

第28回全国環境研究所
交流シンポジウム 予稿集

平成25年2月14日・15日

第 28 回全国環境研究所交流シンポジウム

「環境中の汚染物質の動態と対策

—放射性物質および残留性有機物質を中心に—

平成25年2月14日(木)～15日(金)

於 国立環境研究所 大山記念ホール

2月14日(木)

(司会: 佐治 光)

15:00～15:05 開会挨拶

国立環境研究所理事長 大垣 眞一郎

15:05～15:10 来賓挨拶

環境省総合環境政策局 環境研究技術室長 長坂 雄一

15:10～16:30 第1部: 放射性物質による環境汚染に対する取り組み状況

(1) 15:10～15:30 「放射能汚染廃棄物へのこれまでの対応と今後」…………… 2

○大迫 政浩 (国立環境研究所)

(2) 15:30～15:50 「放射性物質による環境汚染研究(概要報告)」…………… 4

○大原 利眞、多媒体での放射性物質実態把握 動態解明グループ (国立環境研究所)

(3) 15:50～16:10 「郡山市の放射能汚染と除染活動のその後」…………… 6

○菊地 宗光¹、本田 文男²

(¹ 郡山市環境保全センター、² 郡山市原子力災害対策直轄室)

(4) 16:10～16:30 「千葉県の放射能除染に係わる調査」…………… 8

○市川 有二郎、井上 智博、石井 栄勇、内藤 季和、高橋 良彦、矢沢 裕

(千葉県環境研究センター)

16:30～16:50 (休 憩)

16:50～17:50 第2部: 環境中の残留性有機物質と今後の取り組み

(5) 16:50～17:10 基調講演「POPsをめぐる国際動向ならびに国環研関連研究」…………… 10

国立環境研究所 柴田 康行

17:10～17:50 セッション1 分析手法、モニタリング手法

座長 柴田 康行 (国立環境研究所)

(6) 17:10～17:30 「フッ素系界面活性剤による環境汚染実態解明」…………… 12

○佐々木 和明、岩淵 勝己、齋藤 憲光、津田 修治 (岩手県環境保健研究センター)

(7) 17:30～17:50 「有機フッ素製品とその分解生成物の分析」…………… 14

○山本 敦史 (大阪市立環境科学研究所)

18:00～19:45 懇親会 (会場: 国立環境研究所 食堂)

2月15日(金)

9:00～10:00 セッション2 環境濃度と動態解明

座長: 佐々木 和明 (岩手県環境保健研究センター)

- (8) 9:00～9:20 「有機フッ素化合物の同族体毎の有機炭素-水分配傾向について」 16
○山本 勝也¹、竹峰 秀祐^{1,2}、松村 千里¹、中野 武²
(¹ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター、²大阪大学)
- (9) 9:20～9:40 「東京都における PFCs に関する研究について一都内水環境における実態調査から
共同研究まで一」 18
○西野 貴裕(東京都環境科学研究所)
- (10) 9:40～10:00 「北海道内の冬季中の有機フッ素化合物の沈着量調査」 20
○田原 るり子 (北海道立総合研究機構 環境科学研究所)

10:00～10:20 (休 憩)

10:20～11:20 セッション3 発生源と今後の課題

座長: 西野 貴裕 (東京都環境科学研究所)

- (11) 10:20～10:40 「廃棄物最終処分場の PFCs 調査」 22
○吉澤 正、栗原 正憲、清水 明 (千葉県環境研究センター)
- (12) 10:40～11:00 「GC×GC-HRTOFMS と GC×GC-MS/MS による有機ハロゲンの次世代分析」 24
○橋本 俊次 (国立環境研究所)
- (13) 11:00～11:20 「地方環境研究所におけるフッ素系界面活性剤共同研究」 26
○松村 千里、山本 勝也、竹峰 秀祐、中野 武
(ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)

11:20～11:40 第2部総合討論 柴田 康行(国立環境研究所)

11:40～11:45 閉会挨拶 国立環境研究所理事 住 明正

希望者のみ

13:30～14:30 所内施設見学会を行います。

放射能汚染廃棄物へのこれまでの対応と今後

大迫 政浩

(国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)

1. はじめに

私たち国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センターでは、主に環境省の政策形成に資する科学的知見の提供を使命とし、発災直後から廃棄物処理における放射性物質の挙動に関する知見収集を開始した。放射性セシウムなどは、これまでの廃棄物問題で扱ってきた有害金属元素と放射線（ガンマ線やベータ線等）を出す点で性質が異なるだけで、物理化学的な物質移動現象は安定元素と同じである。ただし、これまでの有害金属のターゲットであった鉛やカドミウムとは異なり、今回の問題の中心の放射性セシウムは一価のアルカリ金属元素である。これまでの廃棄物処理では、そもそも制御対象になっていないことから、焼却や埋立処分プロセスにおける挙動に関する知見はほとんどない。しかし、物質挙動解明のアプローチ手法には、多くの蓄積があったことから、これまでの研究ノウハウをベースに応用展開を図ることにした。以下では、廃棄物の主要な処理プロセスである焼却及び埋立処分過程に焦点をあてて、当研究センターで実施してきた調査研究の取組と主要な成果を紹介する。

2. 焼却処理に関する研究

1) 物性推算と熱力学的化学平衡計算

放射性セシウムが焼却・溶融プロセスにおいてどのような化学形態と状態をとっているかを究明した。Clausius-Clapeyron 式を適用し、排ガス処理におけるバグフィルター付近の温度（200℃以下）における塩化セシウムの飽和蒸気圧を推算した結果、ダイオキシン類よりも9～11桁低く、気体として存在する可能性は極めて低く、排ガス中の放射性セシウムは十分除去可能であることがわかった。

これまでの排ガス採取による測定でも、バグフィルター後ではガス態として検出された例はない。

熱力学的化学平衡計算においては、適切なセシウム化合物のパラメータを導入することにより、焼却過程における放射性セシウムの挙動が再現可能になった。図1は850℃における焼却炉内における存在形態の推定結果である。都市ごみ焼却炉では8割が塩化セシウムのガス態であり、残りがアルミナシリケートの固体の形態で存在している。この結果は、放射性セシウムの飛灰と主灰への移行率にも合致するとともに、後述するように飛灰が溶出性が高く、主灰の溶出性が低いことも説明可能である。一方、下水汚泥の焼却においてはほとんどがアルミナシリケートとして存在している。この点も、下水汚泥の流動床焼却炉飛灰の溶出性が極めて低いことと合致する。

2) 排ガス処理

バグフィルター等の集じん装置前後の排ガス中放射性セシウム濃度と除去率については、周辺大気中の基準、Cs-134の実測値/20Bq/m³ + Cs-137の実測値/30Bq/m³ ≤ 1 に対して、集じん機後でバグフィルターでは検出下限未満、電気集塵機でも基準を大きく下回っており、除去率もバグフィルターでは99.9%以上を確保していることが明らかとなった。

3) 炉内蓄積

焼却炉内の放射性セシウムの大半は飛灰や主灰とともに系外に排出されるが、炉内にも残存する。特に炉内の耐火物への蓄積により、定期的な炉内点検時の労働者の放射性被ばくや、点検時に生じる廃耐火物処理の観点で問題が生じる可能性がある。現在、炉内付着物の濃度分布や空間線量率分布の実態調査、及び耐火物への放射性セシウムの浸透状況の調査を実施しており、付着物の放射能濃度は

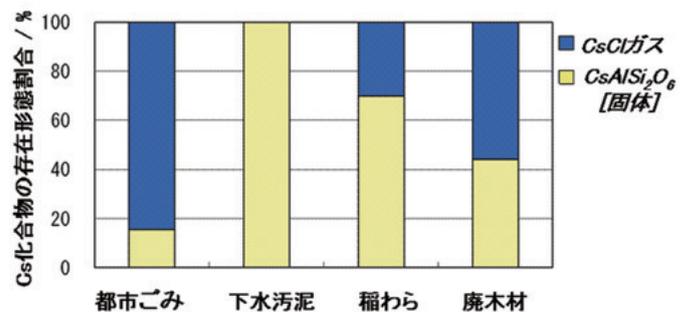


図1 熱力学的化学平衡計算による各種焼却物と850℃におけるCs化合物の存在割合の推定結果

下流にいくほど高くなるのに対して、空間線量率は耐火物が存在する炉内後部で高くなる実態が明らかとなった。また、耐火レンガの深さ方向に放射性セシウムが浸透している実態が明らかになった。

3. 埋立処分に関する研究

1) 溶出挙動

廃棄物からの放射性セシウムの溶出挙動は、廃棄物中の存在形態と深く関係する。図2に各種廃棄物の放射能濃度と溶出濃度の関係を示す。焼却飛灰は溶出率（グラフ中の傾き）が高いが、他の焼却主灰や下水汚泥焼却灰、浄水発生土、汚染土壌などの溶出率は極めて低い。先述のとおり、焼却飛灰中では塩化セシウムとして存在すると考えられ、溶解度は極めて高い。一方、焼却主灰中ではアルミナシリケートという難溶性化合物として存在すると考えられる。抽出溶媒の種類を変えながら逐次抽出し、存在形態を推定する手法を適用すると、汚染土壌とともに浄水発生土や下水汚泥焼却灰で難溶性の形態の存在割合が極めて高いことも明確になっている。

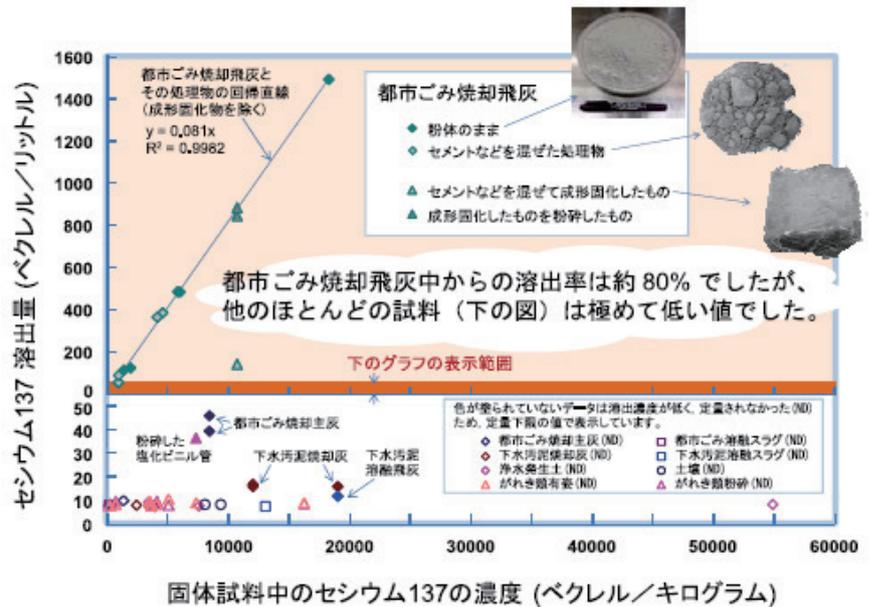


図2 固体試料中 Cs137 濃度と有姿攪拌試験での Cs137 溶出量の関係

2) 土壌等への吸着

セシウムはイオン化した場合の水和半径は他のアルカリ金属元素よりも小さく、吸着サイトに取り込まれて吸着されやすい。土壌やゼオライトへの吸着能については、分配係数として数多くの実測値が報告されているが、焼却灰主体の埋立地のように、浸出水中に高濃度の塩類が共存する場合の土壌等への吸着能については十分な知見がなかった。そこで、焼却飛灰からの溶出液を用いていくつかの種類の土壌やゼオライトに対する放射性セシウムの吸着能を調べた。その結果、ゼオライトや粘土質土壌への吸着能は高いものの、高濃度の塩類共存下では純水系に対して1～2桁も分配係数が低下することがわかり、高濃度で共存するカリウムやナトリウムなどのアルカリ金属等の干渉が考えられた。

3) 数値解析モデルシミュレーション

上述の溶出や吸着挙動の検討に基づいてパラメータを設定し、埋立処分層内の一次元移流拡散による数値解析モデルを構築し、浸出水への流出挙動の長期的な評価を行った。その結果、浸出水中の濃度を低減するための構造条件（土壌吸着層厚さ、上部隔離層透水係数など）が明確になった。また、数十年から100年スケールでピーク濃度が現れることから、長期的なモニタリングなどのあり方を今後議論する必要がある。

4. おわりに（今後の課題を含めて）

以上の成果の詳細は、技術資料¹⁾として研究所HPで公開しており、他の様々な研究成果も合わせて掲載されているので、参照されたい。

今後に向けては、福島県内の中間貯蔵施設や福島県外の指定廃棄物の遮断型構造をもつ最終処分場の安全性評価を踏まえた構造・材料設計・維持管理方法の確立、中間貯蔵・最終処分量を減らすための熱的処理、飛灰洗浄などの減容化技術の開発・高度化などが当面の課題である。中長期的には、再生利用を含めた社会経済活動に伴うフロー・ストックの動態解明と管理手法の確立が必要である。

参考文献

1) (独) 国立環境研究所：放射性物質の挙動からみた適正な廃棄物処理処分（技術資料：第三版）（平成24年12月20日）、http://www.nies.go.jp/shinsai/techrepo_r3_121220.pdf

放射性物質による環境汚染研究（概要報告）

○大原 利眞・多媒体での放射性物質実態把握 動態解明グループ
(国立環境研究所)

1. はじめに

東京電力福島第一原子力発電所の事故により放出された放射性物質による環境汚染へ対処するために、環境中の放射性物質の実態を把握し、その動態を解明して今後の動向を予測する研究を継続するとともに、放射線による環境影響を評価する研究に着手した。

2. 研究概要

① 環境動態計測

環境中における放射性物質の地域分布、移行や蓄積等の動態に関する実態を把握するとともに、「②多媒体環境モデリング」用の測定データを取得するために、森林、河川、湖沼、沿岸海域等において、放射性物質の計測と解析を進めた。

② 多媒体環境モデリング

放射性物質の環境動態を把握するために、「①環境動態計測」データを活用して、多媒体環境モデルの構築を進めた。また、モデルシミュレーションにより、陸域から沿岸海域までの多媒体環境における汚染予測や感度解析を予備的に実施した。

