

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第9報)

鈴木 瑞穂、設楽 夕莉菜、坂元 宏成、五木田 正、塚原 滋

(環境保健研究所 環境科学課)

要旨 千葉市内河川5地点において、有機フッ素化合物(PFCs)13種について実態調査を行った。ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA)の濃度は、一部の地点でやや増加傾向が見られ、PFOSでは $<0.4\sim 27$ ng/L、PFOAでは $3.9\sim 50$ ng/Lであった。全ての地点で、PFOS濃度よりPFOA濃度が高い傾向であった。葭川の源町407番地地先では今年度もペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)が 12 ng/Lと他地点より高濃度で検出された。また、例年どの地点でも低濃度であったペルフルオロヘキサン酸(PFHxA)については、平成26年度より一部の地点で増加傾向が見られており、 40 ng/L検出された。

Key Words : PFCs, LC-MS/MS, 実態調査

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA)をはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)は、フッ素樹脂製造時の補助剤、撥水・撥油剤、泡消火剤として広く利用されているが、その難分解性と生物への蓄積性が懸念されている。日本では、平成14年にはPFOS及びPFOAが化審法の第2種監視化学物質に指定され、さらに平成22年4月にはPFOS及びその塩並びにペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOSA)が第1種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用が禁止もしくは制限されることとなった。

毒性については、肝及び腎毒性、発達毒性が指摘されており、米国環境保護庁(EPA)では、これまで飲料水の暫定健康勧告値をPFOS: 200 ng/L、PFOA: 400 ng/Lとしていたが、平成28年になり、最新の知見に基づき生涯曝露を想定した、新たな健康勧告値(PFOS及びPFOAの合計濃度で 70 ng/L)を公表している。

ストックホルム条約残留有機汚染物質検討委員会では、PFOS代替ガイドランス中で、PFOSの代替物質としてPFHxAやPFHxSK等を挙げているが、永続的な有機汚染物質となる可能性があるものかの分類でClass3(データが不十分のため、分類できない物質)としている。

そのような中、本研究では、平成23年度から千葉市内河川

において、PFOS及びPFOAを含むPFCsの汚染実態調査を進めてきた^{2,3)}。平成28年度も13種のPFCsについて、市内5地点で夏季、冬季に実態調査を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 対象物質

対象物質を表1に示す。Wellington Laboratories社製混合標準溶液PFAC-MXBに含まれるPFOAを含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)13物質、PFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)4物質の計17物質のうち、一定程度感度が得られた13物質とした。

表1 対象物質

化合物名	分子式	
PFBA	:Perfluorobutanoic acid	$CF_3(CF_2)_2COOH$
PFPeA	:Perfluoropentanoic acid	$CF_3(CF_2)_3COOH$
PFHxA	:Perfluorohexanoic acid	$CF_3(CF_2)_4COOH$
PFHpA	:Perfluoroheptanoic acid	$CF_3(CF_2)_5COOH$
PFOA	:Perfluorooctanoic acid	$CF_3(CF_2)_6COOH$
PFNA	:Perfluorononanoic acid	$CF_3(CF_2)_7COOH$
PFDA	:Perfluorodecanoic acid	$CF_3(CF_2)_8COOH$
PFUdA	:Perfluoroundecanoic acid	$CF_3(CF_2)_9COOH$
PFDoA	:Perfluorododecanoic acid	$CF_3(CF_2)_{10}COOH$
PFBS	:Perfluorobutane sulfonate	$CF_3(CF_2)_2SO_3H$
PFHxS	:Perfluorohexane sulfonate	$CF_3(CF_2)_4SO_3H$
PFOS	:Perfluorooctane sulfonate	$CF_3(CF_2)_6SO_3H$
PFDS	:Perfluorodecane sulfonate	$CF_3(CF_2)_8SO_3H$

2. 2 測定地点および試料採取日

測定地点を図1に示す。千葉市の主要河川である鹿島川から下泉、葭川から源町407番地地先と六方、花見川から汐留と八千代芦太の5地点を測定地点として選び、夏季(平成28年8月16日)および冬季(平成29年2月28日)に試料の採取を行った(以下「源町407番地地先」を「動物公園」と表記する)。



図1 測定地点

2. 3 試薬及び器具

リン酸、酢酸アンモニウムは特級(和光純薬製)、メタノール、アセトニトリルはLC/MS用(和光純薬製)を用いた。純水はミリポア社製超純水製造装置により精製した水を使用した。前処理は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置を使用し、固相カートリッジは、Waters社製 Oasis Wax Plus (225 mg)を用いた。

