

# 有機フッ素化合物の環境実態および排出源の解明と環境挙動シミュレーションを応用した将来濃度予測に関する研究

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 竹峰 秀祐

## 1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)の一種である PFOA・PFOS は、優れた化学的特性を持ち、産業・家庭用品を問わず、さまざまな用途に用いられてきた。しかし、PFOA・PFOS は、環境中で長期残留性を持つことが分かり、発がん性が示唆されている。また、PFOA・PFOS は、世界中の生物、水や大気といった環境媒体から検出されており、世界規模での汚染が確認されている。このような状況を受け、PFCs の環境リスク低減に向けて、世界的な取り組みが始まっている。

日本では、主に PFOA の汚染が関西地域で広がっていることが確認されており、淀川の工業用水や飲料水として利用する取水地点でも PFOA が検出されている。近年の汚染傾向としては、メーカーが PFOA の使用・排出を自主的に削減しており、環境中の PFOA 濃度は減少している。しかし、代替物質で同族体の PFHxA が一部の河川から検出され、海域で濃度の上昇が確認されているため、流域内の PFCs の継続的な監視を続ける必要がある。また、代替物質についても環境挙動を明らかにし、利水や環境影響を考慮したリスク管理を行っていく必要がある。

リスク管理をおこなっていく上で、PFCs の環境負荷メカニズムについての知見收拾が必要である。PFCs を含有する薬剤を使用する兵庫県内の繊維加工事業所の排水から、高い濃度の PFOA を含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)が検出されている。事業所では、繊維加工に用いた排水を生物処理し、河川へ放流している。処理施設内の PFCAs の調査を行ったところ、PFCAs 濃度が生物処理後に上昇していることを確認した。下水処理場でも同様の事例が報告されており、PFCAs 濃度の上昇の原因は、排水中に含まれるフッ素テロマーアルコール類(FTOHs)等の前駆物質が、処理工程中で PFCAs に変化するためと予想されている。しかし、排水処理工程の前駆物質を含めた PFCs の調査事例は少なく、確証を得るには至っていないため、今後より詳細な調査が望まれている。

## 2. 研究目的

これまで関西地域は、PFCs に関して様々な環境調査が行われてきた。しかし、情報の整理が進んでおらず、現在の状態についての的確に把握できる資料は少ない。また、PFCs は環境残留性が非常に高いため、現在の状態を確認するのみならず、発生源、負荷量、および環境中での挙動の調査を通じて将来的なリスクについても検討していく必要がある。加えて、PFCs の環境流出については未知な部分も多く、汚染対策のためには様々な知見を収集していく必要がある。そこで、本研究では以下を目的として研究を行った。

- ①これまで行ってきた PFCs 調査結果とその他機関の調査結果を参考にし、淀川流域および大阪湾の PFCs の濃度分布を明らかにする。また、調査結果から河川の PFCs の負荷量について推定する。
- ②濃度が高く検出された地点について詳細調査を行う。
- ③海域での PFCs の挙動について調査を行う。
- ④排水処理施設での生物処理前後の排水中の PFCA s と FTOHs を調査し、それら化合物の挙動や変化を調査する。

### 3. 方法

#### 3.1 PFCs 濃度マップの作成と負荷量の検討

広域的な PFCs の分布傾向について把握するため、平成 22 年度の関西地域の各環境研究機関（大阪府、滋賀県、神戸市、兵庫県、京都府）の水環境中の PFCs 調査データを地図上に描画した。マップの描画には、Arcview(ESRI 社)を用いた。

加えて、大阪湾に流入する河川のうち、流量が多い河川(1m<sup>3</sup>/sec 以上)の淀川、神崎川、武庫川、洲本川、大和川について、流量と河口に近い PFCs の調査結果から流出量を推定した。

#### 3.2 PFHxA 高濃度地点詳細調査

##### 3.2.1 サンプル採取場所

平成 22 年度の調査において高濃度の PFHxA(16,000ng/L)が検出された辰巳橋（神崎川水系）とその上流の地点について調査を行った。試料採取場所を図 1 に示す。サンプル採取時期は平成 24 年 5 月 30 日である。

