

[ノート]

兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について

竹峰 秀祐 吉田 光方子 松村 千里 鈴木 元治 鶴川 正寛 中野 武

兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Contamination of Perfluorinated Organic Compounds in the river and the sea of Hyogo Prefecture

Shusuke TAKEMINE, Mihoko YOSHIDA, Chisato MATSUMURA, Motoharu SUZUKI, Masahiro TSURUKAWA, and Takeshi NAKANO¹

Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

本研究では、兵庫県下の有機フッ素化合物の汚染実態を把握するため、2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点において、PFOS・PFOAに加え鎖長の異なる同族体を分析対象として調査を行った。

その結果、河川においてはPFOSの濃度範囲は<1~49ng/L, PFOAは<1~470ng/Lであった。海域においてはPFOSの濃度範囲は<1~4.8ng/L, PFOA<1~62ng/Lであった。また、有機フッ素樹脂メーカー工場の下流の辰巳橋において、PFOAより炭素鎖の短い代替物質のPFHxAが6200ng/Lで検出された。海域の調査地点では、PFHxA濃度が大阪湾では22ng/L~670ng/L, 播磨灘では<1~36ng/Lと違いが出た。また、海域の各調査地点のPFHxA濃度と大阪湾奥の神崎川河口からの距離には負の相関関係が見られ、河口からの距離が遠くなるにつれて濃度が減少する傾向にあった。従って、海域のPFHxA汚染には大阪湾奥からの寄与が大きいことが示唆された。

はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA: Perfluorooctanoic acids)とペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS: Perfluorooctane sulfonate)に代表される有機フッ素化合物(PFCs: Perfluorinated organic compounds)は、撥水性、撥油性、界面活性、化学的安定性及び熱安定性など優れた性質を有し、様々な用途に大量に用いられてきた¹⁾。しかし近年の研究で、PFOS・PFOAは高い環境残留性を持ち、世界各地で生物中²⁻⁴⁾、ヒト体内で蓄積していることが確認された⁵⁻⁶⁾。そして、PFOS・PFOAのヒトへのリスクについては調査段階ではあるものの、発ガン性や様々なリスクを示唆する報告が出ている⁷⁻⁹⁾。これらのような調査結果等か

ら、平成21年5月にPFOSはストックホルム条約(POPs条約)の規制対象物質となった¹⁰⁾。今後は日本でもPFOSをはじめとしたPFCsの規制の強化が見込まれる。

日本の汚染状況として、京阪神間でヒトや環境中でPFOA汚染があることが確認され¹¹⁻¹²⁾、兵庫県でもPFOS・PFOAの汚染動向について調査を行ってきた。しかし、近年ではメーカーがPFOS・PFOAの自主的な削減を開始しており、より炭素鎖の短い同族体を代替物質として用いている。今後は環境中でPFCsの検出パターンが変化することが予想され、代替物質と考えられる化合物についてもモニタリングをしていく必要がある。また、PFCsは炭素鎖の長いほど生物蓄積性が高くなると報告¹³⁾されているが、兵庫県下の環境中の調査

は進んでいない。

PFOS・PFOAは水溶性の物質であり¹⁴⁻¹⁵⁾, それらの同族体も同様の特性を示し, 水を媒体として汚染が広がりやすい。従って, PFCsの汚染実態を把握するためには, 環境水中の濃度を調査することが有効である。

そこで本研究では, 兵庫県下のPFCs汚染実態を把握するため, 2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点においてPFOS・PFOAに加え, 鎖長の異なる同族体を分析対象として調査を行った。また, 河川のPFCs濃度と流量から負荷量を推定し, 汚染の量的な評価を試みた。そして, 海域のPFCs濃度の空間的な分布特性から, 発生源からの影響についての考察も試みた。

方法

1. 分析対象化合物

PFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs: Perfluoroalkyl sulfonates)及びPFOAを含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs: Perfluorocarboxylic acid)を対象として分析を行った。分析対象としたPFCsをTable 1に示す。

