

報告 (Note)

神奈川県内の河川における有機フッ素化合物の実態

三島聡子
(調査研究部)

Survey on perfluorinated compounds in the water environment of Kanagawa prefecture

Satoko MISHIMA
(Research Division)

キーワード：有機フッ素化合物，削減措置，環境実態

1 はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は、多数のフッ素 (F) を有する構造のため、疎水性かつ疎油性という特徴を持っており、この特徴から表 1 に示すような撥水・撥油剤，界面活性剤等の様々な用途^{1,2)} で使われてきた。しかし、近年、有害性等が明らかとなり、地球規模で残留性や蓄積性についても問題となったため、平成 21 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) において世界的に製造・輸出入・使用の規制等が規定された。これを受けて、我が国でも平成 21 年 10 月に改

正化審法施行令が公布され、第一種特定化学物質として、平成 22 年 4 月から製造及び輸入が事実上禁止され、使用については、エッチング剤の製造、半導体用のレジストの製造及び業務用写真フィルムの製造の用途について例外的に認められた。PFOS の製造、使用事業者においては、PFOS についての代替品への切替えを行っている。また、PFOS の類似物質であるペルフルオロオクタタン酸 (PFOA) についても、米国環境保護庁が有害性及び環境への影響の懸念から、平成 18 年に環境中への排出削減と製品中の含有量の削減について、事業者に対し自主削減計画の策定を指導^{3,4)} し、これにより PFOA についても削減の取組みが行われている。表 2 に PFOS 及び PFOA の有害性について示す。以上のことから全国でも、汚染状況の把握のための調査がなされてきた⁵⁻⁸⁾。本研究では、神奈川県の主要 17 河川の河川水について PFOS 及び PFOA の調査を行い、汚染状況を把握した。そのうち概況調査において、他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった河川について PFOS, PFOA 及びその代替物質として使

表 1 PFOS 及びその塩に係る用途

主な過去の用途	現在の化審法上の不可欠用途 (第一種特定化学物質で使用を例外的に認める用途)
半導体用反射防止剤・レジスト 金属メッキ処理剤 泡消火薬剤など 写真フィルム又は印画紙 航空機用の作動油 紡糸用の処理剤 金属用又は半導体用のエッチング剤 工業用の研磨剤 防蟻用の防虫剤	エッチング剤 (圧電フィルタ又は高周波に用いる化合物半導体用) の製造 半導体用のレジストの製造 業務用写真フィルムの製造

表 2 PFOS 及び PFOA の有害性

項目	判定	備考
分解性 好氣的分解及び嫌氣的分解	PFOS PFOA 難分解性 難分解性	
濃縮性 生物濃縮係数 (BCF)	PFOS PFOA 200~1,500 (コイ 58day) 3.1~9.4 (コイ 28day)	BCF<5,000: 高濃縮ではないと判断される物質 しかし、人為的発生源から最も遠く離れた北極圏の動物調査等から残留性、長期蓄積性があると判断された。 BCF<5,000: 高濃縮ではないと判断される物質
毒性 発がん性	PFOS PFOA EU:2 IRAC:2B	ヒトに対する発がん性が疑われる物質 ヒトに対する発がん性が疑われる物質
海外における基準値等	米 国 飲 料 水 に 関 す る 暫 定 健 康 勧 告 PFOS PFOA 200ng/L 500ng/L	

用されている可能性がある有機フッ素化合物 (PFCs) の詳細調査を行い、使用禁止等による環境濃度削減効果について考察した。

2 調査方法

2.1 調査地点及び調査時期

本研究で行った概要調査及び詳細調査の地点及び項目等について表 3 に示す。はじめに、図 1 に示す県内の代表的な 17 河川の河川水について、平成 19 年度及び平成 20 年度に PFOS 及び PFOA の概況調査を行った。概況調査では、取水堰、河口又は本川合流点の手前の地点を選定した。次に、概況調査において、他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった河川の河川水について詳細調査を行った。詳細調査では、発生源を考慮して概況調査地点より上流側の地点も選定した。小出川については、平成 20 年度、平成 21 年度及び平成 23 年度に河川水についての詳細調査を、平成 22 年度には底質について詳細調査を行った。引地川については、平成 23 年度、平成 24 年度、平成 25 年度及び平成 26 年度に河川水についての詳細調査を、平成 26 年度には底質についても詳細調査を行った。狩川、金目川、目久尻川、境川、柏尾川及び森戸川(葉山)については、平成 24 年度に河川水の詳細調査を行った。平成 22 年度以降の調査では PFOS, PFOA に加えて代替物質として使用されている可能性があるペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS), ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS), ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS), ペルフルオロデカンス

