

有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について

清水 明 栗原正憲 吉澤 正 杉山 寛

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 (Perfluoro Organic Compounds : 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 は、2009 年 5 月に開催されたストックホルム条約 (POPs 条約) の会議で新規の対象物質として付属書への追加が決定された。国内法としては 2010 年 4 月に化学物質の審査及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に指定され、一部の特定用途 (写真感光材料等) を除き、その製造、使用等が禁止となった。PFOA 及びその類似物質は、製造事業所からの環境放出量及び製品中の含有量が削減され、最終的には廃絶するプログラム (2010/2015 PFOA Stewardship Program) が進行中であり、これらの物質が今後新たに環境中に放出される可能性は低くなった。しかし、これまでに使用・廃棄されたものについては環境中に残留することが予想される。

PFOS, PFOA についての全国的な水質の調査結果は、環境省や斉藤らにより報告¹⁾²⁾されているが、当センターでも、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、2008 年度に東京湾内湾、千葉県側の港湾部における PFCs (PFOS, PFOA とそれらの骨格炭素数の異なる類似物質) についての調査を行い報告した³⁾⁴⁾。ここではそれ以後に実施した、2009 年度の公共用水域実態調査結果を報告する。

2 調査内容

実施した公共用水域実態調査は、①未調査河川についての調査、及び PFOS, PFOA がそれぞれ高い濃度で検出された金山落と養老川における PFOS 及び PFOA の類似物質に関する調査、②養老川で PFOA

濃度が高い原因の調査、③東京湾内湾及び 2008 年度の調査で PFOA が高濃度検出された千葉港八幡地区 (通称、市原港) の継続調査である。

2・1 調査地点・期間

2・1・1 河川の調査地点・期間

①の未調査対象河川は、東京湾流入河川、手賀沼及び印旛沼流入河川であり、金山落、養老川も含め調査を 2009 年 9 月に行った。調査河川 (地点) は、「3 調査結果と考察」の項で示す。

②の調査として、養老川の支川調査を 8 月に実施した。2007 年度の調査で負荷が流入していると推定された区間 (図 1 の A~B 間) で、養老川に流入している支川の採水を行った。また、支川の平蔵川については、上流地点と平蔵川へ流入している支川での採水も行った。(表 1, 図 1 の地点①~⑦)

さらに、支川調査から多くの負荷が流入していると判明した平蔵川については、11 月から 12 月にかけて詳細調査を実施し、流入している水路についても調査を行った。(表 2, 表 3, 図 2 の地点 S1~S6, 地点 W1~W4)

2・1・2 海域の調査地点・期間

③の継続調査として、東京湾内湾は 2010 年 3 月に、図 3 に示す 9 地点 (N1, N7, N8, N9, N13, N15, N97, N98, N99) で、市原港 (地点 H3) は 2009 年 10 月と 2010 年 1 月に、図 4 に示す 3 地点 (湾口 : st.1, 湾央 : st.2, 湾奥 : st.3) で、調査を行った。

2・2 採水方法

河川では、すべての地点で表流水を採水した。東京湾内湾及び市原港では、陸域からの PFCs の流入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った。また、直ちに排出源の存在する可能性があり、水深の深い市原港では、表層水の採水と同時に海底から約 1 m の底層水についても採水を行った。

2・3 分析法

PFCs の分析は、水質試料を 200 mL を固相カート

リッジ(Oasis WAX)で抽出後、LC/MSで測定する既報⁵⁾⁶⁾の分析方法で行った。

分析の対象とする PFCs は 2008 年度と同様に、Perfluoroalkyl-carboxylic Acids (PFCAs: 疎水性基

の炭素数(n)が 4~14 個の化合物), 及び Perfluoroalkyl- sulfonic Acids (PFSA: 疎水性基の炭素数(n)が 4, 6, 7, 8, 10 個の化合物)とした。対象化合物を表 4 に示した。

表 1 養老川支川の調査地点

地点	河川名	採水地点
①	坂本川(上流)	処分場の上流
②	平蔵川(上流)	滝谷橋
③	小草畑川	善徳橋
④	平蔵川(下流)	雷橋
⑤	藪川	合流手前の橋
⑥	内田川	下川橋
⑦	新川	江川橋
A	養老川(上流)	幸田橋
B	養老川(下流)	手綱橋

