

大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査

上堀美知子・清水武憲・大山浩司

The Environmental Survey on Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Osaka Prefecture

Michiko UEBORI, Takenori SHIMIZU, Koji OYAMA

Summary

A survey on the concentration of perfluorinated compounds (PFCs) in water such as river and sea, and ambient air of Osaka Prefecture has been conducted from 2007 to 2010. The target PFCs were 14 compounds.

In river water, the average concentration of perfluorooctanoic acid(PFOA) was 160ng/L in July, 2007. In 2008, the average concentration was reduced to roughly one-half.

At Kanzaki river, the PFOA showed the highest concentration of 600ng/L in 2007, and decreased to 80ng/L in 2010. On the contrary, perflurohexanoic acid (PFHxA) as an alternative substance of PFOA increased. The increasing tendency of PFHxA concentration was observed in Osaka Bay. It indicated that the contamination of PFHxA reached to the sea area from the Kanzaki river.

In the atmospheric environment, PFOA is the highest of concentration of PFCs in suspended particulate matter (SPM). The concentration level was in the range of 15 and 1800 pg/m³, and varied diary. The concentration of PFNA correlated with that of SPM, air pollutant, was observed.

I. はじめに

ペルフルオロオクタン酸（PFOA）及びペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）は、フッ素樹脂製造時の補助剤、撥水・撥油剤、泡消火剤等として我々の身の回りにおいて広範囲に使用されている。これらは、化学的に安定であり難分解性の化合物である。しかし、Kannan等¹⁾により、世界の広い範囲において動物等がPFOSにより汚染されているという調査結果が報告され、今日では地球規模の環境汚染問題となっている。

PFOSとその塩及びペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリドが、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）の新規対象物質リスト（付属書B）に追加され（2009年5月）原則輸出入が禁止された²⁾。わが国においては、2002年に化学物質審査規制法（化審法）の第二種監視化学物質に指定され、さらにはPOPs条約の対象物質となったことから、第一種特定化学物質に指定され製造・輸入・使用が禁止もしくは制限されること

となった（2010年4月）³⁾。PFOAについては法的な規制はないが、PFOAが含まれる製品を製造・販売する世界の企業等8社が、2006年1月末、米国環境保護庁が発表した「PFOA自主削減プログラム（PFOA 2010/2015 スチュワードシップ・プログラム）」に参加し、2015年までに全廃することに取り組んでいる⁴⁾。わが国においては2002年にPFOSとともに化審法の第二種監視化学物質に指定された。

そこで、PFOA及びPFOSの環境中の濃度を把握するために、環境省が全国の河川及び大気等の調査⁵⁻⁶⁾を実施し、近畿地方は全国レベルより高い濃度であることを報告している。また、2007年には、神崎川流域でPFOAが高濃度で検出されたとのSaito,N.ら⁷⁾の調査結果が報告された。その他、全国各地における調査結果も報告されている⁸⁻¹¹⁾。

本報では、大阪府で2007年度以降に実施した河川・海域等水環境及び大気環境中におけるPFOA及びPFOS等有機フッ素化合物（PFCs）の調査結果について報告する。

II. 調査方法

1. 調査地点及び期間

水環境調査は、第1図に示すように、大阪府内の河川16地点、海域12地点及び地下水30地点において、2007年7月～2010年12月に実施した。また、今回詳細調査を実施した神崎川水域を第2図に示す。なお、河川及び海域の調査地点は、主に公共用水域常時監視の環境基準点を選択した。

大気環境調査については、当研究所屋上（大阪市東成区）で2009年9月～2010年3月にかけて月に2回、連続する3日間の試料採取を行った。

2. 調査対象物質

調査対象としたPFCsを第1表に示す。カルボン酸系10物質（No.1～10）及びスルホン酸系4物質（No.11～14）の計14物質である。但し、2007年7月の対象物質はPFOA及びPFOSである。

3. 試料前処理

1) 水質試料の前処理

水質試料は、コンセントレーターPlus（Waters社製）を用いて固相カートリッジ（Waters社製Sep-Pak Oasis WAX、以後、WAXとする。）に10mL/minで数10～500mL通水した。水質試料を捕集したWAXは0.1%アンモニア/

メタノール溶液3mLで溶出し、1～3mLに定容して試験液とし、LC/MS/MSにより分析した。

懸濁物質の多い試料については、あらかじめガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙はメタノールで30分間超音波抽出し、ろ液に合わせて固相抽出法で処理した。

