

都内水環境における PFOS の汚染源解明調査

西野 貴裕 舟久保千景** 高澤 嘉一* 柴田 康行* 佐々木裕子
(*国立環境研究所 **非常勤研究員)

要 旨

多摩川中流域における河川水中の PFOS 濃度が他の都内河川と比較して高いことから、都内下水処理場流入幹線及び支線の追跡調査を通じて、汚染源の解明を行った。この結果、PFOS は特定の幹線及び支線から高濃度で検出され、特定の排出源が存在することが示唆された。さらに事業場排水の調査を通じて汚染源となる業種の追跡をしたところ、電子部品・デバイス製造業のうち一ヶ所の排水から高濃度で検出され、また飛行場排水からも比較的高い濃度で検出された。また、東京湾多摩川河口沖の底質コアサンプルの分析結果から、PFOS、PFOA とともに年代の経過とともに濃度が上昇し、使用実態をかなり反映した濃度推移と推定された。

キーワード：PFOS、PFOA、汚染源、下水処理場

The survey of the emission sources of PFOS in the water environment in Tokyo

NISHINO Takahiro, FUNAKUBO Chikage**, TAKAZAWA Yoshikatsu*, SHIBATA Yasuyuki* and SASAKI Yuko

(* National Institute for Environmental Studies ** Associate researcher)

Summary

The emission sources of perfluorooctane sulfonate(PFOS) were searched through the investigation of sewers to the sewage treatment plant(STP), because the concentration of PFOS in the the Tama River was high, compared with other rivers in Tokyo. As the result, PFOS was detected at high concentration from a specific sewer and its branch pipes, and it was suggested that there was specific emission source. Furthermore, it was detected at the highest concentration from one of the drainage of the electronic parts manufacturing facilities, through investigation of the drainage from factories, and it was detected comparatively in high concentration from the drainage of airport. In addition, concentration of PFOS and perfluorooctanoic acid (PFOA) increased together with the progress of the generation, and it was estimated the concentration of PFOS and PFOA considerably reflected the actual use situation by the analysis of the sediment core sample.

Key Words : PFOS, PFOA, emission source, sewage treatment plant(STP)

1 はじめに

有機フッ素化合物のひとつであるパーフルオロオクタンスルホン酸（以下「PFOS」という。）は、安定な炭素-フッ素結合の骨格に官能基としてスルホン基を持った構造となっているため、親水性、親油性双方の性質を有しており、耐熱性、耐薬品性など化学的にも非常に安定している。このため、撥水剤、撥油剤、コーティング剤、泡消火剤など様々な用途を目的として 50 年以上前から生産され始め、1970 年代から広く使用されるようになった¹⁾。しかし、その安定性ゆえに環境中でも分解しにくいいため、世界中に汚染が拡大しており、極地に生息する動物の体内からも検出されている¹⁾²⁾。このため、2000 年に 3M 社で PFOS 及びパーフルオロオクタン酸（以下「PFOA」という。）の製造中止を決定し、さらに PFOS 及びその類縁物質は、2009 年にも残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）の対象物質に追加することが検討されている³⁾。その場合、国内でも化学物質審査規制法の第 1 種特定化学物質に指定され製造・輸入・使用が禁止もしくは制限される可能性がある。また、毒性に関しても徐々に解明が進み、妊娠中暴露によるラットやマウスの新生児への影響などが報告されている⁴⁾。

当所では、平成 16 年度から都内水環境における PFOS、PFOA について分析法の検討及び濃度実態調査を行っている。過去の都内河川水（江戸川、荒川、隅田川、多摩川等）の調査結果から、PFOS は多摩川の中流域以降において最も濃度レベルが高く、その原因として PFOS、PFOA を含んだ事業場排水が都内下水処理場を経由して、放流されているためであることが明らかになった⁵⁾。そこで、東京湾多摩川河口沖の底質コアサンプルを用いて、PFOS、PFOA 汚染の経年変化を調査した。さらに、東京都下水道局及び関係市町村の協力を得て、都内下水処理場の流入幹線とその接続支線及び主要事業場等の水試料を採取し、PFOS、PFOA 及び PFOS の類縁化合物のひとつで、カーペットの表面処理や泡消火剤として使用されている⁶⁾ パーフルオロヘキサンスルホン酸（以下「PFHxS」という。）の分析を通じて、これらの排出源となる業態解明に向けた調査を実施した。

