

# 琵琶湖・淀川流域の水・大気・土壌中の難分解性 有機フッ素化合物類の挙動把握と発生源の推定

京都大学 地球環境学堂 田中周平

## 1.はじめに

ペルフルオロ化合物類(PFCs)や一部の医薬品およびその関連製品(PPCPs)などの新規微量汚染物質は、高度浄水処理によっても除去されにくいことが報告されている。1990年代後半より、ヒトへの蓄積、毒性が徐々に明らかとなり、2009年5月、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約における附属書Bにペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)とその塩およびペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOSF)が追加された。これにより、PFOSおよびPFOS関連物質は製造、使用、輸出入が制限されることとなった。ただし、他物質で代替困難とされた用途である写真感光剤や泡消火剤などの用途は使用が容認されている。また、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)に関しても、U.S.EPAが2006年にPFOA管理プログラムを立ち上げ、PFOAおよびPFOAの前駆物質、また類縁化合物の排出レベルおよび製品中含有レベルを2000年基準で2010年までに95%削減、2015年までに全廃することをPFOA排出企業8社に求めている。

国内では、2010年4月の「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」でPFOSとその塩、およびPFOSFが第1種特定化学物質に新規追加された。なお、PFOSはPFOAとともに2003年より第2種監視化学物質に指定されていた。PFOAは2013年1月現在、一般化学物質に分類されている。また、炭素数が12~17のPFCAsは高濃縮性が認められ、監視化学物質に分類されている。さらに、「PRTR法」においても、2008年にPFOSが第1種指定化学物質に追加され、現在、MSDS制度およびPRTR制度の対象となっており、2011年度より排出量、移動量の届出が必要となった。

PFOS, PFOAの飲料水中の指針値や基準値が、一部の国と地域で独自に定められている。U.S.EPAは暫定健康勧告値をPFOS, PFOAそれぞれ200 ng/L, 400 ng/Lに、英国健康保護庁はそれぞれ300 ng/Lに、ドイツの環境庁は許容健康指針値をPFOS, PFOA合計で100 ng/Lに設定している。最も厳しい指針値を提示しているのは、米国ニュージャージー州でPFOAを40 ng/Lに設定している。WHOにおける飲料水水質ガイドライン改訂の対象項目に指定されたことを受け、2009年4月より水道水質基準の要検討項目にPFOS, PFOAが新たに指定された。

2012年4月にU.S.EPAがUCMR3(飲料水中の規制外汚染物質モニタリング規則3)における評価モニタリング物質にPFOS, PFOAおよびPFHxS, PFBS, PFNA, PFHpAを指定した。この規則により、米国の1万人以上に給水するすべての公共浄水施設と1万人未満に給水する800の公共浄水施設は、2013年から2015年の期間中に12ヶ月間、浄水中の指定された評価モニタリング物質濃度を指定された分析方法で測定し、最小報告濃度を超えた場合U.S.EPAに報告する義務を負うこととなった。PFOS, PFOAの最小報告濃度はそれぞれ40 ng/L, 20 ng/Lと、これまでの指針値等に比べてかなり低く設定されている。また、PFHxSやPFHpAがそれぞれ30 ng/L, 20 ng/Lという値に設定された。U.S.EPAはこのUCMR3の結果より、飲料水中のPFCs汚染実態の把握、曝露されている人数と曝露レベルの推定を行い、今後の指針値や基準値設定の参考とする。今

後、他の国も U.S.EPA に倣って、指針値や基準値の見直し、厳格化に向かうことが想定される。

本研究では、遺伝子損傷性や神経毒性が懸念されている PFCs を対象に、琵琶湖・淀川流域の水・大気・土壌中における挙動を把握し、その発生源の推定を行うことを主目的とした。具体的には、琵琶湖流入河川中の PFCs 負荷量を把握し、2007 年の調査結果と比較した。淀川・安威川流域主要地点および主要支川、下水処理場放流口、フッ素系化学工場排水口における負荷量を把握した。さらに 2004 年から継続している同流域での調査結果と比較することで、10 年間の汚染傾向の変遷を検討した。懸濁態への分配特性を検討し、河川底質および植物への蓄積性を検討した。降水、大気からの負荷を検討した。

## 2.調査および分析の方法

### 2.1.対象物質

対象化合物を表 1 に示す。炭素数が 4, 6, 8 の 3 種の PFAS (ペルフルオロアルキルスルホン酸類)、炭素数が 5~12 の 8 種の PFCA (ペルフルオロアルキルカルボン酸類) を分析対象とした。内標準物質試薬には MPFOS, MPFHxA, MPFOA, MPFDA の 4 種類の安定同位体標識物質 (Wellington Laboratories, 純度 99% 以上) を用いた。実験器具は、PFCA<sub>s</sub> が吸着しやすいガラス製を避け、ポリプロピレン (PP) 製またはポリエチレン (PE) 製の器具を使用した。また、器具は Milli-Q 水、次いでメタノールで 2 回洗浄してから使用した。

表1 分析対象とした化合物

略称	物質名	分子式	分子量
PFBuS	Perfluorobutanesulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	300.1
PFHxS	Perfluorohexanesulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	400.1
PFOS	Perfluorooctanesulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H	500.1
PFPA	Perfluoropentanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	264.0
PFHxA	Perfluorohexanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	314.1
PFHpA	Perfluoroheptanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	364.1
PFOA	Perfluorooctanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	414.1
PFNA	Perfluorononanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	464.1
PFDA	Perfluorodecanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	514.1
PFUnDA	Perfluoroundecanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	564.1
PFDoDA	Perfluorododecanoic Acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	614.1

### 2.2.サンプリングの方法

採水にはステンレス製のバケツもしくは PP 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 2 L 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) から導かれた流量データを参照した。下水処理放流水は調査日の日放流量を積算した。流量データが得られない地点は、採水時に観測した流速と河川の断面積から流量を算出した。流速の測定には AEM1-D (ALEC ELECTRONICS) を用いた。

### 2.3.分析の方法

前処理には固相抽出法を用いた。カートリッジは Presep-C Agri (Wako) と Oasis HLB

( Waters ) を連結させて使用した。測定は HPLC-ESI-MS/ MS により行った。カラムに Zorbax Eclipse Plus C18 を、移動相には 5 mM 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。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 2 に示す。対象とした 11 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。

採水の際、水温、pH、電気伝導度、溶存酸素の 4 水質項目を測定した。pH は COMPACT pH METER B-212 (HORIBA)、EC は CONDUCTIVITY METER B-173 (HORIBA)、DO は DO METER ID-150 (IJJIMA ELECTRONICS) を用いて測定した。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 水質項目を測定した。DOC 濃度はガラス繊維ろ紙 (GF/B、孔径 1.0 μm 以上、Whatman) でろ別した試料を 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。

