

多摩川における PFOS 等の濃度変化の追跡調査

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排出源解明調査を実施してきた。前年度までの調査では、過去に放流水中のパーフルオロオクタノ酸 (PFOA) が 100ng/L を超える濃度で検出された下水処理場の水試料を分析した結果、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オクタノン酸 (PFNA) が検出されたことを確認した。このため、当該支線に排水を流している主要事業所排水の調査を実施し、排出源となる業態の解明を実施した。

また、多摩川へ処理水を流している下水処理場 6 ヶ所を対象に放流水中の PFOS 等を測定するとともに、放流量データからこれらの物質の負荷量を算出した。この結果、PFOS 等の負荷量は平成 17 年度のデータと比較して大きく減少していることが分かった。これらの背景として、PFOS の POPs 条約対象物質への追加、PFOA 等の EPA 管理プログラムに伴う排出削減活動が行われていることが考えられる。

キーワード：下水処理場、排出源、負荷量、POPs 条約、EPA 管理プログラム

Study on the trend of PFCs concentration in the Tama River

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

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

Summary

We analyzed the water sample of specific trunk and its branch sewers to Sewage Treatment Plant (STP) of which effluent flowing into the Tama River and perfluorooctanoic acid (PFOA) was detected more than 100ng/L from the effluent in 2005. Though, the concentration of PFOA decreased in influent, effluent water, perfluorononanoic acid (PFNA) whose chain length longer than PFOA was detected from one of the branch sewers. Then we analyzed the drainage discharged to the branch sewers.

And we analyzed effluent of 6 STPs flowing into the Tama River, and calculated the load of PFCs in 2009. As a result, it was clarified that the loads of PFOS and PFOA decreased in comparison with the data of 2005 greatly.

The reason for this decrease of load, it is thought that there is the efforts for discharge reduction of PFCs with 2010/2015 PFOA Stewardship Program about PFOA and Stockholm Convention on POPs about PFOS.

Key Words : Sewage treatment plant, type of industry, load, POPs, 2010/2015 PFOA Stewardship Program

1 はじめに

筆者らは、前報^{1) 2)}で放流水中のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 濃度の高かった A 下水処理場 (A 処理場) へ排水を流している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を解明した。また、過去に放流水からパーフルオロオクタノ酸 (PFOA) が 100ng/L を超える濃度で検出された^{3) 4)} B 下水処理場 (B 処理場) 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、分析を行った結果、一部の支線からパーフルオロノナン酸 (PFNA) が 700ng/L 程度の濃度で検出されたことを報告した。このため、同支線に排水を流している主要事業所の排水を分析し、PFNA の排出源となる事業所の業態を解明することとした。

また、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、平成 21 年 5 月に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⁵⁾、PFOA も排出等に係る管理プログラムが米国 EPA より策定された⁶⁾。これを受け、PFOS 等の有機フッ素化合物の排出削減活動が行われ、これらの物質の水環境への流入減少が考えられた。このため、多摩川河川水及び多摩川へ処理水を流している下水処理場 6 か所の放流水を分析し、排出削減活動前の平成 17 年度データ^{3) 4)}と比較検討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。主な物質の構造式を図 1 に示す。標準物質は Wellington 社製の標準原液 (PFAC-MXB : 各成分 2 μg/mL : メタノール溶液) と PFHpS メタノール溶液 (50 μg/mL) を混合希釈し、標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製・使用した。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・使用した。

(2) 分析方法

分析フローを図 2 に示す。試料を 100~250mL 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 OASIS-WAX Plus を使用した。分析等に必要の超純水は、オルガノ製の超純水製造装置 (PURELAB-ultra) により精製したものをを用いた。懸濁態試料は、内部標準混合メタノール溶液を 20μL 添加し、メタノールで超音波抽出を行った。溶存態試料は、ギ酸で pH を 4 程度に調整後、懸濁態と同様に内部標準物質溶液を添加し、固相カラムに流速 5mL/分で通水した。カラムをギ酸水溶液 50mL、ギ酸酸性メタノール 30mL 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) を使用し、内部標準法で定量した。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。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。

