

寝屋川水系における有機フッ素化合物の挙動について

大阪産業大学 ○谷口省吾 尾崎博明

Occurrence of Perfluorocompounds (PFCs) in Neya River System, Osaka. by Shogo TANIGUCHI (New Industrial R&D Center, Osaka Sangyo Univ.) Hiroaki OZAKI (Dept. of Civil Eng., Osaka Sangyo Univ.)

1. はじめに

有機フッ素化合物 (PFCs)が水環境中で検出されており、大阪府府下においても測定が行われ、PFOA(ペルフルオロオクタン酸)およびPFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)の汚染状況が明らかになってきている¹⁾。

PFOSについては残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 第4回締約国会議でPFOSF(ペルフルオロオクタン酸フルオリド)とともに付属書 B に追加されたことから今後、環境への負荷を低減するためには環境中の濃度レベルなど明らかにする必要がありますと考えられる。

そこで、本研究では大阪府下で都市域を流れる寝屋川を対象に PFCs の 16 化合物を対象に測定を行い、上流域から下流域までの PFOA および PFOS 濃度変化と PFCs 組成の変化について検討を行った。

2. 方法

2.1 採水地点

大阪府下の寝屋川の起点である寝屋から大川(旧淀川)合流後の堂島川、安治川で測定を行った。採水地点を表-1 に示す。採水は 2008 年 11 月に行った。

2.2 対象物質と分析方法

対象とした PFCs を表-2 に示す。PFCs 混合標準液 (Wellington Laboratories 製)は、炭素鎖 4~14 のペルフルオロカルボン酸と炭素鎖が 4,6,7,8,10 のペルフルオロスルホン酸の 16 種類を対象とした。

PFCs の分析方法は、河川水はガラス繊維ろ紙 (GA-100ADVANTEC 製)でろ過し溶存態と懸濁態に分けて測定を行った。分けた溶存態と懸濁態試料には¹³C でラベル化された PFOA および PFOS (Wellington Laboratories 製)のクリーンアップスパイクを添加した。溶存態試料は固相 (Oasis-HLB:(株)日本ウォーターズ製)で抽出を行いアセトニトリル:メタノール(4:1)溶液で溶出した。

懸濁態試料は高速溶媒抽出装置 (ASE-300:日本ダイオネクス(株)製)でメタノールにより抽出を行った。粗抽出液はロータリーエバポレータで数mL に濃縮し超純水で希釈後、溶存態試料と同様に固相抽出を行った。測定は LC/MS/MS (3200QTRAP:アプライドバイオシステムズ ジャパン (株) 製) で表-3 に示す条件で行った。

定量は、PFOA および PFOS については標準物質と内部標準物質の測定値より求めた相対感度係数により定量を行った。他の PFCs は絶対検量線法で行った。

表-1 採水地点

No.	河川名	採水地点
St.1	寝屋川	極楽橋
St.2		上萱島橋
St.3		住道大橋
St.4		京橋
St.5	堂島川	天神橋上流
St.6	安治川	安治川トンネル上流

表-2 対象とした PFCs

炭素数	カルボン酸類	スルホン酸類
4	PFBA	PFBS
5	PFPeA	-
6	PFHxA	PFHxS
7	PFHpA	PFHpS
8	PFOA	PFOS
9	PFNA	-
10	PFDA	PFDS
11	PFUDA	-
12	PFDoA	-
13	PFTrDA	-
14	PFTeDA	-

表-3 LC/MS/MS 測定条件

項目	設定
HPLC	Agilent1100
MS/MS	3200QTRAP
カラム	ZORBAX Eclipse XDB C18 (2.1×100mm 3.5µm)
移動相	A : 10mM 酢酸アンモニウム水 B: アセトニトリル
流量	200µl/min
グラジエント	B: 20% - 95%(11min) - 95%(15min)
カラム温度	40°C
注入量	5µl

3. 結果および考察

3.1 各地点における PFOA および PFOS の濃度変化

図-1 に各地点の PFOA 濃度を示す。最上流である St.1 で 212ng/L で最も高い濃度となった。この要因は特定の汚染源がある可能性もあるが、現在のところ明らか

ではない。St.2からの下流では、St.4で40ng/Lと濃度の低下がみられるが、再下流のSt.6では76ng/Lとなり緩やかではあるが濃度の上昇がみられた。図-2に示すPFOSについては、St.1で10ng/Lで下流になるほど濃度が上昇しており、St.6では、52ng/Lとなった。

溶存態と懸濁態への分配については、St.1からSt.4まではPFOA、PFOSでは多くは溶存態で存在しているが、St.5,6では懸濁態中の濃度が高くなっている。これは、St.4からは大川と合流していることから大川では寝屋川より懸濁態の割合が高いと考えられ、合流後、懸濁態の濃度が上昇したと考えられる。

