

琵琶湖・淀川流域における環境水中の全有機フッ素 および構成ペルフルオロ化合物類の存在実態

仲田 雅俊¹・鈴木 裕識²・田中 周平³・雪岡 聖⁴・北尾 亮太⁵・
藤井 滋穂⁶

¹修士課程学生 京都大学学生 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:nakada@eden.env.kyoto-u.ac.jp

²正会員 京都大学特定助教 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:suzuki@eden.env.kyoto-u.ac.jp

³正会員 京都大学准教授 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:t-shuhci@eden.env.kyoto-u.ac.jp

⁴学生会員 京都大学学生 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:yukioka@eden.env.kyoto-u.ac.jp

⁵学生会員 京都大学学生 大学院工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:kitao@eden.env.kyoto-u.ac.jp

⁶正会員 京都大学教授 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:fujii@eden.env.kyoto-u.ac.jp

環境水中での有機フッ素化合物類の存在実態の把握を主目的とし、2016年8~10月に琵琶湖・淀川流域の68地点の環境水を対象に、15種PFCs、15種PFCs生成ポテンシャル(PFC-FPs)、全有機フッ素(TOF)を分析した。その結果、1) TOF濃度が67地点で検出下限(32 ng-F/L)以上で検出され、琵琶湖・淀川流域の濃度分布データが得られた。2) 15種PFCs濃度がTOF濃度に占める比率は下水処理水、河川水、湖水による顕著な差はなく全試料の平均値で22%であった。3) 琵琶湖・淀川流域のTOF濃度は下水処理水、河川水、湖水の順に高く(各平均値748, 458, 175 ng-F/L)、安威川流域のN下水処理場で115,000 ng-F/Lであったことから、特定汚染源からの負荷が示された。4) N下水処理場下流のTOFとPFC-FPs負荷量は、水量が47倍の淀川下流に対し各々2.2倍(30,700 g/日)、3.2倍(8,800 g/日)となり、未知のPFCs関連物質の負荷が示唆された。

Key Words: Perfluorinated Compounds(PFCs), Total Organic fluorine(TOF), Mass Flow analysis, PFC Fomation Potentials (PFC-FPs), Unknown component

1. はじめに

フッ素を含んだ有機化合物(有機フッ素化合物)は天然にはごくまれにしか存在せず、そのほとんどが人工的に合成されている。その中で、アルキル基の水素が完全にフッ素化されたペルフルオロ化合物類(PFCs)は、2000年頃から環境中での難解性、生物蓄積性が指摘されはじめた。PFCsの代表物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA)は、世界保健機関(WHO)の飲料水水質ガイドライン改定の対象項目に指定され、我が国においても2009年に水道水質基準の要検討項目に指定された¹⁾。近

年では、2016年に米国環境保護庁(U.S.EPA)は、飲料水に対してPFOSとPFOAの合計値で70 ng/Lという健康指針値を発表した²⁾。従来浄水処理ではPFCsは除去されにくく、水環境中に残留しやすいことが報告されているため、水道水源である水環境での汚染が懸念されている。

規制の強化に伴い、その代替物質として使用されている類縁化合物による汚染へと変遷していくことが予想される。代替物質のひとつとして、PFCsと同様の構造を持つポリフルオロ化合物類があり³⁾、そのうちのいくつかはPFCsの前駆体として注目されている。しかしながら、前駆体は多種多様に存在し、その実態の把握は困難である。本研究グループでは、前駆体から生成する

表-1 TOFの既往文献

試料	前処理法	TOF濃度	PFCs割合	定量下限	著者
水	河川水	活性炭	930~1,010 ng/L	2.2~4.0%	300 ng/L Wanger,2012 ⁶⁾
	河川水	活性炭	930~1,470 ng/L	0.6~4.6%	770 ng/L Willach,2015 ⁷⁾
	海水	WAXカートリッジ	80~991 ng/L	0.2~36%	25 ng/L Miyake,2007 ⁸⁾
底質		振とう抽出	12~43 ng/g-dry	10.8~22.6%	- Yeung,2013 ⁹⁾
		振とう抽出	31~205 ng/g-dry	0.6~0.11%	- Miyake,2007 ¹⁰⁾
		振とう抽出	35~200 ng/g-dry	N.D.~1.7%	- Bing,2014 ¹¹⁾
人間の血液	振とう抽出		20~134 ng/mL	9~89%	- Yeung,2008 ¹²⁾
生物 イルカの内臓	振とう抽出		23~33 ng/g-wet	15~70%	- Yeung,2008 ¹³⁾
エビ	振とう抽出		23~33 ng/g-dry	10~12%	- Loi,2014 ¹⁴⁾

PFCs量をPFCs生成ポテンシャル(PFC-FPs)と定義し、実験操作により化学酸化処理することで最終生成物としてPFCsに変換されるものを分析し前駆体総量として評価を進めてきた⁴⁾。この評価手法により、下水処理場や河川流下過程において前駆体濃度が減少していることを示し、環境中での有機フッ素化合物の挙動や機構の解明を試みてきた⁵⁾。しかし、一部の前駆体からのPFCsの生成率は5~10%であり⁴⁾、PFCsの生成のみでは評価が困難である類縁化合物類の存在実態は把握できていない。

