有機フッ素化合物の環境汚染実態

調査研究部　○三島聡子　長谷川敦子

有機フッ素化合物は、有害性、残留性、生物蓄積性及び地球規模の汚染が問題となっている物質ですが、このうちペルフルオロ（オクタン－１－スルホン酸）（以下、「PFOS」と略）は平成 21 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」（以下、「化審法」と略）における第一種特定化学物質となり、原則的に製造、輸入が禁止されました。県内ではこれまで PFOS 等による環境汚染の実態把握がなされていないことから、県内河川における PFOS 等の実態調査を行いました。

１　はじめに

本県では、水域環境の保全を図るため、河川の水質を監視するとともに、汚濁負荷の削減対策等の様々な取組を行っています。

近年、有機フッ素化合物は、地球規模で残留性や蓄積性が問題となっている物質ですが、この中で PFOS は図１に示すように多数のフッ素（F）を有する構造のため、疎水性かつ疎油性という特異な性質を持っています。この有用な性質から表１に示すような様々な用途で使われてきましたが、一方で表２のような有害性等が明らかとなったため、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・使用の規制等することが決定されました。

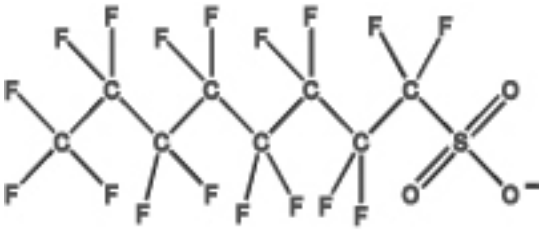

図１．　PFOS の構造

これを受けて、わが国でも平成 21 年 10 月に化審法において第一種

表１．　PFOS の用途

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	半導体用のレジストの製造
泡消火薬剤など	圧電フィルタ用エッチング剤の製造
写真フィルム又は印画紙	高周波に用いる化合物半導体用のエッチングの製造
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	

表２．　PFOS の有害性

項目		判定	備考
分解性	好気的分解及び 嫌気的分解	難分解性	
濃縮性	生物濃縮係数 （BCF）	200～1,500 （コイ　58day）	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。
慢性毒性	反復投与 毒性	0.03mg/kg/day （カニクイザル26 週）	最小作用容量（LOEL）
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	200ng/L	

特定化学物質となったため、平成 22 年４月から原則として製造、輸入及び使用が禁止されました。

POPs 条約では必須の特定用途について適用除外が設けられており、化審法でも表 1 に示す不可欠用途については十分な管理のもとで例外的に製造、輸入及び使用が認められています。しかし、平成 21 年 10 月まで未規制であったことから、環境汚染が発生していないか危惧されますが、県内では PFOS 等に関する実態調査がほとんど行われていません。そこで、平成 19 年 11 月から県内河川を対象に、PFOS とその類似物質であるペルフルオロ-1-オクタン酸（以下、「PFOS」と略）についての実態調査を行ってきました。

実態調査に当たっては、まず全県的な情報把握のため、県内の代表的な 17 河川（図２）について基礎的な調査を行い、その中で比較的に高濃度であった河川については、さらに詳細調査を行い、環境汚染実態の把握を行いました。本研究の期待される成果は以下の３点です。

① 県内河川別の環境汚染実態を明らかにし、リスクを評価できること、②製造・使用事業者等による PFOS 等の削減への取組について成果を検証できること、③他の自治体及び（独）国立環境研究所との共同研究により、全国レベルの幅広い環境汚染実態調査の基礎情報を提供できることです。

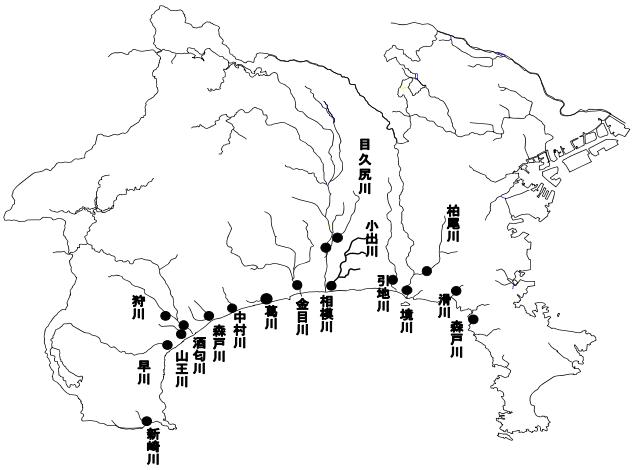

図２．　県内 17 河川調査地点

２　県内 17 河川調査

２．１　調査方法

調査対象である、県内 17 河川において、冬季（平成 19 年 11 月、12 月）と夏季（平成 20 年７月）に河川水を採取し、環境省 H15 年度化学物質分析法開発調査報告書の方法により PFOS 等の分析を行いました。

