

2014年3月20日(木)  
平成25年度水質保全研究助成成果報告会

**淀川水系でのペルフルオロカルボン酸類汚染における  
フッ素テロマーアルコール類分解産物の寄与に関する研究**

京都大学  
高部祐剛

**研究背景**

**ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs)**

- 撥水・撥油性を有する物性
- 多様な用途
- 短鎖のPFCAs汚染が顕存化 (村上ら, 2010)

**PFCAsの水環境汚染問題に対する関心の高まり**

**PFCAs汚染経路**

**直接経路**

PFCAs自体による汚染経路

**間接経路**

前駆体の分解による汚染経路

**FTOHs**

**フッ素テロマーアルコール類 (FTOHs)**

- フッ素系界面活性剤の原料で製品の不純物として存在 (Liu et al., 2010)
- 下水処理施設において、PFCAs濃度増加の原因物質の可能性 (Suwanna, et al., 2008)

図 8-2 FTOH

**FTOHsの生物分解**

- 多くの研究で好気条件下での生物分解を報告 (Liu et al., 2010; Martin et al., 2005)
- 2013年、嫌気条件下での生物分解も報告 (Zhang et al., 2013)

**FTOHs分解にともなうPFCAs生成メカニズム**

- 定性分析に基づくFTOHsの分解経路に関する提案のみ
- 物質収支を踏まえての速度論的解析は未だなされていない

**分解メカニズムの定量的な評価が必要不可欠**

**排水処理場**

**排水処理場**

- 兵庫県内
- 排水処理フロー: 原排水→スクリーン→調整槽→生物処理槽→沈殿槽→放流
- 窒素除去のため、**間欠曝気**を採用 (10時間曝気、2時間曝気なし)
- **生物処理槽へFTOHsが高濃度に流入 (10000 ng/L)**  
→生物処理槽後、**不検出**
- 生物処理槽前後で、PFCAs濃度の急激な増加: PFOAが70 ng/Lから1800 ng/L (竹峰 (2013))

FTOHsの高負荷にともない、速やかかつ活発なFTOHs生物分解およびPFCAs生成が期待

➡

FTOHs分解にともなうPFCAs生成メカニズムに関する知見を得るのに適した汚泥

PFCAs汚染の点源となり得る可能性

➡

分解特性を踏まえての、PFCAs汚染抑制のための処理場での操作・設計因子の提示の重要性

**研究目的**

排水処理場での汚泥を用いた回分実験を、  
好気、無酸素および嫌気条件で実施

それぞれの条件下でのFTOHs分解特性  
およびPFCAs生成特性の把握

**対象試料および対象物質測定のための前処理**

**対象試料**

```

    汚泥 --(遠心分離 (3000 rpm, 10分))--> 上澄み (ろ過 (GF/B: Whatman)) --> 溶存態試料
    汚泥 --(遠心分離 (3000 rpm, 10分))--> 残渣 (懸濁態試料)
    
```

**PFCAs前処理**

溶存態試料: 固相抽出 (Presep PFC-II, Wako) → 窒素噴きつけ → LC/MS/MS  
 懸濁態試料: メタノール抽出後、固相抽出  
 ※LC/MS/MS (ACQUITY UPLC: Waters / XEVO TQ MS: Waters)

**FTOHs前処理**

溶存態試料: 液/液抽出 → 窒素噴きつけ → クリーンアップ → GC/MS  
 懸濁態試料: メタノール抽出後、液/液抽出 → 窒素噴きつけ → (Envi-carb II PSA: Sigma-Aldrich) → GC/MS  
 ※GC/MS (GC6890N: Agilent / JMS-Q1000GC: JEOL)

### 回分実験手法

**回分実験用リアクター**  
2L容のポリプロピレン製

**回分実験条件**

- 1.5 Lの汚泥
- 20°Cの室温下
- 対象FTOH: 8:2 FTOH

**使用汚泥**

- 温度: 24.9-25.8°C
- pH: 6.70-7.09
- SS: 8.0-11.4 g/L

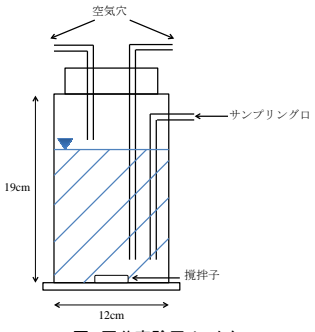


図 回分実験用リアクター

### 基礎的検討項目

- (1) 8:2 FTOHの溶存態および懸濁態間の分配
  - 50 mL容のプラスチック製バイアル
  - 120°C、20分の条件下でオートクレーブした汚泥50 mL
  - 8:2 FTOHを100 µg添加し、1時間攪拌後、溶存態および懸濁態中濃度測定
- (2) 曝気による8:2 FTOHの揮散の影響
  - FTOHsは比較的揮散しやすい物質 (Schenker et al., 2008)
  - 好気条件を模したリアクター (曝気あり)に1.5 Lのオートクレーブした汚泥
  - 8:2 FTOHの添加時は曝気をとめ、汚泥に吸着
  - 10分後、曝気を開始し、所定時間 (30分、1時間)後に測定
- (3) 対象物質のリアクター壁面への吸着等の影響
 