個別の有機フッ素化合物の分析とは別に、全有機フッ素(Total Organic fluorine: TOF)の分析に関する研究が行われている。既往の研究事例を表-1に示す。生物や底質を対象とした報告は、底質では35~200 ng/g-dry(そのうちPFCsは0~1.7%)⁹⁾、人間の血液では20~134 ng/mL(そのうちPFCsは9~89%)¹²⁾、イルカの内臓で234~707 ng/g-wet(そのうちPFCsは15~70%)¹³⁾、エビで23~33 ng/g-wet(そのうちPFCsは10~12%)¹⁴⁾、など多数あるが、河川や湖水など環境水を対象とした測定事例は少ない。また、水試料に対して活性炭を用いた前処理方法では既往文献では定量下限が300 ng/Lや770 ng/Lであった^{6,7)}。一方で、本研究グループは前処理法を検討し92 ng/Lの定量下限での測定を可能とした¹⁵⁾。

流域単位におけるTOFの汚染実態、負荷量の収支に関する情報はほとんどない。本研究では、多くの人々の水道水源となっている琵琶湖・淀川流域において、TOFおよびその構成化合物の存在実態を把握し、流域における負荷量を算出することでその挙動を検討することを主目的とした。

2. 研究の方法

(1) 研究の構成

琵琶湖・淀川流域において、環境水および下水処理場放流水を採取した。前処理として、固相抽出や活性炭処理を施した。LC-MS/MSを用いて、PFCsおよびPFC-FPs

表-2 調査を実施した施設および地点

調査対象	調査実施日	試料(n数)
下水処理場 (滋賀県)	2016年8月9,10日	放流水(5)
琵琶湖流域	2016年8月11日	湖水(9)、 河川水(14)
淀川流域 (下水処理放流水含む)	2016年10月18日	河川水(31)、 下水処理水(9)

を測定し、燃焼イオンクロマトグラフ(CIC)を用いて、TOFを測定した。さらに、各地点の流量を計測することで、流域単位における負荷量を算出した。

(2) 調査の方法

調査の実施概要を表-2に示す。2016年8月9日および10日に琵琶湖流域の下水処理場において、下水処理水(n=5)、8月11日に琵琶湖流域において、河川水(n=13)、湖水(n=9)、10月18日に淀川流域において河川水(n=31)、下水処理水(n=10)をGrabサンプリングにより採取した。採取した試料は、速やかに実験室に持ち帰り、4℃で保存した。また、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)から流量データを算出した。琵琶湖流入河川では、平成25年度の環境白書を参考にした。下水処理水は、各下水処理場関係者から提供を受けた調査当日の放流水の流量とした。上記以外の地点では、採水時に観測した流速と河川の断面積を測定し、流量(m³/day)を算出した。流速の測定にはAEMI-D(ALEC ELECTRONICS)を用いた。

(3) 前処理の方法

前処理、分析に用いる実験器具は、コンタミネーションによる測定誤差を防ぐために、純水・超純水装置(Millipore製)により得た超純水(Milli-Q水)により洗浄し、メタノールでリンスしてから使用した。前処理で用いた試薬はすべて和光純薬製で、メタノールはLCMS用を用いた。

a) PFCs および PFCs 生成ポテンシャル (PFC-FPs)

水試料はガラス繊維ろ紙 (GF/B, 孔径 1 μm , Whatman 製) を用いてろ別し, ろ液を溶存態, 残渣を懸濁態試料とした。

溶存態試料の前処理は, 0.1% NH_4OH を含むメタノール 10 mL, メタノール 10 mL, *Milli-Q* 水 20 mL でプレコンディショニングをした Oasis®WAX カートリッジをコンセントレータ (SPC10-C, Waters 製) に設置し, 250 mL の溶存態試料を 5 mL/min でカートリッジに通水させた。通水後, 遠心分離機を用いてカートリッジを脱水させた。メタノール 1 mL, 0.1% NH_4OH を含むメタノール 1 mL を順に通液し, 分析前試料とした。懸濁態試料は, 凍結乾燥機 (FDU-2200, EYELA 製) によりろ紙を凍結乾燥させた。PP 製の 15 mL 遠沈管に入れ, メタノール 5 mL を加えて, 振とう器 (Multi Shaker MMS, EYELA 製) で 100 rpm 条件下で 30 分間振とうした。抽出液をシリンジフィルター (孔径 0.2 μm , Whatman 製), ENVI-Carb (250 mg, SUPELCO 製) に通し, クリーンアップした。同様の操作を計 3 回行った後, 窒素パーージにより 2 mL に定容し, 分析前試料とした。

PFC-FPs の前処理方法は概ね既報⁴⁾に従った。溶存態試料は 250 mL PPCO 製ボトルに入れ, NaOH が 150 mM, ペルオキシ二硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) が 60 mM となるように調整した。その後, 95°C, 24 時間の条件下でオートクレーブを用いて加温した。得られた試料に対して PFCs と同様の前処理方法を行った。懸濁態試料は, メタノールを用いて, 振とうした抽出液を PPCO 製ボトルに入れ *Milli-Q* 水で 250 mL にメスアップした。その後, 溶存態の PFC-FPs 同様の方法で前処理を行った。

b) 全有機フッ素 (TOF)

TOF の前処理は既報の方法⁹⁾に改良を加えて行った¹⁵⁾。500 mL の水試料に, 試料量の 5% の硝酸ナトリウム水溶液 (0.2 mol/L) を添加し, 活性炭をガラスカラムに注入したプリパブリックドカラム (PPC) (TXAPP, 三菱化学アナリテック製) をコンセントレータに設置し, 5 mL/min の速度で通液した。その後, 硝酸ナトリウム (0.012 mol/L) を 50 mL 通液し, 無機態フッ素を除去した PPC を分析前試料とした。

