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 植村匡詞 栗原正憲 吉澤 正

1 はじめに

PFOS をはじめとす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、ストックホルム条約(POPs 条約)や化学物質の審査及び製造等の規制に関する 法律の規制により、原則その製造、使用等が禁止と なった。PFOA 及びその類似物質については、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 StewardshipProgram)が進行中である。

環境研究センターでは、2007年度から県内公共用 水域における PFOS、PFOA の汚染実態調査を始め た。また、2008 年度からは国立環境研究所との C 型共同研究として、2011年度からはⅡ型共同研究と して、環境汚染実態について PFCs の調査研究を行 ってきた。ここでは、これまでの既報 1)2)3)4) の知見 に 2012 年度に実施した公共用水域の調査結果を加 え, その概要について報告する。

2 方法

調査開始当初は PFOS, PFOA のみを測定してい たが、現在の分析法では試料を Oasis WAX で抽出 し、LC/MS/MS で測定する既報 5 に準じてサロゲ ートを使用するなどの改良を加えた方法で、調査対 象の PFCs として 13 種のパーフルオロカルボン酸 類(PFCAs)と 5 種のパーフルオロスルホン酸類 (PFSAs)の測定を行っている。表1に、調査対象と した PFCs とその略語を示した。

2・1 河川・湖沼調査

県内の河川, 湖沼について調査を行い, 各地点に おいて表層水を採水した。2009年度3は養老川を中 心に, 2011 年度 4は 16 河川での採水を含め, 印旛 沼, 高滝ダム貯水池と併せ 26 地点での調査を実施 した。2012年度は、9河川10地点の採水を11月に 行い, 印旛沼, 手賀沼については流入, 流出河川も 含め 5 月から 7 月に詳細調査を実施した。図 1 に 2011年度, 2012年度の河川調査地点を, 図 2, 図 3 に印旛沼, 手賀沼の調査地点を示す。

2・2 東京湾,港湾部及び流入域の調査

東京湾については2008年度20に内湾の9地点と、 市原港(千葉港八幡地区)を含め千葉県側港湾部 10 地点で調査を行った。2012年度は図4に示す内湾

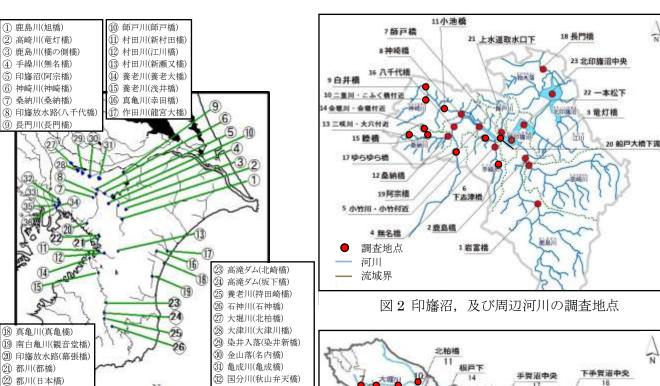
Symbol	Compound	Symbol	Compound
PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid	PFTrDA	Perfluoro-n-tridecanoic acid
PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFTeDA	Perfluoro-n-tetradecanoic acid
PFHxA	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxDA	Perfluoro-n-hexadecanoic acid
PFHpA	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFODA	Perfluoro-n-octadecanoic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

表 1 調査対象とした PFCs とその略語

14 地点と富津岬以南の 2 地点, 盤洲干潟及び木更津港内の表層を採水した。

市原港の調査は2007年度1)から継続して行って

おり、2012年度も図5に示す湾口(St.1)、湾中央部(St.2)、湾奥(St.3)の3地点で表層と底層について採水した。また、2011年度4には、図5に示す市原港



③ 春木川(国分川合流前)

34 国分川(須和田橋)35 真間川(根本水門)36 江戸川(市川橋)

図 1 河川調査地点(2011年度, 2012年度)