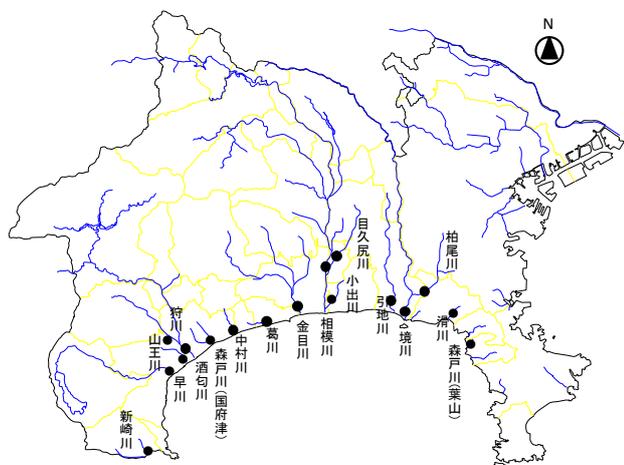


図1 平成19年度及び平成20年度概況調査地点

ルホン酸 (PFDS), ペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA), ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA), ペルフルオロノナン酸 (PFNA), ペルフルオロデカン酸 (PFDA), ペルフルオロウンデカン酸 (PFUnDA), ペルフルオロドデカン酸 (PFDoDA), ペルフルオロトリデカン酸 (PFTriDA) 及びペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) の詳細調査を行った。

2.2 分析法

本研究で行った分析法について表 3 に示す。平成 19 年度から平成 21 年度にかけての河川水の分析は①平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書(環境省)⁹⁾に示された方法に準じて行った。平成 23 年度から平成 26 年度の河川水の分析、平成 22 年度及び平成 26 年度の底質の分析は②竹峰らの方法¹⁰⁾に準じて行った。

表3 調査実施年度, 実施場所, 媒体, 分析法及び項目

実施年度	実施場所	媒体	分析法及び項目
H19	概況調査	河川水	分析法①: PFOS及びPFOA
H20	概況調査及び小出川	河川水	
H21	小出川	河川水	分析法②: PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA 及びPFTeDA
H22	小出川	底質	
H23	引地川及び小出川	河川水	分析法②: PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA 及びPFTeDA
H24	引地川及び狩川, 金目川, 目久尻川, 境川, 柏尾川及び森戸川 (葉山)	河川水	
H25	引地川	河川水	分析法②: PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTriDA 及びPFTeDA
H26	引地川	河川水 及び 底質	

①の分析法において河川水については、試料 500mL を Presep-C Agri Short (和光純薬製)に通液後、メタノール溶液 2mL で溶出した。溶出液は、窒素吹きつけで 1mL に濃縮し、機器分析における補正のための内標準物質として $^{13}C_2$ -PFOA を 5ng 添加し LC/MS/MS で分析した。②の分析法において河川水については、試料 500mL にギ酸を加え pH を約 3.5 に調整した後、サロゲートを 5ng 添加し、presep PFC-II (和光純薬製)に通液後、0.1%アンモニア/メタノール溶液 2mL で溶出した。溶出液は、窒素吹きつけで 1mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析した。②の分析法において底質については、試料 10g を分取した後、サロゲートを 5ng 添加し、メタノールを 20ml 加えて 15 分間超音波抽出を行った。その後、3000rpm で 10 分間遠心分離を行い、上澄

