

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—岡山県の公共用水域における有機フッ素化合物の環境実態調査—

浦山豊弘, 吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一 (水質科), 前田大輔 (衛生化学科)

【調査研究】

有害化学物質の環境汚染実態の解明と分析技術の開発に関する研究

—岡山県の公共用水域における有機フッ素化合物の環境実態調査—

The Environmental Survey on Contamination of Organic Fluorinated
Compounds in Surface Water of Okayama Prefecture

浦山豊弘, 吉岡敏行, 藤原博一, 山辺真一 (水質科), 前田大輔 (衛生化学科)

Toyohiro Urayama, Toshiyuki Yoshioka, Hiroichi Fujiwara, Shinichi Yamabe, Daisuke Maeda

要 旨

岡山県下の公共用水域における有機フッ素化合物の実態調査を実施した。県下の河川, 海域等 68 地点において有機フッ素化合物 17 物質について調査したところ, 12 物質がいずれかの地点で検出された。特にペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は, すべての地点で検出され, 米国環境保護庁 (EPA) の飲料水基準と比較して低濃度であったものの, 有機フッ素化合物が広範囲に分布していることが確認された。

[キーワード: 有機フッ素化合物, 多成分分析, 水質, 環境実態, LC/MS/MS]

[Key words: Organic Fluorinated Compounds, Simultaneous analysis, Water,
Environmental Survey, LC/MS/MS]

1 はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS), ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) に代表される有機フッ素化合物は, 泡末消火剤, コーティング剤, フッ素樹脂の製造補助剤等様々な用途に用いられてきた。しかし, 近年の研究で, 生物に対する蓄積性や難分解性が指摘されており, また, その汚染は世界中に広がっていることが確認されている。このため, PFOSは残留性有機汚染物質を規制するストックホルム条約の対象物質に追加され, また, わが国においても 2002 年に PFOS 及び PFOA が化学物質審査規制法の第二種監視化学物質に指定され, 2010 年 4 月に PFOS 及びその塩は第一種特定化学物質に指定された。

PFOS等の環境中の濃度は, 環境省が全国の河川水等の調査を実施し, 近畿地方の河川水から高濃度の PFOA が検出されたことが報告¹⁾されている。

一方, 岡山県下の公共用水域における有機フッ素化合物の実態は不明なため, 県下の河川, 海域等 68 地点において, PFOS, PFOA のほか鎖長が異なる類縁物質を加えた計 17 物質について調査した。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

製造工場の自主的な対応により鎖長の異なる化合物への転換²⁾が行われていることから, PFOS, PFOA のほか鎖長が異なる類縁物質を加えた 17 物質を調査対象とした。

PFOSに代表されるペルフルオロアルキルスルホン酸は, PFOS (C8) のほか, PFBS (C4), PFHxS (C6), PFDS (C10) の 4 物質とした。

PFOA に代表されるペルフルオロアルキルカルボン酸は, PFOA (C8) のほか, PFBA (C4), PFPeA (C5), PFHxA (C6), PFHpA (C7), PFNA (C9), PFDA (C10), PFUdA (C11), PFDoA (C12), PFTTrDA (C13), PFTTeDA (C14), PFHxDA (C16), PFODA (C18) の 13 物質とした。

2.2 調査地点及び調査期間

調査地点を図 1 に示す。

一級河川の高梁川及び支流 11 地点, 旭川及び支流 8 地点, 吉井川及び支流 12 地点, 主要二級河川の笹ヶ瀬

川及び支流3地点、倉敷川3地点、里見川1地点、伊里川4地点、その他旭川の分流である百間川及び支流2地点、高屋川1地点の計45点について平成22年5月から8月に調査した。

海域については、関西地方に近い海域である播磨灘北西部3地点及び牛窓地先海域3地点、都市河川等が流入し閉鎖性水域である児島湾水域10地点、石油コンビナートが立地する水島海域3地点及び備讃瀬戸1地点の計20地点について調査した。

また、平成22年10月から12月にも、布原橋(高梁川水系西川)、下倉橋(高梁川)、落合橋(旭川)、嵯峨堰(吉井川)、鴨方川合流点(里見川)、今保通学橋、笹ヶ瀬橋(笹ヶ瀬橋)、引舟橋(足守川)、倉敷川橋(倉敷川)、大多府島東南沖(播磨灘北西部)の11地点について調査した。

2.3 分析方法

分析フローを図2に示す。また、LC/MS/MSでの測定条件を表1に示す。

3 結果及び考察

3.1 PFOS

PFOSの測定結果を表2に示す。今回の調査で68地点中36地点から検出され、米国EPA基準200ng/Lの1/40以下であったが広範囲に分布していることが確認された。