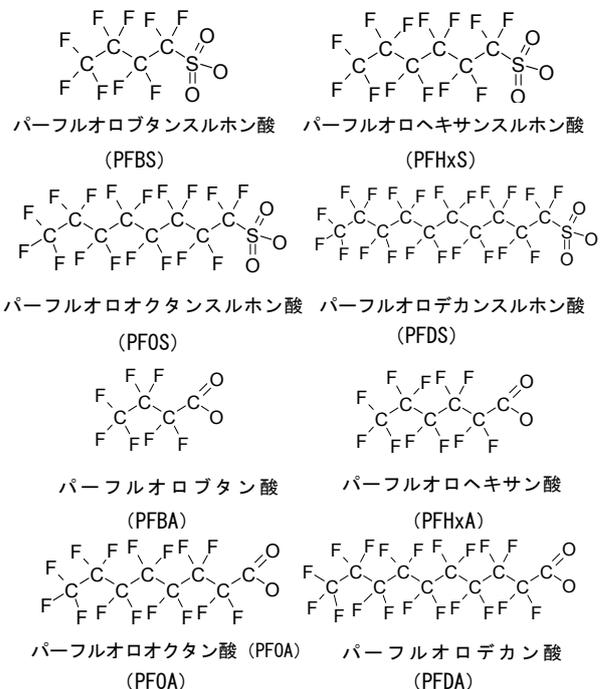


図 1 主要な有機フッ素化合物の構造

注 1) 一般に骨格炭素数が少なくなるほど生体への毒性、蓄積性は減少し、多いほど毒性、蓄積性が高くなると言われている^{7) 8)}。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⁹⁾がある。

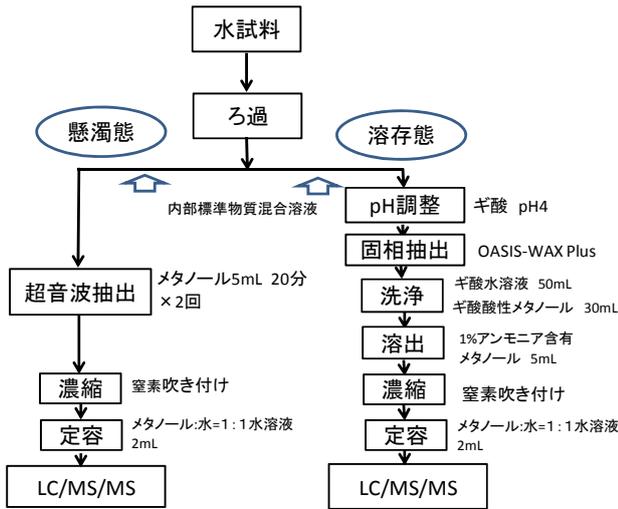


図2 分析フロー

表1 LC/MS/MSによる分析条件

| | |
|--------|---|
| HPLC部 | Waters製 Alliance2695 |
| 装置 | 化学物質評価研究機構製 L-Column2 ODS (φ2.1mm×150mm、粒径3.5μm) |
| カラム | |
| 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 | Waters製 Quattro PremierXE |
| 装置 | ESI(ネガティブモード) |
| イオン化法 | |
| 測定モード | MRM |
| イオン源温度 | 120°C |
| 脱溶媒温度 | 350°C |

PFCA 類

表2 測定イオン一覧

| 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>319 | 413>369 | 463>419 | 513>469 | 563>519 | 613>569 |
| 確認イオン | — | — | 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 |

PFAS 類

| 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 | |

表3 検出下限値一覧

単位: ng/L

| 物質名 | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFDS | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFDoA |
|-------|------|-------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| 検出下限値 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 0.4 | 2.1 | 0.8 | 1.0 | 0.5 | 0.7 | 0.4 | 2.0 | 1.1 |

