

# 有機フッ素化合物の環境実態および排出源の解明 と環境挙動シミュレーションを応用した将来濃度 予測に関する研究

公益財団法人 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)の一種である PF0A・PFOS は、優れた化学的特性を持ち、産業・家庭用品を問わず、さまざまな用途に用いられてきた<sup>1,2)</sup>。しかし、PF0A・PFOS は、環境中で長期残留性を持つことが判明し、生物に対する毒性が示唆されている<sup>3,4)</sup>。また、PF0A・PFOS は、世界中のヒト血液<sup>5)</sup>、生物<sup>6)</sup>から検出されており、世界規模での汚染が確認されている。このような状況を受け、PFCs の環境リスク低減に向けて、世界的な取り組みが始まっている。

日本では、主に PF0A の汚染が関西地域で広がっていることが確認されており<sup>7,8)</sup>、淀川の飲料水として利用する取水地点でも PF0A が検出されている。また、近年の汚染傾向としては、メーカーが PF0A の使用・排出を自主的に削減しており<sup>9)</sup>、代替的に用いられている化合物の一種と考えられる PF0A 同族体で炭素鎖の短いペルフルオヘキサン酸(PFHxA)が一部の河川から検出され、海域で濃度が上昇していることが確認されている<sup>10)</sup>。また、平成 24 年度の水質保全研究助成に係る研究成果として、神崎川から比較的高い濃度の PFHxA が検出され、神崎川からの負荷は、大阪湾の PFHxA 濃度に影響している可能性を示した。加えて、PFHxA の汚染は、大阪湾内に広く分布していることが示唆された。PFHxA は、生態濃縮する可能性は低く<sup>11)</sup>、PF0A よりも環境リスクは低いと考えられている。しかしながら、PFHxA は、水棲生物への毒性が確認されており<sup>12)</sup>、PF0A と同様に環境中での分解性が低い化合物と考えられる。挙動次第では閉鎖性水域である大阪湾へ蓄積していくことも考えられ、現在の状態のリスクのみならず、環境挙動についても詳細に検討する必要がある。

## 2. 研究目的

河川からの PFCs の流入量や大阪湾での環境実態および挙動について調査する。また、汚染が確認されている PFHxA を対象とし、環境挙動シミュレーションを通じて大阪湾への蓄積傾向に関して検討を行う。

## 3. 対象領域の環境

大阪湾再生行動計画<sup>13)</sup>によれば、大阪湾の範囲は、和歌山県和歌山市田倉崎と兵庫県淡路島生石鼻を結ぶ線（紀淡海峡）、同島松帆崎と兵庫県明石市朝霧川河口左岸を結ぶ線（明石海峡）及び陸岸により囲まれた海域であり、大阪湾の海域面積は約 1,450km<sup>2</sup>、平均水深は約 28m である。大阪湾に流入する主要な河川は、淀川、神崎川、武庫川、大和川などがあるが、これらの多くは北東の湾奥部に集中し、年平均河川流入量の 95%以上を占めている（図 1）。

海底地形は湾中央部のおよそ水深 20m 等深線を境に東側と西側で様相が異なっている(図 2)。東側の海底は水深が 20m より浅く、湾奥に向かって緩やかな勾配を持つ平坦面である。一方、西側は水深が 30~70m と深く、淡路島東岸沿いは急激に深くなっている。また、海峡部分は流速が早く、激しい潮流が溝の底をさらに上げ水深が深くなっている。底質性状の分布の傾向として、湾奥部ではヘドロ状の底質が堆積しており、海峡部では砂質またはれき状の底質となっている。

大阪湾は、淡水と海水が混合するエスチュアリーと呼ばれる水域で、複雑な流動構造を持つ。大阪湾の流動構造として、いくつかの恒流系(潮汐の周期成分を差引き、観測期間の平均した流れ)が確認されている<sup>15)</sup>。大阪湾の流動構造の特徴として、大きな渦構造が存在し、大阪湾中央部にみられる沖ノ瀬環流と呼ばれる時計回りの循環流と紀淡海峡北部の友ヶ島反流と呼ばれる時計回りの循環流がある(図 3)。湾奥部には淀川、神崎川、武庫川、大和川などから多量の河川水が流入するため、季節に関わらず常に海水の成層化が見られる。また、湾奥部から流入してきた河川水は、表層を南下し、東部沿岸域に沿って流れる東岸恒流帯を形成する。西部の海峡部は特に潮流が強く、鉛直混合が盛んである。

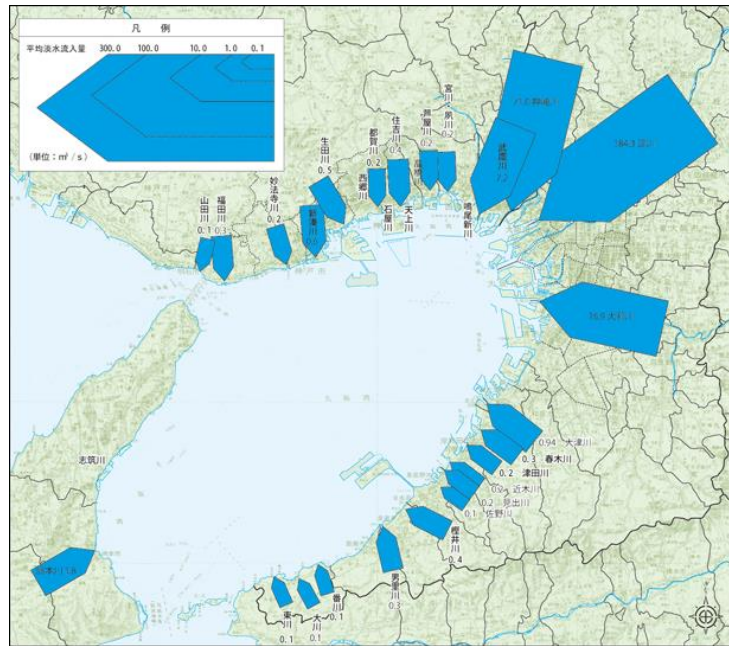


図 1 大阪湾に流入する河川の流量<sup>14)</sup>

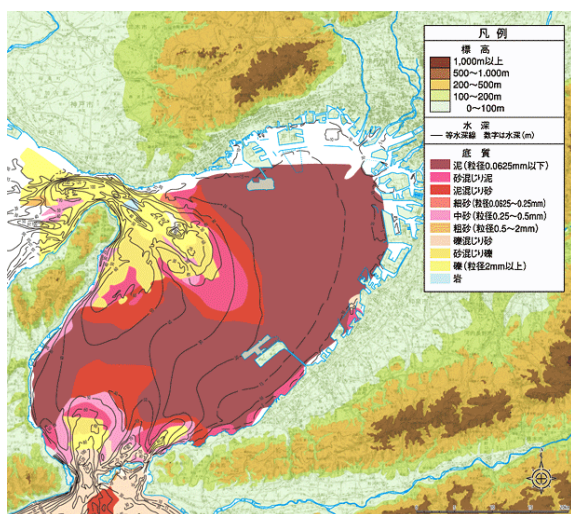


図 2 大阪湾の地形と底質性状<sup>14)</sup>

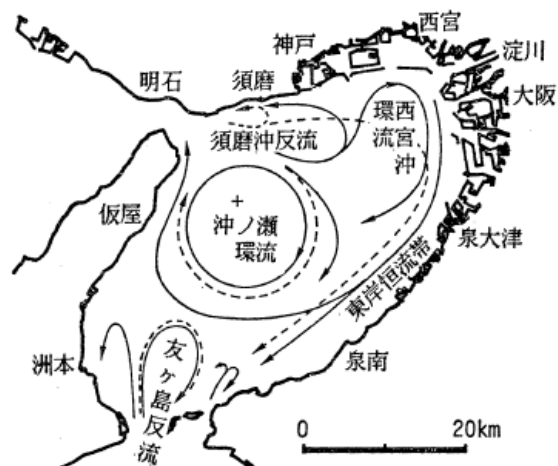


図 3 大阪湾の恒流系<sup>15)</sup>

#### 4. 河川からの PFHxA の流入実態

大阪湾への PFHxA の流入実態の概況を把握するため、これまで行われてきた大阪湾に流入する主要河川の PFHxA の調査結果を比較した。PFHxA の流入量は、河川流量と PFHxA 濃度から推定した。結果を表 1 に示す。淀川については、2013 年 8 月に大阪大学近藤研究室と共同調査を行った結果を示している。

