

# 福岡市内水環境中における有機フッ素化合物の 環境実態および排出実態調査

宗かよこ・小原浩史・平野真悟・中牟田啓子

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Survey on Perfluorinated Compounds (PFCs) and their Emission Sources in the Water Environment of Fukuoka City

Kayoko SO, Kouji OHARA, Shingo HIRANO and Keiko NAKAMUTA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

### Summary

We surveyed perfluorinated compounds (PFCs) in the water environment of Fukuoka city and their emission sources by LC-MS/MS. As the result of the survey at monitoring points for Environmental Quality Standard (EQS) of rivers and Hakata bay, perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) were 0.6~110ng/L, 1.5~14ng/L and <0.2~9.5ng/L each. On the other hand, PFOS and perfluorohexanesulfonate (PFHxS) were highly detected at the Morooka bridge which is one of the supplemental points. The concentration of PFOS and PFHxS at the Morooka bridge were 66ng/L and 67ng/L. As the result of the survey of PFCs emission sources, the PFCs composition of effluents from sewage treatment plant was similar to that of rivers and Hakata bay. In addition, some characteristic results were found out by the survey of effluents from specified facilities.

**Key Words** : PFCs Perfluorinated compounds, PFOS Perfluorooctanesulfonate, PFOA Perfluorooctanoic acid, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 LC-MS/MS

## 1 はじめに

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) に代表される有機フッ素化合物 (PFCs) は、親水性・親油性の性質を併せ持ち、断熱材、撥水剤等様々な用途に用いられていた。しかし、その環境中への残留性および有害性が問題となり<sup>1)</sup>、2009年5月にPFOS又はその塩、そしてPFOS等の前駆体であるPFOSFがストックホルム条約 (POPs条約) に追加された。これを受け、2010年4月にはPFOSが化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定され、製造・使用・輸入が原則禁止となった。

一方、国内における環境実態および排出実態は未だ十分明らかとなっていない<sup>2)</sup>。そこで本研究では、有機フ

ッ素化合物 15 成分について、福岡市内河川と博多湾の環境基準点および補助地点の環境実態調査、そして市管轄の下水処理場を含む、水質汚濁防止法に基づく特定施設 (以下特定事業場という) における排出実態調査を行った。なお、本研究は国立環境研究所と地方環境研究所の C 型共同研究の一環として行った。

