

県内河川における残留性有機フッ素化合物の汚染実態

－PFOS、PFOAと前駆物質について－

化学物質担当 茂木 守

1 はじめに

有機フッ素化合物の一種であるペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）は、図1に示した構造を有し、水にも油にも溶けるとともに、フッ素被膜を形成すると水も油もはじくという特異的な性質を持っています。そのためPFOSは衣類、絨毯などの撥水撥油剤、金属の表面処理剤、泡消火剤、半導体用エッチング剤、殺虫剤など、PFOAはフッ素樹脂製造時の必須加工補助剤、塗料、乳化剤など様々な用途でおよそ半世紀にわたって使われてきました。また、これらの化学物質は揮発性が低く、水によく溶けるため、環境中に放出されると河川などの水系に移行すると考えられています。PFOSとPFOAは、通常的环境中ではほとんど分解しない、極めて残留性の高い化学物質で、世界各地の河川水や海水、野生生物、または人の血液からも数万ng/L（ngは10億分の1²³）のレベルで検出されています。これらの化学物質は、動物に対する発癌性、免疫系障害、生殖障害などが報告されていますが、毒性自体は比較的弱いため、現状ではヒトへの健康影響はほとんどないと考えられています。ただし、ヒトの血液中におけるPFOS、PFOAの半減期は、それぞれ8年、4年と長く、生体内への蓄積が懸念されるため、環境濃度レベルに関する情報収集に努める必要があります。本講演では、PFOS、PFOAなどの有機フッ素化合物による埼玉県内河川の汚染実態について報告します。

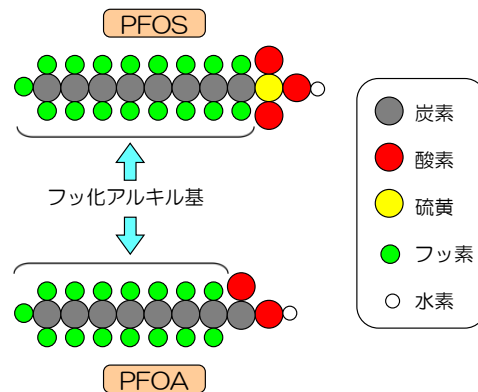


図1 PFOS、PFOAの構造

2 PFOS、PFOAの前駆物質

PFOSやPFOAには、その末端構造の一部が別の物質に置き換えられた化学物質も存在し、工業用途だけでなく日用品等にも利用されています。これらの物質は環境中で微生物の分解作用などによって、置き換えられた部分が変化し、最終的にPFOSやPFOAとして環境中に残留するといわれています。そのため、これらの物質はPFOSやPFOAの「前駆物質」と位置付けることができます。PFOS、PFOAの環境濃度レベルを評価するためには、環境中でPFOSやPFOAに変化する可能性があるこれらの前駆物質についても考慮する必要があります。本研究では、標準試薬が入手可能な10種類のPFOSの前駆物質と3種類のPFOAの前駆物質も合わせて調査しました。

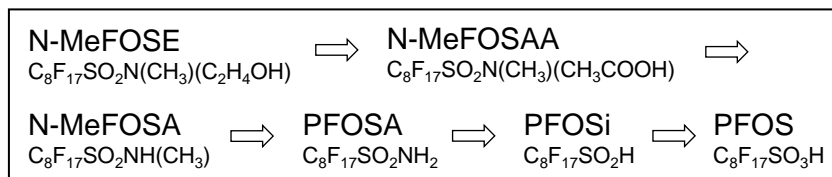


図2 PFOSの前駆物質の分解経路例（上段：名称、下段：化学式）

3 河川水中の濃度

3.1 PFOS、PFOAと前駆物質の濃度

2009年4月に埼玉県内の35河川38地点の環境基準点において河川水を採取し、LC/MS^{注1)}またはGC/MS^{注2)}による分析方法を用いて^{1,2)}、濃度を測定しました。

県内38地点の河川水のほとんどからPFOS、PFOAが検出され、それらの幾何平均^{注3)}濃度はそれぞれ5.9、6.7ng/Lでした(表1)。5種類のPFOS前駆物質、2種類のPFOA前駆物質が検出されましたが、PFOSAが全検体で検出された以外は、半分以上の検出割合でした。また、これらの前駆物質の濃度はPFOSやPFOAよりも総じて低く、今回調査した前駆物質の環境への放出は少ない、または河川水中でPFOSやPFOAに変化してしまったと考えられます。