(3) 測定の方法

a) 試薬等

本研究で分析対象とした PFCs を表-3 に示す。標準試薬として, 12 種のペルフルオロカルボン酸 (PFCAs, C4-14, 16), 3 種のペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFSAs, C4,6,8) の合計 15 種の PFCs を使用した。サロゲート試薬として 4 種の安定同位体標識 PFCs (MPFHxA, MPFOA, MPFDA, MPFOS) (Wellington Laboratories 製)

を使用した。試薬はメタノール 100% の溶媒で調整した。

b) PFCs の測定条件

PFCs の測定には LC-MS/MS を用いた。LC に 1200SL (Agilent 製), MS/MS に 6410 Triple Quadrupole (Agilent 製) を用いた。測定条件は既報⁴⁾に従った。定量は絶対検量線法により行い, 0.05~10 ng/mL に調整した標準溶液 6 点で作成した。各化合物の検量線の R^2 値は 0.995 以上であった。本装置の検出下限 (*IDL*), 定量下限 (*IQL*) を表-3 に示す。シグナル/ノイズ (*SN*) 比が 10 程度であった標準溶液 (0.05, 0.1 ng/mL) を繰り返し測定し ($n=5$), 得られた測定値から標準偏差を求め, その 3 倍を *IDL*, 10 倍を *IQL* とした。

c) TOF の測定条件

TOF の測定は *CIC* を用いた。*CIC* は 4 つの機器で構成されており, 燃焼ユニットは AQF-100 (三菱化学アナリテック製), イオン吸収ユニットは GA-100 (三菱化学アナリテック製), イオンクロマトグラフは ICS-2000 (Dionex 製) をそれぞれ用いた。*CIC* の測定条件を表-4 に示す。測定条件は既報の条件⁹⁾ および機器適正条件を参考とした。定量は絶対検量線法により行い, 50~1,000 ng の PFOA を添加した *Milli-Q* 水を試料とし, 同様の操作を行った PPC を用いて 5 点で作成した。検量線の R^2 値は 0.995 以上であった。*SN* 比が 10 程度であった。100 ng の PFOA を含む PPC を繰り返し測定し ($n=10$), 得られた測定値から標準偏差を求め, その 3 倍を *IDL*, 10 倍を *IQL* とした。本装置の *IDL* は 14 ng, *IQL* は 46 ng であった。本研究では PPC への通水量を 500 mL と設定したため, 水試料の検出下限 (*LOD*) は 28 ng/L, 定量下限 (*LOQ*) は 93 ng/L であった。

表-3 分析対象のPFCsとそのIDLおよびIQL

分類	略称	物質名	IDL* (ng/mL)	IQL** (ng/mL)
PFCAs	PFBA	Perfluorobutanoic Acid	0.01	0.04
	PFPeA	Perfluoropentanoic Acid	0.02	0.06
	PFHxA	Perfluorohexanoic Acid	0.01	0.03
	PFHpA	Perfluoroheptanoic Acid	0.01	0.04
	PFOA	Perfluorooctanoic Acid	0.02	0.06
	PFNA	Perfluorononanoic Acid	0.01	0.02
	PFDA	Perfluorodecanoic Acid	0.01	0.03
	PFUnDA	Perfluoroundecanoic Acid	0.01	0.03
	PFDoDA	Perfluorododecanoic Acid	0.02	0.07
	PFTeDA	Perfluorododecanoic Acid	0.01	0.04
	PFTeDA	Perfluorododecanoic Acid	0.01	0.02
	PFHxDA	Perfluorododecanoic Acid	0.01	0.04
PFSAs	PFBuS	Perfluorobutanesulfonate	0.03	0.09
	PFHxS	Perfluorohexanesulfonate	0.03	0.09
	PFOS	Perfluorooctanesulfonate	0.01	0.05

※IDL: 装置検出下限値, ※※IQL: 装置定量下限値

表-4 燃焼イオンクロマトグラフィーの諸条件

試料導入部	機器	ABC (三菱化学アナリティック)
燃焼ユニット	機器	AQF-100 (三菱化学アナリティック)
	燃焼温度	900-1,000℃
	Arガス	200 mL/min
吸収ユニット	O ₂ ガス	400 mL/min
	機器	GA-100 (三菱化学アナリティック)
	吸収液	KH ₂ PO ₄ (0.1ppm) H ₂ O ₂ (3ppm) 水溶液
イオン クロマトグラフ	吸収液量	5 mL
	機器	ICS-2000 (Dionex)
	カラム	IonPac AS20 (Dionex)
	溶離液条件	流量 0.25 mL/min
		水酸化カリウム水溶液 1.5 mM (8min)
		→40 mM (5min) →1.5 mM (5min)
	カラム温度	35 °C
	導入試料量	1,000 µL

$$C = \frac{C_a}{\left(\frac{R}{100}\right) \times (V/v)} \quad \text{--- (式1)}$$

$$C_{fp} = C_{oxi} - C \quad \text{--- (式2)}$$

$$C_{tof} = \frac{1000 \times C_b}{V_b} \quad \text{--- (式3)}$$

C: PFCs実濃度(ng/L)

