

大阪市域の水環境における有機フッ素系化合物の汚染実態と微生物影響

張野宏也、北野雅昭、大島 詔、福山丈二、今井長兵衛

Distribution of Fluorinated Alkylsubstances in Aquatic Environment of Osaka City and Effects on Microorganisms.

Hiroya HARINO, Masaaki KITANO, Akira OSHIMA, Jyoji FUKUYAMA and Choubei IMAI

Abstract

Perfluorooctanoic acid (PFOA) was detected in the range of 18 - 530 ng/L (mean 200 ng/L) in water samples from Osaka City. The descending order of PFOA concentration was as follows order : Kanzaki rivers>Neyagawa rivers>central Osaka City rivers>Osaka Port. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) meanwhile was detected in the same samples in the range of 4.4 - 180 ng/L (mean 50 ng/L). The order of PFOS concentration was as follows : Neyagawa rivers>central Osaka City rivers>Kanzaki rivers>Osaka Port. The biodegradation of PFOA and PFOS was tested using the river die-away method at the initial concentration of 1 mg/L, but the concentration showed no decrease during the 37-day experimental period. In Ames test, no mutagenicity for bacteria was observed in PFOA or PFOS at the concentration of 10 mg/plate, nor even after S9 mix addition. In growth inhibition test compliant with the OECD guideline, growth inhibition by PFOA in algae was not observed, but the test suggested that PFOS has potential growth inhibition activity.

Key words: PFOA, PFOS, aquatic environment, Osaka City, Ames test, Algal Growth Inhibition Test

緒言

有機フッ素化合物は、コーティング剤、界面活性剤、衣類、特殊用紙、撥水剤など、多種多用の日用品に使用されている。この物質は、高暴露量で肝ガンや前立腺ガンを誘引すること、および血中コレステロールや中性脂肪を減少させる作用があることが報告されている[1]が、その他の健康影響に関する報告はほとんどない。また、無影響量 (NOEL) を予測最大暴露量で除した暴露マージン (MOE) を PFOS (パーフルオロオクタンサルホン酸) および PFOA (パーフルオロオクタンカルボン酸) について算出するとそれぞれ 450 と 560 となる。PFOS および PFOA の MOE は 100 以下で、健康リスクについて情報収集に努める必要があるというアクションレベルではないが、生体への作用メカニズムに関する知見が十分に得られていないため、注意を要する化合物である[1]。これらの物質は、構造的に炭素とフッ素

が骨格となっているため分解しにくく、末端にスルホン基またはカルボキシル基を有するため、水溶性が高い (純水での水溶解度 PFOS: 570mg/L、PFOA: 3400mg/L) [2]。このような特徴を有するため、水道原水が汚染されている場合には、浄水場での処理では十分に除去されず水道水に混入する事例[3]や、東京都の下水処理場では除去されずに河川へ流出[4]する事例が報告され、さらに生物体内への蓄積性も高いこと[5]が知られている。

有機フッ素系化合物の代表ともいえる PFOS および PFOA による汚染実態に関する報告数は、ここ 7 年ほどの間に急激に増加している。PFOS 濃度は日本全国の河川表層水では、0.3-157ng/L (126 地点)、沿岸域では 0.2 - 25.2ng/L (16 地点) であった[6]。Taniyasu et al.[7]の報告では、琵琶湖の水からは <4-7.4ng/L で検出され、そこで採捕されたブルーギル、オオクチバス、コイの血液や肝臓からも数十から数百 µg/L の PFOS

が検出されている。さらに、日本家屋を掃除したあとの掃除機中の塵の中にも PFOS が 11-2500 $\mu\text{g/kg}$ 、PFOA が 69-3700 $\mu\text{g/kg}$ 含まれていると報告されている[8]。世界的にみても、バルト海のウミガラスの卵中の PFOS 濃度が増加していること[9]や、アメリカのエリー湖やオンタリオ湖から PFOS が検出されたこと[10]、香港、南中国や韓国の沿岸域からも比較的高濃度の PFOS や PFOA が検出されていること[11]など、さまざまな地域において分布していることが報告されている。

本研究では、大阪市における有機フッ素化合物汚染実態の解明と今後の対策のための基礎資料を得る目的で、大阪市内の河川域、港湾域の PFOA および PFOS の濃度を測定するとともに、それらの微生物および藻類に対する影響についても実験的に検討した。