## 2 実験方法

### 2.1 調査地点および調査方法

環境実態調査は、福岡市内河川と博多湾の環境基準点および補助地点計 34 地点を調査地点とし (Fig.1)、その表

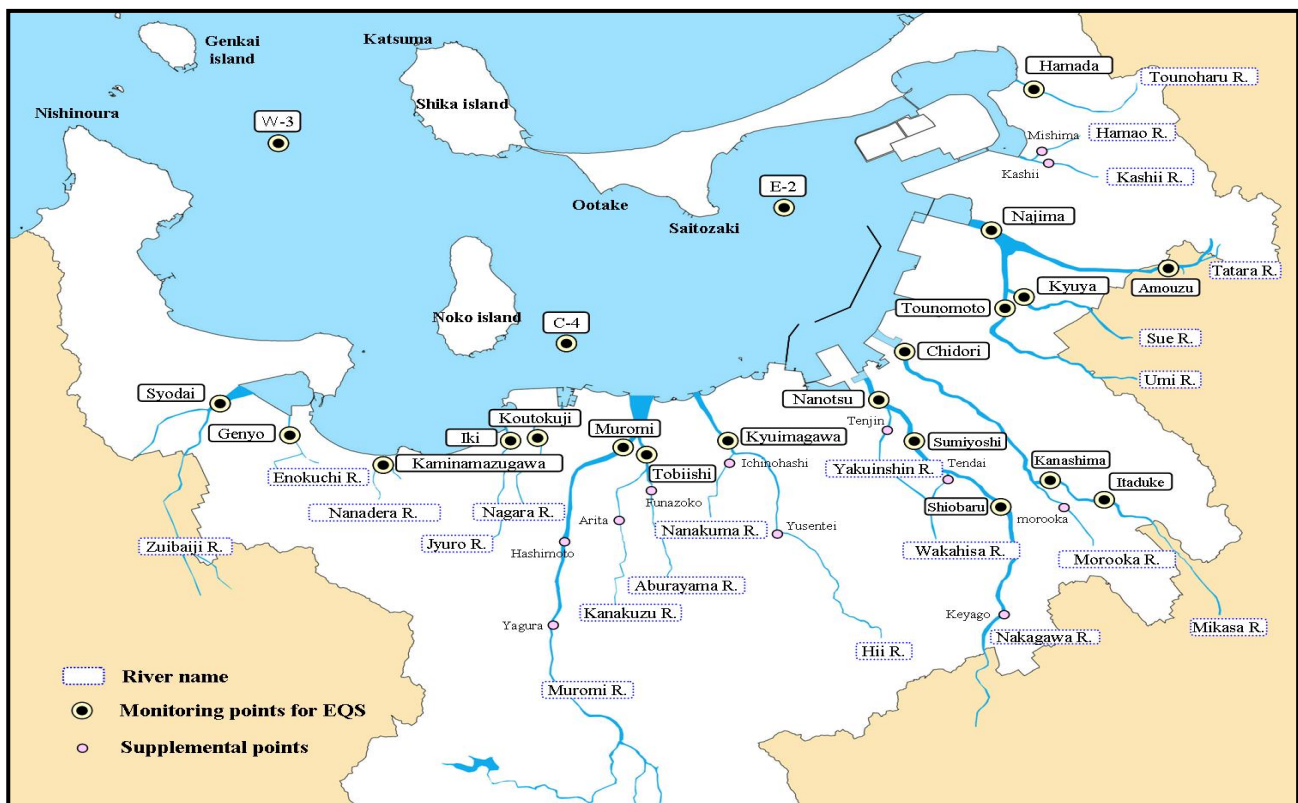


Fig.1 Sampling points

層水を測定試料とした。また、河川最下流の環境基準点については昨年に引き続き、2010年3月、6月、11月に調査した。さらに、他の環境基準点および補助地点については2010年3月に調査を実施し、PFOS等が比較的高濃度で検出された諸岡橋について継続してモニタリング調査を行った。

また、排出実態調査は、下水処理場4ヶ所については流入水および放流水を2010年3月、5月、8月、12月の4回調査した。また、その他の特定事業場については排水を年1回調査した。

## 2.2 調査対象成分

炭素鎖の末端にカルボキシル基を有するもの(Perfluoroalkylcarboxylic acids : PFCAs)10成分、スルホン酸基を有するもの(Perfluoroalkylsulfonates : PFASs)5成分の合計15成分を測定対象とした(Table 1)。

## 2.3 試薬等

### 2.3.1 標準品

PFCs標準品は、測定対象の15成分全て、Wellington社製標準品(50mg/L)を使用した。また、PFCs内標準品については、Wellington社製MPFAC-MXA(50mg/L)を使用した。

### 2.3.2 標準原液

PFCs各標準原液(1mg/L) : PFCs各標準品をメタノール

で1mg/Lとなるように、それぞれ希釈した。

### 2.3.3 標準溶液

PFCsMix標準溶液(10 $\mu$ g/L) : PFCs各標準原液をメタノールで10 $\mu$ g/Lとなるように混合希釈した。

PFCs内標準溶液(5 $\mu$ g/L, 50 $\mu$ g/L) : PFCs内標準品をメタノールで5 $\mu$ g/L, 50 $\mu$ g/Lとなるように希釈した。

検量線作成標準溶液:PFCsMix標準溶液(10 $\mu$ g/L)を0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 $\mu$ g/L, PFCs内標準溶液(50 $\mu$ g/L)を2.5 $\mu$ g/Lになるように希釈した。

