

全有機ハロゲン分析手法を用いた 未知の有機フッ素化合物類の汚染分布調査

京都大学 地球環境学堂 鈴木裕識

1. はじめに

フッ素を含んだ有機化合物（有機フッ素化合物）は天然にはごくまれにしか存在せず、ほとんどが人工的に合成され、その有用性から人間活動に多様に利用されている。その一種であるペルフルオロ化合物類（PFCs）は2000年頃から環境中での残留性が指摘されはじめ、ダイオキシンやPCB等のLegacy POPsに対しEmerging POPsとして問題視されるようになった。今日では、代表的なPFCsであるPFOSやPFOAはWHOの飲料水ガイドライン改定の対象項目に指定され、日本においても2009年に水道水質基準の要検討項目に指定されている¹⁾。さらに、2016年5月にはU.S.EPAがPFOSとPFOAの合計値で70 ng/Lという飲料水に対する健康指針値を発表する²⁾など、世界的に規制が強化されつつある。

U.S.EPAは2015年末までに長鎖ペルフルオロアルキルカルボン酸（LCPFAC）とペルフルオロアルキルスルホン酸（PFAS）の使用廃止を求めており³⁾、今後、有機フッ素化合物汚染状況はPFOAやPFOSに代わり類縁化合物による汚染へと変遷していくと予想される。申請者らは、2015年に河川流下過程の調査を行った結果、5:3FTCAや5:2Ketoneなどの未知の有機フッ素化合物を検出した⁴⁾。また、これまでに個々の前駆体の分析や、包括的な制御と管理を目的としてPFCs生成ポテンシャル評価手法の検討を行ってきた⁵⁾。しかしながら、環境中には依然として把握されていない有機フッ素化合物類が多様に存在していると考えられ、なかにはPFCsと同等あるいはそれ以上の毒性、生物蓄積性等を示すものが存在する可能性がある。

本研究では、全有機フッ素（Total Organic Fluoride: TOF）とPFCsを同時に分析することにより未知の有機フッ素化合物類の汚染実態を把握することを目的とし、燃焼イオンクロマトグラフィーを用いたTOF分析手法を検討した。さらに、見出した手法を琵琶湖・淀川流域の湖水、河川水、下水処理水に適用して分析を行った。

2. 方法

2.1 燃焼イオンクロマトグラフィーによる全有機フッ素(TOF)の測定法の検討

2.1.1 原理

全有機フッ素（TOF）の分析には、燃焼イオンクロマトグラフィー（燃焼装置：AQF-100、イオン吸収ユニット：GA-100、イオンクロマトグラフ：ICS-2000）を用いた。測定装置の外観を図1に、測定装置の概略を図2に示す。燃焼イオンクロマトグラフィー（以下、C-IC）は、オートポートコントローラー、燃焼ユニット、吸収ユニット、イオンクロマトグラフ（IC）の4つの装置で構成されている。ポートコントローラーに載せられた試料は燃焼ユニットへ導入され、900℃～1,000℃で燃焼され、有機フッ素がフッ化水素（HF）に変換される。燃焼ユニットで燃焼されたガスは吸収ユニットで吸収液に吸収される。この吸収液をICに導入し、フッ化物イオンF⁻濃度を測定することで、試料中の有機フッ素濃度を測定した。標準物質には炭素数が対象化合物中で中間にあるPFOAを用いた。



図1 燃焼イオンクロマトグラフィーの外観

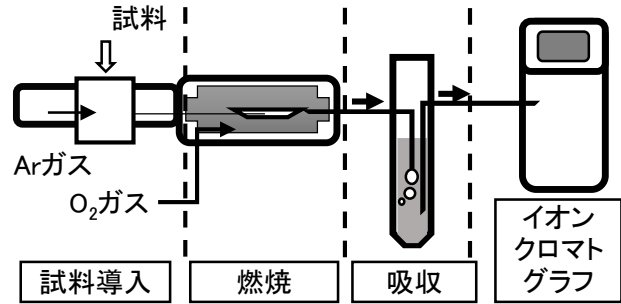


図2 燃焼イオンクロマトグラフィーの概略

2.1.2 測定条件および検討項目

基本条件を表1に示す。これらの条件は、機器の適正条件や既往文献（三宅ら，2007）⁶⁾を参考に決定した。

2.1.3 検討項目

全有機フッ素分析における試料の前処理法にはメタノール抽出法⁶⁾や活性炭吸着法⁷⁾などがあるが、本研究では低濃度帯に対し、より正確で迅速な測定を実現させるため、測定法を比較検討した。検討項目を表2に示す。1)吸収ユニットにおける回収率の検討、2)有機フッ素燃焼効率の検討、3)固相吸着剤としての活性炭への吸着率の検討、4)試料中からの無機フッ素の除去に関する検討、5)PFCsとの一斉分析に向けた検討を行った。活性炭には三菱化学アナリティック製のTXAPPC（以下、PPC）を使用した。

表1 燃焼イオンクロマトグラフィーの測定条件

試料導入部	機器	ABC (三菱化学アナリティック)
	機器	AQF-100 (三菱化学アナリティック)
燃焼ユニット	燃焼温度	900-1000℃
	Arガス	200 mL/min.
	O ₂ ガス	400 mL/min.
吸収ユニット	機器	GA-100 (三菱化学アナリティック)
	吸収液	KH ₂ PO ₄ (0.1ppm) H ₂ O ₂ (3 ppm) 水溶液
	吸収液量	5 mL
イオンクロマトグラフ	機器	ICS-2000 (Dionex)
	カラム	IonPac AS20 (Dionex)
	溶離液条件	流量 0.25 mL/min. 水酸化カリウム水溶液 1.5 mM (8min.) →40 mM (5min.) →1.5 mM (5min.)
	カラム温度	35 °C
	導入サンプル量	1000 μL

