

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 (Ⅱ)

平野真悟・小原浩史・豊福星洋・松尾友香

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 (II)

Shingo HIRANO, Kouji OHARA, Seiyo TOYOFUKU and Yuka MATSUO

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 from sewage treatment plant. As the result of the survey at monitoring points for Environmental Quality Standard (EQS) and supplemental points of rivers and Hakata bay, perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonate (PFOS) were $<0.2 \sim 100\text{ng/L}$, $<0.2 \sim 14\text{ng/L}$ and $<0.2 \sim 11\text{ng/L}$ each. In comparison to previous report, PFCs concentration is falling slightly. The discharge water of four sewage treatment plants in Fukuoka city, PFCs was detected also in the discharge of which plants, and the rate of PFNA was high like the result of rivers. From the result of having sampled discharge and influent intermittently for 24 hours in one plant, they were turned out, while the concentration of PFCs in effluent is changing sharply, there is no big concentration change and the concentration of PFCs is equalized by treatment in the plant.

Key Words : 有機フッ素化合物(PFCs) perfluorinated compounds, パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) perfluorooctanesulfonate, パーフルオロオクタン酸(PFOA) perfluorooctanoic acid, 下水処理場 sewage treatment plant

1 はじめに

パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)をはじめとした有機フッ素化合物(PFCs)は、親水性と親油性を併せ持つ等の特異的な性質から、断熱材、撥水剤等の幅広い用途に用いられてきた。しかし、環境中への残留性や有害性が問題となり^{1, 2)}、2009年5月にPFOS、その塩、およびそれらの前駆体であるパーフルオロオクタンスルホンフルオリド(PFOSE)がストックホルム条約(POP s 条約)の対象物質に追加された。これを受け、国内では、2010年4月に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。

本研究所では、平成21年から環境基準点・補助地点における市内河川の環境実態調査、並びに、市管轄の4ヶ所の下水処理場を含む、水質汚濁防止法に基づく特定施設から水環境への排出実態調査を行ってきた^{3, 4)}。本研究では、平成23, 24年度に実施した環境実態調査および下水処理場からの排出実態調査について報告する。なお、本研究は国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究の一環として行った。

