

GIS と化合物指紋を用いた PFCs のノンポイント汚染源分布実態の解明

益永・中井&松田研究室 06HF018 頭士泰之

緒言

近年、環境中の至る所で PFCs(ペルフルオロアルキル基を有する化合物)による汚染の進行が報告されている。この物質はその撥水・撥油性を併せ持つ特殊な物性から 1950 年代より防汚剤、撥水スプレー、消化剤や重合助剤にも用いられてきた。しかしこれらは環境中に残留性し、発癌性を示唆する報告もあり、生態系や人への悪影響が問題視されてきた。これらはこれまで工場が排出源として報告されてきたが、防水・防汚製品や消化剤など野外用途の製品も多く、製品が流通し、使用されたものからの溶出による汚染も大きな寄与を持つと考えられる。先行研究においても雨水の地面洗い流しによる河川汚濁増加が確認されている¹⁾。本研究ではこの汚染形態をより詳細に調べるため製品中に含まれる複数種の PFCs の測定・情報収集を行い汚染源の指標となる化合物指紋(同族体含有パターン)情報の構築を行った。また ArcGIS を用いて集水域地理情報を構築した。そして河川水中の PFCs 濃度を測定し、構築した情報を用いて、ノンポイント汚染の実態解明、発生源解析を試みた。

研究方法

分析: 測定対象物質は PFCs である PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS, isoPFOS と THPFOS に加えて BPA とした。測定は LC-MS/MS を用いて行った。

製品調査: PFCs を含むと考えられる製品について企業(製造法)・用途別にサンプルを選定・収集し、分析を行った。サンプルは消化剤、界面活性剤、防汚剤、防水スプレーを収集した。これら製品をメタノールに溶解、希釈して分析し、既往研究の情報とも併せて含有傾向を模索した。

河川調査: 調査対象河川は鶴見川の支流である早淵川とした。この集水域は分流式下水処理システムで、下水道普及率 99.6%である。この河川流域に GIS の Digital Elevation Model (DEM)を用いて集水域を構築し、人口密度、土地利用データの情報を集積した。これらの情報を基にサンプリング地点を選定し、河川水中の溶存態 PFCs を測定した。試料採取は 11 月 14 日、1 月 9 日、6 月 9 日に晴天時の本流各地点、晴天時の本流一部と雨水幹線排水の各地点及び定点での 1 時間毎の採取、雨天時における定点での 1 時間毎の採取をそれぞれ行った。図 1 には採取地点のマップを示した。河川は複数の雨水幹線が早淵川本流に合流して集水域を形成している。定点観測は St.13 の 400 m 下流地点で行った。

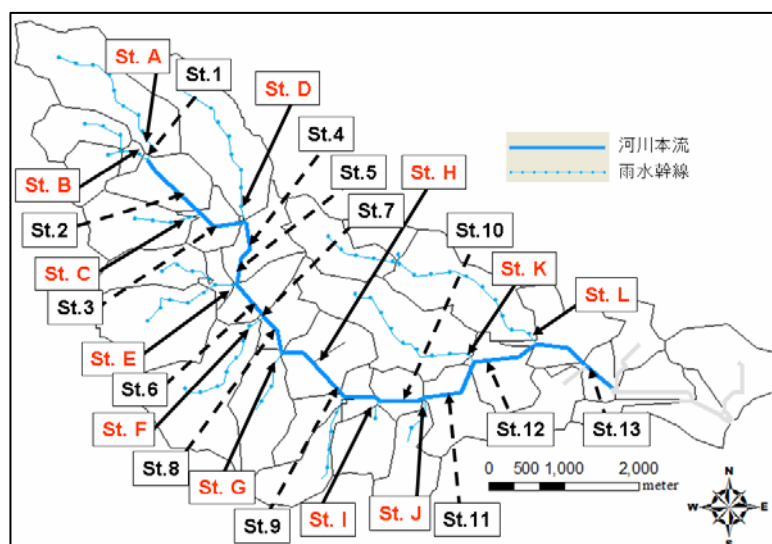


図 1 早淵川におけるサンプリング地点

結果と考察

製品調査: 製品調査を行った結果、用途による組成の違いは見られなかったが企業間の製法の違いによる組成パターンの傾向が見られた。電解フッ素化法という製法を用いた製品は既存の情報どおり PFOS を含み、また用途の種類によっては PFBS を含むものもあった。ECF 法を過去に用いていた企業の現在の製品には主に PFBS が含まれていた。テロメリゼーションのヨウ素化酸化という製法を用いたと考えられる製造品は主に PFOA, PFDA を含んでいた。また文献情報からテロメリゼーションのオレフィン酸化という製法を用いる製品からは PFNA, PFUnA を多く含むという情報が得られ、製造法によりそれぞれ PFOS, PFBS, PFOA-PFDA, PFNA-PFUnA といったように一定の傾向が出るという情報が得られた。

河川調査: 11 月 14 日の河川本流調査結果を示した。図 2 を見ると St.4 から PFNA, PFUnA が急激に増加しており、これは製品調査結果からも特定の企業の製品の流出によると考えられる。またその他の化合物についても組成が変化する傾向が見られ、製造法別の化合物組成情報から環境中の PFCs 製

造起源を探ることが可能となると考えられる。また河川流量とその地点の濃度をかけることで PFCs の負荷量を算出し、高速道路や駅など人間活動の活発な地域で負荷量が増加するという傾向が見られた。

1月9日に行った雨水幹線排水と本流地点の水質調査では、得られた結果から河川中における PFCs の物質収支を計算した。その結果を図3に示した。各地点間での早淵河川水中の PFCs 負荷量は雨水幹線排水からの流入負荷量と一致する傾向が見られ、河川水中の PFCs が雨水幹線排水によるものだということが明らかとなった。

続いて、これら雨水幹線排水中の PFCs の起源を知るために、GIS を用いて構築した早淵川集水域の情報と河川水中の PFCs の結果を併せて統計解析を行った。その結果 PFCs 濃度は人口密度との関連性は窺えなかったが、図4に示したように商業や交通関連の土地被覆種に起因していることが明らかとなり、PFCs によるノンポイント汚染の実態が新たに明らかとなった。また物質により汚染起源となる土地被覆種が異なる傾向も見られた。

6月9日の雨天時の定点調査では PFCs の負荷量が降雨と共に増加する傾向、組成変動の傾向が見られノンポイント汚染の与える環境負荷と、発生源に起因すると考えられる PFCs の流出特性についての知見が得られた。表1には平水時と降雨時の PFCs 負荷量を比較した結果と示した。

まとめ

製品中に含まれる PFCs の分析を行った結果、用途や製法で含有量と組成が異なることが明らかとなった。この組成変化の傾向は河川中でも観測された。

この河川の PFCs 濃度は雨水幹線排水からの流入に起因するものだということが明らかとなり、この排水中の PFCs 濃度は交通関連及び商業用地の土地被覆種に関連することが明らかとなった。このことはノンポイント汚染の存在をさらに強める結果といえる。降雨時の河川調査では PFCs 負荷量増加を算出し、ノンポイント汚染負荷の大きさを明らかにした。

化合物指紋のより詳細な情報が構築できれば、これら発生源解析もより明確な結果が得られると考えられ、このことは今後の重要な課題と言える。

表 1 平水時と降雨時の河川中 PFCs 負荷量

| | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFDA | PFUnA | PFBS | PFHxS | PFOS |
|---------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|-------|-------|
| 平水時の平均負荷量 (ng/sec) | 1296 | 1046 | 4394 | 243 | 453 | 624 | 2406 | 6523 |
| 降雨による最大負荷量 (ng/sec) | 3125 | 2065 | 12559 | 2291 | 2615 | 1412 | 7792 | 18139 |
| 増加倍率 | 2.4 | 2.0 | 2.9 | 9.4 | 5.8 | 2.3 | 3.2 | 2.8 |

参考文献

1) 竹田智治, 小高良介, 花井義道, 益永茂樹, 第15回環境化学討論会要旨集, p. 460 - 461, (2006).

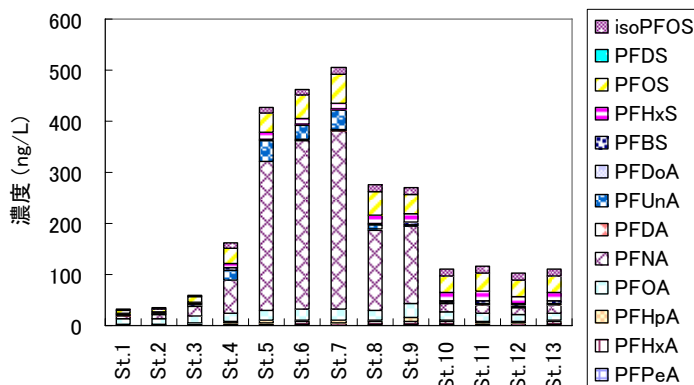


図 2 本流における PFCs 濃度変化

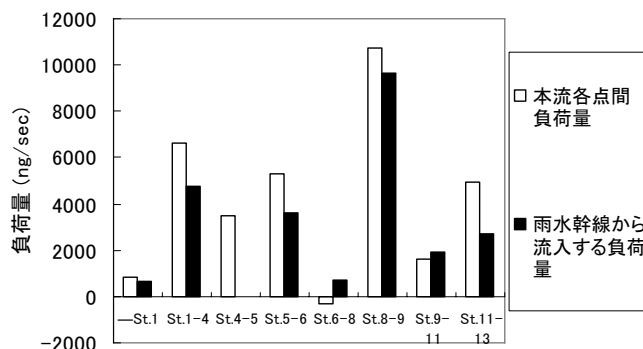


図 3 各地点間の本流中 PFCs 負荷量と流入負荷量
下流地点の負荷量 - 上流地点負荷量で算出
St.4-5 には対象雨水幹線なし

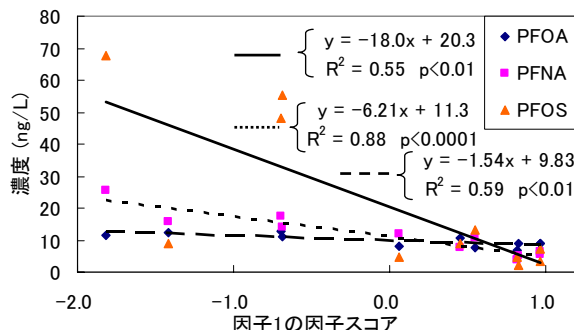


図 4 商業・交通関連の土地被覆を代表する主成分スコア値と PFCs 濃度の関係

因子1は商業・交通用地と負の相関を持つ変数