3.2 PFOA

PFOAの測定結果を表3に示す。全ての地点で検出され、広範囲に分布していることが確認されたが、多くの地点の濃度は10ng/L未満であり、米国EPA飲料水基準400ng/Lと比較して低濃度であった。

河川でPFOAが5ng/L以上となっている笹ヶ瀬川、倉敷川、里見川、百間川の地点はBODの年間平均値³⁾が2mg/Lを超えている地点であり、都市河川の汚濁の高い地点ほど濃度が高くなる傾向にあると判断された。また、50ng/L以上の地点のある金剛川及び伊里川ではBODの年間平均値はそれぞれ1.0mg/L、1.5mg/Lであり前述の傾向とは異なっており何らかの排出源があるものと推測された。

海域では、児島湾水域の濃度が他の調査海域よりも高めであり、都市河川等が流入し閉鎖性水域で濃度が高めになる傾向にあると判断された。また、石油コンビナートのある水島海域は牛窓地先海域や播磨灘北西

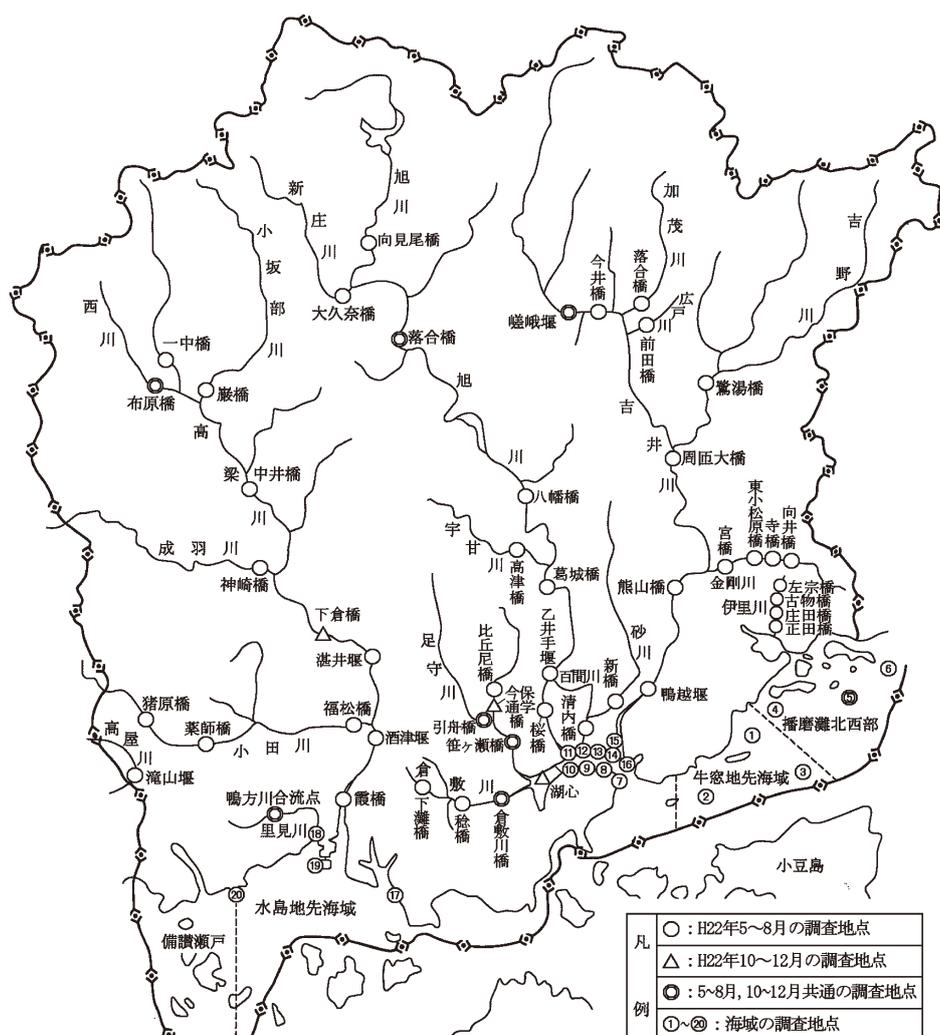


図1 調査地点

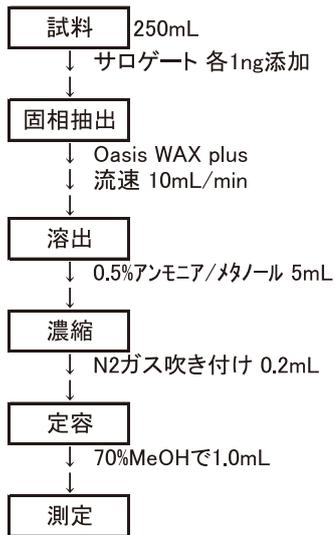


図2 分析フロー

表1 測定条件

(LC条件)	
カラム:	Atlantis T3 3 μ m 2.1mm ϕ \times 150mmL
移動相:	A: 10mM酢酸アンモニウム、B: アセトニトリル
0~5min	A: 80 \rightarrow 55 B: 20 \rightarrow 45 linear gradient
5~15min	A: B=55:45
15~15.1min	A: 55 \rightarrow 10 B: 45 \rightarrow 90 linear gradient
15.1~22min	A: B=10:90
22~22.1min	A: 10 \rightarrow 80 B: 90 \rightarrow 20 linear gradient
22.1~30min	A: B=80:20
流量:	0.2mL/min
カラム温度:	40 $^{\circ}$ C
注入量:	10 μ L
(MS条件)	
使用機種:	Micromass Quattro micro API
キャピラリー電圧:	0.5kV
ソース温度:	100 $^{\circ}$ C
デソルベーション温度:	500 $^{\circ}$ C
コーンガス流量:	50L/h
デソルベーションガス流量:	600L/h
イオン化法:	ESI Negative SRM

表2 ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 測定結果

(単位: ng/L)

		PFOS			
		H22 5-8月	H22 10-12月	H21 6-8月	
定量下限値		0.4	0.1	0.4	
高梁川及び支流	高梁川 一中橋	nd	-	nd	
