

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

西野 貴裕 藤波 浩美**、小俣 貴寛***、高島 佑一***、
高橋 明宏、高澤 嘉一*、佐々木裕子*、柴田 康行*、北野大***
(*国立環境研究所 **非常勤研究員 ***明治大学大学院)

要 旨

筆者らはこれまで、パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をはじめとする有機フッ素化合物の汚染源解明調査を実施してきた。その結果、電子部品製造業の一部や飛行場の排水から、PFOS が高い濃度レベルで検出され、特定の汚染源が存在することが分かった。今回は、同じく PFOS が高濃度で検出された別の支線に排水を放流している主要事業所を調査することで、汚染源追跡の追加調査を進めた。この結果、非鉄金属製造業の事業所排水等から PFOS を含めた数種類の有機フッ素化合物が検出された。また、前述とは別の処理場の放流水から、過去にパーフルオロオクタン酸 (PFOA) が 100ng/L を超える濃度で検出された事例があったため、同処理場の流入幹線接続点における水試料の採取、分析を行ったところ、流入水等中の PFOA 濃度は減少していたが、一部の支線から PFOA より骨格炭素数の多いパーフルオロノナン酸 (PFNA) が検出された。

キーワード：有機フッ素化合物、汚染源、下水処理場、事業所排水

The survey of the emission sources of Perfluorinated compounds in the water environment in Tokyo

NISHINO Takahiro, FUJINAMI Hiromi**, OMATA Takahiro***, TAKASHIMA Yuichi***
TAKAZAWA Yoshikatsu*, SASAKI Yuko*, SHIBATA Yasuyuki* and Kitano Masaru***

(* National Institute for Environmental Studies ** associate researcher ***After graduateschool of Meiji University)

Summary

The concentration of PFOS in the Tama River was high, compared with other rivers in Tokyo. Therefore the emission sources of perfluorinated compounds (PFCs) have been searched through the investigation of sewers to the sewage treatment plant (STP). As a result, several kinds PFCs including PFOS were detected from one of the drainage of a nonferrous metal manufacturing industry and so on. In addition, we analyzed the water sample of specific trunk and its branch sewers to another STP, because the concentration of perfluorooctanoic acid (PFOA) in effluent water from the STP was more than 100ng/L. In this study, the concentration of PFOA decreased in influent, effluent water and so on, but perfluorononanoic acid (PFNA) whose chain length longer than PFOA was detected from one of the branch sewers.

Key Words : perfluorinated compounds, emission source, sewage treatment plant(STP), drainage

1 はじめに

平成 21 年 5 月に パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) は、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) の対象物質に追加されることが決定した¹⁾。そのため、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・使用が制限されることが検討されている。

筆者らは、前報²⁾で放流水中の PFOS 濃度の高かった A 下水処理場 (以下「A 処理場」という。)への流入幹線やその支線及び主要事業所排水等を採用、分析し、PFOS をはじめとする有機フッ素化合物の排出源の解明に向けた調査を実施した。この結果、電子部品製造業の一部や飛行場の排水から、PFOS が高い濃度レベルで検出され、特定の汚染源が存在することが分かった。今回は、過去に高濃度で検出された支線の追加調査を行うとともに、PFOS が高濃度で検出された別の支線に排水を放流している主要事業所を調査した。

また、過去に放流水からパーフルオロオクタン酸 (PFOA) が 100ng/L を超える濃度で検出された^{3) 4)} B 下水処理場 (以下「B 処理場」という。)について、同処理場の流入幹線接続支線における水試料の採取、分析を行い、高濃度で検出される支線の追跡を行ったので報告する。

2 調査内容

(1) 測定対象物質

測定対象物質として PFOS、PFOA にそれぞれの類縁物質 (以下それぞれ「PFAS 類」、「PFCA 類」という。)を追加した。主な物質の構造式を図 1 に示す。使用した標準物質は Wellington 社製の混合標準原液 2 種類 (PFC-MXA 及び PFS-MXA : 各成分 2 μg/mL : メタノール溶液) 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 μg/mL メタノール溶液) をメタノールで希釈し、内部標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製した。

