

大阪府域における有機フッ素化合物の環境実態調査

大阪府環境農林水産総合研究所 ○上堀美知子、清水 武憲
園井一行、大山浩司

The Environmental Survey on Contamination of Organic Fluorinated Compounds in Osaka Prefecture
Michiko UEBORI, Takenori SHIMIZU, Kazuyuki SONOI, Kouji OYAMA
(Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government)

1. はじめに

Perfluorooctanoic acid (PFOA) 等有機フッ素化合物は、今日では地球規模の環境汚染問題となっている。これらは、非常に安定な化合物であり、フッ素樹脂製造時の補助剤、撥水・撥油剤、泡消火剤等として広範囲に使用されている。有機フッ素化合物の規制に関しては、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) における 2009 年 5 月の第 4 回締約国会議において、Perfluorosulfonic acid (PFOS) とその塩等及び Perfluorosulfonyl fluoride (PFOSF) が、POPs 条約の新規対象物質リスト (付属書 B) に追加された。

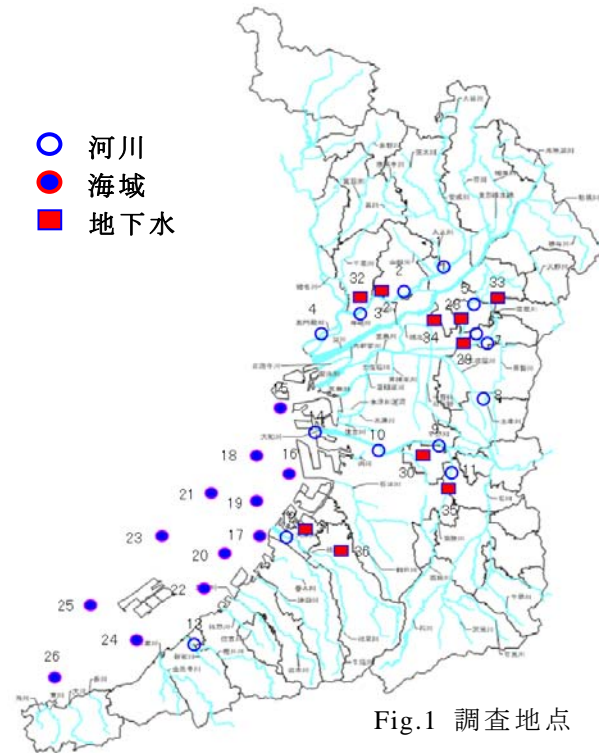
わが国においても 2002 年には、PFOA 及び PFOS は化学物質審査規制法 (化審法) の第二種監視化学物質に指定されており、上記 PFOS 等については POPs 条約の対象物質に追加されたことから、化審法の第一種特定化学物質として指定され製造・輸入・使用が禁止もしくは制限される可能性がある。

大阪府では 2007 年度には、府内の主要河川等環境調査及び高濃度を示した府北部の地域についての詳細調査を実施した。高濃度を示した地域に立地するフッ素樹脂製造事業所等については排出抑制対策を行っているところである。2008 年度は、その対策効果及び府内の河川等についての PFOA 等有機フッ素化合物の濃度変化について調査を行ったので、2 年間の調査結果について報告する。

2. 調査方法

PFOA 及び PFOS 等有機フッ素化合物による大阪府内の汚染状況調査は 2007~2008 年度に府内の河川 (14 地点、Fig.1 の 1~14)、海域 (12 地点、15~26) 及び地下水 (10 地点、27~36) について行った (Fig.1)。なお、河川の地点 1~8、13 及び 14、海域の地点 18、20 及び 24 については調査期間中の濃度変化を見るために各年度につき 1 回以上調査した。

水質試料の分析は、固相カートリッジ (和光純薬製 Presep-C Agri、Waters 製 OASIS HLB-Plus) にサロゲート物質として [1,2,3,4-¹³C₄]-PFOA 及び [1,2,3,4-¹³C₄]-PFOS 等を添加 (10ng) した数十~



1000 mL の試料を通水して濃縮捕集し、メタノールで溶出後、LC/MS/MS-ESI-negative により分析した。定量はサロゲート物質との相対感度法で行った。測定条件等は前報^{1,2)}のとおりである。

3. 結果

(1)PFOA 及び PFOS の濃度

2007 年度の調査における PFOA 及び PFOS の濃度は、河川水では 21~600ng/L 及び 7.6~35ng/L、地下水は 50~570ng/L 及び 8.0~49ng/L、海水は 6.3~30ng/L 及び 1.3~11ng/L であった。2008 年度調査については PFOA 及び PFOS の濃度は、河川水では 14~490ng/L 及び 3.4~69ng/L、地下水は 34~240ng/L 及び 5.0~110ng/L、海水は 2.1~14ng/L 及び 0.8~5.5ng/L であった。

PFOA 濃度については、神崎川及び安威川流域の河川の地点 2~4 (340~600ng/L) 及び地下水の地点 27 及び 29 (570 及び 510ng/L) で高い濃度を示した。PFOS 濃度は、南部の地下水の地点 35 以外では PFOA 濃度より数倍程度低い濃度であった

が、地点 35 は PFOA より PFOS が高い濃度 (110ng/L) を示した。

河川及び海域についての 2007 年と 2008 年度の濃度変化について調査した。PFOA についての濃度変化を Fig.2 に示す。調査地点 2 及び 3 以外の地点では 2007 年より減少していたが、地点 2 及び 3 は 2007 年と同程度の濃度であった。PFOS については、ほとんどの地点で減少あるいは同程度の濃度であった。なお、同じ年度で複数回の測定を行った地点の濃度はその平均値で比較した。