	西川 布原橋	nd	nd	nd	
	小坂部川 巖橋	nd	-	nd	
	高梁川 中井橋	nd	-	nd	
	成羽川 神崎橋	nd	-	nd	
	高梁川 下倉橋	-	0.2	-	
	高梁川 湛井堰	nd	-	0.4	
	小田川 猪原橋	nd	-	0.4	
	小田川 薬師橋	0.5	-	1.9	
	小田川 福松橋	nd	-	1.2	
	高梁川 酒津堰	nd	-	0.5	
	高梁川 霞橋下流	nd	-	nd	
旭川及び支流	旭川 向見尾橋	nd	-	nd	
	新庄川 大久奈橋	nd	-	nd	
	旭川 落合橋	nd	nd	nd	
	旭川 八幡橋	nd	-	nd	
	宇甘川 高津橋	nd	-	0.4	
	旭川 葛城橋	nd	-	nd	
	旭川 乙井手堰	nd	-	nd	
	旭川 桜橋下流	nd	-	1.3	
吉井川及び支流	吉井川 嵯峨堰	nd	nd	nd	
	吉井川 今井橋	nd	-	nd	
	加茂川 落合橋	nd	-	nd	
	広戸川 前田橋	1.4	-	0.8	
	吉野川 鷺湯橋	nd	-	-	
	吉井川 周匝大橋	0.6	-	1.1	
	金剛川	向井橋	0.6	-	-
		寺橋	0.5	-	1.1
		東小松原橋	0.6	-	1.1
	吉井川 宮橋	0.5	-	0.6	
吉井川 熊山橋	0.6	-	1.3		
吉井川 鴨越堰	0.6	-	1.9		
笹ヶ瀬川等	笹ヶ瀬川 比丘尼橋	2.4	-	-	
	笹ヶ瀬川 今保通学橋	-	1.4	-	
	足守川 引舟橋	0.9	0.6	-	
	笹ヶ瀬川 笹ヶ瀬橋	1.1	1.7	-	
倉敷川	下灘橋	0.8	-	-	
	稔橋	1.2	-	-	
	倉敷川橋	1.4	2.5	-	
児島湖	湖心	-	2.0	-	
高屋川	滝山堰	1.8	-	3.0	
里見川	鴨方川合流点	4.9	3.6	-	
砂川	新橋	0.8	-	2.3	
百間川	清内橋下流	0.9	-	0.8	
伊里川	左宗橋	nd	-	-	
	古物橋	1.4	-	-	
	庄田橋	2.2	-	3.9	
	正田橋	1.7	-	1.8	
海域		PFOS			
		H22 5-8月	H22 10-12月	H21 6-8月	
牛窓地先海域	①錦海湾	nd	-	-	
	②前島南西	nd	-	-	
	③前島東南	nd	-	-	
播磨灘北西部	④長島西南	nd	-	-	
	⑤大多府島東南沖	nd	0.1	-	
児島湾	⑥鹿久居島東沖	nd	-	-	
	⑦向小串	0.8	-	-	
	⑧阿津	1.2	-	-	
	⑨宮浦	0.9	-	-	
	⑩児島湾奥	1.3	-	-	
	⑪旭川河口	0.6	-	-	
	⑫横樋	0.9	-	-	
	⑬百間川河口	1.5	-	-	
	⑭九幡	0.9	-	-	
	⑮吉井川河口	1.2	-	-	
⑯テイカ	1.0	-	-		
水島地先海域	⑰児島通生	nd	-	-	
	⑱玉島大橋下	nd	-	-	
	⑲玉島ハーバー	nd	-	-	
備讃瀬戸	⑳青佐鼻	nd	-	-	

