

1 加熱処理等による汚泥肥料中 PFAS の低減

眞鍋典子¹, 板橋 葵¹

キーワード 有機ふっ素化合物, PFOS, PFOA, 低減方法, 汚泥肥料, 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計

1. はじめに

ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(以下,「PFAS」という.)は 1 万種類以上の物質が存在するとされており,撥水・撥油性,熱・化学的安定性等の性質を示すことが知られている. その中でも,ペルフルオロオクタンスルホン酸(以下,「PFOS」という. Figure 1-1)はコーティング剤,泡消火剤など¹⁾に,ペルフルオロオクタン酸(以下,「PFOA」という. Figure 1-2)はふっ素樹脂の加工助剤,塗料,乳化剤など²⁾に使用されていたが,環境中において難分解性,高蓄積性であり生体への有害性が懸念された^{3~5)}ことから,現在は POPs 条約及び化審法により国内外での製造・使用等が規制されている⁶⁾. さらに,ペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下,「PFHxS」という. Figure 1-3)は,PFOS 及び PFOA 規制後の代替として使用されてきたが,POPs 条約では 2021 年から,化審法では 2024 年から,PFOS 及び PFOA 同様に製造・使用等が規制されることとなった⁷⁾. 環境中の PFAS は主に地下水や水道から検出されており^{8~10)},加えて,下水処理場の流入水中の PFOS 及び PFOA は,その排水処理の工程において懸濁物や汚泥に移行することが報告^{11,12)}されている.

各地で PFAS の検出が報告されている一方で,水や土壌,模擬試料等を対象とした研究で,活性炭への吸着¹³⁾,加熱^{14~16)},薬剤の添加¹⁷⁾等により低減・分解されることが報告されている. 農林水産省消費・安全局農産安全管理課より,汚泥肥料中の PFOS 及び PFOA の低減方法の検討を要請されたことを受け,本課題では,これまでに報告されている PFAS 低減方法の中から,加熱処理及び水洗浄処理を用いて汚泥肥料中の PFAS を低減できるか検証した.

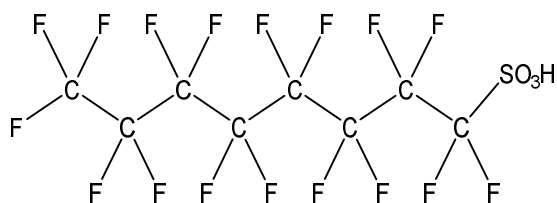


Figure 1-1 Structural formula of PFOS

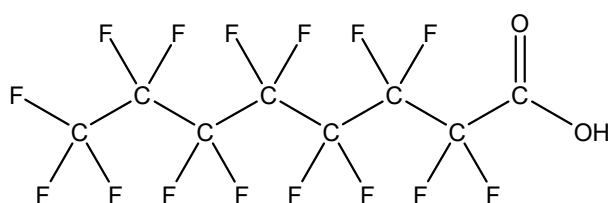


Figure 1-2 Structural formula of PFOA

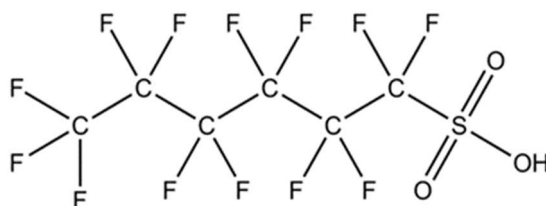


Figure 1-3 Structural formula of PFHxS

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

2. 材料及び方法

1) 試料調製

保有する汚泥肥料を分析し、そのうち試験に適用可能と考えられる程度の濃度で PFOS 及び PFOA を含んでいた汚泥肥料を試料とした。試料をそれぞれ 40 °C で約 70 時間乾燥した後、超遠心粉砕機で目開き 500 μm のふるいを通過するまで粉砕し、混合して分析用試料を調製した。分析用試料は、ポリエチレン製袋に入れて輪ゴムで密閉し、直射日光を避け、常温で保存した。

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計 (LC-MS/MS) : SHIMADZU LCMS-8045
分離用カラム: GL-Sciences InertSustain C18 HP (内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μm)
ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18
(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 μm)
ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS (内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)
- (2) 超音波発生器: Yamato 8510
- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000
- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL
- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg
- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS
- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット
- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサー TRIO TM-2N
- (10) 目盛付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL
- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠沈管 15 mL メタルフリータイプ
- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル (300 μL), セプタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ
- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL
- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル
- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット (146 mm)
- (16) メンブレンフィルター: Agilent プレミアムシリンジフィルター (ナイロン, 直径 15 mm, 孔径 0.2 μm)
- (17) 超遠心粉砕機: Retsch ZM 200
- (18) 電気炉: Yamato FO810
- (19) 振り混ぜ機: AS ONE 万能シェーカー AS-1

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置 (MILLIPORE 製 Milli-Q Integral 5) を用いて精製した超純水 (比抵抗値 18 $\text{M}\Omega\text{cm}$ 以上) を使用した。JIS K 0557 に規定する A4 の水
- (2) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) (富士フイルム和光純薬)

- (3) メタノール(器具洗浄用): JIS K 8891 特級試薬(富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル(溶離液用): LC-MS 用試薬(富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水: JIS K 8085 特級試薬(濃度(NH₃)質量分率 28 %) (富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸: JIS K 8264 特級試薬(濃度(HCOOH)質量分率 98 %以上) (富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用試薬(富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L): 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)を水で 100 倍に希釈した.
- (9) PFAS 標準液(2000 ng/mL): PFAC-MXC (PFAS 成分 21 種類, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液(200 ng/mL): PFAS 標準液(2000 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて PFAS 標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (11) PFAS 標準液(100 ng/mL, 10 ng/mL 及び 1 ng/mL): PFAS 標準液(200 ng/mL) 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線まで水を加えて PFAS 標準液(100 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール-水(1+1)を加えて PFAS 標準液(10 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール-水(1+1)を加えて PFAS 標準液(1 ng/mL)を調製した.
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL): M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL): M8PFOA (Perfluoro-n-[¹³C₈]-octanoic acid 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (15) ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL) 各 1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)を調製した.
- (16) ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL) 各 10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線までメタノールを加えて ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (17) ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL): ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL) 2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール-水(1+1)を加えて ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)を調製した.
- (18) 検量線用混合標準液(0.1 ng/mL~50 ng/mL): PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール-水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL を添加し, 標線までメタノール-水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(1 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール-水(1+1)を加えた. 最終的に段階的に 9 濃度調製し, 分析に使用した.
- (19) 分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL): ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL)を調製した.