表 2 PFCs の分析パラメータと IDL および IQL

物質名	Parent Ion (m/z)	Daughter Ion (m/z)	IDL* (ng/mL)	IQL* (ng/mL)
PFBuS	299	80	0.024	0.080
PFHxS	399	80	0.011	0.037
PFOS	499	80	0.014	0.045
PFPA	263	219	0.020	0.065
PFHxA	313	269	0.017	0.057
PFHpA	363	319	0.019	0.064
PFOA	413	369	0.005	0.016
PFNA	463	419	0.008	0.027
PFDA	513	469	0.010	0.033
PFUnDA	563	519	0.008	0.026
PFDoDA	613	569	0.006	0.021

\*IDL: 装置検出限界、IQL: 装置定量限界

表 3 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

表 4 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

## 2.4. 琵琶湖および流入河川と下水処理場の水質調査

2012 年 11 月 2 日に採水を実施した。琵琶湖の採水地点の概要を表 3 に示す。北湖西岸で 2 地点、北湖東岸で 2 地点、北湖の最北端で 1 地点、南湖西岸で 4 地点の計 9 地点で採水を行った。琵琶湖流入河川の概要を表 4 に示す。滋賀県が発行している環境白書を参考に流量の多い 14 河川で調査を実施した。この 14 河川の流量は平成 24 年度の環境白書で調査を実施している 30 河川の流量の合計の 81% にあたり、流域面積は琵琶湖全集水域 3,174 km<sup>2</sup> の 63% を網羅している。

2012 年 12 月 12 日、13 日に 5 箇所の下処理場にて採水を実施した。概要を表 5 に示す。計

表 5 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 <sup>3</sup> /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)

表 7 下水処理場一覧

処理場	処理方式	処理区域人口 (人)	日最大処理水量 (m <sup>3</sup> /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

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 m<sup>3</sup>/d であった。

## 2.5. 淀川・安威川流域水質調査

2012 年 12 月 4 日の淀川流域の採水地点の概要を表 6 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見ると、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。採水地点の選定には、各流域の本川および主要な支川に加え、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 箇所も対象とした。

下水処理場の概要を表 7 に示す。京都府の処理場 7 箇所、大阪府の処理場 1 箇所を対象とした。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 m<sup>3</sup>/d であった。

## 2.6. 安威川底質および植物調査

表6 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
桂川	K1	宮前橋	桂川
	K2	K処理場	桂川へ放流
	K3	小畑川	落合橋
	K4	西羽束師川	脇田橋
	K5	鴨川	京川橋
	K6	西高瀬川	天神橋
	K7	G処理場	桂川へ放流
	K8	G処理場	西高瀬川へ放流
	K9	F処理場	西高瀬川へ放流
	K10	桂大橋	桂川上流
木津川	U1	御幸橋	木津川、三川合流前
	U2	L処理場	宇治川へ放流
	U3	淀大橋	宇治川
	U4	古川	久御山排水機場
	U5	隠元橋	宇治川上流
	U6	小栗栖人道橋	山科川上流
	U7	I処理場	山科川へ放流
	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
淀川	D1	大谷川	小金井橋
	D2	船橋川	樟葉橋
	D3	利根川	放流口近く
	D4	穂谷川	牧野橋
	D5	天野川	かささぎ橋
	D6-L	枚方大橋(左岸)	
	D6-M	枚方大橋(流心)	
	D6-R	枚方大橋(右岸)	
	D7	芥川	鷺打橋
安威川	D8-L	鳥飼大橋(左岸)	
	D8-M	鳥飼大橋(流心)	
	D8-R	鳥飼大橋(右岸)	
	D9	柴島	
	A1	千歳橋	
	A2	宮島橋	
	A3a	N処理場	安威川へ放流
	A3b	N処理場下流	放流口下流
	A4	新京阪橋	神崎川との合流前
神崎川	A5	小松橋	安威川との合流前
	A6	吹田大橋	安威川との合流後
	A7	A水路	工場廃水

2012年7月7日、大阪府茨木市に所在する下水処理場の放流水および安威川との合流点の上下流の水、ヨシ、底質を採取した。3つの調査地点（放流口直下、上流、下流）を表8に示す。水を共洗いした容器に採集し、水温、DO、pH、電気伝導率を記録した。底質の採集には直径70mm、口径64mm、長さ1mの柱状採泥器を用いて、上下流のそれぞれ1地点で川底の表層から24cm、40cmの底質を抜き取り、柱状採泥器に入れた状態で持ち帰った。ヨシの採集では、上下流のそれぞれ1地点で2本ずつ根元から抜き取り、付着している土壌を河川水で軽く洗い、水を切った。採集したサンプルをすべてクーラーボックスに保存して持ち帰った。

表8 安威川の調査地点

調査地点	GPS情報
放流口上流	N34.78241E135.57451
放流口	N34.78154E135.57368
放流口下流	N34.78176E135.57388

底質については、柱状採泥器を用いて筒状に採泥したものは3cmごとに押し出して分け、湿重量を測定した。105℃で1時間乾燥させたものを標準網ふるい106μmを用いてふるい分け、抽出試料とした。植物は、葉、茎ごとに、105℃で1時間乾燥させたものをWonder Crasher/Millで破碎し分析試料とした。

## 2.7. 降雨および乾性降下物調査

降雨および乾性降下物調査の概要を表9に示す。5回の降雨調査、2回の乾性降下物調査を実施した。場所は京都大学構内の4階建の建物（総合研究3号館）の屋上で実施した。降雨調査では、高さ30cmの台に5LのPP製容器を3つ設置し、それぞれに開口部の直径30cmのPP製漏斗を設置した。乾性降下物調査では、高さ30cmの台に40cm×31cm×10cmのPP製トレイ（メタノールで2回洗浄済み）を2つ設置し、Milli-Q水を張った状態で設置した。降水は、Whatmanガラス繊維ろ紙GF/B（47mmφ）でろ過後、溶存態試料はOasis HLBとPresep-C Agriカートリッジを用いて固相抽出を行った。乾性降下物は溶存態と懸濁態に分け、溶存態試料は降水と同じ方法で、懸濁態試料はろ紙をメタノールで振とう抽出後、Envi-Carbカートリッジを用いて固相抽出を行った。

表9 降雨と乾性降下物の調査概要

	回	採取開始日時	終了日時	設置時間 (hour)	総降雨量 (mm)	平均降雨強度 (mm/hour)	容量 (L)	pH
降雨	第1回	2012/5/9 10:30	2012/5/9 20:00	9.50	-	-	-	4.1
	第2回	2012/6/8 13:00	2012/6/11 13:00	72.00	44.8	0.6	9.5	4.9
	第3回	2012/9/3 17:00	2012/9/4 18:45	17.25	38.2	2.2	8.1	4.8
	第4回	2012/10/7 10:30	2012/10/17 18:45	8.25	25.9	3.1	5.5	4.5
	第5回	2012/10/22 18:40	2012/10/22 14:40	20.00	36.8	1.8	7.8	4.5
干涸	第1回	2012/4/25 14:00	2012/4/26 14:00	24.00				
	第2回	2012/5/15 19:30	2012/5/17 13:30	42.00				