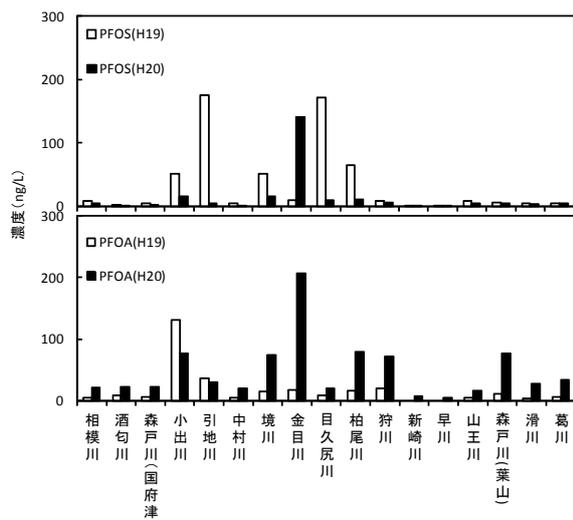


図2 平成19年度及び平成20年度概況調査結果

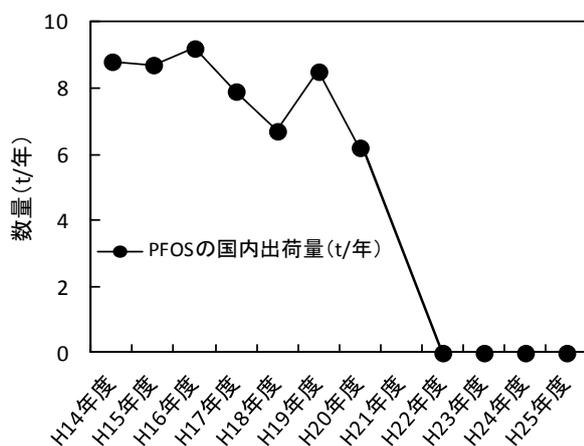


図3 PFOSの国内出荷量の推移

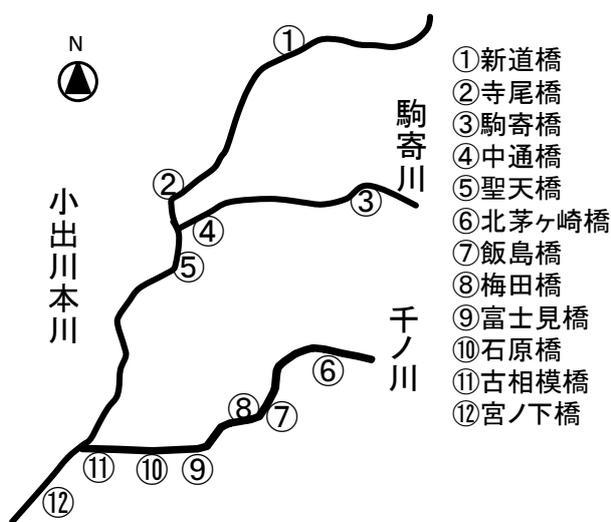


図4 平成20年度、平成21年度、平成22年度及び平成23年度小出川詳細調査地点

み液を分取、この抽出操作を2回繰り返した。得られた抽出液は、ロータリーエバポレーターで2mLに濃縮し、精製水100mLに加えた。得られた水溶液は、河川水と同様に presep PFC-IIで抽出し、LC/MS/MSで分析した。

また、河川水及び底質の分析操作補正のためのサロゲートについては、PFHxS及びPFHpSの補正に、PFHxSの2箇所の酸素を ^{18}O で置換された安定同位体置換物質の $^{18}O_2$ -PFHxSを、PFOS、PFNS及びPFDSの補正に $^{13}C_4$ -PFOSを、PFHxA及びPFHpAの補正に $^{13}C_2$ -PFHxAを、PFOAの補正に $^{13}C_4$ -PFOAを、PFNAの補正に $^{13}C_5$ -PFNAを、PFDAの補正に $^{13}C_2$ -PFDAを、PFUnDA、PFDoDA、PFTTrDA及びPFTTeDAの補正に $^{13}C_2$ -PFUnDAを使用した。

3 結果及び考察

3.1 概況調査結果

平成19年度及び平成20年度の概況調査結果を図2に示す。県内の17河川の河川水中のPFOS濃度は平成19年度が1.0~180ng/L、平成20年度が0.8~140ng/Lの範囲であり、平成19年度よりも平成20年度の方が低い傾向にあったが、金目川については平成20年度が140ng/Lと平成19年度の10ng/Lよりも高かった。平成19年度の最高濃度180ng/Lは引地川富士見橋であり、平成21年度の環境省の全国調査におけるPFOS最大濃度140ng/L¹¹⁾と比較して1.3倍であった。PFOA濃度は平成19年度が<2~130 ng/L、平成20年度が<7.1~210 ng/Lの範囲であり、平成19年度の濃度よりも平成20年度の濃度の方が高い傾向にあった。平成20年度の最高濃度210ng/Lは金目川花水橋であり、平成21年度の環境省の全国調査におけるPFOA最大濃度48ng/L¹²⁾と比較して4.4倍であった。図3にPFOSの国内出荷量の推移を示す¹³⁾。PFOSについては、平成22年の第一種特定化学物質指定に向けて国内出荷量が減少する傾向にあり、第一種特定化学物質指定以降は製造・輸入実績はなく、在庫使用が計15.7kgとなっている¹⁴⁾。第一種特定化学物質指定に向けて国内出荷量が減少したことも、PFOSの環境濃度の減少に影響したと考えられる。