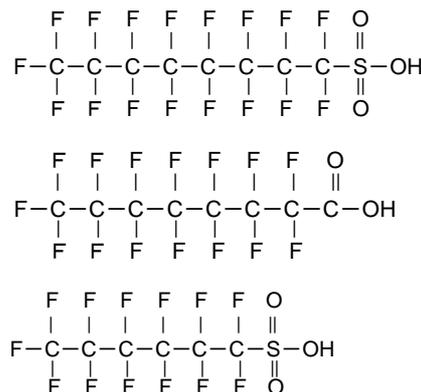


図 1 有機フッ素化合物の構造式
(上から PFOS、PFOA、PFHxS)

2 調査方法

(1) 試薬等

PFOS、PFOA、PFHxS は、いずれも Wellington 社製の標準原液（純度>99%、50 μg/mL メタノール溶液）を、サロゲート物質は、¹³C₄-PFOS 及び ¹³C₄-PFOA の標準原液（Wellington 社製、純度>99%、50 μg/mL メタノール溶液）を使用し、分析の際には、PFOS、PFOA、PFHxS の標準原液を混合希釈した標準混合メタノール溶液（1 μg/mL）及び ¹³C₄-PFOS、¹³C₄-PFOA のサロゲート混合メタノール溶液（200ng/mL）を調製した。また、前処理用の固相カラムには、Waters 社製の弱アニオン交換-逆相ミックスモード固相カラム OASIS-WAX を使用した。添加回収試験を行なう際には、超純水製造装置（オルガノ製 PURIC-MX）により精製した水を使用した。

(2) 東京湾底質コアサンプルの採取

試料には、平成 12 年 7 月に東京湾多摩川河口沖にて直径 10cm のアクリルパイプを 1m の深さまで打ち込んで採取し、5cm 幅に分割したものをを使用した。年代測定は、鉛-210 法⁷⁾によって行った。

(3) 水試料の採取

(ア) 下水処理場流入幹線、支線調査

採水は、PFOS 濃度の高かった下水処理場に流入する流入幹線及びその支線の幹線接続点手前の計 31 地点、さらに同下水処理場の流入水、放流水について平成 17 年 11 月 30 日～12 月 2 日と平成 19 年 8 月 8 日～9 日の 2 回行った。図 2 に採水地点の模式図を示す。

(イ) 主要事業場排水調査

(ア) の調査結果から高濃度排出源が存在すると予想される支線に流入する主要事業場排水の採取を平成 19 年 10 月 3 日、4 日に行った。採水は、操業状況を考慮し、午後に行った。

(ウ) 飛行場排水調査

飛行場等に設置されている泡消火剤や油圧オイルに有機フッ素系界面活性剤が含まれているという報告がある⁴⁾ ため、下水処理場管内にある飛行場の排水についても調査をすることとした。採水は平成 19 年 11 月 9 日に排水 A と排水 B の 2 箇所それぞれ午前、午後にかけて各 3 回ずつ行い、時間別変動を追跡した。なお、排水 A、B はそれぞれ支線 B-5、C-11 を経由して、幹線へと流入する。

