

都内河川および地下水における有機フッ素化合物の実態調査

分析研究科 西野 貴裕

1 はじめに

当研究所では、平成16年度から都内水環境を対象にパーフルオロオクタンスルホン酸(以下「PFOS」という。)とパーフルオロオクタンスルホン酸(以下「PFOA」という。)を中心とした有機フッ素化合物(以下「PFCs」という。)の汚染実態について調査を実施している。最も代表的なPFCsであるPFOSは、平成21年に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)の対象物質に追加され、特定の用途以外に対して使用等が原則禁止となった。またPFOAは、フッ素樹脂合成の際の乳化剤等として使用されているが、PFOSと同様、世界的な環境汚染が報告されているため、米国では排出量等を削減する管理プログラムを打ち出しており、関係業界が環境への排出削減に努めている状況である。そこで、今回はこれらの状況を受けて多摩川におけるPFCsの濃度の変化を追跡し、業界の進めてきた削減活動の効果を検証することとした。さらに、河川水などと異なり流れが緩やかなため一度汚染されると改善が難しい地下水を対象に、PFOS、PFOAおよびその類縁物質計13種類について分析を実施し、水環境における包括的な実態調査を進めたので報告する。

2 調査対象物質について

調査対象物質を表1に、代表的な対象物質の構造を図1に示す。

PFOS、PFOAはそれぞれ官能基としてスルホン酸、カルボン酸を持つとともに、骨格となる8つの炭素に全てフッ素が結合した構造を有する。今回調査対象とした物質はスルホン酸系物質として炭素数4~10の5物質、カルボン酸系物質として炭素数6~13の8物質、計13物質とした。

表1 調査対象物質一覧

物質名	パーフルオロブタン スルホン酸	パーフルオロヘキサ ンスルホン酸	パーフルオロヘプ タンスルホン酸	パーフルオロオク タンスルホン酸	パーフルオロ デカンスルホン酸
略称及び骨格炭素数	PFBS (4)	PFHxS (6)	PFHpS (7)	PFOS (8)	PFDS (10)
物質名	パーフルオロ ヘキサン酸	パーフルオロ ヘプタン酸	パーフルオロ オクタン酸	パーフルオロノナン酸	
略称および骨格炭素数	PFHxA (6)	PFHpA (7)	PFOA (8)	PFNA (9)	
物質名	パーフルオロ ウンデカン酸	パーフルオロ ウンデカン酸	パーフルオロ ドデカン酸	パーフルオロ トリデカン酸	
略称および骨格炭素数	PFUdA (11)	PFUdA (11)	PFDoA (12)	PFTrdA (13)	

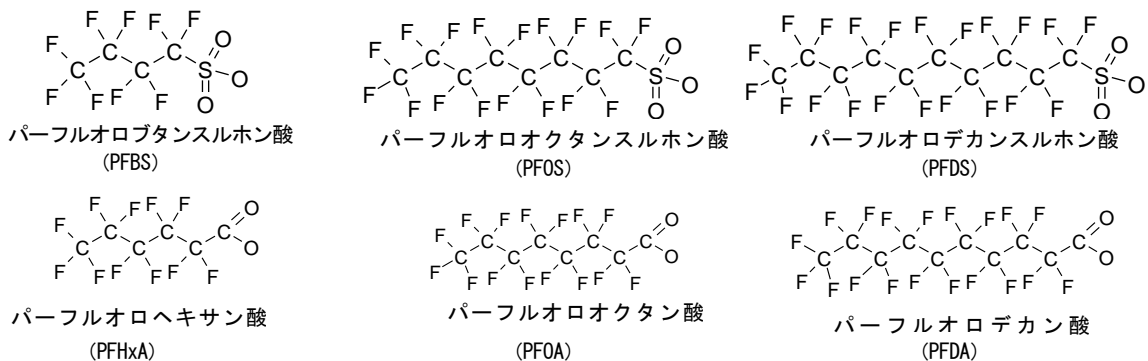


図1 主要な有機フッ素化合物の構造

注) 一般に骨格炭素数が少なくなるほど生体への毒性、蓄積性は減少し、多いほど毒性、蓄積性が高くなると言われている。PFOSやPFOAの代替物質として炭素数の少ないPFBSやPFHxA等を製造・使用し始めているという報告がある。

3 調査内容

(1) 多摩川水系におけるPFOS、PFOAの濃度変化

PFOS、PFOAが前述のPOPs条約への追加、米国の管理プログラム策定を通じて排出削減が行われたことを受け、平成21、22年度に、多摩川をフィールドとして多摩川本川及び下水処理場放流水における両物質の負荷量を算出し、排出削減活動以前の平成17年度データと比較検討した。それぞれの地点について採水と同時に流量測定を行い、負荷量の算出に使用した。また、平成22年度には、多摩川へ直接放流されている事業場排水や支川についても調査対象に加え、多摩川におけるPFOS、PFOA負荷量の収支の試算を実施した。調査地点を図2に示す。採水地点は、多摩川本川4地点、主な流入支川5地点、多摩川へ処理水を放流している下水処理場6地点とした。

