

# 有機フッ素化合物の淀川水系における動向

大阪市水道局 稲田康志  
平林達也

## 1. はじめに

有機フッ素化合物（PFCs）は様々な工業製品や製造過程で用いられ、世界中の大気、雨、雪、河川水、水道水等において検出事例が多数報告されており、難分解性、生態蓄積性を有するため、人体への影響が懸念されている。昨年調査ではPFOA・PFOS及びPFOAの代替物質であるPFHxA等10物質のPFCsについて琵琶湖・淀川水系での測定結果について報告した<sup>1)</sup>。淀川でのPFOAについては、平成19年以降、100ng/L程度で推移していた濃度が一旦減少し、その後10ng/L～20ng/L程度の濃度幅で推移（柴島原水）しており、代替物質の炭素数6のPFHxAを含む10物質に顕著な増加等は見られなかった。

今回、現状の淀川でのPFOAの濃度推移について、降雨時の水質変化時の調査結果、及び日週変動と淀川水系の河川の濃度測定、及び雨水中のPFCsの測定調査から、現状のPFOA濃度の変動の要因について、いくつかの知見が得られたので報告する。

## 2. PFCs分析方法

### 2.1 測定対象化合物、前処理及び分析条件

測定対象としたのは炭素数が4から11のパーフルオロカルボン酸（PFCAs）であるPFBA、PFPA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDAにパーフルオロアルキルスルホン酸（PFASs）の炭素数4のPFBSと炭素数8のPFOSの10物質で、表-1に各物質の定量下限値を示す。

表-1 測定対象化合物の定量下限値

炭素数	PFCAs	定量下限値 (ng/L)	PFASs	定量下限値 (ng/L)
4	PFBA	5	PFBS	5
5	PFPA	5	-	-
6	PFHxA	5	-	-
7	PFHpA	2	-	-
8	PFOA	2	PFOS	1
9	PFNA	2	-	-
10	PFDA	4	-	-
11	PFUnDA	5	-	-

### 2.2 分析方法

濁質分を有する試料については、ガラス繊維ろ紙（孔径 1.0 μm）でろ過を行ない、炭素数が4～6までのPFBA、PFBS、PFPA、PFHxAの4物質については、塩酸（1:10）を用いてpH3に調整した。その後、PFBAはOASIS WAX Plus（Waters社製）、他の9物質はAquisis PLS-3（GLサイエンス社製）に試料を500mL通水し、固相カラムで測定物質を回収、溶出後LC-MSで測定を行った。

これらの分析方法の詳細については服部らの報告<sup>2)</sup>に準じて行った。

## 3. 調査方法

### 3.1 淀川における調査

本市の柴島浄水場の原水について、現状の淀川におけるPFOAの濃度推移を検証するために、下記の1)～3)の調査を行い、PFCsの測定を行った。

#### 1) 降雨による水質変動調査

本市の過去の調査においても、雨水中に有機フッ素が含まれていることが確認されていることから、降雨による水質変動時の淀川での影響調査として、降雨後の平成23年4月10～11日、19～20日、28～29日に1日1回の頻度で採水を行いPFCsの測定を行った。

#### 2) 週間変動調査

休日等の事業所等の稼働状況の違いによる淀川へのPFCs濃度影響を確認するため、土曜日、日曜日も含めた5月10日(火)～18日(火)の8日間について、1日1回の頻度で採水を行いPFCsの測定を行った。

### 3) 時間変動調査

上記 1) 2) での調査における、採水頻度が 1 日 1 回だったことから、1 日の間の時間差による濃度変動の有無を確認するため、柴島浄水場原水採水ポイントに連続採水器を設置し、2 時間ごとの採水を行った。

#### 3.2 雨水中の PFCs 調査

雨水中の PFCs の測定については、雨水を直接採取し PFOA の現状濃度の確認、及び代替物質の PFHxA の状況を確認する調査 1)、また直接採取した雨水と実際の市街地に降下した雨が水路等に流入後、最終的に淀川に流入する時点の濃度変化を確認するため A ポンプ場（低段ポンプ施設）の放流水について調査 2)を行った。