③ ヒト曝露解析

原子力発電所事故によって放出された放射性物質のヒトへの曝露に関する計測及びモデル解析に着手した。

④ 生物・生態系影響調査

環境中に放出された放射性物質による生物に対する放射線影響を把握するために、植物・ほ乳類・菌類を対象とした遺伝的影響調査等に着手した。

3. 研究結果

1) 環境動態計測

①筑波山森林試験地から渓流水へのセシウム 137 流出率を算定し、事故後 1 年間で 0.3%、同 17 か月間で 0.5%であることを明らかにした。更に、霞ヶ浦への陸域由来のセシウム 137 流入量に占める森林域全体からの流出量の割合を 1%程度と推定した。この成果は、環境省の環境回復検討会において、森林除染の在り方を取りまとめる上で活用された。更に、分解過程にあるリター（粒状態有機物）がセシウムの流出に直接寄与していることを示す結果を得た。

②河川等を通じた沿岸域への放射性物質の移行や蓄積に関する定期調査を、福島県水産試験場相馬支場と共同して、福島県・松川浦において 2012 年 10 月から水質、底質及び生物について開始した。さらに、福島県の沖合 30km まで（警戒区域を含む）の定点で底質試料を採取するとともに、相馬市沖、大熊町沖（福島第一原発の沖合：警戒区域）、広野町沖で魚介類等の定点調査を行った。また、福島県の警戒区域を含む高線量域を中心にカエル類の生殖腺等の組織検査及び核種分析を進めた。

2) 多媒体環境モデリング

①放射性物質の陸域から沿岸海域までの多媒体環境における長期間の汚染推移の予測を可能とするために、多媒体環境シミュレーションモデル（大気モデル・海洋モデル・陸域モデルで構成）の構築を進めた。

- ②大気モデルの検証、感度解析、他研究機関とのモデル相互比較等を進め、モデルは航空機モニタリングによる東日本におけるセシウム 137 の沈着量分布を再現すること、SPEEDI などで用いられている湿性沈着モデルは湿性沈着速度を過小評価している可能性が高いこと等を明らかにした。
- ③大気モデルで計算された大気沈着量を、多媒体モデル (G-CIEMS) の土壌・河川入力値としてオフライン結合し、福島県中通り、浜通り地域を中心に、阿武隈川流域、利根川流域程度までを包含する地域を対象に、セシウム 137 の陸域での動態を試算した。その結果、セシウム 137 の土壌・河川水中濃度の予備的な予測値と多媒体間分配の推定結果等を得た。また、推定結果に対する環境因子の感度解析を実施した。
- ④大気モデルで計算された大気沈着量を入力データとし、東北地方から関東地方の太平洋沿岸海域を対象に、海洋拡散シミュレーションを実施した。その結果、海水中のセシウム 137 の沈降速度を適度に設定した時に、底層水の濃度および海底堆積量の観測値に近い計算結果が得られることを確認した。

3) ヒト曝露解析

- ①関東の高線量地区 (千葉県柏市、流山市など) の協力者から、外部被ばく線量の記録、食事、土壌、室内ダストなどの曝露源試料の提供を受け、放射性物質等の分析を行った。年間被ばく推定量としては、外部被ばくの寄与が最も高かったが、室内ダスト中に 1 万ベクレル/kg を超える高濃度の放射性セシウムが検出される例が複数見られた。測定データを放射線曝露 (被ばく) モデリングに活用するとともに、ダスト中放射性物質の起源推定や清掃による除染効果などについて検討した。
- ②食物、飲料水、大気、土壌などの放射線測定データを収集、総合し、福島県周辺のみならず、その他の都県も含めた広範囲な放射線曝露 (被ばく) モデルを構築した。各種パラメータ (建築素材、行動パターン、摂食パターンなど) や各種媒体放射線量は国内の既存データを利用し、屋外から屋内への粉じん移行率に関しては、①の室内粉じんモニタリングデータ (国内唯一のデータ) を用いた。線量率換算、遮蔽率等については、ICRP データを使用した。現在、モデルの精密化を進めている。
- ③加速器質量分析法によるヨウ素 129 の測定条件の最適化作業を進め、約 7 割の検出効率で測定できるようになった。ヨウ素 131 との比率を予備的に検討した結果、チェルノブイリ事故の際のヨウ素 129/131 比より 2 倍程度高めの数字が得られた。さらに精度を高めるため、加速器 MS の調整作業を継続するとともに、ヨウ素 131 を測定済の捕集フィルターから、ヨウ素 129 測定試料の作製を継続している。

4) 生物・生態系影響調査

- ①植物の遺伝子への放射線による影響を調べるため、DNA 鎖切断に伴う遺伝子修復を細胞レベルで検出できる遺伝子組換えシロイヌナズナ 4 系統を確立した。うち、3 系統については非放射線土壌で栽培した植物での体細胞変異頻度を算出することに成功した。
- ②福島を含む各地の野外でアサガオを生育させ、花や葉、種子の試料採取や形態観察等を行った。葉の試料は遺伝子発現解析中である。さらに 5 月にサクラの花序を採取し、花粉を染色して生死を判定する方法を確立した。
- ③繁殖期における野生齧歯類の捕獲を開始し、福島県の高放射線量地域でこれまでに 113 個体を捕獲した。また、対照地域である富山県では 50 個体、青森県では 108 個体を捕獲した。現在、これら捕獲個体の月齢推定、産仔数カウント、酸化ストレス量の定量等を進めている。
- ④筑波山と福島県宇多川で植物・菌類・昆虫のサンプルを採集し、昆虫サンプルの種分類を行った。また、一部の植物・菌類サンプルの放射能測定結果から、菌類やシダで放射性セシウムの濃度が高くなる傾向が見られた。

郡山市の放射能汚染と除染活動のその後

菊地宗光¹・本田文男²

(¹郡山市環境保全センター・²郡山市原子力災害対策直轄室)

1. はじめに

郡山市は福島県の中央に位置し、福島第一原発から西へ約60km(市役所)の距離にあり、盆地の中央部が放射能で汚染された。

前回のシンポジウムでは、原発事故に伴う空間放射線量のモニタリングと環境の放射能汚染状況と学校校庭の表土除去など、初期の除染活動の取組等を紹介した¹⁾。

本講演では、その後を開始した一般住宅や道路等の市民生活空間の除染活動、農地除染について、その概要を報告する。

2. 除染計画の概要

平成23年8月に実施した自動車走行サーベイによるモニタリング調査及び福島県環境放射線モニタリング・メッシュ調査(第2回)の結果をもとに2kmメッシュ(市街地1kmメッシュ)に分け、平均を算出して図1に示す空間線量率分布図を作成し汚染の概要を把握した²⁾。

表1に示すが、平成23年度から5年間で、全域の追加被ばく線量を年間1mSv未満とする計画を定め、面的な除染区域と局所的な除染区域に分け、約10万軒の住宅と778haの農用地を含む除染計画を策定した。

3. 一般住宅地の除染

本格除染に向け、手法の効果検証と作業の課題を整理するため、比較的大規模な住宅1軒をモデルに除染の試験を行った²⁾。図2に示すように、芝生の除去、屋根・雨樋の洗浄、表土除去、庭土客土と芝張りによって、室内の空間線量率が約49%まで低減した。

これを受け、さらに住宅、道路、公園を一体的に107軒の面的モデル除染を行い、効果的・効率的な方策を検討した。

図3に示すが、家屋除染後の低減効果は低く、庭など地表面の除染による低減効果が顕著であることが判明したことから、図4に示す手法を住宅除染の原則的な基本手順とした。

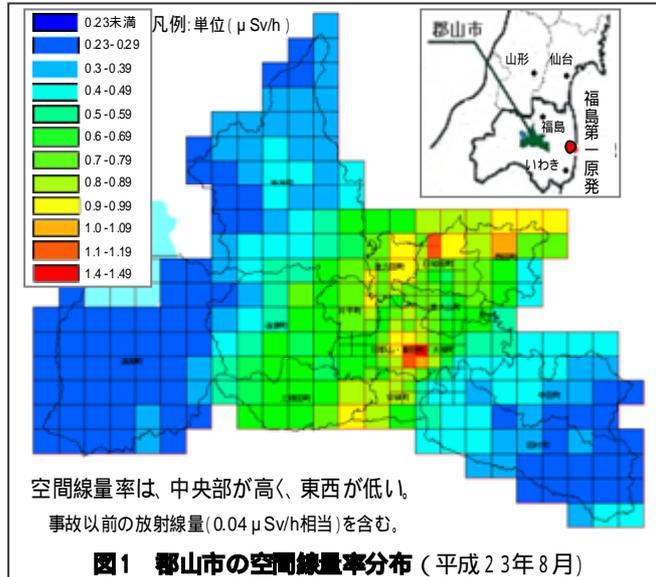
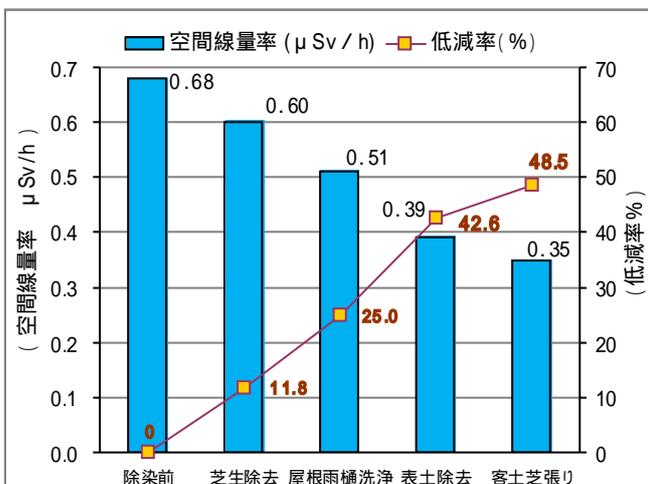


表1 郡山市ふるさと再生除染計画の概要

- 計画期間 平成23年度から平成27年度までの5年間、
重点期間を平成23年度から平成25年8月末まで
- 目標 市内全域の追加被ばく線量を年間1mSv未満

追加被ばく	除染実施方針
5mSv年(0.99μSv/h)を超える区域	面的な除染 住宅、道路、側溝、公共施設等
1mSv年(0.23μSv/h)以上 5mSv年(0.99μSv/h)以下区域	局所的な除染 雨樋、道路、側溝等の高線量箇所



室内の空間線量(50cm高さ)で約半分に低減

図2 芝生に面した居室(母屋)での除染効果

住宅地の面的除染が完了後に、公園と道路、側溝の公共用地を除染し地域全体の面的除染を進めており、平成24年10月から住宅地の本格的な面的除染工事着手し、既に14,100件を発注している。

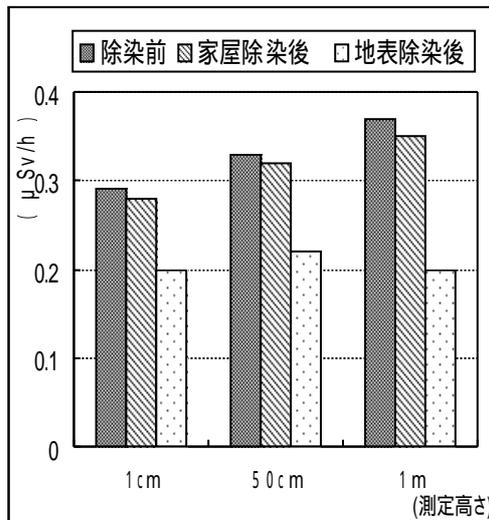


図3 作業段階別の屋内空間線量率 (7戸平均)



図4 住宅地除染の基本手順

表2 農地の除染による効果 (平成23年度実績, Cs 濃度 15cm 深さ)

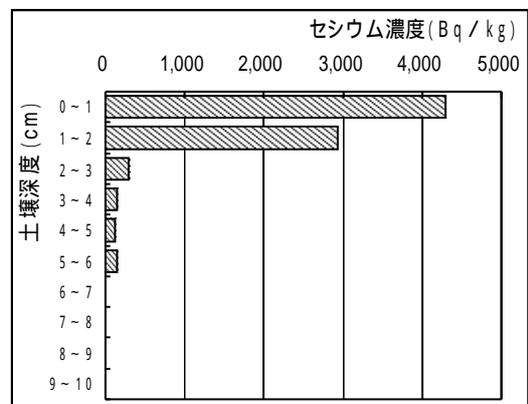
4. 農地の除染

水田は、ゼオライト等の吸着資材を散布し概ね30cmまでの深耕か反転耕、牧草地は反転耕か表土の除去の手法で除染を実施している。

区分	面積 (a)	地上 1cm (μSv/h)			土壤中セシウム濃度 (Bq/kg)		
		除染前	除染後	低減率	除染前	除染後	低減率
水田	600	0.93	0.63	32.3 %	2,719	1,375	49.4 %
畑	100	0.77	0.48	37.7 %	1,970	606	69.2 %

表2に農地の除染効果をまとめたが、反転耕によって水田で約50%、畑で約70%のセシウム濃度の削減が図られている。

図5に、コア抜きで採取した牧草地土壌の深度別セシウム濃度分布を示した。表面から2cmまでに約90%のセシウムが存在し、この層は落ち葉等からなるリター層と根からなる。反転耕は、放射性セシウム濃度が高い表層のリター層や根を深層部に鋤込むことによって作土層の汚染を改善させる手法である。



(2012年8月調査の一例 東工大富田先生)

図5 牧草地土壌の深度別セシウム濃度分布

5. まとめ

福島原発事故による放射能汚染から2年目を迎え、本市の除染活動の概要を述べた。国が示す除染ガイドラインを基本に、地域にあった手法を試行錯誤的に検討しつつ本格的な除染活動に入ったが、環境修復に立ち向かうためには様々な英知の結集が必要であり、国立環境研究所はじめ地方環境研究所の皆様のご支援をお願いするものである。

< 謝辞 > 放射能測定や評価に関してご協力いただきました本市の原子力災害対策アドバイザー、東京工業大学放射線総合センターの富田悟氏に深謝いたします。

参考文献

- 1) 菊地宗光, 佐藤政寿, 郡山市の放射性物質汚染と除染への取り組み, 第27回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集 pp. 14-15 (2012)
- 2) 本田文男, 郡山市における除染活動, 日本放射線安全管理学会誌, Vol.11, No.2, pp. 129-131 (2012)

