

## 下水処理場におけるペルフルオロアルキル酸類とそれらの前駆体の挙動

YE Feng<sup>1,2</sup>, 徳村雅弘<sup>3,4</sup>, ○益永茂樹<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>横浜国立大学大学院環境情報学府, <sup>2</sup>国立環境研究所環境リスク・健康研究センター[現職], <sup>3</sup>横浜国立大学大学院環境情報研究院, <sup>4</sup>静岡県立大学食品栄養科学部[現職])

### 【はじめに】

ペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、撥水/撥油性や界面活性などの優れた性質、および化学的安定性の故に、工業生産や市販製品に幅広く使用されてきた。しかし、難分解性と長距離移動性のために残留性有機汚染物質 (POPs) としても注目されている。中でもペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩、およびペルフルオロオクタンスルホンフルオリドは、POPs に関するストックホルム条約の下で規制され、またペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は製造業者によって段階的に生産が停止されてきた。他方、環境中分解で PFOS や PFOA を生じる可能性のある多くのペルフルオロアルキル酸 (PFAA) 前駆体の製造は続いている。実際、前駆体の生分解により PFOS や PFOA が生じることが報告されている(1, 2)。PFAA 前駆体は種類が多いため、それらを個々の分析によって把握することは困難である。この課題に対応すべく、PFAA 前駆体に対応する鎖長の PFAA まで化学的に分解し、生成した PFAAs の量から前駆体総量を推測する定量法が提案された(3)。そこで本研究では、この方法を用いて 3 箇所の下水処理場 (K, S, T) における PFAA 前駆体の挙動と収支を調査した。

### 【方法】

**下水処理場試料**：横浜市内の 3 箇所の下水処理場において、流入下水と二次処理水（以上、24 時間コンポジット）、および余剰汚泥、汚泥濃縮槽上澄水、三次処理水（スポット試料）を採取した。

**PFAA 前駆体の酸化分解**：Houtz & Sedlak の方法(3)に準拠した。水試料（固形物試料の場合は、固液抽出し水に転溶した）50 ml を 125 ml の高密度ポリエチレン (HDPE) ボトルにとり、0.7 g の過硫酸カリウムと 0.63 ml の 10N 水酸化ナトリウム溶液(pH>12)を添加した。HDPE ボトルを 85 °C の油浴中に 6 時間設置した。室温まで冷却後、pH が 5~9 になるように濃塩酸を滴下した。

**精製**：既報(4)を一部修正した。酸化分解の前と後の試料に 200 µg/l の同位体ラベル標準溶液を 20 µl 添加した。固相抽出マニホールドを用い固相抽出カートリッジ (Waters Oasis WAX, 6 cm<sup>3</sup>, 150 mg) に流した後、HPLC グレード純水 4 ml を通した。カートリッジを乾燥後、メタノール 2 ml、次に 0.1% NH<sub>4</sub>OH のメタノール溶液 2 ml で溶出させた。溶出液を合わせて約 400 µl まで濃縮した。シリンジフィルターでろ過後、分析試料とした。

**分析**：分析試料は LC-MS/MS (Agilent 1100LC-Micromass Quattro) により、PFAAs（鎖長 C<sub>4-14</sub> のカルボン酸、C<sub>4, 6, 8, 10</sub> のスルホン酸、C<sub>6, 8</sub> のリン酸）と 4 種の PFAA 前駆体 (8:2FTCA, NMeFOSA, FOSA, di-SAmPAP) を定量した。酸化分解で増加した PFAAs の総濃度を前駆体総濃度とした。

### 【結果と考察】

調査した下水処理場の一つについて処理過程の挙動を図 1 に、3 箇所の処理場における収支を図 2 に示した。下水処理過程を通じて酸化分解処理前の PFAAs の濃度に大きな変化はなかった。このことは、PFAAs が生物処理や三次処理（オゾンや塩素処理）によっては処理され難いことを示唆する。これに対し、酸化処理により下水流入水中 PFAAs（カルボン酸、スルホン酸、リン酸）総濃度は数倍に

### Behaviors of perfluoroalkyl acids and their precursors in the sewage treatment plants

Feng Ye<sup>1,2</sup>, Masahiro Tokumura<sup>3,4</sup>, Shigeki Masunaga<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Grad. Sch. of Env. & Info. Sci., Yokohama National Univ., <sup>2</sup> National Inst. for Environmental Studies (Current position), <sup>3</sup> Faculty of Env. & Info. Sci., Yokohama National Univ., <sup>4</sup> Sch. of Food & Nutritional Sci., Univ. of Shizuoka (Current position)

増加し、PFAA 前駆体総濃度は PFAAs 総濃度よりもはるかに高いことが示された。すなわち、PFAAs のみならずそれらの前駆体についても注目すべきことが明らかとなった。炭素鎖長では、C<sub>7</sub>~<sub>10</sub> のカルボン酸の酸化処理による増加が顕著であった。また、二次処理水では流入下水に比べて酸化分解後の PFAAs 総濃度は 70~80%程度減少していた。しかし、余剰汚泥としての系外への排出は、流入負荷量の 10~20%程度でしかなく、二次処理による減少の一部しか説明できなかった。このことは、揮発性の PFAA 前駆体が曝気槽で気相に除去されたことを示唆したが、これは検証が必要である。