２．２　県内 17 河川調査結果

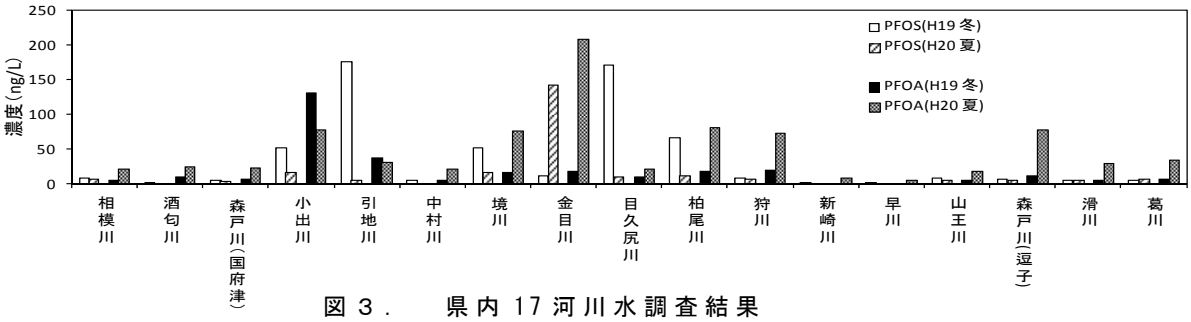

図３．　県内 17 河川水調査結果

河川水中の PFOS 及び PFOA 濃度の調査結果を図３に示します。PFOS 濃度は 0.8～176ng/L、PFOA 濃度は＜2～207 ng/L 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 100ng/L、PFOA 最大濃度 48ng/L と比較して今回の県内河川の調査結果の方が PFOS については最高 1.76 倍、PFOA については最高 4.31 倍と高い数値でした。

なお今回の調査では、他の河川と比較して小出川、引地川、金目川、目久尻川の濃度が高い結果となったため、有機フッ素化合物を製造、使用している事業所が流域に立地する小出川本川、駒寄川及び千ノ川（図４）において詳細調査を行いました。

３　小出川本川、駒寄川及び千ノ川詳細調査

３．１　調査方法

調査は、冬期（平成 20 年 12 月）と夏期（平成 21 年 7 月）に河川水を採取し、2.1 と同様に分析しました。

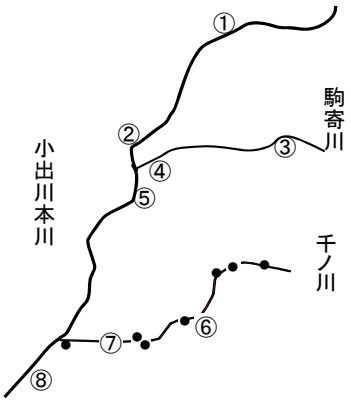

図４．　小出川本川、駒寄川及び千ノ川詳細調査地点

３．２　調査結果

PFOS 等の濃度を図５に示します。PFOS は<0.1 ～41ng /L、PFOA は 2～354 ng/L となりました。また、千の川の飯島橋及び石原橋の濃度は他の県内河川よりも高い結果となりました。なお、平成 20 年度と比較したところ、平成 21 年度は PFOS、PFOA いずれも濃度が減少傾向でした。PFOS は平成 21 年 10 月に化審法の第一種特定化学物質となり、PFOA も、類似の化合物として使用が自粛されていることから、過去には PFOS 及び PFOA の環境負荷が存在していましたが、それらが代替物質へと転換されることにより、河川水の濃

