実験結果

採用した分析法による添加回収試験結果は、溶存態で11.6~58.7%と、全物質が70%を下回った。懸濁態の回収率は88.6~265.8%で、TCIPP、TCEP、p-TMPP、o-TMPP、TBOEP、TDCIPP、TEHP、EHDP、TPHPの9物質が120%を超えた。分析方法は改善を要すると判断されたが、今回はサロゲート補正を行うことで測定値を算出した。

図1に各処理工程における溶存態および懸濁態リン酸エステル系難燃剤の濃度を示す。溶存態および懸濁態の合計濃度は放流水(E)で最も低く6.53 μg L⁻¹、脱水前汚泥(K)で最も高く59.8 μg L⁻¹であり、浮遊物濃度が高い試料で、高濃度の傾向が見られた。物質別ではTCIPPが最も高濃度であり、続いてTBOEP、TDCIPPであった。図2に最も高濃度で検出されたTCIPPの物質収支を示した。

4. 考察

下水ではTCIPPが最も高濃度で検出された。これは日本ではTCIPPを含む塩素系リン酸エステル系難燃剤の使用量が多いことが原因であると思われる³⁾。また図1から対象物質が汚泥に吸着して濃縮されていることが読み取れる。Log Kowの値を比較すると、すべての試料において高濃度で検出されたTCIPPは2.59であるのに対し、汚泥脱水工

程に近づくにつれて濃度が上がっているTBOEPやTDCIPP、TPHPはそれぞれ、3.75、3.65、4.59である¹⁾。このことからLog Kowが大きい物質が汚泥に吸着していることがわかる。Log Kowの小さいTCIPPは脱水汚泥としての除去より、放流水としての流出の方が圧倒的に大きい(図2)。また除去率45.2%、分解率43.7%と除去はほとんど分解に依っていた。この傾向はTPHP以外のすべての物質で見られた。よってリン酸エステル系難燃剤は汚泥としての吸着除去よりも分解除去が主であると言える。これはlog Kowがさほど大きくないためである。

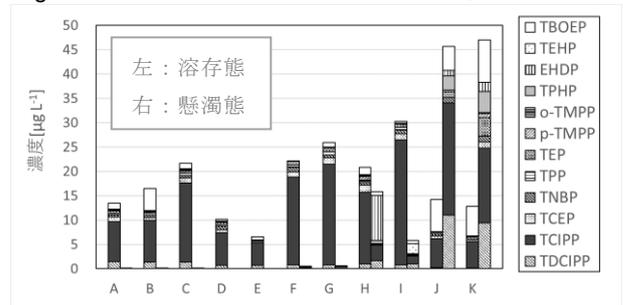


図1 大清水浄化センターの各処理工程における溶存態および懸濁態リン酸エステル系難燃剤の濃度。

A~Kは図2を参照。対象物質：2-ethylhexyl diphenyl phosphate (EHDP), tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tri o-cresyl phosphate (o-TMPP), tri p-cresyl phosphate (p-TMPP), tris(2-chloro-1-methylethyl)phosphate (TCIPP), tris(1,3-dichloro-2-propyl)phosphate (TDCIPP), triethyl phosphate (TEP), tris(2-ethylhexyl) phosphate (TEHP), triphenyl phosphate (TPHP), tri butyl phosphate (TNBP), tri propyl phosphate (TPP), tris (2-butoxyethyl) phosphate (TBOEP)

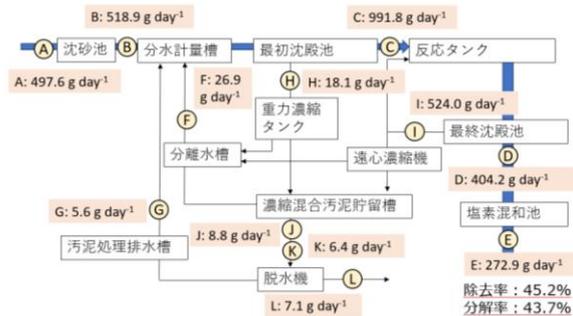


図2 大清水浄化センターの排水処理工程、サンプリング地点(A~L)、およびTCIPPの物質収支

※ A: 流入水、B: 沈砂池流出水、C: 最初沈殿池流出水、D: 最終沈殿池流出水、E: 放流水、F: 汚泥濃縮槽上澄み返送水、G: 汚泥脱水機からの返送水、H: 初沈汚泥、I: 終沈からの返送汚泥、J: 汚泥濃縮槽から脱水機への輸送汚泥、K: 脱水前汚泥、L: 脱水汚泥

5. 結論

調査対象としたリン酸エステル系難燃剤の下水処理工程全体での除去率は33~90%で、多くは半分程度の除去であった。また、log Kowが大きいTPHPなどでは汚泥による吸着除去も29%程度見られたが、多くは分解除去(親化合物の一次分解)が主と見られた。

参考文献

- 1) Wei et al, Environ. Pollut., 196, 29-46, 2015
- 2) Cristale et al, Environ. Res., 144, 11-18, 2016
- 3) 経産省、一般化学物質等の製造・輸入数量(H27年度)