

<報 文>

埼玉県元小山川における

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)高濃度の原因となる排出源調査*

茂木 守**・野尻 喜好**
 細野 繁雄**・杉崎 三男**

キーワード ①有機フッ素化合物 ②PFOS ③河川 ④LC/MS ⑤排出源

要 旨

2006年4月、埼玉県北部を流れる元小山川の環境基準点の河川水から、5,100ng/Lのペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)が検出された。本県では、この原因を特定するため、環境基準点の上流域を調査した。その結果、河川水から最高で15,000ng/L、その上流の流入水路の水からも高濃度のPFOSが検出された。その水路を上流に遡って調査したところ、さらに高濃度のPFOSが検出されたことにより、PFOSを使用している電子部品製造工場を排出源の一つと特定した。今回の調査では、排出源から下流の流入水や河川水において、PFOS濃度と電気伝導度の間に強い正の相関が見られ、電気伝導度測定のスクリーニング手法としての利用が考えられた。元小山川の環境基準点における2011年の河川水のPFOS濃度は、2006年の1/65に減少した。これは排出源の工場に対し、PFOS排出量の抑制を求めたことで、PFOS使用量の削減や代替品への転換が図られたためと考えられる。

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS; $C_8F_{17}SO_3H$)は、化学薬品や熱に対する安定性が非常に高い有機フッ素化合物である^{1,2)}。この物質は水にも油にも溶ける一方、物質表面でフッ素被膜を形成すると水も油もはじくという特異な性質を持ち、1950年代からコーティング剤(撥水・撥油剤)、泡消火剤、界面活性剤、殺蟻剤などさまざまな用途に使用されてきた²⁾。PFOSは水溶性、不揮発性を有するため、これらの製品が環境

中に放出されると、主に河川・湖沼といった水系に移行すると予想される。また、微生物に対して難分解性を示し、加水分解もしないことから³⁾、通常環境水中では長期間にわたって残留すると考えられている。

PFOSは全球的な汚染が危惧されており、世界各地のヒトや野生動物の血液などからppb~ppmレベルで検出されている⁴⁾。ヒトの血中におけるPFOSの半減期は、8.67年である⁵⁾。PFOSの無毒性量は、ラットやマウスを使った実験から0.03

* Investigation into Emission Sources Causing Extraordinarily High Concentration of Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Motokoyama River in Saitama Prefecture

** Mamoru MOTEGI, Kiyoshi NOJIRI, Shigeo HOSONO and Mitsuo SUGISAKI (埼玉県環境科学国際センター) Center for Environmental Science in Saitama

mg/kg/day とされており³⁾、哺乳類に対する発癌性、甲状腺機能不全、免疫系障害、生殖障害なども指摘されている^{5,6)}。

埼玉県内の河川水では、Saito らが2002年に荒川3地点で13.0~38.5ng/LのPFOSを検出したのが最初である⁷⁾。さらにSaitoらは、翌年の2003年に埼玉県を含む全国79カ所の河川水を調査し、埼玉県の荒川2地点と綾瀬川1地点の河川水から、全国の幾何平均濃度(1.5ng/L)よりも高い濃度(18.44~19.88ng/L)のPFOSを検出した⁸⁾。そこで、筆者らは埼玉県全域の河川のPFOS汚染状況を把握するため、まず2006年に18河川19地点の河川水のPFOS濃度を調査した⁹⁾。その結果、埼玉県北部を流れる元小山川の環境基準点(県道本庄妻沼線交差点)で5,100ng/Lという、2006年までに国内で報告された河川水のPFOS濃度としてはもっとも高い値を検出した⁹⁾。本研究では、高濃度のPFOSが検出された元小山川の環境基準点から河川・流入水路を遡り、排出源を特定するための調査を実施した。

2. 方 法

2.1 調査地点と調査時期

元小山川は埼玉県北部を流れる全長7.8km、流域面積12.4km²の一級河川である(図1)。この河川は、利根川水系に属する小山川の支川で、湧水を水源としていたが、現在では御陣場川からの導水と生活排水が主な水源であり、環境基準点に