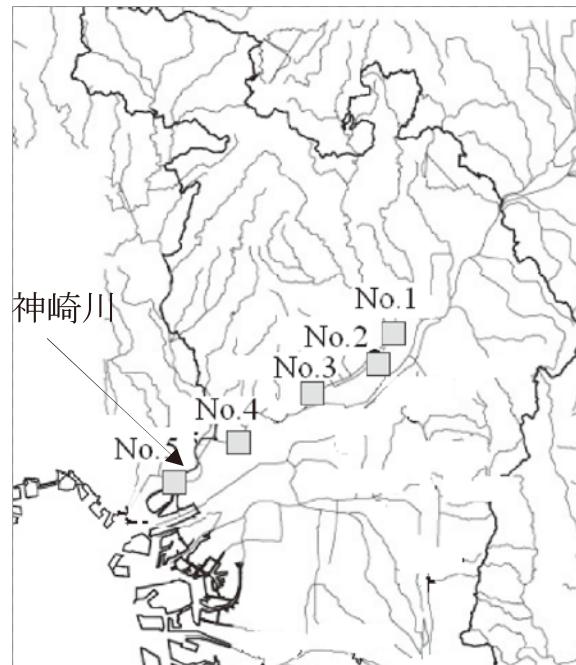
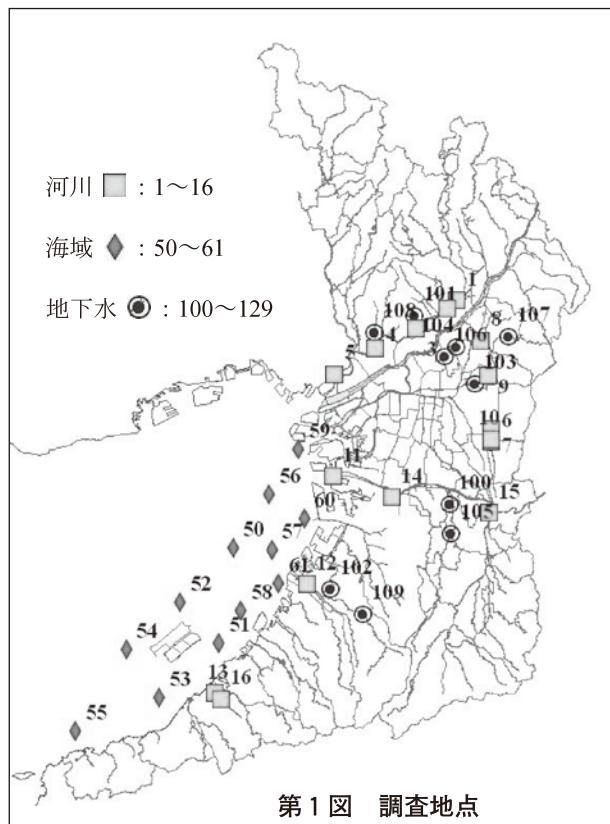
メタノール、アセトニトリル及び精製水は、液体クロマトグラフ/質量分析用（LC/MS用、和光純薬工業製）を使用し、0.1%アンモニア/メタノール溶液は25%アンモニア水（和光純薬工業製試薬特級）をメタノールで希釀して調製した。

2) 大気試料の採取及び前処理

大気試料は、ハイポリウムエアサンプラー（柴田科学製 HV-700F）を用い、流量700L/minで24時間捕集した。捕集材は石英繊維ろ紙、ポリウレタンフォーム（PUF）及び活性炭素繊維フェルト（ACF）を使用した。捕集した捕集材のうち、石英繊維ろ紙の1/2についてはメタノールにより高速溶媒抽出し、抽出液を水/メタノール（1:1）溶液として、1) 水質試料の前処理の方法で処理し、粉塵中の濃度として算出した。なお、PUF及びACFで捕集される気体状のPFCsについては、今回の調査対象とはしなかった。

4. 検量線及び定量

検量線は、PFCs混合標準液（PFAC-MXB、 $2\text{ }\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液、Wellington社製）から調製したPFCs



第1表 調査対象物質、検出限界及びモニターイオン

No.	化合物	MDL*	MDL**	モニターイオン		No.	内標準	モニターイオン	
		(ng/L)	(pg/m ³)	プレカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)			プレカーサーイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)
1	PFHxA	0.12	0.64	312.8	268.8	(1)	¹³ C ₂ -PFHxA	314.8	269.7
2	PFHpA	0.08	0.39	362.8	169.0				
3	PFOA	0.17	0.29	412.8	368.9	(2)	¹³ C ₄ -PFOA	416.9	372.0
4	PFNA	0.13	0.31	462.9	418.9	(3)	¹³ C ₅ -PFNA	467.7	423.1
5	PFDA	0.10	0.22	512.8	468.9	(4)	¹³ C ₂ -PFDA	514.8	470.0
6	PFUnDA	0.26	0.42	562.9	518.9	(5)	¹³ C ₂ -PFUnDA	564.9	519.6
7	PFDoDA	0.21	0.31	612.9	569.0	(6)	¹³ C ₂ -PFDoDA	614.8	569.6
8	PFTrDA	0.22	0.22	662.9	618.8				
9	PFTeDA	0.10	0.52	712.9	668.9				
10	PFHxDA	0.09	0.35	812.9	768.8				
11	PFBS	0.10	0.19	298.8	80.0	(7)	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.6	84.1
12	PFHxS	0.07	0.24	398.8	80.0				
13	PFOS	0.06	0.13	498.9	79.8	(8)	¹³ C ₄ -PFOS	502.8	80.0
14	PFDS	0.05	0.17	598.9	79.8				

