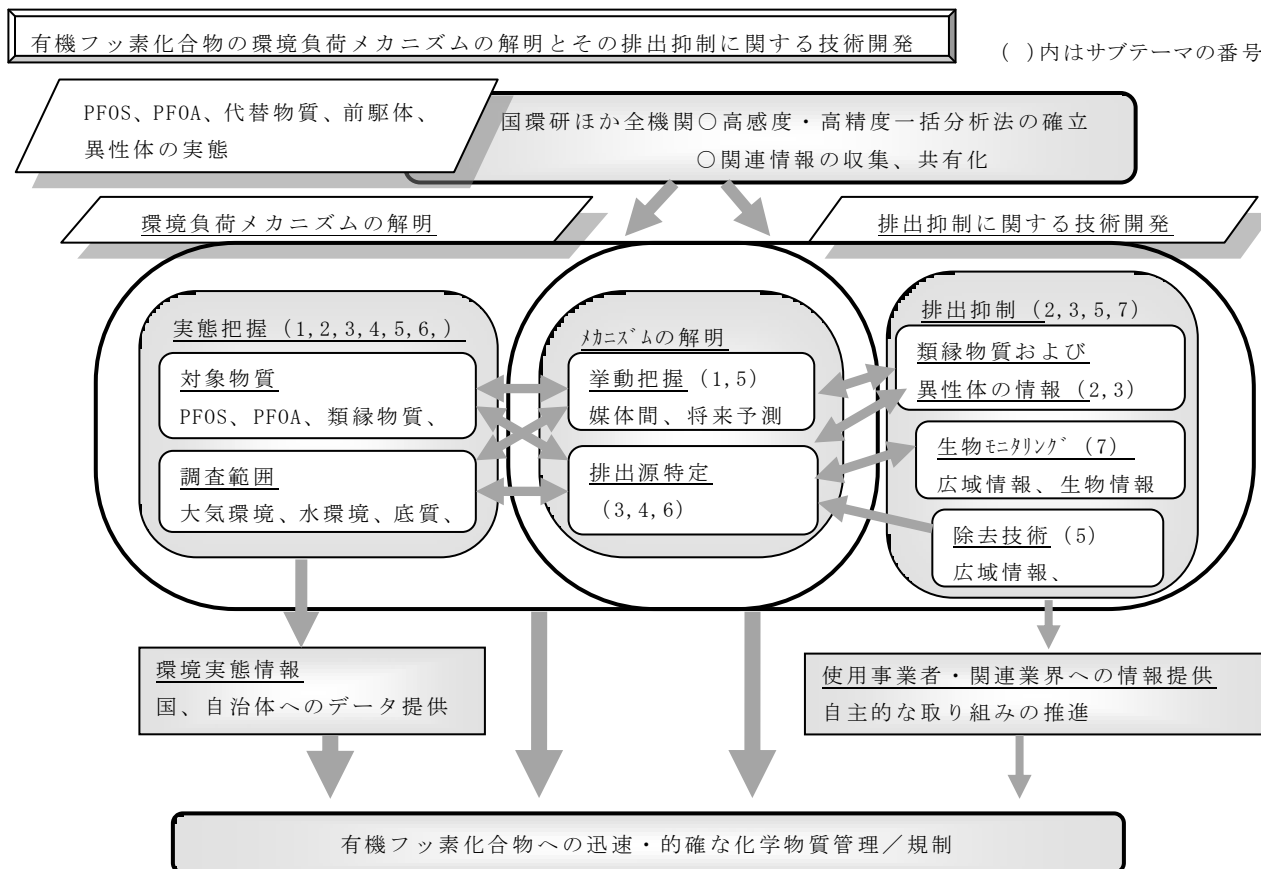


課題名 B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発
 課題代表者名 高橋 明宏(財団法人東京都環境整備公社 東京都環境科学研究所 分析研究科)
 研究実施期間 平成22～23年度
 累計予算額 48,253千円(うち、平成23年度予算額:24,602千円)
 予算額は間接経費を含む。

研究体制

- (1)底質における有機フッ素化合物の分析法の確立と水環境中の挙動解明
 財団法人東京都環境整備公社 東京都環境科学研究所
- (2)有機フッ素化合物組成プロファイルに基づく起源推定手法の確立 大阪市立環境科学研究所
- (3)前駆体を含めた有機フッ素化合物一斉分析法の確立と発生源及び環境実態把握に関する研究
 財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター
 研究協力機関:関西大学、日本ウォーターズ株式会社、京都府保健環境研究所
- (4)琵琶湖水及び周辺河川におけるPFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物の実態把握調査
 滋賀県琵琶湖環境科学センター
- (5)神戸沿岸海域、河川水、地下水等における有機フッ素化合物による環境汚染の実態、トレンド把握及び有機フッ素化合物汚染の削減に向けた検討 神戸市環境保健研究所
- (6)製造・使用事業場周辺環境の把握と対策の評価、大気環境調査及び類縁化合物の実態把握
 大阪府環境農林水産総合研究所
- (7)昆虫を利用した市民参加型広域的陸域監視手法の確立
 (独)国立環境研究所

本研究に係る体系図を次頁に示す。



I. 研究概要

1. はじめに(研究背景等)

有機フッ素化合物(PFCs)のうち、PFOSが2009年5月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)において製造・使用、輸出入を禁止とする規制対象(付属書B、適用除外有)に指定され、PFOAについてもUSEPAによる排出量等に係る自主的削減プログラムが打ちだされており、これらの物質の規制に対する国際的な取り組みが進んでいる。国内でも、PFOSが2009年10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、廃絶、削減への取り組みを、的確・迅速に実施することが求められているが、排出源の中には排出を認識していない事業場も想定されることから、迅速に排出業態の解明や、汚染状況を把握する必要がある。さらに炭素数の異なる類縁物質(代替物質)への移行も想定されているが、それらについても有害性が懸念されていることから実態を明らかにする必要がある。

このような状況下、我々の研究グループでは平成20~21年度に「有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発」を実施し、環境試料に適した分析法の開発、汚染源となる事業所の業態解明を含めた環境実態の把握、有機フッ素化合物を含有する排水の処理性、生物の汚染トレンド解析等について研究を実施してきた。この中で環境実態の把握により、地下水を含めた広範な地域に汚染が存在すること、排出源の検索からその排出者の業態情報を解明してきた。また、分析法の検討からいくつかの有機フッ素化合物の異性体パターン情報を得るとともに、生物を用いて汚染状況を把握する生物モニタリング手法を開発してきた。

今後わが国において、有機フッ素化合物に関する迅速かつ確かな対策を実施していくには、本研究が対象としている、使用の増加が懸念される類縁物質やその前駆物質を含めた広範な環境実態の把握が必要である。また、環境中の有機フッ素化合物の濃度を低減させるには、その排出源における対策が不可欠であるが、本研究が対象としている有機フッ素化合物の類縁物質の組成や異性体のパターンといった化学的情報や生物への濃縮性に着目した生物モニタリングなどを活用することが排出源の迅速かつ効率的な把握のために有効と考えられる。

2. 研究開発目的

本研究は環境中の有機フッ素化合物による汚染対策を迅速かつ合理的に実施するために不可欠な情報である環境負荷メカニズムを解明することを目的としている。有機フッ素化合物の汚染が全国的に見て高いレベルにあると考えられる地域において、PFOS、PFOAだけでなく類縁物質や前駆物質までを調査の対象物質とした水環境および大気環境についての広範かつ詳細な実態調査を行うことにより、有機フッ素化合物の環境への排出経路および環境中での挙動を把握することが可能となる。目的を達成するために各サブテーマの目標を以下に設定した。

- (1)底質まで分析媒体を広げたうえで、都内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態を調査し、その挙動について解明を進めるとともに、汚染の長期化が懸念材料となるとともに除去も困難な地下水についても汚染実態を把握する。
- (2)検出された組成プロファイルを用いて、未知なものから既知のものまで様々な発生源を特定することが可能となる標準的な手法を確立する。
- (3)フッ素化合物の汚染拡散の主要因と疑われているフッ素化テロマーも含めた有機フッ素化合物の、排出源ごとの同族体パターンの特徴を明らかにし、排出源からの同族体分布等の情報を把握する。環境での各種媒体の汚染状況を把握し、排出源との関係を明らかにする。
- (4)PFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物について分析法の検討を実施し、淀川水域の最上流部に位置する琵琶湖における表層水の濃度レベルを把握するとともに、周辺の琵琶湖流入河川における調査を実施することにより汚染源の推定を行う。
- (5)有機フッ素化合物の異性体や有機フッ素化合物の前駆体であるテロマーアルコール類などの分析法を検討し、神戸沿岸海域における汚染の現状を把握するとともに将来予測についても検討する。また、地下水や大気環境中の実態把握を実施する。さらに、活性炭による除去率が低いPFBA等の除去法を明らかにする。
- (6)水質・大気におけるPFOA・PFOS及びその類縁物質等PFCsの存在状況の把握および地域内に立地している製造・使用事業場周辺環境調査を実施して有機フッ素化合物の汚染状況を明らかにし、化学物質対策に資する。また、PFOA、PFOS等PFCsの分析法の簡便化等の検討も行う。
- (7)フッ素系界面活性剤の蓄積状況に関するトンボの種差、性差、採取時期の差などの情報を集積して、亜寒帯から亜熱帯までを含む日本全国の調査を行うための相互に比較可能な種類や性別の組み合わせを選別し、採取や輸送、保管などに関する手法を確立してマニュアル化する。

3. 研究開発の方法

各サブテーマの研究方法を以下に記述する。

- (1) 水環境における包括的な実態を解明するため、東京湾（隅田川河口、荒川河口）の底質試料を用いて分析法を検討するとともに、東京都内湾（流入河川の河口を含む）15地点及び東京都内地下水122地点、湧水における試料の分析を実施した。また、PFOSの地下浸透過程における挙動に関する実験を行った。
- (2) サンプルングに関する検討では、石英繊維ろ紙(QFF)とポリウレタンフォーム(PUF)を併せた手法を開発し、同分析法を用いて、情報が極めて少ない大気環境について実態調査を実施できる体制を構築することを目的として、冬季(2011年2月)および夏季(2011年9月)に大気中PFOS/PFOA調査を実施した。
- (3) 有機フッ素化合物の分析法について、①GC/MSを用いた水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討、②LC/MS/MSを用いた水試料中のペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)、ペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)、およびその前駆体、中間代謝物の分析法の検討、③LC/MSを用いた大気圧化学イオン化法(APCI法)を用いたPFCs一斉分析法の検討を行った。また、発生源及び環境実態を把握するため、大気中のPFCAs、PFASsフッ素テロマー化合物の一斉サンプルング及び河川のPFCs高濃度地点の詳細調査を行った。
- (4) 琵琶湖におけるPFOS、PFOA類縁化合物である炭素鎖長の異なる有機フッ素化合物の濃度レベルの把握を行うため、分析条件の最適化について検討した。淀川水系の上流部に位置する琵琶湖及び周辺河川におけるPFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物について、良好な精度で測定する方法を確立し、琵琶湖および周辺河川におけるPFCsの実態把握を行った。
- (5) 環境汚染の実態を把握するため、海水試料7検体、河川水16検体、地下水18検体を測定した。分析方法は環境省化学物質分析法開発調査報告書での方法を参考にし、一部改良した方法を用いた。測定対象物質はPFACsのうち、炭素数が4～14、16及び18のもの13種、及びPFASsのうち、炭素数が4、6、8及び10のもの4種、新規物質としてフッ素テロマー酸、ヘキサフルオロプロペンオリゴマーについても測定を行った。また、冷蔵、冷凍時の試料の保存性についても検討を行った。
- (6) 大阪府内における環境水(河川水、海水、地下水)・大気環境試料中のPFCsの環境調査及び製造・使用事業場周辺環境におけるPFCsの経年的な濃度変動調査を行った。また、河川水、地下水及び大気環境におけるPFCs組成について比較検討した。
- (7) 昆虫の中でトンボの仲間がフッ素系界面活性剤の生物モニタリングに適当な性質を持つことに着目し、採取にあたって比較可能なデータが得られること、また一般市民や他機関の研究者等の協力をえやすいように条件検討を行った。採取方法を定めて文章化し、ホームページを利用して一般市民に研究の意義と採取協力の呼びかけを行うとともに、研究所一般公開での呼びかけ、地方自治体環境研究機関のネットワークを通じた呼びかけなどを進めた。上記の活動を通じ、全国規模でトンボを採取し、分析を実施した。

4. 結果及び考察

- (1) 底質試料を風乾(室温約20℃で3日間)したが、回収率はいずれの物質についても80%を超え、風乾に伴う揮発は当該期間ではほとんど生じないものと考えられた。さらに、抽出方法として高速溶媒抽出法(ASE法)と超音波抽出法の抽出効率を比較検討したところ、両者の間に効果の差はなかったため、短時間で分析可能な超音波抽出法を採用した。超音波抽出法を用いて東京湾や多摩川の底質を分析したところ、粒径の細かいシルト状の底質には、炭素数の多い類縁物質の濃度の割合が高くなる傾向が見られた。地下水では、PFOSの分岐異性体と直鎖体との濃度比率が、地点によって大きく異なっていた。このため、PFOS溶液をの土壤カラムに浸透させる実験を行った結果、実験の前半では、分岐異性体に由来するピークが優位を占めていたが、実験の進行とともに直鎖体由来のピーク割合が増えた。このことより、土壤浸透の過程で、PFOSの直鎖体と異性体の比率が変化する可能性のあることが示唆された。
- (2) 大気中におけるPFOSおよびPFOA濃度の平均値は、環境省が実施した過去の調査と比較して同程度であった。現在は、これらの物質の規制に対する国際的な取り組みが進んでいるため、今回の調査では濃度の低下が予想されたが、予想に反する結果となった。その理由として、今回の一斉調査に参加している多くの機関が比較的都市部に位置していることと平成16年度の調査では、捕集材としてQFFのみを用いた方法だったため濃度レベルが低めに見積もられていた可能性が考えられた。組成に関して、それぞれの地点間で組成プロファイルが異なり、且つ連続した日間での変動はあまり見られないことから、大気中PFASs/PFCAsの組成プロファイルは、サンプルング地点周辺に存在する主要発生源の組成プロファイルを反映していることが推察された。
- (3) 河川における周辺環境や流入する工場排水の調査の結果、有機フッ素系の撥水・撥油剤を使用する繊維加工事業所が発生源となっていることが分かった。また、環境中の挙動は炭素鎖に依存することに加え、事業所の排水処理工程中でフッ素テロマー化合物がPFCAsに変化していることも示唆された。さらに、大気中の

PFCsの全国一斉調査の一環で、フッ素テロマーの分析を実施した。この結果、様々なフッ素テロマー化合物が検出された。これらの対象化合物の中では、8:2FTOHの検出地点数が多く、濃度範囲も他の化合物と比較して高く分布していた。得られた調査結果から主成分分析を行った結果、サンプリング地点毎にフッ素テロマーの総合的な濃度の高低や濃度組成に特徴があることを確認した。

- (4) 琵琶湖・瀬田川の表層水調査においては、南湖の閉鎖性水域でやや濃度が高くかつ濃度変動が大きかったが、他の地点では大きな濃度変化はなかった。また、南湖の閉鎖性水域を含めて組成の変化はあまり見られず、いずれの地点、時期においてもPFOAの比率が高かった。また、北湖の1地点において、表層水および底層水の調査を秋季・冬季に実施したところ、表層と底層でPFCsの濃度、組成に大きな差は見られなかった。また、琵琶湖・瀬田川に流入する主要河川における調査では、南湖東部流入河川および西部の和迹川において、今回の調査の中では比較的高濃度のPFCsが検出された。比較的高濃度であった3河川について1週間連続調査を行った結果、それぞれの河川でPFCsの組成はほぼ一定であり、守山川、葉山川では濃度の大きな変化も見られなかった。
- (5) 環境水中有機フッ素化合物、特にPFACs及びPFASs濃度の実態について把握した。海水についてはそれまで高濃度であったPFOAに代わり2008年8月にPFHxAが急上昇したが、今年度の調査においてもその傾向は変わらず、大規模有機フッ素化合物排出企業のPFOA削減対策及び代替品へ移行がなされ、そのまま推移していることがうかがえる。一方、河川水や地下水を見ると、スポット的には特定のPFACs及びPFASsが比較的高濃度である地点が見出されたり、新規に分析を試行した他の有機フッ素系界面活性剤が検出されたりするなど、今まで明らかでなかった発生源が明らかになりつつある。
- (6) 府内の河川水、地下水調査では、河川水と地下水中のPFCs濃度及び組成割合は地点により異なり、両者の発生源が異なることが示唆された。製造・使用事業場周辺環境調査では、河川水中のPFOA濃度は、平成19年度調査(府独自調査)時に比較して1/100以下に減少していたが、一部の河川で代替物質として使用されるPFHxAの濃度が高く、河川からの影響が海域にも及んでいることがわかった。また、大気中のPFOAの濃度は環境省が実施した平成16年度の調査結果より減少していた。但し、大気中のPFOA等の濃度は日間変動があり、PFCs等濃度の把握には捕集時間、捕集効率等のサンプリング時の変動要因の検討が必要である。
- (7) 一般市民並びに地方自治体研究機関、大学などの外部協力者により、通算して172地点、2797匹のトンボ試料を集めることができた。さらに、つくば市内の3つの小学校との交流により、1000匹を超えるヤゴも入手した。これらの試料の分析結果から、全国規模でのPFCs濃度の分布概要を明らかにすることができ、人口密集地帯以外にも比較的高濃度レベルの高い地域があることを明らかにした。フッ素系界面活性剤の組成について統計的な解析を行ったところ、関東と近畿の二大人口密集地帯における採取トンボが互いに分離されることを見だし、これらの地域で主なフッ素系界面活性剤の汚染状況が異なる様子を明らかにした。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

1) 分析法の確立について

これまで、水、大気、底質試料を対象に有機フッ素化合物の一斉分析法を検討してきた。回収率に改善の余地がある化合物はあるものの、水試料を対象としたPFCA_s、PFAS_s、その前駆体、および中間代謝物の分析法が確立できた。また、LC/MS(APCI法)を用いることで、これらの化合物が同一機器で分析可能であることが示唆された。大気についても、QFFとPUFを併せた手法を開発し、同分析法を用いて、全国一斉調査を実施できた。底質試料でも、超音波抽出法を用いた方法により、一斉分析が可能となった。以上のように環境における各媒体から一斉分析法を確立し、情報共有してきた意義は、全国でより広範囲における有機フッ素化合物の環境実態を把握するうえでも大きいと言える。

2) 環境実態の把握

環境実態も地域ごとの特徴があることが明らかとなってきた。具体例を下記に示す。

- ・大阪湾の海水については2008年度を境に主なる構成がPFOAからPFHxAに置き換わっている。その後、2011年度の調査においてもその傾向は変わらず、企業のPFOA削減対策及び代替品へ移行がなされ、そのまま推移していることがうかがえる。
- ・大気についても、組成に関して、地点により組成プロファイルが異なっていることから、発生源の違いを反映することが推察された。
- ・底質の場合、粒径の小さい試料には、骨格炭素数の大きな物質の割合が高く、同一地点の水試料と組成が異なることから、物質ごとの環境中における挙動の違いが推察された。
- ・PFOSの土壌カラムへの浸透過程で異性体と直鎖体の浸透速度が異なる結果が確認でき、同物質の地下への浸透の際に、挙動の違いを考察するための情報提供に役立つと考える。

3) 生物を使ったモニタリング手法の確立について

トンボを含む飛行昆虫類は、これまで化学物質管理に関わる環境モニタリングに利用されることはほとんど無かったが、本研究によりその意義が認識され実用化にむけての重要な進捗が見られた。全国に広く分布し採取も容易で絶滅などの懸念も少ないトンボの普通種を使った新たな環境モニタリング手法の確立にむけて基礎的な情報の集積が進み、また市民参加の呼びかけへの反応も見えてきたことで、全国の主だった地域をカバーしたモニタリングの実施可能性が高まったと考えられる。また、環境汚染という言葉に対し、現在の一般市民が想起する対象として廃棄物の処理、処分に関わる施設が大きいことが今回の調査結果から浮かび上がってきた。

(2) 環境政策への貢献

1) 分析法確立の観点から

・新規POP_s物質として、PFOS及びPFOSF(ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド)が2010年5月に追加されたが、先行して環境実態を把握したことにより、分析法の開発をはじめとして測定データについても学会発表し、公表しているため、政策的に寄与・貢献できる。

2) 環境実態把握の観点から

- ・底質や地下水の実態を調査したうえで、表流水との関係を解明するうえで水環境中での挙動を解明し、環境基準化等がなされた場合における対策方法の提示に役立つと考えられる。
- ・有機フッ素化合物は単純な PFCA_s, PFAS_s だけでなく、より分子量の大きな複雑な分子も多く用いられていることが明らかとなったことから、環境分析において測定されている PFCA_s, PFAS_s についても詳細な分析を行い、得られる異性体情報にも注目していくことで、発生源に関する情報を蓄積していきたいと考えている。
- ・兵庫県の場合、第3次兵庫県環境基本計画(平成20年12月策定)の予防原則に基づき、「排出基準未設定化学物質の実態調査」を重要施策に掲げ、県下の有機フッ素化合物および臭素系難燃剤の環境調査を行っている。兵庫県の調査の一部は重要施策にも掲げられていた。これら調査結果は、委員会を通じて公表され、県の環境政策に反映された。
- ・滋賀県の場合、琵琶湖から大阪湾に至る淀川水系における有機フッ素化合物の濃度実態が明らかになることで、府県を超えて、有機フッ素化合物をはじめとする化学物質対策に資する有用な基礎データが得られたものと考えられる。
- ・製造・使用事業場周辺も含め環境調査を実施することにより、当該事業場が行う汚染防止対策の評価を行うための基礎資料となり、また、POP_s条約、化審法等及び自治体の実施する化学物質対策の基礎的資料とすることが可能である。

3) 生物を使ったモニタリングの観点から

管理・対策の必要性評価や実施のための基礎情報となる環境中のフッ素系界面活性剤の存在状況ならびに主要発生源の探索に活用可能な新しい環境モニタリング手法の提案にむけて必要な情報収集が進んだ。一般市民に協力を呼びかけやすいトンボを対象とすることで、市民にこの問題への関心と取り組み必要性の理解をもってもらうことにも役立ち、今後の化学物質管理の推進にあたって新たな提案ができることが期待される。さらに、集まった試料の分析などから新たな発生源も明らかとなり、国内のフッ素系界面活性剤による汚染実態の把握の上で意義ある情報がえられたと考えられる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) T. TSUDA, A. INOUE, T. IGAWA and K. TANAKA: Bull. Environ. Contam. Toxicol., 85, 593-597(2010)
“Seasonal Changes of PFOS and PFOA Concentrations in Lake Biwa Water”
- 2) 津田泰三、井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美: 環境化学、20, 3, 259-263(2010)
「琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水におけるPFOSおよびPFOAの濃度調査および琵琶湖への河川流入負荷量の推定」
- 3) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司: 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告、第4号、1-8(2011)
「大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査」

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) Yoshikane M., Komori S., Kobayashi M., Yanai M., Ueda T., Nakano T., Shibata Y. PFAA Days III, Research Triangle Park, USA (2010) “Investigation of PFCs pollution in the terrestrial environment of Japan using dragonfly as biomonitoring tool”

- 2) Yoshikane M., Shibata Y., Shimizu N., PFAA Days III, Research Triangle Park, USA (2010)
“Branched isomer profiles of perfluoroalkyl carboxylates in Japanese environment”
- 3) 西野貴裕、藤波浩美、高橋明宏、佐々木裕子、高澤嘉一、柴田康行、高島佑一、小俣貴寛、北野大：
第19回環境化学討論会(2010)「多摩川におけるPFOS等の濃度変化に対する追跡調査」
- 4) 東條俊樹、山本敦史、神浦俊一：第19回環境化学討論会(2010)「大気中PFACs(パーフルオロカルボン酸類)およびPFASs(パーフルオロスルホン酸類)の一斉分析法に関する基礎的検討」
- 5) 中野 武、松村千里、吉田光方子、竹峰秀祐、東條俊樹、山本敦史、上堀美知子、園井一行、津田泰三、井上亜紀子、八木正博、山路 章、高橋明宏、西野貴裕、吉兼光葉、高澤嘉一、山本貴士、野馬幸生、柴田康行：第19回環境化学討論会(2010)「有機フッ素化合物の発生源と汚染実態Ⅱ」
- 6) 竹峰秀祐、吉田光方子、松村千里、鈴木元治、鶴川正寛、岡田泰史：第19回環境化学討論会(2010)「兵庫県の大気中有機フッ素化合物の調査結果」
- 7) 松村千里、竹峰秀祐、吉田光方子、鈴木元治、鶴川正寛、中野 武：第19回環境化学討論会(2010)「兵庫県の河川および海域の有機フッ素化合物調査結果」
- 8) 吉田光方子、竹峰秀祐、森口祐三、松村千里、中野武：第19回環境化学討論会(2010)
「処分場に搬入される廃棄物中の有機フッ素化合物(PFCs)の状況」
- 9) 井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美、津田泰三：第19回環境化学討論会(2010)
「琵琶湖水におけるPFOS・PFOA濃度の季節変動」
- 10) 八木正博、山路章、渋谷一郎：第19回環境化学討論会、中部大学、2010.6.21-23
「神戸市における地下水中の有機フッ素化合物の分布と組成」
- 11) 上堀美知子、清水武憲、園井一行、大山浩司：第19回環境化学討論会、中部大学(2010)
「大阪府域における有機フッ素化合物の環境実態調査」
- 12) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司：第13回日本水環境化学シンポジウム、京都大学(2010)
「大阪府域における水環境中の有機フッ素化合物」
- 13) 吉兼光葉、柴田康行、上田哲行：第19回環境化学討論会、春日井、愛知(2010)
「昆虫の中に蓄積されるパーフルオロ化合物IV.トンボをつかった陸域環境モニタリング」
- 14) Nishino T., Fujinami H., Takahashi A., Sasaki Y., Takazawa Y., Shibata Y., Takashima Y., Kitano M. :
DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, (2010)
“The Trend of PFCs Concentration in the Tama River, Japan”
- 15) Takahashi A., Nishino T., Fujinami H., Sasaki Y., Takazawa Y., Shibata Y., Takashima Y., Kitano M. :
DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, (2010)
“Fact-Finding Survey on Perfluorinated Compounds in Wastewaters”
- 16) Toshiki Tojo, Atsushi Yamamoto, Toshikazu Kamiura :DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA,(2010)
“Fundamental Study on Analytical Methods for Perfluoroalkylsulfonates and Perfluorocarboxylicacids (PFASs/PFCAs) in Ambient Air”
- 17) Yamamoto A, Tojo T, Terao T, Yasuhara T, Kitagawa M, Hisatomi H, Kawasaki H, Arakawa R :
DIOXIN, 2010 San Antonio, Texas, USA, (2010)
“Chromatographic Separation and Mass Spectrometric Fragmentation of Perfluorocompounds -Occurrence of Congeners and Isomers in the Environment”
- 18) Matsumura C, Takemine S, Yoshida M, Suzuki M, Tsurukawa M, Nakano T, Yonekubo J, Ezaki T :
DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010 “Contamination of perfluorinated compounds in the river and sea water of hyogo pref., JAPAN”
- 19) Yoshida M, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Takata M ,Tokai A,Morioka T :
DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010
“Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS”
- 20) Yoshida M, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Takata M ,Tokai A, Morioka T :
DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010
“Perfluorinated compounds (PFCs) content and elution of waste samples”
- 21) Takemine S, Tsurukawa M, Matsumura C, Yoshida M, Yonekubo J, Oita A, Okada Y, Suzuki M, Eiho J, Nakano T, Ezaki T :DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010
“Perfluorinated Compounds in Atmosphere of Hyogo Prefecture, Japan.”
- 22) 竹峰秀祐、矢本善也、奥野俊博、種田あずさ、松村千里、鈴木元治、鶴川正寛、川崎英也、英保次郎、中野武、荒川隆一：第13回日本水環境シンポジウム(2010)
「水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討」

- 23) 種田あずさ、竹峰秀祐、松村千里、吉田光方子、米久保淳、江崎達哉、鈴木元治、鶴川正寛、英保次郎：第13回日本水環境シンポジウム(2010)
「水試料中の前駆体を含めた有機フッ素化合物の分析法の検討」
- 24) 津田泰三、井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美：第13回日本水環境学会シンポジウム(2010)
「琵琶湖周辺河川によるPFOSおよびPFOAの琵琶湖への流入負荷量の推定」
- 25) 清水武憲、上堀美知子：第51回大気環境学会年会、大阪大学(2010)
- 26) 竹峰秀祐、吉田光方子、松村千里、鈴木元治、鶴川正寛、岡田泰史、中野武：第37回環境保全・公害防止研究発表会(2010)「兵庫県の大気中有機フッ素化合物の調査結果」
- 27) Shusuke T, Chisato M, Mihoko Y, Motoharu S, Masahiro T, Takeshi N, Jun Y, Tatsuya E:
Techno-Ocean 2010, Kobe, Hyogo, Japan, 2010
“Contamination of Perfluorinated Compounds in the River and Sea Water of Hyogo Pref., Japan”
- 28) Masahiro Yagi, Akira Yamaji, Ichiro Shibutani: Techno-Ocean-2010, 2010.10.16
“Distribution and Change of Perfluorochemicals Concentration in Seawater of Kobe”
「大気粉塵中パーフルオロオクタン酸(PFOA)とパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の濃度変動について」
- 29) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司：第37回環境保全・公害防止研究発表会、浦和コミュニティーセン
(2010)「大気環境中における有機フッ素化合物の分析」
- 30) 柴田康行：2nd Korea-Jpn.Symp.Enviro.Chem./韓国環境分析学会秋季学術大会(2010)
「環境計測の現在と将来-Next 50 Years-」
- 31) Takeuchi A., Shibata Y., Tanaka A., Takazawa Y., Yoshikane M., Onuma M., Kuwana T. Int. Conf. Environ. Specimen Banks, Berlin, Germany, (2010) “Environmental specimen time capsule at national institute for environmental studies, Japan: Specimen banking, research, and future perspectives”
- 32) 竹峰秀祐、鶴川正寛、松村千里、鈴木元治、山本勝也、英保次郎、中野武：第20回環境化学討論会(2011)「環境中の有機フッ素化合物の実態調査とその挙動について」
- 33) 竹峰秀祐、山本勝也、高田光康、松村千里、渡邊信久、英保次郎、中野武：第20回環境化学討論会(2011)「管理型最終処分場における有機フッ素化合物の挙動について」
- 34) 津田泰三、居川俊弘、田中勝美、廣田大輔：第20回環境化学討論会(2011)
「世界湖沼および河川における有機フッ素化合物」
- 35) 八木正博、向井健悟、山路章、渋谷一郎：第20回環境化学討論会(2011)
「廃棄物最終処分場浸出水中の有機フッ素化合物を除去するための活性炭吸着に関する基礎検討」
- 36) Nishino T., Takahashi A., Nagasawa A., Honda T., Kitano M.: DIOXIN 2011, Brussels, Belgium, (2011)
“THE ITEMS OF PFCs IN THE TAMA RIVER, JAPAN”
- 37) Takahashi A., Nishino T., Nagasawa A., Honda T., Kitano M.: DIOXIN 2011, Brussels, Belgium, (2011)
“PERFLUORINATED COMPOUNDS IN GROUNDWATER FROM TOKYO, JAPAN”
- 38) 西野貴裕、高橋明宏、本田智大、長澤彩可、北野大：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「東京都内の湧水におけるPFCsの汚染実態について」
- 39) 山本勝也、竹峰秀祐、松村千里、英保次郎、高田光康、渡邊信久、中野武：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「管理型最終処分場の有機フッ素化合物の調査」
- 40) 竹峰秀祐、山本勝也、松村千里、英保次郎、高田光康、渡邊信久、中野武：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「活性炭に吸着された有機フッ素化合物の分析法の検討」
- 41) 喜田恵利佳、竹峰秀祐、松村千里、英保次郎、中野武、熊谷哲：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「水生生物中の有機フッ素化合物の分析-アルカリ分解を用いた前処理方法の検討」
- 42) 居川俊弘、津田泰三：第14回日本水環境学会シンポジウム(2011)
「琵琶湖および流入河川における有機フッ素化合物の実態把握」
- 43) 山本勝也、竹峰秀祐、松村千里、英保次郎、高田光康、渡邊信久、中野武：第38回環境保全・公害防止研究発表会(2011)
「管理型最終処分場の有機フッ素化合物の同族体毎の挙動と分布傾向」
- 44) 津田泰三、居川俊弘、卯田隆、坪田てるみ、瀧野昭彦：第38回環境保全・公害防止研究発表会(2011)
「国内河川水における有機フッ素化合物」
- 45) 西野貴裕、高橋明宏、本田智大、長澤彩可、北野大：第46回日本水環境学会年会(2011)
「東京都内の湧水におけるPFCsの汚染実態について」

7. 研究者略歴

課題代表者：高橋明宏、1968年生まれ、信州大学大学院農学研究科修了
東京都環境科学研究所分析研究科長

研究参画者

- (1) 高橋明宏 (同上)
- (2) 東條俊樹、1970年生まれ、愛媛大学大学院連合農学研究科修了、博士(農学)
現在、大阪市立環境科学研究所都市環境担当主任研究員
- (3) 松村千里、1964年生まれ、鳥取大学大学院工学研究科修了、工学修士
現在、兵庫県環境研究センター研究主幹
- (4) 津田泰三、1952生まれ、京都大学工学部卒業、博士(工学)
現在、滋賀県琵琶湖環境科学研究センター化学環境担当グループリーダー
- (5) 八木正博、1958生まれ、神戸大学農学部卒業
現在、神戸市環境保健研究所環境化学部副部長
- (6) 上堀美知子、1950年生まれ、大阪府立大学工学研究科卒業、博士(工学)
現在、大阪府環境農林水産総合研究所環境調査課
- (7) 柴田康行、1954年生まれ、東京大学大学院理学系研究科修了、博士(理学)
現在、独立行政法人国立環境研究所 環境計測研究センター上級主席研究員

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発

(1) 底質における有機フッ素化合物の分析法の確立と水環境中の挙動解明

(財団法人東京都環境整備公社) 東京都環境科学研究所

分析研究科 高橋明宏・西野貴裕

平成22～23年度累計予算額 17,950千円 (うち、平成23年度予算額: 8,745千円)

予算額は間接経費を含む。

【要旨】 東京湾(隅田川河口、荒川河口)の底質試料を用いて分析法の検討を実施した。試料を風乾(室温約20℃で3日間)したが、回収率はいずれの物質についても80%を超え、風乾に伴う揮発は当該期間ではほとんど生じないものと考えられた。さらに、抽出方法として高速溶媒抽出法(ASE法)と超音波抽出法の抽出効率を比較検討したところ、両者の間に効果の差はなかったため、短時間で分析を実施可能な超音波抽出法を採用した。超音波抽出法を用いて東京湾や多摩川の底質を分析したところ、粒径の細かいシルト状の底質には、炭素数の多い類縁物質の濃度の割合が高くなる傾向が見られた。水試料については、東京都内湾(流入河川の河口を含む)15地点の採取・分析を実施した。濃度の最大値はPFOSが21ng/L、PFOAが9.6ng/Lであり、米国環境保護庁「暫定的な健康に関する勧告」(PFOS: 200ng/L、PFOA: 400ng/L)より大幅に低い結果であった。また、東京都内地下水計122地点および湧水の採取・分析を実施した。地下水や湧水のPFOSクロマトグラムには、河川水等とは異なる特徴があったため、その原因を考察するために、土壌カラムへのPFOSの浸透実験を実施した。

【キーワード】 底質、地下水、超音波抽出、土壌カラム、異性体

1. はじめに

当研究所では、前回実施した共同研究(平成20～21年度「有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発」)で、放流水中のペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)濃度の高かった下水処理場へ排水を流している主要事業所排水等を分析し、PFOSをはじめとする有機フッ素化合物の排出源を解明した。また、過去に放流水からペルフルオロオクタン酸(PFOA)が100ng/Lを超える濃度で検出された^{1) 2)}前記とは別の下水処理場について、同処理場の流入幹線及び接続を遡った水試料の採取、分析を行った結果、PFOAの濃度は減少していたものの一部の支線に排水を流している主要事業所の排水からペルフルオロノナン酸(PFNA)を検出した。

また、PFOS及びペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOF)がPOPs条約の対象物質に追加³⁾された事やPFOAの排出等に係る管理プログラムが米国EPAより策定⁴⁾された事を受け、PFOS等の水環境への流入減少が考えられたため、多摩川河川水及び多摩川へ処理水を流している下水処理場6か所の放流水を分析した。排出削減活動前の平成17年度データ^{1) 2)}と比較検討を行った結果、21年度は大幅に減少していたことが分かった⁵⁾が、水環境における包括的な実態把握及び挙動解明を進めるためには、これまで測定してきた媒体以外にも対象を広げる必要がある。

2. 研究開発目的

当研究所では、これまで多摩川をメインフィールドとし、水中の有機フッ素化合物の排出源となる事業所の業態解明や、PFOSのPOPs追加に伴う環境実態の変化に関する追跡を進めてきた。その結果、POPs追加以前と比較して、PFOS濃度は大幅に減少してきた。しかし、河川等の表流水と異なり、地下水は流れが緩慢であるため、一度汚染されると減少しにくい傾向にある。さらに都内の地下水でもPFOSが高濃度で検出された事例があるため⁶⁾、都内の地下水における実態調査を進めることとした。また、水環境の実態を把握するうえで、底質まで媒体を広げるために必要な分析法について検討を進めることとした。

3. 研究開発方法

(1) 測定対象物質

測定対象物質はPFOS、PFOA及びそれぞれの類縁物質（以下それぞれ「PFAS類」、「PFCA類」という。）である。標準物質はWellington社製の標準原液（PFAC-MXB：各成分 $2\mu\text{g/mL}$ ：メタノール溶液）とPFHpSメタノール溶液（ $50\mu\text{g/mL}$ ）を混合希釈し、標準混合メタノール溶液（各 200ng/mL ）を調製した。内部標準物質は、同じくWellington社製の有機フッ素化合物ラベル化体の混合標準原液（MPFAC-MXA：各成分 $2\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液）をメタノールで希釈し、内部標準混合メタノール溶液（各 200ng/mL ）を調製した。測定対象物質一覧を表(1)-1に示す。

表(1)-1 測定対象物質一覧

物質名	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA
骨格炭素数	6	7	8	9	10	11	12	13
定量イオン	313>269	363>319	413>369	463>419	513>469	563>519	613>569	663>619
確認イオン	—		—	413>169	463>219	513>269	563>319	663>419
内部標準物質	$^{13}\text{C}_2$ -PFHxA		$^{13}\text{C}_4$ -PFOA	$^{13}\text{C}_5$ -PFNA	$^{13}\text{C}_2$ -PFDA	$^{13}\text{C}_2$ -PFUdA	$^{13}\text{C}_2$ -PFDoA	

物質名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
骨格炭素数	4	6	7	8	10
定量イオン	299>80	399>80	449>80	499>80	599>80
確認イオン	299>99	399>99	449>99	499>99	599>99
内部標準物質	$^{18}\text{O}_2$ -PFHxS		$^{13}\text{C}_4$ -PFOS		

(2) 底質試料に関する分析方法の検討

1) 底質の風乾の可否に関する検討

底質中の汚染実態解明に向け、東京湾（隅田川河口、荒川河口）の底質試料を用いて分析法の検討を実施した。底質試料の場合、湿泥のほかに風乾試料を分析に供する場合もあるが、風乾による対象物質の揮発の有無を確認するため、混合標準物質を添加した湿泥試料を風乾した。風乾した試料は、メタノールによる超音波抽出を3回繰り返し、ロータリーエバポレーターで

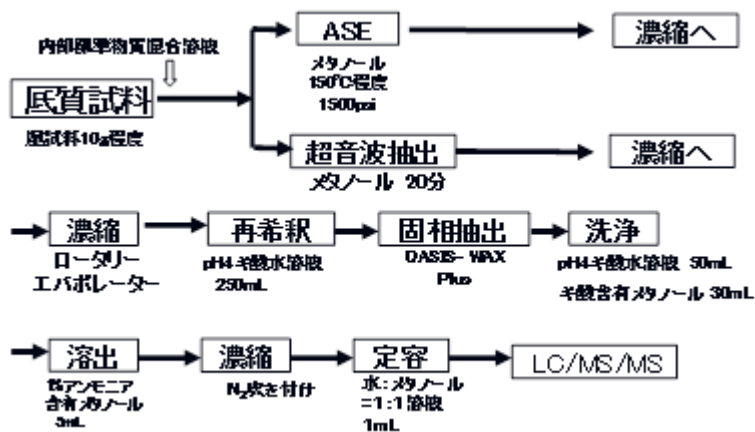


図(1)-1 風乾底質試料の分析フロー

2~3mL程度まで濃縮後、pHを4程度に調整したギ酸水溶液250mLで再希釈し、Waters社製の陰イオン-逆相ミックスモードの固相カートリッジカラムOASIS-WAXPlusに通水し、PFCsを吸着させた。通水後、pH4のギ酸水溶液、ギ酸酸性メタノールで固相カラムを洗浄後、1%アンモニア含有メタノール5mLで溶出し、窒素吹き付け濃縮後、水:メタノール=1:1溶液で1mLに定容し、高速液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS/MS)で分析を行い、回収率を算出した。分析フローを図(1)-1に示す。なお、風乾は室温約20°Cで3日間実施した。

2) 底質の抽出方法に関する検討

底質試料から有機フッ素化合物を抽出する方法として図(1)-2に示す超音波抽出法および高速溶媒抽出法(ASE法)の適用を検討した。東京湾(隅田川河口、荒川河口)の底質試料を用いて抽出効率を比較検討するとともに、確立した分析方法を踏まえて、東京湾および多摩川における底質中の汚染実態を調査した。



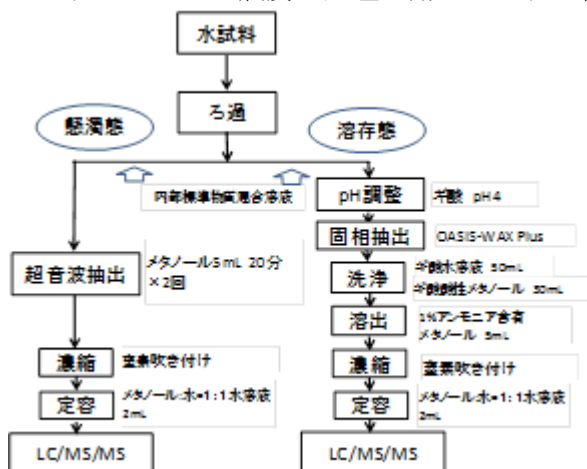
図(1)-2 底質試料の抽出方法の検討に係るフロー

(3) 東京湾水質試料における実態調査

前回の共同研究で開発した下水・排水試料の分析法を用いて、東京都内湾(流入河川の河口を含む)15地点の採取・分析を実施した。分析フローを図(1)-3に示す。試料250~500mL全量をメスシリンダーで正確に測り取り、ギ酸でpH4程度に調整した。濁度の高い試料は、ギ酸添加前にガラス繊維ろ紙(保留粒子径0.4μm)で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態とに分離した。懸濁態試料は、内部標準混合メタノール溶液を10μL添加し、メタノールで超音波抽出を行った。溶存態試料は、懸濁態と同様に内部標準物質溶液を添加後、Waters社製の固相カートリッジカラム

(OASIS-WAX Plus)を用いて流速5mL/分で固相抽出した。試料を全て通水後、試料を保管していたポリプロピレン瓶及び処理に用いたガラス器具類の壁面に吸着したPFCsを溶出させるため、pH4

表(1)-2 LC/MS/MS分析条件



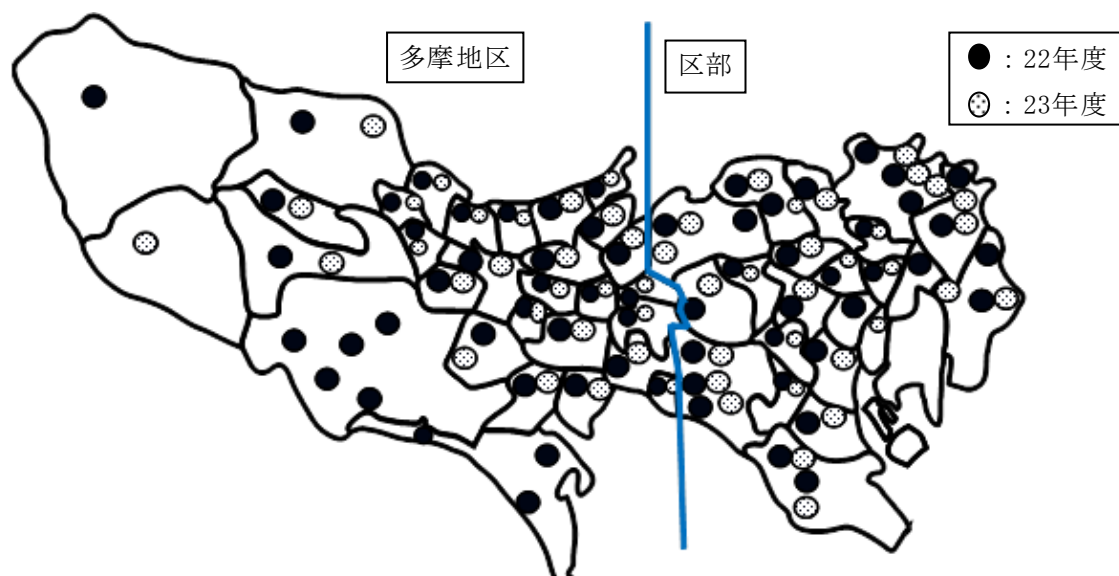
HPLC部	
装置	Waters製 Alliance2695
カラム	化学物質評価研究機構製 L-Column2 ODS (φ2.1mm×150mm、粒径3.5μm)
移動相	A:10mM酢酸アンモニウム溶液 B:アセトニトリル 0→5min A:B=55:45 5→10min A:55→5 B:45→95 linear gradient 10→15min A:5→55 B:95→45 linear gradient 15→20min A:B=55:45
流量	0.2mL/min
カラム温度	40°C
試料注入量	10μL
MS部	
装置	Waters製 Quattro PremierXE
イオン化法	ESI(ネガティブモード)
測定モード	MRM
イオン源温度	120°C
脱溶媒温度	350°C

図(1)-3 水試料分析フロー

のギ酸水溶液50mL、ギ酸酸性メタノール30mLで順次洗いこみ、洗浄液を同様の順序で固相カラムに流した。最後に固相カラムに1%アンモニア含有メタノール5mLをバックフラッシュ法により通し、PFCs類を溶出した。溶出液は窒素吹き付けにより濃縮後、水:メタノール=1:1水溶液で2mLに定容した。分析はLC/MS/MS(Waters社製 PremierXE) を使用し、内部標準法で定量した。分析値は、溶存態と懸濁態を合算し、総濃度として算出した。今回測定した分析条件を表(1)-2に示す。

(4) 都内の地下水および湧水における実態調査

前回の共同研究で開発した下水・排水試料の分析法を用いて、平成22年度は東京都内地下水65地点、23年度は57地点の採取・分析を実施した。都内地下水の採水地点を図(1)-4に示す。また、地下水調査と並行して都内湧水(島しょ地域として八丈島と神津島を含む)の実態調査も行った。



図(1)-4 都内地下水採水地点

(5) 土壌カラムへのPFOSの浸透実験

地下水や湧水のPFOSのクロマトグラムに着目すると主成分である直鎖体と分岐異性体との面積比率が地点によって大きく異なっていた。この原因を追究するため、赤玉土を充てんした土壌カラム実験により、PFOSの地下への浸透過程での組成変化の有無を検討した。実験に使用したカラムの構造を図(1)-5に示す。メノウ乳鉢で粉碎後、0.5mmメッシュのふるいに通した赤玉土を、内径20mmのガラスカラムに、湿式で充てんした。土壌の層は約17cm程度とした。土壌の層を超純水で洗浄およびコンディショニングを行った後、分岐異性体を含んだPFOS水溶液(約 $2\mu\text{g/L}$)をカラム上層に注ぎ、自然流下させながら、約20mLずつのフラクションに分けて採取・分析を行った。土壌カラムは、2セット用意し、実験データの再現性を確認することとした。