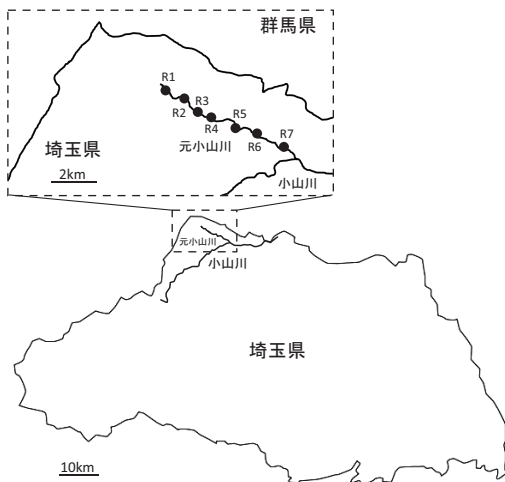


図1 元小山川の位置と調査地点の一部(R1~R7)

おける2005年度の平均流量は0.15m³/sと報告されている。下水処理放流水は流入していないが、生活排水による汚濁が見られ、環境基準点における2005年度の平均値は、BODが6.0mg/L、CODが7.8mg/Lであった。

筆者らは2006年4月に、元小山川の環境基準点で高濃度のPFOSを検出した事例を報告した⁹⁾が、本研究ではこの地点を遡るように、元小山川と主要な流入水路等について3回調査した。1回目の調査は2006年6月30日に実施し、元小山川7地点の河川水と元小山川への流入水路2地点の水を採取した(図2(a))。図1, 2中のR6地点が上記環境基準点である。2回目の調査は2006年10月19日に実施し、1回目の調査で濃度差が大きかった新堀橋(R1)と湧泉橋(R2)地点間の元小山川4地点の河川水と元小山川への流入水路6地点の水を採取した(図2(b))。3回目の調査は2007年9月11日に実施し、2回目の調査で高い濃度を検出した流入水路を中心に、元小山川1地点の河川水、元小山川への流入水路5地点の水、および1カ所の工場排水を採取した(図2(c))。

2.2 試料の採取

河川水等は、ステンレス製柄杓、ステンレス製バケツ、ステンレス製ロートをを用いて250mLのポリプロピレン(PP)容器に採取した。これらの採取器具は、あらかじめメタノールで、PP容器はメタノールと精製水(局方)ですすいだものを使用した。また、pH、電気伝導度(EC)、懸濁物質質量(SS)、ろ液の有機炭素量(TOC)を測定するため、2LのPP容器に河川水等を採取した。

2.3 分析方法

標準物質は関東化学のPFOS、内部標準物質はWellington Laboratories, Inc.の¹³C₄-PFOSを用いた。アセトニトリルはHPLC用、酢酸アンモニウムは特級を用いた。分析に使用した金属製またはガラス製の器具は、あらかじめn-ヘキサン、アセトン、メタノールの順に洗浄して用いた。

PFOSの分析は、Saitoらの方法を参考にして実施した⁸⁾。250mLの河川水を孔径1μmのガラス繊維ろ紙と孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過し、ろ液とろ過残渣に分けた。ろ液は¹³C₄-PFOSを5ng添加後、あらかじめ10mLのメタノールと20mLの精製水でコンディショニングし