表2 全有機フッ素測定の見直し項目

Run	導入媒体	導入物質	導入フッ素量 (ng)	その他 条件	検討項目	n
1-1	水	フッ化物イオン (F ⁻)	500	燃焼なし	吸収装置の回収率	3
1-2				燃焼あり		
2-1	水	PFOA	500	燃焼なし	有機フッ素燃焼効率の検討	3
2-2				燃焼あり		
2-3				燃焼あり		
2-4	MeOH					
3-1	PPC	PFOA	500		活性炭吸着率の検討	3
3-2				通水 10mL		
3-3				通水 100mL		
3-4				通水 500mL		
3-5				溶液:MeOH		
4-1	PPC	F ⁻	500		無機フッ素除去の検討	3
4-2		PFOA	500			
4-3		F ⁻ +PFOA	10,000+500			
5-1	MeOH	WAXカートリッジ溶出液			PFCsとの一斉分析の検討	3
5-2	PPC					

表3 調査を実施した施設および地点

調査対象	調査実施日	採取試料(試料数)
下水処理場(滋賀県)	2016年8月9-10日	放流水(5)
琵琶湖、琵琶湖流入河川	2016年8月11日	湖水(9)、河川水(14)
淀川流域および安威川・神崎川 (下水処理放流水含む)	2016年10月18日	河川水(31)、下水処理水(9)
安威川	2016年12月17日	底質(2)

2.2 琵琶湖・淀川流域における調査

2.2.1 調査概要

調査概要を表3に示す。2016年の8月～10月の間に、下水処理場放流水14試料、河川水49試料、湖水9試料、底質2試料を採取した。調査地点は比較のため田中⁸⁾を参考にした。

2.2.2 水試料の採取方法

河川水・湖水および処理水の採水にはステンレス製のバケツもしくはポリプロピレン製の柄杓を用いた。用具は採水前に試料で共洗いを2度行った。河川では橋の下流側からロープを結んだバケツを下ろし、流心の水を採取した。なお、橋からバケツを下ろせない場合は、岸からロープを結んだバケツを投げて採水した。湖岸では柄杓を用いて採水した。保存容器には市販の2LのPETボトルを用い、クーラーボックスで保存した。下水処理場では放流水を試料とした。バケツで直接採水できない場合は自動採水器で採水した。採水時にはpH、電気伝導度、水温の測定を同時に行った。pHの測定にはB-712(HORIBA製)、電気伝導度の測定にはB-173(HORIBA製)を用いた。また、試料を実験室に持ち帰った後、迅速に、溶存有機炭素(DOC)濃度、浮遊物質(SS)濃度、揮発性有機物質(VSS)濃度の3水質項目をTOC-V_{CSN}(SHIMADZU)で測定した。SS、VSS濃度は下水試験法に準拠して測定した。

採水地点近傍に国土交通省の水位観測所がある地点では、当日の河川水位と水位流量曲線(H-Q式)から流量データを算出した。下水処理放流水は調査日の日放流量を積算した。上記では流量データが得られなかった地点では、採水時に観測した流速と河川の断面積から流量(m³/day)を算出した。流速の測定にはAEM1-D(ALEC ELECTRONICS)を用いた。

2.2.3 琵琶湖調査

琵琶湖流域下水処理場の調査を8月9日および10日に実施した。概要を表4に示す。計画水量および計画人口は、滋賀県の下水処理場合計の98%以上を占め、下水処理場からの負荷量の大部分を占める。処理区域人口は51,000～795,000人で日最大処理水量は16,400～242,500 m³/dayであった。琵琶湖・琵琶湖流入河川および湖水の調査を8月11日に実施した。採水地点の概要を表5に示す。琵琶湖流入河川は、第一級河川だけで119本あり、すべての流入河川で調査を行うのは極めて難しい。そのため、

表4 琵琶湖流域で調査した下水処理場一覧

処理場	排除方式	処理区域人口(人)	日最大処理水量(m ³ /d)	放流先
A	分流式	795,000	242,500	琵琶湖(南湖)
B	分流式	51,000	16,400	琵琶湖(北湖)
C	分流式	344,900	120,750	琵琶湖(北湖)
D	分流式	149,000	52,500	琵琶湖(南湖)
E	分流式 一部合流	108,700	94,900	琵琶湖(南湖)

環境白書を参考に流量の多い14河川において採水を行った。この14河川の流域面積の合計は、2,000 km³であり、琵琶湖流域全体3,174 km²の63%を網羅している。琵琶湖水の採水地点の概要を表6に示す。琵琶湖湖水の採水地点も環境白書を参考にし、琵琶湖・瀬田川水質測定地点から、琵琶湖流出河川である瀬田川の流出地点を含む主要地点9地点、すなわち北湖西岸の2地点、北湖東岸の2地点、北湖の最北端の1地点、南湖西岸の4地点で採水を行った。

表5 琵琶湖流入河川の採水地点

ID	採水地点名	採水地点
R1	安曇川	安曇川大橋
R2	石田川	浜分新橋
R3	知内川	百瀬川橋
R4	大浦川	大浦橋上流
R5	田川	弓削橋
R6	姉川	野寺橋
R7	天野川	天野川橋
R8	犬上川	春日大橋
R9	宇曾川	金海橋
R10	愛知川	八幡橋
R11	大同川	乙女橋
R12	日野川	野村橋
R13	野洲川	新庄大橋
R14	大戸川	黒津橋

表6 琵琶湖の採水地点

ID	採水地点名	採水地点
L1	唐橋流心	唐橋
L2	浜大津	浜大津港
L3	堅田	浮見堂北
L4	北小松	北小松漁港北
L5	今津	今津浜
L6	藤ヶ崎	月出
L7	長浜	長浜港
L8	長命寺	長命寺港
L9	杉江	赤野井町湖岸