表3 ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 測定結果

(単位: ng/L)

			PFOA		
			H22 5-8月	H22 10-12月	H21 6-8月
定量下限値			0.4	0.1	0.4
高梁川 及び 支流	高梁川	一中橋	0.8	-	0.7
	西川	布原橋	0.9	0.1	0.2
	小坂部川	巖橋	0.5	-	0.5
	高梁川	中井橋	2.9	-	2.4
	成羽川	神崎橋	1.0	-	0.6
	高梁川	下倉橋	-	1.9	-
	高梁川	湛井堰	2.2	-	1.6
	小田川	猪原橋	1.4	-	1.5
	小田川	薬師橋	1.7	-	8.6
	小田川	福松橋	2.0	-	7.6
	高梁川	酒津堰	2.2	-	2.7
	高梁川	霞橋下流	1.8	-	2.4
旭川 及び 支流	旭川	向見尾橋	0.7	-	0.4
	新庄川	大久奈橋	0.6	-	0.5
	旭川	落合橋	1.4	0.1	0.8
	旭川	八幡橋	0.8	-	1.1
	宇甘川	高津橋	1.7	-	1.9
	旭川	葛城橋	1.6	-	1.7
	旭川	乙井手堰	2.0	-	2.4
吉井川 及び 支流	旭川	桜橋下流	1.6	-	4.4
	吉井川	嵯峨堰	0.7	0.3	0.8
	吉井川	今井橋	1.5	-	1.7
	加茂川	落合橋	1.2	-	1.4
	広戸川	前田橋	3.4	-	6.2
	吉野川	鷺湯橋	0.9	-	-
	吉井川	周匝大橋	2.4	-	3.7
	金剛川	向井橋	5.4	-	-
		寺橋	11	-	25
		東小松原橋	56	-	117
吉井川	宮橋	33	-	51	
	熊山橋	3.4	-	5.8	
吉井川	鴨越堰	3.2	-	5.9	
笹ヶ瀬川 等	笹ヶ瀬川	比丘尼橋	8.3	-	-
	笹ヶ瀬川	今保通学橋	-	7.7	-
	足守川	引舟橋	7.6	4.6	-
	笹ヶ瀬川	笹ヶ瀬橋	6.2	6.0	-

		PFOA		
		H22 5-8月	H22 10-12月	H21 6-8月
倉敷川	下灘橋	2.8	-	-
	稔橋	6.1	-	-
	倉敷川橋	6.3	9.1	-
児島湖	湖心	-	10	-
高屋川	滝山堰	4.2	-	8.5
里見川	鴨方川合流点	6.9	7.2	-
砂川	新橋	6.8	-	10
百間川	清内橋下流	6.8	-	2.7
伊里川	左宗橋	7.0	-	-
	古物橋	160	-	-
	庄田橋	690	-	880
	正田橋	230	-	210

海域		PFOA		
		H22 5-8月	H22 10-12月	H21 6-8月
牛窓地先 海域	①錦海湾	2.7	-	-
	②前島南西	1.3	-	-
	③前島東南	1.5	-	-
播磨灘 北西部	④長島西南	2.0	-	-
	⑤大多府島東南沖	2.3	0.9	-
	⑥鹿久居島東沖	2.1	-	-
児島湾	⑦向小串	4.8	-	-
	⑧阿津	5.8	-	-
	⑨宮浦	5.4	-	-
	⑩児島湾奥	7.7	-	-
	⑪旭川河口	4.2	-	-
	⑫横樋	5.9	-	-
	⑬百間川河口	8.2	-	-
	⑭九幡	5.0	-	-
	⑮吉井川河口	4.3	-	-
	⑯テイカ	4.4	-	-
水島地先 海域	⑰児島通生	1.2	-	-
	⑱玉島大橋下	2.2	-	-
	⑲玉島ハーバー	1.0	-	-
備讃瀬戸	⑳青佐鼻	1.2	-	-