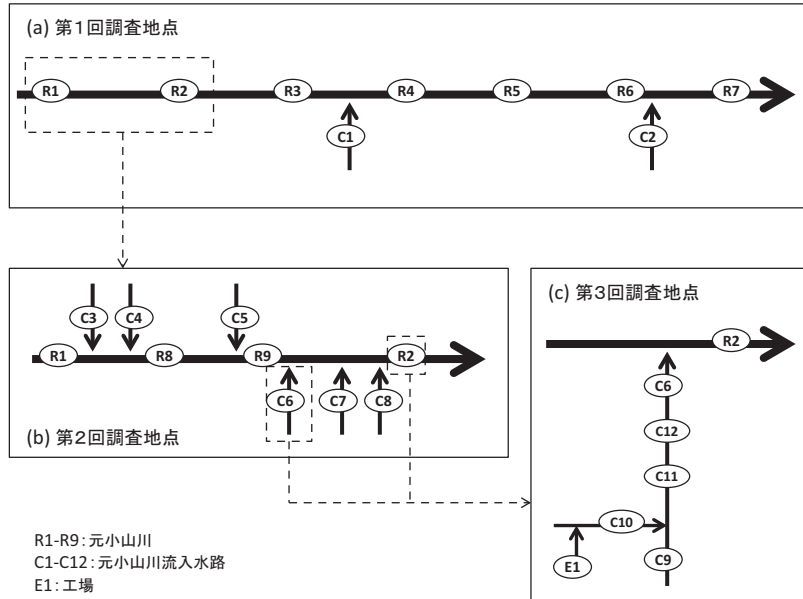


図2 前小山川調査地点模式図

表1 測定条件

LC		MS	
機器	Waters Alliance 2695	機器	Micromass ZMD2000
分離カラム	Zorbax XDB C18(2.1×150mm, 3.5μm)	イオン化モード	ESI negative
移動相	A : 10mM 酢酸アンモニウム B : アセトニトリル	ソース温度	150℃
移動相グラジエント	0分(35% B)-5分(45% B)-12分(45% B)- 13分(35% B)-20分(35% B)	脱溶媒ガス温度	350℃
流速	0.2mL/分	脱溶媒ガス, 流量	N ₂ , 700L/時
カラムオープン温度	40℃	コーンガス, 流量	N ₂ , 100L/時
注入量	20μL	キャピラリー電圧	1kV
		定量イオン (コーン電圧)	PFOS : m/z = 499(60V) ¹³ C ₄ -PFOS : m/z = 503(60V)

たSDB固相カラム(Pre-sep C Agri, 和光純薬工業)に10mL/分の速度で通した。固相カラムは3,000rpmで10分間遠心脱水後、3mLのメタノールでPFOSを溶出し、10mLガラス試験管に受けた。これをN₂気流下、40℃で約1mLに濃縮した。ろ過残渣は、50mLのガラス遠心管に入れ、¹³C₄-PFOSを5ng添加後、25mLのメタノールを加えて10分間超音波抽出した。これを3,000rpmで10分間遠心し、上澄み液を100mL容のナスフラスコに移した。この操作を2回繰り返した後、ロータリーエバポレーター(40℃)で約3mLに濃縮して、10mLガラス試験管に移し、N₂気流下、40℃で約1mLに濃縮した。濃縮液は

孔径0.2μmのメンブレンフィルターでろ過後、高速液体クロマトグラフ/質量分析計を用いて表1の条件で測定した。

ろ液、ろ過残渣におけるPFOSのLODは、それぞれ0.5, 0.1ng/L、LOQは、それぞれ1.7, 0.4ng/Lであった。各河川水のPFOS濃度は、ろ液とろ過残渣に分けて定量し、各地点の河川水濃度はこれらの合計値とした。

河川水のpH、電気伝導度(EC)、SSは公定法に従って測定した。TOCは河川水等をメンブレンフィルター(孔径0.45μm, DISMIC, アドバンテック東洋)でろ過後、全有機炭素計(TOC-5000, 島津製作所)で測定した。

3. 結果と考察

3.1 河川水, 流入水路の水, 工場排水のPFOS濃度

3回実施した排出源調査の結果を表2にまとめた。

既報の2006年4月の調査で5,100ng/LのPFOSを検出した⁹⁾元小山川の県道本庄妻沼線交差点(R6)の河川水のPFOS濃度は、第1回調査(図2(a))では2,900ng/Lであった。元小山川上流の新堀橋(R1; 5.4ng/L)から湧泉橋(R2; 15,000ng/L)にかけてPFOS濃度が大きく増加したことから(表2)、この地点間にPFOSの流入源があると推定された。なお、R2から最下流の八幡大橋

