

沖縄島の河川及び海域における有機フッ素化合物の環境汚染調査

塩川敦司・玉城不二美*

The survey on environmental pollution of Perfluorinated compounds (PFCs) in rivers and the sea areas of Okinawa island.

Atsushi SHIOKAWA and Fujimi TAMAKI

要旨：有機フッ素化合物（PFCs）の沖縄全域での調査は未だ行われていないことから、沖縄本島全域の汚染状況の把握を目的として、本島内の河川と3海域を網羅的に調査した。その結果、炭素鎖9以下の短いPFCsが検出され、炭素鎖10以上の長いPFCsは検出されなかった。また、市街地を流れる河川は数種類のPFCsが検出されており、2～3種のPFCsしか検出されていない農地・山間部を流れる河川より、PFCs全体の濃度が高い値を示していることから、人間活動による汚染であると推測される。特に中部の比謝川、長田川、天願川の3河川は、高い濃度のPFCsが検出され、それぞれ異なるPFCsの組成を示していることから、流域にそれぞれ異なる汚染源があると考えられる。

Key words：有機フッ素化合物，パーフルオロアルキルカルボン酸，パーフルオロアルキルスルホン酸，沖縄島

I はじめに

有機フッ素化合物（PFCs：Perfluorinated compounds）には炭素鎖の長さが異なる複数の同族体が存在する。中でも炭素数が8のPFOS（Perfluorooctane sulfonic acid：パーフルオロオクタンスルホン酸）とPFOA（Perfluorooctanoic acid：パーフルオロオクタン酸）は、これまで半世紀近くに亘って生活の様々な面で使用され続け、同族体の中でも多く使用された、代表的な有機フッ素化合物（以後、PFCsとする）である。

このPFOSやPFOAを含むPFCsは熱・化学的安定性が高いことから、環境中では生物分解されにくく、生物体内に蓄積されやすいと考えられている。また、強い撥水性、撥油性、耐薬品性、非粘着性などの性質を有することから、繊維・紙・皮革製品の撥水（防水）・撥油加工用、防汚加工用、調理器具焦付き防止フッ素樹脂（テフロン）コーティング剤、水性膜形成泡消火剤、鋳型離型剤、半導体コーティング剤、航空機油圧作動液など、家庭および産業系で幅広く用いられてきた¹⁾。また、前駆物質であるフルオロテロマー・アルコールは、ヘアシャンプーやコンディショナー、食品と直に接触する紙製品、敷物用クリーナー、自転車、園芸用器具、ジッパーなどの潤滑油にも含まれており、分解してパーフルオロアルキルカルボン酸（PFOAの同族体）を生成することが知られている²⁾。

このPFOS、PFOAは、主に米国の3M社やデュポン社により1950年代から製造されてきたが、3M社が1999年に自社の工場労働者の血清中にPFOSが含まれていることを公表し、2000年には「PFOSの2002年製造中止」

を決定したことで注目された³⁾。

この頃から世界中で多くの実態調査がなされ、世界中の河川水等の水環境中や多くの野生動物、ヒトの血液や母乳への蓄積が確認されてきた。PFCs曝露による毒性影響は、実験動物を用いた投与実験で発ガン性⁴⁾、発達障害等⁵⁾が報告されている。これらのことから、残留性有機汚染物質（POPs）の残存量の増加抑制を目的として、製造・使用・輸出入を制限する残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）の附属書B（製造、使用、輸出入を制限すべき物質）へ、2009年にPFOSが掲載された。日本では、2008年に特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律（PRTR法）の第一種指定化学物質に指定され、2010年に化学物質の審査および製造等の規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質にも指定されている。

PFOAは国際的にはPOPs条約への掲載に向けて審議中であり、日本国内においては化審法の第二種監視化学物質に指定されている。

海外における飲料水基準（暫定値を含む）は、米国の暫定健康勧告がPFOS：200 ng/L⁶⁾であったが、2016年にPFOSとPFOAの総和で70 ng/L⁷⁾と改正された。また、英国の飲料水中最大許容濃度はPFOS：300 ng/L、PFOA：10,000 ng/Lとされている⁸⁾。一方、日本国内においては、2009年より水道水質基準の「要検討項目」に加えられたが、PFOS及びPFOAの基準（目標値）は設定されていない。

国立環境研究所で行った「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」

*沖縄県環境部環境政策課基地環境特別対策室

において、当研究所の大気環境グループが試料提供の協力を行っており、トンボ及び生息地周辺の水を採取して分析を行った結果、沖縄県の試料（トンボ）から比較的高濃度の PFCs が検出された⁹⁾。また、国立環境研究所及び約 30 の地方環境研究所との II 型共同研究として、2009 年度より開始された事業「有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について」にも参加しており、トンボの生息域は限られた水系であることから、2011 年度以降、研究対象を表流水に絞り、水環境グループで引き継いで調査協力を行ってきた。II 型共同研究は 2013 年度から 2015 年度は調査対象物質を化審法物質や POPs 候補物質（臭素系難燃剤や紫外線吸収剤）まで広げた「国内における化審法関連物質の排出源及び動態の解明」、2016 年度からはネオニコチノイド系農薬やリン酸エステル系農薬を主な調査対象物質とした「高リスクが懸念される微量化学物質の実態解明に関する研究」と名称を変えて継続しており、その中の一研究として PFCs の調査を行った。

前処理方法の共同開発を行った沖縄県企業局（以後、「企業局」とする）の調査で、嘉手納基地周辺の PFOS が高い濃度で検出されたと公表されたが^{10,11)}、沖縄本島全域での調査は未だ行われておらず、汚染実態を調査したデータが殆ど無かったため、これらの結果が特異的なものなのか、沖縄の地域的な特徴なのか判明しなかった。そのため、沖縄本島全域の汚染実態の把握と特徴を明らかにすることを目的として、本島内の河川を網羅的に調査した。

II 前処理方法の検討

1. 固相カートリッジの選択

今回の調査は、グラブサンプリングによって得られた河川水と海域水中の PFCs の濃度を分析するものであり、この種の分析では固相カートリッジを用いて目的物質を濃縮する前処理方法が多い。固相カートリッジには、疎水性相互作用（逆相系）や弱イオン交換作用、または両方の機能を併せ持つミックスモードの固相カートリッジを単独で用い、若しくはそれらを併用し、これらの固相カートリッジに試料を通水・濃縮させ、メタノール等の有機溶媒で溶出した後、乾固および定容を行う固相抽出法を用いている事例が多い。

PFCs は現在流通している様々な製品（特にフッ素樹脂製品やフッ素樹脂加工、撥水加工等がなされているもの）に含まれていることがあり、分析に用いる器具を注意して選定しないと、容易に器具から漏出して試料を汚染し、分析結果に悪影響を及ぼす。また、試料に酸を加えて弱

酸性に調整してから固相カートリッジで濃縮することが多く、前処理が煩雑になり、且つ器具を多く使用するため、汚染の可能性が高まる。このことから、試料の前処理における汚染の縮減と作業の効率化を目的として、試料の pH 調整、固相カートリッジの選択、溶媒抽出の方法（順送・逆送）の観点から前処理方法の検討を行った。

PFCs には炭素鎖が異なる様々な同族体が存在する。炭素鎖の短い物質は極性があるため親水性を示し、イオン交換の機能を持つ固相カートリッジの適合が考えられる。一方、炭素鎖の長い物質は極性が弱く、アルキル基による疎水性の性質が強くなる傾向にあるため、疎水性相互作用（逆相系）の固相カートリッジとの適合が考えられる。そこで、2 つの固相カートリッジの併用や 2 つの性質を併せ持つミックスモードの固相カートリッジ（Precep PFC-II（和光純薬社製、以後、PFC-II とする）、Oasis WAX Plus（Waters 社製、以後、WAX とする）など）の適用が考えられる。

前処理法の共同開発を行った企業局では、PFC-II の単体や PFC-II に疎水性相互作用（逆相系）を示す Oasis HLB Plus（以後、HLB とする）、InertSep SlimJ PLS-3（GL Sciences 社製、以後、PLS-3 とする）の 2 種類の固相カートリッジを連結した添加回収実験を行っている（表 1、2 参照：企業局より資料提供；表中 C4~14 は炭素鎖の長さを表す）。これによると、pH 調整を行わなかった試料における PFCs 全体の回収率が比較的良好で、PFCs の同族体別の違いはあるものの、3 種とも試料を pH 3 にすると、pH 調整を行わない試料に比べ、特に炭素鎖の長い同族体

表 1. 試料の pH 調整を行わない時の回収率 (%)

	PFAC							
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
PFC2	4	0	17	21	27	39	53	73
PFC2+HLB	21	0	17	21	26	39	57	68
PFC2+PLS3	92	134	92	89	94	100	102	101
	PFAC			PFAS				
	C12	C13	C14	C4	C6	C7	C8	C10
PFC2	90	108	113	253	247	251	255	201
PFC2+HLB	66	60	46	168	163	162	159	102
PFC2+PLS3	84	71	63	162	158	157	157	118

表 2. 試料を pH3 に調整した時の回収率 (%)

	PFAC							
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11
PFC2	2	0	5	5	5	6	8	6
PFC2+HLB	99	22	95	103	106	96	74	56
PFC2+PLS3	107	125	83	72	71	65	50	45
	PFAC			PFAS				
	C12	C13	C14	C4	C6	C7	C8	C10
PFC2	9	14	19	129	122	120	104	65
PFC2+HLB	38	26	30	167	160	141	95	27
PFC2+PLS3	48	51	48	171	162	162	135	91

の回収率が減少する傾向がみられた。

同様の現象は、HLB, Precep-C Agri を使用した事例においても報告されており¹²⁾、試料水中の pH の増加とともに回収率も増加し、約 pH 7 以降、ほぼ 100% の回収率が得られている。これらのことから、試料水の pH は調整せず、採取したままの中性～弱アルカリ性で前処理を行うこととした (PFC-II は 0.1% NH₃ 入りメタノール 5 mL, その他の固相カートリッジはメタノール 5 mL で抽出を行った)。

pH 調整を行わない条件下における PFC-II 単体での濃縮処理では、炭素鎖の短いパーフルオロアルキルカルボン酸 (以後、PFAC とする) の回収率が悪く、パーフルオロアルキルスルホン酸 (以後、PFAS とする) の回収率は良かったが、PFAS の全ての物質で 200% を超えていた。PFC-II + HLB では PFC-II 単体と同じような回収率を示したが、回収率 200% を超えた物質は無かった。同様に、PFC-II + PLS-3 は全体的に良い回収率を示しているのに加え、pH 調整を行わない条件下において PLS-3 を前段にして他種の固相カートリッジと連結した場合は炭素鎖の短い PFCs の回収率が悪いという報告事例もあることから¹³⁾、PFC-II を前段に、PLS-3 を後段に連結して併用することが考えられた。しかし、PFC-II のメーカー推奨の使用方法では試料の pH 調整を前提としており、pH 調整を行わなかった前述の添加回収実験では 200% を超える異常な回収率を示した物質もあったこと

表 3. 溶媒抽出の検討における回収率 (%)