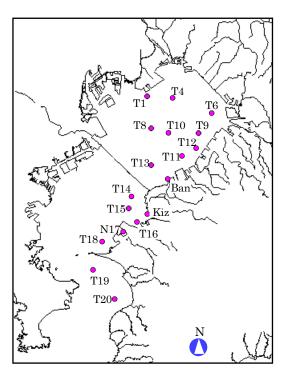


図 4 東京湾調査地点(2012年度)



図3 手賀沼,及び周辺河川の調査地点



図5 市原港,及び流入域調査地点

流入河川, 水路の地点 \mathbb{O} -1 \sim \mathbb{O} -4, \mathbb{O} ~ \mathbb{O} についての調査を行い, その影響について考察した。

2・3 環境大気調査 5)

2011年2月,9月に共同研究機関である兵庫県が中心となって行う環境大気の調査に参画して,環境研究センター本館屋上(図5;★印)にハイボリュームサンプラーを設置して24時間のサンプリングを行った。

3 結果と考察

3・1 河川調査・湖沼調査

県内の河川調査ではPFCAsの代表的な化合物であるPFOAが、養老川(浅井橋、図1;⑤)で高い濃度で検出されている(表2)。2009年度に行った養老川の支川調査でPFOA濃度が320 ng/Lであった浅井橋の上流に位置する平蔵川(図6;①)で詳細調査を行ったところ、付近に安定型処分場や電子部品工場のある流入水路(図6; W4)で高濃度のPFOAが

検出され、さらにその上流の分岐した水路の片側のPFOA 濃度は 3,100 ng/L であった。他の流入水路 (W1~W3)や水路より上流地点(S1~S5)では、高濃度のPFOA は検出されなかったこと、養老川で主に検出された PFCAs の濃度組成を比べると、この水路が流入した平蔵川下流の調査地点と養老川(浅井橋)の組成比が近似していた(図 7)ことから、養老川において PFOA 濃度を高くしている流入源はこの水路の流域内であることが判明した。しかし、分岐した水路の上流が暗渠のため、排出源の確定には至らなかった。

河川における PFSAs については、これまでに調査した範囲では、金山落(名内橋)で高濃度の PFOS が検出されたが(表 3)、それ以外に高い濃度の地点はなかった。2011年度の調査でも印旛放水路上流部とその流入河川の神崎川の 3 調査地点で $11\sim14$ ng/Lの PFOS が検出されたが、他の河川の調査地点では5 ng/L 以下であった。

表 2 養老川(浅井橋)の PFOA 濃度

(ng/L)

	2007年9月	2007年11月	2009年2月	2009年9月	2011年8月
PFOA	130	76	67	5 3	88



図 6 平蔵川詳細調査地点

地点①:養老川合流前 S1~S6:詳細調査地点 W1~W4:流入水路

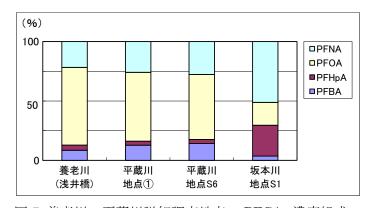


図7養老川,平蔵川詳細調査地点のPFCAs濃度組成

表 3 金山落(名内橋), 下手賀沼(下手賀沼中央)の PFOS, PFHxS 濃度

(ng/L)

			下手賀沼(下手賀沼中央)			
	2007年9月	2007年10月	2009年9月	2012年5月	2012年11月	2012年5月
PFOS	230	330	150	100	83	83
PFHxS	_	ı	120	80	75	61

湖沼では、2012 年度の調査で金山落が流入する下手賀沼(下手賀沼中央)で高い濃度の PFOS が検出された。また、金山落、下手賀沼では、PFHxS も高い濃度が検出された(表 3)。

印旛沼、手賀沼の数地点で、PFOA の濃度が 10 ~20 ng/L 程度であったが、特に高濃度の地点はなかった。しかし、PFNA は手賀沼流入河川大堀川の新橋、昭和橋で 100 ng/L 以上の濃度で検出され、PFBA 濃度も他の調査地点と比べ高かった。新橋の上流側に位置する新駒木橋の PFNA、PFBA 濃度は10 ng/L 以下であり、この調査地点の間にこれらのPFCAs の流入源があると考えられた。