図(1)-5 土壌カラム浸透実験風景

(6) 検出下限の算出

検出下限値は以下の方法で求めた。超純水500mLに標準混合メタノール溶液を水試料中の濃度として2ng/L相当になるよう添加後、回収試験を7回繰り返し、それぞれ①式を用いて算出した。

$$\text{検出下限} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad \text{①}$$

n;測定回数(ここでは7) t(n-1, 0.05);危険率5%、自由度n-1のt値(片側) σ_{n-1} ;標本標準偏差

4. 結果及び考察

(1) 底質試料に関する分析法の検討

1) 底質の風乾の可否に関する検討
回収率一覧を表(1)-3に示す。回収率は、いずれの物質についても80%を超えており、風乾に伴う揮発は当該期間ではほとんど生じないものと考えられた。

表(1)-3 風乾底質試料のサロゲート回収率一覧

物質	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA
回収率(%)	96	96	94	100	104	123	110
物質	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS		
回収率(%)	110	110	86	108	103		

2) 抽出方法の違いによる回収率の検討について

底質を使ったASE法と超音波抽出法によるサロゲート物質の回収率の一覧を表(1)-4に示す。両者の回収率を比較すると、ASE法、超音波抽出法ともに大きな違いはなかった。しかし、ASE法の場合、サンプルの抽出に要する時間が超音波抽出より長くかかることから、実際の試料は、超音波抽出法を用いて分析することとした。

表(1)-4 抽出方法別の底質試料サロゲート回収率一覧

物質	¹³ C ₂ -PFHxA	¹³ C ₄ -PFHpA	¹³ C ₆ -PFOA	¹³ C ₈ -PFNA	¹³ C ₁₀ -PFDA	¹³ C ₁₂ -PFUdA	¹³ C ₁₄ -PFDoA
ASE回収率(%)	65	115	134	151	133	115	90
超音波回収率(%)	103	91	126	133	151	138	115

物質	¹³ C ₈ -PFHxS	¹³ C ₁₀ -PFOS
ASE回収率(%)	84	90
超音波回収率(%)	76	99

超音波抽出法を用いて、東京湾底質および多摩川の底質を分析したデータを表(1)-5、(1)-6に示す。東京湾底質は性状がシルト状で細かい粒径の粒子が大半を占めていた一方、多摩川またはその支川の底質は砂状であった。水域が異なるため、直接比較はできないが、シルト状の底質に骨格炭素数の多いPFUdA、PFDoA、PFTrDA濃度が高くなる傾向があった。これは、DDT等をはじめとするPOPs類についても同様の傾向があり、骨格炭素数が大きい物質になるほど底質や生物へ移行しやすくなることが示唆された。

表(1)-5 東京湾底質(隅田川河口、荒川河口)における有機フッ素化合物濃度一覧 (ng/g-wet)

	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA
隅田川河口1	0.93	0.15	0.01	0.00	0.00	0.27	0.01	0.88	0.40	0.82
隅田川河口2	1.17	0.24	0.01	0.01	0.09	0.34	0.14	1.17	0.41	0.81
荒川河口1	0.26	0.02	0.02	0.01	0.06	0.12	0.04	0.21	0.14	0.23
荒川河口2	0.40	0.05	0.02	0.01	0.00	0.23	0.07	0.39	0.23	0.45

底質の性状：シルト状

表(1)-6 多摩川またはその支川における有機フッ素化合物濃度一覧 (ng/g-wet)

	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
多摩川 関戸橋	0.18	N.D	N.D	0.01	0.03	0.10	0.06	0.10	0.02	0.03
多摩川 日野橋	0.21	N.D	N.D	0.01	0.03	0.17	0.08	0.19	0.06	0.06
多摩川 多摩川原橋	0.10	N.D	N.D	0.02	0.04	0.07	0.03	0.07	0.02	0.03
平井川 多西橋	0.34	0.01	0.01	0.01	0.07	0.18	0.04	0.04	0.02	0.02
谷治川 新旭橋	0.14	0.02	0.02	N.D	0.02	0.13	0.02	0.17	0.04	0.08

底質の性状：砂状

(2) 水試料における検出下限

平成22、23年度年度における検出下限値をそれぞれ表(1)-7、表(1)-8に示す。平成22年度から23年度にかけて、試料の最終調製量を2mL～1mLに変更することで、下限値が改善した。

表(1)-7 水試料中有機フッ素化合物検出下限値、定量下限値 (平成22年度)

	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
検出下限値(MDL)	1.2	1.9	1.3	1.3	1.7	1.3	1.3	0.7	1.0	1.0	1.3	1.3	1.0
定量下限値(MQL)	3.0	4.8	3.3	3.5	4.4	3.3	3.4	1.8	2.6	2.6	3.3	3.5	2.6

表(1)-8 水試料中有機フッ素化合物検出下限値、定量下限値 (平成23年度)

	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
検出下限(MDL)	0.8	0.7	0.3	0.4	0.6	0.5	0.2	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2
定量下限(MQL)	2.1	1.9	0.8	1.1	1.6	1.2	0.5	0.8	0.6	0.6	0.8	0.6	0.6

(3) 東京湾水質試料における実態調査

結果を表(1)-9に示す。PFOS濃度が最大で21ng/Lで、米国環境保護庁「暫定的な健康に関する勧告」(PFOS: 200ng/L、PFOA: 400ng/L)より大幅に低く、健康等に対する影響は極めて低いものと考えられた。

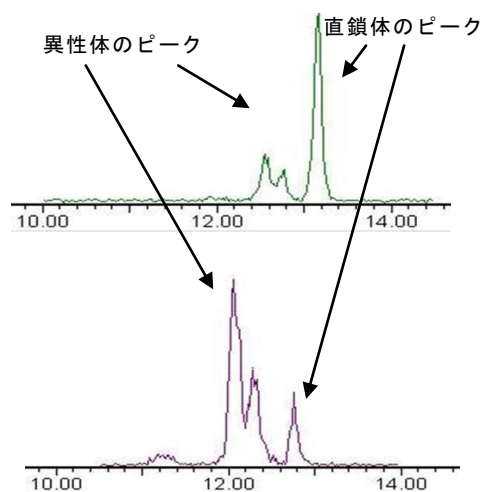
表(1)-9 東京都内湾における有機フッ素化合物濃度一覧

地点	採水日	濃度(ng/L)												
		PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
St 1	平成22年7月	3.9	(2.4)	(2.0)	14	N.D	3.5	(2.2)	8.5	10	1.4	(1.7)	N.D.	N.D
St 2	平成22年7月	N.D	(3.4)	N.D	21	N.D	4.6	(2.4)	9.4	15	1.7	(2.7)	N.D	N.D
St 3	平成22年7月	3.8	N.D	N.D	6.8	N.D.	3.4	N.D.	9.0	14	1.2	(1.6)	N.D	N.D
St 4	平成22年7月	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	(3.2)	(1.7)	9.3	7.1	1.2	N.D	N.D	N.D
St 6	平成22年7月	2.7	(2.4)	N.D	19	N.D	4.1	(2.6)	11	22	1.1	(1.4)	N.D	N.D.
St 7	平成22年7月	2.6	(2.0)	N.D	3.0	N.D	(2.9)	(1.6)	8.4	9.4	N.D.	N.D	N.D	N.D.
St 9	平成22年7月	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	(2.3)	N.D	3.3	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D.
St 10	平成22年7月	N.D.	N.D.	N.D	N.D.	N.D	(1.8)	(1.3)	9.3	N.D.	1.0	(1.6)	N.D	N.D.
St 11	平成22年7月	N.D.	(3.3)	N.D	12.4	N.D	4.2	(2.1)	9.3	14	1.7	(2.3)	N.D	N.D.
St 12	平成22年7月	1.4	(1.9)	N.D	4.4	N.D	(3.0)	1.7	7.7	10	N.D.	(1.9)	N.D	N.D.
St 14	平成22年7月	N.D.	N.D.	N.D	4.3	N.D	(3.0)	N.D.	11	N.D.	N.D.	(2.0)	N.D	N.D.
St 23	平成22年7月	1.8	(3.0)	N.D	10.7	N.D	3.6	(2.1)	9.6	14	1.8	(2.9)	N.D	N.D.
St 27	平成22年7月	1.7	N.D	N.D	(2.8)	N.D.	(1.8)	(1.1)	9.2	3.3	N.D.	N.D	N.D	N.D.
St 32	平成22年7月	N.D.	(2.2)	N.D.	3.9	N.D.	(3.1)	(1.8)	9.1	10	1.3	(2.1)	N.D	N.D.
St 33	平成22年7月	(1.2)	N.D.	N.D.	(3.0)	N.D.	(2.0)	(1.3)	8.3	8.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

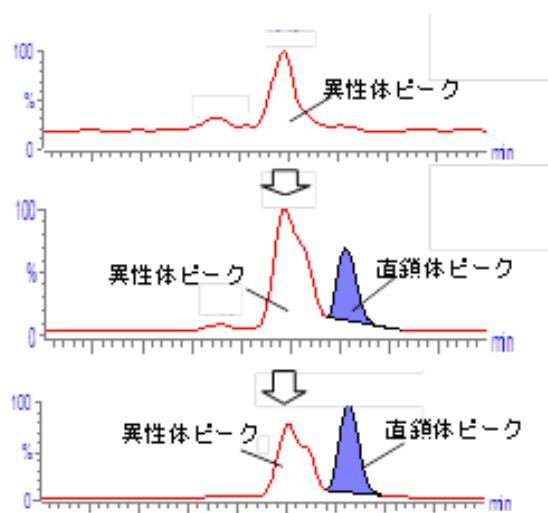
(4) 都内の地下水および湧水における実態調査

平成22年度、23年度における地下水の分析結果を表(1)-10、(1)-11に、湧水における分析結果

を表(1)-12に示す。平成22年度は65地点（30地点が区部、35地点は多摩地区）、23年度は前年度と異なる57地点（30地点が区部、27地点は多摩地区）で採取した。まず、区部と比較すると、多摩地域に高い濃度レベルで検出された地点が多く、また、地点により最も濃度の高かった物質が異なっていた。例えば、平成22年度は立川市、府中市、国立市の3地点で、PFHxSとPFOSの合計が全体に占める割合は65～70%程度であったのに対し、調布市2と狛江市2ではPF0Aが54～79%程度であった。また、湧水でも国立市①のようにPFOS、PFHxSがほかの地点と比較して高い濃度レベルで検出される地点が確認された。ここから、地域による排出物質の違いがあり、業種により様々な物質が使用されていることが示唆された。現在、国内では有機フッ素化合物に対し環境基準等は定められていないが、将来を見据え、地下水や湧水に対し、当該物質の実態を適切に把握する必要があると考える。また、PFOSのクロマトグラムに着目すると、地下水や湧水においては、地点により直鎖体と分岐異性体の比率が大きく異なっていた（図(1)-6）。河川水や下水の試料では、地点によらず、この比率がほぼ一定で、小金井市と類似した形状であるのに対し、地下水や湧水では、この比率が逆転する地点があった。この傾向は、地下浸透の過程で、土壌に対する親和性の違いにより生じるものと考えた。そこで、赤玉土を充てんした土壌カラムを制作し、分岐異性体を含む約 $2\mu\text{g/L}$ のPFOS水溶液を土壌に浸透させながら、約20mLのフラクションに分けて分析し、PFOSのクロマトグラムの形状の変化を追跡した。結果を図(1)-7に示す。最も上にあるクロマトグラムが実験開始当初のフラクションを分析したクロマトグラムで、実験を進行するにしたがって下のクロマトグラムに形状が変化していた。ここから土壌浸透の過程で、PFOSの直鎖体と異性体の比率が変化する可能性のあることが示唆された。



図(1)-6 湧水のPFOSクロマトグラム
(上:小金井市、下:港区)



図(1)-7 PFOSの土壌カラム浸透実験結果

表(1)-10 東京都内地下水における有機フッ素化合物濃度一覧 (平成22年度)

採水地点	濃度 (ng/L)												
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTdA
千代田区	N.D.	5.8	N.D.	6.1	N.D.	(2.5)	(2.1)	8.8	2.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
港区	(1.5)	(4.4)	N.D.	(2.0)	N.D.	(1.4)	(1.7)	6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
新宿区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
文京区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	(1.3)	(1.6)
台東区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
墨田区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
品川区	3.9	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	(1.8)	(2.1)	6.6	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
目黒区	(1.8)	(3.9)	N.D.	(2.9)	N.D.	(1.9)	(1.7)	5.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
大田区1	(2.4)	N.D.	N.D.	(2.7)	N.D.	(1.7)	(2.0)	2.0	(1.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
大田区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区2	N.D.	N.D.	N.D.	(2.9)	N.D.	(1.5)	N.D.	(1.1)	(1.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区3	4.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)	N.D.
渋谷区	N.D.	7.2	N.D.	(1.8)	N.D.	(2.2)	N.D.	5.5	(1.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
中野区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
杉並区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
豊島区	(1.4)	(3.7)	N.D.	(2.4)	N.D.	(1.5)	N.D.	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)	N.D.
北区	N.D.	N.D.	5.9	3.9	(2.4)	(3.1)	4.2	7.2	(1.9)	N.D.	N.D.	(1.3)	7.9
荒川区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.9
板橋区1	(1.3)	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	2.2	3.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.
板橋区2	9.3	2.9	(2.7)	5.1	N.D.	7.1	1.0	3.0	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)
練馬区1	(1.7)	5.8	N.D.	9.0	N.D.	3.4	(2.5)	6.2	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
練馬区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)	N.D.	N.D.	(1.5)	(1.4)	N.D.
葛飾区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
葛飾区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	(1.4)	(1.6)	N.D.
江戸川区1	(2.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.1)	N.D.	(0.7)	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.7)	N.D.
江戸川区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八王子市1	N.D.	(2.6)	N.D.	3.5	N.D.	(1.7)	(2.4)	5.8	5.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八王子市2	N.D.	(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.	6.7	N.D.	N.D.	3.4	6.4	N.D.
八王子市3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)	(1.3)	N.D.
八王子市4	N.D.	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	(2.1)	(2.4)	7.1	5.1	N.D.	N.D.	5.8	N.D.
八王子市5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	N.D.	N.D.	4.2	6.7	N.D.
立川市	3.0	16.0	8.8	23.0	N.D.	6.3	2.1	4.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵野市	N.D.	1.4	N.D.	2.7	N.D.	5.6	(3.1)	8.5	4.4	N.D.	N.D.	(3.1)	N.D.
三鷹市	(1.9)	6.5	N.D.	1.5	N.D.	4.2	(2.4)	7.9	7.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
青梅市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.8)	N.D.
府中市	2.8	20.0	8.2	14.0	N.D.	7.2	3.2	4.3	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
昭島市	(1.3)	(2.5)	N.D.	8.7	N.D.	(2.5)	(2.5)	6.4	1.4	N.D.	N.D.	3.9	N.D.
調布市	N.D.	(3.1)	N.D.	N.D.	N.D.	(2.2)	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	3.9	N.D.
町田市1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
町田市2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)	(1.6)	N.D.
町田市3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)	(1.6)	N.D.
小金井市	4.3	2.2	N.D.	4.6	N.D.	8.4	(2.1)	9.5	7.3	N.D.	(2.1)	(1.7)	N.D.
小平市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
日野市	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	N.D.	(2.8)	(1.5)	4.8	(2.4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東村山市	(1.7)	N.D.	N.D.	(1.5)	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
国分寺市	3.8	2.1	N.D.	2.3	N.D.	7.7	5.3	1.2	7.3	(1.2)	3.3	5.5	N.D.
国立市	2.8	23.0	7.9	16.0	N.D.	7.7	2.7	7.3	(1.9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
福生市	(1.3)	N.D.	N.D.	6.1	N.D.	5.4	5.8	1.3	5.9	N.D.	N.D.	(3.0)	N.D.
狛江市	5.0	2.2	N.D.	3.0	N.D.	8.2	(2.9)	8.5	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東大和市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.8)	(1.3)	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
深瀬市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東久留米市	N.D.	N.D.	N.D.	7.4	N.D.	(2.8)	(2.4)	5.9	5.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵村山市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
多摩市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
稲城市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
羽村市	(1.7)	N.D.	N.D.	4.4	N.D.	(2.6)	(3.1)	8.7	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
あきる野市	(2.1)	N.D.	N.D.	3.8	N.D.	(1.5)	(1.7)	5.4	(1.9)	N.D.	(2.8)	5.3	N.D.
西東京市	1.1	4.7	(2.2)	1.5	N.D.	3.8	1.3	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
瑞穂町	5.1	3.5	N.D.	4.0	N.D.	1.2	6.2	1.7	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)
日の出町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
奥多摩町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出率	37%	34%	9%	46%	2%	52%	43%	75%	40%	2%	18%	34%	8%
最大値	30	230	8.8	230	(2.4)	7.7	3.2	7.3	1.4	(1.2)	4.2	6.7	7.9

N.D.: 検出下限値未満, (): 検出下限値以上定量下限値未満

表(1)-11 東京都内地下水における有機フッ素化合物濃度一覧 (平成23年度)

採水地点名	濃度(ng/L)													
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrDA	
中央区	N.D.	N.D.	N.D.	(0.65)	N.D.	(0.72)	(0.27)	(0.42)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
港区2	N.D.	N.D.	(0.34)	63	N.D.	11	17	43	24	7.3	5.1	1.6	1.1	
新宿区2	2.3	(1.6)	N.D.	5.8	N.D.	2.0	1.3	4.5	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
文京区2	N.D.	N.D.	(0.45)	(0.48)	N.D.	(0.55)	(0.29)	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.29)	
台東区2	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	(0.63)	N.D.	2.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
江東区	N.D.	N.D.	(0.49)	N.D.	N.D.	N.D.	(0.26)	(0.58)	0.68	N.D.	N.D.	(0.33)	(0.40)	
品川区2	(1.9)	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	(0.60)	(0.49)	2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.40)	
目黒区2	(1.6)	N.D.	N.D.	8.8	N.D.	2.1	2.3	5.0	2.7	2.4	(0.71)	(0.49)	(0.32)	
大田区3	(1.9)	(1.3)	(0.55)	3.8	N.D.	4.1	2.4	12	0.80	N.D.	N.D.	N.D.	(0.30)	
大田区4	N.D.	N.D.	N.D.	(0.61)	N.D.	2.8	1.9	11	1.2	N.D.	N.D.	N.D.	(0.24)	
世田谷区4	(0.88)	(0.81)	N.D.	1.3	N.D.	1.8	0.92	3.3	1.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
世田谷区5	(1.0)	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	(0.58)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.35)	N.D.	(0.32)	
世田谷区6	(2.0)	(1.5)	N.D.	(0.54)	N.D.	2.3	1.6	3.4	0.77	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
渋谷区2	N.D.	3.5	(0.47)	28	N.D.	4.2	3.9	14	12	(0.24)	(0.31)	(0.27)	N.D.	
中野区2	2.2	4.0	N.D.	1.5	N.D.	1.9	1.7	5.9	N.D.	(0.25)	N.D.	N.D.	N.D.	
杉並区 2	(0.86)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.32)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
豊島区 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.66	(0.43)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
北区 2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.39)	(0.53)	(0.26)	(0.38)	N.D.	N.D.	N.D.	
荒川区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.29)	(0.70)	N.D.	N.D.	N.D.	(0.31)	N.D.	
板橋区3	(1.1)	N.D.	N.D.	9.9	N.D.	3.0	2.6	11	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
板橋区4	N.D.	(1.8)	N.D.	(0.67)	N.D.	(0.81)	1.0	3.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
練馬区 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
練馬区 4	13	67	2.7	90	N.D.	27	10	14	9.3	(0.33)	N.D.	N.D.	N.D.	
足立区4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.26)	(0.34)	(0.62)	(0.31)	N.D.	N.D.	(0.24)	
足立区5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.64)	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
足立区6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.32)	0.93	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
葛飾区 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.23)	(0.47)	(0.36)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
葛飾区 4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.24)	(0.31)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
江戸川区 3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.32)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
江戸川区4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.32)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
立川市2	22	170	4.5	190	N.D.	56	20	47	11	(0.48)	N.D.	N.D.	N.D.	
武蔵野市2	5.5	31	(0.34)	53	N.D.	12	4.5	11	5.3	(0.27)	N.D.	N.D.	N.D.	
三鷹市2	2.6	8.1	N.D.	21	N.D.	5.6	1.8	7.8	6.2	(0.25)	(0.41)	(0.25)	(0.31)	
青梅市2	(1.9)	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	2.5	2.3	7.8	13	N.D.	(0.32)	N.D.	(0.48)	
府中市2	(1.3)	6.7	N.D.	6.0	N.D.	3.3	1.1	1.8	N.D.	(0.31)	N.D.	(0.23)	N.D.	
昭島市2	(1.8)	7.8	(0.67)	13	(0.73)	6.5	5.5	12	5.4	1.0	N.D.	N.D.	(0.33)	
調布市2	6.2	150	2.8	71	N.D.	18	4.2	310	5.1	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	
小金井市2	3.5	9.4	N.D.	17	N.D.	3.7	2.7	6.8	5.6	(0.27)	N.D.	N.D.	N.D.	
小平市2	4.1	6.4	(0.44)	5.3	N.D.	4.7	2.0	4.1	1.7	(0.30)	N.D.	N.D.	N.D.	
日野市2	9.5	47	2.6	120	N.D.	10	3.8	11	5.8	(0.33)	(0.34)	N.D.	N.D.	
東村山市2	N.D.	N.D.	N.D.	(0.47)	N.D.	N.D.	(0.34)	1.0	(0.37)	N.D.	(0.35)	N.D.	N.D.	
国分寺市2	2.8	33	0.92	41	N.D.	11	3.7	10	3.5	(0.49)	N.D.	N.D.	N.D.	
国立市2	N.D.	(1.1)	N.D.	2.1	N.D.	2.2	2.2	4.6	0.73	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
福生市 2	(1.6)	2.3	N.D.	28	N.D.	6.9	7.8	15	70	2.0	4.8	N.D.	(0.25)	
狛江市2	2.8	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	39	16	240	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東大和市2	(1.4)	(0.93)	(0.63)	11	N.D.	12	5.8	32	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	(0.38)	
清瀬市2	N.D.	N.D.	N.D.	(0.81)	N.D.	N.D.	0.60	1.4	1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
東久留米市2	2.2	(1.6)	N.D.	14	N.D.	(1.0)	1.0	3.4	2.8	N.D.	N.D.	N.D.	(0.52)	
武蔵村山市2	N.D.	N.D.	(0.55)	(0.52)	N.D.	(1.0)	0.90	2.9	(0.61)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
多摩市2	8.3	31	2.0	23	N.D.	17	6.7	11	7.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
稲城市2	(2.0)	5.5	0.92	12	N.D.	5.7	2.5	8.5	8.8	0.67	N.D.	(0.26)	N.D.	
羽村市2	(1.5)	N.D.	N.D.	3.3	N.D.	2.0	2.4	5.3	2.2	(0.29)	N.D.	N.D.	N.D.	
あきる野市2	(0.85)	N.D.	N.D.	3.6	N.D.	(1.1)	1.5	3.4	2.0	(0.50)	N.D.	N.D.	(0.28)	
西東京市2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.41)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	
瑞穂町2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.65	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.40)	
日の出町2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.48)	0.82	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.24)	
松原村	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.66	0.83	(0.43)	N.D.	N.D.	(0.26)	(0.28)	
検出率	53%	47%	30%	65%	2%	67%	86%	93%	67%	37%	16%	16%	33%	
最大値	22	170	4.5	190	(0.73)	56	20	310	70	7.3	5.1	1.6	1.1	

N.D.: 検出下限値未満, (): 検出下限値以上定量下限値未満

表(1)-12 東京都内湧水における有機フッ素化合物濃度一覧

採水地点名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
港区	3.0	89	(0.73)	4.7	N.D.	6.7	6.5	19	0.83	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
北区	N.D.	(1.1)	(0.44)	12	N.D.	2.9	3.0	21	1.4	(0.40)	(0.39)	0.64	N.D.
大田区①	N.D.	N.D.	N.D.	1.2	N.D.	1.4	1.4	4.3	0.96	N.D.	N.D.	(0.23)	N.D.
大田区②	2.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.80)	N.D.	N.D.	(0.61)	1.6	4.6	1.7	(0.52)
大田区③	(1.7)	N.D.	(0.50)	1.1	N.D.	N.D.	N.D.	1.5	N.D.	0.80	(0.62)	0.58	N.D.
大田区④	(1.6)	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.3	N.D.	N.D.	N.D.	(0.52)	N.D.
板橋区	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.47)	1.3	(0.75)	0.73	0.87	0.65	(0.32)
練馬区	N.D.	N.D.	N.D.	7.2	N.D.	(0.84)	1.3	3.9	1.6	(0.59)	(0.51)	0.71	N.D.
府中市	(1.8)	N.D.	N.D.	3.4	N.D.	2.5	2.4	N.D.	1.8	1.5	4.0	1.6	(0.36)
小金井市	3.0	18	(0.49)	17	N.D.	6.5	3.2	7.2	7.3	(0.60)	(0.71)	0.81	(0.34)
日野市	(1.6)	7.6	(0.49)	8.5	N.D.	2.0	1.2	3.3	3.0	N.D.	(0.37)	(0.23)	N.D.
国分寺市①	(1.3)	2.3	N.D.	3.5	N.D.	5.1	3.3	7.2	4.3	(0.32)	N.D.	(0.39)	N.D.
国分寺市②	(1.7)	4.6	N.D.	2.9	N.D.	2.9	2.3	5.9	1.5	(0.31)	(0.59)	0.58	0.79
国立市①	11	120	3.7	180	N.D.	37	20	27	20	1.4	1.2	N.D.	N.D.
国立市②	(2.0)	18	N.D.	29	N.D.	5.4	3.6	9.1	7.3	(0.62)	(0.36)	N.D.	N.D.
国立市③	4.1	32	1.6	50	N.D.	12	6.5	14	18	1.0	(0.68)	N.D.	N.D.
奥多摩町	N.D.	N.D.	(0.38)	1.3	N.D.	N.D.	(0.32)	0.84	(0.38)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
神津島①	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
神津島②	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
神津島③	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八丈島①	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八丈島②	N.D.	N.D.	N.D.	(0.50)	N.D.	N.D.	N.D.	(0.37)	(0.34)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八丈島③	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.30)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D.: 検出下限値未満, (): 検出下限値以上定量下限値未満

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

水環境中における包括的な実態調査を進める上で、地下水の重要性を再認識するとともに、底質分析にあたり分析前の保管方法として、湿泥だけでなく風乾後の乾燥試料も有効であることを確認した。また、PFOSの土壌カラムへの浸透過程で異性体と直鎖体の浸透速度が異なる結果が確認でき、同物質の地下への浸透の際に、挙動の違いを考察するための情報提供に役立つと考える。

(2) 環境政策への貢献

底質や地下水の実態を調査したうえで、表流水との関係を解明するうえで水環境中での挙動を解明し、環境基準化等がなされた場合における対策方法の提示に役立つと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

(平成22年度)

【協力案件名】 JICA地域別研修 中東地域環境管理能力向上（水質汚濁防止）コース

研修員7名（エジプト3名、シリア2名、レバノン1名、パレスチナ1名）

7. 研究成果の発表状況 ※【別添】H23研究等報告書作成要領 参照

(1) 誌上発表

〈論文（査読あり）〉

特に記載すべき事項はない。

〈その他誌上発表（査読なし）〉

- 1) 西野貴裕、藤波浩美、小俣貴寛、高島佑一、高橋明宏、佐々木裕子、高澤嘉一、柴田康行、北野大：東京都環境科学研究所年報, pp. 3-8 (2010)
「多摩川におけるPFOS等の濃度変化の追跡調査」
- 2) 西野 貴裕、本田 智大、長澤 彩可、高橋 明宏、高澤 嘉一、柴田 康行、北野大：東京都環境科学研究所年報、pp. 3-8 (2011)
「都内地下水における有機フッ素化合物の実態調査」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 西野貴裕、藤波浩美、高橋明宏、佐々木裕子、高澤嘉一、柴田康行、高島佑一、小俣貴寛、北野大：第19回環境化学討論会（2010）「多摩川におけるPFOS等の濃度変化に対する追跡調査」
- 2) Nishino T., Fujinami H., Takahashi A., Sasaki Y., Takazawa Y., Shibata Y., Takashima Y., Kitano M. : DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010
“THE TREND OF PFCs CONCENTRATION IN THE TAMA RIVER, JAPAN”
- 3) Takahashi A., Nishino T., Fujinami H., Sasaki Y., Takazawa Y., Shibata Y., Takashima Y., Kitano M. : DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA, 2010
“FACT-FINDING SURVEY ON PERFLUORINATED COMPOUNDS IN WASTEWATERS”
- 4) 西野貴裕、高橋明宏、本田智大、長澤彩可、北野大：第14回日本水環境学会シンポジウム (2011)
「東京都内の湧水におけるPFCsの汚染実態について」
- 5) Nishino T., Takahashi A., Nagasawa A., Honda T., Kitano M. : DIOXIN 2011, Brussels, Belgium, (2011)
“THE ITEMS OF PFCs IN THE TAMA RIVER, JAPAN”
- 6) Takahashi A., Nishino T., Nagasawa A., Honda T., Kitano M. : DIOXIN 2011, Brussels, Belgium, (2011)
“PERFLUORINATED COMPOUNDS IN GROUNDWATER FROM TOKYO, JAPAN”
- 7) 西野貴裕、高橋明宏、本田智大、長澤彩可、北野大：第46回日本水環境学会年会（2011）
「東京都内の湧水におけるPFCsの汚染実態について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Takazawa Y. et. al; Organohalogen Compounds 2007, 69, 2873-2876. “A Mass Balance of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in the Tama River, Tokyo”
- 2) 国立環境研究所：(2006)「有機フッ素化合物等POPs様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究（特別研究）」
- 3) POP s 条約事務局HP：<http://chm.pops.int/>
- 4) EPAホームページ：<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 5) 西野貴裕ほか：東京都環境科学研究所年報、pp3-9（2009）
「都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査」
- 6) Michio M. et. al; Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 3480-3486. “Groundwater Pollution by Perfluorinated Surfactants in Tokyo”

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発 (2) PFCs組成プロファイルに基づく起源推定手法の確立

大阪市立環境科学研究所

都市環境担当

東條俊樹、山本敦史

平成22～23年度累計予算額 5,453千円（うち、平成23年度予算額：2,657千円）

予算額は間接経費を含む。

[要旨]大気中ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下；PFOS）およびペルフルオロオクタン酸（以下；PFOA）を含むペルフルオロアルキルスルホン酸類（以下；PFASs）/ペルフルオロカルボン酸類（以下；PFCAs）濃度が大気採取期間中の気温に大きく影響を受けることから、捕集材に石英ろ紙のみを使用する方法では、大気中濃度を正確に評価できない。そこで、大気中ダイオキシン類やPCBsなどの捕集に用いられるポリウレタンフォーム（以下；PUF）を石英繊維ろ紙（以下；QFF）と併せて使用することにより、良好な回収率が得られることを期待し、サンプリング手法を再検討した。QFFとPUFへの大気中PFASs/PFCAsの分配を見てみると、平均気温が26.6℃であった期間の大気採取において、やはりQFFからのブレイクスルーは生じていたが、今回の実験で追加採用したPUFに比較的鎖長の短い化合物は効果的に吸着・保持されていた。従って、大気中PFASs/PFCAsの捕集（特に鎖長の短い化合物に対して）は、QFFとPUFを併せた本手法が有効であるといえた。

今回、新たに開発した分析法を用いて、情報が極めて少ない大気環境について実態調査を実施できる体制を構築することを目的として、冬季（2011年2月）および夏季（2011年9月）に大気中PFOS/PFOA調査を実施した。その結果、PFOSおよびPFOA濃度の平均値は、環境省が実施した過去の調査と比較して同程度であった。現在は、これらの物質の規制に対する国際的な取り組みが進んでいるため、今回の調査では濃度の低下が予想されたが、そうはならなかった。その理由として、今回の一斉調査に参加している多くの機関が比較的都市部に位置していることと平成16年度の調査では、捕集材としてQFFのみを用いた方法だったため濃度レベルが低めに見積もられていた可能性が考えられた。組成に関して、それぞれの機関（＝地点）間で組成プロファイルが異なり、且つ連続した日間での変動はあまり見られないことから、大気中PFASs/PFCAsの組成プロファイルは、サンプリング地点周辺に存在する主要発生源の組成プロファイルを反映していることが推察された。

同族体および異性体を可能な限り分離し測定する詳細な分析法は、今後、実施される環境調査においても適応が可能であり、様々な起源推定につながることを期待できる。そのため、現在入手可能な異性体標準物質と詳細な分析法を用いて、可能な限り分離、測定できるPFASs/PFCAsの分析法を検討した。液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC/MS/MS）では、負イオンモードでの選択反応モニタリング（SRM）に用いるプロダクトイオンが枝分かれの部位によって異なることから、生じるイオンによって分岐異性体の存在を確認することができた。また液体クロマトグラフにおいても固定相にフッ素化アルキル基を持つものを用いることでクロマトグラフィーでも各異性体を分離することができ

た。

環境中からも様々な分岐異性体が検出されるが、これらがどのような起源から来ているかを調べるために、かつて用いられていた製品を含め日本国内で販売されている様々なフッ素製品を入手し、分析を行ったが、PFOS, PFOA そのものが含まれている製品は殆どなかった。製品自体には PFOS, PFOA が含まれていなくても、同様な構造を持つより大きな分子を成分とするフッ素製品が国内でも用いられていたことがわかった。環境試料の PFCAs 分析では、直鎖の異性体と、末端分岐の異性体が同程度検出されている試料が多く見られる。これらの試料では末端分岐の異性体からなる製品を発生源として持っていることが考えられた。

有機フッ素化合物は単純な PFCAs, PFASs だけでなく、より分子量の大きな複雑な分子も多く用いられている。環境分析において測定されている PFCAs, PFASs についても詳細な分析を行い、得られる異性体情報にも注目していくことで、発生源に関する情報が得られることが期待できる。そのためにも製品に含まれる有機フッ素化合物についての情報収集を継続し、知見を蓄積していくことが重要である。

[キーワード] PFOS/PFOA、PFASs/PFCAs、大気、異性体、分析法

1. はじめに

PFOS/ PFOA をはじめとする有機フッ素化合物（以下；PFCs）の中には有害性、残留性、生物蓄積性があり、また、地球規模の拡散が知られているものがある。このうちPFOSは、2009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）において廃絶ないし制限などの規制対象となった。POPsとして国際的な取り組みが決定後は、わが国においても、国内の製造・使用事業者に向けてPFOSの廃絶、削減への取り組みについて、的確・迅速な対応策を示す必要がある。現在、経産省が使用状況などを調べているが、排出源の中には排出を認識していない事業場も想定され、迅速に排出業態を解明し、処理・低減方法を確立する必要がある。さらには、代替物質への移行も想定され、炭素数の異なる類縁物質の実態を合わせて明らかにする必要がある。

これらPFCsの大阪市内における濃度レベルについて、研究所では水環境中で高濃度の地点があることをこれまでの調査で確認している。また、大気環境においても全国的に見て比較的、高い濃度レベルの地域が存在することが他の研究により報告されている。

この様な現状を踏まえて、平成20年度から21年度までの2年間、国内でも高濃度汚染が明らかとなっている他の自治体および国の研究機関と共同で、環境省の「平成20年度環境技術開発等推進費」（研究開発課題名：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PFCsに関する研究（以下；先行研究）を推進してきた。その中で、河川水中PFOS/PFOAについて環境調査を行ったところ、過去の調査と比較してPFOAの濃度減少や代替物質の優先的な検出といった汚染状況を明らかにすることができた。この独自に開発した詳細な分析法は、全国的な調査においても応用が可能であり、様々な起源推定につながり始めている。

2. 研究目的

平成22年度～平成23年度の2年間で、大気分野については、発生源に関する情報が皆無である大

気環境について、①大気中PFOS/PFOA分析法を開発し、②開発した分析法を用いて、全国の自治体と一斉調査を実施できる体制を構築することを目指した。また、水分野に関しては、検出された組成プロファイルを用いて、PFCsに関する様々な発生源を特定することが可能となる標準的な手法を確立するために、③PFASs/PFCAsの同族体および異性体を可能な限り分離し測定する詳細分析法を確立し、開発した分析法を用いて得られたデータを解析することによって、④発生源別組成プロファイルのデータベース化を進めることを目標とし、①～④それぞれについて検討を行ったので報告する。

3. 研究方法

(1) 大気中PFOS/PFOA分析法の確立

PFOSやPFOAは、骨格炭素数の異なる同族体や炭素鎖の構造の異なる異性体が存在し、それらはそれぞれPFASsおよびPFCAsと呼ばれている。USEPAによる自主的削減プログラムでは、世界の主要フッ素樹脂メーカーはPFOAとともにC8より炭素数の多い類縁物質についても2015年に全廃することに対する努力を行うことを約束するとしており、これらも併せてその消長を確認していくことが望ましい。

商業的に生産されたPFASs/PFCAs製品は、その主要な成分として直鎖で炭素数が8である物質（PFOS/PFOA）を含む混合物である。合成過程や未処理の原料にもよるが、PFASs/PFCAs製品には、少なくとも炭素数が4から13の同族体が存在するとされている。

大気中スルホンアミド類やテロマーアルコール類のようなPFOS/PFOAの前駆物質と考えられているPFCsの濃度レベル、分布、移動に関する報告は多く存在する。しかしながら、PFOS/PFOAを含むPFASs/PFCAsに関するものは、ほとんど見あたらない。

先行研究において、大気中PFASs/PFCAsについて抽出および前処理過程における回収率試験やサンプリング時のブレイクスルーに関する実験などを行ったが、対象とする化合物の質量範囲が広く、その物性の違いに起因すると考えられる様々な分析上の課題に直面し、最終的に一斉分析法を確立することはできなかった。

よって、今回、これまでに先行研究で得られた成果と併せて、大気中PFASs/PFCAsのサンプリング、抽出、前処理（クリーンアップ）、そして機器測定それぞれの工程について一斉分析条件を検討した。

(2) 大気中PFOS/PFOA(PFASs/PFCAs)一斉調査

大気中PFCsの一斉調査としては、平成16年度に環境省が実施した「暴露量調査」がある。ここでは、PFOS/PFOAを対象として、国内20地点（57検体）において調査が実施されており、国内における大気中PFCsに関する唯一の一斉調査である。しかしながら、この調査で採用された分析法は、大気中PFCsの捕集が採取期間中の気温に大きく影響を受ける方法であることや調査対象物質にPFOS/PFOAの関連化合物であるPFASs/PFCAsが含まれなかったことから、今回、平成22年度に開発した分析法を用いて、発生源に関する情報が極めて少ない大気環境について実態調査を実施できる体制を構築することを目的として、冬季（2011年2月）および夏季（2011年9月）に大気中PFOS/PFOA調査を実施した。

(3) PFASs/PFCAsの詳細分析法の確立（河川水）

同族体および異性体を可能な限り分離し測定する詳細な分析法は、今後、実施される環境調査においても適応が可能であり、様々な起源推定につながることを期待できる。現在、Wellington Lab等の試薬メーカーから異性体の標準物質が発売されるようになったが、実際にこれらの標準試薬を用いての詳細な異性体の分析を行っている例はまだ稀であり、実際の異性体の存在状況についてはほとんど分かっていない。そのため、現在入手可能な異性体標準物質と詳細な分析法を用いて、可能な限り分離、測定できるPFASs/PFCAs分析法を確立する。

(4) 発生源別組成プロファイルのデータベース化（水系）

環境中からも様々な分岐異性体が検出されるが、これらがどのような起源から来ているかを調べるために、かつて用いられていた製品を含め日本国内で販売されている様々なフッ素製品を入手し、分析を行ったが、PFOS, PFOA そのものが含まれている製品は殆どなかった。フッ素化アルキル基を持つスルホンアミドエタノールやアクリレートがフッ素材料に用いられていることは知られていたが、分子量 1000-2000 程度で実際にどのような構造の分子が用いられているかについては殆ど情報がない。そのため、特定の PFOS, PFOA 同族体、異性体を分析するための SRM ではなく、スキャン分析によって検出されるイオンの検索を行った。

4. 結果・考察

(1) 大気中PFOS/PFOA分析法の確立

1) サンプルング

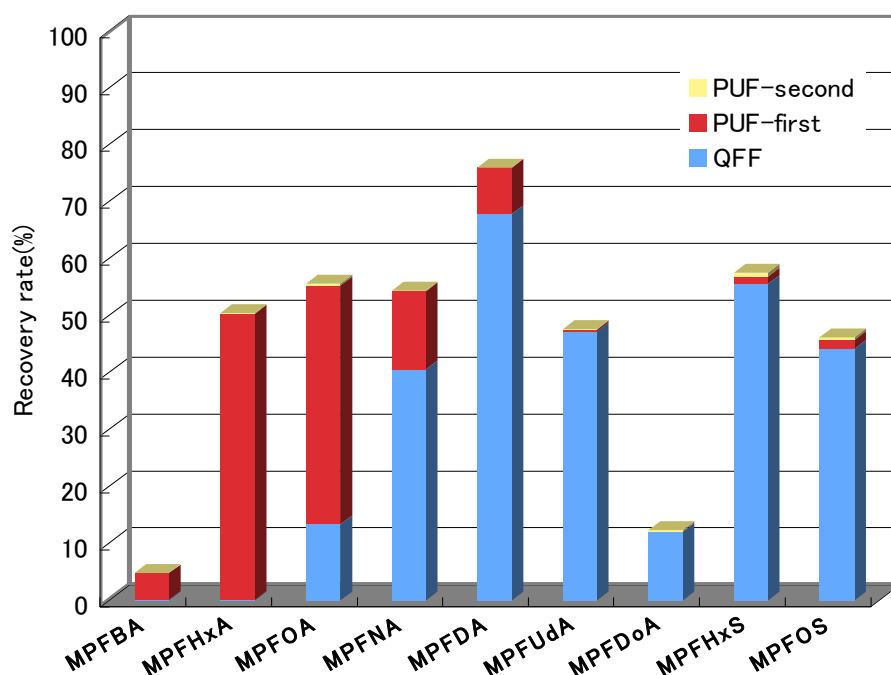
サンプルング工程において最も問題となるのは、使用する捕集材に対象化合物が吸着・保持されるかどうかという点である。そこで、先行研究では、対象物質の捕集効率やblowoffの範囲を調べるために、実環境下において捕集材として既報（エコ調査）で使用されている石英繊維ろ紙からのブレイクスルーに関する実験を行った。その結果は、isotope-labelled PFOAの回収率（≒ろ紙への残存率）の範囲が9.9-88%であり、特に夏季調査時の回収率の平均値は20%(n=4)で冬季の71%(n=5)と比較して顕著に低い値を示し、回収率と気温が逆相関の関係にあるというものであった。この傾向は、PFOSや他の同族体に関しても同様であった。つまり、このことは、大気中PFOSおよびPFOAを含むPFASs/PFCAs濃度の変動が、大気採取期間中の気温に大きく影響を受けることを示唆しており、捕集材に石英繊維ろ紙（以下；QFF）のみを使用する方法では、特に気温が高い地域や夏季において大気中PFASs/PFCAs濃度を正確に評価できないことが推察された。

これらの結果を受けて、大気中ダイオキシン類やPCBsの捕集に用いられるポリウレタンフォーム（以下；PUF）をQFFと併せて使用することにより、良好な回収率が得られることを期待し、サンプルング手法を再検討した。

実験は、先行研究によりQFFからのブレイクスルーが高い割合で確認された夏季に大阪市立環境科学研究所屋上において実施した。予めQFF(QR-100(Toyo Roshi社製))にtwo isotope-labelled C_{6,8}PFASsおよびseven isotope-labelled C_{4,6,8}-¹²PFACs(MPFAC-MXA(Wellington社製))を2ng添加し、添加した溶剤が乾いた後、そのQFFおよびPUFを装着したハイポリウムエアサンプラー(柴田科学社製)を用いて700L/minの流量で24時間大気を捕集し、捕集量がおおよそ1000m³になるようにした。大気捕集後、QFFおよびPUFは、アルミコーティングしたPP製のバックに入れ、抽出まで-20℃で冷

凍保存した。QFFの抽出は、超音波抽出(10%メタノール水溶液150mL, 30分×2回)を行った。抽出液をろ過(メンブレンフィルター)後、固相カートリッジ(OASIS WAX (Waters社製))を用いてクリーンアップを行い、対象物質を28%アンモニア水/メタノール(1/999)4mLで溶出させた。そして、窒素気流下で濃縮を行った後、シリンジスパイクとして $^{13}\text{C}_8\text{PFOS}$ (Wellington社製)および $^{13}\text{C}_8\text{PFOA}$ (CIL社製)を添加し、最終液量1mLに調製した。機器分析は、LC/(-)ESI-MS/MS(Xevo TQ MS; Waters社製)を用いて、9種類のラベル化された化合物を測定し、それぞれ回収率を算出した。一方、PUFの抽出は、超音波抽出(28%アンモニア水/メタノール(1/999)100mL, 30分×3回)を行った。抽出液をロータリーエバポレーターで5mL程度に濃縮した後、固相カートリッジ(OASIS WAX (Waters社製))を用いてクリーンアップを行い、対象物質を28%アンモニア水/メタノール(1/999)4mLで溶出させた。その後は、QFFと同じ操作を行った。

サンプリングに関する実験(ブレイクスルー実験)結果を図(2)-1に示す。QFFとPUFを合わせた9種類の化合物の回収率(n=2)は、4.8-76%の範囲であった。MPFHxA, MPFOA, MPFNA, MPFDAそしてMPFHxSなどは、良好な回収率が得られた(50-76%)。MPFOSやMPFUdAは若干低い回収率(それぞれ46, 48%)を示したものの添加量に対してほぼ半分の回収率が得られた。一方、MPFBA(4.8%)やMPFDoA(12%)に関しては、良好な結果が得られなかった。これら2物質は、今回対象とした化合物群の中で、最も鎖長の短いものと長いものであり、これらとPFOS/PFOAを一斉に分析するには、更なる分析法の改良が必要となる。



図(2)-1 ブレイクスルー実験によるMPFSA_s/MPFCA_sの回収率

QFFとPUFへの大気中PFASs/PFCAsの分配を見てみると、平均気温が26.6°Cであった期間の大気採取において、やはりQFFからのブレイクスルーは生じていたが、今回の実験で追加採用したPUFに比較的鎖長の短い化合物は効果的に吸着・保持されていた。従って、大気中PFASs/PFCAsの捕集(特に鎖長の短い化合物に対して)は、QFFとPUFを併せた本手法が有効であるといえる。

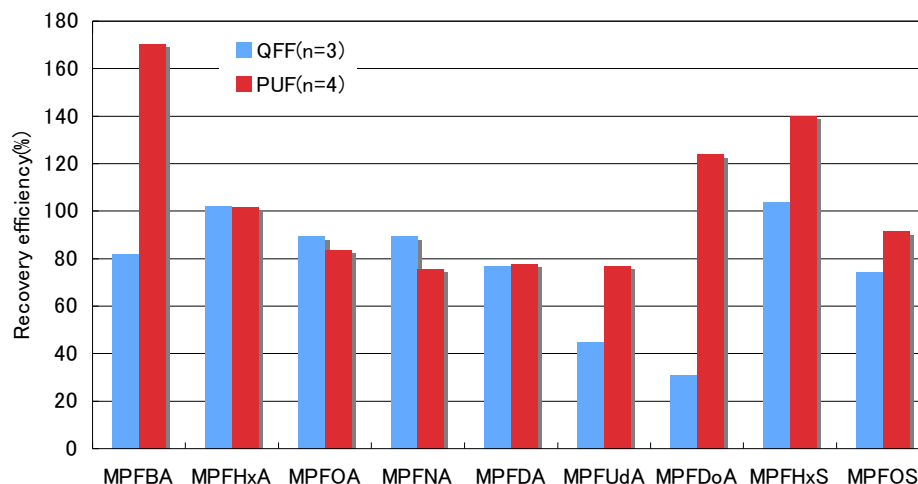
2) 抽出およびクリーンアップ

分析法確立の手順としては、ブレイクスルーに関する実験に先立ち、先ず抽出およびクリーンアップ工程の条件検討が必要である。QFFのみを対象とした先行研究により、ソックスレー抽出は超音波抽出と比較してMPFDA,MPFUdAの回収率が低い結果が得られていたため、今回新たに追加したPUFの抽出に関しても超音波抽出を採用した。ソックスレー抽出が超音波抽出と比較して比較的鎖長の長い化合物の回収率が低い理由として、ソックスレーは抽出が長時間に及ぶため、親水性の低い化合物がガラス表面に吸着する可能性が考えられた。

