



有機フッ素化合物の実態解明に関する調査研究 (第3報)

川下博之・福島綾子・三木 崇・吉川昌範

Survey Research on Perfluorinated Chemicals (3)

Hiroyuki KAWASHITA, Ayako HUKUSHIMA, Takashi MIKI, Masanori YOSHIKAWA

1. はじめに

PFOS・PFOAをはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)は、テフロン加工の際の乳化剤、撥水・撥油剤、泡消火剤等として身の回りの日常製品に使用されてきた^{1),2)}。これらの物質は環境中で分解されにくく、世界規模での汚染が確認されている。また、生物に対する有害性、蓄積性が懸念され、国内外でリスク評価や規制に向けた検討が進められている。

第1報において、県内30河川の調査を実施し、4河川(狐川、馬渡川、八ヶ川、磯辺川)でPFOAが100 ng/L以上で検出されたことを報告した³⁾。第2報では4河川について流域を複数に区切り詳細な調査を行った結果、いずれの河川においても染色繊維加工事業所の排水が流入する地点間でPFOA濃度が上昇しており、染色繊維加工事業所が排出源と推察できたことを報告した⁴⁾。

今回は4河川のうち1河川について、PFOA濃度上昇が確認された地点周辺の染色繊維加工事業所A社、B社を対象に、事業所排水(活性汚泥処理後)およびPFCsが使用されている撥水工程水の、PFCs分析を行った。

2. 方法

2.1 調査対象物質

表1のペルフルオロスルホン酸類5物質、ペルフルオロカルボン酸類10物質、フッ素テロマーアルコール類4物質の計19物質を調査対象物質とした。

表1 調査対象物質

ペルフルオロスルホン酸類 (PFASs)		ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs)		フッ素テロマーアルコール類 (FTOHs)
物質名	炭素鎖	物質名	炭素鎖	物質名
PFBS	4	PFPeA	5	4:2 FTOH
PFHxA	6	PFHxA	6	6:2 FTOH
PFHpA	7	PFHpA	7	8:2 FTOH
PFOS	8	PFOA	8	10:2 FTOH
PFDS	10	PFNA	9	
		PFDA	10	
		PFUdA	11	
		PFDoA	12	
		PFTTrDA	13	
		PFTeDA	14	

2.2 分析方法

1. ペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)およびペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)

試料水をろ過し、溶存態と懸濁体に分離した。

次に、それぞれサロゲートを添加し、溶存態はOasisWAX(Waters製)に通水し、メタノール:25%アンモ

ニア水=99:1溶液5mLで溶出後、窒素パージにより1mLまで濃縮したものを測定試料とした。

懸濁態はメタノール10mLで10分間超音波抽出を行い、1mLまで濃縮したものを測定試料とした。

溶存態・懸濁態ともにLC/MS/MS (SHIMADZU UFLC/ABSciex 3200Qtrap)で分析を行った。

2. フッ素テロマーアルコール類(FTOHs)

試料水にサロゲートおよび塩化ナトリウムを加えMTBEにより液液抽出を行った。

抽出液を窒素パージにより10mLまで濃縮し、Supelclean ENVI-Carb II/PSA(supelco社製)に通水させ、50%ジクロロメタン:酢酸エチル=1:1溶液10mLを用いて溶出後1mLまで窒素パージにより濃縮したものを測定試料とし、GC/MS(SHIMADZU QP2010)で分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 A社 撥水工程水および事業所排水の調査結果

A社においてPFCsが使用されている撥水工程水を分析した結果、PFOAが950 ng/Lと最も高濃度で検出され、異性体組成比は44%であった。次いでPFHxAが高く、440 ng/Lであった(図1)。