Table 1 Target PFCs

Name	Acronym	Formula
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	$CF_3(CF_2)_9SO_3H$
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	$CF_3(CF_2)_3COOH$
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	$CF_3(CF_2)_4COOH$
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	$CF_3(CF_2)_5COOH$
Perfluorooctanoic acid	PFOA	$CF_3(CF_2)_6COOH$
Perfluorononanoic acid	PFNA	$CF_3(CF_2)_7COOH$
Perfluorodecanoic acid	PFDA	$CF_3(CF_2)_8COOH$
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	$CF_3(CF_2)_9COOH$
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	$CF_3(CF_2)_{10}COOH$
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	$CF_3(CF_2)_{11}COOH$
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	$CF_3(CF_2)_{12}COOH$

2. 試料採取

河川および海域の試料採取地点と地点番号をFig. 1に示す。試料採取には金属製のバケツを用い, 表層水を採取した。採取した試料は, あらかじめメタノールで洗浄した密栓式のガラス瓶に入れ, 分析を行うまで冷蔵保存した。河川水試料・海水試料の採取時期は2009年7月～8月とした。

3. 試薬及び標準液

メタノールは和光社製のLC/MS用を用い, 精製水は超純水製造装置(ミリポア社製, Simpli Lab)を用いて精製した水(>18MQ-CM)を使用した。固相カートリッジにはpresep C agri(short)(和光社製)を使用した。標準液としてPFCs混合品(Wellinton社製, PFAC-MXB), クリーンアップスパイクとしてPFCs安定同位体混合品(Wellinton社製, MPFAC-MXA), シリンジスパイクとして¹³C₈PFOA(CIL社製)を用いた。

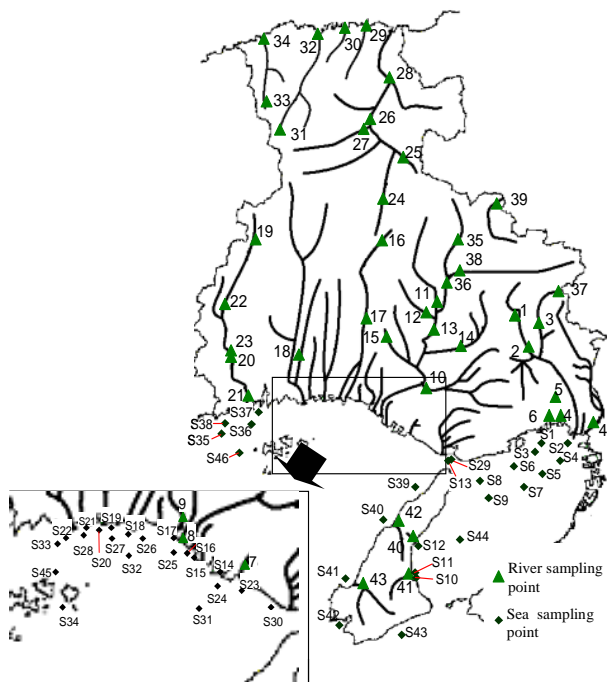


Fig. 1 Sampling points of river water and sea water.

4. 試料の前処理

平成14年度化学物質分析法開発調査報告書¹⁶⁾を参考に試料の前処理を行った

採取した試料を分取し, MPFAC-MXBを添加したのち, 固相カートリッジに10mL/minで通液させた。試料量は100mL～200mLとした。通液終了後, 試料を採取した容器の壁面を10mLの精製水で洗浄し, 洗浄液を固相カートリッジに再度通液させた。固相カートリッジにシリンジで空気を20mL程度送り間隙水を取り除いた後, メタノール2mLで溶出した。溶出液は窒素吹きつけで1mLに濃縮し, ¹³C₈PFOAを添加したものを分析試料とした。

