

廃水、廃棄物における有機フッ素化合物（PFCs）の分析及び大阪湾圏域への環境負荷低減処理に関する調査研究

吉田光方子

（財）ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター 主任研究員

【はじめに】

我々が生活する現代社会において、化学物質は利便、快適性を追求するうえで必要不可欠な存在であり、現在 10 万種類を超える物質が使用されている。これらの化学物質のなかには、微量ながらも吸引、吸入等による摂取や、食品や飲料水への混入から、人体に悪影響を及ぼすものも少なくない。しかしながら、このような化学物質のばく露量は微々たるものであるため、環境及び人体への負荷は未解明なものが多い。本研究で対象とした PFCs は、その一部（PFOS 及びその塩）が 2009 年 5 月にストックホルム条約（POPs 条約）の附属書 B に、2010 年 4 月には化審法の第一種特定化学物質に指定され有害性・難分解性・高蓄積性の観点から無視できない高リスク物質である。今後は、国際的に製造・使用の禁止や制限など規制に向けた取組がなされ、日本国内でも必要な措置が求められることとなった。

また、PFOS のスルホン酸基がカルボン酸に置換された PFOA についても、米国環境保護庁（EPA）が有害性を指摘しており、2006 年 1 月に「PFOA 自主削減プログラム（PFOA2010/2015 スチュワードシップ・プログラム）」を提唱し、2015 年までに全廃することに取り組んでいる。このことから、PFOS、PFOA をはじめとして、前駆物質や鎖長の異なる分解物、代替物質などの類縁物質（PFCs）の使用、環境での検出状況は、大きく変わってくることが予想される。

そこで本研究において PFCs を対象とし、製品の使用及び拡散、廃水処理工程、廃棄などを通じ海域へ排出する過程から広範囲にわたる存在状況を詳細に押さえることで PFCs の環境への拡散経路、社会ストックを解明し、また物質のプロファイルを把握することにより、大阪湾圏域への流入原因を推定することを目的とし、一連の実験を行った。その結果を報告する。

【方 法】

本研究では、海域への流入負荷に焦点をあて、(1)海域に立地する廃棄物最終処分場に搬入される廃棄物中の PFCs 分析手法の開発及びその特性把握の検討、(2)海域へ流入する下水廃水の PFCs 挙動解明、(3)同様に大阪湾圏域河川の高濃度地域の原因究明の 3 点について一連の研究を実施した。

分析対象とした PFCs（PFCA：10、PFAS：4 化合物）を Table1 に示す。サロゲートとして使用した同位体化合物は MPFCs（MPFCA：6、MPFAS：2 化合物）であり、PFCs は PFAC-MXB を、MPFCs は MPFAC-MXA の混合品（いずれも WELLINGTON

社製)を使用した。

(1)廃棄物中の PFCs 分析手法の開発及びその特性把握の検討については、異なる排出源、形態の廃棄物試料の性状に即した PFCs 分析法を検討し、確立した分析法を用いて、廃棄物の特性把握のため炭素数の異なる PFCs のプロファイルを解析した。そのための試料調製の前処理は、高速溶媒抽出法 (ASE)

Table1 Target compounds(PFCs)

compound	abbreviation	carbon number	structural formula	MW
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	5	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	264.0
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	6	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	314.1
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	7	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	364.1
Perfluorooctanoic acid	PFOA	8	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	414.1
Perfluorononanoic acid	PFNA	9	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	464.1
Perfluorodecanoic acid	PFDA	10	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	514.1
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	11	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	564.1
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	12	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	614.1
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	13	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	664.1
Perfluorotetradecanoic acid	PFTTeDA	14	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	714.1
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	4	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H	300.1
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	6	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H	400.1
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	8	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	500.1
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	10	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	600.1

溶媒抽出法等を比較検討し、PFCs の抽出方法を確立した。試料調製時には、定量に内標物質を用いて補正を行うようサロゲートを添加した。含有 PFCs 分析とともに溶出試験も実施し、環境への流出についても検討を行った。(2)下水廃水の PFCs 挙動解明では、下水処理場工程内での各工程で PFCs 汚染状況を把握し、その結果から PFCs 高濃度下水の除去手法を検討し適用可能性を探った。

