

千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態

清水 明 栗原正憲 吉澤 正 宇野健一

1 はじめに

Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) や、Perfluorooctanoic acid (PFOA) に代表される有機フッ素化合物 (PFCs) は、耐熱性、耐薬品性、界面活性、光透過性等に優れているため、表面処理剤、乳化剤、コーティング剤、撥水剤等の構成成分として、あるいはその中間原料として使用されてきた。PFOS、PFOA については、環境省や斉藤らの全国的調査の結果が報告¹⁾²⁾されている。当センターでは、2007年度に千葉県内の公共用水域における PFOS と PFOA について、実態調査を行い報告³⁾した。

2008年度は、PFOS、PFOAも含めたこれらの2物質と同様な構造式で疎水性基部分の骨格炭素数の異なる PFCs について、汚染実態と内湾に負荷を与える千葉県側の要因を把握することを目的として、東京湾内湾、千葉県側の港湾部で調査を行ったので、その結果を報告する。

2 調査方法

2・1 調査地点・期間

2009年1月に千葉県側港湾部 (H1 ~ H10) の10地点及び東京湾内湾 (N1, N7, N8, N9, N13, N15, N97, N98, N99) の9地点で調査を行った。この調査では陸域からのPFCsの流入源の影響がわかりやすいように、大潮に近い期間の干潮時刻の前後に表層水の採水を行い、直近に流入源が存在する可能性のある港湾部では、海底から約1mの底層水についても採水を行った。

また、1月の調査で東京湾内湾の地点N99のPFOA濃度が内湾全調査地点の中で2番目に高く、PFCs全体でも濃度の高い傾向があったので、追加調査としてその地点の近くに位置する下水道終末処理場 (J1, J2) の放流水と港湾部2地点

(T1, T2) の表層水の採水を2月に行った。

2007年度の実態調査³⁾でPFOAが高濃度検出された養老川では、この水域からの継続的なPFOAの流出を確認するために、同じ地点 (浅井橋; K1) で2月に調査を行い、表層水を採水した。

Fig.1に調査地点を示す。

2・2 分析法

分析はこれまでに報告されている分析方法⁴⁾⁵⁾に検討を加え、試料水 200 mL を固相カートリッジ (Oasis WAX) で抽出する方法で行った。水質試料を pH3 に調製後、固相カートリッジに通水し 50%MeOH で洗い込みを行った後、1%NH₃/MeOH で溶出した。溶出液を窒素ガスで 0.1 mL まで濃縮し、70%MeOH で 1.0 mL に定容して LC/MS の測定試料とした。(Fig.2 参照)

LC/MS は Waters Alliance 2695/Quattro micro API を使用し、ESI(-)SRM で測定した。LC/MS 条件を Table 1 に示す。

標準品は WELLINGTON 社製の Perfluoroalkyl-carboxylic Acids (疎水性基の炭素数が 4 ~ 14 個の化合物; PFA4, PFA5... と記す)、Perfluoroalkyl-sulfonates (疎水性基の炭素数が 4, 6, 7, 8, 10 個の

