

環境中の有機フッ素化合物の実態

清水 明 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 Stewardship Program)が進行中である。

これまでに千葉県内公共用水域の実態について報告¹⁾²⁾³⁾してきた。2011年度は, 河川については未調査地点を中心にPFCsの調査を行い, 港湾部の市原港(千葉港八幡地区)については, 2010年8月に湾中央部(St.2)でPFPeAをはじめとするPFCAs濃度が上昇³⁾(図1)したことを受け, その流入域の河川, 水路についての調査を行った。また, 環境大気中のPFCsとその前駆体物質等のフッ素テロマー類について, 2011年2月と9月にサンプリングを行った。

ここでは, これらの調査結果について報告する。

2 方法

PFCsの分析は 試料を Oasis WAX で抽出し LC/MS/MS で測定する既報⁴⁾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として表1に示す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)の分析を行った。

表1 PFCs

Perfluorocarboxylic acids (PFCAs)	
Perfluoro-n-butanoic acid	(PFBA)
Perfluoro-n-pentanoic acid	(PFPeA)
Perfluoro-n-hexanoic acid	(PFHxA)
Perfluoro-n-heptanoic acid	(PFHpA)
Perfluoro-n-octanoic acid	(PFOA)
Perfluoro-n-nonanoic acid	(PFNA)
Perfluoro-n-decanoic acid	(PFDA)
Perfluoro-n-undecanoic acid	(PFUDA)
Perfluoro-n-dodecanoic acid	(PFDoA)
Perfluoro-n-tridecanoic acid	(PFTrDA)
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	(PFTeDA)
Perfluoro-n-hexadecanoic acid	(PFHxDA)
Perfluoro-n-octadecanoic acid	(PFODA)
Perfluorosulfonic acids (PFSAs)	
Perfluoro-n-butanefulfonic acid	(PFBS)
Perfluoro-n-hexanesulfonic acid	(PFHxS)
Perfluoro-n-heptanesulfonic acid	(PFHpS)
Perfluoro-n-octanesulfonic acid	(PFOS)
Perfluoro-n-decanesulfonic acid	(PFDS)

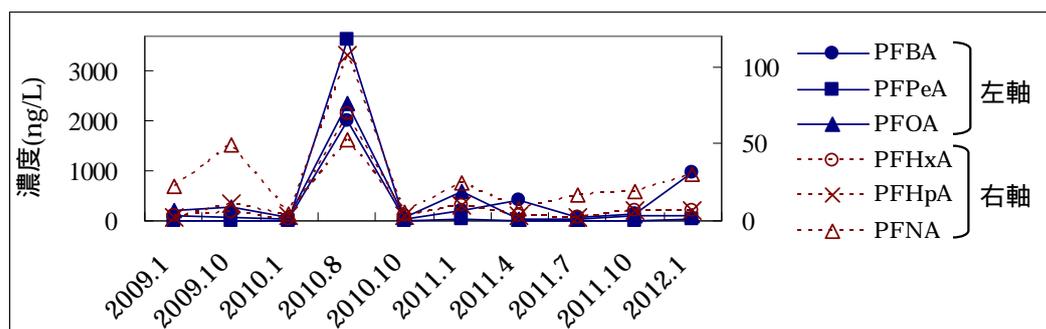


図1 市原港 St.2 の PFCAs 濃度推移

2.1 河川調査

図2に示す河川の各地点において、2011年4月から12月の間で、表層水を採水した。

2.2 市原港調査

市原港の調査は2007年度から継続して行っているが、2011年度も4月、7月、10月、1月に、図3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。

2.3 市原港流入域等の調査

市原港流入域での調査を行うとともに、PFOAの使用実績のある事業所(図2 PlantA)の聞き取り調査を行った。5月に事業所の調査を行い、流入河川、水路については、湾中央部(St.2)の近くに流入している水路(図2:↓)の源流部(①~④)、西広下水路(), 白旗川(), 及び市原港最奥部公共ふ頭横()で、5月と6月に、干潮の時間帯に採水を行った。

2.4 環境大気調査

共同研究機関である兵庫県が中心となっていく環境大気中のPFCs及びPFCsの前駆体物質等(フッ素テロマー類など)の調査に参画して、図3に示す環境研究センター()の2階建て建物屋上に設置したハイボリュームサンプラーで24時間のサンプリングを行った。(冬

季:2月22日~23日、23日~24日の2回、夏季:9月5日~6日、6日~7日、7日~8日の3回)