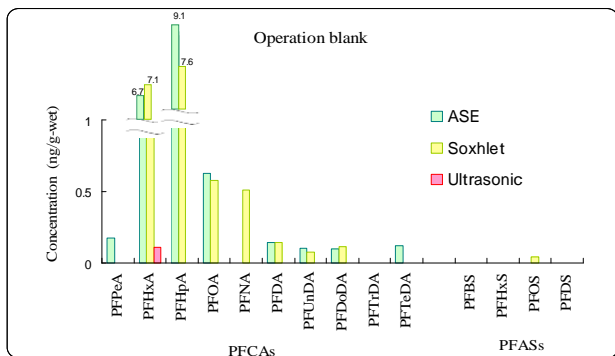
また、(3)大阪湾圏域河川の高濃度地域の原因究明では、河川、海域の環境調査結果に基づき高濃度地点における原因を究明した。

いずれも分析には、液体クロマトグラフィー/質量分析計(LC/MS/MS)を用いた。液体クロマトグラフィーの溶離液や温度など分析条件及び質量分析計のサロゲート物質及び対象 PFCs のプレカーサーイオン、プロダクトイオンを確定し、対象物質ごとに廃棄物中の含有濃度を測定した。

【結果と考察】

(1)廃棄物中の PFCs 分析手法の開発及びその特性把握の検討

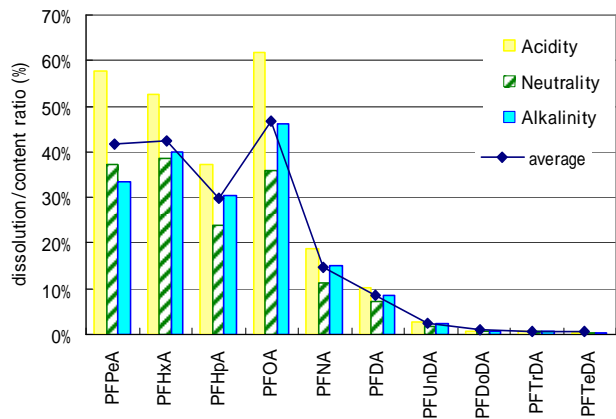
試料調製の前処理は、抽出に高速溶媒抽出法 (ASE)、ソックスレー抽出 (Soxhlet)、超音波振とう抽出(Ultrasonic)



の三手法を比較検討した。操作ブランク Fig.1 PFCs concentration of operational blank における PFCs 濃度結果を Fig.1 に示す。操作ブランク試験において、ASE 及びソックスレー抽出の二法で PFHxA 及び PFHpA が 7ng/g-wet を超える高濃度で検出され、操作過程からの混入がみられた。その他の PFCs 化合物及び超音波抽出法での PFCs 濃度は 1ng/g-wet 未満であり、分析結果に著しく影響を与えるレベルでの PFCs の混入はなかった。このことから、PFCs 含有試験の前処理には超音波抽出法を用いることとした。本手法を用いて、排出元の異なる廃棄物試料中 PFCs を測定したところ、試料により炭素鎖長の異なる PFCs が検出され、PFCs 製造・使用時に用いられる PFCs の差が廃棄物にも反映されることが確認された。