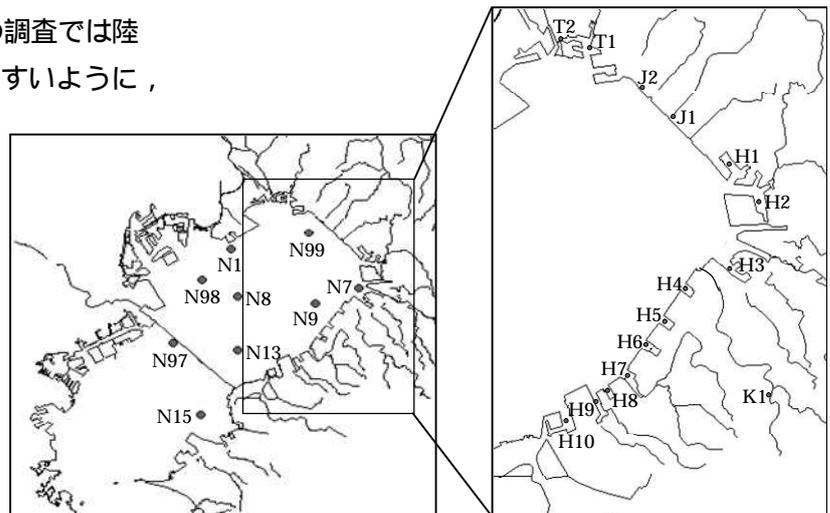


Fig.1 Sampling Point (Tokyo Bay & Harbors)

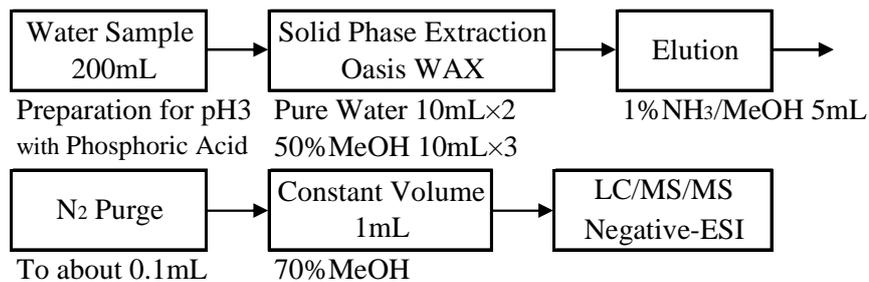


Fig.2 Flow of analytical method

化合物；PFS4，PFS6・・・と記す)を使用し，標準品に対応するピークを対象として定量を行った。(本報告で疎水性基炭素数8個のPFA8はPFOA，PFS8はPFOSと記す)

各化合物に対応する定量イオンの設定を Table 2 に，今回の調査で主に検出された化合物の検出下限値(IDL)と定量下限値(IQL)を Table 3 に示す。

3 結果

3・1 東京湾内湾

東京湾内湾で検出された主なPFCsを Fig.3 に示す。Fig.3に記載のないPFCsの測定値は，定量下限値未満か下限値に近い値であった。

PFCsの合計濃度は15～42 ng/Lの範囲にあり，すべての調査地点でPFOA濃度の組成比が高く，40～50%の割合を占めていた。また，PFCs濃度は地点N7，N99，N9の順で高く，千葉県側港湾部に近い地点で濃度が高い傾向であった。

PFOS濃度は地点毎の差も小さく，小高らの報告⁶⁾や2007年度の調査結果³⁾と同様に，内湾におけるPFOA濃度>PFOS濃度の傾向を示していた。

3・2 港湾部

港湾部で検出された主なPFCsの表層水の濃度を Fig.4 に，底層水を含めた結果を Table 4 に示す。Table 4 で記載のない化合物は，すべての港湾部地点で定量下限値未満であった。

千葉港八幡地区(市原港)にある地点H3では高濃度のPFCsが検出され，その濃度組成のほとんどはPFA4(表層水で110 ng/L)とPFOA(表層水で190 ng/L)が占めていた。また，PFA5，PFA9についても他の港湾部地点より高い濃度であった。

Table 1 LC/MS Conditions

LC/MS : Waters Alliance 2695/Quattro micro API			
(LC) Waters Alliance 2695			
Column : Waters Atlantis T3 (2.1mm×150mm×3μm)			
Mobile Phase A ; 10mM Ammonium Acetate			
B ; Acetonitrile			
0	4 min	A : B = 70 : 30	
4	20 min	B : 30	75 linear gradient
20	25 min	A : B = 25 : 75	
25	26 min	B : 75	90 linear gradient
26	30 min	A : B = 10 : 90	
Flow Rate : 0.2 mL/min		Injection Volume : 10 μL	
Column Temperature : 40			
(MS) Quattro micro API			
Ionization & Polarity : ESI(-) SRM			
Capillary : 0.5 kV		Cone : See Table 2	
Collision : See Table 2		Cone Gas Flow : N ₂ 50 L/hr	
Source Temperature : 120			
Desolvation Temperature : 400			
Desolvation Gas Flow : N ₂ 800 L/hr			
Monitor Ion : See Table 2			