## 3. 水、土壌、大気のパFCs汚染の現況

### 3.1. 琵琶湖水

採取した9サンプルについて11種のパFCsを分析した結果、96検体でパFCsが検出された。中央値は高い方からPFOA (9.5 ng/L), PFNA (6.0 ng/L), PFHxA (4.9 ng/L), PFHpA (2.6 ng/L), PFDA (2.2 ng/L), PFUnDA (2.0 ng/L), PFDoDA (1.1 ng/L), PFBuS (0.8 ng/L), PFOS (0.3 ng/L), PFPA (0.2 ng/L), PFHxS (0.1 ng/L)であった。PFHxA, PFOA, PFNAとPFOSの琵琶湖水中のパFCs濃度（溶存態 + 懸濁態）の分布を図1に示す。

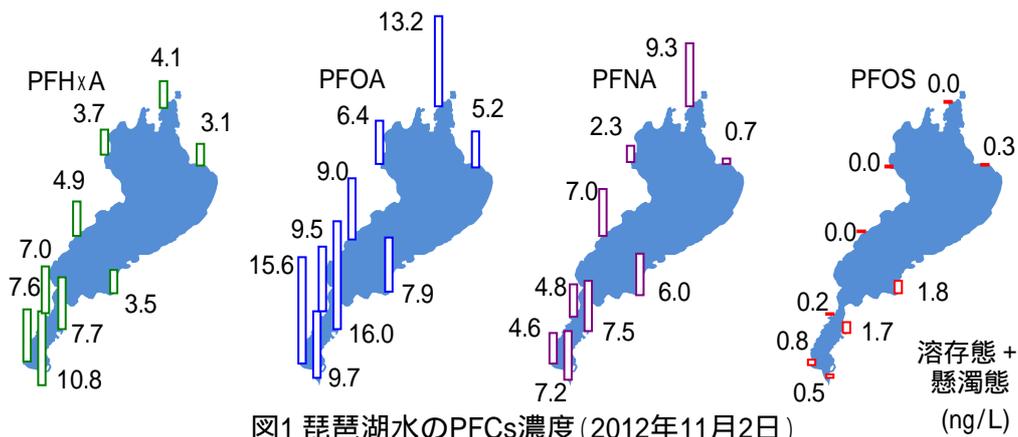


図1 琵琶湖水のPFCs濃度(2012年11月2日)

PFHxA は浜大津で 10.8 ng/L と最大であり、南湖で高い傾向にあった。PFOA は杉江で 16.0 ng/L と最大であり、全体的に南湖で高い傾向を示したが、藤ヶ崎でも比較的高い値が検出された。PFNA についても同様の傾向を示し、藤ヶ崎で 9.3 ng/L を検出した。一方、PFOS は長命寺で 1.8 ng/L と最大であり、全体的に低濃度であった。

### 3.2.琵琶湖流入河川水

採取した 14 サンプルについて 11 種の PFCs を分析した結果、146 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFOA (4.9 ng/L), PFHxA (4.1 ng/L), PFUnDA (3.4 ng/L), PFNA (2.2 ng/L), PFDA (1.9 ng/L), PFDoDA (1.9 ng/L), PFBuS (1.1 ng/L), PFHpA (1.1 ng/L), PFOS (0.2 ng/L), PFPA (0.1 ng/L), PFHxS (0.2 ng/L)であった。PFOA, PFNA, PFHxA と PFOS の琵琶湖流入河川水中の濃度 (溶存態 + 懸濁態) の分布を 図 2 に示す。PFHxA

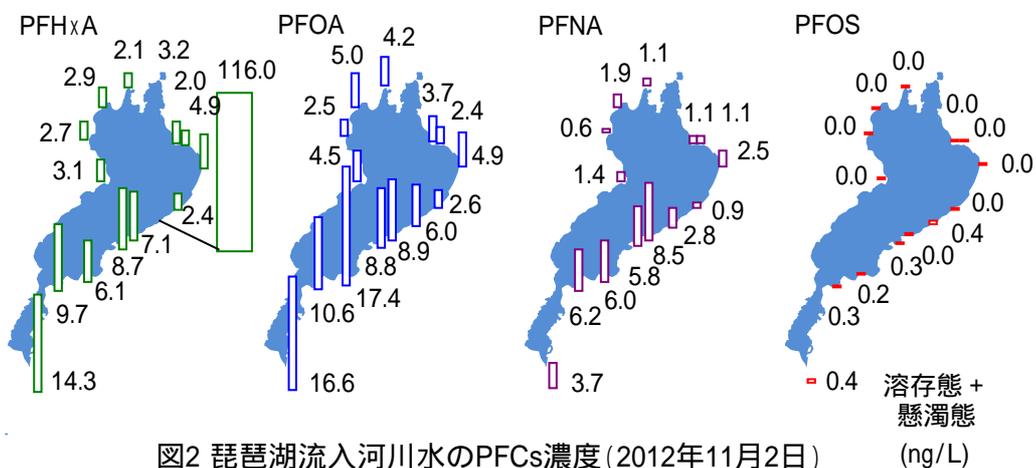


図2 琵琶湖流入河川水のPFCs濃度(2012年11月2日)

は宇曾川で 116.0 ng/L と高濃度で検出された。大戸川で 14.3 ng/L と高く、その他、東岸で比較的高い傾向にあった。PFOA は日野川で 17.4 ng/L と最大であり、全体的に東岸で高い傾向を示した。同様に PFNA も東岸で高く、愛知川で 8.5 ng/L と最大であった。一方、PFOS は琵琶湖水と同様に全体的に低濃度であった。

14 河川からの琵琶湖への日負荷量を計算した結果、高い方から PFHxA (56.4 g/day), PFOA (38.4 g/day), PFUnDA (17.7 g/day), PFNA (14.2 g/day), PFHpA (10.5 g/day), PFBuS (10.1 g/day), PFDA (10.0 g/day), PFDoDA (9.0 g/day), PFPA (0.9 g/day), PFHxS (0.6 g/day), PFOS (0.2 g/day)であった。PFOA, PFNA, PFHxA と PFOS の琵琶湖流入河川水中の PFCs

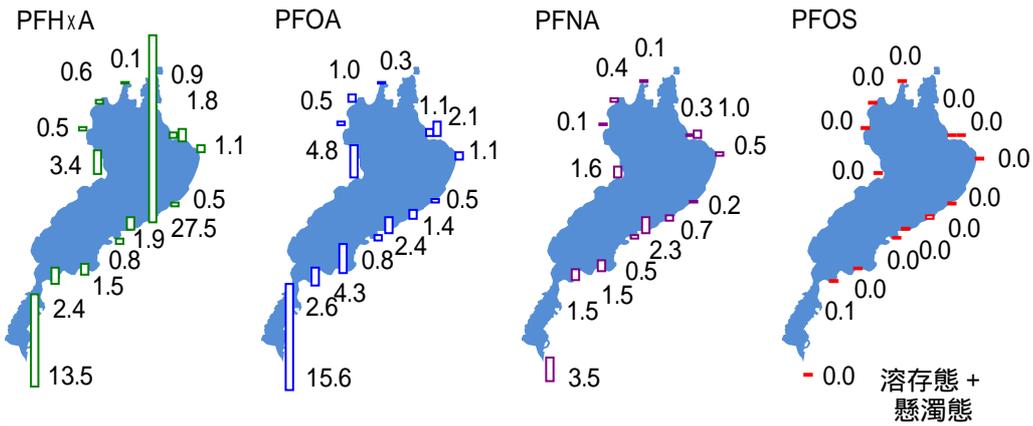


図3 琵琶湖流入河川水のPFCs負荷量(2012年11月2日) (g/day)