2.2.4 淀川流域調査

淀川流域の採水地点の概要を表7に示す。瀬田川洗堰から淀川の大堰までの区間の36地点と安威川・神崎川の8地点で採水した。淀川本流を流域ごとに細かくみると、桂川は10地点、宇治川は12地点、木津川は1地点、淀川は13地点である。各流域の本川および主要な支川

表7 淀川・安威川流域の採水地点一覧

河川名	ID	採水地点名	採水地点	河川名	ID	採水地点名	採水地点
桂川	K1	宮前橋	桂川	淀川	D1	大谷川	小金井橋
	K2	K処理場	桂川へ放流		D2	船橋川	樟葉橋
	K3	小畑川	落合橋		D3	利根川	放流口近く
	K4	西羽東師川	脇田橋		D4	穂谷川	牧野橋
	K5	鴨川	京川橋		D5	天野川	かささぎ橋
	K6	西高瀬川	天神橋		D6-M	枚方大橋(流心)	
	K7	G処理場	桂川へ放流		D7	芥川	鷺打橋
	K8	G処理場	西高瀬川へ放流		D8-M	鳥飼大橋(流心)	
	K9	F処理場	西高瀬川へ放流		D9	柴島	
	K10	桂大橋	桂川上流		A1	千歳橋	
木津川	U1	御幸橋	木津川、三川合流前	A2	宮島橋		
	U2	L処理場	宇治川へ放流	A3a	N処理場	安威川へ放流	
	U3	淀大橋	宇治川	A3b	N処理場下流	放流口下流	
	U4	古川	久御山排水機場	A4	新京阪橋	神崎川との合流前	
	U5	隠元橋	宇治川上流	A5	小松橋	安威川との合流前	
	U6	小栗栖人道橋	山科川上流	A6	吹田大橋	安威川との合流後	
	U7	I処理場	山科川へ放流	A7	A水路	工場廃水	
	U8	J処理場	山科川へ放流				
	U9	丹後橋	山科川				
	U10	H処理場	宇治川へ放流				
	U11	新高瀬川	新大手橋				
	U12	濠川	大手橋				
	U13	南郷洗堰	瀬田川				

に加え、家庭排水や工場廃水由来の PFCs を多く含み淀川流域に対する負荷量が大いといわれる下水処理場 8 ヶ所も対象とした。下水処理場の概要を表 8 に示す。京都府の処理場 7 ヶ所、大阪府の処理場 1 ヶ所を対象とした。処理区域人口は 78,000~772,200 人で日最大処理水量は 44,100~914,000 m³/day であった。また、本調査で PFCs 濃度、TOF 濃度の最も高かった安威川のサンプル ID A3a の地点において、12 月 17 日に河川底質を採取した。

表 8 淀川流域で調査した下水処理場一覧

処理場	排除方式	処理区域人口(人)	日最大処理水量(m ³ /d)	放流先
F	合流式	84,900	114,000	西高瀬川
G	合流式 分流式	772,200	914,000	桂川 西高瀬川
H	分流式	145,700	148,000	宇治川
I	分流式	209,000	126,000	宇治川
J	分流式	78,000	44,100	山科川
K	分流式	346,362	228,400	桂川
L	分流式	353,227	175,650	宇治川
N	分流式 一部合流	570,100	256,110	安威川

2.3 PFCs の分析方法

2.3.1 対象物質

炭素数が 4,6,8 の 3 種の直鎖 PFASs と炭素数が 4~12 の 9 種の PFCAs (ペルフルオロアルキルカルボン酸類) の 12PFCs を対象とした。PFCs の内部標準物質試薬には MPFOS、MPFHxA、MPFOA、MPFDA の 4 種類の安定同位体標識物質 (Wellington 社製、純度 99%以上) を用いた。

2.3.2 前処理方法

水試料はガラス繊維ろ紙 GF/B を用いて吸引ろ過を行い、溶存態と懸濁態に分別した。溶存態の前処理には固相抽出法を用いた。カートリッジは OasisWAX (Waters 製) を使用した。溶出にはメタノール 1 mL と 0.1%NH₄OH を含むメタノール 1 mL を用い、定容して測定前試料とした。懸濁態は凍結乾燥機 FDU-2200 (EYELA 製) により凍結乾燥させた後、15 mL の遠沈管に入れメタノールによる振とう抽出を行った。振とう器には Multi Shaker MMS (EYELA 製) を用いた。抽出液はシリンジフィルター (孔径 0.2 μm、Whatman 製) と ENVI-Carb (250 mg、SUPELCO 製) に通しクリーンアップして夾雑物を取り除き、測定前試料とした。

2.3.3 測定方法

測定は HPLC-ESI-MS/MS (Agilent 製) により行った。測定時の各種パラメータと装置の検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) を表 9 に示す。カラムに Zorbax Eclipse Plus C18 を、移動相には 5mM 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを用い、グラジエント条件を設定した。対象とした 12 種類の PFCs 定量下限は 0.02 ng/mL~0.08 ng/mL であり、低濃度の範囲でも良好な測定精度であった。定量は絶対検量線法により行った。

表 9 PFCs の測定パラメータと IDL および IQL

物質名	Parent Ion (m/z)	Daughter Ion (m/z)	Collision Energy (eV)	IDL (ng/mL)	IQL (ng/mL)
PFBuS	299	80	30	0.024	0.080
PFHxS	399	80	55	0.011	0.037
PFOS	499	80	55	0.014	0.045
PFBA	213	169	2	0.006	0.022
PFPeA	263	219	2	0.020	0.065
PFHxA	313	269	2	0.017	0.057
PFHpA	363	319	2	0.019	0.064
PFOA	413	369	5	0.005	0.016
PFNA	463	419	5	0.008	0.027
PFDA	513	469	5	0.010	0.033
PFUnDA	563	519	5	0.008	0.026
PFDODA	613	569	5	0.006	0.021
MPFOS	503	80	55	-	-
MPFHxA	315	271	5	-	-
MPFOA	417	373	5	-	-
MPFDA	515	471	5	-	-

