

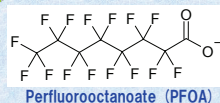
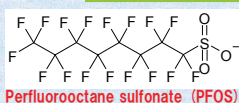
東京湾流域河川における残留性有機フッ素化合物 (PFCs) の汚染全容調査

～38種PFC類縁体の一斉分析手法の適用～

○頭土泰之 (ZUSHI, Yasuyuki)*, Ye Feng, 益茂茂樹 (MASUNAGA, Shigeki) 横浜国立大学大学院環境情報学府・研究院
茂木守 (MOTEGI, Mamoru), 野尻喜好 (NOJIRI, Kiyoshi), 細野繁雄 (HOSONO, Shigeo) 埼玉県環境科学国際センター
鈴木俊也 (SUZUKI, Toshinari), 小杉有希 (KOSUGI, Yuki), 矢口久美子 (YAGUCHI, Kumiko) 東京都健康安全研究センター
*日本学術振興会特別研究員DC



PFCsとは？



用途: 消火剤, 防水スプレー, 繊維製品, 半導体製造, メッキ浴液, 航空機油圧油, 食品包装, テフロン製造の乳化重合剤など (一部は誘導体として利用される)

- ・2001年, 世界中の野生生物中におけるPFOS蓄積が初めて報告された¹⁾。
- ・企業の製造撤退²⁾やEU指令を始めとする規制³⁾が導入。

- ・2009年5月, POPs条約 (残留性有機物を国際的に規制する条約) にリストされた⁴⁾。

その一方で, 残される課題は多い

- ・排出源近傍以外における広域汚染進行, (前駆物質を含め) 物性に由来する特殊な環境動態を示すなど, 未解明点が多く実態の汚染低減に障壁が予想される。

調査目的 前駆物質などの同族体を含めた広域の水域汚染実態解明

まとめ・今後の展望

- ・東京湾流域河川の調査を行い, PFC汚染の空間分布実態を明らかにした。
- ・PFOSやPFOAではなく, PFNAが最も高濃度で存在し, 2005年時から濃度増加していることが明らかとなった。
- ・今後はPFC空間分布の特徴と汚染原因を把握するためGISを利用した解析に取り組む。

調査結果

①濃度・組成の空間分布



調査・サンプル収集

東京湾流域

流域人口: 2800万人 流域面積: 約8000 km²

- ・世界屈指の人口密度で, 日本における産業の中心地

採取した試料: 河川水など (n=76), 下水処理場放流水 (n=6)

試料採取時期: 2009年4～5月

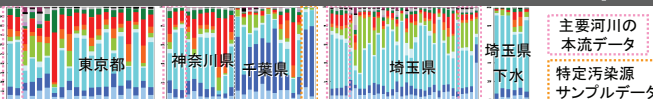
調査日条件: 晴天時 (前日及び採取時)

採取地点: 各支流の集水域末端 (詳細点は左図参照)

分析対象とした同族体とその特徴*

PFCの 大別	化合物例	化学構造	備考
PFSA	PFOS(n=7), PFDS (n=9)など	<chem>CF3(CF2)nSO3-</chem>	末端がスルホン酸, 冒頭にPFOSを表記 難分解性を示し, 環境中に残留
PFCA	PFOA(n=6), PFNA (n=7)など	<chem>CF3(CF2)nCOO-</chem>	末端がカルボン酸, 冒頭にPFOAを表記 難分解性を示し, 環境中に残留
FOSE	N-MeFOSE, N-EtFOSE(右図)など	<chem>CF3(CF2)nSO2CH2CH2OH</chem>	PFSAの分解前駆物質 (この物質が製品に使われる場合もある, ポリマー側鎖など)
FOSA	N-MeFOSA, N-EtFOSA(右図), FOSAなど	<chem>CF3(CF2)nSO2CH2CH2NH2</chem>	PFSAの分解前駆物質 (この物質が製品に使われる場合あり)
FOSAA	N-MeFOSAA, N-EtFOSAA(右図), など	<chem>CF3(CF2)nSO2CH2CH2COO-</chem>	PFSAの分解前駆物質
FTCA	8:2 FTUCA (右図), 10:2 FTUCA など	<chem>CF3(CF2)7CF=CF(CF2)7COO-</chem>	PFCAの分解前駆物質
FTUCA	8:2 FTUCA (右図), 10:2 FTUCA など	<chem>CF3(CF2)7CF=CF(CF2)7COO-</chem>	PFCAの分解前駆物質 テロマー物質とも呼ばれる
PFPA	PFHxPA, PFOPA, 右 図)など	<chem>CF3(CF2)nCF=CF(CF2)nCOO-</chem>	末端がリン酸 PFSA, PFCAとは独立した利用がある ⁵⁾ 未だ情報が少ない
THPFOS	THPFOS(右図)	<chem>CF3(CF2)nSO2CH2CH2P(=O)(OH)2</chem>	テロマー・スルホン酸, 消火剤に使用, PFOSの代替候補に挙げられている ⁶⁾