Table 2 Ionization & Fragmentation Conditions of PFCs

Polyfluoroalkyl compounds (PFCs)	Monitor Ion (Precursor > Product) (m/z)	Cone Voltage (V)	Collision Energy (eV)
PFA4	213.0 > 169.0	15	10
PFA5	263.0 > 219.0	15	10
PFA6	313.0 > 269.0	15	10
PFA7	363.0 > 319.0	15	10
PFOA	413.0 > 369.0	15	10
PFA9	463.0 > 419.0	15	10
PFA10	513.0 > 469.0	15	10
PFA11	563.0 > 519.0	15	10
PFA12	613.0 > 569.0	15	10
PFA13	662.9 > 619.0	20	10
PFA14	712.9 > 669.0	20	10
PFS4	298.9 > 80.0	45	30
PFS6	398.9 > 80.0	50	40
PFS7	448.9 > 80.0	55	40
PFOS	498.9 > 80.0	55	40
PFS10	598.9 > 80.0	55	50

Table 3 IDL & IQL of PFCs (ng/L)

	PFA4	PFA5	PFOA	PFA9	PFOS
IDL	0.46	0.52	0.40	0.21	0.34
IQL	1.2	1.4	1.1	0.56	0.92

他の港湾部地点では、これらの化合物濃度は内湾調査地点と同程度であったが、PFOA の濃度組成が内湾と同様に高く、50%前後を占めていた。

PFOS については、内湾調査地点と同程度の濃度しか検出されず、地点毎の差も小さかった。

表層水と底層水の PFCs 濃度を比較すると、表層水濃度の方が高い傾向があり、地点 H1, H2 では PFOA などの PFCs が底層水の 2 倍以上の濃度で検出されていた。

3・3 追加調査

下水道終末処理場 (J1, J2) 放流水の PFOA 濃度は、前面に位置する内湾地点 N99 と同程度であった。また、湾奥 2 地点 (T1, T2) の PFOA 及び PFCs 全体の濃度は内湾地点 N99 よりも低い値であり、これらの追加調

査地点を經由した負荷の流出が、内湾の PFOA 濃度を高くしている原因ではないことを確認した。(Table 5 参照)

3・4 養老川

養老川の浅井橋(地点 K1)では、2007 年度の調査結果³⁾と同様に高い濃度(67 ng/L)の PFOA が検出され、PFOA の流出が継続していることが確認された。

また、PFA9 が港湾部地点 H3 と同程度の濃度(22 ng/L)で検出され、他の調査地点と比べ高い傾向があった。

PFA4 ~ PFA7 については、2.9 ~ 6.6 ng/L の濃度範囲で検出されたが、他の PFCs はすべて定量下限値未満であった。

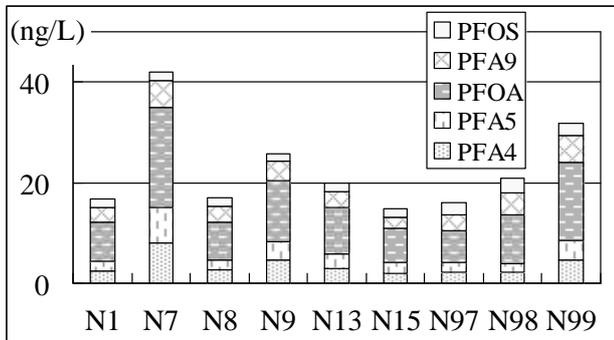


Fig.3 Concentrations of PFCs (Tokyo Bay)