3. 結果

3.1 燃焼イオンクロマトグラフィーを用いた全有機フッ素の測定法の検討

3.1.1 吸収ユニットにおける回収率の検討

Run1 では吸収ユニットにおける吸収効率の検討を目的として、Run1-1 では 5 mg/L のフッ化物イオン標準溶液 100 μL を吸収ユニットと IC をつなぐラインに直接導入し、Run1-2 では同じ試料を燃焼ユニットに導入して気化させたフッ素イオンを吸収液で捕集した。結果を図 3 に示す。燃焼させた Run1-2 のピーク面積値は 1.50 であり、燃焼させなかった Run1-1 の 89.8% (1.67) であった。この結果から、実試料測定時には吸収ユニットでのロスを考慮しなければならず、検量線作成用の標準試料は燃焼させる必要があることが確認された。

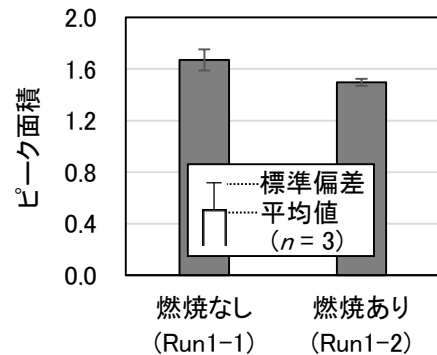


図3 燃焼-吸収プロセスにおけるロスの確認(Run1)

3.1.2 有機フッ素燃焼効率の検討

Run2 では燃焼ユニットでの PFCs の燃焼効率の検討を目的として、Run2-1 では吸収液に直接 5 mg/L フッ化物イオン標準溶液 100 μL を導入し、Run2-2 では同試料を燃焼ユニットへ導入した。Run2-3 では 5 mg/L の PFOA 標準溶液 (溶媒: Milli-Q) を Run2-1, Run2-2 とフッ素イオン量が同様となる容量 145 μL を燃焼ユニットに導入した。Run2-4 では PFOA 標準溶液 (溶媒: MeOH (メタノール)) を燃焼ユニットに導入し、測定した。結果を図 4 に示す。フッ化物イオン燃焼系 (Run2-1, Run2-2) と有機フッ素 (PFOA) 燃焼系 (Run2-3, Run2-4) を比較すると、ピーク面積に大きな差がなかった。また、有機フッ素を燃焼させた媒体に着目すると、Milli-Q と MeOH を用いたピーク面積はそれぞれ 1.65 と 1.78 であった。Run2-2 の回収率が 90% で、最も低かったことから、フッ化物イオンを燃焼させると、燃焼管や燃焼ポートにフッ化物イオンが固着しやすくコンタミネーションの原因となる可能性が示唆された。したがって、検量線に用いる標準物質は PFOA とすることとした。

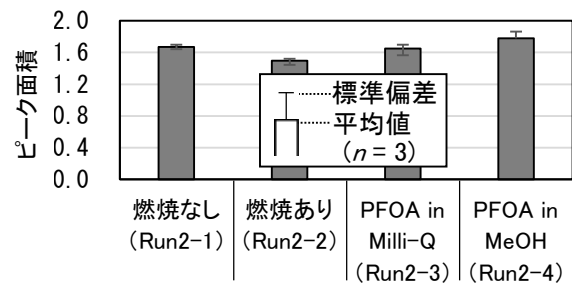


図4 有機フッ素の燃焼効率(Run2)

3.1.3 固相吸着剤としての活性炭への吸着率の検討

Run3-1 では 5 mg/L の PFOA 標準溶液 (Milli-Q) を 145 μL 測定した。Run3-2 ではフッ素量 500 ng となるよう PFOA 標準を添加した 10 mL の水を通水した活性炭 PPC を測定した。Run3-3、Run3-4 では Run 3-2 と同様にそれぞれ導入フッ素量を 500 ng とし、PPC に通水する量を 100 mL、500 mL とし燃焼装置へ導入した。Run3-5 では 500 ng の PFOA 標準を添

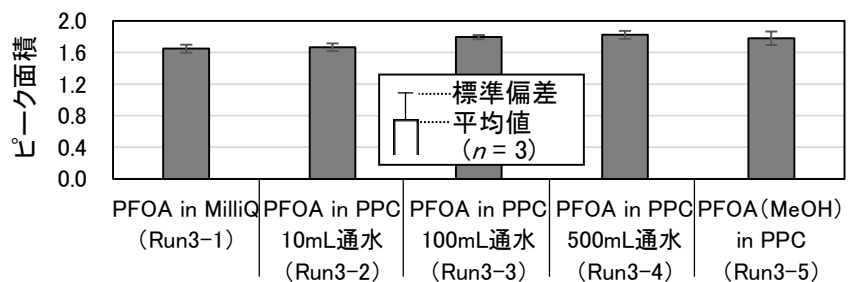


図5 活性炭への吸着率(Run3)

加した MeOH (10mL) を PPC に通液した。PFOA 結果を図 5 に示す。液体媒体中の PFOA を PPC に吸着させて燃焼させた系 (Run3-2~Run3-5) のピーク面積は、直接燃焼させた系 (Run3-1) と比較して検出率が 101~111%であった。つまり、いずれの条件においても PPC が有機フッ素をほぼすべて吸着していたことが示された。さらに Run3-3、3-4、3-5 の結果から 500 mL までの通水が可能であることが確認された。Run3-2 と 3-5 のピーク面積には差がなかったことから、メタノールを通液媒体としても有機フッ素が PPC へほぼ全て吸着されることが示唆された。

