

# 11. 分析評価モニタリング 4

## 化学環境のモニタリング：年度結果報告

### 琵琶湖および流入河川における PFOS・PFOA の汚染実態把握

居川俊弘・田中勝美・津田泰三・井上亜紀子<sup>1)</sup>

#### 要約

琵琶湖およびその流入河川ならびに瀬田川およびその流入河川の表層水について、PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）、PFOA（ペルフルオロオクタン酸）の濃度レベルの把握、および琵琶湖・瀬田川の PFOS、PFOA 濃度の季節変動の把握をおこなった。琵琶湖 14 地点における 4 回の調査では、ほとんどの地点で季節変動は認められなかったが、赤野井湾では他の地点より高濃度であり、かつ変動が見られた。河川 35 地点における調査では、南湖東部流入河川での PFOS、PFOA 濃度が高濃度であった。季節変動が見られた赤野井湾にて、月 1 回の調査を実施したところ、河川からの影響の指標として同時測定した電気伝導度と PFOS、PFOA 濃度が連動して上下しており、PFOS、PFOA の濃度変動の一因に河川からの負荷が考えられる。

#### 1. はじめに

本研究は、兵庫県及び環境省が締結した「有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発」に関する契約に基づく研究の実施において兵庫県環境研究センターが共同研究として行う試験研究の一部を、兵庫県からの委託を受け実施したものである。

PFOS、PFOA の全国的調査として、環境省が平成 14 年度化学物質環境実態調査の中で実施した暴露量調査がある。この調査では、全国 20 ヶ所で調査がおこなわれ、すべての調査地点（各地点 3 検体）で PFOS、PFOA が検出され、その範囲は、それぞれ 0.07~24、0.33~100ng/L であった。琵琶湖唐崎沖中央でも、それぞれ 2.1~3.1、9.4~9.6ng/L の範囲で検出された。

本研究では、平成 20~21 年度に、琵琶湖流入河川、瀬田川、瀬田川流入河川における PFOS、PFOA 濃度レベルの把握、および琵琶湖・瀬田川における季節変動の把握をおこなったので、その結果について報告する。

#### 2. 方法

##### 2.1 分析に用いた試薬

PFOS は Accustandard 社製、PFOA は和光純薬工業株式会社製、PFOA<sup>13</sup>C<sub>8</sub> は Cambridge Isotope Laboratories Inc 製（99%、50 μg/mL、メタノール溶液）のものを用いた。また、酢酸アンモニウムは関東化学株式会社製試薬特級、メタノールは和光純薬工業株式会社製 PFOS・PFOA 分析用、アセトニトリルは和光純薬工業株式会社製チウラム分析

用または PFOS・PFOA 分析用、精製水はミリポア製 Milli-Q Gradient に EDS-Pak を接続して調製したものを用いた。

##### 2.2 分析方法

LC/MS/MS 条件は、表 1 のとおりとした。

固相抽出は、平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書（環境省）に準じた方法によりおこなった。ただし、グラジエント分析の場合、サンプル中のメタノール比率が 25%以下になると、PFOS の感度が低下する傾向が認められ

表 1 LC/MS/MS 条件

<LC条件(Waters社製 ACQUITY UPLC)>					
使用カラム	ACQUITY UPLC BEH SHIELD RP18(2.1×100mm, 1.7 μm)				
カラム温度	50°C				
移動相	A: 10mM酢酸アンモニウム/水、B: アセトニトリル				
	・グラジエント分析				
	0→1.5min A:B=75:25				
	1.5→2min A:75→40,B:25→60 linear gradient				
	2→2.8min A:40→32,B:60→68 linear gradient				
	2.8→5min A:32→40,B:68→60 linear gradient				
	5→6min A:40→0,B:60→100 linear gradient				
	6→7min A: B=0:100				
	・アイソクラティック分析				
	A: B=50:50				
流量	0.4mL/min				
注入量	10 μL				
<MS条件(Waters社製 Quattro Premier)>					
イオン化法	ESI-				
キャピラリー電圧	0.5kV				
イオン源温度	100°C				
脱溶媒ガス温度	450°C				
脱溶媒ガス流量	1000L/hr				
モニターイオン					
	Precursor [m/z]	Product [m/z]	イオン電圧 [V]	コリジョンエナジー [eV]	Dwell Time [s]
PFOS(定量)	499	499	60	10	0.05
PFOS(確認)	499	99	60	40	0.05
PFOA(定量)	413	369	15	10	0.10
PFOA(確認)	413	169	15	10	0.10
PFOA <sup>13</sup> C <sub>8</sub> (定量)	421	376	15	10	0.10
PFOA <sup>13</sup> C <sub>8</sub> (確認)	421	172	15	20	0.10

