# 環境中の有機フッ素化合物の実態

清水 明　栗原正憲　吉澤 正

## 1　はじめに

PFOS をはじめとする有機フッ素化合物(Perfluoro organic compounds，PFCs)は耐熱性，耐薬品性，界面活性，光透過性等に優れているため，表面処理剤，乳化剤, コーティング剤, 撥水剤等の構成成分として，あるいはその中間原料として使用されてきた。PFOS は，ストックホルム条約(POPs 条約)や化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律の規制により，原則その製造，使用等が禁止となった。PFOA 及びその類似物質については，製造事業所からの環境放出量及び製品中の含有量が削減され，最終的には廃絶するプログラム(2010/2015 PFOA StewardshipProgram)が進行中である。

これまでに千葉県内公共用水域の実態について報告[1)2)3)]してきた。2011 年度は，河川については未調査地点を中心に PFCs の調査を行い，港湾部の市原港(千葉港八幡地区)については, 2010 年 8 月に湾中央部(St.2)で PFPeA をはじめとする PFCAs 濃度が上昇[3)](図１)したことを受け，その流入域の河川，水路についての調査を行った。また，環境大気中の PFCs とその前駆体物質等のフッ素テロマー類について，2011 年 2 月と 9 月にサンプリングを行った。

ここでは，これらの調査結果について報告する。

## 2　方法

PFCs の分析は, 試料を Oasis WAX で抽出し LC/ MS/ MS で測定する既報[4)]に準じて，サロゲートを使用するなどの改良を加えた方法で，調査対象の PFCs として表１に示す 13 種のパーフルオロカルボン酸類(PFCAs)と 5 種のパーフルオロスルホン酸類(PFSAs)の分析を行った。

表１　PFCs

| | | |
|---|---|---|
| Perfluorocarboxylic acids (PFCAs) | | |
| | Perfluoro-n-butanoic acid | (PFBA) |
| | Perfluoro-n-pentanoic acid | (PFPeA) |
| | Perfluoro-n-hexanoic acid | (PFHxA) |
| | Perfluoro-n-heptanoic acid | (PFHpA) |
| | Perfluoro-n-octanoic acid | (PFOA) |
| | Perfluoro-n-nonanoic acid | (PFNA) |
| | Perfluoro-n-decanoic acid | (PFDA) |
| | Perfluoro-n-undecanoic acid | (PFUdA) |
| | Perfluoro-n-dodecanoic acid | (PFDoA) |
| | Perfluoro-n-tridecanoic acid | (PFTrDA) |
| | Perfluoro-n-tetradecanoic acid | (PFTeDA) |
| | Perfluoro-n-hexadecanoic acid | (PFHxDA) |
| | Perfluoro-n-octadecanoic acid | (PFODA) |
| Perfluorosulfonic acids (PFSAs) | | |
| | Perfluoro-n-butanesulfoic acid | (PFBS) |
| | Perfluoro-n-hexanesulfonic acid | (PFHxS) |
| | Perfluoro-n-heptanesulfonic acid | (PFHpS) |
| | Perfluoro-n-octanesulfonic acid | (PFOS) |
| | Perfluoro-n-decanesulfonic acid | (PFDS) |

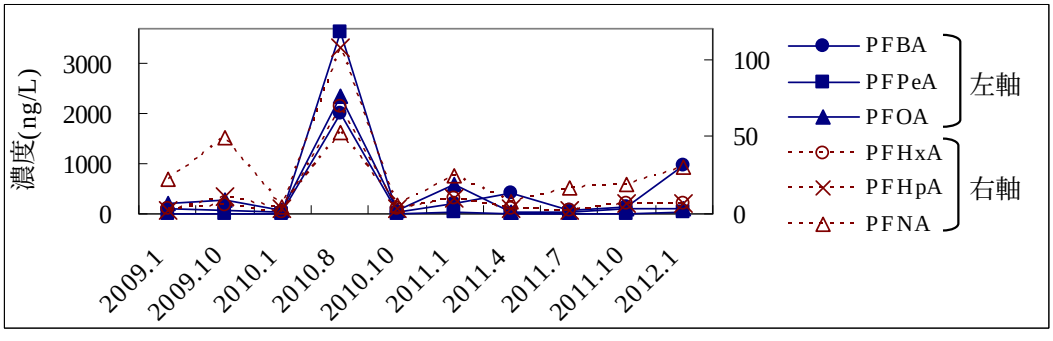



図１　市原港 St.2 の PFCAs 濃度推移

２．１　河川調査

図２に示す河川の各地点において, 2011 年 4 月から 12 月の間で，表層水を採水した。

２．２　市原港調査

市原港の調査は 2007 年度から継続して行っているが，2011 年度も 4 月，7 月，10 月，1 月に，図３に示す湾口(St.1)，湾中央部(St.2)，湾奥(St.3)の 3 地点で表層と底層について採水した。

２．３　市原港流入域等の調査

市原港流入域での調査を行うとともに，PFOA の使用実績のある事業所(図２ PlantA)の聞き取り調査を行った。5 月に事業所の調査を行い，流入河川，水路については，湾中央部(St.2)の近くに流入している水路(図２：↓)の源流部(①-1～①-4)，西広下水路(②)，白旗川(③，④)，及び市原港最奥部公共ふ頭横(⑤)で，5 月と 6 月に，干潮の時間帯に採水を行った。