3.1.4 試料中からの無機フッ素の除去に関する検討

環境試料中の全有機フッ素量を把握するためには、C-IC により測定された全フッ素量から全無機フッ素量を差し引く必要がある。既往文献⁷⁾において、試料量の 5%程度の硝酸ナトリウム溶液 (0.2 mol/L) を添加し、活性炭に通水し、その後硝酸ナトリウム溶液 (0.012 mol/L) を 50 mL 通水することで無機フッ素を除去する方法が提案されている。(以下、操作 A) Run4 では操作 A の効果を確認した。Run4-1 ではフッ化物イオンのみを 50 µg/L となるよう添加した水試料 10 mL を用意した。これを PPC に通水させ、操作 A を行った後に C-IC に導入した。Run4-2 ではフッ素量 500 ng の PFOA のみを含む 10 mL の試料に対し、操作 A を行い、同様に測定した。Run4-3 では下水排出基準の 8 mg/L のフッ化物イオンを含む試料を想定し、10 mg/L のフッ化物イオン標準溶液に対し、フッ素量 500 ng/L の PFOA を添加した 10 mL の試料を用意し、同様に測定した。結果を図 6 に示す。フッ化物イオンのみを添加した系 (Run4-1) においてフッ素は検出されなかった。PFOA のみ添加した系 (Run4-2) に比べ、フッ化物イオンを高濃度に含んだ系 (Run4-3) では 6%程度高いフッ素濃度が検出された。そのため、高濃度にフッ化物イオンを含む場合、フッ化物イオンが除去しきれていない可能性が考えられた。琵琶湖淀川流域ではフッ化物イオン濃度は 50-200 µg/L と低濃度の範囲にあり、この操作 A でフッ化物イオンを除去できることが確認された。しかし、フッ化物イオンの下水排水基準である 8 mg/L に近い試料ではフッ化物イオンによる測定結果の阻害があるため、高いフッ化物イオンを含む試料を測定するためには、別途前処理の検討が必要である。

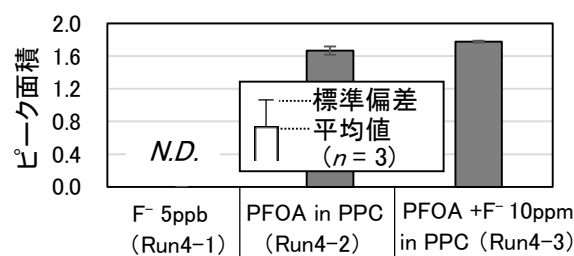


図6 無機フッ素除去方法の検討(Run4)

3.1.5 PFCs との一斉分析に向けた検討

PFCs 分析用に前処理した試料の TOF 測定への利用可能性を検討した。試料にはPFCs 前処理を行った WAX カートリッジの溶出液を用いた。試料は PFCs が高濃度で検出される安威川の河川水 (ID : A3a) の溶存態を抽出したものである。Run5-1 では溶出液 100 µL を直接 C-IC に導入した。Run5-2 では溶出液 100 µL を活性炭に通水し、硝酸ナトリウムによる無機フッ素除去を行ったのち、C-IC に導入した。結果を図 7 に示す。Run5-1 では Run5-2 と比較して、40%程度フッ素量が減少した。

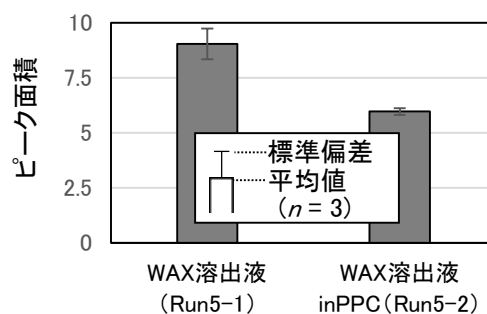


図7 WAXカートリッジの利用(Run5)

この結果から、WAX 溶出液には無機フッ素が含まれており、直接導入すると有機フッ素量を正確に測定できないことが示唆された。そのため、そのまま TOF 測定に用いるのではなく、WAX カートリッジにより濃縮した後に PPC を利用することで、有機フッ素の高い濃縮率が実現できると考えられた。

3.1.6 見出された分析法

本研究により見出された水試料に対する TOF 分析手順を図 8 に示す。水試料 500 mL に対し、サンプル量の 5% に相当する硝酸ナトリウム (0.2 mol/L) を添加して PPC に通水し、次に試料を通水後、硝酸ナトリウム (0.012 mol/L) を 50 mL 通水した後、C-IC へ導入する手法が見出された。得られた水試料の TOF 測定フローを用いて、100 ng/L の PFOA を通水した PPC を繰り返し 7 回測定し標準偏差を用いることで検出下限値 (IDL) と定量下限値 (IQL) を求めた。その結果、装置検出限界値が 14 ng、装置定量下限値が 46 ng であった。これにより水試料を 500 mL 通水することで、環境水試料中における検出下限値が 28 ng/L、

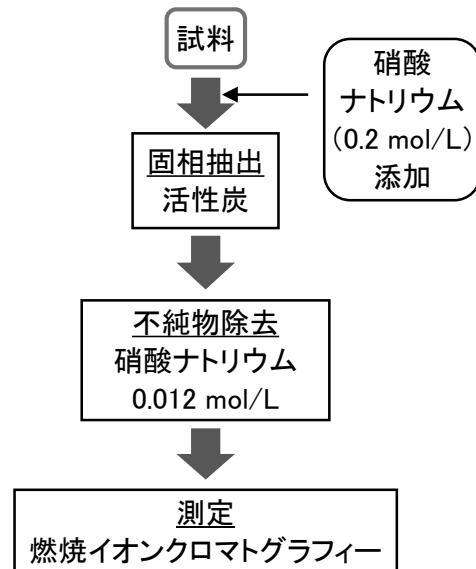


図8 水試料中のTOF分析フロー

定量下限値が 92 ng/L まで TOF の測定が可能となった。50 ng-F を C-IC に導入した時の測定ピークを図 9 に示し、PFOA 標準を燃焼させて得られた検量線を図 10 に示す。装置定量下限値に近い 50ng-F を C-IC に導入した測定において良好なピーク形状が得られ、50ng-F を検量線の最小フッ素導入量として作成した検量線では、良好な決定係数 $R^2=0.9929$ が得られた。

