

河川におけるフッ素系界面活性剤の汚染実態と輸送

益永・中井・松田研究室 竹田智治

【緒言】

撥水性・撥油性の性質を持つ有機フッ素系化合物は、衣服やカーペットなどの防水・防汚剤、界面活性剤、ワックス、コーティング剤として 50 年以上利用されてきた。近年、製造過程における中間体であるフッ素系界面活性剤が環境、野生生物、および人体に残留している事が報告されている。フッ素系界面活性剤はこれまで問題となってきた残留性の有機塩素系化合物とは異なる物性を有することから、その環境挙動が注目される。日本では各地の河川や東京湾においてフッ素系界面活性剤の代表である Perfluorosulfonic acid (PFOS)や Perfluorooctanoic acid (PFOA)のモニタリングが行われ、汚染実態が次第に明らかになりつつあるが、汚染源に関する情報は少ない。また、PFOA と炭素鎖長の異なる PFCAs (perfluorocarboxylic acids) 類の汚染実態に関する報告も少ない。そこで本研究では河川におけるフッ素系界面活性剤の流入源を明らかにすることを目的とし、東京湾流入河川において PFOS と PFOA に加えて PFCAs に属する Perfluorohexanoic acid (PFHxA)、Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)、Perfluorononanoic acid (PFNA)、および、Perfluorodecanoic acid (PFDA)の汚染実態調査を行った。また、降雨によって河川流量が増加した高水時における河川水の PFOS と PFCAs の汚染実態についても考察した。

【研究方法】

試料採取：2005 年 11 月 21、22、24 日に東京湾に流入する主要 6 河川（江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川、鶴見川）で河川水を採取した。また、2006 年 1 月 23 日と 5 月 30 日に鶴見川とその支流の河川水、および下水処理場放流水を採取した。さらに、定点観測として 2006 年 4 月、5 月に鶴見川（新羽橋）において、8 回河川水を採水した。

分析方法：メタノールと精製水でコンディショニングした固相カートリッジ（HLB 500mg/6cc）とガラス繊維フィルター（サイズ：φ47 mm、孔径 1 μm）に Sep-Pak コンセントレーター Plus (Waters) を用いて河川水 1 L を通水した。固相カートリッジは遠心分離で脱水した後、メタノール 7 mL で溶出し、窒素ガスで濃縮乾固後、1 mL に定容した。その 10 μL を LC/MS/MS (Micromass 社 Quattro Ultima) に注入し分析した。

【結果と考察】

東京湾流入河川におけるフッ素系界面活性剤の汚染実態

図 1 に東京湾に流入する主要 6 河川における PFOS と PFCAs の濃度を示した。これらの地点はできるだけ河口に近く、潮位の影響を受けない場所である。測定対象物質はすべての地点で検出された。各河川によって PFOS、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、および PFDA の組成は異なり、鶴見川において測定対象物質の総濃度が最も高かった。

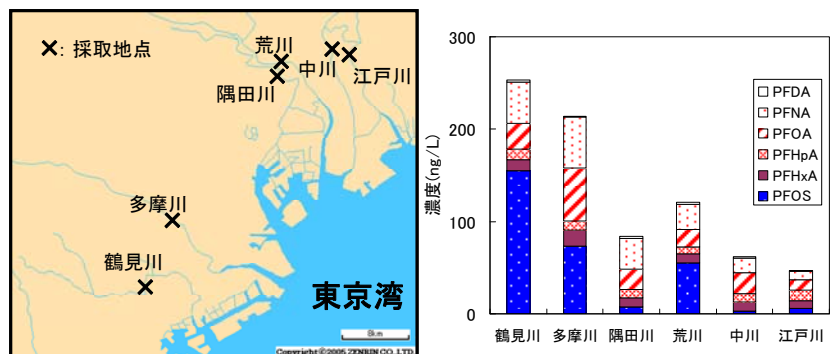


図 1 東京湾流入河川における試料採取地点とフッ素系界面活性剤の濃度分布（2005 年 11 月 21、22、24 日）

PFCA の組成は鶴見川、多摩川、隅田川、および荒川では PFNA>PFOA>PFHxA>PFHpA>PFDA であった。水環境中における PFOS と PFOA 濃度の報告例は多いが、今回の調査で PFNA もそれらと同程度、またはより高濃度で存在していることが分かった。原因としては、前駆体物質の分解が考えられるが、業務用ワックス中に PFNA が含まれているという報告があり、それとの関連性も考えられる。