1) 元・琵琶湖環境科学研究センター

たため、最終溶液の調製は、メタノール溶出液を 0.5mL まで窒素気流下で濃縮した後、メタノールを加えて 1mL とする方法とした。また、濃縮率を 50~500 倍とした場合のイオン化抑制・促進の有無を検討したところ、濃縮率を 500 倍とした場合でもイオン化抑制・促進は認められなかった。以上の検討を踏まえ、固相抽出方法は図 1 のとおりとした。ただし、2009 年 2 月の調査のみ、試料量 500mL、グラジエント分析とし、それ以外の調査では、試料量 250mL、アイソクラティック分析とした。

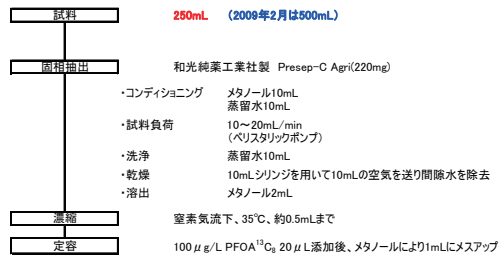


図 1 固相抽出方法

装置検出下限値（アイソクラティック分析）（IDL）、分析方法（検水量 250mL とし、アイソクラティック分析をおこなった場合）の定量下限値（MQL）を、化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 20 年度版）に記載された方法により求めたところ、PFOS については、それぞれ 0.043 μg/L、0.62ng/L、PFOA については、それぞれ 0.055 μg/L、0.89ng/L であった。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 琵琶湖・瀬田川における PFOS・PFOA 濃度の変動

琵琶湖・瀬田川の環境基準点（9 地点）を含む 15 地点の表層水について、2009 年 2、6、8、11 月に PFOS、PFOA 濃度の測定をおこなった。15 地点の内訳は、琵琶湖北湖沿岸域 4 地点、北湖中央域 4 地点、南湖沿岸域 4 地点、南湖表 2 琵琶湖および瀬田川における PFOS、PFOA の濃度範囲（2009 年 2、6、8、11 月）中央域 2 地点、瀬田川 1