部と同等の濃度であり、コンビナートはPFOAの濃度に影響していないと判断された。

流域毎の状況を以下に示す。

3.2.1 高梁川流域

上流域が低濃度、中・下流域で濃度が上昇する傾向であった。上流より下流の方が濃度が高いのはBODの年間平均値の傾向とも一致していたが、濃度が上昇する中流域の中井橋は高梁市の市街地より上流でありBODの年間平均値も0.8 mg/Lと決して高くないため、何らかの排出源があるものと推測されたが、原因となる排出源は特定できなかった。

3.2.2 旭川流域

上流域より中・下流域で濃度が高くなる傾向であったが、落合橋よりも下流の八幡橋で濃度が減少していた。両地点のBODの年間平均値は同等であり、間にある旭川ダムが関係しているのではないかと推測された。

3.2.3 吉井川流域

上流域から下流域に向かって徐々に濃度が上昇していた。流入河川では、広戸川の前田橋で周辺の河川よりも濃度が高めであり、BOD等の測定結果はないが汚濁が高いとは考えられないので何らかの排出源があると推測された。また、金剛川の東小松原橋で56ng/Lと他の調査地点と比べて高濃度であることが確認され、金剛川の

BODの年間平均値は0.6～1.0 mg/Lと決して高くないため、何らかの排出源がある可能性が疑われた。

3.2.4 笹ヶ瀬川及び支流、倉敷川、里見川、百間川及び支流

市街地を流れる笹ヶ瀬川及び支流、倉敷川、里見川、百間川ではいずれもPFOAが5ng/L以上となっている地点があるが、BODの年間平均値が2 mg/Lを超えている汚濁の高い地点であるため、都市河川の汚濁の高い地点ほど濃度が高くなる傾向にあると判断された。

3.2.5 伊里川

伊里川は水量の非常に少なく特定の排出源の影響を受けやすい河川であるが、古物橋で160ng/L、庄田橋で690ng/Lなど、他の多くの調査地点が10ng/L未満であることと比較して高濃度であった。しかし、2段階で濃度が上昇しており分布が単純ではなく、排出源の特定には至らなかった。

3.2.6 海域

調査水域のうち、児島湾水域で4.2～8.2ng/Lと他の調査海域の1.0～2.7ng/Lよりも高めであり、都市河川が流入し閉鎖性水域で濃度が高くなる傾向にあると判断された。

また、石油コンビナートの沿岸である水島海域では牛窓地先海域や播磨灘北西部と同等の濃度となっており、水島コンビナートはPFOAの濃度に影響していないと判断された。

3.3 その他の有機フッ素化合物の測定結果

その他の有機フッ素化合物の測定結果を表4に示す。調査した類縁物質15物質のうち10物質がいずれかの地点で検出された。

3.3.1 ペルフルオロアルキルスルホン酸 (PFOSの類縁物質)

PFBS (C4) は、65地点中22地点で検出された。100ng/L以上の検出があったのは、PFOAが100ng/L以上であった伊里川の古物橋、庄田橋、正田橋であり、PFBSの濃度は191～475ng/Lであった。これらの地点でPFOSは1.4～2.2ng/Lであったので、PFOSから代替物質の

PFBSへの転換が進んでいるものと判断された。

それ以外の検出地点では、笹ヶ瀬川、倉敷川、里見川、百間川で検出されているのは、都市河川の汚濁の高い地点で検出又は濃度が高くなるPFOSやPFOAの傾向と同じであるが、BODの年間平均値0.7 mg/Lの猪原橋(高梁川水系小田川)や、BODの年間平均値1.0 mg/Lで1つ上流の栗子橋と同等である周匝大橋(吉井川)などで検出されているのは何らかの排出源があるものと推測された。

3.3.2 ペルフルオロアルキルカルボン酸 (PFOAの類縁物質)

PFNA (C9) が65地点中48地点で検出されるなど、12物質中8物質が検出されており、PFOA以外にも広範囲に分布していることが確認された。

また、PFOAが100ng/L以上であった伊里川の3地点では、検出された8物質が全て検出された。

①PFBA (C4)

68地点中15地点で検出された。検出地点のうち伊里川の3地点はPFOAが100ng/L以上であった地点である。笹ヶ瀬川流域、倉敷川、百間川、児島湖、児島湾で検出されている地点があるのは都市河川の汚濁の高い地点で濃度が高くなるPFOAと同様の傾向であるが、落合橋(加茂川)、前田橋(広戸川)はBOD等の測定結果はないが汚濁が高いとは考えられず周辺の河川でも検出されていないため何らかの排出源があるものと推測された。里見川は汚濁の高い地点に該当するが、PFBAは他の都市河川の5倍程度の濃度となっており、何らかの排出源により濃度が上乘せされている可能性も考えられた。

②PFPeA (C5)

68地点中4地点で検出された。検出地点は伊里川及び金剛川であり、いずれもPFOAが50ng/L以上であった地点であった。

③PFHxA (C6)

