

# 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

京都大学 地球環境学 田中周平

## 1.はじめに

遺伝子損傷性、神経毒性等が疑われるペルフルオロ化合物類（PFCs）には 600 種以上の前駆物質が存在すると報告されている。フッ素テロマーアルコール類（FTOHs）等の濃度の報告例はあるが、その他についての挙動は不明である。PFOS, PFOA が 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た。U.S.EPA は 2012 年に第 3 次未規制汚染物質モニタリング（UCMR3）の対象として PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFHpA, PFBS を指定し、監視濃度を 10~90 ng/L に設定した。淀川ではいくつかの項目で本監視濃度を超えていることが多い。申請者らはアルカリ条件下での酸化分解法による PFCs 生成ポテンシャルの測定法を開発し、前駆物質を PFCs に変換し評価する方法を提案している。本研究では、本評価法を琵琶湖・淀川流域に適用し、さらに浄水処理工程別の除去効果を検討することで、水道水からの曝露量を算出し U.S.EPA の UCMR3 値との比較を行った。

## 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 PFASs（ペルフルオロアルキルスルホン酸類）、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）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。PFCs の前駆体は FTCA, FTUCA, FTS, FOSA はそれぞれ 3 種類ずつ、FOSE は 2 種類で合計 14 種類の前駆体を対象とした。また、生成ポテンシャルは本研究グループで開発した方法に準拠し上記の 12 種類の PFCs の生成ポテンシャルを測定した。実験器具は、PFCAs 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。

### 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。

表 1 分析対象としたPFCsおよびその前駆体

種類	略称	物質名	分子式	分子量
ペルフルオロアルキルスルホン酸(PFASs)	PFBuS	Perfluorobutanesulfonate	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$	300
	PFHxS	Perfluorohexanesulfonate	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$	400
	PFOS	Perfluorooctanesulfonate	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$	500
ペルフルオロアルキルカルボン酸(PFCAs)	PFBA	Perfluorobutanoic Acid	$CF_3(CF_2)_2COOH$	214
	PFPeA	Perfluoropentanoic Acid	$CF_3(CF_2)_3COOH$	264
	PFHxA	Perfluorohexanoic Acid	$CF_3(CF_2)_4COOH$	314
	PFHpA	Perfluoroheptanoic Acid	$CF_3(CF_2)_5COOH$	364
	PFOA	Perfluorooctanoic Acid	$CF_3(CF_2)_6COOH$	414
	PFNA	Perfluorononanoic Acid	$CF_3(CF_2)_7COOH$	464
	PFDA	Perfluorodecanoic Acid	$CF_3(CF_2)_8COOH$	514
	PFUnDA	Perfluoroundecanoic Acid	$CF_3(CF_2)_9COOH$	564
	PFDoDA	Perfluorododecanoic Acid	$CF_3(CF_2)_{10}COOH$	614
	FTCAs	6:2FTCA	2-Perfluorohexyl ethanoic acid	$CF_3(CF_2)_5CH_2COOH$
8:2FTCA		2-Perfluorooctyl ethanoic acid	$CF_3(CF_2)_7CH_2COOH$	478
10:2FTCA		2-Perfluorodecyl ethanoic acid	$CF_3(CF_2)_9CH_2COOH$	578
FTUCAs	6:2FTUCA	2H-Perfluoro-2-octenoic acid	$CF_3(CF_2)_4CF=CHCOOH$	358
	8:2FTUCA	2H-Perfluoro-2-decenoic acid	$CF_3(CF_2)_6CF=CHCOOH$	458
	10:2FTUCA	2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid	$CF_3(CF_2)_8CF=CHCOOH$	558
FTSs	4:2FTS	4:2 fluorotelomer sulfonate	$CF_3(CF_2)_3CH_2CH_2SO_3H$	350
	6:2FTS	6:2 fluorotelomer sulfonate	$CF_3(CF_2)_5CH_2CH_2SO_3H$	418
	8:2FTS	8:2 fluorotelomer sulfonate	$CF_3(CF_2)_7CH_2CH_2SO_3H$	518
FOSAs	FOSA	Perfluoro-1-octanesulfonamide	$CF_3(CF_2)_7SO_2NH_2$	499
	N-MeFOSA	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	$CF_3(CF_2)_7SO_2NHCH_3$	513
	N-EtFOSA	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	$CF_3(CF_2)_7SO_2NHC_2H_5$	527
FOSEs	N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	$CF_3(CF_2)_7SO_2NCH_3(C_2H_4OH)$	557
	N-EtFOSE	2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	$CF_3(CF_2)_7SO_2NC_2H_5(C_2H_4OH)$	571