*: 水質試料の検出下限, **: 大気試料の検出下限, カルボン酸系: No.1~10, スルホン酸系: No.11~14

PFHxA:Perfluorohexanoic Acid, PFHpA:Perfluoroheptanoic Acid, PFOA:Perfluorooctane Acid, PFNA:Perfluorononanoic Acid

PFDA:Perfluorodecanoic Acid, PFUDA:Perfluoroundecanoic Acid, PFDoA:Perfluorododecanoic Acid

PFTrDA:Perfluorotridecanoic acid, PFTeDA:Perfluorotetradecanoic Acid, PFHxDA:Perfluorohexadecanoic Acid

PFBS:Perfluorobutane Sulfonate, PFHS:Perfluorohexane Sulfonate, PFOS:Perfluoroctane Sulfonate, PFDS:Perfluorodecanesul

¹³C₂-PFHxA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)hexanoic acid, ¹³C₄-PFOA:Perfluoro-n-(1,2,3,4-¹³C₄)octanoic acid¹³C₅-PFNA:Perfluoro-n-(1,2,3,4,5-¹³C₅)nonanoic acid, ¹³C₂-PFDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)decanoic acid¹³C₂-PFUnDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)undecanoic acid, ¹³C₂-PFDoDA:Perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)dodecanoic acid¹⁸O₂-PFHxS:Sodiumperfluoro-1-hexane(¹⁸O₂)sulfonate, ¹³C₄-PFOS:Sodium perfluoro-1-(1,2,3,4-¹³C₄) octanesulfonate

標準溶液 (0.1~50ng/mL) に内標準として同位体ラベル化PFCs混合標準液 (MPFAC-MXAメタノール溶液, 100ng/mL) 50 μLを添加して1mLに定容し, その5 μLをLC/MS/MSに注入して作成した。定量は, 内標準として使用したMPFAC-MXAとの相対感度法で行った。MPFAC-MXAメタノール溶液 (100 ng/mL) は, MPFAC-MXA標準液 (各2 μg/mLメタノール溶液, Wellington社製) から調製した。調査対象物質の検出下限を第1表, LC/MS/MSの分析条件を第2表に示す。

III. 結果及び考察

1. 河川におけるPFCs濃度

河川については, 2007年5月に近畿地方でのPFOAによる高濃度汚染が報道発表されたことから, 同年7月以降, 大阪府内の河川について, 主に公共用水域の常時監視における環境基準点等16地点 (神崎川水域, 寝屋川水域, 大和川水域) でのPFCsの調査を行った。

2007年7月の調査結果 (13地点) を第3表に示す。PFOAはPFOSより高い傾向にあり, 特に神崎川水域の3地点で高濃度 (No.3:600, No.4:390, No.5:340 ng/L) で検出された。環境省が2002年度に実施したPFOA及びPFOSの水質全国調査 (以後, 全国水質調査と言う。) 結果⁵⁾と比較した場合, 第3表に示すように, PFOAに

第2表 LC/MS/MSの分析条件

LC	: Shimadzu LC-20 AD シリーズ
注入量	: 5 μL
流量	: 0.2mL/min
移動相	: (A)10mM 酢酸アンモニウム水溶液 (B)アセトニトリル (B):25% (2min)→95% (18min) →95% (7min)→25% (1min)
カラム	: Inertsil ODS-3(150mm, 2.1mm Φ, 5 μm)
MS	: Applied biosystems 3200
イオン化法	: ESI ネガティブ
測定モード	: SRM
イオン化電圧	: -4500 V
イオン源温度	: 500°C
モニターイオン	: 第1表

については上記の3地点を除いた場合でも全国レベルよりもかなり高い濃度であった。PFOSは全国レベルよりも3倍程度高い濃度であった。

2008年11月~2009年2月 (2008年度と言う。) にかけて, 11地点の河川について14物質のPFCsの調査を行った。検出されたPFCs濃度の上位5物質の結果を第4表に示す。なお, 調査期間中2回測定した地点 (No.1及びNo.3) についてはその平均濃度とした。2008年度のPFOAは, 平均濃度で2007年7月の概ね1/2, PFOSは横ばいあるいは減少傾向であり, 特にこれら2物質の汚染の進行は見

第3表 2007年7月の調査及び環境省全国水質調査

(単位: ng/L)

	2007年7月調査*		環境省調査結果**	
	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS
濃度範囲	21~600 (21~140)	4.1~22 (4.1~22)	0.33~100 (0.33~56)	0.07~24 (0.07~24)
平均濃度	160 (72)	12 (13)	17 (9.3)	3.8 (3.4)