(R7)にかけて、河川水のPFOS濃度は徐々に減少し、R7ではR2の1/10のPFOS濃度(1,500ng/L)を示した。流入水路C1, C2の水のPFOS濃度は、それぞれ44, 20ng/Lであり、どちらも元小山川のPFOS濃度を上昇させるレベルではなかった。

第2回調査(図2(b))では、第1回調査でPFOS濃度の上昇が確認された地点R1およびR2と、その2地点間に新たに設定した2地点(R8, R9)の河川水、さらに6地点の流入水路の水(C3~C8)のPFOS濃度を調べた。第1回調査で15,000ng/Lという公共用水域としては国内最高のPFOS濃度を検出した湧泉橋(R2)のPFOS濃

表2 河川水, 流入水路の水, 工場排水のPFOS濃度

調査回	地点番号	地点名	PFOS			pH	EC mS/m	SS mg/L	TOC ppm
			ろ過残渣 ng/L	ろ液 ng/L	計 ng/L				
第1回	R1	元小山川 新堀橋	3.3	2.0	5.4	7.5	71	7	6.6
	R2	元小山川 湧泉橋	5300	10000	15000	7.6	170	<2	2.5
	R3	元小山川 新賀美橋	3900	7100	11000	7.6	170	6	3.7
	C1	流入水路-	22	21	44	7.7	44	24	0.5
	R4	元小山川 元小山橋	1400	2700	4100	7.6	93	3	2.4
	R5	元小山川 花の木橋	1700	1900	3600	7.6	140	6	3.2
	R6	元小山川 県道本庄妻沼線交差点	1300	1600	2900	7.7	110	4	3.0
	C2	流入水路-	9.0	11	20	7.9	41	<2	1.1
R7	元小山川 八幡大橋	740	800	1500	7.6	62	23	2.2	
第2回	R1	元小山川 新堀橋	12	0.5	13	7.3	40	1400	2.4
	C3	流入水路-	2.0	0.9	2.9	7.5	74	51	6.6
	C4	流入水路-	4.3	5.8	10	7.0	46	5	0.6
	R8	元小山川 清万寺橋	7.0	8.5	15	7.1	48	13	0.8
	C5	流入水路-	1.9	4.6	6.5	9.0	31	3	1.9
	R9	元小山川 泉坂橋	8.8	19	28	7.0	46	11	0.7
	C6	流入水路-	1400	2000	3400	7.2	180	<2	3.8
	C7	流入水路-	2.5	1.9	4.4	7.4	270	6	8.3
C8	流入水路-	18	34	52	7.0	44	12	0.5	
R2	元小山川 湧泉橋	270	410	680	7.0	83	6	1.2	
第3回	C9	流入水路-	3.1	8.4	11	8.2	40	4	0.3
	E1	工場-	5900	19000	25000	7.2	470	3	14
	C10	流入水路-	3500	12000	15000	8.0	340	5	11
	C11	流入水路-	3000	8600	12000	7.8	310	5	9.7
	C12	流入水路-	4200	20000	24000	7.8	290	11	9.4
	C6	流入水路-	1100	2800	3900	7.2	150	8	4.0
	R2	元小山川 湧泉橋	140	350	490	7.1	49	30	1.4

R1-R9: 元小山川河川水, C1-C12: 元小山川流入水路の水, E1: 工場排水

度は、680ng/Lと1/22に減少した(表2)。河川水では、R1からR9にかけてPFOS濃度の顕著な増加は見られなかったが、R9からR2にかけてPFOS濃度が24倍に増加した。流入水路では、元小山川泉坂橋(R9)の直下流の流入水路の水(C6)から3,400ng/LのPFOSを検出した。これ以外の流入水路のPFOS濃度は、2.9~52ng/Lの範囲にあり、元小山川のPFOS濃度を大きく増加させる要因とは考えられなかった。

