

有機フッ素化合物の環境実態調査結果

○三島聡子 長谷川敦子 (神奈川県環境科学センター)

有機フッ素化合物は、有害性、残留性、生物蓄積性があるため、地球規模の汚染が問題となっている。このうちペルフルオロ（オクタン-1-スルホン酸）（以下、「PFOS」と略）は平成 21 年 10 月に「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」（以下、「化審法」と略）における第一種特定化学物質となり、原則的に製造、輸入、使用が禁止された。本研究では、県内河川における PFOS 及びその代替物質の実態調査を行い、使用禁止等による PFOS の環境中の実態を明らかにした。

1 はじめに

近年、有機フッ素化合物は、地球規模で残留性や蓄積性が問題となっている物質だが、この中で PFOS は、多数のフッ素 (F) を有する構造のため (図 1)、疎水性かつ疎油性という特徴を持っている。この特徴から様々な用途で使われてきたが (表 1)、一方で有害性等が明らかとなったため (表 2)、平成 21 年 5 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) において世界的に製造・輸出入・使用の規制等が決定された。これを受けて、わが国でも平成 21 年 10 月に化審法で第一種特定化学物質に指定され、平成 22 年 4 月から原則として製造、輸入及び使用が禁止された。

PFOS の製造、使用事業者は、使用の中止や代替品への切替による削減が行われているが、POPs 条約では必須の特定用途についての適

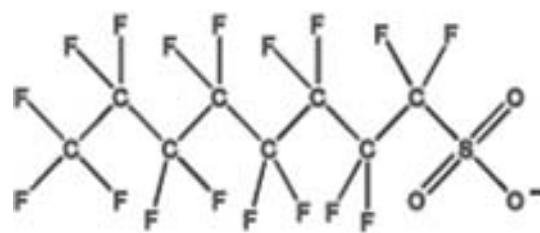


図1. PFOSの構造

表1. PFOSの用途

主な過去の用途	現在の化審法上の不可欠用途 (第一種特定化学物質で使用を例外的に認める用途)
半導体用反射防止剤・レジスト	
金属メッキ処理剤	エッチング剤(圧電フィルタ又は高周波に用いる化合物半導体用)の製造
泡消火薬剤など	化合物半導体用の製造
写真フィルム又は印画紙	半導体用のレジストの製造
航空機用の作動油	業務用写真フィルムの製造
紡糸用の処理剤	
金属用又は半導体用のエッチング剤	
工業用の研磨剤	
防蟻用の防虫剤	

表2. PFOSの有害性

項目	判定	備考
分解性	好氣的分解及び嫌氣的分解 難分解性	
濃縮性	生物濃縮係数 (BCF) 200~1,500 (コイ 58day)	BCF<5,000: 高濃縮ではないと判断される物質 しかし、人為的発生源から最も遠く離れた北極圏の動物調査等から残留性、長期蓄積性があると判断された。
慢性毒性	反復投与毒性 0.03mg/kg/day (カニクイザル26 週)	最小作用容量 (LOEL)
海外における基準値等	米国飲料水に関する暫定健康勧告 200ng/L	

用除外が設けられており、化審法でも不可欠用途については十分な管理のもとで例外的に製造、輸入及び使用が認められている（表 1）。

また、米国環境保護庁が、PFOS の類似物質であるペルフルオロ-1-オクタン酸（以下、「PFOA」と略）についても、環境への影響が懸念されるため、環境中への排出削減と製品中の含有量削減についての自主削減計画 を立案したことから、PFOA についても削減への取組が行われている。

本県では、平成 19 年度から県内河川を対象に、PFOS、PFOA 及びそれらの代替物質についての実態調査を行ったので、その結果を報告する。

2 調査方法

はじめに、県内の代表的な 17 河川（図 2）において、平成 19 年度及び平成 20 年度に PFOS 及び PFOA の概況調査を行った。次に、概況調査において、他の河川と比較して PFOS 及び PFOA 濃度が比較的高かった小出川を平成 20