(2) A 処理場流入事業所排水調査

事業所排水の調査を実施した A 処理場の流入支線の

うち、19 年度に PFOS が高濃度で検出された A-1、A-5 について再度調査を行うとともに、A-4、A-5、A-8 に排水を放流している主要流入事業所について関係市町の協力が得て、排水調査を実施した。採水は平成 20 年 7 月～平成 21 年 2 月の期間で実施した。

(3) B 処理場流入幹線接続支線調査

平成 17 年度多摩川水系の有機フッ素化合物動態調査⁴⁾の結果、B 処理場の放流水から 100ng/L を超える濃度で PFOA が検出された。このため、同処理場の流入水、放流水及び流入幹線接続支線 (幹線に合流する直前の地点) で採水、分析を実施した。採水は平成 20 年 7 月～21 年 3 月の期間で実施した。採水地点の模式図を、前述の A 処理場と合わせ図 2 に示す。

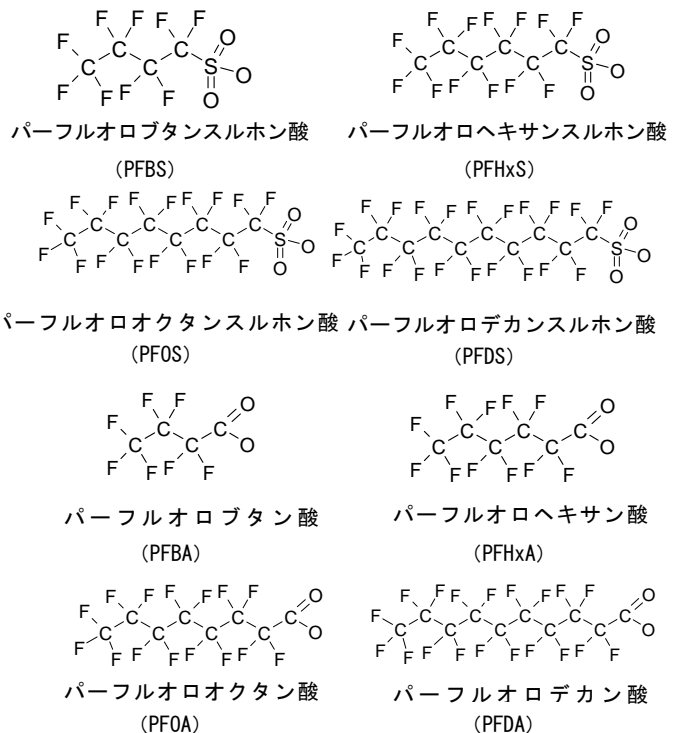


図 1 主要な有機フッ素化合物の構造

注 1) 最も環境実態に関する報告数が多く、将来、規制対象となるのが、炭素数 8 の化合物の PFOS である。

注 2) 一般に骨格炭素数が少なくなるほど生体への毒性や蓄積性は減少すると言われており、国内外の各業界でも PFOS や PFOA の代替物質として炭素数の少ない PFBS や PFHxA 等を製造・使用し始めているという報告⁵⁾もある。逆に炭素数が多くなると毒性、蓄積性が高くなると言われている^{6) 7)}。