２．４　環境大気調査

共同研究機関である兵庫県が中心となって行う環境大気中の PFCs 及び PFCs の前駆体物質等(フッ素テロマー類など)の調査に参画して，図３に示す環境研究センター(★)の２階建て建物屋上に設置したハイボリュームサンプラーで 24 時間のサンプリングを行った。(冬季：2 月 22 日～23 日，23 日～24 日の 2 回，夏季：9 月 5 日～6 日，6 日～7 日，7 日～8 日の 3 回)

サンプリングした試料について，環境大気中の主に粒子体に吸着している PFCs を捕集した石英繊維ろ紙(PALL 2500QAT-UP)の部分, 主にガス体の PFCs を捕集した PUF(ポリエーテルタイプ)の部分，PFCs 前駆体物質であるフッ素テロマーアルコールなどの揮発性のあるフッ素テロマー化合物を捕集した活性炭素繊維フェルトの部分ごとに分析を行った。石英繊維ろ紙, PUF 部分の PFCs の分析は当センターが, 活性炭繊維フェルト部分のフッ素テロマー化合物の分析 [5]については兵庫県環境研究センターが担当した。

３　調査結果と考察

３．１　河川調査

調査河川(湖沼)と地点名，及び検出された主な PFCs の濃度を表２に示した。

今回の調査で PFCAs が 80 ng/L 以上の濃度での検出された地点は，養老川の浅井橋，養老大橋，桑納川の桑納橋の 3 地点であった。養老川浅井橋の PFOA はこれまでの調査でも同程度の濃度が検出されていて上流部からの負荷の流入 [2]が継続していることが考えら

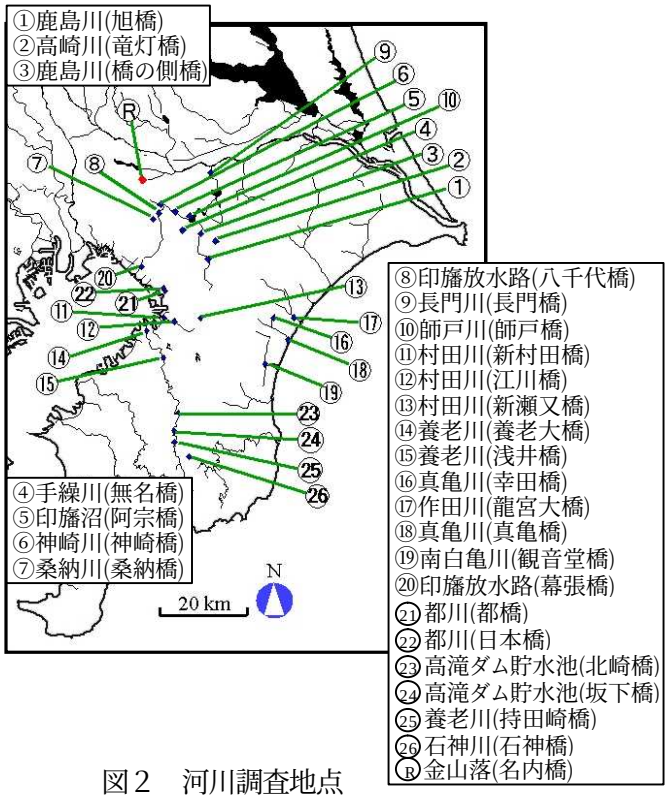



図２　河川調査地点

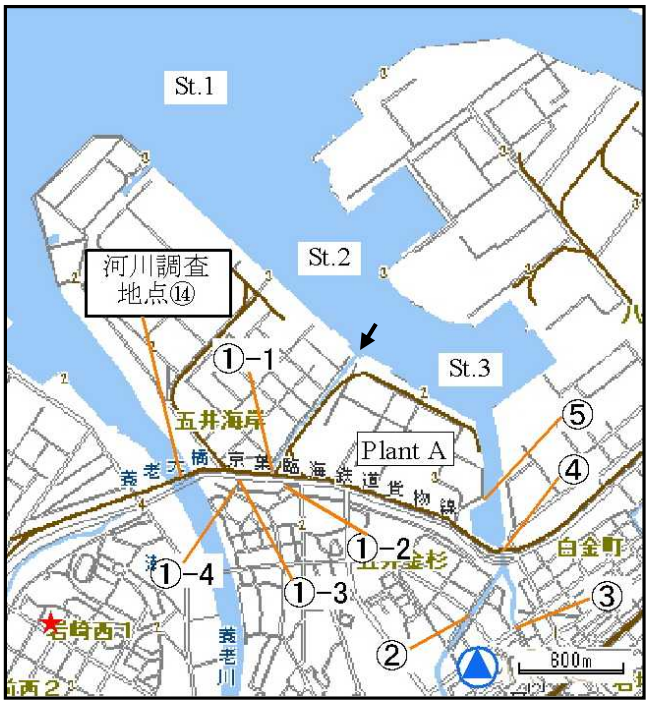



図３　市原港及び周辺の調査地点

れた。下流部にある養老大橋では PFOA の濃度は低下していたが、PFBA の濃度は浅井橋よりも高く、PFCAs 中の濃度組成比も約 75%を占めていた。

印旛放水路支川の桑納川桑納橋 では PFNA が他の調査地点より高い濃度であったが，本川の八千代橋では 17 ng/L 程度まで低下していた。

河川における PFSAs については，これまでに調査した範囲では金山落の PFOS(名内橋(地点Ⓡ)：230 ng/mL) [1]以外には高濃度検出されていない。今回の調査でも印旛放水路上流八千代橋，印旛沼(新川)阿宗橋とその流入河川の神崎川神崎橋の 3 調査地点で 11～14 ng/L の PFOS が検出されたが，他の河川の調査地点では 5 ng/L 以下であった。