### 2.3.4 その他試薬類

1mol/L 硝酸アンモニウム : 和光純薬工業製, 高速液体クロマト用

硝酸 : 和光純薬工業製, LC/MS用

アセトニトリル : 和光純薬工業製, LC/MS用

メタノール : 和光純薬工業製, LC/MS用

超純水 : 和光純薬工業製, PFOS/PFOA分析用

固相カラム : Waters製 Oasis HLB Plus

## 2.4 装置および測定条件

高速液体クロマトグラフについてはAgilent社製Agilent 1200シリーズを使用し、タンデム質量分析装置はAgilent社製Agilent6410QQを使用した。LC-MS/MSの測定条件をTable 2に示す。

## 2.5 分析方法

河川および博多湾については、試料 500mL に PFCs 内標準溶液 5 $\mu$ g/L を 250 $\mu$ L 添加し、前報<sup>3)</sup>と同様に処理した。また、下水処理場を含む特定事業場については試料 100mL を Whatman 製 GF/C ろ紙でろ過後、ろ液と残渣に PFCs 内標準溶液 50 $\mu$ g/L を 25 $\mu$ L 添加した。ろ液はメタノールおよび超純水でコンディショニングした固相カラム (Waters 製 Oasis HLB Plus) に通水し、メタノールで溶出後、0.5mL に濃縮したものを分析試料とした。また、残渣についてはメタノールで 2 回超音波抽出を行い、0.5mL に濃縮したものを分析用試料とした。なお、河川および博多湾の環境基準点における報告下限値は 0.2ng/L、下水処理場を含む特定事業場排水に関する報告下限値は 1ng/L とした。

Table 1 Research compounds and their MRM conditions

Compounds	Abbreviation	m/z	ISTD
Perfluoropentanoic acid (C5)	PFPeA	263>219	
Perfluorohexanoic acid (C6)	PFHxA	313>269	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA
Perfluoroheptanoic acid (C7)	PFHpA	363>319	
Perfluorooctanoic acid (C8)	PFOA	413>369	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOA
Perfluorononanoic acid (C9)	PFNA	463>419	<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFNA
Perfluorodecanoic acid (C10)	PFDA	513>469	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA
Perfluoroundecanoic acid (C11)	PFUDA	563>519	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUNA
Perfluorododecanoic acid (C12)	PFDA	613>569	
Perfluorotridecanoic acid (C13)	PFTrDA	663>619	<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA
Perfluorotetradecanoic acid (C14)	PFTeDA	713>669	
Perfluorobutanesulfonate (C4)	PFBS	299>80	
Perfluorohexanesulfonate (C6)	PFHxS	399>80	<sup>18</sup> O <sub>2</sub> -PFHxS
Perfluoroheptanesulfonate (C7)	PFHpS	449>80	
Perfluorooctanesulfonate (C8)	PFOS	499>80	<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFOS
Perfluorodecanesulfonate (C10)	PFDS	599>80	

※ISTD: Internal standard compounds

Table 2 LC-MS/MS analytical condition

Column	GL Sciences Inertsil ODS-4 2.1mm×100mm×3 $\mu$ m				
Column temp.	40°C				
Mobile phase	A:0.05% Formic acid / 10mM Ammonium formate				
Gradient profile	B:Acetonitrile				
	Time(min)	0	1.5	16	23
	B(%)	20	40	70	70
Post time	12min				
Injection volume	5 $\mu$ L				
Ionization	ESI(-)				
Gas Temp.	350°C				
Gas Flow	10L				
MS1 Temp	100°C				
MS2 Temp	100°C				
Nebulizer	50psi				
Capillary	4000V				

