

多摩川水系における有機フッ素化合物の実態調査

西野 貴裕 上野 孝司 高橋 明宏* 仲摩 翔太** 北野 大**

(*現・東京都下水道局 **明治大学大学院)

要 旨

多摩川の本川やその支川、さらに下水処理場放流水を対象に PFOS、PFOA をはじめとする有機フッ素化合物の測定を実施し、PFOS の POPs 条約への追加等に伴う排出削減活動の効果が継続していることを確認した。また、PFOS、PFOA や他の類縁物質も含めた 6 物質について、汚染の負荷量を算出し、多摩川水系における収支を試算した。この結果、PFOS、PFOA の濃度は平成 21 年度調査に引き続き、平成 17 年度のデータと比較して低減していることが分かった。また、多摩川の本川について、各地点で PFCs 濃度と流量を乗じて求めた実測負荷量と、永田橋を起点に支川等の負荷量を順次積算した積算負荷量を算出したところ、実測負荷量と積算負荷量がほぼ一致したことから、高い精度で収支を試算できることが分かった。さらに本調査を通じて、類縁物質のうち、骨格炭素数 6 の PFHxS や PFHxA、同 9 の PFNA の多摩川への負荷量が、PFOS、PFOA とほぼ同等であることが分かった。

キーワード：PFOS、PFOA、負荷量、POPs 条約、EPA 管理プログラム

The Environmental Survey on Perfluorinated Compounds in the Tama River Basin

NISHINO Takahiro, UENO Kouji, TAKAHASHI Akihiro*, NAKAMA Shouta** and KITANO Masaru**

(*Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government **Graduate School of Meiji University)

Summary

Perfluorinated compounds (PFCs) in the mainstream of the Tama River and its inflows (tributaries, and effluents from Sewage Treatment Plants) were analyzed, and the loads of PFOS, PFOA and other 4 compounds were evaluated. The concentrations of PFOS and PFOA have been much lower than those of 2005 since 2009. This result indicates that the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) and 2010/2015 PFOA Stewardship Program are effective. The loads of PFHxS, PFHxA and PFNA were almost comparable to those of PFOS and PFOA. At the each point in the mainstream of the Tama River, the cumulative load of PFCs agreed with measured load. It demonstrated that PFCs in the Tama River were brought by the inflows.

Key Words : PFOS, PFOA, load, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, 2010/2015 PFOA Stewardship Program

1 はじめに

筆者らは、これまで多摩川を中心とした都内水環境への有機フッ素化合物 (PFCs) 排出源となる事業所の業態解明^{1) 2)}を行うとともにパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩、及びパーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) の POPs 追加³⁾ や、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) の米国 EPA による管理プログラム策定⁴⁾ に伴う環境実態の変化に関する追跡を進めてきた⁵⁾。その結果、POPs 追加及び管理プログラム策定以前の平成 17 年度データ^{6) 7)} と比較して、平成 21 年度は両物質ともに濃度が大幅に減少したことが分かった⁸⁾。今回は、同水系における汚染収支についても把握するため、多摩川の本川及び主要な支川の河川水に加えて多摩川流域に存在する下水処理場 6 箇所の放流水を調査対象とし、PFOS、PFOA 及び類縁物質計 13 種類の分析を実施し、多摩川水系における有機フッ素化合物の負荷量収支を試算した。

2 調査内容

(1) 調査地点

多摩川の本川及び主な支川の採水は平成 23 年 11 月、12 月の晴天時に午前と午後の 2 回行い、採水と同時に流量測定も実施した。下水処理場放流水の採水は、多摩川の調査時期に合わせ、多摩川流域に位置する下水処理場 6 箇所 (A, B, C, D, E, F) を対象に実施した。多摩川水系における下水処理場の採水地点を図 1 に示す。

(2) 測定対象物質

測定対象物質は PFOS、PFOA 及びそれぞれの類縁物質

(以下それぞれ「PFAS 類」、「PFCA 類」という。)である。標準物質は Wellington 社製の標準原液 (PFAC-MXB : 各成分 $2\mu\text{g/mL}$: メタノール溶液) と同社製 PFHpS メタノール溶液 ($50\mu\text{g/mL}$) を混合希釈し、標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製した。内部標準物質は、同じく Wellington 社製の有機フッ素化合物ラベル化体の混合標準原液 (MPFAC-MXA : 各成分 $2\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液) をメタノール (和光純薬製 : PFOS、PFOA 分析用) で希釈し、内部標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製した。