2 調査方法

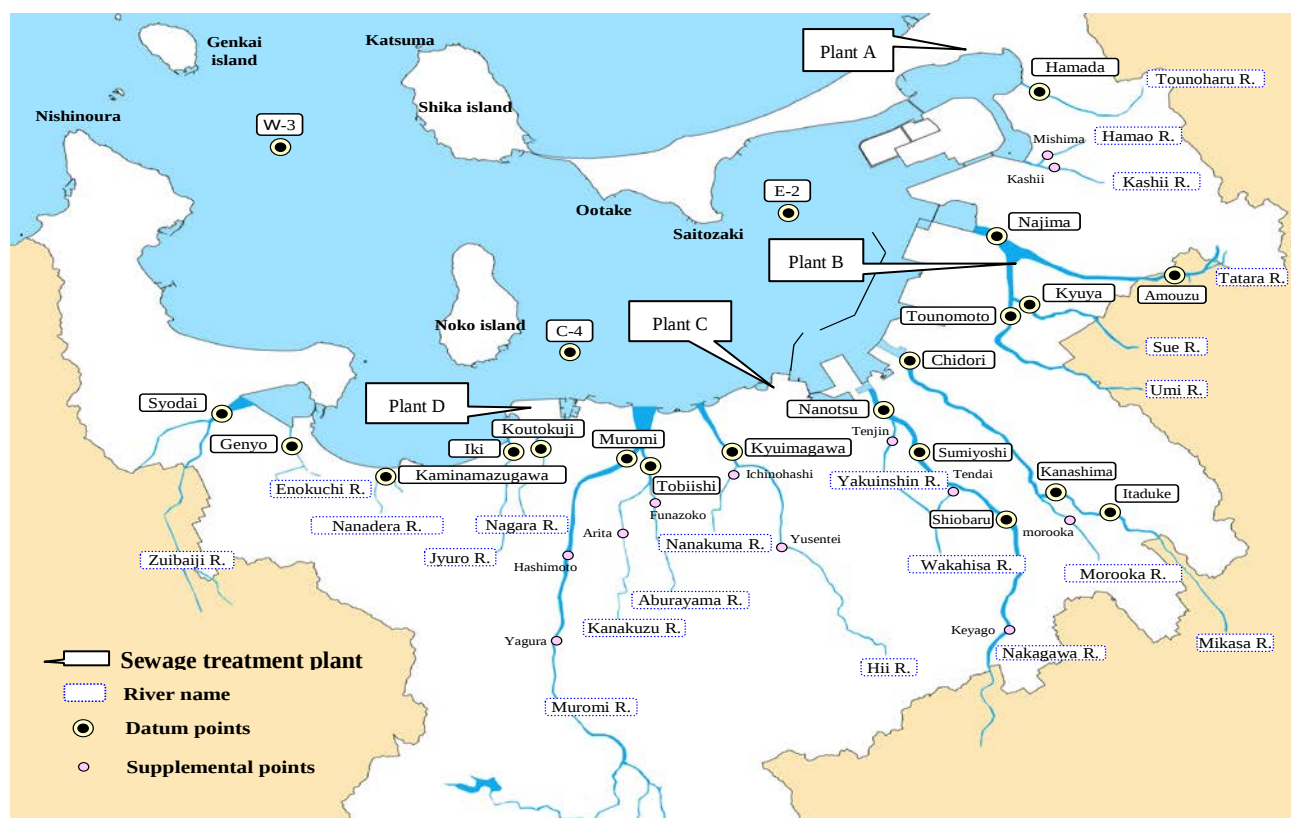


Fig. 1 Sampling points

2.1 調査地点および調査概要

水環境中の実態調査として、平成 23、24 年度に、福岡市内の河川の環境基準点および補助地点の 31 地点、博多湾の環境基準点のうち 3 地点、計 34 地点を各 4 回調査した(Fig.1).

下水処理場からの排出実態調査として、下水処理場 4ヶ所について、流入水および放流水を平成 23 年度に 4 回調査した。また、平成 22 年度の調査において、調査回毎に対象物質の濃度の違いが大きかったことから、時刻によって濃度変化があるものと考え、平成 23 年 7 月に、市内で処理水量が最も多い C 処理場において、流入水および放流水を 1 時間毎に自動採水し、24 時間の濃度変化を確認した。

2.2 調査対象物質

炭素鎖の末端にカルボキシル基を有するもの(PFCAs)10成分、スルホン酸基を有するもの(PFASs)5成分の合計15成分を調査対象とした(Table 1).

2.3 試薬等

2.3.1 標準品

PFCS 標準品は，CUS-PFC-MXA，CUS-LPFOS (Wellington 社製)を使用した．また，PFCS 内標準品については，CUS-MPFC-MXA，CUS-M8PFOS (Wellington 社製)を使用した．

2.3.2 その他の試薬等

その他の試薬としては、ギ酸(和光純薬工業製 LC/MS用)、酢酸アンモニウム(和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用)、超純水(和光純薬工業製 PFOS・PFOA分析用)、アセトニトリル、メタノール(LC/MS用)を用いた。

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。

Table 1 Research compounds and their MRM condition

Compounds	Abbreviation	m/z	ISTD
Perfluoropentanoic acid(C5)	PFPeA	263>219	¹³ C ₅ -PFPeA
Perfluorohexanoic acid(C6)	PFHxA	313>269	¹³ C ₅ -PFHxA
Perfluoroheptanoic acid(C7)	PFHpA	363>319	¹³ C ₄ -PFHpA
Perfluorooctanoic acid(C8)	PFOA	413>369	¹³ C ₈ -PFOA
Perfluorononanoic acid(C9)	PFNA	463>419	¹³ C ₉ -PFNA
Perfluorodecanoic acid(C10)	PFDA	513>469	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluoroundecanoic acid(C11)	PFUdA	563>519	¹³ C ₇ -PFUdA
Perfluorododecanoic acid(C12)	PFDoA	613>569	
Perfluorotridecanoic acid(C13)	PFTrDA	663>619	¹³ C ₂ -PFDoA
Perfluorotetradecanoic acid(C14)	PFTeDA	713>669	
Perfluorobutanesulfonate(C4)	PFBS	299>80	
Perfluorohexanesulfonate(C6)	PFHxS	399>80	¹³ C ₃ -PFHxS
Perfluoroheptanesulfonate(C7)	PFHpS	449>80	
Perfluorooctanesulfonate(C8)	PFOS	499>80	
Perfluorodecane sulfonate(C10)	PFDS	599>80	¹³ C ₈ -PFOS