３．２　市原港調査

St.1，St.2，St.3 における 2007 年 10 月からの PFOA 濃度の推移を図４に示した。

陸域からの流入負荷の影響が大きいと考えられる St.3 の表層水の PFOA 濃度は，2010 年 8 月を除くと St.１や St.2 と比べて高い濃度で推移していたが，2011 年度では同じ年 4 回の調査を実施した前年度と比べ濃度変動が少なくなり，最高濃度も 1,800 n/L(2011 年 1 月)に対して 250 ng/L(2011 年 7 月)と，負荷流入量が減少したと考えられる挙動であった。また，St.1，St.2 の 2011 年度の調査では，表層水の PFOA 濃度は 100 ng/L 以下で推移した。

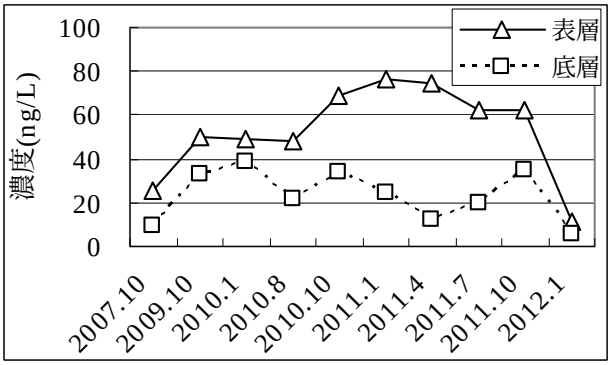
これに対して，PFBA は 2010 年 8 月の PFCAs の濃度上昇以降も高濃度で検出(2011 年 4 月 St.1：1,500 µg/L, St.3：2,400 µg/L, 2012 年 1 月 St.3：1,200 µg/L）されることがあり，2011 年度の調査ではそれまでとは異なる PFCAs の濃度組成比となった。(図５） また，PFBA の濃度組成比が高い傾向は，近接する河口付近にある養老大橋(地点⑭)の調査結果と近似していて，同じ発生源の負荷があることも考えられた。

３．３　市原港流入域等の調査

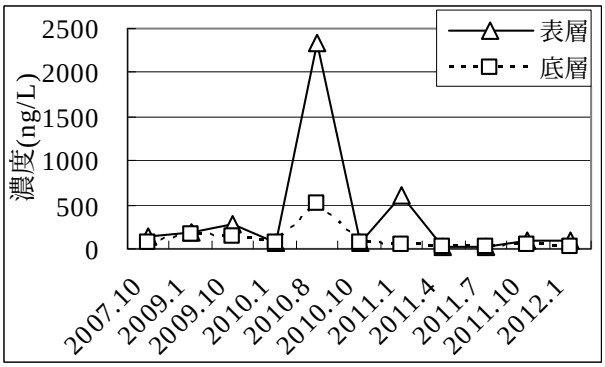
各調査地点(地点①-1～①-4，②～⑤)の PFCAs 濃度を図６に示した。②，③，④で高い濃度の PFCAs(PFOA で 200～530 ng/L)が検出された。地点①-1～①-4 ではそれ以上に高い PFCAs が検出され，①-1～①-4 の PFOA 濃度は 1,600 ng/L 以上であり，中でも①-4 の PFPeA 濃度は 4,100 ng/L であった。調