*それぞれペルフルオロアルキル基の鎖長が分岐型の異性体をも有する可能性あり

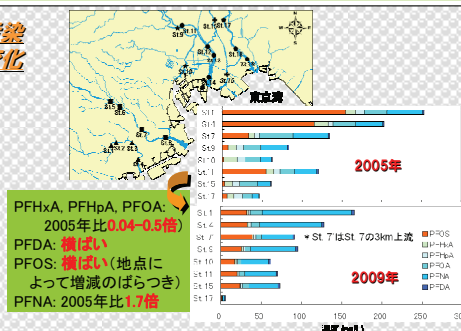


- ・全体的にPFNAが高濃度 (算出平均: 31 ng/L (工場付近除く)), PFOS (11 ng/L), PFOA (8.3 ng/L) が検出。
- ・都市域において汚染レベルが上昇する傾向が見られた。
- ・埼玉県エリではPFNAが卓越, 東京・神奈川県エリではPFNAとPFOSが顕著, 千葉県エリではPFOAが卓越する, 地域ごとでのPFC組成の特徴があった。
- ・PFOSやPFOA等の前駆物質や分解中間物は低濃度で存在していた。

②規制厳格化と汚染レベル変化

- ・PFNAが特徴的に高い濃度で検出。PFNAは, 過去との比較より (右図), 1.7倍の汚染上昇。
- ・PFOSについて, 明確な汚染減少は見られていない。

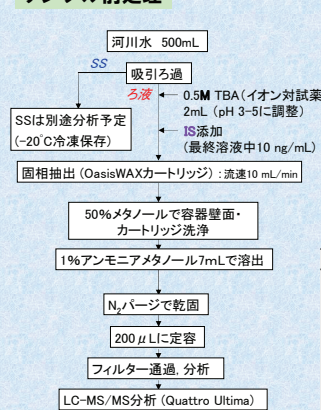
規制対象の物質の濃度減少が見られない一方, 増加する物質も。



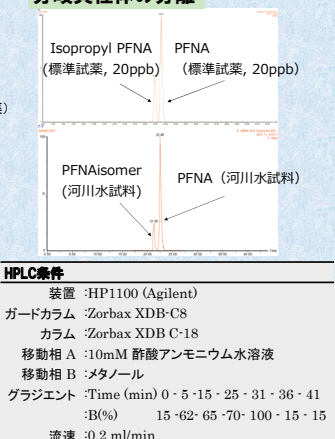
2005年時と2009年時でPFC抽出法が異なる定量法については2005年時の方法に合わせた (回収率補正なし) PFHxA, PFOAの2009年時の回収率は2005年時に対し約50%となった (つまり, 2009年時のPFHxA, PFOA濃度は過小評価となっている)

サンプル前処理・分析

サンプル前処理

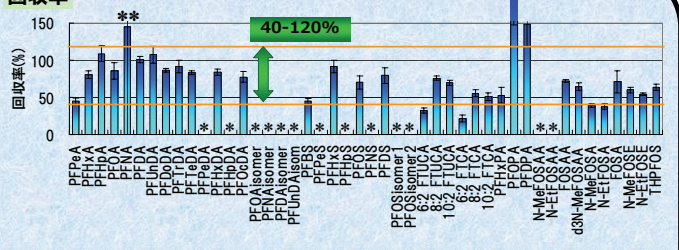


分岐異性体の分離



HPLC条件
装置: HP1100 (Agilent)
ガードカラム: Zorbax XDB-C8
カラム: Zorbax XDB C-18
移動相 A: 10mM 酢酸アンモニウム水溶液
移動相 B: メタノール
グラジエント: Time (min) 0・5・15・25・31・36・41
B(%) 15・62・65・70・100・15・15
流速: 0.2 mL/min

回収率



- ・濃度レベルの定量には, 類似構造の (同位体ラベル化した) 内部標準試薬 (IS) にて回収率補正を行なった (サンプル前処理を参照)。
- ・回収率は, [(河川水 + 既知添加量 (10, 100 ng/L)) - (河川水)] / 既知添加量 (10, 100 ng/L) にて算出した。
- ・40-120%の範囲の回収率を定量可能として, 結果を報告した。
- ・*: 標準試薬が無いため, 類似構造の物質の回収率から定量可能かを判断。
- ・**: PFNAは河川水中に高濃度 (132 ng/L) で含まれていたため, 回収率算出が困難であった。よってPFOA, PFDAの回収率から定量可能と判断した。