Table 2 LC-MS/MS analytical condition

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

2.5 分析方法

河川および博多湾のサンプルについては、試料 500mL にPFCs内標準溶液 50μg/Lを 25μL添加し、前報^{3, 4)}と同様に処理した。

また、下水処理場の放流水および流入水については、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 50μg/L を 25μL 添加した。ろ液は pH3.5 程度になるようにギ酸を添加し、1%アンモニア含メタノール、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 WAX)に通水し、1%アンモニア含メタノールで溶出後、0.5mL に濃縮したものを分析用試料とした。残渣はメタノールで 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サンプル中 PFCs 濃度の報告下限値は 0.2ng/L、下水処理場の放流水および流入水の報告下限値は 1ng/L とした。

3 結果および考察

3.1 環境実態調査

河川の実態調査の結果として、4 回の調査における各物質の濃度の平均値を Fig.2 に示す。全体的な傾向として、各物質の割合は、前報^{3, 4)}と同様に多くの地点においてパーフルオロノナン酸(PFNA)、パーフルオロオクタン酸(PFOA)の濃度が特に高く、次いでPFOS、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)およびパーフルオロヘキサ酸(PFHxA)が高かった。PFNA濃度は<0.2~12ng/L、PFOA濃度は<0.2~8.7ng/L、PFOS濃度は<0.2~6ng/Lと前報^{3, 4)}と同様、高濃度の汚染は確認されな

かった。前報^{3, 4)}と比較すると、多くの地点でわずかに濃度が低下していた。しかし、中流域や上流域の基準点でも、低濃度ではあるが現在もPFCsが検出されていた。

次に、河川の補助地点調査の結果について、環境基準点と同様に Fig.3 に示す。補助地点については、地点による組成の差異は見られるものの、環境基準点と同じく PFNA、PFOA、PFOS が特に高い濃度であった。PFNA 濃度は<0.2~100ng/L、PFOA 濃度は 0.4~14ng/L、PFOS 濃度は<0.2~11ng/L であった。中には環境基準点より高い値で検出された地点もあり、御島橋においては平成 23 年 5 月に PFNA が 100ng/L と他の調査結果と比較して非常に高い値であった。しかし、平成 24 年 5 月には 11ng/L、同年 10 月には 5.4ng/L と低い値となっており、他の地点