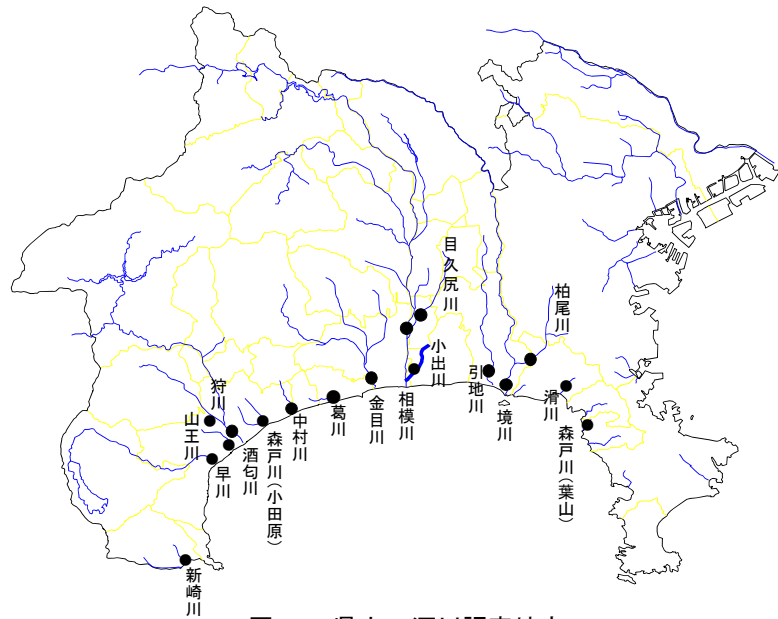


図 2 . 県内17河川調査地点

年度及び平成 21 年度に、狩川、金目川、小出川、目久尻川、引地川、境川、柏尾川及び森戸川（葉山）については、平成 23 年度から平成 24 年度にかけて、PFOS、PFOA 及び代替物質のペルフルオロ（ヘキサ-1-スルホン酸）(PFHxS)，ペルフルオロ（ヘプタ-1-スルホン酸）(PFHpS)，ペルフルオロ（ノナン-1-スルホン酸）(PFNS)，ペルフルオロ（デカン-1-スルホン酸）(PFDS)，ペルフルオロヘキサ-1-スルホン酸 (PFHxA)，ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA) ペルフルオロノナ

ン酸（PFNA）及びペルフルオロデカン酸）（PFDA）の詳細調査を行った。分析は「平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書（環境省）」の方法により行った。

3 結果及び考察

3.1 概況調査結果

県内の 17 河川水中の PFOS 濃度は 0.8～180ng/L、PFOA 濃度は<2～210 ng/L であり、平成 21 年度の環境省の全国調査における PFOS 最大濃度 100ng/L、PFOA 最大濃度 48ng/L と比較して PFOS については最高 1.8 倍、PFOA については最高 4.3 倍と高い数値であった。

3.2 詳細調査結果

平成 20 年度及び平成 21 年度に小出川詳細調査を行った。図 3 に示す各地点の河川水を採取し、分析した結果を図 4 に示す。PFOS 濃度は <0.1 ～41 ng /L、PFOA 濃度は 2～350 ng/L の範囲であった。平成 21 年度は、平成 20 年度より PFOS、PFOA いずれも全地点で濃度が減少しており、使用禁止等による効果が直ちに現れたと考えられる。

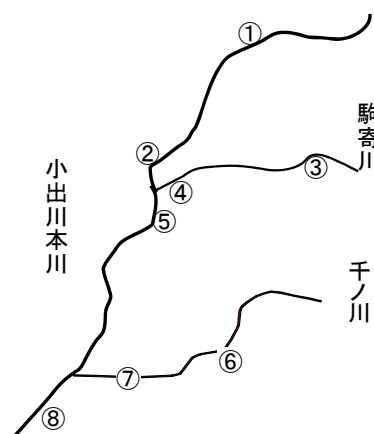


図 3 . 小出川本川、駒寄川及び千ノ川詳細調査地点

また、平成 22 年度には、平成 20 年度に PFOA 濃度が高かった小出川の支川の千ノ川の底質を表層から 20cm の深さまで採取し、1 層約 5 cm として分割したコアサンプルについて分析したところ、千ノ川の小出川合流地点の古相模橋の PFOS 濃度は 10-15cm のコアでは 4.5 ng/g と他の地点よりも 3 倍以上高い値であったが、表層

