

有機フッ素化合物の実態解明に関する調査研究 (第4報)

川下博之・福島綾子・三木 崇・吉川昌範

Survey Research on Perfluorinated Chemicals (4)

Hiroyuki KAWASHITA, Ayako FUKUSHIMA, Takashi MIKI, Masanori YOSHIKAWA

有機フッ素化合物 (PFCs) の汚染実態や排出源等を明らかにすることを目的に県内 30 河川の調査を行った結果、4 河川から PFOA が高濃度で検出され、その排出源は繊維染色加工事業所であると推測された。排出事業所の調査を実施した結果、事業所で使用されている撥水剤に PFOA 等の前駆体である FTOHs が含まれており、FTOHs の分解によって生成した PFOA 等が事業所から排出されていると考えられた。

また、水環境中での挙動を把握するために底質、地下水の調査および FTOHs の分解試験を行った。その結果、高濃度河川の底質からは河川水と比べ長鎖の PFCA が検出され、高濃度河川周辺の地下水は低濃度であった。分解試験では前駆体 FTOHs が河川中で PFOA 等に分解されることを確認した。

1. はじめに

PFOS や PFOA を始めとする有機フッ素化合物 (PFCs) は、テフロン加工時の乳化剤、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おり、生物に対する有害性、蓄積性が懸念されていることから、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。

本研究では福井県における PFCs の環境挙動の把握を目的として、県内河川の実態調査を行い³⁾、調査の中で明らかとなった高濃度河川について、排出源を究明するため詳細調査を行った⁴⁾。また、詳細調査で推定された排出事業所の調査を実施し、PFOA 等の排出機構を明らかにした⁵⁾。

今回、水環境中における挙動を解明するため、底質調査や地下水調査、前駆物質の分解試験を実施したのでこれらの結果を併せて報告する。

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 (PFASs)、ペルフルオロカルボン酸類 10 物質 (PFCAs) およびフッ素テロマーアルコール類 4 物質 (FTOHs) の計 19 物質を調査対象物質とした。

なお、FTOHs は PFCAs の前駆体であり、活性汚泥処理等で PFCAs に生分解されるとの報告がある⁶⁻⁸⁾。

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
PFHxS	6	PFHxA	6	6:2 FTOH
PFHpS	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

2. 2. 1 PFASs および 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、溶出溶液 (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。

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

2. 2. 2 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、溶出溶液 (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。

2. 2. 3 底質からの PFASs および PFCAs の抽出法

高速溶媒抽出装置 (ASE) を用いて PFASs および PFCAs を抽出した。

セルの底に濾紙を入れ、半分程度シリカ担体、底質試料を 1~5g、さらにシリカ担体の順に載せて試料をサンドイッチ状に充填する。試料を充填したセルを ASE にセットして、20% メタノール水溶液で抽出した。

2. 3 調査方法

2. 3. 1 実態調査

平成 23 年度の実態調査は、公共用水域常時監視地点等の 30 河川 32 地点および湖沼 2 地点 (三方湖・北潟湖) の計 34 地点で実施した。

2. 3. 2 詳細調査

実態調査で PFOA が 100ng/L を超えた 4 河川 (狐川、馬渡川、八ヶ川、磯部川) を対象に、流域を区切った 26 地点で詳細調査を行い、うち 15 地点については、平成 23 年 4 月~25 年 10 月まで 10 回のモニタリング調査を行った。