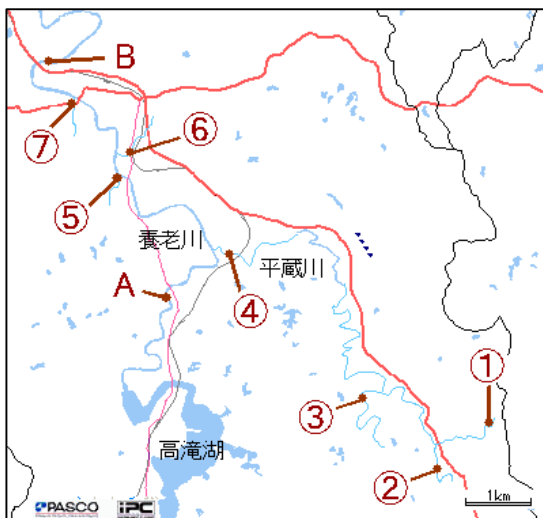


図 1 養老川支川の調査地点

表 2 平蔵川詳細調査地点

地点	河川名	採水地点
S1	坂本川(下流)	阪本橋
S2	平蔵川(上流)	西本宿橋
S3	平蔵川	山小川橋
S4	平蔵川	小滝橋
S5	平蔵川	座頭橋
S6	平蔵川(下流)	鯉見橋

表 3 平蔵川流入水路調査地点

地点	水路(採水地点)
W1	平蔵川の詳細調査地点S5とS6の区間に流入する水路。上流からW1, W2, W3, W4(4地点すべて、右岸に流入)
W2	
W3	
W4	

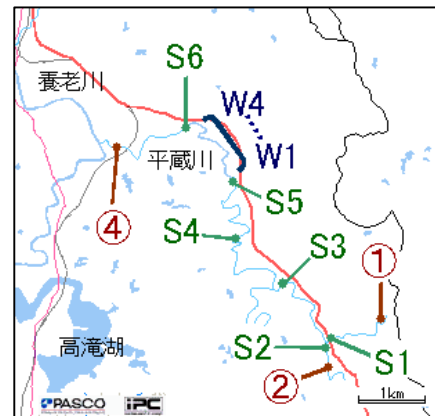


図 2 平蔵川詳細調査地点

(参照: ①, ②, ④は, 図 1 の地点)

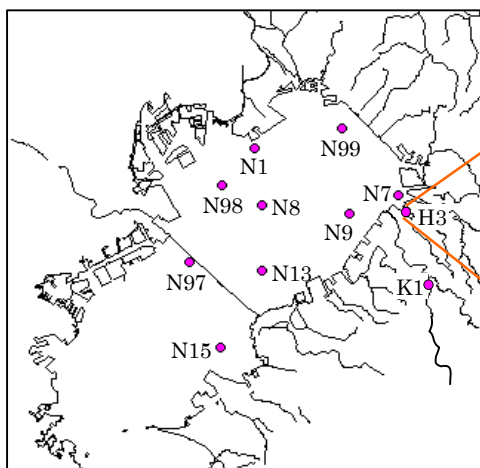


図 3 東京湾内湾

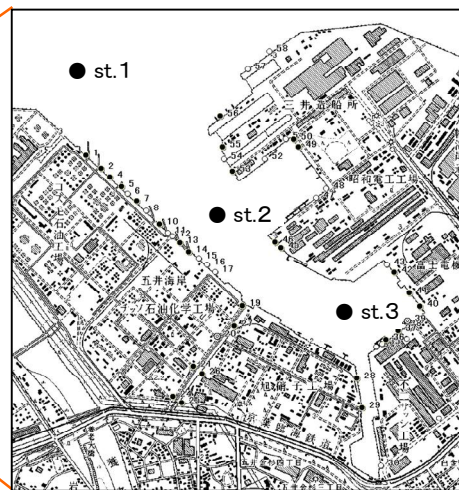


図 4 市原港(地点 H3)