(3) 分析方法

分析フローを図 2 に示す。試料約 250mL 全量をメスシリンダーで正確に測り取り、内部標準混合メタノール溶液を $10\mu\text{L}$ 添加後、ガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、懸濁態 (ろ紙) と溶存態 (ろ液) とに分離した。懸濁態試料の処理は、メタノールで超音波抽出を行った。超音波抽出後のメタノールを溶存態試料と混合し、ギ酸で pH 4 程度に調整後、Waters 社製の固相カートリッジカラム OASIS-WAX Plus を用いて流速 5mL/分で固相抽出した。試料を全て通水後、試料を保管していたポリプロピレン瓶及び処理に用いたガラス器具類の壁面に吸着した PFCs を溶出させるため、pH 4 のギ酸水溶液 50mL、ギ酸酸性メタノール 30mL で順次洗いこみ、洗浄液を同様の順序で固相抽出した。最後に固相カラムに 1%アンモニア含有メタノール 5mL をバックフラッシュ法により通し、PFCs 類を溶出した。溶出液は窒素吹き付けにより濃縮後、水:メタノール=1 : 1 水溶液で 1mL に定容した。分析は LC/MS/MS (Waters 社製 PremierXE) を使用し、内部標準法で定量した。

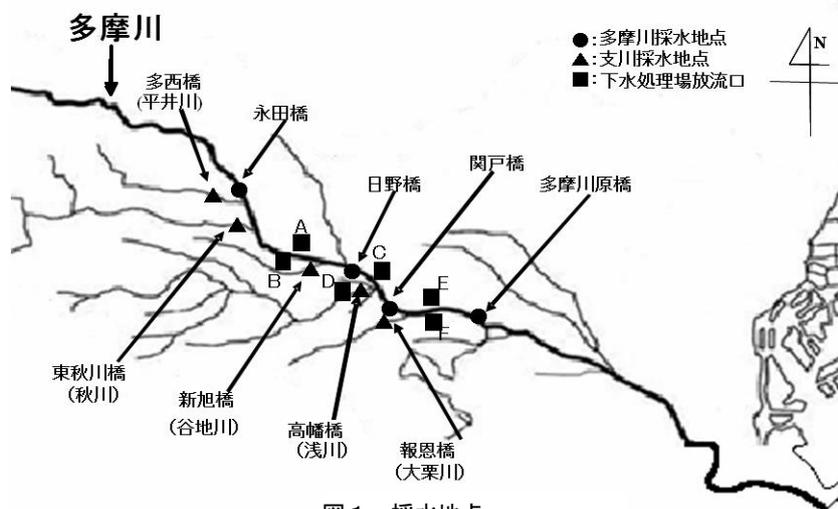


図 1 採水地点

今回測定した分析条件を表1に、測定した各物質の定量イオン、対応する内部標準物質の一覧を表2に示す。

(4) 検出下限値、定量下限値の算出

検出下限値等は環境省化学物質環境実態調査実施の手引き⁹⁾の方法に従い求めた。超純水 250mL に標準混合メタノール溶液を水試料中の濃度として 2ng/L 相当 (固相抽出処理後の濃度が、検量線の最低濃度に相当) になるよう添加後、回収試験を7回繰り返し、それぞれ①式、②式を用いて算出した。結果を表3に示す。

検出下限値= $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$ ①
 定量下限値= $\sigma_{n-1} \times 10$ ②
 n: 測定回数 (ここでは7) t(n-1, 0.05): 危険率 5%
 自由度 n-1 の t 値 (片側) σ_{n-1} : 標本標準偏差