### 2.3.分析の方法

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 (IIJIMA 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。

PFCs および前駆物質の前処理には固相抽出法を用いた。カートリッジは Oasis WAX (Waters) を使用した。

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。

生成ポテンシャルの分析方法を記す。試料をろ過し、溶存態試料と懸濁態試料を分別した。溶存態試料は PPCO (ポリプロピレン共重合体) 製ボトルに入れ、150 mM になるように NaOH を 60 mM になるようにペルオキシ二硫酸カリウムをそれぞれ加えた。その後、95℃、24 時間の条件下でオートクレープに入れ加熱酸化分解を行った。得られた試料を PFCs およびその前駆体と同様の方法でカートリッジに通水し、その後溶出し、分析前試料とした。懸濁態試料は PFCs およびその前駆体と同様の方法で凍結乾燥、振とうしクリーンアップした後、PPCO 製ボトルに入れ

Milli-Q で 250 mL にメスアップした。その後、溶存態と同様の方法で前処理し分析前試料とした。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 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。前駆物質の IQL は 0.09 ng/mL~5.38 ng/mL であった。

#### 2.4.琵琶湖および流入河川と下水処理場の水質調査

2015 年 11 月 17 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

表2 PFCsおよび前駆体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)
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
PFBuS	299	80	30	0.024	0.080
PFHxS	399	80	55	0.011	0.037
PFOS	499	80	55	0.014	0.045
MPFHxA	315	271	5	-	-
MPFOA	417	373	5	-	-
MPFDA	515	471	5	-	-
MPFOS	503	80	55	-	-
6:2FTCA	377	293	10	1.614	5.380
8:2FTCA	477	293	10	0.561	1.871
10:2FTCA	577	493	10	0.249	0.830
6:2FTUCA	357	293	10	0.123	0.409
8:2FTUCA	457	393	10	0.052	0.172
10:2FTUCA	557	493	10	0.027	0.091
4:2FTS	327	81	45	0.671	2.238
6:2FTS	427	81	45	0.389	1.295
8:2FTS	527	81	45	0.201	0.670
FOSA	498	78	30	0.044	0.146
N-MeFOSA	512	169	25	0.068	0.226
N-EtFOSA	526	169	25	0.058	0.193
N-MeFOSE	615	59	40	0.344	1.147
N-EtFOSE	630	59	40	0.191	0.636

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

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。

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

2015年12月7日に5箇所の下水処理場にて採水を実施した。概要を表5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

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	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	西羽束師川	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	宮鳥橋		
	U2	L処理場	宇治川へ放流	安威川	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	小栗栖入道橋	山科川上流	神崎川	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				

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

2015年10月20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いとされる下水処理場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。

表7 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
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

### 2.6.浄水場の水質調査

2015年12月8日の午前中に大阪府の浄水場の処理工程別の水を採取した。オゾン濃度は2.0 mg/L、接触時間は8分間であり、活性炭槽は下降流式、空間速度6.0 (1/h)、線速度8.4 (m/h)であり、活性炭にはF400 (平均粒径1.0 mm)を使用していた。採水した試料は冷蔵保存し、溶存態のみ12種類のPFCsと14種類の前駆体を分析した。採水箇所を流量とともに図1に示す。流入水、着水井、凝集後、砂ろ過後、オゾン反応槽後、活性炭槽後、および凝集沈殿汚泥を採取した。オゾン反応槽は4槽別、活性炭槽12槽 (うち1槽はメンテナンス中) 別に採水を行った。