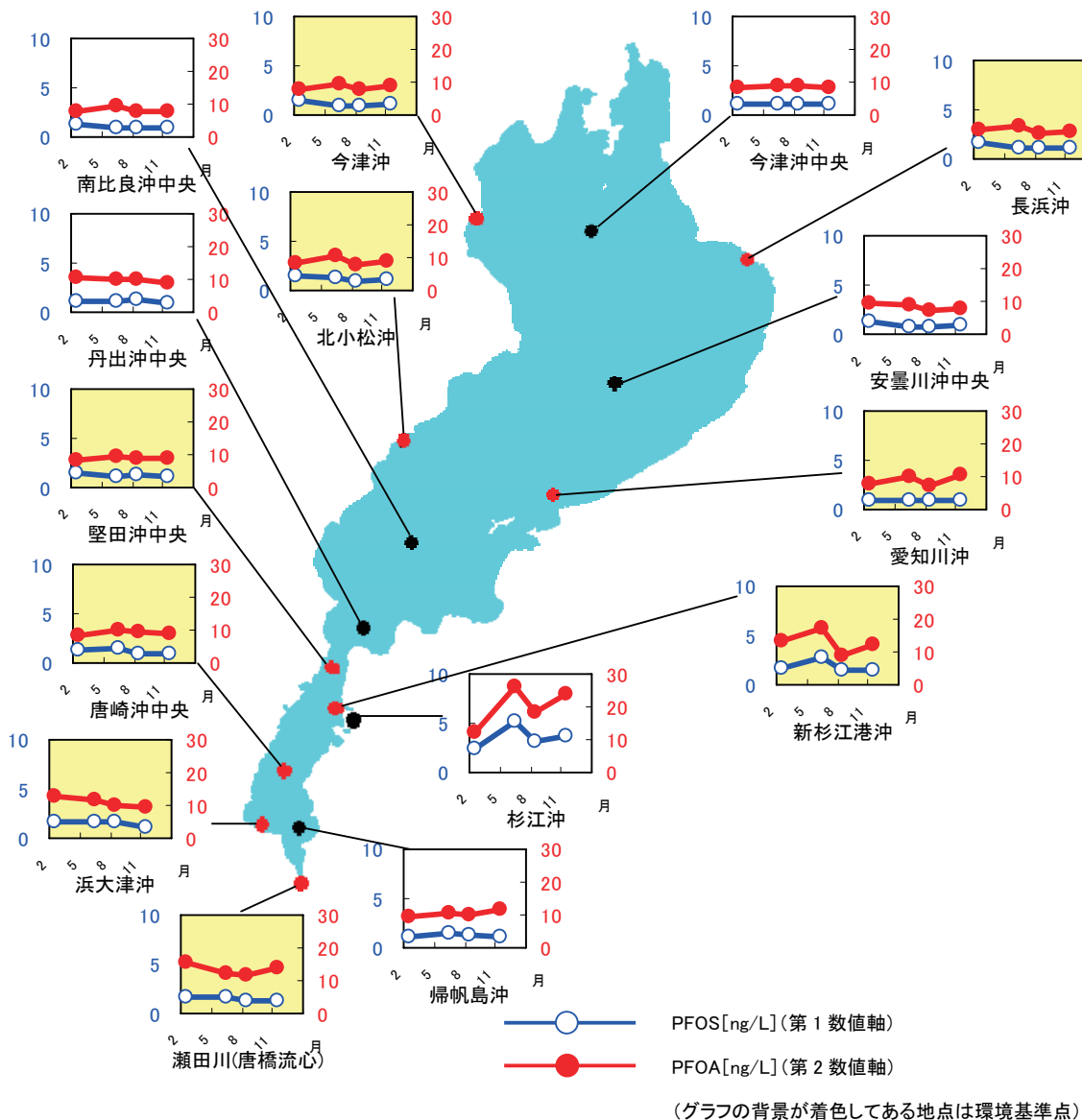


図 2 琵琶湖および瀬田川における PFOS、PFOA 濃度の変動（2009 年 2、6、8、11 月）

表 2 琵琶湖および瀬田川における PFOS、PFOA の濃度範囲 (2009 年 2、6、8、11 月)

	PFOS[ng/L]	PFOA[ng/L]
琵琶湖(北湖)	0.8~1.6(1.1)	7.0~10(8.7)
琵琶湖(南湖)(赤野井湾を除く)	0.9~1.7(1.3)	8.3~13(9.8)
赤野井湾(新杉江港沖)	1.4~2.8(1.8)	9.1~17(13)
赤野井湾(杉江沖)	2.4~5.3(3.7)	12~26(20)
瀬田川(唐崎流心)	1.2~1.6(1.4)	11~16(13)