千葉県の放射能除染に係わる調査

○市川 有二郎・井上 智博・石井 栄勇・内藤 季和・高橋 良彦・矢沢 裕
(千葉県環境研究センター)

1. はじめに

千葉県では、福島第一原子力発電所事故で放出された放射性物質の影響が県内に及んでいる状況をかんがみ、県民が抱える健康への影響に関する不安を払拭するため「千葉県放射性物質除染実施プラン」を策定した。本プランでは、県が管理する施設等の中で $0.23 \mu\text{Sv/h}$ 以上の空間放射線量が計測されたものを除染対象施設と定め、事故由来の放射性物質による年間の追加被ばく線量を 1mSv 以下 ($0.23 \mu\text{Sv/h}$ 以下) にすることを対策目標としている。本調査は、平成 24 年 8 月から 9 月にかけて除染対象施設のうち千葉県立柏の葉公園内のアスレチックスペースである「冒険のトリデ」を調査した。当調査区域は、木造の砦などさまざまな遊具がそろっている広場であり、効率的な除染作業推進のため、空間放射線量等の詳細な測定・解析により放射能汚染実態を把握した。

2. 空間放射線量

(1) スクリーニング調査：当調査区域を 10m メッシュに区切り、地上から 50cm の高さに固定した NaI (TI) シンチレーション式サーベイメータを用いて、スクリーニング調査を行った。図 1 のスクリーニング調査結果（計測された範囲： $0.12\sim 0.35 \mu\text{Sv/h}$ ）から、相対的に空間放射線量の高かった「木造の砦」周辺、「カーブスベリ台下」、「冒険のトリデ」南側の樹木及び土留め」周辺、「冒険のトリデ」東側の芝地」周辺の 4 箇所で高さ別の空間放射線量の測定、周辺土壌や植物中の放射能濃度の詳細な調査を行った。

(2) 「木造の砦」周辺：木造の砦は 3 階建ての建造物である。地上部及び砦の階毎の数地点で地上から 50cm の高さで空間放射線量を測定した。検出された

空間放射線量は地上部で $0.27\sim 0.37 \mu\text{Sv/h}$ 、砦 1 階部で $0.27\sim 0.37 \mu\text{Sv/h}$ 、砦 2 階部で $0.22\sim 0.24 \mu\text{Sv/h}$ 、砦 3 階部で $0.20\sim 0.23 \mu\text{Sv/h}$ であった。砦や遊具そのものの表面についても測定を行ったが砦内の周辺の空間放射線量と大きな差異は確認されなかったため、「木造の砦」周辺では、土壌沈着した放射性物質による空間放射線量への寄与が大きいと考えられた。

(3) 「カーブスベリ台下」：カーブスベリ台下の降り口は窪地になっており、その周辺はブロックで覆われている。当該調査区域においては、高さ別の空間放射線量（地上からの高さ 50cm 、 5cm に加え 1m 、 2m 、 3m ）を測定し土壌や樹木の影響等についても確認した。地上から 50cm 、 5cm の高さで検出された各々の空間放射線量の範囲は、 $0.17\sim 0.42 \mu\text{Sv/h}$ 、 $0.17\sim 0.54 \mu\text{Sv/h}$ であった。地上から高さ 5cm における空間放射線量が高く測定される傾向にあったことから、土壌沈着した放射性物質による影響が大きいことが考えられた。また、地上から 1m 、 2m 、 3m と測定高度別における空間放射線量の測定値に有意差は見受けられなかったことから、周辺樹木による空間放射線量の影響は小

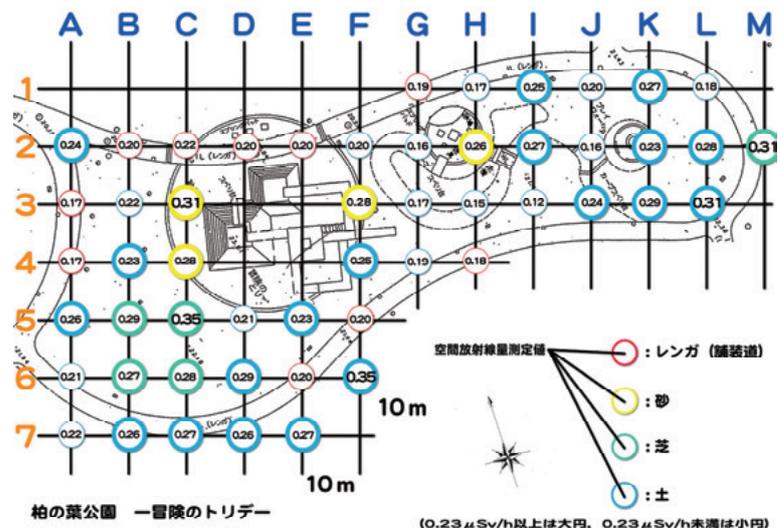


図 1 スクリーニング調査結果

さいことが示唆された。

(4)「冒険のトリデ南側の樹木及び土留め」周辺：当該区域は、緩やかな傾斜地となっており、樹木が散在している。樹木周辺には土留めとして丸太が打ち付けられており、その土留めの直近で空間放射線量が強く測定される傾向にあった。樹木周辺に土留めが打ち付けられた箇所は計4カ所あり、Area N, Area i, Area T, Area Yと命名した。各調査箇所ではサーベイメータの高さを地上から5cmと50cmに固定し空間放射線量を測定した。地上から高さ50cmにおける

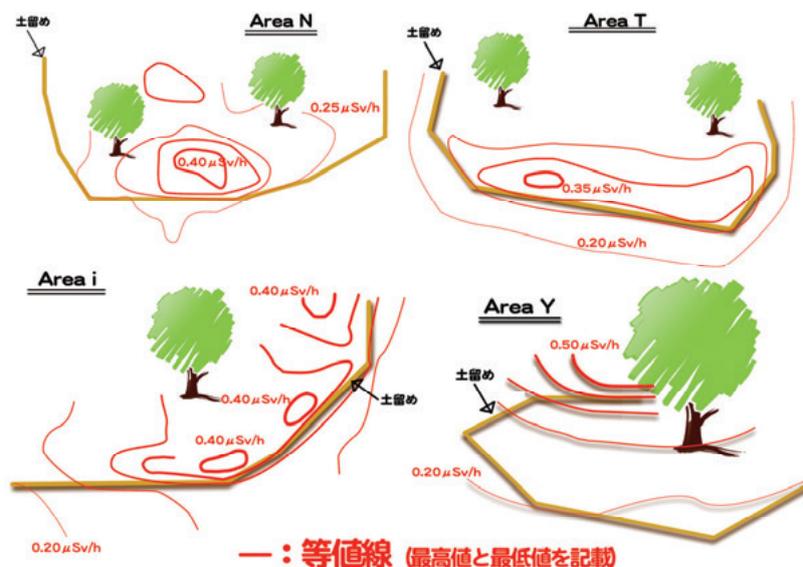


図2 「冒険のトリデ南側の樹木及び土留め」周辺における地上から高さ50cmの空間放射線量の分布

各調査箇所の空間放射線量の分布は図2のようになり、土留めの直近は空間放射線量が特に高い傾向を示した。当該調査箇所においても、「カーブスベリ台下」における測定結果と同様、地上から高さ5cmにおける空間放射線量が強く測定される傾向にあり、土壌沈着した放射性物質による空間放射線量への寄与が大きいと思われる。

(5)「冒険のトリデ東側の芝地」：当該調査区域内は一面芝で覆われている。地上から50cm, 5cmの高さで検出された各々の空間放射線量の範囲は、0.24~0.41 μSv/h, 0.24~0.88 μSv/hであった。芳原ら¹⁾は、福島県内の舗装・非舗装地表面における空間放射線量の比較調査を行い、舗装箇所に比べて非舗装箇所の空間放射線量が高かったと報告しており、草地で検出された空間放射線量の値も高い値を示した。

3. 土壌中における放射能濃度

「木造の砦」周辺、「カーブスベリ台下」, 「冒険のトリデ南側の樹木及び土留め」周辺, 「冒険のトリデ東側の芝地」の4カ所のうちで、周囲に比べて空間放射線量が高くなった箇所では、土壌試料を採取し放射能濃度の確認をゲルマニウム半導体検出器で行った。なお、事故由来の放射性物質としてI-131等の半減期が短い核種については、現在では検出限界以下に減衰していることを考慮して、本調査における対象核種は放射性CsのうちCs-134及びCs-137とした。

4. 植物中における放射能濃度

冒険のトリデ内の植生植物のうち、クスノキとユリノキ(広葉樹)の生葉と枯葉、カラムツ(針葉樹)の生葉、イロハモミジの生葉、芝を採取し放射能濃度の測定をゲルマニウム半導体検出器で行った。樹木に生育している生葉(計測範囲: 100~370 Bq/kg(乾燥重量))よりも落葉後の枯葉(計測範囲: 430~1600 Bq/kg(乾燥重量))中の放射能濃度は相対的に高い傾向を示した。また、芝は2700 Bq/kg(乾燥重量)で比較的高い放射能濃度が検出された。

5. 今後の予定

本調査結果を参考に「冒険のトリデ」の除染工程・工区が設計され除染作業が平成24年12月より開始された。除染作業終了後に同所で空間放射線量等の再調査を行い除染効果の確認等を行う。

6. 参考文献

- 1) 芳原新也：福島第一原発事故に起因する放射性物質による生活環境における土壌汚染に関する調査。日本原子力学会和文論文誌, 10, 145-148(2011)。

POPs をめぐる国際動向ならびに国環研関連研究

柴田 康行

(国立環境研究所)

1. はじめに

残留性有機汚染物質 (POPs) への国際的な取り組みを定めるストックホルム条約が締結されて、10 年余りが経過した。POPs とは、環境残留性、生物蓄積性が高く、人あるいは野生生物に対する懸念される毒性が認められている物質で、国内法では化審法の第一種特定化学物質に相当する。これらの中でも、特に長距離移動性がある地球規模の汚染の拡大が懸念される物質群を優先的に条約対象物質として選定し、国際的な協調体制のもとに取り組んでいくことを目的としている。本年度の交流シンポジウムセッションの開始にあたり、背景説明としてこの条約における取り組み状況と国内対応の概要を紹介し、あわせて国環研における関連研究の推進について簡単に報告する。

2. これまでの経緯と国内外の取り組み概要

POPs については 1995 年の国連環境計画 (UNEP) 管理理事会における決議を契機として国際条約化のための政府間会合が進められた。先行して欧州域内で POPs に関するオーフス条約 (Aarhus Protocol) が越境大気汚染条約の一環として 1998 年に締結されたあと、2001 年に国際条約としてストックホルムで締結された。その後締約国も順調に増え、50 か国を超えて 2004 年 5 月には条約発効に至り、今日では 178 か国に至っている¹⁾。

条約では、意図的製造物質の廃絶や環境放出削減と代替への移行、非意図的生成物質の削減に向けた措置、ストックパイルの処理、市民への情報提供や取組意識の向上などについて各締約国の実施計画の策定と遂行が求められており、これらが有効に機能していることを定期的に全世界の環境モニタリングデータをまとめて総合的に評価することも条文中にうたわれている。日本では、条約対象物質のうち意図的製造物質は化審法の第一種特定化学物質に指定して規制を行うとともに、環境省の化学物質環境実態調査を整理しなおし、毎年実施するモニタリング調査を有効性評価のためのデータとして提供する体制をとっている²⁾。また、東アジア～東南アジアの国々と協力して地域のバックグラウンド地点を選定して大気中の POPs 濃度を測定し、有効性評価に資する体制も整えている³⁾。

条約対象物質は、当初 12 物質 (PCB、HCB、DDT、クロルデン、ヘプタクロル、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、マイレックス、トキサフェン、ダイオキシン、フラン) であったが (図 1)、その後多くの追加候補が提案され、専門委員会 (POPs Review Committee) での審議を経て 2009 年に 9 物質 (α -HCH、 β -HCH、 γ -HCH、ペンタクロロベンゼン、ヘキサブロモビフェニル、4/5 臭素化ジフェニルエーテル、6/7 臭素化ジフェニルエーテル、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) と塩並びに前駆体、クロルデコン)、2011 年に 1 物質 (エンドスルファン) の追加が認められた (図 2)。さらに 1 物質 (ヘキサブロモシクロドデカン) の追加が専門委員会で決議され、4 物質 (短鎖塩素化パラフィン、ペンタクロロフェノール、ポリクロルナフタレン、ヘキサクロロブタジエン) の審議が継続されている。

これまで条約対象となったのはいずれもハロゲン (塩素、臭素、フッ素) を含む有機物質で、農薬や工業製品として意図的に製造されたもののほか、ダイオキシン等 5 種類の非意図的生成物質を含む。当初の 12 物質のほとんどはすでに各国で製造中止などの措置がとられており、過去の負の遺産ともいべきものであったが、その後の追加物質の中には最近まで、あるいは現在もまだ製造が続いている物質が含まれ (たとえば臭素系難燃剤や PFOS など)、これらへの対応が大きな課題となっている。これらの中で、唯一の有機フッ素化合物である PFOS は、きわめて安定で特異的な性質を有する界面活性剤として、これまで半世紀にわたり衣類やじゅうたん等の撥水・防汚加工、食品包装紙の撥油加

工、メッキ液や泡消火剤の成分、半導体マスク製造利用、注射針の潤滑剤、さらには農薬用途などきわめて多岐にわたって利用されてきた。また、単独の物質としてのみならず、誘導体化や他の物質との化学結合による高分子化など、その化学形態も多岐にわたっている。現時点でまだ代替品が見つからない用途もあり、条約対象物質となったあとも特定の用途に限った継続使用が認められており、現在もその製造（ただし国内の製造はない）、利用は続いている。従来の POPs と異なって水溶性が高く脂溶性の低い物質で、他の物質とは大きくことなる環境挙動を示すこと、長い使用歴ときわめて多い用途、多種類の化学構造をもち、過去の使用に起因する二次的な発生源を含む主要発生源の把握がきわめて難しいことなどの問題点をもっている。限定的とはいえ継続利用を前提に考えると、その適正管理のためにはきめ細かい環境濃度把握、発生源探索の作業、さらには存在状態の違いの把握や分析法開発など、多くの環境分析に関わる作業が必要である。国内では環境省が PFOS 並びに類縁物質の PFOA 等のモニタリングを近年開始しているほか、岩手県環境保健研究センターや大学等が 10 年余り前から先駆的に研究を始めている。