実験は、大阪市立環境科学研究所屋上においてQFFとPUFを装着したハイポリウムエアサンプラを用いて700L/minの流量で24時間、大気を捕集した後、QFFおよびPUFに上記の9種のラベル化された標準物質(MPFAC-MXA)をそれぞれ2ng添加した。その後の操作は、サンプリングに関する実験時と同様の操作を行った。

QFFおよびPUFそれぞれの抽出およびクリーンアップに関する実験（添加回収試験）結果を図(2)-2に示す。9種類の化合物の回収率は、それぞれQFFが31-100%、PUFが76-170%の範囲であった。

MPFOS/MPFOAやMPFHxAMPFNAそしてMPFDAなどはQFF、PUFともに良好な回収率が得られた(74-100%)。MPFBAやMPFHxSは、QFFに関してはそれぞれ82%、100%と良好な回収率を示したが、一方



図(2)-2 添加回収試験におけるMPFSAs/MPFCAsの回収率

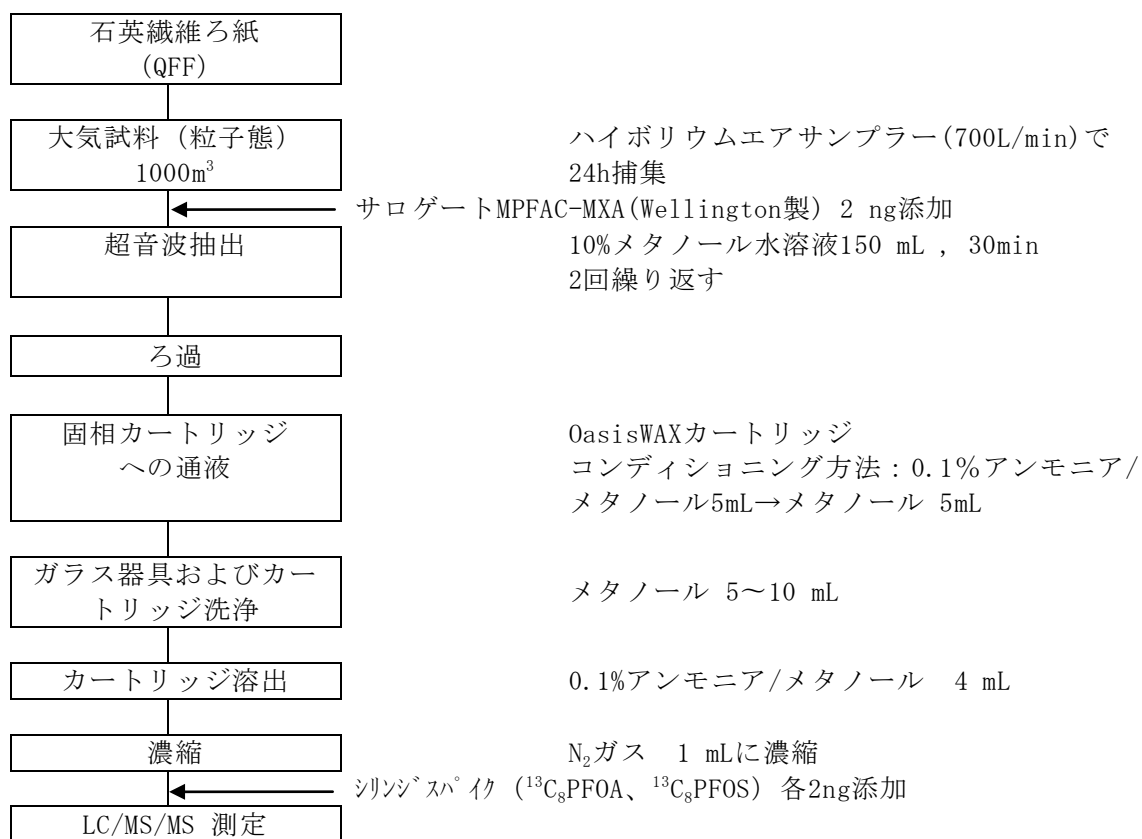
PUFに関しては、MPFHxSが高い回収率(130%)を、MPFBAが非常に高い値(170%)を示した。また、PFUdAとPFDoAは、PUFに関してはそれぞれ77%、120%と良好な回収率を示したが、一方QFFに関しては低い回収率(45%、31%)であった。これらの理由は現時点では分からないが、PFOS/PFOAだけでなくその同族体までを対象とした場合、化合物の物性が広範囲におよぶことから、一斉分析を行うには、試料を分取して鎖長の短長によりそれぞれ処理の方法を変えるなどの対応が必要なのかもしれない。さらには、現在、回収率の補正をPFASsは $^{13}\text{C}_8$ PFOSでPFCAsは $^{13}\text{C}_8$ PFOAで行っているが、正確に個々の分析対象物質に対して、それぞれシリンジスパイクとして適切にラベル化されたものを用いることで回収率が向上することも考えられる。

3) 機器分析

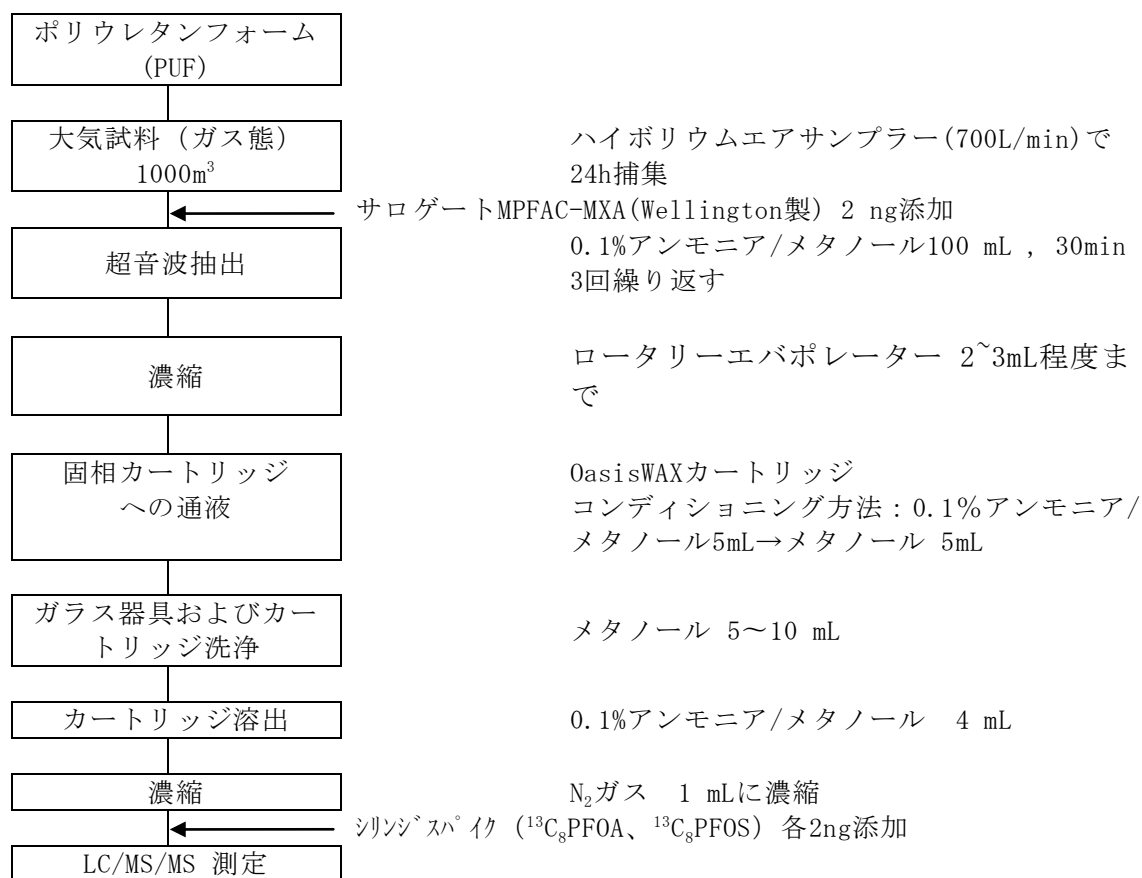
機器分析の工程は、他の環境媒体（河川水や水道水など）と同じ操作であり、これまで数多くの報告例が存在するため、今回の検討項目には含めなかった。しかしながら、機器測定において、より高感度で高選択性のある測定を行うためには、モニターするイオンの選択は重要であり、さ

らに異性体の分離分析に際してLCカラムの選択も重要となることは、言うまでもない。

以上、大気中PFOS/PFOA分析法に関して、同族体の一部との一斉分析についてはもう少し工夫が必要であるが、PFOS/PFOAについては良好な結果が得られたため、本研究結果から分析法を組み立てた。それらを図(2)-3、(2)-4に示す。この分析法は、現時点では大気中のPFOS/PFOAに関して情報が限られており、濃度レベルの把握に合わせて粒子態およびガス態の分配率を明らかにすることも目的にしているため、ろ紙とPUFをそれぞれ個別に分析する方法を提案した。今後、多くのデータが蓄積されるにつれて、ろ紙とPUFを個別に分析する必要はなくなると思われる。



図(2)-3 大気(粒子態)分析法



図(2)-4 大気 (ガス態) 分析法

(2) 大気中PFOS/PFOA(PFASs/PFCAs)一斉調査

参加機関および調査期間を、表(2)-1に示す。サンプリングは、ハイボリュームエアサンプラーを用い、700mL/minの流量で24時間捕集を連続した2日間もしくは3日間同時期に行った。捕集材は、粒子態を捕集するためにQFFもしくはガラス繊維ろ紙 (GFF) を、ガス態を捕集するためにPUFを使用した。

今回の一斉調査では、広範囲な大気中PFASs/PFCAsの実態把握を第一の目的にしているが、それに加えてそれぞれ地方環境研究所が独自で大気中PFASs/PFCAs (特にPFOS/PFOA) に関して、分析可能な体制を構築することも重要なテーマとして挙げている。冬季調査に参加した機関は、全部で13機関である。しかしながら、回収率が著しく低い機関やPFOS/PFOAのみの分析しか実施していない機関のデータは除き、回収率などの分析結果が比較的良好であった8機関のデータを用いて解析を行った。

表(2)-1 大気中PFASs/PFCAs一斉調査参加機関

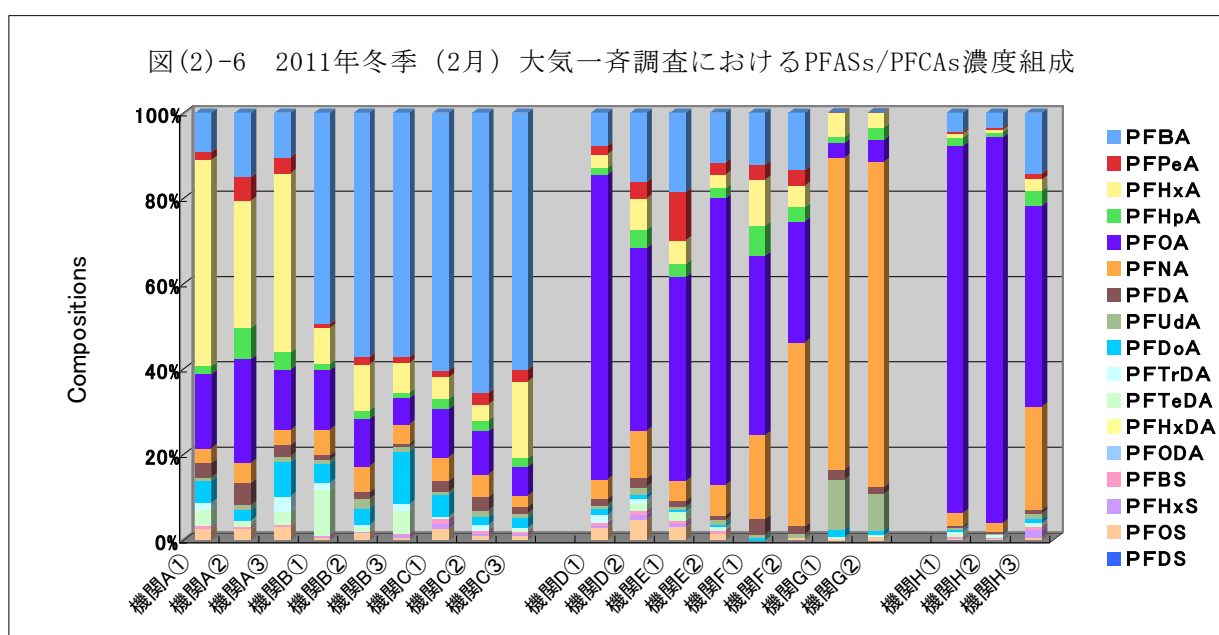
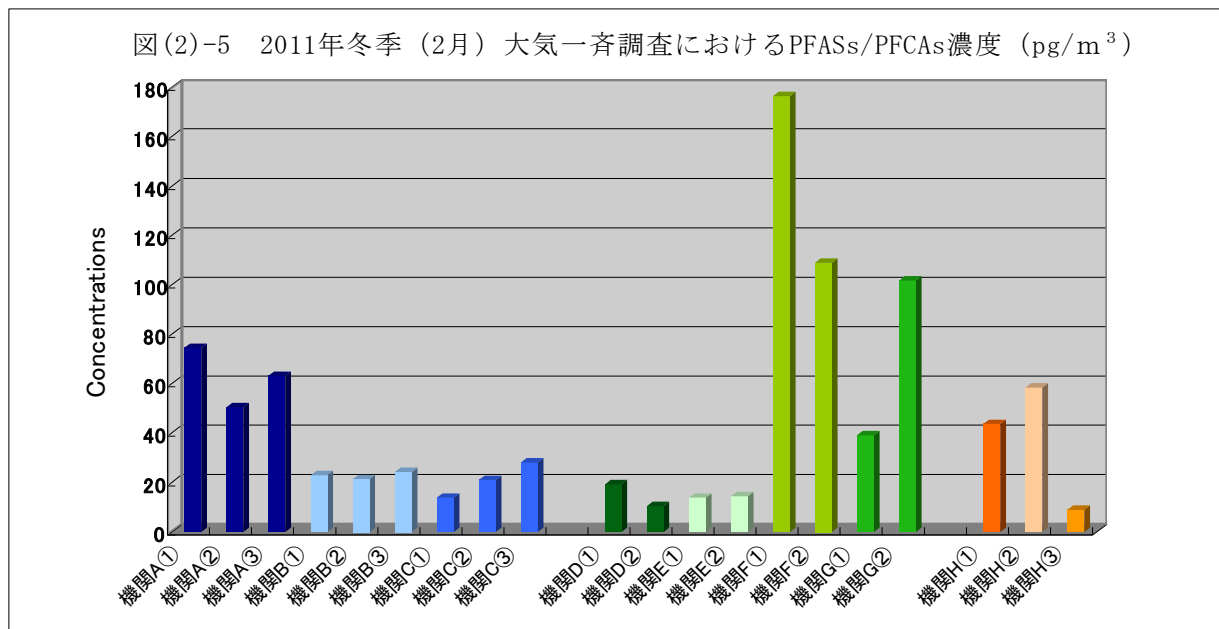
	機関名	調査期間	
		冬季	夏季
関東	群馬県衛生環境研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	埼玉県環境科学国際センター	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	千葉県環境研究センター	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	(財)東京都環境整備公社 東京都環境科学研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	神奈川県環境科学センター	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	川崎市公害研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-8
	(独)国立環境研究所	-	2011/9/12-15
東海	名古屋市環境科学研究所	-	2011/9/6-9
関西	滋賀県琵琶湖環境科学研究所	2011/2/22-25	2011/9/5-8
	京都府保健環境研究所	2011/2/22-25	2011/9/5-8
	大阪府環境農林水産総合研究所	2011/2/22-25	-
	(財)ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター	2011/2/22-25	2011/9/5-8
	奈良県保健環境研究センター	2011/2/23-25	2011/9/5-8
	大阪市立環境科学研究所	2011/2/22-25	2011/9/5-8
	神戸市環境保健研究所	-	2011/9/5-8
九州	福岡県保健環境研究所	2011/2/22-25	2011/9/5-8

その結果、冬季調査におけるPFASs/PFCAs濃度の範囲は、 $9.0\sim 180\text{pg/m}^3$ (平均 46pg/m^3)であった(図(2)-5)。中でもPFOSおよびPFOA濃度の平均値は、それぞれ 0.50pg/m^3 、 14pg/m^3 であり、環境省「平成16年度暴露量調査結果」と比較して同程度であった。近年は、平成16年度と比較してPFOS、PFOAともにこれらの物質の規制に対する国際的な取り組みが進んでいるため、今回の調査では濃度の低下が予想されたが、そうはならなかった。その理由として、今回の一斉調査に参加している多くの機関が比較的都市部に位置していることと平成16年度の調査では、捕集材としてQFFのみを用いた方法だったため濃度レベルが低めに見積もられていた可能性が考えられた。

高濃度が検出された機関Fや機関Aは、大規模なフッ素樹脂メーカーを有する、もしくは近接する場所に位置する研究機関であり、今回の結果は、それら製造事業場からの影響を強く受けていると考えられた。また、機関Gについても製造事業場が立地する機関と同程度の濃度レベルが観測されており、近隣に使用事業場など大規模な発生源が存在している可能性が示唆される。

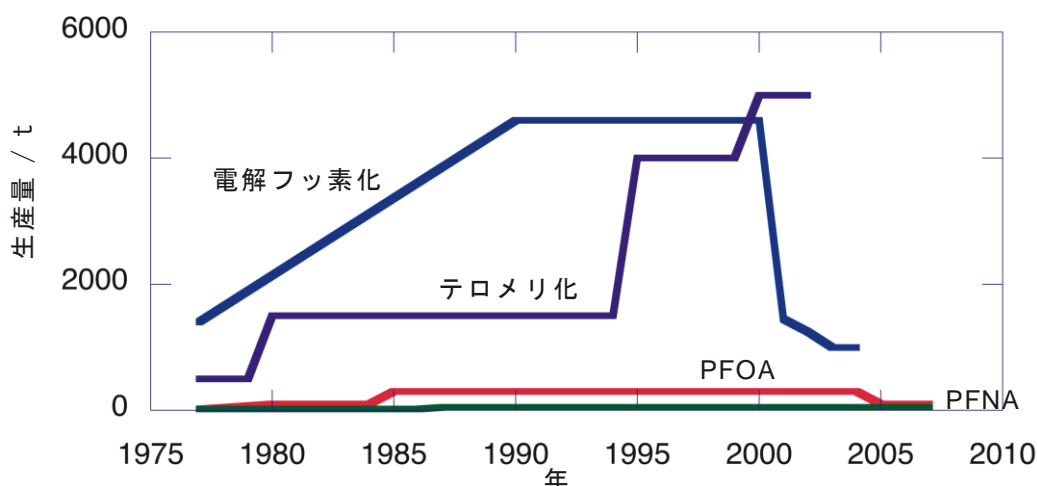
組成に関して、機関AではPFHxAが3日間ともに優先的であり、一方、機関Gでは2日間ともにPFNAが、機関D、E、HではPFOAが優先的であった(図(2)-6)。この様に、それぞれの機関(=地点)間で組成プロファイルが異なり、且つ連続した日間での変動はあまり見られないことから、大気中PFASs/PFCAsの組成プロファイルは、サンプリング地点周辺に存在する主要発生源の組成プロファイルを反映していることが推察される。今後、各種発生源データについて、PFOS、PFOA

だけでなくPFASs/PFCAsを含めた関連化合物を広く測定することにより、より詳細な組成プロファイルを蓄積することが重要である。そして、それらのデータは、大気中PFASs/PFCAsの高濃度事象が出現した場合に、大気中組成プロファイルと併せて解析することによって原因究明の手段になり得るであろう。



(3) PFASs/PFCAsの詳細分析法の確立（河川水）

PFOS, PFOA等の有機フッ素化合物はこれまで主に、電解フッ素化とテロメリ化という方法によって製造されてきた。図(2)-7に示すように、電解フッ素化による製造量はメーカーによる対策が始められた2002年以降大きく減少しているが、テロメリ化による製造量はそれ以降も年間5000トン程度となっている。電解フッ素化による製造方法ではフッ素化したアルキル基に約三割、



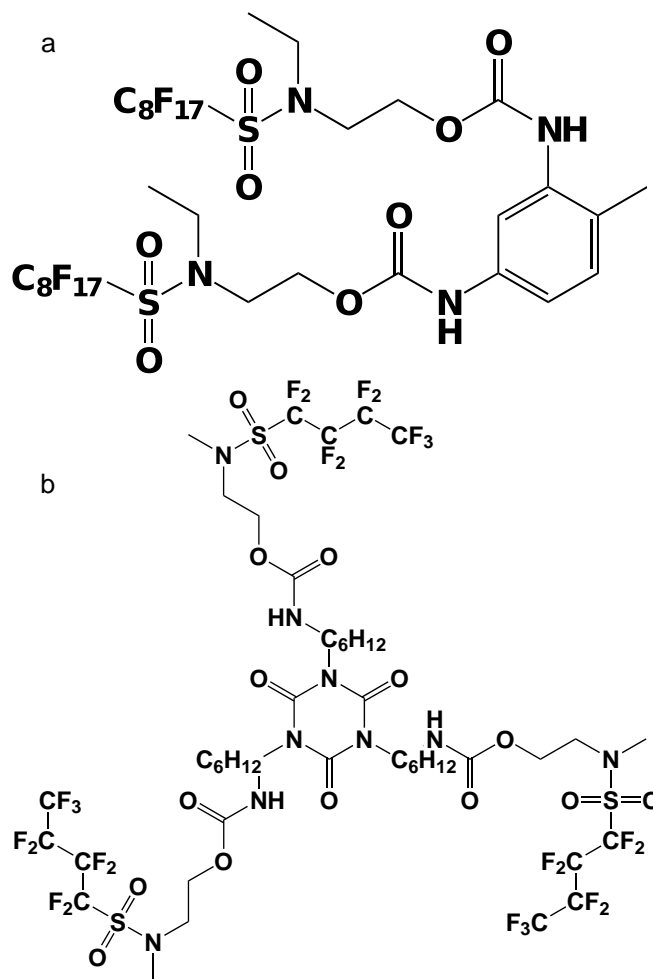
図(2)-7 有機フッ素化合物の出荷量の推移

アルキル基が組み変わった構造のものが生じる。具体的にはアルキル鎖長が元の構造と異なるものや、枝分かれ構造を持つものが副生成物となる。通常 PFOS, PFOA の分析によく用いられる液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC/MS/MS) では、負イオンモードでの選択反応モニタリング (SRM) に用いるプロダクトイオンが枝分かれ構造を持つ異性体と分岐のない直鎖型のものとは異なっている。これは、フッ素化アルキル基を持つ化合物が負イオンとなり開裂するとき、アルキル基に枝分かれ構造があればその部位で開裂が起きやすくなるためである。枝分かれの部位によって生じるイオンが異なることから、逆に分岐異性体の存在を生じるイオンによって確認することができることを明らかにした。また液体クロマトグラフにおいても固定相にフッ素化アルキル基を持つものを用いることでクロマトグラフィーでも各異性体を分離することができた。

(4) 発生源別組成プロファイルのデータベース化 (水系)

2000 年頃に販売されていた 3M のスコッチガード製品からはエレクトロスプレーイオン化の負イオンモードで m/z が 718, 804, 1315 というイオンが大きな感度で検出された。これらのプロダクトイオンでは 419 や 526 というイオンが見られた。3M がスルホンアミドを用いていたことを考えると、この 526 は N-エチルペルフルオロオクタンズルホンアミドの脱プロトン化分子に相当すると考えられた。また、419 はこれの一部、 C_8F_{17} と考えられた。アルコールとイソシアネートを反応させるとウレタンが得られることは良く知られている。526 にアルコールが結合した構造を 3M が用いていたことも知られているが、このアルコールとトリレンジイソシアネートが反応した場合、生成するウレタンの化学式は $C_{33}H_{27}F_{34}N_4O_8S_2$ となる。質量とプロダクトイオンから得られる情報を踏まえると、観測された m/z 1315 のイオンはこのウレタンによって生じるものと考えられた。この分子は図(2)-8-a に示すような一分子に二つのフッ素化アルキル基を持つ構造であると考えられた。一方で、現在販売されているスコッチガードからは 1574 という m/z を持つイオンが検出された。このイオンのプロダクトイオンスペクトルでは 219, 312 の他、元のイオン 1574 から 357 間隔で小さくなっているイオンが三つ現れていた。かつてのスコッチガードと同様に考えると、219 は C_4F_9 、312 は N-メチルスルホンアミド、357 はこのスルホンアミドにアルコールが付加した $C_7H_8CO_3NF_9S$ と考えられた。分子量が 1575 であるウレタ

ンを生じるためにこのアルコールと反応しうるイソシアネートに、トロネートと呼ばれるポリイソシアネートが考えられる。トロネートの中でも HDT というイソシアネート基を三つ持つ物質にこのアルコールが反応するとちょうど図(2)-8-b に示すような分子量が 1575 であるウレタンとなることから、現在はこのような構造を持つ物質が用いられていると考えられた。フッ素化アルキル基の炭素原子数が8個と多いものから4個と少ないものへ成分が変わっていることがわかった。製品自体には PFOS, PFOA が含まれていなくても、同様な構造を持つより大きな分子を成分とするフッ素製品が国内でも用いられていたことがわかった。有機フッ素化合物は難分解性と考えられている

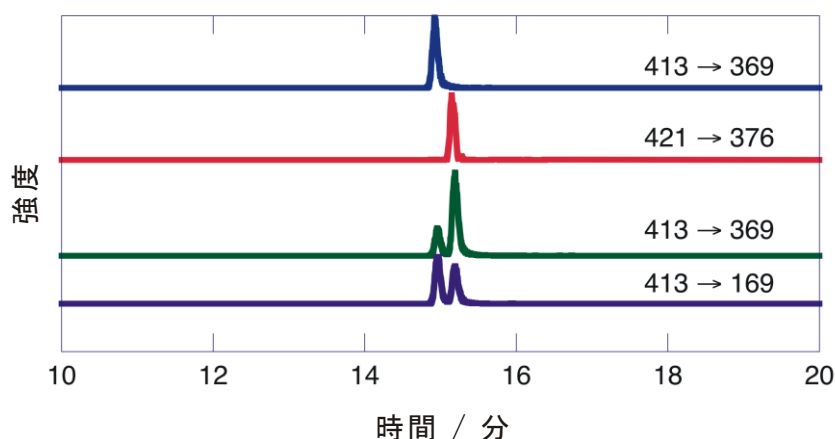


図(2)-8 検出されたフッ素化ウレタンの推定される構造

ることが一般的であるが、1000-2000 程度の分子量での分解性に関する報告は無いため、今後もこれらの物質からの PFOS, PFOA 関連物質の環境への放出について調査を行っていく必要があると考えられる。

また、国内メーカーの製品の分析では、分子量が 1000-3000 程度の範囲で、ポリオキシエチレン構造とフッ素化アルキル基の炭素原子数が二つ間隔で分布しているポリオキシエチレン有機フッ素化合物が検出できた。アルキル基の炭素原子数が二つ間隔であることから、これらはテロメリ化によって製造されていると考えられた。テロメリ化による有機フッ素化合物の合成では、テロメリ化によってフッ素化アルキル基が伸長したヨウ化物に炭化水素のエチレンを付加してその後の反応を制御している。この反応では多くの場合、アルキル基は水素とフッ素が混在した形となる。水素とフッ素が混在しているアルキル基を持つイオンの挙動は特徴的であり、特に負イオンにおける反応ではフッ素と水素が離れた位置にあるとしても HF 脱離が優先的に起り、次の段階として F₂ 脱離が起る。この反応から、アルキル基に含まれる水素とフッ素の数に関する情報が得られる。これらのポリオキシエチレンからは C₁₀F₁₇ といった HF 二つ分の脱離を示したプロダクトイオンが大きく検出された。このことから、このポリオキシエチレン有機フッ素化合物は水

素を二つ持つ、フッ素化アルキル基とオキシエチレンからできていると考えられた。オキシエチレン部分は比較的容易に分解すると考えられることから、これらの製品が環境中へ排出された時の挙動についても注目していく必要があると考えられた。また、フッ素化アルキル基の炭素原子数の分布や、オキシエチレンの数の分布を相当する質量を用いて実際のデータから検出されているかどうかを確認すると、フッ素化アルキル基の炭素原子数では 7 から 17 まで、オキシエチレンの数では 1-20 程度まで検出できていることがわかった。海外では、テロメリ化によって製造されたフッ素化アルキル基には炭素原子を 23 個含むものがあることも報告されている。非常に長いフッ素化アルキル基を含む有機フッ素化合物が製造されており、国内でも用いられていたことがわかった。また、図(2)-9 に示したように、この製品には直鎖の PFCAs は殆ど含まれていないものの、PFCAs と同じ質量と考えられる成分が含まれていた。フラグメントイオンの強度から、これは末端に分岐を持つフッ素化アルキル基であると考えられた。しかしながら、フッ素化アルキル基の炭素原子数は連続的であったため、製造方法としては単純なテロメリ化ではない方法が用いられていることも考えられた。環境試料の PFCAs 分析では、直鎖の異性体と、末端分岐の異性体が同程度検出されている試料が多く見られる。これらの試料では末端分岐の異性体からなる製品を発生源として持っていることが考えられる。



図(2)-9 国内メーカーのフッ素製品の PFOA 分析例

各クロマトグラムに用いたSRM の値が示してある。a) ラベル化内部標準を用いた製品の分析。ラベル化内部標準は直鎖の異性体からなる。b) 製品に直鎖の PFOA 異性体を添加した試料の分析例。末端分岐の異性体は末端で開裂しやすく、169 というプロダクトイオンを生じやすいため、SRM の感度比が異性体間で異なっている。

このように、有機フッ素化合物は単純な PFCAs, PFASs だけでなく、より分子量の大きな複雑な分子も多く用いられている。環境分析において測定されている PFCAs, PFASs についても詳細な分析を行い、得られる異性体情報にも注目していくことで、発生源に関する情報が得られることが期待できる。そのためにも製品に含まれる有機フッ素化合物についての情報収集を継続し、知見を蓄積していくことが重要である。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

目標の一つであった大気中PFOS/PFOA分析法を確立した。この方法を用いて試験的に2011年2月（冬季）と2011年9月（夏季）に関東、中部、関西、九州地域において同時期に一斉調査を実施した。その結果、広範囲な大気中PFASs/PFCAsの実態把握が可能となったことに加えて、地方環境研究所が連携して大気中PFASs/PFCAs（特にPFOS/PFOA）について、分析法や発生源に関する情報の共有が可能な体制を構築することができた。

かつて用いられていた製品を含め日本国内で販売されている様々なフッ素製品を入手し、分析を行ったが、PFOS, PFOA そのものが含まれている製品は殆どなかった。しかしながら、製品自体には PFOS, PFOA が含まれていなくても、同様な構造を持つより大きな分子を成分とするフッ素製品が国内でも用いられていたことがわかった。環境試料の PFCAs 分析では、直鎖の異性体と、末端分岐の異性体が同程度検出されている試料が多く見られる。これらの試料では末端分岐の異性体からなる製品を発生源として持っていることが考えられた。

(2) 環境政策への貢献

今後は、地方公共団体環境研究機関等と国立環境研究所が実施している共同研究（II型研究）などを通じて可能な限り多くの自治体と協同し、より詳細な全国の大気中PFASs/PFCAsによる汚染実態の解明を進めたい。また、有機フッ素化合物は単純な PFCAs, PFASs だけでなく、より分子量の大きな複雑な分子も多く用いられていることが明らかとなったことから、環境分析において測定されている PFCAs, PFASs についても詳細な分析を行い、得られる異性体情報にも注目していくことで、発生源に関する情報を蓄積していきたいと考えている。

6. 引用文献

- (1) Stockholm Convention on persistent organic pollutants (2009), <http://chm.pops.int/>
- (2) Sayoko Oono, Kouji H. Hrada, Manal A.M. Mahmoud, Kayoko Inoue, Akio Koizumi, Chemosphere, 2008, 73, 932-937.
- (3) 「ダイオキシン類に係る大気環境調査マニュアル」環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室および大気環境課
- (4) Jonathan L. Barber, Urs Berger, Chakra chaemfa, Sandra Huber, Annika Jahnke, Christian Temme and Kevin C. Jones, J. Environ. Monit., 2007, 9, 530-541.
- (5) Prevedouros K, Environ. Sci. Technol., 2006, 40, 32-44.
- (6) Paul AG, Environ. Sci. Technol., 2009, 43, 386-392.
- (7) Kissa E, Fluorinated Surfactants and Repellents, Second Edition, 2001, CRC Press, FL, USA.
- (8) Plassmann M, Organohalogen Compounds, 2011, 73, 444-447.

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

- 1) T. Tojo, A. Yamamoto, T. Kamiura Fundamental study on analytical methods for Perfluoroalkylsulfonates and Perfluorocarboxylic acids (PFASs/PFCAs) in ambient air. Organohalogen Compounds 72, 2010, 287-290.
- 2) A. Yamamoto, T. Tojo, T. Terao, T. Yasuhara, M. Kitagawa, H. Hisatomi, H. Kawasaki, R. Arakawa Chromatographic separation and mass spectrometric fragmentation of perfluorocompounds – Occurrence of congeners and isomers in the environment. Organohalogen Compounds 72, 2010, 263-266.
- 3) T. Tojo, A. Yamamoto Fundamental study on analytical methods for Perfluoroalkylsulfonates and Perfluorocarboxylic acids (PFASs/PFCAs) in ambient air ; Part II. Organohalogen Compounds 73, 2011, 1996-1999.
- 4) A. Yamamoto, H. Hisatomi, T. Terao, T. Tojo, M. Kitagawa, T. Yasuhara, S. Takemine, H. Kawasaki, R. Arakawa Two-dimensional Liquid Chromatography Coupled with High-resolution Mass Spectrometry for the Analysis of Perfluorinated Compounds. Organohalogen Compounds 73, 2011, 1977-1980.

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 東條俊樹, 山本敦史, 神浦俊一 : 第19回環境化学討論会 (2010)
「大気中PFACs (パーフルオロカルボン酸類) およびPFASs (パーフルオロスルホン酸類) の一斉分析法に関する基礎的検討」
- 2) 中野 武, 松村千里, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 山本敦史, 東條俊樹, 園井一行, 上堀美知子, 井上亜紀子, 津田泰三, 八木正博, 山路 章, 西野貴裕, 高橋明宏, 吉兼光葉, 高澤嘉一, 山本貴士, 野馬幸生, 柴田康行 : 第19回環境化学討論会 (2010)
「有機フッ素化合物の発生源と汚染実態」
- 3) Toshiki Tojo, Atsushi Yamamoto, Toshikazu Kamiura : DIOXIN2010 (2010)
「Fundamental study on analytical methods for Perfluoroalkylsulfonates and Perfluorocarboxylic acids (PFASs/PFCAs) in ambient air」
- 4) Yamamoto A, Tojo T, Terao T, Yasuhara T, Kitagawa M, Hisatomi H, Kawasaki H, Arakawa R : DIOXIN2010 (2010)
「Chromatographic Separation And Mass Spectrometric Fragmentation Of Perfluorocompounds – Occurrence Of Congeners And Isomers In The Environment」
- 5) 山本敦史, 久富広隆, 川崎英也, 荒川隆一 : 第 58 回質量分析総合討論会 (2010)
「有機フッ素化合物のフラグメンテーション」
- 6) 東條俊樹, 山本敦史 : 第20回環境化学討論会 (2011)
「大気中PFACs (パーフルオロカルボン酸類) およびPFASs (パーフルオロスルホン酸類) の一斉分析法に関する基礎的検討 ; その 2」
- 7) 山本敦史, 東條俊樹, 寺尾知子, 竹峰秀祐, 北川幹也, 安原 徹 : 第20回環境化学討論会 (2011)
「PFOS/PFOA の同族体、異性体分離 II ～環境、フッ素製品から検出される組成」
- 8) 東條俊樹, 西谷隆司 : 第52回大気環境学会年会 (2011)
「大気降下物中PFOS/PFOAおよび類縁化合物に関する分析法の検討」

9) Tojo T, Yamamoto A, : DIOXIN2011(2011)

「Fundamental Study on Analytical Methods for Perfluoroalkylsulfonates and Perfluorocarboxylicacids (PFASS/PFCAS) in Ambient Air ; Part2」

10) Yamamoto A, Hisatomi H, Terao T, Tojo T, Kitagawa M, Yasuhara T, Takemine S, Kawasaki H, Arakawa R : DIOXIN2011(2011)

「 Two-Dimensional Liquid Chromatography Coupled With High-Resolution Mass Spectrometry for the Analysis of Perfluorinated Compounds 」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

**B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明と
その排出抑制に関する技術開発**

(3) 前駆体を含めたPFCs一斉分析法の確立と発生源及び環境実態把握に関する研究

(財) ひょうご環境創造協会

兵庫県環境研究センター 安全科学科
 残留性汚染物質研究室 松村千里
 農薬・化学物質動態研究室 竹峰秀祐・山本勝也

<研究協力者>

関西大学工学部 荒川隆一・川崎英也・矢本善也
 日本ウォーターズ株式会社 江崎達哉・米久保淳
 京都府保健環境研究所 近藤博文

平成22～23年度累計予算額：8,999千円

(うち、平成23年度予算額：4,384千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 有機フッ素化合物 (PFCs) であるペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)やペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)、その前駆体や中間体と考えられるフッ素テロマー化合物類、ペルフルオロオクタンスルホンアミド類(FOSAs)、ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール類(FOSEs)、フッ素テロマーカルボン酸類(FTCAs)、および不飽和フッ素テロマーカルボン酸類(FTUCAs)の分析法を検討した。

PFCsの発生源と挙動を把握することを目的として、過去の調査から比較的高い濃度のPFCAsが検出された河川において、周辺環境や流入する工場排水について調査を行った。その結果、有機フッ素系の撥水・撥油剤を使用する繊維加工事業所が発生源となることが分かった。また、環境中の挙動は炭素鎖に依存することが確認できた。そして、事業所の排水処理工程中でフッ素テロマー化合物がPFCAsに変化していることが示唆された。

参加機関を募り、同時期に大気のサンプリングを行い、前駆物質を含む大気中のPFCsの全国調査を行った。兵庫県はフッ素テロマーの分析を請け負った。調査では、様々なフッ素テロマー化合物が検出された。また、対象化合物の中では、8:2FTOHの検出地点数が多く、濃度範囲も他の化合物と比較して高く分布していた。そして、得られた調査結果から主成分分析を行った。その結果、サンプリング地点毎にフッ素テロマーの総合的な濃度の高低や濃度組成に特徴があることを確認した。

[キーワード] 有機フッ素化合物、フッ素テロマー化合物、分析法、環境調査、発生源調査

1. はじめに

我々が日常生活や産業活動を営む上で、人工的に合成された化合物は無くてはならないものとなっている。その一方、人工的に合成された化合物が環境汚染を引き起こした例は枚挙にいとまがない。そして、近年では、有機フッ素化合物(PFCs)の一種であるペルフルオロオクタン酸(PFOA)、およびペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)が新たな環境汚染物質として認知されている。

PFOA・PFOSは、熱、化学的に安定であり、優れた界面活性を有し、フッ素樹脂製品の製造助剤、消火剤、界面活性剤といった用途で用いられてきた¹⁾。しかし、PFOA・PFOSは、その化学的特性ゆえに環境中で長期残留性を持つことが分かり²⁾、発がん性が示唆されている³⁾。また、PFOA・PFOSは、世界中の生物⁴⁾⁵⁾、水や大気といった環境媒体から検出されており⁶⁾⁷⁾、世界規模での汚染が確認されている。このような状況を受け、PFCsの環境リスク低減に向けて、世界的な取り組みが始まっている。PFOSは残留性有機汚染物質に関わるストックホルム条約(POPs条約)の規制対象物質となった⁸⁾。また、PFOAについても、米国環境保護局が主導する自主削減プログラム(PFOA 2010/2015スチュワードシップ・プログラム)に則り、世界の主要なフッ素樹脂・フッ素系撥水撥油剤メーカー8社が自主的に削減を行っている⁹⁾。今後は、これらの規制・削減効果を検証するために、環境中のPFOA・PFOS濃度の推移を調査していくとともに、代替として用いられる物質の環境リスクについても確認していく必要がある。兵庫県環境研究センターではこれまでに、環境中のPFCsの実態について知見を得るため、PFOA・PFOSだけではなく、その同族体であるペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)、ペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)を対象として、兵庫県下の河川や海域、大気の調査を行ってきた¹⁰⁾¹¹⁾。その結果、PFOAから代替物質へ転換していることが確認できたのは一部の河川、海域のみであり、PFOAは兵庫県下から広範囲で検出され、PFOA以外にも様々な鎖長のPFCAsが検出されることが分かった。

PFCAsやPFASsの世界規模で汚染拡散する要因として、フッ素テロマーアルコール類(FTOHs)やペルフルオロオクタンスルホンアミド類(FOSAs)やペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール類(FOSEs)といった前駆物質の関与も指摘されている。前駆物質は揮発性を持つため、発生源から離れた場所に拡散しやすい¹²⁾。そして、前駆物質は、環境中、および生物中で代謝され、最終的にPFCAsやPFASsが生成されると考えられている¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁶⁾。現在、FTOHs、FOSAs、およびFOSEsの発生源の一つとして考えられているのは、それら化合物の製造工程、使用工程、およびフッ素系製品に含まれる不純物の使用時の流出もしくは放散、フッ素樹脂からの脱離である¹⁾。当センターでは発生源に関する知見収集の一環として、フッ素系撥水・撥油剤の製品に含まれるFTOHsの調査を行った¹⁷⁾。その結果、繊維用撥水・撥油剤の製品中にFTOHsの他、さまざまなフッ素テロマー化合物が含まれていることが分かった。また、製品で検出されたフッ素テロマー化合物を対象に環境調査を行ったところ、県下の大気からそれらが検出された¹⁸⁾。得られた結果から環境リスクについて検討するためには、調査結果を比較することも重要である。しかし、環境中のFTOHsについては世界的に見ても調査例が十分にあるとは言えず、比較検討できるデータが少ない。今後は、全国的な環境大気中のFTOHsの実態を把握し、データを蓄積していくことが必要である。また、前駆物質とPFCAsやPFASsの環境挙動については未知な部分が多い。PFCAsやPFASsの効果的な汚染対策を行っていくためには、PFCsの挙動に関する知見を収集していくことが必要である。そして、調査を行うためには、各環境媒体の分析法の確立が必須である。

2. 研究開発目的

水試料についてPFCAsとPFASs、その前駆体、および中間代謝物の分析法を検討した。また、PFCsの発生源と挙動について把握することを目的として、比較的高い濃度のPFCAsが検出された河川において周辺の詳細調査を行った。そして、発生源となっている事業所の排水処理工程のPFCsの濃度組成の変化について調査を行った。また、日本国内の大気中のPFCs濃度組成と分布について知見を得るため、地方環境研究所に参加機関を募り、同時期に大気のサンプリングを行った。

3. 研究開発方法

(1) PFCAs、PFASs、その前駆体、および中間代謝物の分析法の検討

1) 水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討

分析対象は主に環境大気中から検出された化合物とした(表(3)-1)。水試料中のFTOHsを調査した事例で用いられた手法¹⁹⁾²⁰⁾を参考にし、液液抽出法、パージ&トラップ抽出法の2つの手法で対象化合物についての添加回収試験を行った

a. 液液抽出法

200mLの精製水を分液ロートに移した後、炭酸カリウムを0.5M/Lの濃度になるように添加した。その調整液に分析対象化合物をそれぞれ1000ng添加し、tert-butyl

methyl ether 20mLを加え、10分間振とうした。静置後、上層の溶媒相と下層の水相をそれぞれ別のガラスビーカーに移し変えた。下層の水相は、分液ロートに戻し、

tert-butyl methyl ether 20mLで再抽出した。そして、1回目と2回目の

抽出液を混合し、硫酸ナトリウムを加えて脱水した。抽出液を窒素吹きつけ濃縮で1mLまで定容し、シリンジスパイクとして1H,1H-Perfluoro-1-nonanol (8:1FA) を添加し、GC/MSで分析を行った。GC/MSの分析条件を表(3)-2に示す。

b. パージ&トラップ抽出法

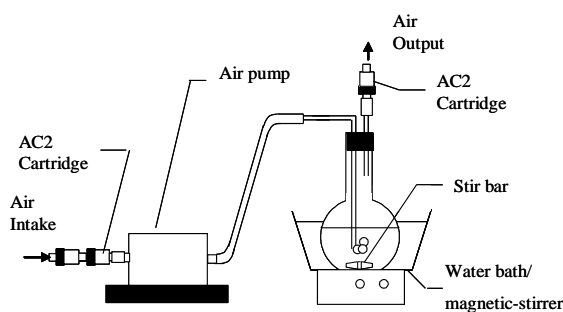
表(3)-1 フッ素テロマー分析対象化合物

化合物名
1H,1H,2H,2H-Perfluorohexan-1-ol(4:2FTOH)
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)
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate(6:2FTAcrylate)
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate(8:2FTAcrylate)
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate(8:2FTMethacrylate)
1H,1H,2H-Perfluoro-1-decene(8:2FTOlefin)
1H,1H,2H-Perfluoro-1-dodecene(10:2FTOlefin)
1H,1H,2H-Perfluoro-1-tetradecene(12:2FTOlefin)
1H,1H,2H,2H-Perfluorohexyl Iodide(4:2FTI)
1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl Iodide(6:2FTI)
1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Iodide(8:2FTI)
1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl Iodide(10:2FTI)
Perfluorooctyl Iodide(PFOI)
Perfluorododecyl Iodide (PFDoDI)

表(3)-2 GC/MS分析条件

分析機器	: Agilent 6890N/JEOL JMS-K9
分析カラム	: J&W Sci. DB200 30m×0.25 I.D.(0.25μm)
インジェクション量	: 2μl(Splitless)
注入口温度	: 220°C
カラムオープン温度	: 40°C(5min)→10°C/min→150°C(0min) →20°C/min→280°C(15min)
キャリアガス	: Helium (流量 1mL/min)
イオン源温度	: 230°C
インターフェース温度	: 200°C
イオン化法	: EI
イオン化エネルギー	: 70ev
モード	: SIM

水試料中の分析対象化合物をパージ&トラップ法で抽出できる装置を作成した。実験装置の概観を図(3)-1に示す。精製水を丸底フラスコに200mL加えた後、分析対象化合物をそれぞれ1000ng添加した。エアポンプの吸入口側にAC2カートリッジを2段、丸底フラスコの排気側にAC2カートリッジを1段装着し、エアポンプを用いて通気させた。また、通気中、試料液は浴槽で60℃に加熱し、マグネティックスターラーで攪拌した。2時間程度通気させた後、排気側のAC2カートリッジを酢酸エチル10mLで抽出した。抽出液を窒素吹きつけ濃縮で1mLに定容した後、8:1FAを添加し、表(3)-2の条件を用いてGC/MSで分析を行った。



図(3)-1 パージ&トラップ実験装置図

2) 水試料中のPFCAs、PFASs、およびその前駆体、中間代謝物の分析法の検討

対象としたのは、最終生成物であるPFCAs、PFASsと、それらの前駆物質、中間代謝物でありLC/MS/MS(ESI法)で分析可能である、FTCAs、FTUCAs、FOSAs、FOSEsの26物質とした(表(3)-3)。試料の前処理は、平成14年度化学物質分析法開発調査報告書²¹⁾を参考に行った。固相カートリッジは、Presep- PFC II、およびOASIS-WAX Plusを用い、添加回収試験を行った。精製水200mlをビーカーに採り、各分析対象物質の標準品(PFCAs、PFASsは10ng、FTCAsは100ng、FTUCAsは50ng、PFASsは20ng; Wellington社製)を添加した。この試料を酢酸でpH調製し、カートリッジに通液(10 mL/min)した。Presep- PFC IIはpH3、OASIS-WAX PlusはpH4に調製した。通液終了後、ビーカー