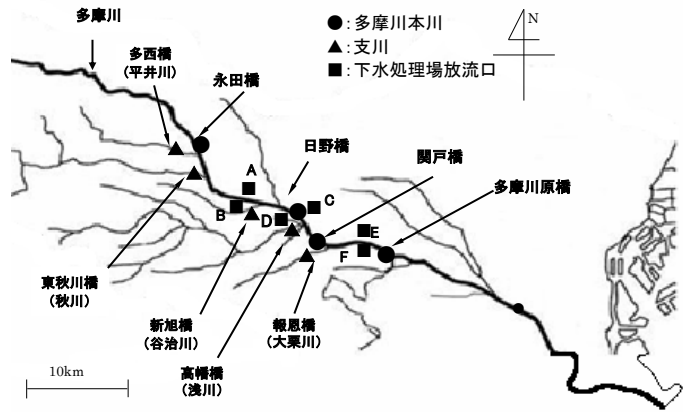


図2 多摩川河川及び下水処理場の採水地点

多摩川におけるPFOS、PFOAの濃度変化、多摩川へ放流している下水処理場からの負荷量の変化をそれぞれ図3、図4に示す。平成17年度の結果と比較して、平成21年度以降は多摩川本川および下水処理場放流水における両物質の濃度および負荷量は減少していた。ここから、PFOS、PFOA両物質がPOPs条約をはじめとする世界的な削減の流れに伴い、多摩川流域においても排出削減の効果が表れていることを確認した。一方、平成22年度に支川や事業場排水も調査対象に加え、両物質の多摩川における汚染収支を試算したところ、PFOSは支川の一つである浅川からの負荷量が最も高いという結果が得られた。今後、更に環境改善を進めるためには負荷の高い特定の支川を突き止め、集中的、効果的な対策が必要であることが明らかになった。

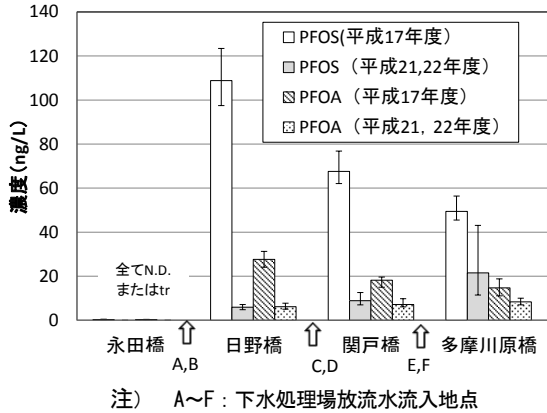


図3 多摩川のPFOS、PFOAの濃度変化

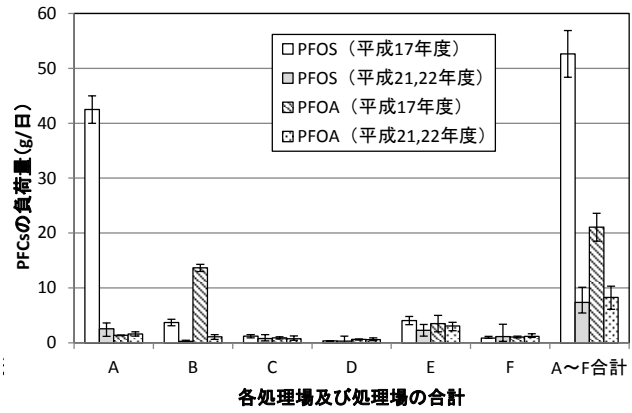


図4 PFOS、PFOA負荷量の変化

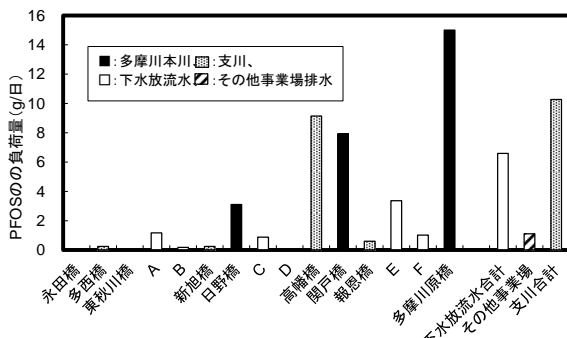
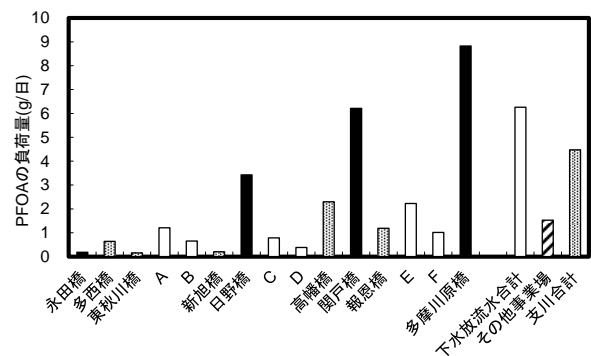