(3) 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 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 相当になるよう添加し、回収試験を 7 回繰り返した後、①式を用いて算出した。結果を表 3 に示す。

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

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

(4) B 処理場流入支線及び流入事業所排水調査

平成 20 年度までに実施した多摩川水系の有機フッ素化合物の実態調査^{2) 3)}の結果、B 処理場の放流水中

PFOA 濃度が 180ng/L 程度から約 20ng/L まで低減したとを解明する一方で、同処理場への流入支線の一部 (B-12) の PFNA 濃度が約 700ng/L と高濃度であることを確認した。平成 21 年度は、PFNA 等を排出している業態を確認するため、支線 B-12 に排水を放流している事業所の水試料を調査した。また、周辺に工業団地が存在する支線 E-1 についても排水を流している事業所の水試料を調査した。(図 3)

(5) 有機フッ素化合物による都内河川の汚染実態調査

PFOSがPOPs条約の対象物質に追加されるとともに、PFOAもEPAから排出等に係る管理プログラムが打ち出されており、これらの物質の水環境への排出量が減少しつつあると予測された。さらに平成20年度までの調査において、下水処理場放流水中のPFOS、PFOA濃度も低減してきている²⁾。そこで、多摩川を対象に、平成17年度に実施した有機フッ素化合物の負荷量と現在の負荷量の比較を行った。調査は多摩川に処理水を放流している6箇所の主要な下水処理場(A、B、C、D、E

及びF)と多摩川本川の主要4地点(永田橋、日野橋、関戸橋、多摩川原橋)で行った(採水は平成21年5月～12月に実施)。採水地点の位置を図4に示す。下水処理場から多摩川へ流れ込む負荷量は、各下水処理場の放流量と放流水の濃度から算出した。なお、分析に供した放流水は24時間混合試料(2時間間隔で採水)である。