今回用いた前駆体の酸化分解法では、有機物の共存により前駆体の分解が遅くなること、および分解が長時間になるとアルキル酸の鎖長が短くなることが観察されている(5)。従って、共存有機物の多い汚泥抽出試料において、前駆体を十分に PFAAs まで分解得たかについても、今後検討が必要と考えている。

【結論】

PFAA 前駆体を PFAAs まで分解し、PFAAs として定量することで、下水処理場における前駆体の挙動を把握した。3 箇所の下水処理場の全てにおいて、PFAAs 総量を超える前駆体が流入していたが、処理水では前駆体は大幅に除去されていることがわかった。その行方として曝気槽における揮発と余剰汚泥による系外排出が示唆されたが、さらなる検証が必要である。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究 B 一般(課題番号 16H02973)の支援を受けて行いました。また、試料を横浜市環境創造局からご提供いただきました。ここに記して謝意を表します。

【参考文献】

- 1) D'eon, J.C., Mabury, S.A., 2007. Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): Exploring routes of human contamination. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4799–4805.
- 2) Rhoads, K.R., et al., 2008. Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 2873–2878.
- 3) Houtz, E.F., Sedlak, D.L., 2012. Oxidative conversion as a means of detecting precursors to perfluoroalkyl acids in urban runoff. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 9342–9349.
- 4) Taniyasu, S., et al., 2005. Analysis of fluorotelomer alcohols, fluorotelomer acids, and short- and long-chain perfluorinated acids in water and biota. *J. Chromatogr. A* **1093**, 89–97.
- 5) 藤原理沙, 中道しほり, 北口翔, 益永茂樹, 2017. 過硫酸カリウム-水酸化ラジカル法を用いたペルフルオロアルキル酸類前駆体総量定量法における酸化分解時間の検討, 第 51 回水環境学会年会要旨集 p. 687.

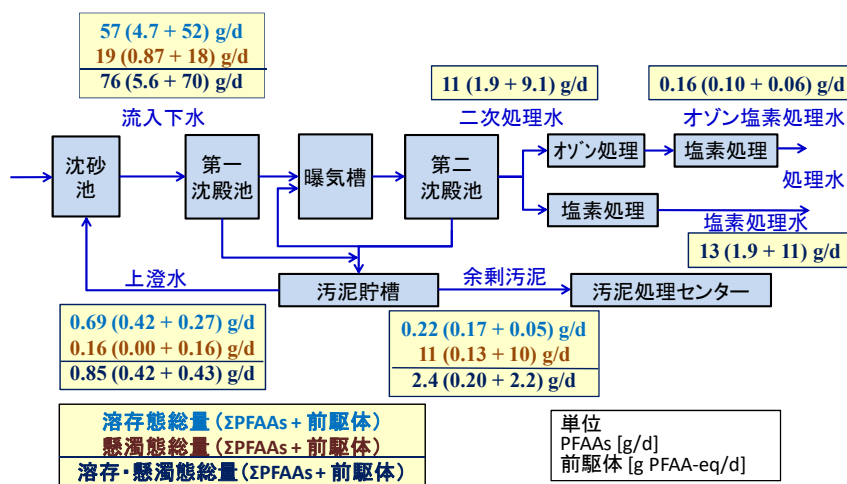


図 1 下水処理場 T の処理過程におけるペルフルオロアルキル酸類とその前駆体の挙動 (日当たりの負荷量 : g/d)

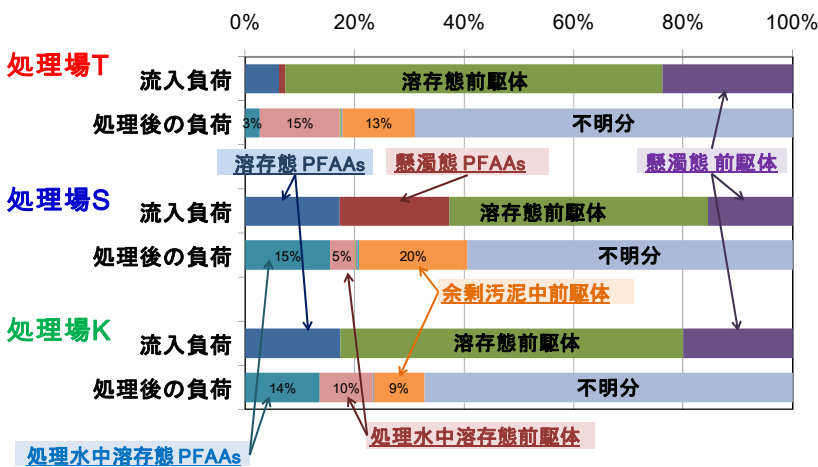


図 2 下水処理場 K, S, T におけるペルフルオロアルキル酸類とその前駆体の収支