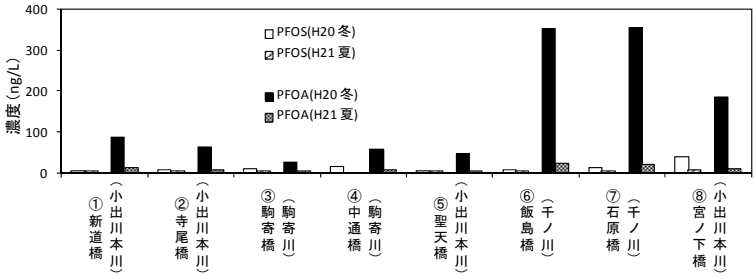

図５．　小出川本川、駒寄川及び千ノ川河川水詳細調査結果

度が低下しているものと考えられました。

４　千の川詳細調査

４．１　調査方法

調査地点（図４）のうち、千ノ川の飯島橋及び石原橋の濃度が他の河川よりも高かったことから、平成 22 年 4 月に、過去も含めて汚染源の存在が予想されるエリアを絞り込むため、図６に示す千ノ川８地点の底質を１層約５cm として分割した 30 検体のコアサンプル（６地点４サンプル、２地点３サンプル）について、各層ごとに 2.1 と同様に分析しました。

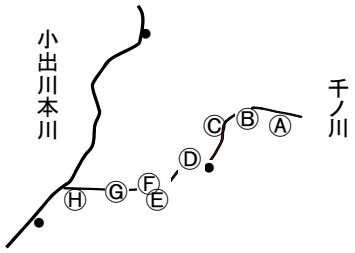

図６．　千ノ川詳細調査地点

４．２　調査結果

千ノ川８地点における底質のコアサンプルの PFOS 濃度を図６に示します。

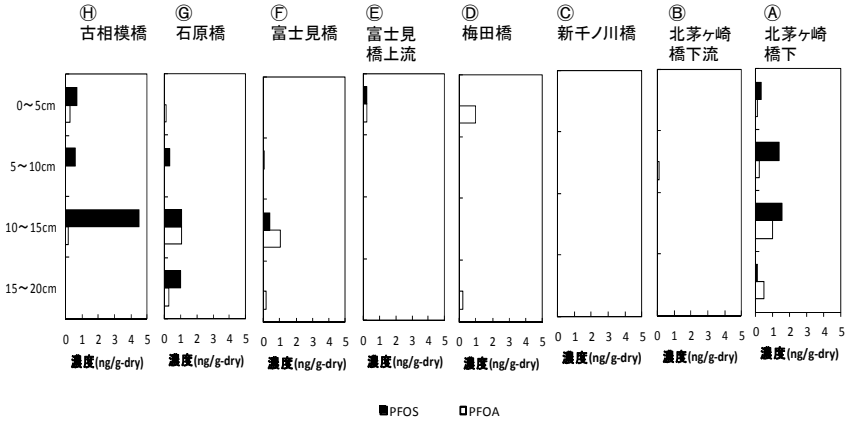

図７．　千ノ川８地点における底質コアの PFOS 及び PFOA 濃度

PFOS は<0.1～4.5 ng/g、PFOA は<0.5～1.0 ng/g であり、本調査における採取地点について比較すると、古相模橋の PFOS は 10-15cm のコアでは 4.5 ng/g と他の地点よりも高い値でしたが、表層（0-5cm）では他のコアと比較して低い結果となりました。この結果から、PFOS 等から代替物質へと転換されることにより PFOS による環境負荷が減少してきたものと考えられました。

５　水生生物のリスク評価

環境省の化学物質の環境リスク初期評価では、水生生物に対する PNEC（予測無影響濃度）を PFOS は 23,000ng/L、PFOA は 310,000ng/L としており、河川水中濃度と PNEC の比は 0.1 より低い場合は、水生生物への影響は小さく、「現時点では（情報の収集、詳細な環境調査等の）作業は必要ないと考えられる」と判断されますが、本調査で得られた河川水中濃度と PNEC の比は、PFOS が 7.65×10^{-3} 以下、PFOA が 1.14×10^{-3} 以下と、0.1 よりかなり低いため、水生生物への影響はほとんどないものと判断されました。

６　今後の展開

今後は、使用できなくなった PFOS に代わって使われ始めている代替物質についての有害性の情報や使用･排出状況等の情報を把握するとともに、必要に応じて環境調査や環境リスク評価を行い、県内の環境リスクが高まることがないよう監視していくことを考えています。