68地点中30地点で検出された。検出地点のうち伊里川及び金剛川はPFOAが30ng/L以上であった地点であり、そのほかの笹ヶ瀬川、里見川、百間川、児島湾は都市河川の汚濁の高い地点で濃度が高くなるPFOAと同様の傾向であった。

牛窓地先海域及び播磨灘北西部は、このPFHxAが

表4 その他の有機フッ素化合物の測定結果

(単位: ng/L)

		ヘルフルオロアルキルスルホン酸			ヘルフルオロアルキルカルボン酸												
		PFBS (C4)	PFHxS (C6)	PFDS (C10)	PFBA (C4)	PFPeA (C5)	PFHxA (C6)	PFHpA (C7)	PFNA (C9)	PFDA (C10)	PFUdA (C11)	PFDoA (C12)	PFTrDA (C13)	PFTeDA (C14)	PFHxDA (C16)	PFODA (C18)	
定量下限値		0.4	0.4	0.4	4	2	2	1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
高梁川 及び支流	高梁川	一中橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	西川	布原橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	小坂部川	巖橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	高梁川	中井橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	成羽川	神崎橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	高梁川	下倉橋(10-12月)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	高梁川	湛井堰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	小田川	猪原橋	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	小田川	薬師橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
小田川	福松橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
高梁川	酒津堰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
高梁川	霞橋下流	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
旭川 及び支流	旭川	向見尾橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	新庄川	大久奈橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	旭川	落合橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	
	旭川	八幡橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	宇甘川	高津橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	旭川	葛城橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
旭川	乙井手堰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
旭川	桜橋下流	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
吉井川 及び支流	吉井川	嵯峨堰	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	吉井川	今井橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	加茂川	落合橋	nd	nd	nd	5	nd	nd	nd	0.8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	広戸川	前田橋	nd	nd	nd	8	nd	nd	1	1.1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	吉野川	鷺湯橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	吉井川	周匝大橋	2.0	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	2.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		向井橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.9	nd	nd	nd	nd	nd	
	金剛川	寺橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	7	1.7	3.5	0.7	nd	nd	nd	nd	
		東小松原橋	nd	nd	nd	nd	5	11	18	8.0	11	3.4	nd	nd	nd	nd	
金剛川	宮橋	nd	nd	nd	nd	nd	7	13	4.0	5.2	1.6	nd	nd	nd	nd		
吉井川	熊山橋	1.3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.3	0.4	nd	nd	nd	nd	nd		
吉井川	鶴越堰	1.0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.9	0.8	nd	nd	nd	nd	nd		
笹ヶ瀬川 及び支流	笹ヶ瀬川	比丘尼橋	0.5	1.3	nd	nd	nd	3	4	2.7	0.7	0.4	nd	nd	nd	nd	
	笹ヶ瀬川	今保通学橋(10-12月)	0.8	0.8	nd	4	nd	3	2	3.1	0.6	0.4	nd	nd	nd	nd	
	足守川	引舟橋	nd	nd	nd	nd	nd	3	3	1.5	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	1.0	nd	nd	4	nd	2	1	1.0	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	
笹ヶ瀬川	笹ヶ瀬橋	nd	nd	nd	nd	nd	3	3	2.2	0.7	0.4	nd	nd	nd	nd		
笹ヶ瀬川	(10-12月)	0.6	0.5	nd	nd	nd	2	2	2.8	0.7	0.6	nd	nd	nd	nd		
その他河川	倉敷川	下灘橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		稔橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.2	1.0	0.9	nd	nd	nd	nd	nd	
		倉敷川橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3.5	1.1	0.4	nd	nd	nd	nd	
	倉敷川	(10-12月)	0.6	0.8	nd	5	nd	4	3	3.8	1.0	0.9	nd	nd	nd	nd	
	児島湖	湖心(10-12月)	0.6	0.7	nd	4	nd	4	3	3.8	1.2	0.7	nd	nd	nd	nd	
	高屋川	滝山堰	0.8	1.6	nd	nd	nd	nd	1	7.7	1.4	0.8	nd	nd	nd	nd	
	里見川	鴨方川合流点	0.7	3.2	nd	22	nd	4	3	5.1	1.1	0.4	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	0.4	2.1	nd	24	nd	3	1	4.0	0.6	nd	nd	nd	nd	nd	
	砂川	新橋	0.5	nd	nd	nd	nd	2	2	4.5	0.6	1.1	nd	nd	nd	nd	
	百間川	清内橋下流	0.7	nd	nd	4	nd	2	2	5.4	1.0	2.1	nd	nd	nd	nd	
伊里川	左宗橋	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1.2	nd	nd	nd	nd	nd		
	古物橋	370	nd	nd	17	21	65	45	22	31	3.8	3.3	nd	nd	nd		
	庄田橋	480	nd	nd	69	190	580	280	150	260	60	36	nd	nd	nd		
	正田橋	190	nd	nd	20	67	180	89	44	73	20	22	nd	nd	nd		
海域	牛窓地先 海域	①錦海湾	0.5	nd	nd	nd	nd	17	nd	0.7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		②前島南西	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9	nd	0.9	nd	nd	nd	nd	nd	
		③前島東南	nd	nd	nd	nd	nd	nd	13	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		④長島西南	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
	播磨灘 北西部	⑤大多府島東南沖	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	16	nd	0.9	0.6	nd	nd	nd	nd	
		(10-12月)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	11	nd	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	
		⑥鹿久居島東沖	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
		⑦向小串	nd	nd	nd	4	nd	3	2	1.5	0.6	0.5	nd	nd	nd	nd	
	児島湾	⑧阿津	nd	nd	nd	nd	nd	7	2	2.1	1.3	0.7	nd	nd	nd	nd	
		⑨宮浦	nd	nd	nd	nd	nd	5	2	2.3	1.1	0.5	nd	nd	nd	nd	
		⑩児島湾奥	nd	nd	nd	nd	nd	5	2	2.7	1.2	0.6	nd	nd	nd	nd	
		⑪旭川河口	nd	nd	nd	nd	nd	3	1	0.9	0.6	0.4	nd	nd	nd	nd	
		⑫横樋	nd	nd	nd	nd	nd	7	2	2.2	0.9	0.5	nd	nd	nd	nd	
		⑬百間川河口	0.5	nd	nd	5	nd	3	3	3.9	1.4	0.7	nd	nd	nd	nd	
		⑭九幡	nd	nd	nd	nd	nd	6	2	1.9	0.8	0.4	nd	nd	nd	nd	
		⑮吉井川河口	0.4	nd	nd	5	nd	4	2	1.5	0.7	0.4	nd	nd	nd	nd	
⑯テイカ	0.5	nd	nd	5	nd	6	2	1.4	0.7	0.5	nd	nd	nd	nd			
水島地先 海域	⑰児島通生	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
	⑱玉島大橋下	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
	⑲玉島ハーバー	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
備讃瀬戸	⑳青佐島	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd		
検出地点数		22	8	0	15	4	30	28	48	32	26	3	0	0	0	0	