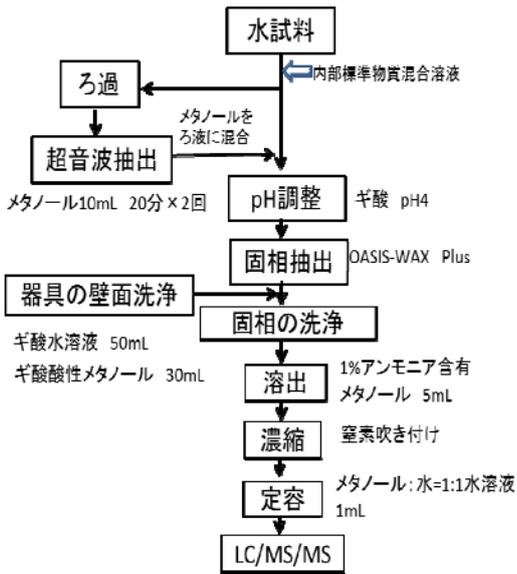


図2 分析フロー

表1 分析条件

HPLC部	
装置	Waters製 Alliance2695
カラム	化学物質評価研究機構製 L-Column2 ODS (φ2.1mm×150mm、粒径3.5μm)
移動相	A: 10mM酢酸アンモニウム溶液 B: アセトニトリル 0→5min A: B=55:45 5→10min A: 55→5 B: 45→95 linear gradient 10→15min A: 5→55 B: 95→45 linear gradient 15→20min A: B=55:45
流量	0.2mL/min
カラム温度	40°C
試料注入量	10μL
MS部	
装置	Waters製 Quattro PremierXE
イオン化法	ESI(ネガティブモード)
測定モード	MRM
イオン源温度	120°C
脱溶媒温度	350°C

表2 分析対象物質一覧

物質名	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrdA
骨格炭素数	6	7	8	9	10	11	12	13
定量イオン	313>269	363>319	413>369	463>419	513>469	563>519	613>569	663>619
確認イオン	—		—	413>169	463>219	513>269	563>319	663>419
内部標準物質	¹³ C ₂ -PFHxA		¹³ C ₄ -PFOA	¹³ C ₅ -PFNA	¹³ C ₂ -PFDA	¹³ C ₂ -PFUdA	¹³ C ₂ -PFDoA	

物質名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
骨格炭素数	4	6	7	8	10
定量イオン	299>80	399>80	449>80	499>80	599>80
確認イオン	299>99	399>99	449>99	499>99	599>99
内部標準物質	¹⁸ O ₂ -PFHxS			¹³ C ₄ -PFOS	

表3 検出下限、定量下限値一覧 (単位: ng/L)

	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrdA
検出下限	0.8	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
定量下限	2.1	1.9	0.8	1.1	1.6	1.2	0.5	0.8	0.6	0.6	0.8	0.6	0.6

3 結果及び考察

(1) 多摩川および下水処理場における濃度実態

多摩川および下水処理場放流水における濃度一覧を表4、5に示す。多摩川の本川において、本調査での最上流地点である永田橋では、全ての物質が不検出(N.D.)あるいは定量下限値未満(tr)であった。一方、支川や下水処理場の影響を受ける日野橋以降からは、PFOS、PFOAをはじめ、骨格炭素数6のパーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)や同9のパーフルオロノナン酸(PFNA)なども検出されるようになった。支川や下水処理場放流水でもこれらの物質はほぼ全ての地点で検出され、多摩川流域では現在も使用されていることが示唆された。これに対し、パーフルオロデカンスルホン酸(PFDS)、パーフルオロドデカン酸(PFDoA)等はほぼ全ての地点でN.D.またはtrであった。これらの傾向は、国内の他の地域でも同様であった^{10)~13)}。

(2) 排出削減活動前後における汚染実態の変化

多摩川の本川4地点および下水処理場放流水について、PFOS、PFOAの平成17年度における濃度と平成23年度の濃度を比較した(図3、4)。平成17年度の日野橋では、PFOSが平均で100ng/Lを超える濃度で検出されたが、平成23年度は10ng/L前後となっており、PFOAも同様に濃度が低減していた。下水処理場でもA処理場でPFOSが、B処理場でPFOAの濃度が大幅に減少し、A~F全ての処理場での放流水中濃度がほぼ同等となってきた。この傾向は、平成21年度から続いており⁸⁾、PFOS、PFOAそれぞれに対し、POPs条約への追加、EPAの排出削減プログラム実施に伴う排出削減活動が有効に継続しているものと考えられる。

PFOSは、前述のPOPs条約追加に伴い、国内でも化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に追加されたが¹⁴⁾、一部の不可欠な用途については、例外的にエッセンシャルユースとして使用が認められている¹⁵⁾。また、PFOAに関しても、EPAの定めた管理プログラムの提示した削減目標が平成22年に平成12年比95%削減、平成27年に全廃という内容である。永田橋より下流の河川や下水処理場放流水からは、いずれの物質も定量下限以上の濃度で検出されており、現在も特定の用途に使用されていることが示唆された。しかし、一部の業界では、PFOA全廃の早期実施¹⁶⁾に取り組んでおり、PFOSについても今後の技術開発等に