4) 試験操作

汚泥肥料中の PFAS の分析は、肥料等試験法 (2024) の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法¹⁸⁾に従って実施した。分析成分は、本試験法の適用が可能な 16 成分¹⁹⁾とし、内標準物質として $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS の 3 種を使用した。

(1) 抽出

分析試料 2.0 g をはかりとり 50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に入れ、分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた。更に、メタノール 15 mL 及びギ酸 0.1 mL を加え、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理し、遠心力 $1700\times g$ で 5 分間遠心分離し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した。さらに、この操作を 2 回繰返し、上澄み液をねじ口試験管 (B) に加えた。ねじ口試験管 (B) の目盛までメタノールを加え、抽出液とした。

(2) 精製

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール (1+100) 約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管 (C) にとり水 5 mL を加えて混合し、遠心力 $1700\times g$ で 5 分間遠心分離した後、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。ねじ口試験管 (C) をメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷した。その後カラムをメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール (1+100) 2 mL を加え、充てん剤の上端に達するまで流出させた。目盛付きガラス試験管 (D) をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール (1+100) 4 mL をカートリッジカラムに加えて PFAS 及び各内標準物質を溶出させた。

窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付けて 0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加えて試験管ミキサーで攪拌した後、更に 1 mL の目盛まで水を加えて試験管ミキサーで攪拌し、1.5 mL 共栓遠心沈殿管 (E) に入れた。遠心力 $10\,000\times g$ で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 1-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 16 成分 (Table 1-2) のうち、PFOS, PFOA, PFHxS は各内標準物質を使用し、PFOS, PFHxS 以外のスルホン酸系成分は $^{13}\text{C}_8$ -PFOS を、PFOA 以外のカルボン酸系成分は $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を内標準物質として使用した。試料溶液中の各成分の濃度 (ng/mL) を求め、汚泥肥料中の各成分の濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg}$) を算出した。参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した。

Table 1-1 Operating conditions of LC-MS/MS

[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series

Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)

Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 μ m)Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 μ m)

Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate slution B; Acetonitrile

Gradient program: 0 min (20 %B) $\rightarrow$ 2 min (20 %B) $\rightarrow$ 15 min (100 %B) $\rightarrow$
15.1 min (20 %B) $\rightarrow$ 20 min (20 %B)

Flow rate: 0.3 mL/min

Column temperature: 40 °C

Injection volume: 5 μ L

[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045

Ionaization: Electrospray ionization (ESI)

Mode: Negative

Probe voltage: -1 kV

DL temperature: 200 °C

Heat block temperature: 300 °C

Interface temprature: 300 °C

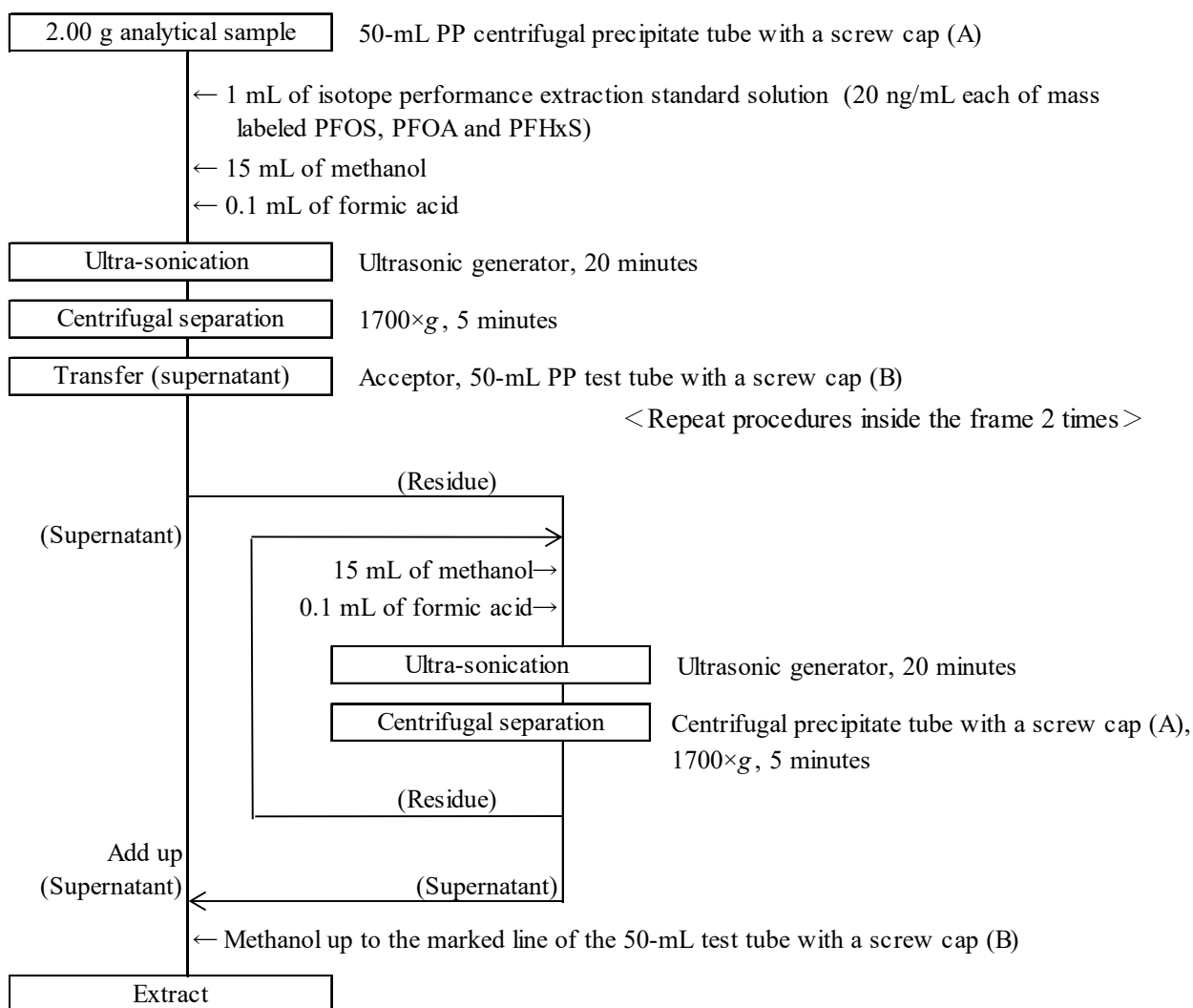
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min