3・2 東京湾,港湾部及び流入域の調査

市原港(St.1, St.2, St3)における 2012 年度までの PFOA 濃度の推移を図 8~10 に示す。市原港では、2007 年度に調査を始めたときから PFOA 濃度が高く、2008 年度に実施した千葉県側港湾部の調査でも、他の調査地点と比べ PFOA 濃度が高い結果となった。また、同時期に実施した内湾調査では、港湾部に近い数地点でPFCAsの高い傾向があったが、市原港に近い地点 T7の濃度が最も高かった(図11)。これらの結果から、市原港を経由した PFCs の負荷が東京湾内湾に影響を与えていることが示唆された。

ただし、2011 年 4 月から市原港 St.3 の PFOA 濃度は、それまでと比べ低い状態で推移し、代わりに PFBA の濃度が高くなり、2012 年 10 月までの調査では PFCAs の濃度組成比で、PFOA よりも大きい 割合となった(図 12)。

2011 年度の市原港流入河川, 水路の調査(図 5)では、西広下水路(②), 白旗川(③, ④)ともに高い濃度の PFCAs (PFOA で 200~530 ng/L) で検出されたが、地点①-1~①-4 ではそれ以上に高い濃度の PFCAs が検出された。①-1~①-4 の PFOA 濃度は 1600 ng/L 以上であり、①-4 の PFPeA 濃度は 4100 ng/L であった。調査時の目視では流量の少ない水路であったが、流量の増減によっては市原港の PFCAs 濃度に影響を与えることが示唆された。

2012 年度の東京湾の調査では、PFCs が特に高濃度の地点はなかった。

3・3 環境大気の調査

環境大気調査でも、市原港方面からの風向時に PFCAsやPFCsの前駆体物質等のフッ素テロマー 化合物の濃度が高くなる傾向があり、市原港流入域 の調査結果と併せ、排出源の存在が推測された。

※ 2012 年度の東京湾、県内河川、印旛沼、及び手賀沼の調査結果(主に検出された PFCs の濃度)は、別表 1, 2, 3, 4 に示した。

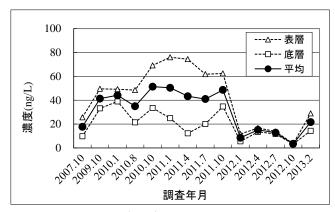


図 8 市原港(St.1)の PFOA 濃度の推移

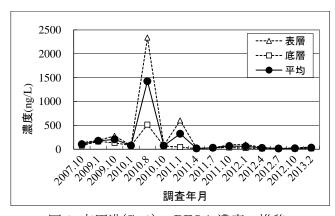


図 9 市原港(St.2)の PFOA 濃度の推移

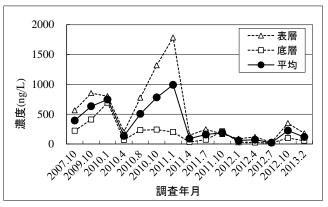


図 10 市原港(St.3)の PFOA 濃度の推移

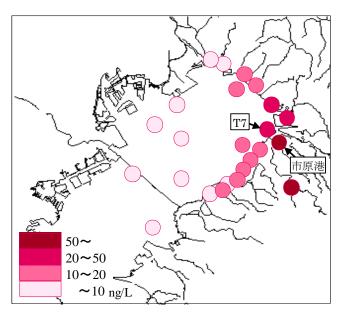


図 11 港湾部,及び東京湾内湾の PFOA 濃度分布 (2008 年度の調査結果)

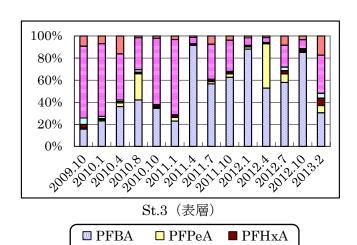


図 12 市原港の PFCAs の濃度組成比の推移

■ PFNA

□ PFHpA □ PFOA

4 まとめ

2007 年度から県内公共用水域における調査を始め,2012 年度まで環境中の有機フッ素化合物の実態や排出源についての調査結果をまとめた。

これまでに調査を行った河川の中で、PFCAs 濃度が高いのは養老川で、PFOS 濃度が高い原因となっている主な排出源は、支川の平蔵川に流入する水路につながる周辺域であることが示唆された。