表1 河川水のPFOS、PFOAと前駆物質の検出割合と濃度

物質名		検出割合	濃度範囲(ng/L)	幾何平均*(ng/L)
PFOSとその前駆物質	PFOS	35/38	<0.8~110	5.9
	PFOSi	15/38	<0.2~1.7	<0.2
	PFOSA	38/38	0.5~1.6	0.8
	N-MeFOSA	14/38	<0.7~8.0	0.8
	N-EtFOSA	0/38	<0.5	<0.5
	N,N-Me2FOSA	0/38	<0.4	<0.4
	PFOSAA	0/38	<0.4	<0.4
	N-MeFOSAA	4/38	<0.3~0.8	<0.3
	N-EtFOSAA	6/38	<0.1~0.7	<0.1
	N-MeFOSE	0/38	<0.7	<0.7
	N-EtFOSE	0/38	<0.6	<0.6
PFOAとその前駆物質	PFOA	37/38	<0.6~42	6.7
	8:2FTUCA	0/38	<3	<3
	8:2FTCA	1/38	<2~2	<2
	8:2FTOH	6/38	<0.4~3.3	<0.4

*幾何平均は、検出下限値未満の値を検出下限値の1/2として計算した。

3.2 2006~2007年調査におけるPFOS、PFOA濃度との比較

PFOS、PFOAに関する当センターの研究は、2005年から開始しており、2006年から2007年にかけて2009年と同一の調査地点、同様な時期に河川水のPFOS、PFOA濃度を測定しています。これらの調査結果を比較したところ(図3)、38地点の河川水の幾何平均濃度は、PFOSで15ng/Lから5.9ng/Lに、PFOAで7.7ng/Lから6.7ng/Lに減少しました。特にPFOSの幾何平均濃度は、約60%も減少しました。この理由の一つに、2009年5月のストックホルム条約^{注4)}締約国会議

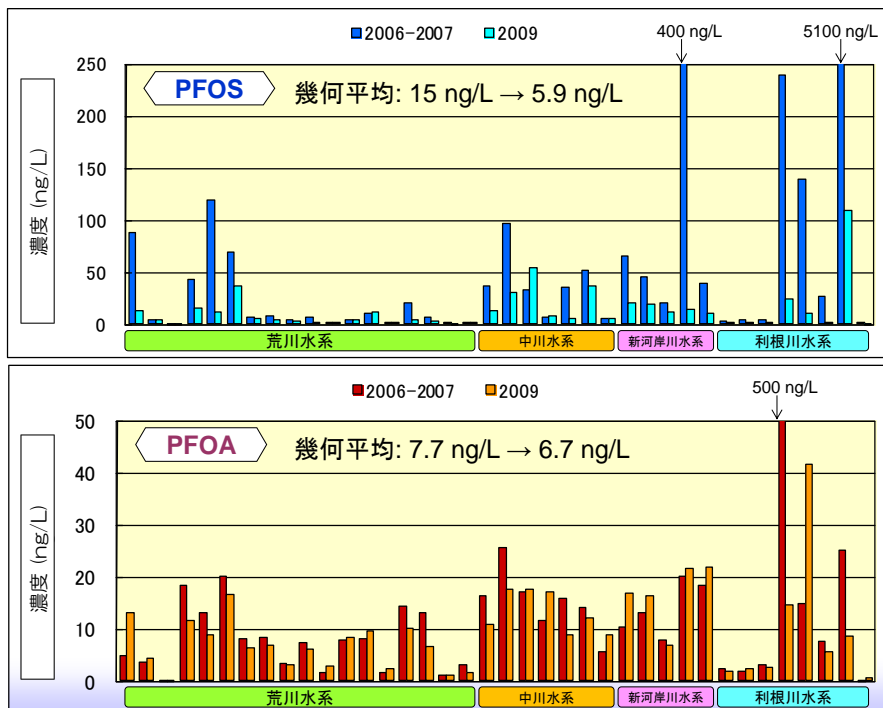


図3 河川水のPFOS、PFOA濃度(前回調査との比較)

において、PFOS が残留性有機汚染物質として登録され、国際的な協調のもとで製造・使用、輸出入の原則禁止という方針が決定されたことが挙げられます。そのため、この決定に先立って国内でPFOS を取り扱う工場・事業所等が自主的に使用量を削減したり、代替品への転換を図った可能性があります。