(4) 分析方法

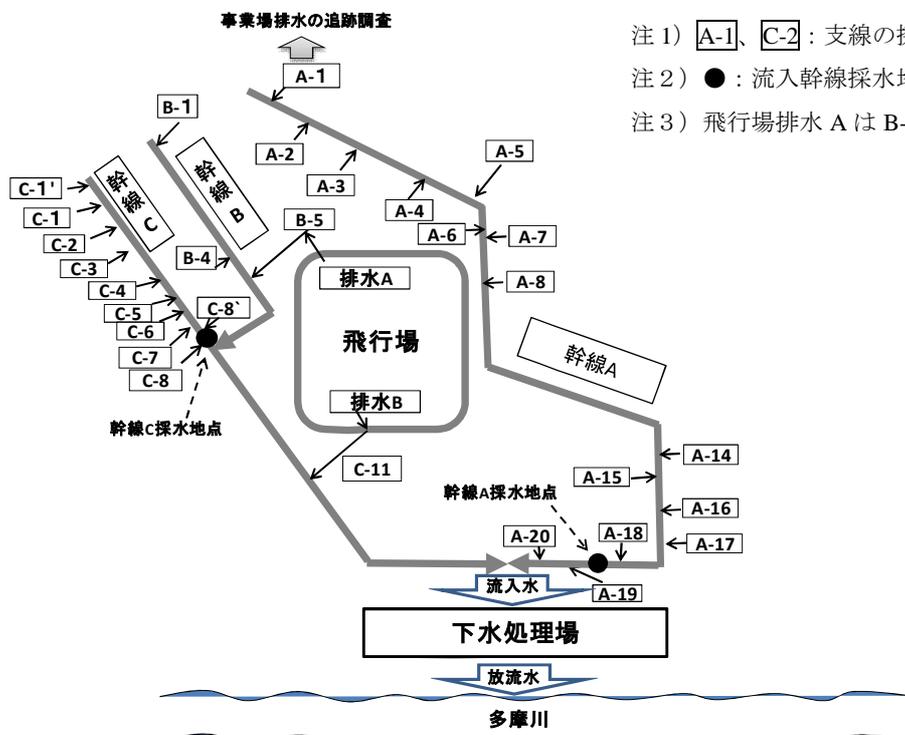
(ア) 底質コアサンプルからの抽出方法

予め乾燥させた試料約 3 g を測り取り、サロゲート混合メタノール溶液を 100 μ L 添加し、高速溶媒抽出装置 (ダイオネクス社製 ASE-200) を

用いて、20%メタノール水溶液で 3 回抽出を行った。濃縮後、精製水で希釈し、PresepC-Agri (和光純薬製) を用いて固相抽出の後、メタノール、アセトンを用いて溶出、濃縮後、水:メタノール=1 : 1 水溶液で 2mL に定容した。分析は、国立環境研究所の LC/MS (Agilent 製) 及び LC/MS/MS(Applied Biosystems 社製 4000 Q TRAP) を用いて行った。

(イ) 水試料からの抽出方法

水試料を 50~500mL 測り取り、ガラス繊維 (孔径 1.0 μ m) で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態とに分離した。懸濁態試料は風乾後、サロゲート混合メタノール溶液を 100 μ L 添加し、高速溶媒抽出装置を用いて、メタノールで 2 回抽出を行った。溶存態試料については、懸濁態と同様にサロゲート添加後、ギ酸で pH を 3 程度に調製し、固相カートリッジカラム (流速 10mL/分) で抽出後、アンモニア水:メタノール (5 : 95) 混合液 5mL を通して溶出した。これらをロータリーエバポレーターで別々に濃縮した後、水:メタノール=1 : 1 水溶液で 2mL に定容した。



注 1) **A-1**、**C-2**: 支線の採水地点

注 2) ●: 流入幹線採水地点

注 3) 飛行場排水 A は B-5 に、排水 B は C-11 に流入

図 2 下水処理場流入幹線等調査地点

分析はLC/MS/MS(Waters社製 PremierXE)にて行った(ただし、平成17年度に採取した下水試料は前述の国立環境研究所のLC/MS、LC/MS/MSで分析した)。分析値は、溶存態と懸濁態を合算し、総濃度として算出した。分析条件を表1に示す。なお、分析は底質、水試料ともに内部標準法で行い、PFOS、PFHxSは¹³C₄-PFOSで、PFOAは、¹³C₄-PFOAで補正した。

表1 分析条件 (Waters製 PremierXE の場合)

HPLC部	
装置	Waters製 Alliance2695
カラム	Agilent製 ZORBAX Eclipse XDB-C18 (φ2.1mm×150mm、粒径3.5μm)
溶離液	10mM酢酸アンモニウム水溶液:アセトニトリル(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
測定イオン	PFOS:499>80、499>99(確認用)
	¹³ C ₄ -PFOS:503>80、503>99(確認用)
	PFOA:413>369
	¹³ C ₄ -PFOA:417>372
	PFHxS:399>80、399>99(確認用)

3 結果および考察

(1) 検出下限値の算出

検出下限値は以下の方法で求めた。超純水に標準混合メタノール溶液を水試料濃度として20ng/L相当になるよう添加し、回収試験を7回繰り返した後、それぞれ(1)式を用いて算出した。

$$\text{検出下限} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad (1)$$

n:測定回数(ここでは7に相当)

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

その結果、水試料100mLの場合、検出下限値は、PFOS、PFHxSが4.3ng/L、PFOAが5.9ng/Lであった。

(2) 底質コアサンプル調査結果

多摩川河口沖底質コアサンプルの分析結果を図2に示す。PFOS、PFOAの汚染経年変化を見ると、1970年ごろから急激に増加し始め、PFOSは1990年~1995年で最大2.0μg/kg、PFOAが1995年~2000年に1.2μg/kgと最大値を示して

いる。これは、PFOSをはじめとする有機フッ素化合物は50年前から使用されるようになり、1970年代から使用量が増加¹⁾したという社会背景と合致していた。

当所では、これまでPAH類をはじめ多くの難分解性化学物質に関して底質コアサンプルを用いて検討を行い、ベンゾ(a)ピレンのような疎水性の物質(LogPow:6.57)⁸⁾は、コアサンプルの結果が排出実態を反映することを報告してきた⁹⁾。今回の調査物質、特にPFOSはLogPow:2.49(計算値)¹⁰⁾と比較的水溶性が高いため、底質内における移動が懸念された。しかし、生産量、輸入量が不詳のため¹¹⁾、十分な検証はできていないものの、底質内での移動は大きくなく、使用実態をかなり反映した濃度推移であると推定された。