PFSAs 濃度が高いのは金山落で,20012 年度調査 時の PFOS 濃度は2007 年度から1/3 程度となっていたが、それでも他の調査地点と比べ高い濃度であり、流域に排出源の存在が推測された。

千葉県側港湾部や東京湾の調査では、市原港内で高い濃度の PFCAs が検出され、市原港に近い内湾調査地点で PFCAs 濃度が高い傾向であった。2008年度の調査結果による市原港を経由した東京湾への PFOA の負荷量は 220 kg/year であると推計され、これは東京・神奈川側の東京湾流入 6 河川からの合計量 6 に匹敵する可能性があると考えられた。このような大きな影響があると考えられる市原港の流入域調査では、流入水路で高濃度の PFCAs が検出され、環境大気調査結果からも排出源の存在が示唆された。

市原港では、2011 年度以後の調査で PFBA の濃度が高い傾向となった。2012 年度の東京湾の調査でも市原港に最も近い地点 T9 の PFBA 濃度が、唯一10 ng/L 以上で検出された。また、手賀沼流入河川の大堀川では PFOA ではなく、PFNA が高い濃度であった。兵庫県や神戸市の調査によると、神戸沿岸では PFOA の代替物質(PFHxA)の増加が報告 780されているが、市原港や大堀川でもこのような代替物質の濃度が高くなっていると考えられた。これまで、有機フッ素化合物の環境汚染については炭素数が 8個の PFOS、PFOA を中心に調査を行ってきたが、今後は炭素数の異なる化合物についても、これまで以上に濃度の推移を注視しく必要があると考えられた。

規制や事業所の削減の取り組みにより、新たに製造、使用される有機フッ素化合物量は大きく減少していると予想されるが、これまでに環境中に放出された PFCs や、事業所、廃棄物処理場等から処理しきれずに排出された PFCs の環境汚染実態について、今後も継続して監視していく必要があると考えられた。

【参考文献】

- 1) 吉澤正,清水明,宇野健一:2007年度千葉県環境研究センター年報,第7号,210·215(2009)
- 2) 清水明,栗原正憲,吉澤正,宇野健一:2008年 度千葉県環境研究センター年報,第8号, 193-198(2010)
- 3) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正, 杉山 寛: 2009 年度 千葉県環境研究センター年報, 第9号(2011)

- 4) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正: 2011 年度千葉県環境研究センター年報, 第11号(2013)
- 5) 栗原正憲,吉澤正,清水 明:2009年度千葉県環境研究センター年報,第9号(2011)
- 6) 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)
- 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 of perfluorochemicals in public water and ambient air

Akira SHIMIZU, Masashi UEMURA, Masanori KURIHARA, Tadashi YOSHIZAWA

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、環境中の実態調査を行った。2007年度から調査を始めた市原港(千葉港八幡地区)やその流入域、これまでに行った東京湾、河川の調査結果等に2012年度に実施した調査結果を加え、その概要について報告した。

河川調査における PFCAs では養老川で高い濃度の PFOS が検出され、その排出源は支川の平蔵川の流域 にあることが示唆された。 PFSAs では、下手賀沼の流入河川である金山落で PFOS、PFHxS の濃度が高かった。市原港の流入域調査では高濃度の PFCAs が検出され、排出源の存在が推測された。

PFOA 濃度の高かった市原港では、2011 年度以降の調査で以前と比べ低い水準で推移したが、PFBA の 濃度が高くなる傾向があり、PFCAs の濃度組成比で PFOA よりも大きくなった。また、手賀沼流入河川でも POFA 以外の PFCAs(PFNA、PFBA)濃度が高かった。

キーワード:有機フッ素化合物(PFCs), PFOS, PFOA, 実態調査, 排出源

別表 1 東京湾調査結果

(ng/L)