表(3)-3 分析対象化合物

分類	物質名	略称
ペルフルオロカルボン酸類(PFCAs) $CF_3(CF_2)_nCOO^-$	Perfluorobutanoic acid	PFBA
	Perfluoropentanoic acid	PFPeA
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA
	Perfluorooctanoic acid	PFOA
	Perfluorononanoic acid	PFNA
	Perfluorodecanoic acid	PFDA
	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA
	Perfluorotridecanoic acid	PFTriDA
	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA
	ペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs) $CF_3(CF_2)_nSO_3^-$	Perfluorobutane sulfonate
Perfluorohexane sulfonate		L-PFHxS
Perfluorooctane sulfonate		L-PFOS
Perfluorodecane sulfonate		L-PFDS
フルオロテロマーカルボン酸類(FTCAs) $CF_3(CF_2)_nCH_2COO^-$	2-Perfluorohexyl ethanoic acid	6:2 FTCA
	2-Perfluorooctyl ethanoic acid	8:2 FTCA
	2-Perfluorodecyl ethanoic acid	10:2 FTCA
フルオロテロマー不飽和カルボン酸類(FTUCAs) $CF_3(CF_2)_nCF=CHCOO^-$	2H-Perfluoro-2-octenoic acid	6:2 FTUCA
	2H-Perfluoro-2-decanoic acid	8:2 FTUCA
	2H-Perfluoro-2-dodecanoic acid	10:2 FTUCA
ペルフルオロオクタンスルホンアミド類(FOSAs) $CF_3(CF_2)_7SO_3NR_1H$	Perfluorooctane sulfonamide	PFOSA
	N-methyl Perfluorooctanesulfonamide	N-MeFOSA
	N-ethyl Perfluorooctanesulfonamide	N-EtFOSA
ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール類(FOSEs) $CF_3(CF_2)_7SO_3NR_1CH_2CH_2OH$	N-methyl Perfluorooctane sulfonamido ethanol	N-MeFOSE
	N-ethyl Perfluorooctanesulfonamido ethanol	N-EtFOSE

の壁面をアンモニア/メタノール溶液2mlで洗い込み、この洗い込み液をカートリッジに通液させ、対象物質を溶出させた。Presep-PFC IIは0.1%、OASIS-WAX Plusは1%の溶液を用いた。溶出液は、70%酢酸10 μ lを添加後、メタノールで2mlに定容した。定容後の溶出液を1ml分取したものに、シリンジスパイクとしてPFOA¹³C₈ (CIL社製) 1ng添加し、試料液とした。分析は、表(3)-4に示す条件で行った。

表(3)-4 LC/MS/MS分析条件

装置	: ACQUITY UPLC (waters)
カラム	: UPLC BEH C18 2.1 \times 50mm
リテンション ギャップカラム	: UPLC BEH C18 2.1 \times 100mm
移動相	: A: 2mM 酢酸アンモニウム溶液 B: アセトニトリル : 0.0 \rightarrow 8.0min A: 99 \rightarrow 5% B: 1 \rightarrow 95% 8.0 \rightarrow 9.1min A: B = 5 : 95
流量	: 0.3 mL/min
カラム温度	: 50 $^{\circ}$ C
試料注入量	: 10 μ L
装置	: ACQUITY TQD (waters)
イオン化法	: ESI(-)
イオン源温度	: 120 $^{\circ}$ C
脱溶媒温度	: 300 $^{\circ}$ C
キャピラリー電圧	: 2 kV
コーンガス流量	: 20 L/Hr
脱溶媒ガス流量	: 800 L/Hr
コリジョンガス流量	: 0.1 mL/Min

3) 大気圧化学イオン化法(APCI法)を用いたPFCs一斉分析法の検討

PFCsは官能基の違いや炭素鎖数によって、物性が大きく異なる。揮発性を持つFTOHs、FOSAs、FOSEsなどの前駆体はGC/MS(EI法もしくはCI法)、極性の高いPFCAs、PFASsなどはLC/MS(ESI法)で分析されていた。しかし、前駆体から最終体までの分析を単一の機器、単一の分析条件で行うことができれば、分析の迅速性、簡便性を高めることができる。そこで、前駆体であるFTOHs、FOSAs、FOSEs、中間代謝体であるFTCAs、FTUCAs、最終体であるPFCAs、PFASsについてLC/MSのみを用いた分析について検討を行った。また、対象化合物の物性を考えて、大気圧化学イオン化法(APCI法)を採用した。

質量分析計として、Thermo Fisher Scientific製LTQ Orbitrapを用いた。Orbitrapは高分解能質量分析計(高分解能MS)に属し、最高100,000の質量分解能で測定を行える。そのため、イオン化させた化合物について、精密質量に近い値を測定できる。従って、プロトン付加/脱プロトン化以外のCl⁻、Br⁻等が付加したクラスターイオンについても容易に同定が行える。

分析対象化合物は、表(3)-3に加え、PFCAsであるPerfluorohexadecanoic acid(PFHxDA、炭素数16)、Perfluorooctadecanoic acid(PFOcDA、炭素数18)、そしてFTOHsである4:2FTOHs、6:2FTOHs、8:2FTOHs、10:2FTOHsを分析対象化合物とした。実験は、対象物質の混合標準品(各化合物100ng/mL)を用いて行った。

分析条件は表(3)-5のとおりである。また、検量線の作成用に、各化合物の濃度が0.1, 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 ng/mLとなるように調整し、表(3)-5の条件で分析した。

表(3)-5 LC/MS(APCI法)分析条件

LC条件	機器 : Thermo Scientific Accela
	分析カラム : Inertsil ODS-3 5 μ m 2.1 \times 150mm
	移動相: A: 酢酸アンモニウム5mM 水溶液 B: 酢酸アンモニウム5mM メタノール溶液 0.0 \rightarrow 1.0 min B : 20% 1.0 \rightarrow 10.0 min B: 20 \rightarrow 95% 10.0 \rightarrow 19.0 min B : 95% 19.01 \rightarrow 25.0 min B : 20%
	流速: : 400 μ L/min
	試料注入量: : 10 μ L
MS条件	機器 : Thermo Scientific Exactive Orbitrap
	イオン化モード : APCI(-)
	モード : Scan
	キャピラリー温度: : 250 $^{\circ}$ C
	スプレー電圧: : 4.5 kV
	キャピラリー電圧: : 65 V
	チューブレンズ電圧: : 80 V
	スキマー電圧: : 20 V

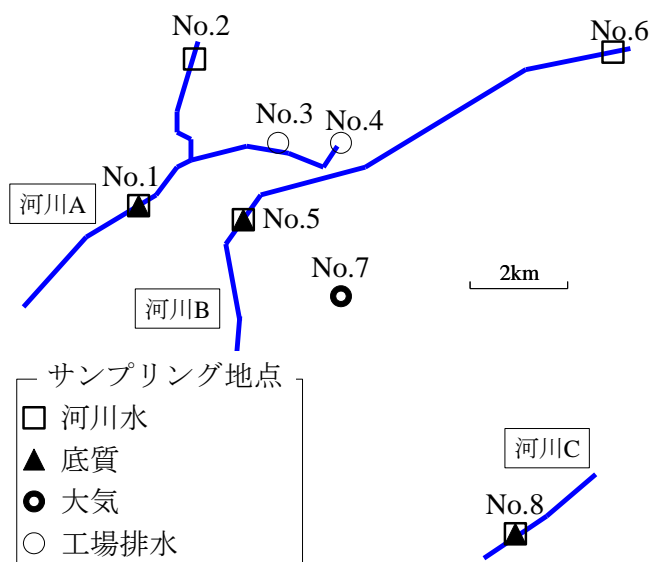
(2) 河川のPFCs高濃度地点の詳細調査

兵庫県内の過去の調査でPFCAs濃度が比較的高かった地点について、PFCAsの汚染の広がりと挙動、そして発生源について知見を得るため、周辺環境(水・大気・底質)のPFCAs濃度の調査を行うとともに、河川に流入する事業所排水や発生源と考えられる事業所内でサンプリングを行った。

1) 周辺環境調査

分析対象化合物は炭素鎖C4-14のPFCAs及び炭素鎖C4、C6、C8、C10のPFASsとした。

試料採取場所の概略図を図(3)-2に示す。No.1は兵庫県内の河川の中でもPFCAs濃度が高かった地点である。試料採取は2010年の夏季と冬季に2回行った。夏季では、河川水(No.1, 2, 5, 6, 8)、底質(No.1, 5, 8)、及び大気試料(No.7)について採取を行った。冬季では、河川水(No.1, 2)、事業所排水(No.3, 4)、及び大気試料(No.7)を採取した。各種媒体の分析は(1)で検討した方法や、以前に報告した方法に改良を加えたものを用いた¹¹⁾²²⁾。



図(3)-2 サンプリングポイント

2) 事業所排水処理施設のPFCsの濃度組成の調査

PFCsの発生源となっている事業所について調査を行った。事業所は自社で排水処理を行っている。サンプリング箇所は処理施設流入水、処理後水である。対象化合物はPFCAs, PFASsおよびフッ素テロマー化合物とした。対象化合物の分析には(1)で検討した方法を用いた。なお、フッ素テロマー化合物のGC/MS分析については、表(3)-2の条件より分析カラムをJ&W Sci. DB200からSpelco Wax 10(30m, 0.25mm i.d., 0.25 μ m)に変更した。分析条件の変更に伴い、分析対象化合物は、4:2FTOH, 6:2FTOH, 8:2FTOH, 10:2FTOH, 6:2FTAcrylate, 8:2FTAcrylate, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl methacrylate (6:2FTMethacrylate), 8:2FTMethacrylate, 6:2FTI, 8:2FTI, 10:2FTI, PFDoDIとした。

(3) 大気の一斉サンプリング

1) サンプリング方法と分析方法

大気のサンプリングは、参加研究機関を募り、同時期にサンプリングを行った。参加機関は表(3)-6のとおりである。サンプリング時期は、冬季(2011年2月)、夏季(2011年9月)である。サンプリングおよび分析方法は、著者らが以前に検討した方法¹¹⁾で行った。サンプリング後の活性炭フェルトは兵庫県に郵送し、フッ素テロマー化合物の分析を行った。分析対象化合物は(2)2)と同種のものとした。

表(3)-6 参加研究機関とサンプリング期間

機関名	サンプリング期間	
	冬季	夏季
財団法人 東京都環境整備公社東京都環境科学研究所	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
神奈川県環境科学センター	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
川崎市公害研究所	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
千葉県環境研究センター	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
埼玉県環境科学国際センター	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
群馬県衛生環境研究所	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
独立行政法人 国立環境研究所	—	2011/9/12-14
地方独立行政法人 大阪府環境農林水産総合研究所	2011/2/22-24	—
大阪市立環境科学研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-7
京都府保健環境研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-7
奈良県保健環境研究センター	2011/2/23, 24	2011/9/5-7
滋賀県琵琶湖環境科学研究所センター	2011/2/22-24	2011/9/5-7
神戸市環境保健研究所	—	2011/9/5-7
財団法人 ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター	2011/2/22-24	2011/9/5-7
福岡県保健環境研究所	2011/2/22-24	2011/9/5-7
名古屋市環境科学調査センター	—	2011/9/5-7

2) 主成分分析

得られた調査結果から、エスミ社製の統計解析ソフト²³⁾を使用し、主成分分析を行った。使用したデータは、検出数の多かった6:2FTOH、8:2FTOH、10:2FTOH、8:2FTAcrylate、6:2FTMethacrylateである。そして、主成分分析の対象となっている化合物が全て検出されたデータのみを用い、検出濃度の対数を用いて解析を行った。データ数は45であった。

4. 結果及び考察

(1) PFCA、PFAS、その前駆体、および中間代謝物の分析法の検討結果

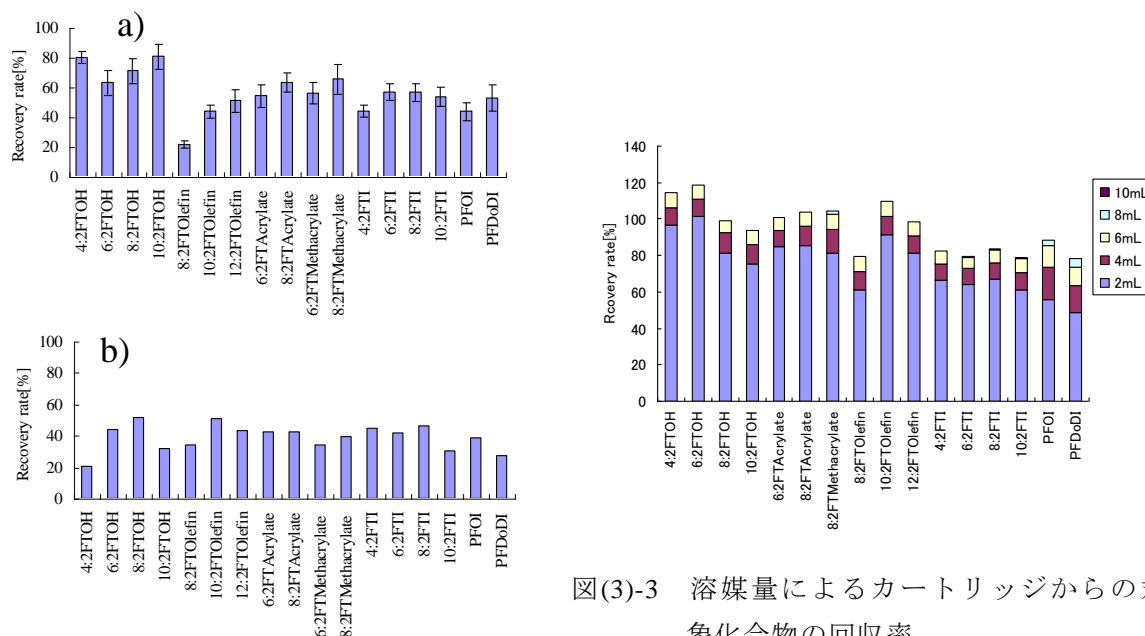
1) 水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討結果

図(3)-2に各手法の添加回収試験結果を示す。液液抽出法の回収率は22%(8:2FTOlefin)から80%(10:2FTOH)の範囲であった。4:2FTOHを除き、炭素鎖の短いものほど回収率が低下する傾向にあった。追加実験を行った結果、回収率の低下の主な原因は、濃縮操作にあることが確認された。従って、液液抽出手法を用いた分析法は、抽出溶媒量をどのように減らすかが、回収率向上のポイントとなることが分かった。

一方、液液抽出法に比べて、ページ&トラップ抽出法の回収率は、8:2FTOlefinと10:2FTOlefinを除き低かった。回収率低下の原因を調べるため、同じ実験系でトラップ用のAC2カートリッジを2段にし、カートリッジを別々に分析した。通気側から前段のカートリッジで対象化合物が検出されたのに対し、後段のカートリッジからは検出されなかった。したがって、トラップ用カートリッジからのブレイクスルーは無いことを確認した。また、カートリッジからの抽出溶媒量について、十分か否かの検討も行った。実験方法としては、カートリッジに分析対象化合物をそれぞれ

1000ng添加し、酢酸エチル10mLを2mLずつ用いて溶出させ、それぞれの溶出液を分画し、分析した。その結果、対象化合物は8mL程度で完全溶出することが分かった（図(3)-3）。これらの追加実験の結果、ページ&トラップ抽出法の回収率低下の原因は、ページにあると考えられる。

対象化合物の分析に用いる前処理方法として、液液抽出法とページ&トラップ抽出法を比較すると、回収率および分析効率の面では、液液抽出法が優れていると考えられる。



図(3)-3 溶媒量によるカートリッジからの対象化合物の回収率

図(3)-2 添加回収試験結果 a)液液抽出法 (n=3)、b)ページ&トラップ抽出法(n=2)

2) 試料中のPFCA、PFASおよび前駆体の中間代謝物の分析法の検討結果

添加回収試験における各カートリッジの対象物質の絶対回収率を図(3)-4に示す。

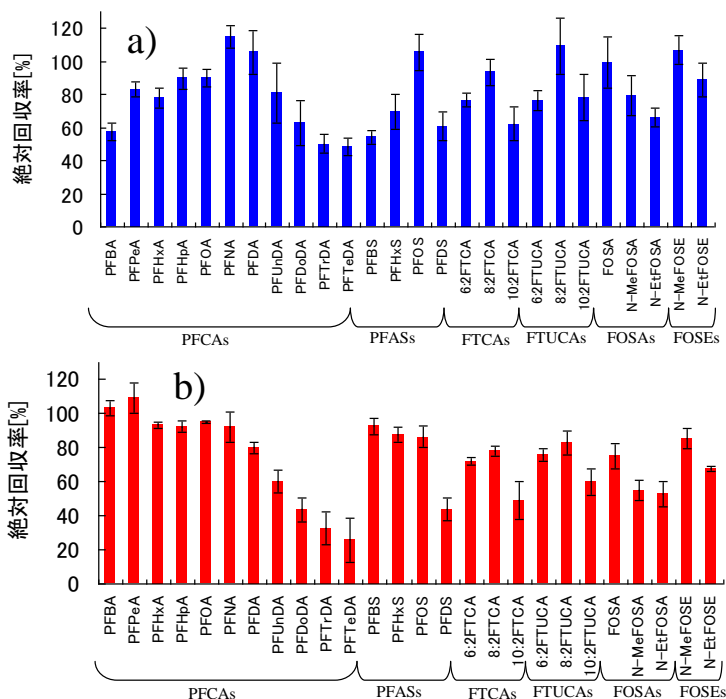
どちらのカートリッジを用いた場合においても、PFCA、PFAS、FTCA、FTUCA、FOSA、FOSEの計21の対象物質について、概ね50%以上を回収することができた。炭素鎖の長い5物質(PFDa、PFTeDA、PFDS、10:2FTCA)については、25~50%の回収率であった。

また、Presep-PFC IIを用いた場合は、比較的炭素鎖の長いPFCAとPFAS、すべてのFOSAとFOSEに関して、OASIS-WAX Plusを用いた場合に比べて回収率が良かった。

従来方法では、使用したビーカーの壁面に付着した対象物質を回収する目的で、メタノールで壁面を洗い込み、その洗いこみ液をカートリッジに通液後、アンモニア/メタノール溶液を用いて対象物質を溶出していた。しかし、洗い込み液の通液段階で、Presep-PFC IIからはFOSA、FOSEの0-66%が、OASIS-WAX PlusからはFOSA、FOSEの96-100%が溶出されることが確認された。そこで、本研究では、アンモニア/メタノール溶液で壁面を洗い込み、その洗い込み液を対象物質の溶出液とすることで、回収率を改善させた。

回収率の低かった炭素鎖の長い5物質については、対象化合物の中では疎水性の高い化合物である。従って、ビーカーの壁面に付着したまま残っていることも考えられる。洗い込みのアンモニア/メタノール液の量を増やし、より徹底して洗い込みを行うことで、回収率を向上できると

考える。また、サロゲートを使用して補正した場合、PFCIIカートリッジ、およびWAX Plusカートリッジ回収率はおおむね100%となった。



図(3)-4 各カートリッジの絶対回収率

a)PFCIIカートリッジ n=3 b)Wax plusカートリッジ n=3

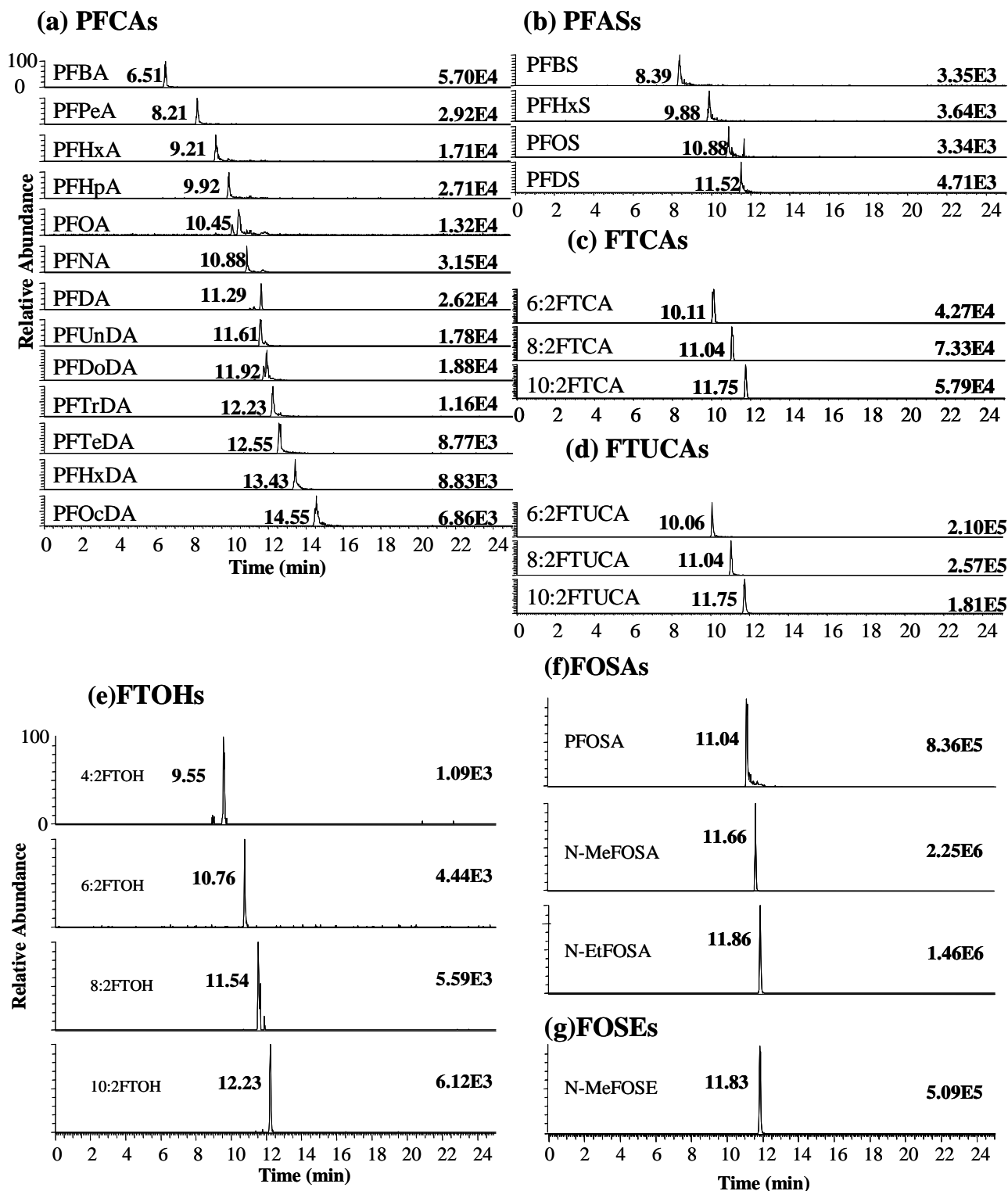
3) 大気圧化学イオン化法を用いたPFCs一斉分析法の検討結果

LC/MS(APCI法)を用い、今回対象とした全物質について分析可能であることが分かった。混合標準100ppbのマスキングマトグラムを図(3)-5に示す。FTOHs、FOSEに関しては、 $[M+CH_3COO]^-$ のイオンが他のイオンより高強度で検出された。FTOHsの各イオンのピーク強度の比較図を図(3)-6に示す。

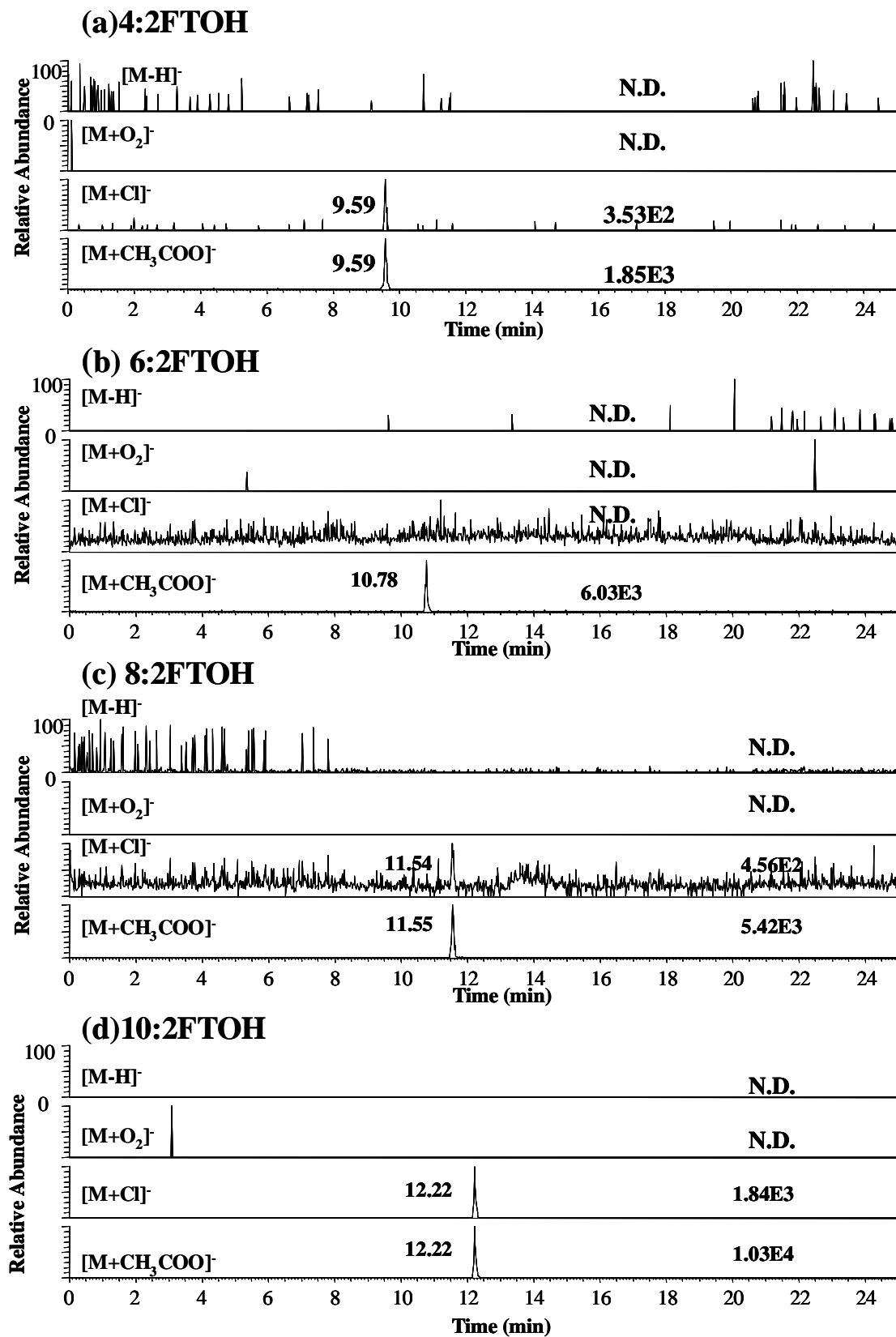
表(3)-5の分析条件から、移動相のみを水・メタノールに変更して分析を行ったところ、FTOHsは $[M-H]^-$ および $[M+O_2]^-$ が検出された(図(3)-7)。従って、表(3)-5の分析条件で優先的に CH_3COO^- がOH基を持つ前駆体類に付加するのは、移動相の緩衝液に使用している酢酸アンモニウム($CH_3COO-NH_4$)が要因と考えられる。

LC/MSを用いてPFCAsおよびPFASsを分析する際には、通常、移動相に酢酸アンモニウム溶液を用いる。その分析条件に付帯させ、FTOHsやFOSEsを分析する場合、 $[M+CH_3COO]^-$ のイオンをモニタリングする必要があることが分かった。

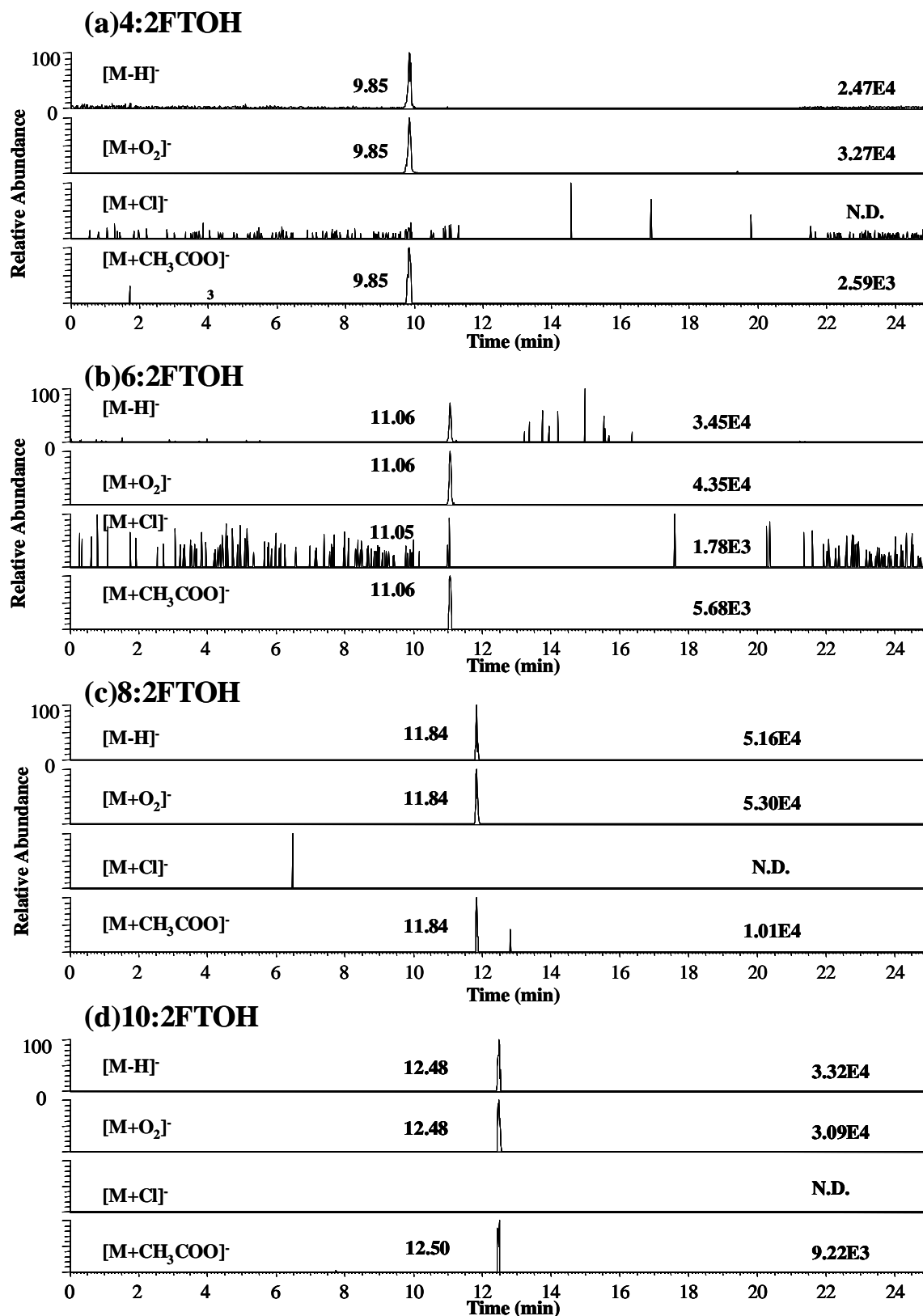
また、検量線作成用の標準を分析した結果、全ての化合物で $R^2=0.99$ 以上の検量線が得られた。装置の検出下限(S/N3程度)は、化合物によって異なるが、概ね0.5 ppb-5 ppbの範囲であり、十分に実用性がある検出感度であった。これらのことから、今回の対象化合物は、LC/MSを用いて一斉分析が可能であることが示唆された。



図(3)-5 各化合物のマスクロマトグラム (a)、(b)、(c)、(d)、(f)は $[M-H]^-$ 、(e)、(g)は $[M+CH_3COO]^-$ となる m/z を選択



図(3)-6 FTOHsの酢酸アンモニウム含有移動相(5mM酢酸アンモニウム水溶液、5mMメタノール溶液)の場合のマスキロマトグラム



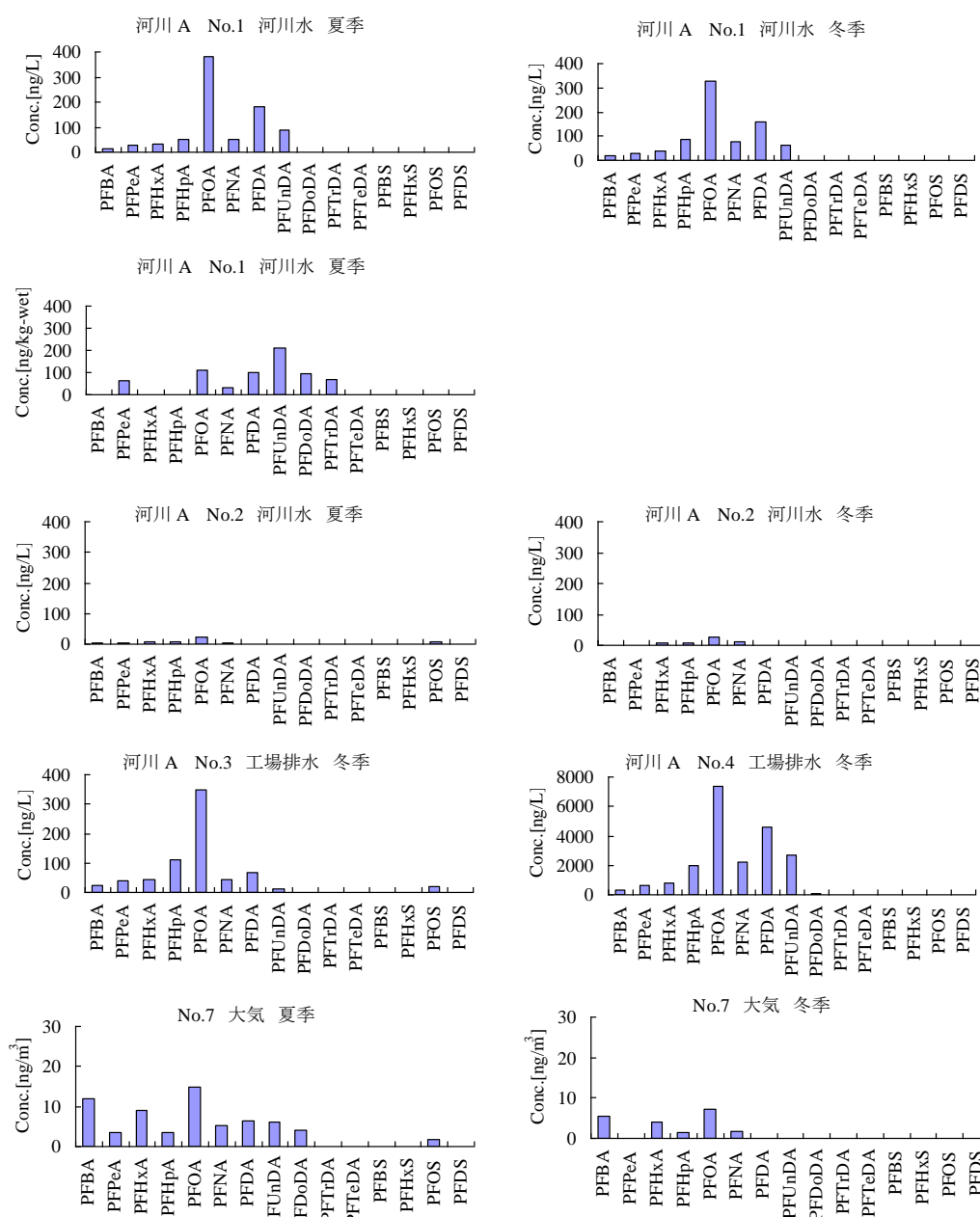
図(3)-7 FTOHsの酢酸アンモニウム未含有移動相（水、メタノール）の場合のマスクロマトグラム

(2) 河川のPFCs高濃度地点の詳細調査結果

1) 周辺環境調査結果

PFCAsが全地点のサンプルから検出された。また、濃度にも大きく違いがありA河川と事業所排水から、河川Bや河川Cと比べて高い濃度のPFCAsが検出された。河川Aの各試料、及びNo.7の大気中のPFCAs, PFASs濃度の一覧を図(3)-8に示す。

No.4の事業所排水のPFCAs濃度が突出して高く、主要な化合物はPFOA、そして次に主要な化合物はPFDAであった。No.4の事業所は、繊維加を行っており、一部の工程で有機フッ素系の撥水・撥油剤を使用している。それらがPFCsの排出の原因と考えられる。No.3の工場排水は、No.4と比



図(3)-8 河川Aの調査結果一覧

べて濃度は低いもののPFCAsが検出された。No.3の事業所は事業所内の地下水を汲み上げて使用しており、その地下水からNo.4の事業所排水と同様の濃度パターンのPFCAsが検出されている。また、No.3の事業所は、地下水の使用から排水までの過程でPFCsの負荷が確認できなかった。従って、No.4の事業所から、周辺の地下水にPFCAsの負荷が掛かっていることが示唆される。加えて、No.3の排水中のPFCAsは、No.4からの影響によるものと考えられる。

No.1の地点の夏季と冬季の河川サンプルの結果で、上流部No.4の工場排水の結果とほぼ同様のPFCAs濃度のパターンである。上流部の別の支流の河川(No.2)ではPFCAs濃度が低いため、No.1の河川はNo.4の事業所排水の影響が強く現れているものと考えられる。また、No.1の底質の結果は河川の結果と比べると、長鎖のPFCAsが検出された。PFCAsは炭素鎖が長いほど疎水性が高くなり、底質に吸着しやすい(表(3)-7)。No.7の大気の結果については、他の調査と比較しても濃度が低く、No.4の排水とPFCAsの濃度パターンが若干異なる。No.7の、No.4からの大きな影響は現れていないと考えられる。また、大気については比較的炭素鎖の地点の大気環境については短いPFCAsが検出されている。各化合物の揮発性が関係していると考えられる(表(3)-7)。

表(3)-7 PFCAsの有機炭素/水分配係数と蒸気圧

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
LogKoc	-	-	1.91 [※]	2.19 [※]	2.31 [※]	2.33 [※]	3.17 [※]
蒸気圧[Pa] 25°C時	2000 ^{※※}	688 ^{※※}	263 ^{※※}	149 ^{※※}	19.3 ^{※※}	11.1 ^{※※}	3.6 ^{※※}

※Sepulvado JGら, 2011²⁴⁾

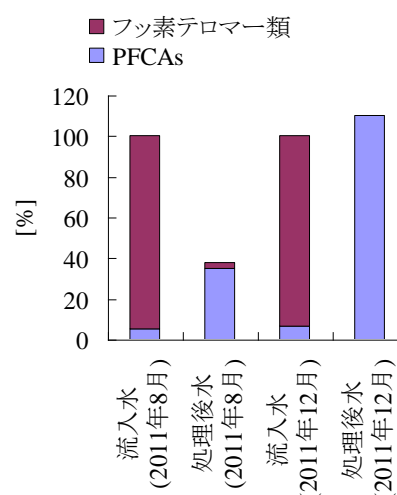
※EPI suiteの計算値²⁵⁾

2) 排水処理工程中でのPFCsの濃度組成の変化

発生源として考えられる事業所は、繊維加工に用いた工程排水を自社で生物処理を行った後、最終沈殿池を経て、河川へ放流している。

流入水と処理後水の対象化合物の総モル濃度の比で表したグラフを図(3)-9に示す。流入水を100%として表示している。夏季には、流入水と処理後水で、PFCsの総モル濃度が減少しており、マスバランスに大きな変化があった。冬季は、流入水と処理後水のPFCsの総モル濃度は拮抗していた。また、PFCAsとフッ素テロマー化合物の組成比から考えて、処理施設内でフッ素テロマー化合物がPFCAsに変化している可能性が示唆された。

ラボスケールの実験ではあるが、28日間の好気条件下の活性汚泥による8:2FTOHの生物変化実験では、PFOAに変化するという報告がある²⁶⁾。ただし、8:2FTOHからPFOAへ2.1%しか変化していない。また、PFOA以外にも、8:2FTCA、8:2FTUCA、2H、2H、3H、3H-perfluorodecanoic acidなどの中間体が生成したと報告し

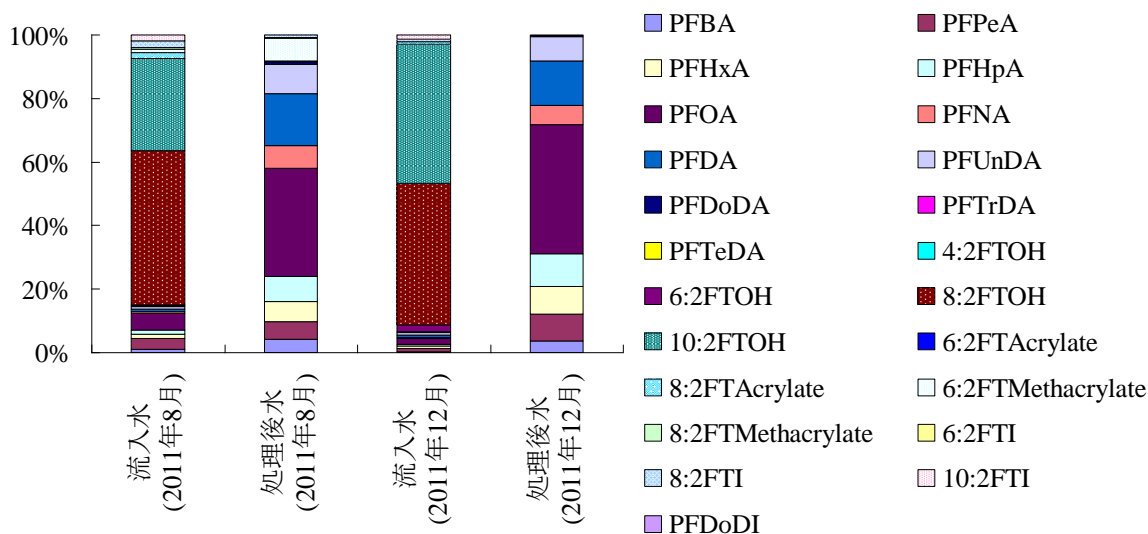


図(3)-9 処理施設流入水と処理後水の総モル濃度の比

ており、それらが時間を掛けてPFOAへ変化すると考えられる。8:2FTOHからPFOAへの変化速度についてはまだ知見が少ないが、8:2FTOHは処理槽内でPFOAに変化するの、ある程度の時間を要すると考えられる。その他のフッ素テロマー化合物の変化についてはまだ知見が乏しいが、処理施設内でフッ素テロマー化合物がPFCAsに変化する可能性が考えられる。

図(3)-10に各サンプルの化合物の組成比を示す。流入水では8:2FTOHおよび10:2FTOHが主要な化合物であった。処理後水では、最も優位な化合物がPFOA、次いでPFDAであった。一方、8:2FTOHと10:2FTOHは検出されなかった。化合物の組成の変化から考えると、処理後のPFCAsの上昇には、8:2FTOHと10:2FTOHの関与が大きいと考えられる。

FTOHsの有機炭素/水分配係数の文献値を表(3)-8に示す。表(3)-7のPFCAsのLogKocと比較すると、前駆物質である8:2FTOHは、PFOAより有機物への分配係数が高い。8:2FTOHが活性汚泥に吸着し、化学変化によりPFOAになり、水溶性が増して排水から流出しやすくなることが示唆される。前駆物質の変化にも時間が掛かることから、処理施設に流入する前駆物質の負荷変動がある場合、同日サンプリングの試料では、流入水と処理後水のPFCsのマスマランスは合わないことが予想される。今後は、活性汚泥中のPFCAs、FTOHs、FTCA、FTUCAも併せて調査することで、下水処理工程での挙動をより詳細に把握することができると考えられる。



図(3)-10 化合物のモル組成比

表(3)-8 FTOHs有機炭素/水分配係数の文献値

	4:2FTOH	6:2FTOH	8:2FTOH
LogKoc	0.933 ^{**}	2.43 [*]	3.84 - 4.13 ^{**}

^{*}Liu Jら 2007²⁷⁾, ^{**}Liu Jら 2005²⁸⁾

(3) 大気の一斉サンプリング調査結果

1) フッ素テロマー化合物の調査結果

今回の調査結果で得られた、濃度範囲と検出数を表(3)-9に示す。濃度範囲や検出数は、化合物で大きく異なる。また、8:2FTOHはほとんど全てのサンプルで検出された。今回のサンプルの調査結

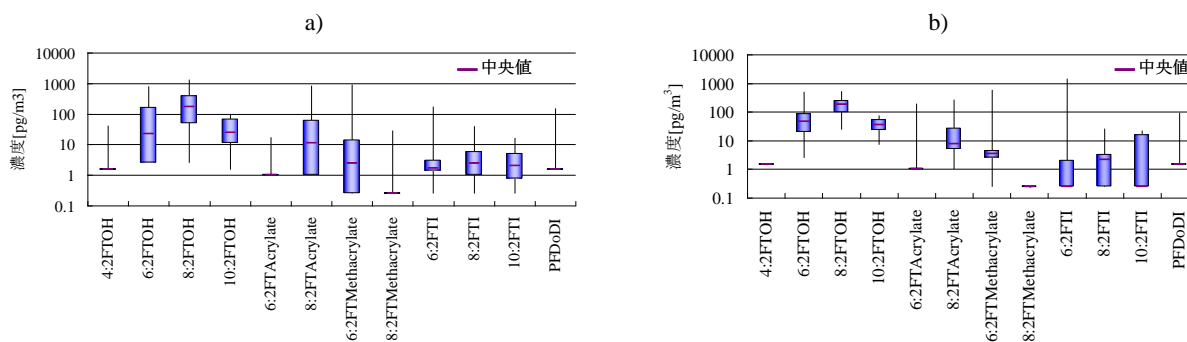
果の化合物毎の濃度分布と中央値を図(3)-11に示す。なお、図の作成にあたり、検出下限未満のデータは検出下限の1/2の値として各統計量を計算している。濃度の分布傾向は化合物毎に大きく異なり、環境への排出量、明確な発生源の有無等が反映されていると考えられる。夏季と冬季ともに8:2FTOHの濃度が最も高く分布している。そして、今回対象とした化合物の中では、8:2FTOHが検出地点数も多いため、大気中に広く分布していると考えられる。また、4:2FTOH、6:2FTAcrlylate、8:2FTMethacrylate、PFDoDIの様に、第1四分位数と第3四分位数に差が無い化合物がある。これらの化合物は、ほとんどの地点が不検出で、数サンプルしか検出されなかったためである。

表(3)-9 濃度範囲と検出数

時期	項目	濃度[pg/m ³]					
		4:2FTOH	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	6:2FTAcrlylate	8:2FTAcrlylate
冬季	最大値	41	790	1300	98	17	840
	最小値	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	検出数	1/32	22/32	31/32	28/32	3/32	23/32
夏季	最大値	N.D.	500	510	75	190	260
	最小値	N.D.	N.D.	24	7.2	N.D.	N.D.
	検出数	0/44	39/44	44/44	44/44	7/44	35/44
	検出下限	3	5	5	3	2	2

時期	項目	濃度[pg/m ³]					
		6:2FTMetha -crylate	8:2FTMetha -crylate	6:2FTI	8:2FTI	10:2FTI	PFDoDI
冬季	最大値	920	28	170	39	16	150
	最小値	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	検出数	22/32	3/32	26/32	30/32	25/32	6/32
夏季	最大値	570	N.D.	1400	26	22	93
	最小値	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	検出数	34/44	0/44	16/44	23/44	18/44	5/44
	検出下限	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	3

“N. D.”は検出下限未満



図(3)-11 フッ素テロマー化合物調査結果箱ひげ図 a)冬季 b)夏季

2) 主成分分析結果

主成分分析の結果の統計量を表(3)-10に示す。第1主成分と第2主成分の固有値の累積寄与率は79%であり、第1主成分と第2主成分のみで主成分分析に用いたデータは十分に説明できると考えられる。図(3)-12に各主成分の固有ベクトルを示す。第1主成分の固有ベクトルは、全要素とも正を示し、今回対象とした化合物の総合的な濃度について説明している軸と考えられる。また、第2主成分の固有ベクトルは、要素ごとに正、負が分かれており、濃度の組成の特徴を反映している軸と考えられる。今回の分析結果では、第2主成分得点が正の値を示すものは8:2FTOH・10:2FTOH型、負の値を示すものは6:2FTOH・6:2FTMethacrylate型と考えられる。スチュワードシップ・プログラ

ムに基づき、企業がPFOA(C8)とそれ以上の炭素鎖を持つPFCA_sやC8以上のペルフルオロアルキル基を持つ前駆物質(8:2FTOHや10:2FTOH等)を自主的に削減している⁹⁾。そして、8:2FTOH等の代替物質に用いられる化合物として、より短鎖の6:2FTOH等が挙げられる。従って、これらの化合物の使用状況を鑑みると、8:2FTOH・10:2FTOHが6:2FTOH・6:2FTMethacrylateと相反する因子負荷量を持つことは妥当である。