C_a: LC-MS/MSによる検出濃度(ng/L)

R: 回収率(%)

V: 試料量(mL)

v: 定容量(mL)

C_{fp}: PFCs生成ポテンシャル濃度(ng/L)C_{oxi}: 酸化分解処理を行った試料のPFCs濃度(ng/L)C_{tof}: TOF実濃度(ng/L)C_b: CICによるフッ素検出濃度(ng/L)V_b: PPC導入試料量(mL)

d) 実濃度の算出方法

定量結果から式 (1) より PFCs の最終濃度を求めた。PFC-FPs は式 (2) より算出した。酸化分解前後の濃度差を PFC-FPs 濃度とした。TOF の濃度は式 (3) より最終濃度を求めた。IDL 以下の値は 1/2 IDL とし、IDL 以上かつ IQL 以下の値は 1/2 IQL として算出した。

3. 結果および考察

(1) 琵琶湖における存在実態

琵琶湖流入河川、琵琶湖水および琵琶湖流域内下水処理場における PFCs および TOF 濃度を表-5 に示す。全 27

表-5 琵琶湖流域におけるPFCsおよびTOF濃度

分類	ID	PFHxA (ng/L)	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	Σ 15 PFCs (ng/L)	Σ 15 PFCs-F (ng-F/L)	TOF (ng-F/L)
琵琶湖流入河川							
安曇川	R1	8.3	1.2	0.1	12	8	<LOQ
石田川	R2	5.7	0.3	0.1	48	34	<LOQ
知内川	R3	9.4	0.1	0.8	18	12	<LOQ
大浦川	R4	3.6	0.7	0.1	36	25	148
田川	R5	3.7	0.8	0.3	19	13	47
姉川	R6	2.8	0.9	0.1	15	11	124
天野川	R7	4.2	4.0	0.2	37	26	285
犬上川	R8	3.3	1.5	0.4	12	8	N.D.
宇曽川	R9	2.5	2.4	1.0	37	26	97
愛知川	R10	3.4	4.6	2.0	21	15	<LOQ
大同川	R11	1.7	2.7	0.5	34	23	224
日野川	R12	3.8	10.3	1.6	77	54	<LOQ
野洲川	R13	6.2	11.8	1.5	49	34	258
琵琶湖水							
唐橋流心	L1	22.8	5.4	1.0	38	25	109
浜大津	L2	22.9	5.1	1.3	40	27	186
堅田	L3	10.9	3.5	2.1	26	18	<LOQ
北小松	L4	4.1	14.5	0.6	31	21	255
今津	L5	8.5	4.3	1.2	22	15	<LOQ
藤ヶ崎	L6	6.6	3.9	0.3	22	15	<LOQ
長浜	L7	9.8	3.9	0.5	27	19	<LOQ
長命寺	L8	6.1	4.2	0.8	19	13	<LOQ
杉江	L9	6.9	10.4	4.7	33	22	797
下水処理放流水							
A処理場		13.2	12.1	1.4	72	48	710
B処理場		16.6	7.7	1.4	58	39	905
C処理場		15.8	13.7	3.0	80	55	687
D処理場		15.2	11.5	3.7	60	40	823
E処理場		22.0	12.8	5.8	76	51	752

※TOF: LOD: 28 ng-F/L, LOQ: 93 ng-F/L,
PFCs: 1/2 LOD, 1/2 LOQとして算出

地点のうち 26 地点において TOF が検出された。既往の方法では 5 地点のみでしか測定データを得られなかったが、本研究で適用した手法により水試料中の存在実態のデータが 16 地点において定量下限以上であった。また、U.S.EPA の健康指針値である PFOS と PFOA の合計値 70 ng/L を超える地点はなかった。以下に、a) 琵琶湖流入河川、b) 琵琶湖水、c) 琵琶湖流域内下水処理場での存在実態についてそれぞれ述べる。

a) 琵琶湖流入河川

TOF 濃度は最大で 285 ng-F/L (R7: 天野川) であり、平均で 110 ng-F/L (n=13) であった。15 種 PFCs の総濃度は平均で 22.3 ng/L であり、各構成 PFC の平均をみると PFDoDA (14.9 ng/L), PFPeA (4.5 ng/L) の順に高かった。TOF における PFCs の占める割合は、8.6% (R6: 姉川) ~27% (R9: 宇曽川) であった。既往文献ではドイツ

の河川水中の TOF 濃度が 930~1,470 ng-F/L, そのうち PFCs の割合が 0.6~4.6% という報告¹⁰⁾がある。このデータと比較すると琵琶湖の流入河川は TOF 濃度は低いが、PFCs が TOF に占める割合は高い傾向にあった。

b) 下水処理水

TOF 濃度が最も高かったのは B 下水処理場 (905 ng-F/L) であったが、琵琶湖流域の 5 カ所の下水処理場ではいずれの処理場も同程度の濃度で検出された (平均値 775 ng-F/L)。15 種 PFCs の総濃度は平均で 46.7 ng/L であり、各構成 PFC の平均をみると PFHxA (16.6 ng/L), PFOA (11.6 ng/L) の順に高かった。TOF における PFCs の占める割合は 43% (D 下水処理場) ~8% (C 下水処理場) であった。下水処理水の既往研究では TOF が 1960 ng-F/L で検出され、そのうち 8% が PFCs であったと報告されており¹⁰⁾、本調査のデータは TOF 濃度は低いものの、PFCs が占める割合は同程度であった。