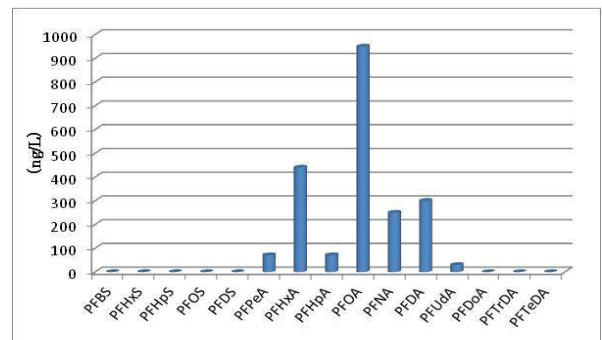


図1 A社 撥水工程水中のPFASsおよびPFCAs濃度

事業所排水からは河川濃度と比べて高濃度のPFCAsが検出された(図2)。

PFCAsのうちPFDAが700 ng/Lと最も高濃度で検出され、異性体組成比は33%であった。次いでPFOA濃度が高く、600 ng/Lであった。

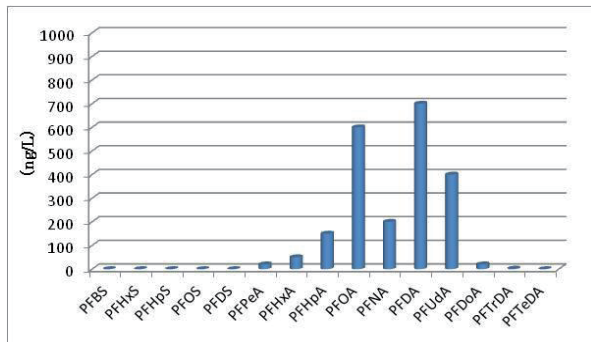


図2 A社 事業所排水中のPFASsおよびPFCAs濃度

3.2 濃度および組成比の比較

当該事業所の撥水工程水は他の工程水で約2500倍に希釈され排出されているが(図3)、撥水工程水と事業所排水のPFCAsの濃度レベルは同程度であった。

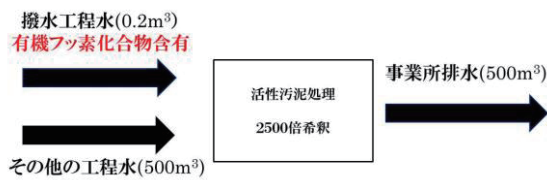


図3 事業所排水フロー

また、撥水工程水および事業所排水のPFCAsの組成比を比較すると(表2)、例えば、PFHxAは撥水工程水では21%だが、事業所排水では2%となっている。また、PFUdAは撥水工程水では1%であるが、事業所排水では19%であり、撥水工程水と事業所排水の組成比は大きく異なっていた。

表2 事業所排水、撥水工程水中のPFCAs組成

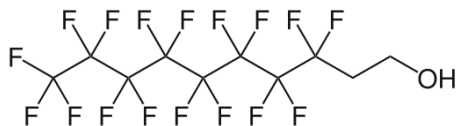
物質名	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
撥水工程水(%)	3	21	3	45	12
事業所排水(%)	1	2	7	28	9
物質名	PFDA	PFUdA	PFTTrDA	PFTeDA	
撥水工程水(%)	14	1	0	0	
事業所排水(%)	33	19	0	0	

これらの要因として撥水工程以外からのPFCsの混入もしくは前駆体からの生成が考えられるが、当該事業所で使用されているPFCsは撥水工程に限られていることから、排水処理の過程で、PFCAsが前駆体から生成されたと推察できる。