5. LC/MS/MSの分析条件

分析には LC/MS/MS(ACQUITY UPLC / ACQUITY UPLC TQD)を用いた。分析条件を Table 2に示す。

Table 2 LC/MS/MS conditions

LC conditions		
Instrument	ACQUITY UPLC (waters)	
Column	UPLC BEH C18 2.1×50mm	
Retention gap Column	UPLC BEH C18 2.1×100mm	
Mobile Phase	A : 10mM Ammonium Acetate aq B : Acetonitrile	
Gradient	0.0 9.0min	B : 1 95%
	9.0 9.1	B : 95 1%
Flow rate	0.3 mL/min	
Column temp.	50	
Injection volume	5µL	
MS conditions		
Instrument	ACQUITY TQD (waters)	
Ionization Mode	ESI(-)	
Source temp	120	
Desolvation temp	300	
Capillary voltage	2 kV	
Cone gas flow	20 L/Hr	
Desolvation gas flow	800 L/Hr	
Collision Gas Flow	0.1 mL/Min	
	Quantification ion	Confirmation ion
	[m/z]	[m/z]
PFBS	: 299.00 > 79.90	299.00 > 98.90
PFHxS	: 399.00 > 79.90	399.00 > 98.80
PFOS	: 499.00 > 79.90	499.00 > 98.90
PFDS	: 599.00 > 79.90	599.00 > 98.90
MPFHxS	: 403.00 > 83.90	403.00 > 103.00
MPFOS	: 503.00 > 79.90	503.00 > 99.00
PFBA	: 213.00 > 169.00	
PFPeA	: 263.00 > 219.00	
PFHxA	: 313.00 > 269.00	313.00 > 118.90
PFHpA	: 363.00 > 318.90	363.00 > 169.00
PFOA	: 413.00 > 368.90	413.00 > 169.00
PFNA	: 463.00 > 418.90	463.00 > 169.00
PFDA	: 513.00 > 468.90	513.00 > 219.00
PFUnDA	: 563.00 > 518.80	563.00 > 269.00
PFDODA	: 613.00 > 568.90	613.00 > 168.90
PFTeDA	: 663.00 > 618.80	663.00 > 169.00
PFTeDA	: 713.00 > 668.70	713.00 > 169.00
MPFBA	: 217.00 > 172.00	
MPFHxA	: 315.00 > 270.00	
MPFOA	: 417.00 > 371.90	
MPFNA	: 467.00 > 422.90	
MPFDA	: 515.00 > 469.80	515.00 > 219.00
MPFUnDA	: 565.00 > 519.80	565.00 > 269.60
MPFDODA	: 615.00 > 569.90	615.00 > 269.50
¹³ C ₈ PFOA	: 413.00 > 368.90	

Clean up spike
Syringe spike

6. 操作ブランク試験

精製水を用いて前処理と同様の操作を行い、ブランク試験を行った。

7. 河川 PFCs 負荷量の推定

調査地点の総PFCs濃度と平成20年度の年平均流量との積からPFCs負荷量を推定した。地点44は、兵庫県で流量を測定していないため、平成19年度の大阪府調査結果²²⁾を引用した。

8. 海域のPFCs濃度の空間分布特性の解析

神崎川河口の平面直角座標を基点とし、基点か

ら各調査地点のユークリッド距離を計算した。そして、各調査地点のPFCs濃度と基点からの距離をプロットした。

結果および考察

1. 河川のPFCs濃度調査結果

定量下限値は全化合物とも<1ng/Lとした。分析対象化合物のブランク値は検出下限値未満であった。

河川のPFCs濃度の調査結果をTable 3に示す。PFOSの濃度は<1~49ng/L, PFOAの濃度は<1~470ng/Lの範囲であった。参考値として、日本国内の河川を調査したSaitoらの結果¹¹⁾ではPFOS:0.24~52.6ng/L, PFOA:0.1~67000ng/Lの濃度範囲であり、国立環境研究の結果¹⁷⁾ではPFOS:0.2~416.3ng/L, PFOA:0.2~189ng/Lの濃度範囲である。今回の調査結果はそれら調査結果の濃度の範囲内である。また、検出状況として44地点中、PFOSについては1地点で検出され、PFOAは18地点で検出された。そして、PFOS・PFOA以外の他の化合物の検出状況としては、PFHxA, PFHpA, PFNA, PFDA及びPFUnDAが検出された。

1.1 調査地点44について

地点44では高濃度のPFHxAが検出された。これは神崎川上流部に存在する有機フッ素樹脂メーカー(大阪府)がPFOAから有害性が低いと考えられている炭素鎖の短いPFCAsの使用に転換しており¹⁸⁾、それを反映した結果と考える。また、辰巳橋では前年の調査結果と比べてPFOAの濃度の変動があった。筆者らが行った2008年2月の同一地点での調査結果では170ng/L¹⁹⁾、今回の調査結果は470ng/Lであり、前回の結果と比べると上昇している。上流部の大阪府の調査結果¹⁹⁾でも、2008年度から比べて2009年度の調査ではPFOA濃度が上昇しており、傾向が一致している。しかし、現段階では一時的な負荷量の変化か、もしくは増加傾向にあるかは判断が難しい。今後も継続して調査を続ける必要がある。