表２　県内の河川調査結果

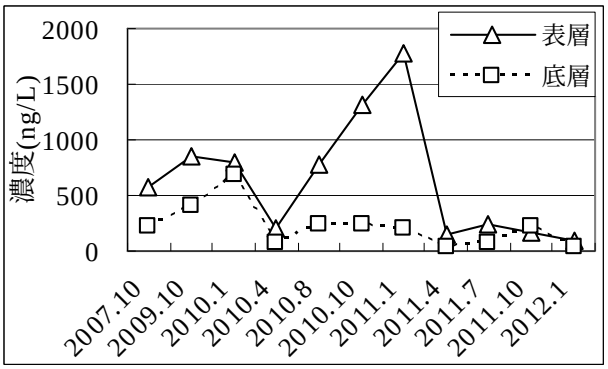
| 河川･湖沼名 | 採水地点名 | PFBA | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFOS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 鹿島川 | 旭橋 | 5.3 | 2.9 | 2.7 | 2.7 | 19 | 1.6 | 3.6 |
| 高崎川 | 竜灯橋 | 5.7 | 3.6 | 5.7 | 8.0 | 29 | 3.3 | 1.8 |
| 鹿島川 | 鹿島橋の側橋 | 5.9 | 3.1 | 4.0 | 5.2 | 23 | 2.3 | 2.0 |
| 手繰川 | 無名橋 | 2.9 | 1.5 | 1.8 | 2.5 | 15 | 7.9 | 3.5 |
| 印旛沼 (新川) | 阿宗橋 | 4.6 | 4.1 | 6.8 | 4.5 | 25 | 16 | 11 |
| 神崎川 | 神崎橋 | 6.5 | 6.6 | 7.8 | 4.8 | 24 | 8.4 | 14 |
| 桑納川 | 桑納橋 | 4.5 | 2.8 | 3.9 | 5.2 | 22 | 89 | 6.8 |
| 印旛放水路上流 | 八千代橋 | 3.6 | 2.6 | 4.7 | 4.5 | 25 | 17 | 11 |
| 長門川 | 長門橋 | 7.6 | 4.8 | 5.7 | 5.2 | 25 | 6.8 | 4.4 |
| 師戸川 | 師戸橋 | 6.6 | 4.1 | 4.4 | 4.7 | 22 | 5.2 | 2.9 |
| 村田川 | 新村田橋 | 8.1 | 3.3 | 3.5 | 3.2 | 35 | 4.6 | 0.87 |
| 村田川 | 江川橋 | 4.5 | 2.4 | 2.7 | 2.9 | 38 | 2.4 | 0.72 |
| 村田川 | 新瀬又橋 | 3.6 | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 19 | 1.7 | 0.67 |
| 養老川 | 養老大橋 | 250 | 23 | 4.0 | 4.9 | 37 | 11 | 1.9 |
| 養老川 | 浅井橋 | 28 | 7.6 | 11 | 9.2 | 88 | 30 | 1.0 |
| 真亀川 | 幸田橋 | 5.6 | 9.1 | 8.6 | 6.9 | 30 | 6.7 | 2.3 |
| 作田川 | 龍宮大橋 | 3.2 | 1.8 | 2.7 | 3.5 | 18 | 3.1 | 3.7 |
| 真亀川 | 真亀橋 | 6.4 | 2.8 | 11 | 3.6 | 22 | 3.4 | 1.9 |
| 南白亀川 | 観音堂橋 | 3.8 | 2.4 | 2.2 | 3.1 | 19 | 2.5 | 0.81 |
| 印旛放水路下流 | 幕張橋 | 6.6 | 3.0 | 2.1 | 2.3 | 19 | 4.9 | 2.3 |
| 都川 | 都橋 | 6.9 | 2.1 | 2.1 | 2.3 | 19 | 2.9 | 1.4 |
| 都川 | 日本橋 | 3.0 | 2.2 | 2.5 | 3.5 | 23 | 45 | 4.3 |
| 高滝ダム | 北崎橋 | 3.4 | 2.7 | 2.8 | 4.3 | 21 | 0.80 | 0.19 |
| 高滝ダム | 坂下橋 | 1.5 | 0.55 | 0.62 | 1.3 | 16 | 2.0 | 0.11 |
| 養老川 | 持田崎橋 | 1.4 | 0.57 | 0.45 | 1.2 | 15 | 0.46 | ND |
| 石神川 | 石神橋 | 18 | 6.3 | 9.5 | 11 | 39 | 4.2 | 0.90 |




St.1

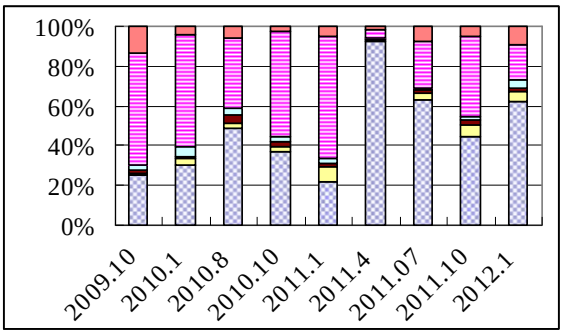



St.2

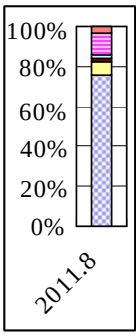



St.3

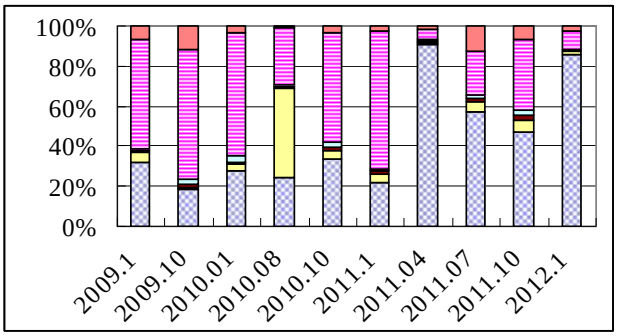
図４　市原港の PFOA 濃度の推移



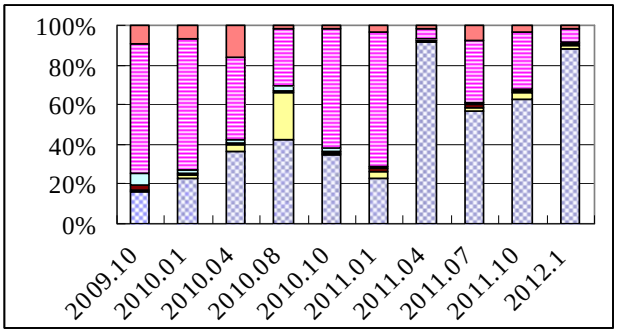

St.1（表層）




養老大橋
(地点⑭)