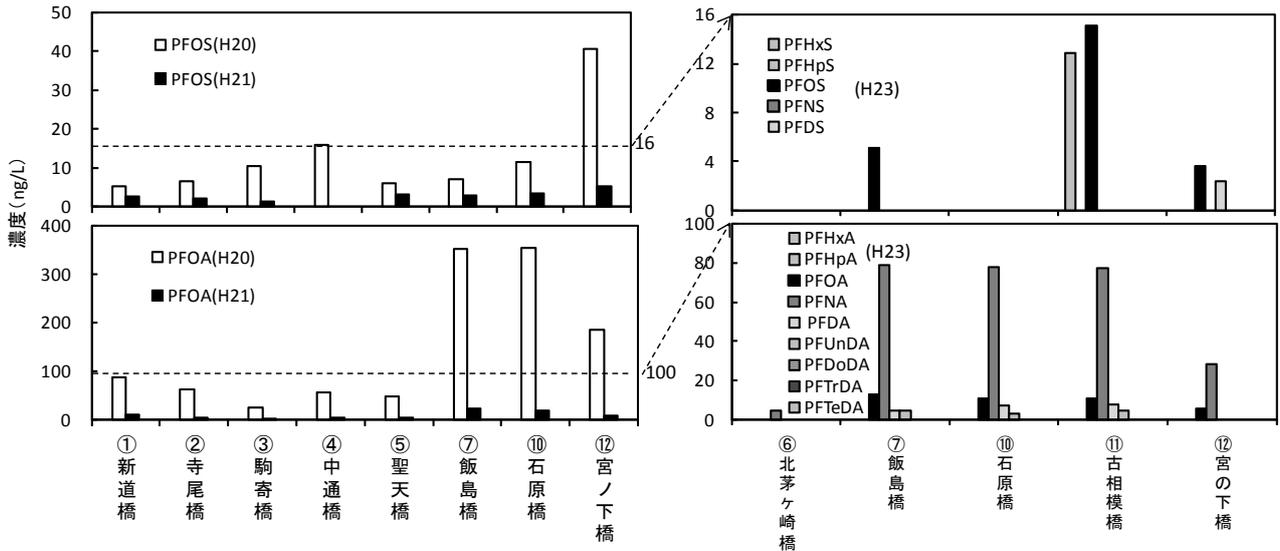


図5 平成20年度、平成21年度及び平成23年度小出川水質詳細調査結果

3. 2 詳細調査結果

3. 2. 1 小出川調査

概況調査において他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった小出川について、平成 20 年度、平成 21 年度及び平成 23 年度に、河川水詳細調査を行った。平成 20 年度及び