3. 国立環境研究所における取り組み

国立環境研究所では、ダイオキシン類を中心とした分析や毒性、発生削減等に関する研究を長く続けてきた。PFOS および類縁のフッ素系界面活性剤に関する研究としては、2003 年前後から特別研究⁴⁾ 並びに東京湾の動態研究がスタートしている。その後、一部の地方環境研究所との共同研究を経て 2008 年から多くの自治体環境研究機関との共同研究（C 型共同研究、II 型共同研究）が始まり、さらには外部競争的資金を使った共同研究なども進められてきた。特に二枚貝やトンボなど、短寿命の生物を用いた沿岸や陸域の生物モニタリング、並びに試料長期保存（Environmental Specimen Banking）の推進を中心課題として、手法開発と応用研究を推進してきている。一方、POPs 類の増加など監視対象化学物質の増加にあわせて分析法、監視体制の抜本的な発展をめざし、多次元ガスクロマトグラフと高分解能飛行時間型質量分析計ないしタンデム型質量分析計の組み合わせによる網羅的な分析手法の開発も推進している。これらの概要と成果の一端について当日紹介する。

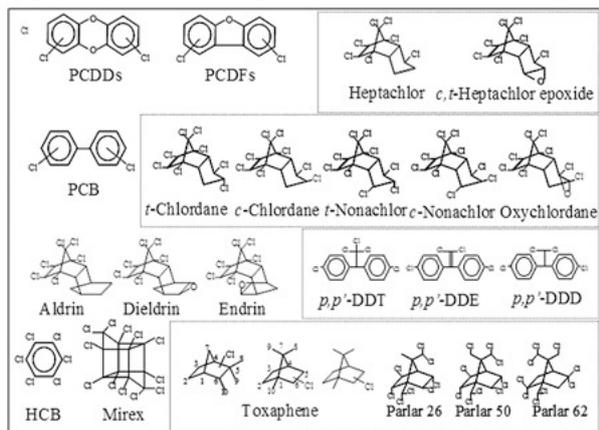


図1 当初の POPs 条約対象 12 物質

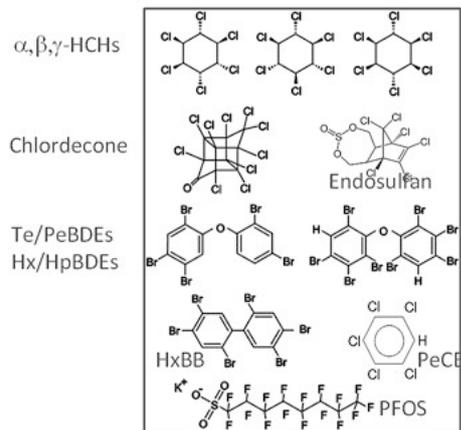


図2 追加 10 物質

- 1) ストックホルム条約ホームページ <http://chm.pops.int/>
- 2) 環境省化学物質環境実態調査ホームページ <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon.html>
- 3) 東アジア POPs モニタリングワークショップホームページ <http://www.env.go.jp/chemi/pops/eaws.html>
- 4) 国環研特別研究報告 SR-67-2006
ホームページ <http://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/index02.html>

フッ素系界面活性剤による環境汚染実態解明

—環境水中の微量有機フッ素化合物の分析—

○佐々木 和明・岩渕 勝己・齋藤 憲光・津田 修治 (岩手県環境保健研究センター)

1. はじめに

フッ素系界面活性剤である PFOS は、2009 年 5 月にジュネーブで開催された第 4 回残留性有機汚染物質 (POPs) に関するストックホルム条約会議で規制項目に追加され、世界的にも製造・使用が規制されている。

演者らは、2001 年に環境汚染実態を解明するため、環境省からの委託を受けて LC/MS を用いて環境水中の PFOS 及びその類縁化合物 perfluorooctanoic acid (PFOA) の同時分析法を開発し、日本国内の環境水が ng/L オーダーで汚染を受けている実態を報告してきた^{1,2)}。

しかしながら、現在、規制されている PFOS や PFOA の代替品開発が進み、炭素数の異なった有機フッ素化合物 (PFCs) が利用されている。これらの化合物は、POPs として規制された PFOS と同様に、環境中での残留性は高く、その環境汚染と人体への影響が危惧されている。

そこで、演者らは PFOS、PFOA だけを測定対象とした分析法に続き、LC/MS/MS による多成分の perfluorocarboxylic acid (C5~C16) および perfluorosulfonic acid (C4~C10) を対象とした分析法の開発にも取り組み、様々な環境試料分析に適用してきた^{3,4)}。PFCs の人体曝露の主要経路は、水道水と言われていることから、今回、本法による日本全国の水道水とその水源である河川水の状況についての調査結果を報告する。本研究の一部は、国立環境研究所委託「日韓同研究 (パーフルオロ化合物のモニタリングデータの日韓比較)」として実施された。

2. 方法

2.1 調査地点

水道水は、2007 年に 142 ヶ所、河川水は 2011 年に 98 ヶ所を測定している (図 1)。また水道水については、大阪兵庫地区 6 ヶ所で 2011 年に追加調査を実施している。

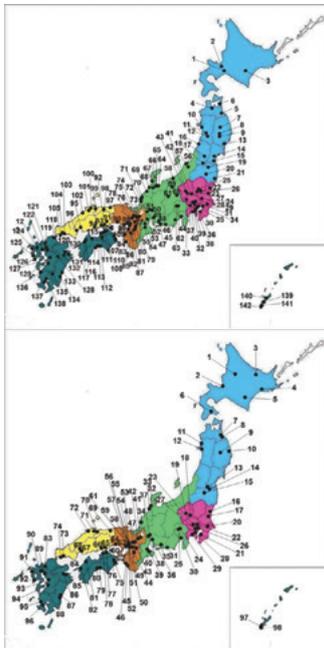


図 1. 水道水 (上) 及び河川水 (下) 採水地点図

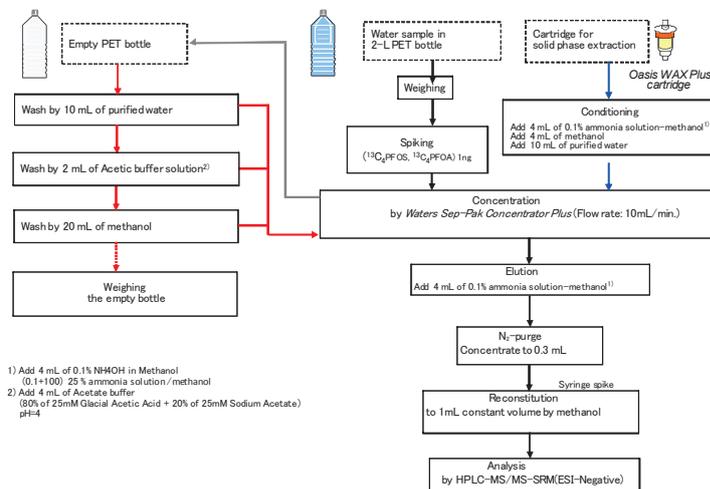


図 2. 環境水中の PFCs 分析フロー

2.2 分析方法

本調査に用いた PFCs 環境水分析のフローを図 2 に示す。本法による 1L の試料あたりの PFCs 検出下限は 0.01~0.02 ng/L、定量下限は 0.03~0.06 ng/L であった。LC/MS/MS の検量線は、調査対象としたすべての PFCs で、0.02~20 µg/L の範囲で $r^2=0.995$ 以上の良好な直線性を示した。環境水への添加実験 (0.05ng/L 添加) の結果は、perfluorocarboxylic acid で回収率 88~111% [CV

(%) : 6.6~10.1]、perfluorosulfonic acidでは回収率 83.9~89.4% [CV (%) : 6.2~10.6]と良好な分析精度であった (n=7)。

3. 結果と考察

3.1 河川調査

全国の河川水を見た場合、PFOA 系列の C6 の perfluorohexanonate (PFHxA)、C8 の PFOA、C9 の perfluorononanoate (PFNA)、それに PFOS 系列の C8 の PFOS を加えた合計 4 個の化学物質が、日本においては検出率が高く、汚染濃度も全河川水平均で 1 ng/L 以上の濃度を示した。詳細に見れば、PFHxA では近畿が特に全体的に高く、40,000 ng/L を超える高濃度で検出された。PFOA も全体的に近畿が高く、50 ng/L を超えた河川が 2ヶ所あった。PFNA は、最高値が 30 ng/L であったが、全国的に見れば PFOA と同様に検出率が高かった。PFOS は、関東、近畿、沖縄の河川で比較的高い濃度が検出された。このように全国の河川濃度には、地方間でみた場合、地域差がある。統計検定の結果は、いずれの化合物も近畿地方が有意に高いという結果であった (表 1)。

3.2 水道水調査

水道水で検出率が高く濃度が高いのは、PFOA、PFNA、PFOS の計 3 種の化学物質であった。PFHxA は、全国的にみても特に濃度の高い水道水はなかった。PFOA、PFNA、PFOS は、近畿地方だけではなく他の地方でも、高濃度の水道水が散見された。PFOA は、近畿で 35.1 ng/L の最高値を記録している。PFNA では、東海地方で 34.1 ng/L と高い濃度が検出されている。また、PFOS は、沖縄で高い濃度が検出されている。これらの物質の水道水中の濃度も、河川水と同様に近畿地方が有意に高かった (表 2)。

一方、経年変化を観察するため実施した 2011 年の大阪・兵庫水道水 (n=6) の調査結果を 2007 年度と比較すると PFHxA と PFNA の化合物は、2011 年の方が少し濃度上昇の傾向が見られた。PFOA は減少しており、PFOS は同じ水準で推移していた。この中で PFOS は、2000 年にメーカーが製造を中止し、2009 年には世界各国が規制を開始した化合物であるが、今でも大阪・兵庫の水道水からは 2 ng/L 位の濃度で検出され、PFOA は減少傾向が見られるものの、6 ng/L と高い濃度で検出されている。

環境中で分解し難いこのような物質は、環境中を移動拡散して広く河川や水道水源を汚染して、濃度が下がらない状態になることを、このデータは示している。

4. まとめ

フッ素系界面活性剤による環境汚染の実態解明には、高感度で精度の良い分析方法が必要である。本法における分析精度、測定感度は良好であり、環境水中のこれらの化学物質分析での適用性が高いことが確かめられた。PFCs 全国調査結果は、河川水・水道水ともに近畿地方が他地方と比べ有意に高いという結果であった。また、一部の河川で PFHxA の高濃度汚染が検出されており、2011 年の水道水追加調査の結果からも近い将来に水道水汚染を介して人体暴露を引き起こすことが危惧され、これらの物質の毒性評価とともに十分な汚染監視・管理が必要であることが示唆された。

文献 1) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質と環境。平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書, p.37-50 (2004)

2) Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T, Koizumi A: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface waters in Japan. J Occup Health. 46 (1), 49-59 (2004)

3) 佐々木和明、齋藤憲光、鐘迫典久、柴田康行：産業廃水に中における有機フッ素化合物の分析法と汚染の現況, 日韓環境シンポジウム (第 18 回環境化学討論会, 2009, 326-327)

4) K. Sasaki, N. Saito, Hyeon Seo, Cho, N. Tatarazako and Y. Shibata, Analytical improvement and survey of perfluorinated compounds, The 2nd Korea-Japan Symposium on Environmental Chemistry, 2010, 326-327.

地方	n	PFHxA (C6)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFOS (C8)
北海道・東北	15	0.39 ± 10.11	0.72 ± 2.61	0.42 ± 2.89	0.14 ± 4.07
関東	14	1.24 ± 2.10	4.71 ± 2.25	3.11 ± 2.68	2.07 ± 4.85
東海・北陸	11	0.39 ± 3.61	2.61 ± 2.32	0.99 ± 2.11	1.43 ± 4.69
近畿	24	20.69 ± 20.8**	14.75 ± 2.56**	3.99 ± 2.41**	4.34 ± 3.47**
中国	10	0.41 ± 3.12	1.16 ± 2.46	0.68 ± 3.18	0.62 ± 4.42
四国・九州・沖縄	24	0.62 ± 3.76	2.41 ± 2.60	0.97 ± 3.73	0.78 ± 6.65
全国	98	1.37 ± 12.27	3.22 ± 3.92	1.38 ± 3.77	1.10 ± 6.54



図 3. 大阪近郊・河川水中の PFHxA 濃度 (2011)

地方	n	PFHxP (C6)	PFOA (C8)	PFNA (C9)	PFOS (C8)
北海道・東北	21	0.01±2.97	0.11±4.07	0.13±4.04	0.06±3.27
関東	22	0.22±5.89	1.49±2.98	0.71±5.64	0.68±6.35
東海・北陸	29	0.03±7.79	0.30±1.13	0.15±12.65	0.33±6.11
近畿	18	0.48±2.40**	6.25±3.07**	1.96±2.41**	1.14±3.16**
中国	15	0.03±6.79	0.36±9.07	0.20±5.51	0.42±4.26
四国・九州・沖縄	37	0.03±5.72	0.51±4.44	0.14±6.05	0.18±9.96
全国	142	0.05±7.94	0.57±7.71	0.26±7.67	0.29±7.20

**有意差あり

有機フッ素製品とその分解生成物の分析

山本 敦史

(大阪市立環境科学研究所)