##### 1) 柴島浄水場内で降雨時の雨水中の PFCs 調査方法

以前から当市の調査でも報告している方法で、降雨時に水質試験所屋上で PE 製容器(縦 430×横 320×高さ 200mm)に雨水の採取を行った。また採取期間は雨の降り始めから、降り終わりまでの間継続して採取を行った。

##### 2) A ポンプ場放流水中の PFCs 調査方法

A ポンプ場は、高槻市東部地域及び島本町域の約 430ha の区域に降った雨を、高槻市前島地区にある A ポンプ場まで流下させ淀川右岸へ放流しており、雨水排水能力は 24.8m<sup>3</sup>/S で平成 22 年 12 月 1 日より供用開始している

降雨時の A ポンプ場の放流水路を図-1 に示す。なお A ポンプ場は雨水排水施設のため晴天時の放流は行われていないが、流入側の水路は天候に関係なく一定の水量を有しており、調査は流入水及び放流水（降雨時）の測定を行った。



図-1 A ポンプ場放流水路（雨天時）

## 4 結果及び考察

### 4.1 降雨による水質変動調査

降雨による水質変動時の調査結果について、PFOA/PFOS 濃度及び、理化学水質、降雨データを表-2 に示す。PFOA の柴島原水での濃度はおおむね、昨年度の測定結果と同様に 12ng/L から 20ng/L で推移していた。また、PFOS 濃度は PFOA 濃度に比べ低濃度で推移していた。一方、理化学データでは降雨量が少ないことから、濁度・色度に変化はあまりなかったが、アンモニア態窒素等は 0.1mg/L から 0.3mg/L 程度まで変動していた。しかしながら PFOA 濃度の高低推移と一致しておらず、この調査で降雨と PFOA 濃度の変動の関係は、確認できなかった。

表-2 降雨後の PFOs 変動調査結果

採水地点	月日	PFOA ng/L	PFOS ng/L	NH3-N mg/L	EC US/cm	KMnO <sub>4</sub> mg/L	濁度 度	色度 度	直近降雨データ	
									降雨日	降雨量
柴島 原水	4.10	13	3	0.23	197	6.0	3	12	8日	17mm
	4.11	20	4	0.11	174	6.3	3	12	9日	18mm
	4.19	13	3	0.09	187	5.6	3	12	18日	10mm
	4.20	18	3	0.30	179	6.0	3	12	19日	3mm
	4.28	12	2	0.07	159	5.9	4	12	27日	12mm
	4.29	13	3	0.09	139	5.7	5	14	28日	1mm
	4.5 (晴天時 データ)	14	5	0.08	182	5.7	3	12	3月25日	0mm
	4月平均	15 (N=6)	3 (N=6)	0.11 (N=30)	174 (N=30)	5.7 (N=30)	3.2 (N=30)	11.5 (N=30)		

したが、アンモニア態窒素等は 0.1mg/L から 0.3mg/L 程度まで変動していた。しかしながら PFOA 濃度の高低推移と一致しておらず、この調査で降雨と PFOA 濃度の変動の関係は、確認できなかった。

### 4.2 週間変動調査

5 月 10 日～18 日の PFOA の測定結果と淀川流量（国土交通省近畿地方整備局淀川河川事務所データ）を図-3 上段に示す。PFOA 濃度は 5 月 10 日 10ng/L から 12 日には 13ng/L まで増加し 13 日以降 8ng/L まで低下し 17 日までほぼ一定であった。

今回の調査期間中の 5 月 10 日から雨が降り始め 11 日には 45mm のまとまった降雨になった。図-3 上段に示す枚方地点の淀川流量は 5 月 10 日 140m<sup>3</sup>/sec から 12 日には 1880 m<sup>3</sup>/sec と 10 倍以上増加していたが、PFOA 濃度が大き