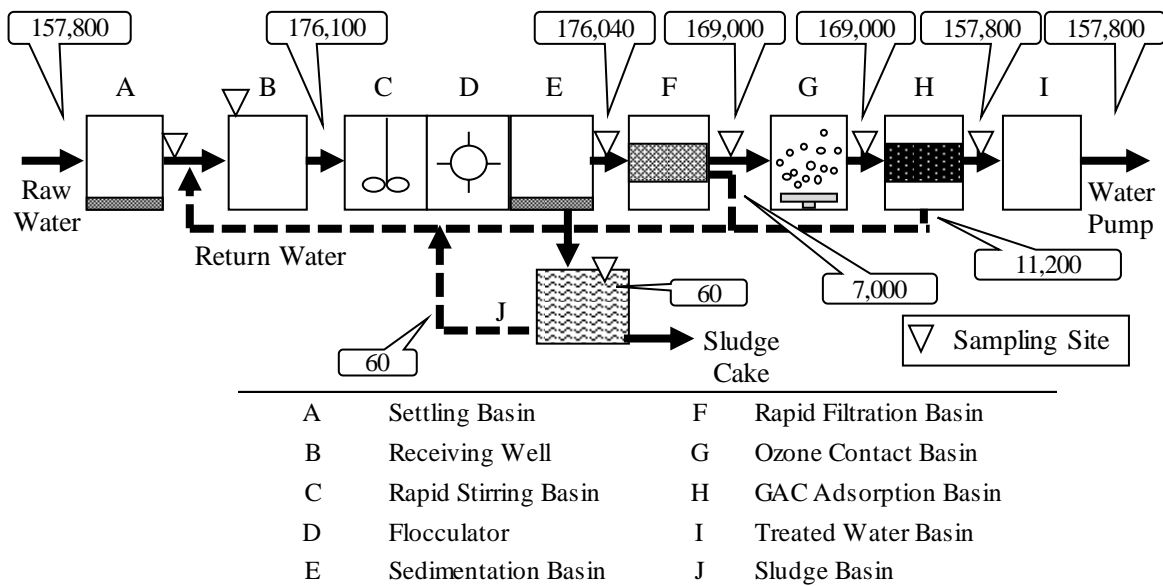


図1 浄水場の処理工程別の採水地点と流量 (m<sup>3</sup>/day)

### 3. 琵琶湖・淀川流域における PFCs および PFCs 生成ポテンシャル濃度の現況

#### 3.1. 琵琶湖水

採取した 9 サンプルについて 12 種の PFCs を分析した結果、61 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFHxA (13.0 ng/L), PFOA (5.8 ng/L), PFOS (5.2 ng/L), PFHeA (4.8 ng/L), PFHxS (3.4 ng/L), PFHpA (3.3 ng/L), PFNA (0.9 ng/L), PFBA (0.7 ng/L) であり、PFDA, PFUnDA, PFBuS は定量下限値未満であった。PFHxA, PFOA, PFNA と PFOS の琵琶湖水中の PFCs 濃度（溶存態+懸濁態）の分布を **図 2** に示す。

PFHxA は長浜で 19.3 ng/L, 浜大津で 18.1 ng/L であり、長浜を除いて南湖で高い傾向にあった。PFOA は杉江で 11.3 ng/L と最大であり、全体的に平均に近い値を示した。PFNA についても同様の傾向を示し、0.8~1.0 ng/L であった。一方、PFOS は杉江で 19.5 ng/L と最大であり、2012 年と比較して、全体的に高濃度で検出された。

採取した 9 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、6 検体で 6:2FTS が検出された。濃度は 11.7~357.1 ng/L であり、浜大津で最大であった。

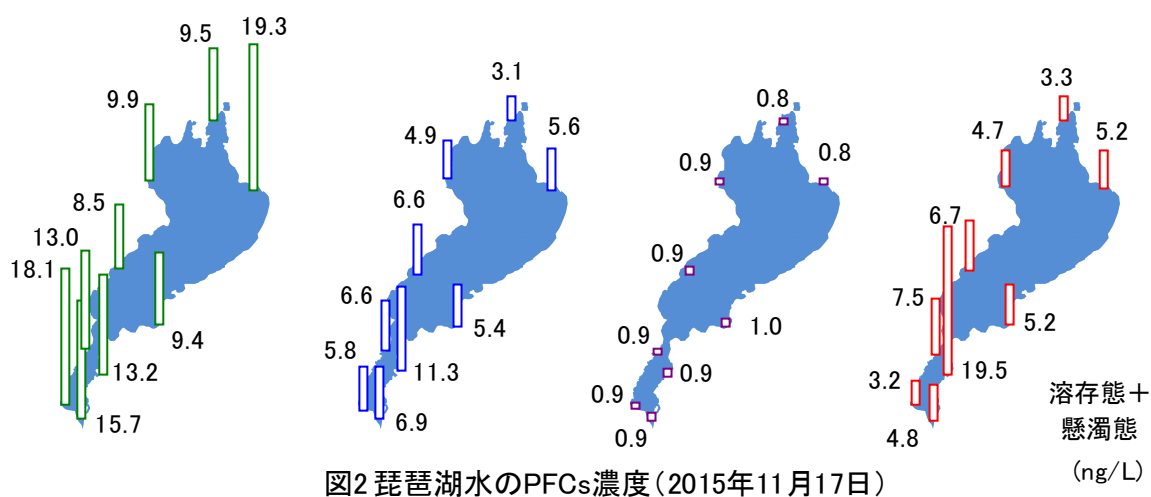


図2 琵琶湖水のPFCs濃度(2015年11月17日)

