

淀川水系を取り巻く有機フッ素化合物（PFCs）の変遷と大阪市の取り組み

大阪市水道局 吉村 誠司 鶴田 朋子
 巽 有紀子 服部 晋也
 稲田 康志 北本 靖子

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFCs）は、主に炭素とフッ素で構成された化合物であり、代表的なものにパーフルオロオクタノ酸（PFOA）及びパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）がある。PFCsは、撥水性や耐薬品性に優れており、工業製品や製造過程で用いられている。しかし、化合物の構造が安定であり、難分解性や生物蓄積性を示すことから、廃棄物として環境中に放出された際には生物や人体への影響が懸念されている。本市では、PFCsに対する懸念の高まりや人体毒性等の報告を基に、国内外の取り組みや規制が開始される以前から淀川水系におけるPFOA及びPFOSの存在実態及び浄水処理性を調査¹⁻⁴⁾してきた。近年、これらの物質の使用削減が積極的に進められ、業界団体等を通じて国内外でのPFOA全廃宣言や代替物質への原料切り替え等が報告されている。一方、PFOA代替物質のPFHxA（C₆）が近畿地区で高濃度に検出されたこと⁵⁾や淀川流域のPFCsの汚染原因物質がPFOAからPFHxA（C₆）に移行していること⁶⁾が指摘されており、PFOAの代替物質（類縁化合物）による水源汚染が進んでいる可能性がある。

本報告では、本市が調査を開始した平成17年度からこれまでの淀川水系での検出状況等の調査結果に基づいてPFCsによる現在の水源汚染のリスクを検討するとともに、社会情勢を踏まえた本市におけるPFCsに対する取り組みを示す。

2. PFCsに関する国内外の動向と本市の取り組み

2.1 水道水質基準等

PFOSとPFOAは、平成21年4月に水道水質基準の要検討項目に指定された。しかし、現在までこれらの目標値は設定されていない。なお、国外では、イギリス水道水監視局（DWI）がPFOAの目標値を5000ng/Lと定めている。

2.2 環境基準等

PFOSは、ストックホルム条約（POPs条約）の附属書Bに掲載され、加盟国において製造・使用及び輸出入が制限されている。日本では、化学物質の審査および製造等の規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質、特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（化管法、PRTR法）の第一種指定化学物質に指定されている。

PFOAは、米国環境保護庁（EPA）のPFOA自主削減プログラム（PFOA 2010/2015 スチュワードシッププログラム⁷⁾）によって、国際的に使用抑制が進んでいる。本プログラムに参加している国内の主要フッ素化学メーカー3社は、国内外において平成25年末までにPFOAの使用を全廃したと業界団体を通じて公表⁸⁾している。なお、日本では、化審法の第二種監視化学物質に指定されている。

また、PFOS及びPFOAともに、国内における存在実態が確実に把握されていないため、情報収集を目的として平成26年3月に環境基準における要調査項目に追加された。

2.3 本市の取り組み

本市では、PFOAとPFOSの安全性に対する海外での懸念の高まりを受け、平成17年度に分析方法の開発と淀川水系での実態調査を開始した。この取り組みの中、平成19年5月に大阪市の水道水中の濃度が特に高いことが報じられ⁹⁾、当局の緊急プロジェクトとして、PFOAとPFOSに関する知見を取りまとめた。そこで、これらの除去には、オゾン・粒状活性炭（GAC）を併用した高度浄水処理において、新規のGACが持つ物理吸着による除去効果しか期待できないことが明らかとなった¹⁾。このため、本市ではGAC更新パターンの見直し等の対応を取ってきた。また、PFOAとPFOSの代替物質に関する情報収集を強化する目的で、監視対象を表-1に示す16物質まで順次拡大し、それらの実態調査と浄水処理性を調査してきた^{3,10,11)}。