オートクレーブした汚泥を用いて、所定時間 (1日または3日)後に、8:2 FTOHおよびPFCAを測定

### 生分解実験

**基質**  
生物処理槽への流入下水をロータリーエバポレーターで濃縮 (濃縮液)  
231 mgC/L, 62.5 mgN-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Lおよび13 mgP/L (無酸素: 430 mgN-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/L)

**生分解実験**

- 好気、無酸素、嫌気条件用リアクターを設置
- 実験開始6時間前に、汚泥1.425 Lおよび流入水0.1 Lを加え、各処理条件に馴致
- 実験開始直前に各リアクターから 100 mLの汚泥を引きぬき (0時間サンプル)
- 8:2 FTOHを50 µgおよび濃縮液を75 mL添加し、実験開始
- サンプルング: 1、3、6、12、24時間後にそれぞれ100 mLの汚泥を引きぬき
- 測定項目: FTOHs, PFCAs, DO, OPR, pH, SS, VSS, DOCおよび窒素類

## 結果および考察

### 8:2 FTOHの溶存態および懸濁態間の分配

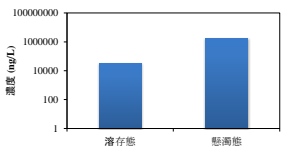


図 分配実験における溶存態および懸濁態中8:2 FTOH濃度

溶存態中濃度: 35000 ng/L < 懸濁態中濃度: 1900000 ng/L

汚泥においては、8:2 FTOHは、ほぼ懸濁態に存在  
以降の議論は、懸濁態中8:2 FTOHに着目

本実験でのVSSへの吸着係数  $\frac{35000}{1900000} = \frac{1}{54}$  過去の知見 (Stock et al., 2010) 13000 L/kg-C

### 曝気による8:2 FTOHの揮散の影響

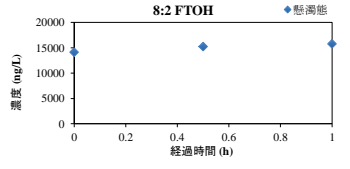
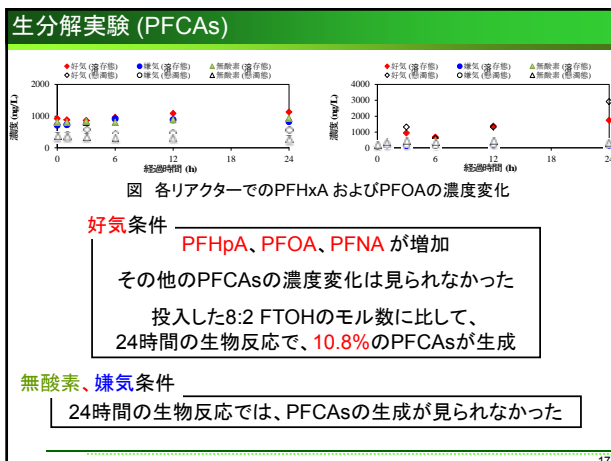
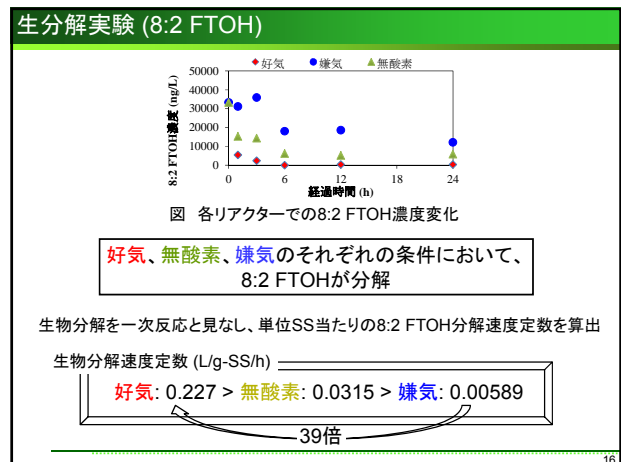
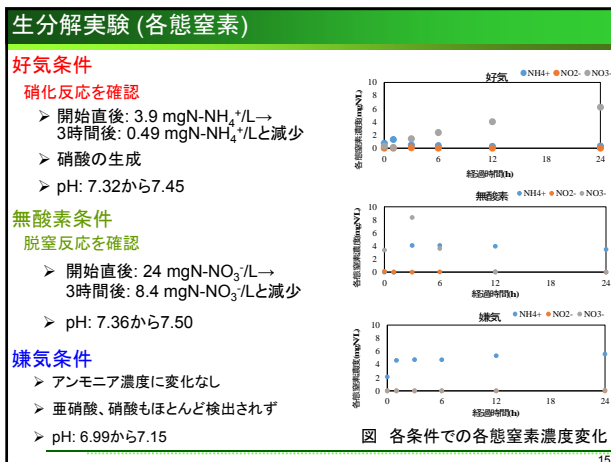
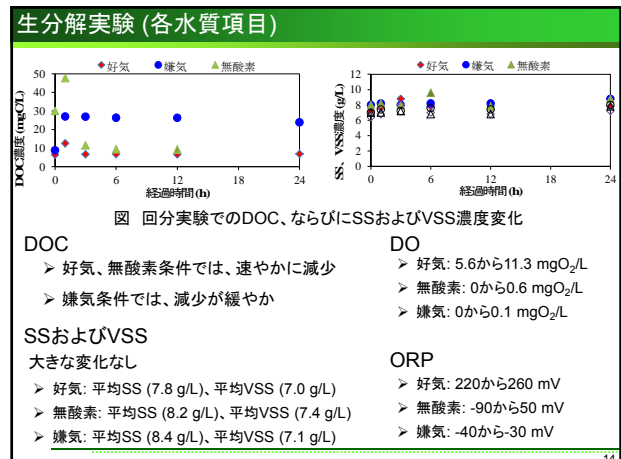
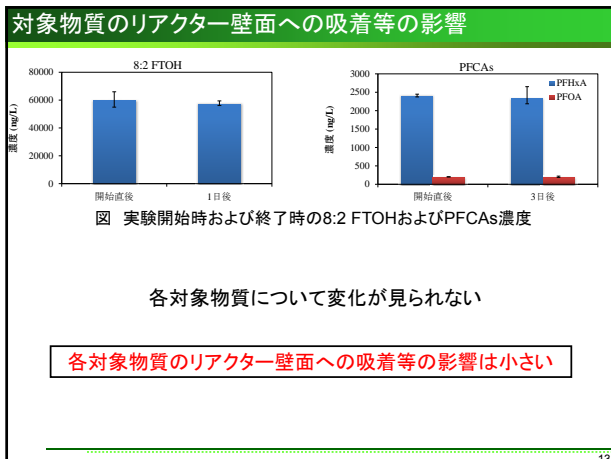