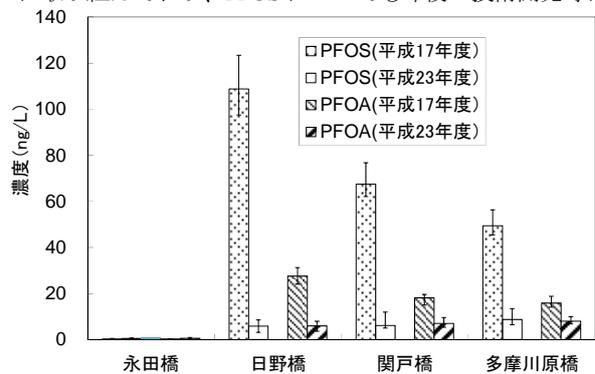


図3 PFOS、PFOAの濃度変化(多摩川)

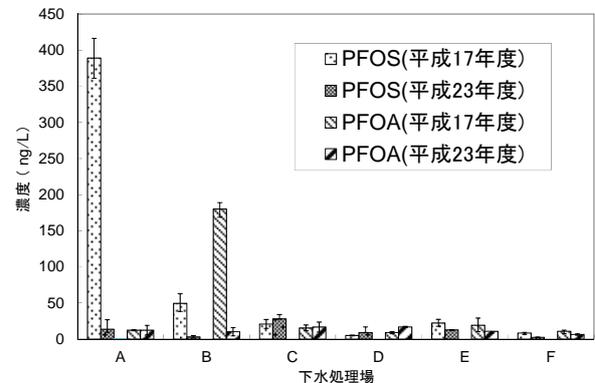


図4 PFOS、PFOAの濃度変化(下水放流水)

表4 PFCs濃度一覧(河川水:平均値)

採水地点名	濃度 (ng/L)												
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
永田橋(多摩川)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	tr(0.5)	tr(0.3)	tr(0.2)	N.D.	N.D.	N.D.
日野橋(多摩川)	3.6	3.1	N.D.	5.9	N.D.	4.2	1.5	5.8	9.1	1.1	0.8	N.D.	N.D.
関戸橋(多摩川)	3.2	3.4	N.D.	6.1	N.D.	3.9	1.9	6.4	7.3	0.9	tr(0.6)	N.D.	N.D.
多摩川原橋(多摩川)	tr(1.5)	5.8	N.D.	8.7	N.D.	4.8	2.3	7.2	7.6	1.1	tr(0.7)	N.D.	N.D.
多西橋(平井川)	N.D.	N.D.	N.D.	1.1	N.D.	tr(0.6)	tr(0.5)	1.8	0.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東秋川橋(秋川)	N.D.	N.D.	N.D.	tr(0.5)	N.D.	N.D.	N.D.	tr(0.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
新旭橋(谷地川)	tr(1.8)	5.0	N.D.	9.8	N.D.	5.2	4.1	7.8	27	tr(0.6)	1.4	tr(0.3)	N.D.
高橋橋(浅川)	tr(1.5)	3.7	N.D.	10	N.D.	4.9	3.1	9.2	8.2	1.1	tr(0.6)	N.D.	N.D.
報恩橋(大栗川)	tr(1.4)	3.3	1.5	12	tr(1.3)	4.6	3.3	7.9	7.0	1.8	1.3	tr(0.3)	N.D.

表5 PFCs濃度一覧(下水処理場放流水:平均値)

処理場	濃度 (ng/L)												
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
A	11	5.4	N.D.	14	N.D.	8.5	2.9	12	19	2.5	0.8	N.D.	N.D.
B	tr(1.4)	tr(1.1)	N.D.	3.1	N.D.	5.9	1.9	10	11	1.5	tr(0.5)	N.D.	N.D.
C	3.1	23	tr(0.4)	28	N.D.	11	4.2	17	25	4.2	2.0	tr(0.3)	N.D.
D	N.D.	tr(0.8)	tr(0.3)	9.2	N.D.	8.3	3.5	17	21	3.9	1.6	tr(0.3)	N.D.
E	tr(1.6)	18	N.D.	13	N.D.	11	1.3	8.1	13	1.3	1.8	tr(0.4)	tr(0.5)
F	tr(1.1)	N.D.	N.D.	2.4	N.D.	3.8	tr(1.0)	6.4	9.8	1.4	tr(0.6)	N.D.	N.D.