表 4 調査対象の PFCs

Symbol	Compound	Symbol	Compound
PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid	PFDoA	Perfluoro-n-dodecanoic acid
PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFTTrDA	Perfluoro-n-tridecanoic acid
PFHxA	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFTeDA	Perfluoro-n-tetradecanoic acid
PFHpA	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFBS	Perfluoro-n-butanesulfoic acid
PFOA	Perfluoro-n-octanoic acid	PFHxS	Perfluoro-n-hexanesulfonic acid
PFNA	Perfluoro-n-nonanoic acid	PFHpS	Perfluoro-n-heptanesulfonic acid
PFDA	Perfluoro-n-decanoic acid	PFOS	Perfluoro-n-octanesulfonic acid
PFUdA	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFDS	Perfluoro-n-decanesulfonic acid

3 調査結果と考察

3・1 未調査河川及び金山落、養老川の調査

調査を実施した河川(地点)及び主な PFCs の検出濃度を表 5 に示した。

2009 年度に初めて調査した河川では、手賀沼流入河川の大堀川で他の河川よりも高い濃度の PFNA を検出した。また、印旛沼流入河川の井野川では PFOS, PFHxS が他の河川と比べ高い濃度であった。

これまでの調査と同様に、養老川では PFOA が、金山落では PFOS が高濃度検出された。また、養老川では PFNA が、金山落では PFHxS の濃度も高いことがわかった。

3・2 養老川の追跡調査

3・2・1 養老川の支川調査

調査対象とした化合物の中で高い濃度が検出された PFCAs の調査結果を表 6 に示した。

平蔵川下流(地点④)で高濃度の PFOA, PFNA が検出された。平蔵川上流の地点②, 平蔵川に流入している河川の地点③(小草畑川), 地点①(坂本川上流)では、これらの濃度はそれほど高くないので、地点①, ②, ③と地点④の間に PFOA, PFNA を主な組成とする PFCs の流出源の存在が示唆された。また、地点④における PFOA と PFNA の濃度組成比は、養老川(浅井橋: 図 3 の地点 K1)の調査結果と近い組成比(図 5)であり、さらに平蔵川から流入する負荷量を試算したところ、養老川の浅井橋での負荷量と同程度であった。

3・2・2 平蔵川詳細調査

平蔵川の詳細調査結果を表 7 に示した。

流域に一般廃棄物最終処分場がある坂本川の下流地点 S1 では PFHpA, PFOA, PFNA 濃度が高いが、平蔵川へ合流後の地点 S3 ではこれらの化合物の濃度は低くなっているため、地点 S1 からの負荷量は少ないと考えられた。また、PFBA も含めた濃度組成比(図 5)も、地点 S1 と平蔵川下流の地点 S6, ④とでは異なっていた。

平蔵川での明確な濃度上昇は S5 と S6 の間で起こっており、この間で多くの負荷が流入していると考えられた。現場踏査で、この区間で平蔵川に流入していることが確認できた水路(地点 W1~W4)についての調査を行った。主な PFCAs と PFOS の濃度を表 8 に示した。

付近に安定型処分場や電子部品事業所がある水路 W4 で、PFCAs が高濃度で検出された。PFBA, PFHpA, PFOA, PFNA の濃度組成比も平蔵川下流の地点 S6 の組成比と近似していた。地点 W4 の水路を上流にたどると分岐地点があり、その片側の水路からは PFOA が 3,100 ng/L, PFNA が 1,400 ng/L と高濃度で検出された。以上の調査結果から、養老川において PFOA 濃度を高くしている流入源は、地点 W4 の水路の流域内にあることが判明した。しかし、分岐地点水路より上流での状況が暗渠のために把握できず、排出源の確定には至らなかった。

表 5 調査対象河川と採水地点及び PFCs 濃度 (ng/L)