II 研究方法

1) 調査地点

神崎川4地点(小松橋、吹田橋、新三国橋、千船橋)、寝屋川水域6地点(今津橋、京橋、阪東小橋、南弁天橋、安泰橋、片一橋)、大阪市内河川9地点(毛馬橋、天神橋(右)、天神橋(左)、本町橋、大黒橋、北港大橋下流、甚兵衛渡、千本松渡、住之江大橋下流)および大阪港域4地点(神崎川河口中央、正蓮寺川河口、大阪港関門外、No.5ブイ跡)の計23地点で、2007年11月8日、20-22日に採水した。また、微生物および藻類に対する影響試験用には、港湾域に位置する大正内港で採水した。各試料はバケツを用いて、順流時に表層水を採取した。試料は本研究所に持ち帰り冷蔵庫に保存し、2日以内に分析した。

2) 化学分析

PFOA および PFOS の化学分析は環境省が推奨している方法[12]に準拠し、以下のように行った。水試料 500mL を用いて、tC18 セットアップパックフロリジルカラム(Waters)に流速 10mL/min で通水した。通水後、遠心分離器で脱水を行い、メタノール 5mL で目的物質を溶出した。内標準物質として、1 mg/L の SDS-d₂₅ を 50ul 加えて LC/MS-MS 用の試料とした。

LC/MS-MS は ESI 法を用いて、分離は C18カラムで、移動相は、最初の15分間は、メタノール含量を 20%から 100%まで順次増加し、メタノール 100%で 5 分間流した。定量に用いた質量数は、PFOS は、プレカーサーイオンは 499、プロダクトイオンは 定量用 80、確認用 99、PFOA は、プレカーサーイオンは 413、プロダクトイオンは 定量用 369、確認用

169 を使用した。検出限界は PFOA、PFOS とともに 0.1 $\mu\text{g/L}$ である。

3) 一般水質項目の測定

水質一般項目として、pH、COD、濁度、SS、総窒素、亜硝酸性窒素、硝酸性窒素アンモニア性窒素および塩素イオンを測定した。測定方法は JIS K 0102 に基づいて行った。

4) 水中の微生物による分解性試験

(1) 従属栄養細菌の生菌数への影響

大正内港の 10mL の海水に、DMSO に溶解した PFOA を 0、0.1、1、10 mg/L、PFOS が 0、0.1、1、10 mg/L となるように添加・調製し、30 分間放置した。各々の試料を滅菌した大正内港の海水で希釈し、R2A+1%NaCl 培地に混釈し、25℃で7日間培養後、生菌数を計数した。

(2) River-diaway 法

PFOA および PFOS の水中での安定性をみるために、River-diaway 法を用いた。試水として大正内港の水を 50mL ずつ分取し、DMSO に溶解した PFOA または

表1 大阪市内23地点におけるPFOAおよびPFOSの表層水中濃度

水域	採水地点	採水口	時間 (hh:mm)	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)
神崎川	小松橋	2007.11. 8	12:24	530	12
	吹田橋	2007.11. 8	12:45	260	20
	新三国橋	2007.11. 8	13:18	310	15
	千船橋	2007.11. 8	13:53	250	20
寝屋川	今津橋	2007.11.21	9:33	130	46
	京橋	2007.11.21	11:14	110	90
	阪東小橋	2007.11.21	10:00	140	180
	南弁天橋	2007.11.20	10:14	100	89
	安泰橋	2007.11.20	9:23	120	73
	片一橋	2007.11.20	9:56	130	96
	毛馬橋	2007.11.21	10:38	30	8
大阪市内河川	天神橋(右)	2007.11.21	9:50	92	36
	天神橋(左)	2007.11.21	10:00	66	28
	本町橋	2007.11.21	10:15	75	26
	大黒橋	2007.11.21	11:00	71	22
	北港大橋下流	2007.11.20	14:20	80	19
	甚兵衛渡	2007.11.22	10:00	61	20
	千本松渡	2007.11.22	10:52	63	24
	住之江大橋下流	2007.11.22	11:24	92	59
	神崎川河口中央	2007.11.20	13:58	66	8.7
	正蓮寺川河口	2007.11.20	14:11	19	5.1
大阪湾	大阪港関門外	2007.11.20	13:35	18	4.4
	No.5 ブイ跡	2007.11.20	13:22	25	7.1

値は四捨五入し、有効数字二桁で表示した。

PFOS の 10mg/L 溶液を 0.5mL 添加することにより 0.1mg/L 溶液を作成した。これらの試料を 30℃のインキュベーターに保存し、各々の濃度を経日ごとに分析した。また、121℃で 15 分間滅菌した試水を用い同様の操作を行い、それを対照とした。

5) 微生物への影響試験

(1) エームス試験 (プレインキュベーション法)

PFOA と PFOS をそれぞれ蒸留水で希釈し、0.1 μ g/plate-10 μ g/plate の濃度に調製してエームス試験を行った。エームス試験は、労働省化学物質調査課の「守衛法における変異原性試験」[13]に準じて行った。菌株は、*Salmonella typhimurium*TA98、TA100 株を用い、両株ともプレインキュベーション法で代謝活性化を行わなかった場合 (-S9mix)と行った場合 (+S9mix)の 2 つの条件で試験に用いた。

