

産業系排水由来による河川水の有機フッ素化合物汚染

岩手県環境保健研究センター 佐々木和明、菊池彰、齋藤憲光

Environmental pollution by organofluoric compounds in industrial wastewaters, by Kazuaki SASAKI, Akira KIKUCHI, Norimitsu SAITO (Research Inst. for Env. Sci. and Public Health of Iwate Pref.)

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)の Perfluorooctanesulfonate (PFOS) 及び Perfluorooctanoate (PFOA) は、人工的に合成された化合物であり、工業的にあるいは日用品として広範囲に利用されてきた。これらの化合物は、自然界で分解しにくいために汚染が拡散し、地球上に生息する多くの生物やヒトの血清から ppb ~ ppm レベルで検出される汚染物質である。演者らは、PFOS 及び PFOA の分析方法を開発し、日本国内の環境水(河川水や海水など)が、ppt オーダで汚染を受けている実態を報告してきた。今回は、PFOS 及び PFOA と同じ分子構造を持ち炭素数の異なる PFCs の分析法の検討を行い、産業系排水のサンプルに適用したところ、PFOS 及び PFOA 以外の PFCs が多数検出され、多成分の PFCs による汚染が懸念される状況であった。

2. 調査方法

(1) 分析方法

メタノールと精製水でコンディショニングした固相カートリッジ (Oasis WAX Plus type) に試料を通して測定対象物質を 10 ~ 1,000 倍に濃縮し、LC/MS/MS (ESI-NEG) を用いて分析した。PFCs 分析法のフローを Fig.1 に示す。

(2) 調査対象

測定対象とした PFCs を Table 1 に示した。本法を適用して、工業団地排水、公共下水道処理水、安定型産業廃棄物の最終処分場排水などの産業系排水中有機フッ素化合物を分析した。

3. 調査結果と考察

(1) 分析法の精度

本分析法において、Table 1 に掲げる全ての PFCs 検量線は、0.02 ~ 20 $\mu\text{g/L}$ の範囲で $r^2=0.995$ 以上と良好な直線性を示した。LC/MS/MS クロマトグラムは、各物質とも感度良く分離定量が可能であった。

環境水への添加回収実験 (0.5 ng/L 添加) の結果は、PFOA 系で回収率 83.9 ~ 99.9 % [CV (%): 3.0 ~ 9.0]、PFOS 系で回収率 85.6 ~ 92.9 % [CV (%): 3.4 ~ 9.7]と良好な分析精度であった (n=9)。