注) N.D.は検出下限未満、tr(数値)は、検出下限以上定量下限未満を示す。

より他のより安全な物質への代替が進む可能性があるため、今後も河川や下水処理場放流水中の濃度の推移を引き続き調査する必要があると考える。

(3) 多摩川水系における PFCs 収支の試算

図 5 には、PFOS、PFOA をはじめ、多摩川の本川等 6 地点以上から定量下限値以上の濃度で検出された 6 物質について、多摩川の本川、および本調査での最上流地点（永田橋）から最下流地点（多摩川原橋）までに存在する支川

及び下水処理場放流水の負荷量を算出した結果を示した。多摩川の本川について、各地点で PFCs 濃度と流量を乗じて求めた実測負荷量と、永田橋を起点に支川等の負荷量を順次積算した積算負荷量を算出したところ、実測負荷量と積算負荷量がほぼ一致した。ここから、負荷量を算出した 6 物質は、実証はしていないものの、揮発、分解、河床等への吸着を起こすことなく、河川を流下することが示唆された。

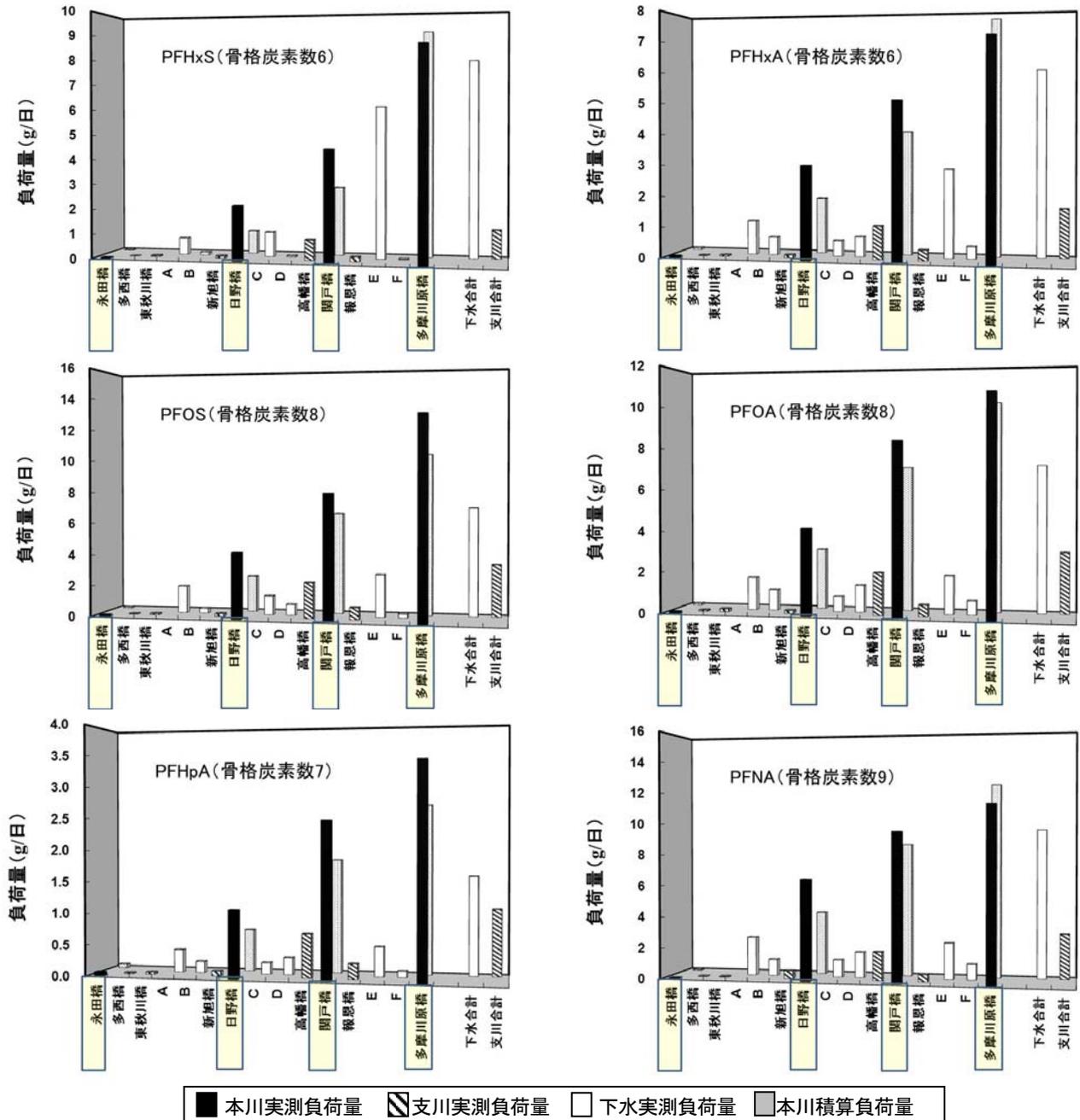


図 5 多摩川水系における PFOS、PFOA の負荷量収支 (内の地点は多摩川本川の地点を示す)