サンプリングした試料について、環境大気中の主に粒子体に吸着しているPFCsを捕集した石英繊維ろ紙(PALL 2500QAT-UP)の部分、主にガス体のPFCsを捕集したPUF(ポリエーテルタイプ)の部分、PFCs前駆体物質であるフッ素テロマーアルコールなどの揮発性のあるフッ素テロマー化合物を捕集した活性炭繊維フェルトの部分ごとに分析を行った。石英繊維ろ紙、PUF部分のPFCsの分析は当センターが、活性炭繊維フェルト部分のフッ素テロマー化合物の分析⁹⁾については兵庫県環境研究センターが担当した。

3 調査結果と考察

3.1 河川調査

調査河川(湖沼)と地点名、及び検出された主なPFCsの濃度を表2に示した。

今回の調査でPFCAsが80 ng/L以上の濃度での検出された地点は、養老川の浅井橋、養老大橋、桑納川の桑納橋の3地点であった。養老川浅井橋のPFOAはこれまでの調査でも同程度の濃度が検出されていて上流部からの負荷の流入²⁾が継続していることが考えら

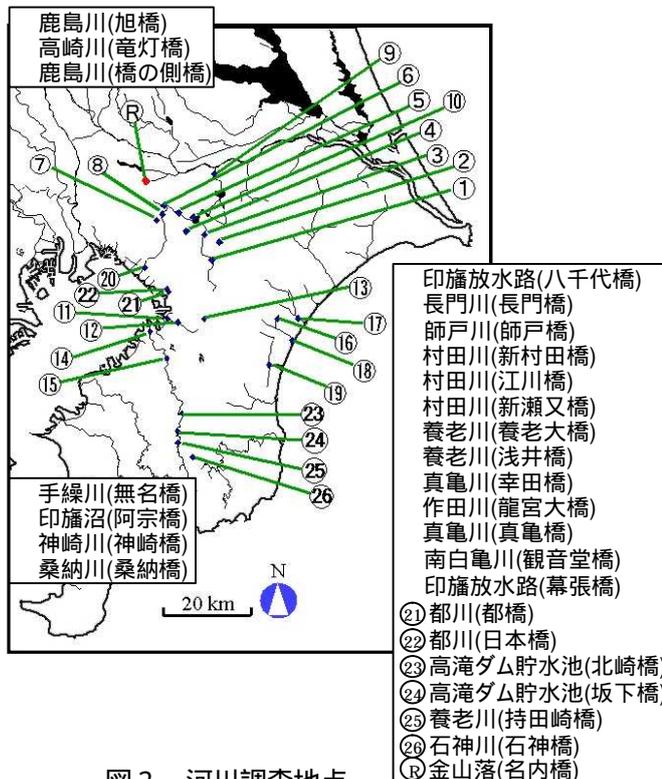


図2 河川調査地点

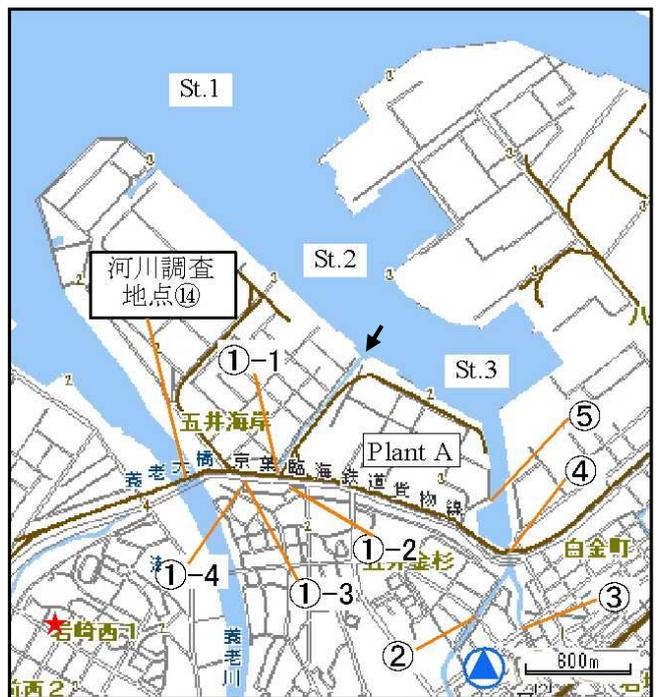


図3 市原港及び周辺の調査地点

れた。下流部にある養老大橋ではPFOAの濃度は低下していたが、PFBAの濃度は浅井橋よりも高く、PFCAs中の濃度組成比も約75%を占めていた。

印旛放水路支川の桑納川桑納橋ではPFNAが他の調査地点より高い濃度であったが、本川の八千代橋では17 ng/L程度まで低下していた。

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のPFOS(名内橋(地点⑨):230 ng/mL)以外には高濃度検出されていない。今回の調査でも印旛放水路上流八千代橋、印旛沼(新川)阿宗橋とその流入河川の神崎川神崎橋の3調査地点で11~14 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。