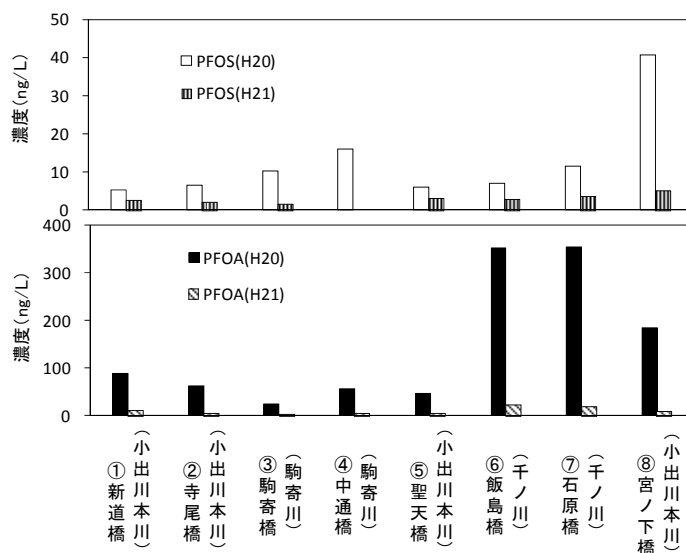


図 4 . 小出川本川、駒寄川及び千ノ川河川水詳細調査結果

(0-5cm) では 0.7 ng/g と下層より低い結果となった。過去には PFOS の環境への排出量が多かったが、最近では排出量が減少したことが推察された。

代替物質としての可能性がある有機フッ素化合物について、平成 23

年度に千ノ川で河川水の詳細調査を行った結果、飯島橋及び石原橋の PFOS 及び PFOA 濃度は平成 21 年度の詳細調査結果と同程度であった。測定した物質中では PFNA が最も高く（最大濃度 79ng/L）検出され、PFNA が代替物質として使用されていると考えられた。

平成 23 年度から平成 24 年度にかけて、狩川、金目川、目久尻川、引地川、境川、柏尾川及び森戸川（葉山）の PFOS、PFOA 等有機フッ素化合物の詳細調査を実施した。狩川、金目川、目久尻川、境川、柏尾川及び森戸川（葉山）については、平成 19 年度及び平成 20 年度の概況調査の PFOS 及び PFOA 測定結果より低い値であった。代替物質の濃度につ

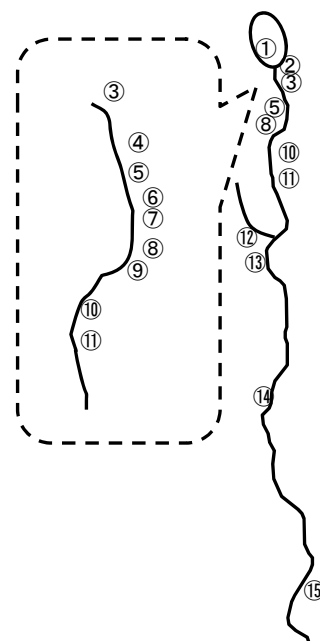


図 5 . 引地川詳細調査地点

いては、目久尻川の PFHxA の 30ng/L が最高濃度であった。

引地川詳細調査の調査地点を図 5 に、結果を図 6 に示す。⑥福田 1 号橋から下流の調査地点において上流の地点よりも PFOS 濃度が高く検出され、その濃度は、平成 19 年度及び平成 20 年度の概況調査における最大濃度 180ng /L と同程度であった。PFOA については概況調査の最大濃度 36 ng/L と比較して PFOA 濃度は低下していた。また、代替物質

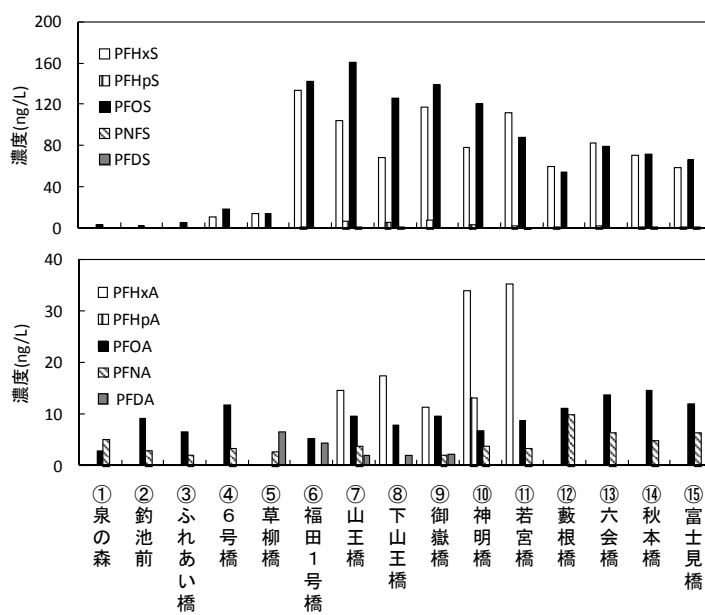


図 6 . 引地川河川水詳細調査結果

については、化審法上の PFOS 不可欠用途等で使用している事業所が存在すると考えられる。

4 今後の展開

今後は、引き続き有機フッ素化合物の実態調査を継続して行っていくとともに、使用禁止となった PFOS の代替物質についての有害性や使用・排出状況等の情報を把握することが必要であると考えられる。