

河川による PFOS 関連物質の東京湾への輸送  
○ 竹田智治、小高良介、花井義道、益永茂樹  
(横浜国立大学大学院 環境情報学府・環境情報研究院)

**[はじめに]**

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 PFOS 関連物質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。PFOS 関連物質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 PFOS 関連物質の代表である 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、PFOS や PFOA 以外の関連物質の汚染実態に関する報告は少ない。そこで我々は東京湾における PFOS 関連物質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 Perfluorohexanoic acid (PFHxA)、Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)、Perfluorononanoic acid (PFNA)、および、Perfluorodecanoic acid (PFDA)の汚染実態調査を行い、輸送量について検討したので報告する。

**[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な 6 河川（江戸川、中川、荒川、隅田川、多摩川、鶴見川の 20 地点）で河川水を採取した。また、2006 年 1 月 23 日に鶴見川とその支流の 8 地点の河川水と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：φ47mm、孔径1μm）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。測定条件を表 1 に示す。

表 1 LC/MS/MS の測定条件

<b>HPLC</b>	
Instrument	:HP1100 (Agilent)
Column	:Zorbax XDB C-18 (150 mm × 2.1 mm 孔径 5 μm)
Mobile Phase A	:10mM Ammonium acetate aq.
Mobile Phase B	:AcCN
Gradient	:Time (min) 0 - 5 - 10 - 15 - 25 :B(%) 25 - 25 - 100 - 50 - 50
Flow Rate	:0.2 ml/min
Column Temp.	:40°C
Injection Volume.	:10μL
<b>MS/MS</b>	
Instrument	:Quattro Ultima
Ionization Mode	:ESI
Capillary Voltage	:2.5 kV
Scan Type	:MRM
Monitor Ion	:PFOS (499→98.7)、PFOA (413→368.8) PFHxA (312.9→268.8)、PFHpA (362.8→318.8) PFNA (462.7→418.7)、PFDA (512.8→468.6)

Transportation of perfluorinated compounds by the rivers flowing into the Tokyo Bay  
Tomoharu Takeda, Yoshimichi Hanai, Ryosuke Odaka, Shigeki Masunaga: Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University, 79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501, Tel 045-339-4351, Fax 045-339-4373, E-mail: [d04hd027@ynu.ac.jp](mailto:d04hd027@ynu.ac.jp)

**[結果と考察]**

**東京湾流入河川におけるPFOS関連物質の汚染実態**

東京湾に流入する主要 6 河川において採取した河川水の全てにおいて PFOS、PFOA、PFHxA、PFHpA、PFNA、および PFDA が検出された。また、それらの組成は各河川によって異なった。6 河川中では、鶴見川において PFOS 関連物質の総濃度が最も高かった。図 1 に鶴見川における PFOS 関連物質の濃度分布を示す。鶴見川では全ての地点において PFOS > PFNA > PFOA > PFHxA ≒ PFHpA > PFDA であった。水環境中において PFOS と PFOA を検出した報告例は多いが、今回の調査では、PFNA もそれらと同程度の濃度で存在していることがわかった。また、鶴見川の支流に流入する下水処理場の放流水からも PFOS 関連物質が検出され、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、下水処理場放流水の流入地点より上流でも下水処理水とほぼ同じ濃度で PFOS 関連物質が検出された。さらに上流には下水処理場がないことから、流入源として未処理の下水、大気からの沈着と雨水による流入などが考えられる。今後、下水処理水以外の流入源についても検討する必要がある。

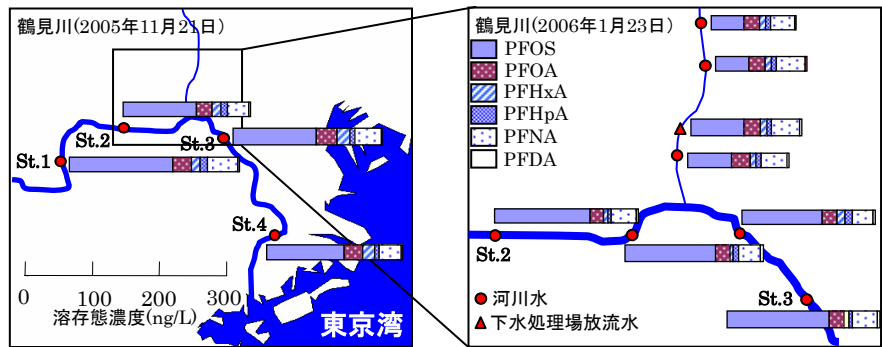


図1 鶴見川におけるPFOS関連物質の濃度分布

**河川による輸送量に関する考察**

一般に河川における水質成分の輸送量は「L-Q 式」と呼ばれる以下の式で再現できることが知られている。

$$L = C \times Q^n$$

ここで、L=水質成分の輸送量（水質成分の濃度×河川流量）、Q=河川流量、C、n=定数である。

2006 年 4 月に実施した鶴見川(St.1)における定点観測結果を用いて、PFOS 関連物質の輸送量を推定した。実測濃度(ng/L)と河川流量を掛け合わせて輸送量を算出し、溶存態の PFOS と PFOA の輸送量と河川流量との関係(L-Q 曲線)を示した (図 2)。これによれば、河川流量の増加と共に、輸送量も増加することが示され、PFOS や PFOA は溶解性が高く底質には極低濃度でしか存在しないことから、これらの化合物が雨水によって河川へ流入していることが示唆された。今後、継続して鶴見川で定点観測を行い、より正確な L-Q 式を推定していく予定である。

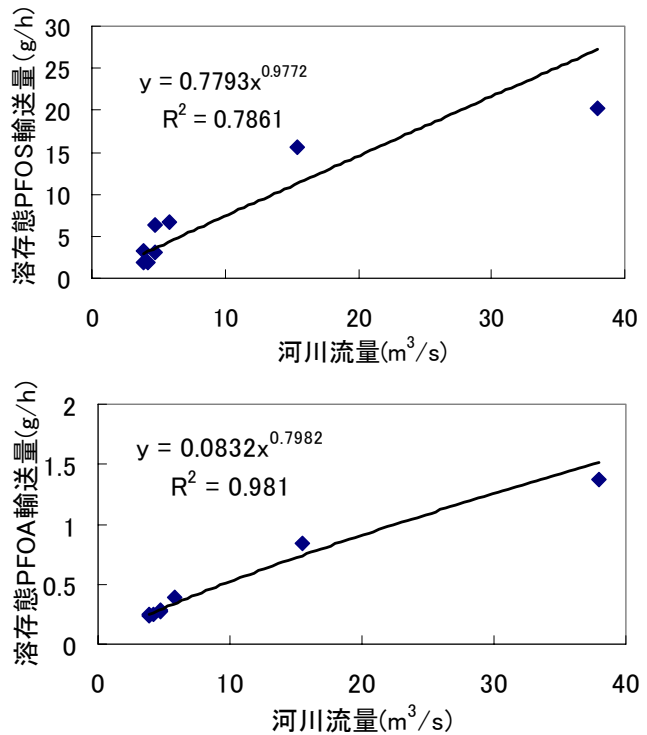


図2 溶存態PFOSとPFOAの輸送量と河川流量の関係