1.2 調査地点8について

地点8では、PFOAより長鎖のPFCAsが検出され、他の地点と比べてPFCAs濃度パターンが大きく異なった。何らかの特異的な発生源が寄与しているものとする。前述したとおり、PFCAsは炭素鎖が長いほど生物蓄積性が高くなるため、

Table 3 Concentration of PFCs in River water samples and Loading amount of PFCs at sampling points

Point NO.	Sampling point	Concentration[ng/L]																	Annually-averaged flow rate [m ³ /sec]	Loading amount of PFCs [μg/sec]		
		PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFODDA	PFTriDA	PFTeDA	ΣPFCs						
1	Ohashi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.2	-	
2	Sanda br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.9	2.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6.6	1.3	8.6
3	Kobe ryousui kansokuchi miyagawa br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.8	-
4	Jyousuigen syusukou	<1	<1	49	<1	<1	<1	<1	<1	<1	49	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	98	0.057	5.6
5	(ashiya river)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.2	-
6	Narihira br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.8	0.16	1.2
7	Nozoe br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	29	6.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	36	0.16	5.7
8	Chidori br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	310	52	100	87	<1	<1	<1	<1	<1	560	1.9	1100
9	Higasa	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	4.3	4.2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	8.5	2.2	19
10	hodoukyou	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	7.5	2.5	19
11	Mitokawa br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	2.3	-
12	Kasuga br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	12	1.6	19
13	Iwai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.39	-
14	Heian br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.95	-
15	Eizoku br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.32	0.54
16	Holo br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	1.6	-
17	Mavumi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	7.1	-
18	Kanzaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.92	-
19	Nakai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	4.7	-
20	Muro br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	7.9	-
21	Kumami br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	7.9	-
22	Sakoshi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	8.1	23
23	Sakata br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	1.7	2.6
24	kenbu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	0.6	-
25	Tatagai br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	4.8	-
26	Tamaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	10	-
27	Kamioda br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	5.6	-
28	Suwa br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	15	-
29	Tenjin br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	9.7	-
30	Takeo shin br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	4.4	-
31	Sadu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	5.9	-
32	Hosono br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	1.6	-
33	Yura br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	20	-
34	Hanakuchi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	1.5	-
35	Kiyomi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	12	-
36	Nishi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	9.8	-
37	Ihara br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	-	3.4	61
38	Sakashita br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.4	0.37	0.89
39	Yamazaki br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.4	9.1	13
40	Hirota br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.6	3.9	22
41	Shidu br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	52	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	52	0.15	7.8
42	Ushio br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	15	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	22	4.8	110
43	Jyousuigen syusukou (gunke river)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	20	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	20	0.11	2.2
44	Wakita br. Tatsumi br.	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6200	6200	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.7	0.24	1.4
	Max	-	-	49	-	-	-	6200	6200	6.9	2	2	470	52	100	87	-	-	-	6700	56	310000
	Detected number	0	0	1	0	0	0	2	2	2	18	6	1	1	1	1	0	0	0	6700	56	310000

今後は生物なども含めた周辺環境の詳細調査を行う必要があると考える。

1.3 調査地点4について

地点4では、調査地点中で唯一PFOSが検出された。過去の調査結果でもPFOSが検出されており、

著者らが原因についての調査を行った²¹⁾。その結果、サンプリング地点より上部の宮川に流入する雨水溝が原因ということが分かった。現在もその汚染が続いているものとする。

2. 河川PFCs負荷量の推定結果

推定した負荷量をTable3に示す。推定したPFCs負荷量は地点44が最も大きかった。次に負荷量が大きかったのは地点8である。PFCs発生源は未確認であり、今後追跡調査の必要があるものとする。

PFOSが検出された地点4では流量が少ないため、負荷量は小さく算出された。

3. 海域のPFCs濃度調査結果

海域のPFOS・PFOA濃度調査結果をTable4に示す。検出された化合物はPFOS、PFHxA、PFOA及びPFNAであった。

PFOS・PFOAの検出状況として、PFOSが46地点中1地点で検出された。そして、PFOAは45地点から検出された。低濃度 (<1ng/L ~ 62ng/L) ではあるもののPFOAの汚染が広範囲の海域に広がっていることが示唆された。また、大阪湾内の海域でPFHxAが比較的高濃度 (22ng/L ~ 760ng/L) で検出された。それに対して播磨灘では比較的低濃度であった (<1 ~ 36ng/L)。