St.2（表層）




St.3（表層）

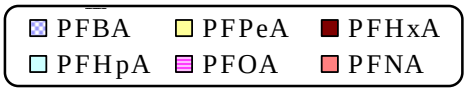



図５　市原港の PFCAs の濃度組成比の推移と
養老大橋の濃度組成比

査時の目視では流量の少ない水路であったが，流量の増減によっては市原港 St.2 の PFCAs 濃度に影響を与えたことが示唆された。

また，地点①-4 から続く地点①-3 の先には養老川につながる水門があり，調査時に水門は閉じられていたがわずかに水路からの流出が認められた。水門は養老大橋から見えるすぐ上流にあり，この水路からの負荷が養老川の PFCAs 濃度に影響を与えることも考えられた。

聞き取り調査を行った事業所(PlantA)では，フッ素樹脂の乳化剤として分析対象としている PFCAs 以外の代替物質に移行していると説明があったが，市原港の PFOA 濃度が依然として高い水準で推移していることを事業所に対して示したところ，事業所が対策を実施したかは不明であるが，それを契機として 2011 年度の調査時に市原港で PFOA 濃度がこれでのように高濃度となることが無くなり，前述の水準で推移した。ただし，PlantA に隣接する地点⑤の PFOA 濃度

(5 月：950 ng/L，6 月：1,900 ng/L)は，流入河川の地点②，③，④よりも高く，今後も市原港において PFCs 濃度を継続的に監視していく必要があると考えられた。