平成 21 年度は、図 4 に示す①から⑦、⑩及び⑫の各地点、平成 23 年度は、⑥、⑦、⑩、⑪及び⑫の各地点の河川水を採取し、分析した。結果を図 5 に示す。

PFOS 濃度、PFOA 濃度いずれも全地点において平成 20 年度よりも平成 21 年度の方が低かった。平成 23 年度については、平成 21 年度と同

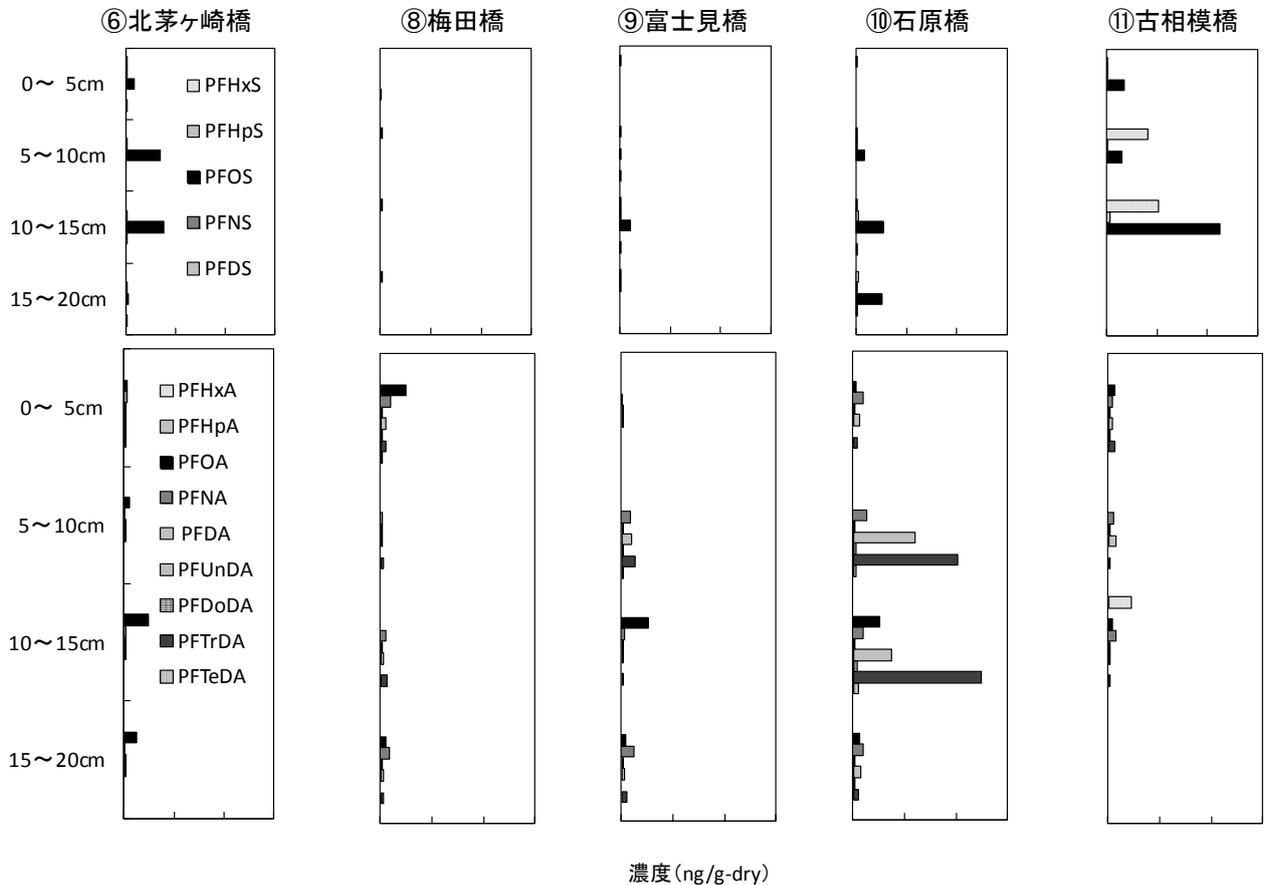


図6 平成22年度小出川底質詳細調査結果

程度であった。PFOS については法的削減措置の効果、また、PFOA についても、平成 22 年までに環境中への排出と製品中の含有量を平成 12 年比で 95%削減するという自主削減計画を平成 18 年に米国環境保護庁長官が世界のふっ素樹脂メーカー等 8 社に呼びかけ、^{3,4)}日本においては旭硝子、ダイキン工業、三井・デュポンフロケミカルの 3 社が参加し、PFOA 排出削減の取り組みを進めてきた結果、ふっ素樹脂製品に関しては国内外において平成 25 年末までに PFOA の使用を全廃しており³⁾、自主削減による効果が現れたと考えられる。さらに、代替物質として使用されている可能性がある有機フッ素化合物についても測定したところ、PFNA が最も高く（最大濃度 79ng/L）検出された。小出川のなかでも PFOA 濃度が高かった支川の千ノ川については、平成 22 年度に、底質の詳細調査を行った。図 4 に示す⑥及び⑧から⑪の 5 地点の底質を表層から 20cm の深さまで採取し、1 層約 5cm として分割したコアサンプルについて分析した。結果を図 6 に示す。PFOS 及び PFHxS は千ノ川の小出川合流地点の古相模橋の 10-15cm のコアの値が、同じ古相模橋や他の地点の他の層と比べて最も高かった。PFUnDA については、石原橋の 5-10cm のコアの値が、PFTrDA については、石原橋の 10-15cm のコアの値が、同じ石原橋や他の地点や他の層と比べて最も高かった。各物質とも、5-10cm, 10-15cm の値が高く、0-5cm の表層が概ね低い傾向であった。

底質調査からも、過去には PFOS の環境への排出量が多かったが最近では排出量が減少したことが推察された。

3. 2. 2 引地川調査

概況調査において小出川と同様に他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった引地川について平成 23 年度から平成 26 年度にかけて PFOS, PFOA 及び代替物質として使用されている可能性がある PFCs の詳細調査を実施した。引地川詳細調査の調査地点を図 7 に、結果を図 8 に示す。

平成 23 年度は、上流の①泉の森、②釣池前、③ふれあい橋、中流の⑬神明橋、⑭若宮橋、⑮藪根橋、⑯六会橋、⑰秋本橋及び下流の⑱富士見橋について実施した。平成 23 年度に実施した