##### 3.2.2 サンプル採取

メタノールで洗浄した 300mL 容量のポリプロピレン瓶に水質サンプルを採取した。サンプルの採取には金属製のバケツを用いた。サンプルは分析まで冷蔵庫に保管した。

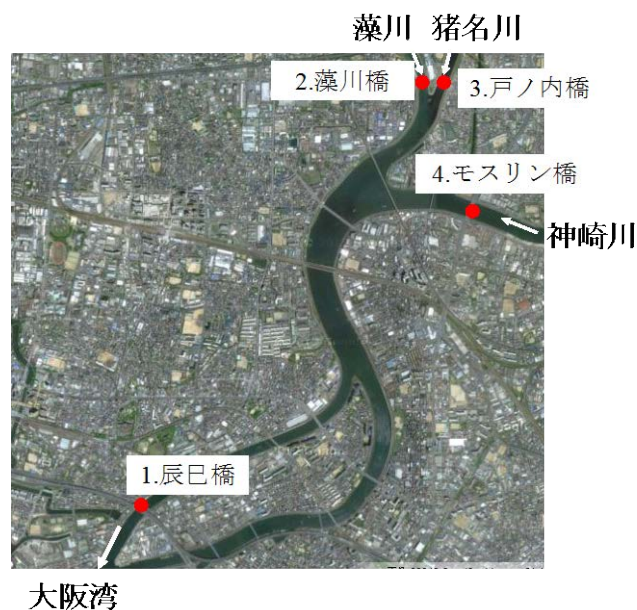


図 1 サンプルング地点

##### 3.2.3 サンプルの分析方法

サンプル容器にサロゲートとして MPFAC-MXA(Wellington 社製)を添加し、ギ酸を 20

$\mu$ L 加えた。溶液は、コンセンレーターを用い、サンプル全量を流速 10mL/min で固相吸着 (Wako presep PFC-II 使用) した。使用する固相カートリッジはあらかじめ、0.1%アンモニア/メタノール 10mL→メタノール 10mL→精製水 15mL でコンディショニングを行った。サンプルを通液後、10mL の精製水を固相に通液させた。通液後、サンプル容器の内側を 0.1%アンモニア/メタノール 5mL で洗いこみ、その洗いこみ液を固相からの対象物質の溶出液として用いた。溶出液は 1mL まで窒素吹きつけ濃縮を行い、シリンジスパイクとして  $^{13}\text{C}_8$ PFOA (CIL 社製) を添加し、LC/MS/MS (ESI) で PFCs の分析を行った。LC/MS/MS は XEVO TQ MS システム (Waters 社製 ACQUITY UPLC/Xevo TQ MS) を用いた。分析フローを図 2 に示す。分析対象化合物は表 1 のとおりである。