*: n=13, () : 神崎川水域を除く (n=10)

**: 環境省の全国水質調査 (2002年度, n=60),
(): 大阪府調査地点を除く (n=54)

られなかった。PFOA及びPFOS以外で検出された物質は、カルボン酸系ではペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA) 等5物質、スルホン酸系ではペルフルオロブチルスルホン酸 (PFBS) 等2物質であった。特に、神崎川水域の3地点のPFHxAが高い濃度で検出された。その他の地点については、カルボン酸系及びスルホン酸系とともにそれぞれPFOA及びPFOSの1/2以下の濃度であった。第1表の化合物No.7 (ペルフルオロドデカン酸)~10 (ペルフルオロヘキサデカン酸) 及びNo.14 (ペルフルオロデカンスルホン酸) の5物質は検出下限未満あるいは検出されなかった。

第4表 河川におけるPFCs濃度 (2008年11月~2009年2月)

(単位: ng/L)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFOS
濃度範囲	3.0~13000 (3.0~38)	1.3~30 (1.3~10)	13~490 (13~69)	4.9~40 (4.9~25)	2.6~55 (2.6~8.3)
平均濃度	1500 (9.2)	10 (5.5)	110 (32)	18 (14)	11 (4.5)

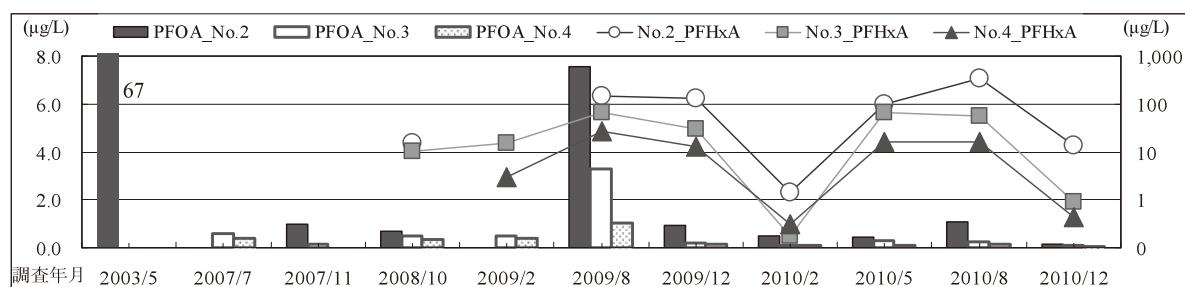
n=11, () : 神崎川水域を除く (n=8)

2007年7月に神崎川水域でPFOAが高濃度を示した地点 (No.3~5) は、Saito,N.ら⁷⁾により報告された高濃度

を示す下水処理場放流水が流入する河川の下流に位置している。この下水処理場は、事業場（ふつ素樹脂メーカー）のふつ素樹脂製造工程から排出されるPFOAを含む排水を受入れており、同処理場の放流水の影響により、神崎川水域下流において比較的高濃度のPFOAが検出されたと考えられる¹²⁾。そこで、第2図に示すNo.1~4 (No.1: 下水処理場の上流, No.2: 下水処理場の放流後, No.3: 新京阪橋, No.4: 新三国橋) 地点において調査を行った。2008年10月以降は、PFHxAについても調査した。No.2~4についての結果を第3図に示す。なお、第3図の2003年5月のNo.2 (PFOA) はSaito,N.ら⁷⁾及び2008年10月のNo.4 (PFOA) は大阪市の調査結果である。

No.2のPFOA濃度については、Saito,N.ら⁷⁾の調査 (2003年5月) で高濃度 (67 μg/L) であったが、2009年8月に一時的に上昇したものの、2009年12月以降は急激に減少し、2010年12月には0.16 μg/Lと1/100以下に低下していた。このPFOA濃度の増減は、処理場下流のNo.3及びNo.4においても同様の挙動を示し、2010年12月にはそれぞれ0.080及び0.058 μg/Lであり、2007年7月の調査開始時 (0.60及び0.39 μg/L) の概ね1/6程度まで低下していた。PFOA濃度の減少については、当該事業場において「PFOA自主削減プログラム」による自主的な削減の取組みの効果によるものと推察された。但し、PFHxAの濃度の変動は、処理場の放流後 (No.2) 及びその下流の2地点 (No.3, 4) ともPFOAと同様の挙動を示すものの、濃度はPFOAの20倍あるいは100倍以上の高い濃度であり、事業場でPFOAの代替物質として使用され、河川へも影響が及んでいることが推察された。PFHxAについては、法的な規制はないが引き続き監視する必要があると考えられる。

下水処理場の上流であるNo.1のPFOA濃度は、2007年7月で0.022 μg/L, 2010年12月で0.006 μg/Lであり、PFHxA濃度は、0.001 μg/L前後といずれも低濃度で推移していた。