負荷量の分布を図3に示す。PFHxAは宇曽川で27.5 g/dayと高く、116.0 ng/Lと高濃度で検出されたことが影響した結果となった。宇曽川については、継続的に調査する必要がある。続いて大戸川で13.5 g/dayと高く、この2河川で流入河川全体の73%を占めた。PFOAは大戸川で15.6 g/dayと最大であり、全体の41%を占めた。同様にPFNAも大戸川で3.5 g/dayと最大であった。PFOSは14河川全体で0.23 g/dayと小さかった。

### 3.3.琵琶湖流域の下水処理場放流水

流域の5つの下水処理場放流水について11種のPFCsを分析した結果、43検体でPFCsが検出された。中央値は高い方からPFOA (200.3 ng/L), PFHxA (89.4 ng/L), PFDA (48.2 ng/L), PFNA (39.7 ng/L), PFHpA (35.2 ng/L), PFUnDA (18.9 ng/L), PFPA (14.7 ng/L), PFDoDA (7.2 ng/L), PFBuS (4.1 ng/L), PFOS (0.0 ng/L), PFHxS (0.0 ng/L)であった。PFOA, PFNA, PFHxAとPFOSの琵琶湖流入河川水中の濃度(溶存態+懸濁態)の分布を図4に示す。PFHxAはC処理場で108.7 ng/Lと高濃度で検出された。A,B処理場でも高く、それぞれ89.4 ng/L, 95.5 ng/Lであった。PFOAはA処理場で319.1 ng/Lと最大であり、続いてB処理場で249.7 ng/L, C処理場で200.3 ng/Lであった。PFNAはB処理場で52.9 ng/Lと最大であった。PFOSは琵琶湖水、流入河川水と同様に全体的に低濃度であった。総じて、E処理場で放流水中の濃度が低かった。また、流入河川水と比較すると、高い濃度でPFCsが検出された。

5つの下水処理場からの琵琶湖への負荷量を計算した結果、高い方からPFOA (100.6 g/day), PFPA (37.9 g/day), PFHxA (31.3 g/day), PFDA (30.1 g/day), PFHpA (17.6 g/day),

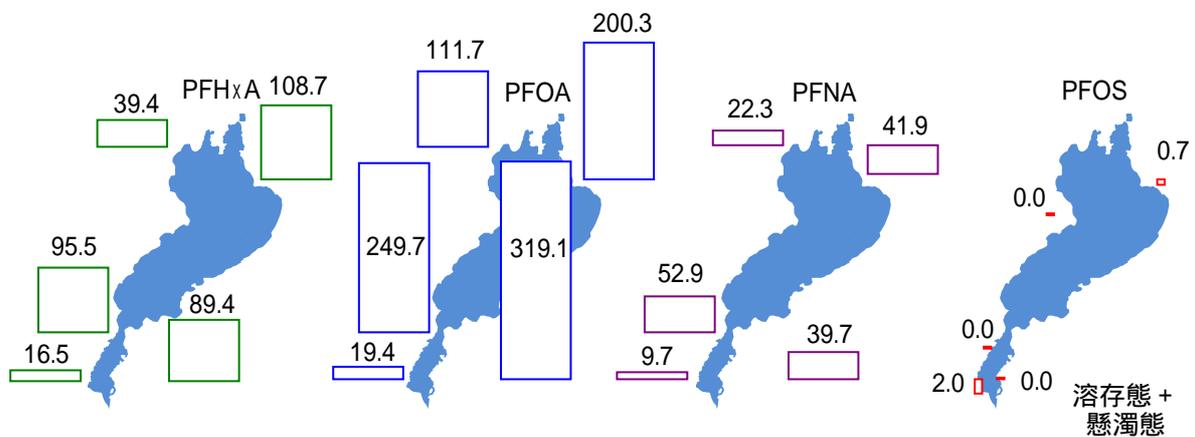


図4 琵琶湖周辺の下水処理場放流水中のPFCs濃度(2012年12月23日) (ng/L)

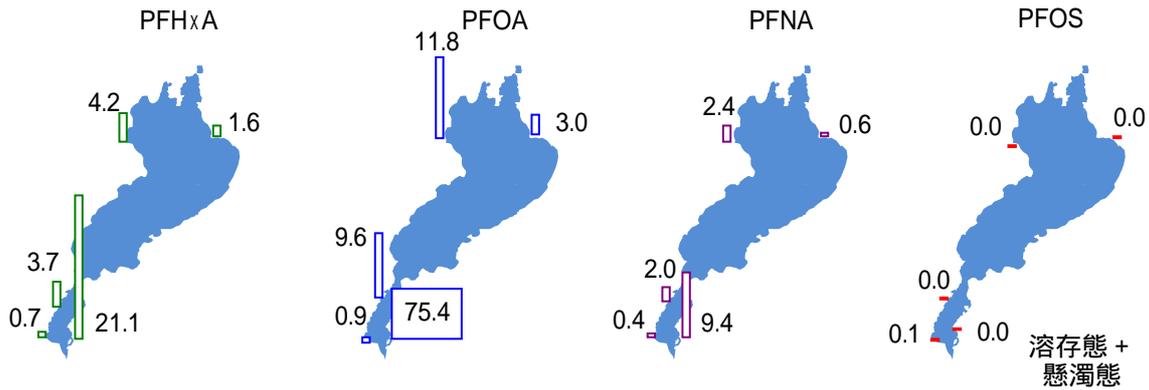


図5 琵琶湖周辺の下水処理場放流水中のPFCs負荷量(2012年12月2,3日) (g/day)

PFNA (14.8 g/day), PFUnDA (13.4 g/day), PFDoDA (3.7 g/day), PFBuS (0.4 g/day), PFOS (0.1 g/day), PFHxS (0.0 g/day)であった。

### 3.4.淀川と上流河川(宇治川、桂川、木津川)

採取した 23 サンプルについて 11 種の PFCs を分析した結果、206 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFHxA (48.1 ng/L), PFPA (32.6 ng/L), PFOA (18.5 ng/L), PFHpA (13.1 ng/L), PFNA (5.1 ng/L), PFOS (2.4 ng/L), PFUnDA (2.0 ng/L), PFDoDA (1.9 ng/L), PFDA (1.0 ng/L), PFHxS (0.7 ng/L), PFBuS (0.5 ng/L)であった。PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS の河川水中の濃度(溶存態 + 懸濁態)の分布を図 6 に示す。PFHxA は宇