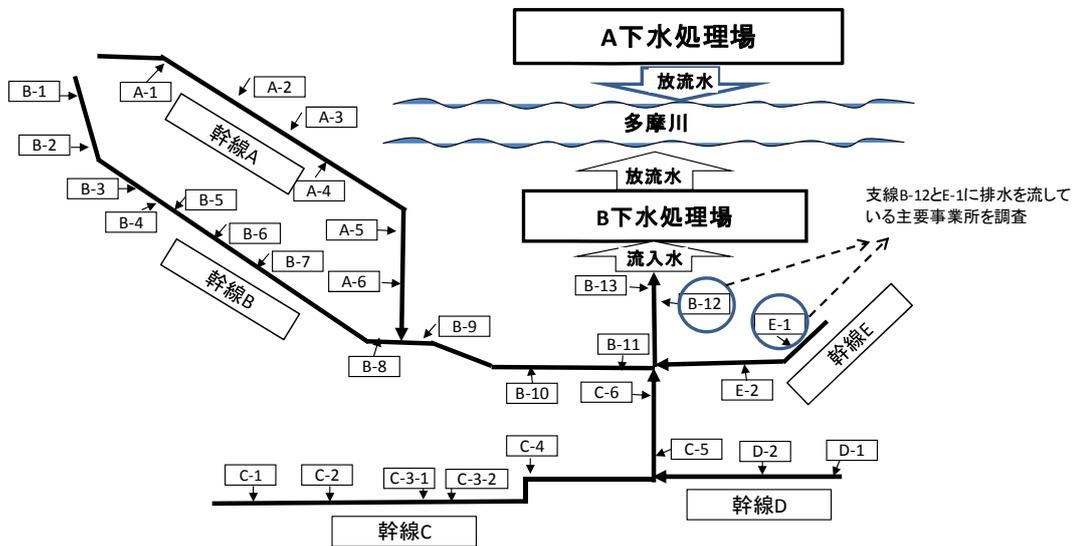


図3 B下水処理場の流入幹線図

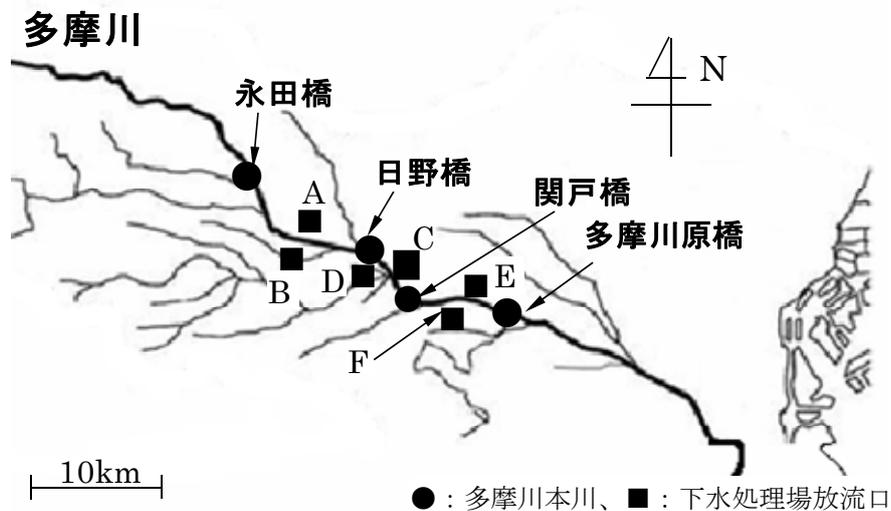


図4 多摩川における汚染実態調査地点

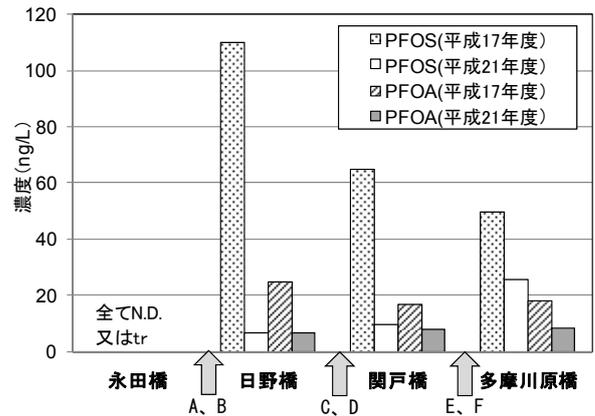
3 結果及び考察

(1) B 処理場流入事業所排水調査

支線 B-12 及び支線 E-1 に排水を放流している事業所の排水調査結果を表 4 に示す。B-1 系統の排水については、一部の事業所で最大 190ng/L で PFNA を排出している事業所が存在していた。また、平成 20 年度に実施した調査では支線 E-1 の PFNA は他の支線と同程度以下であったが、今回の調査では事業所 D で最大 820 ng/L 検出された。今後さらに有機フッ素化合物の排出実態を把握するため、事業所単位で排水を調査することが必要と考えられた。

(2) 有機フッ素化合物による都内河川の汚染実態調査

多摩川河川水中の濃度実態を図 5 に、下水処理場から多摩川に放流される PFOS と PFOA の負荷量を図 6 にそれぞれ示す。下水処理場の放流水が流入する地点よりも上流側である永田橋では、平成 17 年の調査結果と同様に PFOS、PFOA とも検出されなかった。下水処理場の放流水が流入する地点より下流側の地点ではいずれも PFOS、PFOA が検出されているが、平成 17 年度調査のデータと比較すると、PFOS 濃度は 49~94%、PFOA 濃度は 53~74%減少していた。これは図 6 に示す下水処理場から多摩川に放流される負荷量が、平成 21 年度は平成 17 年度と比較して、PFOS は約 85%、PFOA も約 60%減少していることを良く反映していると言える。このような PFOS、PFOA の負荷量や濃度の減少は、POPs 条約追加等により、削減活動が進められている結果と考えられる。