あくまで試算的な結果であるが、PFHxA の流入量は神崎川水系が突出しており、大阪湾への大きな負荷源となっていることが分かる。なお、神崎川は、河口付近で河川名(左門殿川、中島川、西島川)が異なっているため、本報告ではそれらを総称して神崎川水系と記載する。

表 1 PFHxA 濃度と流入量

| 河川    | 流量<br>[m <sup>3</sup> /s] <sup>a)</sup> | 測定地点  | PFHxA<br>[ng/L] | PFHxA 流入量<br>[kg/day] | 濃度データ緒言                  |
|-------|-----------------------------------------|-------|-----------------|-----------------------|--------------------------|
| 淀川    | 184.3                                   | 十三大橋  | 8.5             | 0.14                  | 2013年実測調査                |
| 神崎川水系 | 71                                      | 辰巳橋   | 2300-16000      | 14-98                 | 本研究(2010-13年)            |
| 武庫川   | 7.2                                     | 甲武橋   | 3.7             | 0.0023                | 2009年兵庫県調査 <sup>b)</sup> |
| 大和川   | 16.9                                    | 大和川河口 | 55              | 0.08                  | 2010年大阪府調査 <sup>c)</sup> |
| 洲本川   | 1.8                                     | 潮橋    | 6.5             | 0.0010                | 本研究(2010年)               |

a) 大阪湾環境データベース<sup>14)</sup>

b) 兵庫県環境白書<sup>16)</sup>

c) 環境研究総合推進費成果報告書<sup>17)</sup>

#### 5. 大阪湾底質中の汚染分布と経年変化

PFCs は水溶性の化合物であるが、推定されている Log K<sub>ow</sub> は 3.26 (PFHxA) - 5.76 (PFDoDA) であり<sup>18)</sup>、PFCs は底質へも分配されるものと考えられる。実際の環境でも水中の PFCs 濃度に比べ底質中濃度が高く<sup>19)</sup>、環境中に放出された PFCs は底質へ分配されやすいと考えられる。

大阪湾は閉鎖性水域であり、PFCs は難分解性の化合物であるため、湾内に蓄積していく可能性も考えられる。大阪湾の PFCs の蓄積状況を検討していくためには、底質の濃度やそのトレンドについても調査を行う必要がある。そこで、大阪湾の底質中の PFCs について知見を得るため、兵庫県環境研究センターで保管している大阪湾底質試料を対象として、PFCs の分析を行った。

##### 5. 1 試料と調査地点

対象試料として、1996、1998、2001、2004、2006、2008、2011、および 2012 年の 8 月に採取した試料を使用した。採取場所は、大阪湾の兵庫県の水質常時監視 9 地点とした(図 4)。各年とも兵庫県の調査船を使用し、グラブ採泥器を用いて底質試料を密栓式のガラス瓶に採取した。試料は、前処理まで遮光

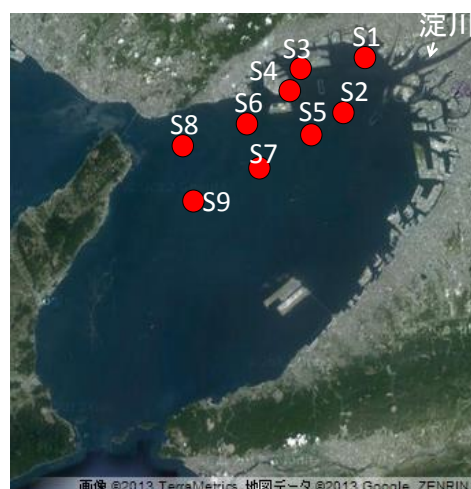


図 4 サンプルング地点図

し、冷蔵保管(4℃)した。全ての年度の試料で、S1-S7の地点はシルト状の底質であり、S8およびS9の地点は砂およびれき状の底質であった。

## 5. 2 分析対象化合物

分析対象化合物はC6-C14のペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)およびC4、C6、C8、C10のペルフルオロスルホン酸類(PFASs)とした(表2)。

表2 分析対象化合物

| 分類                                                                   | 物質名                         | 略称      | 炭素数 |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|-----|
| ペルフルオロカルボン酸類<br>(PFCAs)<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COO}^-$  | Perfluorohexanoic acid      | PFHxA   | C6  |
|                                                                      | Perfluoroheptanoic acid     | PFHpA   | C7  |
|                                                                      | Perfluorooctanoic acid      | PFOA    | C8  |
|                                                                      | Perfluorononanoic acid      | PFNA    | C9  |
|                                                                      | Perfluorodecanoic acid      | PFDA    | C10 |
|                                                                      | Perfluoroundecanoic acid    | PFUnDA  | C11 |
|                                                                      | Perfluorododecanoic acid    | PFDoDA  | C12 |
|                                                                      | Perfluorotridecanoic acid   | PFTTrDA | C13 |
|                                                                      | Perfluorotetradecanoic acid | PFTeDA  | C14 |
| ペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)<br>$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3^-$ | Perfluorobutane sulfonate   | L-PFBS  | C4  |
|                                                                      | Perfluorohexane sulfonate   | L-PFHxS | C6  |
|                                                                      | Perfluorooctane sulfonate   | L-PFOS  | C8  |
|                                                                      | Perfluorodecane sulfonate   | L-PFDS  | C10 |

## 5. 3 分析方法

前処理を行う直前に、採取した試料をシャーレに分取し、ドラフト内で風乾させた。風乾させた試料は、乳鉢で軽く砕いたのち、2 mm のふるいにかけ、通過分 5 g を量り取り、分析試料とした。分析試料にサロゲートとして、MPFAC-MXA を添加し、更に 100 mM NaOH 水溶液を 20% 含有するアセトン 5 mL を加えた。添加後、1 時間静置させた後、10 mL のアセトンを加え、15 分間超音波抽出を行った。抽出後、2500 r/min で遠心分離を行い、上澄み液を分取した。抽出操作を計 3 回繰り返したのち、抽出液を窒素吹き付けで 5 mL 程度に濃縮し、100 mL 精製水に溶解させた。溶解させた溶液に 1 mol/L の塩酸を 100  $\mu$ L 加えた後、ギ酸 20  $\mu$ L を加えた。コンセントレーターを用い、溶液を流速 10 mL/min で Presep PFC-II (Wako 社製)に通液した。溶液通液後、精製水 10 mL および 80%メタノール水溶液 10 mL でカートリッジを洗浄した。溶出液として 0.1%アンモニア含有メタノール 5 mL を用い、カートリッジから対象化合物を溶出させた。溶出液は Supelclean ENVI-Carb(250 mg / 6 mL、Supelco 社製)に通液させた後、さらにメタノール 5 mL を通液させた。通液させた溶液を窒素吹き付けで 1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析した。LC/MS/MS は XEVO TQ MS システム (Waters 社製 ACQUITY UPLC/Xevo TQ MS) を用いた。

機器検出下限値(Instrument limit of detection, LOD)は、シグナルノイズ比(S/N 比)が 3 となる対象化合物の絶対注入量(PFCAs:0.5 pg、PFASs:1.0 pg)とした。分析法検出下限値(Method detection limit, MDL)は、LOD を濃縮倍率(5 g/mL)と注入量(5  $\mu$ L)で割ることで算出した (PFCAs: <20 ng/kg-dry、PFASs: <40 ng/kg-dry)。



## 5. 4 結果と考察

### 5. 4. 1 検出率

化合物の検出率は、PFHxA:84%、PFHpA:69%、PFOA:100%、PFNA:94%、PFDA:95%、PFUnDA:99%、PFDoDA:84%、PFTrDA:95%、PFTeDA:48%、L-PFBS:0%、L-PFHxS:0%、L-PFOS:90%、L-PFDS:4%であった。L-PFBS、L-PFHxS、および L-PFDS は底質への沈着量は極めて少ないと考えられる。

### 5. 4. 2 濃度の変遷

図 5 に検出率が 80%以上の化合物毎の濃度の経年変化を示す。プロットは年毎の濃度の平均値を示し、バーは標準偏差 $\pm 1\sigma$ を示す。分析値が MDL 未満の値は 0 として、平均値および標準偏差を計算している。