	PFAC									
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	
WAX+PLS3(MeOH)	136	140	100	94	100	92	79	61	56	
WAX+PLS3(MeCN)	28	36	41	45	71	82	86	72	62	
WAX+PLS3(MeOH BF)	119	114	84	69	104	101	101	83	72	
	PFAC				PFAS					
	C13	C14	C16	C18	C4	C6	C7	C8	C10	
WAX+PLS3(MeOH)	46	37	23	7	79	99	97	90	66	
WAX+PLS3(MeCN)	49	40	25	18	99	105	103	97	69	
WAX+PLS3(MeOH BF)	65	60	44	17	121	101	98	100	72	

表 3-2. 溶媒抽出の検討における回収率 (%)

	PFAC									
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	
WAX(MeOH BF)+PLS3(MeOH BF)	101	105	133	111	118	116	111	94	83	
WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeCN BF)	64	64	67	77	78	77	74	69	63	
WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeCN BF, 2% NH ₃ /MeOH BF)	8	9	24	27	31	40	45	45	46	
WAX(2% NH ₃ /MeCN BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	14	17	29	27	35	43	49	52	60	
	PFAC				PFAS					
	C13	C14	C16	C18	C4	C6	C7	C8	C10	
WAX(MeOH BF)+PLS3(MeOH BF)	79	75	78	84	103	111	105	91	75	
WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeCN BF)	63	64	71	56	104	119	112	92	79	
WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeCN BF, 2% NH ₃ /MeOH BF)	51	55	69	64	128	118	111	95	79	
WAX(2% NH ₃ /MeCN BF)+PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	67	70	83	75	119	116	110	96	87	

から、PFC-II の代替として、同様のミックスモードの固相カートリッジである WAX との併用を検討した。

2. 溶媒抽出の方法

PFCs を含まない超純水 (以後、H₂O とする) に PFCs の標準液を添加したものを試料とし、WAX+PLS-3 の順に連結した固相カートリッジに通水し、アセトニトリル (以後、MeCN とする) とメタノール (以後、MeOH とする) を抽出溶媒として通水と同じ方向に溶出したもの (順送) と逆方向に溶出したもの (逆送: バックフラッシュ) を比べてみた。その結果、MeCN より MeOH で溶出したものの回収率が良く、MeOH を逆方向に溶出したものは更に炭素鎖の長い同族体と PFAS で回収率が良い結果が得られた。このことから固相の溶出は通水とは逆方向に溶出するバックフラッシュ方式 (以後、BF とする) を採用した (表 3 参照)。

しかし、PFAS に比べて PFAC の回収率が悪かったことから、抽出溶媒に 2% アンモニア (以後、NH₃ とする) を MeOH に添加した弱アルカリの抽出溶媒の効果を検討した。また、MeCN 抽出の方が一部の同族体で良い結果が得られていることから、引き続き MeCN による抽出についても検討した。ここで、抽出に用いた溶媒量は全て 5 mL とした (表 3-2 参照)。

その結果、PFAC については WAX を MeOH・BF で抽出した回収率が最も良かったが、MeCN を用いた抽出の回収率は悪く、弱アルカリ溶出液による回収率の改善はみられなかった。また、PFAS については MeOH, MeCN のどちらを用いた抽出でも回収率に大きな差は見られず、PLS-3 を 2% NH₃/MeOH・BF で抽出した回収率が最も良い結果であった。このことから、MeOH・BF と 2% NH₃/MeOH・BF による抽出を採用した。

MeOH と 2% NH₃/MeOH の抽出溶媒がどの固相カートリッジに効果を与えているかを確認するため、WAX+PLS-3 で連結し、試料を通水・濃縮した後、それぞれ個々

に抽出した回収率を調べた。ここでも同様に、抽出に用いた溶媒量は全て 5 mL とした (表 4 参照)。

その結果、WAX においては 2% NH₃/MeOH・BF より MeOH・BF 抽出による回収率が良かった。また、PLS-3 においては連結した後段の固相カートリッジであることもあり、全体的に回収率は小さく、殆ど差は無かったが、PFAC の MeOH・BF 抽出による回収率が若干良かった。また、前述の弱アルカリ抽出溶媒の効果の確認において、PFAS の 2% NH₃/MeOH・BF による回収率が良かったことから、WAX は MeOH・BF、PLS-3 は 2% NH₃/MeOH・BF と MeOH・BF の両方による抽出を採用した。

表 4. 溶媒抽出の検討における回収率 (その 3) (%)

前段カートリッジ	PFAC												
	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	PFAS			
1_WAX(MeOH BF)	116	104	91	87	93	97	89	72	46				
2_WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)	64	57	51	51	53	58	63	56	45				
3_WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)	64	59	45	45	48	52	57	51	38				
4_WAX(MeOH BF)	106	88	84	94	87	93	91	79	56				
後段カートリッジ	PFAC												
	C13	C14	C16	C18	C4	C6	C7	C8	C10				
1_PLS3(MeOH BF)	3	3	1	1	1	1	1	0	0				
2_PLS3(MeOH BF)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
3_PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	2	3	0	1	1	1	1	0	0				
4_PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	3	3	1	0	1	1	1	1	0				
前段カートリッジ	PFAS												
	C13	C14	C16	C18	C4	C6	C7	C8	C10				
1_WAX(MeOH BF)	54	52	54	43	94	98	86	70	53				
2_WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)	51	50	49	28	109	109	96	79	68				
3_WAX(2% NH ₃ /MeOH BF)	43	43	48	33	95	105	99	80	63				
4_WAX(MeOH BF)	57	57	62	51	89	96	87	73	60				
後段カートリッジ	PFAS												
	C13	C14	C16	C18	C4	C6	C7	C8	C10				
1_PLS3(MeOH BF)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
2_PLS3(MeOH BF)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				
3_PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	0	0	0	1	0	0	0	0	0				
4_PLS3(2% NH ₃ /MeOH BF)	0	0	0	0	0	0	0	0	0				

III 分析方法

1. 調査方法

(1) 調査地点

調査対象地点は、沖縄本島内 18 河川における公共用水域環境基準点と補助測定点および参考測定点の 69 地点および那覇港、泊港、安謝港の 3 海域を併せた 72 地点とした。その調査地点名と調査場所の位置 (緯度、経度) を表 5 に記す。調査地点名については、2014 年当時の名称で表記した。

(2) 調査期間

調査期間 (試料採取期間) は 2014 年 7 月から 12 月であった (表 5 参照)。

(3) 調査対象物質

調査対象物質は、PFAC が炭素鎖 4~14, 16, 18 の 13 物質と PFAS が炭素鎖 4, 6, 7, 8, 10 の 5 物質の、以下に記す計 18 物質とした。括弧内は略称と炭素数 (炭素鎖の長さ) を表す。

a. PFAC

Perfluoro-n-butanoic acid (PFBA(C4)) ,
 Perfluoro-n-pentanoic acid (PFPeA(C5)) ,
 Perfluoro-n-hexanoic acid (PFHxA(C6)) ,
 Perfluoro-n-heptanoic acid (PFHpA(C7)) ,
 Perfluoro-n-octanoic acid (PFOA(C8)) ,
 Perfluoro-n-nonanoic acid (PFNA(C9)) ,
 Perfluoro-n-decanoic acid (PFDA(C10)) ,
 Perfluoro-n-undecanoic acid (PFUDA(C11)) ,
 Perfluoro-n-dodecanoic acid (PFDoA(C12)) ,
 Perfluoro-n-tridecanoic acid (PFTTrDA(C13)) ,
 Perfluoro-n-tetradecanoic acid (PFTeDA(C14)) ,
 Perfluoro-n-hexadecanoic acid (PFHxDA(C16)) ,
 Perfluoro-n-octadecanoic acid (PFODA(C18))

b. PFAS

Sodium perfluoro-1-butanesulfonate (PFBS(C4)) ,
 Sodium perfluoro-1-hexanesulfonate (PFHxS(C6)) ,
 Sodium perfluoro-1-heptanesulfonate (PFHpS(C7)) ,
 Sodium perfluoro-1-octanesulfonate (PFOS(C8)) ,
 Sodium perfluoro-1-decanesulfonate (PFDS(C10))

(4) 試薬

1) 標準溶液として下記の 2 つの標準液をそれぞれ 40 ng/ml に希釈して使用した。

PFOS 標準溶液: Wellington Lab 社製の CUS-LPFOS (2.0 µg/ml in MeOH, >98%) を用いた。

PFOS 以外の標準溶液: Wellington Lab 社製の CUS-PFC-MXA (特注品, 2.0 µg/ml in MeOH, 水<1%) を用いた。含有物質を以下に記す。

a. PFAC

PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUDA, PFDoA, PFTTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODA

b. PFAS

Potassium perfluoro-1-butanesulfonate (PFBS の標準物質として) , PFHxS, PFHpS, PFDS

2) サロゲート物質として下記の 2 つの標準液をそれぞれ 40 ng/ml に希釈して使用した。

a. ¹³C₄-PFOS 標準溶液: Wellington Lab 社製の CUS-MPFOS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4-¹³C₄] octanesulfonate (2.0 µg/ml in MeOH, >98%))

b. ¹³C₄-PFOS 以外の標準溶液 1: Wellington Lab 社製の CUS-MPFC-MXA (特注品, 2.0 µg/ml in MeOH, 水<1%) を用いた。含有物質を下記に記す。

○PFAC

- Perfluoro-n-[¹³C₄]butanoic acid,
- Perfluoro-n-[¹³C₅]pentanoic acid,
- Perfluoro-n-[1,2,3,4,6-¹³C₅]hexanoic acid,
- Perfluoro-n-[1,2,3,4-¹³C₄]heptanoic acid,
- Perfluoro-n-[¹³C₈]octanoic acid,
- Perfluoro-n-[¹³C₉]nonanoic acid,
- Perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6-¹³C₆]decanoic acid,
- Perfluoro-n-[1,2,3,4,5,6,7-¹³C₇]undecanoic acid,
- Perfluoro-n-[1,2,3-¹³C₃]dodecanoic acid

○PFAS

Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]hexanesulfonate

3) シリンジスパイク溶液として以下の標準液を 40 ng/ml に希釈して使用した。

¹³C₈-PFOS 標準溶液：Wellington Lab 社製の CUS-M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]octanesulfonate (2.0 µg/ml in MeOH, >98%)) を用いた。