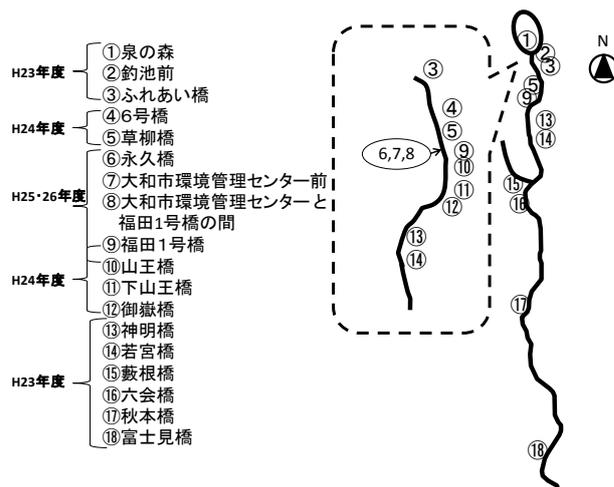


図7 平成23年度、平成24年度、平成25年度及び平成26年度引地川詳細調査地点

詳細調査の⑱富士見橋の PFOS 濃度については、平成 19 年度の概況調査結果の 180ng/L, 平成 20 年度の結果の 4.8ng/L と比較して、66 ng/L と減少傾向になかった。また、⑬神明橋から下流の調査地点において上流の地点よりも PFOS 濃度が高く検出された。⑱富士見橋の PFOA 濃度については、平成 19 年度の概況調査結果の 36ng/L, 平成 20 年度の結果の 30ng/L と比較して、平成 23 年度に実施した詳細調査結果は 12ng/L と低下していた。

平成 24 年度は、平成 23 年度に PFOS が検出されなかった上流の③ふれあい橋と 120ng/L 検出された中流の⑬神明橋の間の④6号橋、⑤草柳橋、⑨福田1号橋、⑩山王橋、⑪下山王橋、⑫御嶽橋の調査を実施した。⑨福田1号橋から下流の調査地点において上流の地点よりも PFOS 濃度が高く検出された。また、代替物質については PFHxS 及び PFHxA が検出された。

平成 25 年度は、⑨福田1号橋の上下約 500m の地点の水質を調査したところ、⑨福田1号橋より1つ上流の橋の⑦大和市環境管理センター前では PFOS 濃度が 20ng/L と⑨福田1号橋の PFOS 濃度 150ng/L と比べて低かったため、発生源を解明するため、PFOS について平成 26 年度は⑥永久橋、⑦大和市環境管理センター前、⑨福田1号橋、⑩山王橋の水質及び⑥永久橋、⑦大和市環境管理センター前、⑧大和市環境管理センターと福田1号橋の間、⑨福田1号橋、⑩山王橋の底質を測定した。水質及び底質濃度を図 9 に示す。水質濃度は山王橋は 230ng/L と、福田1号橋の濃度 200ng/L と同レベルだったが、