PFOA (C8) の5倍以上であるという特徴があり両海域全体が同様の傾向であったが、播磨灘北西部流入する伊里川ではPFHxAとPFOAは同等の濃度であった。

そこで、近府県による調査結果を確認したところ、兵庫県の河川においてPFHxA (C6) が8割占める地点があり⁴⁾、大阪府の海域ではPFHxA (C6) とPFOA (C8) が同程度かPFHxA (C6) の方が高い傾向にあり⁵⁾、牛窓地先海域及び播磨灘北西部の傾向と一致していた。

④PFHpA (C7)

68地点中28地点で検出された。検出地点のうち伊里川及び金剛川はPFOAが10ng/L以上の地点であり、金剛川の寺橋は他の多くの調査物質が検出されている地点よりも上流であるが、PFOAも同様の傾向であり、何らかの小さな排出源が存在するか大気粉塵等何らかの媒体経由の拡散があるものと推測された。

他の検出地点については、都市河川の汚濁の高い地点で濃度が高くなるPFOAと同様の傾向であった。

PFHxA (C6) がPFOSより数倍高い濃度で検出された牛窓地先海域及び播磨灘北西部では当物質の検出はなかった。

⑤PFNA (C9)

68地点中48地点で検出され、PFOAの次に検出地点数が多かった。

検出地点のうち伊里川及び金剛川はPFOAが10ng/L以上の地点であり、笹ヶ瀬川水系、倉敷川、里見川、百間川、児島湾で検出されているのは都市河川の汚濁の高い地点で濃度が高くなるPFOAと同様の傾向であったが、上流部の布原橋(西川)、向見尾橋(旭川)で検出される一方、旭川の下流部で検出されないなど濃度分布が単純でなく、原因を推測することが困難な水域もあった。

⑥PFDA (C10)、PFUdA (C11)

PFDA (C10) は68地点中32地点、PFUdA (C11) は26地点で検出された。

検出地点のうち伊里川及び金剛川はPFOAが50ng/L以上の地点のある水域であり、笹ヶ瀬川水系、倉敷川、里見川、百間川、児島湾で検出されているのは都市河川の汚濁の高い地点で濃度が高くなるPFOAと同様の傾向であった。