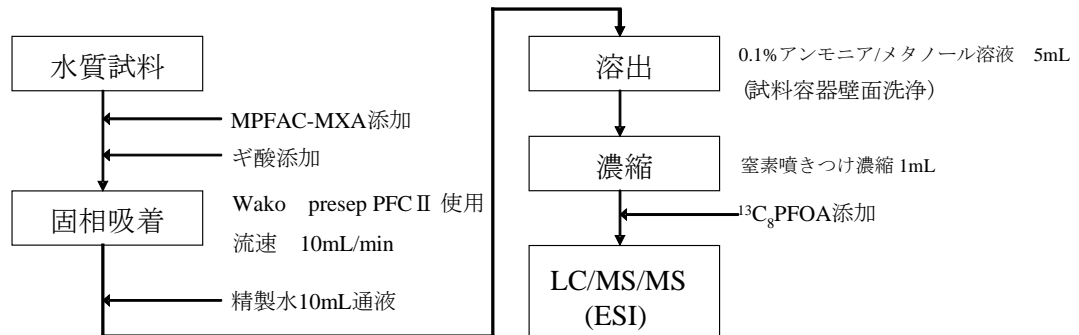


図 2 分析フロー

表 1 分析対象化合物

| 分類  | 物質名  | 略称                        | 炭素数     |    |
|---|--|---------------------------|---------|----|
| ペルフルオロカルボン酸類<br>(PFCAs)<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^-$ | Perfluorobutanoic acid   | PFBA                      | C4      |    |
|   | Perfluoropentanoic acid  | PFPeA                     | C5      |    |
|   | Perfluorohexanoic acid   | PFHxA                     | C6      |    |
|   | Perfluoroheptanoic acid  | PFHpA                     | C7      |    |
|   | Perfluorooctanoic acid   | PFOA                      | C8      |    |
|   | Perfluorononanoic acid   | PFNA                      | C9      |    |
|   | Perfluorodecanoic acid   | PFDA                      | C10     |    |
|   | Perfluoroundecanoic acid   | PFUnDA                    | C11     |    |
|   | Perfluorododecanoic acid   | PFDoDA                    | C12     |    |
|   | Perfluorotridecanoic acid  | PFTrDA                    | C13     |    |
|   | Perfluorotetradecanoic acid  | PFTeDA                    | C14     |    |
|   | ペルフルオロアルキルスルホン酸<br>類(PFASs)<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$ | Perfluorobutane sulfonate | L-PFBS  | C4 |
|   |  | Perfluorohexane sulfonate | L-PFHxS | C6 |
|   |  | Perfluorooctane sulfonate | L-PFOS  | C8 |
| Perfluorodecane sulfonate   |  | L-PFDS                    | C10     |    |

### 3.3 大阪湾の PFCs の挙動調査

2012 年 8 月に兵庫県の調査船で、大阪湾の海水のサンプリングを行った。サンプリング地点は図 3 のとおりである。バンドーン採水器を用いて、各地点の表層水(海面 0.5m 下)、中層水(海面 2m 下)、底層水(海底 1m 上)を 300mL 容量のポリプロピレン瓶に採水した。

採取した試料は 3.2.3 と同様の方法で分析した

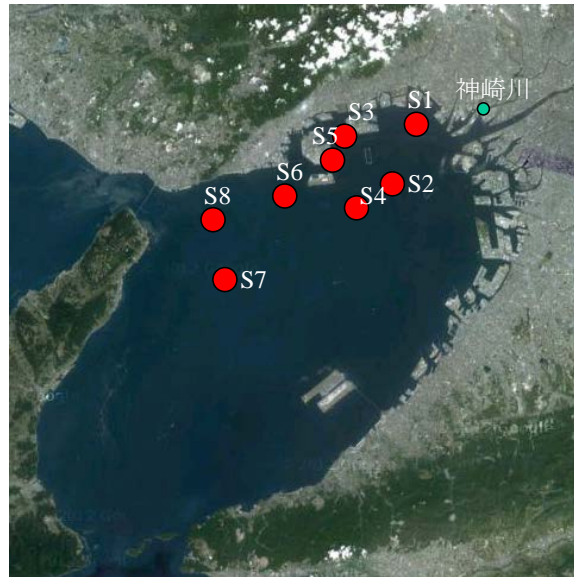


図3 大阪湾サンプリング地点

### 3.4 生物処理前後の排水中の PFCAs と FTOHs 調査

分析対象化合物は炭素鎖 C4-14 の PFCAs、前駆物質である 4:2FTOH、6:2FTOH、8:2FTOH、10:2FTOH とした。事業所の排水処理フローは、原排水→スクリーン→調整槽→生物処理槽→沈殿槽→放流である。分析対象試料は、調整槽水(処理前水)、放流水(処理後水)とした。試料採取時期は 2011 年 9 月、2011 年 12 月であった。試料は同時刻にサンプリングした。

PFCAs の分析は 3.2.3 と同様の方法で行った。FTOHs の分析は、既報<sup>1)</sup>に改良を加えた方法を用いた。試料水に、MFBET、MFHET、MFOET、MFDET (Wellington 社製)をサロゲートとして添加し、塩化ナトリウムを加え、液液抽出を行った。抽出液は、窒素噴きつけて濃縮した後、Supelclean ENVI-Carb II/PSA (Supelco 社製)に負荷した。溶出液に 50%ジクロロメタン/酢酸エチル溶液 10mL を用いた。溶出液は、窒素吹き付け濃縮を行った後、GC/MS (Agilent 社製 GC6890N/JEOL 社製 JMS-Q1000GC)で分析を行った。