2. 3. 3 事業所調査

磯部川の高濃度地点の上流に立地している繊維染色加

工事業所 2 社およびテクノポート福井に立地している繊維染色加工事業所 2 社、計 4 社の事業所排水調査を行った。

また、PFCs が撥水加工工程で使用されていることから、撥水工程水についても調査を行った。

2. 3. 4 地下水調査

高濃度河川である狐川、磯部川の流域に立地している 5 事業所 8 地点の地下水調査を行った。

2. 3. 5 底質調査

高濃度 4 河川の排出源の上流と下流の計 10 地点の底質について、平成 25 年 4 月、7 月に調査を行った。

2. 3. 6 分解試験

磯部川の河川水に 8:2FTOH を添加し、経時的に 8:2FTOH と PFCAs の分析を行う分解実験を行った。

3. 結果および考察

3. 1 実態調査

PFOS が 10ng/L を越えた地点は 1 地点のみで、化学物質環境実態調査 (H22) ⁹⁾ の最高値 (230ng/L) と比較して低いレベルであった。

PFOA については、4 河川で 100ng/L 以上の濃度が検出され、最大値は狐川の 800ng/L であった。化学物質環境実態調査 (H22) の最高値 (23ng/L) と比較して非常に高いレベルであった。

3. 2 詳細調査

26 地点で実施した詳細調査の結果、4 河川とも繊維染色加工事業所の排水流入後の地点で PFCs 濃度が上昇していたことから、主な排出源として繊維染色加工事業所が考えられた。

また、平成 23～25 年度のモニタリング調査では PFCs の組成の明確な経時変化は認められなかったが、濃度変動が大きく、この要因として事業所の操業状態や河川の水量などが影響していると考えられる。

3. 3 事業所調査

繊維染色加工事業所 4 社の事業所排水を調査した結果、河川水と比べて高濃度の PFCAs が検出され、3 社の事業所排水の PFCAs 組成は高濃度 4 河川末端の組成と類似していた。

また、事業所において PFCs が用いられている撥水工程水を調査した結果、PFOA 等の PFCAs が検出されたが、その組成は事業所排水と大きく異なるものであった。また、PFCAs の前駆体である FTOHs が事業所排水に比べ高濃度で検出された。撥水工程水は他の工程水で約 2,500 倍希釈され事業所排水となるが、事業所排水中の FTOHs 濃度は撥水工程水と比較し約 4 万分の 1 であり、他工程水による希釈以上に減少していた。また、撥水工程水中の FTOHs から生成されるとの報告がある PFCAs (PFOA や PFDA など) が事業所排水の主要な組成を占めていた。

このことから FTOHs が事業所の活性汚泥処理で分解し、PFCAs が生成していることが示唆された。

また、当該事業所において撥水剤が変更されたので、変更後の撥水工程水、事業所排水を調査した (図 1、図 2)。

撥水工程水中の FTOHs は従来の撥水剤に含まれていた 8:2FTOH や 10:2FTOH が不検出となる一方で、

6:2FTOH が高濃度で検出された。同様に事業所排水の組成も大きく異なり、従来の事業所排水では 8:2FTOH および 10:2FTOH から生成される PFHpA～PFUdA が主要な組成を占めていたが、変更後の事業所排水は 6:2 FTOH から生成される PFPeA および PFHxA が主要な組成を占めていた。