3.2 市原港調査

St.1, St.2, St.3における2007年10月からのPFOA濃度の推移を図4に示した。

陸域からの流入負荷の影響が大きいと考えられるSt.3の表層水のPFOA濃度は、2010年8月を除くとSt.1やSt.2と比べて高い濃度で推移していたが、2011年度では同じ年4回の調査を実施した前年度と比べ濃

度変動が少なくなり、最高濃度も1,800 ng/L(2011年1月)に対して250 ng/L(2011年7月)と、負荷流入量が減少したと考えられる挙動であった。また、St.1, St.2の2011年度の調査では、表層水のPFOA濃度は100 ng/L以下で推移した。

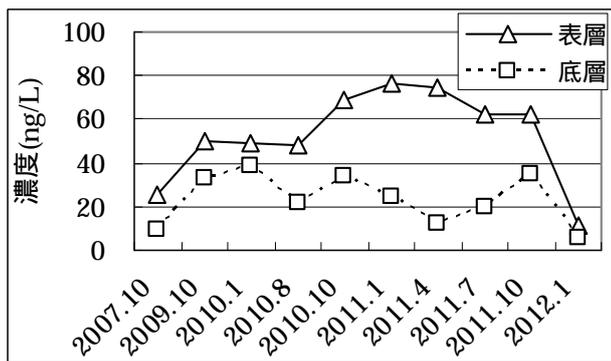
これに対して、PFBAは2010年8月のPFCAsの濃度上昇以降も高濃度で検出(2011年4月St.1:1,500 µg/L, St.3:2,400 µg/L, 2012年1月St.3:1,200 µg/L)されることがあり、2011年度の調査ではそれまでとは異なるPFCAsの濃度組成比となった。(図5) また、PFBAの濃度組成比が高い傾向は、近接する河口付近にある養老大橋(地点)の調査結果と近似していて、同じ発生源の負荷があることも考えられた。

3.3 市原港流入域等の調査

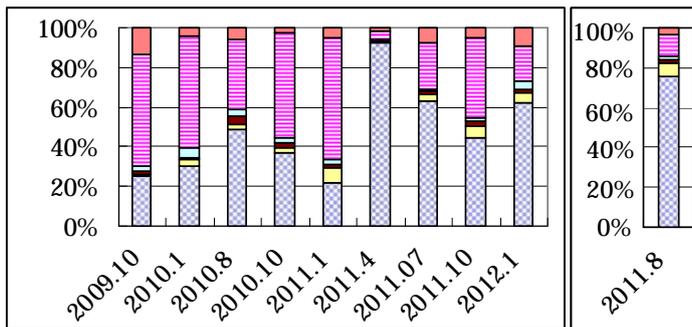
各調査地点(地点-1~-4, ~)のPFCAs濃度を図6に示した。 , , で高い濃度のPFCAs(PFOAで200~530 ng/L)が検出された。地点-1~-4ではそれ以上に高いPFCAsが検出され、-1~-4のPFOA濃度は1,600 ng/L以上であり、中でも-4のPFPeA濃度は4,100 ng/Lであった。調

表2 県内の河川調査結果

河川・湖沼名	採水地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS
鹿島川	旭橋	5.3	2.9	2.7	2.7	19	1.6	3.6
高崎川	竜灯橋	5.7	3.6	5.7	8.0	29	3.3	1.8
鹿島川	鹿島橋の側橋	5.9	3.1	4.0	5.2	23	2.3	2.0
手繰川	無名橋	2.9	1.5	1.8	2.5	15	7.9	3.5
印旛沼(新川)	阿宗橋	4.6	4.1	6.8	4.5	25	16	11
神崎川	神崎橋	6.5	6.6	7.8	4.8	24	8.4	14
桑納川	桑納橋	4.5	2.8	3.9	5.2	22	89	6.8
印旛放水路上流	八千代橋	3.6	2.6	4.7	4.5	25	17	11
長門川	長門橋	7.6	4.8	5.7	5.2	25	6.8	4.4
師戸川	師戸橋	6.6	4.1	4.4	4.7	22	5.2	2.9
村田川	新村田橋	8.1	3.3	3.5	3.2	35	4.6	0.87
村田川	江川橋	4.5	2.4	2.7	2.9	38	2.4	0.72
村田川	新瀬又橋	3.6	1.5	1.7	2.0	19	1.7	0.67
養老川	養老大橋	250	23	4.0	4.9	37	11	1.9
養老川	浅井橋	28	7.6	11	9.2	88	30	1.0
真亀川	幸田橋	5.6	9.1	8.6	6.9	30	6.7	2.3
作田川	龍宮大橋	3.2	1.8	2.7	3.5	18	3.1	3.7
真亀川	真亀橋	6.4	2.8	11	3.6	22	3.4	1.9
南白亀川	観音堂橋	3.8	2.4	2.2	3.1	19	2.5	0.81
印旛放水路下流	幕張橋	6.6	3.0	2.1	2.3	19	4.9	2.3
都川	都橋	6.9	2.1	2.1	2.3	19	2.9	1.4
都川	日本橋	3.0	2.2	2.5	3.5	23	45	4.3
高滝ダム	北崎橋	3.4	2.7	2.8	4.3	21	0.80	0.19
高滝ダム	坂下橋	1.5	0.55	0.62	1.3	16	2.0	0.11
養老川	持田崎橋	1.4	0.57	0.45	1.2	15	0.46	ND
石神川	石神橋	18	6.3	9.5	11	39	4.2	0.90

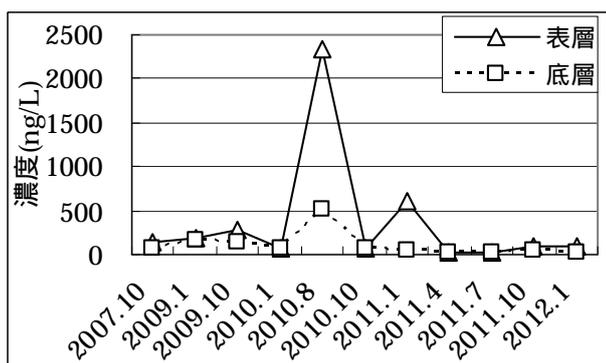


St.1

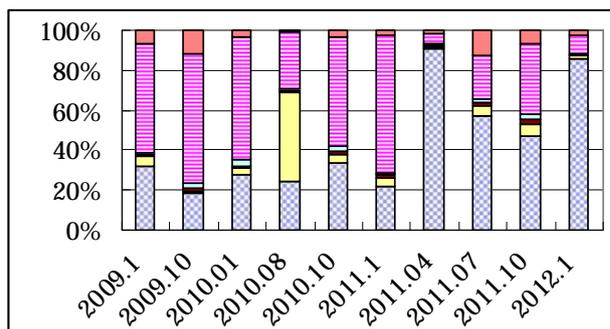


St.1 (表層)

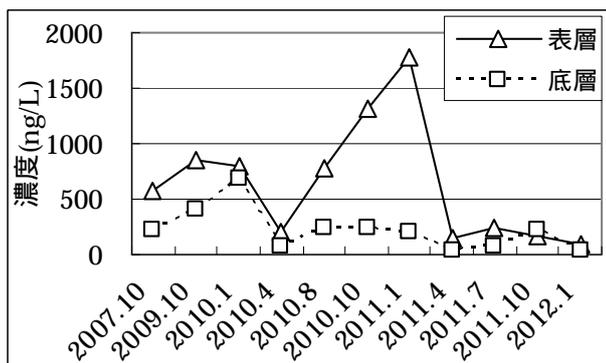
養老大橋
(地点)



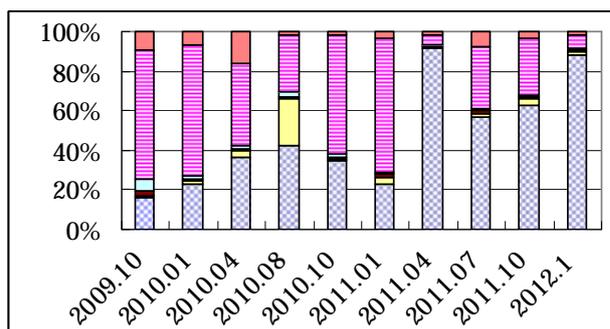
St.2



St.2 (表層)



St.3



St.3 (表層)



図4 市原港のPFOA濃度の推移

図5 市原港のPFCAsの濃度組成比の推移と養老大橋の濃度組成比

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 St.2 の PFCAs 濃度に影響を与えたことが示唆された。

また、地点 -4 から続く地点 -3 の先には養老川につながる水門があり、調査時に水門は閉じられていたがわずかに水路からの流出が認められた。水門は養老大橋から見えるすぐ上流にあり、この水路からの負荷が養老川の PFCAs 濃度に影響を与えることも考えられた。

聞き取り調査を行った事業所(PlantA)では、フッ素樹脂の乳化剤として分析対象としている PFCAs 以外の代替物質に移行していると説明があったが、市原港の PFOA 濃度が依然として高い水準で推移していることを事業所に対して示したところ、事業所が対策を実施したかは不明であるが、それを契機として 2011 年度の調査時に市原港で PFOA 濃度がこれのように高濃度となることなく、前述の水準で推移した。ただし、PlantA に隣接する地点 の PFOA 濃度

(5月: 950 ng/L, 6月: 1,900 ng/L)は, 流入河川の地点, , よりも高く, 今後も市原港においてPFCs濃度を継続的に監視していく必要があると考えられた。

3.4 環境大気調査

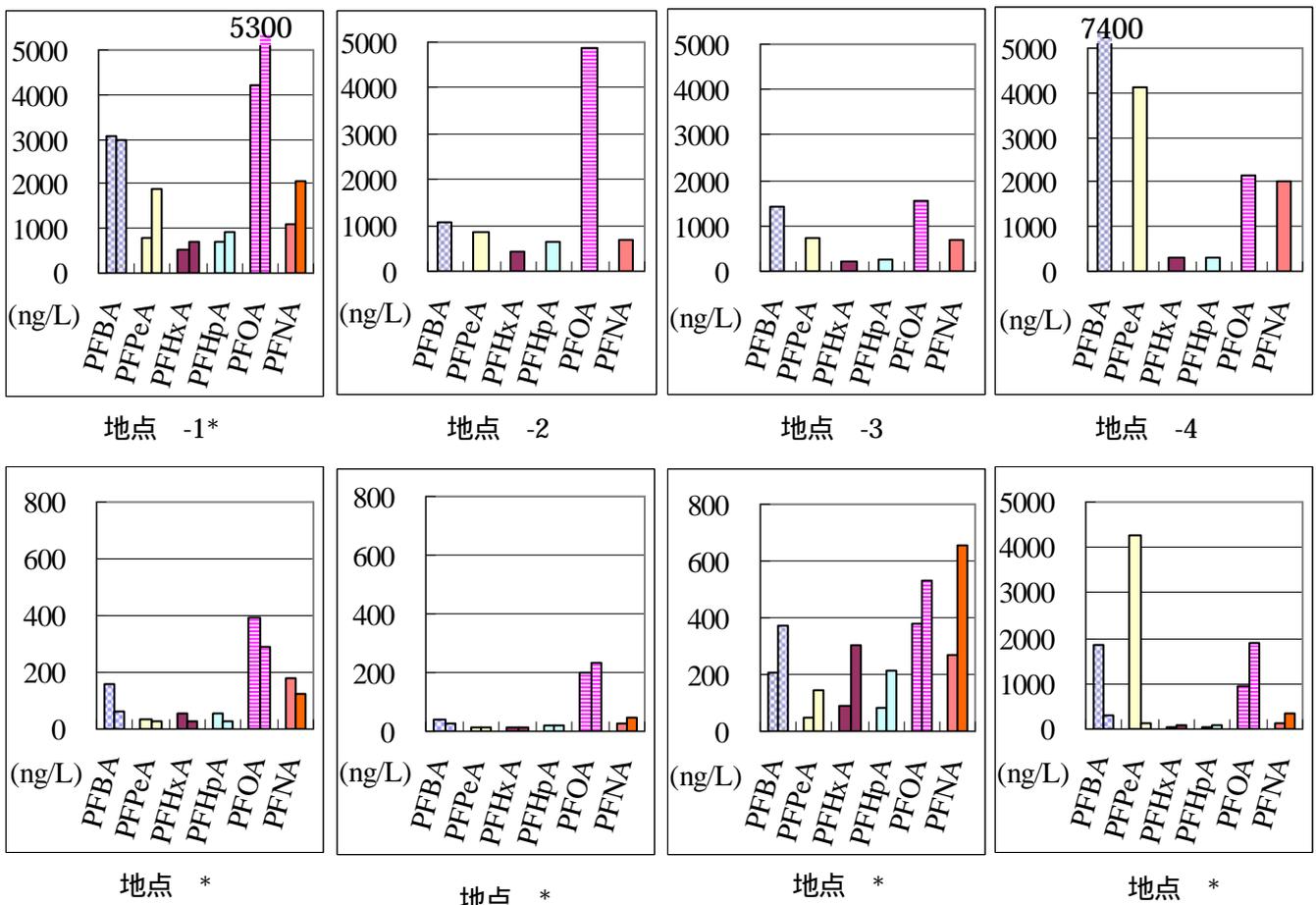
環境大気中のPFCAs濃度を表3に, 石英繊維ろ紙部分とPUF部分ごとの濃度を図7に示した。PFCAsは, PFBA, PFHxA, PFOA, PFNAが10 pg/m³以上の濃度で検出されたが, 冬季と夏季で大気中の粒子体に吸着している濃度とガス体濃度の割合が異なっていた。2月の調査では石英繊維ろ紙を分析した粒子体に吸着している濃度の方が高かったが, 9月の調査ではPFOA以外はPUFを分析したガス体濃度の方が高い結果となった。PFOAも大気の総濃度中のPUF部分の分析値の割合が, 2月の11%に対して9月は27%であり, ガス体の割合が増えていた。9月の調査当日

の平均気温が2月よりも約10 高く, 夏季では大気中のガス体の濃度の割合が増えることが考えられた。

PFSAsについては9月の調査でPFOSが検出(4.1pg/m³: 3回サンプリング平均値)されたが, 他のPFSAsは検出されなかった。

表4に今回の調査で主に検出されたフッ素テロマー化合物を, 表5に濃度を示した。フッ素テロマーアルコール, フッ素テロマーアクリル酸, フッ素テロマーメタクリル酸, フッ素テロマーアイオダイドが検出されたが, 中でも高濃度の6:2FTOHや6:2FTMACLは, 参加機関の中央値と比べ大きな値であった。

PFCAs, フッ素テロマー化合物の各サンプリング日ごとの濃度と, そのサンプリングを行った24時間における風配図を図8~10に示した。PFNA以外のPFCAsは, 冬季, 夏季ともに北~東北東からの風向



(*地点 -1, , , の各化合物の左棒は5月の調査結果。右棒及び他の地点は6月の調査結果。)

図6 市原港流入域の調査地点

時(2月22日～23日,9月6日～7日)に濃度が高くなる傾向があった。また,フッ素テロマー化合物も冬季の10:2FTOH以外は,北～東北東の範囲の風向時に濃度が高い傾向があり,この風向時の6:2FTOH,6:2FTMACL,8:2FTIの濃度は,冬季,夏季ともに環境大気調査参加機関の中で最高値であった。これらのことからサンプリング地点の環境研究センターから北～東北東の方角に,PFCs関連化合物の排出源となる施設の存在が示唆された。

4 まとめ

環境中の有機フッ素化合物濃度について,2011年度に実施した公共用水域(河川及び市原港)及び環境大気の調査結果は,以下のとおりであった。

県内河川の今回の調査では,PFCAsは養老川浅井橋でこれまでの調査と同程度のPFOAが検出されたほか,PFBA,PFNAも高い濃度の地点があったが,PFSAsの高濃度地点はなかった。

市原港ではPFOA濃度が以前と比べ低い水準で推移したが,PFBAが高濃度で検出されることがあり,PFCAsの濃度組成比はこれまでと異なる傾向を示した。

市原港流入域等の調査では,市原港に流入する水路から高濃度のPFCAsが検出されたが,排出源の特定には至らなかった。

環境大気の調査では,PFCAsやフッ素テロマー化合物が,特定の範囲の風向時に特異的に高い濃度で検出され,排出源の存在が考えられた。

【参考文献】

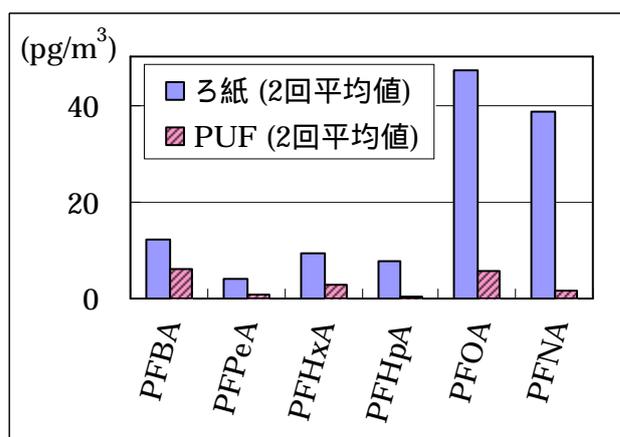
- 1) 吉澤正,清水明,宇野健一:有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態 - PFOS及びPFOA -,千葉県環境研究センター年報,第7号,210-215(2009)
- 2) 清水明,栗原正憲,吉澤正,杉山寛:有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について,千葉県環境研究センター年報,第9号(2011)
- 3) 清水明,栗原正憲,吉澤正:千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態 - 市原港のPFCs濃度について -,第20回環境化学討論会講演要旨集,576-577(2011)

- 4) 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)
- 5) 竹峰秀祐,鈴木元治,松村千里,中野武:フッ素テロマー化合物の分析法の検討,第18回環境化学討論会講演要旨集,566-567(2009)

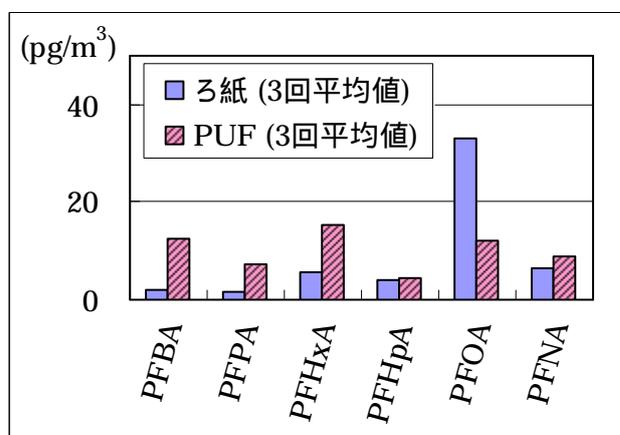
表3 環境大気中のPFCAs濃度 (pg/m³)

	2月	9月
PFBA	18	14
PFPeA	4.9	8.7
PFHxA	12	21
PFHpA	8.1	8.2
PFOA	53	45
PFNA	40	15

2月は2回サンプリング,9月は3回サンプリングの分析結果の平均値。9月のPFNAは3日目のサンプリング分が欠測のため,2回平均値。



(2月調査)



(9月調査)

{ PFNAは2回平均値 }

図7 捕集材ごとのPFCAs濃度

表4 検出された主なフッ素テロマー化合物

フッ素テロマーアルコール	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan-1-ol	(6:2FTOH)
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol	(8:2FTOH)
	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol	(10:2FTOH)
フッ素テロマーアクリル酸	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate	(6:2FTACL)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate	(8:2FTACL)
フッ素テロマーメタクリル酸	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate	(8:2FTMACL)
フッ素テロマーアイオダイド	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl Iodide	(6:2FTI)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Iodide	(8:2FTI)
	1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl Iodide	(10:2FTI)

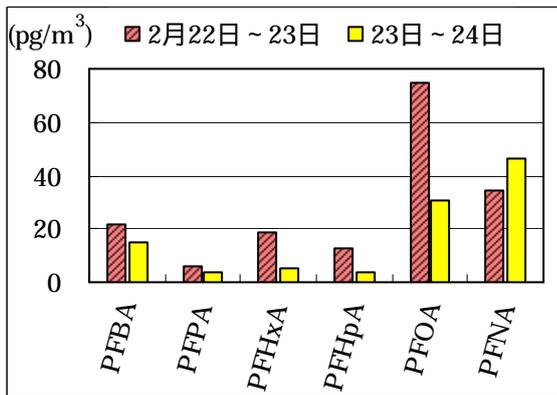
表5 環境大気中のフッ素テロマー化合物の濃度

(2月調査結果)

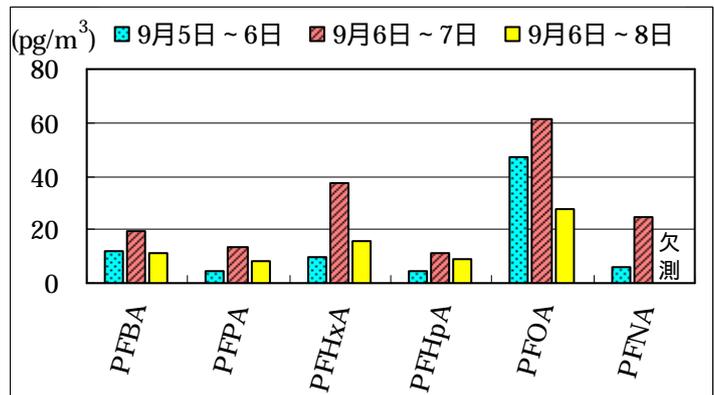
	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	6:2FTACL	8:2FTACL	6:2FTMACL	6:2FTI	8:2FTI	10:2FTI
環境研究センター本館屋上 (2回のサンプリング平均値)	440	330	17	8.5	40	500	95	22	3.4
参加13機関中央値	23	170	25	1.0	11	2.5	1.7	2.4	2.1

(9月調査結果)