第3回調査(図2(c))では、第2回調査で高いPFOS濃度が観測された流入水路(C6)とその上流4地点の水、およびC6に接続する水路に排水を放流している工場の排水についてPFOS濃度を調べた。なお、この水路の水が河川に流入した後の状況を調べるため、元小山川湧泉橋(R2)の河川水のPFOS濃度も測定した。流入水路C9~C12の地点は暗渠であり、地元市の協力を得て採水を行った。C9のPFOS濃度は11ng/Lであったが、C10~C12にかけて12,000~24,000ng/LのPFOSが検出された(表2)。また、C10の上流に排水を放流している電子部品製造工場の排水(E1)を調べたところ、25,000ng/LのPFOSが検出された。さらに、工場排水が流下する地点の水から高濃度のPFOSが検出されたことから、この工場の排水が元小山川におけるPFOS汚染の一因であることがわかった。なお、2007年に行われた東京都の調査でも、電子部品・デバイス製造業の排水から58,000ng/Lという高濃度のPFOSが検出されている¹⁰⁾。国外では、台湾の半導体製造工場の排水から、128,670ng/LのPFOSが検出された事例があり¹¹⁾、電子部品製造

工場がPFOSの重要な排出源と考えられる。

3.2 ECとPFOS濃度の関係

排出源の工場排水(E1)のPFOS濃度は25,000ng/L、ECは470mS/mで、いずれも今回の一連の調査でもっとも高い値を示した(表2)。そこで、この工場排水が流下する水路と河川の調査地点(流入水路：C6、C10~C12、河川水：R2~R7)のECとPFOS濃度の関係(n=13)を調べたところ、 $R=0.81$ の強い正の相関が見られた(図3)。このことは、PFOS排出源の排水に無機塩類などECを増加させる物質が含まれている場合、他にECの増減に強く影響する流入源がなければ、ポータブルEC計などを用いた排出源のスクリーニングに応用できる可能性を示唆している。しかし、第2回調査のC7地点のように飲食店の排水を含む水では、PFOS濃度が4.4ng/Lと低いにもかかわらず、ECが270mS/mと高くなる事例もあったため、注意が必要である。

3.3 生態リスク評価

水生生物に対するPFOSの予測無影響濃度(PNEC)は、アミ科(エビに似た小型甲殻類)の繁殖を阻害しないと予想される濃度の $23\mu\text{g/L}$ が一つの基準とされている³⁾。今回の調査では、工場排水や暗渠の流入水路からこのPNECを超える濃度のPFOSが検出されたが、本調査も含めて国内の公共用水域では、PNECを上回る濃度は検出されていない。しかし、第1回調査で元小山川湧泉橋の河川水から15,000ng/LとPNECに近い濃度のPFOSが検出されており、PFOS排出源の近傍においては濃度の推移を監視する必要があると考えられる。

3.4 PFOS排出事業者への対応

PFOSは2009年のストックホルム条約締約国会議において残留性有機汚染物質(POPs)として登録され、国際的な協調のもと製造、輸入、使用が原則禁止された。しかし、PFOSが製品の製造に不可欠で、環境汚染のおそれがない場合は、エッセンシャルユース(半導体用のエッチング剤、レジスト、業務用写真フィルムの用途)として例外的に使用が認められている。また、PFOSは国内において環境基準、排出基準が設定されていないが、その取扱いに当たっては「PFOS又はその塩及び化学物質の審査及び製造等の規制に関する法