注) A~F: 下水処理場放流水流入地点

図 5 多摩川の PFOS、PFOA の濃度変化

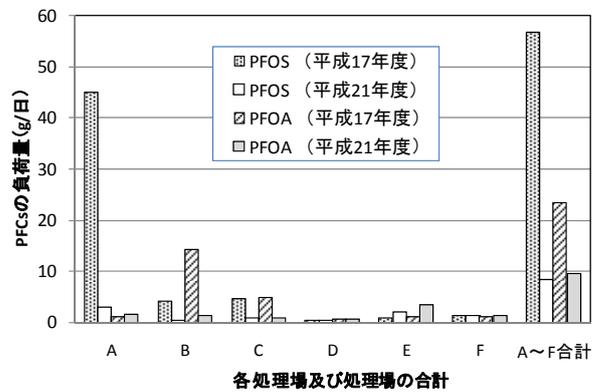


図 6 PFOS、PFOA 負荷量の変化

表 4 B 処理場流入事業所排水調査結果

単位: ng/L

| 支線 | 業種 | 物質名 | | | | | | | | |
|------|------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|
| | | PFHxS | PFOS | PFHxA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFDoA | PFTra |
| B-12 | 事業所A | N.D.~3.0 | 1.5~12 | N.D.~2.1 | 3.3~50 | 14~48 | N.D.~3.1 | 5.4~15 | D.N.~7.5 | N.D. |
| | 事業所B | N.D.~17 | 7.1 | 5.9~8.5 | 6.2~16 | 6.3~190 | 1.8~5.4 | 5.3~38 | N.D.~5.4 | N.D.~7.0 |
| | 事業所C | N.D.~25 | 1.5~5.0 | 1.5~9.2 | 3.0~9.8 | 4.8~17 | 1.6~4.3 | N.D.~4.7 | N.D.~5.7 | N.D. |
| E-1 | 事業所D | N.D.~15 | N.D.~2.1 | N.D.~7.2 | N.D.~30 | 320~820 | 6.5~84 | N.D.~5.0 | N.D.~4.3 | N.D.~97 |
| | 事業所E | N.D.~49 | N.D.~8.0 | N.D.~7.9 | 12~20 | 31~54 | N.D.~2.5 | N.D.~6.4 | N.D.~5.1 | N.D.~2.1 |

4 まとめ

(1) B 処理場への流入支線の一部 (B-12) の水試料を分析した結果、PFOA より骨格炭素数の多い PFNA が 700ng/L 程度で検出されたため、当該支線に排水を流している事業所の調査を実施した。この結果、一部の事業所排水から PFNA が検出された。

(2) 平成 17 年度調査のデータと比較すると、PFOS、PFOA とともに、多摩川における濃度や下水処理場からの負荷量が減少していた。例えば、下水処理場から多摩川への負荷量は、PFOS は約 85%、PFOA も約 60% 減少していた。この背景として、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行われていることが考えられた。

5 今後の課題

これまでの調査の結果、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、多摩川への負荷量も減少していることが確認できた。これらは、各業界の使用、排出の削減活動が背景にあることが推察された。しかし、B 処理場への流入事業所の一部に PFOA より生体蓄積性の高いといわれている PFNA を比較的高濃度で排出している業態が存在していたため、今後の監視が必要である。また、地下水や底質など調査を実施していない媒体もあるため、これらも対象に加え、都内水環境における包括的な汚染実態を解明する必要があると考える。

【謝辞】

本調査の一部は環境省環境研究・技術開発推進費 (水-06) 及び環境研究総合推進費 (B-1002) 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) 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)
- 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, pp3-9 (2009)

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, 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) POPs 条約事務局 HP : <http://chm.pops.int/>

6) EPA ホームページ

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>

7) 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)

8) 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)

9) PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策, 技術情報協会, 2008