2. 4 標準液

標準原液は混合標準溶液 PFAC-MXB 17種(各2 µg/mLメタノール溶液)に内標準物質としてラベル化体混合液 MPFAC-MXA 9種(2 µg/mLメタノール溶液)を混合し、内標準物質が2 µg/Lとなるように70%メタノール/水混液で希釈定容し、0.02から100 µg/Lまでの検量線用標準液を作成した。

2. 5 試料の前処理

千葉県環境研究センターの方法^{4),5)}を参考にし、下記のとおり前処理を行った。

採取した試料1000 mLをリン酸(1+4)でpH3に調整後、内標準物質10 µg/Lを200 µL添加し、固相カートリッジに10 mL/minで通液した。全量通液後、試料容器を純水及び70%メタノール水溶液で洗浄し、それぞれこの洗浄液を固相カートリッジに通液した。この固相カートリッジを1,500 rpmで10分間遠心分離した後、10分間窒素吹付けを行い、乾燥させた。その後、1%アンモニア/メタノール溶液5 mLを通して溶出させ、これを窒素吹付けにより0.2 mLまで濃縮した後、90%メタノール水溶液を加え1 mLとし、試験溶液とした。

2. 6 測定装置及び測定条件

測定装置はWaters Quattro Micro APIを、分離カラムはWaters社製 Atlantis T3 (3 µm, 2.1×150 mm)を使用し、10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルでグラジエント分析を行った。測定条件は第5報に準じた。

3. 結果および考察

3. 1 実態調査結果

今回の調査結果を表2に示す。また、地点毎及び物質毎の経年変化をそれぞれ図2及び図3に示す。

鹿島川では、他の調査地点と比較して全体的に低濃度であった。濃度は概ね横ばいであるが、PFOAで7.4~15.0 ng/L、PFOSで0.8~8.9 ng/Lと前回調査と比べてやや高い値であった。

葭川では他の調査地点と比較して高濃度のPFOA、PFOSが検出された。動物公園におけるPFOS濃度は、平成26年からやや増加しており、夏季には近年でもっとも高濃度である27 ng/Lが検出された。また、PFOAは六方で増加傾向であり、過去最高の50 ng/Lが検出された。動物公園では26 ng/Lが検出されたが、例年と同程度の濃度であり、調査地点の中でそれぞれ1番目、2番目に高濃度であった。また、動物公園ではその他の物質でも、PFHxSが9.4~12 ng/L、PFHxAが5.0~40 ng/L検出され、いずれも他の調査地点ではほとんど検出されず、動物公園

表2 調査結果

化合物名	採水日: H28.8.16 (ng/L)					
	鹿島川		葭川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太	
PFBA	7.4	5.9	3.8	7.1	2.8	
PFPeA	3.1	16	2.1	7.3	2.3	
PFHxA	6.1	40	2.9	9.5	3.1	
PFHpA	3.0	4.7	4.5	4.3	1.7	
PFOA	7.4	26	50	8.0	3.9	
PFNA	1.9	3.9	5.9	4.7	13.2	
PFDA	0.2	0.5	0.2	0.8	0.2	
PFUdA	<0.4	<0.4	<0.4	3.1	<0.4	
PFDoA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	
PFBS	1.7	3.0	0.6	0.8	0.8	
PFHxS	0.5	12	1.0	1.5	0.4	
PFOS	0.8	27	1.3	4.8	2.0	
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

化合物名	採水日: H29.2.28 (ng/L)					
	鹿島川		葭川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太	
PFBA	5.9	5.2	4.0	2.1	4.8	
PFPeA	2.4	2.4	2.1	1.7	2.1	
PFHxA	6.6	5.0	4.2	3.4	6.1	
PFHpA	2.7	3.9	3.0	1.8	2.7	
PFOA	15.0	23	50	8.5	9.3	
PFNA	2.4	8.5	6.0	1.9	3.3	
PFDA	1.3	<0.4	<0.4	<0.4	1.1	
PFUdA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	0.6	
PFDoA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	
PFBS	1.7	1.7	0.8	0.6	0.7	
PFHxS	1.3	9.4	1.8	0.6	1.0	
PFOS	8.9	5.0	<0.4	2.9	2.1	
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