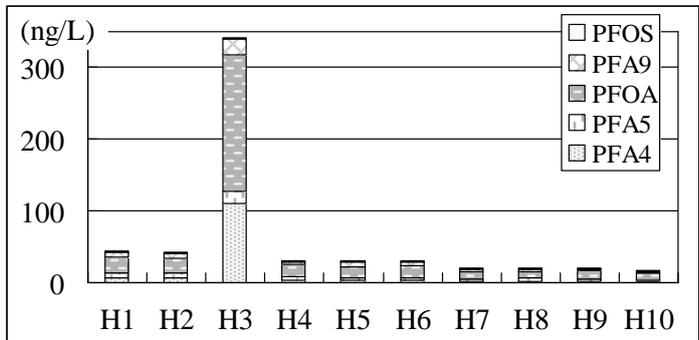


Fig.4 Concentrations of PFCs (Harbors)

Table 4 Concentrations of PFCs in Harbors

Surface Conc./ Bottom Conc.(ng/L)

Point	PFA4	PFA5	PFA6	PFA7	PFOA	PFA9	PFS4	PFS6	PFOS
H1	6.9/2.8	6.6/3.0	(0.85)/ND	(0.69)/(0.54)	23/11	6.0/2.9	ND/ND	0.78/(0.58)	2.4/1.4
H2	7.1/(1.1)	6.5/1.6	(0.87)/ND	(0.78)/ND	21/8.4	5.9/1.9	ND/ND	(0.61)/(0.34)	1.6/1.1
H3	110/100	16/15	3.7/3.1	2.6/2.4	190/160	22/19	ND/ND	(0.52)/(0.41)	1.6/1.0
H4	4.2/2.5	4.9/3.0	(0.65)/ND	(0.67)/(0.57)	16/13	4.4/3.4	ND/ND	(0.51)/(0.48)	1.5/1.2
H5	3.2/3.4	3.6/3.0	(0.77)/(0.62)	(0.81)/(0.60)	15/12	7.6/5.4	ND/ND	(0.47)/(0.49)	1.4/1.0
H6	3.6/1.8	3.8/2.3	(0.90)/ND	1.1/ND	17/7.4	4.8/2.1	(0.44)/ND	(0.58)/(0.40)	1.9/0.96
H7	2.4/2.7	2.7/3.2	ND/ND	(0.53)/(0.36)	11/11	2.6/2.7	(0.44)/(0.49)	(0.45)/(0.41)	1.2/1.0
H8	2.5/2.3	3.5/3.2	ND/ND	(0.46)/(0.38)	9.9/8.4	2.5/2.3	2.4/1.3	(0.47)/(0.39)	1.3/1.0
H9	2.3/2.3	3.5/3.4	0.56/ND	(0.56)/(0.48)	11/13	2.7/3.3	1.1/0.67	(0.48)/(0.58)	1.4/1.7
H10	1.9/1.8	2.2/2.4	ND/ND	(0.45)/(0.41)	9.1/7.7	2.7/2.4	ND/ND	(0.60)/(0.53)	1.6/1.2

() : Less than IQL

Table 5 Concentrations of PFCs by additional research (ng/L)

	J1	J2	T1	T2	N99
PFOA	11	14	8.7	9.3	16
PFCs	46	53	20	24	33

4 考察

今回の調査では16種類のPFCsについての分析を行ったが、PFOAは市原港や養老川で高濃度検出された。下水道終末処理場を除く調査地点では、他のPFCsよりも高い濃度が検出され、ほとんどの地点においてPFCsの濃度組成に占めるPFOAの割合は40%以上であった。

また、内湾の調査地点では、千葉県側の港湾部に近い地点N7, N9, N99でPFOA濃度の高い傾向があったので、千葉県側から流入するPFOAの負荷による東京湾への影響について考察をした。

4・1 PFOAの濃度分布及び流入源について

Fig.5に調査したすべての地点のPFOAの濃度分布を示した。

地点N99付近の海域に対する流入源の確認のために行った追加調査では、PFOA濃度は内湾調査地点と同程度であり、下水道終末処理場や湾奥2地点からの内湾への影響は小さいと推測された。