## 3 結果および考察

### 3.1 環境実態調査

2010 年 11 月の河川最下流の環境基準点における PFCs 存在割合を Fig.2 に示す。14 地点中 10 地点において PFNA が最も高い割合を占め、また、PFOS、PFOA、PFHxS および PFHxA が次いで高い割合を占めた。PFNA については、炭素鎖が長いほど生体内への蓄積性が高くなることが報告<sup>4)</sup>されていることから、今後も注視していく必要があると考える。2010 年度の福岡市内河川の環境基準点における PFOS 濃度は <0.2~9.5ng/L、PFOA 濃度は 1.5~14ng/L であり、昨年同様、高濃度の汚染は確認されなかった。また、多くの地点で高い割合を占めた PFNA 濃度は、0.3~110ng/L であった。6 月調査時には老岐橋にて PFNA が 110ng/L と最高濃度で検出されたが、11 月調査時には 3.8ng/L と低くなっており、季節や河川の水量によって大きく濃度変化することが示唆された。

次に、2010 年 3 月の上流の環境基準点の PFCs 存在割合を Fig.3 に示す。上流の環境基準点においては、雨水橋では PFHxA が最も高い割合を占め、それ以外の地点では PFOS、PFOA、PFNA が高い割合を占めた。しかし、雨水橋における PFHxA 濃度は 5.5ng/L であり、さらに、それ以外の地点の環境基準点における PFOS 濃度は 0.4~4.3ng/L、PFOA 濃度は 1.2~3.4ng/L、PFNA 濃度は 1.3~3.5ng/L で、最下流の環境基準点と比較して低い値であった。

次に、2010 年 3 月の補助地点の PFCs 存在割合を Fig.4 に示す。補助地点においては、ほとんどの地点で PFOS や PFOA が高い割合を占めた。PFOS 濃度は 0.3~66ng/L、PFOA 濃度は 0.8~15ng/L であり、環境基準点よりも高濃度で検出された地点があった。また、全地点中で PFOS 濃度が 66ng/L、PFHxS 濃度が 67ng/L と、最高濃度が検出された諸岡橋については継続してモニタリング調査を行った(Fig.5)。2010 年 3 月第 1 回目の調査では PFOS や PFHxS が 66ng/L、67ng/L と高濃度で検出されたため、同月末に再調査を実施したところ、PFOS 濃度は 20ng/L、PFHxS 濃度は 9.0ng/L とかなり減少していた。また、2010 年 5 月の調査では PFOS 濃度は 2.7ng/L、PFHxS 濃度は 1.6ng/L とさらに濃度が減少した。ところが、2011 年 1 月の調査では PFOS 濃度が 37ng/L、PFHxS 濃度が 20ng/L と上昇した。また、諸岡橋における PFOS および PFHxS を除く他の PFCs 濃度については、19ng/L 以下であった。この調査の結果、諸岡橋における PFCs 濃度は、PFOS および PFHxS については一時的に濃度が上昇するなど濃度変化の大きいこと、そして、PFOS および PFHxS を除いた他の PFCs 濃度については年間を通して低濃度でほぼ変化がないことがわかった。現時点で諸岡橋周辺にお

ける PFOS 等の発生源等は明らかとなっていないため、今後もモニタリング調査を続ける予定である。

最後に、博多湾の環境基準点における調査の結果、多くの PFCs については報告下限値未満であった。また、検出された PFNA, PFOA および PFHxA の濃度はそれぞれ 0.2~1.0ng/L, 0.5~1.1ng/L, <0.2~0.3ng/L であり、また、規制対象となった PFOS についても濃度は<0.2~0.4ng/L であった。これらの濃度は河川の結果と比較して非常に低い値であり、博多湾においては汚染が進んでいないことがわかった。