く減少することはなかった。

一方、淀川を形成する宇治川、木津川、桂川の三川の合流する御幸橋付近の 10 日以降の三川の流量比の状況を示したのが図-3 下段のグラフで、11 日以降の淀川流量の増加において、三川の各河川流量の増加には時間差があり、11 日には桂川、宇治川の流量増加が見られた。その翌日には木津川の流量が増加しており、この結果 12 日には一旦宇治川の流量比が 50%以下に低下した。しかしながら 13 日には宇治川の流量比率は上昇し、14 日には 80%程度まで上昇した後、調査期間の 17 日まで 80%程度で推移しており、降雨前に比べ淀川での宇治川流量の比率が上昇していた。

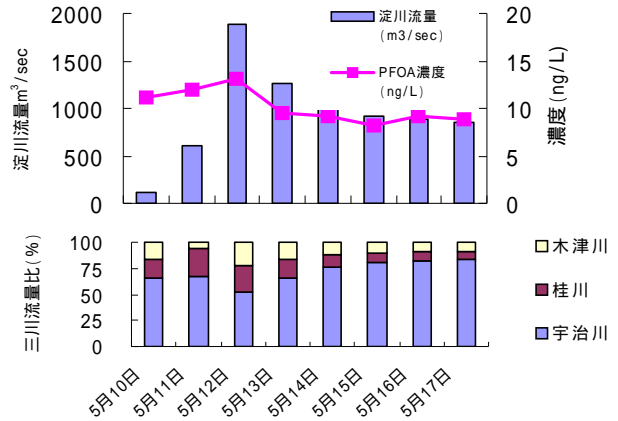


図-2 週間変動調査結果

この期間の宇治川流量の比率の低下と PFOA 濃度の上昇、および宇治川流量の比率増加と PFOA 濃度の低下は対称の変動を示していた。なお、この調査の直近の三川 PFOA 濃度は 4 月 20 日の測定結果で宇治川 9ng/L 桂川 18ng/L 木津川 15ng/L であった。

#### 4.3 時間変動調査

6 月 22 日 16 時から 6 月 24 日 16 時まで 2 時間ごと計 24 回の PFOA 測定結果と、調査期間中の 11 時の淀川流量 (枚方地点) 図-4 上段に示す。調査期間中の天候は安定しており、淀川流量低下傾向であるが、PFOA 濃度は横ばい状態であった。また図-4 下段に表示した三川の流量比での変動はなかったが、宇治川の流量比が 50%程度まで低下しており、三川 PFOA 濃度は 20ng/L と週間変動調査時より上昇していた。

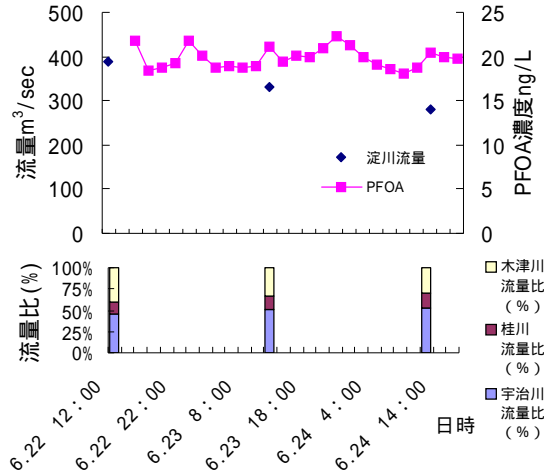


図-3 時間変動調査結果

#### 4.4 雨水中の PFCs 調査

平成 23 年 2 月から 5 月までの期間に採水した 11 回の雨水の測定結果を図-5 に示す。今回の調査機関の PFOA については、最小濃度定量下限値から最大 17ng/L 平均 8ng/L の結果が得られた。これは、以前の 2008 年～2009 年の調査結果<sup>3)</sup>での定量下限値 (2ng/L) 未満～最高濃度 252ng/L 平均濃度 55ng/L の濃度レベルと比べると低い値であった。