主成分分析によって得られた固有ベクトルを用いて、今回の全調査データについて主成分得点を計算しプロットした(図(3)-13)。検出下限未満のデータは、検出下限の1/2の値として主成分得点を計算した。総合的にフッ素テロマー濃度が高いと判断される地域は、大阪、千葉、兵庫である。また、第1主成分得点は、同じ地点のデータであってもばらつきがあり、日別の濃度が大きく変動することを確認した。気象条件や発生源からの負荷量の変化によるものと考えられる。

濃度プロファイルについても特徴がある。千葉県は第2主成分得点が負側に偏っており、典型的な6:2FTOH・6:2FTMethacrylate型と言える。また、京都府、名古屋市、そして、一部の奈良県、大阪市、および福岡県のデータは、第2主成分得点が正側に偏っており、8:2FTOH・10:2FTOH型と言える。第2主成分得点が京都府、名古屋市の全データは正側に、千葉県の全データは負側に分布が偏っているため、これらの地点は特徴的な同種の発生源からの影響が大きいと考えられる。また、その他の地点は第2主成分得点が正と負両方に分布しているため、複数の発生源からの影響の割合や発生源の濃度組成が変化しているということが考えられる。

神奈川、埼玉、群馬、福岡のデータの一部は、第3象限の第1主成分得点と第2主成分得点が低い箇所で見られている。この原因は、各化合物の濃度がほとんど検出下限未満であったためである。

表(3)-10 主成分分析時の統計量

合計・平均・標準偏差

	合計	平均	件数 45	
			標準偏差(n)	標準偏差(n-1)
6:2FTOH	86.11	1.9	0.42	0.42
8:2FTOH	104.70	2.3	0.27	0.27
10:2FTOH	72.61	1.6	0.23	0.23
8:2FTAcrlylate	63.01	1.4	0.69	0.70
6:2FTMethacrylate	44.18	1.0	0.68	0.69

相関行列

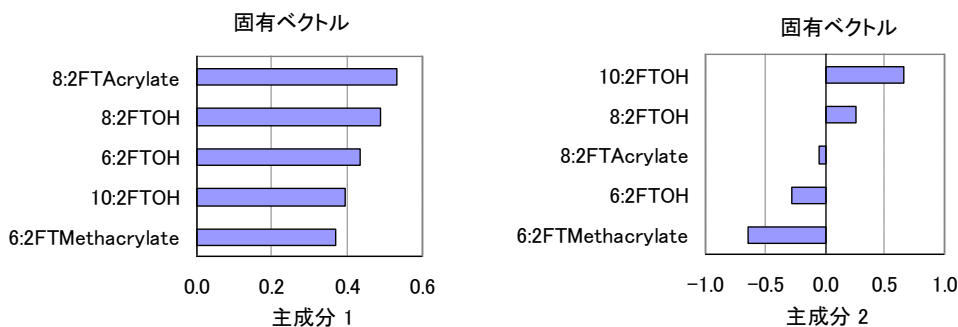
	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH	8:2FTAcrlylate	6:2FTMethacrylate
6:2FTOH	1.00	0.47	0.30	0.63	0.44
8:2FTOH	0.47	1.00	0.62	0.67	0.39
10:2FTOH	0.30	0.62	1.00	0.55	0.09
8:2FTAcrlylate	0.63	0.67	0.55	1.00	0.56
6:2FTMethacrylate	0.44	0.39	0.09	0.56	1.00

固有値

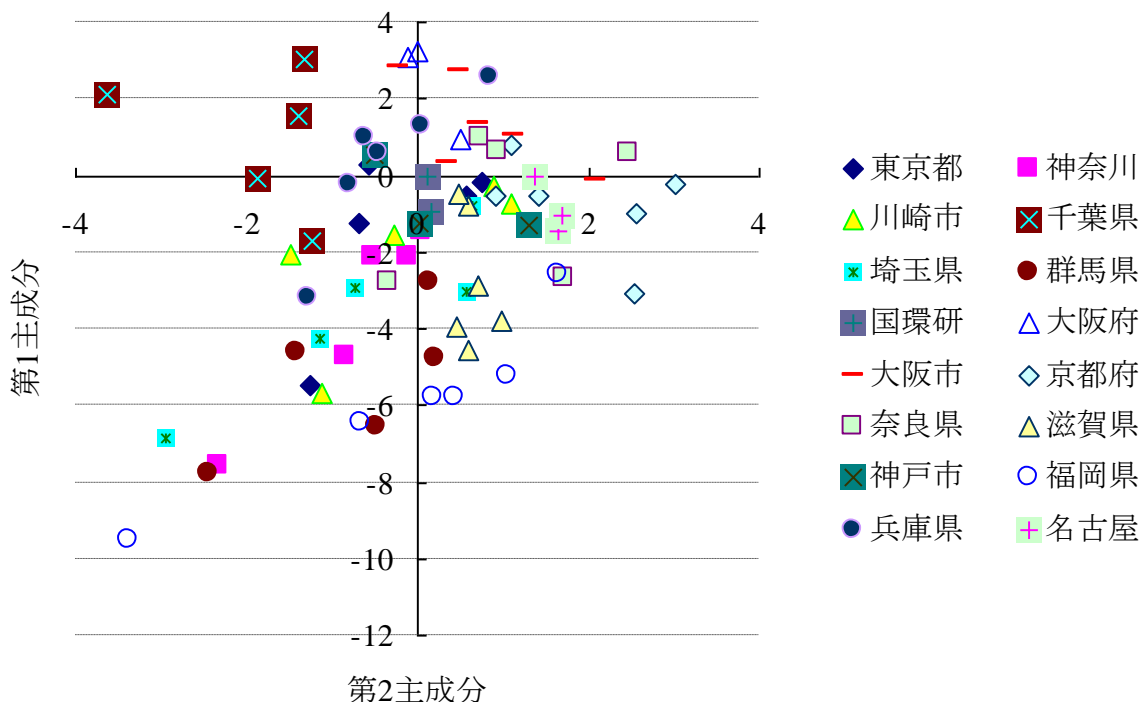
主成分No.	固有値	寄与率(%)	累積(%)
1	2.9	59	59
2	1.0	20	79

固有ベクトル

	主成分 1	主成分 2
6:2FTOH	0.43	-0.29
8:2FTOH	0.49	0.26
10:2FTOH	0.39	0.66
8:2FTAcrlylate	0.53	-0.05
6:2FTMethacrylate	0.37	-0.64



図(3)-12 固有ベクトルのグラフ



図(3)-13 全調査データの主成分得点散布図

5. 本研究開発により得られた成果

(1) 科学的意義

回収率に改善の余地がある化合物はあるものの、水試料を対象としたPFCAs、PFASs、その前駆体、および中間代謝物の分析法が確立できた。また、LC/MS(APCI法)を用いることで、これらの化合物が同一機器で分析可能であることが示唆された。

比較的PFCs濃度が高かった河川において、周辺地域の調査を行ったところ、有機フッ素系の撥水・撥油剤を使用する繊維加工事業所が発生源となっていることが分かった。有機フッ素化合物の製造工場以外に使用事業所も環境負荷源となることを実証した。また、PFCsの環境動態は炭素鎖長に依存することが分かった。そして、排水処理工程中でフッ素テロマー化合物がPFCAsに変化していることが示唆された。これらの調査結果は、今後の有機フッ素化合物の総合的な環境リスク低減を考えていく上での貴重な知見となり得る。

全国で大気の同時期サンプリングを実施した結果、様々なフッ素テロマー化合物が大気中に存在することを確認した。また、対象化合物の中では、8:2FTOHの検出地点数が多く、濃度範囲も他の化合物と比較して高く分布していた。得られた調査結果から主成分分析を行ったところ、サンプリング地点によって濃度や濃度組成に特徴があることを確認した。これらの結果は、大気中へのフッ素テロマー化合物の負荷源について検討する重要な知見となり得る。

(2) 環境政策への貢献

兵庫県の第3次兵庫県環境基本計画（平成20年12月策定）の予防原則に基づく、「排出基準未設定化学物質の実態調査」として、県下の有機フッ素化合物および臭素系難燃剤の環境調査を行っている。本研究の調査結果は、委員会を通じて公表され、県の環境政策に反映された。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

特になし

(2) 口頭発表（学会等）

1) 中野 武, 松村千里, 吉田光方子, 竹峰秀祐, 東條俊樹, 山本敦史, 上堀美知子, 園井一行, 津田泰三, 井上亜紀子, 八木正博, 山路 章, 高橋明宏, 西野貴裕, 吉兼光葉, 高澤嘉一, 山本貴士, 野馬幸生, 柴田康行: 第19回環境化学討論会(2010)

「有機フッ素化合物の発生源と汚染実態Ⅱ」

2) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 鈴木元治, 鶴川正寛, 岡田泰史: 第19回環境化学討論会(2010) 「兵庫県の大気中有機フッ素化合物の調査結果」

3) 松村千里, 竹峰秀祐, 吉田光方子, 鈴木元治, 鶴川正寛, 中野 武: 第19回環境化学討論会(2010)「兵庫県の河川および海域の有機フッ素化合物調査結果」

4) 吉田光方子, 竹峰秀祐, 森口祐三, 松村千里, 中野武: 第19回環境化学討論会(2010)

「処分場に搬入される廃棄物中の有機フッ素化合物(PFCs)の状況」

5) 竹峰秀祐, 矢本善也, 奥野俊博, 種田あずさ, 松村千里, 鈴木元治, 鶴川正寛, 川崎英也, 英保次郎, 中野武, 荒川隆一: 第13回日本水環境シンポジウム(2010)

「水試料中のフッ素テロマー化合物の分析法の検討」

6) 種田あずさ, 竹峰秀祐, 松村千里, 吉田光方子, 米久保淳, 江崎達哉, 鈴木元治, 鶴川正寛, 英保次郎: 第13回日本水環境シンポジウム(2010)

「水試料中の前駆体を含めた有機フッ素化合物の分析法の検討」

7) Matsumura C, Takemine S, Yoshida M, Suzuki M, Tsurukawa M, Nakano T, Yonekubo J, Ezaki T: DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA (2010) “Contamination of perfluorinated compounds in the river and sea water of hyogo pref., JAPAN”

8) Yoshida M, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Takata M, Tokai A, Morioka T:

DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA (2010)

“Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS”

9) Yoshida M, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Takata M, Tokai A, Morioka T :

DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA (2010)

“Perfluorinated compounds (PFCs) content and elution of waste samples”

10) Takemine S, Tsurukawa M, Matsumura C, Yoshida M, Yonekubo J, Oita A, Okada Y, Suzuki M, Eiho J, Nakano T, Ezaki T : DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA(2010)

“Perfluorinated Compounds in Atmosphere of Hyogo Prefecture, Japan.”

11) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 鈴木元治, 鶴川正寛, 岡田泰史, 中野武 : 第37回環境保全・公害防止研究発表会(2010)「兵庫県の大气中有機フッ素化合物の調査結果」

12) Shusuke T, Chisato M, Mihoko Y, Motoharu S, Masahiro T, Takeshi N, Jun Y, Tatsuya E : Techno-Ocean 2010, Kobe, Hyogo, Japan (2010)

“Contamination of Perfluorinated Compounds in the River and Sea Water of Hyogo Pref., Japan”

13) 竹峰秀祐, 鶴川正寛, 松村千里, 鈴木元治, 山本勝也, 英保次郎, 中野武 : 第20回環境化学討論会講演要旨集(2011)「環境中の有機フッ素化合物の実態調査とその挙動について」

14) 竹峰秀祐, 山本勝也, 高田光康, 松村千里, 渡邊信久, 英保次郎, 中野武 : 第20回環境化学討論会講演要旨集(2011), 「管理型最終処分場における有機フッ素化合物の挙動について」

15) Takemine S, Matsumura C, Katsuya Y, Tsurukawa M, Haga Y, Eiho J, Nakano T : DIOXIN 2010, Brussels, Belgium, 2011 “Investigation of Perfluorinated Compounds in Final Landfill Site”

16) 竹峰秀祐, 山本勝也, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野武 : 第14回日本水環境学会シンポジウム講演集, (2011), 「活性炭に吸着された有機フッ素化合物の分析法の検討」

17) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野武 : 第14回日本水環境学会シンポジウム講演集(2011)「管理型最終処分場の有機フッ素化合物の調査」

18) 喜田恵利佳, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎, 中野武, 熊谷哲 : 第14回日本水環境学会シンポジウム講演集(2011)「水生生物中の有機フッ素化合物の分析ーアルカリ分解を用いた前処理方法の検討」

19) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野武 : 第38回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集(2011)「管理型最終処分場の有機フッ素化合物の同族体毎の挙動と分布傾向」

20) 竹峰秀祐, 山本勝也, 松村千里, 藤森一男, 中野武, 近藤明 : 第21回環境化学討論会(2012)「ペルフルオロカルボン酸類とフッ素テロマーアルコール類の排水処理工程中での挙動について」
(発表予定)

21) 竹峰秀祐, 山本勝也, 松村千里, 藤森一男, 高田光康, 渡邊信久, 中野武, 近藤明 : 第21回環境化学討論会(2012)「活性炭中のPFCsの分析方法の検討」 (発表予定)

22) 杉浦誠一, 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 藤森一男, 高田光康, 渡邊信久, 中野武, 熊谷哲 : 第21回環境化学討論会(2012)「廃棄物試料中のPFCsの分析方法の検討」 (発表予定)

23) Shusuke Takemine, Chisato Matsumura, Katsuya Yamamoto, Masahiro Tsurukawa, Takeshi Nakano, Akira Kondo : 19th International Mass Spectrometry Conference (2012) “Investigation of Perfluorinated compounds in Osaka-bay over past three years” (発表予定)

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム, セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 参考文献

- 1) Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H. Environ. Sci. Technol., 40, p32-44 (2006) "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates"
- 2) US EPA. US EPA AR226-1136 (2002) "Revised Draft Hazard Assessment of Perfluorooctanoic acid and salts"
- 3) European Food Safety Authority. EFSA Journal, 653, p1-131 (2008) "Perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA) and their salts Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food chain"
- 4) Martin JW, Smithwick MM, Braune BM, Hoekstra PF, Muir DC, Mabury SA. Environ. Sci. Technol, 3, p373-380 (2004) "Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic"
- 5) Kannan K, Franson JC, Bowerman WW, Hansen KJ, Jones PD, Giesy JP. Environ. Sci. Technol., 35, 15, p3065-70 (2001) "Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses"
- 6) Suja F, Pramanik BK, Zain SM. Water Sci. Technol. , 60, 6, p1533-44 (2009) "Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment: a review paper"
- 7) Stock NL, Furdui VI, Muir DC, Mabury SA. Environ Sci Technol., 41, 10, 3529-36, (2007) "Perfluoroalkyl contaminants in the Canadian Arctic: evidence of atmospheric transport and local contamination"
- 8) 外務省HP, <http://www.mofa.go.jp/MOFAJ/gaiko/kankyo/jyoyaku/pops.html>, "ストックホルム条約"
- 9) U.S. EPA, <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/index.html>, "2010/2015 PFOA Stewardship Program"
- 10) Matsumura C, Takemine S, Yoshida M, Suzuki M, Yamamoto A, Tsurukawa M, Nakano T, Organohalogen Compounds, 71, p2315-2319, (2009) "Contamination of Perfluorinated Compounds in the River Water of Hyogo Pref., Japan"
- 11) Takemine S, Tsurukawa M, Matsumura C, Yoshida M, Yonekubo J, Oita A, Okada Y, Suzuki M, Eiho J, Nakano T, Ezaki T, Organohalogen Compounds, 72 (2010) "Perfluorinated Compounds in Atmosphere of Hyogo Prefecture, Japan "

- 12) Wallington TJ, Hurley MD, Xia J, Wuebbles DJ, Sillman S, Ito A, Penner JE, Ellis DA, Martin J, Mabury SA, Nielsen OJ, Sulbaek Andersen MP. *Environ Sci Technol.*, 40, 3, p924-30 (2006) "Formation of C7F15COOH (PFOA) and other perfluorocarboxylic acids during the atmospheric oxidation of 8:2 fluorotelomer alcohol"
- 13) Ellis DA, Martin JW, De Silva AO, Mabury SA, Hurley MD, Sulbaek Andersen MP, Wallington TJ. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 12, p3316-21 (2004) "Degradation of FluorotelomerAlcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids"
- 14) Dinglasan MJ, Ye Y, Edwards EA, Mabury SA, *Environ Sci Technol*, 38, 10, p2857-64 (2004) "Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids"
- 15) Rhoads KR, Janssen EM, Luthy RG, Criddle CS. *Environ Sci Technol.*, 42, 8, p2873-8 (2008) "Aerobic biotransformation and fate of N-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in activated sludge"
- 16) Plumlee MH, McNeill K, Reinhard M. *Environ Sci Technol.*, 43, 10, p3662-8 (2009) "Indirect photolysis of perfluorochemicals: hydroxyl radical-initiated oxidation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetate (N-EtFOSAA) and other perfluoroalkanesulfonamides"
- 17) Takemine S, Matsumura C, Okada Y, Suzuki M, Yoshida M, Tsurukwa M, Nakano T, *Organohalogen Compounds*, 71, p1850-1853 (2009) "Investigation of fluorinated telomer alcohols and related compounds in fluorinated oil and water repellents"
- 18) Takemine S, Matsumura C, Suzuki M, Okada Y, YoshidaM, Tsurukwa M, Nakano T, *Organohalogen Compounds*, 71, p1793-1796 (2009) "Examination of analytical method for fluorotelomer compounds in ambient air"
- 19) Mahmoud MA, Kärrman A, Oono S, Harada KH, Koizumi A. *Chemosphere*, 74(3), 467-72 (2009) "Polyfluorinated telomers in precipitation and surface water in an urban area of Japan"
- 20) 野尻喜好, 茂木 守, 細野繁雄: 第19回環境化学討論会講演要旨集 (2010) "パーリアンドトラップ抽出による埼玉県内の河川水中フルオロテロマーアルコール類の調査"
- 21) 環境省: 化学物質環境 (2005) 平成14年度化学物質分析法開発調査報告書
- 22) Yoshida M, Takemine S, Matsumura C, Nakano T, Takata M, Tokai A, Morioka T: DIOXIN 2010, San Antonio, Texas, USA (2010) "Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS"
- 23) 菅民郎 著: Excelで学ぶ統計解析入門 第2版, オーム社
- 24) Sepulvado JG, Blaine AC, Hundal LS, Higgins CP, *Environ Sci Technol.*45(19), p8106-12 (2011) "Occurrence and fate of perfluorochemicals in soil following the land application of municipal biosolids"
- 25) USEPA, Estimation Program Interface (EPI) Suite, <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>
- 26) Wang N, Szostek B, Folsom PW, Sulecki LM, Capka V, Buck RC, Berti WR, Gannon JT, *Environ Sci Technol.*, 39(2), p531-538 (2005) "Aerobic biotransformation of 14C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant."
- 27) Liu J, Lee LS, *Environ Sci Technol*, 41(15), p5357-62 (2007) "Effect of fluorotelomer alcohol chain length on aqueous solubility and sorption by soils."

28) Liu J, Lee LS, Environ. Sci. Technol., 39, 7535-7540 (2005) "Solubility and Sorption by Soils of 8:2 Fluorotelomer Alcohol in Water and Cosolvent Systems"

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発
(4) 琵琶湖水及び周辺河川におけるPFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物の実態把握調査

滋賀県琵琶湖環境科学研究センター

環境監視部門

化学環境担当

津田 泰三・居川 俊弘

平成22～23年度累計予算額： 5,693千円

(うち、平成23年度予算額： 2,774千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 淀川水系の上流部に位置する琵琶湖及び周辺河川におけるPFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物について、良好な精度で測定する方法を確立し、琵琶湖および周辺河川におけるPFCsの実態把握を行った。

琵琶湖・瀬田川の表層水調査においては、南湖の閉鎖性水域でやや濃度が高くかつ濃度変動が大きかったが、他の地点では大きな濃度変化はなかった。また、南湖の閉鎖性水域を含めて組成の変化はあまり見られず、いずれの地点、時期においてもPFOAの比率が高かった。また、北湖の1定点において、表層水および底層水の調査を秋季・冬季に実施したところ、表層と底層でPFCsの濃度、組成に大きな差は見られなかった。

琵琶湖・瀬田川に流入する主要河川における調査では、南湖東部流入河川および西部の和途川において、今回の調査の中では比較的高濃度のPFCsが検出された。

比較的高濃度であった3河川について1週間連続調査を行った結果、それぞれの河川でPFCsの組成はほぼ一定であり、守山川、葉山川では濃度の大きな変化も見られなかった。

[キーワード] 琵琶湖、河川、PFCAs、PFASs、PFCs組成

1. はじめに

PFOS、PFOAの全国的調査として、環境省が平成14年度化学物質環境実態調査の中で実施した暴露量調査がある¹⁾。この調査では、全国20ヶ所で調査が行われ、すべての調査地点で(各地点3検体)検出され、その範囲は、それぞれ0.07～24、0.33～100ng/Lであった。琵琶湖唐崎沖中央でも、高いレベルではないが、それぞれ2.1～3.1、9.4～9.6ng/Lの範囲で検出された。

また、平成20年度から21年度にかけて、環境省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」に関する研究において実施した琵琶湖表層水および流入河川での調査では、琵琶湖14地点における4回の調査(2009年2、6、8、11月)のPFOS、PFOAの濃度範囲は、それぞれ0.8～5.3、7.0～26ng/L、河川35地点における調査(2009年5月または6月)のPFOS、PFOAの濃度範囲は、それぞれN.D.～10、N.D.～32ng/Lであった。

一方、近畿圏の水環境において、PFOS、PFOAだけでなくそれらの類縁化合物である炭素鎖長の異なる有機フッ素化合物の検出事例が報告されており、それらの物質についても、淀川水系の上流域である琵琶湖水および周辺河川の濃度レベル把握を行うことが必要と考えられる。

2. 研究開発目的

本研究では、PFOS、PFOA 類縁化合物である炭素鎖長の異なる有機フッ素化合物 (PFCs) について分析方法を確立し、琵琶湖水および周辺河川における有機フッ素化合物の濃度レベルの把握を行うことを目的とした。また、周辺河川のうち比較的高濃度であった河川について、詳細調査を実施し、汚染源の推定につながる情報を得ることを目的とした。

3. 研究開発方法

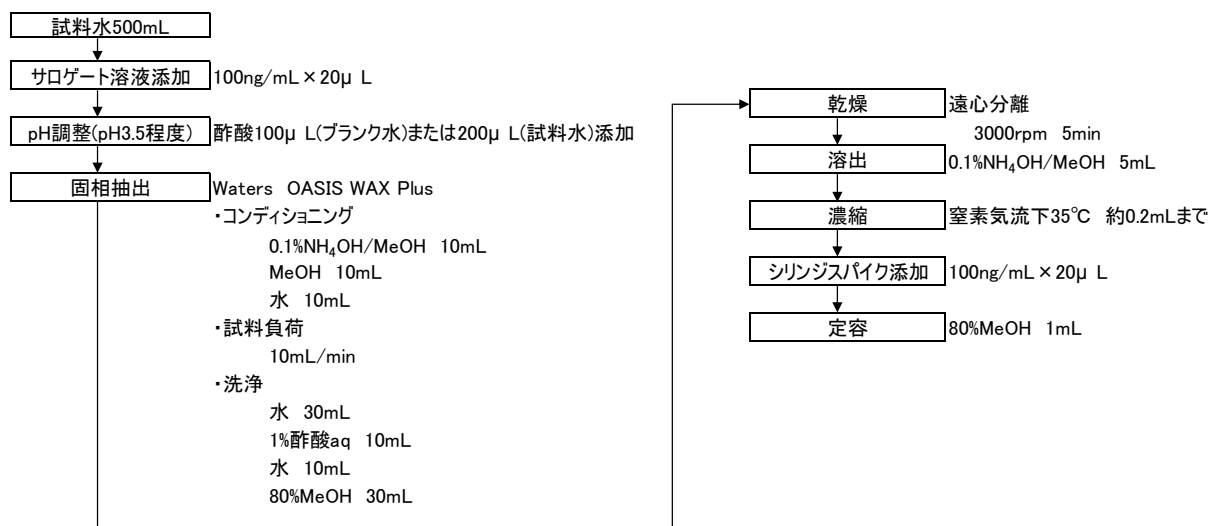
(1) 分析に用いた試薬

ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs)、ペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFASs) およびそれらの同位体ラベル化体は Wellington Laboratories 社製のものを用いた。また、25%アンモニア水、酢酸は和光純薬工業株式会社製試薬特級、酢酸アンモニウムは関東化学株式会社製試薬特級、メタノール、アセトニトリルは和光純薬工業株式会社製 PFOS・PFOA 分析用、精製水はミリポア製 Milli-Q Gradient に EDSPak を接続して調製したものを用いた。

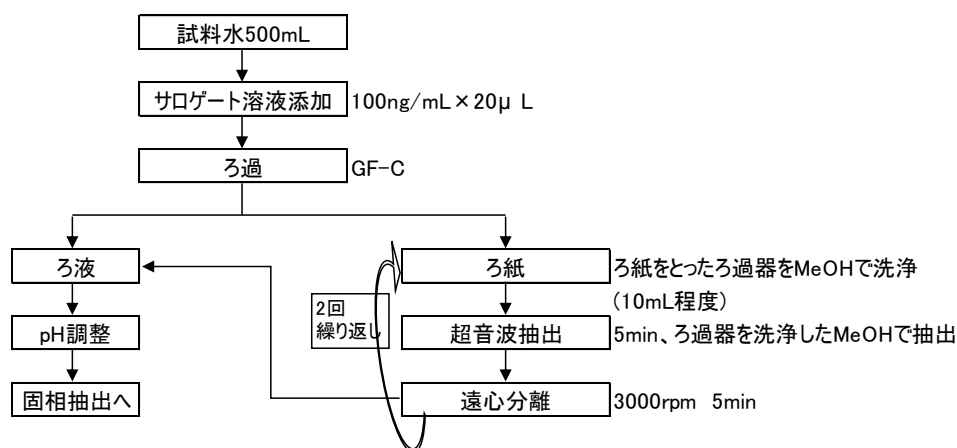
(2) 分析方法

1) 固相抽出方法

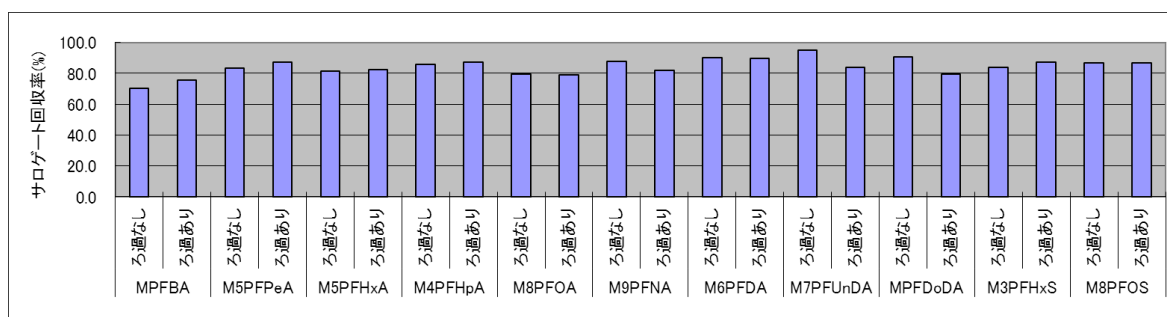
琵琶湖水においては、PFCs 濃度は比較的低いことが予想され、また、特に沿岸域ではしばしば懸濁物が多く存在することがあることから、図(4)-1、(4)-2 に示すとおり、試料 500mL を必要に応じてろ過を行い、固相抽出を行うこととした。なお、ろ過操作の有無によらず、同位体ラベル化体(サロゲート)回収率は図に示すように 70%以上得られており、ろ過操作の有無により分析値が大きく影響を受けることはないと判断した。



図(4)-1 固相抽出方法



図(4)-2 試料懸濁時処理方法



図(4)-3 ろ過操作有、無それぞれのサロゲート回収率(ろ過有:n=11、無:n=6)

2) 機器分析方法

1) で調製した試料溶液は、LC/MS/MS MRM (negative)で測定を行った。使用した機器は、LCが Waters Acquity UPLC、MSが Waters Quattro Premierである。それぞれの分析条件を表(4)-1～(4)-3に示す。

表(4)-1 LC条件(Waters Acquity UPLC)

Separate Column	Acquity UPLC BEH Shield RP18 (1.7µm, 2.1×100mm)
Retention gap Column	Acquity UPLC BEH C18 (1.7µm, 2.1×100mm)
Column Temp	50°C
Mobile Phase	A:10mM Ammonium Acetate aq B: Acetonitrile
Gradient	0.0→12.0min B: 30→99% 12.0→12.5min B: 99→30% 12.5→14.5min B: 30%
Flow	0.3mL/min
Injection volume	5µL

表(4)-2 MS条件(Waters Quattro Premier)

Ionization Mode	ESI (-)	Desolvation gas flow	600L/hr
Source temp	110°C	Capillary voltage	0.5kV
Desolvation gas temp	450°C	Cone gas flow	50L/hr

表(4)-3 モニターイオン条件

	Cone (V)	Precursor Ion (m/z)	Product Ion				surrogate	
			Collision(eV)	Ion(m/z)	Collision(eV)	Ion(m/z)		
native	PFBA	12	213	8	169	-	-	MPFBA
	PFPeA	10	263	8	219	-	-	M5PFPeA
	PFHxA	13	313	9	269	21	119	M5PFHxA
	PFHpA	13	363	9	319	18	169	M4PFHpA
	PFOA	12	413	9	369	18	169	M8PFOA
	PFNA	12	463	9	419	17	219	M9PFNA
	PFDA	13	513	10	469	17	219	M6PFDA
	PFUnDA	13	563	11	519	19	269	M7PFUnDA
	PFDoDA	11	613	12	569	24	219	MPFDoDA
	PFTrDA	17	663	11	619	24	169	
	PFTeDA	16	713	15	669	20	219	
	PFHxDA	15	813	15	769	20	219	M3PFHxS
	PFODA	15	913	15	869	-	-	
	PFBS	45	299	43	80	38	99	M8PFOS
	PFHxS	45	399	43	80	38	99	
	PFHpS	54	449	39	80	34	99	M8PFOS
	PFOS	64	499	45	80	38	99	
	ip-PFNS	60	549	58	80	40	99	
PFDS	61	599	55	80	42	99		

	Cone (V)	Precursor Ion (m/z)	Product Ion				
			Collision(eV)	Ion(m/z)	Collision(eV)	Ion(m/z)	
surrogate	MPFBA	11	217	9	172	-	-
	M5PFPeA	12	268	8	223	-	-
	M5PFHxA	12	318	10	273	-	-
	M4PFHpA	10	367	10	322	-	-
	M8PFOA	11	421	10	376	-	-
	M9PFNA	10	472	8	427	-	-
	M6PFDA	15	519	9	474	-	-
	M7PFUnA	14	570	11	525	-	-
	MPFDoA	14	615	12	570	-	-
	M3PFHxS	48	402	36	80	32	99
M8PFOS	62	507	50	80	37	99	
SS	MPFHxA	12	315	9	270	-	-
	MPFOA	11	417	10	372	-	-
	MPFNA	11	468	10	423	-	-
	MPFDA	12	515	9	470	-	-
	MPFUnA	12	565	12	520	-	-
	MPFHxS	46	403	38	84	43	103
	MPFOS	58	503	43	80	43	99

MPFBA:	PFBA ¹³ C ₄	M3PFHxS:	PFHxS ¹³ C ₃
M5PFPeA:	PFPeA ¹³ C ₅	M8PFOS:	PFOS ¹³ C ₈
M5PFHxA:	PFHxA ¹³ C ₅	MPFHxA:	PFHxA ¹³ C ₂
M4PFHpA:	PHHpA ¹³ C ₄	MPFOA:	PFOA ¹³ C ₄
M8PFOA:	PFOA ¹³ C ₈	MPFNA:	PFNA ¹³ C ₂
M9PFNA:	PFNA ¹³ C ₉	MPFDA:	PFDA ¹³ C ₂
M6PFDA:	PFDA ¹³ C ₆	MPFUnDA:	PFUnDA ¹³ C ₂
M7PFUnDA:	PFUnDA ¹³ C ₇	MPFHxS:	PFHxS ¹⁸ O ₂
MPFDoDA:	PFDoDA ¹³ C ₂	MPFOS:	PFOS ¹³ C ₄

3) 検出下限値・定量下限値

1)、2)の方法における、装置検出下限(IDL)、測定方法の検出下限(MDL)ならびに定量下限(MQL)を化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)²⁾に記載された方法により算出した結果を表(4)-4に示す。分析対象項目すべてでMQLは1ng/L未満であった。

表(4)-4 PFCAs、PFASsのIDL、MDLおよびMQL

物質名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA
IDL[μ g/L]	0.023	0.034	0.035	0.033	0.042	0.023	0.052	0.056	0.035
MDL[ng/L]	0.120	0.345	0.167	0.234	0.123	0.174	0.194	0.252	0.250
MQL[ng/L]	0.310	0.888	0.429	0.603	0.315	0.449	0.498	0.648	0.644

物質名	PFTTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	ip-PFNS	PFDS
IDL[μ g/L]	0.033	0.047	0.092	0.054	0.054	0.012	0.028	0.043	0.025	0.031
MDL[ng/L]	0.245	0.198	0.136	0.227	0.107	0.260	0.096	0.169	0.109	0.082
MQL[ng/L]	0.631	0.511	0.349	0.583	0.274	0.670	0.248	0.436	0.281	0.210

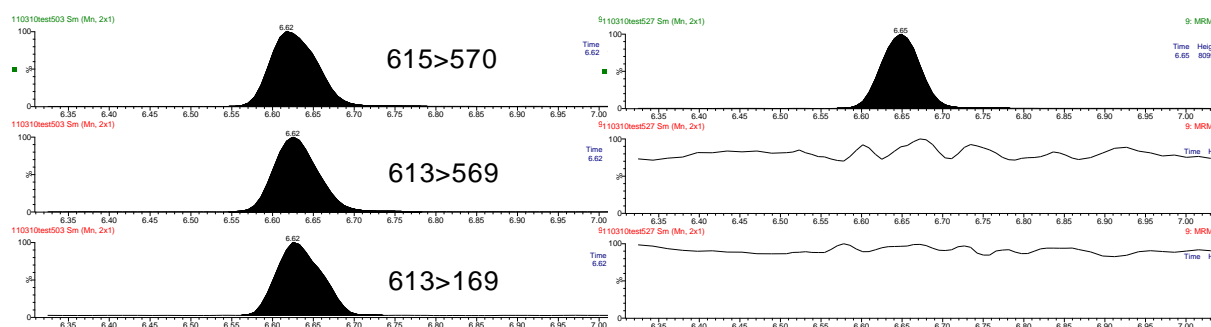
4. 結果及び考察

(1) 分析方法に関する検討

1) MSの分解能が測定データに与える影響

PFCAs、PFASsおよびそのサロゲートを測定したところ、いくつかのサロゲートで非ラベル化体(native体)の条件においても無視できないピークが確認された。特に、PFDoDA(C=12)のサロゲートでは、native体がサロゲートの20~40%程度とかなり大きなピークが認められた。しかしながら、Scan測定でのMSスペクトルからコンタミネーションではないことが明らかになったため、MSの分解能を変えて測定を行った。

MS1での分解能(R1)とMS2での分解能(R2)をそれぞれ変更したときの、MPFDoDAのクロマトグラム例(m/z=613>569(PFDoDA検出条件)、613>169(PFDoDA確認条件)、615>570(MPFDoDA検出条件))を図(4)-4に、m/z=613>569(PFDoDA検出条件)、615>570(MPFDoDA検出条件)それぞれの条件における応答値(面積値、高さ)を表(4)-5に示す。



図(4)-4 分解能の違いによるクロマトグラムの変化(左: R1=10, R2=10 右: R1=12, R2=12)

表(4)-5 分解能の違いによる応答値の変化

	MPFDoDA(615>570)		PFDODA(613>569)	
	Area	Height	Area	Height
R1=10, R2=10	7355.36	110460	2783.07	44736
R1=10, R2=11	6141.50	90059	2446.07	37951
R1=10, R2=12	5417.44	76245	2038.52	27888
R1=11, R2=10	5773.75	111882	206.62	3950
R1=11, R2=11	5411.02	109259	46.15	959
R1=11, R2=12	4762.51	88888	22.75	429
R1=12, R2=10	4704.87	93047	—	—
R1=12, R2=11	4752.87	86128	—	—
R1=12, R2=12	4542.21	80991	—	—

一般に、分解能を低く設定すると感度は上昇するが、選択性が低くなる。特にPFDODAにおいては、native体とサロゲートの質量差が小さいため、分解能が低い場合にサロゲートの検出条件においても見かけ上native体のピークが大きく表れたものと考えられる。この結果を受けて、以降の分析においてはR1=12, R2=10という設定を用いることとした。

2) ろ過操作におけるろ紙の選択

試料懸濁時に行うろ過操作において、複数の分析機関からガラス繊維ろ紙を用いた場合に回収率が低下する場合があるという情報を得たことから、ろ過に用いるろ紙の材質により回収率の変化がみられるかどうかを確認した。使用したろ紙はガラス繊維ろ紙がWhatman GF-C、石英繊維ろ紙がWhatman QM-Aである。いずれのろ紙もメタノールで15分間超音波洗浄を2回行い、その後105℃で2時間乾燥させたものを使用した。

それぞれのろ紙を用いた場合のサロゲート回収率を表(4)-6に示す。M8PFOAで石英繊維ろ紙、M3PFHxSでガラス繊維ろ紙の方が有意に高い回収率となったが、PFCs全体としては特定の傾向が見られないこと、MPFBAを除きいずれも80%以上（MPFBAも約80%）の回収率が得られていること、さらに、変動係数もろ紙の違いによる差はほとんど見られないことから、どちらのろ紙を使用しても特に問題はないものと考えられる。

この結果から、本研究では、操作性等を考慮してガラス繊維ろ紙を用いることとした。

表(4)-6 ろ紙の材質別のサロゲート回収率（左）、変動係数（右）
（網掛けは有意水準5%で有意に高かったもの）

	サロゲート回収率(%)		変動係数(%)	
	石英ろ紙	ガラス繊維ろ紙	石英ろ紙	ガラス繊維ろ紙
MPFBA	79.4	77.7	14.4	10.2
M5PFPeA	81.2	80.7	11.3	14.3
M5PFHxA	85.6	83.1	9.7	11.7
M4PFHpA	85.1	82.5	14.0	11.0
M8PFOA	90.7	80.9	13.2	12.3
M9PFNA	92.8	87.4	14.7	13.4
M6PFDA	96.3	90.5	11.8	14.5
M7PFUnDA	89.8	88.1	19.3	14.9
MPFDoDA	82.7	88.8	13.0	14.4
M3PFHxS	87.5	97.9	8.6	9.5
M8PFOS	94.1	95.8	16.0	9.2
PFCAs	87.1	84.4	14.1	13.4
PFASs	90.8	96.9	13.5	9.2
全PFCs	87.7	86.7	14.0	13.1

(n=11)

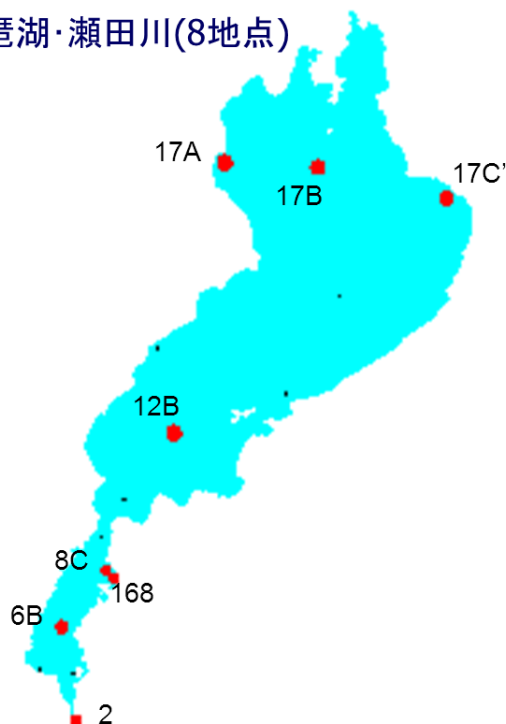
(n=13)

(2) 琵琶湖および周辺河川における PFCs 濃度把握

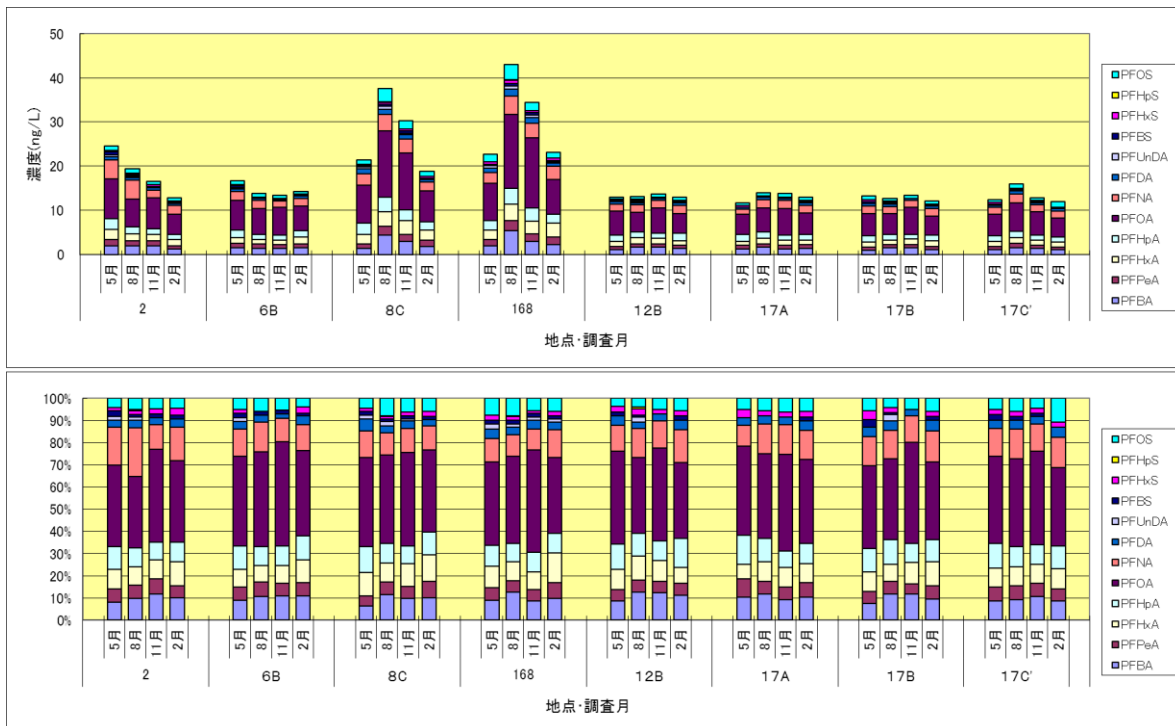
1) 琵琶湖・瀬田川における季節ごとの PFCs 濃度把握

琵琶湖・瀬田川表層水の調査は、図(4)-5に示す8地点において3か月に1回（2011年5月、8月、11月、2012年2月）実施した。また、図(4)-5中の地点17Bにおいて、底層（約90m）の調査を11月および2月に実施した。

琵琶湖・瀬田川(8地点)



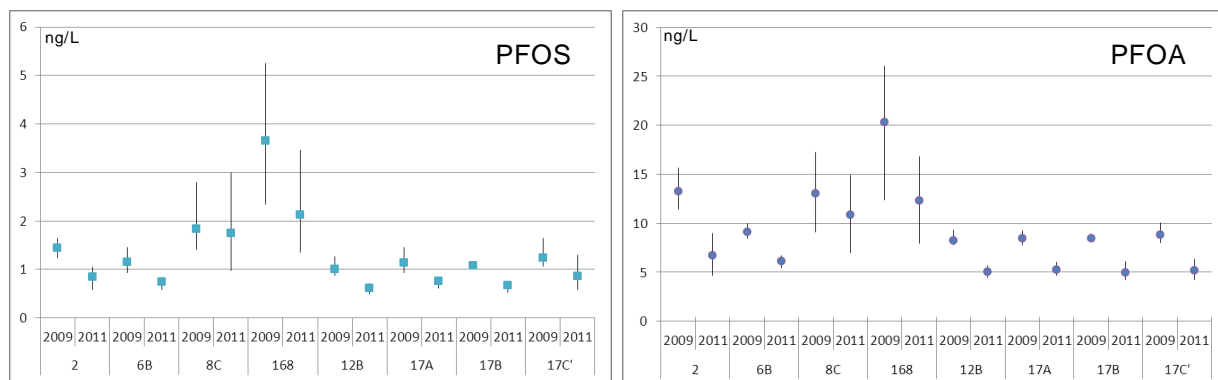
図(4)-5 琵琶湖・瀬田川調査地点



図(4)-6 琵琶湖・瀬田川における各地点・調査月の PFCs 濃度（上）、組成割合（下）

表層水の調査結果を図(4)-6に示す。炭素数12以上のPFCAsと炭素数9以上のPFASsはいずれの試料においても検出下限値未満であった。

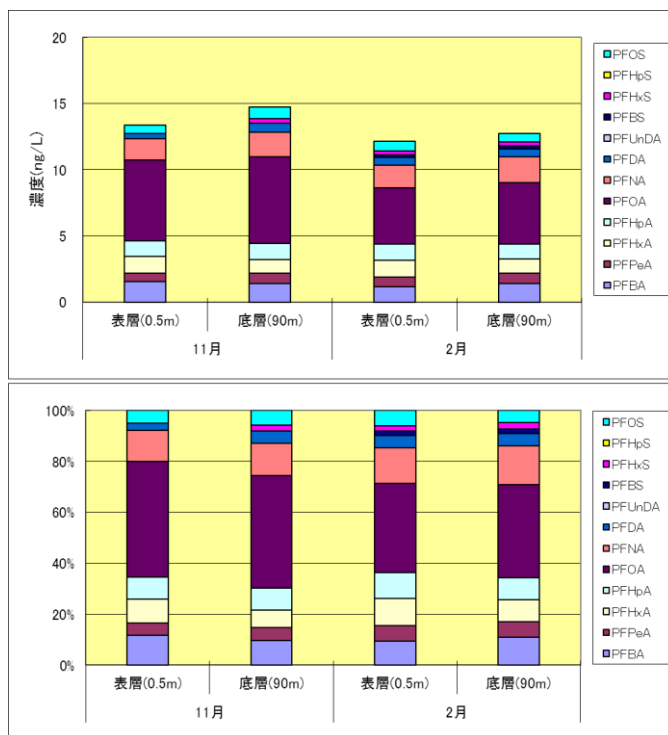
PFCs濃度は、南湖の閉鎖性水域である地点8C、168で比較的高濃度かつ濃度変化が大きかったが、それ以外の地点では大きな濃度変化はなく、特に北湖4地点(12B、17A、17B、17C')では季節によらずほぼ一定であった。また、組成割合については、地点2のPFNAが高い月が見られるが、一般的に濃度変化ほどの変化はなく、いずれの地点でもPFOAの比率が高い結果となった。



図(4)-7 2009年と2011年のPFOS(左)、PFOA(右)濃度の比較
(シンボルは平均、バーは最高値-最低値を示す)

今回の調査結果を、比較可能なPFOS、PFOAのみ2009年の結果と比較したものを図(4)-7に示す。分析方法が異なるため単純に比較することはできないが、おおむねいずれの地点も2009年と比べて2011年は濃度が低下していると考えられる。

次に、地点17Bにおける、表層水と底層水の調査結果を図(4)-8に示す。



図(4)-8 17Bにおける表層水と底層水のPFCs濃度(上)、組成割合(下)