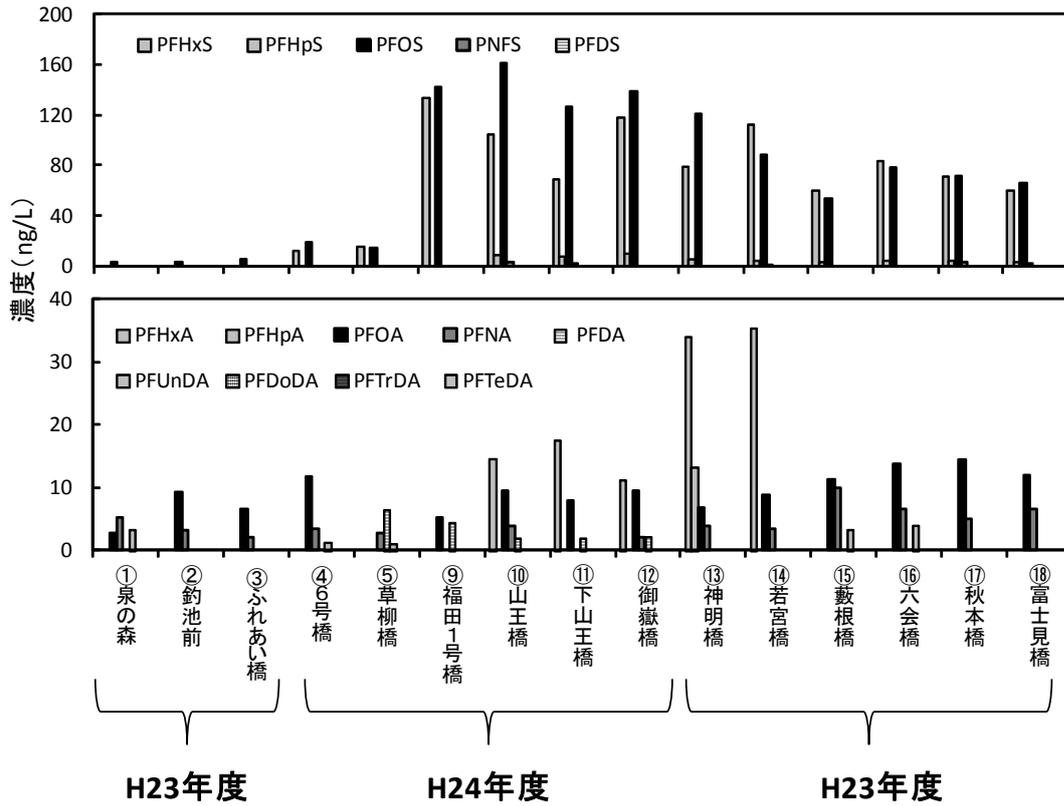


図8 平成23年度及び24年度引地川水質詳細調査結果

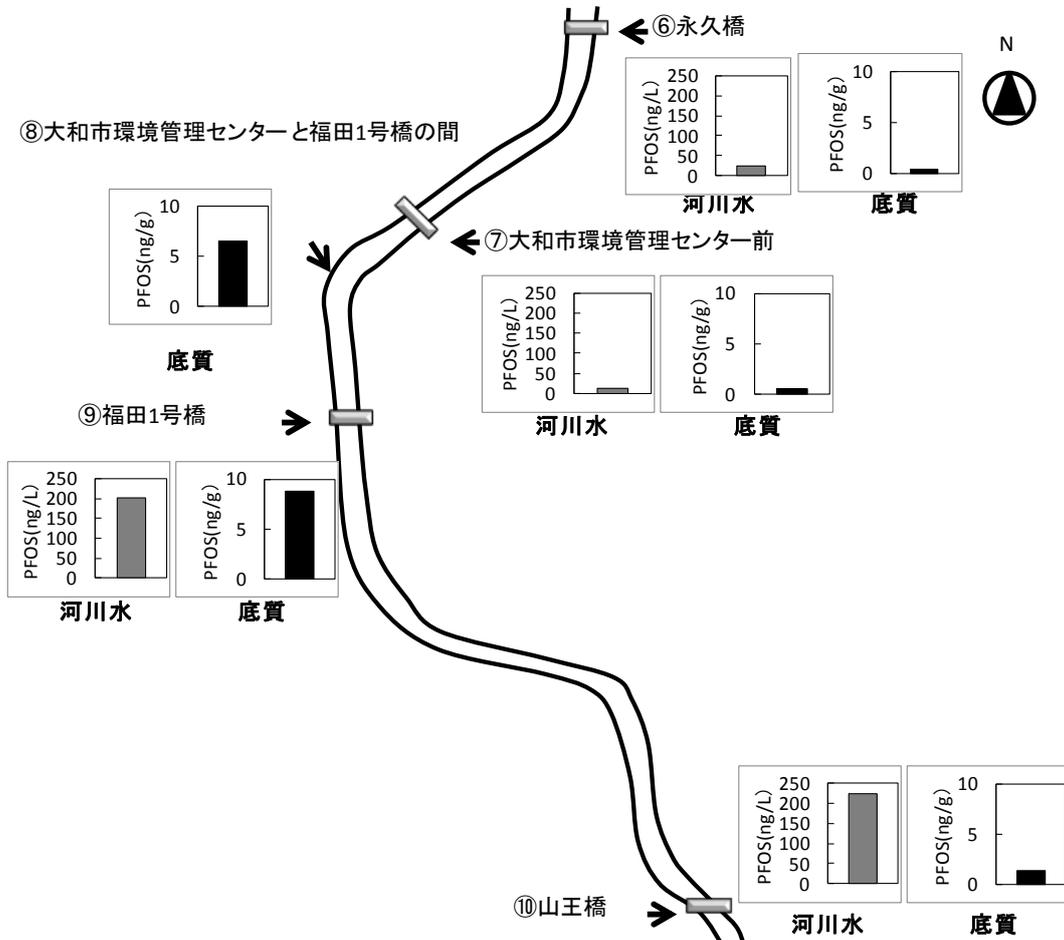


図9 平成26年度引地川福田1号橋付近詳細調査結果

底質については、山王橋の濃度は 1.4ng/g と大和市環境管理センターと福田 1 号橋の間の濃度 6.5ng/g、福田 1 号橋の濃度 8.8ng/g と比較して低かった。