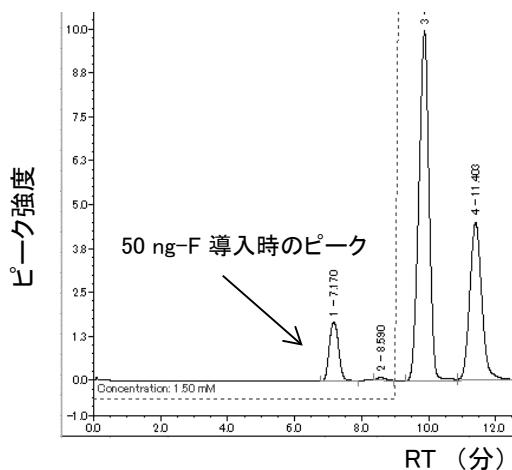


図9 得られたピーク

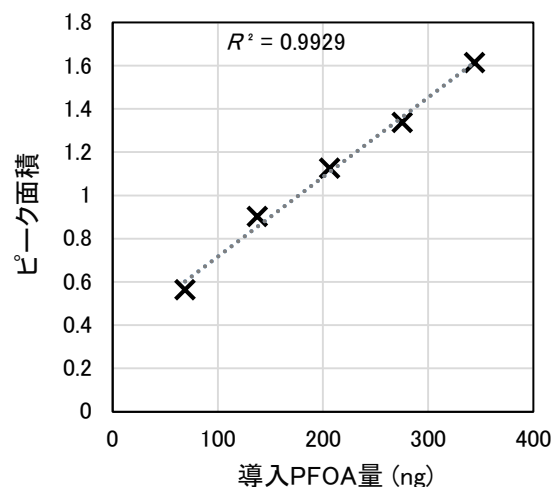


図10 得られた検量線

3.2 琵琶湖・淀川流域における全有機フッ素および PFCs の汚染現況

3.2.1 琵琶湖における全有機フッ素および 12 種 PFCs の濃度分布

琵琶湖における全有機フッ素 (TOF) の濃度分布を図 11 に示す。湖水からは調査した全 9 地点から TOF が検出され、そのうち 4 地点で定量下限値 (92 ng-F/L) 以上、最高値は 797 ng-F/L (L9: 赤野井町湖岸) であった。一方、琵琶湖流域下水処理場の放流水からは 710 ng-F/L (A 処理場) ~ 905 ng-F/L (B 処理場) で検出され、湖水よりも比較的高濃度であった。琵琶湖流入河川では 14 地点のうち 6 地点で定量下限値以上で検出され、中央値が 186 ng-F/L、最高値は 285 ng-F/L (R7: 天野川) であった。

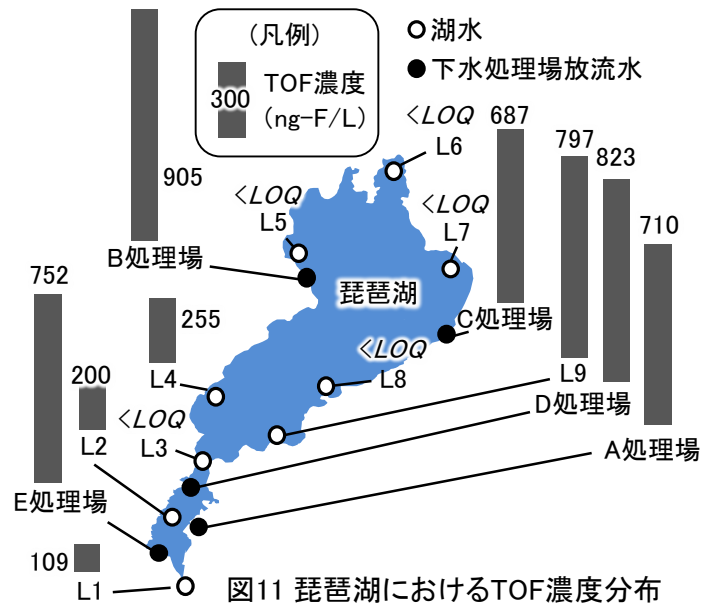


図 11 琵琶湖における TOF 濃度分布

琵琶湖における PFCs 濃度分布を図 12 に示す。代表的な PFCs である PFOA と PFOS は湖水、下水処理場放流水、流入河川の 28 試料全てから検出された。PFOA は湖水から 3.5 ng/L (L3: 堅田) ~ 14.5 ng/L (L4: 北小松)、下水処理場放流水から 7.7 ng/L (B 処理場) ~ 13.7 ng/L (C 処理場) で検出された。