## 4. 結果

### 4.1 PFCAs 濃度マップと河川流出量

図 4-6 に PFOA、PFHxA、PFOS の濃度マップを示す。濃度の分布が最も特徴的な化合物は、PFHxA である(図 5)。PFHxA が高濃度で検出された地点は神崎川水系の辰巳橋である。また、海域の PFHxA 濃度は大阪湾の湾奥部(淀川、神崎川河口付近)の濃度が高く、湾奥の河川から PFHxA が流出していると考えられる。PFOA は、辰巳橋(兵庫県、神崎川水系)、千鳥大橋(兵庫県、法華山谷川水系)、二ノ橋(京都府、淀川水系大谷川)で数 100ng/L 程度濃度が検出されている。しかし、PFOA が数 100ng/L 濃度検出された河川の河口付近の海域は、PFOA 濃度レベルが他の地点と比べて顕著に高くない。PFOS は、PFOA、PFHxA と比べると濃度レベルが低く、河川および海域での顕著な汚染はないと考えられる。

八木らは、冷凍保存した神戸沿岸海域を用いて PFCAs の濃度と組成の経年変化について調査した<sup>2)</sup>。その結果、2004 年から 2006 年にかけて PFOA 濃度が減少し、2009 年

から PFHxA 濃度が上昇している。これまでに、京阪神地域では、大気、飲料水、およびヒト血液で PFOA の汚染が報告されていた。しかし、PFCs の濃度の分布傾向や神戸沿岸海域の経年変化から、大阪湾への負荷は PFOA から PFHxA が優勢になっていると考えられる。一方、2010 年の稲田らの報告によれば、淀川の下流にある柴山浄水場では、淀川原水中の PFHxA の顕著な上昇は認められないと報告している<sup>3)</sup>。従って、PFHxA は神崎川水系から流入している可能性が高いと考えられる。

河川流量と河口に近い PFCs の調査結果から大阪湾への流出量を推定した結果を表 2 に示す。流量データについては、大阪湾環境データベース<sup>4)</sup>から引用した。なお  $\Sigma$  PFCs 濃度は C4-C14 の PFCAs と C4、6、8、10 の PFASs の濃度を総和している。ただし、柴島浄水場原水は PFOA と PFOS しかデータが公表されていないため、PFOA と PFOS の総和濃度となっている。

PFCs 流出量が最も高く推定されたのは神崎川である。しかし、淀川は PFOA と PFOS のみのデータであるため、流出量が少なく算出されている可能性がある。加えて、河川中の PFCs の濃度が変動する可能性があり、流出量をより正確に推定するためには継続的な調査が必要であると考えられる。

表 2 各河川の PFCs 流出量

| 河川  | 流量[m <sup>3</sup> /s] | 測定地点    | $\Sigma$ PFCs[ng/L] | PFCs流出量[kg/day] | PFCsデータ緒言                 |
|-----|-----------------------|---------|---------------------|-----------------|---------------------------|
| 淀川  | 184.3                 | 柴島浄水場原水 | 25                  | 0.40            | 平成22年度大阪市調査 <sup>*</sup>  |
| 神崎川 | 71                    | 辰巳橋     | 16000               | 98              | 平成22年度兵庫県調査 <sup>**</sup> |
| 武庫川 | 7.2                   | 甲武橋     | 32                  | 0.020           | 平成21年度兵庫県調査 <sup>**</sup> |
| 大和川 | 16.9                  | 大和川河口   | 510                 | 0.74            | 平成22年度大阪府調査 <sup>**</sup> |
| 洲本川 | 1.8                   | 洲本大橋    | 36                  | 0.0056          | 平成22年度兵庫県調査 <sup>**</sup> |