3.3 PFOS、PFOA 濃度と流域人口密度の関係

各調査地点の“流域人口から下水道利用人口を引いた人口”の密度とPFOS、PFOA 濃度（2009年）を比較したところ、その人口密度に応じて濃度が増加する傾向（正の相関関係）が見られました（図4）。このことは、河川水におけるPFOS やPFOA の起源が、工場・事業場だけでなく、人々の生活にも由来することを示唆しています。

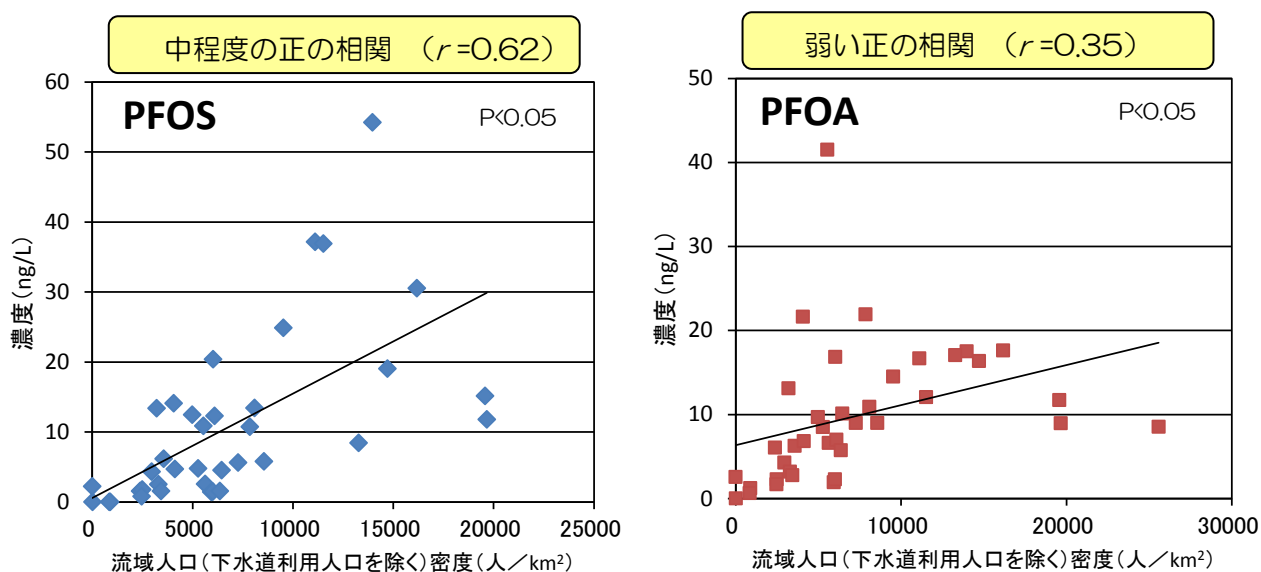


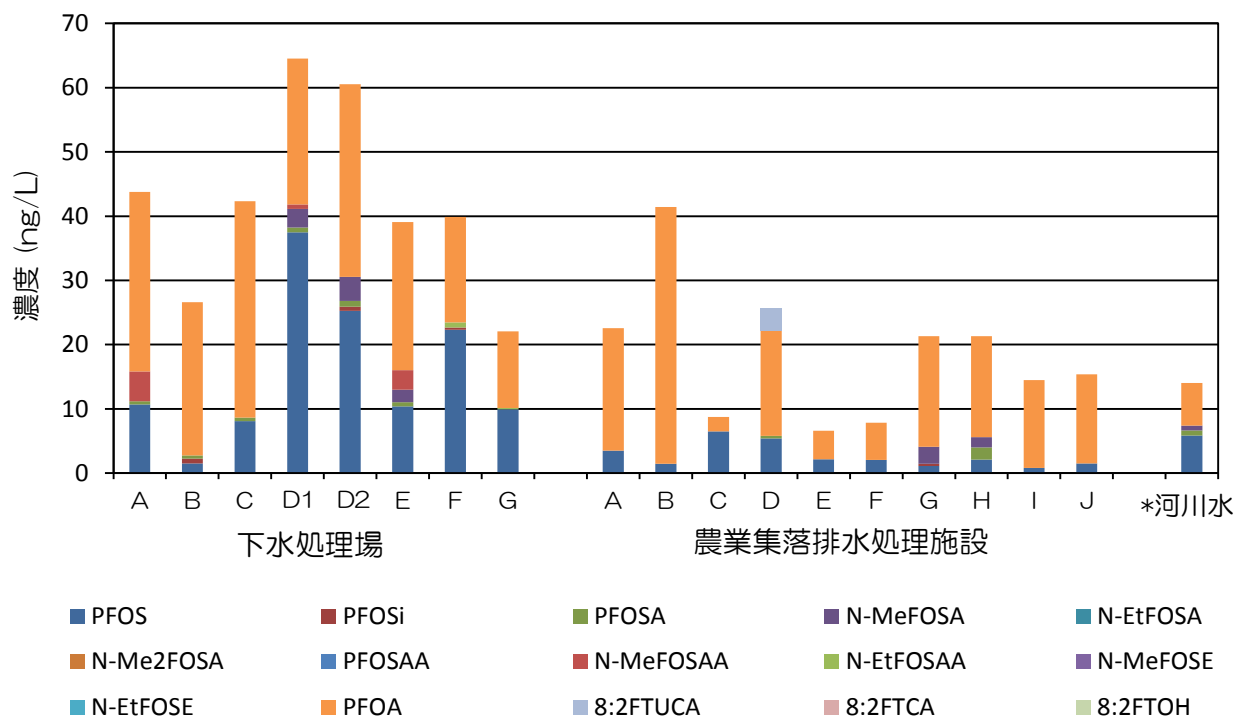
図4 下水道利用人口を除く流域人口密度とPFOS、PFOA 濃度の関係

4 生活系排水処理施設放流水中の濃度

PFOS、PFOA の起源として人々の生活による影響が示唆されたため、県内の生活排水処理施設のうち、7か所 8 検体の下水処理場放流水、10 か所 10 検体の農業集落排水処理施設^{注5)} 放流水について、表1に示す15種類の有機フッ素化合物を測定しました。その結果、全ての放流水からPFOS、PFOA が検出されましたが、前駆物質の検出割合、濃度はPFOS、PFOA よりも低く、河川水と同様の傾向が示されました（図5）。下水処理場放流水中の有機フッ素化合物濃度は、河川水や農業集落排水処理施設放流水中の濃度よりも高い傾向が見られました。どちらの排水処理施設も生活系排水を処理していますが、下水処理場は、産業系排水も受け入れている施設も多く、これがPFOSやPFOA 濃度が高い要因の一つと推察されます。これらのことから、生活系排水処理施設の放流水に含まれる有機フッ素化合物が河川水のPFOS、PFOA 汚染の一部として寄与することが示唆されました。

5 おわりに

現状では、ここで取り上げた残留性有機フッ素化合物に関する県内の河川水の汚染は、2006～2007年よりも低減し、米国環境保護庁の飲料水に関する暫定健康勧告（PFOS：200 ng/L、PFOA：



*河川水：2009年の幾何平均（表1参照）

図5 下水処理場及び農業集落排水処理施設の放流水中の有機フッ素化合物濃度