#### 3.2. 琵琶湖流入河川水

採取した 14 サンプルについて 12 種の PFCs を分析した結果、84 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFOA (9.1 ng/L), PFOS (3.6 ng/L), PFOA (3.3 ng/L), PFPeA (2.9 ng/L), PFHpA (1.8 ng/L), PFNA (0.8 ng/L), PFBA (0.7 ng/L) であった。PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFBuS, PFHxS は定量下限値未満であった。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 3** に示す。PFHxA は日野川で 21.7 ng/L, 安曇川で 19.8 ng/L, 野洲川で 18.6 ng/L と高く、次いで大戸川で 13.6 ng/L 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 (55.0 g/day), PFOA (18.8 g/day), PFOS (17.9 g/day), PFPeA (17.3 g/day), PFHpA (10.6 g/day), PFNA (3.3 g/day), PFBuS (1.6 g/day), PFBA (0.8 g/day), PFHxS (0.8 g/day), PFDA (0.4 g/day), PFUnDA (0.3 g/day), PFDoDA (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 負荷量の分布を **図 4** に示す。PFHxA は安曇川で 20.4 g/day と高く、続いて野洲川で 8.6 g/day, 姉川で 7.6 g/day であった。この 3 河川で流入河川全体の 67% を占めた。PFOA も安曇川、野洲川、姉川で高く、全体の 54% を占めた。その他、大戸

川、日野川で高かった。PFOS も安曇川、野洲川、姉川で高く、全体の 55% を占めた。PFOS はその他、田川、日野川で高かった。

採取した 14 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、15 検体で前駆物質が検出された。そのうち 14 検体からは 6:2FTS が検出され、濃度は 28.2~85.2 ng/L であり、宇曽川で最大であった。もう 1 検体からは 8:2FTUCA が検出された。

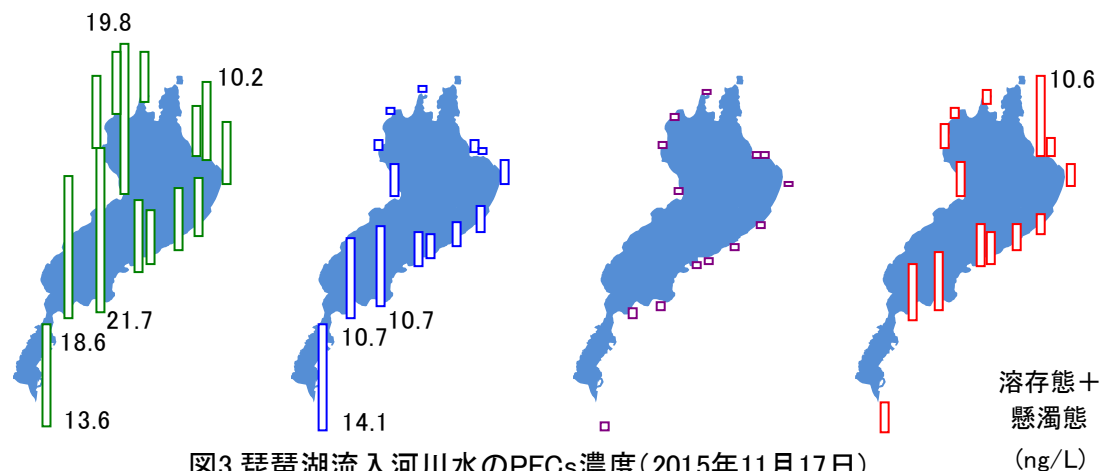


図3 琵琶湖流入河川水のPFCs濃度(2015年11月17日)