4. 海域のPFCs濃度の空間分布特性

PFHxA濃度およびPFOA濃度と神崎川河口の基点からの距離をプロットした図をFig. 2とFig. 3に示す。

4.1 PFHxA濃度と基点からの距離

PFHxAは濃度と基点からの距離の間に指数関数的な負の相関が見られ、濃度が距離とともに減少していることが分かった。従って、大阪湾奥からの汚染が海域のPFHxAの汚染に大きく寄与していることを示唆した。また、Fig2において、淡路島沿岸の東部 (S10 ~ S12, S43)、南西部 (S42)の地点においては、相関の傾向が異なった。それ

らの地点に近い河川の調査地点41ではPFHxAが検出されており、負荷量も比較的高い (Table3)。基点からの負荷に加え、点41の河川からの負荷が周辺海域のPFHxA濃度を増加させ、地点S10 ~ 12, 43, 44は他の地点とは相関の傾向が異なったものと推察する。

4.2 PFOA濃度と基点からの距離

PFOAは、大阪湾においては濃度と基点からの距離に負の相関は見られるものの、他の地域の地点について相関はあまり見られなかった。(Fig. 3) 大阪湾のPFOA汚染については大阪湾奥からの汚染の寄与が大きく、他の地域は大阪湾奥以外の箇所からの汚染が寄与しているためと考える。

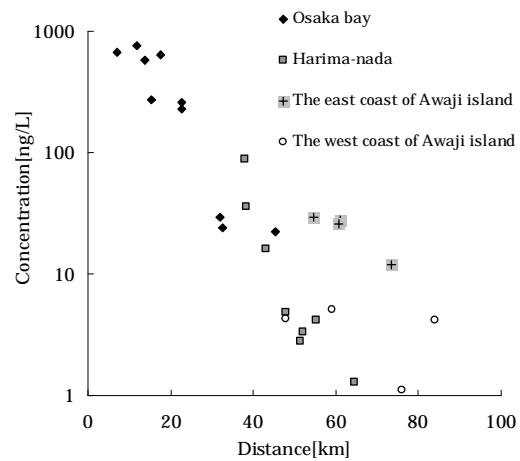


Fig. 2 Relationship between concentration of PFHxA in seawater samples and distance from the mouth of Kanzaki river.

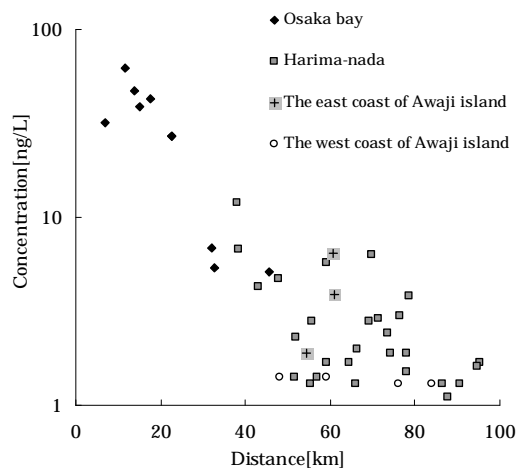


Fig. 3 Relationship between concentration of PFOA in seawater samples and distance from the mouth of Kanzaki river.