### 3.2 排出実態調査

福岡市内下水処理場放流水における PFCs 存在割合を処理場毎の平均値として Fig.6 に示す。調査の結果, PFNA が最も高い割合を占め、その濃度は 17~97ng/L であった。また PFNA に次いで、PFOS, PFOA, PFHxS および PFHxA が比較的高く検出された。さらに、各下水処理場の放流水中の PFOS 存在割合を比較すると、C 下水処理場の PFOS 割合が最も高かった。これについては市内特定事業場排水の多くが C 下水処理場に流入していることから、これらの影響を受けている可能性が考えられた。また、市内下水処理場放流水 4 事業場の平均濃度を Fig.7 に示す。下水処理場放流水中においては河川水中ではほとんど検出されなかった炭素鎖の長い PFDA や PFUdA が検出された。一方、POPs 条約や化審法にて規制対象となった PFOS については減少傾向が確認された。流入水については放流水に比べ PFHxS の割合が大きかったが、放流水の PFCs 組成とほぼ類似した傾向が見られた。

次に、PFCs の組成に特徴が見られた特定事業場について、PFCs 存在割合を Fig.8 に示す。旅館業や食品製造業、飲食業等の排水からは PFCs はほとんど検出されなかったが、電気めっき施設を有する事業場や病院の一部の排水で PFOS が高い割合で検出され、その濃度は高いもので 1300ng/L であった。さらに、PFOS が高濃度で検出された電気めっき施設を有する事業場では、PFOS に次いで PFHxS も多く検出されていることから、PFOS の規制に伴い、より短鎖型(C8→C6)の PFCs への代替が進んでいることが推察された。また、河川調査において比較的高い割合で検出された PFNA は、病院や廃棄物処理施設の一部で高い割合で検出され、その濃度は高いもので 2000 ng/L であった。さらに、河川ではほとんど検出されなかった炭素鎖の長い PFTTrDA が自動車両洗浄施設の一部で検出された。今回の調査の結果、電気めっき施設を有する事業所や病院などで PFOS が比較的高く検出される等、事業種毎に特徴あるデータを得ることができた。

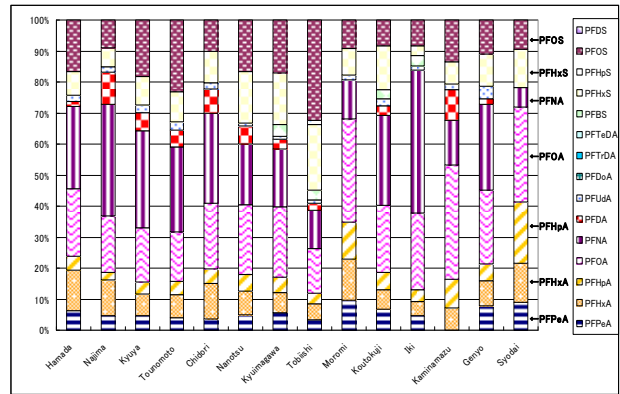


Fig.2 PFCs ratio at the most downstream monitoring points of rivers (2010. 11)

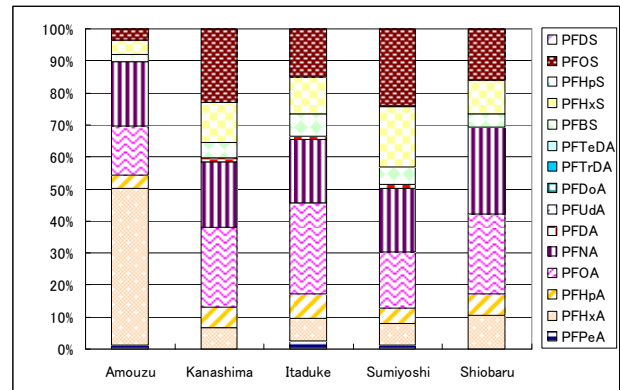


Fig.3 PFCs ratio at other monitoring points of rivers (2010.3)