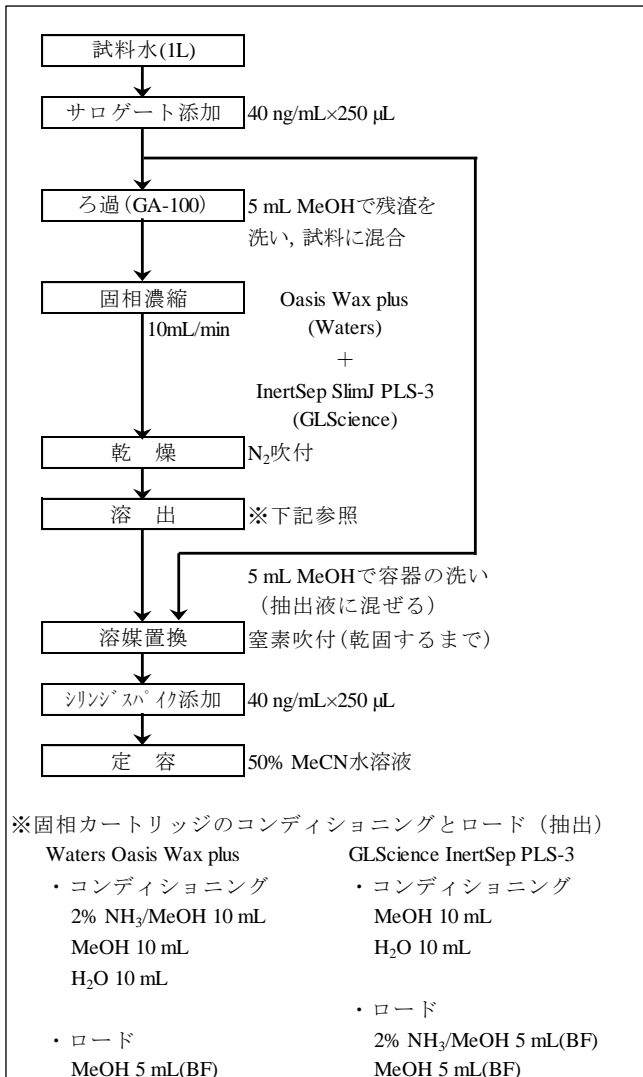


図 1. 試料の前処理方法

4) その他の試薬

- a. MeOH：和光純薬工業製の PFOS・PFOA 用を用いた。
- b. MeCN：和光純薬工業製の PFOS・PFOA 用を用いた。
- c. NH₃：関東化学製の特級アンモニア水を用いた。
- d. H₂O：ビコー製超純水製造装置で精製した超純水を SepPak Plus AC-2 (Waters 社製) + WAX に連結した固相カートリッジで通水処理したものを用いた。

(5) 試料の前処理

サンプリング容器は予め 20 mL の MeOH で洗浄したポリプロピレン製の容器を用いた。

採取した試料 1L にサロゲート 250 µL (40 ng/mL) を添加後、ガラス繊維ろ紙 (GA-100) で吸引ろ過した。サンプリング容器の内壁を 5 mL の MeOH で洗浄し、洗液を固相抽出液に混合した。また、ろ紙に捕集された残渣は MeOH 5 mL で洗浄し、洗液は吸引ろ過してろ過試料と混合した。このろ過試料を予めコンディショニングしておいた固相カートリッジ (WAX+PLS-3 の順に連結) に固相濃縮装置 (CHRATEC Sep-Pak Concentrator Plus, GL Sciences AQUA Loader III) を用いて 10 mL/min で通水した。通水後のそれぞれの固相カートリッジを窒素を吹き付けて乾燥後、II の方法で抽出を行った。抽出液を窒素吹付で乾固して 50% MeCN 水溶液に置換し、シリンジスパイク 250 µL (40 ng/mL) を添加後、1 mL に定容して LC/MS/MS で分析した (図 1 参照)。

2. 装置及び測定条件

(1) 分析装置

Agilent 6430 トリプル四重極 LC/MS システム

(2) 高速液体クロマトグラフ (HPLC) 条件

・分析カラム：Agilent ZORBAX Eclipse C18 (2.1 mm×100 mm)

・カラム温度：40 °C

・溶離液

A：10 mM 酢酸アンモニウム in H₂O

B：MeCN

・グラジエント

B：30% (2 min 保持) → 80% (12 min)

→ 80% (1 min 保持)

・流速：0.2 mL/min

・試料注入量：5 µL

(3) 質量分析計 (MS/MS) 条件

・イオン化法：ESI (negative)

・脱溶媒温度：350 °C ・脱溶媒ガス流量：10 L/min

・キャピラリー電圧：3 kV ・ネブライザー：50 psi

- MS1 温度 : 100 °C
- MS2 温度 : 100 °C
- Post runtime : 4 min
- Stop time : 19 min
- MS 条件は表 6 を参照.

表 6. 目的物質と MS 条件

Compound	炭素数	Monitor ion (m/z)	Frag (V)	Collision (eV)	Cell ACC (V)
PFBA	4	213.0 -> 169.0	50	5	7
PFPeA	5	263.0 -> 219.0	80	5	7
PFHxA	6	313.0 -> 269.0	80	5	7
PFHpA	7	363.0 -> 319.0	80	5	7
PFOA	8	413.0 -> 369.0	80	5	7
PFNA	9	463.0 -> 419.0	80	5	7
PFDA	10	513.0 -> 469.0	80	5	7
PFUdA	11	519.0 -> 269.0	130	15	7
PFDaA	12	569.0 -> 319.0	140	15	7
PFTrDA	13	619.0 -> 169.0	150	22	7
PFTeDA	14	669.0 -> 169.0	160	22	7
PFHxDA	16	769.0 -> 168.8	180	30	7
PFOdA	18	869.0 -> 168.8	180	30	7
PFBS	4	299.0 -> 80.0	128	30	7
PFHxS	6	399.0 -> 80.0	176	40	7
PFHpS	7	449.0 -> 80.0	176	50	7
PFOS	8	499.0 -> 80.0	176	60	7
PFDS	10	599.0 -> 80.0	200	60	7

IV 結果と考察

1. PFCs の検出状況

調査河川の位置を図 2 に、測定結果を表 7 にそれぞれ記す。調査地点番号 (No.) は、公共用水域の環境基準点と補助点および参考測定点の記号番号をそのまま用いた。また、定量下限値は 1.0 ng/L であり、定量下限値未満の値は全て不検出 (N.D.) として扱った。

今回調査を行った 18 河川からは炭素鎖の短い PFCs が検出され、炭素鎖 10 以上の長い PFCs は検出されなかったため、表 7 の測定結果には炭素鎖 9 以下の PFCs の結果のみ掲載した。海水と混ざる調査地点においては、PFCs は不検出、若しくは低濃度であった。

2. 海域

那覇港、泊港、安謝港の 3 海域 (図 2 参照) の調査を行った結果、安謝港の PFOA が 10 ng/L の濃度で検出された以外は全て不検出であった。安謝港の調査と同日には安謝川の調査は行っておらず、別日で行った安謝川の調査 (地点 No.92~95) では PFOA は殆ど検出されていない。また、PFOA 以外の全ての PFCs が不

検出であることから、実験汚染 (コンタミネーション) の可能性も考えられる。しかし、同時に行った空試験で PFOA は不検出であったことから、一概に実験汚染によるものとは断定できず、安謝港で PFOA が検出された原因は分かっていない。

3. 北部河川

それぞれの河川における PFCs 検出濃度のグラフを図 8 に、濃度の組成割合を表したグラフを図 9 に記す。

北部の 7 河川からは PFPeA, PFBS の炭素鎖の短い 2 種の PFCs が検出されており、PFOA は羽地大川のみ検出された。また、我部祖河川の上流にあたる No.51 (石橋 (山田橋)) と汀間川の No.59, No.60 では PFPeA のみ検出された。満名川の No.25 と汀間川の No.58 については不検出となっているが、これは海水によって薄められた影響だと思われる。

(1) 大保川

大保川は大保ダムから流れる大保大川を本川とし、No.130 (大工又橋) を流れた後、支川と合流し、No.129 (田港橋) を流れて塩屋湾へと流れる河川である (図 3 参照)。

下流にあたる No.129 と上流にあたる No.130 では濃度も組成も大きく異なっていた。上流では PFPeA が組成の大部分を占めているが、下流では PFBS が大部分を占め、全体の濃度も高く検出された。この 2 地点の間には大保川の支川が合流しており、その支川の影響を受けて濃度・組成が変化したと考えられる。

(2) 平南川

平南川は No.128 (水源地下流 200 m) を流れる本川に、支川のアザカ川が No.127 (アザカ橋) を流れた後、河口付近で合流して東シナ海へ注ぐ河川である (図 3

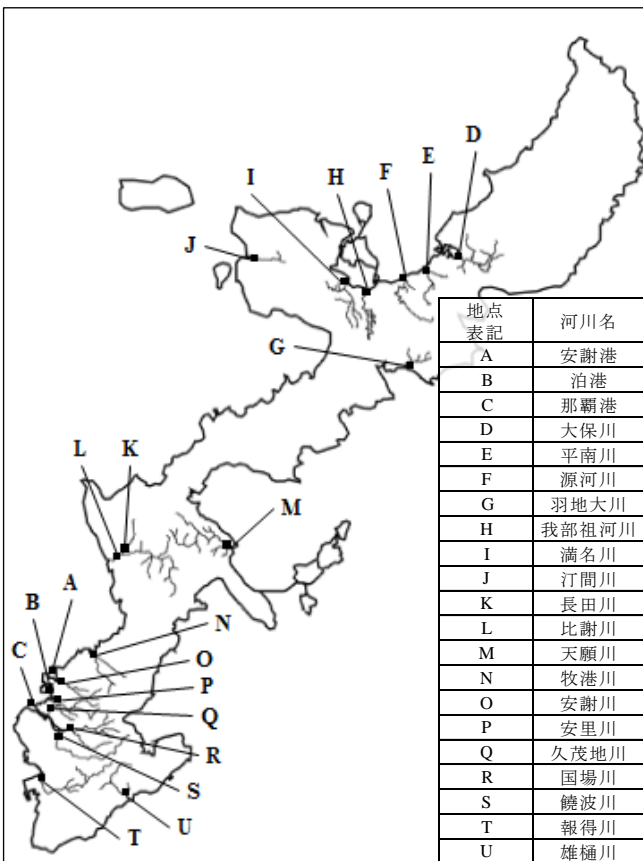


図 2. 河川位置図

参照)。

本川の No.128 と支川のアザカ川下流にあたる No.127 では、濃度、組成とも大きく異なっていた。No.128 では PFBS と PFPeA が約半々の組成割合であったのに対し、No.127 では PFPeA のみで組成が構成され、PFCs 全体の濃度も高くなっていたことから、アザカ川には PFPeA を含んだ汚染源があると考えられる。

(3) 源河川

源河川は No.126 (取水橋)、No.124 (合流点手前) の順に流れる本川に、No.125 (おおせ橋) を流れる支川の福地川が合流し、河口付近の No.123 (走川橋) を経て東シナ海へ注ぐ河川である (図 3 参照)。

上流の No.126 は PFPeA しか検出されておらず、No.124 では全て不検出となっている。No.124 と他の調査地点では採取日が異なっており、2014 年 8 月 14 日は潮位が高かったことが予想され、海水で薄められたために不検出となったと考えられる。支川の No.125 では PFPeA と PFBS が検出された。源河川全体として下流にいくほど全体の濃度が低くなっており、最下流では PFBS が少なく、PFPeA が組成を占めていることから、汚染源は上流にあり、今回の調査地点周辺には汚染源は少ないと考えられる。

(4) 汀間川

汀間川は名護市東部を流れ、No.60 (三原小中学校前堰堤上流 50m の橋 (新:三原橋)) を最上流の調査地点とし、No.59 (志根垣川) と合流して河口の No.58 (嘉手苜橋から上流 200 m) に流れて、大浦湾に注ぐ河川である (図 3 参照)。

汀間川上流と志根垣川ともに PFPeA のみ検出されており、上流に汚染源があると推察される。

No.58 の不検出については前述したように海水による影響だと考えられる。

(5) 羽地大川

羽地大川は羽地ダムが上流にあり、No.46 (名護市取水点)、No.45 (河口から上流 300 m) と流れて羽地内海へ注ぐ河川である (図 3-2 参照)。

上流の No.46 では PFPeA と PFBS の 2 種が検出されているのに対し、下流の No.45 では PFOA も検出された。全体の濃度は下流にいくほど薄くなっていることから、この 2 地点の間で水量が増加して薄められたと考えられ、またこの 2 地点間に PFOA の汚染源もあると考えられる。