( )内は平均値

地点であり、沿岸域の調査地点の湖岸からの距離は、北湖で約 500m、南湖(杉江沖、帰帆島沖を除く)で約 100mである。各調査地点における PFOS、PFOA 濃度の変動を図 2 に示す。琵琶湖および瀬田川の調査地点では、PFOS が 0.8~5.3 ng/L、PFOA が 7.0~26ng/L で検出された。琵琶湖北湖、赤野井湾を除く南湖、赤野井湾の 2 地点(新杉江港沖、杉江沖)、瀬田川(唐崎流心)の PFOS、PFOA の濃度範囲を表 2 に示す。赤野井湾の 2 地点では、他の調査地点と比較して PFOS、PFOA 濃度が高く、また、赤野井湾以外の調査地点では、変動が認められなかったのに対して、赤野井湾の 2 地点では、変動が認められた。

### 3.2 琵琶湖流入河川、瀬田川、瀬田川流入河川における PFOS、PFOA 濃度

平成 21 年度公共用水域水質測定計画(滋賀県)において河川の調査地点となっている 35 地点(31 河川)の表層水について、2009 年 5 月または 6 月に PFOS、PFOA 濃度の測定をおこなった。調査地点を図 3 に示す。調査地点の内訳は、北湖東部流入河川 16 地点(15 河川)、南湖東部流入河川 3 地点(3 河川)、北湖西部流入河川 5 地点(5 河川)、南湖西部流入河川 5 地点(5 河川)、瀬田川 2 地点、および瀬田川流入河川 4 地点(2 河川)である。ただし、大宮川については、水位低下により、平成 21 年度公共用水域水質測定計画(滋賀県)に定められた地点での採水が困難であったため、約 1.5km 上流で採水をおこなった。

各調査地点における PFOS、PFOA 濃度を図 4、5 に示す。河川全体の濃度範囲は、PFOS が、N.D.~10、PFOA が N.D.~32ng/L であり、琵琶湖北湖東部、南湖東部、北湖西部、南湖西部それぞれの流入河川、瀬田川および瀬田川流入河川の PFOS、PFOA のそれぞれの濃度範囲については、表 3 に示すとおりであった。琵琶湖南湖東部流入河川の守山川で、PFOS、PFOA 濃度が共に最も高く、それぞれ 10、32ng/L であった。

2009 年 5 月または 6 月の河川調査結果、および 2009 年 6 月の琵琶湖調査結果を、横軸を PFOA 濃度、縦軸を PFOS 濃度としてプロットしたものを図 6 に示した(ただし、PFOS、PFOA 濃度のいずれか、または両方が定量下限値未

満であった地点は除く)。PFOA 濃度に対する PFOS 濃度の比を求めたところ、赤野井湾を除く琵琶湖の調査地点では、0.09~0.15 であったのに対して、姉川、米川、犬上川、守山川、吾妻川では、0.3 以上であった。

### 3.3 赤野井湾における PFOS、PFOA 濃度についての詳細調査

2009 年 6 月の赤野井湾以外の PFOS、PFOA 濃度は、同年 2 月の調査結果と同程度であったのに対して、赤野井湾の



図 3 河川調査地点図

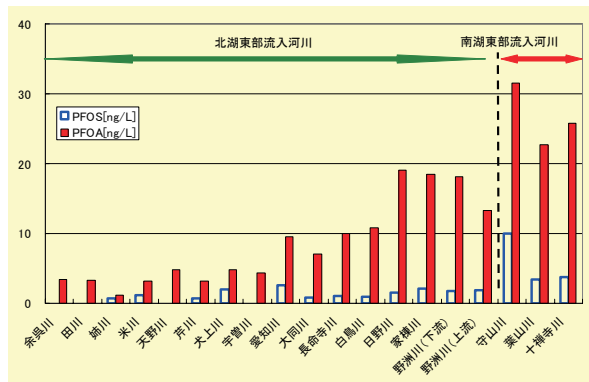


図 4 琵琶湖東部流入河川における PFOS、PFOA 濃度 (2009 年 5 月)

表3 河川におけるPFOS、PFOAの濃度範囲(2009年5月または6月)