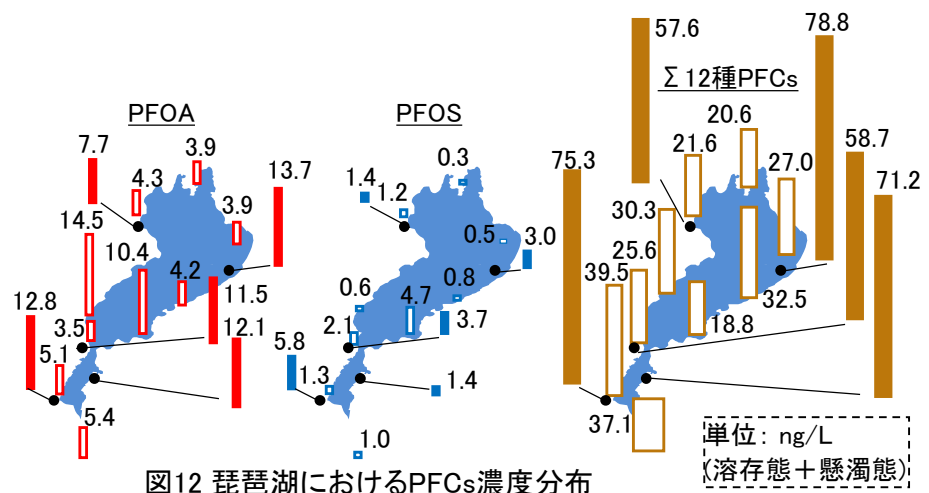


図 12 琵琶湖における PFCs 濃度分布

一方、PFOS は湖水から 0.3 ng/L (L6: 藤ヶ崎) ~ 4.7 ng/L (L9: 赤野井町湖岸)、下水処理場放流水から 1.4 ng/L (B 処理場) ~ 5.8 ng/L (E 処理場) で検出され、PFOA と比較して低濃度であった。分析した全 12 種 PFCs の合計値 (Σ 12 種 PFCs) に着目すると、湖水から 18.8 ng/L (L8: 浜大津) ~ 39.5 ng/L (L2: 浜大津)、下水処理場放流水から 57.6 ng/L (B 処理場) ~ 78.8 ng/L (C 処理場) で検出された。PFOA や PFOS と比較して 1 オーダー高い濃度であり、地点間や処理場間の差が比較的少ないことが伺えた。ここで、申請者らによる 2015 年調査と 2016 年調査 (本研究) の Σ 12 種 PFCs 濃度の比較を図 13 に示す。湖水では全ての地点で 2015 年の濃度が高かったが、一方で、流入河川と下水処理場放流水で

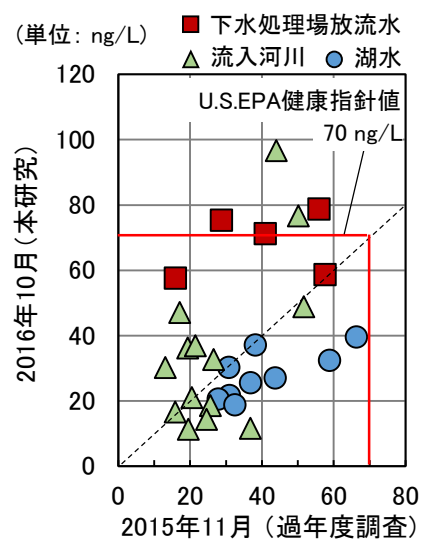
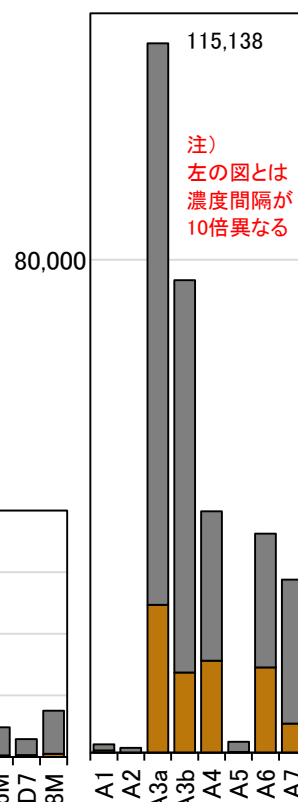


図 13 Σ 12 種 PFCs 濃度の年別比較

は2016年の濃度が各々9地点(全14地点)、5処理場(全5処理場)で2015年より高かった。また、2016年では3カ所の下水処理場放流水と2地点の流入河川の Σ 12種PFCs濃度がU.S.EPAの定めた飲料水の健康指針値70 ng/L(PFOAとPFOSの合算値)を超過していた。琵琶湖に流入する12種PFCsの濃度が全体的に上昇していること、また、それに対して2016年調査でのPFOAやPFOSは比較的低濃度であることを踏まえると、代表的なPFOAやPFOSを中心とする汚染から多様なPFCsの汚染に推移していることが示唆された。さらに、12種PFCsに含まれているフッ素量(ng-F/L)とTOF(ng-F/L)の関係に着目し、TOFが定量下限値以上で検出された琵琶湖への流入河川と下水処理場放流水の11試料のデータを解析したところ、TOFのうち12種PFCsが占める割合は4.2%(B処理場)~26.2%(R9:宇曾川)と算出され、平均値は10.5%であった。つまり、PFCsの2.8倍~23倍の未知の有機フッ素化合物が琵琶湖に流入していることになる。この数値は、既往研究における水生生物(甲殻類)中のPFCs/TOFの濃度比が10-12%であったという結果⁹⁾と同程度であった。以上より、今後もTOF測定を用いて未知の有機フッ素の汚染実態を追跡していくことが必要であると考えられた。

3.2.2 淀川流域における全有機フッ素および12種PFCsの濃度分布

淀川流域および安威川におけるTOFおよび Σ 12種PFCsの有機フッ素濃度分布を図14に示す。TOFはほぼ全ての地点(39/40地点)において定量でき、最高濃度は115,138 ng/L(A3a:N処理場)であった。TOF濃度の中央値は淀川流域で544 ng-F/L、安威川流域で31,829 ng-F/Lであった。 Σ 12PFCs総濃度の中央値は淀川流域で82.4 ng/L、安威川流域で13,302 ng/Lであり、有機フッ素濃度に換算した値の中央値は淀川流域で55.5 ng-F/L、安威川流域で8,853 ng-F/Lであった。12PFCsの中で中央値が最も高かったのは淀川流域ではPFHxAの17.4 ng/L、次いでPFOAの17.0 ng/L、であったのに対し、安威川流域ではPFHxAの12,308 ng/L、次いでPFPeAの47.6 ng/L、であった。工場の多い安威川流域では過年度の調査からも高濃度のPFCsが検出されていたが、TOFも高濃度で検出された。また、全40地点のうち、PFOAとPFOSの合計値がU.S.EPAの飲料水の健康指針値70 ng/Lを超過していたのは6地点あり、89.5 ng/L(D2:船橋川)~241 ng/L(K9:F処理場)であった。なお、 Σ 12種PFCsの濃度を70 ng/Lと比較すると全体の68%(27/40地点)で超過することになり、総PFCs汚染によるヒトの健康や生態への複合的なリスクが懸念された。