(6) 我部祖河川

内原ダムを上流に持ち、No.50 (深田川合流点から支川上流 100 m) を流れる支川の深田川と、No.51 (石橋 (山田橋)) を流れる我部祖河川本川が合流し、No.49 (深田川合流点 (新:世利田橋))、No.47-イ (奈佐田川合流点から上流 100 m) と流れ、No.48 (奈佐田川合流点から支川上流 100 m (新:渡名喜橋)) を流れるもう一つの支川である奈佐田川と合流して河口の No.47-ロ (呉我橋) を通り、羽地内海へと流れていく河川である (図 3-2 参照)。

下流の 3 地点 (No.47-イ、47-ロ、48) と上流の 3 地点 (No.49、50、51) は採取日が異なる。No.51 における PFPeA の濃度が当該河川で最も高く、No.50 においても PFPeA も高い濃度で検出されているが PFBS も検出されており、我部祖河川と深田川が合流した No.49 では PFCs 全体の濃度も低くなって PFPeA が組成を占めていることから、PFPeA の汚染源は我部祖河の上流にあり、我部祖河川の水量が深田川より多いことが予想され、そのため PFBS の濃度が低くなったと考えられる。

奈佐田川 (No.48) と我部祖河下流 (No.47-イ、No.47-ロ) では濃度も組成も似ており、No.47-イから No.47-ロにかけては全体の濃度も若干低くなっていることから、奈佐田川やその他の支川 (側溝排水等) によって

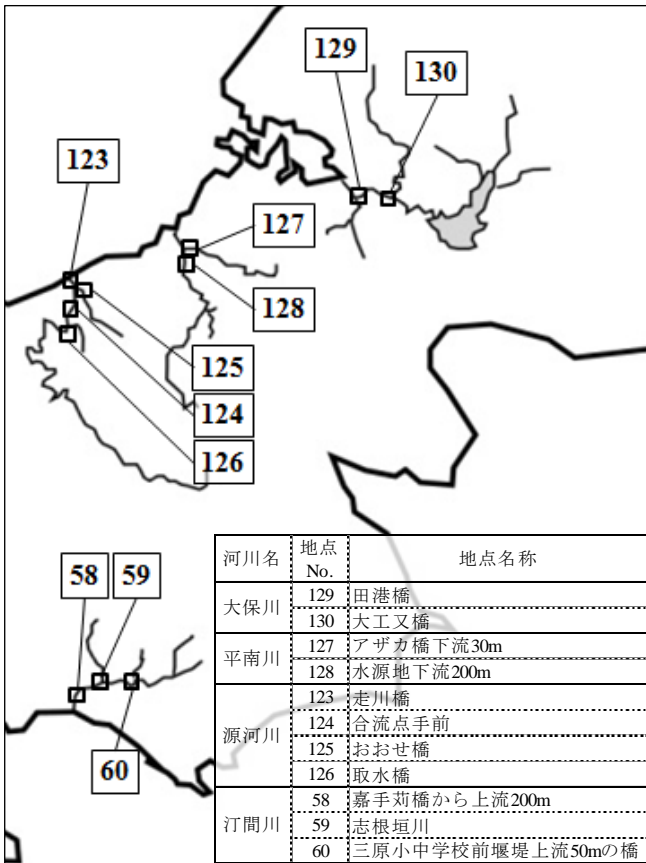


図 3. 北部河川の調査地点

薄められた可能性が考えられる。

(7) 満名川

満名川は本部町を流れる河川で、調査地点の中では No.27 (山川酒屋前 (新: 並里橋)) を最上流とし、No.26 (伊野波川合流点) を経て河口の No.25 (渡久地橋) を通り、東シナ海へと注ぐ河川である (図 3-2 参照)。

No.27 では PFPeA と PFBS が検出されているが、No.26 では PFPeA しか検出されていない。No.27 における PFBS の濃度は 2 ng/L であり、No.26 に到達するまでの間、PFPeA を含む幾つかの支川が合流した結果、PFPeA の濃度は上昇し、PFBS は検出できないほど低濃度になったと考えられる。

No.25 の不検出については前述したように海水による影響だと考えられる。

4. 中部河川

それぞれの河川における PFCs 検出濃度のグラフを図 10 に、濃度の組成割合を表したグラフを図 11 に記す。

本調査における PFCs の濃度が特に高かった比謝川、長田川、天願川の 3 河川では、数種類の PFCs が検出されており、それぞれ異なる PFCs の組成割合を示している河川で、流域にはそれぞれ異なる汚染源があることが示唆される。牧港川は他の 3 河川に比べると低い PFCs の濃度であるが、3 河川と同様に数種類の PFCs が検出された。また、北部河川とは異なり、PFOS や PFOA、PFNA と行った比較的炭素鎖の長い PFCs が検出された。

(1) 長田川

長田川は米軍嘉手納弾薬庫地区を起点とし、返還跡地を流れて比謝川に注ぐ河川で、比謝川に合流する手前が調査地点 No.1 (長田川取水ポンプ場) となる。比謝川と合流した下流に堰があり、比謝川に比べて長田川の水量が少ないため、比謝川本川の河川水が回り込

むこともある (図 4 参照)。

PFOA や PFBS、PFPeA が高い濃度で検出されており、PFOS や PFHpA、PFHxA、PFHxS も検出された。

(2) 比謝川

比謝川はうるま市、沖縄市、嘉手納町、読谷村と 4 市町村に跨がって流れ、沖縄本島で最も流域面積の大きな河川である。沖縄こどもの国 (動物園) の池を源流として No.6-ハ (かやま橋) を流れ、カフンジャー川が合流した後、No.6-ロ (知花城跡下 (新: 知花橋))、No.6-イ (福地橋) と流れてクラサク川と合流する。その後、No.5 (内喜納橋) を流れてきた与那原川と No.4 (与那原川合流点) で、ダクジャク川と No.162 (ダクジャク川下流) 付近で合流した後、トニー川、平山川と順に合流し、No.2 (比謝川取水ポンプ場) を通過後、長田川と合流して東シナ海へと注ぐ河川である (図 4 参照)。

最上流部の No.6-ハで PFCs が検出されており、中流 No.6-イにかけても同様に検出されていることから、市街地を流れる上流部に若干の汚染源がある事が考えられる。

No.6-ハと No.6-ロにおいては PFBS の組成割合が高くなった以外は組成が似ており、単に濃度が低くなっていることから、この間には PFBS 以外の汚染源は存在しないと考えられる。しかし、その下流の No.6-イは PFOS と PFPeA の組成割合が高くなるなど組成が異なっていることから、この間には汚染源が存在するものの、その濃度は低いと考えられる。

与那原川が合流した No.4 では PFOA と PFBS の濃度の上昇がみられ、与那原川の No.5 でも PFCs が高い濃度で検出されていることから、与那原川のさらに上流に汚染源があることが考えられる。しかし、No.4 と No.5 の PFCs 全体の濃度があまり変わらないことから、No.6-イから与那原川が合流するまでの間にも汚染源の存在が考えられる。この間では基地内から本川へ流れ込むクラサク川が

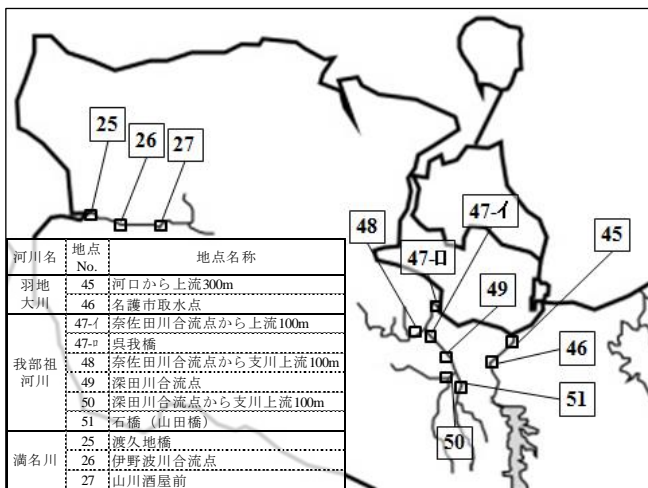


図 3-2. 北部河川の調査地点

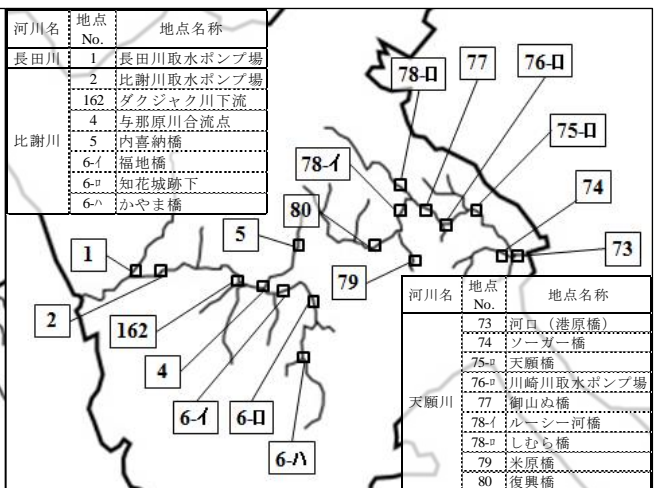


図 4. 中部河川の調査地点

合流しており、この河川流域での汚染源の存在も否定できない。

また、ダクジャク川合流後の No.2 で PFCs 濃度が極端に上昇 (PFOS : 629 ng/L, PFPeA : 165 ng/L, PFHxS : 122 ng/L など) しており、支川のダクジャク川からも非常に高濃度の PFCs が検出された。中でも PFOS : 1092 ng/L, PFHxS : 327 ng/L, PFPeA : 259 ng/L, PFHpS : 7 ng/L は本調査の最高値を検出した。このダクジャク川は嘉手納基地を起点として基地内を流れる河川であるため、当基地内に汚染源がある可能性が考えられる。しかし、ダクジャク川は本川に比べて水量が少なく、負荷量が小さいと考えられるにも関わらず、No.4 から No.2 にかけて PFCs の濃度が急上昇している。この間には嘉手納基地内からの湧水や米軍嘉手納弾薬庫地区から流れ込むトニー川や平山川の他、ダクジャク川が合流する前後にも当該地区を流れる幾つかの小さな支川が合流しており、それらが本川の PFCs 濃度を引き上げている可能性が考えられる。

(3) 天願川

米原川の No.79 (米原橋) と川崎川の No.80 (復興橋) の2つの支川が合流して No.78-イ (ルーシー河橋) に流れ、山城ダムを起点として No.78-ロ (しむら橋) を流れる本川の本川と合流した後、No.77 (御山ぬ橋)、No.76-ロ (川崎川取水ポンプ場)、No.75-ロ (天願橋) を流れ、No.74 (ソーガー橋) を流れる支川のヌーリー川と No.73 (河口 (港原橋)) 付近で合流し、金武湾へと注ぐ河川である (図4参照)。