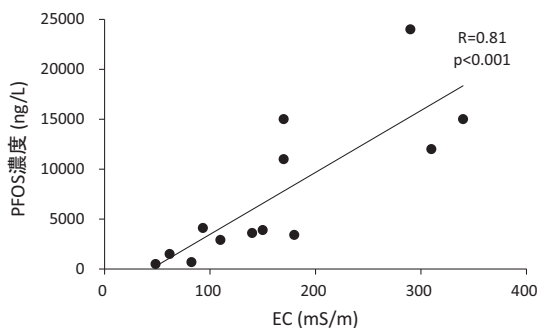


図3 工場排水流下地点における流入水(C6, C10~C12)、河川水(R2~R7)のECとPFOS濃度の関係

律施行令第九条の表 PFOS 又はその塩の項第一号から第三号までに定める製品に関する技術上の基準を定める省令」の取扱上の技術基準への適合義務が生じる。今回の調査で、元小山川における PFOS の排出源と特定された電子部品製造工場は、調査当時 PFOS 排出量の削減について協力を求めたところ、すでに PFOS の代替品について検討を始めているとのことであった。また、本研究の後に実施した2011年4月の調査では、元小山川の環境基準点である県道本庄妻沼線交差点の PFOS 濃度は79ng/L¹²⁾で、既報⁹⁾の2006年4月(5,100ng/L)に比べて約1/65に減少しており、PFOS 使用量の削減や代替品への転換がなされたと考えられる。

4. ま と め

既報の2006年4月の調査において、高濃度のペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)が報告されている埼玉県元小山川において、本研究では PFOS の排出源を特定するための調査を3回実施した。第1回調査では、湧泉橋(R2)の河川水から15,000ng/LのPFOSが検出された。第2回調査で湧泉橋上流の流入水等を調べたところ、一つの流入水路の水から湧泉橋河川水の約5倍の濃度のPFOSが検出された。第3回目の調査で、この流入水路の上流域にある電子部品製造工場の排水から高濃度のPFOSが検出され、元小山川におけるPFOS排出源の一つと特定した。今回の調査では、排出源の工場排水のECが高く、それが流下する水路、河川の水の電気伝導度とPFOS濃度の間に強い正の相関が見られ、スクリーニング手法としてECの利用可能性が示された。2011年における元小山川の環境基準点の河川水のPFOS濃度は2006年に比べて約1/65に減少していた。これは、当時排出源と特定した工場に対してPFOS排出量の抑制を求めたことで、PFOS使用量の削減や代替品への転換が図られた結果を反映したと考えられる。PFOSは現在も一部の半導体用途などがエッセンシャルユースとして認められているため、今後も環境水における濃度の推移を注視する必要がある。

謝 辞

この調査研究は、埼玉県北部環境管理事務所、本庄市環境課、本庄市下水道課のご協力を得て実施しました。ご協力頂いた関係各位に深く感謝します。

一 文 献

- 1) Giesy J. P., Kannan K.: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1339-1342, 2001
- 2) Giesy J. P., Kannan K.: Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146A-152A, 2002
- 3) 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, 2008
- 4) Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., Seed, J.: Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings. *Toxicol. Sci.*, **99**, 366-394, 2007
- 5) Nakayama, S., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Seery, B., Saito, N., Koizumi, A.: Distributions of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in Japan and their toxicities. *Environ. Sci.*, **12**, 293-313, 2005
- 6) Kennedy Jr., G. L., Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., O'Connor, J. C., Seacat, A. M., Perkins, R. G., Biegel, L. B., Merphy, S. R., Farrar, D. G.: The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit. Rev. Toxicol.*, **34**, 351-384, 2004
- 7) Saito, N., Sasaki, K., Nakatome, K., Harada, K., Yoshinaga, T., Koizumi, A.: Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**, 149-158, 2003
- 8) Saito, N., Harada, K., Inoue, K., Sasaki, K., Yoshinaga, T., Koizumi, A.: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J. Occup. Health*, **46**, 49-59, 2004
- 9) 茂木守, 野尻喜好, 細野繁雄, 杉崎三男: 埼玉県における河川水のペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS), ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOA)初期調査. 全国環境研究会誌, **38**, 60-66, 2013
- 10) 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 2008, 18-23, 2008
- 11) Lin, A. Y.-C., Panchangam, S. C., Lo C.-C.: The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. *Environ. Poll.*, **157**, 1365-1372, 2009
- 12) 茂木守, 野尻喜好, 細野繁雄, 杉崎三男: 元小山川の環境基準点における河川水中ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)濃度の推移. 埼玉県環境科学国際センター報, **13**, 82-84, 2013