地点番号·記号	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS
T1	6.7	2.4	1.1	1.3	3.2	2.3	1.1
T4	8.5	2.9	1.0	1.2	3.4	2.9	1.3
Т6	7.8	1.0	< 0.5	0.6	2.2	1.0	0.5
T8	8.1	2.8	1.1	1.0	3.9	2.6	1.0
Т9	15	2.3	< 0.5	0.8	2.9	1.7	0.5
T10	7.7	2.6	1.2	1.1	3.8	2.4	1.0
T11	4.1	0.9	< 0.5	0.6	2.1	1.2	< 0.5
T12	2.9	0.8	0.6	0.6	2.3	2.0	< 0.5
T13	6.8	2.2	0.8	0.8	2.7	1.9	0.7
Ban (盤洲)	4.4	1.0	< 0.5	0.6	1.9	1.3	0.6
T14	5.0	1.4	0.6	0.9	2.6	2.1	0.9
T15	4.8	1.8	0.9	1.3	3.1	1.8	0.5
T16	3.3	1.1	0.5	0.8	2.6	1.1	0.6
T17	3.5	1.1	0.6	0.7	2.2	1.2	0.6
T18	5.3	1.6	0.8	1.0	2.9	1.8	0.7
T19	4.9	1.6	0.9	0.9	2.6	2.0	0.6
T20	4.0	1.4	0.7	0.9	2.4	2.0	0.9
Kiz(木更津港内)	3.2	1.1	0.6	0.8	2.2	1.2	0.9

別表 2 河川調査結果 (ng/L)

地点番号	沼·河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
27	大堀川	北柏橋	8.7	4.2	4.2	5.2	15	42	1.5	1.8	2.2
28	大津川	大津川橋	3.4	2.4	3.7	3.6	15	7.8	2.5	5.0	4.4
29	染井入落	染井新橋	5.9	4.1	5.1	4.3	18	6.9	2.6	0.9	1.7
30	金山落	名内橋	5.0	5.0	15	5.1	22	33	7.3	75	83
31)	亀成川	亀成橋	4.0	2.2	2.7	2.3	12	1.9	1.4	1.6	1.0
32	国分川	秋山弁天橋	5.3	2.4	3.7	2.9	17	6.3	1.6	0.8	1.7
33	春木川	国分川合流前	6.0	3.3	4.2	3.3	18	6.2	1.8	0.8	1.6
34	国分川	須和田橋	5.4	2.6	4.1	3.1	19	7.2	1.4	0.7	1.6
35	真間川	根本水門	4.0	2.2	2.6	2.4	13	3.4	1.6	1.9	1.6
36	江戸川	市川橋	4.3	2.5	2.5	2.1	13	2.7	1.5	1.7	1.3

^{*} 地点①~您の結果は、2011年度千葉県環境研究センター年報参照

別表 3 印旛沼調査結果 (ng/L)