c) 琵琶湖水

TOF は 9 地点すべてで検出され、4 地点で定量下限以上であった。TOF 濃度は最大で 797 ng-F/L (L9: 杉江) であり、平均で 175 ng-F/L (n=9) であった。15 種 PFCs の総濃度は平均で 19.6 ng/L であり、各構成 PFC の平均は PFHxA (11.0 ng/L), PFOA (6.1 ng/L), PFDoDA (5.0 ng/L) の順に高かった。TOF における PFCs の占める割合は 8.6% (L9: 杉江) ~23% (L1: 唐橋流心) であった。本調査では、浮遊物質 (SS) 濃度を同時に分析した。L9 以外の 8 地点では SS 濃度が 0.8~5.2 mg/L で検出されたが、TOF が最大濃度であった L9 (杉江) では 23 mg/L で検出された。TOF を構成する種々の有機フッ素化合物類が SS に吸着していた可能性が示唆された。

d) 流入量と流出量の比較

琵琶湖流入河川および下水処理水の濃度に流量を乗じ、琵琶湖に流入する負荷量を推定した。琵琶湖から淀川流域への流出量は、琵琶湖の流出河川である瀬田川 (L1: 唐橋流心) の濃度に流量を乗じて算出した。琵琶湖における TOF および PFCs の流入量と流出量を図-1 に示す。下水処理場からの流入量は TOF が 336 g-F/day, PFCs が 23 g-F/day であった。河川からの流入量は TOF が 476 g-F/day, PFCs が 88 g-F/day であった。河川からの流入量は下水処理場の流入量に対し TOF が 1.4 倍, PFCs が 4 倍多かった。また、琵琶湖からの流出量は TOF が 471 g-F/day, PFCs が 110 g-F/day であった。琵琶湖流入と流出を比較すると、PFCs は流入量と流出量がおおよそ同量であった。一方、TOF は琵琶湖内で約 42% 減少しており、PFCs と TOF は異なった挙動を示した。TOF は琵琶湖において沈着、分解、揮発している可能性が予想される。また、琵琶湖底質からも PFCs が検出¹⁶⁾され、沈着していることが報告されている。つまり、流入した PFCs が

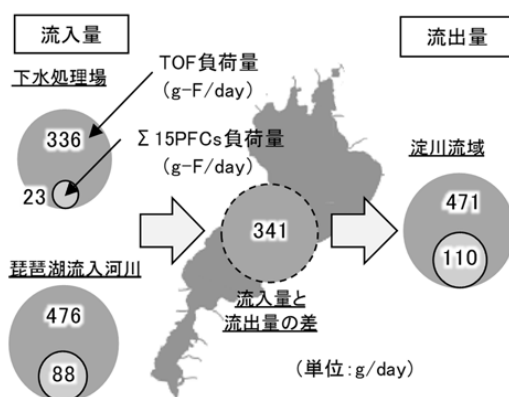


図-1 琵琶湖流入量と流出量の関係 (2016年8月)

すべて流出している可能性は低いと考えられるため、琵琶湖内での前駆体から PFCs への変化もしくは大気からの面的負荷などの可能性が考えられた。

(2) 淀川および安威川流域における存在実態

淀川および安威川流域における濃度を表-6 に示す。TOF は 41 地点のうち 40 地点で検出され、39 地点で定量された。そのうち 6 地点が U.S.EPA の健康指針値である PFOS と PFOA の合計値 70 ng/L を超過しており、1 地点もなかった琵琶湖流域とは異なっていた。なお、阪神地域に浄水を供給している水道事業者が取水点とするエリアの D6M や D8M ではそれぞれ PFOS と PFOA の合計値が 12.7 ng/L, 13.7 ng/L であった。しかし、15 種 PFCs の合計値は 39.8 ng/L, 82.6 ng/L, TOF は 483 ng-F/L, 755 ng-F/L であり、PFOS や PFOA 以外の有機フッ素汚染が懸念される結果となった。以下に a) 淀川流域河川, b) 安威川流域河川, c) 淀川および安威川流域下水処理場での存在実態についてそれぞれ述べる。

a) 淀川流域河川

TOF 濃度は、K10 (桂大橋) で最大であり、2910 ng-F/L であった (平均値: 638 ng-F/L)。Σ 15PFCs の濃度は平均で 74.1 ng/L であった。各構成 PFC の平均を見ると、最も高かったのは PFHxA (34.3 ng/L)、次いで PFOA (31.5 ng/L) であった。TOF における PFCs の占める割合は K3 (小畑川, 落合橋) で最大で 50.4%, K1 (宮前橋) で最小 2.4% であった。TOF 濃度が最も高かった K10 について見てみると、Σ 15PFCs と PFC-FPs の合計濃度は 129 ng-F/L であった。淀川流域河川平均では 186 ng-F/L であり、比較的低い値であった。このことから、PFCs やその類縁化合物でないような有機フッ素化合物による汚染の可能性が示唆された。