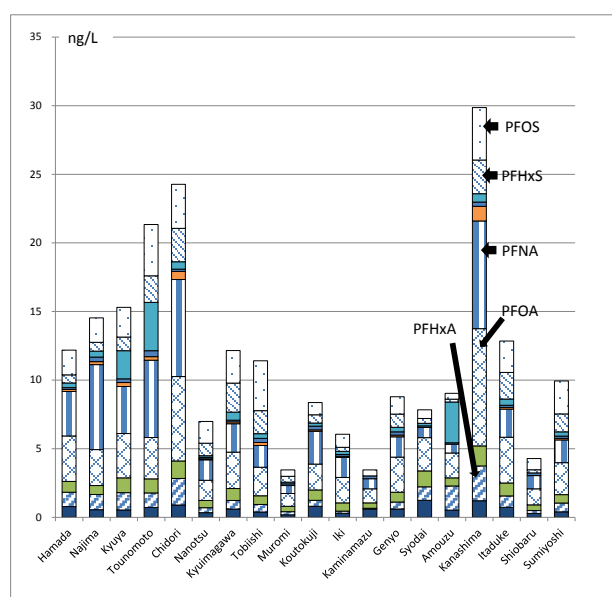


Fig. 2 PFCs average concentration at the monitoring points of rivers

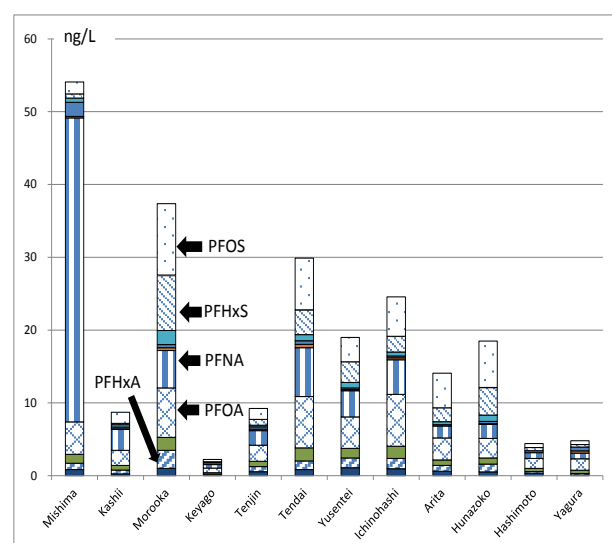


Fig. 3 PFCs average concentration at supplemental points of rivers

の結果からも、調査回毎に大きな濃度変動があることが見受けられた。

また、博多湾の環境基準点における調査の結果、前報^{3, 4)}と同様、調査対象物質のほとんどが報告下限値未満であった。検出されたPFNA、PFOAおよびPFOSの濃度は、それぞれ0.2~2.3ng/L、0.3~1.1ng/L、<0.2~1.1ng/Lといずれも低濃度であった。この結果から、ただちに湾内の水生生物への影響はないと考えられる。

3.2 排出実態調査

下水処理場における調査結果を河川の結果と同様にFig.4に示す。流入水中のPFCsは、調査回毎の大きな濃度変動が見られたが、すべての処理場においてPFNAが最も高い割合で検出されており、10~110ng/Lであった。PFOSは6.1~31ng/Lであった。いずれの処理場も、調査回毎の濃度変動は多少あったが、環境中に比べると高濃度のPFCsが排出されていた。放流水については、流入水と同様にPFNAが高い割合で検出されており、9.3~36ng/Lであった。PFOSは2.2~31ng/Lであった。また、流入水・放流水ともに、環境中ではあまり検出されなかった炭素鎖の長いパーフルオロデカン酸(PFDA)やパーフルオロウンデカン酸(PFUdA)が検出された。C処理場においては、流入水・放流水ともにPFOSが比較的高い濃度で検出された。

C処理場で実施した24時間採水調査では、流入水については、採水時刻による濃度変動が大きかった。23時にはPFHxSが350ng/L、PFOSが140ng/Lであり、その他の時間帯の5~75ng/L、5~38ng/Lと比較して一時的に高濃度で検出された。

一方、放流水については、採水時刻による各物質の濃度変動は少なかった。この日の調査では、すべての時間帯でPFNAが最も高濃度で検出され、42~130ng/Lであった。PFOSについては、11~31ng/Lであった。

これらの結果から、流入水で時間帯による濃度変動があっても、下水処理の過程で濃度が均一化され、放流水

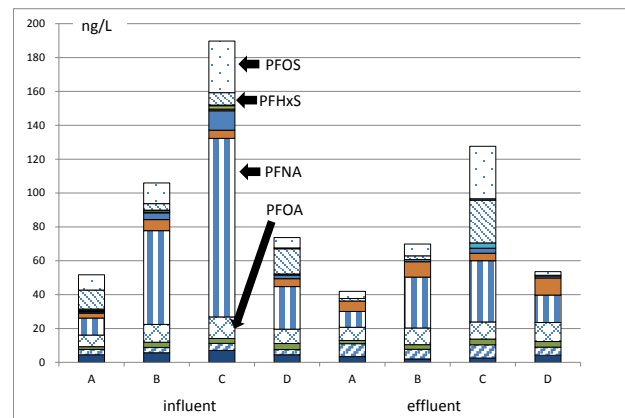


Fig. 4 PFCs average concentration of influent water to each sewage treatment plants and effluent from each sewage treatment plants

では濃度変動が少なくなっているものと考えられる。なお、下水処理によるPFCsの挙動については本調査では未解明であるが、PFOSおよびPFOAは活性汚泥による分解がほとんど見られないことが確認されている。^{5, 6)}

4 まとめ

福岡市内河川の環境基準点および補助地点、博多湾、下水処理場の流入・放流水についてPFCs実態調査を行った。河川の環境基準点および補助地点における調査の結果、前報^{3, 4)}と同様にPFNA、PFOA、PFOSが比較的高濃度で検出されたが、各物質の濃度は、前報^{3, 4)}に比べやや減少傾向が見られた。しかし、調査回毎の濃度変動が大きく、時間帯や水量などの調査時の条件が、検出される濃度に大きく影響していると考えられる。