図 曝気による8:2 FTOH濃度変化

8:2 FTOH濃度に変化が見られない

汚泥に吸着した8:2 FTOHは曝気によって揮散しない



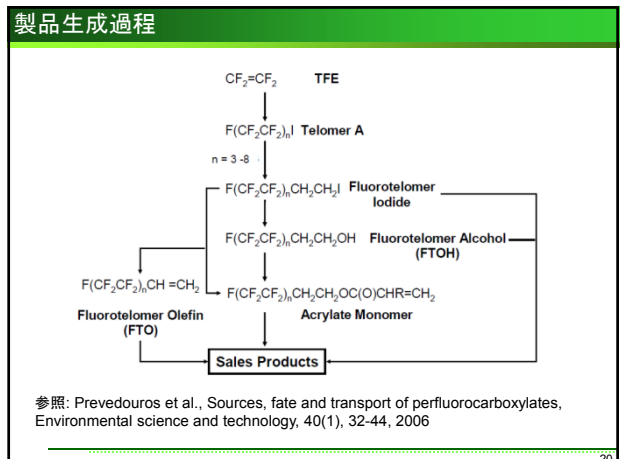
### 結論

- FTOHsが高濃度に流入していることが報告されている排水処理場での汚泥を用いた回分実験を、好気、無酸素および嫌気条件で実施
- それぞれのFTOHs分解特性およびPFCAs生成特性の把握を目的

- 好気、無酸素および嫌気条件それぞれで8:2 FTOHの分解が確認
- 好気、無酸素および嫌気条件での単位SS当たりの8:2 FTOH分解速度定数は、それぞれ0.227、0.0315および0.0058 L/g-SS/h
- 好気条件では、8:2 FTOHの分解にともない、PFHxA、PFOAおよびPFNAの増加が見られ、24時間の生物反応によって、投入した8:2 FTOHのモル数に比して、10.8%のPFCAsが生成
- 無酸素および嫌気条件では、24時間の生物反応では、PFCAsの増加はなし

排水処理場におけるFTOHs分解に伴うPFCAs生成が確認され、生物処理槽でのFTOHs分解および処理水放流にともなう、環境中へのPFCAs負荷におけるFTOHs由来のPFCAsの寄与が示された

本研究を遂行するにあたりまして、  
京都大学の西村文武准教授、  
財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センターの  
竹峰秀祐様、山本勝也様および松村千里様、  
ならびに京都市上下水道局の方々に  
多大なるご協力を賜りました。  
ここに感謝の意を表します。



### 直接経路および間接経路

1951-2004年

**直接経路**  
3200-6900 t

**FTOHsに関連した間接経路**  
6-160 t