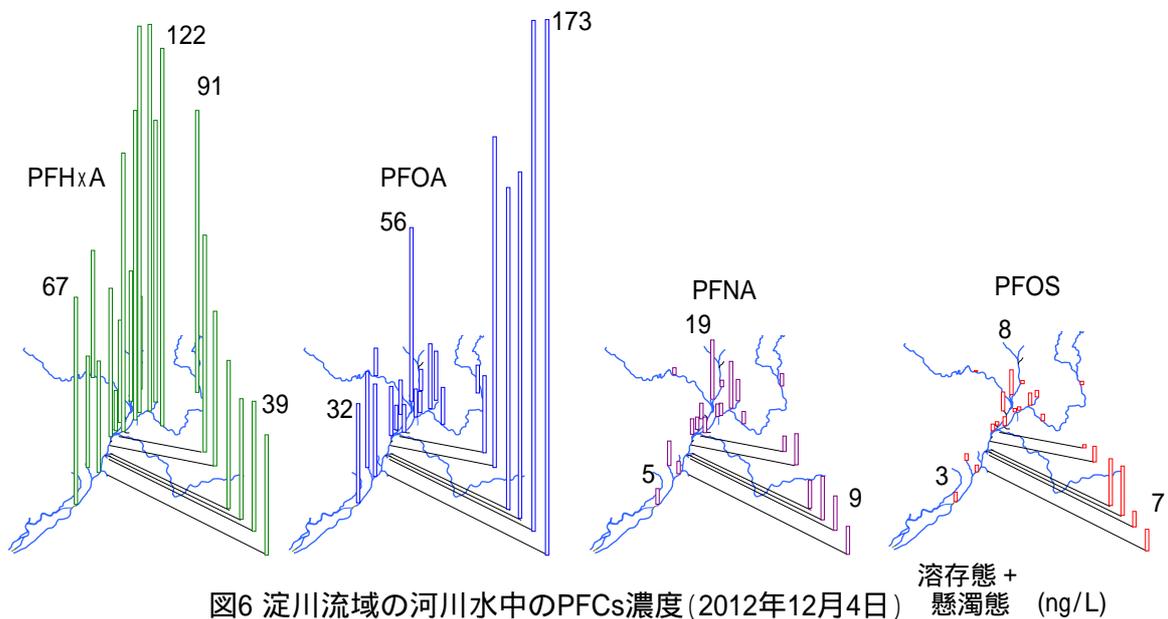


図6 淀川流域の河川水中のPFCs濃度(2012年12月4日) 溶存態 + 懸濁態 (ng/L)

治川下流で 90.4 ng/L, 桂川下流で 47.9 ng/L, 木津川下流で 69.5 ng/L で検出された。枚方大橋で 36.2 ng/L であり、琵琶湖や琵琶湖の流入河川と比較すると非常に高濃度であった。PFOA は宇治川下流で 9.1 ng/L, 桂川下流で 16.1 ng/L, 木津川下流で 25.0 ng/L で検出された。枚方大橋で 29.6 ng/L であり、UCMR3 の基準を上回った。特に、淀川の東岸支川で 100 ng/L 以上の PFOA が検出された。一方、PFNA は西高瀬川の 19.1 ng/L が最大であり、PFOS は利根川の 15.7 ng/L が最大であるなど、琵琶湖や琵琶湖流入河川よりは高濃度であったが、PFHxA や PFOA と比較すると低い結果となった。

PFOA, PFNA, PFHxA と PFOS の淀川河川水中の PFCs 負荷量の分布を 図 7 に示す。PFHxA は宇治川隠元橋で 957.4 g/day, 桂川下流で 88.8 g/day, 木津川下流で 182.1 g/day であり、枚方大橋で 630.9 g/day であった。隠元橋上流に大きな負荷源があると推定される。PFOA は宇治川下流で 81.5 g/day, 桂川下流で 29.6 g/day, 木津川下流で 66.0 g/day であり、枚方大橋で 515.9 g/day であった。特に、淀川東岸支川 5 河川から 63.3 g/day の負荷があった。PFNA は PFHxA と同様に宇治川隠元橋で 31.4 g/day の負荷量があり、

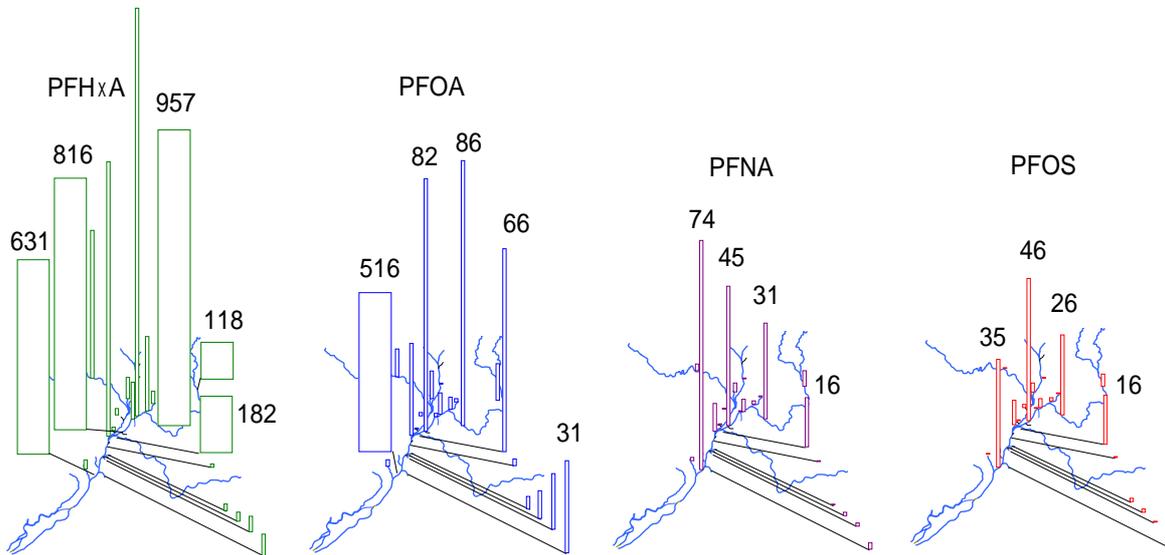


図7 淀川流域の河川水中のPFCs負荷量(2012年12月4日) (g/day)

上流の負荷源が示唆された。宇治川下流で 45.3 g/day, 桂川下流で 9.2 g/day, 木津川下流で 15.8 g/day であり、枚方大橋では、74.2 g/day の負荷量であった。同様に PFOS も宇治川隠元橋で 26.0 g/day と高い負荷量であった。宇治川下流で 46.3 g/day, 桂川下流で 7.6 g/day, 木津川下流で 16.2 g/day であり、枚方大橋では 35.4 g/day の負荷量であった。特に PFOS は琵琶湖流入 14 河川の合計負荷量が 0.2 g/day であったのに対して、宇治川隠元橋上流だけで 22.0 g/day の負荷源が推定された。今後の詳細な調査が必要である。

### 3.5.安威川

安威川と神崎川の河川水中の PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS の濃度 (溶存態 + 懸濁態) 分布を 図 8 に示す。N 下水処理場放流水から高濃度の PFHxA (25,419 ng/L) が検出された。放流口の下流の安威川でも 18,044 ng/L が検出され、また、神崎川に注ぐ A 水路か