結果の判定は次の 2 つの条件が満たされれば陽性とした。1 つは試料の濃度の増加と復帰コロニー数との間に比例関係が認められる場合である。もう一つは、自然復帰コロニー数に対して 2 倍以上の復帰コロニーがある場合である。さらに、テスト菌株の生育阻害を調べるために、実体顕微鏡 (倍率 40 倍) でローンを確認した。

(2) 藻の増殖阻害試験

藻類増殖阻害試験 (Algal Growth Inhibition Test、以下 AGIT) は OECD (1984) の方法 [14] を参考にして実施した。試験に用いた容器は、6-well マイクロプレート (Iwaki 製) で、ここに試験物質を溶解させた培養液と藻類株を、1 穴あたり 5mL になるように注入して培養した。OECD (1984) では、AGIT に用いる容器として容量 300mL 以上の Erlenmeyer Flask 等の使用を奨励しているが、予め培養開始 168 時間までの期間において、300mL Erlenmeyer flask と 6-well マイクロプレートとでは後述する藻類株の増殖特性に差がないことを確認している。試験物質である PFOS および PFOA は、培養液中の濃度が 0, 3, 10, 30, 100 および 300mg/L となるように AGIT 用培養液と混和した。使用した藻類株は、AGIT の標準株である *Pseudokirchneriella subcapitata* NIES-35 ((独) 国立環境研究所所有) とし、増殖用培地で約 1 週間前培養された対数増殖期の状態にある細胞を、初期密度が 5.0×10^4 cells/mL となるように接種した。試験物質の濃度ごとの繰り返し数は 3 とし、コントロール (試験物質を含まないもの) については 4 とした。

培養条件は、温度を 25℃、昼白色蛍光灯による明 12 時間、暗 12 時間の間欠光とし、光強度は 6-well マイクロプレート直上で約 $80 \mu\text{E}/\text{m}^2/\text{sec}$ PAR (Photosynthetically Available Radiation、光合成有効照射) とした。試験期間は 72 時間とし、培養開始 0, 24, 48, 72 時間後に培養液を 100 μL ずつ取り出し、10% ルゴール液で固定して検鏡用試料を得た。ビルケルチュル

ク血球計算盤の上に試料を滴下・封入し、光学顕微鏡下で計数して培養液中の細胞密度を求め、比増殖速度を算出した。試験開始 24, 48, 72 時間後における比増殖速度の計算には以下の式を用いた。

$$\mu = \frac{\ln D - \ln D_0}{t - t_0}$$

ここで、D は試料採取時の細胞密度であり、t は培養開始からの経過時間 (hr) である。D₀ は前回採取時 (24 時間前) の細胞密度であり、t₀ はそのときの経過時間である。

Ⅲ 結果と考察

1) 大阪市内河川域における有機フッ素化合物の実態

大阪市域における PFOA の調査結果を表 1 に示す。大阪市域の河川水および海水から PFOA が 18 - 530ng/L (平均値 200ng/L) の濃度で検出された。濃度レベルと検出頻度との関係を見ると、図 1 に示すように、251-600ng/L の濃度が検出されたのは、3 検体のみで、他は 150ng/L 以下であった。環境省 [15] は、平成 17 年に日本全国の沿岸域の 7 地点において水試料を調査している。このときの PFOA の濃度は 0.24-47ng/L、平均値は 15ng/L であった。図 2 には文献により報告されている世界各地における PFOA の濃度を示す。大阪市で検出された値は、これまで世界各地で報告されている濃度の範囲内であった。米国 EPA がデュポン社ワシントン工場との協定において、水道水が汚染されている場合の代替飲料水を提供する等の対策レベルとし