1. はじめに

PFOS に対する規制が国内外で始まっており、有機フッ素化合物 (PFCs) 全体の環境に対する影響についての関心が高まっている。中でもフッ素化アルキル化合物 (PFASs) はその安定性、表面張力等の特殊性から、化学工業において極めて重要な化学物質の一つとなっている。PFASs に関する報文はこの 10 年で 2500 報を超える一方、PFASs の分析について、本当に必要な情報を得るためにはどこまで広範・詳細な分析が必要か等の問題が整理されているとは言い難い^{1,2)}。これは用いられている PFCs が PFOS, PFOA のような単純な分子に限らず、分子内に PFOS, PFOA 様の構造を持つ物質が多く用いられていたことも大きな要因の一つといえる。フッ素化アルキル基の長さの違う同族体や、枝分かれした異性体も含めると PFASs には膨大な種類が存在している。多くの PFASs 分析で用いられる LC/MS による SIM, SRM 等の選択性の高い方法を用い、これら全てを分離し分析対象とすることはほとんど不可能に近いと考えられる。それでも、数多くの研究が水質、底質、大気、生物等について個別の PFASs を対象に行われ、環境中での存在状態が明らかとなってきた。また、PFOS, PFOA 様の構造を分子内に持つ PFASs の分解に関する研究も行われ、分解速度や分解生成物について報告され始めている³⁻⁵⁾。PFOS, PFOA の使用は終息しつつあるが、過去に用いられてきた PFCs が廃棄物処分場等から PFOS, PFOA 等の形で放出される可能性もある⁶⁾。これらを明らかにするためにも製品中に含まれる成分、分解により生成する成分についてどのような物質であるか同定し、どの程度未知のものが含まれているかについて理解する必要がある。

質量分析は最も微量の物質を定量分析できる技術の一つとして現在様々な規制物質等の検出、定量に用いられてきた。近年、機器の検出感度・質量分解能等の性能向上が続きより多くのユーザーにとって、質の高いデータに接する機会が増えている。質量分析を未知物質の同定に用いる手法は PFCs 分析においても注目されている⁷⁾。今回は、有機フッ素製品とその分解生成物について、マススペクトルの解析を通してその同定を行った結果について報告する。

2. 調査方法と結果

国内で購入した過去に使用されていた撥水撥油加工用フッ素製品 3 種と、メーカーによる PFOS 使用停止後の製品 1 種について、標準試料を用いた定量分析と含まれる成分の構造推定を行った。生分解性試験は活性汚泥を用いる OECD301C に準拠した方法を用いた。水で 3000 倍に希釈した試料について、一週間ごとに一部を採取した。Waters OASIS WAX カートリッジを用いて PFCs の抽出を行い、0.1% アンモニア含有メタノールで溶出した試料を分析した。分析には Waters Aquity UPLC/Xevo TQ および Dionex Ultimate 3000/ThermoScientific Exactive を用いた。それぞれの製品で含まれる成分は大きく異なっており、中でも PFOS, PFOA 同族体が高濃度で検出されたのは一つだけであった。また、その試料も直鎖のアルキル鎖を含まず、末端が分岐したアルキル基のみを持つ成分であった。同族体に関しても同様であり、検出されたのは末端分岐の PFOA 同族体のみであった。最も多く含まれていると考えられたのは炭素原子数が 9 のものであった。この試料はその他にも、分子量 2000 を超える成分を含む非常に多くの成分が含まれており、そのままマススペクトルを解析することは困難であった。複雑な混合物の分析には二次元クロマトグラフィーによる、詳細な分離が有効であった。分離された画分から得られたマススペクトルの解析により、この成分は炭素原子数が奇数であるフッ素化アルキル基、炭化水素のスペーサー、ポリエチレングリコールからなると考えられた。フッ素化アルキル基の長さは炭素原子数が 17 のものまで検出された。Frömel らはこのような非イオン性界面活性剤様の構造を持つ同様の成分に関して、エチレングリコールの末端

がカルボン酸になった分解物が生成することを報告している⁵⁾が、今回の生分解性試験ではそのような分解物は今回の試験からは検出されなかった。一方で、2H-Perfluoro-2-nonenic acid の化学式に相当するイオン等は検出された。PFOA の前駆物質として考えられている 1,1,2,2-H₄-Perfluoro-1-decanol の主要な生分解性生成物として 2H-Perfluoro-2-decenoic acid が知られているが、同様な反応が起っていると考えられた。

3. 結論

クロマトグラフィーにより効果的に分離した試料から得たマスペクトルにより、高分子 PFASs の構造を推定でき、また生分解によって得られる分解物を多く同定できた。高分子 PFASs の生分解についても類似の構造を持つ低分子 PFASs と同様な機構によって進むと考えられた。これまで高分子の PFASs は分解しにくいと考えてこられたが、分子量 2000 程度の分子であれば一般的な生分解の条件でも分解することがわかった。

4. 今後の課題

過去に使用され廃棄物処分場等に存在している高分子の PFASs が分解により PFOS, PFOA 等の低分子の形になり、再び環境中に移行することが懸念される。特異的な分解生成物のモニタリング等により、これらの影響の程度を理解する必要があると考えられる。

5. 謝辞

二次元液体クロマトグラフィー、高分解能質量分析に関してご協力いただきました日本ダイオネクスの皆様及び関西大学荒川隆一教授、荒川研究室の皆様に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) J. W. Martin, B. J. Asher, S. Beesoon, J. P. Benskin and M. S. Ross : PFOS or PreFOS? Are perfluorooctane sulfonate precursors (PreFOS) important determinants of human and environmental perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure? *J. Environ. Monit.*, 12, 1979 (2010).
- 2) U. Berger, M. A. Kaiser, A. Kärrman, J. L. Barber and S. P. J. van Leeuwen : Recent developments in trace analysis of poly- and perfluoroalkyl substances. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400, 1625 (2011).
- 3) M. H. Russell, W. R. Berti, B. Szostek and R. C. Buck : Investigation of the Biodegradation Potential of a Fluoroacrylate Polymer Product in Aerobic Soils. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 800 (2008).
- 4) J. W. Washington, J. J. Ellington, T. M. Jenkins, J. J. Evans, H. Yoo and S. C. Hafner : Degradability of an acrylate-linked fluorotelomer polymer in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 6617 (2009).
- 5) T. Frömel and T. P. Knepper : Fluorotelomer ethoxylates: Sources of highly fluorinated environmental contaminants part I: Biotransformation. *Chemosphere*, 80, 1387 (2010).
- 6) L. Ahrens, M. Shoeib, T. Harner, S. C. Lee, R. Guo and E. J. Reiner : Wastewater treatment plant and landfills as sources of polyfluoroalkyl compounds to the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 8098 (2011).
- 7) T. Frömel and T. P. Knepper : Mass spectrometric approaches to reveal biotransformation products from per- and polyfluorinated chemicals. *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol. 17, pp 41-61. Heidelberg, Berlin, Springer 2012.

有機フッ素化合物の同族体毎の有機炭素-水分配傾向について

○山本 勝也¹・竹峰 秀祐^{1,2}・松村 千里¹・中野 武²

(¹財)ひようご環境創造協会 兵庫県環境研究センター・²大阪大学)

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)の一種であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA)・ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は、生物への有害性が示唆され、世界中の生物、水や底質や大気といった環境媒体から検出されている。PFCs の環境中への主要な排出源は製造・使用工場からの排水に加えて、最終処分場の浸出水も環境への排出源の一つとなっていることが明らかとなりつつある。しかし、最終処分場からの流出挙動については知見が少ない。効果的な対策を行うためには、処分場での実態調査に加えて、処分場内での挙動を推測するために、PFCs の粒子への吸着に係る物理パラメータを明らかにしていく必要がある。

そこで、本研究では、底質-水分配係数(Kd)および有機炭素-水分配係数(Koc)を算出するために、PFCs 溶液と底質を用いて吸着平衡試験を行った。また、分配係数が溶液の塩分濃度や pH によって変化するか検討を行った。

2. 方法

本実験で用いた底質は、瀬戸内海の播磨灘沖から採取した。採取した底質は、乾燥させたのち乳棒で軽く粉碎し 2 mm 未満とした。底質の性状を表 1 に示す。底質中の PFCs 濃度は、既報¹⁾に従い分析を行った。分析対象化合物は、ペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)および PFOS とした。

250 mL のポリプロピレン製容器に精製水 20 mL に対して PFCs を 0.5 µg, 1.4µg, 4µg, 12µg (水中濃度 : 25 ng/mL, 70 ng/mL, 200 ng/mL, 600 ng/mL) 添加した。その際、PFCs 溶液は分析対象化合物ごとに別々の容器で調整を行った。この PFCs 溶液に底質を 1 g~10 g (50 g~500 g solid/L H₂O) 加え、各容器を室温 (25 度) で振とう器 (80 rpm) によって 24 時間振とうさせた。振とう後、孔径 1.0 µm のシリンジフィルター (Whatman 社製, GF/B) でろ過を行った。そのろ液を 100 µL 分取し、サロゲートとして MPFAC-MXBA(Wellington 社製)を添加し、メタノールを加え 1 mL の試料溶液とした。試料溶液に白濁が見られる際は、シリンジフィルターにより再度ろ過を行った。試料溶液の分析は、LC/MS/MS(ACQUITY UPLC/Xevo TQ MS システム)で行った。

また、1%, 3%塩化ナトリウム水溶液、および塩酸または水酸化ナトリウムを用いて pH 3, 11 に調製した水溶液に PFCs を添加して同様の吸着平衡実験を行った。その際の PFCs の添加量は 4 µg とした。

表 1 底質の性状

採取場所	外観	有機炭素含有量 foc (%)	PFCs含有量(ng/kg-dry)							
			PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFOS
播磨灘沖	シル状, 灰色	2.11	ND	61	ND	80	<30	<30	ND	<60

3. 結果と考察

底質中の PFCs 濃度は、PFHxA が 61 ng/kg-dry, PFOA が 80 ng/kg-dry と本実験で添加した PFCs 量に比べて十分小さい値であることを確認した。(表 1)

図 1 に各化合物の吸着等温線を示す。縦軸に底質単位質量あたりの有機フッ素化合物の吸着量 Cs(ng/g), 横軸に水中における有機フッ素化合物の平衡濃度 Cw(ng/ml)をプロットした。ここでの底質中の吸着量 Cs は、添加量と測定した水中における平衡濃度の差から算出した。

図1から水中における平衡濃度の増加に伴い底質中の吸着量も増加しており、吸着等温線は直線で近似することができた。今回のPFCs溶液の濃度範囲では、底質-水中の分配は一定であると考えられる。

また、底質と水との分配挙動を表す底質-水分配係数 $K_d(\text{mL/g})$ は式(1)で表される。

$$K_d = C_s/C_w \quad \dots (1)$$

その際、一般的に有機化合物は底質中の有機炭素成分に吸着されることから、有機炭素-水分配係数 $K_{oc}(\text{mL/g})$ は有機炭素含有量 $f_{oc}(\%)$ を用いて式(2)で表される。

$$K_{oc} = K_d/f_{oc} \times 100 \quad \dots (2)$$

本実験で得られた吸着パラメータから有機炭素-水分配係数 $\text{Log}K_{oc}$ を算出した結果を表2に示す。 $\text{Log}K_{oc}$ の値は化合物により異なり、PFPeAは1.5 mL/g, PFHxAは1.6 mL/g, PFHpAは1.9 mL/g, PFOAは2.2 mL/g, PFNAは3.0 mL/g, PFOSは3.6 mL/gであった。また、その値は炭素鎖数が長くなるほど高い値を示し、長鎖のPFCsは有機炭素(底質)に吸着されやすいと考えられる。

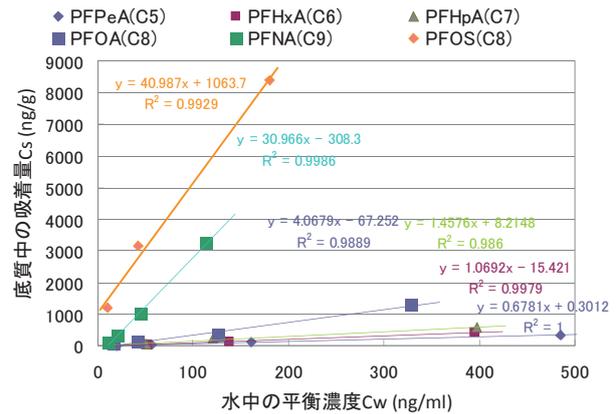


図1 吸着等温線

表2 Log Koc 値

化合物名	PFPeA(C5)	PFHxA(C6)	PFHpA(C7)	PFOA(C8)	PFNA(C9)	PFOS(C8)
Log Koc	1.5	1.6	1.9	2.2	3.0	3.6

図2に1%, 3%塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の有機炭素-水分配係数 $\text{Log}K_{oc}$ 値を示す。PFNAおよびPFOSにおいて、3%塩化ナトリウム水溶液を用いた場合に $\text{Log}K_{oc}$ 値が増加する傾向が見られた。海水中の塩分濃度が3%程度であり、海水中では淡水に比べてPFNAおよびPFOSは底質に吸着されやすい傾向にあることが示唆される。

図3に精製水のpHを3, 11に調整した場合の有機炭素-水分配係数 $\text{Log}K_{oc}$ 値を示す。化合物によっては平均値の変動が見られたが、概ね繰り返し測定の変動範囲内の変動であり、本実験では、pHによる $\text{Log}K_{oc}$ 値への顕著な影響は見られなかった。

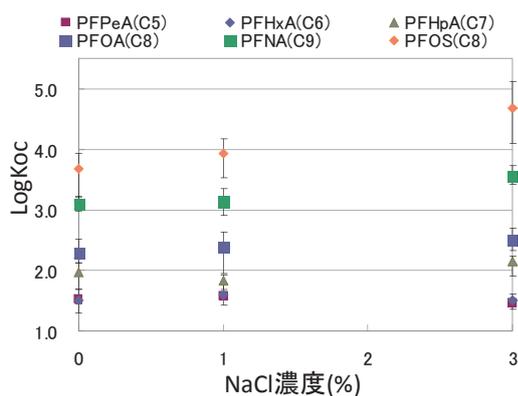


図2 NaCl添加による $\text{Log}K_{oc}$ 値への影響(n=3)

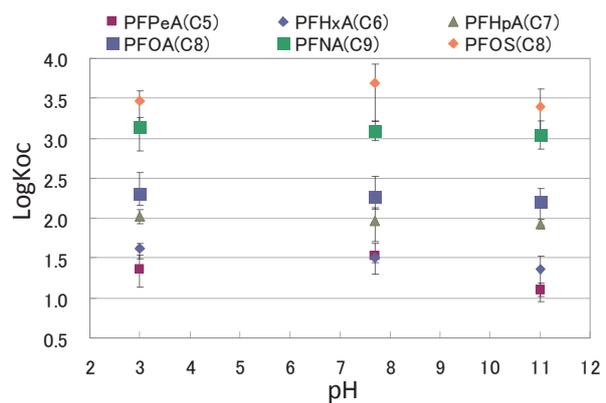


図3 pHによる $\text{Log}K_{oc}$ 値への影響(n=3)

注) プロットは平均値を、バーは最小・最大値を示す

参考文献

- 山本勝也 他：管理型最終処分場の有機フッ素化合物の調査. 第14回日本水環境学会シンポジウム講演集, p203-304(2011).