表-1 調査対象物質と調査開始時期

	物質名	構造式	炭素数	調査開始年度
PFCAS	PFBA	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	C ₄	平成20年
	PFPeA	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	C ₅	平成20年
	PFHxA	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	C ₆	平成20年
	PFHpA	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	C ₇	平成18年
	PFOA	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	C ₈	平成17年
	PFNA	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	C ₉	平成18年
	PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	C ₁₀	平成18年
	PFUnDA	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	C ₁₁	平成18年
	PFDoDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	C ₁₂	平成24年
	PFTTrDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	C ₁₃	平成24年
PFTeDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	C ₁₄	平成24年	
PFASs	PFBS	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H	C ₄	平成20年
	PFHxS	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H	C ₆	平成24年
	PFHpS	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H	C ₇	平成24年
	PFOS	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	C ₈	平成17年
	PFDS	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	C ₁₀	平成24年

3. 調査方法

3.1 調査対象物質

本市の調査対象とした PFCs は、PFOA とその類縁化合物であるパーフルオロアルキルカルボン酸 (PFCAs) 11 物質と PFOS とその類縁化合物であるパーフルオロアルキルスルホン酸 (PFASs) 5 物質の計 16 物質である (表-1)。本市では、平成 17 年度から PFOA および PFOS の監視を開始し、平成 18 年度には国内外の取り組みを受けて、PFCAs 4 物質 (PFHpA 及び PFNA : C₉ ~ PFUnDA : C₁₁) を、平成 20 年度には PFCAs 3 物質 (PFBA : C₄ ~ PFHxA : C₆) 及び PFASs 1 物質 (PFBS : C₄) を、さらに平成 24 年度には PFCAs 3 物質 (PFDoA : C₁₂ ~ PFTeA : C₁₄) 及び PFASs 3 物質 (PFHxS : C₆, PFHpS : C₇ 及び PFDS : C₁₀) を監視対象に追加してきた。

3.2 標準試料及び試薬等

PFCs の標準物質は、PFCAs には PFC-MXA を、PFASs には PFS-MXA (ともに WELLINGTON LABORATORIES) を用いた。これらをメタノール (LC/MS 用、和光純薬工業) で希釈し、標準原液 (100µg/L) を調製した。標準試料は、標準原液を精製水 500mL に対して所定の濃度になるように添加した。精製水は、超純水製造装置 (Milli-Q Gradient、メルクミリポア) で使用の直前に精製した。内部標準物質は PFOA の炭素同位体である ¹³C₈-PFOA (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.) を用いた。¹³C₈-PFOA をメタノールで 1mg/L となるように希釈したものを内部標準液とした。

3.3 分析方法

PFCs の分析方法は、監視対象物質の増加に合わせて変更^{1~4,10)}しており、現在、前処理操作に OASIS WAX (Waters) を用いた固相抽出-LC/MS/MS 法¹⁰⁾を採用している。

3.4 調査地点

調査地点は、淀川水系の本川 8 地点 (瀬田川(瀬田川大橋)、木津川(御幸橋)、宇治川(御幸橋)、桂川(宮前橋)、枚方大橋左岸及び右岸、鳥飼大橋左岸及び右岸)とした。なお、淀川本川 8 地点における PFOA および PFOS の監視は、本市が加盟する淀川水質協議会において、共同で実施している。また、本市の浄水処理過程における PFCs の挙動把握を目的に、本市柴島浄水場下系の原水およびオゾン・GAC 処理を用いた高度浄水処理後の水道水 (浄水) を監視している。

4. 結果と考察

4.1 淀川本川における PFCs 検出状況

表-2 に、淀川本川における平成 26 年度の PFOA 及び PFOS の測定結果を示す。調査地点における季節変動は小さく、検出濃度としては依然として桂川(宮前橋)が高い。

また、本市で測定した淀川本川上流部 4 地点における PFCAs の測定結果を図-1 に示す。全 4 地点とも減少傾向は認められ、特に桂川の PFOA 濃度が減少している。稲田ら⁴⁾は、PFOA にかかわる特定の負荷源からの影響は少なくなっているものの、雨水由来などの非特定負荷源の影響があるため、淀川における PFOA を 10ng/L 以下に低下するには、その非特定負荷影響が低減化されない限り困難だと報告している。このことから、PFOA は今後も同程度の濃度レベルで推移すると考えられる。