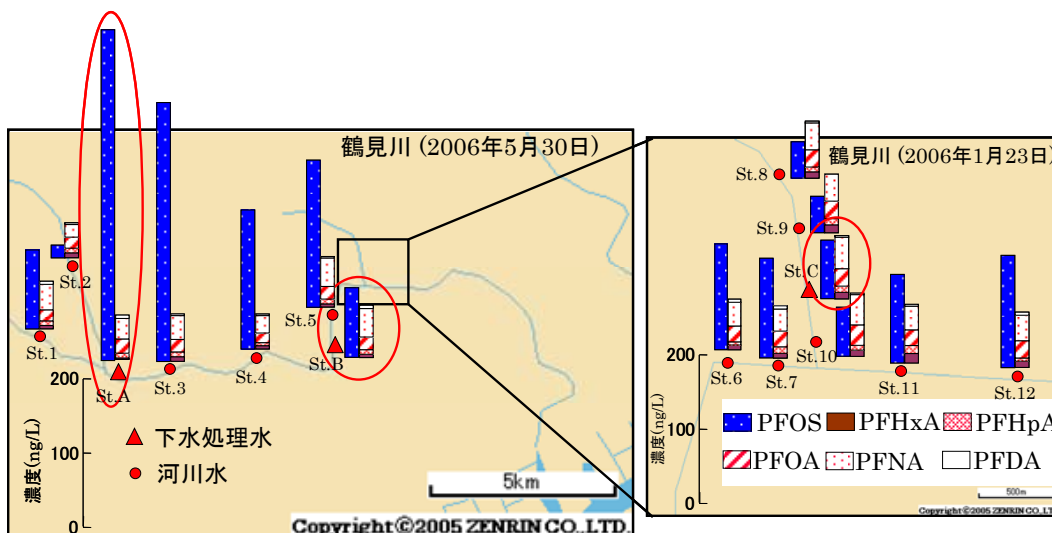


図2 鶴見川におけるフッ素系界面活性剤の濃度分布

図2に鶴見川におけるPFOSとPFCAsの濃度分布を示した。鶴見川における調査ではSt. Aの下水処理場放流水中、PFOSが640 ng/Lと高濃度で検出された。下水処理場放流水が河川における流入源の一つであることが示された。しかし、下水処理場毎にPFOSとPFCAsの組成が異なることから、下水処理場毎に流入する排水に違いがあると考えられる。そこで、下水処理場放流水中のPFOS、PFCAs濃度と負荷量、および各下水処理場における処理人口から、汚染源について考察した結果、PFOSは主に工場排水、PFCAsは家庭排水由来である可能性が示唆された。

高水時におけるフッ素系界面活性剤の汚染実態

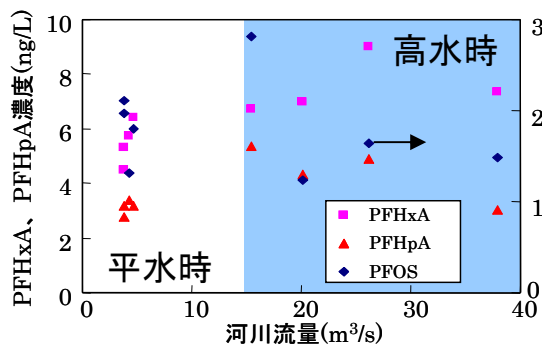


図3 河川流量とPFOS、PFHxA、及びPFHpA濃度との関係

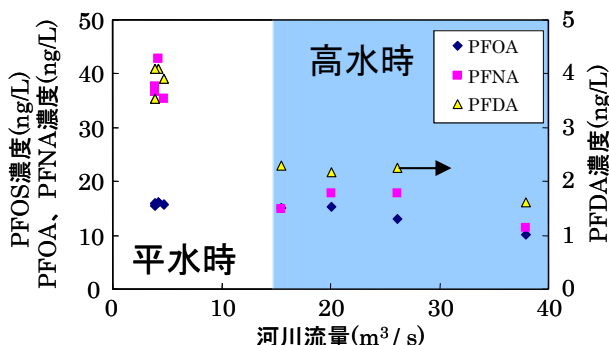


図4 河川流量とPFOA、PFNA、及びPFDA濃度との関係

図3と図4に、降雨による河川流量の増加時（高水時）と晴天時（平水時）における河川水中のPFOSとPFCAs濃度の関係を示した。図3より高水時のPFOS、PFHxAおよびPFHpAは平水時に比べ、濃度が増加または同程度であった。これは、降水中のPFOSとPFCAsは河川水中より極低濃度で存在していることから、PFOS、PFHxA、およびPFHpAは、晴天時の河川水中よりも降雨流出水中で高濃度で存在している可能性が示唆された。一方、図4より高水時のPFOA、PFNA、PFDAは平水時に比べ、低濃度であり、降雨によって希釈されていることが明らかになった。しかし、PFOA、PFNAおよびPFDA輸送量は平水時に比べ、高水時に輸送量が高くなっていることから、それらも降雨流出水として河川に流入していることが示唆された。また、これらの物質は表面処理剤などとして野外でも利用されていることから、雨水によって流出している可能性がある。

【まとめ】

フッ素系界面活性剤の河川への流入源として、下水処理場放流水と降雨流出水が示唆された。また、汚染源としてPFOSは主に工場排水、PFCAsは家庭排水由来である可能性が示唆された。これらの結果より、フッ素系界面活性剤が使用されている生活用品の分析、それらからの溶出試験、および工場排水の調査によって、フッ素系界面活性剤の発生源を明らかにすることが今後の課題である。

【参考文献】 1) 堀久男, 山本亜理, 忽那周三, 第15回環境化学討論会講演要旨集