現時点で判明しているPFOAの東京湾への流入源は、市原港と養老川を経由したものであり、これらの流入源からの負荷が内湾に与える影響について、次のセクションで推定した。

4・2 PFOAの流入源の推定

4・2・1 PFA4とPFOAの濃度比について

東京湾内湾地点N7, N9は、市原港や養老川の河口の近くに位置しているので、市原港または養老川を経由した流入負荷の影響が大きいと考え、これらの4地点におけるPFA4, PFOAの濃度組成について比較をした。

Fig.6に4地点のPFA4とPFOAの濃度比を示した。市原港の地点H3では、2物質の濃度比は約1:2であった。これに対して養老川の浅井橋(地点K1)ではPFA4とPFOAの濃度比は1:10以上であった。

内湾地点N7, N9の2物質の濃度比は1:2.5程度

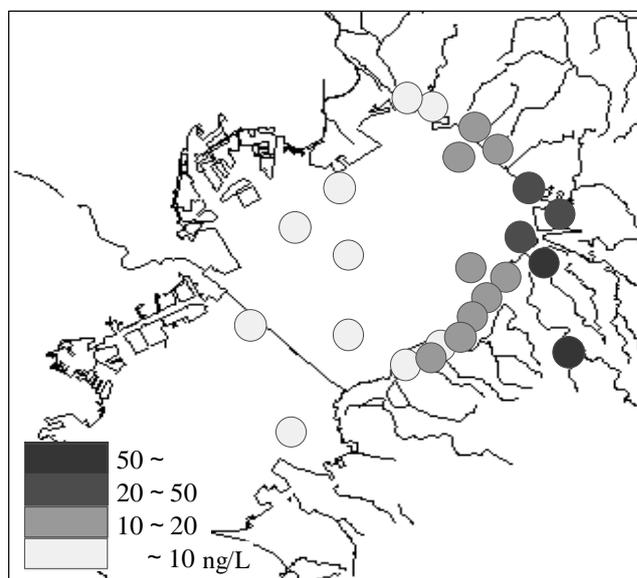


Fig.5 Concentration distribution of PFOA

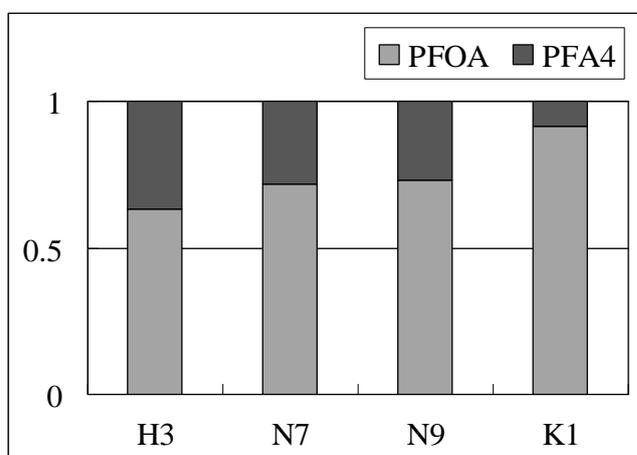


Fig.6 Concentration ratio of PFA4 and PFOA

と地点H3の比に近く、養老川よりも市原港からの影響の方が大きいことが示唆された。

4・2・2 PFOA負荷量の推計

養老川浅井橋(地点K1)及び市原港(地点H3)のPFOA濃度を用いて、これらの地点からのPFOAの年間負荷量について推計を行った。

養老川からの負荷量は、2007年度の年間流量に今回の調査結果の濃度を乗じて計算した。

市原港では、潮の満ち干でできる水位差分に相当する水量が港湾区域から内湾へ1回に流出する水量と仮定し、PFOA負荷量の計算を行った。地点H3の表層、底層の平均濃度に、市原港内の入江部分面積と潮汐の水位差から求めた流出水量を乗じて1回分の流出する負荷量を算出し、1日の潮汐回数を2回として、年間日数(365日)を乗じて、市原港から港外へ流出するPFOAの年間負荷量を推計した。