Drying gas flow: 5.0 L/min

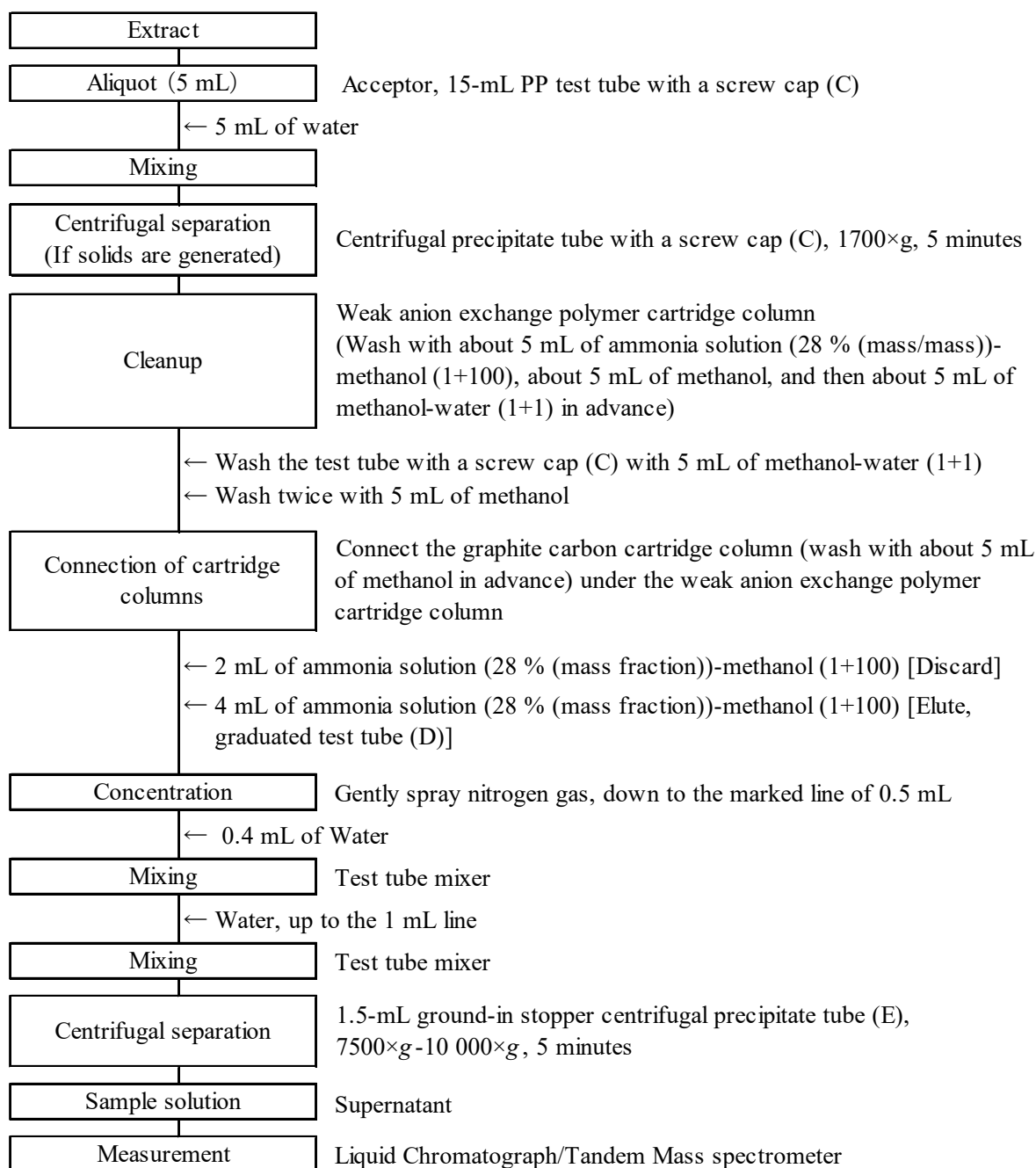
Heating gas flow: 15.0 L/min

Table 1-2 MRM parameters for detection of PFAS

Abbreviation	For determination			For validation		
	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)
PFBS	299.0	80.0	39.0	299.0	99.0	30.0
PFPeS	349.0	80.0	38.0	349.0	99.0	31.0
¹³ C ₃ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
PFHpS	448.9	80.0	52.0	448.9	98.9	40.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
¹³ C ₈ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
PFNS	549.0	80.0	62.0	549.0	99.0	45.0
PFDS	599.0	80.0	74.0	599.0	99.0	54.0
PFBA	213.0	169.0	10.0	—	—	—
PFPeA	263.0	219.0	8.0	—	—	—
PFHxA	313.0	269.0	8.0	313.0	119.0	19.0
PFHpA	363.0	319.0	10.0	363.0	169.0	17.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0
PFDA	513.0	469.0	11.0	513.0	269.0	19.0
PFUndA	563.0	519.0	8.0	563.0	269.0	18.0
PFDoDA	613.0	569.0	12.0	613.0	169.0	25.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Extract procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Cleanup and measurement procedures)

5) 汚泥肥料中の PFAS 低減方法の検討

土壌や水中の PFAS 低減効果が報告されている方法のうち、汚泥肥料の生産工程でも利用される手法に加熱処理がある。また、土壌中 PFAS の分析方法として水による浸透試験や溶出試験が利用されている^{20, 21)}ことから、汚泥肥料中の PFAS が、水との接触・混合(水洗浄)によって汚泥肥料から水へ移行することが期待される。したがって、加熱処理及び水洗浄処理の 2 つの方法について、汚泥肥料を用いて、汚泥肥料中の PFAS に対して低減効果があるか調べ、低減方法になりえるのかを検証した。なお、分析は、長鎖の化合物が加熱処理によって短鎖の化合物等に分解される可能性や、直鎖の長さによって水への移行しやすさが異なる可能性等を考慮し、16 成分を対象とした。

(1) 加熱処理

加熱処理として、汚泥肥料を電気炉で加熱することで汚泥肥料中の PFAS を低減できるか検討した。加熱温度は、肥料等試験法でそれぞれ炭化・灰化の目安温度としている 300 °C、550 °C に加え、汚泥肥料の生産現場で焼成温度として一般的に利用されている 800 °C の 3 パターンとした。

るつぼを事前に各加熱温度で空焼きした後、空重量(W_0)を測定し、メタノールで洗浄した。試料を 2.0 g とし、試料添加後のるつぼの重量(W_1)を測定した後、電気炉で加熱した。試験は加熱時間を変えて 2 回行い、1 回目の加熱時間はいずれの温度でも 2 時間とした。1 回目の試験の分析結果を踏まえて、2 回目の試験では温度ごとに加熱時間を延長又は短縮し、300 °C では 5 時間、550 °C 及び 800 °C では 30 分間それぞれ加熱した。なお、2 回とも電気炉での加熱による試料の PFAS 汚染がないことを確認するために、ブランクとして空のるつぼも配置した。加熱後、るつぼをデシケータに入れて 30 分以上放冷し、加熱後のるつぼの重量(W_2)を測定した。 W_1 から W_0 を差し引いて加熱前の試料重量を、 W_2 から W_0 を差し引いて加熱後の試料重量を算出した。

加熱後の試料は、メタノール 15 mL で 50 mL ねじ口遠心沈殿管(A)に移し込み、分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL 及びギ酸 0.1 mL を加え、2. 4)と同様に、肥料等試験法(2024)の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法に従って分析した。なお、分析値は加熱前の風乾物あたりとして算出した。加熱前後の汚泥肥料中の PFAS 濃度を比較し、加熱処理による PFAS 低減効果を調べた。