b) 安威川流域河川

TOF 濃度が最も高かった地点は A3b (N 処理場下流

表-6 淀川流域および安威川流域における
PFCsおよびTOF濃度

分類	ID	PFHxA (ng/L)	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	Σ 15 PFCs (ng/L)	Σ 15 PFCs-F (ng-F/L)	TOF (ng-F/L)
淀川流域河川							
大戸川	R14	78.9	7.2	1.5	97	65	<LOQ
木津川	U1	15.2	15.2	0.1	149	105	1,310
	U3	17.6	7.5	0.1	36	24	491
宇治川	U4	10.3	23.9	1.3	58	40	604
	U5	11.5	7.2	0.1	38	26	638
山科川	U6	5.6	15.7	1.6	38	26	195
	U9	9.2	18.3	3.1	45	31	403
宇治川	U11	5.0	7.7	0.2	107	76	522
	U12	41.8	6.6	0.1	63	43	207
	U14	60.9	7.5	0.1	81	55	305
	U15	5.8	6.1	0.2	48	34	161
桂川	K1	11.2	12.9	0.1	36	25	1,050
	K3	2.5	9.3	0.1	113	80	159
	K4	5.1	13.2	1.1	55	39	1,210
	K5	14.1	2.7	0.1	35	24	<LOQ
	K6	280	99.6	15.4	437	294	680
	K10	30.0	14.2	0.1	159	111	2,910
淀川	D1	17.2	46.2	2.1	83	57	1,050
	D2	31.1	76.1	13.4	180	123	948
	D3	16.4	38.9	7.1	84	57	357
	D4	43.6	183	3.6	278	190	544
	D5	72.2	145	1.9	326	224	576
	D6M	17.0	12.5	0.2	40	27	483
	D7	24.5	7.6	0.1	51	35	292
	D8M	46.9	13.5	0.2	83	56	755
安威川・神崎川							
安威川	A1	5.2	10.5	0.1	497	353	1,340
	A2	16.0	9.1	0.2	45	31	784
	A3b	19,000	28.0	14.9	19,600	13,000	76,700
	A4	22,300	32.8	1.3	22,400	14,900	39,200
	A5	125	28.0	0.8	175	119	1,750
神崎川	A6	20,700	35.4	1.7	20,800	13,900	35,500
	A7	5,590	132	16.4	8,810	6,020	28,100
下水処理放流水							
	L処理場	16.7	21.9	0.7	90	62	801
	I処理場	33.8	21.0	2.2	80	54	1,060
	J処理場	51.5	24.9	3.2	103	70	1,230
	H処理場	16.6	25.0	5.5	77	52	380
	K処理場	18.3	19.0	1.7	80	55	943
	G1処理場	51.5	28.8	5.1	395	277	525
	G2処理場	100.7	22.0	7.2	166	112	479
	F処理場	30.9	233.6	7.5	415	287	427
	N処理場	35,500	36.1	14.9	36,200	24,100	115,000

※TOF: LOD: 28 ng-F/L, LOQ: 93 ng-F/L,

PFCs: 1/2 LOD, 1/2 LOQとして算出

100 m) で、76,700 ng-F/L で検出された (平均値 26,200 ng/L) . 15 種 PFCs の総濃度は平均で 6,910 ng/L であった。PFCs の構成として、平均で最も高かったのは PFHxA (9,680 ng/L) , 次いで PFOA (39.4 ng/L) , PFPeA (36.6 ng/L) であった。TOF 中の PFCs の割合が最も高かった地点は A4 (新京阪橋) で 38.1% , 最も低かった地点 A2 (宮前橋) で 3.8% であった。本流域では N 処理場の放流水の合流前後で TOF および PFCs の濃度が大きく異なっており、N 処理場に流入する廃水が特定汚染源であることが示唆された。

c) 下水処理水

TOF 濃度が最も高かった地点は N 処理場で、115,000

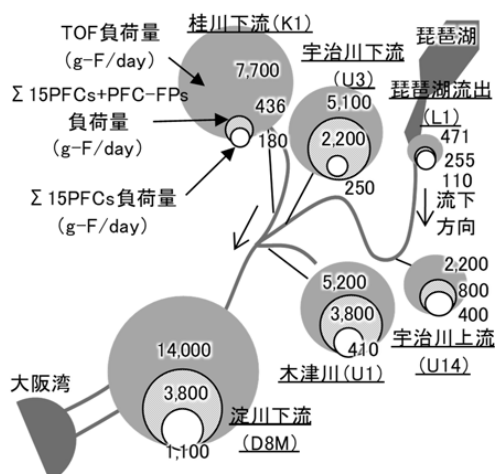


図-2 淀川流域の主要地点におけるTOF,Σ15 PFCs
およびΣPFC-FPsフッ素成分負荷量の分布
(2016年8-10月)

ng-F/L で検出された (平均値: 13,400 ng-F/L) . 本研究で測定した 68 地点中で N 処理場で最も高い TOF が検出された。この地点では高濃度で PFHxA (35,500 ng/L) が検出された。PFCs 総濃度は中央値で 69.5 ng/L であった。PFCs の構成として、最も高かったのは PFHxA (中央値: 33.8 ng/L) , 次いで PFOA (24.9 ng/L) , PFDoDA (10.4 ng/L) であった。TOF 中の PFCs の割合が最も高かった地点は G1 処理場で 67.2% , 最も低かった地点は I 処理場で 5.1% であった。

d) 淀川流下過程による負荷量の推移

桂川、宇治川、木津川、淀川の本流における TOF , および ΣPFC-FPs, Σ15PFCs の負荷量の分布を図-2 に示す。それぞれの濃度に流量を乗じることで負荷量を推定した。