河川名(採水地点)	流入先	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFHxS	PFOS
染川(川向橋)	東京湾	0.4	0.2	3.7	0.9	0.1	0.3
小櫃川(小櫃橋)		0.8	0.5	6.6	0.9	0.1	0.2
養老川(浅井橋)		6.8	3.8	53	17	0.1	0.6
海老川(八千代橋)		1.1	1.0	6.3	5.4	0.8	2.9
村田川(新村田橋)		1.2	0.8	15	2.7	0.4	0.7
真間川(三戸前橋)		0.9	1.0	5.7	5.9	1.0	2.3
井野川(青菅橋)	印旛沼	1.1	1.4	4.2	5.4	6.3	9.9
小竹川(下崎橋)		1.3	3.2	10	2.1	0.7	1.2
大堀川(北柏橋)	手賀沼	1.8	1.0	6.2	28	1.0	1.8
金山落(名内橋)		1.7	18	16	47	120	150

表 6 養老川支川の PFCAs 濃度 (ng/L)

地点	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
①	1.4	0.5	0.6	1.1	12	0.4
②	1.3	0.3	0.6	0.6	10	0.4
③	0.8	0.1	0.5	0.4	6.6	0.2
④	71	13	31	19	320	140
⑤	13	2.2	4.4	3.0	36	6.6
⑥	2.1	1.0	1.2	1.4	18	2.0
⑦	3.0	1.2	1.3	2.5	25	1.9

表 7 平蔵川詳細調査地点の PFCAs 濃度 (ng/L)

地点	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
S1	11	16	15	84	62	170
S2	1.5	0.6	0.9	1.3	13	1.5
S3	2.5	1.7	1.3	6.7	15	11
S4	2.1	1.3	1.3	3.8	12	5.8
S5	2.1	1.1	1.4	4.3	13	5.3
S6	88	17	40	21	340	170

表 8 平蔵川流入水路の PFCs 濃度 (ng/L)

地点	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFOS
W1	9.5	2.1	2.5	2.9	29	4.6	3.5	0.6	16
W2	22	1.8	1.8	2.8	45	21	2.9	0.7	15
W3	2.2	0.7	1.4	1.8	14	3.7	3.4	0.6	18
W4	99	57	78	64	800	440	14	10	17

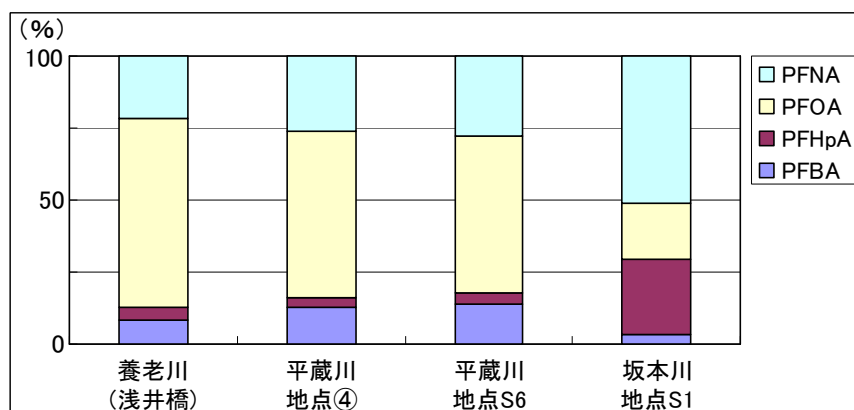


図 5 PFHpA, PFOA, PFNA 濃度組成

3・3 東京湾内湾

東京湾内湾で検出された主な PFCs を表 9 に示した。また、参照として表 10 には 2008 年度の調査結果を示した。

市原港に近い地点 N7 で PFOA 濃度がもっとも高い濃度であり、千葉港に近い地点 N9, N99 も高い傾向は続いているが、他の内湾地点の濃度との差は小さくなっていった。これらの地点に対して内湾中央に位置する地点 N8 では、PFCs の濃度が増加する傾向があり、PFNA, PFOS については 2 倍以上の濃度となり、2008 年度とは異なっていた。

3・4 市原港(地点 H3)

市原港(H3)の調査地点(st.2)における PFOA の濃度の推移を図 6 に示した。

2010 年 1 月に行った調査では、それ以前に行った調査結果よりも低い濃度となっていたが、依然として高い濃度(表層水 79 ng/L, 底層水 77 ng/L)であり、現時点では PFOA 濃度の明確な減少の傾向かどうかは判断できないため、今後も調査を継続する必要があると考えた。