PFOA は 2004 年まで濃度の上昇傾向がみられ、それ以降減少し、2008 年以降は低濃度で推移している。2006 年にフッ素樹脂メーカーは 2010/2015 PFOA スチュワードシッププログラムを締結し、排出削減に取り組み始めた<sup>9)</sup>。2006 年以降の PFOA の濃度変化は取り組みの効果が現れた可能性がある。大阪湾への PFOA の流入量が減少し、海水中の PFOA 濃度が減少するとともに、底質に沈着した PFOA が海水の濃度の減少に応じて底質から溶出したことが濃度変化の原因の一つと考えられる。

PFHxA 濃度の平均値は、1996 年から 2008 年まで 30-50 ng/kg-dry の範囲であったのに対し、2011 年は 220 ng/kg-dry、2012 年は 110 ng/kg-dry であった。2011 年から濃度が上昇している可能性が考えられ、大阪湾域に PFHxA の流入負荷が増えた時期と推測される。また、L-PFOS 濃度の平均値は、1996 年から 2011 年まで 120-340 ng/kg-dry の範囲であったのに対し、2012 年は全地点で MDL 未満であったため、濃度の変化が現れた可能性がある。L-PFOS は、2009 年に POPs 条約に追加され、その使用に大幅な制限を受けることとなった<sup>20)</sup>。何らかの排出量の変化が、2012 年の L-PFOS 濃度に影響した可能性が考えられる。

しかしながら、PFCs の底質濃度は、地点間の濃度のバラつきが大きく、同一地点であっても、経年的に濃度の変動が大きいいため、PFHxA と L-PFOS の濃度に変化が生じたか判断するためには、更なるモニタリング調査が必要である。他の化合物については、PFOA、PFHxA、L-PFOS ほど、大きな濃度変動はないと考えられる。

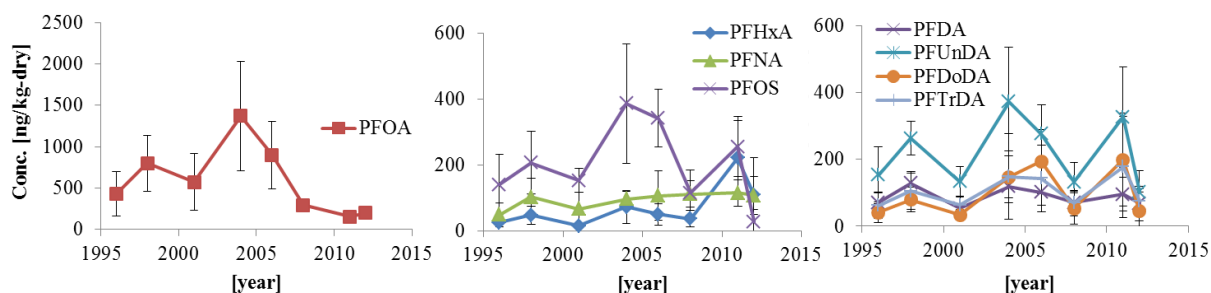


図 5 底質 PFCs 濃度の経年変化

### 5. 4. 3 濃度分布

大阪湾の地点によっては、PFCs の底質への沈着傾向に差が現れる可能性があり、PFCs の大阪湾内での挙動を考察するためには、平面的な濃度分布を把握す

ることも必要である。大阪湾は淀川河口に近づくほど有機炭素成分を多く含むヘドロ状の底質が分布しており、海峡部は砂質状の有機分の少ない底質が分布している。従って、淀川河口からの距離に応じて、底質性状が変化すると考え、淀川河口からの距離と底質中の PFCs 濃度をプロットした(図 6)。なお、MDL 未満のデータは除外し表示している。PFDoDA、PFTrDA、PFTeDA の濃度と淀川河口からの距離に逆相関の関係が見られた。ただし、年度ごとに相関の強さと傾きは異なっていた。他の分析対象化合物は、平面的な濃度分布に明確な規則性は見出せなかった。PFCAs の粒子への吸着には、粒子中の有機炭素成分との疎水性相互作用が大きく影響していると考えられている<sup>21)</sup>。また、PFCAs は炭素鎖が長いほど疎水性が高まるため、底質へ吸着しやすくなる。分析対象とした化合物の中で、疎水性の高い PFTrDA および PFTeDA は、有機分の多い底質が分布している淀川河口付近に沈着しやすく、濃度分布に偏りが現れた可能性が考えられる。

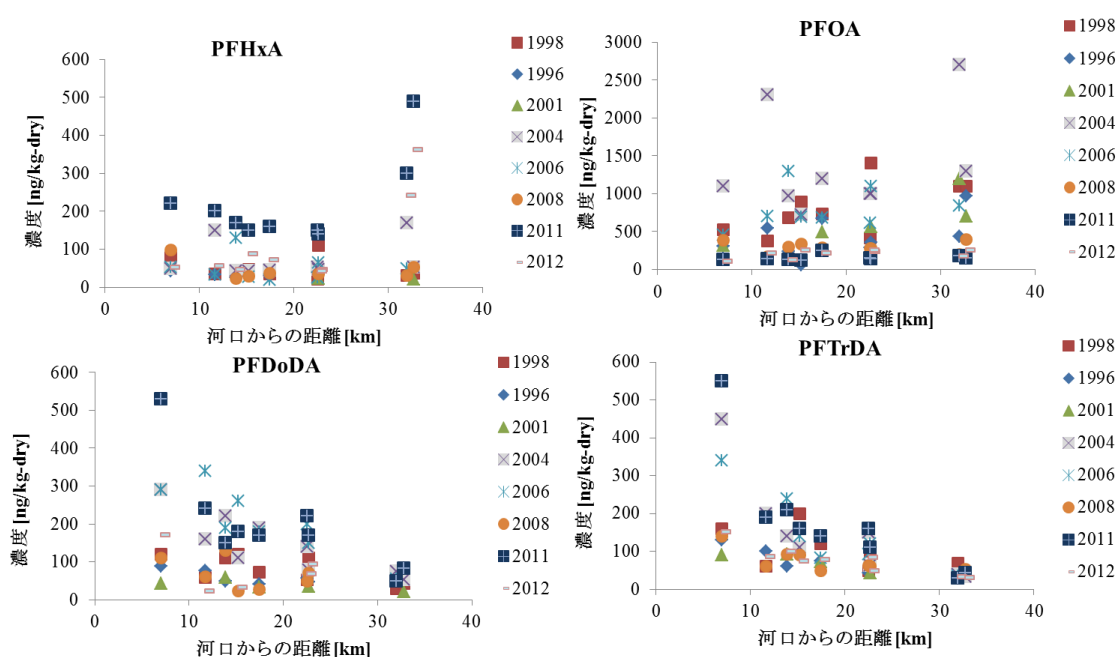


図 6 底質中 PFCs 濃度と淀川河口からの距離  
(PFHxA、PFOA、PFDoDA、PFTrDA 抜粋)

## 6. 大阪湾の PFHxA の環境挙動詳細調査

大阪湾の PFHxA の環境挙動をより詳細に把握するために、海域でサンプリングを行い、PFHxA の分析を行った。平成 25 年度に行った結果に加え、平成 24 年度に報告した結果も併せて記載する。

### 6. 1 調査地点およびサンプリング

兵庫県の調査船で、大阪湾の海水のサンプリングを行った。サンプリング日は、2012 年 8 月 8 日、2013 年 2 月 6 日、および 2013 年 8 月 1 日とした。サンプリング地点は、5. 1 と同様の地点とした。バンドーン採水器を用いて、各地点の表層水(海面 0.5 m 下)、底層水(海底 1 m 上)を 300 mL 容量、もしくは 1 L 容量のポリプロピレン瓶に採水した。

## 6. 2 分析方法

### 6. 2. 1 水質分析方法

2012年8月8日、2013年2月6日に採取した試料は、水質試料 200 mL にサロゲートとして MPFAC-MXA (Wellington 社製) を添加し、ギ酸を 20  $\mu$  L 加えた。溶液は、コンセンレーターを用い、サンプル全量を流速 10 mL/min で固相吸着 (Wako presep PFC-II 使用) した。使用する固相カートリッジはあらかじめ、0.1% アンモニア/メタノール 10 mL  $\rightarrow$  メタノール 10 mL  $\rightarrow$  精製水 15 mL でコンディショニングを行った。サンプルを通液後、10 mL の精製水を固相に通液させた。通液後、サンプル容器の内側を 0.1% アンモニア/メタノール 5 mL で洗いこみ、その洗いこみ液を固相からの対象物質の溶出液として用いた。溶出液は 1 mL まで窒素吹き付け濃縮を行い、シリジスパイクとして  $^{13}\text{C}_8\text{PFOA}$  (CIL 社製) を添加し、LC/MS/MS で PFHxA の分析を行った。