コアサンプルの最上層における底質濃度は、PFOS:1.6μg/kg、PFOA:1.2μg/kgとPFOSの方が、若干濃度が高めであった。また、2003年の他の水域の底質調査結果(東京湾を除く全国調査結果 PFOS:N.D.~0.65μg/kg、PFOA:N.D.~0.55μg/kg)と比較すると両物質ともに高濃度で検出された¹⁰⁾。さらに全国調査の東京湾内の結果では、隅田川河口のPFOS:1.0~1.5μg/kg、PFOA:tr~0.11μg/kg、川崎港のPFOS:0.12~0.33μg/kg、PFOA:0.10~0.47μg/kgと報告されていた¹⁰⁾。なお、PFOSとPFOAの濃度比は東京湾内でもばらつきが報告されており^{10) 12)}、汚染源の違いがあることが推測された。

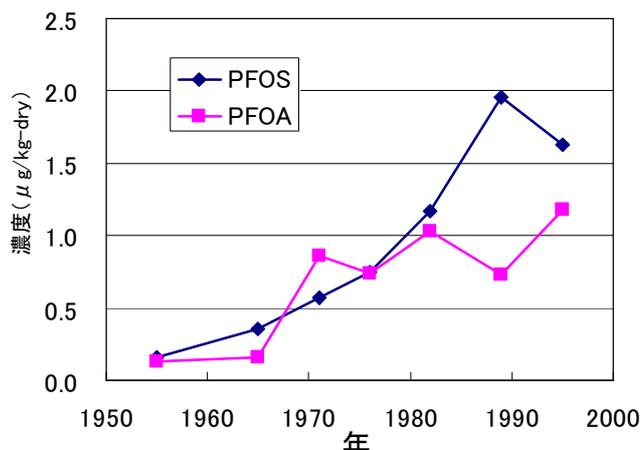


図2 多摩川河口沖底質のPFOS、PFOA濃度の経年変化

(3) 下水処理場流入幹線、接続支線調査

結果を表2に示す。幹線A本線からPFOSが

約 700ng/L の濃度レベルで検出され、接続支線に関しては、A-1、A-5 で高い濃度で検出された。特に A-5 は最大で 7,000ng/L を超える濃度であった。一方、幹線 B、C 系統においては、ND あるいは低濃度で、高濃度の汚染源は存在しないと推測された。PFOA は多くの支線から検出されたものの、範囲は 17~92ng/L 程度で、本調査を行った処理場の処理区域内には大きな汚染源は存在しないと思われる。また、PFHxS は処理場の放流水から最も高い濃度で検出された。採取した流入水と放流水は、コンポジット試料ではなく、対応する時間帯が異なるため、これらの数値を直接比較はできない。近年の研究では、下水処理場での活性汚泥処理の過程でフッ素化テロマーやスルホンアミドエタノール (FOSE) 等の前駆物質が PFOS を含めた有機フッ素化合物に生分解するという報告¹³⁾¹⁴⁾がある。このため、PFHxS が高濃度で流入する可能性もあるが、前駆物質を含めた処理場内での動態についても、引き続き調査を進める必要がある。

(4) 主要事業場排水調査

結果を表 3 に示す。PFOS が電子部品・デバイス製造業 D の排水から高濃度 (58,000ng/L) で検出されたほか、輸送用機械器具製造業からも 240ng/L 程度で検出された。これらの排水が処理場に対する負荷源となる可能性がある。PFOA は廃棄物処理業等の事業場から 20ng/L 前後で検出されたが、大きな負荷となる濃度ではなかった。PFHxS に関しては、電子部品・デバイス製造業 E の事業場から、50ng/L 検出された。また、接続支線 (B-5、C-11) の調査で不検出あるいは低濃度であった飛行場排水について、1日3回 A、B の 2 系統の排水を採水したところ、PFOS が 67~410ng/L、PFHxS が 8~61ng/L 検出された。そのため、不定期ではあるもののこれらの物質の排出源の一つであることが分かった。

4 まとめ

- (1) 底質コアサンプル分析の結果、PFOS、PFOA とともに年代の経過とともに濃度が上昇し、使用実態をかなり反映した濃度推移であると推定された。
- (2) 下水処理場流入幹線及び支線の調査の結果、PFOS については、特定の幹線及び支線から高濃度で検出されたことから、特定の排出源が存在す