	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	6:2FTACL	8:2FTACL	6:2FTMACL	6:2FTI	8:2FTI	10:2FTI
環境研究センター本館屋上 (3回のサンプリング平均値)	160	210	44	20	140	300	560	11	16
参加15機関中央値	46	190	35	1.0	7.5	3.5	0.25	2.1	0.25

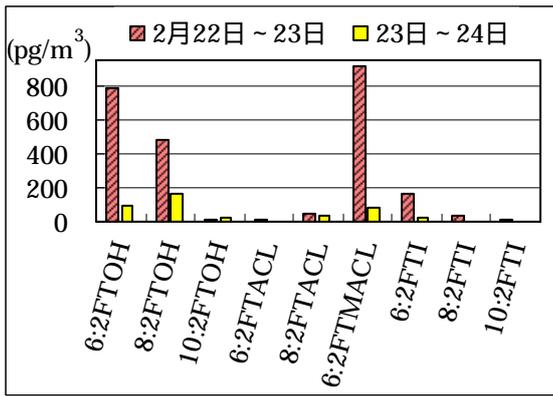


(2月調査)

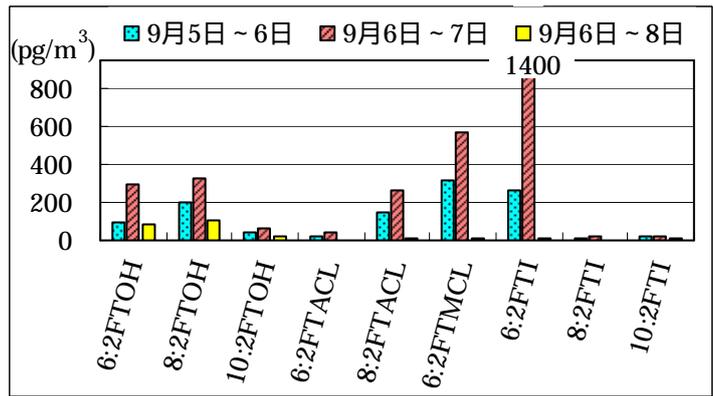


(9月調査)

図8 調査日ごとのPFCAs濃度

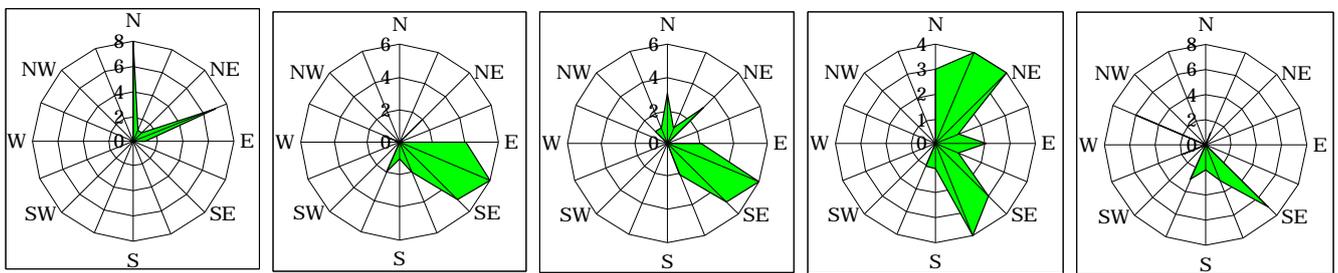


(2月調査)



(9月調査)

図9 調査日ごとのフッ素テロマー化合物濃度



2月22日~23日

2月23日~24日

9月5日~6日

9月6日~7日

9月7日~8日

図10 ハイボリュームサンプラーで24時間サンプリングしている時の風配図

Distribution of perfluorochemicals in public water and ambient air

Akira SHIMIZU, Masanori KURIHARA, Tadashi YOSHIKAWA

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年度から調査を実施している公共用水域において、河川については未調査地点を中心に、これまでにPFCAsが高濃度検出されている港湾部については継続調査を行うとともに排出源の特定を目的として流入河川・水路の調査を行った。環境大気中についてはPFCs及びPFCsの前駆体物質等の調査を実施し、風向等による考察を行った。

河川調査におけるPFCAsは、今回調査した数地点で80 ng/L以上の濃度が検出されたが、PFASsの高濃度の地点は存在しなかった。港湾部におけるPFOAの濃度は、これまでの調査結果と比べ低い水準で推移し、PFCAsの濃度組成比はPFBAの組成比がPFOAよりも大きい傾向となった。港湾部への流入水路で高濃度のPFCAsが検出されたが、排出源の特定には至らなかった。環境大気の調査では、特定の風向時にPFCAsやPFCsの前駆体物質等の濃度が高くなる傾向があり、排出源の存在が示唆された。

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