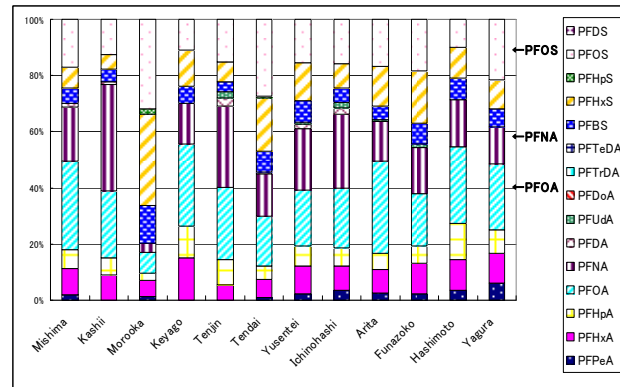


Fig.4 PFCs ratio at supplemental points (2010.3)

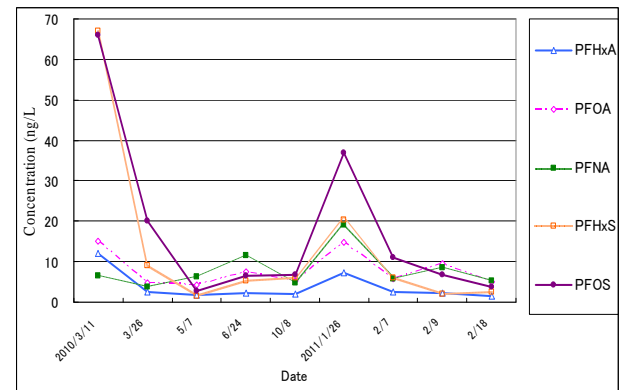


Fig.5 Monitoring result at Morooka

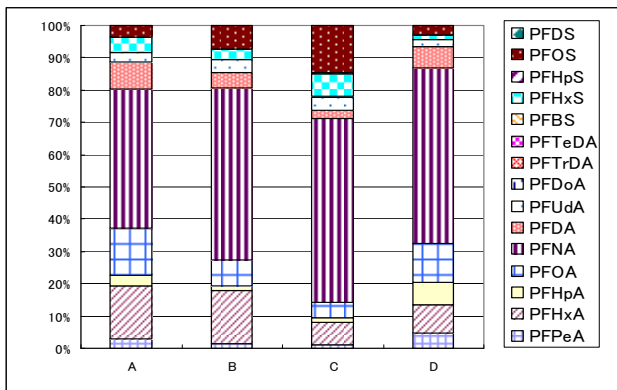


Fig.6 PFCs average ratio of effluent from each sewage treatment plant

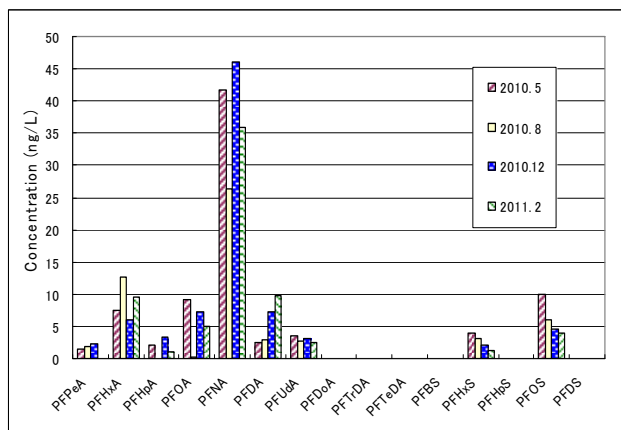


Fig.7 PFCs average concentrations of 4 sewage effluents

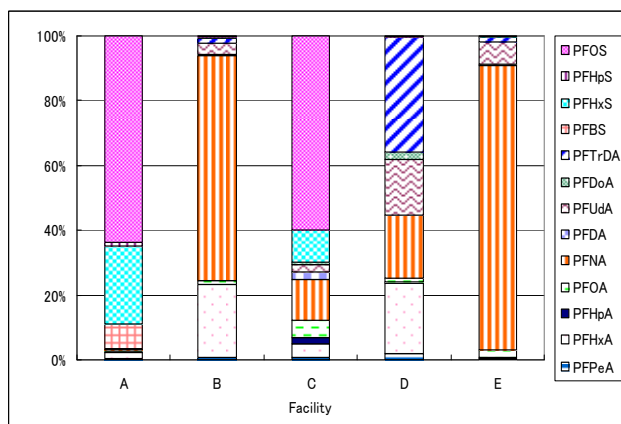


Fig.8 PFCs ratio of drainage water from specified facilities

- A : facility of electroplating
- B, C : hospital
- D : facility of washing vehicle
- E : facility of waste treatment plant

#### 4 まとめ

福岡市内河川の環境基準点における調査の結果、河川最下流の環境基準点における調査では14地点中10地点でPFNAが最も高い割合を占め、その濃度範囲は0.6～110ng/Lであった。また、次いでPFOS, PFHxS, PFOA,

PFHxAが高い割合を占めた。6月調査時には110ng/Lと高濃度を示した調査地点もあったが、11月調査時には3.8ng/Lと低い濃度であったことから、季節や河川の流量等により大きく濃度変化することが考えられた。上流の環境基準点および補助地点における環境実態調査の結果、上流の環境基準点と補助地点のほとんどの地点でPFOSおよびPFOAの割合が高く、最下流の環境基準点とPFCs存在割合が異なっていた。

さらに、PFOSが最高濃度66ng/Lを示した諸岡橋について、PFOSのモニタリング調査を行ったところ、PFOSおよびPFHxSについては濃度変化が大きいこと、そしてその他のPFCs濃度については年間を通して低濃度でほぼ変化がないことがわかった。