なお、PFDA (C10) は他の調査物質が検出されている地点より上流の向井橋(金剛川)、左宗橋(伊里川)で新たに検出されており、大気粉塵等何らかの媒体経由で拡

散しやすい物質であると考えられた。

⑦PFDoA (C12)、PFTrDA (C13)、PFTeDA (C14)、PFHxDA (C16)、PFODA (C18)

PFDoA (C12) は、伊里川の3地点でのみ検出され、PFTrDA (C13)、PFTeDA (C14)、PFHxDA (C16)、PFODA (C18) はいずれの地点でも検出されなかった。

鎖長が長い類縁物質が環境水から検出されていないのは兵庫県による調査結果⁴⁾とも一致しているが、大阪府による大気の調査結果⁶⁾では、PFTrDA (C13)、PFTeDA (C14) も検出されており、鎖長が長くなるほど土壌粒子等への吸着性が増すため環境水からは検出されにくいものと推測された。

3.4 PFOS・PFOA濃度の季節変動

平成22年5～8月と10～12月の測定結果を比較したところ、PFOAは布原橋(高梁川上流支流)、落合橋(旭川中流)、嵯峨堰(吉井川上流)、大府島東南沖(海域)で10～12月に濃度が減少しており、5～8月よりも10～12月に濃度が減少する傾向が確認されたが、下倉橋(湛井堰と比較)(高梁川中流)、今保通学橋(比丘尼橋と比較)及び笹ヶ瀬橋(笹ヶ瀬川)、鴨方川合流点(里見川)は濃度が同等であり、都市河川の汚濁の高い地点や何らかの排出源の存在が疑われる地点では季節による濃度の変動は小さいものと推測された。

PFOSについては、10～12月の調査で試料量を増加させて下限値を下げたため新たに検出された地点もあるが、季節による濃度の変動は確認できなかった。なお、数値を比較ができた両期に調査し検出されている地点は都市河川の汚濁の高い水域である。

3.5 PFOS・PFOA濃度の経年変化

平成21年度の調査結果と比較したところ、PFOSについては、平成21年度に検出された地点の多くで不検出または濃度の低下が確認され、使用抑制による排出量低減の影響が認められた。

PFOAについては、薬師橋・福松橋(小田川)、前田橋(広戸川)、滝山堰(高屋川)などで濃度が減少しており特定の排出源での使用削減の影響が推測されたが、一級河川や都市河川の濃度は流況等による変動の範囲内と考えられ、実態濃度は大きく変化していないと推測された。

今後、PFOS、PFOAの使用抑制や代替物質への転換が進むことが考えられるため、濃度、組成の経年変化を追跡調査する必要があると考えられる。

4 まとめ

平成22年度に岡山県下の公共用水域における有機フッ素化合物の実態調査を実施したところ、以下のことが判明した。

- 1) PFOSは68地点中36地点から、PFOAは全地点から検出され、広範囲に分布していることが確認された。
- 2) PFOAの濃度分布は都市河川や都市河川が流入する閉鎖性海域等汚濁の高い地点で濃度が高くなる傾向にあったが、何らかの排出源が存在すると推測される地点もあった。
- 3) 石油コンビナートの沿岸である水島水域は他の調査海域と同等濃度であり、水島コンビナートは有機フッ素化合物の濃度に影響していないと判断された。
- 4) 鎖長が異なるPFOAの類縁物質についても、PFBA(C4)からPFUdA(C11)まで多くの物質が検出された。PFOSの類縁物質では炭素数4のPFBS(C4)が比較的多くの地点で検出された。
- 5) いずれの地点からも検出されなかったのは鎖長が長

い物質で、土壌粒子等への吸着性が増すため環境水からは検出されにくいものと推測された。

- 6) 季節間の比較では、5～8月よりも10～12月にPFOAの濃度が減少した地点もあったが、季節による濃度の変動は小さい地点が多かった。
- 7) 平成21年度と平成22年度の調査結果を比較したところ、PFOSの濃度が減少している傾向にあり、PFOAも一部の地点では濃度が減少していたが、多くの地点ではPFOAの濃度はほぼ横ばいであった。

文 献

- 1) 環境省：化学物質と環境，平成15年度版
- 2) 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>
- 3) 岡山県環境文化部長官環境管理課，平成22年度公共用水域水質測定結果，<http://www.pref.okayama.jp/page/detail-115257.html>
- 4) 松村千里ら，第19回環境化学討論会要旨集，p488-489，2010
- 5) 上堀美知子ら，第13回日本水環境学会シンポジウム講演集，p3-4，2010
- 6) 上堀美知子ら，第19回環境化学討論会要旨集，p500-501，2010