LOD は、シグナルノイズ比 (S/N 比) が 3 となる対象化合物の絶対注入 (PFHxA: 0.5 pg) とした。MDL は、LOD を濃縮倍率 (200-1000) と注入量 (5  $\mu$  L) で割ることで算出した。

### 6. 2. 2 溶存態懸濁態別分析

水環境中で化学物質は、溶存態、懸濁態 (微粒子に吸着した状態)、もしくはこれらの状態が共存しながら存在していると考えられる。溶存態として存在する場合は水環境中では水塊とともに拡散しながら移動すると考えてもよい。一方、懸濁態として存在する場合は、粒子とともに水環境中で移動するため、重力の影響を受けて沈降しやすい。従って、対象とする化合物の挙動を考える上で、水環境中での存在状態は重要な情報となり得る。そこで、大阪湾での PFHxA の存在状態を確認するため、2013 年 8 月に採取した試料は溶存態および懸濁態別の分析を行った。

アスピレーターを用い、水質試料 1000 mL (濃度が高い場合は 200 mL) を吸引ろ過した。ろ紙には GA55 (ADVANTEC 社製、 $\phi$  55 mm) を用いた。ろ液は 6. 2. 1 に示した方法で前所処理を行い、溶存態分析用の試料とした。残渣については MPFAC-MXA を添加後、メタノール 10 mL を添加し、超音波抽出した。抽出液を分取後、再度メタノール 10 mL を加え、抽出操作を計 3 回繰り返した。得られた抽出液を窒素噴きつけ濃縮で約 5 mL 程度まで濃縮し、100 mL 精製水に加えた。その溶液は、ろ液の固相吸着の方法に準じ前処理を行い、懸濁態分析用試料とした。溶存態および懸濁態分析用試料は、LC/MS/MS で PFHxA の分析を行った。

## 6. 3 調査結果

### 6. 3. 1 大阪湾の PFHxA の濃度分布

PFHxA 濃度の測定結果を図 7 に示す。サンプリング時に水温を測定し、表層水については塩分濃度の分析を行っており、その結果を併せて示している。横軸は神崎川水系河口からの距離となっており、距離が近い順に S1~S9 の試料となっている。

PFHxA は全試料から検出され、PFHxA の汚染が大阪湾全体に広がっていることが示唆された。表層水中の濃度については、測定時期によって大きく異なり、河川からの負荷量や海域の流動の変化による影響が示唆される。底層水では、ほぼ一様の濃度であった。

表層水と底層水の濃度は、湾奥部では大きな差があるが、距離とともに差が小さくなり、S6の地点から差がほとんどなくなっていた。S6～9付近では、鉛直混合が起きているためと考えられる。また、夏季(8月)と冬季(2月)で距離減衰の程度が異なった。夏季は顕著に距離減衰しており、冬季は湾奥部のS1の濃度は高いが、その他の地点については、距離減衰の程度は小さい。水温の表層水と底層水の分布から考えて、夏季は成層が形成されていたと考えられる。2013年8月は塩分濃度の分布や水温の分布から考えて、強い成層が形成されていた可能性が考えられる。一方、冬季(2月)は、水温の表層水と底層水の水温は違いがないため、調査地点ではある程度鉛直混合が起きていたと考えられる。流動構造の違いが表層のPFHxA濃度の分布に影響を及ぼしている可能性が考えられる。

表層水の塩分濃度とPFHxA濃度をプロットしたグラフを図8に示す。塩分濃度とPFHxA濃度は直線的な負の相関がみられた。相関係数 $r$ は、 $-0.97$ (2012年8月、 $p < 0.01$ )、 $-0.76$ (2013年2月、 $p = 0.017$ )、および $-0.98$ (2013年8月、 $p < 0.01$ )であった。対象とした海域はエスチュアリーであるため、塩分濃度は河川水と海水の混合状況を示す指標となる。PFHxA濃度は塩分濃度と負の相関を持つため、PFHxAは海水によって希釈されていると考えられる。