3.2.3 淀川流域における負荷量の推定

淀川流域主要地点におけるPFCsおよび全有機フッ素負荷量の分

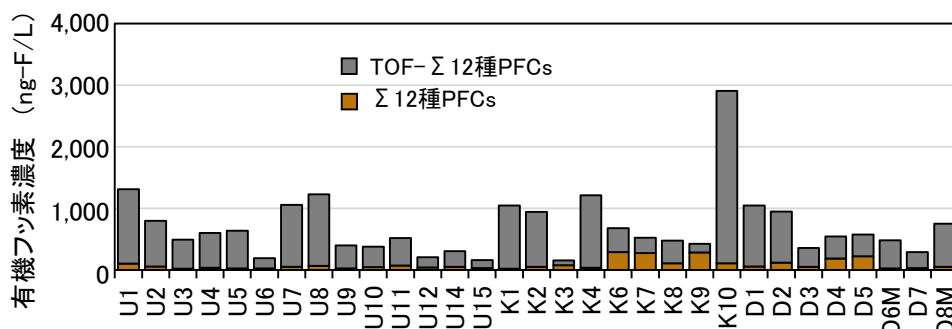


図14 淀川流域および安威川流域におけるTOFおよび Σ 12種PFCs中の有機フッ素濃度分布

布を図 15 に示す。琵琶湖流出時において 800 g-F/day であった TOF の負荷量は流下過程で増加し、淀川下流の鳥飼大橋においては 14,000 g-F/day となった。この負荷量は有機フッ素濃度が高く検出されてきた安威川の TOF に対し 39%、 $\Sigma 12$ 種PFCs に対し 21%と大きく、大阪湾への流出が懸念された。また桂川、宇治川、木津川の三川合流前の負荷量の和は PFCs で 840 g/day、TOF は 18,000

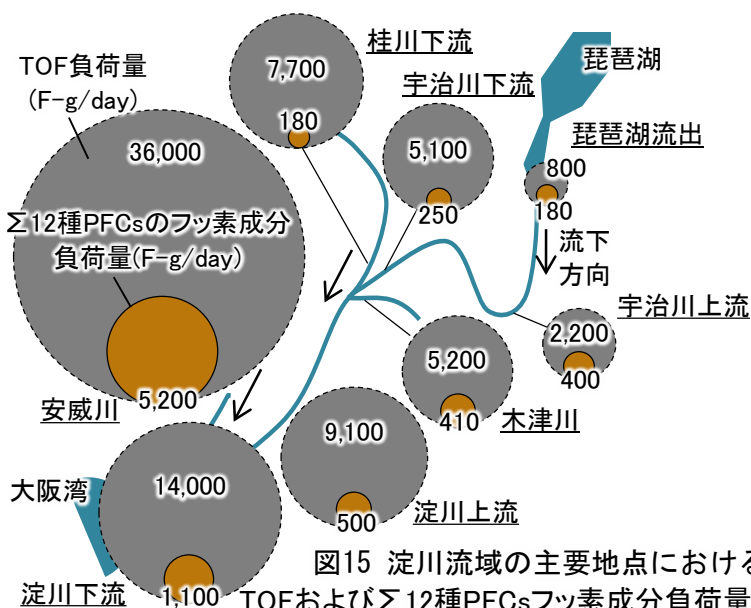


図15 淀川流域の主要地点における

TOFおよび $\Sigma 12$ 種PFCsフッ素成分負荷量の分布

g/day であった。合流後の枚方大橋での負荷量は PFCs で 500 g/day、TOF は 9,100 g/day となり減少傾向が示された。この原因としては、底質や大気などの別媒体への移行や、有機フッ素が分解して無機化が進んだ可能性がある。今後は、各現象についてさらに検討を進める必要がある。

参考文献

- 1) 厚生労働省(2016) 水質基準項目と基準値 (5 1 項目) <http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> Accessed 30 Mar. 2017
- 2) U.S. Environmental Protection Agency (2016) Fact sheet: PFOA and PFOS drinking water health advisories. https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf. Accessed 30 Mar. 2017
- 3) U.S. Environmental Protection Agency (2016) Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) under TSCA <https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/and-polyfluoroalkyl-substances-pfass-under-tsca#tab-3>, Accessed 30 Mar. 2017
- 4) 鈴木ら, (2016) 都市河川流下過程における PFCAs 生成ポテンシャルの底質への移行とその変化体の蓄積, *土木学会論文集 G (環境)*, 72(7), III_45-III_53
- 5) 鈴木ら, (2014) 下水処理過程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
- 6) Y Miyake, *et al.*, (2007) Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water, *Journal of Chromatography A*, **1143**, 98–104
- 7) A Wagner, *et al.*, (2013) Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography, *Journal of Chromatography A*, **1295** 82-89
- 8) 田中 (2016) ペルフルオロ化合物類生成ポテンシャルの琵琶湖・淀川流域における挙動と浄水処理工程別の除去効果の検討, 平成27年度水質保全研究助成 成果報告書 No.3
- 9) Loi, *et al.* (2011). Trophic magnification of poly- and perfluorinated compounds in a subtropical food web, *Environmental science & technology*, **45** (13), 5506-5513