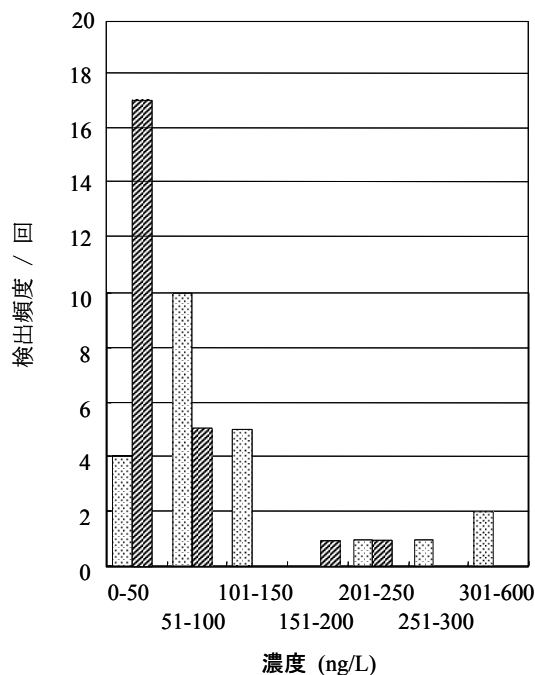


図 1 大阪市内河川域および沿岸部における PFOA および PFOS の検出頻度

□ PFOA ▨ PFOS

て500ng/Lを設定している。これと大阪市内河川から検出された濃度を比較すると、超過した地点は1地点のみであった。各水域におけるPFOAの濃度を示すと、神崎川水域が最も高く、260–530ng/L(平均338ng/L)、ついで寝屋川水域の100–140ng/L(平均122ng/L)、大阪市内河川の30–92ng/L(平均70ng/L)で、最も低かったのは海域での18–66ng/L(平均32ng/L)であった。濃度が高い水域であった神崎川水域では、小松橋で濃度が高く、その下流ではほぼ一定の濃度であった(図3)。小松橋は、上流部に有機フッ素系化合物製造工場があり、その周辺を流れている水路の水が流入している地点である。大阪府の報道発表をみると、その水路の濃度は他の水域に比べ高い値を示していることから、有機フッ素系化合物製造工場からPFOAがこの水路に流出している可能性が示唆される。この水路が神崎川に流れ込んでいるところが小松橋の上流であることから、小松橋で濃度が高くなったと推測できる。下流の千船橋までは顕著な濃度の変化はみとめられず、その後、流入河川水の希釈の影響を受け、神崎川河口中央では濃度が小松橋の1/4程度になった。次に、寝屋川水域の阪東小橋で若干濃度が高かった。この原因として大阪市域外からのPFOAの流入が考えられる。大阪市内河川域ではいずれの地点も濃度の大きな差はみとめられず、大阪市内域でのPFOAの河川域への流入負荷はほとんどないことがうかがえる。それを裏づけるかのように、河口域では濃度が減少した。

PFOAと同様にPFOSの濃度も表1に示す。大阪市域では、PFOSが4.4–180ng/L(平均値50ng/L)で検出された。環境省[15]は日本沿岸域7地点で測定した結果、PFOSの濃度は0.09–16ng/L、平均は7ng/Lであったと報告している。また、Saito et al.[6]は日本の河川域19地点でのPFOSの濃度を報告している(図4)。PFOSの濃度は0.2–323.3ng/Lであり、平均値は8.3ng/Lであった。これらの値と比較すると、本調査のPFOSの結果は若干高いことが伺える。しかし、各々の濃度の検出頻度をみると、14検体が0–25ng/Lであり、最も高い値でも180ng/Lであったことから、大阪市域におけるPFOS汚染はほぼ全国的なレ

