

残留性有機フッ素化合物の汚染変遷・汚染分布実態解明及び GIS を利用した汚染源と探索
Time trends and spatial distribution of persistent organic fluorine compounds, and identification of their sources using GIS-based technique

環境リスクマネジメント専攻 責任指導教員：益永茂樹
頭士泰之 (Yasuyuki ZUSHI)

ABSTRACT

Perfluorooctane sulfonate (PFOS) was added to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs) in May 2009, and restricted their use and production, because it is persistent, bioaccumulative and toxic compound. However, perfluorinated compounds (PFCs) including PFOS, which have been widely used since 1950s, is continued to be detected in many environmental matrices. Characterization of PFOS risk was conducted in this study, and their risk for human health and avian species was identified. Thus, the source identification of the PFCs was tried for pollution control, analyzing the PFCs in sediment core, which could present the interpretation of temporal trend of PFC emission and river water in the basin of Tokyo Bay for grasping their spatial distribution. GIS based method for source identification was developed in this study.

1. はじめに

ペルフルオロ化合物 (PFCs) は、撥水性と撥油性の両方を併せ持ち、防水、防汚剤、界面活性剤、表面改質剤、潤滑剤などに用いられ、日常生活の質を高める役割を担ってきた。しかし、2001年にはGiesyとKannanにより、世界各地の野生生物においてPFOSの残留・生物蓄積が発見され、この化合物による汚染が全世界規模であることが明らかとなった¹⁾。グローバルスケールの問題をはらむこのPFC汚染は、これまでにその汚染拡大防止に向けて先進国や国際機関において、製造・使用規制といった観点から取り組みがなされてきている。最も象徴的な例として、2009年5月に国際的な残留性有機汚染物質 (POPs) の規制・廃絶に係る条約 (POPs条約) の締約国会議が開かれ、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタンスルホンイルフルオライド (PFOSF) がAnnex B (制限的製造・使用) としてPOPsに指定された²⁾。これを受けて日本でも2010年4月に化審法 (第1種特化物) の対象物質に登録される予定である。しかし、PFOS以外の類縁物質には、目立った法規制体制がなく、依然として汚染の広がり懸念される。また、汚染形態や汚染源の観点からも、既に市場に出回っている製品などを使用することによる汚染寄与やPFOS/ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOA) の前駆物質分解経路での汚染寄与等があり、その汚染メカニズムは複雑で対処困難なものとなっている。加えて対策が実施され始めた現時点でも未だPFCsによるリスクが懸念されており、未認識・過小評価の汚染原因が疑われる。そこで本研究では、この問題に関する知見をまとめ、ヒト健康・生態系リスクを評価した上で、汚染実態調査や汚染源解析手法の構築及びその適用を行い、PFCsリスクの低減に役立つ情報の拡充を試みた。

2. PFOSのヒト健康/生態リスク

PFOSはPFCs類縁体の中でも高蓄積性を有し、主要な利用物質であったことから生産量も多く、比較的高濃度で検出される。また、類縁体の中では比較的情報が蓄積されているということもあり、PFOSを例としてヒト健康リスク評価及び生態リスク評価を行った。ヒト健康リスクは曝露シナリオによる評価法、製品ライフステージごとにおける体内動態モデルを利用した曝露評価法を用いて評価を行った。結果として、PFOS関連物質生産工場の業者者、乳児についてpTDI (暫定耐用一日摂取量) を上回るケースがあり、PFOSによるリスクが懸念される状況にある事が明らかとなった。生態系リスクは、リスクが最

も懸念される高次捕食鳥類を対象として評価を行った。東京湾流入主要河川のPFOS濃度レベルは高次捕食鳥類の繁殖能力低下をエンドポイントとしたPNECを上回るケースがあり、これらに対するリスクが懸念される結果が明らかとなった。これら知見を通して、本汚染問題において取り組むべき課題についてまとめ、有効な汚染防止策に貢献しうる汚染源調査の必要性を確認した。