また、C₄~C₆ の PFCAs の淀川水系での検出濃度は平成 22 年度までは増加していたが、平成 23 年度以降、低下している。以前から下水処理過程での PFCs 生成が懸念されており、鈴木ら¹²⁾は、PFCAs の生成ポテンシャル評価により、PFOA や PFNA (C₉) の生成ポテンシャルは処理過程において減少する傾向に対し、PFHxA (C₆) の生成ポテンシャルは放流水中に残留して排出される傾向があると示している。この報告を踏まえると、淀川水系での PFCs の検出濃度の減少は、特定の負荷源での排出量抑制の影響が大きいと考えられる。これは、業界団体の PFOA 全廃宣言⁵⁾前後でこれらの類縁化合物の検出濃度の顕著な増加が認められないことから推察できる。

表-2：淀川本川における PFOA 及び PFOS の調査結果 (平成 26 年度)

項目 調査地点	PFOA(ng/L)						PFOS(ng/L)					
	4月	6月	8月	10月	12月	2月	4月	6月	8月	10月	12月	2月
瀬田川(瀬田川大橋)	6	10	6	5	7	6	2	<1	<1	<1	<1	<1
木津川(御幸橋)	13	12	11	8	15	13	5	<1	<1	<1	<1	<1
宇治川(御幸橋)	8	11	6	9	11	8	3	<1	<1	4	<1	<1
桂川(宮前橋)	40	28	7	14	31	11	9	3	<1	7	<1	2
枚方大橋左岸	13	10	8	14	28	10	4	1	<1	6	1	1
枚方大橋右岸	14	8	7	15	11	9	6	<1	<1	5	<1	1
鳥飼大橋左岸	18	11	8	13	15	10	5	2	<1	3	<1	1
鳥飼大橋右岸	19	10	7	13	15	9	5	1	<1	3	<1	1

表-2 は淀川水質協議会での共同監視結果¹¹⁾である。

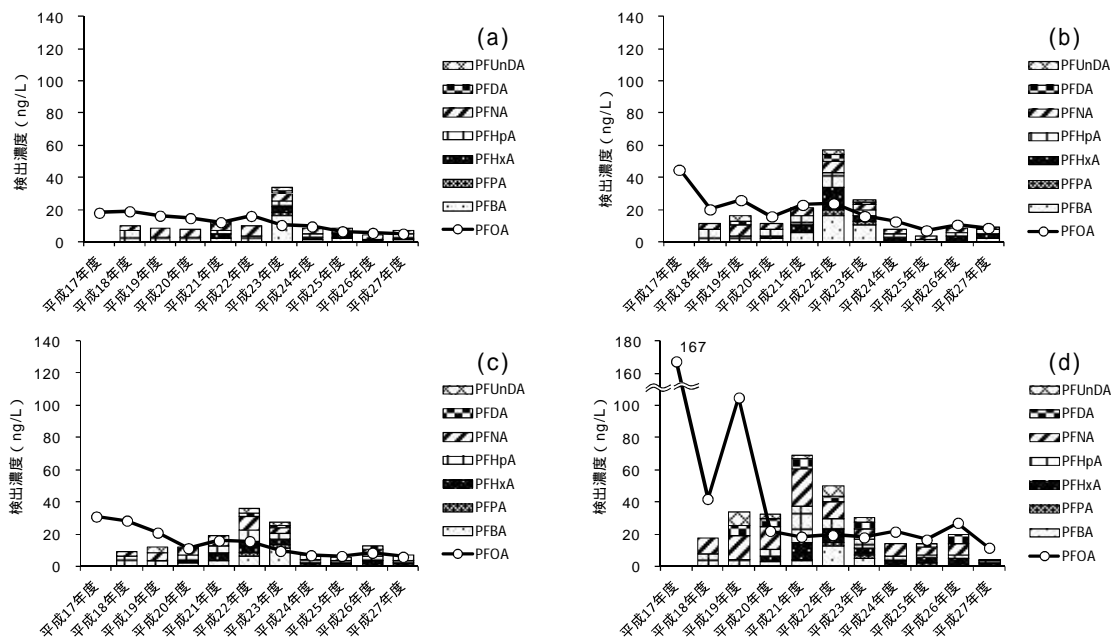


図-1：淀川本川4地点におけるPFCAsの経年推移
 (a：瀬田川(瀬田川大橋)、b：木津川(御幸橋)、c：宇治川(御幸橋)、d：桂川(宮前橋))