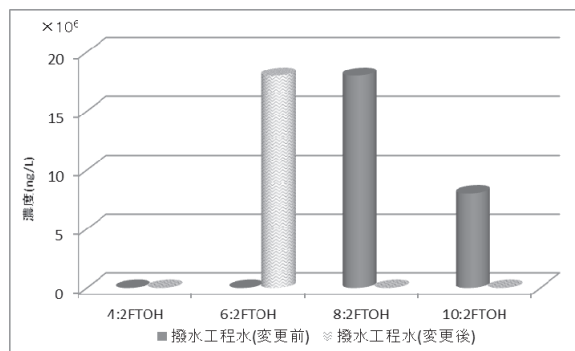


図 1 撥水工程水中 FTOHs

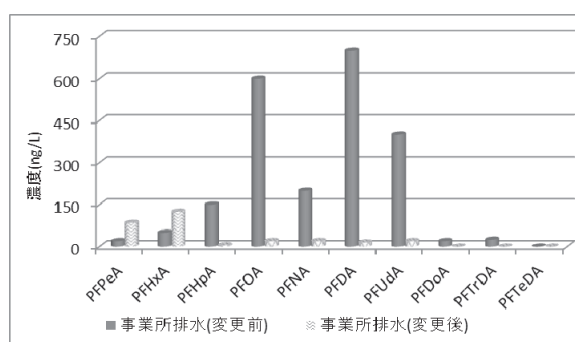


図 2 事業所排水中 PFCAs

3. 4 地下水調査

PFASs は全地点で不検出であった。PFCAs については PFOA および PFNA が多くの地点で検出されたが、最大でも PFNA の 11ng/L であり (表 2)、河川水と比べ低濃度であり、河川水の影響は小さいものと思われた。また、他県の地下水調査結果 ^{10,11)} と比較しても低濃度であった。

表 2 地下水中 PFCAs (ng/L)

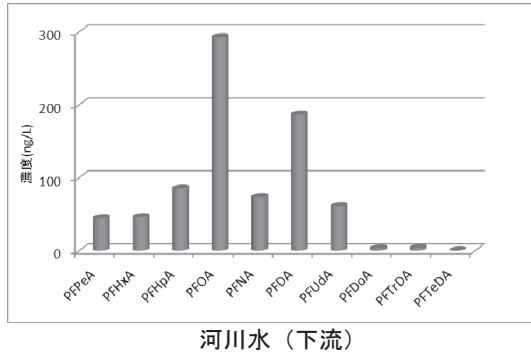
		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA	PFTeDA
事業所 A	①	5	<1	<1	1	11	<1	3	<1	<1	<1
	②	1	<1	<1	1	2	<1	<1	<1	<1	<1
事業所 B	①	<1	<1	<1	1	2	<1	<1	<1	<1	<1
	②	<1	<1	<1	1	5	<1	1	<1	<1	<1
事業所 C	①	1	<1	2	6	5	<1	1	<1	<1	<1
	②	<1	<1	2	<1	4	<1	1	<1	<1	<1
事業所 D		<1	<1	<1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1
事業所 E		<1	<1	<1	4	2	<1	<1	<1	<1	<1

3. 5 底質調査

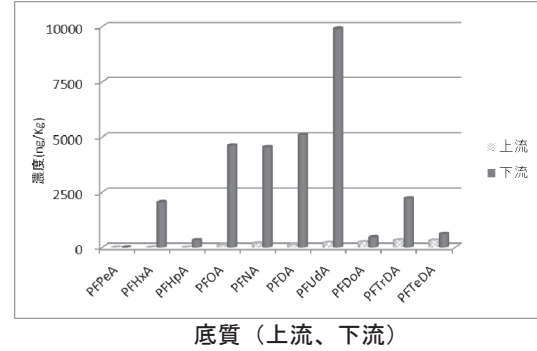
底質中の PFCs を分析した結果、繊維染色加工事業所の下流側は上流側に比べ数十倍高濃度の値が検出された。狐川、八ヶ川、磯部川の下流地点の底質の PFCAs 組成は河川水の組成と異なり、河川水で低濃度である長鎖の PFDoA、PFTTrDA および PFTeDA が、底質中では比較的高濃度で検出された。その要因の一つとして、長鎖の PFCAs は疎水性が高いため ¹²⁾ 底質に吸着しやすいと考えられる。なお、馬渡川の下流の底質は長鎖の吸着がほとん