本川上流の No.78-ロは PFPeA が90%以上を占め、支川上流の No.79 では PFOS が組成を占めており、それぞれの PFCs 全体の濃度は当該河川の中では低い濃度であった。そこに非常に高い濃度を検出した No.80 の支川が合流したことで、組成も大きく変化し、PFCs 全体の濃度も急に増加した。これより下流の組成は No.80 の組成に近く、No.77 より下流では PFCs の組成が殆ど変わること無く濃度も低下していることから、天願川の主な汚染源は復興橋より上流にあることが考えられる。中でも No.80 の PFOA : 339 ng/L, PFNA : 179 ng/L, PFHxA : 69 ng/L, PFHpA : 43 ng/L は、本調査の最高値を検出した。

また、No.77 から No.76-ロへと流れるにつれて PFCs 全体の濃度と PFOA の濃度が増加し、PFOA の組成に占める割合も増加していることから、この間には PFOA の汚染源があることが考えられる。

最後に合流する支川の No.74 では PFBS と PFHxA のみ検出されているが濃度は小さい。また、No.75-ロから

No.73 にかけて PFBS と PFHxA の組成割合がそれほど変化しておらず、PFCs 全体の濃度も低下していることから、支川ヌーリー川の本川への影響は小さかったと考えられる。

(4) 牧港川

上流から No.101 (勢理橋)、No.100 (境橋上流 50 m) と流れてきた本川に、No.103 (真栄原橋)、No.102 (大謝名橋上流 200 m) と流れてきた支川の比屋良川が合流し、No.99 (国道 58 号線から下流 150 m) の河口を通り、東シナ海と流れていく河川である (図5参照)。

本川の牧港川では、No.101 でも若干の汚染がみられ、PFPeA を主成分に複数の PFCs が検出されており、No.100 では PFPeA の濃度がさらに上昇していた。

支川の比屋良川では PFPeA と PFOS が主成分であり、No.103 では PFOA と PFHxA も検出されていたが、この2成分は No.102 では検出されなかった。

2つの川が合流した河口の No.99 では PFOS のみ検出されており、濃度も低いことから海水によって薄められたと考えられるが、PFOS のみ検出された原因は分かっていない。

5. 那覇市周辺

それぞれの河川における採水地点を図5に、PFCs 検出濃度のグラフを図12に、濃度の組成割合を表したグラフを図13に記す。

安謝川、安里川、久茂地川、国場川は那覇市および浦添市を流れる都市型河川であり、沖縄県で最も人口密度が高い地域を流れる河川であることから、市街地の影響が最も表れる河川だと考えられる。

(1) 安謝川

安謝川は那覇市首里を起点に No.95 (昭和橋)、No.94 (末吉新橋)、No.93 (宇久増橋)、No.92 (安謝橋) を経由し、東シナ海へと流れる河川である。

No.92 は河口部にあたり、海水によって薄められた結果、不検出になったと考えられる。それ以外の調査地点では、PFPeA、PFOS、PFBS、PFHxS が検出された。No.95 のみ PFOA も検出されているが、それより下流では検出されていないことから、雑排水等の合流による水量増加によって薄められたと考えられる。

PFCs の濃度は、No.95 から No.94 にかけて増加しており、主に PFPeA が増えている。さらに下流の No.93 にかけては PFCs 全体の濃度は低下しているが、PFOS の濃度は増加している。

このことから安謝川は、No.95 より上流部に主な汚染源があり、下流に流れていく際、側溝からの雑排水

等の汚染された水が随時流れ込んでいると思われる。

(2) 安里川

安里川は金城ダムを水源として No.87 (寒川橋) を下り、No.88 (宝口樋川下流 10 m) を流れてきた真嘉比川と合流後、No.86 (大道練兵橋)、No.85 (安里新橋) を流れ、久茂地川と接続して No.84 (中之橋) を経由し、泊港へと流れる河川である。

No.87, No.88 とともに PFPeA, PFOS が優位に検出され PFBS も検出された。No.88 は更に PFNA と PFHxS が検出された。

真嘉比川と合流後の No.86 では PFCs 濃度が増加した。中でも PFOS, PFNA, PFHxS の濃度が増加しており、PFOA, PFHxA も検出されたことから、No.87, No.88 と No.86 の間に汚染源があることが考えられる。これより下流部は感潮部分であり、海に近づくほど PFCs の濃度も低下しており、海水によって薄められていくのが確認できる。また、No.85 の組成は No.86 と似ているが、No.84 とでは大きく異なるため、潮の満ち引きや久茂地川からの影響による組成の変化とも考えられる。

(3) 久茂地川

上流から流れてきた河川は、No.83 (四条橋)、那覇市公設市場内と流れ、モノレール沿いに注ぎ、安里川、潮渡川、国場川に接続して海へ流れる河川である。

上流 No.83 は PFPeA, PFOS, PFNA, PFOA, PFHxS が検出され、PFPeA と PFOS が組成を占めたが、下流の No.81, No.82 では PFNA, PFOA, PFHxS は検出されておらず、No.82 では PFOS と PFPeA, PFHxA のみ、No.81 では PFOS と PFBS のみ検出された。

上流 No.83 の PFCs 濃度は高く、海に近い下流の 2 地点で低くなっていることから、上流部に主な汚染源

があることが示唆され、下流部は感潮部で海水が混ざるため、海水によって薄められたと考えられる。また、PFHxA は No.82 でのみ検出されていることから、No.83 と No.82 の間に汚染源があることが考えられる。

一方、下流部は PFOS が組成の約 80%以上を占めていたが、当該河川は安里川、国場川、潮渡川の 3 河川に接続しており、水の流れが複雑であるため、PFCs の組成への影響を考察することは難しい。

(4) 国場川

No.9 (一日橋) を流れてきた本川に No.10 (翔南製糖前(新: 琉糖橋)) を流れてきた支川の長堂川が合流して No.8 (真玉橋) を流れ、漫湖で後述の饒波川と合流して河口の No.7-口 (那覇大橋) を通り、東シナ海へと注ぐ河川である。

上流 No.9 では、PFPeA と中部や那覇市周辺で見られる PFOS が組成の大部分を占め、他に PFBS, PFBA, PFHxA が検出された。支川の No.10 は北部河川と同様に PFBS, PFPeA が組成を占めたが、市街地に見られる PFHxA も検出された。これらの下流にあたる No.8 では PFBS と PFPeA のみ検出されており、上流と組成が違っていることから、本川よりも支川の長堂川の影響を受けているようにみえる。

さらに下流の No.7-口では PFOA のみ検出された。この PFOA は上流では検出されておらず、その濃度も低いことから、潮の満ち引きによる滞留や攪拌、海水による濃度低下による影響、さらには饒波川が合流することによる影響も考えられる。

6. 南部河川

それぞれの河川における採水地点を図 6 に、PFCs 検出濃度のグラフを図 14 に、濃度の組成割合を表したグラフを図 15 に記す。

那覇市以南の南部河川は農地と市街地を流れる河川で、農地・山間部を流れる北部河川と、市街地を流れる中部河川や那覇市周辺の河川の特徴が混在していると考えられる。農地に近い調査地点では、炭素鎖の短い PFPeA や PFBS が組成を占め、市街地に近い場所では PFOS や PFHxS といった比較的炭素鎖の長い PFCs が組成を占めた。

(1) 饒波川

南城市大里から流れてきた当該河川は、八重瀬町の No.91 (友寄橋)、豊見城市の No.90 (高安橋)、No.89 (石火矢橋) を流れて漫湖へ注ぎ、国場川と合流する河川である。

上流 No.91 では PFPeA, PFBA, PFHxA が組成の多

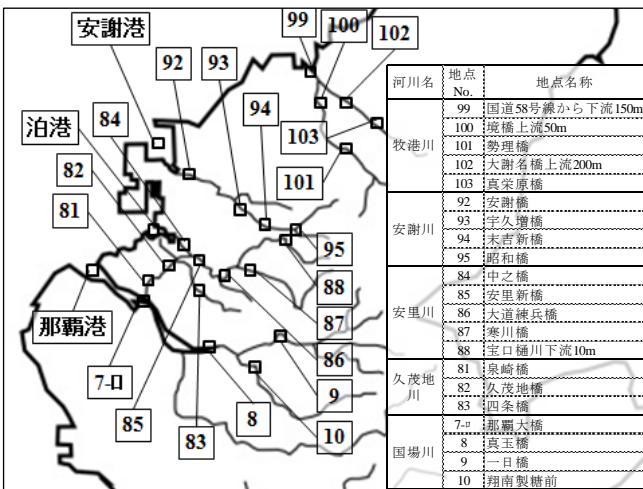


図 5. 牧港川と那覇市周辺の調査地点

くを占めているのに対し、それより下流の No.89, No.90ではPFOS, PFPeA, PFHxSが組成を占めていた。No.91ではPFOSの濃度は1 ng/Lと低いのに対し、No.90では31 ng/Lと高くなっていたことから、この間にPFOSの汚染源があることが考えられる。同様に、PFHxSもNo.91では検出されておらず、No.90, No.89では検出されていることから、同区間にPFHxSの汚染源があることが考えられる。一方、PFPeAは下流に行くに従って徐々に濃度が低くなっていることから、PFPeAの主な汚染源はNo.91の上流にあると考えられる。

(2) 報得川

南城市玉城を起点とし、八重瀬町東風平のNo.98(西原川合流点)で支川の西原川と合流後、糸満市のNo.97(水位計設置点)、No.96(川尻橋)、西崎の埋立地の順に流れて東シナ海へと注ぐ河川である。

上流No.98ではPFPeA, PFBA, PFHxAなど6種のPFCsが検出され、PFBAは本調査の中で最も高濃度の19 ng/Lで検出されたが、No.97ではPFPeAとPFOSの2種、No.96ではPFBSの1種しか検出されなかった。

中流のNo.97ではPFCsの濃度が上昇したにも関わらず、組成が単純になり、PFPeAが組成を占めたことから、そもそも流量が少なかった河川にPFPeAを主な成分とする汚染された雑排水等が河川に流れ込んだため、他の成分は薄められて検出されなくなったと考えられる。

さらに下流のNo.96ではPFBSしか検出されておらず、海水が混ざる感潮部分にあたるが、PFBSの濃度が27 ng/Lであることから、単に高濃度のPFBSが薄まったとは考えにくく、PFBSのみ検出された原因は分からない。

(3) 雄樋川

南城市玉城にある大城ダムを起点とし、No.139(石川橋)、No.138(前川(前川橋))、No.137(堀川橋)と流れて太平洋へ注ぐ河川である。

上流No.139ではPFBSが本調査で最も高濃度の301 ng/Lで検出され、他にPFPeAなど4種のPFCsが検出された。特にPFBSは上流において高い濃度で検出され、下流の濃度は徐々に低くなっていることから、当該河川の主な汚染源はさらに上流にあることが考えられる。

中流のNo.138においては、No.139で検出されなかったPFOA, PFOS, PFHpAが検出されており、PFPeAの濃度も上昇していることから、これらの汚染源が上