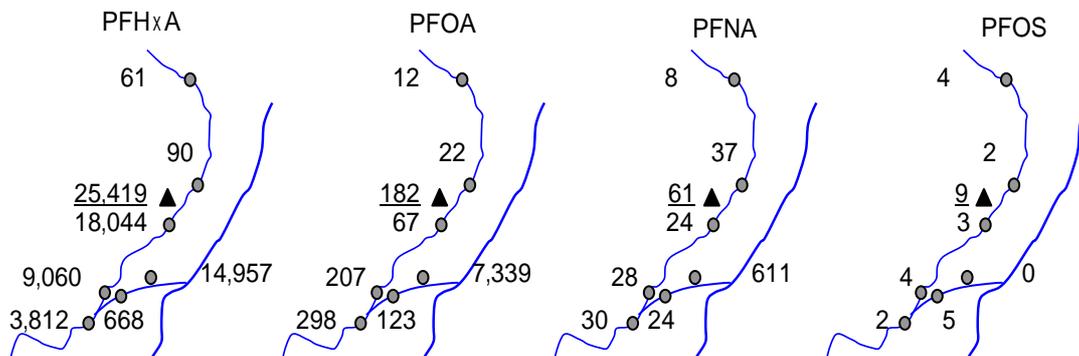


図8 安威川の河川水中のPFCs濃度(2012年12月4日) 溶存態 + 懸濁態 (ng/L)

らも 14,957 ng/L の PFHxA が検出された。PFOA は放流水で 182 ng/L であったが、A 水路からは 7,339 ng/L が検出された。依然として A 水路には PFOA を含む排水が流されているものと推定された。同じく A 水路からは PFNA も 611 ng/L で検出された。一方で、PFOS は淀川流域と同レベルの濃度であった。

PFOA, PFNA, PFHxA と PFOS の淀川河川水中の PFCs 負荷量の分布を 図 9 に示す。PFHxA は神崎川の下流で 5,681 g/day の負荷量となり、淀川での負荷量 631 g/day の約 9 倍であった。同地点では PFOA 負荷量は 444 g/day あり、淀川での負荷量 516 g/day の約 0.9 倍であった。同じく PFNA 負荷量は 45 g/day であり、淀川での負荷量 74 g/day の約 0.6 倍であり、安威川・神崎川下流域の PFCAs 汚染が明らかとなった。

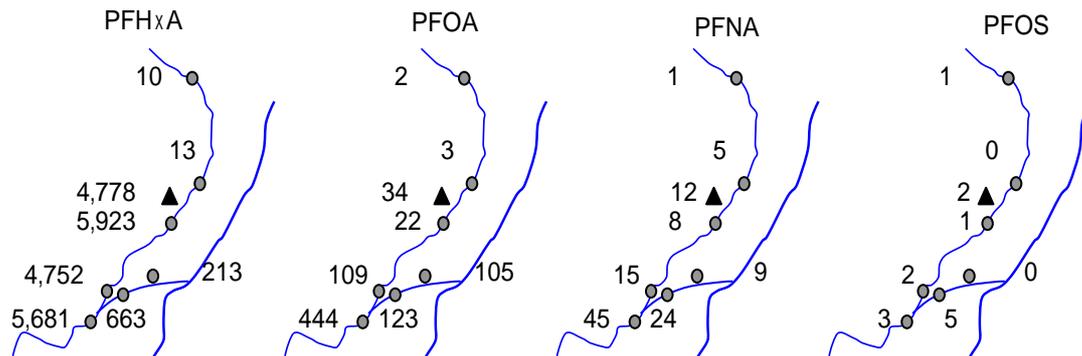


図9 安威川の河川水中のPFCs負荷量(2012年12月4日) (g/day)

### 3.6. 淀川流域の下水処理場

淀川流域の下水処理場放流水中の PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS の濃度分布を 図 10 に示す。PFHxA は J 処理場で 232.2 ng/L、PFOA は F 処理場で 146.3 ng/L、PFNA は J 処理場で 38.5 ng/L、PFOS は G 処理場(2)でそれぞれ 7.1 ng/L が最大であった。琵琶湖流域の下水処理場放流水と比較して、高い傾向を示した。

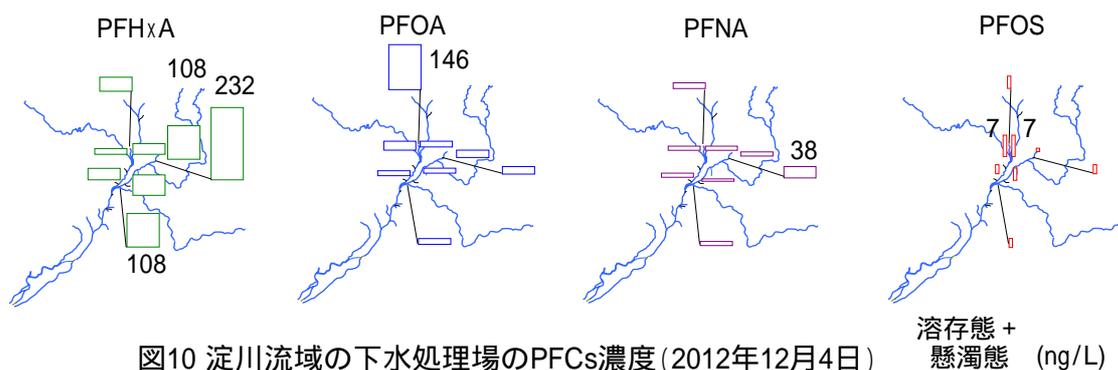


図10 淀川流域の下水処理場のPFCs濃度(2012年12月4日) 溶存態 + 懸濁態 (ng/L)

淀川流域の下水処理場放流水中の PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS の負荷量を 図 11 に示す。PFHxA は L 処理場から 13 g/day, I 処理場から 10 g/day 放流された。PFOA は G 処理場(1)から 15 g/day, G 処理場(2)から 9 g/day が放流された。PFNA は G 処理場(1)から 7 g/day, PFOS も同じく G 処理場(1)から 7 g/day 放流されたのが最大であった。淀川流域の河川中の負荷量 (例えば枚方大橋で PFHxA 631 g/day, PFOA 516 g/day, PFNA 74 g/day, PFOS 35 g/day) と比較すると、下水処理場からの負荷量の総和は、PFHxA で 9%, PFOA で 7%, PFNA で 21%, PFOS で 33% を占める結果となった。