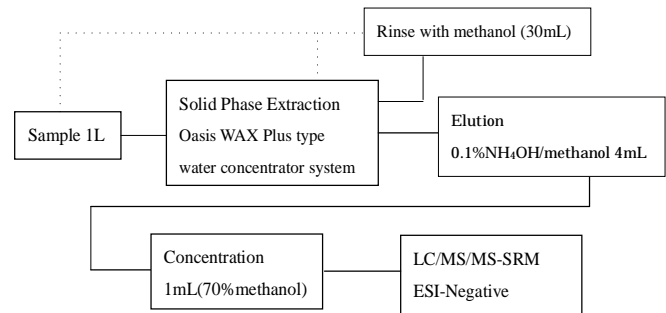


Fig. 1 Flow chart for PFCs

Table 1 Target PFCs analyzed by LC/MS/MS

A. Perfluorosulfonic acids				FW
C4	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$	perfluorobutanesulfonic acid		299.1
C6	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3^-$	perfluorohexanesulfonic acid		399.1
C7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_3^-$	perfluoroheptanesulfonic acid		449.1
C8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$	perfluorooctanesulfonic acid		499.1
C10	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{SO}_3^-$	perfluorodecanesulfonic acid		599.1
IS: Mass-Labeled C8 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(^{13}\text{C})_2\text{SO}_3^-$ perfluoro-1-[1,2,3,4- $^{13}\text{C}_4$]-octanesulfonic acid				503.1
B. Perfluorocarboxylic acids				FW
C5	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COO}^-$	perfluoropentanoic acid		263.0
C6	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COO}^-$	perfluorohexanoic acid		313.0
C7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COO}^-$	perfluoroheptanoic acid		363.1
C8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$	perfluorooctanoic acid		413.1
C9	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COO}^-$	perfluorononanoic acid		463.1
C10	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COO}^-$	perfluorodecanoic acid		513.1
C11	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9\text{COO}^-$	perfluoroundecanoic acid		563.1
C12	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COO}^-$	perfluorododecanoic acid		613.1
C13	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{11}\text{COO}^-$	perfluorotridecanoic acid		663.1
C14	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{COO}^-$	perfluorotetradecanoic acid		713.1
C16	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{COO}^-$	perfluorohexadecanoic acid		813.1
IS: Mass-Labeled C8 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(^{13}\text{C})_2\text{COO}^-$ perfluoro-1-[1,2- $^{13}\text{C}_2$]-octanoic acid				415.1

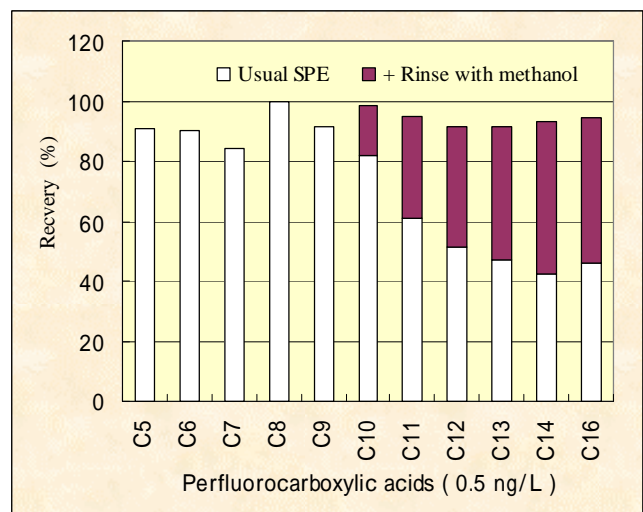


Fig. 2 Improvement in recovery (%)

(2) 回収率の向上

PFCs は、炭素数が多くなると水への溶解度が低くなり使用容器等への吸着性を増加させる。炭素数が 10 以上の PFCs については、カートリッジを用いた通常の固相抽出において、回収率の低下が顕著に見られた。使用器具類からの溶出性を検討したところ、30mL のメタノールで試料容器等を洗浄し、このメタノール溶液を、試料の固相抽出操作に使用したコンセントレーター (Sep-Pak concentrator Plus)を用いて固相カートリッジ (Oasis WAX Plus type)に通すことにより、炭素数 10 以上の PFCs の回収率について大幅な向上が図られた (Fig.2)。

(3) 産業系排水の分析

工業団地排水 (n=2) から、428 ~ 36,400 ng/L の高濃度 PFCs が検出された。また、公共下水道処理水 (n=5) は、27 ~ 73.1 ng/L であった。安定型産業廃棄物の最終処分場 (n=3) からは、346 ~ 420 ng/L 検出された。これら産業系排水の PFCs 濃度は、一般の河川水の 10 倍から 10,000 倍も高濃度であった (Fig.3)。

工業団地排水中の PFCs 構成比は、それぞれの団地により偏りがあり、工業団地 A は、PFOA、工業団地 B では、PFNA (C9) 及び PFUnDA (C11) がそれぞれの工業団地排水中 PFCs の 90 %以上の構成比を占めた。また、公共下水道処理水中の PFCs 構成比は、高い順に PFNA (C9) > PFOA > FUnDA (C11) > PFDA (C10) > PFOS であった。一方、安定型産業廃棄物の最終処分場からは、炭素数 6 ~ 10 の PFCs が検出され、多成分の PFCs による汚染が認められた (Fig.4)。

(4) 産業系排水の河川への影響

市街地上流河川水中の PFCs の濃度が、0.41 ~ 0.53 ng/L (n=2)であるのに対して、市街地下流の河川水濃度は、10.0 ~ 15.2 ng/L (n=3)であった。