400 ng/L) やイギリスの給水規制監視レベル (PFOS、PFOA : 300 ng/L) 以下であることがわかりました。また、水生生物に対する影響濃度も十分下回っているため、喫緊の対策は必要ないと考えられます。しかし、今回調査した 15 種類の有機フッ素化合物には、国内の環境基準、排出基準は設定されておらず、また PFOS 以外は製造、使用等も規制されていないため、今後も定期的な監視が必要です。本研究の一部は、科学研究費基金(基盤研究(C)23510020)により実施しました。

用語解説

- 注1) **LC/MS** : 高速液体クロマトグラフ/質量分析計。主に、気化しにくく、極性が高く、熱に不安定な物質を分析する装置です。
- 注2) **GC/MS** : ガスクロマトグラフ/質量分析計。主に、気化しやすく、熱に安定な物質を分析する装置です。
- 注3) **幾何平均** : 相乗平均ともいう。n個の数値を掛け合わせ、そのn乗根で表される平均のことです。
- 注4) **ストックホルム条約** : 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約のことで、環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念されるポリ塩化ビフェニル (PCB)、DDT等の残留性有機汚染物質の製造及び使用の廃絶、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等を規定しています。
- 注5) **農業集落排水処理施設** : 農業集落におけるし尿、生活雑排水などの污水等を処理する施設のことです。

文献

- 1) Motegi, M., Horii, Y., Hosono, S., Nojiri, K. (2010) *Organohalogen Compounds*, **72**, 880-883.
- 2) Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y. (2012) *Organohalogen Compounds*, **74**, 235-238.