琵琶湖流出時 (L1) において 471 g-F/day であった TOF の負荷量は流下過程で増加し、淀川下流においては 14,000 g-F/day となった。PFCs, PFC-FPs もそれぞれ流下過程において、180 g-F/day から 1,100 g-F/day、255 g-F/day から 3,800 g-F/day へ増加していた。また桂川 (K1) , 宇治川 (U3) , 木津川 (U1) の三川合流前の負荷量の和は PFCs で 840 g-F/day, TOF は 18,000 g-F/day であった。合流後の淀川下流 (D8M) での負荷量は PFCs で 1,100 g-F/day, TOF は 14,000 g-F/day となり、TOF は減少傾向が示された。この要因としては、底質や大気などの別媒体への移行や、有機フッ素が分解して無機化が進んだ可能性がある。今後は、各現象についてさらに検討を進める必要がある。

e) 淀川下流での負荷量と特定汚染源負荷量の比較

淀川下流での負荷量と特定汚染源の存在が疑われる N 処理場からの負荷量の比較を図-3 に示す。淀川下流地点として D8M を選択した。また、N 処理場は大阪湾流入河川である安威川に位置する処理場である。TOF 負荷

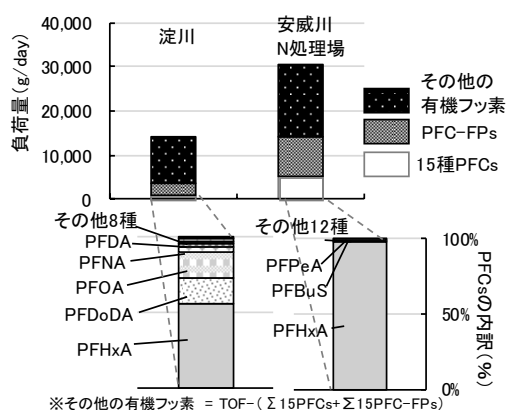


図-3 淀川下流および安威川N処理場における有機フッ素負荷量 (2016年10月)

量は淀川では14,200 g-F/dayであり、N処理場ではその2.1倍の30,700 g-F/dayであった。PFC-FPsについては淀川では、2,800 g-F/dayであり、N処理場では3.2倍の8,800 g-F/dayであった。PFCsについては、淀川で1,100 g-F/dayであったのに対しN処理場では4.7倍の5,200 g-F/dayの負荷があった。淀川流域全体の負荷量よりN処理場による有機フッ素負荷が大きいたことが示された。さらにPFCsの構成割合に着目すると、淀川のPFCs負荷の55.7%がPFHxA、17.4%がPFDoDA、16.5%がPFOAであった。一方、N処理場ではPFCs負荷の内97.3%がPFHxAであった。また、TOFのうちのPFCs、PFCs-FPsの占める割合をみると、淀川ではそれぞれ8%、19%、安威川では17%、29%であった。PFCsの2.0倍のPFC-FPsの負荷が確認された。さらにその合計値の3.1倍の有機フッ素の負荷が確認された。淀川は安威川に比べPFCs、PFC-FPsの割合がどちらも低く、負荷となっているPFCsの種類が多いことから、様々な負荷源があると考えられる。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- 琵琶湖・淀川流域68地点中67地点でTOFが検出下限 (28 ng-F/L) 以上で検出され、TOF、PFCs、PFC-FPsの琵琶湖・淀川流域の濃度分布データが得られた。
- 15種PFCs濃度がTOF濃度に占める比率は下水処理水で16.7%で、河川水で23.4%、湖水で24.0%であり、試料種による顕著な差はなく全試料の平均値で22%であり、現在測定している15種PFCs以外の有機フッ素が、無視できないレベルで存在していることが示された。

3) 琵琶湖・淀川流域のTOF濃度は下水処理水、河川水、湖水の順に高く、各々平均値で748, 458, 175 ng-F/Lであった。安威川流域のN下水処理場で115,000 ng-F/Lであったことから、特定汚染源からの負荷が示された。

4) 安威川のN下水処理場におけるTOF、PFC-FPs、PFCs負荷量は、水量が47倍の淀川下流に対し各々2.2倍 (30,700 g-F/day)、3.2倍 (8,800 g-F/day)、4.9倍 (5,200 g-F/day) であった。TOFのうち未知の有機フッ素成分の汚染源が多様であると考えられる淀川下流と比べ、PFCs自体の汚染も顕著なN下水処理場では、未知のPFCs関連物質が排出されているの可能性が示唆された。

謝辞：本研究では、琵琶湖・淀川水質保全機構 水質保全研究助成、科研費 (若手研究 B: 16K21123) および平成28年度環境研究総合推進費 (5-1653) の助成ならびに関係機関の多くの方々の援助を受けたことを記し、ここに感謝の意を示します。

参考文献

- 厚生労働省(2016)水質基準項目と基準値 (51項目)
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/top-ics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> Accessed 18 May. 2017.
- U.S. Environmental Protection Agency (2016) Fact sheet: PFOA and PFOS drinking water health advisories.
https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/drinkingwaterhealthadvisories_pfoa_pfos_updated_5.31.16.pdf. Accessed 18 May. 2017.
- U.S. Environmental Protection Agency (2016) Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) under TSCA
<https://www.epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/and-polyfluoroalkyl-substances-pfss-under-tsca#tab-3>, Accessed 18 May. 2017.
- 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, 中田典秀, 石川一真, KONGPRAN, J., 齋藤憲光: 下水処理過程における前駆体からの生成を考慮したペルフルオロカルボン酸類の挙動の検討, 土木学会論文集 G (環境), Vol.70, No.7 pp.III_55-III_64, 2014.
- 鈴木裕識, 田中周平, 北尾亮太, 雪岡聖, 中田典秀, 藤井滋穂, 齋藤憲光: 都市河川流下過程におけるPFCAs生成ポテンシャルの底質への移行とその変化体の蓄積, 土木学会論文集G(環境), Vol.72, No.7, pp.III_45-III_53, 2016.
- Wagner, A., Raue, B., Brauch, H. J., Worch, E., and Lange,