4.2 国内公共水域でのPFOS排出規制と検出状況

PFOS含有廃棄物の分解処理に伴って生じる排水等の濃度の目安として、環境省が技術的留意事項¹³⁾を示している。その留意事項には、公共水域への排出濃度目標は $2\mu\text{g/L}$ (許容一日摂取量から試算した飲料水中濃度の目安 $0.2\mu\text{g/L}$)と記載されている。また、環境省のPFOSの公共水域での検出報告¹⁴⁾によると、公共水域でのPFOSの検出濃度は排出濃度目標及び飲料水中濃度の目安に比べ低く、増加傾向ではないと結論付けている。これらと前述の本市の調査結果を合わせると、現在の淀川水系のPFOSの検出濃度は、他の公共水域と同程度であることがわかった。

4.3 柴島浄水場におけるPFCsの検出濃度推移

図-2に柴島浄水場原水におけるPFCsの平均濃度推移を示す。PFOAは平成17~20年度にかけて大幅に濃度が低下し、その後は 10ng/L から 20ng/L の範囲で推移している。C₄~C₇のPFCAsは、平成22年度にPFBA(C₄)が高濃度で検出されたが、その後は低濃度で推移している。この濃度変化は桂川の傾向と類似している。また、PFOAに代わって環境負荷が高まる可能性が指摘されているPFHxA(C₆)は、平成19~22年度にかけて増加傾向であったが、その後は減少し、現在は 10ng/L 以下で推移している。また、C₉以上のPFCAsについては、PFDA(C₉)とPFUnDA(C₁₀)が測定開始時から一定濃度で検出されている。一方、PFASsは、PFOSが検出濃度としては最も高く、常に検出されているが、緩やかな減少を示している。また、他のPFASsはほとんど検出されていない。

図-3に柴島浄水場下系浄水におけるPFCsの平均濃度推移を示す。浄水中のPFOA濃度は、平成17~18年度にかけて原水より減少していた。この時期は、柴島浄水場下系のGAC全池更新された直後であり、PFOAはGACの物理吸着能により除去されたと考えられる。一方で、近年の浄水におけるPFCsの検出濃度は、原水中の濃度が大幅に減少したため、水処理における低減化効果は確認できない程度にまで減少している。このことから、水道水におけるPFCsのリスクは、現在では小さいと考えられる。しかし、PFOS及びPFOAは依然として恒常的な環境汚染物質として注目されており、またPFHxA(C₆)もPFOA代替物質として排出の懸念があることから、今後も監視を継続して情報を発信していくことが、これらの物質の使用者に対して、水源への排出抑制の効果も期待でき、重要であると考えられる。

5.まとめ

1)本市がPFOA及びPFOSの監視を開始した当時、PFOAは高濃度で検出されていた。しかし、その後の国内外の規制や自主削減の取り組みにより、これらの淀川水系での検出濃度は急激に低下した。現在の検出濃度は、飲料水に係る国内外の目安に比べて十分に低い値であった。

2)PFOAの自主削減に伴うPFOA代替物質(類縁化合物)の排出量増加が懸念され、本市の調査結果でも、平成22年度までは増加傾向であった。しかし、平成23年度以降は低濃度で推移し、現在では淀川水

系への特定負荷源からの排出は小さいと考えられる。

3)本市として今後は、PFOS及びPFOA、そしてPFOA代替物質として排出の懸念があるPFHxA(C₆)の合計3物質を主に監視する。

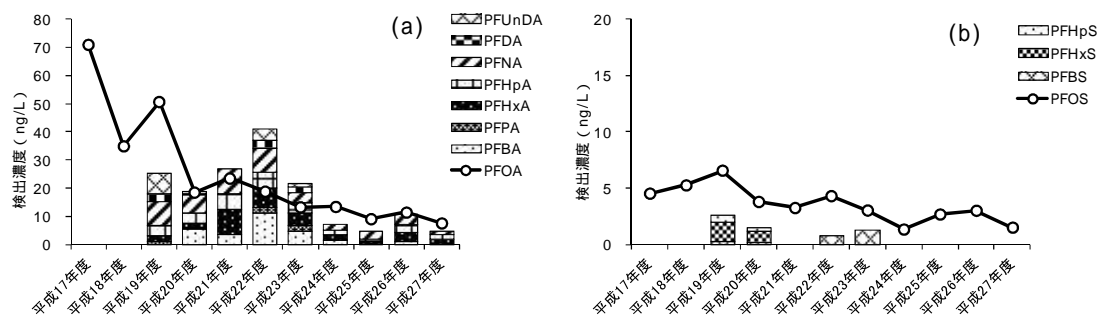


図-2：柴島浄水場原水における PFCs の推移
(a : PFCAs、 b : PFASs)

