

河川水および底質の HBCD, PFCs 組成

栗原正憲 清水 明

1 はじめに

当研究室で行ったこれまでの調査では、河川水の有機フッ素化合物(PFCs)の組成は PFBA~PFOA 等の溶解度の高いもので多くの割合が占められており、炭素鎖が長く溶解度の低いPFCsほど低濃度の傾向にあった¹⁾。しかし土壌と水との分配試験では、溶解度の低いPFDAはPFOAよりも約10倍土壌へ分配しやすい傾向が見られ²⁾、溶解度の低いPFCsは河川水に比べて底質等に多くの割合が分布していると考えられた。

新たに POPs に追加されたヘキサブromシクロデカン(HBCD)は、水への溶解度が低く、オクタノール/水分分配係数 $\log Pow$ は実験値 5.1~5.5(計算値 7.7)と、直鎖の PFCs でいえば PFNA~PFDoDA(計算値 4.8~6.4)に近く、PFCs 同様に底質への沈着が予想される。今回、千葉県内の河川において、河川水および底質の HBCD と PFCs の実態調査を行った。

2 方法

調査地点の位置と名称を図1、表1に示した。地点1は印旛沼から東京湾に流れる河川であり、地点2は都市部を流れる河川である。地点3~8は地点1、2に比べ郊外を流れる河川といえる。地点5~8は番号順に同じ河川を下流に向かっており、途中で下水処理場や電機メーカーの工場等からの排水が流入している。河川水と底質

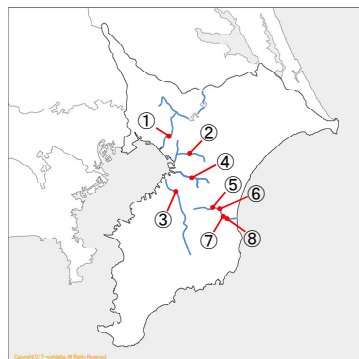


図1 調査地点図

表1 調査地点名

地点番号	地点名
1	花見川 亥鼻橋
2	都川 旭橋
3	養老川 権現堂橋
4	村田川 江川橋
5	一宮川 昭和橋
6	一宮川 日進橋
7	一宮川 東橋
8	一宮川 川瀬橋

(おおむね5cm深さまで)を2013年12月~2014年1月にかけて採取した(地点6は河川水のみ)。

HBCDは河川水1~2Lを図2に示したフロー³⁾により分析し濃度を測定した。また、TOCとSSをJIS

K0102により分析した。乾燥重量4~20g相当の底質試料を図3のフロー⁴⁾により分析した。底質に含まれる水分中のHBCD量を、含水率と水試料の濃度から算出して差し引きし、底質濃度(ng/kg)とした。また、CNコーダーにより底質の炭素濃度を測定した。

水質、底質共にPFCsは既報に基づいて分析した²⁾。

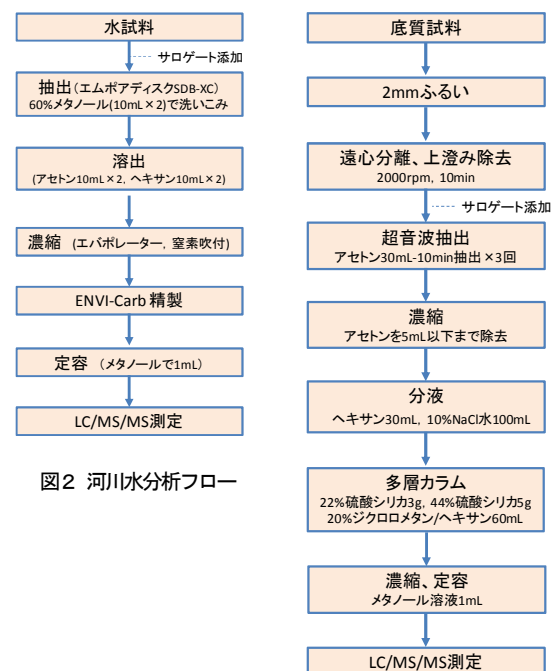


図2 河川水分析フロー

図3 底質分析フロー

3 結果

3・1 河川水の濃度

各地点の河川水のHBCD, PFCs濃度を表2に示した。HBCDは、 α -体 N.D.~2.3ng/L, β -体 N.D.~0.5ng/L, γ -体 N.D.~1.8ng/Lであった。PFCsは、PFBA~PFNAはすべての地点で検出されたが、分子量の大きいPFDA以降は不検出(0.4ng/L未満)の地点が多かった。また、TOCやSSとの間に明らかな相関のあるものは見られなかった。

地点5~7の間では下水処理場と複数の電機メーカーの工場があり、その排水が流入している。河川水質の変化としては、いくつかのPFCAs, PFOSと α , γ -HBCDでわずかに濃度上昇しているともいえるが、排水の影響であるか確認はできていない。

表2 河川水の HBCD, PFCs 濃度(ng/L)および SS, TOC 濃度(mg/L)