東京都における PFCs に関する研究について

一都内水環境における実態調査から共同研究まで一

西野 貴裕 ((公財) 東京都環境科学研究所)

1. はじめに

当研究所では、平成 16 年度から都内水環境を中心に有機フッ素化合物 (PFCs) の汚染実態について調査を実施しており、最も代表的な PFCs の一つである PFOS の排出源となる業態、同物質の POPs 対象物質追加に伴う河川等での濃度変化等について解明してきた。また、排出削減効果の表れにくい地下水や湧水も対象に含めて PFCs の分析を実施し、水環境における包括的な実態調査を進めているところである。ここでは、当研究所におけるこれまでの PFCs 調査に関する概要および平成 22~23 年度の 2 年間、大阪市、大阪府、神戸市、滋賀県、(財) ひょうご環境創造協会、国立環境研究所と共同進めてきた環境省環境研究総合推進費「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」の一部について、その成果を報告する。

2. 調査方法と結果

(1) 地下水における実態調査

地下水の採水は、平成 23 年 8 月~9 月の期間、東京都内地下水 57 地点の採取・分析を実施した。

採取した試料は、固相カラム (Waters 社製: OASIS-W AX Plus) を用いて固相抽出し、LC/MS/MS で分析した。

主な地点における濃度を表 1 に示す。区部と比較すると、多摩地域に高い濃レベルで検出された地点が多く、多摩地域内でも地点により最も濃度の高かった物質が異なっていた。ここから、地域による排出物質の違いがあり、業種により様々な物質が使用されていることが示唆された。また、地下水の調査と並行し、都内における湧水についても区部、多摩地区について広く採取・分析した。データは発表会にて報告する。

(2) 地下水・湧水における PFOS クロマトグラムについて

地下水や湧水における PFOS のクロマトグラムに着目すると、地点により直鎖体と分岐異性体大きく異なっていた (図 1)。河川水や下水の試料では、地点によらず、この比率がほぼ一定で、小金井市と類似した形状であるのに対し、地下水や湧水では、この比率が逆転する地点があった。この傾向は、地下浸透の過程で、土壌に対する親和性の違いにより生じるものと考えた。赤玉土を充てんした土壌カラム実験により、PFOS の地下への浸透過程での組成変化の有無を検討した。メノウ乳鉢で粉碎後、0.5mm メッシュのふるいに通した赤玉土を、内径 20mm のガラスカラムに湿式で充てんした。土壌

表 1 都内地下水における PFCs 分析結果 (単位: ng/L)

地点名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
港区	N.D.	N.D.	(0.34)	63	N.D.	11	17	43	24	7.3	5.1	1.8	1.1
渋谷区	N.D.	3.5	(0.47)	28	N.D.	4.2	3.9	14	12	(0.24)	(0.31)	(0.27)	N.D.
板橋区	(1.1)	N.D.	N.D.	9.9	N.D.	3.0	2.6	11	4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
練馬区	13	67	2.7	90	N.D.	27	10	14	9.3	(0.33)	N.D.	N.D.	N.D.
稲城市	(2.0)	5.5	0.92	12	N.D.	5.7	2.5	8.5	8.8	0.67	N.D.	(0.26)	N.D.
多摩市	8.3	31	2.0	23	N.D.	17	6.7	11	7.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
福生市	(1.6)	2.3	N.D.	28	N.D.	6.9	7.8	15	70	2.0	4.8	N.D.	(0.25)
小金井市	3.5	9.4	N.D.	17	N.D.	3.7	2.7	6.8	5.6	(0.27)	N.D.	N.D.	N.D.
三鷹市	2.6	8.1	N.D.	21	N.D.	5.8	1.8	7.8	6.2	(0.25)	(0.41)	(0.25)	(0.31)
昭島市	(1.8)	7.8	(0.67)	13	(0.73)	6.5	5.5	12	5.4	1.0	N.D.	N.D.	(0.33)
東大和市	(1.4)	(0.93)	(0.63)	11	N.D.	12	5.8	32	1.7	N.D.	N.D.	N.D.	(0.38)
立川市	22	170	4.5	190	N.D.	56	20	47	11	(0.48)	N.D.	N.D.	N.D.
日野市	9.5	47	2.6	120	N.D.	10	3.8	11	5.8	(0.33)	(0.34)	N.D.	N.D.
調布市	6.2	150	2.8	71	N.D.	18	4.2	310	5.1	1.0	N.D.	N.D.	N.D.
狛江市	2.8	5.2	N.D.	N.D.	N.D.	39	16	240	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
国分寺市	2.8	33	0.92	41	N.D.	11	3.7	10	3.5	(0.49)	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵野市	5.5	31	(0.34)	53	N.D.	12	4.5	11	5.3	(0.27)	N.D.	N.D.	N.D.

注 1) ここでは、直鎖体の PFOS のみを定量対象とした。

注 2) 地下水の PFCs は全物質の合計濃度が 30ng/L を超えた地点を抜粋した。

と、多摩地域に高い濃レベルで検出された地点が多く、多摩地域内でも地点により最も濃度の高かった物質が異なっていた。ここから、地域による排出物質の違いがあり、業種により様々な物質が使用されていることが示唆された。また、地下水の調査と並行し、都内における湧水についても区部、多摩地区について広く採取・分析した。データは発表会にて報告する。

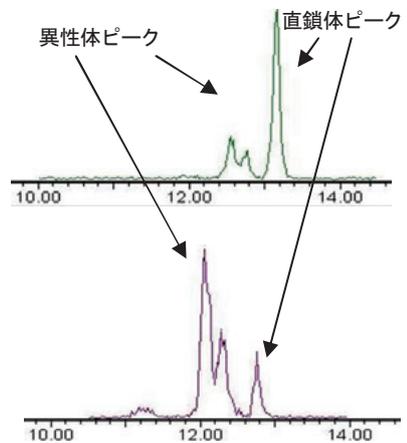


図 1 湧水の PFOS クロマトグラム (上: 小金井市、下: 港区)

の層は約 17cm 程度とした。土壌の層を超純水で洗浄した後、分岐異性体を含んだ PFOS 水溶液 (約 2 μ g/L) をカラム上層に注ぎ、自然流下させながら、約 20mL ずつのフラクションに分けて採取・分析を行った。結果を図 2 に示す。最も上にあるクロマトグラムが実験開始当初のフラクションを分析したクロマトグラムで、実験を進行するにしたがって下のクロマトグラムに形状が変化していた。ここから土壌浸透の過程で、PFOS の直鎖体と異性体の比率が変化する可能性のあることが示唆された。(3) 東京都で進めてきた共同研究の主な内容について前述の環境省環境研究総合推進費に係る共同研究について主な内容について概要を示す。

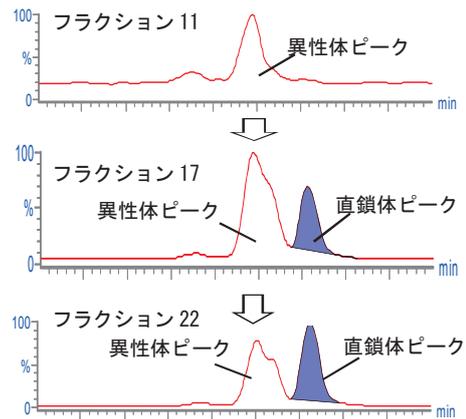


図 2 PFOS の土壌カラム浸透実験結果

ア) 大阪湾における PFCs の濃度推移

平成 18 年から実施された米国環境保護局が主導する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) を受け、平成 20 年度を境に、PFOA 濃度が減少する一方で、PFHxA 濃度が高くなっている。その後、平成 23 年度の調査においてもその傾向は変わらず、企業の PFOA 削減対策及び代替品へ移行がなされ、そのまま推移していることがうかがえる (図 3)。

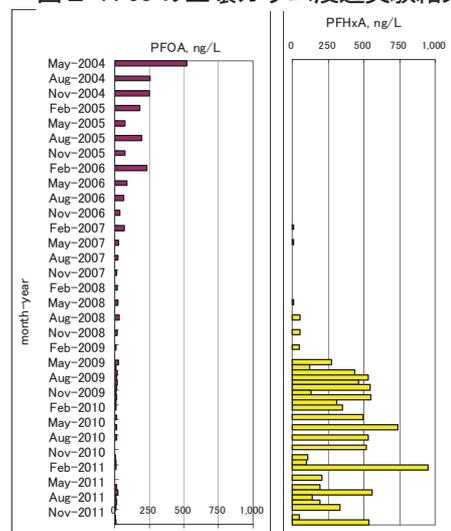


図 3 大阪湾における PFOA および PFHxA 濃度の推移

イ) 生物を使ったモニタリング手法の確立について
トンボ等の昆虫類は、これまで化学物質管理に関する環境モニタリングに利用されることはほとんど無かった。そこで、一般市民も参加できる幅広い国内監視

視並びに排出源探索を進めるための新たな環境モニタリング手法の開発を進めた。具体的には、トンボの採取方法を定めて文章化し、ホームページを通じて一般市民に研究の意義と採取協力の PR を行うとともに、地方自治体環境研究機関のネットワーク等を利用して呼びかけを進めた。その結果、一般市民並びに地方自治体研究機関、大学などの外部協力者により、通算して 172 地点、2797 匹のトンボ試料を集めることができた。これらの試料のフッ素系界面活性剤の分析から、全国規模での濃度分布の概要を明らかにすることができ、人口密集地帯以外にも比較的濃度レベルの高い地域があることを明らかにした。一例としてトンボ中の PFOS 濃度マップを図 4 に示す。PFOS の濃度が相対的に高い地域としては、関東のほか北陸、沖縄が目立つ。集まった試料の分析などから新たな発生源も明らかとなり、国内のフッ素系界面活性剤による汚染実態の把握の上で意義ある情報が得られたと考える。

環境モニタリング手法の開発を進めた。具体的には、トンボの採取方法を定めて文章化し、ホームページを通じて一般市民に研究の意義と採取協力の PR を行うとともに、地方自治体環境研究機関のネットワーク等を利用して呼びかけを進めた。その結果、一般市民並びに地方自治体研究機関、大学などの外部協力者により、通算して 172 地点、2797 匹のトンボ試料を集めることができた。これらの試料のフッ素系界面活性剤の分析から、全国規模での濃度分布の概要を明らかにすることができ、人口密集地帯以外にも比較的濃度レベルの高い地域があることを明らかにした。一例としてトンボ中の PFOS 濃度マップを図 4 に示す。PFOS の濃度が相対的に高い地域としては、関東のほか北陸、沖縄が目立つ。集まった試料の分析などから新たな発生源も明らかとなり、国内のフッ素系界面活性剤による汚染実態の把握の上で意義ある情報が得られたと考える。

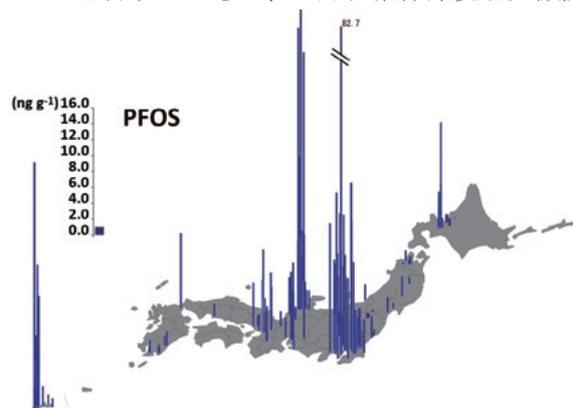


図 4 トンボに蓄積された PFOS 濃度マップ

【謝辞】本報告の一部は環境省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」の助成を受けたものである。

北海道内の冬季中の有機フッ素化合物の沈着量調査

田原 るり子

(北海道立総合研究機構 環境科学研究センター)

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) や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 (PFCs) は、利便性が高く身の周りの多くの製品に利用されている一方で、環境中における残留性の高さや有害性が懸念されている。PFCs の残留実態やその挙動については国内各地で調査研究が進み、PFCs による汚染状況が明らかになってきた。しかしながら、北海道内では PFCs による環境汚染状況の把握は進んでいない。

一方、当センターでは北海道における積雪成分の長期変動の調査のため 1988 年から 4 年毎に北海道内各地の積雪試料を採取し、硝酸イオン、硫酸イオン、カルシウムイオンなどの大気汚染物質の分析を行っている。雪の性質として、落下速度が遅いため大気中の汚染物質を取り込みやすいこと、春先まで積雪として蓄えられ春先の雪解け時期には濃縮された酸性度の強い雪解け水が短期間に流出すること、積雪後に雪表面へ汚染物質やエアロゾルが沈着する¹⁾ことが挙げられる。そのため、大気中の PFCs も他の汚染物質と同様に雪に取り込まれて積雪中に蓄えられる、あるいは積雪表面に沈着すると考えられる。このことから、積雪中の PFCs の濃度から積雪期の沈着量 (バックグラウンド) を把握でき、また、融雪期の最大負荷量を見積もることができると考えられる。そこで、北海道内の PFCs による環境汚染を把握する一環として、2012 年 2 月から 3 月にかけて全道各地で採取した積雪中の PFCs を測定することで冬季中の沈着量の調査を行った。