地点番号	沼·河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
1	鹿島川	岩富橋	5.3	2.7	3.3	6.8	9.2	3.2	< 0.5	0.7	2.8
2	鹿島川	鹿島橋	5.8	4.1	5.2	8.2	11	3.7	< 0.5	0.6	2.0
3	高崎川	竜灯橋	6.3	6.2	8.1	10	13	4.0	< 0.5	0.5	2.0
4	手繰川	無名橋	5.8	3.5	3.2	6.4	8.1	3.9	< 0.5	0.9	2.0
5	手繰川	小竹川·小竹付近	6.0	4.5	4.0	7.3	13	5.3	< 0.5	< 0.5	1.7
6	手繰川	下志津橋	5.3	3.2	2.9	6.2	7.4	2.8	< 0.5	1.0	1.6
7	師戸川	師戸橋	6.5	3.9	4.2	6.0	11	3.5	0.5	1.1	1.8
8	神崎川	神崎橋	6.2	3.7	4.1	4.6	22	6.1	2.2	7.7	5.6
9	神崎川	白井橋	6.0	3.1	4.3	3.8	18	8.7	1.6	16	6.2
10	神崎川	二重川・こふく橋付近	4.4	2.7	3.4	4.5	9.3	5.3	5.6	2.5	3.0
11	神崎川	小池橋	7.1	3.6	4.3	4.4	15	6.8	2.8	11	8.1
12	桑納川	桑納橋	4.3	3.0	3.0	4.0	7.6	4.1	0.5	0.5	1.8
13	桑納川	三咲川·大穴付近	2.7	1.5	2.6	2.8	11	4.1	0.5	0.5	0.7
14	桑納川	金堀川·金堀付近	3.4	2.2	2.3	3.8	8.6	4.0	0.5	0.5	1.0
15	桑納川	睦橋	3.5	1.9	2.2	3.5	6.3	7.6	0.5	0.5	1.0
16	印旛沼放水路(上流)	八千代橋	5.0	4.4	4.2	6.9	8.1	6.0	< 0.5	0.6	1.5
17	印旛沼放水路(上流)	ゆらゆら橋	4.9	3.0	2.8	6.1	6.9	5.3	0.5	0.5	1.2
18	長門川	長門橋	6.6	3.8	4.0	6.2	11	4.2	0.6	1.2	1.7
19	印旛沼	阿宗橋	6.2	5.2	6.5	8.3	23	6.1	1.0	1.8	2.7
20	印旛沼	船戸大橋下流	5.8	4.1	4.7	6.9	16	5.8	1.1	2.2	3.0
21	印旛沼	上水道取水口下	6.1	4.4	5.6	7.8	15	4.6	0.8	1.8	2.5
22	印旛沼	一本松下	6.2	5.2	6.8	9.0	16	4.9	0.8	2.0	2.5
23	印旛沼	北印旛沼中央	5.8	4.9	4.9	7.9	14	4.6	0.6	1.5	2.1

別表 4 手賀沼調査結果 (ng/L)

地点番号	沼·河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
1	亀成川	亀成橋	6.9	3.3	4.4	4.0	8.4	3.9	0.6	4.1	3.8
2	金山落	名内橋	9.4	6.1	17	7.6	21	42	6.9	80	100
3	染井入落	若白毛付近	8.9	3.7	4.5	4.6	10	9.5	0.8	1.6	3.3
4	染井入落	染井新橋	11	5.3	6.7	6.3	11	10	0.8	1.7	3.0
5	大津川	下橋	7.6	6.1	7.9	12.7	14	8.6	1.8	5.6	8.1
6	大津川	上沼橋	6.1	4.4	6.0	8.1	10	10	1.9	4.7	5.1
7	大堀川	新駒木橋	3.5	2.1	2.1	2.1	8.6	6.7	0.7	2.2	1.6
8	大堀川	新橋	52	13	6.3	19	21	210	0.9	2.6	2.1
9	大堀川	昭和橋	34	8.6	5.2	13	16	130	1.1	2.2	2.1
10	大堀川	地金堀・大堀川合流前	6.0	2.6	2.9	2.3	7.7	38	0.7	1.4	6.6
11	大堀川	北柏橋	12	3.9	4.5	4.7	8.7	40	1.8	5.1	12
12	手賀沼	大堀川河口付近	13	5.0	5.9	6.5	9.9	38	0.8	1.4	4.3
13	手賀沼	大津川河口付近	8.5	3.8	4.9	5.5	9.5	11	0.7	2.0	3.3
14	手賀沼	根戸下	6.4	2.7	3.0	3.4	6.9	10	0.9	1.4	2.3
15	手賀沼	手賀大橋下流	7.0	2.9	3.3	3.6	8.1	16	0.7	1.9	10
16	手賀沼	染井入落河口付近	7.2	3.3	4.0	3.8	8.9	15	0.8	1.6	3.0
17	手賀沼	手賀沼中央	7.9	3.5	4.1	4.5	11	16	0.9	1.6	3.4
18	手賀沼	下手賀沼中央	9.8	6.9	15	7.0	18	29	5.5	61	83
19	手賀沼	布佐下	8.8	4.0	5.4	4.5	9.7	14	1.1	8.4	9.9