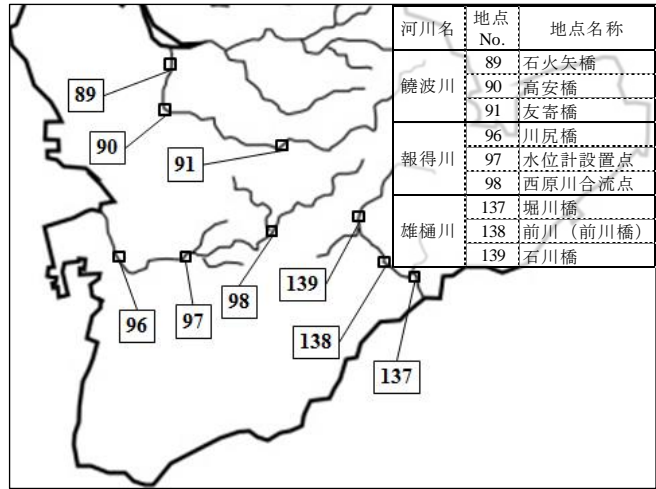


図6. 南部河川の調査地点

流から中流にかけて存在していることが考えられる。また、下流No.137のPFCs濃度は中流No.138に比べて低くなっているが、PFBSの濃度低下に比べてPFOAとPFHpAの濃度減少が小さく、それらの組成割合も高くなっていることから、この2種の汚染源が中流から下流にかけて存在することが考えられる。

V まとめ

今回の調査は2014年に採取した試料を2016年にかけて分析・解析を行った結果であり、本調査に限って言えば、PFBSやPFPeAは地域の違いは無く、殆どの河川から検出されており、PFOSやPFOA, PFNAなどの炭素鎖の長いPFCsは市街地を流れる河川から検出された。

北部や南部の農地を流れる河川におけるPFCsの組成は、PFBSやPFPeAといった炭素鎖の短いPFCsの占める割合が高く、2~3種の少ない種類のPFCsで組成が構成されており、これが本調査における農地等の人口が少ない地域の特徴であった。

しかし、同じく炭素鎖の短いPFBAは北部河川や那覇市周辺の河川(国場川を除く)からは検出されておらず、中部や南部の河川から検出されている。このことから、PFBAは農地や市街地といった地域的な特徴ではなく、使用目的による違いではないかと思われる。

市街地を流れる河川は複数のPFCsで組成が構成され、比較的炭素鎖の長いPFCsが組成を占めていた。この特徴が、本調査における市街地を流れる河川の特徴であった。

PFACとPFASによる違いはみられなかった。本調査の対象物質がPFAC 13種、PFAS 5種の計18種の同族体で、PFASの種類が少ないために違いがあまり見ら

れなかったのではないと思われる。

本調査は2014年に行った1回のみ採水による結果であり、日変動や河川水量による負荷量等のデータを用いた細かい考察は行っていない。このため、汚染源の推測については不明瞭な部分もある。当然の事ながらこれらのデータや日変動、時間変動を調べ、さらに細かく、多くの調査地点を設けることで、より詳細な汚染源の特定が可能になるとと思われる。また、試料の採取日が異なることによって PFCs の組成や濃度が変わり、汚染源の考察に影響を及ぼした事も否めないもので、同一河川における同一採取日と今後の継続調査、並びに定点における変動調査等が今後の課題である。

炭素鎖の長さに限らず PFCs は全て人工物で人間活動によって排出される化学物質であって、これまで PFCs の実態調査が行われていなかった事を考えると、今回の調査によって、沖縄本島の河川における、ある程度の汚染実態は把握できたと考えられる。

前述の「I はじめに」でも述べたが本調査の試料採取を行った2014年以降、米国では PFOS と PFOA における更なる厳しい基準が設けられ、国際的には PFOS だけでなく PFOA も POPs 条約への掲載に向けて審議されるなど、世界的にも規制が厳しくなっている。また、沖縄県内においても、昨年、地下水から PFOS が検出される^{14,15)}など、依然として環境水中に広く残存していることがわかっており、今後も様々な対応を迫られることが予想される。これらのことを踏まえ、表流水に限らず、広く環境中のモニタリングを続けることが重要である。

<謝辞>

本論文の執筆にあたり、試料の採取には北部保健所、中部保健所、南部保健所にご協力頂き、前処理方法の共同開発には沖縄県企業局水質管理事務所にご協力頂きました。

また、分析に用いた標準物質は国立環境研究所のII型共同研究「有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について」にご協力頂き、提供して頂きました。

ご協力頂きました皆様方に深謝致します。

VI 参考文献

- 1) Ye Feng・頭士康之・益永茂樹, (2012)市販製品に含有される残留性有機フッ素化合物(PFCs)の分析, 第21回環境化学討論会, P-106
- 2) Wang N., Szostek B., Folsom P. W., Sulecki L. M., Capka

- V., Buck R. C., Berti W. R. and Gannon J. T. (2005) Aerobic Biotransformation of ¹⁴C-Labeled 8-2 Telomer B Alcohol by Activated Sludge from a Domestic Sewage Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, 39, pp. 531-538.
- 3) PFCs: A chemical family that contaminates the planet Report of Environmental Working Group, PFCs: Global Contaminants, Thursday, April 3 (2003). <<http://www.ewg.org/research/pfcs-global-contaminants>>
- 4) Kennedy, G.L., Jr., Butenhoff, J.L., Olsen, G.W., O'Connor, J.C., Seacat, A.M., Perkins, R.G., Biegel, L.B., Murphy, S.R., and Farrar, D.G., (2004) The toxicology of perfluorooctanoate. *Crit. Rev. Toxicol.*, 34, pp. 351-384
- 5) Lau, C., Butenhoff, J. L. and Rogers, J. M., (2004) The developmental toxicity of perfluoroalkyl acids and their derivatives. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 198, pp. 231-241
- 6) US.EPA, (2009) Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), January 8
- 7) US.EPA, (2016) Federal Register/Vol.81, No.101 / Wednesday, May 25, / Notices
- 8) Health Protection Agency, UK: Maximum acceptable concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in drinking water <http://194.74.226.162/web/HPAwebfile/HPAweb_C/1194947397222>
- 9) 高橋明宏ら, (2010) 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, 国立環境研究所特別研究報告, B-2002 <http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=16050&hou_id=12772>
- 10) 沖縄タイムス紙面, 2016年1月19日
- 11) 琉球新報紙面, 2016年1月19日
- 12) 柴田康行ら, (2006) 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 <<https://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/setsumei/sr-067-2006b.html>>
- 13) 谷澤春奈・大関由利子・佐々野僚一, (2008) LC/MS/MSによる環境水中の PFCs の迅速一斉分析法の検討-前処理編-, 第17回環境化学討論会, P-106 <<http://www.aisti.co.jp/appli/>>
- 14) 沖縄タイムス紙面, 2016年12月27日
- 15) 琉球新報紙面, 2016年12月27日

表 5. 試料採取日と採取位置 (緯度・経度は 60 進法)

河川名	地点No.	地点名	採取日	緯度	経度
海城	那覇港	那覇港	2014/11/26	26. 12. 52. 43	127. 39. 45. 20
	泊港	泊港	2014/11/26	26. 13. 30. 82	127. 40. 58. 15
	安謝港	安謝港	2014/11/26	26. 14. 50. 83	127. 40. 51. 21
大保川	129	田港橋	2014/8/27	26. 39. 26. 82	128. 7. 51. 43
	130	大工又橋	2014/8/27	26. 39. 22. 12	128. 8. 16. 48
平南川	127	アザカ橋下流30m	2014/8/27	26. 38. 46. 19	128. 5. 24. 17
	128	水源地下流200m	2014/8/27	26. 38. 37. 63	128. 5. 23. 81
源河川	123	走川橋	2014/8/27	26. 38. 21. 40	128. 3. 49. 92
	124	合流点手前	2014/8/14	26. 38. 3. 70	128. 3. 53. 46
	125	おおせ橋	2014/8/27	26. 38. 15. 62	128. 3. 56. 98
	126	取水橋	2014/8/27	26. 37. 46. 50	128. 3. 47. 46
汀間川	58	嘉手苅橋から上流200m	2014/9/10	26. 33. 19. 50	128. 3. 53. 63
	59	志根垣川	2014/9/10	26. 33. 28. 82	128. 4. 16. 44
	60	三原小中学校前堰堤上流50mの橋	2014/9/10	26. 33. 24. 88	128. 4. 39. 14
羽地大川	45	河口から上流300m	2014/9/10	26. 37. 32. 3	128. 1. 29. 84
	46	名護市取水点	2014/9/10	26. 37. 7. 79	128. 1. 3. 70
我部祖河川	47-イ	奈佐田川合流点から上流100m	2014/9/10	26. 37. 40. 54	127. 59. 56. 58
	47-ロ	呉我橋	2014/9/10	26. 38. 4. 89	128. 0. 8. 34
	48	奈佐田川合流点から支川上流100m	2014/9/10	26. 37. 42. 26	127. 59. 48. 69
	49	深田川合流点	2014/8/14	26. 37. 21. 30	128. 0. 17. 48
	50	深田川合流点から支川上流100m	2014/8/14	26. 36. 57. 23	128. 0. 21. 36
	51	石橋 (山田橋)	2014/8/14	26. 36. 48. 39	128. 0. 33. 41
満名川	25	渡久地橋	2014/9/10	26. 39. 38. 46	127. 53. 41. 52
	26	伊野波川合流点	2014/8/14	26. 39. 27. 78	127. 54. 18. 35
	27	山川酒屋前	2014/8/14	26. 39. 26. 32	127. 54. 59. 0
長田川	1	長田川取水ポンプ場	2014/8/6	26. 22. 9. 81	127. 45. 22. 90
	2	比謝川取水ポンプ場	2014/10/1	26. 22. 4. 90	127. 45. 50. 94
	162	ダクジャク川下流	2014/10/1	26. 21. 56. 87	127. 47. 19. 42
	4	与那原川合流点	2014/10/1	26. 21. 53. 76	127. 47. 40. 85
	5	内喜納橋	2014/10/1	26. 22. 52. 40	127. 48. 19. 23
	6-イ	福地橋	2014/10/1	26. 21. 51. 35	127. 48. 6. 48
	6-ロ	知花城跡下	2014/10/1	26. 21. 38. 49	127. 48. 39. 35
	6-ハ	かやま橋	2014/10/1	26. 20. 47. 32	127. 48. 26. 69
天願川	73	河口 (港原橋)	2014/9/3	26. 22. 24. 58	127. 52. 18. 15
	74	ソーガー橋	2014/9/3	26. 22. 24. 64	127. 52. 5. 82
	75-ロ	天願橋	2014/9/3	26. 23. 9. 7	127. 51. 32. 9
	76-ロ	川崎川取水ポンプ場	2014/9/3	26. 22. 56. 21	127. 50. 54. 3
	77	御山ぬ橋	2014/9/3	26. 23. 10. 8	127. 50. 40. 77
	78-イ	ルーシー河橋	2014/9/3	26. 23. 9. 59	127. 50. 15. 48
	78-ロ	しむら橋	2014/9/3	26. 23. 31. 3	127. 50. 12. 45
	79	米原橋	2014/9/3	26. 22. 25. 94	127. 50. 21. 54
	80	復興橋	2014/9/3	26. 22. 34. 6	127. 49. 46. 96
	牧港川	99	国道58号線から下流150m	2014/7/23	26. 16. 11. 56
100		境橋上流50m	2014/7/23	26. 15. 39. 45	127. 43. 40. 80
101		勢理橋	2014/7/23	26. 14. 57. 56	127. 44. 9. 40
102		大謝名橋上流200m	2014/7/23	26. 15. 45. 99	127. 44. 3. 39
103		真栄原橋	2014/7/23	26. 15. 30. 56	127. 44. 30. 21
安謝川	92	安謝橋	2014/12/11	26. 14. 28. 76	127. 41. 25. 17
	93	宇久増橋	2014/12/11	26. 14. 1. 39	127. 42. 10. 55
	94	末吉新橋	2014/12/11	26. 13. 43. 48	127. 42. 35. 71
	95	昭和橋	2014/12/11	26. 13. 38. 28	127. 43. 6. 85
安里川	84	中之橋	2014/12/11	26. 13. 21. 6	127. 41. 12. 10
	85	安里新橋	2014/12/11	26. 13. 9. 52	127. 41. 29. 9
	86	大道練兵橋	2014/12/11	26. 12. 53. 48	127. 41. 59. 24
	87	寒川橋	2014/12/11	26. 12. 57. 88	127. 42. 29. 70
久茂地川	88	宝口樋川下流10m	2014/12/11	26. 13. 30. 82	127. 42. 58. 46
	81	泉崎橋	2014/12/11	26. 12. 48. 95	127. 40. 34. 81
	82	久茂地橋	2014/12/11	26. 13. 2. 30	127. 40. 55. 23
国場川	83	四条橋	2014/12/11	26. 12. 34. 57	127. 41. 32. 39
	7-ロ	那覇大橋	2014/12/24	26. 12. 30. 27	127. 40. 28. 65
	8	真玉橋	2014/12/24	26. 11. 42. 51	127. 41. 42. 74
	9	一日橋	2014/12/24	26. 11. 53. 69	127. 42. 52. 43
饒波川	10	翔南製糖前	2014/12/24	26. 11. 24. 70	127. 42. 28. 11
	89	石火矢橋	2014/7/30	26. 11. 12. 96	127. 41. 9. 42
	90	高安橋	2014/8/13	26. 10. 40. 74	127. 41. 3. 67
報得川	91	友寄橋	2014/8/13	26. 10. 4. 45	127. 43. 13. 85
	96	川尻橋	2014/9/18	26. 8. 12. 73	127. 40. 12. 69
	97	水位計設置点	2014/7/30	26. 8. 17. 30	127. 41. 31. 13
雄樋川	98	西原川合流点	2014/7/30	26. 8. 40. 86	127. 43. 1. 44
	137	堀川橋	2014/7/30	26. 7. 54. 69	127. 45. 35. 42
	138	前川 (前川橋)	2014/7/30	26. 8. 8. 18	127. 45. 3. 74
	139	石川橋	2014/7/30	26. 8. 55. 8	127. 44. 35. 27