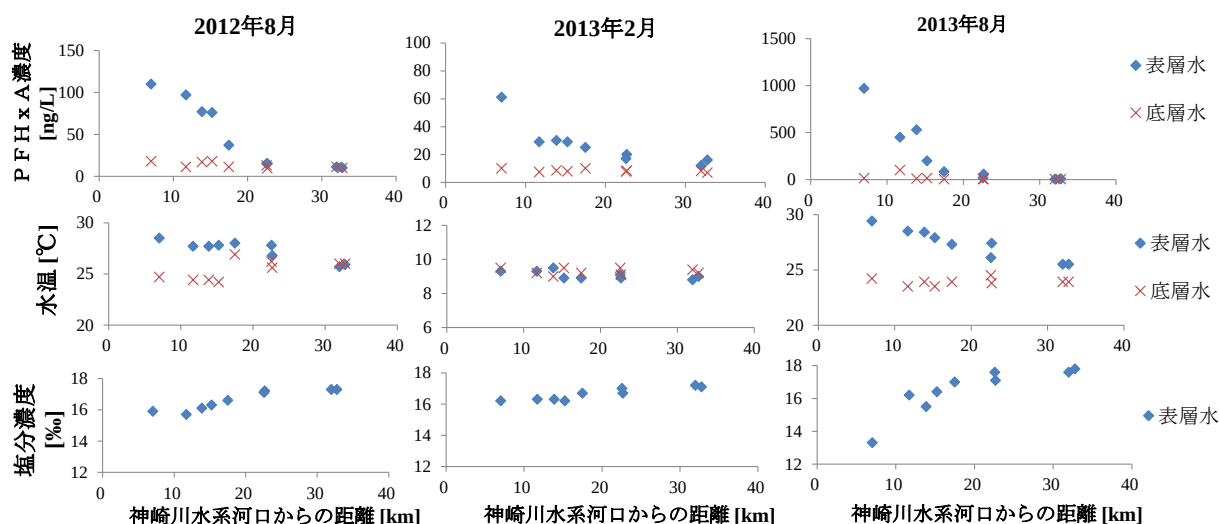


図7 PFHxA濃度、水温、および塩分濃度の分布

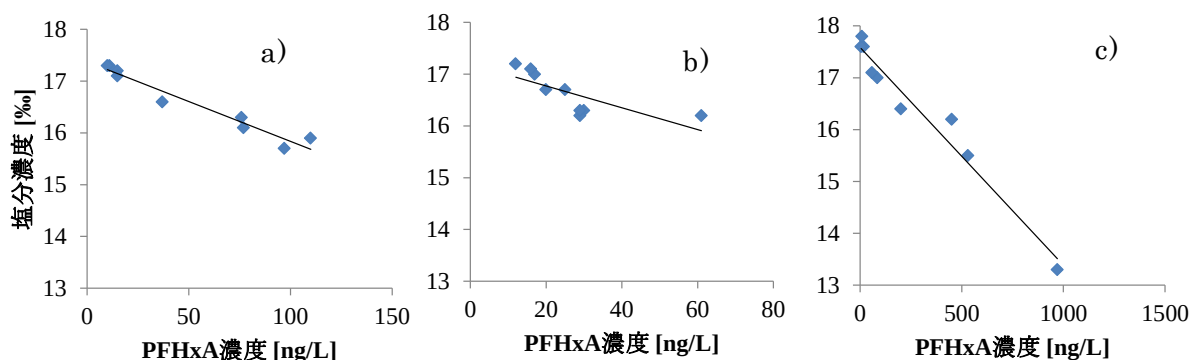


図8 塩分濃度とPFHxA濃度、a)2012年8月、b)2013年2月、c)2013年8月



### 6. 3. 2 溶存態・懸濁態別分析結果

溶存態・懸濁態の濃度比を図9に示す。今回の調査では、全試料でPFHxAは溶存態として検出された。PFHxAは、大阪湾ではほぼ溶存態として存在すると考えられる。

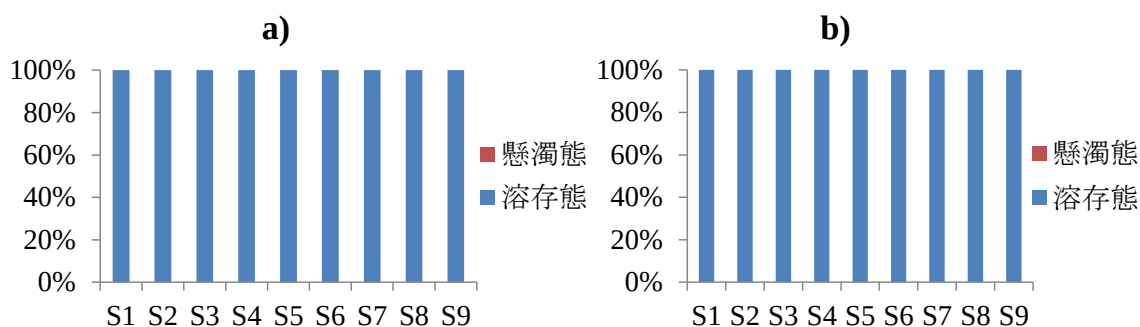


図9 溶存態・懸濁態濃度比 a)表層水、b)底層水

## 7 PFHxAの環境挙動シミュレーション

将来的な蓄積性について考慮するため、今回の調査および過去の調査の実測データを基に、大阪湾でのPFHxAの挙動について、試験的にシミュレーションを実施した。

### 7. 1 計算領域

計算領域は大阪湾、播磨灘、および紀伊水道とした。計算メッシュは、水平方向1km×1km、メッシュ総数は99×118とした。また、鉛直方向は不均等メッシュとして、サイズが1m～5mとし、メッシュ総数が47となるようにした(図10)。なお、図中の水平方向メッシュの概略図の赤い格子は、河川のPFHxAの流入負荷を考慮するポイントを示す。

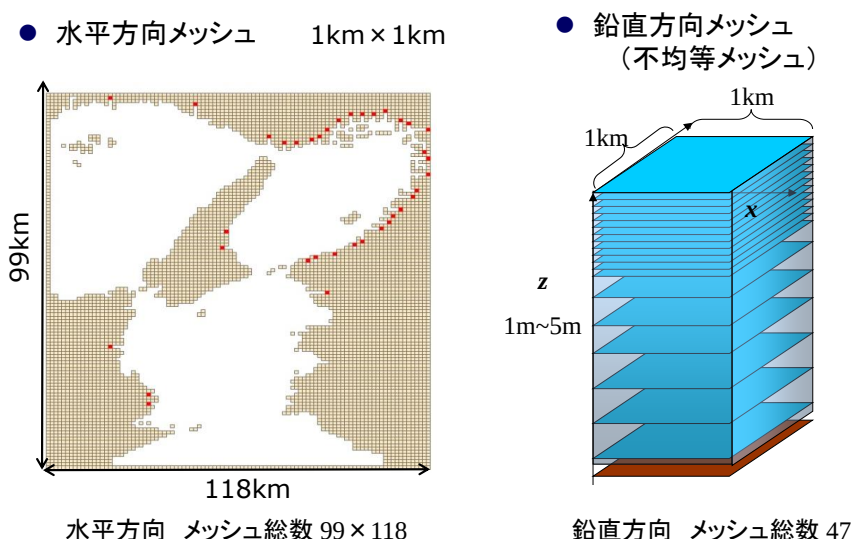


図10 計算領域

### 7. 2 流速データ

流速データには、中谷ら<sup>22)</sup>がECOMSED<sup>23)</sup>で計算したデータを用いた。ECOMSEDは、塩分濃度および温度による密度流、潮位、海面の風波および底面の摩擦によ

るせん断応力等を考慮し、3次元流動場を計算している。なお、ECOMSEDによって計算した流速は、 $\sigma$ 座標系で計算されたデータであるが、7.1で示した鉛直方向の不均等メッシュと整合するようにデータの補完および内挿を行い、座標系を変換した。

図11に表層付近の流向・流速および温度のデータ例を示す。矢印が流向と大きさが流速を示す。なお、示している図は、流速について視認性を向上させるため、表示データ数を間引いてある。流速データの再現性については、中谷らによって検証されており、実際の海流をよく再現していることが確認されている<sup>22)</sup>。

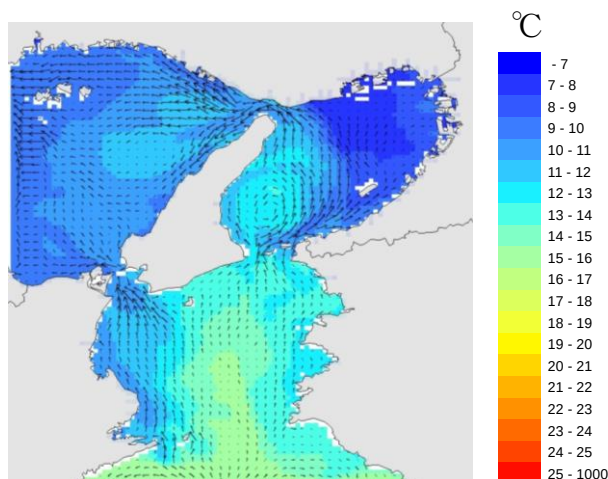


図 11 流向・流速および温度の計算値例  
(冬季:1月)

### 7. 3 挙動モデルと計算条件

河川および海域の実測結果が豊富な2010年のデータを用い、計算および検証を行った。表1の負荷量を基に計算を行った。また、測定データが無い河川については、工場等の特定の汚染の影響が小さいと考えられる琵琶湖北湖の実測値<sup>24)</sup>を代入し、河川流量から負荷量の計算を行った。大気からの降下量については、大阪市の測定データの年平均値を用いた<sup>25)</sup>。計算モデルの概念図を図12に示す。

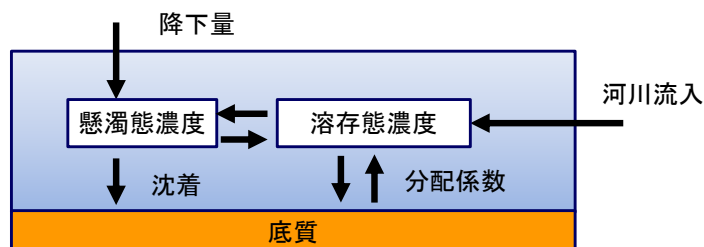


図 12 計算モデル概念図

#### 7. 3. 1 拡散計算

実測値では、PFHxAは溶存態しか確認されなかった。しかし、PFHxAは、LogKowが3.26と推定されており<sup>18)</sup>、実際の環境中ではわずかながらも懸濁態が存在すると考えられる。そこで、水中では溶存態と懸濁態が存在すると仮定し、拡散計算を行った。

#### 7. 3. 2 計算条件

今回用いた計算条件を表3に示す。大阪湾のPFHxA濃度の初期値は0と考え、助走期間は1年として計算を行った。

表 3 計算条件

| パラメータ      |                      | 設定値                             |
|------------|----------------------|---------------------------------|
| タイムステップ    |                      | 30 seconds                      |
| 助走期間       |                      | 1 year                          |
| 計算期間       |                      | 2010 year                       |
| 出力周期       |                      | 3 hours                         |
| 水平格子       |                      | 99×118(1000m <sup>2</sup> grid) |
| 鉛直格子       |                      | 47(1~5m)                        |
| 初期値        | 懸濁態 PFHxA, 溶存態 PFHxA | 0.0 (ng /L)                     |
| 懸濁態/溶存態存在比 | $K_{ssw}$            | 0.005                           |
| SS 沈降速度    | $V_{ss}$             | $7.13 \times 10^{-6}$ (m/s)     |

## 7. 4 計算結果

助走期間後 1 月 1 日～12 月 31 日まで 1 年間計算した結果と実測値との比較を行い、計算の妥当性の検討を行った。

### 7. 4. 1 実測値との比較

得られた計算値と兵庫県、大阪府、神戸市による 2010 年 8 月～11 月の海域の表層の実測値<sup>17)</sup>と比較を行った。実測地点を図 13、計算値と実測値の比較を図 14 に示す。計算値は、実測値を過大評価する傾向にはあるものの、概ね濃度を再現できていると考えられる。