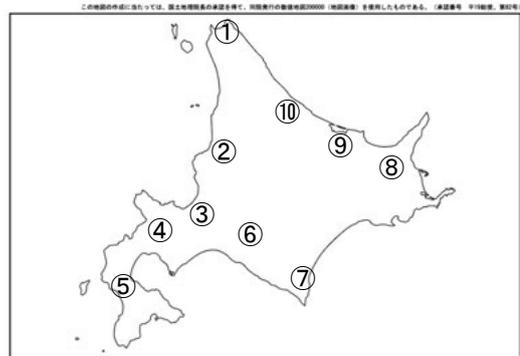


図1 試料採取地点

表1 試料採取地点名

地点名	
① 恵北(稚内市)	⑥ 楓(むかわ町)
② 別荘(増毛町)	⑦ 目黒(えりも町)
③ 札幌	⑧ 根北峠
④ 倶知安	⑨ 仁頃(北見市)
⑤ 八雲	⑩ 興部峠

2. 調査方法

図1及び表1に示す10地点で行った。③を除きいずれも地域的な排出源の影響の大きい都市部以外の田園地域や都市後背地で、周辺に汚染源がなく、道路から離れた地点である。積雪試料の採取は既報に従い、断面積 20 cm² のステンレス製雪採取機を用いた²⁾。採取した試料は分析直前まで冷凍庫内で保管した。解凍試料はガラス繊維ろ紙 Whatman GF/D 及び GF/F を用いてろ過し、溶存態と懸濁態に分けて分析した。溶存態は中島らの報告³⁾を参考に濃縮し、懸濁態はメタノールで3回超音波抽出後濃縮し、それぞれ LC/MS/MS-SRM で測定した。

試料採取地点の気象データは、降水量、気温及び風向・風速の全てを観測している最寄りの气象台あるいはアメダスのものを利用した。積雪期間は気象データにおいて1日の平均気温が氷点下の日が1週間続いた最初の日から試料採取日までとした。

3. 結果と考察

各地域における総沈着量と積雪期間中の1日あたりの沈着量を図2に示す。総沈着量が最も高かったのは、恵北で3.0 ng/cm²であった。また、10地点の総沈着量の幾何平均は0.91 ng/cm²で、日本海側で高い傾向が見られた。これは、積雪に含まれる硝酸イオンや非海塩由来の硫酸イオンやカルシウムイオンの分布と同様であった。一日あたりの沈着量は総沈着量が高い値点で高くなり、恵北と倶知安でそれぞれ33 pg/cm²と28 pg/cm²であった。全10地点の1日あたりの沈着量の幾何平均は12 pg/cm²であった。

各地点の沈着量と気象条件の関連について検討を行った。その結果、図3に示すとおり、降水が確認された日数が多い地域で沈着量が高くなる傾向が見られたが、沈着量を決定する要因について検討するには、より多くの地点を対象にする必要がある。

各地点におけるPFCsの組成は、どの地域においてもPFNAとPFOAが主要成分であり、国内他地域の河川水で検出されている、より短鎖の物質の組成比は低かった。太平洋側に位置するえりも町目黒(図1の⑦)の試料からペルフルオロペンタン酸が検出されたが、周辺では人為的な活動がないことから、理由は不明である。

4. まとめと課題

北海道内各地の積雪試料から、これらの地域の冬季中のPFCsの沈着量を求めた。日本海側で沈着量が多い傾向が見られた。PFNAとPFOAが主要成分であった。また、対象地域が少ないため、PFCsの沈着量について一般的な傾向を見いだすには至らなかった。

本調査は、国立環境研究所と地方環境研究所のⅡ型共同研究及び(地独)北海道立総合研究機構経常研究の一環として行った。

参考文献

- 1) 山口高志ら：北海道における積雪成分の長期変動(1988-2008年)。北海道環境科学研究センター所報, 35, 61(2009).
- 2) 中島純夫・南部佳弘・水嶋好清・三觜雄：札幌市内の有機フッ素系化合物(PFCs)調査結果について。札幌市衛生研究所年報, 37, 77(2010).

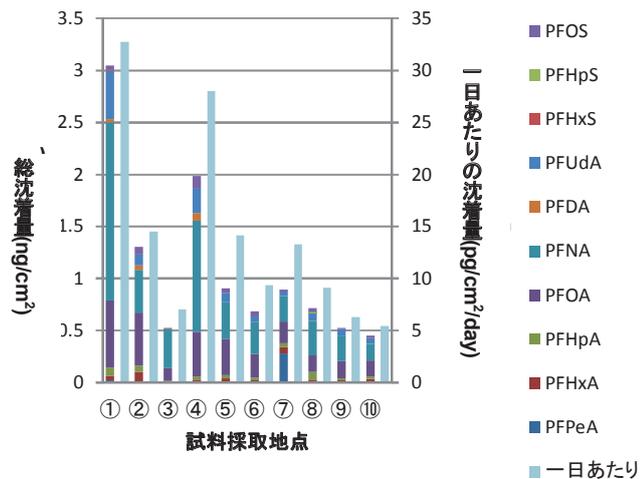


図2 各地点の積雪期間中の総沈着量と1日あたりの沈着量

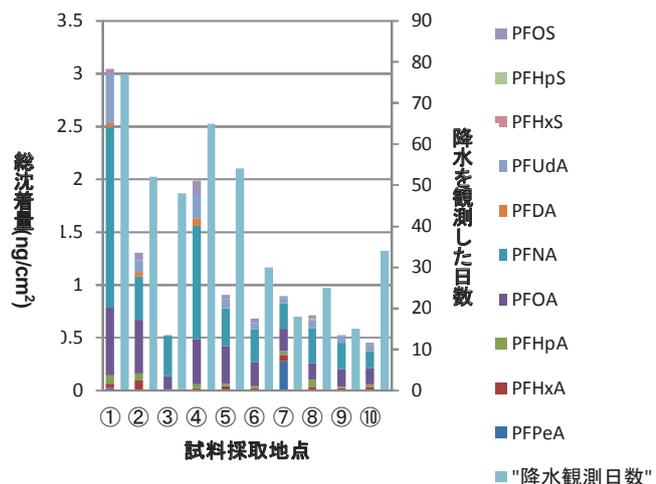


図3 各地点の総沈着量と降水を観測した日数

廃棄物最終処分場の PFCs 調査

○吉澤 正・栗原 正憲・清水 明
(千葉県環境研究センター)

1. はじめに

PFOS をはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)は、その優れた性質から多くの用途に使用されてきたが、PFOS は法的な規制の対象となり、原則的に使用は出来なくなり、事業所からの環境放出量は大幅な減少が見込まれている。また、PFOA 及びその類似物質については、自主的な削減に向け 2010/2015 PFOA Stewardship Program が進行中である。

一方、過去に生産、使用されたものが最終的には廃棄物最終処分場(最終処分場と記す)に搬入され、PFCs が浸出水に溶出し、今後は最終処分場が PFCs 負荷源の一つとなると考えられる。

筆者らは千葉県内の最終処分場の実態を調査するとともに、最終処分場関係の調査に PFCs を測定項目として活用したので、その結果を報告する。

2. 調査方法

2. 1 実態調査

県内一般廃棄物最終処分場(一廃と記す) 21 施設及び管理型産業廃棄物最終処分場(産廃と記す) 5 施設について PFCs の実態調査を実施した。調査は一廃及び産廃では浸出水、水処理原水、活性炭吸着処理原水及び放流水を採水した。安定型産業廃棄物最終処分場についても調査中である。表 1 に調査対象の PFCs を示した。

2. 2 最終処分場関係の調査

2012 年 1 月に B 産廃最終処分場観測井の塩素イオン濃度の上昇が確認され、その原因を調査するために無機イオン及び PFCs の分析を実施した。図 1 に主な調査地点を示した。地形的には井戸 1 が下流、井戸 3 が上流であるが、帯水層が十分把握された上での上下関係は明らかでない。

表 1 調査対象 PFCs

略号	化合物名	略号	化合物名
PFBA	パーフルオロブタン酸	PFDoDA	パーフルオロドデカン酸
PFPeA	パーフルオロペンタン酸	PFTriDA	パーフルオロトリデカン酸
PFHxA	パーフルオロヘキサン酸	PFTeDA	パーフルオロテトラデカン酸
PFHpA	パーフルオロヘプタン酸	PFBS	パーフルオロブタンスルホン酸
PFOA	パーフルオロオktan酸	PFHxS	パーフルオロヘキサンスルホン酸
PFNA	パーフルオロノナン酸	PFHpS	パーフルオロヘプタンスルホン酸
PFDA	パーフルオロデカン酸	PFOS	パーフルオロオクタンスルホン酸
PFUnDA	パーフルオロウンデカン酸	PFDS	パーフルオロデカンスルホン酸

3. 結果

3. 1 実態調査

図 2 と 3 に一廃と産廃の浸出水中の PFCs 濃度の最大、最少及び幾何平均値を示した。傾向としては一廃に比べて産廃の方が高い濃度を示す傾向にあり、搬入されてくる産業廃棄物により産廃の PFCs 濃度は大きく左右されていると推察された。

また、図 4 に一廃の活性炭吸着処理による PFOA と PFOS の水処理による除去率を示した。丸印の施設では定期的な活性炭交換が実施されており、除去率は概ね 75%以上であった。水溶性の PFCs に関しては活性炭吸着処理が有効に機能していた。しかし、活性炭の吸着能力の低下に伴い、除去率の低下が認められ、炭素鎖の短い PFCs から破過が始まっていることが確認された。

3. 2 最終処分場調査への PFCs 測定の活用

表 2 に無機イオン類(2月3日のみ)の測定結果を、表 3 に PFCs の測定結果(1月20日及び2月3日)を示した。

カルシウムイオンと塩素イオン濃度はそれぞれ、井戸 1 が 170、430 mg/L、井戸 3 が 280、600 mg/L であり、一般的な地下水の水質と比べて明らかに高い濃度であった。その他のイオンで特徴的なのは臭化物イオンがあり、原水及び放流水に 100 数十 mg/L の濃度で含まれていた。観測井の臭素イオン濃度は井戸 1 で 24 mg/L と高く、次いで、井戸 3 が 7.0 mg/L、井戸 4 が 1.7 mg/L であった。井戸 5

は 0.2 mg/L 未満であった。このことから、井戸 1 及び井戸 3 に浸出水か放流水が多く混入している可能性が考えられた。なお、当初、事業者は 2011 年 12 月及び 2012 年 1 月の降雪時の融雪剤(塩化カルシウム)散布により、それが地下水位に混入したために塩素イオン濃度が上昇したと主張した。しかし、散布した塩化カルシウムを測定したところ、臭素イオンや PFCs は含まれていなかった。

原水中の PFCs で最も濃度の高いものは、PFBS の 11,000 ng/L であり、次いで PFOA、PFBA であった。これまで調査を実施した千葉県内の一廃及び産廃の浸出水では PFBS が高い濃度で検出され、主要な PFCs であったのはこの処分場のみであった。放流水では活性炭処理により、PFOA 及び PFBS は検出されるものの低い濃度になっていたが、除去率の最も低い PFBA の濃度は高かった。井戸 1 及び井戸 3 の試料からは PFCs が高い濃度で検出された。2 月 3 日の PFOA 濃度はそれぞれ 120、290、510 ng/L であり、PFBS 及び PFBA 濃度も PFOA の 1/2 から同程度で検出された。このように原水と同じ特徴が認められ、未処理の浸出水が地下水に混入したことが強く示唆する調査結果であった。

現在、事業者も堰堤際等からの浸出水の越流を認め、改良工事が実施された。

4. 今後の課題

他の最終処分場周辺環境調査の現場でも PFCs の測定は有用な情報を与えてくれており、今後は PFCs が地下に浸透した場合の挙動を把握するために、土壌との相互作用等を検討している。

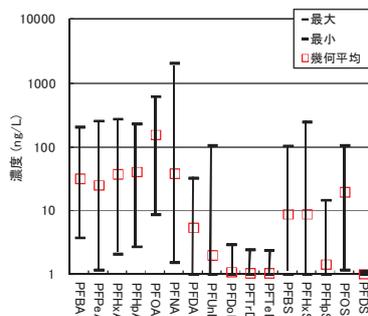


図 2 浸出水中 PFCs 濃度(一廃)

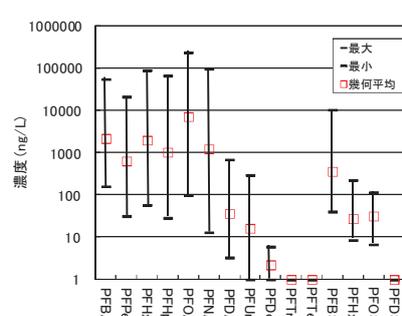


図 3 浸出水中 PFCs 濃度(産廃)

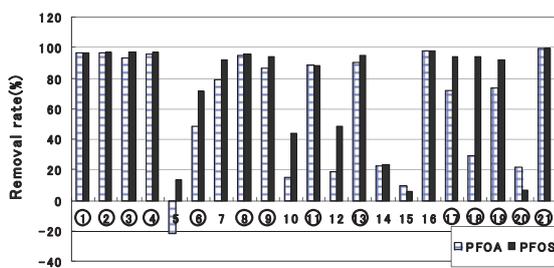


図 4 PFOS と PFOA の除去率(一廃)

表 2 イオン類濃度(単位: mg/L, S/m, 2月3日)

サンプル名	Na	NH4	K	Mg	Ca	Cl	Br	NO3	PO4	SO4	EC
井戸1	47.9	<0.2	15.8	102	168	429	18.4	<0.2	<0.2	89.7	0.198
井戸3	104	<0.2	6.66	68.8	284	601	6.98	<0.2	<0.2	48.8	0.293
井戸4	19.6	<0.2	7.05	31.4	84.8	37.0	1.74	<0.2	<0.2	110	0.088
井戸5	24.1	<0.2	3.54	38.5	126	7.03	<0.2	<0.2	<0.2	186	0.089
敷用井戸	10.4	<0.2	4.58	7.03	30.1	7.05	0.29	<0.2	0.32	22.1	0.03
原水	1710	225	609	145	1230	5840	147	<0.2	<0.2	180	1.77
放流水	2730	<0.2	799	141	1230	7020	153	1.56	<0.2	219	2.01
調整池	37.6	1.74	8.69	11.1	59.0	125	4.17	1.84	<0.2	29.9	0.060