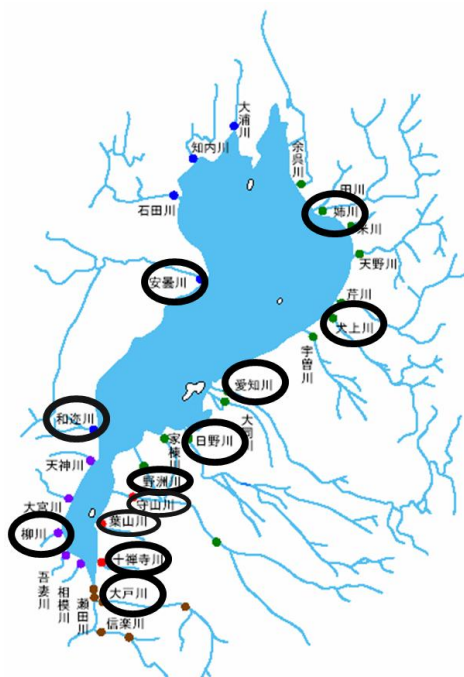
琵琶湖では、春から初冬にかけて水温躍層が形成され、表層と底層の湖水の混合が起こらなくなる。冬になり、表層の水温が低下すると底層との温度差がなくなり、琵琶湖全層での湖水の混合が起こる。このことから、底層水の調査時期として11月と2月を選定した。

PFCs濃度、組成割合とも、11月と2月で表層水と底層水の間には顕著な差は見られなかった。琵琶湖北湖の表層水では地点・季節による差がほとんど見られなかったことと併せて考えると、琵琶湖ではPFCsは沿岸の一部閉鎖性水域を除き、地点・水深によらずほぼ一様に分布しているものと考えられる。

2011年5月～2012年2月の調査における北湖(12B、17A、17B、17C')のPFOS濃度の平均は0.73ng/L、PFOAは5.1ng/Lであり、琵琶湖の総水量(275億t)から計算されるPFOS、PFOA総量はそれぞれ約20kg、約140kgとなる(琵琶湖の水量の99%以上は北湖に存在していることから、北湖のみの濃度を用いた。)

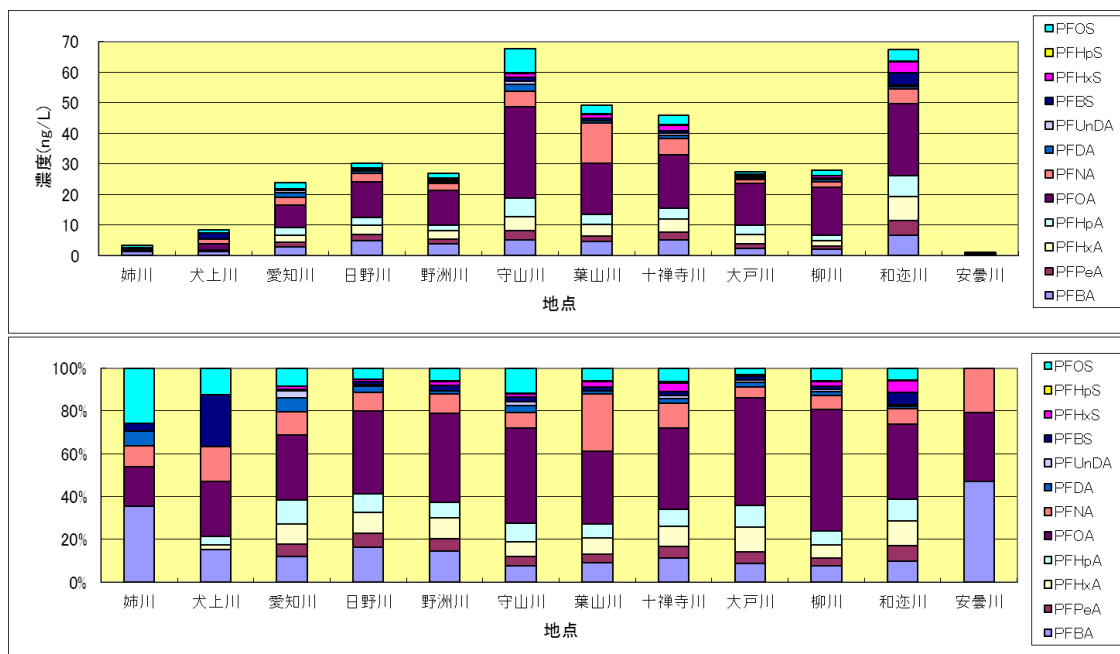
2) 主要流入河川におけるPFCs濃度把握

琵琶湖・瀬田川に流入する主要河川における調査は、図(4)-9に示す12河川で実施した。調査時期は8月で、調査日の前10日間に顕著な降水は観測されていない。



図(4)-9 河川調査地点

調査結果を図(4)-10に示す。主要流入河川の調査においても、琵琶湖と同様にPFDoDA以上の長鎖PFCA_s、ip-PFNS以上の長鎖PFAS_sは検出されなかった。河川ごとの結果では、南湖東部流入河川および西部の和辻川で比較的高濃度であり、北部の姉川や犬上川、安曇川では多くの項目で検出下限未満や定量下限未満となった。PFCs組成は、全体的には琵琶湖と同様にPFOAの割合が高く、高濃度であった河川では守山川でPFOS、葉山川でPFNA、和辻川でPFBSおよびPFHxSの割合が他の河川と比べてやや高かった。



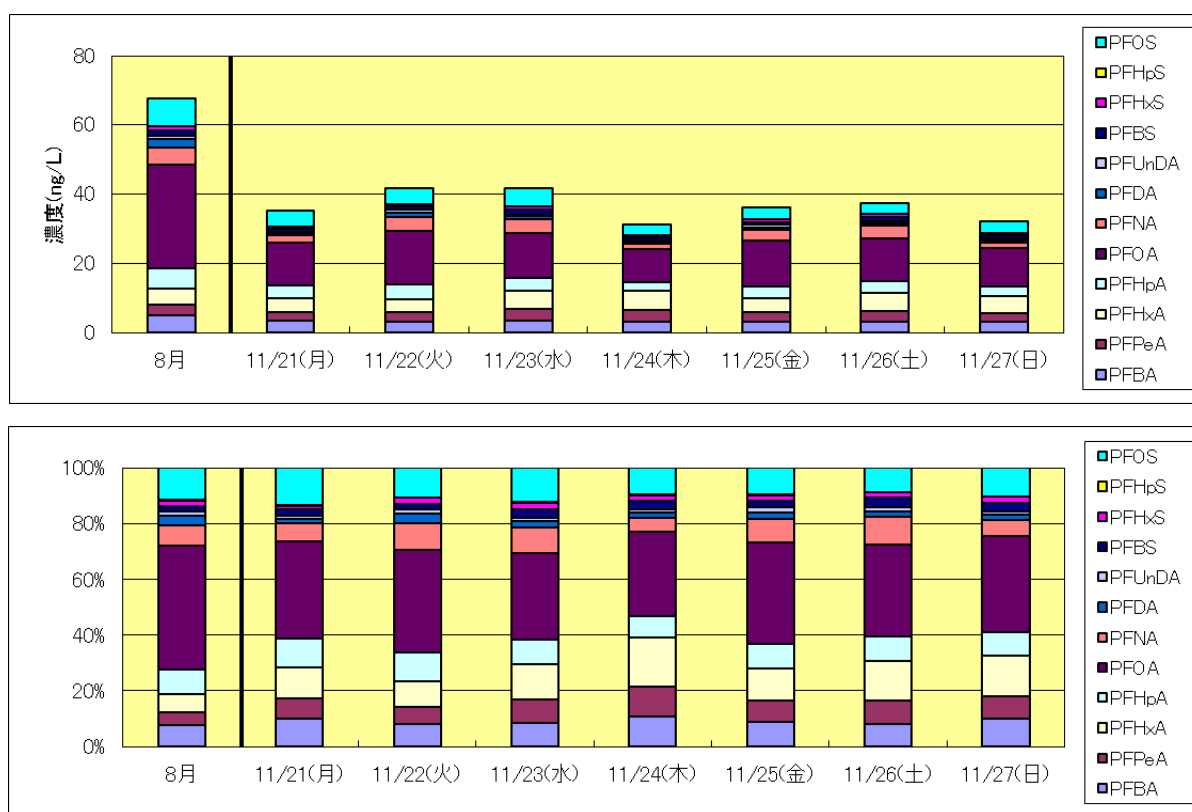
図(4)-10 主要流入河川のPFCs濃度（上）、組成割合（下）

3) 特徴的（比較的高濃度）な河川における PFCs 濃度の日間変動

2) における調査で、PFCs濃度が比較的高かった守山川、葉山川、和迩川について、より詳細な濃度変動を調べ、汚染源の推定を試みるため、1週間の連続調査を実施した。調査時期は2011年11月21日(月)～27日(日)で、この期間中顕著な降水は観測されていない。また、採水時間はおおむね午前10時～12時の間である。

調査対象の3河川のうち、守山川、葉山川は、採水地点の上流部に市街地があり、和迩川は山間部からいくつかの集落を通して琵琶湖に注いでいる。

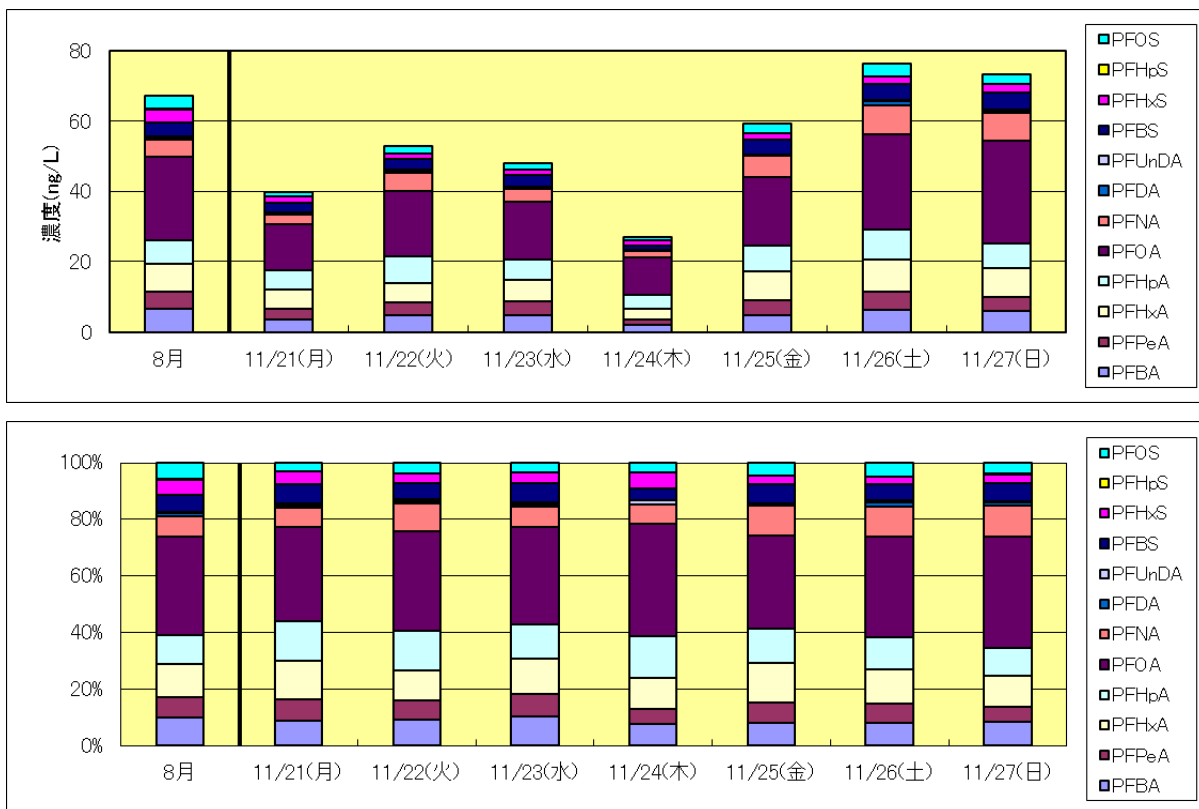
3河川の連続調査結果を図(4)-11～13に示す。守山川、葉山川については、調査期間中の濃度変化はあまり見られなかったが、和迩川については、総PFCs濃度が最大で2倍超の差があり、休日の翌日である11/21と11/24に濃度が低下する傾向が見られた。PFCsの組成は、調査期間中の変動は3河川ともあまり見られなかったが、葉山川については、8月の調査と比べてPFNAの比率が低下していた。



図(4)-11 守山川の PFCs 濃度(上)、組成割合(下)



図(4)-12 葉山川の PFCs 濃度(上)、組成割合(下)



図(4)-13 和迩川の PFCs 濃度(上)、組成割合(下)

今回の調査結果からは、いずれの河川においても明確に特定の発生源の存在を示すようなデータは得られなかったが、比較的発生源が少ないと見込まれる和迩川において大きな濃度変動が見られたことは興味深い。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PFOS・PFOA類縁有機フッ素化合物について、良好な精度で測定する方法を確立することができた。また、淀川水系の上流部にあたる琵琶湖および周辺河川における有機フッ素化合物の濃度実態を明らかにすることができた。

(2) 環境政策への貢献

琵琶湖から大阪湾に至る淀川水系における有機フッ素化合物の濃度実態が明らかになることで、府県を超えて、有機フッ素化合物をはじめとする化学物質対策に資する有用な基礎データが得られたものと考えられる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. TSUDA, A. INOUE, T. IGAWA and K. TANAKA : Bull. Environ. Contam. Toxicol., 85, 593-597 (2010)

“Seasonal Changes of PFOS and PFOA Concentrations in Lake Biwa Water”

- 2) 津田泰三、井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美：環境化学、20, 3, 259-263 (2010)

「琵琶湖水および琵琶湖周辺河川水におけるPFOSおよびPFOAの濃度調査および琵琶湖への河川流入負荷量の推定」

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美、津田泰三：第19回環境化学討論会(2010)

「琵琶湖水におけるPFOS・PFOA濃度の季節変動」

- 2) 津田泰三、井上亜紀子、居川俊弘、田中勝美：第13回日本水環境学会シンポジウム(2010)

「琵琶湖周辺河川によるPFOSおよびPFOAの琵琶湖への流入負荷量の推定」

- 3) 津田泰三、居川俊弘、田中勝美、廣田大輔：第20回環境化学討論会（2011）
「世界湖沼および河川における有機フッ素化合物」
- 4) 居川俊弘、津田泰三：第14回日本水環境学会シンポジウム（2011）
「琵琶湖および流入河川における有機フッ素化合物の実態把握」
- 5) 津田泰三、居川俊弘、卯田隆、坪田てるみ、瀧野昭彦：第38回環境保全・公害防止研究発表会（2011）
「国内河川水における有機フッ素化合物」
- 6) 居川俊弘、津田泰三、卯田隆、坪田てるみ、瀧野昭彦、田中勝美：第21回環境化学討論会（2012）
「琵琶湖および周辺河川における有機フッ素化合物濃度の実態把握」（2012. 3. 27申込み済）

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課（平成16年3月）：平成15年度版 化学物質と環境
- 2) 環境省環境保健部環境安全課（平成21年3月）：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成20年度版）

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発**(5) 神戸沿岸海域、河川水、地下水等における有機フッ素化合物の環境汚染の実態、トレンド把握及び有機フッ素化合物の削減に向けた検討**

神戸市環境保健研究所

環境化学部

八木正博・山路章

平成22～23年度累積予算額 2,334千円

(うち、平成23年度合計予算額 1,137千円)

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 神戸市の環境水中有機フッ素化合物、特にPFCAs及びPFASs濃度の実態について把握した。

特に大阪湾の海水については2008年にPFHxAが急上昇し、それまで最も高濃度であったPFOAに置き換わっている。その後、平成23年度の調査においてもその傾向は変わらず、大規模有機フッ素化合物排出企業のPFOA削減対策及び代替品へ移行がなされ、そのまま推移していることがうかがえる。一方、河川水や地下水を見ると、スポット的には特定のPFCAs及びPFASsが比較的高濃度である地点が見出されたり、新規に分析を試行した他の有機フッ素系界面活性剤が検出されるものもあり、引き続き汚染実態の把握を続ける必要があるものと思われる。

[キーワード] 有機フッ素化合物、PFCAs、PFASs、海水、地下水**1. はじめに**

京阪神地域の河川水、水道水及び住民の血中等からPFOA(ペルフルオロオクタン酸)が他地域に比べて高濃度に検出されたという報道が2007年5月になされ、まず、その実態を把握することを目的に、従来、神戸沿岸海域の有機フッ素化合物(PFCs)の濃度を調査してきた。今回、その後の神戸沿岸海域のトレンドに加え、神戸市における河川水、地下水における有機フッ素化合物濃度調査を実施した。さらに、従来測定してきたペルフルオロアルキルカルボン酸(PFCAs)及びペルフルオロアルキルスルホン酸(PFASs)に加え、PFCAsの前駆物質であるフッ素テロマー酸やPFOAなどと同様の目的で使用されている別の有機フッ素化合物についても調査した。

2. 研究目的

有機フッ素化合物が環境中に放出されるのは必ずしも意図的なものばかりではなく、非意図的なものも含まれているので、汚染源調査だけでなく、総量的、総括的な調査も必要である。そこで、PFOA及びPFOS等の有機フッ素化合物汚染を総量的、総括的に把握することを目的に、海水、河川水及び地下水を調査対象とし、大阪湾における有機フッ素化合物汚染の現状と推移を把握すると共に新たな汚染源がないかどうかを見出すために河川水、地下水における有機フッ素化合物の分布、組成についても調査した。さらに有機フッ素化合物汚染の削減対策のための異性体比率などの基礎的なデータを取得することをめざした。

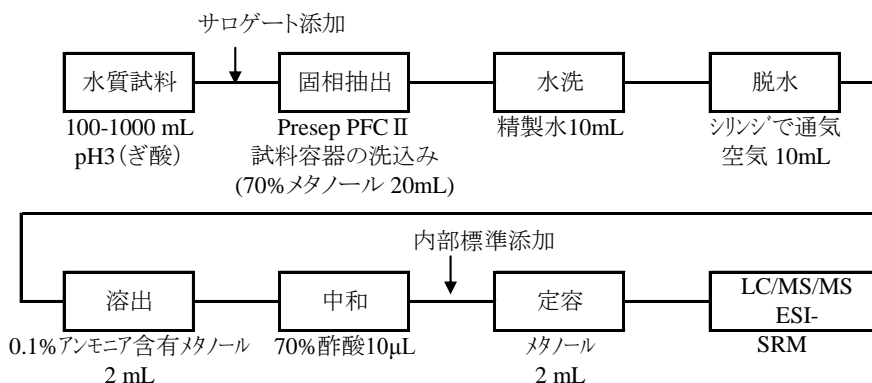
3. 研究方法

(1) 試料

海水試料は神戸市環境局が毎月1回海域調査のために採水している試料の一部を冷凍保存(2004年度から実施)し、適宜、解凍して用いた。2010-2011年度分についても引き続いて分析した。河川水については2011年11月に採水した16地点で採水した試料を、また地下水については2010-11年に採水した18試料を用いた。

(2) 分析方法

環境省化学物質分析法開発調査報告書での方法¹⁾を参考にし、一部改良した方法²⁾を用いた。すなわち、ぎ酸でpH3に調整後、同位体ラベル化体(サロゲート)を添加した試料100~1000mLを固相カートリッジ(Presep PFC II、和光純薬製)に通水し、PFCAsのうち、炭素数が4~14、16及び18のもの13項目、及びPFASsのうち、炭素数が4、6、8及び10のもの4項目、計17項目を同時に濃縮した。そして固相から0.1%アンモニア含有メタノールで溶出し、中和し、2mLに定容した後、LC/MS/MSに注入し、定量した。新たにフッ素テロマー酸6項目(6:2FTA、8:2FTA、10:2FTA、6:2FTUA、8:2FTUA、10:2FTUA)及びヘキサフルオロプロペンオリゴマー(フタージェント)について一斉分析可能かどうかについて検討した。試験溶液の調製方法を図(5)-1に、LC/MS/MS条件を表(5)-1に示した。



図(5)-1 試験溶液の調製方法

(3) 冷蔵、冷凍保存実験

海水を分取後、速やかに分析に供したものと4ヶ月間、冷蔵保存、冷凍保存した後分析したものを比較した。なお、海水だけでは検出される成分に限られるので、海水にPFCs標準を添加したものについても同時に実験を行った。標準添加は試料あたり各成分60ng/Lになるように添加した。

表(5)-1 LC/MS/MS条件

Aグループ

機器	LC:Waters 2695-MS:Waters Quattro Micro					
カラム	Unison UK-C18 2.0*250,3µm, Imtakt					
カラム温度	40℃					
移動相	A:10mMCH ₃ COONH ₄ , B:MeCN 0-20 min B:20→95% linear gr. 20-28 B:95 28-38 B:20					
流量	0.2ml/min(初期圧142bar)					
イオン化	ESI-					
検出	RT,mir	範囲	cone	colligion	M/Z	M/Z
	PFBA A4	5.88	5.00	20	9	213.1 > 168.9
	MPFBA MA4,13C4	5.88	↑	20	9	217.1 > 172.0
	PFPcA A5	9.82		20	9	263.1 > 219.0
	L-PFBS S4	12.06		45	30	299.0 > 79.8
	PFHxA A6	11.74		20	9	313.1 > 269.0
	MPFHxA MA6,13C2	11.74		20	9	315.0 > 270.0
	PFHpA A7	13.15	13.50	25	9	363.0 > 318.9
	L-PFHxS S6	14.90	13.50	50	40	399.0 > 79.9
	MPFHxS MS6,18O2	14.90	↑	50	40	403.0 > 83.9
	PFOA A8	14.36		25	10	413.0 > 368.9
	MPFOA MA8,13C4	14.36		25	10	417.1 > 371.9
I.S.	MPFOA MA8,13C8	14.36		25	10	421.0 > 375.8
	L-PFHpS S7	15.71		60	40	448.9 > 79.8
	PFNA A9	15.44		25	11	462.9 > 418.9
	MPFNA MA9,13C5	15.44	16.00	25	11	467.9 > 423.0
	L-PFOS S8	17.11	16.00	60	40	498.9 > 79.9
	MPFOS MS8,13C4	17.11	↑	60	40	502.9 > 79.8
	MPFOS MS8,13C8	16.95		60	40	506.9 > 79.8
	PFDA A10	16.50		25	11	512.9 > 468.9
	MPFDA MA10,13C2	16.50		25	11	514.9 > 469.9
	PFUdA A11	17.54		25	11	563.1 > 518.9
	MPFUdA MA11,13C2	17.53	18.00	25	12	564.9 > 519.9
	L-PFDS S10	19.11	18.00	80	60	598.9 > 79.8
	PFDoA A12	18.54	↑	30	12	613.0 > 568.8
	MPFDoA MA12,13C2	18.54		30	12	615.0 > 569.9
	PFTrDA A13	19.52		30	14	662.9 > 618.8
	PFTeDA A14	20.46		30	14	713.0 > 668.9
	PFHxDA A16	22.13		30	14	813.2 > 769.0
	PFODA A18	23.48	28.00	30	15	913.0 > 869.0
SRM SPAN	0					
Seal wash	MeOH:H2O(1:1)					
Needle wash	MeOH					
[Source]	設定値	[Analyser]	MSMS mode			
Capillary電圧,kV	0.6	LM Resolution 1	13			
Cone電圧,V	上表	HM Resolution 1	13			
Extractor電圧	2	Ion Energy 1	1			
RF電圧	0.2	Entrance	-2			
Source Temp,℃	100	Collision	上表			
Desorption Temp,℃	350	Exit	2			
Corn Gas Flow,L/Hr.	50	LM Resolution 2	13			
Desorption Gas Flow,L/H	950	HM Resolution 2	13			
		Ion Energy 2	1			
		Multiplier	650			
注入量	10µl					

Bグループ

機器	LC:Waters 2695-MS:Waters Quattro Micro					
カラム	Unison UK-C18 2.0*250,3µm, Imtakt					
カラム温度	40℃					
移動相	A:10mMCH ₃ COONH ₄ , B:MeCN 0-20 min B:20→95% linear gr. 20-28 B:95 28-38 B:20					
流量	0.2ml/min(初期圧142bar)					
イオン化	ESI-					
検出	RT,mir	範囲	cone	colligion	M/Z	M/Z
		5.00				
	FHUEA 6:2FTUA	12.54	↑	15	15	357.0 > 293.0
	MFHUEA 6:2MFTUA	12.54		15	15	359.0 > 294.0
	FHEA 6:2FTA	12.57		15	15	377.0 > 293.0
	MFHEA 6:2MFTA	12.57		15	15	379.0 > 294.0
		13.50				
		13.50	↑			
	FOUEA 8:2FTUA	14.83		15	15	457.0 > 393.0
	MFOUEA 8:2MFTUA	14.81		15	15	459.0 > 394.0
	FOEA 8:2FTA	14.88		15	15	477.0 > 393.0
	MFOEA 8:2MFTA	14.88		15	15	479.0 > 394.0
		16.00				
		16.00	↑			
	FDUEA 10:2FTUA	16.86		15	15	557.0 > 493.0
	MFDUEA 10:2MFTUA	16.86		15	15	559.0 > 494.0
	FDEA 10:2FTA	16.95		15	15	577.0 > 493.0
	MFDEA 10:2MFTA	16.95		15	15	579.0 > 494.0
	Ftergent Ftergent	16.95		50	40	602.9 > 172.1
		18.00				
SRM SPAN	0					
Seal wash	MeOH:H2O(1:1)					
Needle wash	MeOH					
[Source]	設定値	[Analyser]	MSMS mode			
Capillary電圧,kV	0.6	LM Resolution 1	13			
Cone電圧,V	上表	HM Resolution 1	13			
Extractor電圧	2	Ion Energy 1	1			
RF電圧	0.2	Entrance	-2			
Source Temp,℃	100	Collision	上表			
Desorption Temp,℃	350	Exit	2			
Corn Gas Flow,L/Hr.	50	LM Resolution 2	13			
Desorption Gas Flow,L/H	950	HM Resolution 2	13			
		Ion Energy 2	1			
		Multiplier	650			
注入量	10µl					

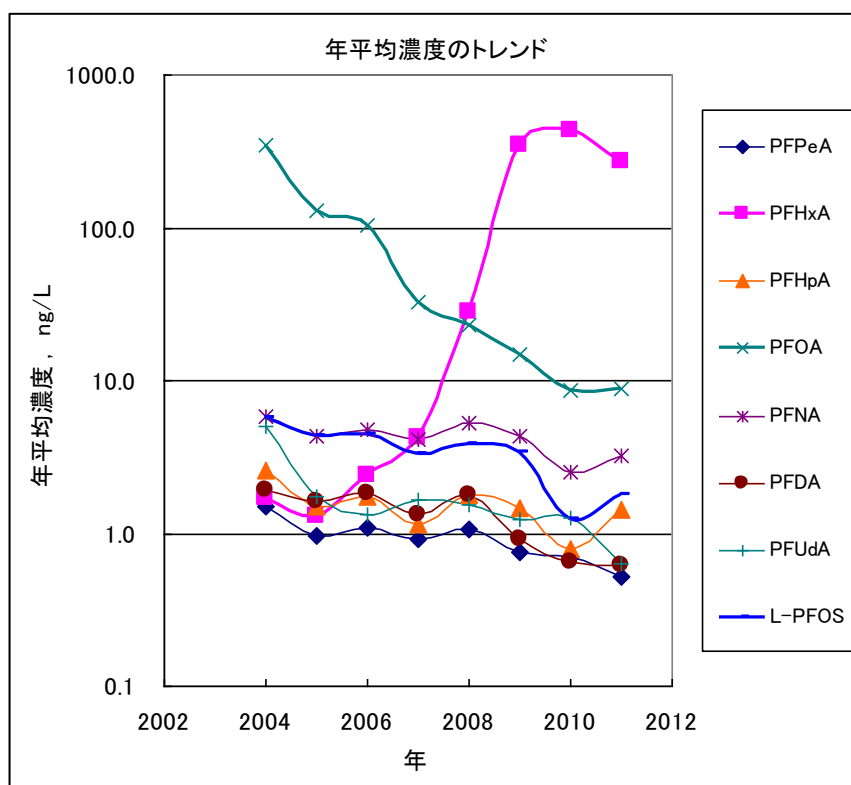
4 結果及び考察

(1) 神戸沿岸海域海水、河川水及び地下水におけるPFCAs及びPFASs濃度

1) 神戸沿岸海域海水

図(5)-2に神戸海域地点No.76表層水中の主なPFCs濃度の経年変化を示した。神戸沿岸海域のPFCsの水平分布については大阪湾湾奥ほど高濃度であり、PFCsの垂直分布については表層ほど高濃度であることをすでに報告している²⁾。大阪湾でそのような傾向があるのは大規模発生源が大阪市にあり、主に神崎川から大阪湾に高濃度PFCsが流入されるためであり、No.76については神戸沿

岸海域で大阪湾の最も湾奥に位置し、高濃度PFCs流入の影響を受け易い地点である。大阪湾に流



図(5)-2 大阪湾における海水中の主なPFCs濃度の年平均濃度の推移
(神戸海域地点No. 76表層水)

れ込むPFCsを総括的に把握できる地点であると思われる。神戸沿岸海域で検出されるPFCsについては、2008年に PFHxA濃度が急上昇し、それまで最も高濃度であったPFOAに置き換わっている。2009年には、さらに高濃度になり、引き続きその状態が続いている。その他のPFCAsやPFASsはPFHxAと比較すると、低濃度のまま推移しており、さらに濃度減少が起こっている傾向がみられる。

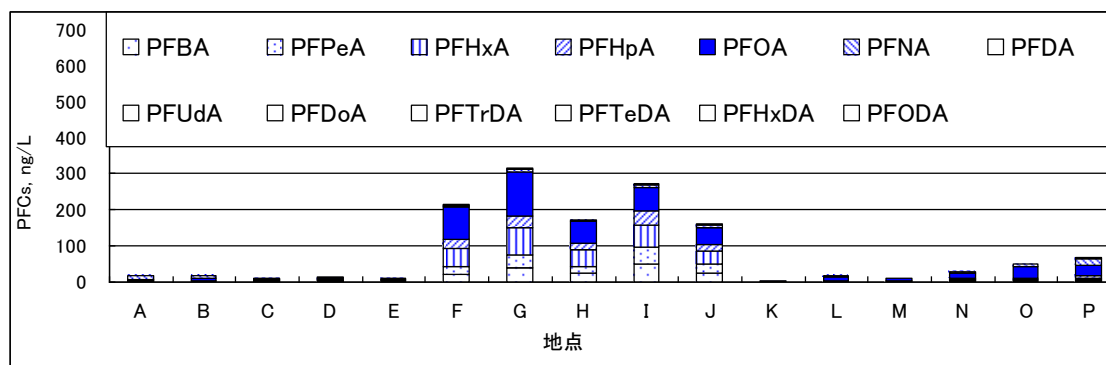
2) 河川水

表(5)-2に16ヶ所で採水した河川水におけるPFCs検出率等の基礎値を、図(5)-3及び図(5)-4に河川水ごとのPFCAs濃度及びPFASs濃度を示した。表(5)-2より分析した17項目のうち、検出率をみるとPFCAsでは炭素数4~9、PFASsでは炭素数4、6、8の9項目が検出率50%以上で検出されている。検出した濃度をみると、75%タイルでは10ng/L以上であった5項目を高い順に示すとPFOA、PFHxA、PFBA、PFPeA、PFHpAとなっており、50%タイルではそれら5項目であってもいずれも10ng/L未満であった。脂溶性が高い炭素数10(PFDA)以上のPFCAsについては、PFUdAが1ヶ所で検出され、その濃度は3ng/L、PFDAが5ヶ所で検出され、その濃度は1~2ng/Lであった。図(5)-3を見ると、炭素数が4~9のPFCAsがそれぞれほぼ10ng/Lオーダーで検出された。図(5)-4をみると、それらF~Jの地点のうちF、G、Hでは10ng/Lのオーダーで検出されているが、I、JではL-PFBAがほとんど検出されていない相違が見られており、今後の汚染源推定の手がかりになると思われる。

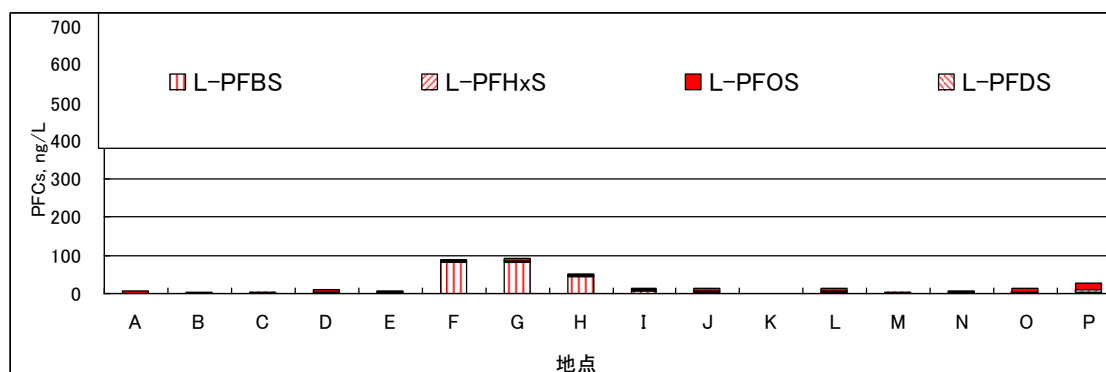
表(5)-2 河川水におけるPFCs検出率等の基礎値

物質名	最小 ng/L	50%タイル ng/L	75%タイル ng/L	最大 ng/L	検出率※ %
PFBA	1>	3	21	49	69
PFPeA	1>	2	18	48	63
PFHxA	1>	2	33	78	94
PFHpA	1>	2	18	38	88
PFOA	5	9	47	122	100
PFNA	1>	5	9	16	81
PFDA	1>	1>	1	2	31
PFUdA	1>	1>	1>	3	6
PFDoA	1>	1>	1>	1>	0
PFTTrDA	1>	1>	1>	1>	0
PFTeDA	1>	1>	1>	1>	0
PFHxDA	1>	1>	1>	1>	0
PFODA	1>	1>	1>	1>	0
L-PFBS	1>	1	5	82	63
L-PFHxS	1>	3	3	7	94
L-PFOS	1>	4	6	15	94
L-PFDS	1>	1>	1>	1>	0

※検出率:1ng/L以上検出されたものを検出として算出



図(5)-3 河川水中PFCAs濃度 (2011年11月)



図(5)-4 河川水中PFASs濃度 (2011年11月)

3) 地下水

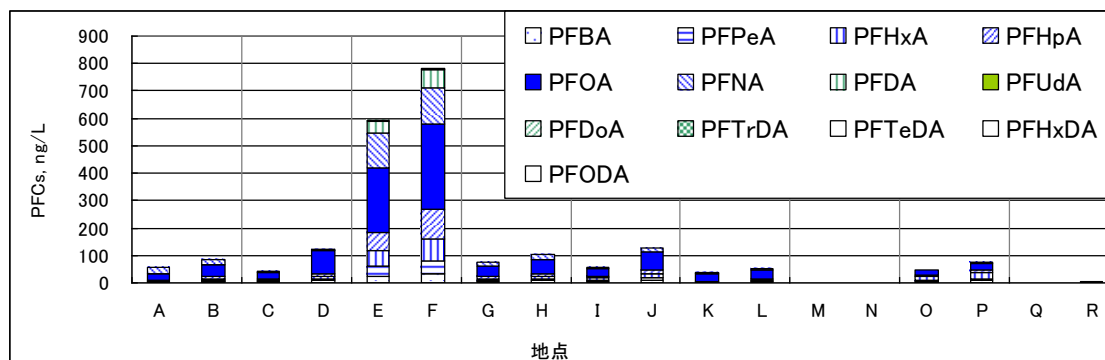
表(5)-3に18箇所採水した地下水におけるPFCs検出率等の基礎値を、図(5)-5及び図(5)-6に地下水ごとのPFCAs濃度及びPFASs濃度を行政区ごとに区切って示した。表(5)-3より分析した17項目のうち、検出率で見ると河川水と同じように、PFCAsでは炭素数4~9、PFASsでは炭素数4、6、8の9項目が検出率50%以上で検出された。検出した濃度で見ると、75%タイルでは10ng/L以上であった5項目を高い順に示すとPFOA、PFOS、PFNA、PFHxA、PFHpA、PFBA、PFPeAとなっており、50%タイルではPFOAが27ng/L、L-PFOSが10ng/Lであり、他はいずれも10ng/L未満であった。脂溶性が高い炭素数10(PFDA)以上のPFCAsについては、PFDoAが2箇所検出され、その濃度はいずれも1ng/L、PFUdAが2ヶ所で検出され、その濃度は2、6ng/Lであり、PFDAが4ヶ所で検出され、その濃度は2、4、45、63ng/Lであった。図(5)-5を見ると、炭素数が4~10のPFCAsが比較的高いレベル(10~100ng/Lオーダー)で検出されている。図(5)-6をみると、E、Fの地点ではそれらE、Fの地点ではL-PFOSも100ng/Lオーダーで検出された。また、O、Pの地点では他の地点と異なり、L-PFBA、L-PFHxAが10 ng/Lオーダーで検出され、汚染源推定の手がかりとなるであろう。

さらに、神戸市における地下水中PFOA及びPFOS濃度を、河川水及び沿岸海域の濃度と共に表(5)-4に、各都市域(大阪府及び東京都)での濃度と共に表(5)-5に示した。2012年4月現在で日本では水道水中のPFOA及びPFOSの指針値・目標値は定められていないが、英国等では2007年に指針値PFOA 300ng/L、PFOS300 ng/Lが示されている。それらと比較すると、今回測定した地下水では最高値がPFOA 312ng/L、PFOS 218ng/Lと英国の水道指針値と同じレベルにある。河川水や海水と比較(表(5)-4)すると現時点ではPFOA、PFOS共に最も高濃度の地点は地下水にある。また、大阪府、東京都と比較(表(5)-5)すると、最高値においてはほぼ同程度であるといえる。測定地点数は少ないながら、神戸市において六甲山の北側ではほとんど検出されておらず、また南側では沿岸地域の比較的高濃度が高くなっている。これは汚水配管の漏れや交通活動が主要な起源の一つ

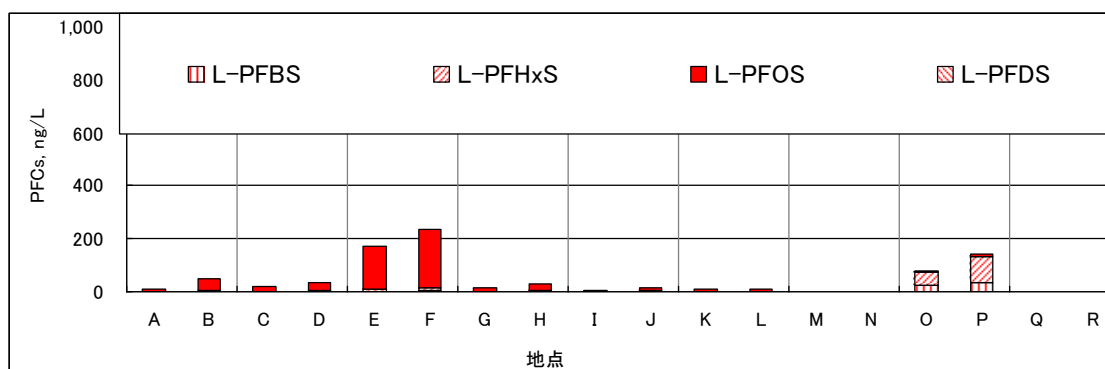
表(5)-3 地下水におけるPFCs検出率等の基礎値

物質名	最小 ng/L	50%タイル ng/L	75%タイル ng/L	最大 ng/L	検出率※ %
PFBA	1>	6	9	31	78
PFPeA	1>	4	5	50	72
PFHxA	1>	6	14	80	78
PFHpA	1>	7	11	107	78
PFOA	1	27	53	312	100
PFNA	1>	7	17	132	72
PFDA	1>	1>	1>	63	22
PFUdA	1>	1>	1>	6	11
PFDoA	1>	1>	1>	1	11
PFTTrDA	1>	1>	1>	1>	0
PFTTeDA	1>	1>	1>	1>	0
PFHxDA	1>	1>	1>	1>	0
PFODA	1>	1>	1>	1>	0
L-PFBS	1>	1	3	32	50
L-PFHxS	1>	2	3	100	61
L-PFOS	1>	10	22	218	78
L-PFDS	1>	1>	1>	1	6

※検出率: 1ng/L以上検出されたものを検出として算出



図(5)-5 地下水中PFCAs濃度 (2010年11月及び2011年9月)



図(5)-6 地下水中PFASs濃度 (2010年11月及び2011年9月)

表(5)-4 神戸市における地下水、河川水、沿岸海水中的PFOA、PFOS濃度 (ng/L)

		PFOA		PFOS	
		範囲	75%タイル	範囲	75%タイル
地下水	2010-11 年度	1>~312	53	1>~218	22
河川水	2011 年度	5~122	47	1>~15	6
海水	2010-11 年度	3~22	11	1>~5	2

表(5)-5 各都市域における地下水中のPFOA、PFOS濃度

		PFOA		PFOS	
		範囲	75%タイル	範囲	75%タイル
神戸市	2010-11 年度	1>~312	53	1>~218	22
大阪府 ⁴⁾	2007-11 年度	0.40~570	-	0.02~280	-
東京都 ⁵⁾	2010 年度	0.7>~73	7.2	1.3>~230	5.4

ではないかという報告⁶⁾と神戸市の市街化地域、工場の分布、道路状況及び地形を照らし合わせるとほぼ一致していると言える。

(2) 新規分析対象物質・フッ素テロマー酸6項目及びその他の有機フッ素系界面活性剤について

新たに分析対象とした、フッ素テロマー酸6項目(6:2FTA、8:2FTA、10:2FTA、6:2FTUA、8:2FTUA、10:2FTUA)及びヘキサフルオロプロペンオリゴマーについて一斉分析可能かどうかについて検討したところ、従来検討してきたPFCAsやPFASsと比較すると、感度が悪く、表記下限値が10倍程度高濃度になるものも見られたが、PFCAsやPFASsと同じ前処理で分析することが可能であった。それらについて分析を試行したところ、地下水1ヶ所より、ヘキサフルオロプロペンオリゴマーが46ng/L検出された。PFCAs及びPFASsだけでなく、その他の有機フッ素系界面活性剤の使用量及び使用実態を調査し、残留性を考え、実態把握に追加すべきでないか、と考える。

(3) 異性体比率

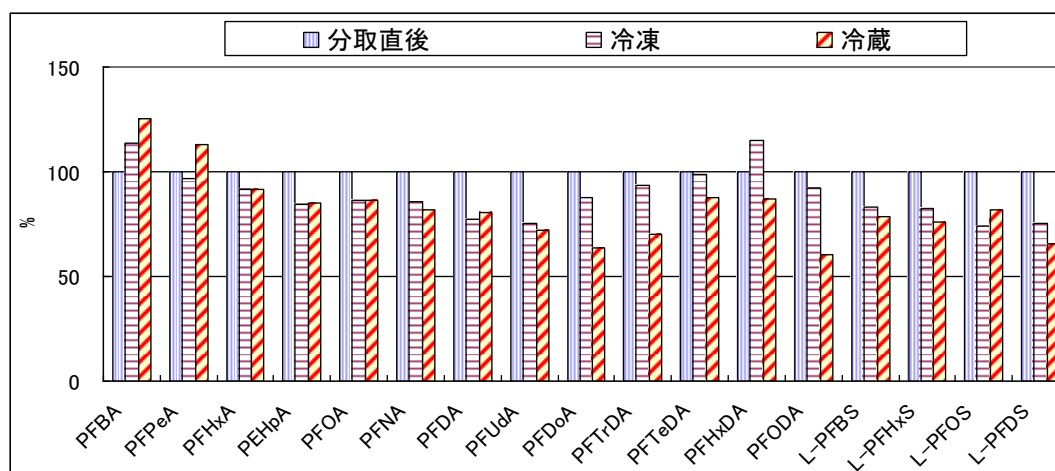
PFCAsやPFASsでは直鎖のピークより早い時間に同じ質量のピークが現われ、これらは枝分かれしたものであることがわかっている。その混入比は、起源推定に使用できるのではないかと期待されている。今回、その面積比について実試料の代表的なものについて表(5)-6に示した。概略的には、濃度が低いほど側鎖/直鎖の比率が高くなるのではないかと、といった特徴が見られるが、詳細な解析は今後の課題である。

表(5)-6 河川、地下水に含まれるPFCAsやPFASsの直鎖、枝分かれの面積比

	河川A		河川B		河川C		河川D		地下水3		地下水4		地下水5		地下水6		
	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	側/直	直鎖	
	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	面積比	濃度	
		ng/L		ng/L		ng/L		ng/L		ng/L		ng/L		ng/L		ng/L	
PFBA	A4	2	2	150	100	24	6	6	2								
PFPeA	A5	4	1	0.10	9	0.05	49	39	4	5	1>						
PFHxA	A6	0.28	2	2	0.18	12	0.11	50	0.02	53	0.10	6	0.47	6	0.41	2	
PEHPA	A7	0.29	2	1>	0.26	8	0.26	27	0.03	69	0.13	9	0.86	7	0.51	3	
PFOA	A8	0.13	8	0.07	6	0.58	24	0.15	52	0.03	233	0.04	36	0.19	27	0.11	27
PFNA	A9	0.42	4	0.06	7	1.31	4	0.65	13	0.02	126	0.16	14	1.72	7	1.09	3
PFDA	A10	0.36	1>	1>	0.57	1>	0.67	1	0.01	45	0.77	1>	0.93	2	0.74	1>	
PFUDA	A11	1>	1>	0.15	1>	1>	1>	0.07	2	1>	0.79	1>	1>	1>	1>	1>	
PFDoA	A12	1>	1>	0.06	1>	1>	1>	1	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
PFTTrDA	A13	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
PFTeDA	A14	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
PFHxDA	A16	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
PFODA	A18	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
L-PFBS	S4	1	2	18	5	2	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	
L-PFHxS	S6	0.11	4	0.18	5	0.31	4	0.20	5	0.14	9	0.07	2	1>	1>	1>	
L-PFHpS	S7	0.68	0.51	0.35	0.57	0.19											
L-PFOS	S8	0.87	10	2.55	3	0.62	3	0.82	7	0.36	162	0.55	11	0.72	4	0.62	9
L-PFDS	S10	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1>	1	1>	1>	1>	

(4) 冷蔵、冷凍保存実験

PFCsは難分解性であり、長鎖になると容器壁等に吸着し易くなる傾向にあるので、冷蔵及び冷凍保存した場合に、どの程度影響があるのか、という観点から実験を行った。海水に添加した場合の結果の一例を図(5)-7に示した。分取直後に分析に着手した結果を100%として示したが、冷



図(5)-7 4ヶ月冷凍及び冷凍保存したPFCs標準添加海水の分取直後分析との比較

凍では74～115%、冷蔵では61～125%を示しており、若干濃度が減少しているものもあるが、ほぼ満足すべき結果となっている。なお、今回は全成分のサロゲートを手に入れているわけではないので、サロゲートのない長鎖についてはPFCAsではPFDaA¹³C₂でPFTrDA、PFTeDA、PFHxDA及びPFODAのサロゲート補正を行い、PFASsではL-PFOS¹³C₄でL-PFDSのサロゲート補正を行っており、容器壁に吸着し易い性質である長鎖のPFCsを若干補正し切れていないものと考えている。サロゲートの回収率は59～110%であった。

5 本研究によって得られた成果

(1) 科学的意義

神戸市における環境水中有機フッ素化合物、特にPFCAs及びPFASs濃度の実態について把握できた。大阪湾の海水については2008年度を境に主なる構成がPFOAからPFHxAに置き換わっている。その後、2011年度の調査においてもその傾向は変わらず、企業のPFOA削減対策及び代替品へ移行がなされ、そのまま推移していることがうかがえる。一方、河川水や地下水を見ると、スポット的には特定のPFCAs及びPFASsが比較的高濃度である地点が見出されたり、新規に分析を試行した他の有機フッ素系界面活性剤が検出されたりして、新たな課題が見出されている。

(2) 環境政策への貢献

新規POPs物質として、PFOS及びPFOSF（ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド）が2010年5月に追加されたが、先行して環境実態を把握したことにより、分析法の開発をはじめとして測定データについても学会発表し、公表しているため、政策的に寄与・貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 八木正博、山路章、向井健悟、渋谷一郎：神戸市環境保健研究所報、**38**、63-67(2010)
「廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動及び活性炭吸着における基礎検討」