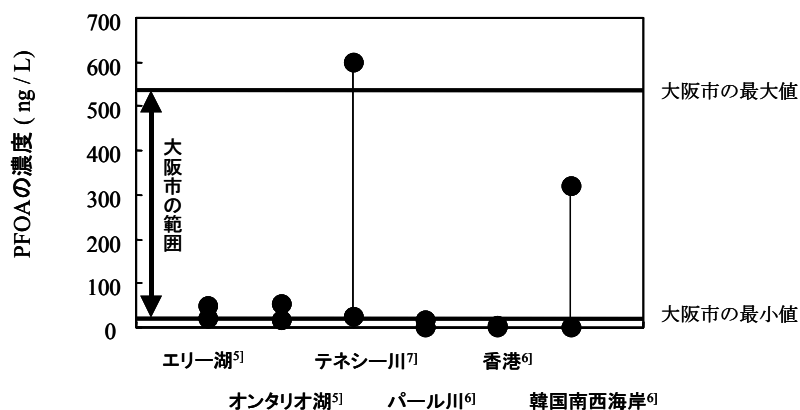


図2 他水域と大阪市域におけるPFOAの濃度の比較

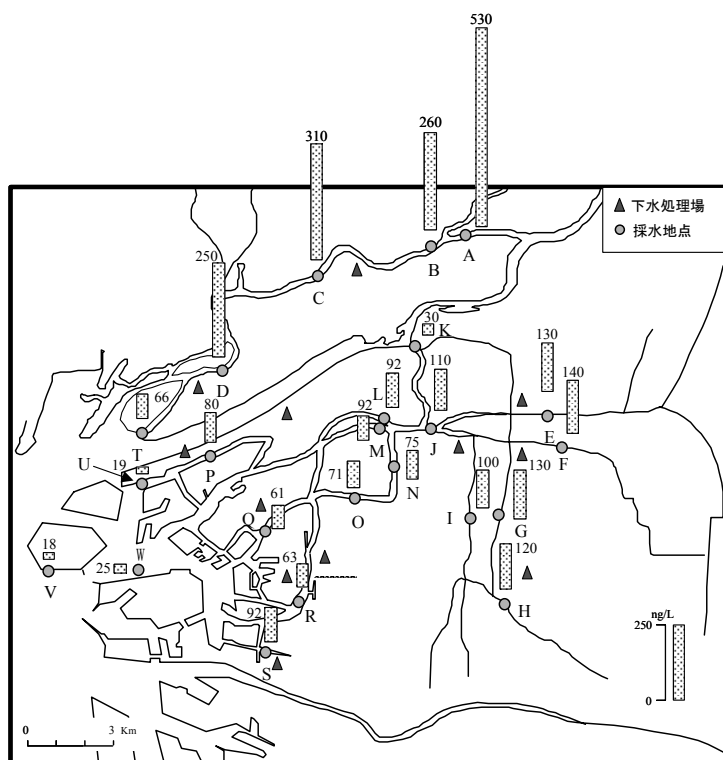


図3 大阪河川市内域におけるPFOAの分布

A 小松橋, B 吹田橋, C 新三国橋, D 千船橋, E 今津橋, F 阪東小橋, G 片一橋, H 安泰橋, I 南弁天橋, J 京橋, K 毛馬橋, L 天神橋(右), M 天神橋(左), N 本町橋, O 大黒橋, P 北港大橋下流700m, Q 甚兵衛渡, R 千本松渡, S 住之江大橋下流1100m, T 神崎川河口中央, U 正連寺川河口, V 大阪関門外, W No.5ブイ跡

ベルであると考えられる(図4)。

水域ごとにPFOSの濃度をみると、寝屋川水域が46–180ng/L(平均値96ng/L)でもっとも高く、大阪市内河川の8–59ng/L(平均値27ng/L)、神崎川水域の12–20ng/L(平均値17ng/L)と続き、最も低かったのは港湾域の4.4–8.7ng/L(平均値6ng/L)であった(図5)。濃度の高かった寝屋川水域で詳細に水平分布をみると、阪東小橋で最も高く、次いで、安泰橋、片一橋、南弁天橋、京橋の順になっている。この上流部が高いという傾向から、大阪市域外からのPFOSの流入が考えられ、大阪市域における流入はほとんどなく、流下する

につれ希釈されていると想定できる。

PFOS の平均濃度を PFOA と比較すると、PFOS の濃度は 1/4 程度低かった。Boulanger *et al.*[10]はエリー湖、オンタリオ湖においては PFOA と PFOS は同レベルで検出されたと報告している。また、So *et al.*[11]は、韓国や中国での河川水では PFOS に比べて PFOA の高い地点がいくつかあったことを報告した。大阪市内河川域では一般的に PFOS よりも PFOA の濃度が高く、So *et al.*[11]の結果と同様であった。

今回の水試料についてはルーチンワークとして一般水質項目が測定されていた。そこで、PFOA および PFOS の指標となる一般水質項目を見出すために、PFOA または PFOS と、一般水質項目の濃度との相関性を調べた(表 2)。PFOA に関しては、今回測定した一般項目とはいずれも相関がみとめられなかったが、PFOS については、全窒素または硝酸性窒素との間に、相関係数が 0.6 以上の関係が得られた。一般に、全窒素および硝酸性窒素は、下水放流水の指標となることが知られている。つまり、下水放流水の影響が高いほど、全窒素および硝酸性窒素の濃度は高くなる。今回の結果は下水放流水が流れている水域の PFOS 濃度は高くなることを示唆している。柴田ら[4]は、下水処理場の流入水と放流水中の PFOS の濃度はほとんど変わらないこと報告し、この物質は水溶性が高く、下水処理のプロセスで除去されないためであると結論づけている。柴田ら[4]と今回の結果を考えあわせると、下水からの放流水が流入する河川では、PFOS の濃度を引き続き監視する必要があるといえる。

2) 微生物に対する毒性および分解性

PFOA および PFOS の微生物に与える影響を試験した。汽水域に生息する微生物に、0.1-10mg/L の PFOS および PFOA を暴露したが、生菌数の変化はほとんど見られなかった。このことから、これら物質は 10mg/L の濃度でも微生物への影響がきわめて低いことがわかった。

微生物への影響がほとんどない濃度になるように、大正内港の水に PFOA または PFOS を添加し、37 日間培養することにより分解性をみた。その結果、いずれの物質もこの暴露期間中に濃度の減少はみられなかった。また、この暴露期間中の生菌数は、0-37 日間ほと