物質別の多摩川への負荷量に着目するとパーフルオロヘキサン酸 (PFHxA) や PFHxS、PFNA は、PFOS とほぼ同等の負荷量で多摩川を流下していた。特に PFNA の場合、前述の EPA 管理プログラムには、PFOA だけでなく PFOA よりも炭素数の大きい物質も対象として含まれているため、PFOS、PFOA と同様に今後の業界の動向を注視しながら、汚染実態の変化を引き続き追跡する予定である。

4 まとめ

(1) 多摩川の本川、支川、下水処理場放流水について有機フッ素化合物の分析を実施したところ、PFOS や PFOA、骨格炭素数 9 の PFNA 等 6 物質が定量下限値以上で検出された。一方で、骨格炭素数の 12 以上の類縁物質 (PFDoA、パーフルオロトリデカン酸 (PFTrdA)) は全ての地点で N.D. または tr であった。

(2) 平成 17 年度調査のデータと比較すると、PFOS、PFOA とともに、多摩川や下水処理場放流水中の濃度が低減していた。このことから、PFOS の POPs への追加や PFOA の EPA の管理プログラムに伴う排出削減活動が現在も継続していることが考えられた。一方で、両物質ともに現在も定量下限値以上の濃度で検出される状況であるため、今後の規制等に係る動向を踏まえながら調査を継続する必要があると考える。

(3) 主な PFCs の負荷量を算出し、多摩川での収支を試算した。多摩川での各調査地点における実測負荷量と永田橋を起点とした積算負荷量がほぼ一致し、揮発等を起こすことなく、河川を流下することが示唆された。

【謝辞】

本調査の一部は環境省環境研究総合推進費 (B-1002) 「有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発」の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) 西野貴裕ほか：都内水環境における PFOS の汚染源解明調査, 東京都環境科学研究所年報, pp.18-23 (2008)
- 2) 西野貴裕ほか：都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査, 東京都環境科学研究所年報, pp.3-9 (2009)
- 3) POPs 条約事務局ホームページ
<http://chm.pops.int/>

- 4) EPA ホームページ
<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 5) 西野貴裕ほか：多摩川における PFOS 等の濃度変化の追跡調査, 東京都環境科学研究所年報, pp.3-8 (2010)
- 6) Takazawa Y., Nishino T., Sasaki Y., Shibata Y., :A Mass Balance of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in the Tama River, Tokyo, Organohalogen Compounds, 69, 2873-2876 (2007)
- 7) 国立環境研究所：有機フッ素化合物等 POPs 様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究 (特別研究) (2006)
- 8) 西野貴裕ほか：多摩川における PFOS 等の濃度変化の追跡調査, 東京都環境科学研究所年報, pp.3-8 (2010)
- 9) 環境省：化学物質環境実態調査実施の手引き (2009)
- 10) 小原浩史, 東郷孝俊, 宗かよこ, 中牟田啓子：福岡市内河川水及び博多湾の有機フッ素化合物に関する汚染実態調査, 福岡市保健環境研究所報, pp.41-45 (2009)
- 11) 宗かよこ, 小原浩史, 平野真悟, 中牟田啓子：福岡市内水環境中における有機フッ素化合物の環境実態および排出実態調査, 福岡市保健環境研究所報, pp.41-46 (2010)
- 12) 中島純夫, 南部佳弘, 水嶋好清, 三觜 雄：札幌市内の有機フッ素系化合物 (PFCs) 調査結果について, 札幌市衛研年報, pp.77-89 (2010)
- 13) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 鈴木元治, 鶴川正寛, 中野武：兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について, 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紀要, pp.12-19 (2009)
- 14) 化学物質審査規制法ホームページ：
<http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/index.html>
- 15) 経済産業省ホームページ：
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_kijun.html
- 16) ダイキン工業株式会社ホームページ：
<http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html>