(2) 口頭発表（学会）

- 1) 八木正博、山路章、渋谷一郎：第19回環境化学討論会(2010)
「神戸市における地下水中の有機フッ素化合物の分布と組成」
- 2) Masahiro Yagi, Akira Yamaji, Ichiro Shibutani : Techno-Ocean-2010(2010)
“Distribution and Change of Perfluorochemicals Concentration in Seawater of Kobe”
- 3) 八木正博、向井健悟、山路章、渋谷一郎：第20回環境化学討論会(2011)
「廃棄物最終処分場浸出水中の有機フッ素化合物を除去するための活性炭吸着に関する基礎検討」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 環境省環境安全課：化学物質と環境・平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書、37-50(2004).
- 2) 八木正博、山路章、渋谷一郎：第 12 回日本水環境学会シンポジウム要旨集 (2009)
- 3) Masahiro Yagi, Akira Yamaji, Ichiro Shibutani : Techno-Ocean-2010(2010)
- 4) 上堀美知子、福原敬介、山本佳世：第 14 回日本水環境学会シンポジウム講演集 (2011)
- 5) 西野貴裕、本田智大、長澤彩可、高橋明宏、高沢嘉一、柴田康行、北野大：東京都環境科学研究所年報、3-8(2011)
- 6) 村上道夫、滝沢智：水環境学会誌、**33**、103-114(2010)

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発

(6) 大阪府域における有機フッ素化合物の環境調査及び製造・使用事業場周辺の実態把握

大阪府環境農林水産総合研究所 環境調査課

上堀 美知子

川村 暢也

福原 啓介

山本 佳世

平成 22～23 年度累計予算額 5,640 千円（うち、平成 23 年度予算額：2,721 千円）

予算額は間接経費を含む。

【要旨】 大阪府内における環境水（河川水、海水、地下水）・大気環境試料中の PFCs の環境調査及び製造・使用事業場周辺環境における PFCs の経年的な濃度変動調査を行った。また、河川水、地下水及び大気環境における PFCs 組成について比較検討した。

府内の河川水、地下水調査では、河川水と地下水中の PFCs 濃度及び組成割合は地点により異なり、両者の発生源が異なることが示唆された。製造・使用事業場周辺環境調査では、河川水中の PFOA 濃度は、平成 19 年度調査（府独自調査）時に比較して 1/100 以下に減少していたが、一部の河川で代替物質として使用される PFHxA の濃度が高く、河川からの影響が海域にも及んでいることがわかった。また、大気中の PFOA の濃度は環境省が実施した平成 16 年度の調査結果¹⁾より減少していた。但し、大気中の PFOA 等の濃度は日間変動があり、PFCs 等濃度の把握には捕集時間、捕集効率等のサンプリング時の変動要因の検討が必要である。

【キーワード】 有機フッ素化合物、フッ素テロマー化合物、河川水、地下水、大気

1. はじめに

本研究は、財団法人東京都環境整備公社（平成 24 年 4 月、（公財）東京都環境公社に社名変更）が環境省と締結した平成 22～23 年度の 2 年間において環境研究総合推進費「有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発」による研究委託業務の実施において、（公財）東京都環境公社が共同研究として行う試験研究の一部を、（公財）東京都環境公社からの委託を受け実施するものである。

PFOA 及び PFOS の環境中の濃度を把握するために、環境省が全国の河川及び大気等の調査¹⁾を実施し、近畿地方は全国レベルより高い濃度であることを報告している。また、2007 年には、神崎川流域で PFOA が高濃度で検出されたとの Saito, N. ら²⁾の調査結果が報告された。その他、全国各地における調査結果も報告されている³⁻⁶⁾。

大阪府では、水質・大気環境における PFOA・PFOS 及びその類縁物質等有機フッ素化合物の存在状況の把握および地域内に立地している製造・使用事業場周辺環境調査を実施して有機フッ素化

化合物の汚染状況調査を行ったので報告する。

2. 研究の目的

大阪府内には、日本国内に3つある有機フッ素化合物（PFCs）の製造事業場の1つがあり、これまでの環境省等調査で、府内の水質及び大気環境におけるPFCs濃度は全国レベルより高い傾向にある。当該事業場においては、PFOA自主削減プログラムに参加し、削減の対策を行っているところである。本研究では、削減対策効果の評価を行うとともに、これら周辺環境も含めた府内における有機フッ素化合物の実態把握を行い、府内の水質及び大気環境におけるPFCs濃度を把握し、POPs条約、化審法及び大阪府の化学物質対策の基礎的資料とすることを目的とする。

3. 研究方法

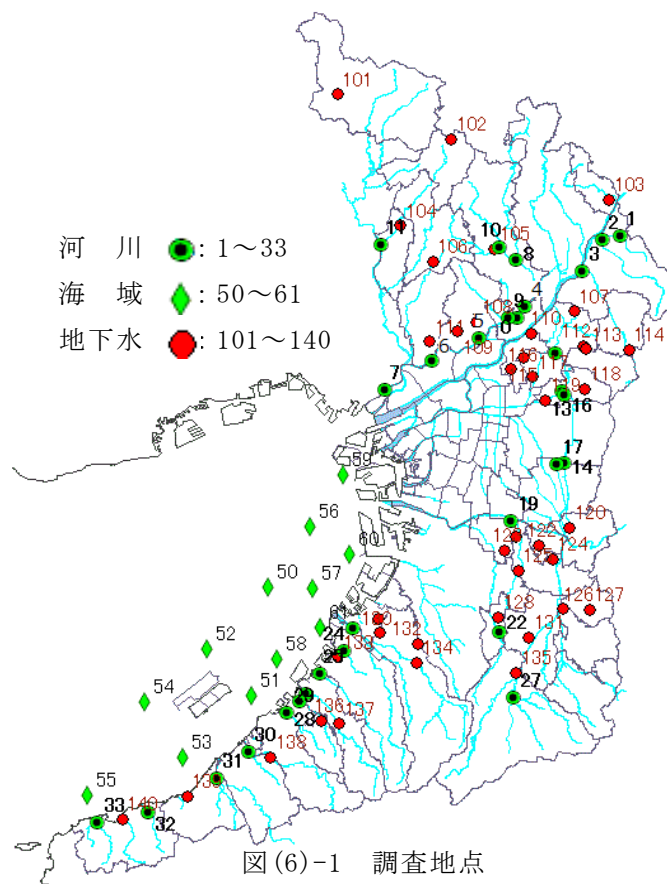
(1) 調査地点及び調査物質

大阪府内の河川、海域等水環境及び大気環境調査を行った。水環境調査地点を図(6)-1に示す。大気環境調査地点は、当研究所の屋上である。調査対象としたPFCsを表(6)-1-1及びフッ素テロマー化合物を表(6)-1-2に示す。

(2) 試料前処理

1) 水質試料の前処理

水質試料は、コンセントレーターPlus（Waters社製）を用いて固相カートリッジ（Waters社製 Sep-Pak Oasis WAX、以後、WAXとする。）に10mL/minで数10～500mL通水した。水質試料を捕集したWAXは0.1%アンモニア/メタノール溶液3mLで溶出し、1～3mLに定容して試験液とし、LC/MS/MSで分析した。懸濁物質の多い試料については、あらかじめガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙はメタノールで30分間超音波抽出し、ろ液に合わせて処理した。メタノール、アセトニトリル及び精製水は、液体クロマトグラフ/質量分析用（LC/MS用、和光純薬工業製）を使用し、0.1%アンモニア/メタノール溶液は25%アンモニア水（和光純薬工業製試薬特級）をメタノールで希釈して調製した。



表(6)-1-1 PFCs 調査対象物質・検出限界及びモニターイオン

No.	化合物	MDL* (ng/L)	MDL** (pg/m ³)	モニターイオン		No.	内標準	モニターイオン	
				プレカー サーイオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)			プレカー サーイオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)
1	PFHxA	0.12	0.64	312.8	268.8	(1)	¹³ C ₂ -PFHxA	314.8	269.7
2	PFHpA	0.08	0.39	362.8	169.0				
3	PFOA	0.17	0.29	412.8	368.9	(2)	¹³ C ₄ -PFOA	416.9	372.0
4	PFNA	0.13	0.31	462.9	418.9	(3)	¹³ C ₅ -PFNA	467.7	423.1
5	PFDA	0.10	0.22	512.8	468.9	(4)	¹³ C ₂ -PFDA	514.8	470.0
6	PFUnDA	0.26	0.42	562.9	518.9	(5)	¹³ C ₂ -PFUnDA	564.9	519.6
7	PFDoDA	0.21	0.31	612.9	569.0	(6)	¹³ C ₂ -PFDoDA	614.8	569.6
8	PFTTrDA	0.22	0.22	662.9	618.8				
9	PFTeDA	0.10	0.52	712.9	668.9				
10	PFHxDA	0.09	0.35	812.9	768.8				
11	PFBS	0.10	0.19	298.8	80.0	(7)	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.6	84.1
12	PFHxS	0.07	0.24	398.8	80.0				
13	PFOS	0.06	0.13	498.9	79.8	(8)	¹³ C ₄ -PFOS	502.8	80.0
14	PFDS	0.05	0.17	598.9	79.8				

*:水質試料の検出下限, **:大気試料の検出下限, カルボン酸系:No.1~10, スルホン酸系:No.11~14
 PFHxA:Perfluorohexanoic Acid, PFHpA:Perfluoroheptanoic Acid, PFOA:Perfluorooctane Acid, PFNA:Perfluorononanoic Acid
 PFDA:Perfluorodecanoic Acid, PFUDA:Perfluoroundecanoic Acid, PFDoA:Perfluorododecanoic Acid
 PFTTrDA:Perfluorotridecanoic acid, PFTeDA:Perfluorotetradecanoic Acid, PFHxDA:Perfluorohexadecanoic Acid
 PFBS:Perfluorobutane Sulfonate, PFHS:Perfluorohexane Sulfonate, PFOS:Perfluorooctane Sulfonate, PFDS:Perfluorodecanesul
¹³C₂-PFHxA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂) hexanoic acid, ¹³C₄-PFOA:Perfluoro-n-(1,2,3,4-¹³C₄)octanoic acid
¹³C₅-PFNA:Perfluoro-n-(1,2,3,4,5-¹³C₅) nonanoic acid, ¹³C₂-PFDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)decanoic acid
¹³C₂-PFUnDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)undecanoic acid, ¹³C₂-PFDoDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)dodecanoic acid
¹⁸O₂-PFHxS:Sodium perfluoro-1-hexane (¹⁸O₂) sulfonate, ¹³C₄-PFOS:Sodium perfluoro-1-(1,2,3,4-¹³C₄) octanesulfonate

表(6)-1-2 フッ素テロマー化合物調査対象物質・検出限界及びモニターイオン

No	化合物	モニターイオン	DL*(pg/m ³)	No	化合物	モニターイオン	DL*(pg/m ³)
1	4:2FTOH	244	3.4	7	4:2FTI	374	3.4
2	6:2FTOH	344	4.7	8	6:2FTI	474	1.9
3	8:2FTOH	405	7.4	9	8:2FTI	574	1.0
4	10:2FTOH	505	4.1	10	6:2FTM	432	3.5
5	6:2FTA	418	3.7	11	8:2FTM	532	4.7
6	8:2FTA	518	4.8	12	8:1FA (IS)	431	

*: 検出下限

- | | |
|--|---|
| 1: 1H,1H,2H,2H-Perfluorohexan-1-ol | 7: 1H,1H,2H,2H-Perfluorohexyl Iodide |
| 2: 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan | 8: 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl Iodide |
| 3: 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol | 9: 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Iodide |
| 4: 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol | 10: 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl methacrylate |
| 5: 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate | 11: 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate |
| 6: 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate | 12: 1H,1H-Perfluoro-1-nonane 内標準物質 |

2) 大気試料の採取及び前処理

大気試料は、ハイボリウムエアサンプラー(柴田科学製 HV-700F)を用い、流量700L/minで24時間捕集した。捕集材は石英繊維ろ紙(QF)、ポリウレタンフォーム(PUF)及び活性炭素繊維フェルト(ACF)を使用した。捕集した捕集材のうち、石英繊維ろ紙の1/2についてはメタノールにより高速溶媒抽出し、抽出液を水/メタノール(1:1)溶液として、1)水質試料の前処理の方法で処理し、粉塵中のPFCs濃度を算出した。活性炭素繊維フェルトは酢酸エチルにより高速溶媒

抽出し、ヘキサンに転溶・濃縮し、GC/MS で分析し、フッ素テロマー化合物の濃度を算出した。また、捕集した PUF の一部についても QF と同様の処理をし、PUF で捕集された PFCs 濃度を算出した。

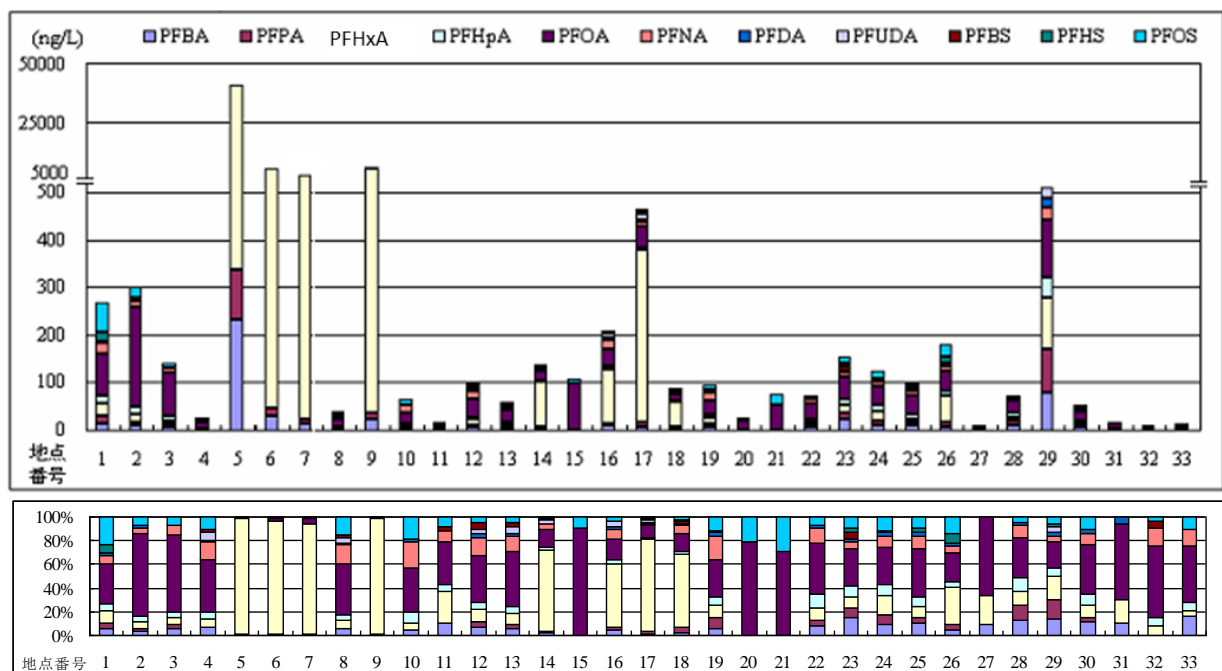
4. 結果及び考察

本研究の調査期間は 2010～2011 年度であるが、環境における濃度変動等を検討するために本研究前の調査結果をも用いた。

(1) 水環境における PFOA・PFOS 及びその類縁物質等有機フッ素化合物の濃度及び組成割合の把握

水環境における PFCs 調査は、府内の河川（33 地点）、地下水（40 地点）及び海域（12 地点）について行った。

河川について、2011 年度の結果を図(6)-2 に示す。但し、No. 18 は 2010 年 11 月、No. 20 及び No. 21 は 2007 年 7 月の調査結果である。調査した府内の河川で主に検出された物質は PFOA（5.7～207ng/L）であったが、一部の河川でペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）が高濃度で検出された。PFHxA が高濃度で検出された河川は地点 5～7、9、14 及び 16～18 であった。そのうち前者 5 河川の PFHxA 濃度（1600～40000ng/L）は後者の 3 河川の PFHxA 濃度（55～360ng/L）に比較してもかなり高い濃度であり、またこれら 5 河川は同じ水域である。これらの調査地点の近傍には、フッ素樹脂製造事業所があり、その排水が上流の下水処理場へ流入されていることから、その影響を受けていることが推察される（(3) 製造・使用事業場周辺調査の項参照）。後者の 3 河川が高い濃度を示した原因及び地点 29 の河川での PFOA 等の検出については、さらに周辺調査が必要である。



図(6)-2 河川における PFCs 濃度

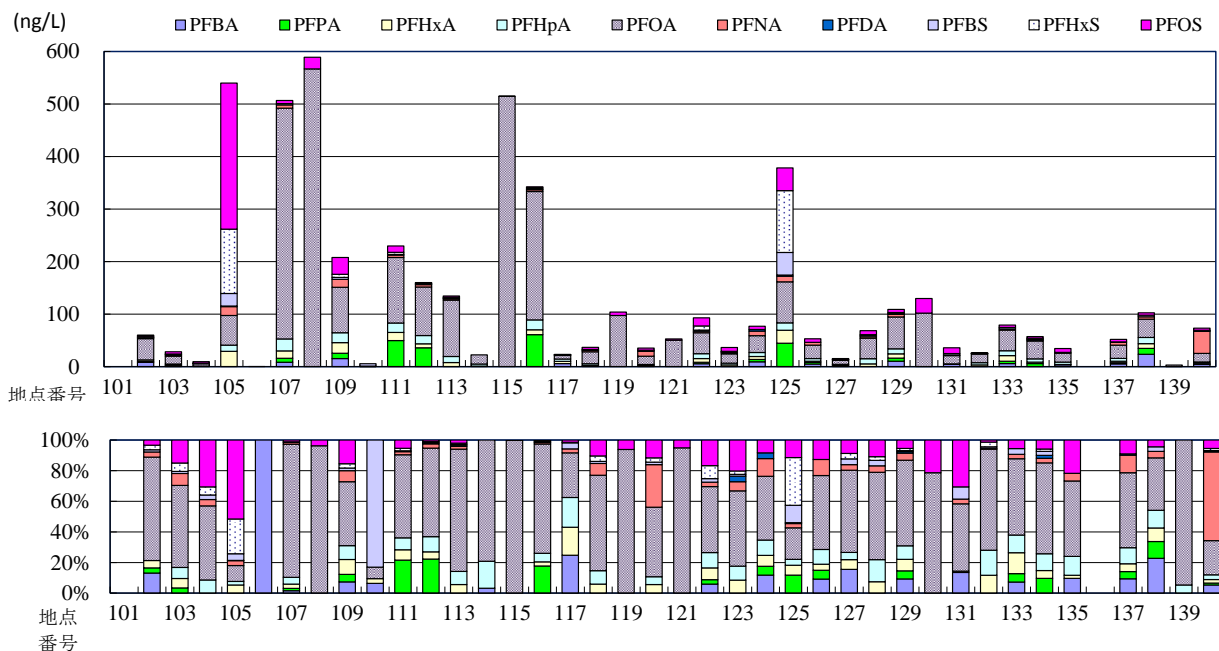
府内の地下水について 40 地点で調査した結果を表(6)-2 及び図(6)-3 に示す。いずれかの PFCs が検出された地点は 37 地点であり、PFCs 濃度が検出下限未満あるいは検出されなかった地点は 3 地点（地点 117、120 及び 128）であった。検出された主な物質は、カルボン酸系では PFHxA、ペルフルオロヘプタン酸（PFHpA）、PFOA 及びペルフルオロノナン酸（PFNA）であり、スルホン酸系ではペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS）、ペルフルオロヘキシルスルホン酸（PFHxS）及び PFOS の 7 物質であった。その他の物質については、検出地点数が数地点であり、濃度も数 ng/L あるいは検出下限未満であった。また、検出物質や濃度は地点によって異なっており、地点 107、109、115 及び 116 は、PFOA が特に高い濃度（240～570ng/L）で検出されたが、地点 105 は PFHxS（120ng/L）及び PFOS（280ng/L）、地点 125 は PFHxS（120ng/L）が検出され、カルボン酸系よりはスルホン酸系が検出されていた。これらの要因等については、今後さらに周辺調査等が必要である。

表(6)-2 地下水における PFCs 濃度 (n=40) (単位：ng/L)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
n	29	29	37	29	26	21	34
Ave	7.0	8.2	84	5.8	3.9	13	16
Max	29	23	570	42	43	120	280
Min	0.17	0.15	0.40	0.16	0.16	0.09	0.33
Med	4.2	6.3	35	2.9	1.2	1.3	4.6

n：いずれかの PFCs が検出された地点数

Ave：平均値、 Max：最大値、 Min：最小値、 Med：中央値



図(6)-3 地下水の PFCs 濃度及び組成割合

上段、縦軸：濃度

横軸：地点 No.

下段、縦軸：組成割合

横軸：地点 No. (図(6)-1 参照)

(2) 大気中における PFCs 濃度

1) PFCs の濃度

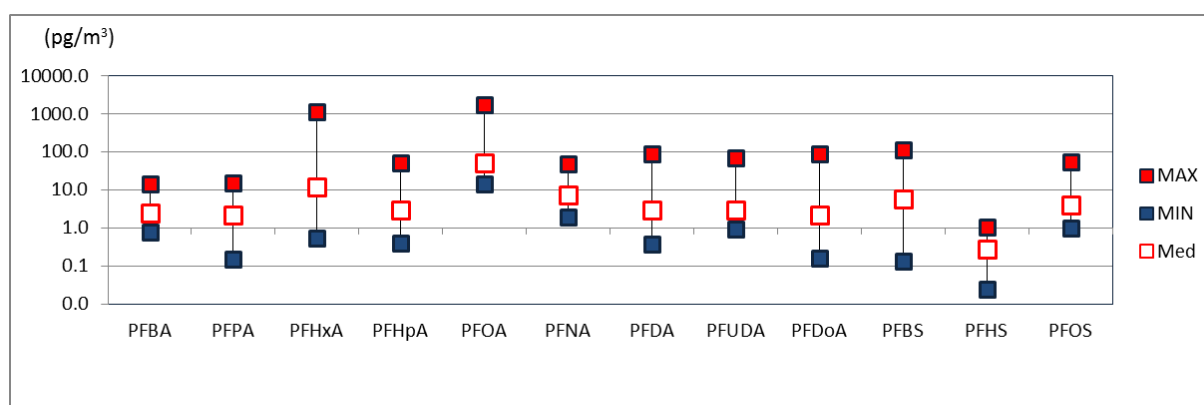
2009年9月以降、当研究所屋上において周辺の大気環境における試料採取を行っているが、2009年9月～2011年2月までの結果について検討した。

粉塵中から検出された PFCs で検出頻度の高い物質の濃度範囲を図(6)-4に示す。但し、最大 (MAX)、最少 (MIN) 及び中央値 (MED) は検出されなかった調査日を除いて算出した。PFDSを除く PFCs が検出され、濃度の高い上位5物質は PFOA (15～1800pg/m³)、PFHxA (0.5～1200pg/m³)、PFBS (0.1～110pg/m³)、PFDA (0.4～87pg/m³) 及び PFDoA (0.1～87pg/m³) であり、PFOS は 1.0～55pg/m³ であった。PFDS は検出下限 (0.2pg/m³) 未満であった。

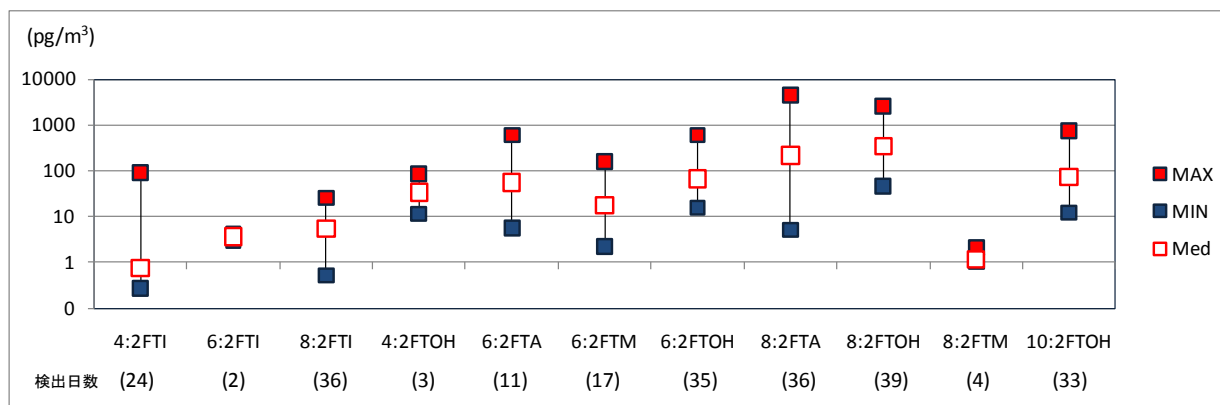
環境省が2004年度に実施した大気環境における PFOA 及び PFOS の全国調査 (20地点、連続する3日間の採取で合計60試料、以後、全国大気調査という。) ¹⁾ 結果では、PFOA 及び PFOS の濃度は 0.22～5300 及び検出下限 (0.09) 未満～44pg/m³ であった。当研究所屋上 (3試料) での濃度は 180～5300 及び 1.9～9.0pg/m³ であり、今回の調査結果は、PFOA 濃度は全国大気調査時より低下していたが、全国レベルよりは高く、PFOS は同等の濃度レベルであった。

また、大気中における PFCs は、調査日により濃度が変動し、調査期間での連続する3日間の変動 (3日間での最大値と最小値の比) は PFOA が 1.4～89、PFOS は 1.4～8.6 であった。調査日による濃度の変動については全国大気調査 (1.8～29 及び 1.2～8.6) においても同様の傾向であった。

PFCs の前駆物質となるフッ素テロマー化合物の粉塵中の濃度範囲を図(6)-5に示す。フッ素テロマー化合物は、全調査日に対する検出頻度が高く (80%以上)、また、濃度の高い物質は、6:2FTOH (16～600pg/m³)、8:2FTOH (46～2600pg/m³)、10:2FTOH (12～730pg/m³) のテロマーアルコール及び、8:2FTA (5～4400pg/m³)、8:2FTI (0.5～26pg/m³) であった。なお、6:2FTA (5～590pg/m³) は高い濃度で検出される日もあったが検出頻度は25%程度であった。



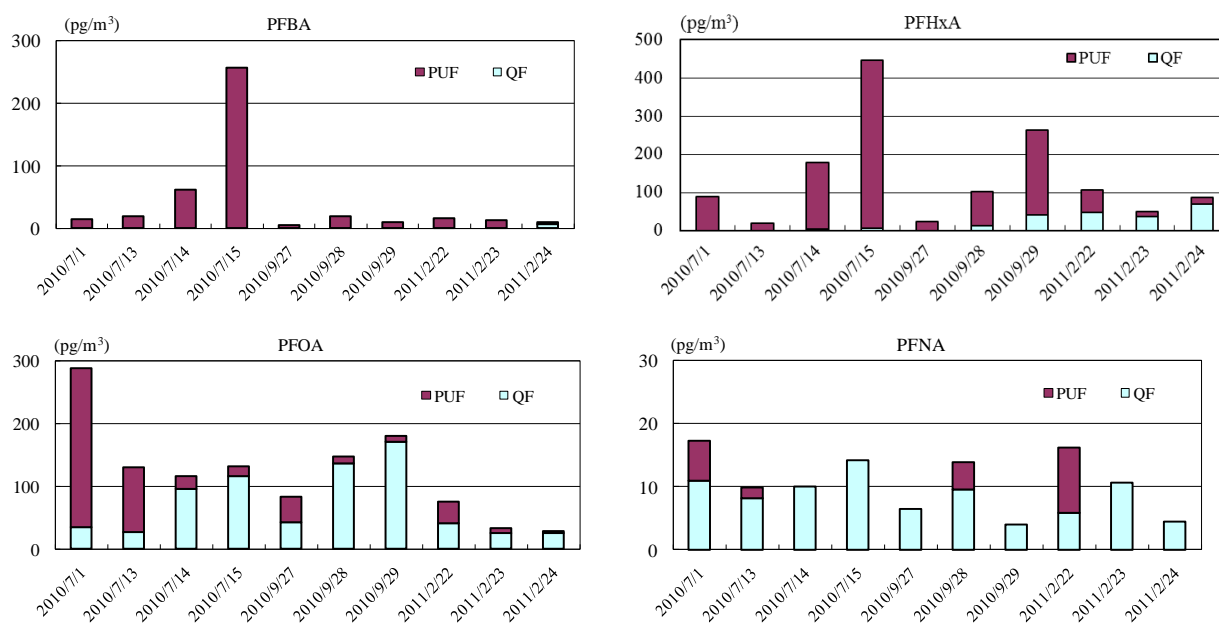
図(6)-4 大気中における PFCs 濃度 (QF から算出、2009年9月～2011年2月)



図(6)-5 大気粉塵中におけるフッ素テロマー化合物濃度(2009年9月～2011年2月)

2) 大気中における PFCs の存在形態について

大気中における PFCs のうち PFOA については、環境省の調査においても粒子状で存在するとして HV エアーサンプラーのろ紙で捕集されたものを PFOA 濃度として報告されている。しかし、特に気温の高い夏季では気体状でも存在すると推定される。そこで、粒子状の PFCs は石英繊維ろ紙 (QF)、気体状の PFCs はポリウレタンホーム (PUF) に捕集されるとし、QF と PUF からの検出割合を検討した。2010年7月～2011年2月の結果を図(6)-6 に示す。PFBA (炭素数: 4) は全ての調査日で PUF から検出される割合が8割以上であった。また、炭素 (C) 数が6の PFHxA は、7月の調査日にはほとんど PUF から検出されていたが、9月では2割程度が QF から検出されていた。また、C 数8の PFOA、C 数9の PFNA は QF から検出される割合が調査期間を通して高かった。以上の結果から、C 数が小さい揮発しやすい PFCs は気体状で存在し、C 数が多くなると粒子状で存在する割合が高いことがわかった。



図(6)-6 大気中における PFCs の存在形態の割合

PUF: ポリウレタンフォームに捕集された PFCs (気体状)

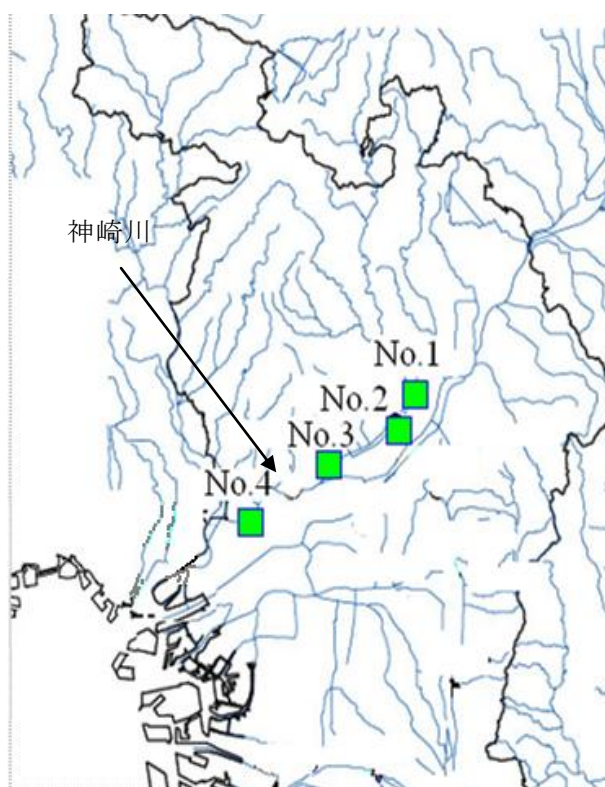
QF: 石英繊維ろ紙に捕集された PFCs (粒子状)

(3) 製造・使用事業場周辺環境調査

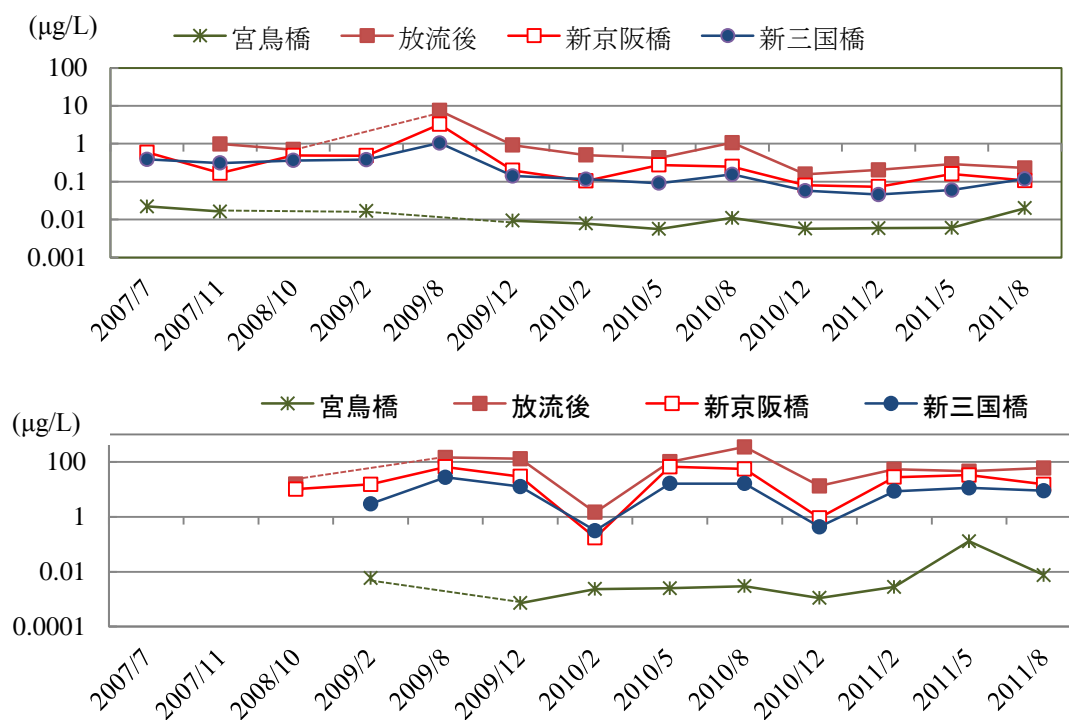
製造・使用事業場周辺環境調査は、2007年に神崎川流域でPFOAが高濃度で検出されたとのSaito, N. ら²⁾の調査結果が報告されたことから、発生源周辺調査として実施した。調査地点を図(6)-7に示す(No.1:宮鳥橋、No.2:下水処理場放流後の地点、No.3:新京阪橋、No.4:新三国橋)。これら地点での調査は、大阪府で2007年7月から実施⁷⁾しており、合わせて2011年8月までの結果を図(6)-8に示す。なお、図(6)-8の2008年10月のNo.4(PFOA)は大阪市の調査結果である。

No.2のPFOA濃度については、Saito, N. ら²⁾の調査(2003年5月)で高濃度(67 $\mu\text{g/L}$)であったが、2009年8月に一時的に上昇したものの、2009年12月以降は急激に減少し、2010年12月には0.16 $\mu\text{g/L}$ と1/100以下に低下していた。このPFOA濃度の増減は、処理場下流のNo.3及びNo.4においても同様の挙動を示し、2010年12月にはそれぞれ0.080及び0.058 $\mu\text{g/L}$ であり、2007年7月の調査開始時(0.60及び0.39 $\mu\text{g/L}$)の概ね1/6程度まで低下していた。PFOA濃度の減少については、当該事業場における「PFOA自主削減プログラム」による自主的な削減の取組みの効果によるものと推察された。但し、PFHxA濃度の変動は、処理場の放流後(No.2)及びその下流の2地点(No.3、4)ともPFOAと同様の挙動を示すものの、濃度はPFOAの20倍あるいは100倍以上の高い濃度であり、事業場でPFOAの代替物質として使用され、河川へも影響が及んでいることが推察された。PFHxAについては、法的な規制はないが引き続き監視する必要があると考えられる。

下水処理場の上流であるNo.1のPFOA濃度は、2007年7月で0.022 $\mu\text{g/L}$ 、2010年12月で0.006 $\mu\text{g/L}$ であり、PFHxA濃度は、0.001 $\mu\text{g/L}$ 前後といずれも低濃度で推移していた。



図(6)-7 神崎川水域調査地点

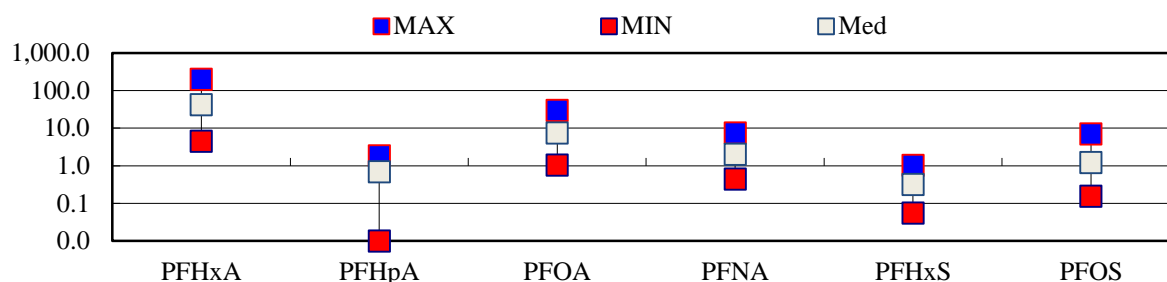


図(6)-8 高濃度を示した河川調査における PFOA 及び PFHxA 濃度の推移
 上段：PFOA 濃度 下段：PFHxA

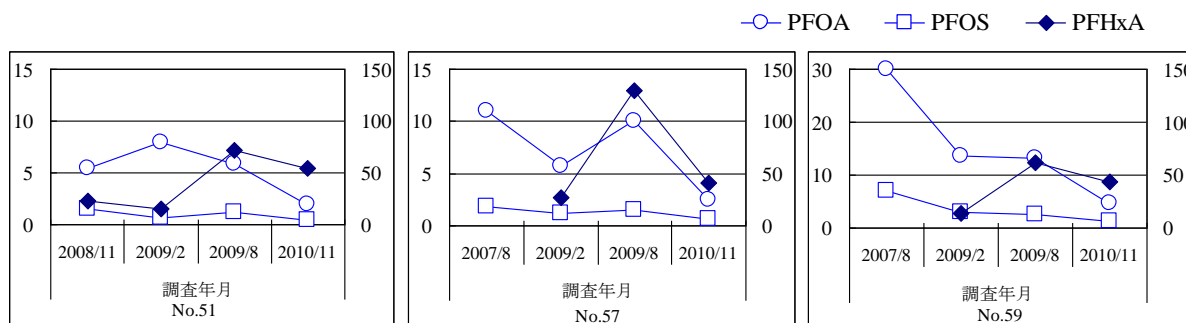
(4) 海域における PFCs 濃度

海域についての調査は、2007年8月から2010年11月にかけて大阪湾の環境基準点である12地点について行った。但し、調査年度により調査した地点数は異なるが、延べ35試料採取した。35試料について検出頻度の高い物質の検出濃度範囲を図(6)-9示す。これらの中で、PFHxAの濃度(4.2~200ng/L)が最も高く、次にPFOA(1.0~30ng/L)が高い濃度で検出されたが、他は数ng/L程度であった。

また、海域は河川の影響が及ぶと推定されるため沿岸部の3地点(地点番号51、57、59)についての経年変化について検討した。結果を図(6)-10に示す。No.59は、2007年8月にはPFOA及びPFOS共に高い濃度(30及び7.1ng/L)を示したが、2010年11月の調査では、PFOA濃度は4.7ng/Lでありかなり低下していた。PFOSは、2009年2月以降は0.15~2.9ng/Lの範囲であり、横ばいあるいは減少傾向であった。PFOA及びPFOS以外で特に高い濃度で検出された物質はPFHxA



図(6)-9 海域における PFCs 検出濃度範囲 (単位：ng/L)



図(6)-10 海域における PFOA, PFOS 及び PFHxA 濃度の推移 (単位: ng/L)

縦軸: (左); PFOA・PFOS 濃度 (単位: ng/L), (右); PFHxA 濃度 (単位: ng/L)

調査地点: NO. 51, NO. 57, NO. 59 (図(6)-1 参照)

であった。No. 59 の PFHxA 濃度は 2009 年 2 月の 13 ng/L から同年 8 月は 62ng/L に上昇し、2010 年 11 月には 44ng/L と低下していたが、PFOA (各 14、13、4.7 ng/L) より濃度が高くなっていた。

海域における PFHxA は PFOA より濃度が高く、流入する河川の影響が海域に及んでいることが推察された。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

府内の水環境における PFCs 濃度は、PFOA が全国レベルに比較して高い傾向を示していたが、製造・使用事業場周辺の高濃度地点の濃度が減少し、2003 年 5 月の Saito, N. ら⁷⁾の調査結果の 1/100 以下に低下していた。一方、代替物質として使用される PFHxA の濃度が増加傾向にあり、その影響が海域に及んでいることがわかった。地下水については、PFCs 濃度は地域により異なり、その発生源も異なることが示唆された。また、大気中の PFCs 濃度は日間変動があることから、変動要因を解明することが重要であると考えられる。

(2) 環境政策への貢献

製造・使用事業場周辺も含めた府内の環境調査を実施することにより、当該事業場が行う汚染防止対策の評価を行うための基礎資料となり、また、POPs 条約、化審法等及び大阪府の化学物質対策の基礎的資料とすることが可能である。

6. 国際共同研究等の状況

「特に記載すべき事項はない」

7. 研究成果の発表状況

(1) 紙上発表

<論文 (査読あり)>

- 1) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司: 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告、第 4 号、1-8 (2011) 「大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査」

<その他誌上発表 (査読なし)>

- 1) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司：全国環境研会誌、第 36 巻第 1 号、(2011)「大阪府内の水環境における有機フッ素化合物の実態調査」

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 上堀美知子、清水武憲、園井一行、大山浩司：第 19 回環境化学討論会 (2010)
「大阪府域における有機フッ素化合物の環境実態調査」
- 2) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司：第 13 回日本水環境化学シンポジウム (2010)
「大阪府域における水環境中の有機フッ素化合物」
- 3) 清水武憲、上堀美知子：第 51 回大気環境学会年会 (2010)
「大気粉塵中パーフルオロオクタン酸(PFOA)とパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の濃度変動について」
- 4) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司：第 37 回環境保全・公害防止研究発表会 (2010)
「大気環境中における有機フッ素化合物の分析」
- 5) 上堀美知子、清水武憲、大山浩司、福原敬介、山本佳世：第 20 回環境化学討論会 (2011)
「大阪市内大気環境中における有機フッ素化合物調査」
- 6) 上堀美知子、福原敬介、山本佳世：第 14 回水環境学会シンポジウム (2011)
「大阪府における水環境中の有機フッ素化合物調査」
- 7) 上堀美知子、福原敬介、山本佳世：第 38 回環境保全・公害防止研究発表会 (2011)
「大気環境中における有機フッ素化合物の挙動について」

(3) 出願特許

「特に記載すべき事項はない」

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

「特に記載すべき事項はない」

(5) マスコミ等への公表・報道等

「特に記載すべき事項はない」

(6) その他

「特に記載すべき事項はない」

8. 引用文献

- 1) 環境省. 平成 15,17 年度版「化学物質と環境」
- 2) Saito, N. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, K. and Yoshinaga, T.(2004).Perfluorooctanate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan.J. OCCUP. Health. 46:49-59.
- 3) 張野広也, 北野雅昭, 大島詔, 福山丈二, 今井長兵衛 (2008). 大阪府域の水環境中における有機フッ素系化合物の汚染実態と微生物影響. 大阪市立環科研報告. 70 : 35~42.
- 4) 西野貴裕, 藤波浩美, 高橋明宏, 佐々木裕子, 小俣貴寛, 高島佑一, 北野大 (2009). 都内水

環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査． 第 36 回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集：56～57．

- 5) 竹峰秀祐，松村千里，吉田光方子，岡田泰史，鶴川正寛，鈴木元治，中野武（2009）．兵庫県における有機フッ素問題への取り組み．第 36 回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集：58～59．
- 6) 田中周平（2010）．ペルフルオロ化合物類による水環境汚染の実態．水環境学会誌． 33：156～159．
- 7) http://www.epcc.pref.osaka.jp/press/h19/1226_3/：神崎川水域におけるパーフルオロオクタン酸 (PFOA) 等に係る水質調査結果等について

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発
(7) 昆虫を利用した市民参加型広域的陸域監視手法の確立

(独) 国立環境研究所

環境計測研究センター 柴田康行

<研究協力者>

環境計測研究センター 吉兼光葉

高木麻衣

環境健康研究センター 中山祥嗣

平成22～23年度予算総額：4,379千円

予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 ストックホルム条約に新規追加されたPFOSを含むフッ素系界面活性剤による国内の陸域汚染の状況を把握し汚染源の探索を進めるにあたり、一般市民の協力を得て全国規模で実施可能な新たな環境モニタリング手法を確立することを目的として研究を行った。これまでの国環研における先行研究の結果から、昆虫の中でトンボの仲間がフッ素系界面活性剤の生物モニタリングに適当な性質を持つことに着目し、採取にあたって比較可能なデータが得られること、また一般市民や他機関の研究者等の協力をえやすいように条件検討を行った。採取方法を定めて文章化し、ホームページを利用して一般市民に研究の意義と採取協力の呼びかけを行うとともに、研究所一般公開での呼びかけ、地方自治体環境研究機関のネットワークを通じた呼びかけなどを進めた。さらに、対象種を増やしてより広く全国をカバーできるよう、これまで詳しい情報のなかった種類のトンボについての羽化後の時間経過と蓄積量の変化の様子を解析した。また、特に小学生への啓蒙活動をかねて、小学校のプール掃除の際にヤゴを集め、羽化後の蓄積量の時間変化についての情報を増やす努力を進めた。

こうした作業の結果、一般市民並びに地方自治体研究機関、大学などの外部協力者により、通算して172地点、2797匹のトンボ試料を集めることができた。さらに、つくば市内の3つの小学校との交流により、1000匹を超えるヤゴも入手した。これらの試料のフッ素系界面活性剤の分析から、全国規模での濃度分布の概要を明らかにすることができ、人口密集地帯以外にも比較的濃度レベルの高い地域があることを明らかにした。フッ素系界面活性剤の組成について統計的な解析を行ったところ、関東と近畿の二大人口密集地帯における採取トンボが互いに分離されることを見だし、これらの地域で主なフッ素系界面活性剤の汚染状況が異なる様子を明らかにした。

【キーワード】 トンボ、環境モニタリング、市民参加型、フッ素系界面活性剤、PFOS

1. はじめに

Perfluorooctane sulfonate (PFOS)をはじめとするフッ素系界面活性剤は、単体では化学的に極めて安定な界面活性剤であり、また表面加工により水も油もはじくという特異で便利な性質を持たせることができることから、一般生活や産業界の様々な分野で使われるようになってきた。しかしながら、近年その毒性影響が懸念されるようになり、2009年にPFOS及び前駆体PFOSFがPOPs条約対象物質に追加され、類縁物質で末端にカルボン酸基をもつPFOA (Perfluorooctanoate)を含めた規制や監視の動きが国際的に強まっている¹⁾。条約追加の動きを受けて国内でもPFOSは化審法の第1種特定化学物質に指定されて特定用途以外の使用は禁止され、環境監視も始まっているが、様々な用途が知られる一方で過去の使用実態、さらには廃棄に至る過程も不明な点が多く残されており、その環境排出の実態解明と対策立案には多くの努力が必要とされる。本研究では、これらのフッ素系界面活性剤の全国規模の環境モニタリングを、一般市民に採取を依頼して集めた生物を使って実施する、新たな生物モニタリング手法の確立を目的において、以下の研究を進めた。

2. 研究目的

このサブ課題では、一般市民を巻き込んだ幅広い国内監視並びに排出源探索を進めるための新たな環境モニタリング手法の開発を進めることを目的としている。環境モニタリング手法の中で、自然に生息する野生生物を用いたモニタリング、いわゆる生物モニタリングは、地理的に広く分布し数も多くて採取も容易な適当な生物種を選び、生物濃縮を利用して環境汚染の実態を把握する手法である。沿岸域についてはムラサキガイなどの二枚貝を用いたMussel Watchが世界的にも広く実施され、国内でも環境省の化学物質環境実態調査をはじめ多くの応用が進められている。一方、陸域の環境監視のための生物モニタリング手法はこれまで鳥類や哺乳類を用いた事例がいくつもあるものの、定常的に利用でき、かつ日本全体を幅広く覆えるような方法が確立されていなかった。国環研では昆虫、なかでもトンボが周囲の環境からPFOSをはじめとするフッ素系界面活性剤を濃縮することを世界で初めて見出し^{2, 3)}、その生物モニタリング手法としての適用性の評価について研究を進めてきた。本サブ課題では、これまでの研究を基礎として、一般市民にも参加してもらえらる幅広い国内監視体制の構築を行うことを目指し、採取条件を確立し実用性を評価するための基礎研究を推進するとともに、ホームページなどを通じた広報活動の進め方についての検討も進めた。