PFAS 類

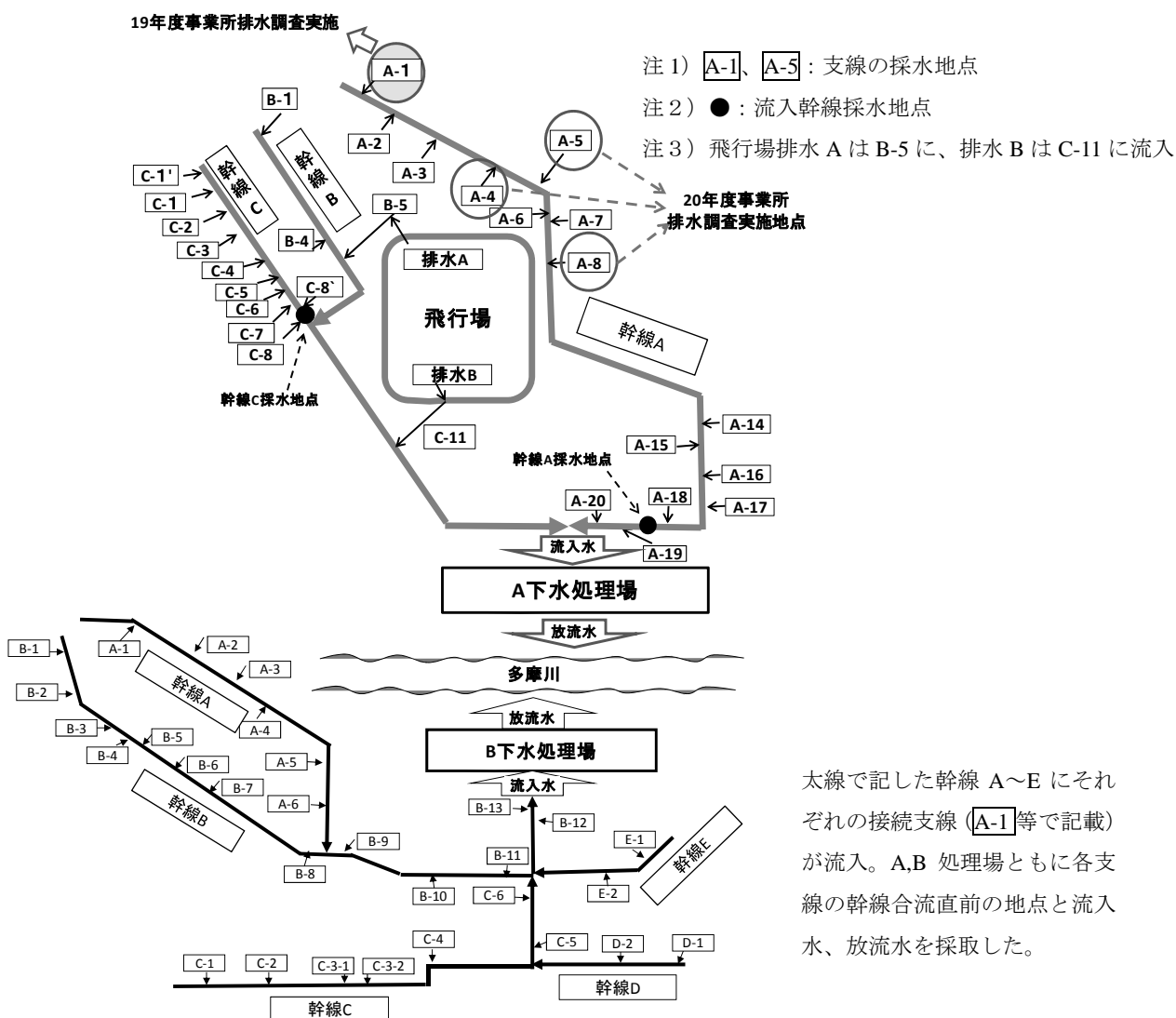
表1 測定物質一覧

物質名	PFBS(4)	PFHxS (6)	PFHpS (7)	PFOS (8)	PFDS (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		

PFCA 類

物質名	PFHxA(6)	PFHpA(7)	PFOA(8)	PFNA(9)	PFDA(10)	PFUdA(11)	PFDoA(12)
定量イオン	313>269	363>269	413>369	463>419	513>469	563>519	613>569
確認イオン	313>169	—	413>169	463>219	513>269	563>319	613>369
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	