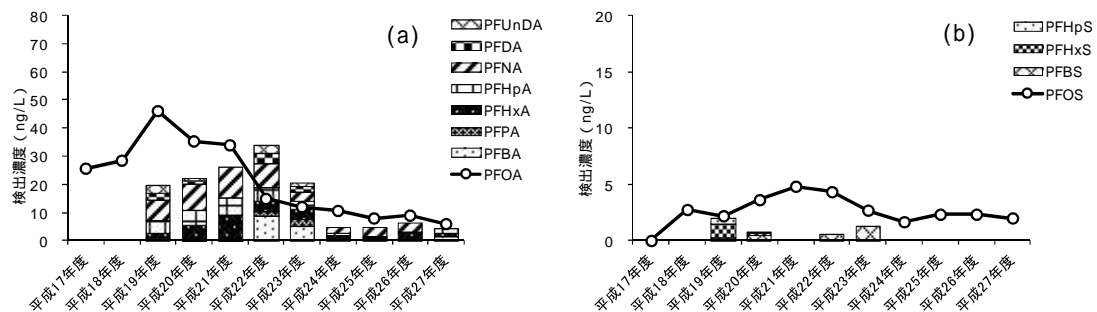


図-3：柴島浄水場下系浄水における PFCs の推移
(a : PFCAs、 b : PFASs)

参考文献

- 1) 服部晋也ら：2008、PFOA・PFOS等有機フッ素化合物の淀川水系での実態及び浄水処理性、水道協会雑誌、第77巻、第3号、pp.2-11.
- 2) 服部晋也ら：2011、淀川水系および高度浄水処理過程におけるPFOAおよびPFOSの実態調査、用水と廃水、第53巻、第3号、pp.49-57.
- 3) 稲田康志ら：2010、有機フッ素化合物の淀川水系における動向と浄水処理過程における挙動、日本水道協会関西地方支部第54回研究発表会概要集、pp.79-82.
- 4) 稲田康志ら：2012、淀川水系の有機フッ素化合物の濃度推移とその要因、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第63集、pp.24-30.
- 5) 佐々木和明ら：2011、我が国における有機フッ素化合物の汚染状況 - 河川水と水道水の比較 -、第14回日本水環境学会シンポジウム講演集、pp.176-177.
- 6) 石川一真ら：2013、2004年から2012年の淀川流域におけるペルフルオロ化合物類汚染の変遷と負荷源および負荷量の検討、第47回日本水環境学会年会講演集、p.339.
- 7) 日本弗素樹脂工業会：ふっ素樹脂製造メーカーからのPFOA排出量の削減活動について、平成18年11月版.
- 8) 日本弗素樹脂工業会：ふっ素樹脂製造メーカーからのPFOA排出量の削減活動について、2014年8月版のお知らせ.
- 9) 産経新聞：2007、京・阪・神で水質汚染 高レベル有機フッ素 水道水に、平成19年5月22日1面.
- 10) 大阪市水道局：2014、有機フッ素化合物の測定結果、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第65集、pp.333-335.
- 11) 大阪市水道局：2015、淀川本川調査における PFOA、PFOS の検出状況、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第 66 集、p.308.
- 12) 鈴木裕識ら：2015、下水処理過程におけるペルフルオロカルボン酸類およびその生成ポテンシャルの挙動、第18回水環境学会シンポジウム講演集、pp.289-294.
- 13) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：2013、PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項、別紙 4
- 14) 環境省中央環境審議会水環境部会環境基準健康項目専門委員会：パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びその塩について、環境基準健康項目専門委員会 (第 17 回) 配布資料 4 別紙 4.