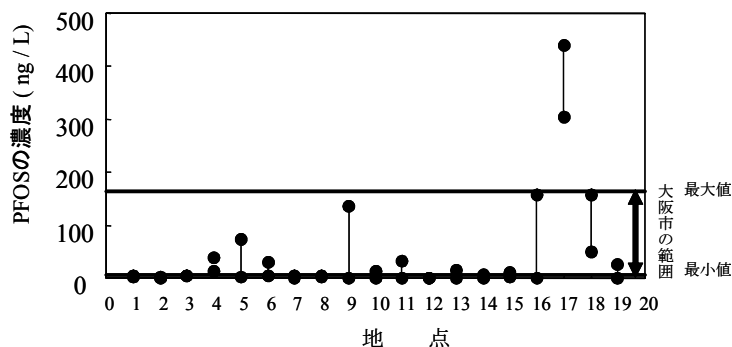


図 4 日本の河川域における PFOS の濃度 (Saito *et al.*[6]より引用)

- 1.北上川、2.最上川、3.霞ヶ浦、4.荒川、5.鶴見川、6.相模川、7.阿賀野川、8.信濃川、9.関川、10.豊川、11.猪名川、12.山国川、13.遠賀川、14.阿武隈川、15.利根川、16.多摩川(上流)、17.多摩川(排水)、18.多摩川(下流)、19.淀川

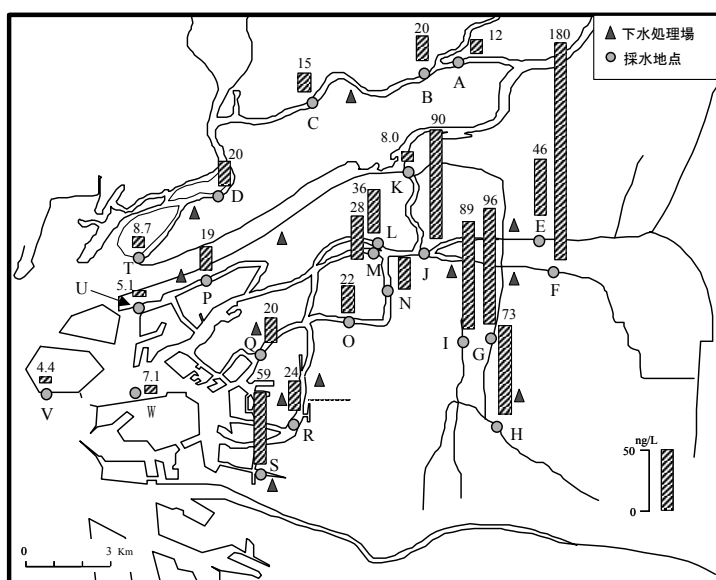


図 5 大阪市内河川域および沿岸部における PFOS の分布

- A 小松橋、B 吹田橋、C 新三国橋、D 千船橋、E 今津橋、F 阪東小橋、G 片一橋、H 安泰橋、I 南弁天橋、J 京橋、K 毛馬橋、L 天神橋(右)、M 天神橋(左)、N 本町橋、O 大黒橋、P 北港大橋下流 700m、Q 甚兵衛渡、R 千本松渡、S 住之江大橋下流 1100m、T 神崎川河口中央、U 正連寺川河口、V 大阪関門外、W No.5 ブイ跡

んど変化がみられず、常時一定数の微生物が存在していたことがわかる。このことから、これら物質は 1mg/L の濃度では微生物には分解されないことがわかった。

3) 変異原性について

PFOA および PFOS の変異原性をみるために、エームス試験を行った(表 3)。両物質の濃度が 0.1-10 $\mu\text{g}/\text{plate}$ では変異原性は見られなかった。さらに、有機フッ素系化合物が薬物代謝酵素により代謝された物質の変異原性の有無を検討するために、PFOA または PFOS を 10 $\mu\text{g}/\text{plate}$ 加え、S9mix 添加で処理した後の変異原性をみた。表 3 に示すように、S9mix を加えた系でも変異原性はみとめられなかった。これらのことから、

表2 有機フッ素系化合物と各水質一般項目との相関係数

	PFOA	PFOS	pH	COD	濁度	SS	T-N	NO ₂ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	Cl ⁻
PFOA											
PFOS	0.001										
pH	-0.339	-0.411									
COD	0.061	0.664	-0.273								
濁度	-0.013	0.313	-0.003	0.544							
SS	0.044	0.360	-0.085	0.571	0.987						
T-N	0.015	<u>0.832</u>	-0.551	0.693	0.378	0.446					
NO ₂ -N	0.004	0.315	-0.290	0.529	0.112	0.098	0.401				
NO ₃ -N	0.03	<u>0.687</u>	-0.544	0.470	0.329	0.409	0.942	0.183			
NH ₄ -N	-0.012	<u>0.646</u>	-0.220	0.851	0.219	0.213	0.462	0.620	0.150		
Cl ⁻	-0.374	-0.471	0.842	-0.493	-0.250	-0.342	-0.561	-0.151	-0.535	-0.331	

n=23, 下線を引いた値は、危険率 5%で統計的に有意であった。

PFOA および PFOS やその代謝物は、サルモネラ菌に対しては変異原性を有しないことがわかった。PFOS に関する変異原性の情報は本論文が最初の報告となるが、PFOA については、代謝活性化系添加の有無にかかわらずサルモネラ菌、大腸菌および酵母で遺伝子突然変異を誘発しなかったと報告されている[16]。細菌を用いた試験では、これらの物質は変異原性を示さないと考えられる。