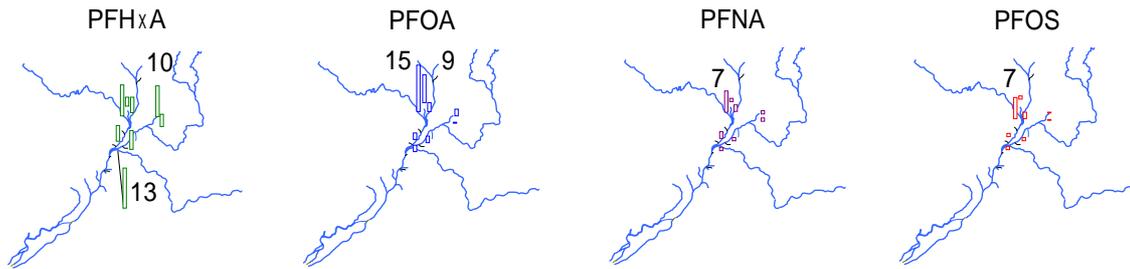


図11 淀川流域の下水処理場のPFCS負荷量(2012年12月4日) (g/day)

### 3.7.安威川の底質

2012年7月7日の安威川2地点(放流口合流点より上流と下流)の土壌サンプルからはPFHxAとPFOAが高い含有率で検出された。放流口と安威川との合流点の上流と下流の土壌中のPFHxA含有率を深さ別に図12に示す。上流では4,088~14,203 ng/kg-dry、下流では7,547~18,219 ng/kg-dryであり、下流の土壌の方がPFHxAを高濃度で含有していた。深さ別の傾向はあまりなく、深さ40cmの土壌までPFHxAが含有していることが示された。本河川では2008年頃から水中のPFHxA濃度が顕著に上昇したため、その影響が土壌含有率に現れた結果となった。

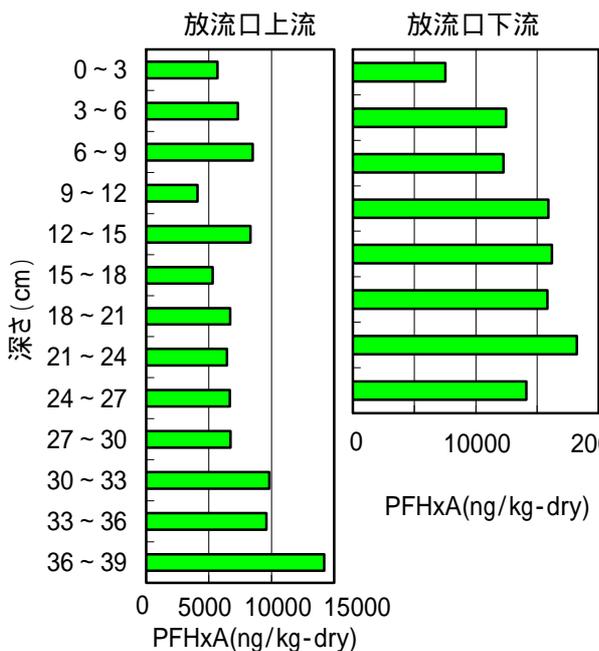


図12 N下水処理場放流口の上下流(安威川)の土壌中のPFHxA含有量(2012年7月7日)

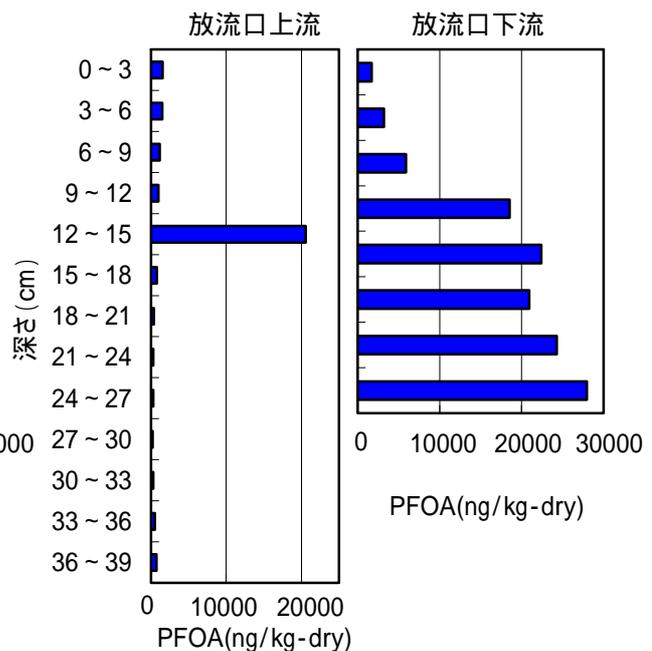


図13 N下水処理場放流口の上下流(安威川)の土壌中のPFOA含有量(2012年7月7日)

放流口と安威川との合流点の上流と下流の土壌中のPFOA含有率を深さ別に図13に示す。放流口の上流では、深さ12~15cmの層から20,575 ng/kg-dryのPFOAを検出したが、それ以外の層では、158~1,539 ng/kg-dryと比較的低い含有率であった。一方、下流では深さ0~3cmで1,714 ng/kg-dry、3~6cmで3,199 ng/kg-dry、6~9cmで5,897 ng/kg-dryのPFOA含有率であったが、9cm位深では大幅に含有率が上昇し、9~12cmで18,550 ng/kg-dry、12~15cmで22,406 ng/kg-dry、21~24cmでは27,979 ng/kg-dryであった。安威川下流の河川水からは、2005年3月に36,774 ng/LのPFOAが検出されていたが、近年は数百ng/L程度まで濃度が低下していた。しかし、土壌中には高濃度のPFOA

が蓄積されていることが本研究により示され、深いほど高濃度に汚染されている様子が示された。

### 3.8.安威川の植物

放流口と安威川との合流点の上流と下流の植物(ヨシ)中のPFHxAおよびPFOA含有量を茎と葉別に図14に示す。PFHxAは葉に高く蓄積する傾向があり、平均値は上流で61,187 ng/kg-dry, 下流で69,704 ng/kg-dryであった。茎では上流で4,574 ng/kg-dry, 下流で7,377 ng/kg-dryであった。PFOAも葉に高く蓄積する傾向があり、平均値は上流で11,562 ng/kg-dry, 下流で24,637 ng/kg-dryであった。茎では上流で2,767 ng/kg-dry, 下流で10,118 ng/kg-dryであった。鎖長の短いPFHxAの方がより葉に蓄積される傾向が示された。また、水中のPFOA濃度の低下後も依然として植物中にはPFOAが比較的高い濃度で蓄積されていることが示された。

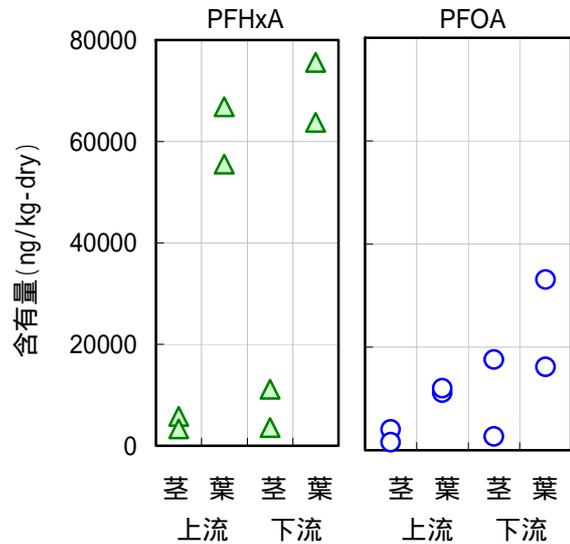


図14 N下水処理場放流口の上流(安威川)の植物(ヨシ)中のPFHxAとPFOA含有量(2012年7月7日)