推計結果をTable 6に示す。東京湾内湾へのPFOAの流入源として、小高ら⁷⁾により江戸川、

多摩川、鶴見川など東京・神奈川側の6河川からの負荷量の推定結果が報告されている。

養老川からのPFOA負荷量(Table 6左欄)は、東京・神奈川側6河川合計量(Table 6右欄)の1/10以下となった。これに対して市原港からのPFOA負荷量(Table 6中欄)は、6河川合計量の2倍以上の推計結果となった。

養老川及び市原港からのPFOA負荷量は、2007年度の調査結果³⁾を用いても同様な傾向の推計値となるため、市原港を経由したPFOAの負荷は、東京・神奈川側6河川からの負荷量に匹敵する可能性があることが推測された。

Table 6 Amounts of PFOA estimated to be transported to Tokyo Bay (kg/year)

Yourou R. (K1)	Harbor (H3)	Total The six rivers ⁷⁾
4.7	220	79

5 まとめ

東京湾内湾における有機フッ素化合物の濃度は、千葉県側港湾部に近い調査地点で高い傾向があった。

市原港と養老川で高い濃度のPFOAが検出され、千葉県側からは、これらの2つの水域を経由したPFOAの流出があることが確認された。

PFA4とPFOAの濃度比やPFOAの負荷量を考慮すると、市原港を経由した負荷が東京湾内湾のPFOA濃度に影響していることが示唆された。

謝辞

試料採取にあたり協力していただいた、環境生活部水質保全課監視船「きよすみ」の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 平成15年度～18年度版「化学物質と環境」：環境省(2004.3～2007.3)
- 2) Norimitu Saito, Kouji Harada, Kayoko Inoue, Kazuaki Sasaki, Takeo Yoshinaga, 2004. Journal of Occupational Health 46, 49-59.
- 3) 吉澤正, 清水明, 宇野健一：千葉県環境研究センター年報, 第7号, 210-215(2009)
- 4) 化学物質環境実態調査におけるLC/MSを用いた化学物質の分析法とその解説：環境省(2006.3)
- 5) Sachi Taniyasu, Kurunthachalam Kannan, Leo W.Y. Yeung, Karen Y. Kwok, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, 2008. Analytica Chimica Acta 619, 221-230.
- 6) 小高良介, 益永茂樹：第13回環境化学討論会, 686-687(2004)
- 7) 小高良介, 益永茂樹東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動, 水環境学会誌, 第29巻, 第4号, 221-228(2006)

Distribution of perfluorochemicals in harbors of Chiba

Akira SHIMIZU, Tadashi YOSHIKAWA, Masanori KURIHARA, Kenichi UNO

難分解性であり環境中での残留性や毒性が問題となっている PFOS, PFOA をはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)について、東京湾内湾及び千葉県側港湾部における汚染実態の調査を行った。

PFOA 及び同様な構造式で骨格炭素数が異なる化合物については、港湾部の1地点(千葉港八幡地区：市原港)で高濃度検出され(PFOA ; 190 ng/L, 骨格炭素数4個の化合物 ; 110 ng/L), その地点に近い内湾地点においてもそれらの濃度は高い傾向にあった。PFOS は、内湾調査地点, 港湾部調査地点共に1~3 ng/L 程度しか検出されなかった。また, 調査対象とした PFOS と同様な構造式で骨格炭素数が異なるいずれの化合物についても, ほとんどの調査地点で定量下限値未満であり, 高くても PFOS と同程度の濃度であった。

港湾部で高濃度検出された2化合物(PFOA と骨格炭素数4個の化合物)の濃度比と PFOA の負荷量を推計した結果から, 市原港を経由した負荷が東京湾内湾の PFOA 濃度に影響している可能性が示唆された。

キーワード : 有機フッ素化合物, PFOS, PFOA, 東京湾内湾, 港湾部, 実態調査