表3 PFOA および PFOS を試料とする変異原性試験(エームス試験)の結果

	物質	菌株	陰性対照 (蒸留水)	0.1μg/plate	1μg/plate	10μg/plate
-S9mix	PFOA	TA98	29	31	36	37
		TA100	117	124	123	109
	PFOS	TA98	29	38	39	32
		TA100	117	110	100	105
+S9mix	PFOA	TA98	25			24
		TA100	94			108
	PFOS	TA98	25			20
		TA100	94			92

4) 藻類に対する影響について

培地内における PFOA および PFOS の濃度と藻類の比増殖速度の関係を図 6 に示す。コントロールの培養開始後 24 時間、48 時間、72 時間の平均した比増殖速度 μ は $1.08 \pm 0.37/\text{day}$ (mean $\pm$ s.e., n=12) であった。

PFOA を添加した系では、3-100mg/L までの濃度における平均比増殖速度はコントロールの比増殖速度を上回り、1.29-1.33 /day の範囲にあったが、300 mg/L の平均比増殖速度は-0.43/day であり、時間の経過とともに細胞数が減少した。Dunnett[17] の多重比較法によりコントロールと各濃度における比増殖速度を比較したところ、3-100 mg/L までの範囲では比増殖速度に有意差は認められず(危険率 5%)、300 mg/L では危険率 0.1%で有意差が認められた。

PFOS を添加した系では、3-30 mg/L における比増殖速度はコントロールに対して 48-63% の 0.53-0.68/day に過ぎなかったが、Dunnett[17] の多重比較法による検定では有意差を認めなかった(危険率 5%)。しかし、100 mg/L での比増殖速度は -0.01/ day であり、危険率 5%で有意差が認められ、さらに 300

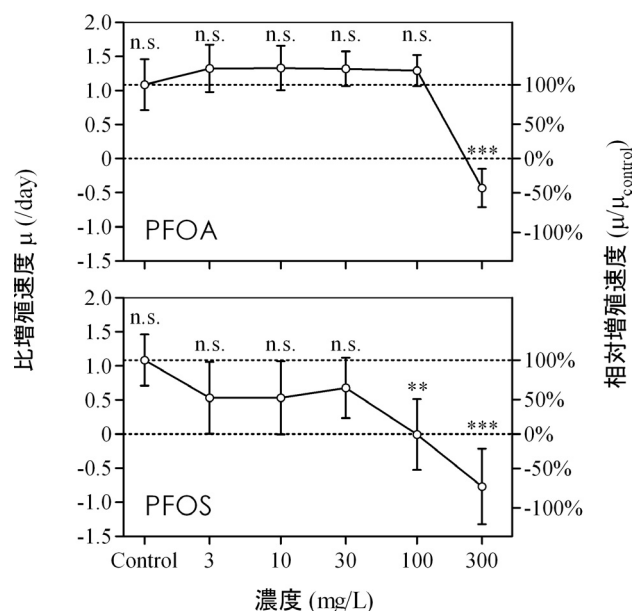


図6 PFOA および PFOS の濃度と藻類の比増殖速度 ($\pm$ S.E.) との関係

n.s. 有意差なし ($P > 0.05$)、** $P < 0.01$ 、*** $P < 0.001$

mg/L では比増殖速度が $-0.77/\text{day}$ と大きく低下し、危険率 0.1%で有意差が認められた。

OECD[14]では、AGIT 試験で測定する化学物質の最大濃度は 100 mg/L としており、この濃度においても比増殖速度の低下が見られない場合には、その化学物質の藻類に対する毒性はないものと判断することとしている。PFOA については 300 mg/L において比増殖速度が負となったが、100 mg/L における比増殖速度は、コントロールと同程度と見なされたため、藻類(*P. subcapitata* NIES - 35)に対する PFOA の毒性はないと考えられる。