(2) 水洗浄処理

a) 液固比の検討

水洗浄の液固比を検討するにあたり、環境省が示す「土壌中の PFOS、PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法(溶出量試験)」²¹⁾で液固比 10 としていること、洗浄によって発生する排水は、その後の排水処理による環境負担の観点からできる限り少量が望まれることから、本試験では最大液固比を 10 とし、液固比 2, 3, 4, 5, 10 及び参考として液固比 20 について検討した。試料として汚泥肥料 2.0 g をはかりとって 50 mL ねじ口遠心沈殿管に入れ、液固比 2, 3, 4, 5, 10 及び 20 となるようにそれぞれ水 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL, 20 mL 及び 40 mL を添加した。その結果、液固比 2, 3 及び 4 では、試料が添加した水を全量吸収あるいは上澄み液がほとんど生じない程度まで吸収したことで、洗浄後の水を汚泥肥料から分離することが難しく、汚泥肥料から水への PFAS 移行の有無を確認することが困難と考えられた。したがって、本試験では液固比を 5, 10 及び 20 として検討することとした。

b) 水洗浄の試験方法

分析試料 2.0 g をはかりとり 50 mL ねじ口遠心沈殿管(A)に入れ、前項で決定した液固比 5, 10 及び 20 となるようにそれぞれ水 10 mL, 20 mL 及び 40 mL を添加した。汚泥肥料の生産現場を考慮し、激しい混合操作が加わらないよう緩やかに手振りで混合し、一晩静置した。なお、静置試験との比較として振り混ぜ操作を伴う試験も実施した。振り混ぜは、振り混ぜ機を用いて、水平方向に 200 rpm で 30 分間行った。静置又は振り混ぜ後、遠心力 $1700\times g$ で 5 分間遠心分離し、上澄み液を 15 mL ねじ口試験管又は 50 mL ねじ口試験管にデカンテーション又はパスツールピペットで回収し、洗液とした。ねじ口遠心沈殿管(A)に残留した試料中の PFAS を、2. 4)と同様に、肥料等試験法(2024)の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法に従って分析した。

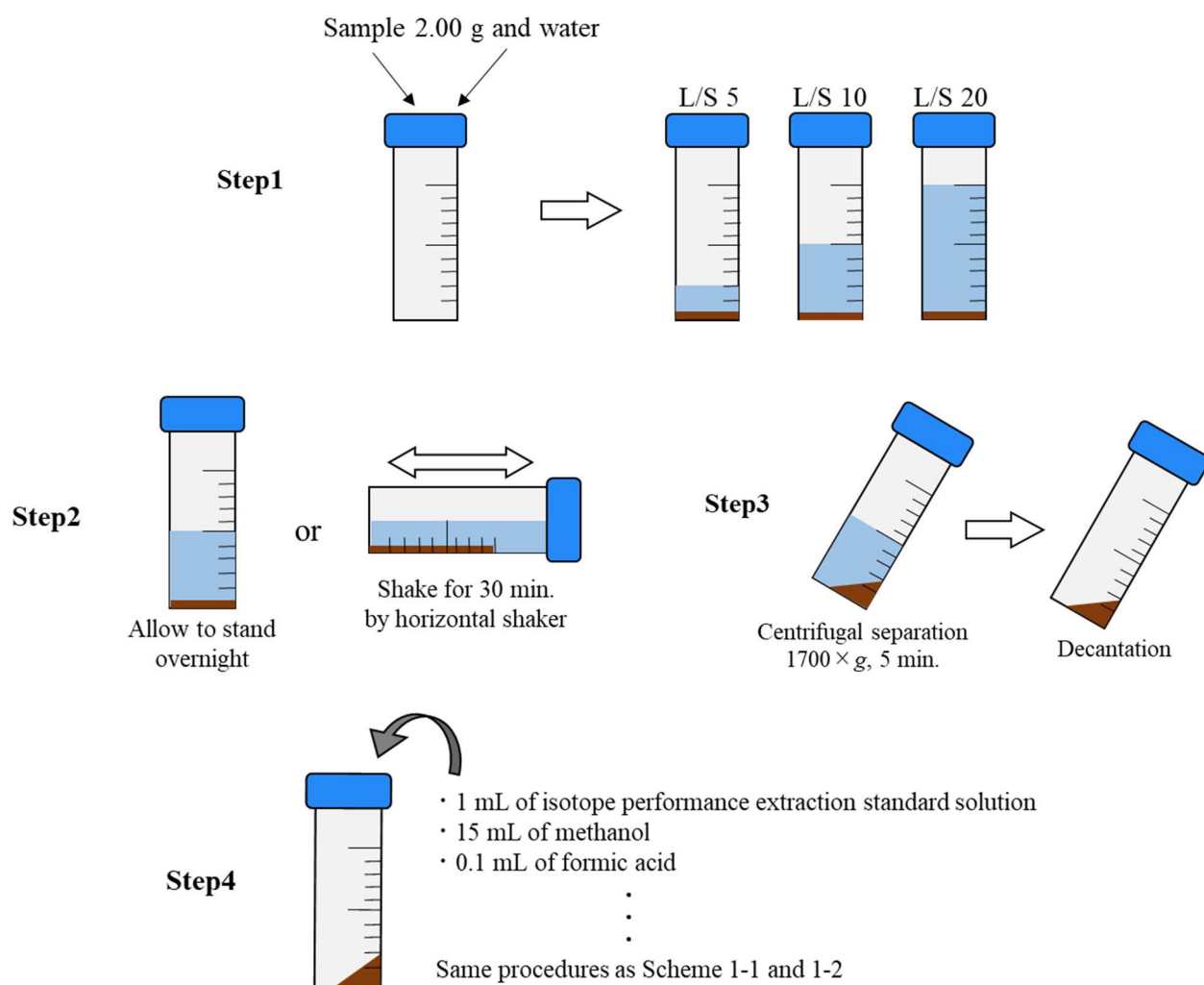


Figure 2 Water-washing test procedure (L/S: Ratio of liquid to solid)

3. 結果及び考察

1) 加熱処理による汚泥肥料中の PFAS 低減

保有していた汚泥肥料を分析した結果、本検討において各処理による低減効果を確認できる程度の濃度で PFOS 及び PFOA を含んでいた試料は 3 点のみであったことから、この 3 点を検討用試料とした。検討に使用した汚泥肥料の主原料と PFOS, PFOA 及び PFHxS 濃度を Table 2 に示した。PFHxS 濃度は、Sample A では定量下限値未満 (< 0.8 µg/kg), Sample B 及び C では検出下限値未満 (< 0.3 µg/kg) であった。各温度における、加熱後の試料重量と、加熱前の試料重量に対する加熱後の試料重量の割合を Table 3 に示した。また、加熱前後の汚泥肥料中の PFAS 濃度を Table 4 に示した。なお、ブランク試料は、いずれの試験区でも PFAS 16 成分すべてが検出下限値未満であり、電気炉内での試料の PFAS 汚染はほとんどなかったことを確認した。

300 °C では、16 成分中 PFHxS を含む 9 成分 (PFBA, PFPeS, PFHxS, PFNA, PFDA, PFHpS, PFUndA, PFNS 及び PFDODA) が加熱時間や試料によらず検出下限値 (0.2 µg/kg ~ 0.6 µg/kg) 未満、