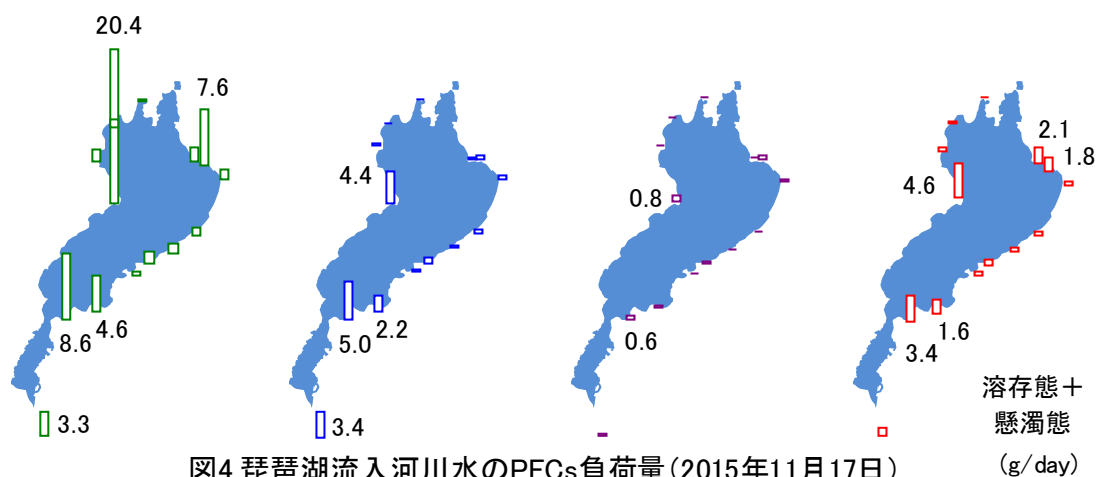


図4 琵琶湖流入河川水のPFCs負荷量(2015年11月17日)

### 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 12 種の PFCs を分析した結果、36 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFOA (10.2 ng/L), PFHxA (6.0 ng/L), PFDA (6.0 ng/L), PFOS (4.9 ng/L), PFBuS (4.4 ng/L), PFPeA (3.4 ng/L), PFNA (2.8 ng/L), PFHpA (1.7 ng/L), PFDoDA (0.7 ng/L), PFBA (0.5 ng/L)であった。PFUnDA および PFHxS は定量下限値未満であった。PFOA, PFNA, PFHxA と PFOS の下水処理場放流水の濃度 (溶存態+懸濁態) の分布を 図 5 に示す。どの処理場からも PFCs の放流濃度は 2012 年と比較して小さくなった。PFHxA は C 処理場の 9.5 ng/L が最大であった。PFOA も C 処理場で 18.5 ng/L と最大であり、続いて A 処理場で 11.9 ng/L であった。PFOS は D 処理場で 31.1 ng/L と比較的高い濃度であった。

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 (5.4 g/day), PFHxA (3.3 g/day), PFOS (3.0 g/day), PFBuS (2.0 g/day), PFPeA (1.8 g/day), PFNA (1.3 g/day), PFHpA (0.9 g/day), PFDA (0.6 g/day), PFDoDA (0.2 g/day), PFBA (0.1 g/day),

PFHxS (0.02 g/day), PFUnDA (0.02 g/day)であった。

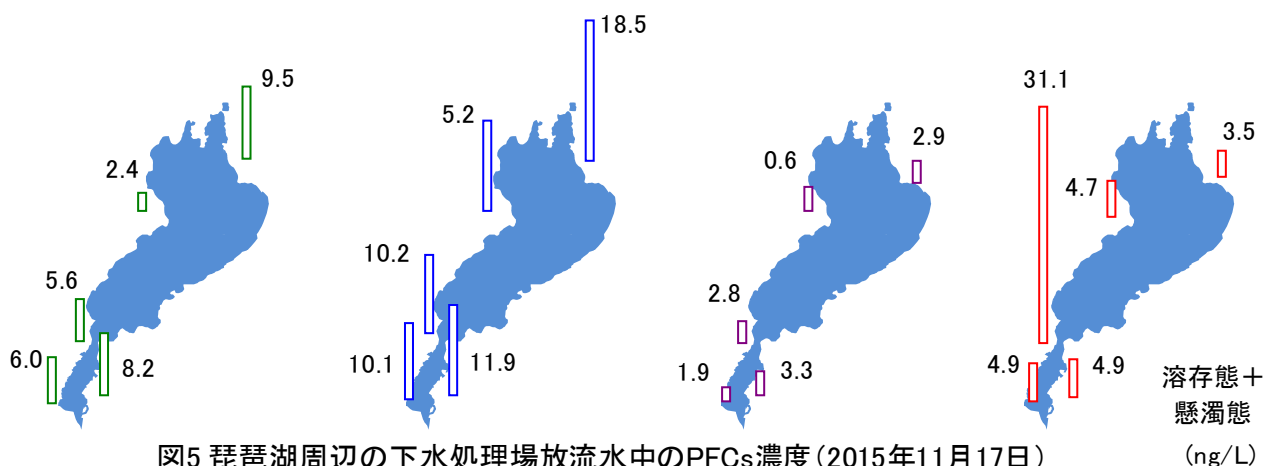


図5 琵琶湖周辺の下水処理場放流水中のPFCs濃度(2015年11月17日)