しかしながら、PFOS では、100mg/L における平均比増殖速度は $-0.01/\text{day}$ と、細胞数の増加をほとんど示さず、一方で 30mg/L 以下では、コントロールとの間に比増殖速度に有意差が認められなかったため、*P. subcapitata* NIES-35 に対する PFOS の EC_{50} は 30-100mg/L の間に存在すると考えられる。ただし、この間の濃度における比増殖速度の計測値がなく、また比増殖速度の誤差範囲も広範囲にわたっているため、PFOS については 30-100mg/L の濃度域を中心として改めて EC_{50} を正確に求める必要がある。

また、細胞計数作業中、PFOA および PFOS が高濃度(100mg/L 以上)の培養液中に増殖した藻類細胞の中に矮小で痩せた未発達な細胞が多く含まれる傾向が見られた。この傾向は特に毒性の見られた PFOS で顕著であり、比増殖速度には表れない部分で生理機構に影響を与えている可能性が示唆された。形態的な差異にどのような意味があるのかについては現時点では不明であるが、一つの毒性影響の現れかもしれない、今後の検討が必要である。

IV 結論

有機フッ素系化合物である PFOA および PFOS は、大阪市内の河川や沿岸域の多くの地点で検出され、PFOS に比べて PFOA の濃度が高かった。PFOA および PFOS の微生物による分解性試験を行ったところ、38 日間でも分解はみられなかった。これら化合物の微生物に対する変異原性は認められなかった。PFOA は藻類の増殖を阻害しなかったが、PFOS は 30-100mg/L の間で増殖を阻害する可能性が示唆された。今後は、藻類に対する影響を詳細に検討するとともに、さらに高等な生物に対する影響も調べ、有機フッ素系化合物の安全性の有無を評価する必要がある。

謝辞 本研究を遂行するにあたり、試料採取等の多大なる協力をいただきました大阪市環境局土壌水質担当の皆様方に深く感謝申し上げます。また、一般水質項目の測定をしていただいた当研究所水環境担当の皆様方に御礼申し上げます。この研究の一部は大阪市立環境科学研究所付設栄養専門学校の卒業研究として行

ったものであり、実験遂行にご協力いただいた三原明子氏と和田早緒里氏に深謝する。

参考文献

- 1) 原田浩二,小泉昭夫. 環境汚染の現状と健康リスク. 環境技術 2008;37: 315-319.
- 2) 齋藤憲光,原田浩二. 物性、製造と分析方法. 環境技術 2008;37:306-310.
- 3) 服部晋也, 大西勇輔, 宮田雅典. 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析計による PFOS 及び PFOA の測定法の確立. 大阪市水質試験所 平成 17 年度調査研究ならびに試験成績 第 57 集 2005;41-47.
- 4) 柴田康行. 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、平成 15 年～17年度 国立環境研究所特別研究報告
- 5) Renner R. Perfluorinated chemicals. Environ Sci Technol 2001; 1: 155A-160A.
- 6) Saito N, Sasaki K, Nakatome K, Harada K, Yoshinaga T and Koizumi A. Perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. Arch Environ Contam Toxicol 2003; 45:149-158.
- 7) Taniyasu S, Kannan K, Horii Y, Hanari N and Yamashita N. A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds, and humans from Japan. Environ Sci Technol 2003; 37:2634-2639.
- 8) Moriwaki H, Takata Y and Arakawa R. Concentrations of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in vacuum cleaner dust collected in Japanese homes. J Environ Monit 2003; 5: 753-757.
- 9) Holmstrom K E, Jarnberg U and Bignert A. Temporal trend of PFOS and PFOA in guillemont eggs from the Baltic Sea, 1968-2003. Environ Sci Technol 2005; 39: 80-84.
- 10) Boulanger B, Vargo J, Schnoor JL and Hornbuckle LC. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lake water. Environ Sci Technol 2004; 38: 4064-4070.
- 11) So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Giesy JP, Zheng J, Fang Z, et al. Perfluorinated compounds in costal waters of Hong Kong, South China, and Korea. Environ Sci Technol 2004; 38: 4056-4063.
- 12) 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 平成 16 年 8 月 37-50.
- 13) 労働省化学物質調査課編. 守衛法における変異原性試験:テストガイドラインと GCP: 中央労働災

- 害防止協会.;平成 3 年. 40-63 頁
- 14) OECD guideline for algal growth inhibition test, Daphnia acute immobilization test, and fish acute toxicity test, http://www.meti.go.jp/english/information/data/TESTalga_daphnia.html, (1984). (2008/8/1).
- 15) 環境省環境保健部環境安全課.平成 18 年度版化学物質と環境 平成 19 年 3 月 90-92.
- 16) 環境省、化学物質の環境リスク評価第 6 巻、<http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-18.pdf> (2008/8/1).
- 17) Dunnett, C.W. (1955) A multiple comparison procedure for comparing several treatments with a control. J Amer Stat Assn 50(10):1096-1121.