	PFOS[ng/L]	PFOA[ng/L]
北湖東部流入河川(16地点(15河川))	N.D~2.6(1.2)	1.1~19(8.4)
南湖東部流入河川(3地点(3河川))	3.4~10(5.7)	23~32(27)
北湖西部流入河川(5地点(5河川))	N.D~3.1(0.87)	N.D~17(4.3)
南湖西部流入河川(5地点(5河川))	0.8~4.2(2.0)	3.7~13(11)
瀬田川、瀬田川流入河川(6地点(3河川))	N.D~3.2(1.2)	6.1~16(12)

( )内は平均値

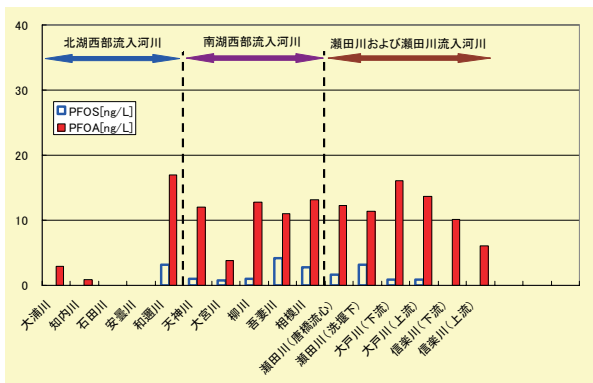


図5 琵琶湖西部流入河川、瀬田川、瀬田川流入河川におけるPFOS、PFOA濃度(2009年6月)

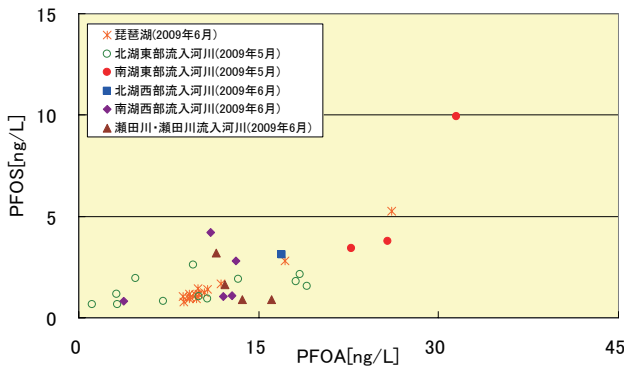


図6 琵琶湖、河川におけるPFOS、PFOA濃度の分布

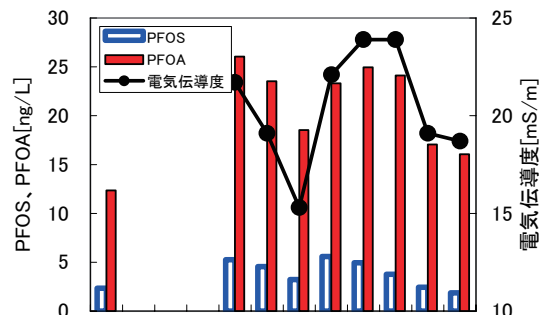
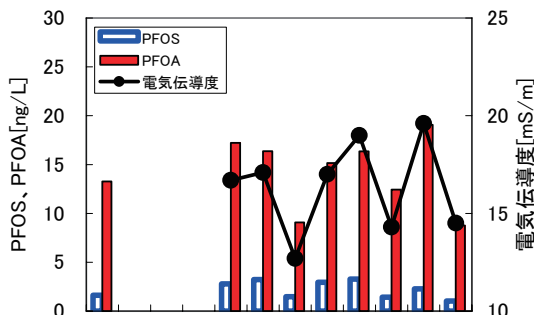


図7 赤野井湾におけるPFOS、PFOA濃度および電気伝導度

(2009年2月、6月~2010年1月、

ただし、2009年2月は電気伝導度の測定をおこなっていない)