溶存態+  
懸濁態  
(ng/L)

### 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 12 種の PFCs を分析した結果、263 検体で PFCs が検出された。中央値は高い方から PFHxA (17.9 ng/L), PFOA (16.9 ng/L), PFNA (5.5 ng/L), PFPeA (4.7 ng/L), PFOS (4.0 ng/L), PFHpA (3.3 ng/L), PFBuS (2.7 ng/L), PFBA (2.0 ng/L), PFHxS (2.0 ng/L), PFDA (1.7 ng/L), PFUnDA (1.4 ng/L), PFDoDA (0.8 ng/L)であった。PFHxA は桂川宮前橋で 128.4 ng/L, 山科川小栗栖人道橋で 81.0 ng/L, 穂谷川で 65.9 ng/L で検出された。枚方大橋で 14.1 ng/L であった。PFOA は穂谷川で 118.4 ng/L, 天野川で 111.0 ng/L, 利根川で 91.0 ng/L で検出された。枚方大橋で 16.7 ng/L であり、UCMR3 の基準をわずかに下回った。一方、PFNA は利根川の 19.9 ng/L が最大であり、PFOS も利根川の 100.8 ng/L が最大であった。

PFHxA は宇治川で 135.9 g/day, 桂川下流で 1,259.3 g/day, 木津川下流で 52.5 g/day であり、枚方大橋で 146.7 g/day であった。桂川に大きな負荷源があると推定される。PFOA は宇治川下流で 128.2 g/day, 桂川下流で 231.9 g/day, 木津川下流で 35.9 g/day であり、枚方大橋で 174.6 g/day であった。PFNA は宇治川で 32.4 g/day の負荷量があり、上流の負荷源が示唆された。桂川下流で 55.2 g/day, 木津川下流で 17.8 g/day であり、枚方大橋では、50.8 g/day の負荷量であった。PFOS も宇治川で 18.0 g/day、桂川下流で 54.9 g/day, 木津川下流で 4.3 g/day であり、枚方大橋では 20.5 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 17.9 g/day であったのに対して、枚方大橋で 20.5 g/day の負荷量が推定された。琵琶湖流入河川での PFOS 負荷量が大きく増加しており、負荷源の探索が必要である。

採取した 23 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、15 検体で前駆物質が検出された。6:2FTS が 5 検体、8:2FTCA が 4 検体、8:2FTUCA が 3 検体、FOSA が 2 検体、10:2FTUCA が 1 検体から検出された。最大濃度は淀川の枚方大橋で 224 ng/L の 6:2FTS を検出した。

### 3.5.安威川

N 下水処理場放流水から高濃度の PFHxA (8,852 ng/L)が検出された。放流口の下流の安威川でも 9,474 ng/L が検出され、また、神崎川に注ぐ A 水路からも 348 ng/L の PFHxA が検出された。PFOA は放流水で 5 ng/L であったが、A 水路からは 1,109 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 70 ng/L で検出された。一方で、PFOS は検出下限値未満であった。

PFHxA は N 処理場下流から 2,623 g/day の負荷量となり、淀川での負荷量 147 g/day の約 18 倍であった。同地点では PFOA 負荷量は 4 g/day あり、淀川での負荷量 175 g/day の約 0.02 倍であった。同じく PFNA 負荷量は 7 g/day であり、淀川での負荷量 51 g/day の約 0.2 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。

### 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では、PFHxA は I 処理場で 52.6 ng/L、PFOA は F 処理場で 126.3 ng/L、PFNA は K 処理場で 13.2 ng/L、PFOS は K 処理場の 61.4 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。