\* 稲田ら、2010<sup>5)</sup>

\*\* PFCs 濃度マップデータ

\*\* 兵庫県調査<sup>6)</sup>

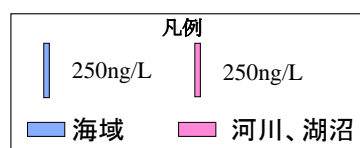


図 4 平成 22 年度 PFOA 濃度マップ

16,000  
≈

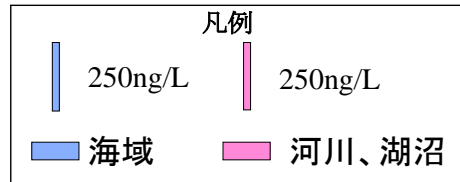


図 5 平成 22 年度 PFHxA 濃度マップ

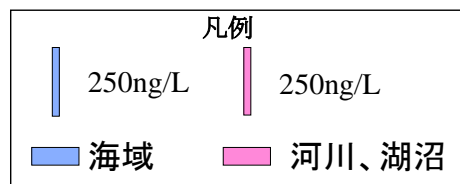


図 6 平成 22 年度 PFOS 濃度マップ

## 4.2 PFHxA 高濃度地点詳細調査結果

調査結果を図7に示す。下流の辰巳橋は、最も濃度が高い化合物は、PFHxAであった。神崎川に合流する前の支流（藻川、猪名川）の地点の藻川橋および戸ノ内橋は、最も濃度が高い化合物は PFOA であり、PFCs の濃度レベルについては下流の辰巳橋と比べると1桁低かった。一方、神崎川本流のモスリン橋は、下流の辰巳橋と濃度パターンと濃度レベルが酷似している。PFHxA は、神崎川の今回の調査地点より上流から流入していると考えられる。上流部の大阪府には、フッ素樹脂を扱う工場が存在しており、PFCs の負荷の要因となっていると推測される。

また、平成22年度の辰巳橋のPFHxA濃度は、16,000ng/Lであるが、今回調査のPFHxA濃度は600ng/Lであり、大きく減少している。濃度が減少傾向にあるのか、負荷変動が原因であるのか現在のところ不明である。継続的な調査が必要であると考えられる。

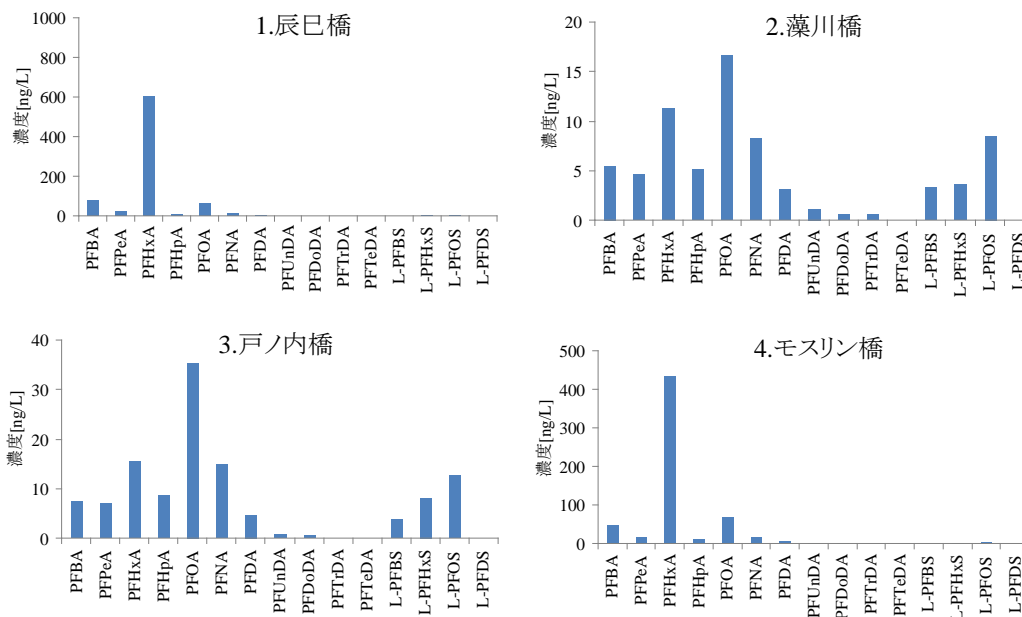


図7 PFHxA 高濃度地点詳細調査結果

## 4.3 大阪湾の PFCs の挙動調査結果

大阪湾の PFCs を調査した結果、表層水については、分布傾向と濃度組成ともに平成22年度の調査とほぼ同様の結果が得られた。

鉛直方向の PFHxA 濃度分布には大きな違いが現れた。表層、中層、および底層水の PFHxA 濃度と各サンプリング地点の神崎川河口からの距離をプロットしたグラフを図8に示す。