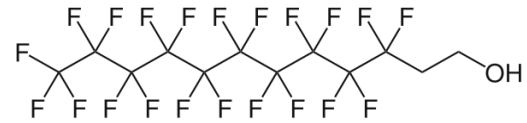
3.3 撥水工程水および事業所排水中の前駆体FTOHs濃度について

PFCAsの主要な前駆体であるフッ素テロマーアルコール類(以下FTOHs)を図4に示す。

FTOHsは活性汚泥処理によりPFCAsに分解されることが報告されている^{5),6)}。



8:2 FTOH



10:2 FTOH

図4 FTOHの構造式

撥水工程水および事業所排水中FTOHsの分析結果を図5、図6に示す。

撥水工程水からは高濃度のFTOHsが検出され、8:2 FTOHが 1.8×10^7 ng/L、10:2 FTOHが 8×10^6 ng/Lであった。

一方、事業所排水からもFTOHsが検出されたが、濃度は大幅に減少しており、8:2 FTOHが460 ng/L、10:2 FTOHが240 ng/Lであった。

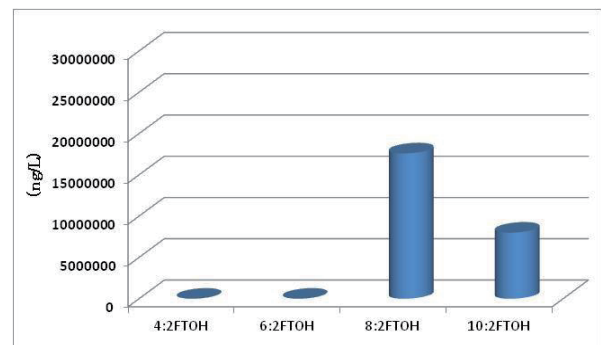


図5 A社 撥水工程水中のFTOHs濃度

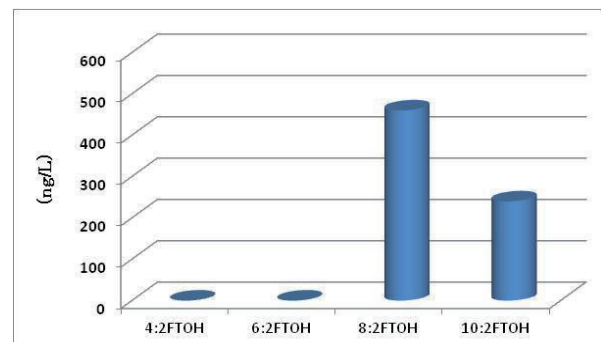


図6 A社 事業所排水中のFTOHs濃度

3.4 活性汚泥処理前後の8:2FTOH、PFOAの物質収支

8:2 FTOH、PFOAに関する物質収支を図7に示す。

撥水工程水および事業所排水の水量および8:2 FTOH、PFOAの濃度から負荷量を試算すると、撥水工程水中には8:2 FTOHが3600mg、PFOAは0.2mg、事業所排水中には8:2 FTOHが230mg、PFOAが300mg含まれていることになる。

8:2 FTOH、PFOAの物質収支をとると

<8:2 FTOH>

230mg(活性汚泥処理後) - 3600mg(活性汚泥処理前)
= -3370mg(減少)

<PFOA>

300mg(活性汚泥処理後) - 0.2mg(活性汚泥処理前)
 ≒ 300mg(増加)

となり、活性汚泥処理の前後で 8:2 FTOH が減少し、PFOA が増加していることが分かった。このことから活性汚泥処理中で 8:2 FTOH が分解し PFOA が生成している可能性が示唆された。

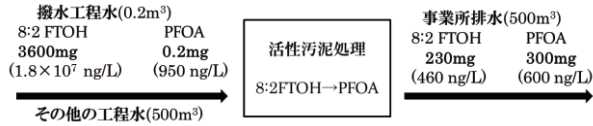


図7 8:2 FTOH、PFOA 物質収支

また、8:2 FTOH は PFOA や PFNA 等に分解されることが知られている⁷⁾。10:2 FTOH の分解経路が 8:2 FTOH と同様とすると 10:2 FTOH は PFDA や PFuDA 等に分解されると考えられる。

図1の事業所排水中 PFCAs の濃度を見ると、撥水工程水中の 8:2 FTOH と 10:2 FTOH から生成しうる PFOA ~ PFuDA が主要な組成を占めていることから、事業所排水中の PFCAs は撥水工程水中の FTOHs 由来である可能性が示唆された。

3.5 B社 撥水工程水および事業所排水の調査結果

B社撥水工程水からは PFOA が 74000 ng/L(図8)、事業所排水からは 5000 ng/L(図9)検出された。A社と比較すると撥水工程水および事業所排水ともに 10 倍程度高い濃度であった。

また、撥水工程水中の FTOHs は 8:2 FTOH が 1.8×10^8 ng/L、10:2 FTOH が 6.2×10^7 ng/L であり(図10)、事業所排水からは 8:2 FTOH が 120 ng/L 検出された(図11)。

B社についても撥水工程水中の FTOHs が事業所排水中 PFCAs に影響を与えていると推察されるが、撥水工程以外にも、しみ防止加工で PFCs 含有の撥水剤が使用されているため、しみ防止加工工程水中の FTOHs を含めた PFCs の調査が必要である。