3.2 各地点におけるPFCsの組成変化について

図-3にPFOA類縁化合物の組成を示す。St.1ではPFOAが83.8%で最も多く含まれており、環境中へ排出される割合が高いことを示している。その他の化合物ではPFNA(C9)、PFHpA(C7)、PFHxA(C6)が含まれていた。また、下流ほどPFOAの割合は低下しており、St.6では30.9%となった。一方、増加がみられたのはPFHpAとPFHxAであり、これらの化合物はPFOAの代替品として用いられている可能性と、PFOAが河川水中で分解しPFOAより炭素鎖が1~2少ない化合物に変化している可能性が考えられる。

図-4に各地点のPFOS類縁化合物の組成比を示す。PFOS類縁化合物ではいずれの地点もPFOSが多くを占めており78.6~96.7%で推移していた。他のPFOS類縁化合物ではPFHeSが上流のSt.1~4で8.0~16.4%含まれていたが、PFOS類縁化合物では、PFOSがほとんどを占めており、PFOAのように環境中での分解を示唆する結果は得られず河川水中での分解がほとんど起きないと考えられる。

4. まとめ

大阪府下河川である寝屋川のPFCs組成については、PFOA、PFHpAおよびPFHxAが含まれており、PFOAが河川水中で分解している可能性が示唆されたが、PFOSについてはいずれの地点でも多くがPFOSであったことから、河川水中では分解されないと示唆された。

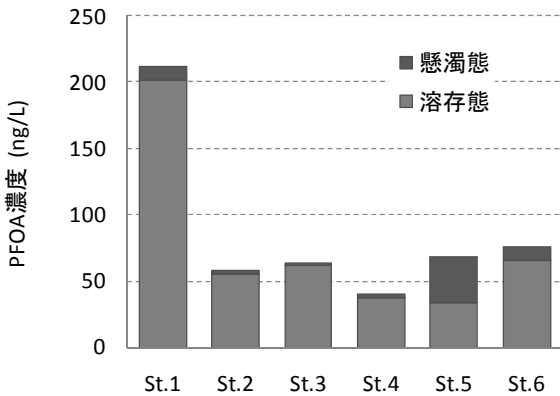


図-1 各地点におけるPFOA濃度

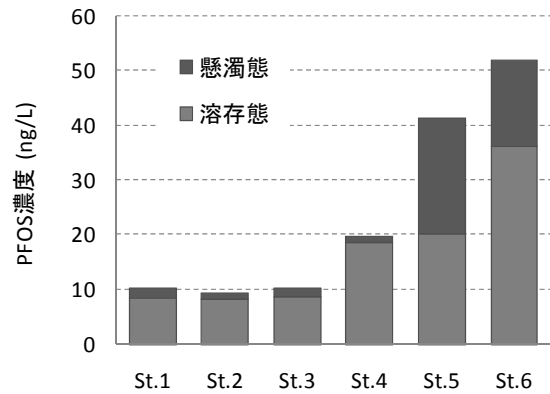


図-2 各地点におけるPFOS濃度

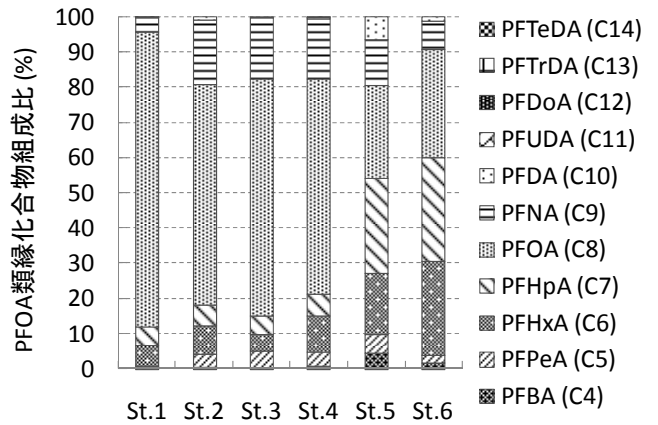


図-3 PFOA類縁化合物の組成

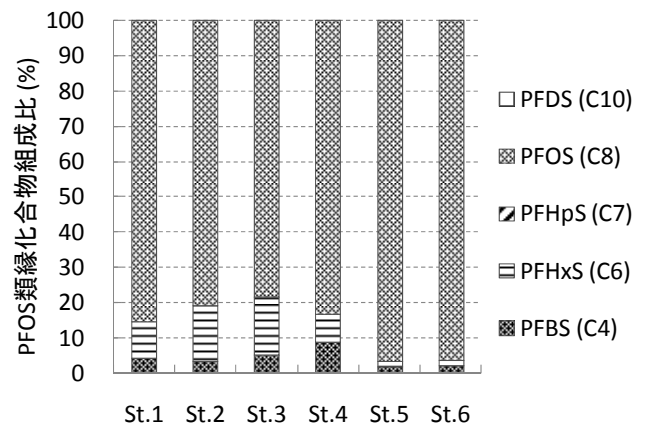


図-4 PFOS類縁化合物の組成

参考文献

- 1) 上堀ら:大阪府におけるPFOA・PFOSの環境汚染, 第11回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp143-144, 2008

なお、本研究は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業である「社会連携推進事業」(平成19~23年度)の一環として行った。