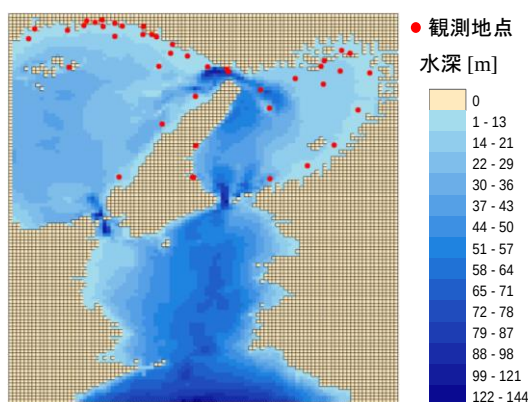


図 13 実測地点図

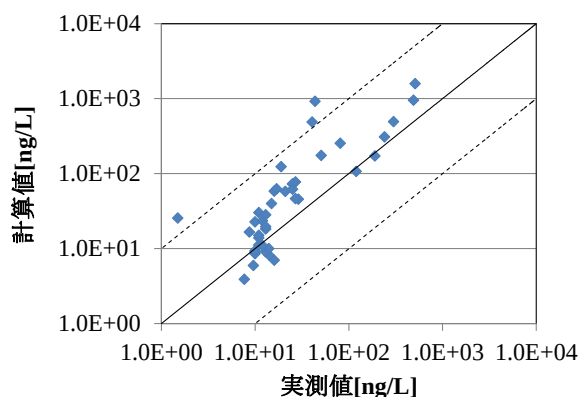


図 14 実測値と計算値の比較

### 7. 4. 2 水中での拡散挙動の確認

冬季と夏季の計算結果の事例として、1 月 1 日と 7 月 1 日の 1 日間の表層の平均濃度を図 15 に示す。

計算期間を通じて、流入した PFHxA は湾内に顕著に停滞することではなく、湾外に流出している傾向が見られた。PFHxA は、主に明石海峡から流出する傾向にあったが、夏季は紀淡海峡からも流出しており、紀伊水道で PFHxA 濃度が上昇する傾向にあった。冬季は、湾外との海水の交換量が少なく、湾の最奥部を除き湾内で鉛直混合が起きているため、夏季と比べると PFHxA は大阪湾内で停滞しやすい傾向にあった。

実測値では、表層中の PFHxA 濃度が神崎川水系河口からの距離減衰することが

確認されている。計算値でも同様の傾向あるか確認を行った。図 16 に計算結果例として、冬季と夏季の表層水の 1 日平均濃度を示す。冬季は湾奥部の一点は極めて高いが、その他の点については、夏季ほど顕著な距離減衰は無い。冬季は、湾奥部は成層が形成されているため、表層の PFHxA 濃度が高くなる傾向にあるが、湾奥部以外は、海水の鉛直混合が起きかつ湾内で海水が循環しやすく、PFHxA の濃度も均一になりやすい傾向にあるためである。また、夏季では、河口からの顕著な距離減衰が確認できており、湾全体で成層が形成され、湾奥部から流入した PFHxA は表層を伝って拡散し、湾外に流出しやすいためと考えられる。計算値の拡散挙動の傾向は、実測値および大阪湾の流動構造から考えて妥当な結果であり、今回用いたモデルは大阪湾内の PFHxA の挙動をある程度再現できていると考えられる。

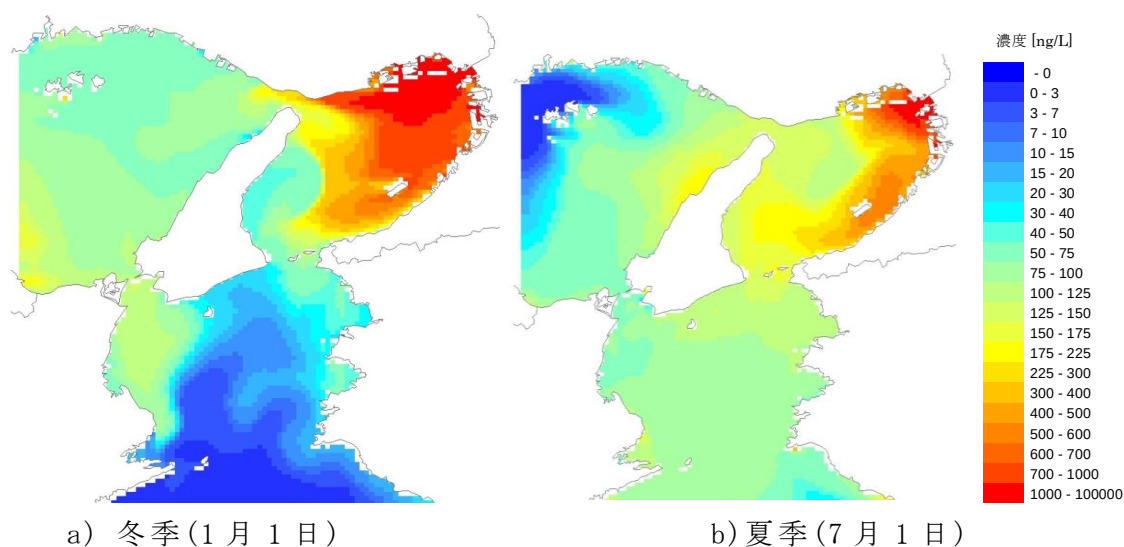


図 15 表層濃度計算結果例(1日間平均値)

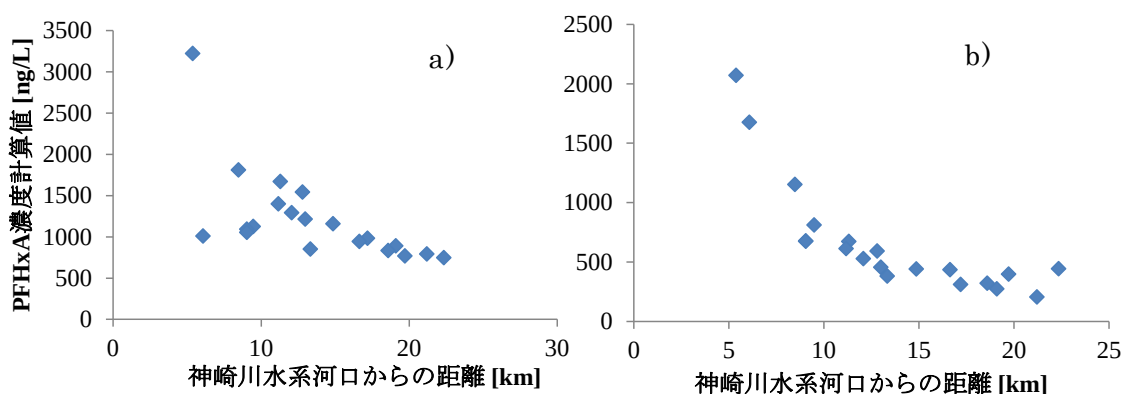


図 16 実測地点における PFHxA 計算濃度の月別平均値、a) 1 月平均値、b) 8 月平均値

#### 7. 4. 3 底質への蓄積状況

今回の計算条件では、PFHxA が徐々に底質へ蓄積していく結果となった。底質への蓄積状況の計算結果について、7 月の平均濃度を事例として、図 17 に示す。図の濃度のオーダーは数 10ng /kg-wet～1000ng/kg-wet であった。一方、PFHxA



の負荷量が増加し始めた時期と考えられる 2011 年度の底質濃度範囲は、乾重量換算で 140～490 ng/kg-dry であった。実測値のデータが少ないうえ、PFHxA が徐々に底質へ蓄積していく結果となり検証が難しいが、計算の濃度レベルについては、実測値から大きく外れていることはないと考えられる。

空間的な分布の傾向を見ると、湾奥の沿岸部分と海峡部分に蓄積する結果となった。ただし、海峡部のような急峻かつ窪み状となっている地形は、蓄積量を過大評価してしまう等、計算上不具合が生じやすく、現段階では海峡部分の計算結果が妥当か判断することは難しい。

PFHxA の底質への蓄積傾向や濃度分布に関する計算結果の妥当性については、計算方法を含めて検証する必要があると考えられる。

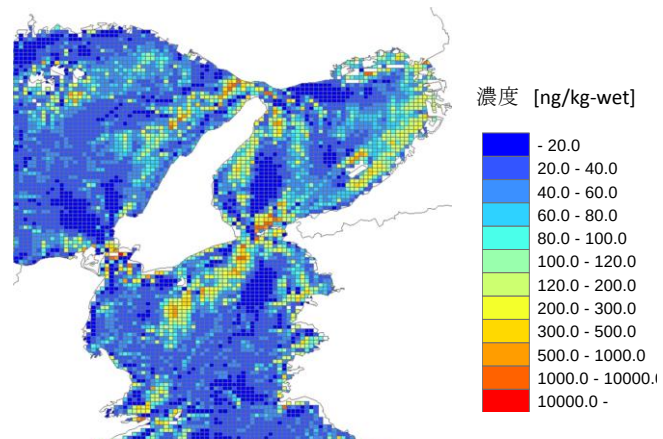


図 17 底質濃度計算結果例

## 7. 5 大阪湾の PFHxA の蓄積量の試算

今回用いたモデルは、底質への蓄積を過大評価する傾向にあるものの、PFHxA の大阪湾での濃度レベルおよび挙動はある程度再現できたものと考えられる。大阪湾に PFHxA が顕著に蓄積する場合は、負荷量を一定として計算したとしても、大阪湾中の PFHxA の存在量が大きく増加していくと考えられる。そこで、将来的な PFHxA の大阪湾への蓄積傾向について検討を行うため、7. 4 で行った条件で計算期間を延長し、結果を確認した。