図5 多摩川におけるPFOS、PFOAの負荷量収支



(2) 地下水におけるPFCS実態調査

地下水の採水は、平成22年8月~11月の期間、都内65地点で実施した。採水地点の概要を図1

に示す。全調査地点のうち全化合物の合計濃度が50ng/Lを超えた地点について表2にまとめた。測定物質のうち、PFOSとPFOAの濃度範囲はN.D.～230ng/L、N.D.～72ng/Lであった。その他の物質に関しては、パーフルオロヘキサン酸(PFHxA)、パーフルオロヘプタン酸(PFHpA)、パーフルオロノナン酸(PFNA)などPFOS、PFOAのほぼ同等の頻度で検出される物質もあった。一方、パーフルオロヘプタンスルホン酸(PFHpS)、パーフルオロデカンスルホン酸(PFDS)、パーフルオロデカン酸(PFDA)、パーフルオロトリデカン酸(PFTrDA)の検出率は低かった。また、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の最大濃度は、PFOSと同等以上の地点もあった。

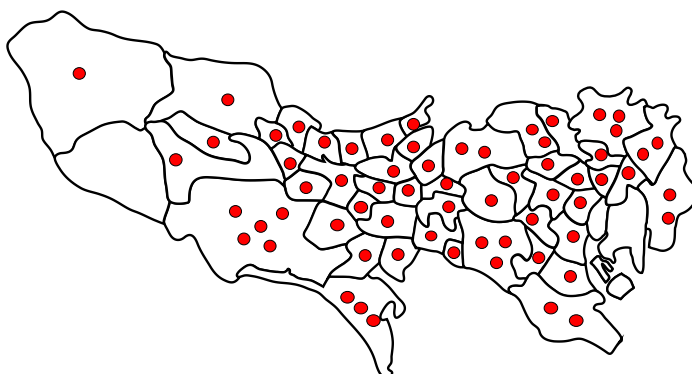


図6 都内地下水の採水地点

各PFCsの合計濃度が100ng/Lを超えたのは、一部を除き全て多摩地区で採取したものであったため、地下水の汚染は当該地域に存在していたと考えられる。構成比に着目すると、国立市、立川市、府中市の3地点は、全物質の比率が類似していた。国立市の構成比は、PFHxS 38%、PFOS 27%、PFHxA 13%、PFOA 12%、立川市は、PFHxS 29%、PFOS 41%、PFHxA 11%、PFOA 8%、府中市は、PFHxS 38%、PFOS 27%、PFHxA 14%、PFOA 8%であった。これらの地点は互いに近接していないため、それぞれが固有の汚染に基づくものとも考えられるが、PFCsの組成が類似していることから、排出事業者に共通する特徴があることも想定され、今後の調査が必要と考える。

表2 都内地下水PFCs濃度一覧(抜粋)

採水地点	濃度 (ng/L)												
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA
板橋区1	(1.3)	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	22	36	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.
板橋区2	9.3	29	(2.7)	51	N.D.	7.1	10	30	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)
八王子市2	N.D.	(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.	67	N.D.	N.D.	3.4	6.4	N.D.
立川市	30	160	8.8	230	N.D.	63	21	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵野市	N.D.	14	N.D.	27	N.D.	5.6	(3.1)	8.5	4.4	N.D.	N.D.	(3.1)	N.D.
府中市	28	200	8.2	140	N.D.	72	32	43	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
小金井市	4.3	22	N.D.	46	N.D.	8.4	(2.1)	9.5	7.3	N.D.	(2.1)	(1.7)	N.D.
国分寺市	3.8	21	N.D.	23	N.D.	7.7	5.3	12	7.3	(1.2)	3.3	5.5	N.D.
国立市	28	230	7.9	160	N.D.	77	27	73	(1.9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
狛江市	5.0	22	N.D.	30	N.D.	8.2	(2.9)	8.5	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
西東京市	11	47	(2.2)	15	N.D.	38	13	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
瑞穂町	5.1	35	N.D.	40	N.D.	12	6.2	17	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)

N.D.: 検出下限値未満, (): 検出下限値以上定量下限値未満

用語説明

有機フッ素化合物

最も代表的な物質であるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)は、撥水剤、撥油剤、コーティング剤、泡消火剤など様々な用途を目的として50年以上前から生産されているが、一度環境中に放出されると非常に分解しにくいいため、世界中に汚染が拡大しており、極地に生息する動物の体内からも検出されている。また、毒性に関しても徐々に解明が進み、妊娠中暴露によるラットやマウスの新生児への影響などが報告されている。このため、平成21年に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)の対象物質に追加され、国内でも化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定された。このため、特定の用途を除き製造、輸入、使用が禁止されている。

化学物質審査規制法

難分解性の性状を有し、かつ、人の健康を損なうおそれ又は動植物の生息若しくは生育に支障を及ぼすおそれがある化学物質による環境の汚染を防止するため、新規の化学物質の製造又は輸入に際し事前にその化学物質が難分解性等の性状を有するかどうかを審査する制度を設けるとともに、その有する性状等に応じ、化学物質の製造、輸入、使用等について必要な規制を行うことを目的として1973年に制定された法律である。製造、輸入および一部用途以外の使用が禁止となる第一種特定化学物質には、PFOSのほかPCBやDDTなど28物質が対象となっている。