

大阪府内水道原水および浄水における有機フッ素化合物について

大阪府立公衆衛生研究所 高木総吉, 安達史恵, 宮野啓一,
小泉義彦, 田中榮次, 味村真弓, 渡邊功

Perfluorinated Compounds in Raw and Tap Water in Osaka, Japan, by Sokichi TAKAGI, Fumie ADACHI, Keiichi MIYANO, Yoshihiko KOIZUMU, Hidetsugu TANAKA, Mayumi MIMURA, Isao WATANABE (Osaka Prefectural Institute of Public Health)

1 はじめに

近年, パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) などの有機フッ素化合物 (PFCs) は環境残留性や生体蓄積性が問題となっている。

これらの化合物, 特に PFOA が大阪府内河川において高いレベルで検出されたという報告¹⁾があるが, これらの限られたデータでは発生源や汚染の実態およびヒトへの暴露量の把握までには至っていない。

大阪府内には淀川, 猪名川, 石川の3つの主要な水道水源となっている河川が存在する。これら水道水源河川における PFCs に関する総合的な調査は, 水道水を介した PFCs によるヒトへの健康リスクを評価する上で, また, 今後のヒトへのリスク削減対策を立てる上でも必要である。そこで, 今回これらの3河川における PFCs レベルの実態調査を行った。また, 同時に大阪府内浄水場における原水および浄水中の PFCs レベルの調査も行った。

2 実験方法

2.1 試薬および機器

標準品として, PFOA は和光純薬株式会社製のペンタデカフルオロオクタン酸(環境分析用), PFOS は WELLINGTON LABORATORIES 社の Sodium Perfluoro-1-octanesulfonate を使用した。HPLC は Agilent Technologies 社の 1100 series, MS は Applied Biosystems 社の API-3000 を使用した。

2.2 採水

採水は平成 18 年度に春, 夏, 秋, 冬の4回行った。採水地点は上流から下流にかけて, 淀川水系においては, 御幸橋(木津川), 御幸橋(宇治川), 宮前橋(桂川), 枚方大橋, 鳥飼大橋, 赤川鉄橋(淀川), 猪名川水系においては前川大橋(大路次川), ゴルフ橋(猪名川), 多田大橋, 呉服橋, 軍行橋(猪名川), 古江橋(余野川), 石川水系においては瀧尻橋, 汐淹橋, 諸越橋, 喜志大橋, おおさと橋, 石川橋(石川)と全 18

地点とした。

2.3 分析方法

PFCs の分析は固相抽出-液体クロマトグラフィー質量分析法 (LC-MS/MS 法) で行った。河川水には懸濁物質 (SS) が存在するので, ガラスフィルター (GF) でろ過した後, ろ液を固相に通水して抽出を行った。アセトン, メタノール, 精製水各 10mL でコンディショニングした固相 Sep-pak Plus PS-2 Cartridges (Waters 社製) に pH2 に調整した試料 1 l を毎分 20ml の流速で通水を行った。通水後, 固相に窒素ガスを通気して, 脱水し, 通水方向とは逆方向からメタノール 2ml で溶出した。GF はメタノールを用いて超音波抽出を行い, 抽出液をロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮し, 固相からの溶出液と合わせた。溶出液は窒素ガスを穏やかに吹付けて, 1.0ml にまで濃縮し, LC-MS/MS に供した。

定量下限値は標準液を複数回測定し, その標準偏差から $0.1 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。しかし, 空試験において PFOA は $0.13 \sim 0.71 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 検出されたので, PFOA の定量下限値は $1.0 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ とした。

実試料に各化合物 10ng を添加した場合の平均回収率 ($n=3$) は PFOS が 86%, PFOA が 91% と良好な結果が得られた。

3 実験結果および考察

3.1 河川間比較

検出された PFCs の濃度を Table 1 に示した。検出された濃度は PFOS より PFOA が高く, 今までの報告と同様の結果となった。検出濃度範囲は PFOS が $0.11 \sim 14 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$, PFOA が $1.2 \sim 164 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。猪名川と石川においては下流に向かうにつれて PFCs の濃度が高くなる傾向が認められた。しかし, 淀川では淀川本流の3地点においては検出濃度にそのような傾向は認められなかった。PFOS の濃度は年間を通じ3地点とも同レベルであったが, PFOA の方は採水日により変動が認められた。2003年から2006年までの淀川における PFOA 濃度を調べた

報告によると、PFOA 濃度は年により変動していることがわかっている²⁾。今回の調査でも同様に変動しており1年を通してPFOA濃度は変動していることがわかった。

各河川でのPFOSとPFOA濃度を比較するために、最下流における年4回の検出濃度を用いて有意差検定を行なった。その結果、PFOSの濃度は3河川とも同レベルであり、有意な差は認められなかった。したがって、大阪府内水道水源におけるPFOSは一定レベルで存在しているものと思われる。一方、PFOAは淀川と猪名川において有意な差が認められ($P<0.01$)、猪名川より淀川においてPFOA濃度が有意に高いことがわかった。また、淀川と石川、猪名川と石川では有意な差は認められなかったが、一般的にPFOA濃度は淀川>石川>猪名川の順に濃度が高い傾向が認められた。このことから大阪府内河川におけるPFOAの濃度は一定ではなく、河川により大きく異なっていることがわかった。