(2) PFOS の異性体の濃度

PFOS については、水質試料により枝分かれした異性体が検出された (Fig. 3, 上段)。異性体も含めた合計の濃度に対する直鎖の PFOS 濃度比は、河川では 0.41~0.80 (平均:0.58)、地下水では 0.06~0.62 (平均:0.38) 及び海域では 0.49~0.68 (平均:0.58) であった。この結果、枝分かれした異性体の割合が大きく PFOS 濃度を評価する場合、無視できないことがわかった。

(3) 有機フッ素化合物の濃度調査

2008 年度の調査については PFOA、PFOS 及び Perfluorohexanoic acid(PFHxA)等 11 成分の有機フッ素化合物についての調査を実施した。上位 7 物質についての組成割合を Fig. 4 に示す。

PFOA 及び PFOS 以外の有機フッ素化合物で特に高い濃度で検出された物質は PFHxA であった。神崎川に流入する安威川の地点 2 及び下流の神埼川の地点 3 は、PFHxA が 13,000 (2 回の平均) 及び 2,900 ng/L で PFOA より高い濃度であった。地点 2 の上流の地点 1 は 5.8 ng/L であった。他の河川では 3.0~6.5 ng/L、地下水では 2.9~25 ng/L であったが、海域では 4.5~43 ng/L で PFOA より高い傾向であった。また、PFHxS は地下水の地点 35 (120ng/L) で検出され、その異性体と推定されるピークも検出された (Fig. 3, 下段)。

【結 語】

2007 及び 2008 年度の環境調査では、河川等における PFOA 及び PFOS は 2007 年度調査時よりは低い濃度であった。

PFOA 以外では、北部の一部の河川で PFHxA が高い濃度で検出された。PFOA の代替物質として PFHxA が使用される傾向が認められ、海域へも影響が及んでいることがわかった。

PFOS については枝別れした異性体も含めた評価が必要であり、一部の地下水では PFHxS の濃度が高く、河川等とは異なる挙動を示した。

今後は、PFOA 及び PFOS 以外の有機フッ素化合物も含めた水及び大気環境中の実態調査及び汚染原因の解明、抑制、排出防止等についての検討が必要である。

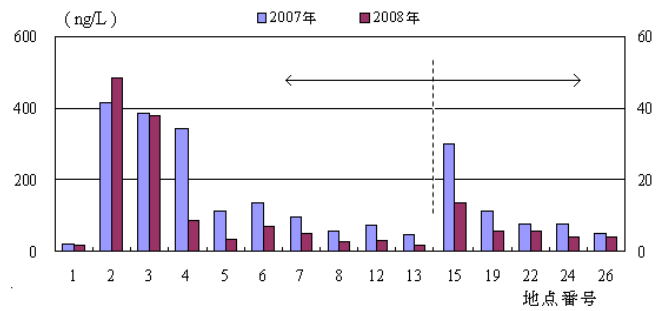


Fig.2 PFOA 濃度変化

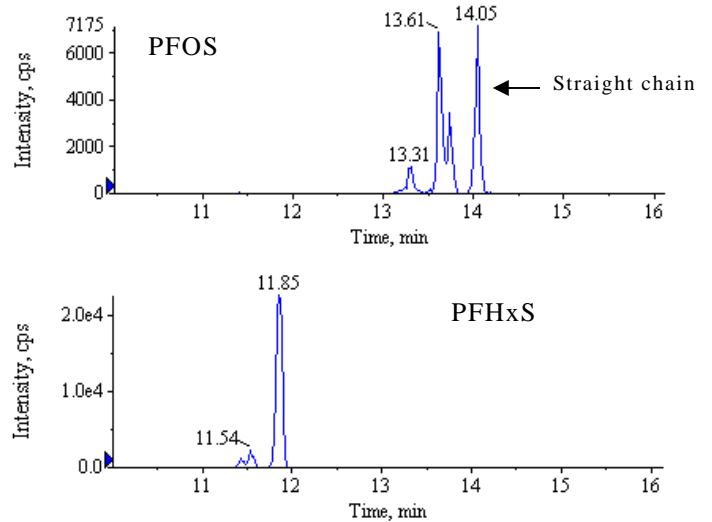


Fig.3 代表的な試料の分析例 (地点 35)

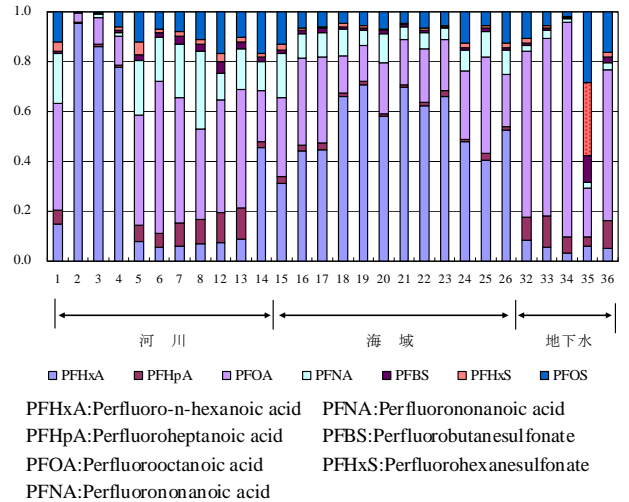


Fig.4 有機フッ素化合物の組成割合

本研究の一部は、環境省受託事業である平成 20 年度環境技術開発等推進費 (有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発) の助成を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) 第 17 回環境化学討論会要旨集 p.576-577
- 2) 第 18 回環境化学討論会要旨集 p.790-791