また、PFCAs が満遍なく高濃度で含有されていた廃棄物からの溶出試験を同時に実施し、含有量あたりの溶出割合を Fig.2 に示す。

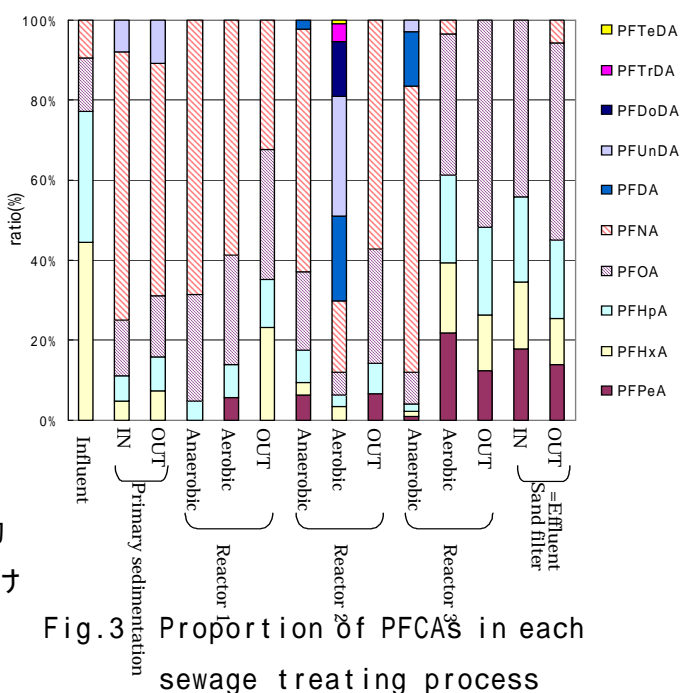
C8 までの炭素数の短い化合物の溶出量が、含有量に対して 40%程度溶出される一方、C9 以上の長鎖 PFCAs が溶出されにくい傾向が示された。



長鎖 PFCAs は、含有されているにもかかわらず、溶出されにくく、廃棄物埋め立て地で残留し続ける可能性が示唆され、既存研究で検出される PFCAs が、C9 以下が中心であることの一因とも考えられる。

(2) 下水廃水の PFCs 挙動解明

兵庫県内下水処理場において工程ごとに採水した処理水の PFCs 濃度を測定した。採水は、流入下水 最初沈殿池入口 最初沈殿池出口 処理槽（：嫌気槽出口 好気槽出口 最終沈殿池出口） 砂ろ過入口 砂ろ過出口（放流水）を約 2 時間かけて行った。この処理場の流入及び放流平均水量は約 7 万 m³/日であり、流入水は水量調整後、最初沈殿池で約 2.5hr、処理槽(3 系統に分けて処理)で約 13hr、最終沈殿池で約 5hr 処理した後、消毒、砂ろ過を経て、受け入れから約 1 日経過後、放流されていると考えられる。



PFCs ごとの濃度は、C4 のスルホン酸(PFBS)が検出下限値未満であった以外は、他炭素数の PFCAs、PFASs とともに、いずれかの処理工程で検出された。

PFASs については、3 系統ある処理槽のうち、異なる系統の好気槽出口から C10 の PFDS が、嫌気槽出口から C6 の PFHxS がそれぞれ検出された他は、C8 の PFOS のみが <1 ~ 26ng/L の範囲で検出された。各処理工程ごとの C5 - 14 の PFCAs 存在比率を Fig. 3 に示す。流入水では、C6 - 9 の 4 種が検出され、長炭素鎖になるほど濃度が低減する傾向がみられた。最初沈殿池入口、出口の存在比率は大差なく、濃度的にも同レベルであり、最初沈殿池内での C5 - 14 の PFCAs に大きな変動はないことが確認された。また、流入水では検出されていなかった C11 の PFUnA が検出されるなどいくつかの知見が得られた。

(3) 大阪湾圏域河川の高濃度地域の原因究明

2009 年夏期に Fig. 4 の河川、海域において PFCs 濃度を測定した。河川における検出例を Fig. 5 に示す。地点により PFCs 組成から、異なる排出源の影響を受けている

ことが示唆された。地点 44 に示した河川では、上流部に位置する工場から排出されると考えられる PFHxA が高濃度で検出された。河川から海域への PFHxA 拡散影響を考察するために、地点 44 の河口を基点として距離と海域での PFHxA 濃度の関係を Fig. 6 に示した。その結果、PFHxA 濃度と地点 44 からの距離とは相関があることが示された。