PFOA を含む 5 成分 (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA 及び PFDS) が Sample A 及び B で加熱時間によらず検出下限値未満であった。Sample C では, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA 及び PFDS で検出下限値以上定量下限値未満の残存が確認された。ただし, PFOA については, 2 時間の加熱処理では約 0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (検出下限値 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$) 残存していたが, 5 時間の加熱処理により検出下限値未満まで低減された。また, いずれの試料でも, PFBS 及び PFOS は, 一部試料に残存したものの, 2 時間又は 5 時間の加熱処理によって PFBS は約 30 %~82 %, PFOS は約 55 %~98 %低減された。

550 $^{\circ}\text{C}$ 及び 800 $^{\circ}\text{C}$ で加熱処理した汚泥肥料中の PFAS は, 加熱時間や試料によらず 16 成分とも検出下限値未満であった。PFAS を含んだ活性炭や土壌を高温で加熱処理すると, 試料中の PFAS はふっ素 (F) が有機鎖から切断されて揮発することで一部分解され, 加熱前よりも低減する^{23, 24)}ことが報告されている。今回使用した汚泥肥料においても, 加熱処理前の試料から検出された 13 成分については 550 $^{\circ}\text{C}$ 又は 800 $^{\circ}\text{C}$ での加熱により低減されたと考えられた。

以上のことから, 特に 550 $^{\circ}\text{C}$ 以上の高温で 30 分以上加熱処理することで検出下限値未満まで低減可能であることが推察された。今回検討した加熱温度は, 汚泥肥料の生産工程において, 800 $^{\circ}\text{C}$ は焼成, 550 $^{\circ}\text{C}$ は炭化, 300 $^{\circ}\text{C}$ は加熱乾燥に利用される温度帯であり, 実際の生産現場でも十分に適用可能である。

Table 2 Properties of sludge fertilizers used for the reduction test

Sample ^{a)}	Main material (content ratio) ^{b)}	Concentration ($\mu\text{g}/\text{kg}$)		
		PFOS	PFOA	PFHxS
A	Sewage sludge (81 %)	73.0	133.3	0.6
B	Industrial sludge (47 %)	12.6	39.1	<i>LOD</i> ^{c)}
C	Human waste sludge (100 %)	13.6	213.5	<i>LOD</i>

a) $n=1$

b) Mass fraction

c) Lower limit of detection

Table 3 Sample weight after the heat test (g)

Sample ^{a)}	300 $^{\circ}\text{C}$		550 $^{\circ}\text{C}$		800 $^{\circ}\text{C}$	
	2 h	5 h	30 min	2 h	30 min	2 h
A	1.18 (59 %) ^{b)}	1.13 (59 %)	0.69 (35 %)	0.69 (35 %)	0.66 (33 %)	0.67 (33 %)
B	1.10 (55 %)	1.10 (55 %)	0.74 (37 %)	0.75 (37 %)	0.70 (35 %)	0.68 (34 %)
C	0.93 (47 %)	0.93 (46 %)	0.71 (35 %)	0.70 (35 %)	0.69 (34 %)	0.71 (35 %)

a) $n=1$

b) The ratio of sample weight after the heat test to that of before (mass/mass)

Table 4-1 Concentration of PFAS in sludge fertilizer before and after the heat test (μg/kg) (Sulfonic acid)

Abbreviation (<i>LOQ</i> ^{a)} / <i>LOD</i> ^{b)})	Sample ^{c)}	Before	After					
			300 °C		550 °C		800 °C	
			2 h	5 h	30 min	2 h	30 min	2 h
PFOS (0.5/0.2) ^{d)}	A	73.0	6.5	— ^{e)}	—	—	—	—
	B	12.6	2.2	—	—	—	—	—
	C	13.6	6.1	0.3	—	—	—	—
PFBS (1.0/0.4)	A	10.3	1.8	2.7	—	—	—	—
	B	3.3	0.9	2.3	—	—	—	—
	C	2.7	0.6	1.1	—	—	—	—
PFPeS (1.0/0.5)	A	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	—
PFHxS (0.8/0.3)	A	0.6	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	—
PFHpS (0.5/0.2)	A	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	—
PFNS (1.0/0.6)	A	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—	—
PFDS (1.0/0.5)	A	0.7	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	1.4	—	0.7	—	—	—	—

a) Lower limit of quantitation

b) Lower limit of detection

c) $n=1$ d) *LOQ* and *LOD* shown in Research Report of Fertilizer Volume 15¹⁹⁾e) Less than *LOD*

Table 4-2 Concentration of PFAS in sludge fertilizer before and after the heat test (μg/kg) (Carboxylic acid)

Abbreviation (<i>LOQ</i> ^{a)} / <i>LOD</i> ^{b)})	Sample ^{c)}	Before	After					
			300 °C		550 °C		800 °C	
			2 h	5 h	30 min	2 h	30 min	2 h
PFOA (0.5/0.2) ^{d)}	A	133.3	— ^{e)}	—	—	—	—	—
	B	39.1	—	—	—	—	—	—
	C	213.5	0.3	—	—	—	—	—
PFBA (1.0/0.4)	A	18.9	—	—	—	—	—	—
	B	66.0	—	—	—	—	—	—
	C	4.3	—	—	—	—	—	—
PFPeA (0.7/0.2)	A	17.9	—	—	—	—	—	—
	B	50.7	—	—	—	—	—	—
	C	8.0	0.3	0.3	—	—	—	—
PFHxA (0.7/0.3)	A	63.7	—	—	—	—	—	—
	B	590.6	—	—	—	—	—	—
	C	17.9	0.4	0.4	—	—	—	—
PFHpA (0.6/0.3)	A	14.3	—	—	—	—	—	—
	B	2.5	—	—	—	—	—	—
	C	37.9	0.4	0.5	—	—	—	—
PFNA (0.7/0.3)	A	15.1	—	—	—	—	—	—
	B	4.2	—	—	—	—	—	—
	C	38.7	—	—	—	—	—	—
PFDA (1.0/0.5)	A	25.6	—	—	—	—	—	—
	B	1.8	—	—	—	—	—	—
	C	68.7	—	—	—	—	—	—
PFUndA (1.0/0.5)	A	13.4	—	—	—	—	—	—
	B	1.6	—	—	—	—	—	—
	C	28.3	—	—	—	—	—	—
PFDoDA (1.0/0.6)	A	8.5	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—
	C	9.7	—	—	—	—	—	—

a) Lower limit of quantitation

b) Lower limit of detection

c) $n=1$ d) *LOQ* and *LOD* shown in Research Report of Fertilizer Volume 15e) Less than *LOD*

2) 水洗浄処理による汚泥肥料中の PFAS 低減

水洗浄前の汚泥肥料中の PFAS 濃度に対する水洗浄後の汚泥肥料中の PFAS 濃度の割合を求め、100 %から差し引くことで、水洗浄処理による各 PFAS 成分の低減率(%)を算出し、Table 5 に示した。また、水洗浄前後の汚泥肥料中の PFAS 濃度について、代表成分としてスルホン酸系は PFBS 及び PFOS 濃度を Figure 3-1 に、カルボン酸系は PFBA, PFOA 及び PFNA 濃度を Figure 3-2 にそれぞれ示した。なお、洗浄前の汚泥肥料中の PFAS 濃度は 1 mg/kg 未満であり、肥料等試験法(2024)附属書 A²⁵⁾において、当該濃度レベル(クロマトグラフ法)における分析値の精度の目安となる中間相対標準偏差($RSD_{I(T)}$)は 18 %とされている。したがって、洗浄前の濃度に ± 18 %の誤差範囲を付し、洗浄後の濃度が洗浄前と比較して-18 %を上回った試験区については低減効果がなかったものとみなし、-18 %を下回った試験区についてのみ低減率を算出した。ただし、低減率を算出する際、洗浄前濃度の分析値に誤差範囲の足し引きはせず、そのままの値を用いた。