負荷量では、PFHxA は F 処理場から 221 g/day、H 処理場から 34 g/day 放流された。PFOA は F 処理場から 1,238 g/day、H 処理場から 34 g/day が放流された。PFNA は F 処理場から 100 g/day、PFOS も同じく F 処理場から 95 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 147 g/day、PFOA 175 g/day、PFNA 51 g/day、PFOS 21 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 210%、PFOA で 765%、PFNA で 248%、PFOS で 630% を占める結果となった。2012 年の結果と比較すると、2015 年の結果は下水処理場放流水が PFCs 総量に占める割合が高くなった。

淀川流域の下水処理場からは 8:2FTCA, 10:2FTCA, 8:2FTUCA, 10:2FTUCA, 6:2FTS を検出した。最大濃度は G 処理場から 166 ng/L の 8:2FTCA を検出した。また、L 処理場からも 105 ng/L の 8:2FTCA を検出した。

### 3.7. 浄水場の処理工程における挙動

浄水場処理工程別の PFHxA, PFOA, PFNA, PFOS の濃度分布を 図 6 に示す。原水濃度

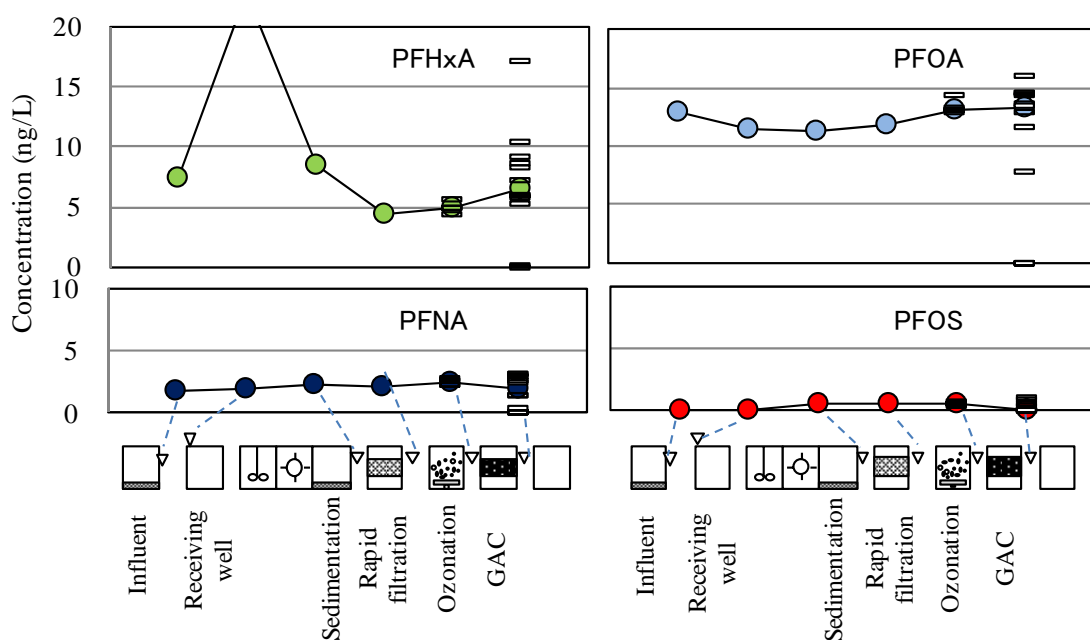


図6 浄水処理過程におけるPFCsの挙動(2015年12月8日)

は PFHxA 12.5 ng/L, PFOA 18.4 ng/L, PFNA 1.8 ng/L, PFOS は定量下限値未満であった。PFHxA は着水井で 24.6 ng/L に上昇した。これは返送水の影響と考えられた。沈殿池流出水で 8.5 ng/L、急速ろ過池流出水で 4.5 ng/L となった。オゾン槽流出水は 4.4~5.7 ng/L となり、活性炭槽流出水は 5.3~17.2 ng/L であった。PFOA は着水井で 12.2 ng/L となり、その後、沈殿池流出水で 11.3 ng/L、急速ろ過池流出水で 11.8 ng/L であった。オゾン槽流出水は 13.0~14.4 ng/L であり、活性炭槽流出水は 7.9~16.1 ng/L であった。どちらもオゾン槽で少し上昇し、活性炭槽では処理効果が槽によって異なった。そこで、活性炭交換後の年数と PFCs 除去率との関係を図 7 に示す。交換後の試料では処理後の PFCs 濃度が定量下限値未満まで低下し、ほぼ 100% 除去できていることが示された。一方で、交換後時間が経つにつれて、処理効果が小さくなり、2 年を超える試料では、原水よりも濃度が上昇する傾向が見て取れた。これは吸着した前駆物質などが分解し、少量の PFCs が生成したと示唆された。浄水場からは 6:2FTS が検出された。特に着水井において高濃度で検出された。