Table 4 Concentration of PFCs in sea water samples

Point NO.	Area	Concentration[ng/L]														Max	Detected number
		PFBS	PfHxS	PFOS	PFDS	PFPeA	PfHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	PFDoDA	PFTDA	PFTeDA		
S1	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	570	<1	47	4.3	<1	<1	<1	<1			
S2	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	670	<1	32	6.4	<1	<1	<1	<1			
S3	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	270	<1	39	15	<1	<1	<1	<1			
S4	Osaka bay	<1	<1	4.8	<1	<1	760	<1	62	15	<1	<1	<1	<1			
S5	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	640	<1	43	9.9	<1	<1	<1	<1			
S6	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	260	<1	27	8	<1	<1	<1	<1			
S7	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	230	<1	27	3.7	<1	<1	<1	<1			
S8	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	29	<1	6.9	1.2	<1	<1	<1	<1			
S9	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	24	<1	5.4	1.1	<1	<1	<1	<1			
S10	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	28	<1	3.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S11	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	26	<1	6.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S12	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	29	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S13	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	36	<1	6.8	1.3	<1	<1	<1	<1			
S14	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S15	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S16	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S17	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	5.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S18	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2	5.1	<1	<1	<1	<1			
S19	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S20	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S21	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S22	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1	<1	<1	<1			
S23	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	4.9	<1	4.7	2.7	<1	<1	<1	<1			
S24	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S25	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	3.3	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S26	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S27	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	2.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S28	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	88	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S29	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	16	<1	4.3	4.1	<1	<1	<1	<1			
S30	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	4.2	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S31	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S32	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S33	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.9	<1	<1	<1	<1	<1			
S34	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	<1	<1	<1	<1	<1			
S35	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	<1	<1	<1	<1	<1			
S36	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1	<1	<1	<1	<1			
S37	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S38	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.6	<1	<1	<1	<1	<1			
S39	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	4.3	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S40	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	5.1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1	<1			
S41	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	1.1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S42	The west coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	4.2	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
S43	The east coast of Awaji Island	<1	<1	<1	<1	<1	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1			
S44	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	22	<1	5.1	<1	<1	<1	<1	<1			
S45	Osaka bay	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	3.8	<1	<1	<1	<1	<1			
S46	Harima-nada	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.3	<1	<1	<1	<1	<1			
	Max	<1	<1	4.8	<1	<1	760	<1	62	15	<1	<1	<1	<1			
	Detected number	0	0	1	0	0	26	0	45	13	0	0	0	0			

結 論

兵庫県下のPFCs汚染実態を把握するため、2009年に県内の河川44地点と瀬戸内海46地点においてPFCs濃度の調査を行った。

その結果、以下の知見を得た。

- ・ 辰巳橋において高濃度のPFHxA(6200ng/L)が検出された。
- ・ 千鳥大橋からC7～C11のPFCAsが検出され、他の地点とPFCs濃度のパターンが異なった。
- ・ 河川のPFCsの負荷量を推定した結果、辰巳橋が最も大きく、ついで千鳥大橋が大きかった。
- ・ 海域では44の調査地点でPFOSが1地点のみで検出されたのに対し、PFOAは43地点で検出された。
- ・ PFHxA濃度は大阪湾(22ng/L～670ng/L)と播磨灘(<1～36ng/L)で大きく異なった。
- ・ 海域の調査地点においてPFHxA濃度と神崎川河口からの距離に相関関係が見られた。海域のPFHxA汚染は大阪湾奥からの汚染の寄与が大きいことを示唆した。

【謝辞】

この研究の一部は、平成21年度環境省環境技術開発等推進費および平成21年度大阪湾圏域における海域環境の再生・創造に係る研究助成事業によって実施しました。深く感謝いたします。

文 献

1) OECD Environment : Health and Safety Publications Series of Risk Management : Results of Survey on Production and Use of PFOS , PFAS AND PFOA , Related Compounds Substances and Products/ Mixtures Containing These Substances , (2005) , [http://www.olis.oecd.org/olis/2005doc.nsf/LinkTo/env-jm-mono\(2005\)1](http://www.olis.oecd.org/olis/2005doc.nsf/LinkTo/env-jm-mono(2005)1)

2) J.P. GIESY and K. Kannan : Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. Environ. Sci. Technol. 1339-1342. 35 , 1 , (2001)

3) K.Kannan , C.Franson , W.W.Bowerman , K.J.Hansen , P.D.Jones , J.P.Giesy : Perfluorooctane sulfonate in fish-eating water birds including bald eagles and albatrosses , Environ. Sci. Technol. , 35 , 3065-3070 (2001)

4) S.Taniyasu , K.Kannan , Y.HORII , N.HANARI and N YAMASHITA : A Survey of Perfluorooctane Sulfonate and Related Perfluorinated Organic Compounds in Water , Fish , Birds , and Humans from Japan , Environ. Sci. Technol. , 37 , 2634-2639(2003)

5) G.W.Olsen , K.J.Hansen , L.A.Stevenson , J.M.Burris and J.H.Mandel : Human Donor Liver and Serum Concentrations of Perfluorooctane sulfonate and Other Perfluorochemicals , Environ. Sci. Technol. , 37 , 888-891(2003)