第3図 高濃度を示した河川調査のけるPFOA及びPFHxA濃度の推移

縦軸 (左) : PFOA濃度, (右) : PFHxA濃度

No.2: 下水処理場放流後, No.3: 新京阪橋, No.4: 新三国橋

第5表 海域におけるPFCs濃度

(単位: ng/L)

調査年月	地 点	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS	調査年月	地 点	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFOS
2007/8	55	—	6.3	—	—	0.9	2009/8	50	191	9.4	1.8	1.6	1.6
	57	—	11	—	—	1.8		51	72	5.9	2.0	1.7	1.1
	59	—	30	—	—	7.1		52	99	6.0	2.2	1.6	1.8
	Ave	—	16	—	—	3.3		53	45	4.1	1.5	1.1	0.6
2007/11	51	23	5.5	1.4	*	1.5	2009/8	54	44	7.5	2.0	12	0.6
	53	13	3.9	1.5	*	2.3		55	52	2.9	1.4	1.2	0.5
	55	10	3.8	1.3	*	1.6		56	200	17	3.2	15	2.0
	Ave	15	4.4	1.4		1.8		57	130	10	2.6	1.8	1.5
2009/2	50	43	11	3.2	0.4	1.7	2010/11	58	85	7.4	2.0	*	1.0
	51	15	7.9	2.3	0.6	0.7		59	62	13	4.6	*	2.5
	52	24	7.5	1.6	0.3	1.1		60	120	18	2.9	4.5	2.5
	53	6.9	7.9	1.8	0.4	0.8		61	80	7.4	1.8	3.0	1.6
	54	12	12	3.1	0.4	0.8		Ave	98	9.1	2.3	4.3	1.4
	55	4.5	2.1	1.1	0.2	0.4		51	54	2.0	0.8	0.2	0.4
	56	28	6.3	4.5	0.5	1.2		53	51	1.9	0.8	0.2	0.5
	57	27	5.7	2.1	0.5	1.2		55	25	1.0	0.4	*	0.2
	58	22	7.8	4.3	0.6	1.5		57	41	2.5	0.9	0.1	0.7
	59	13	14	7.5	0.7	2.9		59	44	4.7	1.7	0.4	1.3
	60	16	13	3.6	0.5	1.4		Ave	43	2.4	0.9	0.2	0.6
	61	13	10	3.0	0.5	0.9							
	Ave	19	8.7	3.2	0.5	1.2							

— : 測定せず

* : 検出下限未満

2. 海域におけるPFCs濃度

海域についてのPFCs濃度を把握するため、2007年8月から2010年11月にかけて大阪湾の環境基準点である12地点について調査を行った。検出されたPFCsの濃度の上位5物質についての結果を第5表に示す。

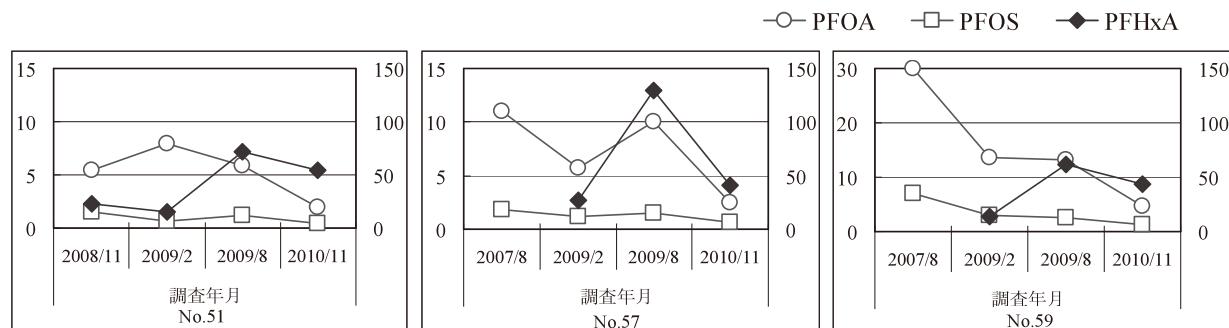
2007年8月の調査開始時に行なった3地点（No.55, 57, 59）のうちPFOA及びPFOS濃度が最も濃度が高かったNo.59は大阪湾奥に位置し、大阪湾でも汚染の進んだ地点である。また、前項の高濃度のPFOA等が検出された河川が流入する地点近傍でもある。

2007年8月～2010年11月の沿岸部の5地点（No.51, 53, 55, 57, 59）についてのPFCs濃度の経年変化の一例を第4図に示す。前述のとおり、No.59は、2007年8月にはPFOA及びPFOS共に高い濃度（30及び7.1ng/L）を示したが、2010年11月の調査では、PFOA濃度は4.7ng/Lでありかなり低下していた。PFOSは、2009年2月以降は0.15～2.9ng/Lの範囲であり、横ばいあるいは