2010 年 1 月に調査した市原港内各地点(st.1, st.2, st.3)の PFBA, PFOA, PFNA の濃度を図 7 に示した。市原港の PFOA の濃度は湾口(st.1)から湾奥(st.3)へ向かい上昇しており、湾奥に流入源がある可能性を示した 2007 年度の報告と同様な傾向であった。

2008 年度に市原港において高濃度の PFCs が検出され、その濃度組成のほとんどは PFBA と PFOA であることを報告したが、2009 年度の 2 回の調査でもその傾向は変わらなかった。神戸沿岸の海域では、代替物質(PFHxS)の増加が報告⁷⁸⁾されているが、現時点で市原港の PFCs の濃度組成に、大きな変化は認められなかった。

これらのことから、現時点ではこれまでと同じ排

出源から同様の PFCs が市原港に流入し、東京湾内湾へ流出していることが推察された。

排出源が廃棄物等の「負の遺産」であれば、今後ともこの傾向が継続していくことが予測されるが、現在の生産活動によるものであれば、今後は神戸沿岸の海域と同様に代替物質の増加が現れると考えられた。

4 まとめ

2007 年度、2008 年度に引き続き公共用水域の実態調査を行った。2009 年度に新たに調査を実施した河川では特に高濃度の PFCs は検出されなかったが、これまでに PFOS が高濃度検出されていた金山落では、PFHxS も高濃度で検出された。

PFOA 濃度が高い養老川では、支川の平蔵川から高濃度の PFCAs が検出され、さらに平蔵川に PFCAs が高濃度で流入している水路も特定したが、排出源の確定には至らなかった。

東京湾内湾では、PFOA の濃度分布に大きな変化はなかったが、港湾部に近い地点では 2008 年度より低い値となった。PFOA 以外の PFCs についても大きな変化は認められなかったが、内湾中央部ではわずかだが濃度が上昇しており、千葉県側港湾部以外からの影響も考えられた。

市原港では、2009 年度も PFBA, PFOA が同じような割合で検出され、特に湾奥部の地点が高濃度であることから、付近に排出源があり、これらの PFCs の流入が続いていることが推測された。

養老川では平蔵川の流入源を経由して、東京湾では市原港を経由して、PFCs の負荷が続いていくことが予測されるため、これらの公共用水域の実態調査や、排出源が近くに存在する可能性が高い平蔵川流域や市原港の調査を、今後も継続的に行っていく必要があると考えた。

表 9 東京湾内湾の PFCs 濃度(ng/L)[2009 年度]

地点	PFBA	PFPeA	PFOA	PFNA	PFOS
N1	4.7	2.8	5.3	2.5	0.8
N7	5.0	3.6	11	3.4	1.2
N8	4.4	2.5	8.9	6.9	3.9
N9	4.3	2.8	8.4	2.4	1.0
N13	4.5	2.7	6.1	2.4	0.9
N15	3.8	2.3	5.3	1.5	0.6
N97	4.7	2.7	6.1	3.0	1.3
N98	5.2	3.1	6.4	2.8	1.0
N99	4.6	3.3	8.4	2.4	2.0

表 10 東京湾内湾の PFCs 濃度(ng/L)[2008 年度]

地点	PFBA	PFPeA	PFOA	PFNA	PFOS
N1	2.3	2.0	7.7	2.9	1.7
N7	7.9	7.2	20	5.4	1.7
N8	2.6	2.0	7.6	3.0	1.7
N9	4.5	3.7	12	3.8	1.5
N13	2.9	2.9	9.3	3.1	1.7
N15	2.0	2.1	6.9	2.2	1.6
N97	2.2	2.0	6.3	3.2	2.2
N98	2.1	1.8	9.6	4.5	2.8
N99	4.6	3.9	16	5.4	2.4