下水処理場における調査の結果、どの処理場もPFNAが高い割合で検出されていた。また、C処理場でPFOSが高濃度で検出されたり、環境中からあまり検出されないPFDAやPFUdAが検出されたりと、環境中とは異なる傾向が見られた。24時間採水調査の結果、すべての時

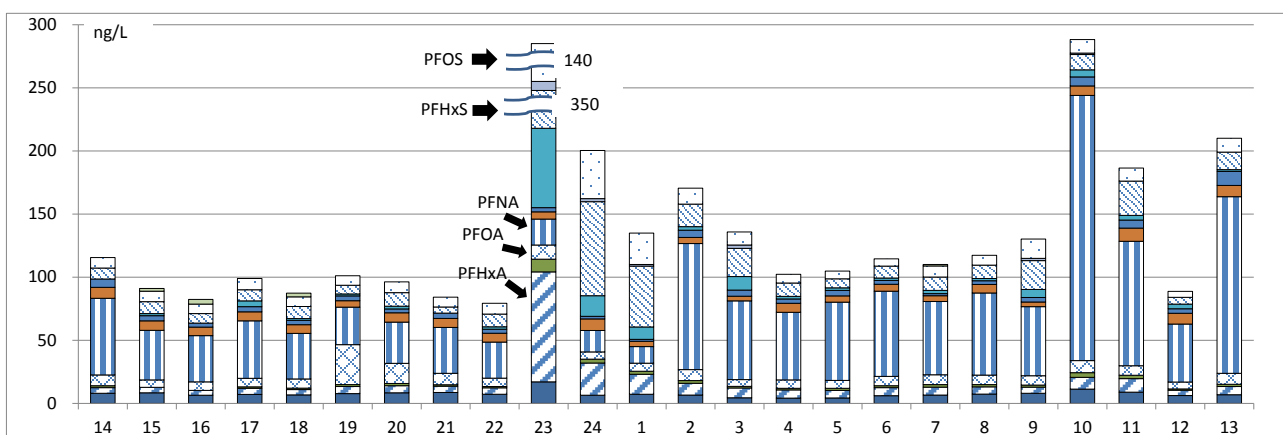


Fig. 5 PFCs concentration of influent water to C sewage treatment plant

間帯で PFCs が検出され、やはり PFNA の割合が高かった。流入水は時間帯による濃度変動が大きく、処理後の放流水では変動が小さくなることが確認された。

博多湾の環境基準点の調査においては、前報^{3, 4)}と変わらずどの物質も低濃度であったが、実際は河川から PFCs が流れ込み続けていることから、博多湾底質に蓄積している可能性も考えられるため、今後は、環境中のモニタリング調査とともに、底質の実態調査を行いたい。

なお、本研究内容は第 47 回水環境学会の年会において一部発表済みである。

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) 西野貴裕，舟久保千景，高澤嘉一，柴田康行，佐々木

裕子：都内水環境における PFOS の汚染源解明調査，東京都環境科学研究所年報，18～23，2008

- 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) 宗かよこ，小原浩史，平野真悟，中牟田啓子：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，福岡市保健環境研究所年報，36，41～46，2011
- 5) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第 6 巻，427，2008
- 6) 環境省環境保健部環境リスク評価室：化学物質の環境リスク評価第 6 巻，392，2008

要約

本研究では、福岡市内水環境中における有機フッ素化合物(PFCs)の環境実態および下水処理場からの排出実態調査を実施した。

河川、博多湾の環境基準点および補助地点における調査の結果、PFCs のうち濃度の高い PFNA，PFOA，PFOS の濃度はそれぞれ<0.2～100ng/L，<0.2～14ng/L，<0.2～11ng/L であり、前報に比べやや減少傾向が見られた。

次に下水処理場の排出水の調査では、市内 4 ヶ所いずれの処理場の放流水においても PFCs が検出され、河川同様 PFNA の割合が高かった。また、ひとつの処理場において、流入水および放流水を 24 時間採水して調査したところ、流入水では PFCs の濃度が大きく変動する一方、放流水ではそれほど大きな濃度変化が無く、下水処理場内で PFCs の濃度が平準化されていることがわかった。