表 7. PFCs の測定結果 (ng/L)

河川名	地点No.	PFBA C4	PFPeA C5	PFHxA C6	PFHpA C7	PFOA C8	PFNA C9	PFBS C4	PFHxS C6	PFHpS C7	PFOS C8
海域	那覇港	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	泊港	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	安謝港	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
大保川	129	N.D.	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	75	N.D.	N.D.	N.D.
	130	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.
平南川	127	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	128	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.
源河川	123	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	124	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	125	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	N.D.
	126	N.D.	9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
汀間川	58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	59	N.D.	7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	60	N.D.	14	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
羽地大川	45	N.D.	9	N.D.	N.D.	5	N.D.	5	N.D.	N.D.	N.D.
	46	N.D.	58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16	N.D.	N.D.	N.D.
我部祖河川	47-イ	N.D.	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	N.D.	N.D.	N.D.
	47-ロ	N.D.	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	31	N.D.	N.D.	N.D.
	48	N.D.	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	21	N.D.	N.D.	N.D.
	49	N.D.	45	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.
	50	N.D.	82	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	119	N.D.	N.D.	N.D.
	51	N.D.	124	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.
満名川	25	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	26	N.D.	10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	27	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	N.D.
長田川	1	N.D.	55	2	3	225	N.D.	127	2	N.D.	7
	2	N.D.	165	25	14	235	N.D.	34	122	2	629
	162	5	259	58	19	249	N.D.	67	327	7	1092
	4	N.D.	61	5	6	252	N.D.	207	21	N.D.	77
	5	3	21	30	19	247	N.D.	187	48	N.D.	74
	6-イ	N.D.	64	2	1	24	N.D.	10	8	N.D.	50
	6-ロ	N.D.	41	3	1	11	N.D.	157	7	N.D.	32
	6-ハ	N.D.	63	4	3	16	4	148	18	N.D.	64
	73	N.D.	N.D.	19	8	12	6	21	31	N.D.	35
	74	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	N.D.	37	N.D.	N.D.	N.D.
天願川	75-ロ	3	43	32	12	34	17	46	65	N.D.	67
	76-ロ	6	44	43	19	114	29	73	83	N.D.	67
	77	5	43	41	17	56	41	73	84	N.D.	84
	78-イ	6	39	42	25	115	79	102	141	N.D.	93
	78-ロ	N.D.	121	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1	N.D.	N.D.	8
	79	9	21	4	N.D.	2	N.D.	14	13	N.D.	46
	80	8	62	69	43	339	179	153	227	2	150
	99	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3
牧港川	100	N.D.	57	1	N.D.	3	N.D.	2	N.D.	N.D.	6
	101	3	16	3	N.D.	4	N.D.	1	1	N.D.	5
	102	N.D.	32	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	7	N.D.	22
	103	N.D.	25	3	N.D.	3	N.D.	2	3	N.D.	20
	92	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
安謝川	93	N.D.	46	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	5	N.D.	22
	94	N.D.	68	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	3	N.D.	13
	95	N.D.	37	N.D.	N.D.	1	N.D.	4	3	N.D.	26
	84	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	22
安里川	85	N.D.	8	2	N.D.	N.D.	8	3	7	N.D.	42
	86	N.D.	39	4	1	5	41	9	18	N.D.	93
	87	N.D.	48	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2	N.D.	N.D.	9
	88	N.D.	50	N.D.	N.D.	N.D.	7	3	3	N.D.	17
	81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	10
久茂地川	82	N.D.	1	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13
	83	N.D.	91	N.D.	N.D.	7	9	1	4	N.D.	42
	7-ロ	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
国場川	8	N.D.	4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6	N.D.	N.D.	N.D.
	9	3	29	2	N.D.	N.D.	N.D.	4	N.D.	N.D.	9
	10	N.D.	14	1	N.D.	N.D.	N.D.	92	N.D.	N.D.	N.D.
饒波川	89	N.D.	5	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	6	N.D.	13
	90	N.D.	12	2	N.D.	N.D.	N.D.	1	5	N.D.	31
	91	6	28	6	N.D.	1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
報得川	96	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	27	N.D.	N.D.	N.D.
	97	N.D.	81	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1
	98	19	45	6	N.D.	1	N.D.	2	N.D.	N.D.	3
雄樋川	137	N.D.	3	1	4	24	N.D.	17	N.D.	N.D.	4
	138	2	36	9	11	27	N.D.	168	N.D.	N.D.	10
	139	6	32	5	N.D.	N.D.	N.D.	301	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : 不検出

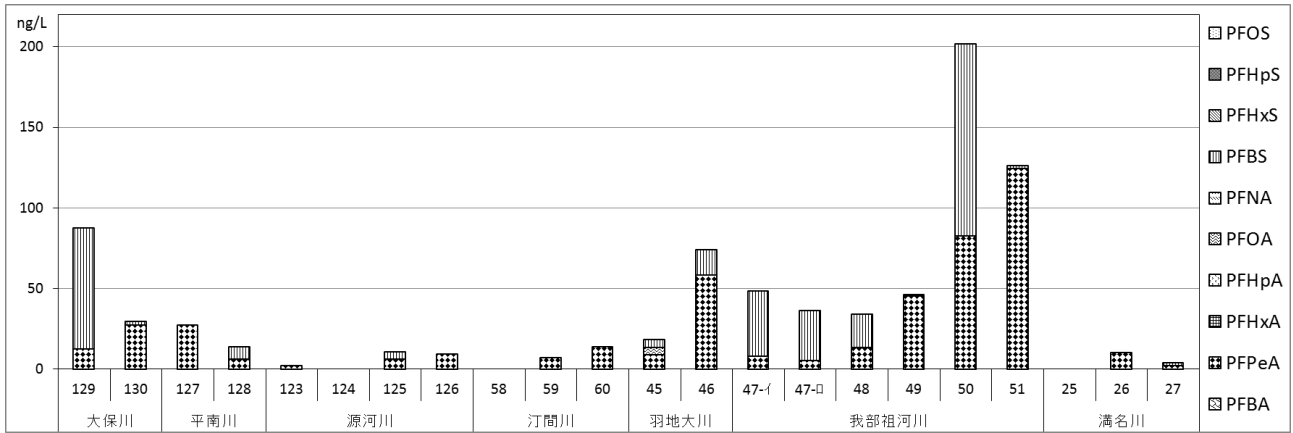


図 8. 北部河川の PFCs 濃度 (ng/L)