汚泥肥料中 PFAS のうち、スルホン酸系成分の濃度について、PFBS は、静置試験では液固比 5 で約 34 %~55 %、液固比 10 で約 53 %~67 %、液固比 20 で約 59 %~62 %低減され、振り混ぜ試験では液固比 5 で 42 %~55 %、液固比 10 で約 57 %~70 %、液固比 20 で約 56 %~77 %低減された。PFOS 濃度は、液固比や静置又は振り混ぜによらず、水洗浄前後で大きな変化はなかった。汚泥肥料から検出されたスルホン酸系 4 成分のうち、水洗浄によって低減されたのは PFBS のみであり、PFHxS, PFOS 及び PFDS への低減効果は極めて低かった。

汚泥肥料中 PFAS のうち、カルボン酸系成分の濃度について、PFBA は、静置試験では液固比 5 で約 54 %~69 %、液固比 10 で約 63 %~81 %、液固比 20 で約 73 %~86 %低減され、振り混ぜ試験では、液固比 5 で約 43 %~72 %、液固比 10 で約 55 %~84 %、液固比 20 で約 62 %~89 %低減された。PFOA 濃度は、静置試験では液固比 5 及び液固比 10 では洗浄前と大差なく、液固比 20 で約 27 %~35 %低減され、振り混ぜ試験では液固比 5 では洗浄前と大差なく、液固比 10 で約 20 %~28 %、液固比 20 で約 45 %~51 %低減された。PFNA 濃度は、液固比や静置又は振り混ぜによらず、水洗浄前後で大差なかった。汚泥肥料から検出されたカルボン酸系 9 成分のうち、水洗浄によって低減されたのは PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA 及び PFOA の 5 成分であり、PFNA, PFDA, PFUndA 及び PFDoDA への低減効果は極めて低かった。

以上の結果を踏まえ、静置試験と振り混ぜ試験、液固比、炭素鎖の長さ、スルホン酸系とカルボン酸系の 4 点について低減率を比較した。

まず、水添加後に一晩静置した静置試験と 30 分間振り混ぜた振り混ぜ試験の低減率を比較すると、低減率が低い成分ほど、静置試験と振り混ぜ試験で低減率の差が大きかった(静置<振り混ぜ)ものの、ほとんどの試験区で大差なく、静置でもある程度の低減効果があることが示唆された。

次に、液固比ごとの低減率を比較すると、試料や成分によらず、液固比 5<液固比 10<液固比 20 の順であり、液固比が大きくなるほど、すなわち水の添加量が多いほど低減率が高かった。

続いて、PFAS 成分の炭素鎖の長さについて、カルボン酸系 5 成分の低減率を比較すると、試料や液固比によらず、PFBA (C_4) > PFPeA (C_5) > PFHxA (C_6) > PFHpA (C_7) > PFOA (C_8) の順であり、炭素鎖が短いほど低減率が高かった。

そして、炭素鎖の長さが等しい PFBS (C_4)と PFBA (C_4)の低減率を比較すると、PFBS は約 34 %~77 %であるのに対し、PFBA は約 43 %~89 %であり、カルボン酸系成分である PFBA の方が低減率が高かった。

以上のことから、水洗浄処理は、スルホン酸系成分に対する低減効果は極めて低い一方で、カルボン酸

成分のうち、炭素鎖の短い成分 ($C_4 \sim C_8$) に対しては、多量の水を添加することで低減効果が見込まれると考えられた。しかしながら、今回の試験で低減効果が高かった液固比 10~20 は、現場スケールに換算すると、肥料 10 t に対して水 100 t~200 t が必要であり、水の使用量に加えて排水量も非常に多いため、現場での再現は現実的でない。さらに、製品等に水をかけた後に十分に水と混合するための作業あるいは設備が必要だが、肥料生産の現場では肥料の生産量や設備コスト等の面から難しいと想定される。本試験結果はラボスケールでの結果であることを踏まえ、実際の肥料生産現場での適用可能性については、水の使用量や排水量、設備等の様々な観点から、さらに検討を重ねる必要があると考えられた。

Table 5-1 Reduction ratio of PFAS in sludge fertilizer after the water-washing test (%) (Sulfonic acid)

Abbreviation	Sample ^{a)}	L/S 5 ^{b)}		L/S 10		L/S 20	
		allow to stand overnight	shake for 30 min.	allow to stand overnight	shake for 30 min.	allow to stand overnight	shake for 30 min.
PFBS (C_4)	A	33.5	42.2	53.1	60.4	59.2	76.6
	B	54.8	54.6	67.2	70.1	61.5	65.6
	C	49.4	46.0	63.8	56.9	60.3	56.1
PFPeS ^{c)} (C_5)	A	— ^{d)}	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFHxS (C_6)	A	—	—	—	—	—	—
	B ^{c)}	—	—	—	—	—	—
	C ^{c)}	—	—	—	—	—	—
PFHpS ^{c)} (C_7)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFOS (C_8)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFNS ^{c)} (C_9)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFDS (C_{10})	A	—	—	—	—	—	—
	B ^{c)}	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—

a) $n=1$

b) L/S: Ratio of liquid to solid

c) Components or samples whose pre-test concentration was less than *LOD*

d) Test cases for which the reduction rate was not calculated : —

Table 5-2 Reduction ratio of PFAS in sludge fertilizer after the water-washing test (%) (Carboxylic acid)

Abbreviation	Sample ^{a)}	L/S 5 ^{b)}		L/S 10		L/S 20	
		allow to stand overnight	shake for 30 min.	allow to stand overnight	shake for 30 min.	allow to stand overnight	shake for 30 min.
PFBA (C ₄)	A	68.6	71.9	80.9	84.0	85.5	89.3
	B	53.7	51.4	63.2	61.2	73.3	70.3
	C	55.0	42.8	69.9	55.0	77.6	62.4
PFPeA (C ₅)	A	64.3	70.1	77.6	82.6	82.7	87.5
	B	54.1	55.1	69.7	65.6	77.8	75.7
	C	40.1	31.0	57.6	47.0	66.7	52.1
PFHxA (C ₆)	A	47.1	56.9	65.5	76.3	73.0	83.7
	B	37.5	40.1	56.0	54.0	65.7	66.3
	C	36.1	33.3	54.9	48.7	67.4	56.1
PFHpA (C ₇)	A	13.3	21.0	33.6	54.5	43.9	70.6
	B	40.9	41.3	47.4	50.8	56.9	66.9
	C	1.0	6.9	31.1	33.6	51.9	51.6
PFOA (C ₈)	A	— ^{d)}	—	—	28.4	26.5	50.9
	B	—	—	—	25.8	34.6	46.8
	C	—	—	—	19.8	31.2	45.0
PFNA (C ₉)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFDA (C ₁₀)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFUndA (C ₁₁)	A	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—
PFDoDA (C ₁₂)	A	—	—	—	—	—	—
	B ^{c)}	—	—	—	—	—	—
	C	—	—	—	—	—	—