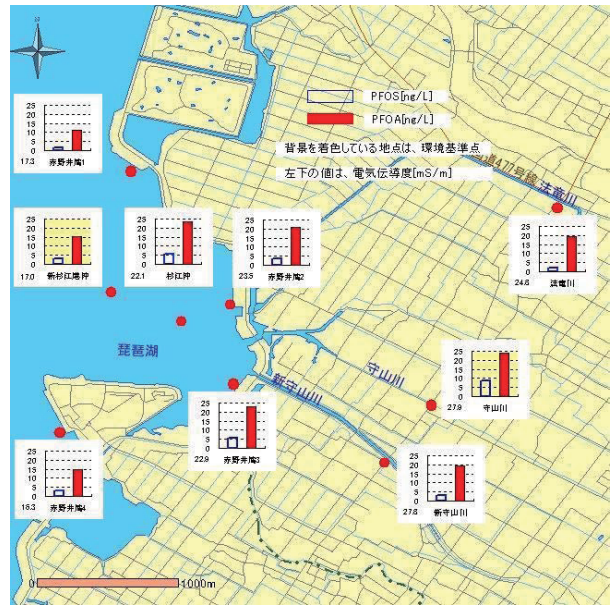


図8 赤野井湾および流入河川におけるPFOS、PFOA濃度

調査地点では(新杉江港沖、杉江沖)、2009年2月の調査結果の約2倍であった。そのため、これらの2地点については、以後、毎月(2009年7月~2010年1月)採水をおこない、PFOS、PFOA濃度の測定をおこなった。また同時に、河川からの影響を示す指標として、電気伝導の測定を併せておこなった。新杉江港沖、杉江沖における、2009年2月および2009年6月~2010年1月のPFOS、PFOA濃度および電気伝導度の経月変化を図7に示す。PFOS、PFOA濃度は、おおむね、電気伝導度の変動と連動しており、河川からの負荷が変動の一因であると考えられた。

また、河川調査において、PFOS、PFOA濃度が、調査地点中最も高かった守山川が、赤野井湾に流入する河川であることから、2009年9月に、赤野井湾の従来の調査地点の他に、湖4地点、流入河川3地点(法竜川、守山川、新守山川)での調査をおこなったところ(図8)、従来の調査地点よりも湖岸に近い地点であっても、同程度またはそれ以下の値であった。

#### 4. まとめ

琵琶湖およびその流入河川ならびに瀬田川およびその流入河川の表層水について、PFOS、PFOA の濃度レベルの把握、および琵琶湖・瀬田川の PFOS、PFOA 濃度の季節変動の把握をおこなった。琵琶湖 14 地点における 4 回の調査 (2009 年 2、6、8、11 月) の PFOS、PFOA の濃度範囲は、それぞれ 0.8~5.3、7.0~26ng/L、河川 35 地点における調査 (2009 年 5 月または 6 月) の PFOS、PFOA の濃度範囲は、それぞれ N.D.~10、N.D.~32ng/L であり、PFOS については、化学物質の環境リスク初期評価 第 6 巻で採用されている甲殻類の慢性毒性値から得られた予測無影響濃度 (PNEC) 23  $\mu$ g/L、あるいは、その他の生物を用いた場合の PNEC (参考値) 0.23  $\mu$ g/L 未満を大きく下回っていた。しかし、南湖東部の流入河川では、PFOS、PFOA が他の河川と比較して高い濃度で検出されていること、赤野井湾においては、琵琶湖の他の調査地点よりも高い濃度で検出されており、かつ採取時期による変動が認められることから、今後、PFOS、PFOA の異性体や、炭素数の異なる有機フッ素化合物について調査をおこなうことにより、その原因を明らかにする必要があると考えられる。

#### 5. 引用文献

- 環境省環境保健部環境安全課 (2004 年 3 月):平成 15 年度版 化学物質と環境.
- 環境省環境保健部環境安全課 (2004 年 8 月):平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書.
- 環境省環境保健部環境安全課 (2009 年 3 月):化学物質環境実態調査実施の手引き (平成 20 年度版) .
- 環境省環境保健部環境リスク評価室 (2008 年 5 月):化学物質の環境リスク初期評価 第 6 巻.