表層水と中層水は全地点ともほぼ同程度の PFHxA 濃度であった。サンプリング深度が1.5mしか離れていないため、拡散や希釈による影響の違いが現れなかったためと考えられる。表層水と中層水は、神崎川河口からの距離に比例し減少しており、30km以上では底層水と濃度レベルに大きな違いが無くなる。大阪湾奥から PFHxA が流入し、湾内で拡散していることを示している。また、全地点で底層から PFHxA が検出されているため、湾内全域に PFHxA が拡散していると考えられる。

PFHxA は PFOA よりもリスクは低いものの、水棲生物に対して毒性を持つと報告されている<sup>7)</sup>。大阪湾は閉鎖性海域であるため、PFCs が湾内に蓄積していくことも考えられ、将来的に環境リスクを持つ可能性もある。大阪湾内での PFCs の挙動について更な

る研究を行い、蓄積量について検討していく必要があると考えられる。

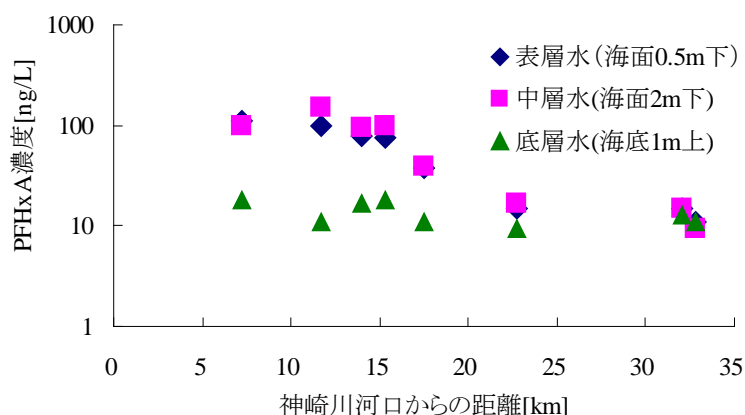


図 8 PFHxA 濃度と神埼川河口からの距離

#### 4.4 生物処理前後の排水中の PFCAs と FTOHs を調査結果

図 9 に対象化合物の濃度を示す。処理前水では 8:2FTOH および 10:2FTOH が主要な化合物であり、FTOHs が組成の 9 割以上を占めている。以前の研究で繊維の表面加工処理に用いられる PFCs を含有する撥水・撥油剤を調査し、FTOHs が含まれていることが分かった<sup>8)</sup>。調査した事業所では、同種類の薬剤を使用している。処理前水で FTOHs が検出されたのは、PFCs を含有する薬剤の使用によるものと考えられる。処理後水では、最も濃度が高い化合物が PFOA、次いで PFDA であった。一方、8:2FTOH と 10:2FTOH は検出されなかった。排水処理前後の化合物の組成の変化から考えると、処理後の PFCAs の上昇には、8:2FTOH と 10:2FTOH が関係していると考えられる。

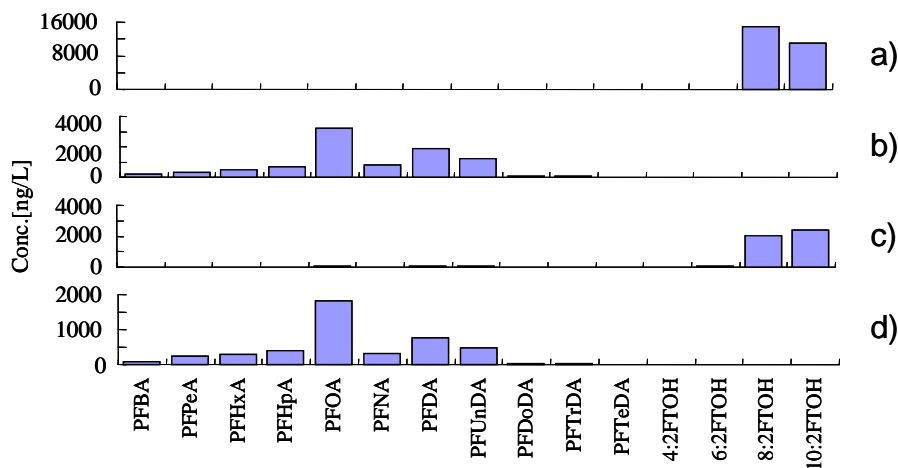


図 9 PFCs 濃度：a) 処理前水 (9 月)、b) 処理後水 (9 月)、c) 処理前水 (12 月)、d) 処理後水 (12 月)