注) 物質名の後の () 内数字は骨格の炭素数を示す



太線で記した幹線 A~E にそれぞれの接続支線 (A-1 等で記載) が流入。A,B 処理場ともに各支線の幹線合流直前の地点と流入水、放流水を採取した。

図2 A, B 処理場流入幹線模式図及び採水地点

(4) 分析方法

分析フローを図3に示す。試料を250mL 測り取り、ガラス繊維ろ紙(保留粒子径 0.4 μm)で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態とに分離した。前処理用の固相カラムには、Waters 社製の固相カラム OASIS-WAX を使用した。添加回収試験には、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。懸濁態試料は、内部標準混合メタノール溶液を50μL 添加し、メタノールで超音波抽出を行った。溶存態試料は、懸濁態と同様に内部標準物質溶液を添加し、固相カートリッジカラム(流速5mL/分)で抽出した。カラムを超純水50mL、メタノール2mLで洗浄後、1%アンモニア含有メタノール5mLを通して溶出した。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2mLに定容した。分析はLC/MS/MS(Waters社製 PremierXE)により行った。定量は内部標準法で行った。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。今回測定した物質の定量イオン、対応する内部標準物質の一覧を表1に示す。

表2 LC/MS/MSによる分析条件

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	10 μL
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

(5) 検出下限の算出

検出下限値は以下の方法で求めた。超純水500mL標準混合メタノール溶液を水試料濃度として2ng/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。結果を表3に示す。

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

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

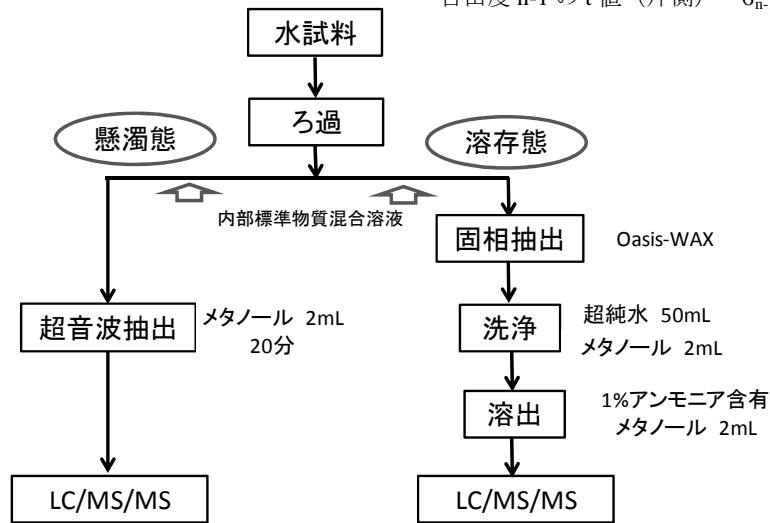


図3 分析フロー

PFAS 類

表3 検出下限値一覧

単位: ng/L

物質名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
検出下限値	0.6	0.8	1.0	0.4	2.1

PFCA 類

物質名	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA
検出下限値	0.8	1.0	0.5	0.7	0.4	2.0	1.1

3 調査結果

(1) A 処理場流入事業所排水調査

結果を表4、5に示す。支線 A-1 の平成 20 年 7 月、21 年 2 月の PFOS 濃度は、それぞれ 180ng/L、2.8ng/L であった。支線 A-5 は平成 20 年 7 月：120～170ng/L、21 年 2 月：120ng/L と、いずれの調査地点も平成 19 年度調査（A-1：610ng/L、A-5：7,400ng/L）と比較すると濃度レベルが減少した。また、A 処理場の流入水、放流水も同様に調査したところ、PFOS が平成 19 年度採水試料と比較して大幅に減少していた。事業所排水に関しては、A-5 に排水を流している事業所のうち一か所から PFOS を検出したが、A-5 の 120～170ng/L と比較すると低かった。このため、調査を行わなかった事業所の排水から高い濃度で PFOS が排出されていることも考えられる。また、A-5 以外の支線へ排水を流している事業所についても採取したが、このうち非鉄金属製造業及び輸送用機械器具製造業の排水から PFOS、PFOA、さらに PFOA の類縁物質のひとつである PFNA（パーフルオロノナン酸：PFOA の骨格をなす炭素数が 8 つに対し、この物質は 9 つ）が比較的高い濃度レベルで検出された。PFOS は、前述のとおり平成 21 年に POPs 条約の対象物質に追加されることが決定し、国内でも使用が禁止もしくは制限される見込みである。このため、現在、電子部