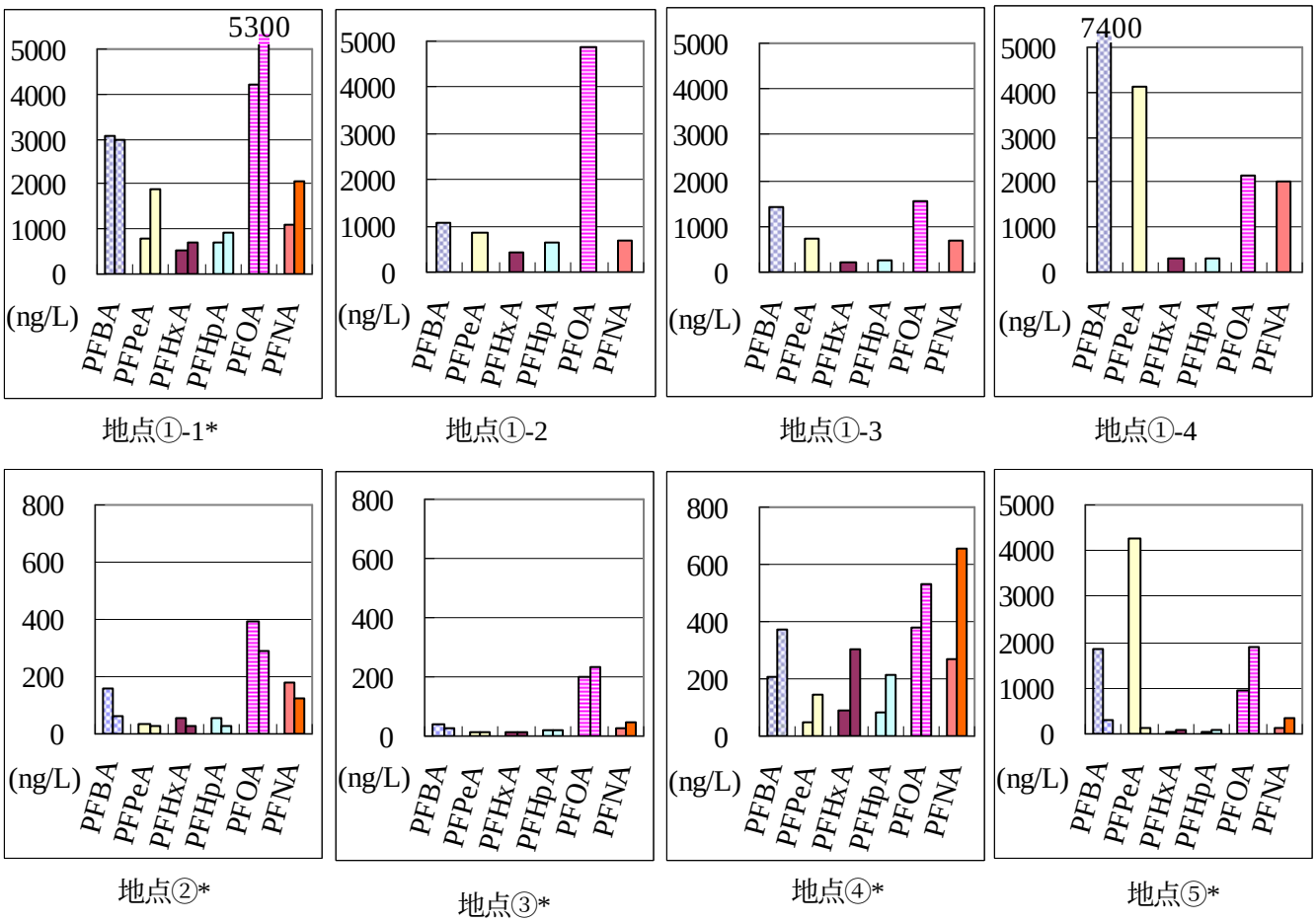
３．４　環境大気調査

環境大気中の PFCAs 濃度を表３に，石英繊維ろ紙部分と PUF 部分ごとの濃度を図 7 に示した。PFCAs は，PFBA，PFHxA，PFOA，PFNA が 10 pg/m$^3$以上の濃度で検出されたが，冬季と夏季で大気中の粒子体に吸着している濃度とガス体濃度の割合が異なっていた。2 月の調査では石英繊維ろ紙を分析した粒子体に吸着している濃度の方が高かったが，9 月の調査では PFOA 以外は PUF を分析したガス体濃度の方が高い結果となった。PFOA も大気の総濃度中の PUF 部分の分析値の割合が，2 月の 11%に対して 9 月は 27%であり，ガス体の割合が増えていた。9 月の調査当日の平均気温が 2 月よりも約 10℃高く，夏季では大気中のガス体の濃度の割合が増えることが考えられた。

PFSAs については 9 月の調査で PFOS が検出(4.1pg/m$^3$：3 回サンプリング平均値)されたが，他の PFSAs は検出されなかった。

表４に今回の調査で主に検出されたフッ素テロマー化合物を，表５に濃度を示した。フッ素テロマーアルコール，フッ素テロマーアクリル酸，フッ素テロマーメタクリル酸，フッ素テロマーアイオダイドが検出されたが，中でも高濃度の 6:2FTOH や 6:2FTMACL は，参加機関の中央値と比べ大きな値であった。

PFCAs，フッ素テロマー化合物の各サンプリング日ごとの濃度と，そのサンプリングを行った 24 時間における風配図を図８～１０に示した。PFNA 以外の PFCAs は，冬季，夏季ともに北～東北東からの風向




(＊地点①-1，②，③，④，⑤の各化合物の左棒は 5 月の調査結果。右棒及び他の地点は 6 月の調査結果。)

図６　市原港流入域の調査地点

時(2 月 22 日～23 日, 9 月 6 日～7 日)に濃度が高くなる傾向があった。また，フッ素テロマー化合物も冬季の 10:2FTOH 以外は, 北～東北東の範囲の風向時に濃度が高い傾向があり，この風向時の 6:2FTOH ，6:2FTMACL ，8:2FTI の濃度は，冬季，夏季ともに環境大気調査参加機関の中で最高値であった。これらのことからサンプリング地点の環境研究センターから北～東北東の方角に，PFCs 関連化合物の排出源となる施設の存在が示唆された。

## 4　まとめ

環境中の有機フッ素化合物濃度について, 2011 年度に実施した公共用水域(河川及び市原港)及び環境大気の調査結果は，以下のとおりであった。

県内河川の今回の調査では，PFCAs は養老川浅井橋でこれまでの調査と同程度の PFOA が検出されたほか，PFBA，PFNA も高い濃度の地点があったが，PFSAs の高濃度地点はなかった。

市原港では PFOA 濃度が以前と比べ低い水準で推移したが，PFBA が高濃度で検出されることがあり，PFCAs の濃度組成比はこれまでと異なる傾向を示した。

市原港流入域等の調査では，市原港に流入する水路から高濃度の PFCAs が検出されたが, 排出源の特定には至らなかった。

環境大気の調査では，PFCAs やフッ素テロマー化合物が，特定の範囲の風向時に特異的に高い濃度で検出され，排出源の存在が考えられた。

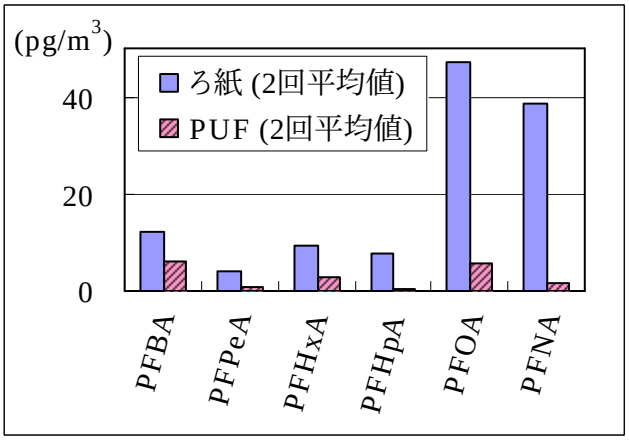
**【参考文献】**


1) 吉澤正，清水明，宇野健一：有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態－PFOS 及び PFOA－，千葉県環境研究センター年報，第 7 号, 210-215(2009)
2) 清水明，栗原正憲，吉澤正，杉山寛：有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について, 千葉県環境研究センター年報，第 9 号(2011)
3) 清水明，栗原正憲，吉澤正：千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態－市原港の PFCs 濃度について－，第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 576-577(2011)
4) 栗原正憲, 吉澤正, 清水明, 宇野健一：海水中 PFCs の前処理, 測定条件の検討, 千葉県環境研究センター年報，第 8 号，185-192(2010)
5) 竹峰秀祐，鈴木元治，松村千里，中野武：フッ素テロマー化合物の分析法の検討，第 18 回環境化学討論会講演要旨集，566-567(2009)