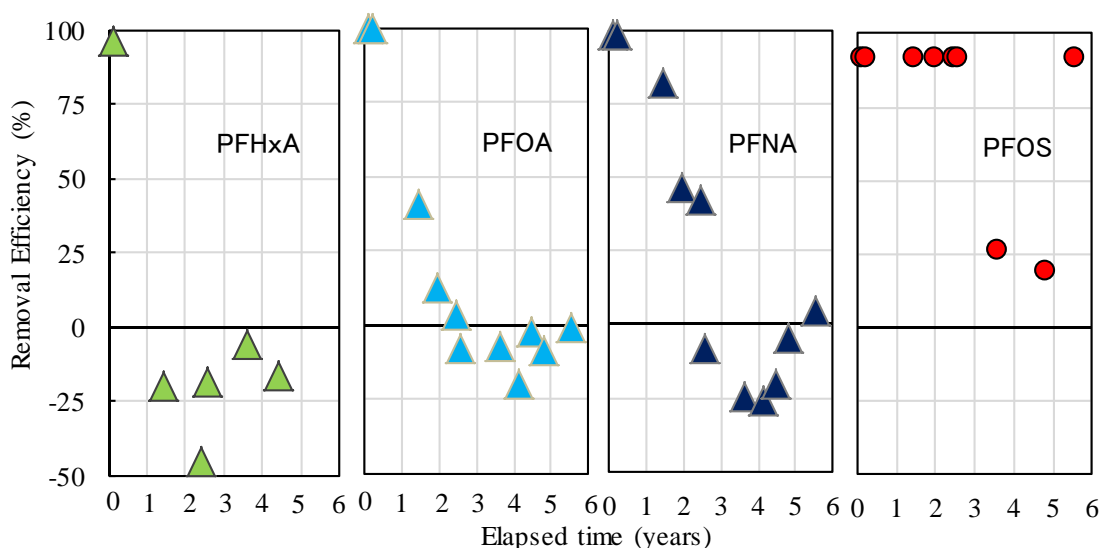


図7 除去率と活性炭の経過年数との関係(2015年12月8日)

#### 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・淀川流域の水環境中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 2,623 g/day, 桂川上流から 1,259 g/day, F 処理場から 221 g/day, 木津川御幸橋上流から 53 g/day, 宇治川上流から 136 g/day であった。2) PFOA は、F 処理場から 1,238 g/day, 桂川上流から 232 g/day, 宇治川上流から 128 g/day, 木津川御幸橋上流から 36 g/day, N 処理場から 4 g/day であった。3) PFOS は、F 処理場から 95 g/day, 桂川上流から 55 g/day, 宇治川上流から 18 g/day, 木津川御幸橋上流から 4 g/day であった。4) PFCs 生成ポテンシャルは、F 処理場から 1,360 g/day, 桂川上流から 832 g/day, 宇治川上流から 407 g/day, 木津川御幸橋上流から 200 g/day, N 処理場から 13 g/day であった。5) 琵琶湖で採取した 9 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、6 検体で 6:2FTS が検出された。濃度は 11.7~357.1 ng/L であり、浜大津で最大であった。

6) 琵琶湖流入河川で採取した 14 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、15 検体で前駆物質が検出された。そのうち 14 検体からは 6:2FTS が検出され、濃度は 28.2~85.2 ng/L であり、宇曾川で最大であった。もう 1 検体からは 8:2FTUCA が検出された。

7) 淀川で採取した 23 サンプルについて 14 種の PFCs 前駆物質を分析した結果、15 検体で前駆物質が検出された。6:2FTS が 5 検体、8:2FTCA が 4 検体、8:2FTUCA が 3 検体、FOSA が 2 検体、10:2FTUCA が 1 検体から検出された。最大濃度は淀川の枚方大橋で 224 ng/L の 6:2FTS を検出した。

浄水場の処理工程別に採水を行った結果、

8) オゾン、生物活性炭を組み合わせた処理でも PFCs 濃度の低減は難しく、特に、活性炭の交換後 1.6 年程度で PFCs に対して活性炭が破過する傾向が読み取れた。

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

北尾亮太、京都大学工学部卒業論文（2016.2）