### 3.9.雨水

雨水中のPFCs濃度を図15に示す。中央値は高い方からPFHxA(1.62 ng/L), PFOA(0.98 ng/L), PFNA(0.88 ng/L), PFOS(0.73 ng/L), PFUnDA(0.49 ng/L), PFPA(0.33 ng/L), PFHpA(0.23 ng/L), PFHxS(0.12 ng/L), PFBuS(0.12 ng/L), PFDoDA(0.10 ng/L), PFDA(0.00 ng/L)であった。雨ごとに濃度にばらつきがあった(変動係数34~160%)があったが、PFHxAとPFOAの変動係数は40%であり、主に検出される物質の濃度変化は比較的小さかった。2012年の彦根の年間降水量(1,738 mm)を参考に中央値を掛け合わせ、およそ琵琶湖湖面への年間負荷量を計算した結果、PFHxA(1.9 g/year), PFOA(1.1 g/year)であった。

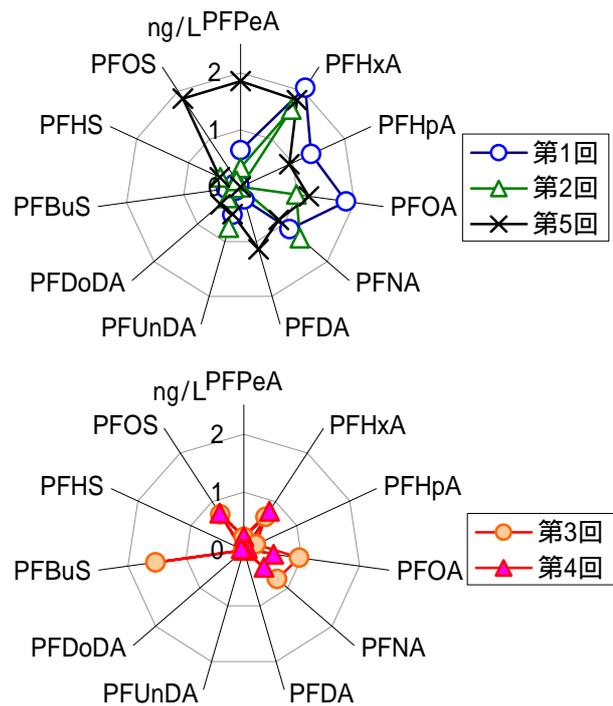


図15 雨水中のPFCs濃度(2012年)

### 3.10.乾性降下物

乾性降下物中のPFCs濃度を図16に示す。中央値は高い方からPFHxA(316 ng/m<sup>2</sup>/day), PFOA(76 ng/m<sup>2</sup>/day), PFNA(59 ng/m<sup>2</sup>/day), PFDA(47 ng/m<sup>2</sup>/day), PFHpA(45 ng/m<sup>2</sup>/day), PFOS(41 ng/m<sup>2</sup>/day), PFUnDA(12 ng/m<sup>2</sup>/day), PFDoDA(10 ng/m<sup>2</sup>/day), PFPA(6 ng/m<sup>2</sup>/day),

PFHxS (5 ng/m<sup>2</sup>/day), PFBuS (4 ng/m<sup>2</sup>/day) であった。日ごとに濃度にばらつきがあり、今後も継続的に調査する必要がある。2012年の1日の降水量1mm以下の日数(269日)を参考に、PFCs中央値を掛け合わせ、おおよその琵琶湖湖面への乾性降下物中の年間負荷量を計算した結果、PFHxA (13.7 g/year), PFOA (56.9 g/year)であった。

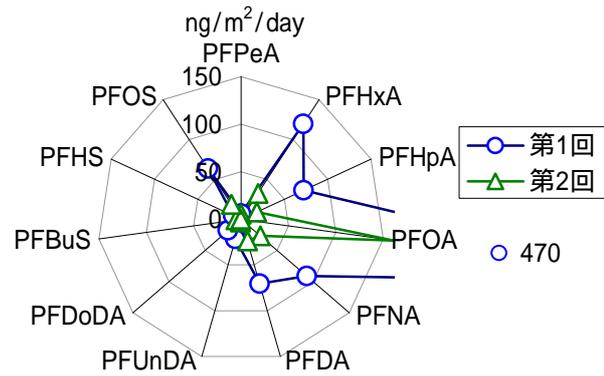


図16 乾性降下物中のPFCs量(2012年)

#### 4.まとめ

本研究では、遺伝子損傷性や神経毒性が懸念されているPFCsを対象に、琵琶湖・淀川流域の水・大気・土壌における挙動を調査し、その発生源の推定を行った。化合物別の主な発生源と推定される場所と調査日におけるおおよその日発生量を整理する。

1) PFHxAは、N処理場から4,778 g/day, 瀬田川洗堰と宇治川隠元橋上流の間から839 g/day, A水路から213 g/day, 木津川御幸橋上流から182 g/day, 桂大橋上流から48 g/dayであった。

2) PFOAは、A水路から105 g/day, A処理場から75 g/day, 瀬田川洗堰と宇治川隠元橋上流の間から74 g/day, 木津川御幸橋上流から66 g/day, N処理場から34 g/day, 天野川から30 g/dayであった。淀川東岸にも発生源があると推察された。

3) PFNAは、瀬田川洗堰と宇治川隠元橋上流の間から31 g/day, 木津川御幸橋上流から16 g/day, 宇治川隠元橋と淀大橋の間から14 g/dayであった。

4) PFOSは、瀬田川洗堰と宇治川隠元橋上流の間から26 g/day, 宇治川隠元橋と淀大橋の間から20 g/day, 木津川御幸橋上流から16 g/dayであった。

安威川下流の土壌・植物調査を行った結果、

5) 高濃度(7,547~18,219 ng/kg-dry)のPFHxAが検出された。また、9cm以深の土壌から高濃度(18,550~27,979 ng/kg-dry)のPFOAが検出された。安威川下流では近年PFOA濃度が低下していたが、9cm以深の土壌にはPFOAが残留していることが示唆された。

6) PFHxAは葉に高く蓄積する傾向があった(69,704 ng/kg-dry)。PFOAも葉に高く蓄積する傾向があった(24,637 ng/kg-dry)。鎖長の短いPFHxAの方がより葉に蓄積される傾向が示された。また、水中のPFOA濃度の低下後も依然として植物中にはPFOAが比較的高い濃度で蓄積されていることが示された。

雨水と乾性降下物調査を行った結果、

7) 雨水、乾性降下物からもPFCsが検出された。

本研究により絞り込まれた範囲をさらに詳細に調査することで、発生源の特定を行い、適切な処理方法を検討することが求められる。

#### 参考文献

石川一真、京都大学工学部地球工学科卒業論文(2013)

林益啓、京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文(2013)

安藤悠、京都大学大学院地球環境学舎環境マネジメント専攻修士論文(2013)