表 3 主な PFCs 濃度(ng/L)

採取日	採取地点	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS
1月20日	井戸1	116.0	72.2	79.2	22.3	335	7.95	156	1.75	ND	1.83
	井戸3	68.8	66.2	73.7	35.2	143	6.45	92.6	1.08	ND	ND
	原水	2100	675	646	240	4010	122	8990	31.4	ND	21.1
	放流水	308	6.95	2.8	ND	10.6	ND	33.3	ND	ND	ND
2月3日	井戸1	330	140	147	25.4	122	7.4	326	ND	ND	3.04
	井戸3	156	128	150	76.9	288	10.2	159	ND	ND	2.05
	井戸4	35.9	12.4	20.3	7.6	56.7	ND	23.5	ND	ND	2.32
	井戸5	11.6	3.4	4.3	5.1	20.7	ND	ND	ND	ND	2.24
	敷用井戸	0.88	ND	ND	0.97	1.88	ND	ND	ND	ND	ND
	原水	1570	491	487	171	3650	84.4	10900	22.6	ND	15.2
	放流水	4030	4.14	ND	ND	9.4	ND	16.5	ND	ND	ND
	調整池	59.2	34.0	34.1	20.1	162	17.9	136	ND	ND	ND

謝辞

本調査の一部は環境省環境研究総合推進費(K2412)で行いました。

GC×GC-HRTOFMS と GC×GC-MS/MS による有機ハロゲンの次世代分析

橋本 俊次

(国立環境研究所)

1. はじめに

当研究所では、迅速・高精度定量と網羅的定性の両立を目指し、超高分離・迅速・多成分同時・高感度をキーワードとした新しい分析手法の開発にも取り組んでいる。今回は、多次元ガスクロマトグラフ-高分解能飛行時間型質量分析計 (GC×GC-HRTOFMS) を用いることで、試料の精製前処理を一切省略することを可能にしたダイオキシン類と PCB など POPs の測定の実例や、GC×GC-四重極型タンデム型質量分析計 (MS/MS) を用いた中性ロススキャンの応用による有機ハロゲン化合物の選択的・網羅的分析、ソフトウェアの開発による GC×GC-HRTOFMS の高分離・高分解データからの有機塩素化合物および有機臭素化合物の選択的かつ網羅的抽出などについて紹介する。

2. GC×GC-HRTOFMS によるダイオキシン類の一斉定量

GC×GC の高 S/N 比・高分離性能と HRTOFMS の精密質量測定を活用し、環境試料中のダイオキシン、PCB、POPs について高感度・迅速定量法の開発を行った。一般廃棄物焼却施設飛灰と排ガス中ダイオキシン類測定では、試料の精製工程の一切を省略した粗抽出液の一回測定により、TEF 保有異性体の全てを単離し、定量することに成功した。公定法による定量結果との比較を図 1 に示す。

また、テナックス管を用いたミニポンプによる大気捕集と加熱脱着装置 (TDU) による試料全量導入により、3-4m³ の大気捕集で PCB の測定を可能にした。さらに、スターバー抽出により 50-100ml の河川水から POPs を検出した。

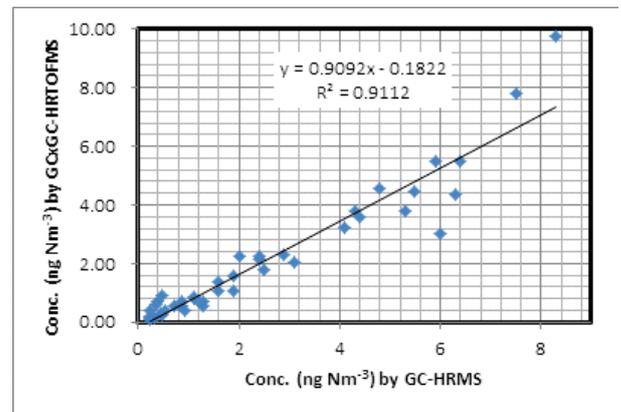


図 1 廃棄物焼却施設排ガスの未精製試料の GCxGC-HRTOFMS による測定結果と公定法による精製試料の GC-HRMS 測定結果の比較

3. GC×GC-MS/MS の中性ロススキャンによる有機ハロゲンの選択的検出

物質の検索や半同定が可能な有機ハロゲン化合物の網羅的分析の試みとして、GC×GC-MS/MS による中性ロススキャン測定を行った。フライアッシュ抽出液の測定の場合、通常のスキャン測定では図 2 の A に示すように、帯上に検出物が拡がり、個々のピークの識別は困難であったが、m/z=19 (B)、35 (C)、79 (D) の中性ロススキャンでは、それぞれ、多数の塩素化合物、臭素化合物、フッ素化合物とみられるピークを検出した。それらの一部の保持時間はダイオキシン類と重なったが、マススペクトルの確認により、多くの未同定の有機ハロゲンの存在が 2 次元クロマトグラム上で確認された、同様に底質、土壌などからも選択的に有機ハロゲンを検出した。

4. ソフトウェアによる選択的マススペクトル抽出

GC×GC-HRTOFMS により得られる膨大なデータから任意の化合物情報を抽出する方法の一つとして、データ中の全てのマススペクトルを検索し、その中から塩素あるいは臭素の同位体を含むマススペクトルのみを抽出するプログラムを作成した。このソフトウェアは、信号強度による足り、質量範囲制限、同位体比許容範囲、抽出質量精度 (質量分解能)、模擬中性ロススキャン、質量過小フィルターの設定が可能である。

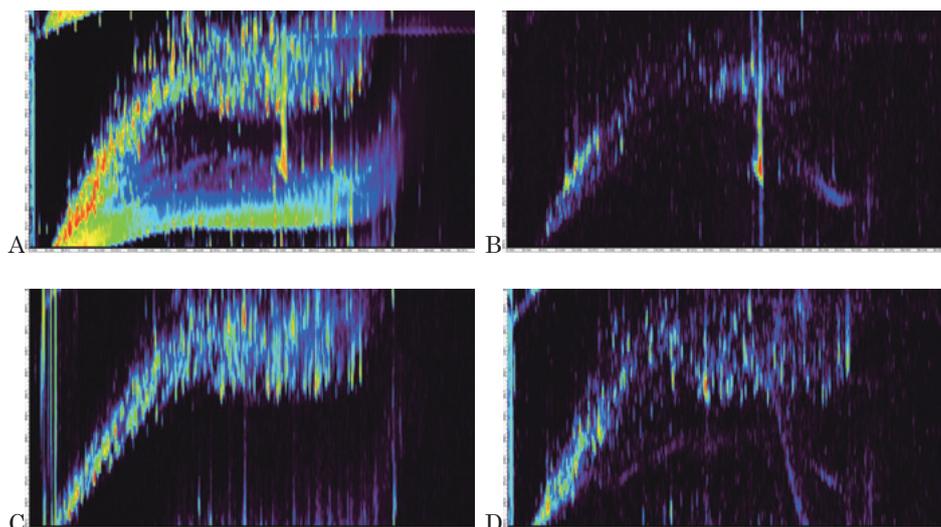


図2 GCxGC-MS/MS測定によるフライアッシュ抽出液(NIES CRM No.17)の2次元TIC
A: スキャン, B: 中性ロススキャン(NLS) ($m/z=19$), C: NLS ($m/z=35$), D: NLS ($m/z=79$)

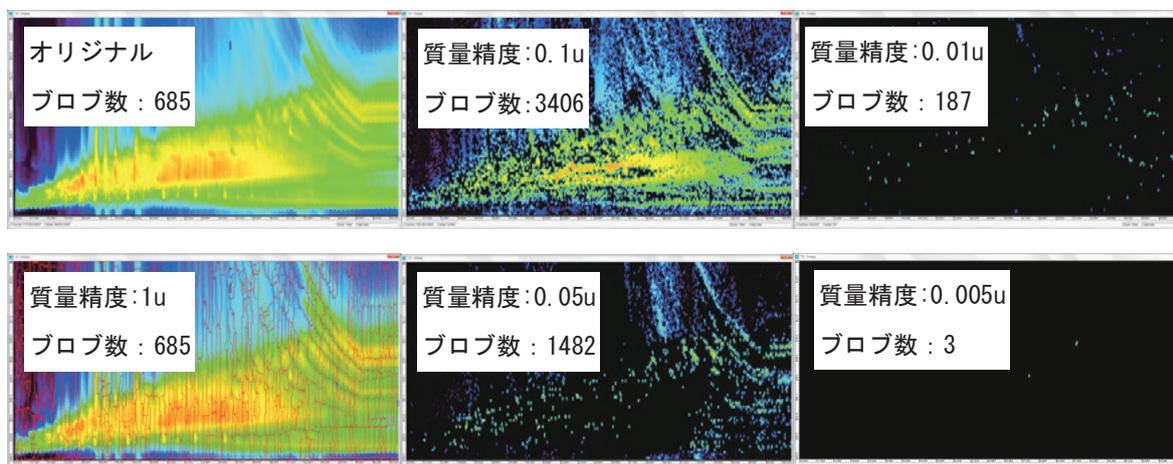


図3 国環研実験室内大気をTD-GC×GC-HRTofMS測定した2D-TICとCIBrExtractorによる3-10塩素化合物抽出結果(左上:オリジナル, 左下:プロブ検出, 中上:MA 0.1u, 中下:MA 0.05u, 右上:MA 0.01u, 右下:MA 0.005u)

図3左上は3.6³の室内大気をテナックス管で捕集したものをTD-GC×GC-HRTofMSで直接測定した二次元トータルイオンクロマトグラム(2D-TIC)である。図3左下は同2D-TICからGCImageによりピーク(プロブ)を検出したところであるが、ピークの境界が不明瞭であるため検出数が685にとどまっている。このデータから自作ソフトウェアにより抽出質量精度(MA)条件を変えつつ3~10塩素化合物をターゲットとしてデータ抽出を行った結果を図中上~右下に示す。図から分かるように、質量精度を上げるほど抽出されるピーク数が減少していることが分かる。MA:0.01uの場合、塩素化合物とみられるマススペクトルを有すピークが多数抽出され、作成したプログラムが機能していることが確認できた。また、得られたマススペクトルからは共溶出が疑われ、質量範囲の制限や質量過小フィルターなどの処理が特に有効であることも明らかになった。さらにデータ抽出精度の向上のために、デコンボリューションや他のスペクトルフィルタリングを検討中である。

地方環境研究所におけるフッ素系界面活性剤共同研究

○松村 千里・山本 勝也・竹峰 秀祐・中野 武
((財)ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)

1. はじめに

有機フッ素化合物 (PFCs) のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やペルフルオロオクタノ酸 (PFOA) は、表面処理剤や界面活性剤、フッ素ポリマー製造時の助剤等様々な用途に用いられてきた。しかし、2001年環境化学討論会(松山市)で K.Kannan 氏が報告したように、遠く離れた北極圏の野生生物からも検出されるなど地球規模の汚染が懸念され、注目を集めるようになってきた。国内では、2007年5月に関西圏の水域等で PFOS や PFOA 濃度が高いことが新聞に取り上げられたことを契機に、多くの調査研究が行われることとなった。既に、2006年には米国で「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)」により PFOA の削減取り組みが行われている。また、PFOS 及びその類縁物質は、2009年5月にストックホルム条約により限定的な使用に制限、日本でも2010年4月に化審法に登録され、削減へ向けての動きが始まっている。本報告では、全国の自治体が共同して取り組んできた研究事例等について紹介する。

2. 共同研究事例

2. 1 有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発 (平成 20 年度環境技術開発等推進費)

上記の通り PFOS 及びその類縁物質が新 POPs として廃絶ないし制限されることがほぼ確実となったことから、国内でも高濃度汚染が明らかとなっている自治体を中心となり、地域内に立地している製造事業場及び未把握を含む使用事業場の排出実態を解明し、さらに POPs となった時に直ちに対応可能な対策手法を併せて確立することを目的として申請し、2008年度から2009年度にかけて研究を行った。2010年度以降も「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 (平成 22 年度環境省環境研究・技術開発推進費)」で引き続き研究を行った。

2. 2 有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について (C 型共同研究)

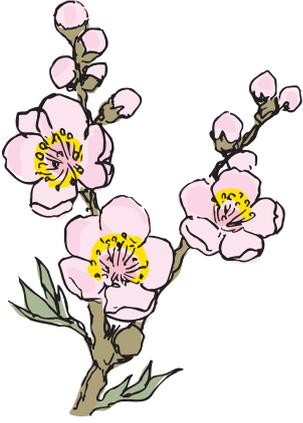
C 型共同研究 (現、II 型共同研究) では、上記環境技術開発等推進費の参加自治体を中核とし、推進費の共同研究成果を自治体でより広く共有化し、汚染実態の解明や関連情報収集を行うことを目的とし、2009年度から2010年度に行った。国環研等の確立した代替物質を含む有機フッ素化合物の高度な分析技術を多くの自治体が共有化し、製造事業場や使用事業所を有する自治体、高濃度汚染が見られる自治体の協力による未把握を含めた発生源実態の解明、汚染源がないと想定される自治体の参画によるバックグラウンドを含めた幅広い環境実態や挙動解明を目的とした。2011年度から2012年度は、「有機フッ素化合物の環境実態調査と排出源の把握について」で引き続き研究を行っている。

2. 3 有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究 (平成 22 年度循環型社会形成推進科学研究費補助金)

調査研究の結果、廃棄物処分場・埋め立て地が環境負荷源の一つとなっていると判明したことから、PFCs 汚染未然防止に関わる情報の収集や最終処分場における対策技術の検討を目的として研究を立ち上げた。廃棄物に含有される PFCs の起源推定や挙動、そして最終処分場内での環境流出挙動の解明や対策技術の構築を目指して研究を行った。そして得られた知見をもとに、今後の廃棄物中の PFCs に対する対策のあり方の一助とする。

3. おわりに

II 型共同研究は、環境省等の研究費による共同研究参加自治体を中核とし、その成果を II 型研究参加自治体でより広く共有化し、技術力を結集して全国レベルでの汚染実態の解明や関連情報収集を実現してきた。発展的な共同研究遂行のため、今後とも連携の維持・強化は重要であると考えられる。



- MEMO -