また、河川水中の PFCs 構成比は、市街地中流では、PFNA (C9)、市街地下流では、PFOA の割合が最も高かった (Fig.5)。

これらの産業系排水が流入する河川モニタリング結果から、調査対象とした市街地下流河川 PFCs 汚染の構成比は、工業団地系排水 63 %、公共下水道処理水 6 %、その他 31 %と推定された。

【参考文献】

第 8 回内分泌かく乱化学物質、残留性有機汚染物質ならびに関連化合物に関する日韓共同研究 (2009 年 3 月) 独立行政法人 国立環境研究所

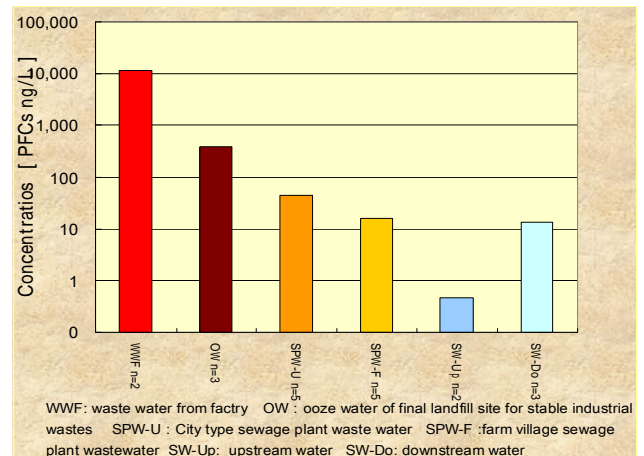


Fig.3 Concentration of PFCs

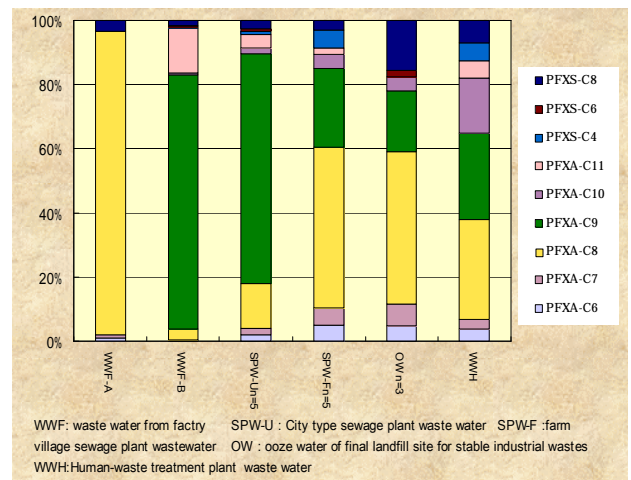


Fig.4 Composition ratio of PFCs

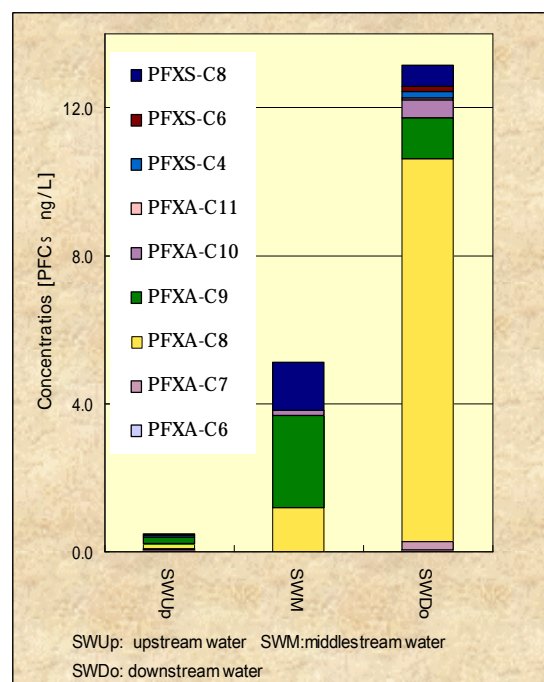


Fig.5 PFCs concentration of the river water