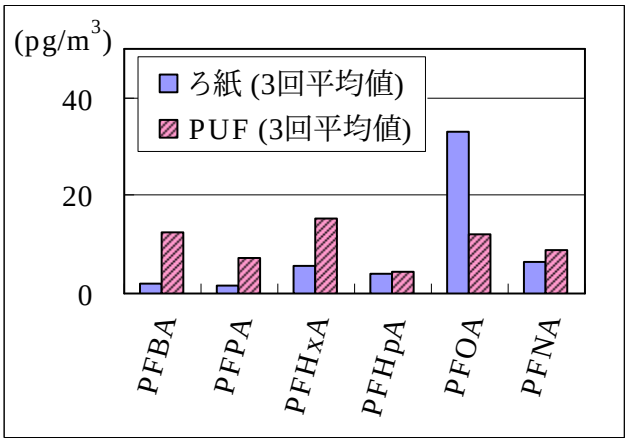

表３　環境大気中の PFCAs 濃度　　(pg/m³)

| | 2月 | 9月 |
|---|---|---|
| PFBA | 18 | 14 |
| PFPeA | 4.9 | 8.7 |
| PFHxA | 12 | 21 |
| PFHpA | 8.1 | 8.2 |
| PFOA | 53 | 45 |
| PFNA | 40 | 15 |

2 月は 2 回サンプリング，9 月は 3 回サンプリングの分析結果の平均値。9 月の PFNA は 3 日目のサンプリング分が欠測のため，2 回平均値。




（2 月調査）




（9 月調査）

〔 PFNA は 2 回平均値 〕

図７　捕集材ごとの PFCAs 濃度

表４　検出された主なフッ素テロマー化合物

| | | |
|---|---|---|
| フッ素テロマーアルコール | 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan-1-ol | (6:2FTOH) |
| | 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol | (8:2FTOH) |
| | 1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol | (10:2FTOH) |
| フッ素テロマーアクリル酸 | 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl acrylate | (6:2FTACL) |
| | 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl acrylate | (8:2FTACL) |
| フッ素テロマーメタクリル酸 | 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate | (8:2FTMACL) |
| フッ素テロマーアイオダイド | 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyl Iodide | (6:2FTI) |
| | 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Iodide | (8:2FTI) |
| | 1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyl Iodide | (10:2FTI) |

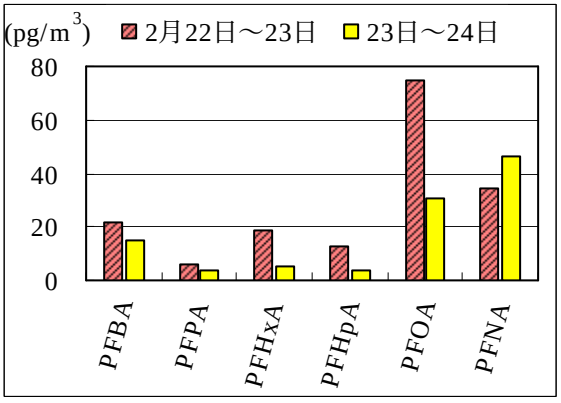
表５　環境大気中のフッ素テロマー化合物の濃度

（2 月調査結果）

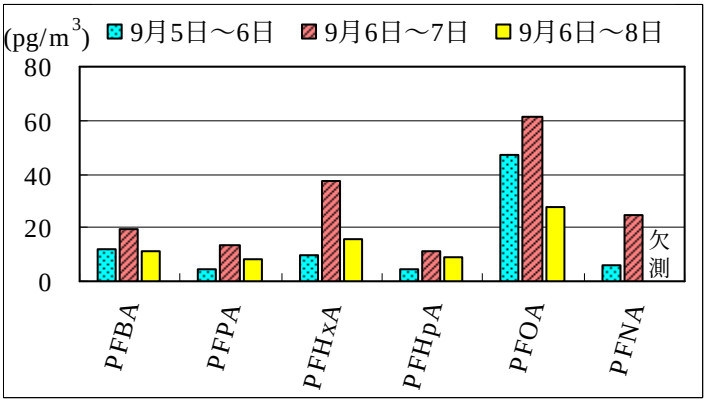
| | 6:2FTOH | 8:2FTOH | 10:2FTOH | 6:2FTACL | 8:2FTACL | 6:2FTMACL | 6:2FTI | 8:2FTI | 10:2FTI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 環境研究センター本館屋上（2回のサンプリング平均値） | 440 | 330 | 17 | 8.5 | 40 | 500 | 95 | 22 | 3.4 |
| 参加13機関中央値 | 23 | 170 | 25 | 1.0 | 11 | 2.5 | 1.7 | 2.4 | 2.1 |