3. 東京湾底質コアを利用したPFC汚染史調査

東京湾底質コアの分析を行い、PFC汚染の時代変遷に関する知見拡充を行なった。各種同族体についても分析手法を開発・適用することで、汚染源解析に重要となる環境動態の特徴や汚染源マーカーとしての利用性について把握・検討を試みた。PFOA類は2000年代には汚染上昇度の緩和傾向を示したものの、基本的にはいずれも過去からの汚染上昇を示した。PFOSやPFOSの前駆物質では互いに異なる汚染推移を示し、PFOSは1990年以降での漸減、PFOS前駆物質は1990年以降の急激な減少を示した。これらより、PFOSとPFOS前駆物質の異なる汚染源や汚染経路の存在を示唆する新しい知見を得た。また、近年の日本におけるPFOS使用量・放出量調査結果³⁾を基に、底質コア中のPFOS濃度推移結果と併せることで過去30年間における歴史的放出量 (95 t) を推定した (図1)。

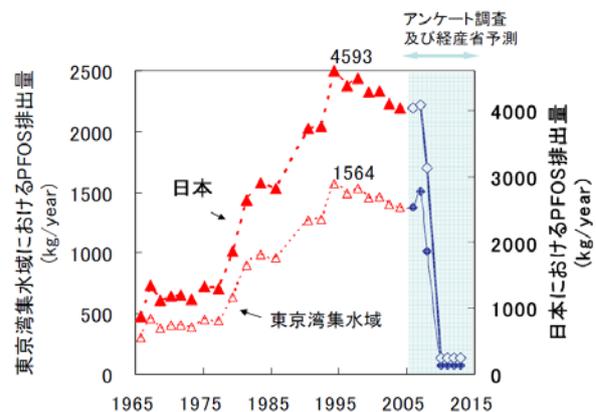


図1 東京湾及び日本における歴史的 PFOS 放出量の変遷

これは世界のPFOS放出量⁴⁾の4-21%程度を占める量にあたり、日本がこの問題解決において重要な役割を担うべきである事が明らかとなった。

図において2007年以降の急激な減少が示されているが、これはあくまで製造・使用が完全に行なわれた場合

の予測であり、実際の速やかな汚染減少を示唆するものではない。この点については次節で補足する。

4. 東京湾流域河川全域のPFC汚染調査

東京湾流入河川を対象とした広域調査を通して、PFCsの空間的汚染実態の把握を試みた。この調査においても各同族体同時分析手法を適用し、各種PFCsの情報拡充を行なった。汚染レベルは生産工場付近で一部同族体が特に高い結果を示した。また都市域で比較的高い傾向にあり、地域ごとでPFOS、PFOA、ペルフルオロノナン酸(PFNA)のいずれかが特徴的に表れる傾向があり、汚染源に地域ごとでの特徴がある事が示唆された。前駆物質については、PFOA類PFOS類ともに低濃度で検出され、前駆物質経由での汚染寄与が意外にも小さい事が示唆された。またPFNAは下水処理場から高濃度で放出されている傾向が明らかとなった。前節においてPFC汚染変遷についてコア試料の得られた2004年までしか明らかとなっていないが、2005年時の東京湾流入河川データと本調査(2009年)データを比較することで、2004年以降の汚染変遷についても知見が得られ、PFNAの顕著な増加(2005年比1.7倍増)が明らかとなった。PFOSについては地点により増減傾向が異なり、明確な減少傾向は見られなかった。また主要河川から東京湾へのPFC負荷量についても推定を行ない、流量に比例して大河川からの寄与が大きな割合を占める事が明らかとなった。

5. GISを利用したPFCsの汚染源解析

前節の調査結果に基づきGISを利用した統計解析アプローチによる汚染源解析手法の構築・適用を行なった。基本的には、構築した東京湾流域のジオデータベースに納められたノンポイント汚染源の指標となる地理情報データとPFC汚染状況との関連性について統計モデリングにより、汚染源探索を行なうものである。

この統計モデルからPFOA類では人間活動による負荷がかかる地域が汚染源として、PFOS類では特に交通用地が汚染源となり得る事を示す結果が得られた。これらモデルから外れる地域におけるデータの検討から、自衛隊演習場や電気電子部品製造工場が汚染源として寄与する可能性が示唆された。また、東京湾流域をカバーするGISデータベースから地理情報を抽出して、得られた統計モデルを適用することで、ノンポイント汚染源の分布状況を示す「汚染ポテンシャルマップ」を作成した。