3. 研究方法

対象とするフッ素系界面活性剤はスルホン酸基並びにカルボン酸基を有する計18種類で、このうち8種類については内部標準を加えた回収率補正を行う定量分析を実施し、残りは存在の有無を確認して絶対検量線法による定量を実施している。トンボは5匹ずつまとめて強アルカリ溶液で加温、溶解したあと、安定同位体ラベルの内部標準を回収率補正のためのサロゲートとして添加し、テトラブチルアンモニウムとイオン対を作らせて有機溶媒に抽出し、固相カートリッジでクリーンアップした後LCMSMSによって定量した³⁾。

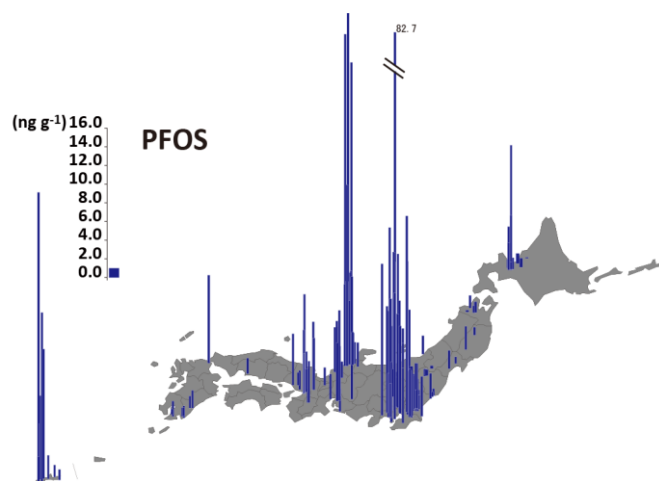
採取時期を決めるための基礎情報として、羽化後の濃度変化の測定を継続した。具体的には昨年採取したアカネ系について分析を継続し、アキアカネの変化を明らかにしたほか、これまでに情報が無いシオカラトンボについて濃度変化を明らかにするため、近隣の小学校の協力をえてプ

ール掃除の際に捕まえたシオカラトンボのヤゴを入手し、所内の圃場の池で羽化させマークしたあと所内に放し、再度の捕獲を試みた。さらに、これまでの調査や情報収集結果から高めの汚染源の存在が推定された埼玉西部及び東北地方日本海側について、現地調査を実施した。

4. 結果・考察

研究所のホームページにトンボ採取をよびかけるウェブサイトを立ちあげて広く一般市民に呼びかけたほか、所の一般公開での広報活動、本共同研究参加機関を含む全国の地方自治体環境研究機関、大学関係者への協力依頼、学会での研究報告と協力呼びかけなどを行った。とくに、トンボを使った環境モニタリングというアイデアを全国紙に取り上げてもらうことができ⁴⁾、日本各地の市民や地方自治体研究機関、大学などからの試料提供をいただいた。さらに、近隣の中学校からの職場体験を受け入れて試料採取を手伝ってもらったり、小学校との連携で1000匹を超えるヤゴを入手するとともに、授業への参加などの広報活動を行った。外部の方の協力で得られた試料はこれまでの総計で172地点2797匹に及び、これらの試料を順に分析しまとめる作業を進めた。

図(7)-1に、本研究で対象とした中型のトンボ科のトンボ(シオカラ、ショウジョウ、コシアキ、ノシメ、ナツアカネなど)のPFOS測定結果を、各採取地点ごとに棒グラフで表した結果をまとめる。



図(7)-1 トンボに蓄積されたPFOS濃度マップ

PFOSの濃度が相対的に高い地域としては、関東のほか北陸、沖縄が目立つ。また、札幌や北九州などの地方大都市でも高めのトンボが捕獲された。図は省略するが他の物質についても同様のマップが得られており、北陸はPFOS以外にも炭素数9~12までのカルボン酸型フッ素系界面活性剤がいずれも多く見つかった。一方、PFOSについてそれほど目立たない近畿地方では、局所的にPFOAの高いトンボが捕獲されたほか、カルボン酸型の中で炭素数の長いPFuDAやPFdDAが特に目立つ大きなピークを与えた。この図では、埼玉西部で一般市民が採取したトンボで国内最高濃度のPFOSが見つかり、局所的に新たな汚染源の存在が注目される結果となった。

これらの比較的高い濃度のトンボが見つかった地点のうち、近畿についてはフッ素系界面活性

剤の製造工場周辺で特に高い濃度のトンボが見ついている一方で、近くに関連する工場などの見つからない山間部を流れる溪流でも比較的高濃度のトンボが見つかった事例があった。また、市民の関心の持ち方を考える上で参考になると思われるが、環境汚染を調べるため、というこちらからの呼びかけに対応して、廃棄物最終処分場の近く、あるいはゴミ焼却施設の近くでトンボを探して送ってくれた事例も散見された。上記の埼玉西部の場合もこれに相当する。また近畿でもこうした事例がいくつかあった。さらに、北陸でも平地より扇状地やそこから山間部に入りかけたあたりでの採取試料を複数の方が送ってくれたが、別途実施した現地調査の結果、近くに廃棄物最終処分場のある地点が複数有り、同じような関心の持ち方がされた可能性がある。地方自治体研究機関や大学に所属する研究者の採取地点が都市部の製造、使用工場や下水処理場周辺などに集中する傾向があった一方で、一般市民の場合は廃棄物の処理、処分に関連する施設周辺、特に人口密集地よりも、比較的美しい山間部などに存在する施設に関心のいく場合が多いように思われた。今回は採取地周辺の情報を記載して試料とともに送ってもらっただけで、なぜその場所で採取を行ったかを特に質問することはしなかったが、今後の市民参加型環境研究の推進にあたって、参加者の関心の持ち方を調査した上で、それを考慮した設計を行うことが重要ではないかと考えられる。

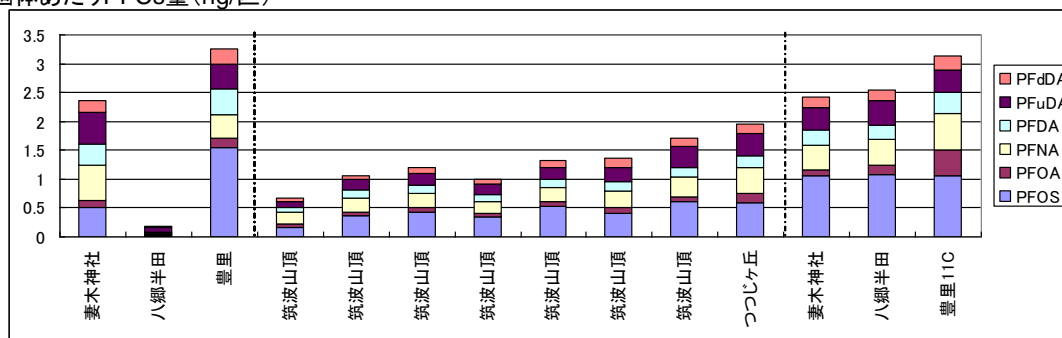
以上のように市民の協力で得られた情報をもとに、調査地点を絞ってより詳細な調査を実施した。平成22年度は、大きな排出源の見ついている近畿圏について、周囲の山間部を含めた範囲に調査の対象地域を広げ、現地の自治体研究機関研究者とも連携しながら現地調査を実施した。上記の北陸と同様に、処分場周辺における汚染の広がりを示唆するデータが得られており、さらに自治体などとも協力して丁寧な継続調査が必要と考えられる。さらに、これまでの研究で比較的高めのトンボが見つかったが汚染源、汚染経路のはっきりしない沖縄について、現地の研究機関と共同でトンボ採取地点を増やすとともに水を採取し、分析を進めた。その結果、地域的な分布をある程度把握でき、今後沖縄県でさらに体制を作って調査する計画が進んでいる。平成23年度は上記埼玉西部について、市民の採取地点を含むいくつかの地点において水とトンボの採取、調査を実施した。最も高いPFOSデータが得られた試料は、一般廃棄物焼却施設の近くの池の周りでとられたトンボである。今年の調査では、その池から小川への出口付近、近隣の下水処理場の処理水放流口の周囲、さらに工業団地近くの小川など、あわせて9地点を調査地点として試料採取を行い、測定を実施した。このうち水についてはPFOSで1.2~89ng/L、PFHxSで1.4~70ng/Lの範囲に分布した。一方、末端にカルボン酸を持つPFOAやPFNAは、10ng/L前後の比較的同じようなレベルで分布していた。工業団地の近くで新たにPFOSとPFHxSを多く含む小川が見つかり、その周囲で採取したトンボにも比較的高めのPFOSが見つかった。自治体ホームページの説明では、事業所や各家庭からの排水はいずれかの下水処理場へ集められて処理される。各下水処理場からの処理水の放流口周辺では、特に高い濃度のフッ素系界面活性剤は認められなかった。上記の小川の排出源が何かはわからないが、文献と比較するとメッキ工場からの排水のパターンの中に類似のものがあつた。今後、地元自治体等とも情報交換をしながら、さらに継続的な取り組みを進めていきたいと考えている。

もう1カ所の現地調査地域として、23年度は東北地方の日本海側を選んだ。この地域には国内で唯一PFOSを製造していた会社があり、PFOSがストックホルム条約の対象物質として認められるまで製造を続けていたとされている。会社の周囲にはトンボがうまく見つからず、流れに沿って

河川の水を5地点にわたって採取したほか、周辺の山間部などを含めて全部で12地点で採水ならびにトンボ採取を実施し測定を行った。PFOSについては0.1~51ng/Lの範囲に分布した。事業所下流でいずれも10ng/Lの桁の数字が得られた。一方、それ以外の場所で1ng/Lを越えるところはなかった。それ以外の物質では、PFOAの場合0.2~310ng/L、PFHxAでは0.1~220ng/L、PFBAでは0.3~540ng/Lの範囲で検出された。1度限りの測定であり、どの程度の代表性のある数値かははっきりしないが、この河川の水門部分の公表流量をもとに最高濃度との単純なかけ算を行うと、この川を下って流れるPFOAの量は、東京湾に流入するPFOAの総量推定値⁵⁾より大きく、PFOSの推定値に匹敵する、あるいはそれを越える^{5)・6)}レベルの値となった。近畿におけるPFOAの大阪湾へのかつての放出量の見積もりに比較すると一桁以上少ない量であるが、現時点での環境放出量としては国内では有数の規模を持つのではないかと考えられる。今後データを整理した上で、地元自治体等とも連携をとりながら、さらに詳細な調査を進める必要があるのではないかと考えている。

羽化後の時間変化、種差などの蓄積への影響を明らかにして、採取時期や種類、性などを規定するための基礎研究を推進した。夏場の筑波山山頂付近並びにその周辺で許可を得て採取を行ったアキアカネについて、5匹ずつ測定を実施した。アキアカネの場合、6月下旬から7月初めにかけて、水田で羽化したあと、すぐに山岳地帯に向けて長距離飛行するとされているが、筑波山の山頂付近にも夏場を過ごす一群がいて、経時変化を追跡することができた。その結果、水田から羽化した直後の個体中の濃度は場所によって大きく異なること（おそらくヤゴの水中生活の間に、周囲の水中濃度を反映して異なる濃度で蓄積するものと考えられる）、筑波山山頂で夏場を過ごす間に個体あたりの量はほぼ3倍にも増えること、などがわかってきた（図(7)-2）。一方、同じアカネ系の日本最大種で平地の水田周囲の林地で夏場を過ごすノシメトンボについても濃度と体重変化を調べた結果、類似する結果をえた（図(7)-3）。ノシメトンボの場合は、秋に成熟した頃にオスの濃度が高めになり、その時期が採取に適切と考えられる。アキアカネは夏場に大きく移動するために、分析結果がどの地域の環境を反映するかがよくわからず、本研究におけるトンボモニタリングの対象生物種からははずしているが、その分析結果から移動特性などをより詳細に明らかにすることができれば、環境モニタリングにおける今後の活用を検討したり、移動のより詳細な状況を把握するなどの基礎的な意義は高いと考えられる。

1個体あたりPFCs量 (ng/匹)



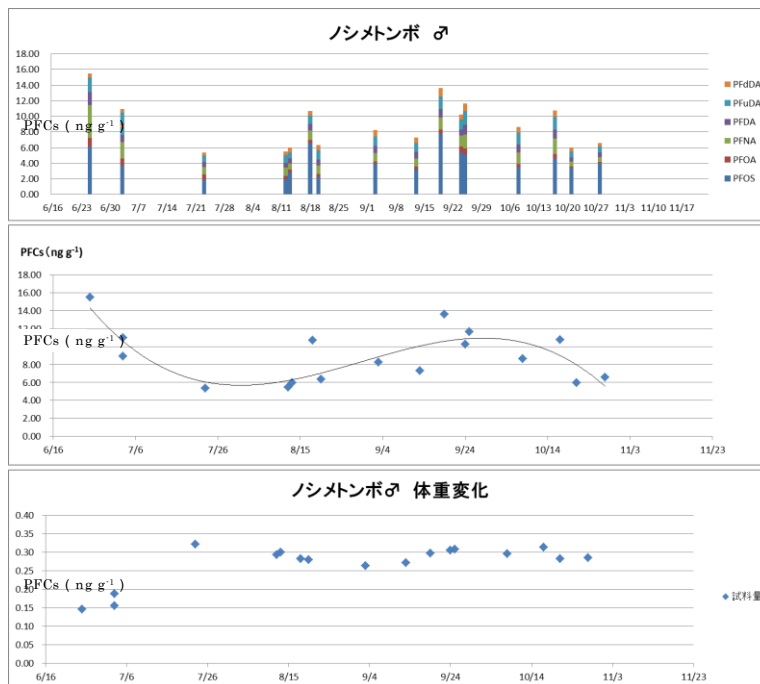
図(7)-2 筑波山周辺ならびに山頂で採取したアキアカネ中PFCs量（1匹あたり）の経時変化

左3つ：水田で羽化直後のアキアカネ1匹あたりのPFCs量 場所により大きな違い

中央8：山頂付近での経時変化（左⇒右） 時間とともに蓄積する様子がわかる

右3つ：秋の成熟期に麓の水田で捕獲した個体の量

場所により組成が異なるものの、羽化直後と比較すると濃度レベルがそろっている

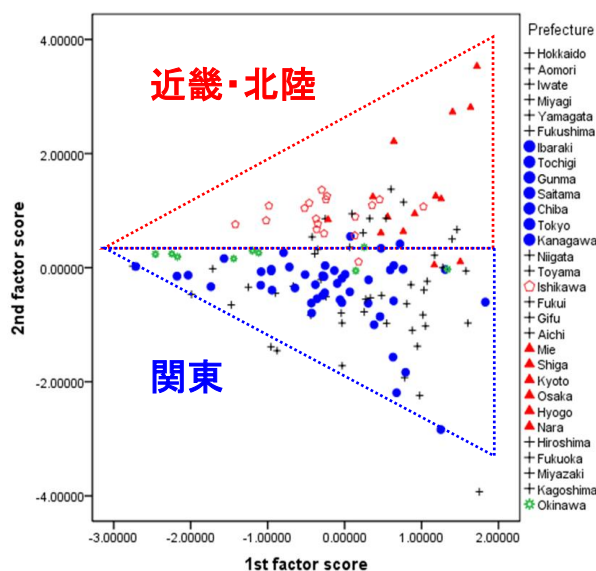


図(7)-3 研究所で採取したノシメトンボのフッ素系界面活性剤濃度と体重の変化

国内で最も広く分布し採取も容易な種として、シオカラトンボがあげられる。このシオカラについて羽化後の経時変化を追跡するための実験を行った。3つの小学校からもらったヤゴを所内の実験池に放し、でてきた羽化直後のトンボに羽化日のわかる印をつけて放し、一定日数がたったあとに再度捕獲して濃度を測定する再捕獲実験を実施した。これまでの経時変化に関する実験結果から、ショウジョウトンボとノシメトンボ（それに対象外のアキアカネ）については、羽化後の未成熟期間の間に体重変化とともに汚染物質の蓄積濃度も変化する様子が捉えられている。成熟期に入ると特にオスで濃度も高くまた時間変化が少なくなることがわかり、色彩などの特徴からも判別し易いため、一般市民の採取の対象候補としてはトンボの成熟オスが適当と判断した。さらに同じ場所における様々なトンボの成熟オス同士の比較から、ショウジョウトンボ、シオカラトンボ、コシアキトンボ、ノシメトンボ、ナツアカネなど全国に広く分布する不均翅亜目の中型普通種において、相互に比較可能な類似した蓄積特性を持つことがわかり、これらを用いて全国規模の生物モニタリングを設計して市民に呼びかけを行ってきた。これらの中で、最も日本に広く分布するシオカラトンボについてはまだ羽化後の日数と濃度変化の解析結果が得られておらず、これを取得することで利用の妥当性をさらに検証したいと考えたが、以前再捕獲調査を行ったショウジョウトンボと比較すると未熟な間に所から離れて遠くへ行ってしまいう傾向が強い様子であった。所外まで探索の範囲を広げたが、オス59匹、メス75匹にマークをつけて放した中で再捕獲できたのはオス8匹、メス2匹にすぎず、日数ともなう変化を追跡するには不十分な結果となった。研究としては今年度で一旦終了するが、マーク、リリース、再捕獲実験は今後も機会を捉えて継続し、総数を増やして連続した変化の様子が解析できる状態になったところで

分析して経時変化を明らかにしたいと考える。

全国データを眺めてみると、PFOSでは上記のように関東や北陸、沖縄が、PFOAでは近畿などが、それぞれ高い濃度のトンボが多く、物質毎に濃度の高い地域が見つかった。特にストックホルム条約の対象物質となっているPFOS、及び米国の廃絶計画の対象物質となっているPFOA並びにそれより炭素数の多いC8～C12のペルフルオロカルボン酸、合計6種類を選んで、それらの組成に関する主成分分析を行ってみた。組成を対象とした主な理由は、発生源からの距離に応じて濃度は変化すると考えられるものの、組成的な特徴は離れたところまで影響するのではないかと期待したためである。解析の結果、関東と近畿のトンボがほぼ完全に分離され、これらの2大人口密集地で有機フッ素化合物の主要な汚染源の異なる様子が明らかになった（図(7)-4）。また、全体的に濃度の高い北陸のトンボも関東とはきれいに分離され、近畿のトンボとも部分的に重なる形で分布した。PFOSが高めの沖縄のトンボは、関東と（近畿+北陸）の間をわける様な形でこれらの間に境界線を引くように分布した。以上のように、関東、近畿、北陸、沖縄など、これまでの調査からPFCs濃度が高めであることがわかった地域で採取されたトンボは、組成の上でほかと区別できる各地域に特有の特徴をもつことが明らかとなった。



図(7)-4 トンボPFCs組成の主成分解析結果

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

トンボを含む飛行昆虫類は、これまで化学物質管理に関わる環境モニタリングに利用されることはほとんど無かったが、本研究によりその意義が認識され実用化にむけての重要な進捗が見られた。全国に広く分布し採取も容易で絶滅などの懸念も少ないトンボの普通種を使った新たな環境モニタリング手法の確立にむけて基礎的な情報の集積が進み、また市民参加の呼びかけへの反応も見えてきたことで、全国の主だった地域をカバーしたモニタリングの実施可能性が高まったと考えられる。また、環境汚染という言葉に対し、現在の一般市民が想起する対象として廃棄物

の処理、処分に關わる施設が大きいことが今回の調査結果から浮かび上がってきた。

(2) 環境政策への貢献

管理・対策の必要性評価や実施のための基礎情報となる環境中のフッ素系界面活性剤の存在状況ならびに主要発生源の探索に活用可能な新しい環境モニタリング手法の提案にむけて必要な情報収集が進んだ。一般市民に協力を呼びかけやすいトンボを対象とすることで、市民にこの問題への関心と取り組み必要性の理解をもってもらうことにも役立ち、今後の化学物質管理の推進にあたって新たな提案ができることが期待される。さらに、集まった試料の分析などから新たな発生源も明らかとなり、国内のフッ素系界面活性剤による汚染実態の把握の上で意義ある情報がえられたと考えられる。

6. 引用文献

- 1) ストックホルム条約事務局ホームページ
- 2) 柴田康行、吉兼光葉：水と水技術、No. 3、40-45 (2009)
「フッ素系界面活性剤による水環境汚染」
- 3) M. Yoshikane, S. Komori, M. Kobayashi, M. Yanai, T. Ueda, Y. Shibata: SETAC North America 30th Annual Meeting, Poster UP091, Abstract p.297 (2009)
- 4) 朝日新聞「トンボでわかる化学物質汚染」平成22年6月1日夕刊
- 5) T. Okada, T. Takao, K. Nakayama, K. Furukawa (2007): Change in freshwater discharge and residence time of seawater in Tokyo Bay, 土木学会論文集 B63、67.
- 6) Y. Takazawa, T. Nishino, Y. Sasaki, H. Yamashita, N. Suzuki, K. Tanabe, Y. Shibata: Occurrence and distribution of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in the rivers of Tokyo, Water, Air, Soil Pollut., 202, 57 (2009)

7. 国際共同研究等の状況

特になし

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

なし

<その他誌上発表(査読なし)>

- 1) 柴田康行、吉兼光葉 (2011) : 有機フッ素化合物の環境汚染実態とその影響、産業と環境、27-30.

<査読付きProceedings>

- 1) M. Yoshikane, S. Komori, M. Kobayashi, M. Yanai, T. Ueda, Y. Shibata (2011): Comparison of PFCs pollution characteristics between Kanto and Kinki, most densely populated areas in Japan, using dragonfly as bioindicator organism, Organohalogen Comp., 73.

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 吉兼光葉、柴田康行、上田哲行：第19回環境化学討論会、春日井、愛知 (2010)
「昆虫の中に蓄積されるパーフルオロ化合物IV.トンボをつかった陸域環境モニタリング」
- 2) 中野武、松村千里、吉田光方子、竹峰秀祐、東條俊樹、吉兼光葉、高澤嘉一、山本貴士、野馬幸生、柴田康行：第19回環境化学討論会、春日井、愛知 (2010)
「有機フッ素化合物の発生源と汚染実態II」
- 3) Yoshikane M., Komori S., Kobayashi M., Yanai M., Ueda T., Nakano T., Shibata Y. PFAA Days III, Research Triangle Park, USA (2010) "Investigation of PFCs pollution in the terrestrial environment of Japan using dragonfly as biomonitoring tool"
- 4) Yoshikane M., Shibata Y., Shimizu N., PFAA Days III, Research Triangle Park, USA (2010)
"Branched isomer profiles of perfluoroalkyl carboxylates in Japanese environment"
- 5) 柴田康行：2nd Korea-Jpn.Symp.Enviro.Chem./韓国環境分析学会秋季学術大会
「環境計測の現在と将来—Next 50 Years—」
- 6) Takeuchi A.,Shibata Y.,Tanaka A.,Takazawa Y.,Yoshikane M.,Onuma M.,Kuwana T. :
Int.Conf.Enviro.Specimen Banks, Berlin, Germany, 2010
"Environmental specimen time capsule at national institute for environmental studies,
Japan: Specimen banking, research, and future perspectives"
- 7) 吉兼光葉、小森住美子、小林美哉子、矢内美幸、柴田康行：第20回環境化学討論会、熊本 (2011) 「昆虫の中に蓄積されるパーフルオロ化合物V 羽化後の濃度変化と捕集適期」
- 8) Y. Shibata: Towards understanding of the environmental systems, ICAS 2011, Kyoto (2011)
- 9) Y. Shibata: Role of research in chemical management, United Nations University Symposium on POPs, Tokyo (2011)

(3) 出願特許

特になし

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特になし

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 朝日新聞「トンボでわかる化学物質汚染」平成22年6月1日夕刊1面

(6) その他

特になし

B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発 (8) 付録 (関西地域における水環境中のPFCsデータマップの作成)

1. 研究開発方法

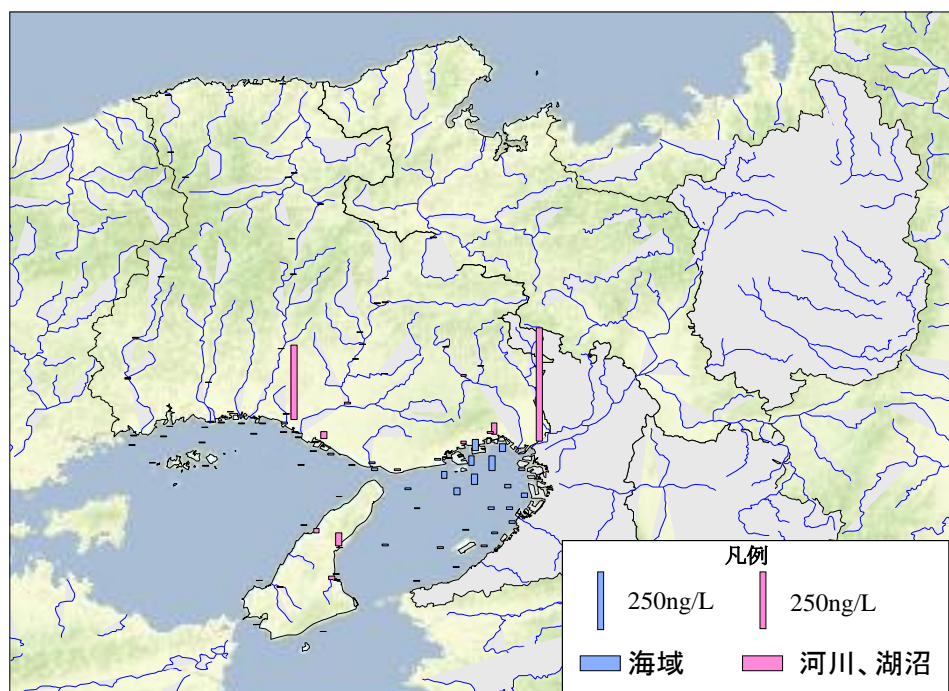
広域的なPFCsの分布傾向について把握するため、平成22年度の関西地域の各機関（大阪府、滋賀県、神戸市、兵庫県、京都府（研究協力機関））の水環境中のPFCs調査データを地図上にプロットした。対象とした化合物はPFOA、PFHxA、およびPFOSである。マップの描画には、Arcview(ESRI社)を用いた。

2. 結果及び考察

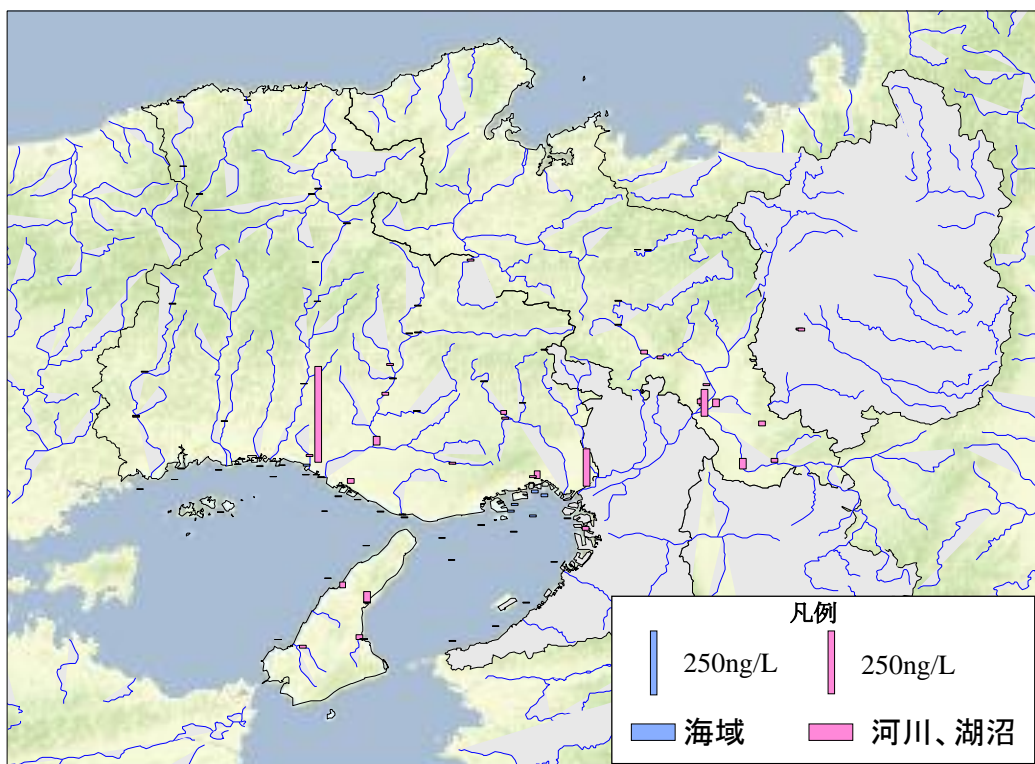
図(8)-1～6にマップを示す。濃度の分布が特徴的な化合物は、PFHxAである(図(8)-3, 図(8)-4)。平成21年度、平成22年度で比較的高濃度のPFHxAが大阪湾奥の河川で検出されている。海域のPFHxA濃度は、大阪湾奥の濃度が高く、湾外に近づくほど濃度が低くなっている。これは、湾奥からのPFHxAの負荷が大きいことを示す。また、河川3地点から、数100ng/L程度のPFOAが検出されている。しかし、河川の河口付近の海域では、顕著な濃度の上昇は認められない。

平成21-22年度の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”では、冷凍保存した神戸沿岸海域を用いてPFCsの濃度と組成の経年変化について調査した。その結果、2004年から2006年にかけてPFOA濃度が減少し、2009年からPFHxA濃度が上昇している。これまでに、京阪神間では、環境媒体、飲料水、およびヒト血液でPFOAの汚染が報告されていた¹⁾⁴⁾。しかし、PFCsの濃度の分布傾向や神戸沿岸海域の経年変化から、水環境中への負荷はPFOAに替わりPFHxAが優勢になっていると考えられる。

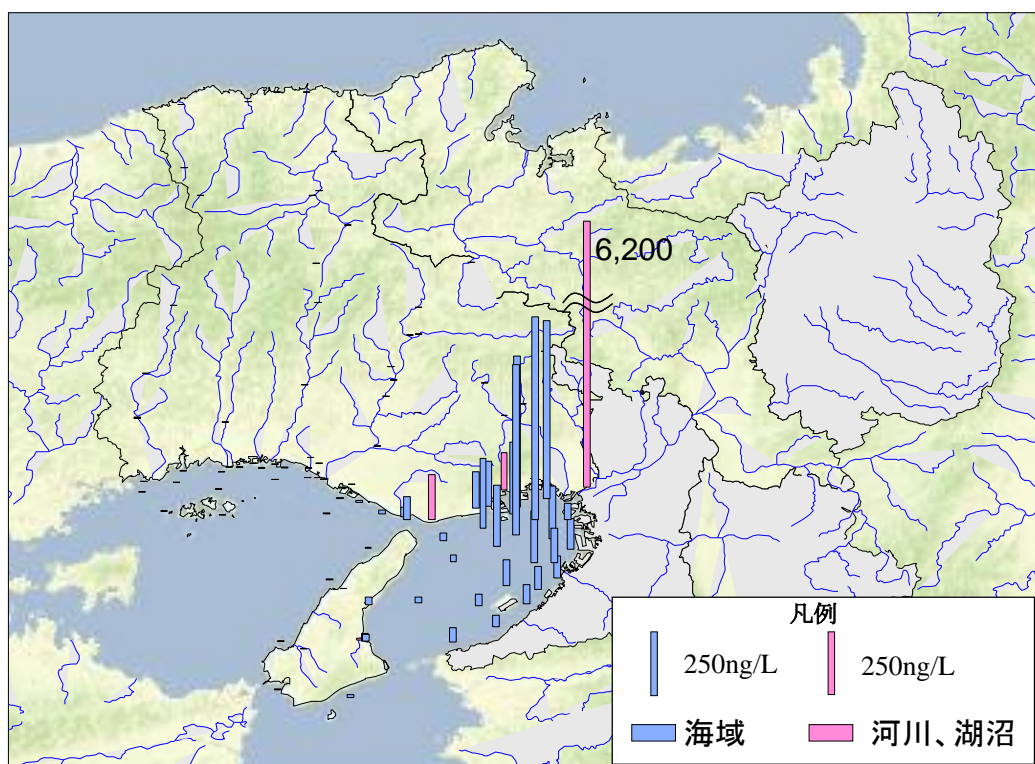
PFOSはPFOA、PFHxAと比べると濃度レベルが低く、海域での汚染は見受けられない。陸域からの大きな負荷はないと考えられる。



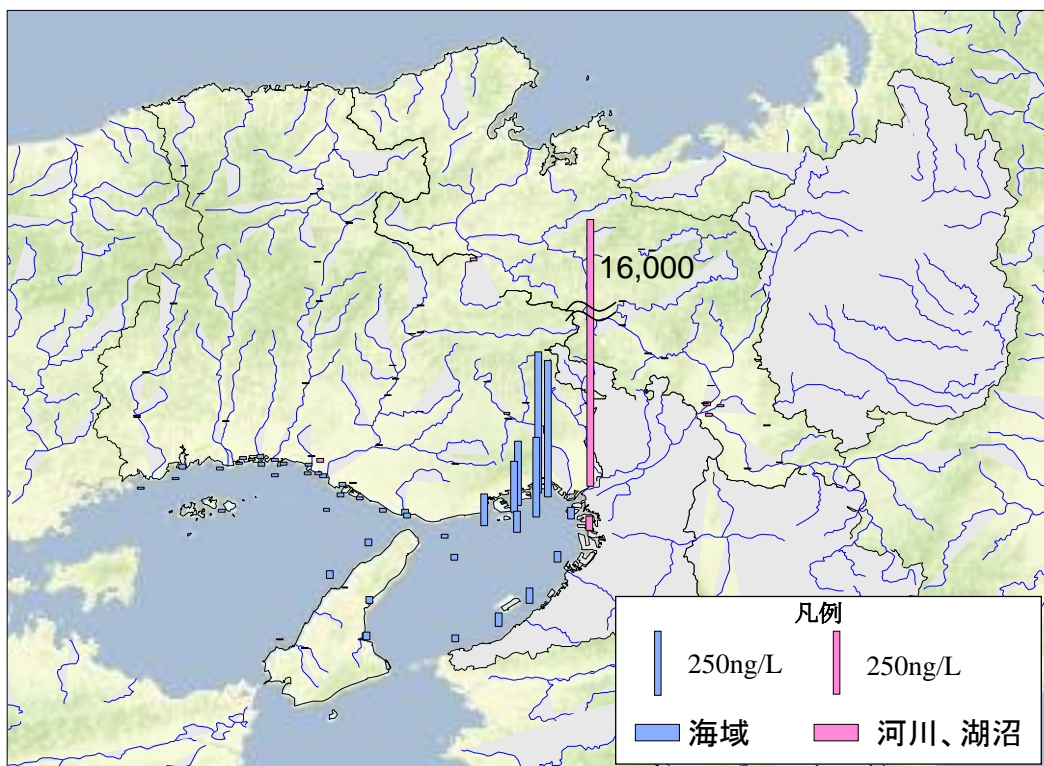
図(8)-1 平成21年度PFOA調査データ



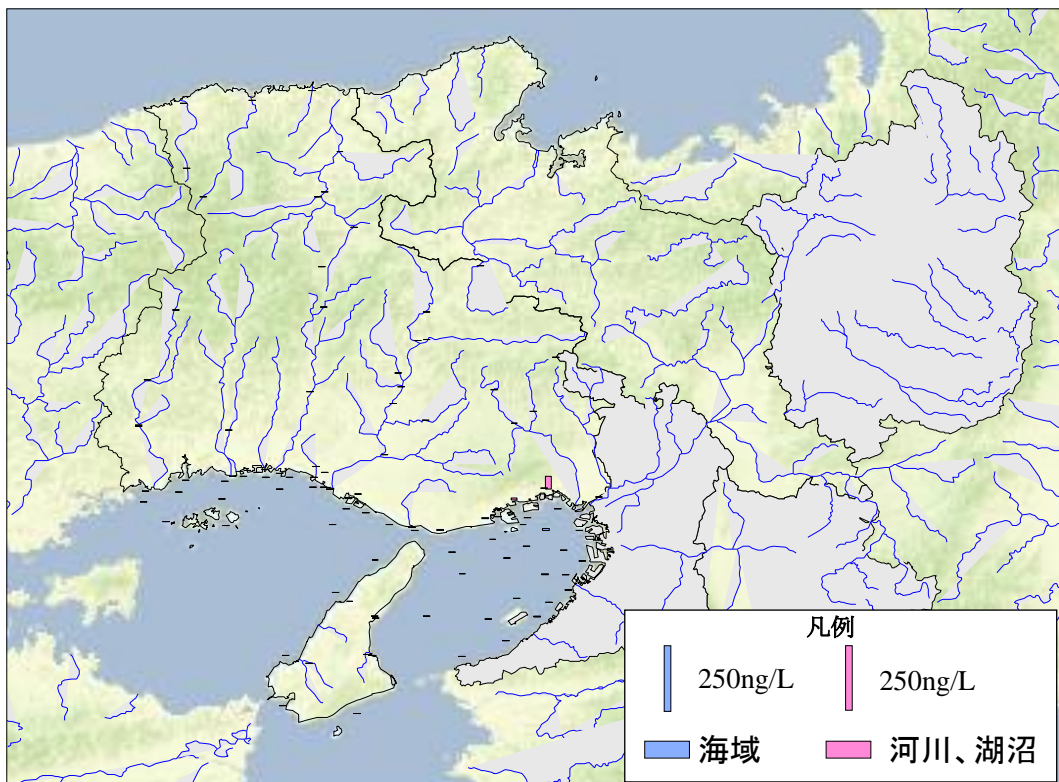
図(8)-2 平成22年度PFOA調査データ



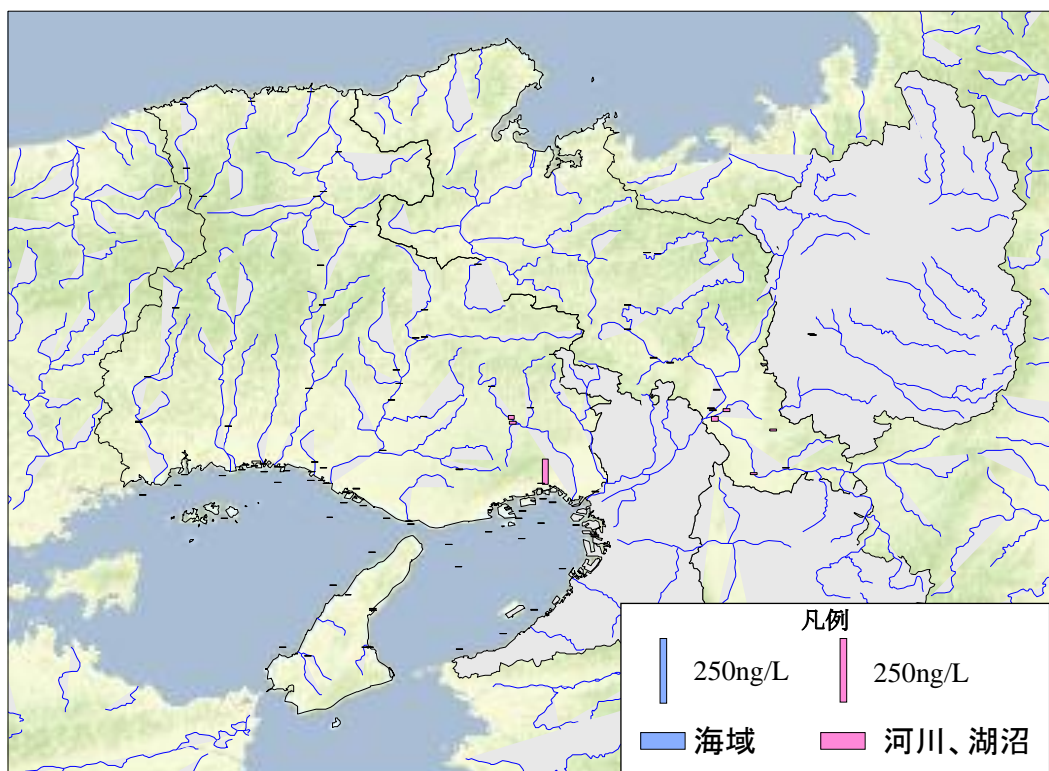
図(8)-3 平成21年度 PFHxA調査データ



図(8)-4 平成22年度 PFHxA調査データ



図(8)-5 平成21年度 PFOS調査データ



図(8)-6 平成22年度 PFOS調査データ

3.引用文献

- 1) Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T, Koizumi A, J Occup Health, 46:49-59 (2004) "Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan."
- 2) Harada K, Nakanishi S, Saito N, Tsutsui T, Koizumi A, Bull Environ Contam Toxicol 74:64-69 (2005) "Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan."
- 3) Harada K, Koizumi A, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Date C, Fujii S, Hachiya N, Hirosawa I, Koda S, Kusaka Y, Murata K, Omae K, Shimbo S, Takenaka K, Takeshita T, Todoriki H, Wada Y, Watanabe T, Ikeda M, Chemosphere 66:293-301 (2007) "Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan."
- 4) Takagi S, Adachi F, Miyano K, Koizumi Y, Tanaka H, Mimura M, Watanabe I, Tanabe S, Kannan K, Chemosphere 72:1409-1412 (2008) "Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan."

Investigation of Environmental Impact of Perfluorinated Compounds (PFCs) and Development of Emission Reduction Method of PFCs

Principal Investigator: Akihiro TAKAHASHI

Institution: Analytical Research Division,
Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection
1-7-5, Shinsuna, Koto-ku, Tokyo 136-0075 Japan
TEL +81-3-3699-1331 FAX +81-3-3699-1345
E-mail:takahashi@tokyokankyo.jp

Cooperated by: • Osaka City Institute of Public Health and Environmental Science
• Hyogo Prefecture Institute of Environmental Science
• Lake Biwa Environmental Research Institute
• Kobe Institute of Health
• Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries,
Osaka Prefecture
• National Institute for Environmental Studies

[Abstract]

Key Words: PFCs, Soil column, Isomer-specific analysis, Source estimation, Biomonitoring

This study was operated by the seven research institutes of national and local governments in Japan in which area high concentrations of the pollutants have been observed. The objectives of this study are to investigate the route of PFCs discharging to the environment and fate in the environment by carrying out widely and detailed fact-find survey in atmosphere, river water, sea water, groundwater and sediment. This study also includes development of detection method of PFCs emission sources using isomer specific analytical methods and biological monitoring technique.

• Perfluorochemicals(PFCs) in river, sea, and groundwater

Concentrations of perfluorohexanoic acid (PFHxA) as an alternative of perfluorooctanoic acid (PFOA) in the river and sea of Osaka area were observed. The PFOA level in surface water decreased and PFHxA level tended to become higher (2008-2010). At the several points, PFOS and other PFCs were detected from the river water and groundwater in the Osaka, Kobe, and Tokyo area. In order to investigating the dynamics of PFCs in soil, the experiments using soil columns were conducted. PFOS solution including isomer-PFOS was penetrated through the soil column, collecting the fractions every 20mL. In the chromatogram of former fraction, the peak of isomer-PFOS

was larger than that of liner-PFOS. But the ratio was reversed as the experiments progressed.

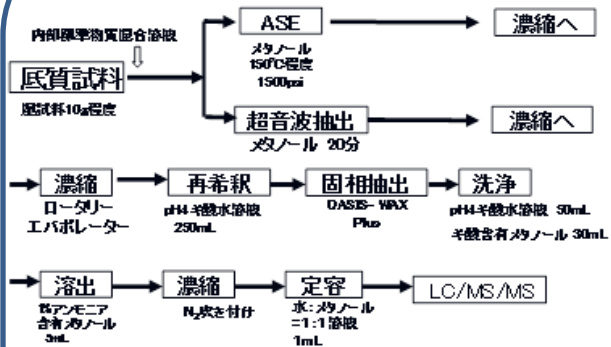
- Investigation for the analysis of PFCs

About the PFCs in atmospheric samples, the combination of QFF and PUF was effective for the sampling. The PFCs including Fluorotelomer compounds in the water samples could be analyzed simultaneously by the LC/MS (APCI) method. About the PFCs in the sediment samples, the recovery rate of PFCs (PFCAs:C=4~13,PFASs:C=4~10) with the ultrasonic extraction was more than 80%.

- Biomonitoring of PFCs in land areas using bioindicators.

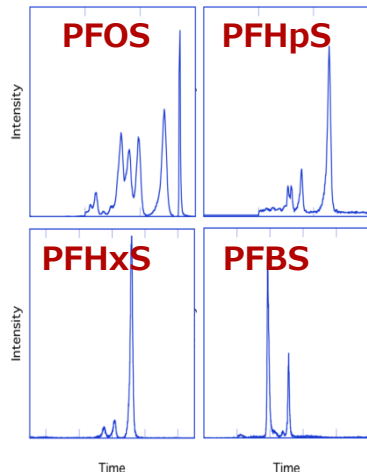
Dragonflies were found to be suitable bioindicator organism; mature males of dragonfly species with wide distribution, such as Shiokara Tombo and Noshime Tombo were found to accumulate substantial levels of PFCs in comparable manner, and were rather easy to collect. Basic information to design details of sampling and analysis, such as suitable species, sex, life stage etc., was obtained to realize a new environmental monitoring by the active participation of ordinary citizens. By the statistical analysis, there was a great difference in the composition of PFCs in dragonflies between Kanto and Kinki area.

底質中のPFGs分析法検討フロー



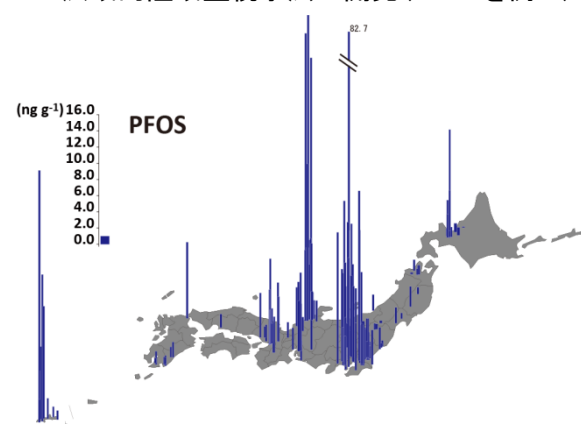
分析法の確立
(水、大気、底質、生物)

メッキ排水中各同族体の異性体パターン



発生源推定法の開発

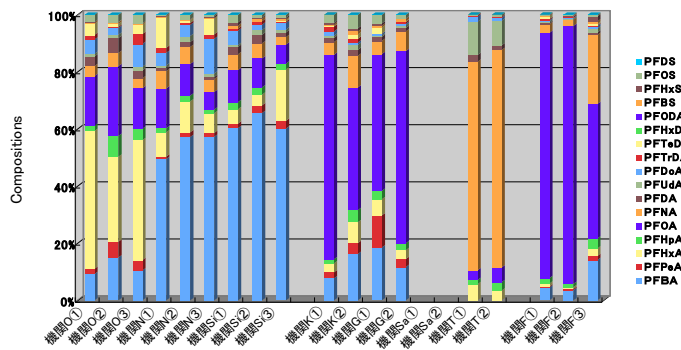
PFCSの広域的陸域監視手法の開発(PFOSを例に)



調査・評価法の開発

行政施策の展開を促進

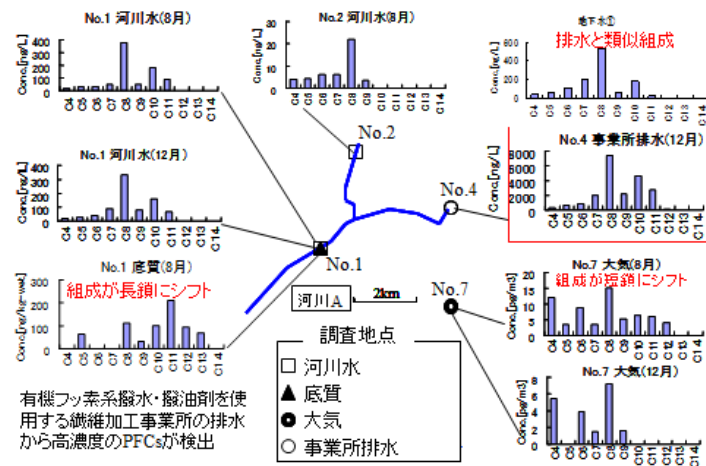
PFCSの全国一斉調査結果(大気)



一斉調査による実態把握

環境基準等の行政施策への反映

PFCS排出事業所と周辺環境の関連把握



排出源の把握・推定による事業所対応