

# 1-C-09-3 東京湾底質コアサンプルを利用した PFCs の汚染史解明

横浜国立大学大学院 環境情報学府・研究院 ○頭士泰之, 玉田将文, 益永茂樹  
産業技術総合研究所 地質調査総合センター 金井豊

Time Trends of Perfluorinated Compounds in the Sediment Core of Tokyo Bay, by Yasuyuki Zushi, Masafumi Tamada, Shigeki Masunaga (Grad. Sch. of Env. and Infor. Sci., YNU) and Yutaka Kanai (Geo. Surv. of Japan, AIST)

## 1. 緒言

新規汚染物質であるフッ素系アルキル化合物(PFCs)による様々な環境媒体での汚染進行が報告され、今年 5 月には国際的な残留性有機汚染物質の規制・廃絶に係る POPs 条約の締約国会議において PFCs の代表物質であるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)とその前駆物質のスルホニルフルオリド(POSF)がリストアップされる見込みとなっている。一方でこの PFCs 汚染の歴史の変遷に関する情報は非常に限られており、環境分析の観点からこれらを明らかにしようとする試みも少ないのが現状である。これまで日本においては、先駆的に多摩川の底質コア<sup>(1)</sup>や保存血液の利用<sup>(2)</sup>による汚染変遷の調査が試みられているが、試料間の年代刻みが広いことや対象年代範囲がせまいことなどがあり、詳細な汚染変遷を得るまでには至っていない。そこで本研究では、2~3 年刻みでスライスされた東京湾底質コア試料を利用して、PFCs の歴史的汚染変遷解明を試みた。また、PFCs には様々な同族体や前駆物質が存在するが、これらに関する知見を集積するため、今回の分析ではこれら関連物質も同時分析を行った。

## 2. 調査・分析

2004 年に東京湾 (図 1) にて底質コアサンプルを採取し、深さ方向に 2 cm 毎にスライスした。これを凍結乾燥した後、2 mm 孔のステンレスメッシュに通し粉砕した。試料の一部を用いて放射性同位体 <sup>210</sup>Pb, <sup>137</sup>Cs を測定し、底質試料の堆積年代推定を行った。PFCs については、ペルフルオロカルボン酸 (PFCA), スルホン酸 (PFSA), テロマーカルボン酸 (FTCA), テロマー不飽和カルボン酸 (FTUCA), アミドアセテート (FOSAA), テロマースルホン酸 (THPFOS), PFCA と PFSA の分岐異性体の分析を行った。また強熱減量と有機炭素 (OC) 含有量の測定も行った。



図 1 東京湾底質コアサンプル採取地点

## 3. 調査結果

放射性同位体測定の結果からコア試料は 1957-2004 年に堆積したものと推定された。50 年代後半~60 年代後半にかけて OC 含有量推移にピークが見られた。この年代に汚濁負荷の増加などがあったと考えられる。PFCs の底質への分配は OC 含有量に伴い増加するため<sup>(3)</sup>, PFCs 濃度は OC 1g 当たりの濃度に換算した。いくつかの PFCs 濃度推移の結果を図 2 に示した。50 年代後半~60 年代後半には FOSAA とペルフルオロオクタン酸 (PFOA) のピークが見られ、OC 当たりに換算してもこの傾向は残った。全体的な傾向として、年代が進むにつれて濃度レベルの上昇が見られ、90 年代後半からは下降が見られ

た。特にこれは PFOS の前駆体 FOSAA に顕著であった。一方で PFOA については 90 年以降も上昇傾向が見られた。FTCA, FTUCA は全ての試料において不検出であった。ペルフルオロトリデカン酸 (PFTTrDA) について直鎖異性体と分岐異性体の比率を求めたところ、80 年後半以降比率の減少が見られた。

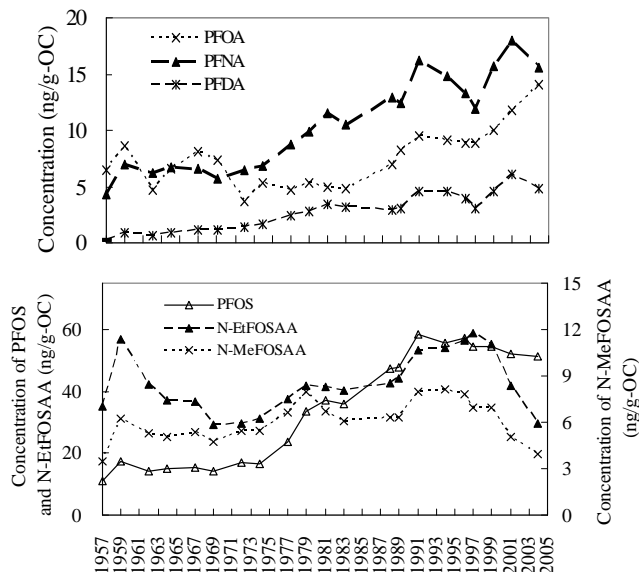


図 2 底質中の有機炭素当たり PFCs 濃度の推移

## 4. 考察

時代変遷に伴う PFCs 濃度上昇は、これらの製造・利用の高まりを反映した結果であると考えられる。90 年以降の減少、特に PFOS とその前駆体の濃度減少は大手企業による製造撤退を反映していると考えられる。一方 PFOA の濃度上昇は PFOS 類から PFOA 類への利用転換があったためと考えられる。同様に PFTTrDA 分岐異性体比率の上昇は、直鎖に比べ分岐異性体の利用が伸びている事を反映していると考えられる。FTCA, FTUCA は北極圏湖底の底質コア試料からの検出報告<sup>(4)</sup>がある一方、本調査においては不検出であり、テロマー化合物の高い揮発性による揮散・極圏での沈降 (グラスホッパー効果) によるものと示唆される。FOSAA と PFOA に見られた 60 年頃のピークの原因は不明であり、さらに調査が求められる。

## 5. 結論

底質コア試料中の PFCs 濃度測定を行ったところ、時代変遷を反映していると考えられる多数種の PFCs が検出された。PFOS とその前駆体濃度の 90 年以降の減少や PFTTrDA の分岐異性体比率の上昇など、汚染史の傾向が把握できた。これらは汚染対策を考える上でも重要な知見になると期待される。

## 謝辞

本研究は、「公益信託エスベック地球環境研究・技術基金」の助成を受けた。ここに記して謝意を表す。

## 参考文献

- (1) 西野ら, 第15回環境化学討論会 2006, 462.
- (2) Harada et al., *Chemosphere* 2007, 66, 293.
- (3) Higgins et al., *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7251.
- (4) Stock et al., *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 3529.