品業界を中心に有機フッ素化合物の使用、排出の削減に向けた動きが活発化している⁵⁾。今後さらに排水中の濃度が減少する可能性の検証も含め、将来の規制に向けて、監視の継続が必要になると考える。

(2) B 処理場流入幹線接続支線調査

結果を表6に示す。PFOA はいずれの支線でも高い濃度レベルでは検出されなかったが、支線 B-12 において PFNA が 700ng/L 程度の濃度で検出された。また、B 処理場の流入水、放流水も分析を行ったが、いずれの物質も高い濃度レベルでは検出されず、PFOA も 17 年度の結果と比較して大幅に減少していた。

米国では現在、PFOA とその前駆物質までを含めた利用、製造の管理計画（平成 22 年までに 95%削減する）を実施している⁸⁾。これに対しては日本の企業も参画しており、PFOA の排出削減に努めている状況である。国内の他の地域でもこの計画策定後、水環境中の PFOA 濃度が減少したという報告⁹⁾があり、今回の結果に関しても同様の背景があったことが推察される。一方、B-12 では PFNA 濃度が比較的高かった。PFNA は骨格の炭素数が多いため、生体内への蓄積性は高くなるといわれており^{6) 7)}、このような地点は、今後も排出状況について監視を継続する必要があると考える。

表4 A 処理場流入支線等調査結果 単位：ng/L

試料名	採水時期	PFOS	PFOA	PFHxS
支線 A-1	平成19年7月	610	28	N.D.
	平成20年7月	180	11	N.D.
	平成21年2月	2.8	3.5	N.D.
支線 A-5	平成19年7月	7,400	27	17
	平成20年7月	120～170	7.2～11	N.D.
	平成21年2月	120	5.4	2.7
下水処理場 流入水	平成19年7月	980	33	25
	平成20年7月	18	7.0	5.0
	平成21年2月	26	6.0	7.2
下水処理場 放流水	平成19年7月	650～810	21	200～250
	平成20年7月	18	11	6.8
	平成21年2月	19	8.2	15

注) N.D.: 検出下限未満

表5 事業所排水調査結果 単位：ng/L

事業所業種	流入支線	PFHxA	PFOA	PFNA	PFUdA	PFOS
非鉄金属製造業	A-4	19	N.D.	140	10	240
動植物油脂製造業	A-5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
金属製品製造業	A-5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10
輸送用機械器具製造業	A-8	N.D.	7.9	280	30	22