減少傾向であった。PFOA及びPFOS以外で特に高い濃度で検出された物質はPFHxAであった。No.59のPFHxA濃度は2009年2月の13ng/Lから同年8月は62ng/Lに上昇し、2010年11月には44ng/Lと低下していたが、PFOA（各14, 13, 4.7ng/L）より濃度が高くなっていた。No.59以外の4地点についても同様の傾向であった。

また、第5表の2009年2月と8月の調査結果を比較した場合、上記5地点以外の地点においても、PFOA及びPFOSの濃度は概ね横ばい傾向であるが、PFHxAはPFOAより高い濃度で検出された。この様に、海域におけるPFHxAはPFOAより濃度が高く、流入する河川の影響が海域に及んでいることが推察された。

但し、2002年度の全国水質調査⁵⁾での大阪湾の濃度（PFOA: 66～100 (78) 及びPFOS: 1.7～8.8 (5.1) ng/L）と比較して、2007年8月の調査開始以降、PFOA及びPFOS濃度とも減少していた。また、同調査⁵⁾での大阪府調査地点以外のPFOA及びPFOS濃度（第3表参照）



第4図 海域におけるPFOA, PFOS及びPFHxA濃度の推移

縦軸: (左); PFOA・PFOS濃度(単位: ng/L), (右); PFHxA濃度(単位: ng/L)
調査地点: No.51, No.57, No.59 (第1図参照)

第6表 地下水におけるPFCs濃度 (n=30)

(単位: ng/L)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
n	20	20	27	21	21	20	26
Ave	6.9	7.4	88	5.6	4.1	13	18
Max	29	19	570	42	43	120	280
Min	0.17	0.15	0.40	—*	0.16	0.09	0.02
Med	3.6	5.4	40	2.7	0.9	1.3	3.9

n: いずれかのPFCsが検出された地点数

Ave: 平均値, Max: 最大値, Min: 最小値, Med: 中央値,

—*: 検出下限未満

と比較して特に高い濃度レベルではなかった。

海域調査において、これら以外で検出された物質は、河川同様カルボン酸系PFHxA等5物質、スルホン酸系2物質であり、PFHxA以外は数ng/L程度以下の濃度であった。

3. 地下水におけるPFCs濃度

2007年8月～2010年11月の府内30地点において地下水調査を行った。検出された7物質の地点数及び濃度範囲を第6表に、検出物質の濃度割合を第5図に示す。いずれかのPFCsが検出された地点は27地点であり、PFCs濃度が検出未満あるいは検出されなかつた地点は3地点(No.117, 120及び128)であった。検出された物質は、カルボン酸系ではPFHxA、ペルフルオロヘプタン酸(PFHxA), PFOA及びペルフルオロノナン酸(PFNA)であり、スルホン酸系ではPFBS、ペルフルオロヘキシルスルホン酸(PFHxS)及びPFOSの7物質であった。その他の物質については、検出下限未満あるいは検出されなかつた。

また、検出物質や濃度は地点によって異なっており、地点No.105はPFHxS:120ng/L, No.106はPFOA:240ng/L, No.112はPFOS:280ng/Lが最も高い濃度であった。これらの要因等については、今後さらに周辺調査等が必要

である。

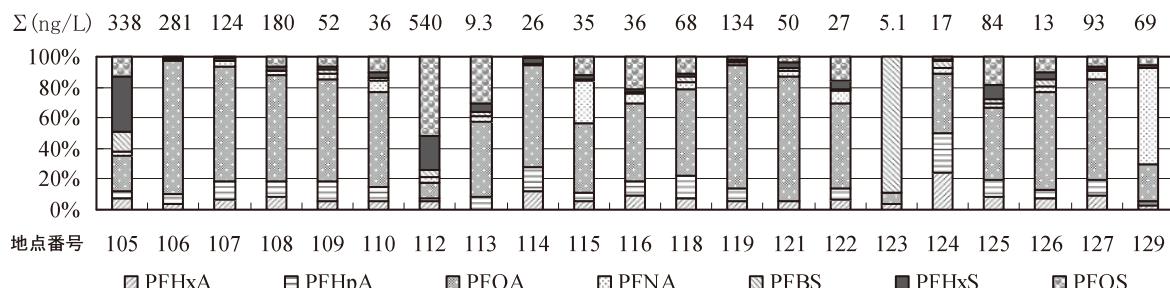
4. 大気粉塵中におけるPFCs濃度

1) PFCsの濃度

2009年9月～2010年3月までの間において、当研究所屋上周辺の大気環境における粉塵中から検出されたPFCsの濃度範囲を第6図に示す。PFDSを除くPFCsが検出され、濃度の高い上位5物質はPFOA:15～1800, PFHxA:2.3～1200, PFBS:0.7～110, PFNA:1.9～48及びPFOS:1.0～55pg/m³であった。PFDSは検出下限(0.2 pg/m³)未満であった。