6) K Kannan , S Corsolini , J Falandysz , G Fillmann , K.S.Kumar , B.G. Loganathan , M.A. Mohd , J. Olivero , N. V. Wouwe , J. H. Yang , and K.M. Aldous : Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries , Environ. Sci. Technol. , 38 , 4489-4495(2004)

7) Alexander , B.H. : Mortality study of workers employed at the 3M Cottage Grove facility. Final Report. Division of Environmental and Occupational Health , School of Public Health , University of Minnesota. U.S.EPA AR226-1030a018. (2001)

8) 中澤 裕之、伊藤 里恵、岩崎 雄介、中田 彩子、斉藤 貢一：内分泌攪乱物質の微量分析と健康リスクへの影響評価、分析化学、Vol. 56、p.1005(2007)

9) Apelberg B , Witter F , Herbstman J , Calafat A , Halden R , Needham L , Goldman L : Cord serum concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in relation to weight and size at birth , Environmental Health Perspectives , 115(11) , p1670-1676 , (2007)

10) 環境省：報道発表資料、POPs条約第4回締約国会議(COP4)の結果について、<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11117>(2009)

11) N.Saito , K.Harada , K.Inoue , K.Sasaki , T.Yoshinaga , A . Koizumi : Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan , J Occup Health , 46 ,

49-59(2004)

12) K.Harada , A.Koizumi , N.Saito , K.Inoue , T.Yoshinaga , C.Date , S.Fujii , N.Hachiya , I.Hirosawa , S.Koda , Y.Kusaka , K.Murata , K.Omae , S.Shimbo , K.Takenaka , T.Takeshita , H.Todoriki , Y.Ada , T.Watanabe , M.Ikeda : Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan , *Chemosphere* , 6 , p293-301(2007)

13) Yoichi KAWASHIMA , Narcisa UY-YU and Hiroshi KOZUKA : Sex-related difference in the inductions by perfluoro-octanoic acid of peroxisomal α -oxidation , microsomal 1-acylglycerophosphocholine acyltransferase , *Biochem J.* , 261(2) , 595-600(1989)

14) 環境省:化学物質の環境リスク評価,第3巻, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h16-01/index.html>

15) 環境省:化学物質の環境リスク評価,第6巻, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/index.html>

16) 環境省:化学物質環境,平成14年度化学物質分析法開発調査報告書,p1-11(2005)

17) 国立環境研究所:有機フッ素化合物等POPs様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究,国立環境研究所特別研究報告,SR-67-2006(2006)

18) ダイキン,フッ素化学製品におけるPFOA全廃:

[Http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html](http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html), (2007)

19) Matsumura C , Takemine S , Yoshida M , Suzuki M , Yamamoto A , Tsurukawa M , Nakano T : Contamination of perfluorinated compounds in the river water of Hyogo pref., Japan, *Organohalogen Compounds* 2009 , 71 , 2315-2319

20) 大阪府:平成21年度パーフルオロオクタン酸(PFOA)に係る水質調査結果について,報道発表資料,(2009)

21) Yoshida M , Kobuke Y , Nakano T , : Contamination of PFOA And PFOS in the Rivers of Hyogo Pref. , Japan; *Organohalogen*

Compounds 2007 , 69 , 2881-2884(2007)

22) 大阪府:おおさかの環境ホームページ,http://www.epcc.pref.osaka.jp/center_etc/water

Abstract

In this research, we investigated contamination of Perfluorinated compounds (PFCs) in the river and the sea in Hyogo prefecture. Target compounds were PFOS, PFOA and homologues different from chain length. As a results, the range of PFOS and PFOA concentrations in the river water samples were <1 ~ 49ng/L and <1 ~ 470ng/L. In addition, the range of PFOS and PFOA concentrations in the sea water samples were <1 ~ 4.8ng/L and <1 ~ 62ng/L. However, high concentration of PFHxA that has shorter carbon chain than PFOA, alternative material of PFOA, were detected in a concentration of 6200 ng/L in the downstream of the fluorine plastic factory of Osaka prefecture. In the sea, the concentrations of PFHxA were different between Osaka bay (22ng/L ~ 670ng/L) and Harima-nada (<1 ~ 36ng/L). In addition, indicating an inverse association between the concentration of PFHxA in the sea water samples and the distance from the mouth of Kanzaki-river, it suggests that the effect of contamination from the closed-off section of bay is large.