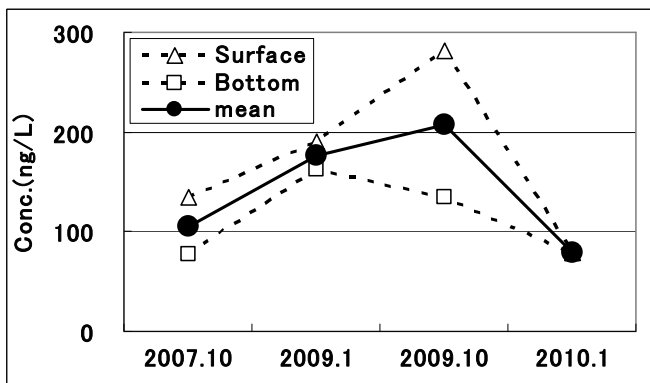


図 6 PFOA 濃度の推移(市原港 St.2)

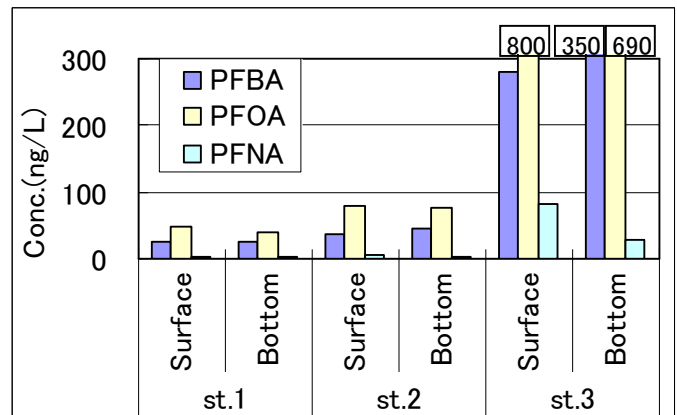


図 7 市原港内調査地点の PFCs 濃度

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) Norimitsu SAITO, Kouji HARADA, Kayoko INOUE, Kazuaki SASAKI, Takeo YOSHINAGA and Akio KOIZUMI: Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, Journal of Occupational Health 46, 49-59 (2004)
- 3) 吉澤正, 清水明, 宇野健一: 有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態, 千葉県環境研究センター年報, 第7号, 210-215(2009)
- 4) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正, 宇野健一: 千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態, 千葉県環境研究センター年報, 第8号, 193-198(2010)
- 5) 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)
- 6) 栗原正憲, 吉澤正, 清水明, 宇野健一: 海水中 PFCsの前処理、測定条件の検討, 千葉県環境研究センター年報, 第8号, 185-192(2010)
- 7) 八木正博, 山路章, 渋谷一郎: 神戸沿岸における有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化, 第12回日本水環境学会講演集, 106-107(2009)
- 8) 松村千里, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 鈴木元治, 鶴川正寛, 中野武: 兵庫県の河川および海域の有機フッ素化合物調査結果, 第19回環境化学討論会講演要旨集, 488-489(2010)

Distribution and Emission Source of Perfluoro Organic Compounds(PFCs)

Akira SHIMIZU, Masanori KURIHARA, Tadashi YOSHIZAWA, Hiroshi SUGIYAMA

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、2007年度から実施している公共用水域の実態調査を、2009年度も引き続き実施した。実態調査内容は未調査河川の追加の調査、東京湾内湾及び汚染港湾部の継続調査、排出源の特定調査である。

新たに調査を行った河川では高濃度のPFCsは検出されなかったが、以前の調査でPFOSが高濃度であった金山落ではPFOSとともにPFHxSも高濃度検出された。

東京湾内湾の調査では、引き続き千葉県側の港湾部に近い地点で、他の地点よりもPFOA濃度が高い傾向はあったが、その差は小さくなっていた。港湾部の調査からは明確なPFCs濃度の増減傾向は現れておらず、神戸沿岸で報告されているような代替物質濃度の急増は認められなかった。

河川では、養老川にPFCsの流入負荷を与えている流入源についての知見を得た。支川の1つである平蔵川に流入している水路からの負荷が大きいことがわかった。しかし、排出源の特定には至らなかった。

キーワード：有機フッ素化合物(PFCs), PFOS, PFOA, 養老川, 東京湾内湾, 市原港, 実態調査, 排出源