3.2 水道原水および浄水中における存在状況³⁾

原水および浄水中におけるPFCsの検出濃度をTable 2に示した。すべての原水試料においてPFOS、PFOAともに検出した。調査した原水試料の約90%において、PFOSは $10 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の比較的濃度であった。一方、PFOAの検出濃度は水源、季節により大きく異なった。浄水試料からはPFOSは1試料を除いて25試料において検出し、PFOAはすべての試料において検出した。このことから、浄水においてもPFOS・PFOAが広く存在していることがわかった。また、一般的に現在の浄水処理ではPFCsに対する除去効果が低いことがわかった。

4 結論

大阪府内の主要水道水源である淀川水系、猪名川水系、石川水系におけるPFOSとPFOAの存在状況を調べた結果、検出濃度範囲はPFOSが $0.11 \sim 14 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ 、PFOAが $1.2 \sim 164 \text{ ng} \cdot \text{l}^{-1}$ であった。最下流における検出濃度を河川間で比較したところ、PFOSは一定の濃度で存在していることがわかった。一方、PFOA濃度は河川により異なっていることがわかった。また大阪府内浄水場における原水および浄水中からもPFOSとPFOAは検出され、現在の浄水処理ではPFCsに対する除去効果が低いことがわかった。

謝 辞

本研究は平成18年度大阪府水道水中微量有

機物質調査および財団法人大同生命厚生事業団の第13回地域保健福祉研究助成により実施されたものである。研究を遂行するにあたりご協力いただいた関係者各位に深謝いたします。

Table 1 大阪府内河川におけるPFCs検出濃度

採水地点	検出濃度 (ng/L)							
	春		夏		秋		冬	
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
御幸橋(木津川)	1.0	1.2	1.1	13	0.81	17	1.1	18
淀川御幸橋(宇治川)	1.5	7.7	1.8	10	1.7	14	1.5	13
川宮前橋	4.9	164	7.9	83	14	65	4.4	28
水枚方大橋	2.3	17	3.6	37	3.4	24	2.2	25
系鳥飼大橋	1.9	18	3.3	28	3.2	25	2.7	29
赤川鉄橋	3.0	20	2.9	54	2.9	26	4.4	38
猪名川水系								
前川大橋	0.32	3.8	0.37	1.5	0.59	5.2	0.43	6.2
ゴルフ橋	0.82	2.0	1.4	1.9	1.2	2.6	0.54	2.3
多田大橋	1.1	3.6	1.2	1.6	0.87	4.0	0.85	4.2
古江橋	0.68	2.4	1.7	2.6	0.85	3.3	0.44	3.6
呉服橋	1.9	3.8	2.1	2.2	2.0	5.2	1.5	4.6
重行橋	2.3	4.5	3.9	4.4	3.5	6.7	2.7	5.4
石川水系								
瀧尻橋	0.21	2.8	0.11	1.9	0.20	6.0	<0.1	5.2
石川沙滝橋	0.68	3.5	1.3	4.4	0.40	5.7	0.30	7.9
川諸越橋	1.3	9.5	1.8	7.2	2.0	12	1.1	14
水喜志大橋	6.8	15	2.8	16	2.3	18	1.5	18
系おおさと橋	5.7	15	4.1	19	2.3	18	1.5	17
石川橋	7.7	16	4.3	20	1.9	15	1.6	18

Table 2 大阪府内浄水場原水および浄水におけるPFCs検出濃度

浄水場	水源の種類	浄水処理方法	検出濃度 (ng/L)							
			夏季				冬季			
			原水		浄水		原水		浄水	
			PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
村野	表流水	OAC	1.0	25	0.93	32	-	-	-	-
					(第1ポンプ場)					
					1.9	34				
					(第2ポンプ場)					
庭窪	表流水	OAC	-	-	-	-	2.7	64	2.4	84
三島	表流水	OAC	-	-	-	-	2.6	80	2.3	78
中宮	表流水	OAC	0.87	19	2.8	15	3.2	58	1.6	35
太満池	湖沼水	AC	4.6	67	0.16	6.9	4.5	92	<0.1	4.1
箕面	表流水	MP	0.37	5.2	0.29	2.3	0.26	7.4	0.20	5.0
西代	表流水	RF	0.56	11	0.45	6.1	0.54	16	0.37	6.8
古江	表流水	RF	2.1	8.4	1.7	6.9	1.8	8.4	1.7	7.1
和田	湖沼水	RF	1.0	20	1.0	15	1.3	30	1.5	18
柴原	伏流水	RF	8.1	20	6.9	15	4.2	16	4.5	11
石川	伏流水	RF	22	20	22	15	3.1	42	3.3	31
船橋	浅井戸	RF	6.1	58	7.0	40	3.4	30	3.4	23
大冠	深井戸	RF	2.9	20	2.8	19	3.0	23	3.0	27
信太山	湖沼水	SF	2.7	28	2.3	21	1.8	32	1.9	19

OAC: オゾン 活性炭処理、AC: 活性炭処理、MP: 膜処理、RF: 急速ろ過処理、SF: 緩速ろ過処理

参考文献

- 1) Saito N., Harada K., Inoue K., Sasaki K. Yoshinaga T., Koizumi A. (2004) Perfluorooctanate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, J Occup Health, 46, 49-59
- 2) Takagi S., Adachi F., Watanabe I., Kannan K. (2007) Concentrations of Perfluorinated Compounds in Yodo River System, Osaka, Japan, Organohalogen Compounds, 69, 2808-2811
- 3) 報道発表資料, 大阪府, 水道水中におけるパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS), パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 調査結果について (平成19年5月23日)