番号	TOC	SS	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
1	2.7	7.6	0.3	<0.1	1.2	5.2	3.1	5.8	4.4	13	12	1.8	1.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.5	<0.4	2.7	<0.4
2	1.8	2.6	0.2	<0.1	0.1	6.2	1.5	1.7	1.7	8.7	2.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.4	0.7	<0.4	2.0	<0.4
3	2.6	4.4	1.8	0.3	0.3	31	4.0	7.4	5.3	52	21	0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	1.9	<0.4	
4	2.0	4.8	0.2	<0.1	0.2	5.3	2.5	3.4	3.3	50	4.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	1.1	0.6	<0.4	1.0	<0.4
5	3.6	2.4	2.3	0.5	0.6	4.0	2.1	2.5	3.1	10	3.1	0.3	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	1.5	<0.4	1.8	<0.4
6	3.0	10	<0.2	<0.2	<0.2	7.4	2.2	2.9	3.3	11	3.4	0.6	0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	1.1	<0.4	3.6	<0.4
7	4.0	9.2	1.3	0.2	1.8	9.5	4.0	5.6	4.8	13	5.9	1.1	0.8	<0.4	<0.4	<0.4	0.5	0.8	<0.4	3.2	<0.4
8	3.5	4.4	1.7	0.2	1.8	7.9	2.9	4.0	3.7	11	4.3	0.7	0.6	<0.4	<0.4	<0.4	0.4	0.6	<0.4	2.2	<0.4

表3 底質の HBCD, PFCs 濃度(ng/kg)および炭素濃度(%)

番号	炭素%	主要粒子	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTTrDA	PFTeDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
1	0.26	砂	100	<20	460	37	20	35	89	230	53	67	42	49	35	19	<5	<5	<5	150	8
2	2.1	砂～泥	4800	820	2100	29	14	26	36	180	99	81	70	150	250	100	<5	<5	<5	130	25
3	0.10	砂	16	<10	32	44	14	17	28	91	81	19	8	11	7	3	<5	<5	<5	11	<5
4	0.15	砂	28	<10	57	32	20	22	28	180	62	25	12	12	10	7	<5	<5	<5	38	12
5	0.22	砂	58	11	140	35	17	20	27	110	52	30	14	16	9	7	<5	5	<5	72	<5
6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	0.12	砂	22	<10	63	24	17	26	30	85	29	25	8	12	7	6	<5	<5	<5	65	<5
8	0.14	砂	91	13	270	24	12	27	24	61	29	31	14	15	9	6	<5	<5	<5	21	<5

検出下限未満

～100

100～1000

1000以上

3・2 底質の濃度

各地点の底質濃度(ng/kg)を表3に示した。PFDA～PFTeDAおよびPFDSは、河川水から検出されない地点においても底質からは検出されることが多かった。HBCDは地点2で α -体4800ng/kg、 β -体820ng/kg、 γ -体2100ng/kgと他地点に比べ顕著に高い濃度で検出された。地点2の底質の特徴としては、他地点の粒子径が砂(2～1/16mm)が主であるのに対して、より細かいシルト～泥を多く含んでいること、また炭素濃度が2.1%と他の地点の0.14～0.26%よりも顕著に高いことであった。

地点2の河川水と底質のPFCs組成の比較を図4に示した。河川水ではPFBA～PFOAで80%が占められるが、底質では30%に満たず、溶解度の低いPFNA～PFTeDAで70%が占められていた。

河川水濃度に対する底質濃度の比(最大, 最小, 幾何平均)を図5に示した。不検出の地点では検出下限値の1/2の濃度として計算した。おおむね分子量の増加とともに比が高くなり底質に分布する傾向にあった。HBCDは各地点間の差が大きかった。

4 まとめ

HBCDおよびPFDAより炭素鎖の長い(溶解度の低い)PFCsの河川水濃度は低く、HBCD濃度は異性体合計で最大3.7ng/Lであった。しかし底質からは、河川水から検出されないものも検出されることが多く、HBCDは異性体合計で7700ng/kgと高濃度で検出される地点があった。

河川水と底質のPFCs組成を比較すると、溶解度の低いPFCsほど底質において組成比率が高

くなる傾向にあり、底質に吸着・濃縮しやすいことが窺えた。底質への濃縮率は、分子量の大きいものほど高く、底質の炭素濃度や粒子径との関連も考えられた。

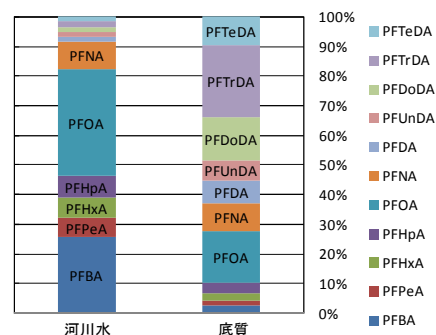


図4 組成比較(地点2)

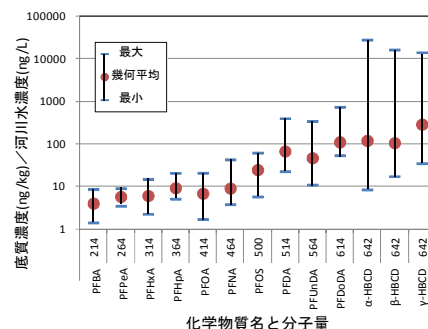


図5 河川水と底質の濃度比

5 参考文献

- 1) 有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について：清水明, 植村匡詞, 栗原正憲, 吉澤正, 千葉県環境研究センター年報, vol.11(2013)
- 2) 廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査：栗原正憲, 植村匡詞, 吉澤正, 千葉県環境研究センター年報, vol.11(2013)
- 3) 環境水中のヘキサブロモシクロデカン分析法の検討：市原真紀子, 山本敦史, 角谷直哉, 大阪市立環科研報告, 第75集, p50～55 (2013)
- 4) 底質中ヘキサブロモシクロデカンの分析法の検討：舟橋祐子, 澤田明子, 松尾和彦, 出口義国, 中野武, 第22回環境化学討論会要旨集, p568～569