注) その他の物質は全地点 N.D

表6 B 処理場流入支線調査結果 単位：ng/L

系統	試料名	PFOA	PFNA	PFDA	PFHxS	PFOS
A 幹線	A- 1	10	13	N.D.	N.D.	N.D.
	A- 2	5.2	38	N.D.	N.D.	N.D.
	A- 3	16	14	N.D.	N.D.	6.0
	A- 4	6.8	9	N.D.	N.D.	N.D.
	A- 5	17	11	N.D.	N.D.	6.0
	A- 6	15	N.D.	N.D.	N.D.	31
B 幹線	B- 7	9.0	8.0	N.D.	N.D.	11
	B- 8	11	5.0	N.D.	N.D.	5.0
	B- 9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	B- 10	18	37	N.D.	N.D.	8.4
	B- 11	34	19	N.D.	N.D.	N.D.
	B- 12	11	720	6.0	44	12
C 幹線	B- 13	N.D.	5.7	N.D.	N.D.	N.D.
	C-1	5.1	22	N.D.	N.D.	N.D.
	C-2	7.7	6.5	N.D.	N.D.	9.7
	C- 3-1	8.5	5.6	N.D.	N.D.	9.4
	C- 3-2	5.1	10	6.0	N.D.	N.D.
	C-4	4.6	7	N.D.	N.D.	6.3
D幹線	C-5	N.D.	20	N.D.	N.D.	5.1
	C-6	11	31	N.D.	N.D.	13
E幹線	D-1	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	9.0
	D- 2	5.7	13	N.D.	N.D.	4.4
下水 処理場	E- 1	4.7	4.1	N.D.	N.D.	N.D.
	E- 2	14	8.7	N.D.	6.0	23
下水 処理場	流入水	5.7~21	18~20	N.D.~1.6	N.D.~(1.5)	N.D.~2.8
	放流水	11~21	17~25	N.D.~2.9	N.D.~2.9	N.D.~3.8
	17年度放流水 (参考)	170~190	—	—	—	38~63

注1) ()内の数字は検出下限以上定量下限未満 注2) その他の物質は全地点 N.D

4 まとめ

(1) A 処理場における有機フッ素化合物の汚染源追跡調査を継続した結果、非鉄金属製造業の事業所排水等から PFOS や PFNA 等が検出されたが、これまでの調査のような高濃度の事業所はみられなかった。

(2) A 処理場の流入水や放流水等を分析した結果、平成 19 年度以前と比較して PFOS 濃度が大きく減少した。この背景として、PFOS が POPs 条約対象物質に追加されることに備え、各業界が PFOS の使用や排出を抑制したことが考えられる。

(3) B 処理場の流入水や放流水を分析した結果、平成 17 年度調査時と比較して PFOA 濃度が減少した。その一方で、PFOA より骨格炭素数の多い PFNA が 700ng/L 程度で検出された支線があり、PFOA の類縁物質が使用されている実態が示唆された。

5 今後の課題

今回の調査結果をみると、PFOS、PFOA とともに過去の結果と比較して、濃度が減少傾向にあり、その原因は各業界の使用、排出の削減活動によると推察された。しかし、B 処理場の流入支線の一部で PFOA より生体蓄積性の高いといわれている PFNA が比較的高濃度で検出されており、この汚染源を追跡するとともに、他の地点に関しても将来の規制等に向けて調査を継続する必要がある。また、スルホンアミドエタノール類、スルホンアミド類など PFOS の前駆物質についても分析法を確立し、環境実態調査及び汚染源調査を進める予定である。

【謝辞】

本調査の一部は環境省環境技術開発等推進費「有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発」の助成を受けたものである。また、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の方々に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) POPs 条約事務局 HP : <http://chmpops.int/>
- 2) 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, pp18-23 (2008)
- 3) Takazawa Y, Nishino T, Sasaki Y, Shibata Y, :A Mass Balance of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in the Tama River, Tokyo; Organohalogen Compounds 2007, 69, pp.2873-2876 (2007)
- 4) 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)
- 5) PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策, 技術情報協会, 2008
- 6) Martin J.W., Mabury S.A., Solomon K. R., and Muir D. C.G.:Dietary Accumulation of perfluorinated acids in Juvenile Rainbow Trout(*Oncorhynchus Mykiss*); Environmental Toxicology and Chemistry, 22, 1, pp.189-195(2003)
- 7) Martin J.W., Mabury S.A., Solomon K. R., and Muir D.C.G.:Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated acids in Rainbow Trout(*Oncorhynchus Mykiss*); Environmental Toxicology and Chemistry, 22, 1, pp.196-204(2003)
- 8) EPA ホームページ
<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 9) 上堀美知子ほか：第 18 回環境化学討論会講演要旨集, pp790-791 (2009)