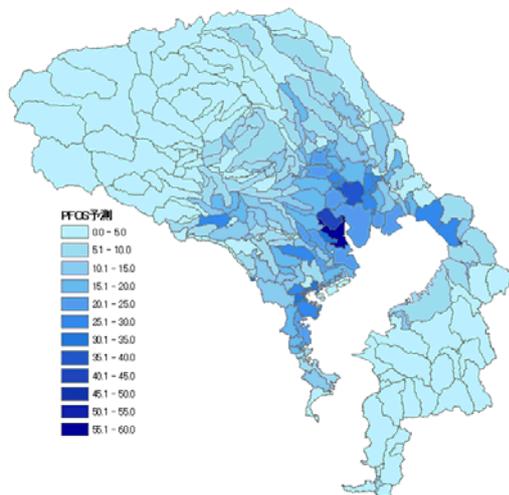


図2 PFOSの東京湾流域汚染ポテンシャルマップ
色の濃⇄淡はそれぞれ汚染能の高⇄低を示す。単位はng/L

その結果、いくつかのPFOA類では山間地域を除き広域的に汚染源が分布し、PFNAは下水処理場分布に合わせてスポット的に濃度の高くなる傾向が見られた。これは前節の実測調査結果とも一致する結果であった。PFOS前駆物質を含むPFOS類では都心付近に汚染源が集中する傾向が示された(図2)。このようなGIS手法を用いることで広域的に分布した汚染源を定量的に捉える事ができ、空間的な分布を表現する事が出来ることを示した。

6. GISを利用したノンポイント汚染によるPFC空間分布予測と応用解析

前節の結果を基に東京湾流域におけるPFCsのノンポイント汚染予測マップを作成した。下流域に汚染源が集中するケースでも、上流からの汚染レベルの低い河川水が大量に流れ込むことで濃度減少が見られた。また利根川からの流入による濃度希釈効果が大きいことも明らかとなった。また算定した実測に基づくPFC負荷量とノンポイント汚染源からのモデル推定負荷量の比較により、ポイント/ノンポイント汚染源別の汚染寄与と推定を行なった。その結果ノンポイント汚染が寄与の多くを占める河川(鶴見川, 中川)やポイント汚染からの寄与がノンポイント汚染の数倍~10倍程度ある河川(多摩川, 隅田川-荒川)があり(図3)、東京湾流域における汚染源別での汚染寄与実態が明らかとなった。

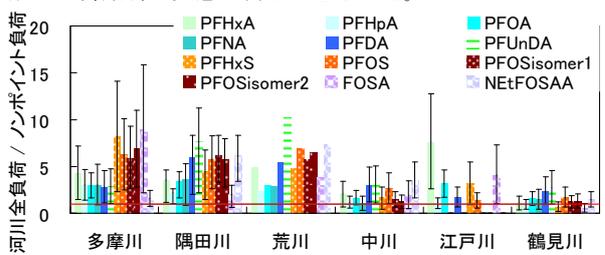


図3 東京湾主要河川における汚染源別寄与度

7. 総括

本博士論文研究において新規汚染物質であるPFCsについて、化学物質リスクマネジメントの枠組みを重視して、そのリスクの解析と汚染実態・汚染源の解明に取り組んだ。リスク解析の結果、特定の群においてPFOSによるリスクが懸念されるレベルにある事を提示した。その結果として汚染レベル緩和が必要であると考えられ、歴史的変遷および空間的汚染分布実態について調査を行い、汚染対策において重要な知見となる汚染源の解明に取り組んだ。これらを通して、PFCsの環境動態の特徴把握、PFOSの歴史的放出量と世界的汚染における日本の寄与度の試算、GISを利用した汚染源解析手法の構築・適用を行い、汚染対策において重要となる多くの知見が得られた。これらは今後のPFCの適切なマネジメントに貢献しうるものと期待される。

参考文献

- 1) Giesy J. P., Kannan K. (2001) Environ. Sci. Technol., 35, 1339-1342.
- 2) UNEP <http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>
- 3) NITE (2009) ペルフルオロ(オクタン-1-スルホン酸)及びその塩のリスク評価. 15 pp.
- 4) Paul A. G., Jones K. C., Sweetman A. J. (2009)