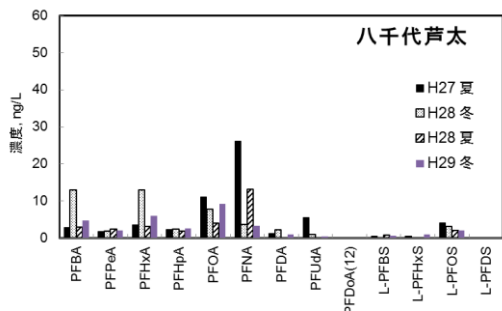
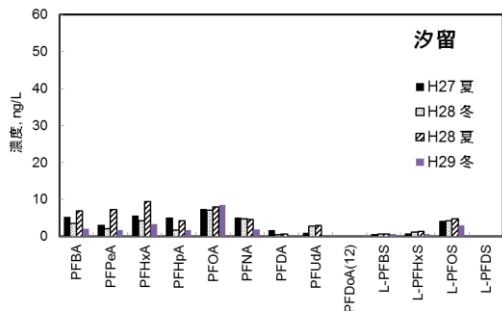
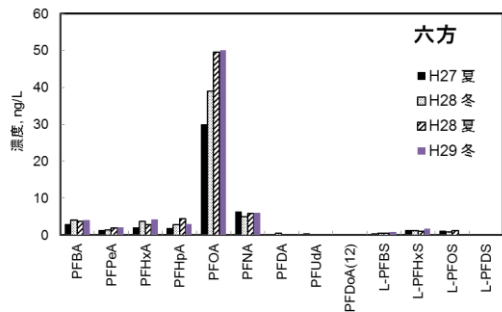
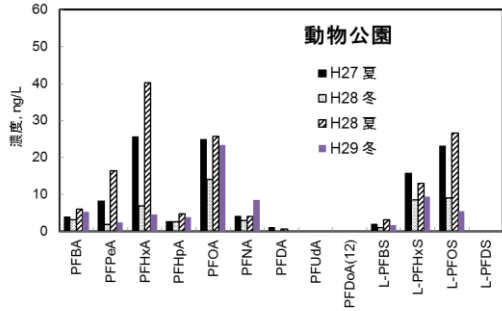
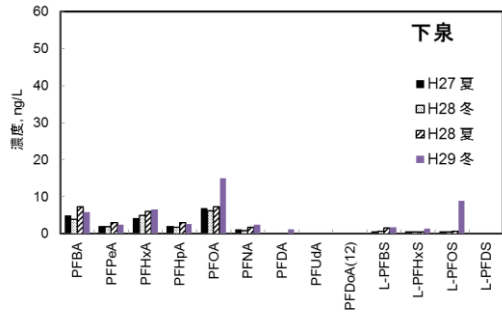


図2 地点毎の経年変化

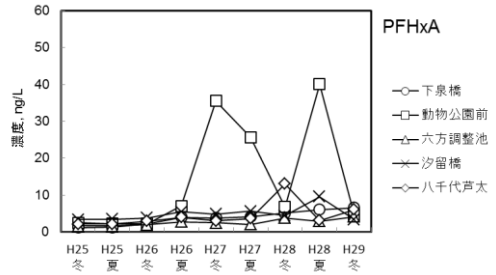
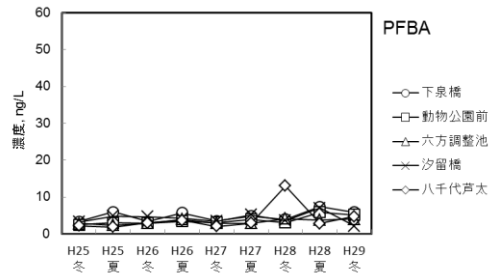
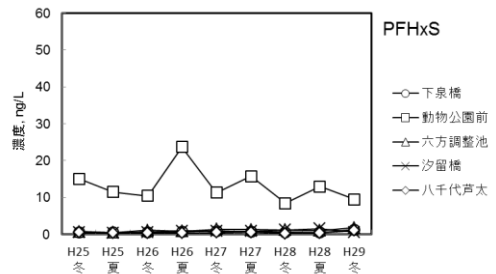
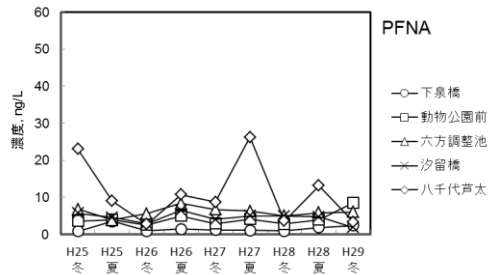
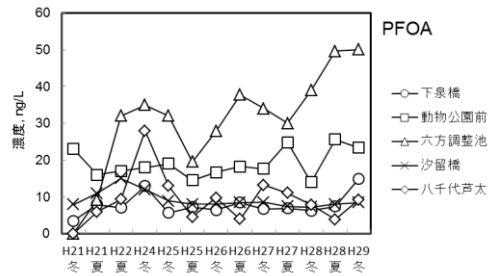
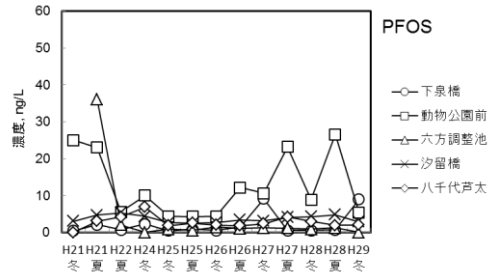