- F. T. : Determination of adsorbable organic fluorine from aqueous environmental samples by adsorption to polystyrene-divinylbenzene based activated carbon and combustion ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, Vol.1295, pp.82-89, 2013.
- 7) Willach, S., Brauch, H. J., and Lange, F. T. : Contribution of selected perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances to the adsorbable organically bound fluorine in German rivers and in a highly contaminated ground-water. *Chemosphere*, Vol.145, pp.342-350, 2016.
 - 8) Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K., and Kannan, K. : Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *Journal of Chromatography A*, Vol.1143, No.1, pp.98-104, 2007.
 - 9) Loi, E. I., Yeung, L. W., Taniyasu, S., Lam, P. K., Kannan, K., and Yamashita, N. Trophic magnification of poly-and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environmental science & technology*, Vol.45, No.13, pp.5506-5513, 2011.
 - 10) Miyake, Y., Yamashita, N., So, M. K., Rostkowski, P., Taniyasu, S., Lam, P. K., and Kannan, K. : Trace analysis of total fluorine in human blood using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach for the determination of known and unknown organofluorine compounds. *Journal of Chromatography A*, Vol.1154, No.1, pp.214-221, 2007.
 - 11) Tan, B., Wang, T., Wang, P., Luo, W., Lu, Y., Romesh, K. Y., and Giesy, J. P. : Perfluoroalkyl substances in soils around the Nepali Koshi River: levels, distribution, and mass balance. *Environmental Science and Pollution Research*, Vol.21, No.15, pp.9201-9211, 2014.
 - 12) Yeung, L. W. Y., Miyake, Y., Wang, Y., Taniyasu, S., Yamashita, N., and Lam, P. K. S. : Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China. *Environmental Pollution*, Vol.157, No.1, pp.17-23, 2009.
 - 13) Miyake, Y., Yamashita, N., Rostkowski, P., So, M. K., Taniyasu, S., Lam, P. K., & Kannan, K. : Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: a mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water. *Journal of Chromatography A*, Vol.1143, No.1, pp.98-104, 2007.
 - 14) Loi, E. I., Yeung, L. W., Taniyasu, S., Lam, P. K., Kannan, K., and Yamashita, N. : Trophic magnification of poly-and perfluorinated compounds in a subtropical food web. *Environmental science & technology*, Vol.45, No.13, pp.5506-5513, 2011.
 - 15) 仲田雅俊, 鈴木裕識, 田中周平, 雪岡聖, 北尾亮太, 藤井滋穂: 水環境における全有機フッ素分析法の検討および琵琶湖・淀川流域の実試料への適用. *環境衛生工学研究*, Vol.31, No.3, pp.156-159, 2017.
 - 16) 津田泰三, 瀧野昭彦, 居川俊弘, 河原晶, 北川典孝, 佐貫典子, 卯田隆 : 琵琶湖とその周辺河川水質および琵琶湖底質における有機フッ素化合物. *環境化学*, Vol.25, No.3, pp.139-148, 2015.

(2017. 5. 19 受付)

OCCURENCES OF TOTAL ORGANIC FLUORINE AND THE COMPONENT PERFLUORINATED COMPOUNDS IN ENVIRONMENTAL WATER SAMPLES IN THE LAKE BIWA - YODO RIVER BASIN

Masatoshi NAKADA, Yuji SUZUKI, Shuhei TANAKA, Satoru YUKIOKA,
Ryota KITAO, and Shigeo FUJII

Main objective of this study was to understand the occurrences of total organic fluorine (TOF), the component perfluorinated compounds (PFCs) and their formation potentials (PFC-FPs) in the Lake Biwa – Yodo river basin. Total of 68 water samples (9 lake water samples, 45 river water samples and 9 wastewater treatment plant (WWTP) effluents) were collected during August to October 2016. TOF was analyzed by Combustion Ion Chromatography and PFCs and PFC-FPs were analyzed by LC-MS/MS. As a result, 1) TOF concentrations in 67 samples were detected at more than limit of detection (32 ng-F/L). 2) The ratios of $\Sigma 15$ PFCs in TOF concentration were not significantly different among each water sample type (lake water, river water and WWTP effluent) and average value was 22%. 3) TOF concentrations were detected higher in the order of WWTP effluent, river water and lake water on average (748, 458, 175 ng-F/L, respectively) in the Lake Biwa – Yodo River basin while it was detected at 115,138 ng-F/L in effluent from a single WWTP (N-WWTP) in the Ai river basin, suggesting that there was a specific point source. 4) TOF and PFC-FPs loading from N-WWTP were calculated as 30,740 g/day and 8,807 g/day respectively, which were 2.2 and 3.2 times higher than the loading at the downstream of Yodo river where the flowing water flux was 47 times higher. It was suggested that unknown PFCs relatives were discharged from N-WWTP.