環境省が2004年度に実施した大気環境におけるPFOA及びPFOSの全国調査(20地点、連続する3日間の採取で合計60試料、以後、全国大気調査と言う。)⁶⁾結果では、PFOA及びPFOSの濃度は0.22～5300及び検出下限(0.09)未満～44pg/m³であった。当研究所屋上(3試料)での濃度は180～5300及び1.9～9.0pg/m³であり、今回の調査結果は、PFOA濃度は全国大気調査時より低下していたが、全国レベルよりは高く、PFOSは同等の濃度レベルであった。

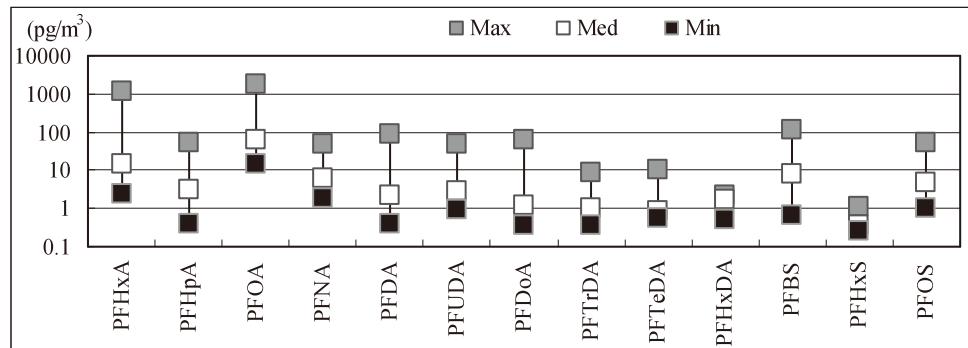
2009年9月～2010年3月の間において、検出濃度の高い上位3物質(PFHxA, PFOA及びPFOS)の濃度を第7図に示す。これらは、調査日により濃度が変動し、連



第5図 地下水におけるPFCs濃度の割合

縦軸:組成割合 横軸:地点No.(第1図参照)

上段:検出されたPFCsの総濃度, Σ(ng/L)



第6図 大気粉塵中におけるPFCs濃度 (2009年9月～2010年3月)

Max:最大値 Med:中央値 Min:最小値(検出下限以上)

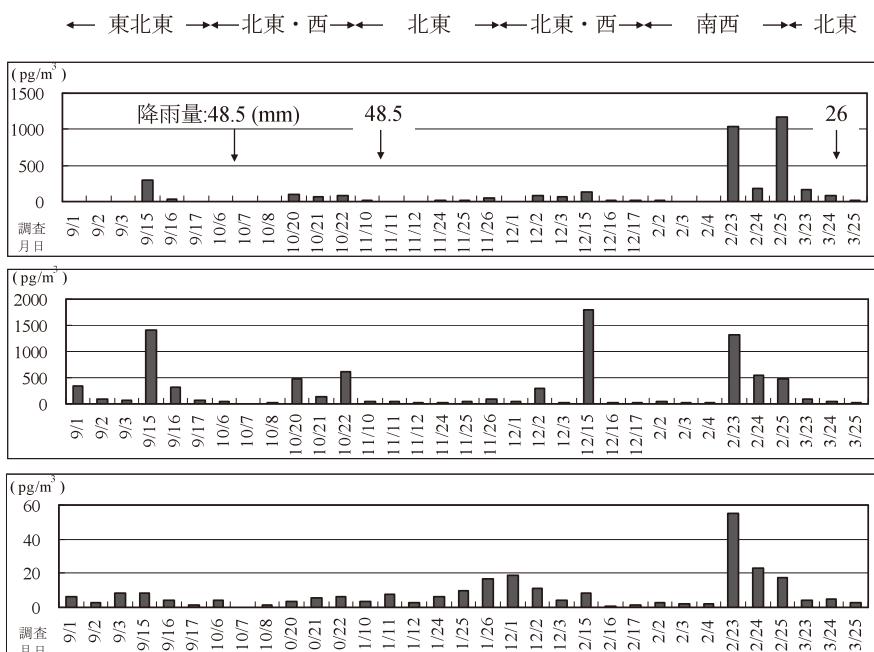
続する3日間の変動（3日間での最大値と最小値の比）はPFOAが $1.4\sim89$ 、PFOSは $1.4\sim8.6$ であった。調査日による濃度の変動については全国大気調査⁶⁾においても見られた（ $1.8\sim29$ 及び $1.2\sim8.6$ ）。

2) PFCs濃度と気象及び大気汚染物質濃度との関係

大気中の汚染物質等の濃度は気象の影響を受け易いことから、大気粉塵中のPFCs濃度と風向及び降雨等との関係について検討した。結果を第7図に示す。当研究所屋上周辺の調査日の主風向は概ね北東であったが、風向と濃度との間に明確な関係は見られなかった。降雨日は4日（10/7, 11/11, 3/24～3/25）であり、降雨時は概ね濃度が低い傾向であった。