と認められず、河川水と組成が類似する結果となった(図3)。

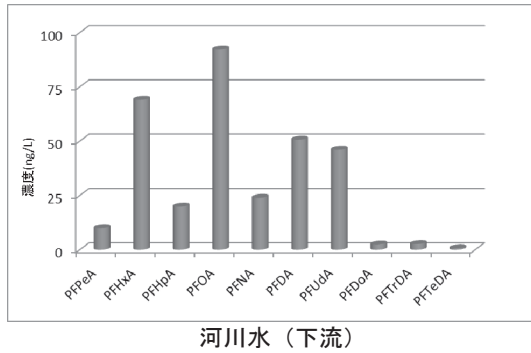
〔狐川〕



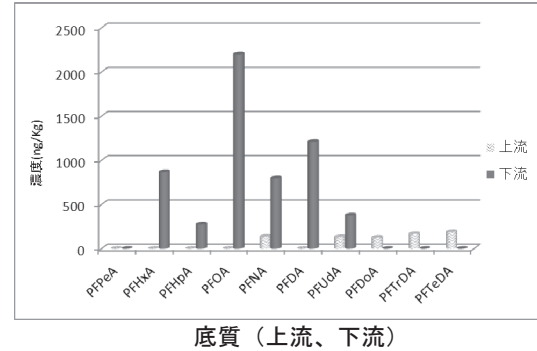
〔狐川〕



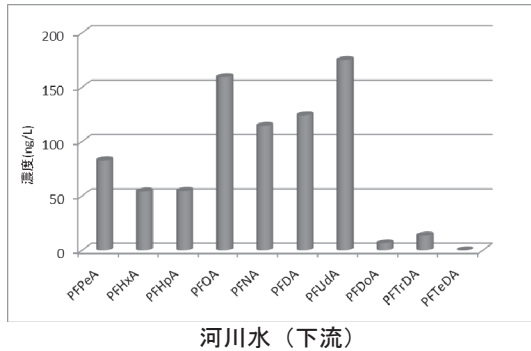
〔馬渡川〕



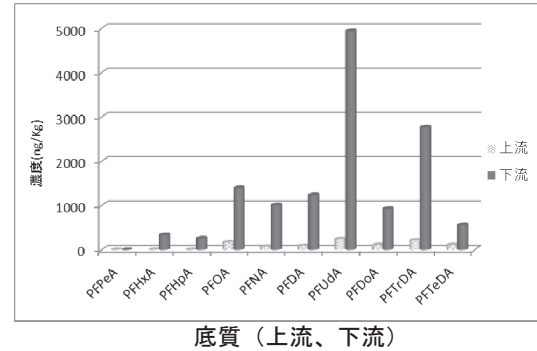
〔馬渡川〕



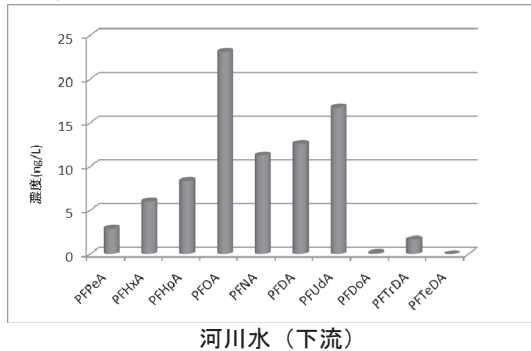
〔ハケ川〕



〔ハケ川〕



〔磯部川〕



〔磯部川〕

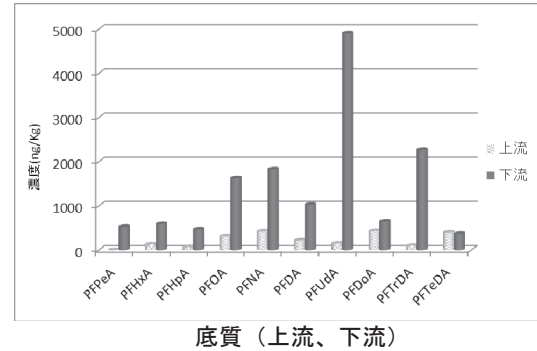


図3 河川水および底質中の PFCAs

3. 6 FTOHs 分解試験

河川水に添加した 8:2FTOH（試験液濃度 1000ng/L）は 1 日目で約 3 割に減少し、3 日目には定量下限値未満（<30ng/L）となった。一方で PFOA 等の PFCAs は経時的な濃度上昇が見られ、PFOA は 1ng/L（開始時）→32ng/L（28 日目）となった。このことから、河川水中で FTOHs が分解され、PFCAs が生成されることが確認された（図 4、5）。