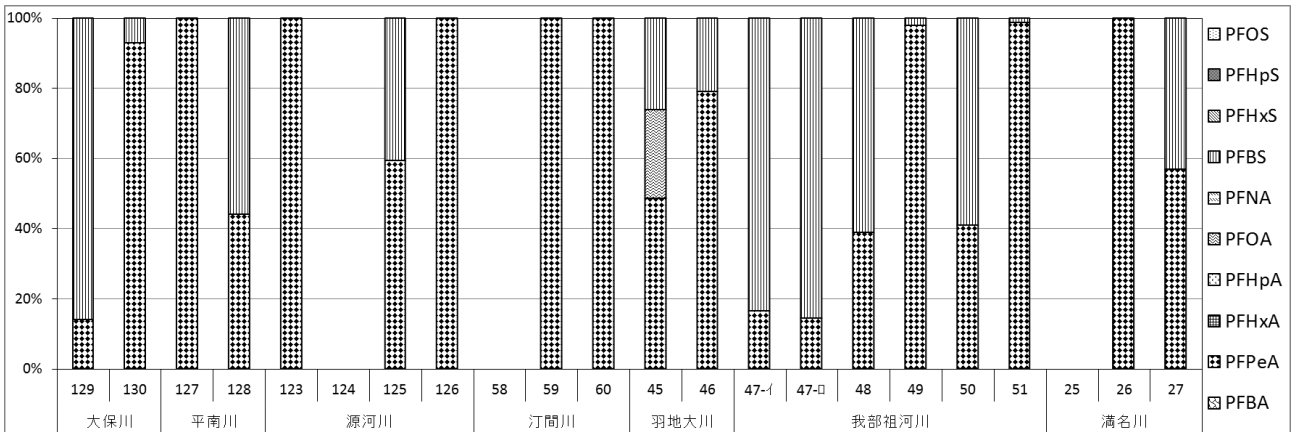


図 9. 北部河川の PFCs 組成

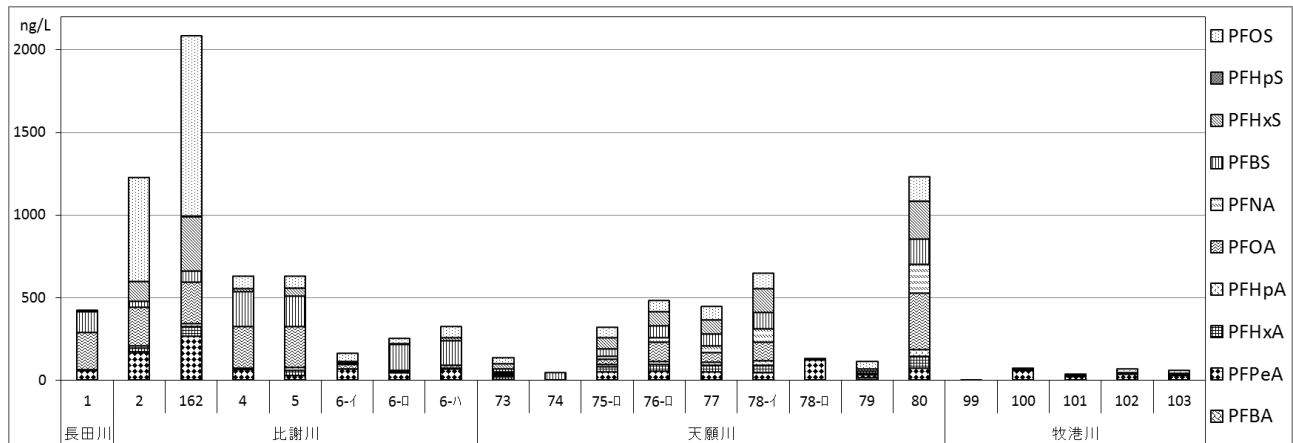


図 10. 中部河川の PFCs 濃度 (ng/L)

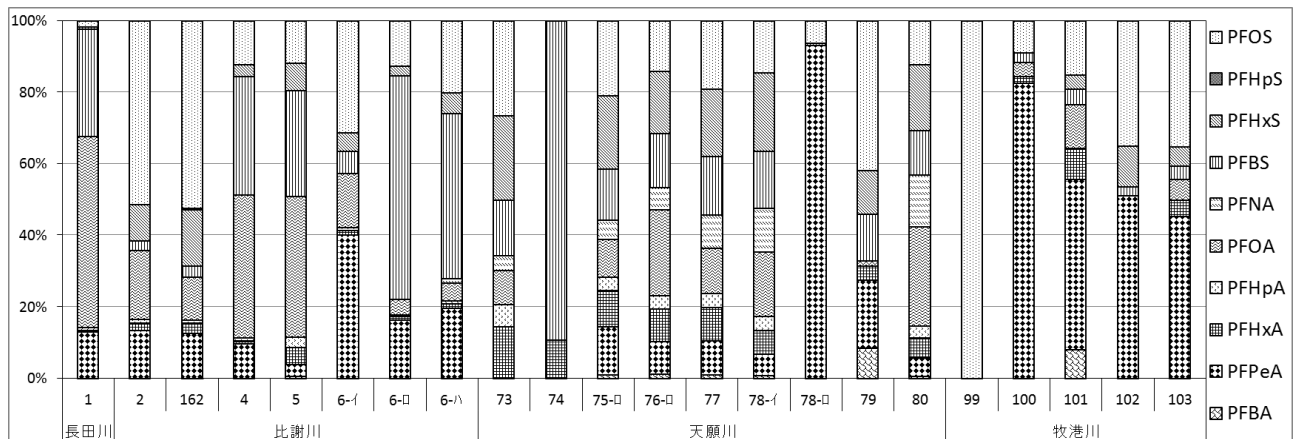


図 11. 中部河川の PFCs 組成

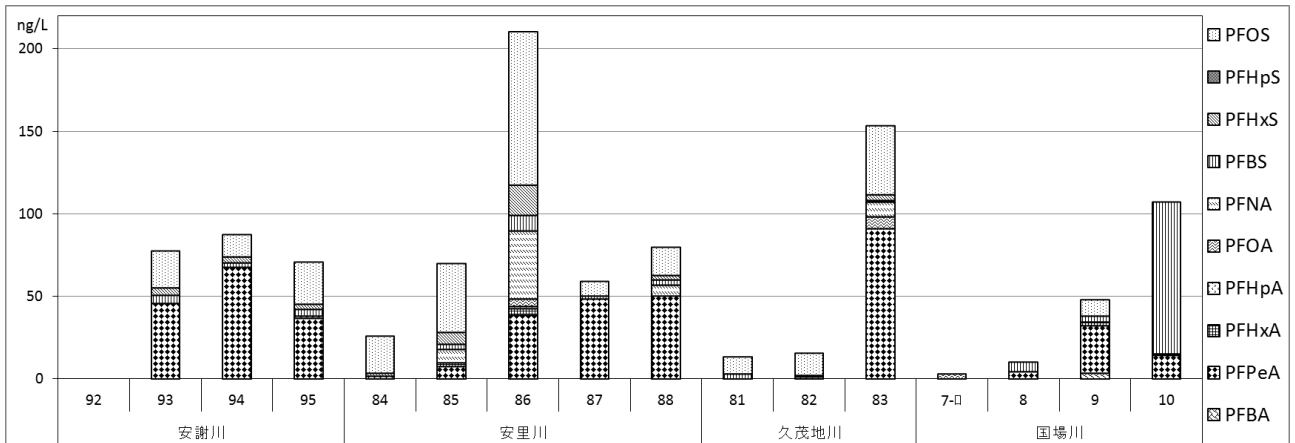


図 12. 那覇市周辺河川の PFCs 濃度 (ng/L)

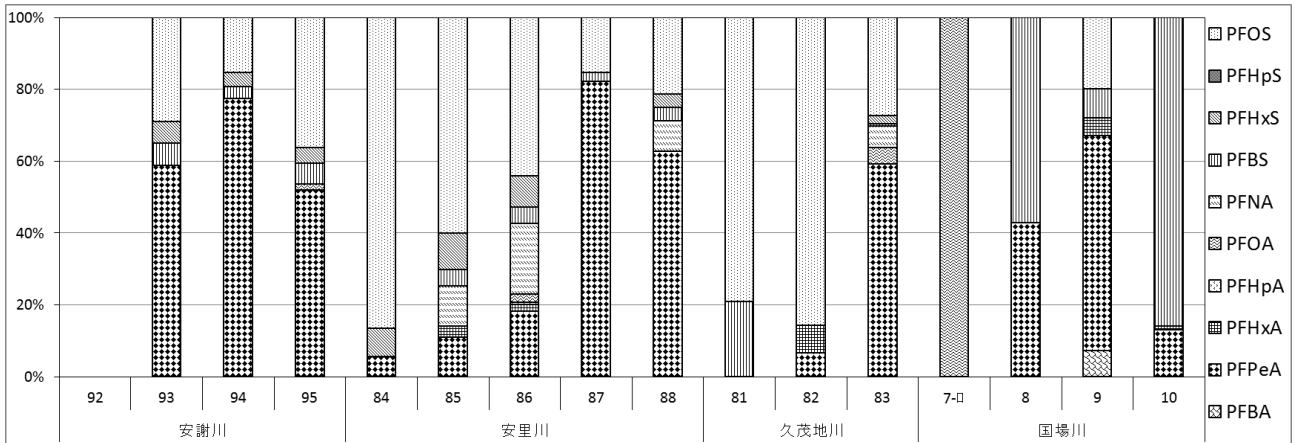


図 13. 那覇市周辺河川の PFCs 組成

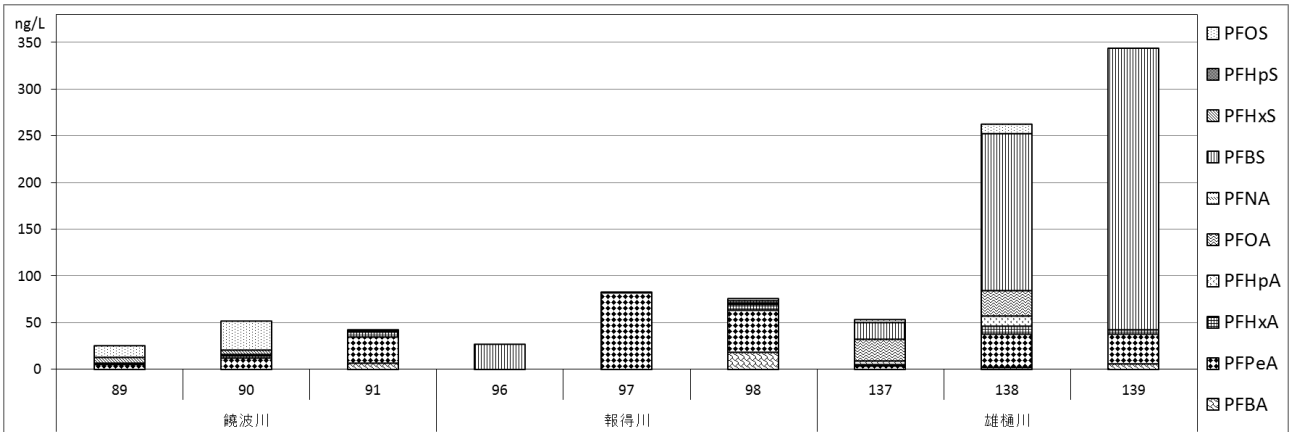


図 14. 南部河川の PFCs 濃度 (ng/L)

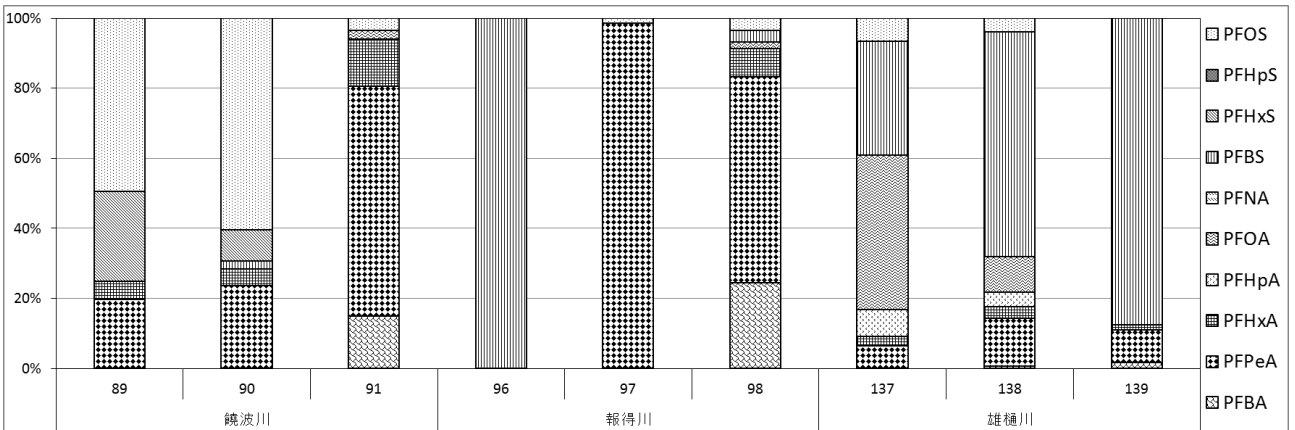


図 15. 南部河川の PFCs 組成