大阪湾への PFHxA の存在量の経時的な変化を図 18 に示す。存在量は、大阪湾の水中および底質中の PFHxA の総量を示す。また、上側の横軸は月を示し、下側の横軸は積算日数を示す。蓄積傾向について確認するため、計算の助走期間についても示している。1 年目(計算助走期間)は徐々に蓄積していく傾向にあるが、2 年目および 3 年目は、同様のパターンで存在量に変化しており、季節的な変動は見られるものの、年間を通しての流入量と流出量は、ほぼ平衡状態になっていると考えられる。2 年目以降は、蓄積量は 1 月頃に最大になり、9 月頃に最少になっていた。冬季は、大阪湾で鉛直混合が起き湾外との海水の交換が起きにくいいため、PFHxA は湾内に停滞しやすく、蓄積量が増加する傾向にあると考えられる。また、夏季は、大阪湾全体に成層が形成され、表層を伝って湾外へ PFHxA が流出しやすくなり、9 月頃に蓄積量が最低になると考えられる。

PFHxA の湾外への流出量および底質への蓄積量の比を図 19 に示す。データは、2 年目の 1 月 1 日から 12 月 31 日の計算結果を用いた。図に示している通り、99% が海水を通じて湾外に流出している。実測値では、PFHxA は溶存態として検出されており、粒子に吸着して沈降し難く、水と同様に流動すると考えられるため、妥当な結果が得られたと考えられる。

今回のシミュレーション結果はあくまで試験的なデータである。特に底質への蓄積に関しては、過大評価する傾向にあるため、計算方法を更に検証する必要がある。



ある。

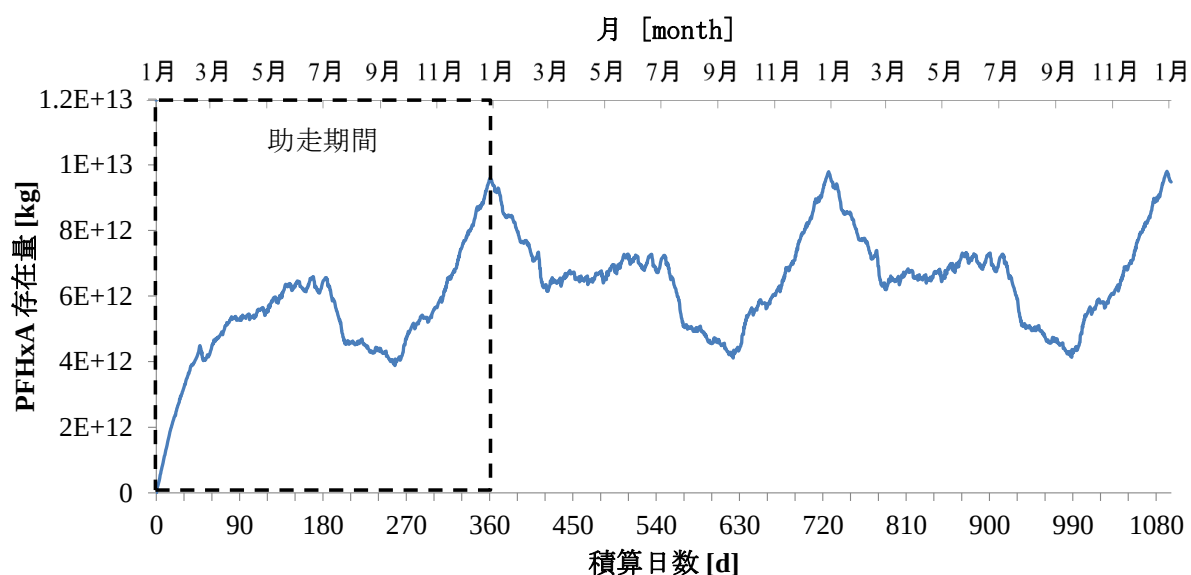


図 18 大阪湾の PFHxA 存在量の経時変化

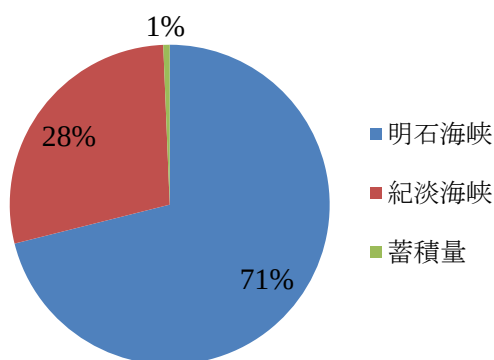


図 19 1 年間の PFHxA の流出量 と蓄積量の比

## 8. 大阪湾における PFHxA の生態リスク評価

実測調査によって得られた結果から、予測無影響濃度 (Predicted No Effect Concentration、PNEC) および予測環境中濃度 (Predicted Environmental Concentration、PEC) を用いて生態リスク評価を試みた<sup>26)</sup>。

PFHxA の PNEC は算出例が入手できなかったため、REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) の化学物質の環境危険有害性の評価を参考にし、PFHxA の PNEC を算出した<sup>27)</sup>。PNEC の算出式は式 1 のとおりである。

$$PNEC = \frac{NOAEL \text{ or } LC_{50} \text{ or } EC_{50}}{AF} \quad \dots (1)$$

*NOAEL* : 無毒性量 (No observable adverse effect level)、*LC*<sub>50</sub> : 半数致死濃度 (50% Lethal Concentration)、*EC*<sub>50</sub> : 半数影響濃度 (50% Effective Concentration)、*AF* : 安全係数 (Assessment factor)

リスク判定比（RCR、Risk Characterization Ratio）は、式(2)で計算される。

$$RCR = \frac{PEC}{PNEC} \cdot \cdot \cdot (2)$$

表 4 に結果を示す。PNEC の算出には、様々な長期毒性試験データを比較し、最も低濃度で影響が現れた結果を使用することが望ましいが、水棲生物に対する PFHxA の長期毒性試験の結果が見当たらなかった。そこで、報告されている PFHxA の藻類の急性毒性試験の結果 ( $EC_{50} = 3.18 \text{ mM} \approx 10^9 \text{ ng/L}$ )<sup>12)</sup>を採用した。また、急性毒性試験のデータしか入手できなかったため、AF は 1000 とし、PNEC は  $10^6 \text{ ng/L}$  となった。PEC として、これまでの実態調査で検出された最大濃度 (16,000 ng/L、2010 年神崎川水系調査データ)を用いた。RCR は 0.016 であり、1 を大きく下回った。今回の実測調査の結果を用いた PFHxA のリスク評価では、調査した地域の生態リスクは大きくないと判断される。

表 4 PFHxA リスク評価結果

| EC <sub>50</sub> [ng/L] | AF    | PNEC[ng/L] | PEC [ng/L] | RCR   |
|-------------------------|-------|------------|------------|-------|
| 1,000,000,000           | 1,000 | 1,000,000  | 16,000     | 0.016 |

## 9. まとめ

大阪湾の水質および底質の調査、環境挙動シミュレーションを通じて、大阪湾での PFHxA を含む PFCs の挙動や蓄積性について得られた結論を以下にまとめる。

- 1) 大阪湾に流入する主要河川である淀川、神崎川水系、大和川、武庫川、洲本川について PFHxA の流入量を比較した結果、神崎川水系が突出しており、大阪湾への大きな負荷源となっていることが分かった。
- 2) PFOA の底質の平均濃度は 2004 年から減少し、現在は比較的低濃度で推移している。
- 3) 2011 年および 2012 年の PFHxA の底質平均濃度は、1996～2008 年の平均濃度と比べて、一桁高くなっている。
- 4) 表層水と底層水について分析した結果、全試料から PFHxA が検出された。大阪湾全体に PFHxA の汚染が広がっていることが示唆された。
- 5) 実態調査の結果、大阪湾の表層水中の PFHxA 濃度は、神崎川水系河口から距離減衰していることが確認された。また、夏季と冬季で距離減衰の傾向が異なっており、大阪湾の流動構造の季節的な変化が影響している可能性がある。
- 6) PFHxA の挙動シミュレーションでは、実測値と照らし合わせて考えて、濃度や拡散挙動をある程度再現できたと考えられる。流入する PFHxA は、99%が海水を通じて湾外に流出する試算結果となった。