a) $n=1$

b) L/S: Ratio of liquid to solid

c) Components or samples whose pre-test concentration was less than *LOD*

d) Test cases for which the reduction rate was not calculated : —

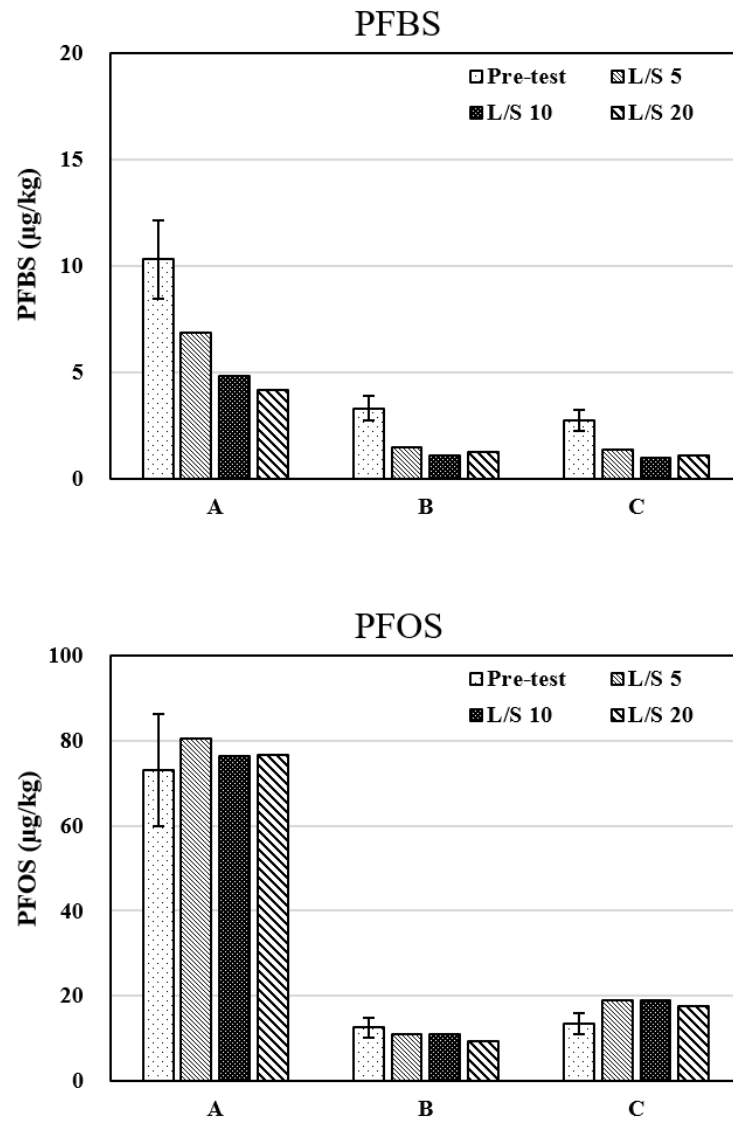


Figure 3-1 Concentration of PFBS (C_4) and PFOS (C_8) in sludge fertilizer after water-washing test of case allow to stand overnight (L/S: Ratio of liquid to solid). Error bar shows $RSD_{I(T)}$ ($\pm 18\%$).

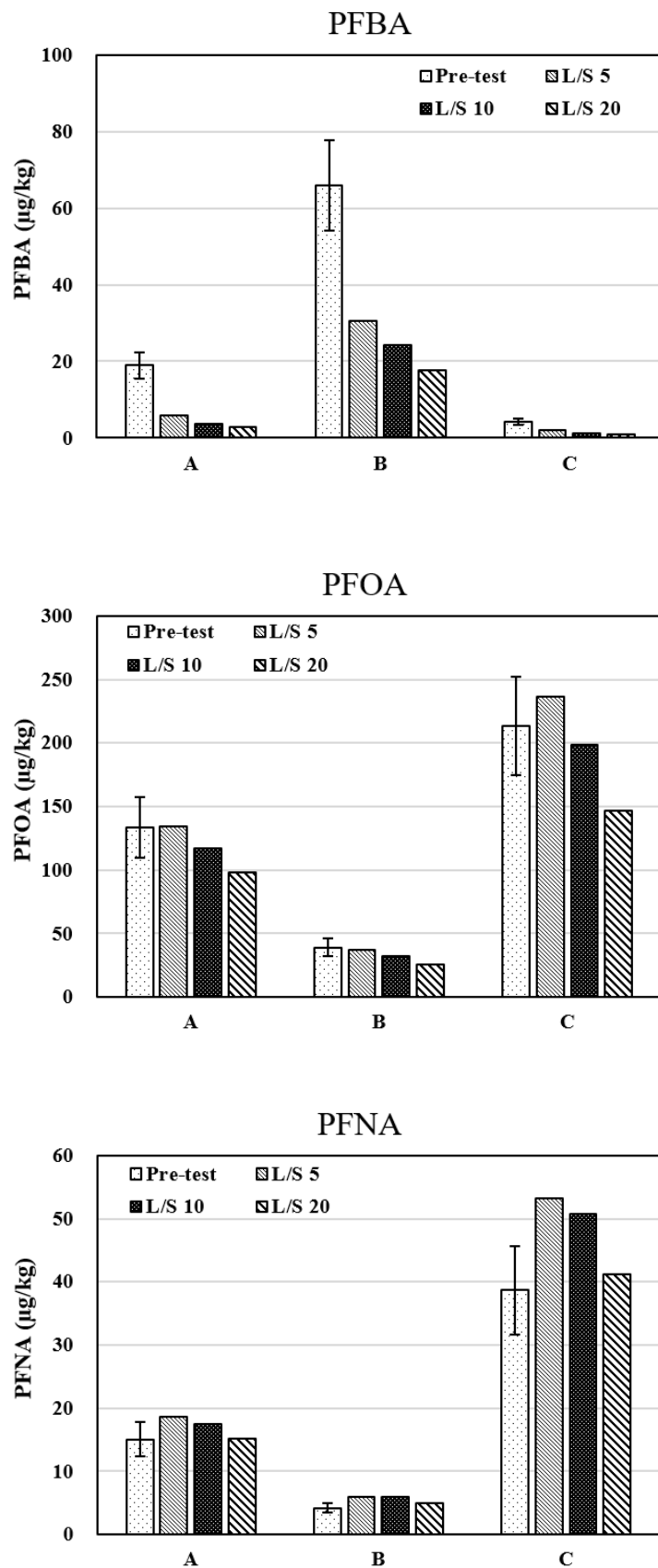


Figure 3-2 Concentration of PFBA (C_4), PFOA (C_8), and PFNA (C_9) in sludge fertilizer after water-washing test of case allow to stand overnight (L/S: Ratio of liquid to solid). Error bar shows $RSD_{I(T)}$ ($\pm 18\%$).