（9 月調査結果）

| | 6:2FTOH | 8:2FTOH | 10:2FTOH | 6:2FTACL | 8:2FTACL | 6:2FTMACL | 6:2FTI | 8:2FTI | 10:2FTI |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 環境研究センター本館屋上（3回のサンプリング平均値） | 160 | 210 | 44 | 20 | 140 | 300 | 560 | 11 | 16 |
| 参加15機関中央値 | 46 | 190 | 35 | 1.0 | 7.5 | 3.5 | 0.25 | 2.1 | 0.25 |

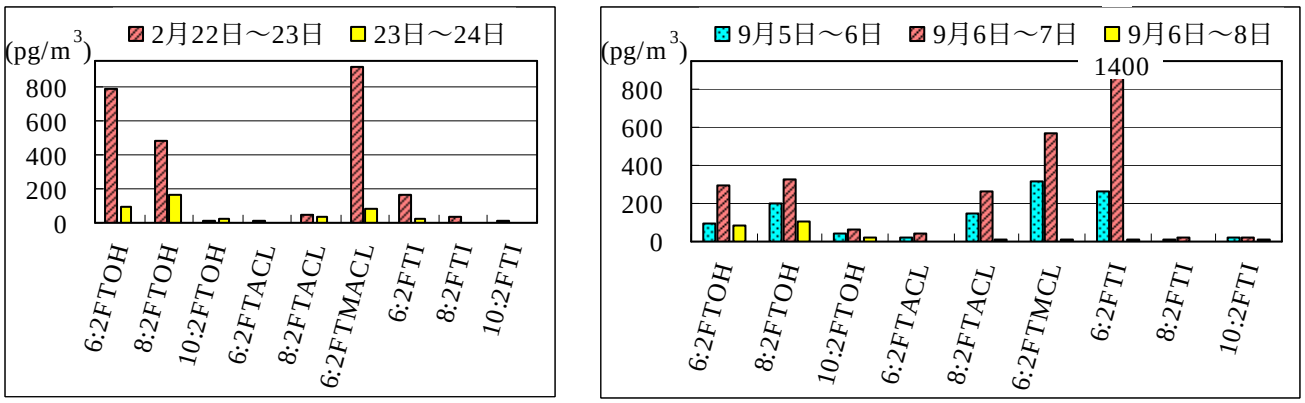



（2 月調査）



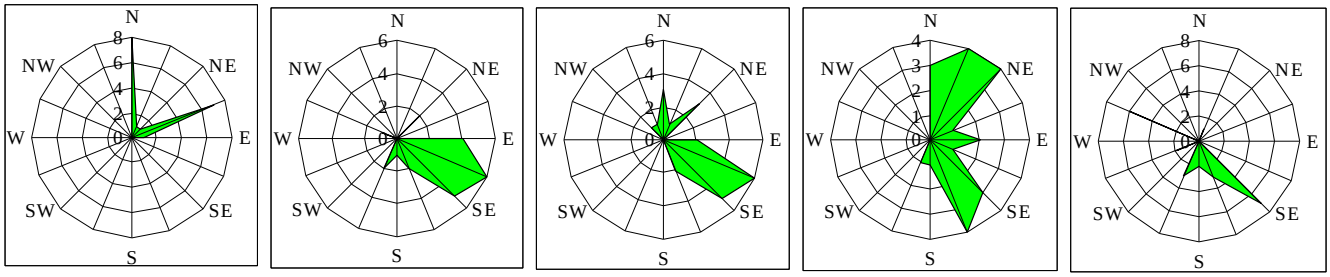

（9 月調査）

図８　調査日ごとの PFCAs 濃度




（2 月調査）　　（9 月調査）

図９　調査日ごとのフッ素テロマー化合物濃度




2 月 22 日～23 日　2 月 23 日～24 日　9 月 5 日～6 日　9 月 6 日～7 日　9 月 7 日～8 日

図１０　ハイボリュームサンプラーで 24 時間サンプリングしている時の風配図

Distribution of perfluorochemicals in public water and ambient air

Akira SHIMIZU, Masanori KURIHARA, Tadashi YOSHIZAWA

難分解性であり環境中での残留性や毒性が問題となっているPFOS，PFOAをはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)について，環境中の実態調査を行った。2007年度から調査を実施している公共用水域において、河川については未調査地点を中心に，これまでにPFCAsが高濃度検出されている港湾部については継続調査を行うとともに排出源の特定を目的として流入河川・水路の調査を行った。環境大気中についてはPFCs及びPFCsの前駆体物質等の調査を実施し，風向等による考察を行った。

河川調査における PFCAs は，今回調査した数地点で 80 ng/L 以上の濃度が検出されたが，PFSAs の高濃度の地点は存在しなかった。港湾部における PFOA の濃度は，これまでの調査結果と比べ低い水準で推移し，PFCAs の濃度組成比は PFBA の組成比が PFOA よりも大きい傾向となった。港湾部への流入水路で高濃度の PFCAs が検出されたが，排出源の特定には至らなかった。環境大気の調査では，特定の風向時に PFCAs や PFCs の前駆体物質等の濃度が高くなる傾向があり，排出源の存在が示唆された。

キーワード：有機フッ素化合物(PFCs)，PFOS，PFOA，フッ素テロマー類，実態調査，排出源