また、PFCs濃度レベル上位5物質と大気汚染物質である二酸化窒素（NO₂）、二酸化イオウ（SO₂）及び浮遊粒子状物質（SPM）濃度との相関関係について検討した結果を第7表に示す。PFCsとNO₂等との相関係数（R）及び相関が認められない危険率（p値）を求めた結果、PFNAとSPM（R=0.49, p値=0.004, 以下同）、PFOSとSO₂及びNO₂（R=0.51, p値=0.003及びR=0.58, p値=0.0005）で相関があった。その他の物質の濃度についての相関は認められなかった。なお、検討用いた気象データは大阪管区気象台の気象データ¹³⁾、大気汚染物質の濃度は当研究所の大気汚染常時監視データ¹⁴⁾である。

今後は、活性炭素纖維等他の捕集材に捕集されている濃度を求める、大気中に存在するPFCs総量を把握する必



第7図 大気粉塵中におけるPFHxA, PFOA, PFOS濃度と風向, 降雨量

上段:PFHxA, 中段:PFOA, 下段:PFOS

縦軸:調査月日 (2009～2010年)

図中の数値:降雨量 (mm)

第7表 大気粉塵中のPFCs濃度と大気汚染物質濃度との相関関係

	PFHA		PFOA		PFNA		PFBS		PFOS	
	R	p値	R	p値	R	p値	R	p値	R	p値
SO ₂	0.3833	0.0304	0.1963	0.2816	0.2861	0.1124	0.1735	0.3424	0.5064	0.0031
NO ₂	0.3915	0.0267	0.2478	0.1716	-0.0161	0.9305	0.4188	0.0170	0.5826	0.0005
SPM	0.4219	0.0162	0.2355	0.1945	0.4911	0.0043	0.3916	0.0266	0.4174	0.0175

R：相関係数、p値：危険率

要がある。また、大気環境中におけるPFOA等PFCsの濃度は日間変動が大きいため、大気中のPFCs等濃度の把握には捕集方法も含めた検討が必要であり、PFCs濃度の変動要因を解明することが重要である。

摘要

府内の河川・海域等水質及び大気環境中における有機フッ素化合物（PFCs）の実態調査を行った。調査対象物質は14物質である。2007年7月の調査で、府内の河川ではPFOAの平均濃度は160ng/Lであった。2008年度は2007年7月の平均濃度で概ね1/2程度に減少していた。

神崎川水域では、2007年にPFOAが600ng/Lの高濃度で検出されたが、2010年には80ng/Lと減少傾向であった。一方、代替物質であるPFHxAの濃度は増加していた。このPFHxA濃度の増加傾向は、海域においても見られ、神崎川水域の影響が海域へ及んでいることがわかった。

大気環境における粉塵中では、PFOAが15～1800pg/m³検出され、調査日により濃度変動があった。また、PFNAとSPM濃度等一部のPFCsと大気汚染物質濃度に相関関係が認められた。

本研究の一部は環境研究総合推進費（B-1002：有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発）の助成を受け実施したものである。ここに深く感謝いたします。

【引用文献】

- 1) Giesy J.P. and Kannan K. (2001). Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife. Environ. Sci. Technol. 35: 1339-1342.
- 2) POPs条約事務局HP：<http://chmpops.int/>
- 3) <http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/kashinkaisei.html>
- 4) <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 5) 環境省. 平成15年度版「化学物質と環境」
- 6) 環境省. 平成17年度版「化学物質と環境」
- 7) Saito, N. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, K. and Yoshinaga, T. (2004). Perfluorooctanate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan. J. OCCUP. Health. 46: 49-59.
- 8) 張野広也, 北野雅昭, 大島詔, 福山丈二, 今井長兵衛 (2008). 大阪市域の水環境中における有機フッ素系化合物の汚染実態と微生物影響. 大阪市立環研報告. 70: 35~42.
- 9) 西野貴裕, 藤波浩美, 高橋明宏, 佐々木裕子, 小俣貴寛, 高島佑一, 北野大 (2009). 都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査. 第36回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集: 56~57.
- 10) 竹峰秀祐, 松村千里, 吉田光方子, 岡田泰史, 鶴川正寛, 鈴木元治, 中野武 (2009). 兵庫県における有機フッ素問題への取り組み. 第36回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集: 58~59.
- 11) 田中周平 (2010). ベルフルオロ化合物類による水環境汚染の実態. 水環境学会誌. 33: 156~159.
- 12) http://www.epcc.pref.osaka.jp/press/h19/1226_3/: 神崎川水域におけるペルフルオロオクタン酸(PFOA)等に係る水質調査結果等について
- 13) <http://www.jma-net.go.jp/osaka/>
- 14) <http://www.epcc.pref.osaka.jp/kanshi/data2/main.html>