ることが示唆された。

- (3) 主要事業場排水調査の結果、電子部品・デバイス製造業のうち一ヶ所の排水から高濃度で検出され、また飛行場排水からも比較的高い濃度で検出された。

- (4) PFOA、PFHxS に関しては、PFOS と比べて高濃度で検出されることはなかったが、PFHxS は下水処理場放流水で最も高濃度であったため、前駆物質を含めた動態について、さらなる調査が必要である。

表 2 下水処理場流入幹線、支線調査結果 単位 : ng/L

系統	支線名	PFOS	PFOA	PFHxS	
幹線 A	A-1	610~1,400	28	ND	
	A-2	ND	23	6	
	A-3	ND	18	7	
	A-4	67	—	—	
	A-5	3,100~7,400	26~27	ND~17	
	A-6	250	—	—	
	A-7	88	—	—	
	A-8	33~42	92	—	
	A-14	59	—	—	
	A-15	25	ND	—	
	A-16	18	—	—	
	A-17	27	—	—	
	A-18	76~440	28	—	
	A-19	25	—	—	
	A-20	12	—	—	
	幹線A本線		670~720	22~29	17~28
	幹線 B	B-1	ND	ND	—
		B-4	ND	ND	—
	幹線 C	B-5	ND	ND	—
		C-1	ND~11	ND	—
C-7		ND~14	ND	—	
C-8		4~5	14~19	ND	
C-8'		ND	17	ND	
幹線C本線	C-11	ND~22	ND~20	ND	
		7~9	29~31	ND	
下水処理場	流入水	980	33	25	
	放流水	650~1,300	17~21	200~250	

ND は検出下限未満、— は分析未実施

表 3 事業場排水調査結果 単位 : ng/L

業種	流入先支線	PFOS	PFOA	PFHxS
研究機関A	A-1	ND	ND	ND
研究機関B	A-1	ND	ND	ND
電気機械器具製造業A	A-1	7	6	ND
情報通信機械器具製造業	A-1	6	ND	ND
輸送用機械器具製造業	A-1	240	6	ND
電気機械器具製造業B	A-1	14	10	ND
金属製品製造業	A-1	23	6	ND
学校給食センターA	A-1	ND	ND	ND
学校給食センターB	A-1	ND	6	ND
電子部品・デバイス製造業A	A-1	ND	6	ND
電子部品・デバイス製造業B	A-1	ND	7	ND
電子部品・デバイス製造業C	A-1	36	16	ND
電子部品・デバイス製造業D	A-1	58,000	22	18
医療業A	A-1	ND	6	ND
医療業B	A-1	ND	7	ND
医療業C	A-1	ND	6	ND
廃棄物処理業	A-1	ND	27	ND
電子部品・デバイス製造業E	B-1	60	7	50
電気機械器具製造業C	B-1	ND	ND	ND
化学工業	B-1	ND	ND	ND
飛行場排水A	B-5	23~83	7	ND
飛行場排水B	C-11	67~410	9~10	8~61

ND は検出下限未満

Plants, Environ. Sci. Technol., 40, pp.1408-1414
(2006)

【謝辞】

調査を行うにあたりご助言、ご協力いただいた、
東京都下水道局及び関係市町村の方々に深謝いた
します。

【参考文献】

- 1) J. P. Giesy and K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, Environ. Sci. Technol., 35, pp.1339-1342(2001)
- 2) K. Kannan et al: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, Environ. Sci. Technol., 35, pp.1593-1598(2001)
- 3) POPs 条約事務局 HP : <http://chm.pops.int/>
- 4) Christopher Law et al.: The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives, Toxicology and Applied Pharmacology, 198, pp.231-241(2004)
- 5) 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)
- 6) G. W. Olsen et al.: Historical Comparison of Perfluorooctanesulfonate, Perfluorooctanoate, and Other Fluorochemicals in Human Blood., Environmental Health Perspectives., 113(5), pp.539-545(2005)
- 7) 竹田 宜人ら：東京湾堆積物中のダイオキシン類及びポリ塩化ビフェニルの分布について, 環境化学, 13, pp.397-407(2003)
- 8) 東京都立衛生研究所：内分泌かく乱化学物質（67物質）データ集
- 9) 西野貴裕ら：第14回環境化学討論会講演要旨集
- 10) 環境省：平成16年度版 化学物質と環境
- 11) 環境省：平成15年度版 化学物質と環境
- 12) 小高 良介, 益永 茂樹：東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動, 水環境学会誌, 29, pp.221-228 (2006)
- 13) B. Boulanger et al.: Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product, Environ. Sci. Technol., 39, pp.5524-5530 (2005)
- 14) E. Sinclair et al.: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment