

東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動解析

益永・中井&松田研究室 小高良介

緒言

撥水性・撥油性の性質を持つフッ素系界面活性剤は、衣服やカーペットなどの防水・防汚剤として50年以上利用されてきた。近年、製造過程における中間生成物であるPFOS (perfluorooctane sulfonate) やPFOA (perfluorooctanoic acid) が環境中に残留している事が報告され、環境への影響が懸念されている。日本では平成14年に化審法の指定物質に指定され、汚染状況が監視されている。現在、PFOSとPFOAについて生態毒性試験や環境モニタリング等が欧米を中心として行われているが、未だ環境中の挙動を明らかにした研究はない。また、フッ素系界面活性剤の環境挙動はこれまで問題となってきた残留性有機塩素化合物とは大きく異なることが予想され、その環境挙動の解明が急務となっている。そこで本研究では、東京湾を調査対象とし、環境水中におけるPFOSおよびPFOAの環境挙動に関する知見を得る事を目的とした。

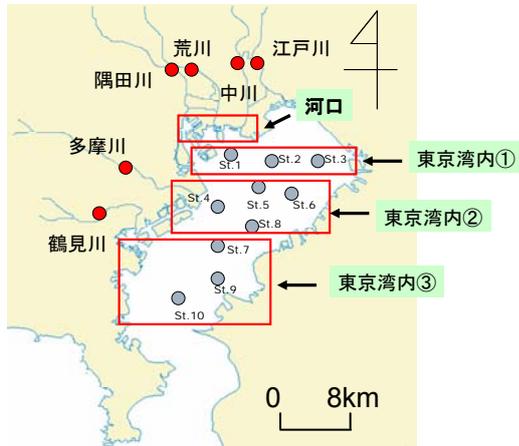


図1. 試料採取地点

試料採取・分析方法

試料採取地点を図1に示した。東京湾の試料採取は2004年2月9日と10日に行った。東京湾海水試料の溶存態用採取地点として、St.1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10の計8地点を選択し、懸濁態用採取地点としてSt.1とSt.4を選択した。海水試料は水面下0.5mの表層と水深の半分の中層、そして海底から2m上の下層の3層で採水を行った。試料は溶存態用と懸濁態用に分け、水中ポンプにてそれぞれ3Lと100Lを採水した。表層底質試料は全地点においてスミス・マッキンタイヤ型採泥器を用いて採取した。

試料採取河川として、江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川、鶴見川の6河川を選択した。2004年12月2日と3日に、海水試料と同じ方法で採取した。

水試料の分析操作

コンセントレーターPlus (Waters) を用いて濾過 (サイズ: $\phi 47$ mm、孔径 1 μ m) した海水試料と河川水試料 1 L を、固相抽出法 (HLB 500 mg/6 cc Waters) にてそれぞれ 100 μ L と 1 mL に濃縮した。

水試料 100 L を、濾過装置 (DS690、GLScience) を用いてガラス繊維濾紙 (GFF) に通水させた後、その GFF は乾燥剤 (五酸化二リン) を敷き詰めた密閉容器に入れた。乾燥した GFF の分析は、メタノールを用いた高速溶媒抽出法 (Dionex、ASE-200) にて抽出・濃縮し、精製水で薄めた後、ジクロロメタン 2 mL と液液分配にてクリーンアップを行った。その後、分取した水相を固相抽出法にて 100 μ L に濃縮した。

底質試料の分析操作

乾燥した底質約 5 g を、乾燥した GFF の分析と同様に行った。

河川からの流入量、湾外への流出と底質への蓄積量の推定方法

一般に河川における水質成分の流出特性はマクロ的に「L-Q 式」と呼ばれる以下の (1) 式の関係で再現できることが知られている。

$$L=C \times Q^n \quad (1)$$

ここで、L=水質成分の輸送量 (水質成分の濃度 \times 河川流量)、Q=河川流量、C、n=定数である。この式では、水質成分の濃度と流量の相関を取っているが、本研究では各河川の測定回数が一回のみであるので、(1)式を線形一次近似式に変形した(2)式を用いて水質成分の輸送量を推定した。

$$L=C \times Q \quad (2)$$

東京湾外への流出は、湾口に近い St. 10 の表層の濃度と 6 河川の合計流量を乗じたものとした。

底質への堆積量は、St. 1~10 の濃度分布と東京湾の堆積速度、そして東京湾の内湾の面積を乗ずる事で推定した。

東京湾における PFOS と PFOA の環境挙動図の作成法

東京湾を図-1 のように 4 つに区分けして、東京湾の海水試料・底質試料、そして河川水試料の測定結果から、PFOS と PFOA の環境挙動と物質収支を推定した。その結果を図-2 と図-3 に示した。濃度は円で示し、中の数字は St. 1 の表層の溶存態濃度を 100 としたものである。底質は St. 2 の底質濃度を 100 とした。懸濁態の濃度は、St. 1 と St. 4 でのみ測定されているため、その他の地点の懸濁態濃度は、St. 1 と St. 4 から算出された K_d (懸濁態/溶存態濃度比) を用いて推定した。また、東京湾底質中の PFOA 濃度は全ての地点で検出下限値以下であったため、底質への堆積量は無いと仮定した。BAF (Bio accumulation factor) は文献から得られた値である。

結果・考察

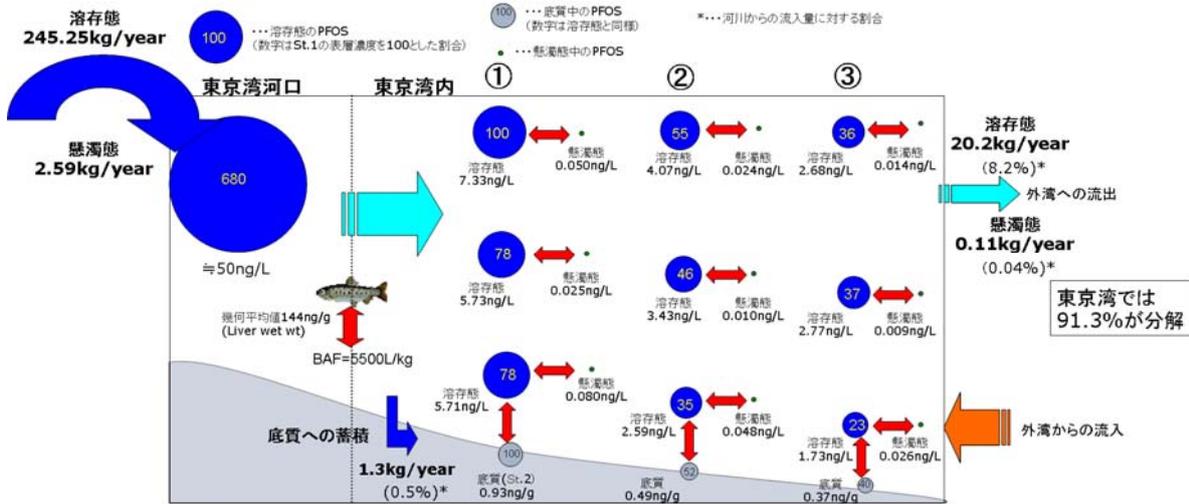


図 2.東京湾における PFOS の環境挙動と物質収支

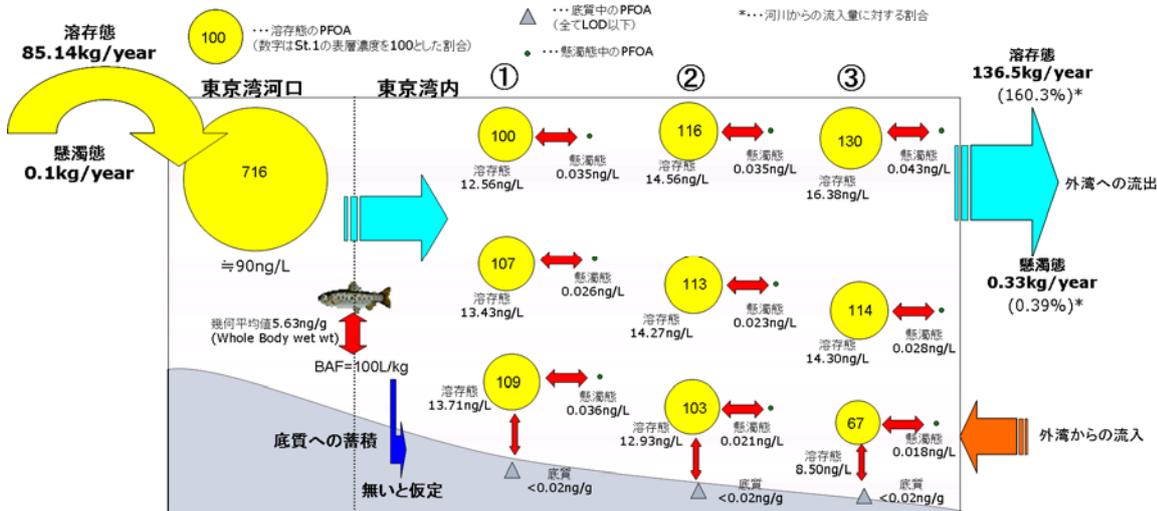


図 3.東京湾における PFOA の環境挙動と物質収支

PFOS は水環境中では主に溶存態として存在し、底質や懸濁物には吸着しにくい、生物には濃縮性を示すことが認められた。また、非常に難分解性であると考えられていたが、河川からの流入量が湾外への流出量と底質への堆積量のおよそ 10 倍であることから、90 %程度は東京湾内で嫌気的な分解作用を受けたと推定された。

PFOA は PFOS よりも溶存態の存在割合が高く、底質や懸濁物にほとんど吸着せず、生物にもあまり蓄積しないことが認められた。東京湾内においては湾口に向かって濃度が減少せず、むしろ若干増加傾向を示した。おそらく PFOA の難分解性と低い K_d 、そして未知なる発生源に起因していると考えられた。未知なる発生源の存在は、河川からの流入量が東京湾外への流出量よりも少ない事からも強く示唆された。

フッ素系界面活性剤である PFOS と PFOA は、これまで問題となってきた残留性有機塩素系化合物とは水環境中の挙動が異なることが分かった。また PFOS と PFOA は、同じフッ素系界面活性剤でありながら、東京湾内において異なった挙動を示すことも明らかとなった。