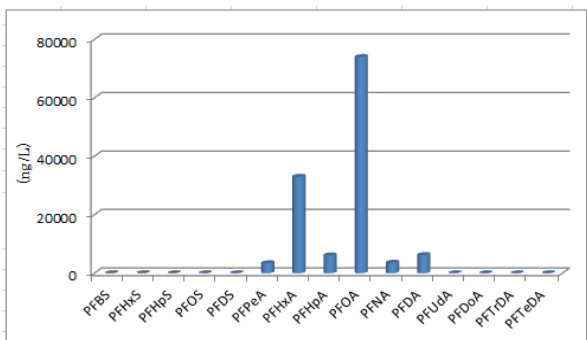


図8 B社 撥水工程水中の PFASs および PFCAs 濃度

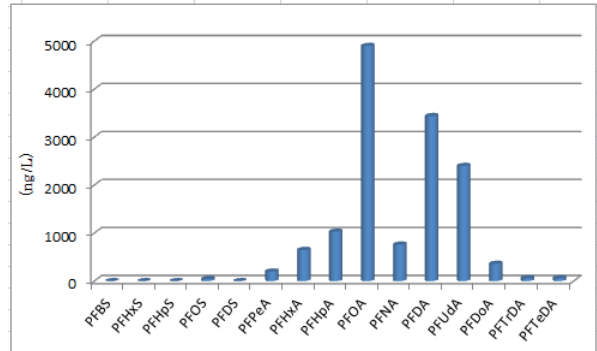


図9 B社 事業所排水中の PFASs および PFCAs 濃度

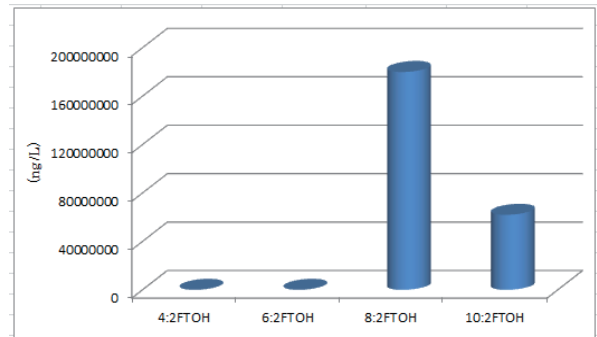


図10 B社 撥水工程水中の FTOHs 濃度

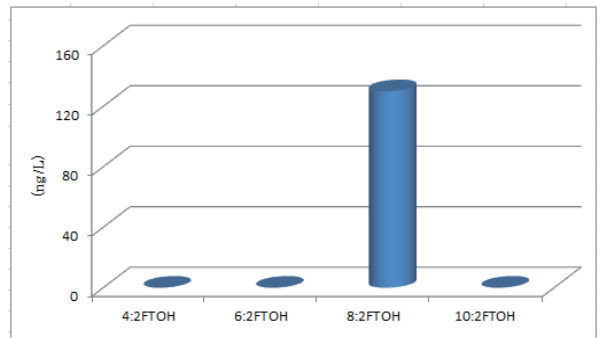


図11 B社 事業所排水中の FTOHs 濃度

4. まとめ

PFOA 濃度が 100 ng/L 以上で検出された河川において主な排出源と考えられた A 社、B 社の事業所排水を調査した結果、河川濃度と比較して高い濃度の PFCAs が検出された。

A 社、B 社とも、撥水工程において PFCs を使用していることから、撥水工程水中の PFCAs を分析した。その結果、撥水工程水中と事業所排水中の PFCAs の組成比が大きく異なっており、前駆体からの PFCAs の生成が考えられた。

そこで、撥水工程水中の前駆体を調査したところ、A 社、B 社の撥水工程水中から非常に高濃度の前駆体 FTOHs が検出され、これらが活性汚泥処理中に PFCAs に分解されている可能性が示唆された。

なお、本研究は文部科学省「特別電源所在県科学技術振興事業費補助金」により、「化学物質対策調査研究事業(平成 23~25 年度)」として実施した。

謝辞

調査を行うにあたり御助言をいただいた国立環境研究所Ⅱ型共同研究「有機フッ素化合物の環境実態調査と排出源の把握について」参加研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 茂木守他：製品中の PFOS、PFOA 及びそれらの前駆物質濃度, 第 21 回環境科学討論会要旨集, 821-822(2012)
- 2) Ye Feng 他：市販製品に含有される残留性有機フッ素化合物(PFCs)の分析, 第 21 回環境科学討論会要旨集, 829-830(2012)
- 3) 小川綾子他：有機フッ素化合物(PFOS・PFOA)の実態解明に関する調査研究(第 1 報), 福井県衛生環境研究センター年報, 9, 56-59(2011)
- 4) 小川綾子他：有機化合物の実態解明に関する調査研究(第 2 報), 福井県衛生環境研究センター, 年報, 10, 57-60
- 5) 竹峰秀祐他：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 21 回環境科学討論会講演要旨集, 190-191(2012)
- 6) Sinclair E et al: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants, *Environ Sci Technol*, **40**, 1408-1414(2006)
- 7) Wang N et al: 8-2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields, *Chemosphere*, **75**, 1089-1096(2009)