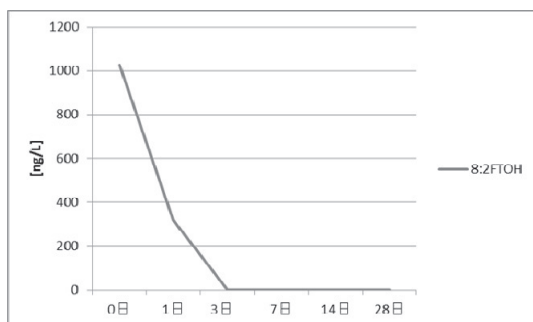


図 4 試験液中 8:2FTOH 濃度

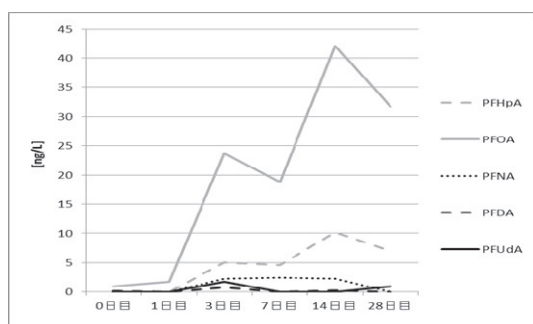


図 5 試験液中 PFCAs 濃度

4. まとめ

福井県内における有機フッ素化合物の実態調査を行なった結果、4 河川から PFOA 濃度が高濃度で検出された（100ng/L 以上）。

当該河川の詳細調査を実施した結果、繊維染色加工事業所が PFCs の主な排出源と推定された。

また、繊維染色加工事業所の排水調査において PFOA 等の PFCAs が検出されたが、これらの物質は、事業所で使用している撥水剤に含まれる前駆体の 8:2FTOH および 10:2FTOH から生成しているものと考えられた。

さらに、本研究の調査期間中に調査事業所は撥水剤を変更しており、撥水剤に含まれる FTOHs が短鎖側へシフトしたことで、事業所排水中の PFCAs も短鎖側へシフトし、環境中へ排出される PFOA の量が減少したのと考えられた。

今後、高濃度河川で排出源と推定した他の繊維染色加工事業所でも同様に撥水剤の代替が進むことによって、事業所からの PFOA 等の排出量は減少し、河川水や底質の濃度は低下することが予想される。

謝辞

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。

調査を行うにあたり、調査地点の選定等に御協力いただいた福井市環境課および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) 川下博之他：有機化合物の実態解明に関する調査研究 (第 3 報), 福井県衛生環境研究センター, 年報, 11, 71-74
- 6) 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)
- 7) Sinclair E et al: Mass Loading and Fate of Perfluoroalkyl Surfactants in Wastewater Treatment Plants, Environ Sci Technol, 40, 1408-1414 (2006)
- 8) Wang N et al: 8:2 Fluorotelomer alcohol aerobic soil biodegradation: Pathways, metabolites, and metabolite yields, Chemosphere, 75, 1089-1096 (2009)
- 9) 環境省 HP：平成 22 年度版 化学物質環境実態調査 調査結果報告書
- 10) 西野貴裕他：都内地下水における有機フッ素化合物の実態および地下浸透における動態の考察, 第 22 回環境科学討論会講演要旨集, 716-717 (2013)
- 11) 上堀美知子他：大阪府における水環境中の有機フッ素化合物調査
- 12) 山本勝也他：底質性状別の有機フッ素化合物の底質・水分配係数, 第 23 回環境科学討論会講演要旨集, 437-438 (2014)