PFHxA の大阪湾での水中の存在状態および環境挙動を検討した結果、今後同様の流入負荷が続いたとしても、大阪湾に顕著に蓄積し濃度が上昇する可能性は低いと考えられる。また、実測結果から、大阪湾の PFHxA の生態リスクは、現時点

では大きくないと判断される。ただし、PFHxA の濃度レベルは、他地域と比べて高い傾向にあり<sup>28)</sup>、今後も注意深く監視を続けていく必要がある。

PFHxA の毒性については、今後更に検討していくべき課題である。PFHxA を含めた PFCs の毒性については、未解明な部分も多い。PFCs の毒性メカニズムについて更に研究を進め、安全と判断するための信頼性の高いクライテリアが提示されることが望まれる。

また、今回用いたモデルに更なる改良を加え、汎用性を高めることが出来れば、様々な物性の化合物に応用が可能であると考えられる。これらのシミュレーションと実態調査を併用することで、流域圏における有害化学物質の管理施策を推進する上での有用な情報を提供できるようになると考えられる。

#### 参考文献

- 1) U.S. Environmental Protection Agency (USEPA): Perfluorooctyl Sulfonates: Proposed Significant New Use Rule. Federal Register 65, 62319-62333, 2000
- 2) Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH: Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. Environ Sci Technol 40:32-44, 2006
- 3) Kudo N, Suzuki-Nakajima E, Mitsumoto A, Kawashima Y: Responses of the liver to perfluorinated fatty acids with different carbon chain length in male and female mice: in relation to induction of hepatomegaly, peroxisomal beta-oxidation and microsomal 1-acylglycerophosphocholine acyltransferase. Biol Pharm Bull 29:1952-1957, 2006
- 4) Beach SA, Newsted JL, Coady K, Giesy JP: Ecotoxicological evaluation of perfluorooctanesulfonate (PFOS). Rev Environ Contam Toxicol 186:133-174, 2006
- 5) Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Fillmann G, Kumar KS, Loganathan BG, Mohd MA, Olivero J, Van Wouwe N, Yang JH, Aldoust KM: Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. Environ Sci Technol 38:4489-4495, 2004
- 6) Giesy JP, Kannan K: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. Environ Sci Technol 35:1339-1342, 2001
- 7) Harada K, Koizumi A, Saito N, Inoue K, Yoshinaga T, Date C, Fujii S, Hachiya N, Hirose I, Koda S, Kusaka Y, Murata K, Omae K, Shimbo S, Takenaka K, Takeshita T, Todoriki H, Wada Y, Watanabe T, Ikeda M: Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan. Chemosphere 66:293-301, 2007
- 8) Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T, Koizumi A: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. J Occup Health 46:49-59, 2004
- 9) US Environmental Protection Agency (USEPA): 2010/2015 PFOA Stewardship Program. <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 10) 八木正博、山路章、渋谷一郎: 神戸沿岸海域における有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化、第 12 回日本水環境学会シンポジウム講演集、p106-107、

2009

- 11) Conder JM, Hoke RA, De Wolf W, Russell MH, Buck RC: Are PFCA's bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ Sci Technol* 42:995-1003, 2008
- 12) Latala A, Nedzi M, Stepnowski P: Acute toxicity assessment of perfluorinated carboxylic acids towards the Baltic microalgae. *Environ Toxicol Pharmacol* 28:167-171, 2009
- 13) 大阪湾再生推進会議：大阪湾再生行動計画．  
<http://www.kkr.mlit.go.jp/plan/suishin/index.html>, 2008
- 14) 大阪湾環境データベース：大阪湾周辺の環境．  
<http://kouwan.pa.kkr.mlit.go.jp/kankyo-db/>
- 15) 藤原建紀，肥後竹彦，高杉由夫：大阪湾の恒流と潮流・渦、海岸工学論文集，第36巻，209-213，1989
- 16) 兵庫県：平成22年度版兵庫県環境白書．  
<http://www.pref.hyogo.jp/JPN/apr/hakusho/>, 2011
- 17) 環境省：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23年度環境研究総合推進費成果報告書（未公開），2012
- 18) Arp HP, Niederer C, Goss KU: Predicting the partitioning behavior of various highly fluorinated compounds. *Environ Sci Technol* 40:7298-7304, 2006
- 19) Li F, Sun H, Hao Z, He N, Zhao L, Zhang T, Sun T: Perfluorinated compounds in Haihe River and Dagou Drainage Canal in Tianjin, China. *Chemosphere* 84:265-271, 2011
- 20) 経済産業省：第一種特定化学化合物に係る措置について．  
[http://www.meti.go.jp/policy/chemical\\_management/kasinhou/1stkind.html](http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/1stkind.html), 2010
- 21) Ahrens L, Yeung LW, Taniyasu S, Lam PK, Yamashita N: Partitioning of perfluorooctanoate (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctane sulfonamide (PFOSA) between water and sediment. *Chemosphere* 85: 731-7, 2011
- 22) 中谷祐介：大阪湾における汚濁負荷と物質循環機構の実態に関する研究．大阪大学博士論文，2011
- 23) HydroQual: A Primer for ECOMSED Version 1.3. 2002
- 24) 居川俊弘、津田泰三：琵琶湖および周辺河川における有機フッ素化合物の実態把握．第14回日本水環境学会シンポジウム講演集，193-194，2011
- 25) 東條俊樹，山本敦史：大阪市域における大気降下物中 PFOS/PFOA および類縁化合物の年間降下量．第21回環境化学討論会講演集，2012
- 26) 国立環境研究所 HP：  
<http://www.nies.go.jp/kanko/news/29/29-1/29-1-03.html>
- 27) European chemicals agency (ECHA): Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment.  
<http://echa.europa.eu/guidance-documents/guidance-on-information-requirements-and-chemical-safety-assessment>

- 28) Takemine S, Matsumura C, Yamamoto K, Suzuki M, Tsurukawa M, Imaishi H, Nakano T, Kondo A, The Flow of Perfluorinated Compounds from Rivers and Their Influence on Coastal Seas in Japan, Environmental Pollution, 184, 397-404, 2014

【関連発表業績】

・査読付き論文

- (1) Takemine S, Matsumura C, Yamamoto K, Suzuki M, Tsurukawa M, Imaishi H, Nakano T, Kondo A, The Flow of Perfluorinated Compounds from Rivers and Their Influence on Coastal Seas in Japan, Environmental Pollution, 184, 397-404, 2014

・国際会議

- (1) Shusuke Takemine, Katsuya Yamamoto, Chisato Matsumura, Masahiro Tsurukawa, Takeshi Nakano, Akira Kondo, Levels and Trends of Perfluorinated Compounds in Osaka-bay, Japan, The second International Conference on Environmental Pollution, Restoration and Management, Hanoi, 2013

・国内会議

- (1) 竹峰秀祐、山本勝也、松村千里、藤森一男、近藤明、大阪湾の底質中の PFCs の変遷と分布傾向について、第 22 回環境化学討論会要旨集、府中市、2013
- (2) 竹峰秀祐、山本勝也、松村千里、藤森一男、近藤明、大阪湾の底質中の PFCs の濃度と組成の変遷、第 16 回日本水環境学会シンポジウム講演集、p156-157、西原町、2013

【謝辞】

大阪大学大学院の近藤明教授には挙動シミュレーションについて御教示賜りました。大阪大学大学院の西田修三教授、中谷祐介助教には、ご専門の立場からの御教示を賜るとともに、大阪湾の流速データをご提供頂きました。元大阪府立環境農林水産総合研究所の上堀美知子先生、神戸市環境保健研究所の八木正博先生、大阪市立環境科学研究所の東條俊樹先生、元滋賀県琵琶湖環境科学センターの居川俊弘先生には、PFHxA 測定データを提供頂きました。協力していただいた皆様へ厚く御礼を申し上げます。