図3 物質毎の経年変化

でのみ高濃度の傾向がある。

花見川ではPFOSが2.0~4.8 ng/L、PFOAが3.9~9.3 ng/L 検出され、前年の調査と大きく変わらず横ばい傾向であり、他調査地点と比較して、濃度の低い傾向にある。他の物質に関しては、八千代芦太では、平成26年以降PFNAが増加しており、平成27年の夏季には26 ng/Lが検出された。以降他調査地点より高濃度で検出されているものの、徐々に減少しており、平成29年冬季には3.3 ng/Lと他地点とかわらない濃度レベルとなっている。また、平成28年の冬季にはPFBA及びPFHxAが13 ng/Lと他地点と比べて高濃度であったが、両物質とも平成29年の夏季には減少し、他地点と同等の濃度となった。

平成21年から継続的に測定を行っているPFOSについては、減少傾向がみられていたが、平成26年から動物公園でやや増加している。PFOAは、概ね横ばい傾向であるが、六方調整池で増加している。また、どの地点においてもPFOSより高濃度である。その他のPFCsについては、例年PFHxSが比較的高濃度で検出されている葭川の動物公園では、依然9.4~12 ng/Lと他地点と比べて高濃度であった。例年どの地点でも低濃度であったPFHxAについては、動物公園で平成26年より増加傾向にあり、40 ng/Lと高濃度で検出された。

3. 2 考察

平成24年から検出限界が低くなったため、多くのPFCsについても検討することができるようになってきている。しかし、分子量のさらに大きな物質については、不十分な検出限界に留まっている。今後、これらの物質についても分析できるように引き続き検討を進めていく。

分析結果については、PFOSは平成26年から一部の地点でやや増加傾向が見られ、<0.4~27 ng/Lであった。PFOAは横ばい傾向で3.9~50 ng/Lであった。国内河川のPFOS及びPFOA濃度の実態調査としては、Saitoらによるものがあるが⁶⁾、これによると、関東地方の河川14か所のPFOS及びPFOAの幾何平均値は、それぞれ3.69 ng/L及び2.84 ng/Lと報告している。今回の調査では、PFOSに関しては下泉、動物公園、汐留の3地点で、PFOAに関しては全地点でこの値を超過していた。ただし、Saitoらは、PFOS及びPFOAの全国の最大値はそれぞれ526 ng/L及び67,000 ng/Lと報告しており、これらと比べるとかなり低濃度で、今回の調査地点近傍には大規模な発生源はないと考えられる。また、PFOS及びPFOAの合計濃度は8.2~53 ng/Lであり、全ての地点においてEPAの飲料水の健康勧告値70 ng/Lを下回っていた。

その他のPFCsについては、前述のとおり、動物公園でPFHxS及びPFHxAが、八千代芦太でPFNAが、それぞれ10 ng/L以上の濃度で検出された。PFHxS及びPFHxAに関しては、有害性がより低いと考えられる炭素鎖の短いPFCsへの代替が進んでいるためとも考えられるが、原因については不明である。

また、同じ葭川で比較的距離も近い動物公園と六方において、

高濃度の物質が異なる(図2)が、平成27年に実施した追加調査の結果、PFOS、PFHxSについては両地点間にある六方調整池付近に発生源があると推測している。

今後も同様のPFCsが継続して検出されるか、また、新たなPFCsが検出されるかを監視するため、次年度以降も引き続き継続調査する予定である。

文献

- 1) J. P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, 35 : 2001, 1339-1342.
- 2) 坂元宏成ら「千葉市の水域における有機フッ素化合物調査(第7報)」: 千葉市環境保健研究所年報、22号 : 2015, 54-57
- 3) 坂元宏成ら「千葉市の水域における有機フッ素化合物調査(第8報)」: 千葉市環境保健研究所年報、23号 : 2016, 52-55
- 4) 栗原正憲ら「海水中PFCsの前処理、測定条件の検討」: 千葉県環境研究センター年報、8号 : 2010, 185-192
- 5) 清水明ら「千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態」: 千葉県環境研究センター年報、8号 : 2010, 193-198
- 6) N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, A. Koizumi: Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, *J. Occup. Health.*, 46 : 2004, 49-59