3. 2. 3 狩川等調査

概況調査において小出川及び引地川と同様に他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった狩川、金目川、目久尻川、境川、柏尾川及び森戸川（葉山）について平成 24 年度に、PFOS、PFOA 及び代替物質として使用されている可能性がある PFCs の詳細調査を実施した。概況調査と詳細調査で同じ地点を比較すると狩川狩川橋、金目川花水橋、目久尻川河原橋、境川境川橋、柏尾川川名橋及び森戸川（葉山）亀井戸橋の PFOS 濃度については、平成 19 年度及び平成 20 年度の概況調査の PFOS 濃度より低い値であった。また、同一地点の PFOA 濃度については、平成 20 年度の概況調査より低い値であった。特に、平成 20 年度の金目川花水橋の PFOS 濃度は 140ng/L、PFOA 濃度は 210 ng/L と高かったが、平成 21 年度に確認調査したところ、PFOS 濃度は 2.4ng/L、PFOA 濃度は 3.2 ng/L と低下していた。代替物質については、目久尻川、境川、柏尾川で PFHxS 及び PFNA が、目久尻川で PFHxA 及び PFNA が検出された。

4 まとめ

神奈川県の主要 17 河川についての概況調査を実施し、17 河川の内、PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった河川について詳細調査を行った。その結果、PFOS については化審法の規制により、環境濃度が減少していると考えられた。また、小出川の PFOA 濃度が減少していることについては、米国環境保護庁の自主削減計画の策定の指導によると考えられた。代替物質として使用されている可能性がある物質では、PFHxS、PFHxA 及び PFNA 等が検出された。

謝辞

LC/MS/MS の分析において、助言・指導していただいた当センターの長谷川敦子氏に厚く謝意を表す。

参考文献

- 1) 環境省：「化学物質の環境リスク評価第 6 巻」第 1 編 ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pe/02-19.pdf>（参照；2016.11）
- 2) 環境省：中央環境審議会水環境部会 環境基準健康項目専門委員会（第 13 回）資料 7-2 「国内等の動向について（P F O S）」（2010）
http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07_2.pdf（参照；2016.11）
- 3) 日本弗素樹脂工業会：ふっ素樹脂製造メーカーからの PFOA 排出量の削減活動について、2014 年 8 月版のお知らせ
<http://www.jfia.gr.jp/kanky2/pdf/pfoa03.pdf>（参照；2016.11）
- 4) 日本弗素樹脂工業会：ふっ素樹脂製造メーカーからの PFOA 排出量の削減活動について、平成 18 年 11 月版（2006）
<http://www.jfia.gr.jp/kanky2/pdf/pfoa02.pdf>（参照；2016.11）
- 5) 松山明，山本美穂，千室麻由子，鴨志田均：川崎市内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態調査，川崎市環境総合研究所年報，1(1)，p.58-62（2013）
- 6) 水野勝，西坂允宏：河川水中の有機フッ素化合物の実態調査，愛知県環境調査センター所報，41(1)，p.15-20（2013）
- 7) 西野貴裕，上野孝司，高橋明宏，仲摩翔太，北野 大：多摩川水系における有機フッ素化合物の実態調査，東京都環境科学研究所年報，2012 年版(1)，p.3-8（2012）
- 8) 近藤博文，蒲敏幸，田口寛：京都府内の河川における有機フッ素化合物の実態について，京都府保環研年報，56(1)，p.72-76（2011）
- 9) 環境省：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」（2004）
<http://db-out.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2003/adoc2003.pdf>（参照；2016.11）
- 10) 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：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，第 20 回環境化学討論会要旨集，606-607（2011）
- 11) 環境省環境保健部環境環境安全課：平成 27 年度版 化学物質と環境（平成 26 年度版 化

学物質環境実態調査 調査結果報告書), 表
3 化学物質環境調査結果概要一覧表 (昭
和 49 年度～平成 26 年度) (2016)

<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2015/shosai.html> (参照 ; 2016.11)

- 12) 環境省水・大気環境局水環境課 : 平成 21 年
度要調査項目等存在状況調査結果 (2010)

<http://www.env.go.jp/water/chosa/index.html>
(参照 ; 2016.11)

- 13) 環境省 : 中央環境審議会水環境部会 環境
基準健康項目専門委員会 (第 16 回) 資料 5
「パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)
及びその塩について」 (2013)

<https://www.env.go.jp/council/09water/y095-16/mat05.pdf> (参照 ; 2016.11)

- 14) 環境省 : 「水環境保全に向けた取組のため
の要調査項目リスト」の改訂について (お
知らせ) 参考資料 2 「要調査項目リストの
見直しの方法等について」 (平成 26 年 3 月
31 日)

<http://www.env.go.jp/press/17989.html> (参照 ;
2016.11)