#### 5. まとめと今後の展望

今回の研究から得られた知見は以下のとおりである。

- これまで行われた PFCs 調査についてまとめた結果、神埼川から PFHxA が流出しており、大阪湾の濃度に影響を与えている可能性があることが分かった。



- ・ 神崎川の詳細調査の結果から、モスリン橋より上流の地点から PFHxA 流出していることが示唆された。ただし、神崎川の PFHxA は大きく濃度変動している可能性がある。
- ・ 大阪湾の PFCs の調査から、PFHxA は大阪湾奥から流出し、拡散していることが分かった。
- ・ 排水処理施設での生物処理前後の排水中の PFCAs と FTOHs を調査した結果、FTOHs が生物処理で PFCAs に変化している可能性がある。

今後の展望としては、PFHxA が大阪湾に蓄積していく可能性も考えられるため、環境挙動について更なる研究が必要と考えられる。また、大阪湾の PFCs 濃度の将来的な予測のために PFCs の環境挙動シミュレーションを行なう必要がある。正確なシミュレーションのためには、PFCs のモニタリングを継続し検証データを蓄積するとともに、流入量について更なる知見収集が必要であろう。

前駆物質である FTOHs が PFCs の負荷に関与している可能性があり、PFCs のみの使用量から環境流出量を見積もるのは難しいと考えられる。加えて、PFCs の汚染対策には、前駆物質を含めて検討することが必要である。

#### 【参考文献】

- 1) 竹峰秀祐、矢本善也、奥野俊博、種田あずさ、松村千里、鈴木元治、鶴川正寛、川崎英也、英保次郎、中野武、荒川隆一、2010、水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討、第 13 回日本水環境シンポジウム講演集、p21-22
- 2) 八木正博、山路章、渋谷一郎、2009、神戸沿岸海域における有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化、第 12 回日本水環境学会シンポジウム、p106-107
- 3) 稲田康志、平林達也、有機フッ素化合物の淀川水系における動向、2011、第 55 回日本水道協会関西支部水道研究発表会、  
<http://www.city.osaka.lg.jp/suido/page/0000116493.html>
- 4) 大阪湾環境データベース  
[http://kouwan.pa.kkr.mlit.go.jp/kankyo-db/data/b1\\_09kasen.html](http://kouwan.pa.kkr.mlit.go.jp/kankyo-db/data/b1_09kasen.html)
- 5) 稲田康志、森口泰男、服部晋也、林広宣、2011、有機フッ素化合物の淀川水系における動向と浄水処理過程における挙動、第 62 回日本水道協会全国水道研究発表会、  
<http://www.city.osaka.lg.jp/suido/page/0000116493.html>
- 6) 兵庫県、平成 22 年度版環境白書、  
<http://www.pref.hyogo.jp/JPN/apr/hakusho/index.html>2010
- 7) Latala A, Nedzi M, Stepnowski P, 2009, Acute toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae, Environ Toxicol Pharmacol 28, p167-171
- 8) 竹峰秀祐、鈴木元治、松村千里、中野武、2008、製品中有機フッ素テロマーアルコールの分析、第 35 回環境保全・公害防止研究発表会 講演要旨集、p. 70

#### 【本テーマに関係した研究業績】

- ・ 査読付き論文

Takemine S, Matsumura C, Yamamoto K, Suzuki M, Tsurukawa M, Imaishi H, Nakano T, Kondo A, The Flow of Perfluorinated Compounds from Rivers and Their Influence

on Coastal Seas in Japan, Environmental Pollution 【投稿中】

- ・ 学会発表

竹峰秀祐、山本勝也、松村千里、藤森一男、中野武、近藤明、2012、ペルフルオロカルボン酸類とフッ素テロマーアルコール類の排水処理工程中での挙動について、第15回日本水環境学会シンポジウム講演集、p105-6