一方、今回測定した 10 種類の PFCs で一番濃度の高い物質は PFOA の代替物質とされている、炭素数 6 の PFHxA で 10 回測定での濃度は最小値 7ng/L 最大値 175ng/L 平均 41ng/L であった。なお最大値の 175ng/L (2 月 14 日) は降雪時のデータである。雨水中の PFCs 濃度について河川水試料と異なり測定濃度の変動が大きく、今後もデータの蓄積が必要と思われる。

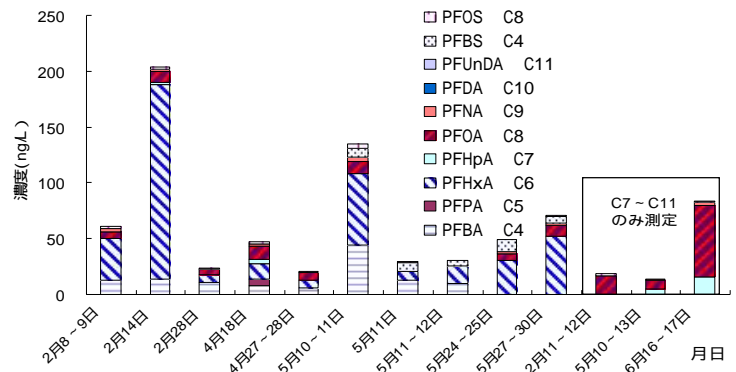


図-4 雨水調査結果

#### 4.5 Aポンプ場排水中のPFCs調査

7月13日晴天時と7月20日の降雨時の調査結果を表-3に示す。PFOAについては流入水路が10ng/L～16ng/Lで、降雨時の流出水路は24ng/Lと雨水中のPFOAと同等の濃度であった。次に炭素数4のPFBAがPFOAと同等の濃度で、雨水中の調査でも濃度が高い日があり、この物質は揮発性が高く、河川試料とのデータとは挙動が異なっており今後の検討課題である。PFHxAも雨水中の調査の濃度範囲内で検出されており、注視が必要である。

表-3 Aポンプ場水路のPFCs濃度 (ng/L)

測定物質		PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFBS	PFOS
採水日時	場所										
7月13日	流入水路	-	-	-	<2	10	<2	<4	<5	-	1
7月20日	流入水路	15	5	10	5	16	5	<4	<5	3	4
	放流水路	23	<5	12	6	24	4	<4	<5	2	4

< 定量下限値未満

#### 5. まとめ

1. 現状の淀川でのPFOA濃度については、USEPA（アメリカ合衆国環境保護庁）の水道における暫定的な健康に関する勧告値（0.4µg/L）と比較しても1/10以下の濃度であり、十分に低い濃度で推移している。

今回の調査では淀川流量が10倍に増加している状況においてもPFOA濃度には影響が少なく、排出源を特定の事業所等に限定することが困難な状況になっている。またPFOAの濃度の変動は、今回の調査期間中においては、宇治川のPFOA濃度が、桂川、木津川に比べ低く、3川での宇治川流量比率が下がるとPFOA濃度が上昇し、逆に宇治川の流量比が上がるとPFOA濃度が低下しており、流量比の変化が要因の一つであると考えられた。

2. 雨水中のPFCsについては、PFOAについては低下傾向にあったが、代替物質のPFHxA濃度が高く今後も注視が必要である。また雨水の影響が、琵琶湖淀川水系にどのように影響しているのか、継続して調査が必要である。

#### 参考文献

- 1) 稲田康志、森口泰男、服部晋也、林広宣；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：第62回全国水道研究発表会，p576～577(平成23年)
- 2) 服部晋也、大西勇輔、宮田雅典；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，vol.77 No.3.p2(2008)
- 3) 服部晋也、森口泰男、宮田雅典；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，vol.53 No.3.p49～57(2011)