【結論】

本調査において、大阪湾への PFCs の流入影響を確認した。

大阪湾に立地する廃棄物最終処分場へ搬入される廃棄物や、河川を經由して流入する下水廃水、工場廃水など様々な媒体から大阪湾へ流出していることが確認された。

PFCs の組成は、廃棄物の排出源や工場、下水処理過程において様々であり、プロファイルを把握することで排出源を特定することが可能であろうことが推察された。

また、一例として PFHxA 濃度を高濃度流出する河口から海域への距離とを調べた結果、有意な相関が得られ、河川から海域へ PFHxA 汚染が拡散している状況が示された。今後は、さらに廃棄物の種類を増やし PFCs 含有量を調査することに加え、実際の埋め立て地を想定し、そこから溶出する可能性も含め廃棄物からの海域汚染の影響にまで広げた調査を実施する予定である。

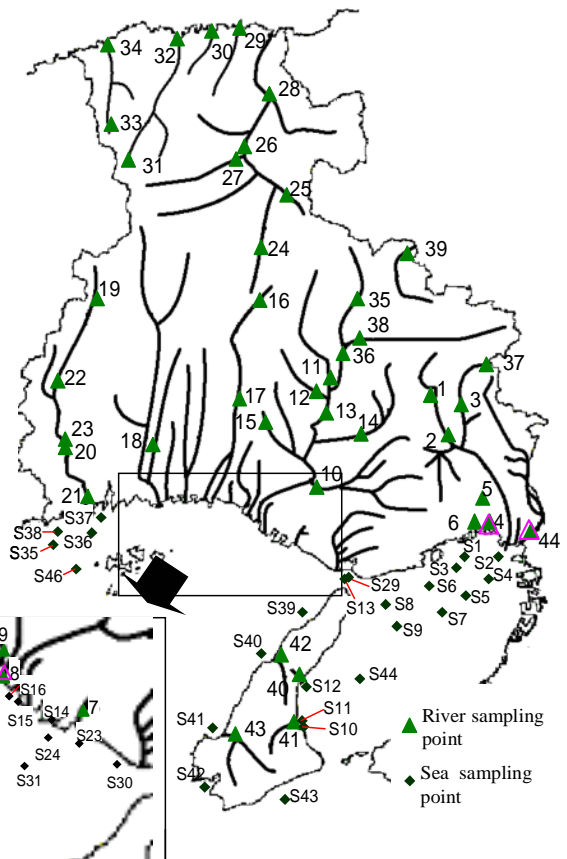


Fig.4 Sampling site in river and sea

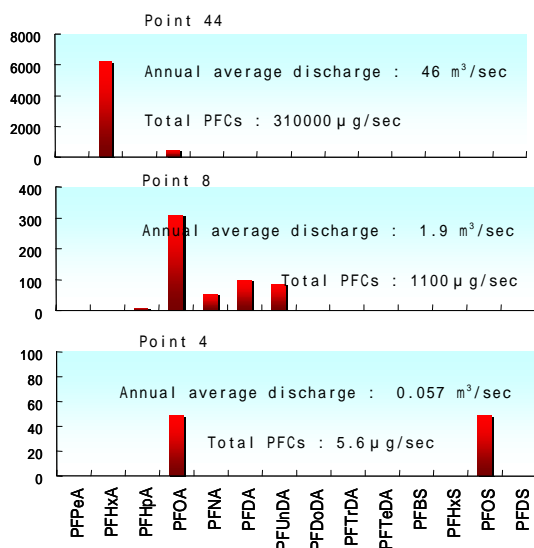


Fig.5 PFCs concentration in river water

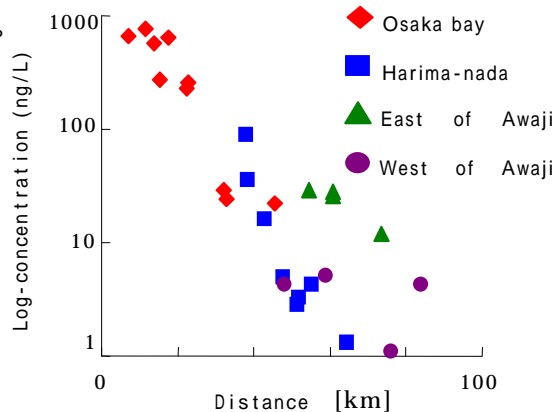


Fig.6 Relationship between concentration of PFHxA in sea water and distance from the mouth of the river water (point 44)