次に福岡市管轄の下水処理場における調査の結果、各処理場とも放流水においてPFNAが最も高く検出され、その他のPFCsでは、PFOS, PFOA, PFHxS, PFHxAが比較的高く検出された。また、下水処理場放流水中においては、河川水中ではほとんど検出されなかった炭素鎖の長いPFDAやPFUdAが検出された。一方、規制対象となったPFOSについては若干の減少傾向が確認された。流入水については、放流水に比べPFHxSの割合が大きかったが、PFCs組成は放流水とほぼ類似していた。

最後に、特定事業場における調査の結果、事業種毎に特徴あるデータを得ることができた。今後は特徴的なデータを示した業種について調査を行う予定である。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、採水等でご協力頂いた福岡市道路下水道局水質管理課、施設管理課および各水処理センターの職員の皆様に深く感謝致します。

#### 文献

- 1) 高野宏美編：国内外におけるPFOS/PFOAの最新規制動向と対応策，技術情報協会，87～98，2008
- 2) 小高良介，益永茂樹：東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動，水環境学会誌，37～44，2006
- 3) 小原浩史，東郷孝俊，宗かよこ，中牟田啓子：福岡市内河川水および博多湾の有機フッ素化合物に関する汚染実態調査，福岡市保健環境研究所年報，35，41～45，2010
- 4) 西野貴裕，藤波浩美，高橋明宏，佐々木裕子，小俣貴寛，高島佑一，北野大：都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査，第36回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集，56～57，2009

## 要約

本研究では、LC-MS/MS を用いた福岡市内水環境中における有機フッ素化合物(PFCs)の環境実態および排出実態調査を実施した。河川および博多湾の環境基準点における調査の結果、PFNA、PFOA および PFOS の濃度はそれぞれ 0.6~110 ng/L, 1.5~14 ng/L, <0.2~9.5 ng/L であった。一方、補助地点における調査の結果、補助地点の一つである諸岡橋において、PFOS が 66 ng/L, PFHxS が 67 ng/L と高濃度で検出された。次に排出実態調査の結果、下水処理場放流水中の PFCs 存在割合は河川や博多湾の環境基準点のものと類似していることがわかった。加えて、特定事業場排水調査の結果、事業種毎に特徴的なデータを得ることができた。