4. まとめ

PFAS を含む汚泥肥料を用いて、加熱処理及び水洗浄処理による汚泥肥料中の PFAS 低減効果を検証した。その結果、加熱処理では今回の検討用試料から検出された 13 成分すべてで低減効果が確認され、水洗浄処理では PFOA を含む一部の成分にのみ低減効果があることが示唆された。

(1) 本課題で使用した汚泥肥料中の PFAS は、300 °C では 2 時間以上加熱処理することで、一部の成分は残存したものの、加熱前と比較して約 55 %～98 %低減された。550 °C 及び 800 °C では 30 分以上加熱処理することで、今回の対象試料から検出された 13 成分すべてが検出下限値未満まで低減された。加熱処理は汚泥肥料中 PFAS の低減方法として有効である可能性が示唆された。

(2) 本課題で使用した汚泥肥料中の PFAS 成分のうち、スルホン酸系 1 成分及び PFOA を含むカルボン酸系 5 成分について、浸水状態での静置による水洗浄処理で最大約 86 %低減された。PFOS を含むスルホン酸系成分及び炭素数 9 以上のカルボン酸系成分に対しては、水洗浄処理による PFAS 低減効果は極めて低いと考えられた。したがって、水洗浄処理は、汚泥肥料中 PFAS の低減方法として、一部の成分には有効である可能性が示唆された。

文 献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項, 1-2 (2011) < <https://www.env.go.jp/recycle/misc/pfos/tptc.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)，7-9 (2020)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 環境省：PFOS, PFOA に関する Q&A 集(2024 年 8 月時点)，1-5 (2024)
< <https://www.env.go.jp/content/000242834.pdf> >
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，2-3 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 9 巻，[12]ペルフルオロオクタン酸及びその塩，2-3 (2011)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-2-12.pdf> >
- 6) 経済産業省：POPs 条約 < https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html >
- 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)，2-3, 6-7 (2023)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFHxS.pdf >
- 8) 上堀美知子，清水武憲，大山浩司：大阪府内の水環境中における有機フッ素化合物の実態調査，全国環境研会誌，**36(1)**，44-50 (2011)

- 9) 環境省：水道における PFOS 及び PFOA に関する調査の結果について(最終とりまとめ), 3-5 (2024) < <https://www.env.go.jp/content/000275570.pdf> >
- 10) 鶴岡祐樹, 大石雅也, 鈴木義彦, 松本直樹, 森一星, 潜在的規制物質の調査・対策スキームの検討部会：PFOS, PFOA 及び PFHxS による土壌・地下水汚染の調査・対策技術の現状, 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, **27**, 1-6 (2022)
- 11) 野添宗裕, 藤井滋穂, 田中周平, 田中宏明, 山下尚之：残留性有機フッ素化合物 PFOS, PFOA の下水処理場における挙動調査, 環境工学研究論文集, **43**, 105-110 (2006)
- 12) 広瀬知直, 尾崎博明, 谷口省吾, 菅野悦治, 中平亨：下水処理過程における PFOS および PFOA の挙動について, 土木学会第 63 回年次学術講演会要旨, 3-4 (2008)
- 13) 大山将, 平尾壽啓：PFAS の吸着と分解に関する技術開発, 廃棄物資源循環学会誌, **35(4)**, 271-280 (2024)
- 14) 藤森崇, 齋藤直也, 村上太一, 山本尚輝, 高岡昌輝, 松神秀徳：フッ素系 POPs およびその塩類の焼却による分解特性の比較評価, 第 33 回廃棄物資源循環学会研究発表会, 449-450 (2022)
- 15) 竹峰秀祐, 高田光康, 山本周作, 渡辺信久, 松村千里, 藤井滋穂, 田中周平, 近藤明：粒状活性炭に吸着されたペルフルオロオクタン酸の加熱時の挙動, 分析化学, **62(2)**, 107-113 (2013)
- 16) 谷口省吾：PFAS 汚染土壌に対する熱処理技術, 環境技術, **51(5)**, 251-255 (2022)
- 17) 清水建設：PFAS 汚染土壌・汚染水の浄化技術
< <https://www.shimz.co.jp/solution/tech391/> >
- 18) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)：肥料等試験法(2024), 768-780
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024.pdf >
- 19) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃：有機フッ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87-107 (2022)
- 20) 西野貴裕, 加藤みか, 下間志正, 北野大：東京都内地下水における有機フッ素化合物の汚染実態と土壌浸透試験における挙動の観察, **25(3)**, 149-160 (2015)
- 21) 環境省水・大気環境局環境管理課：土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について, 3-10 (2023) < <https://www.env.go.jp/content/000272788.pdf> >
- 22) 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, 中田典秀, 石川一真, Jira Kongpran, 齋藤憲光：下水処理における前駆体からの生成を考慮したペルフルオロカルボン酸類の挙動の検討, 土木学会論文集 G(環境), **70(7)**, III_55-III_64 (2014)
- 23) 高田光康, 山本周作, 西岡良太, 竹峰秀祐, 田中周平, 藤井滋穂, 渡辺信久：最終処分場余水処理工程で活性炭に吸着保持された有機フッ素化合物の熱処理による挙動, 廃棄物資源循環学会論文誌, **24(6)**, 105-112 (2013)
- 24) 谷口省吾, 内山善基, 橋口亜由未, 尾崎博明：間接熱脱着法による土壌中ペルフルオロ化合物の除去特性, 環境技術, **48(5)**, 270-277 (2019)
- 25) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター(FAMIC)：肥料等試験法(2024)附属書 A
< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2024_fuzokusho_A.pdf >

Reduction of PFAS in sludge fertilizer by heat treatment and water-washing treatment

MANABE Noriko¹ and ITABASHI Aoi¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

Due to their high persistence and accumulation, per- and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) are of concern for their effects on human health and the environment. In sewage treatment plants, it has been reported that PFAS in sewage is transferred to sludge during wastewater treatment. This study examined the effect of heat test and water-washing test on the reduction of 16 components of PFAS in sludge fertilizers.

As a result, PFAS in sludge fertilizer are reduced by 55 % to 98 % at 300°C in the heat test, and all 13 components which were detected from the samples were reduced to less than *LOD* (lower limit of detection) at 550 °C or higher. In the water-washing test, one sulfonic acid-based component and five carboxylic acid-based components out of 13 components were reduced, up to 86 % reduction. For sulfonic acid components including PFOS and carboxylic acid components with more than 9 carbons, the effect of PFAS reduction by water washing treatment was considered to be extremely low.

Therefore, it is suggested that heat treatment is an effective method to reduce PFAS in sludge fertilizers and that water-washing treatment may be effective for some components as a method to reduce PFAS in sludge fertilizers.

Key words PFAS, PFOS, PFOA, reduction method, sludge fertilizer, LC-MS/MS

(Research Report of Fertilizer, **18** Extra, 1-21, 2025)