

千葉市の水域における PFOS・PFOA 調査 (第 3 報)

高野比呂子¹⁾、武田鉄生²⁾、鈴木 新³⁾、平山雄一³⁾、佐久間紀行²⁾

要 旨

加圧型濃縮器を使った PFOS 及び PFOA の固相抽出による濃縮において固相カラムの取り付け位置を変えて妨害成分の除去・低減効果を検討した。取り付け位置による有意差は認められなかったが、固相カラムを最先端に装着して濃縮をおこなうことは構造上、加圧型濃縮器の洗浄操作を省くことが可能でルーチンワークの合間に濃縮操作を行うことが可能になるなどメリットは大きい。河川の実態調査で全地点から PFOS および PFOA が検出された。夏季には、PFOS は 0.7~5.6 ng/L、PFOA は 7.1~32 ng/L と昨年同様であったが冬季には、PFOS は 2.6~180 ng/L、PFOA は 13~130 ng/L と高い値を示した地点が見られた。

1 はじめに

平成 20 年度から千葉市における PFOS、PFOA の汚染実態調査を進めている。一般に河川水や海水中の PFOS、PFOA は ng/L レベルの極端に低い濃度であるために、高倍率の濃縮と高感度な測定器の使用が必要とされる。特に、LC/MS/MS は適切な測定条件が設定できれば非常に高感度かつ信頼性の高い測定が可能になるため、有機フッ素化合物の分析においてその活用メリットは大きいと考えられる。本研究では以下のとおり LC/MS/MS を用いてその最適条件等を検討し調査を行った。

(1) 有機フッ素化合物について、千葉市内の濃度調査を行い、汚染状況を明らかにすること。

(2) ng/L レベルの極低濃度を分析するため、濃縮法について検討すること。

(3) LC/MS/MS を用いたフッ素系界面活性剤の分析法の改良・開発を行うこと。

2 濃縮法に関する検討

試料を Sep-Pak Concentrator を用いて加圧通水する際のカートリッジの取り付け位置をシリンジ後方位置とラインの先端とで比較し、機器通過時の汚染や損失について検討した。なお、濃縮に用いる固相カートリッジは前報で検討した Presep-C (PFC) Short (和光純薬) を使用した。

2.1 カートリッジの取り付け位置について

濃縮時にはあらかじめ Sep-Pak Concentrator を残農用メタノールで数時間洗浄し妨害成分等を除去し、先端に装着したカートリッジは外部を残農用メタノールで洗浄して使用した。しかし、結果において PFOS、PFOA 共に BL 値は小さく、回収率もほぼ同等で有意差は認め

られなかった。今回の実態調査は従来どおり十分に concentrator を洗浄しカートリッジをシリンジ後方に装着して行ったが、カートリッジを先端に装着して濃縮をおこなうことは構造上 Concentrator の洗浄操作を省くことが可能でルーチンワークの合間に濃縮操作を行うことが可能になるなどメリットは大きい。

3 LC/MS/MS 分析法に関する検討

これまで標準液、試料ともにメタノール溶液を LC/MS/MS に注入していたが、移動相 (10mM 酢酸アンモニウム及びアセトニトリル) に成分を近づけた方が再現性及び定量性の向上に繋がるのではないかと考え、検量線溶液を調製する溶媒について比較検討した。

3.1 検量線溶液の溶媒について

検量線溶液の溶媒として 10mM 酢酸アンモニウム：アセトニトリル (1:1)、メタノール 100%、50%、5% の 4 通りについて比較したところ、感度については差が見られなかった。さらに、再現性についてメタノール 100%、50% について比較したが大きな差は見られなかった。

4 千葉市内における有機フッ素化合物 (PFOS 及び PFOA) の実態調査

夏季 (8 月) 及び冬季 (2 月) に市内主要河川等から 6 地点を選び調査を行った。全地点で PFOS および PFOA が検出された。夏季には、PFOS は 0.7~5.6 ng/L、PFOA は 7.1~32 ng/L で六方調整池が高値を示したが、地点による差はさほど大きくなかった。昨年度の最高濃度を示した動物公園前及びその上流となる六方調整池においては、やや高い濃度が検出されたが、その他の地点ではそれほど地点による差はみられなかった。しかし、冬

1) 千葉市総合政策局総合政策部 千葉市中央区千葉港 1-1 〒260-8722

2) 千葉市環境局環境保全部

3) 千葉市環境保健研究所 千葉市美浜区幸町 1-3-9 〒261-0001

季には、PFOSは2.6～180 ng/Lと汐留橋で高値を示し、PFOAは13～130 ng/Lと八千代芦太で高値を示しPFOS、PFOAともに夏季よりかなり高めめの値となった。冬季には採水前夜に降水があり各試料に濁りを確認したがそれが高値の原因かは不明である。

今年度は河川のほかに下水道の流入水と放流水について測定を行った。浄化センターAについてPFOSが流入、放流ともに河川よりも高い値を示し高濃度のPFOSの流入があると推測される。しかし、PFOAについては河川とほぼ同様な値を示した。また、浄化センターBはPFOS、PFOAともに河川水とほぼ同じ値を示していた。

表1 PFOSの分析結果 (単位 ng/L)

	H20	H21 夏	H22 夏	H22 冬
八千代芦太	-	3.1	4.2	180
勝田管理橋	-	-	2.9	6.6
汐留橋	3.1	4.7	5.3	33
六方調整池	-	36	2.0	2.6
動物公園前	25	23	5.6	14
下泉橋	0.5	2.1	0.7	7.6
青柳橋	1.3	0.3	-	-
高本谷橋	1.4	-	-	-
浄化センターA 放流水	-	-	16	-
浄化センターB 放流水	-	-	5.7	-
浄化センターA 流入水	-	-	63	-

表2 PFOAの分析結果 (単位 ng/L)

	H20 冬	H21 夏	H22 夏	H22 冬
八千代芦太	-	5.9	9.3	23
勝田管理橋	-	-	14	13
汐留橋	7.9	11	15	130
六方調整池	-	9.2	32	53
動物公園前	23	16	17	48
下泉橋	3.5	7.9	7.1	28
青柳橋	8.9	2.4	-	-
高本谷橋	8.2	-	-	-
浄化センターA 放流水	-	-	21	-
浄化センターB 放流水	-	-	18	-
浄化センターA 流入水	-	-	14	-

5 まとめ

固相カラムを最先端に装着して濃縮をおこなうことは構造上、加圧型濃縮器の洗浄操作を省くことが可能でルーチンワークの合間に濃縮操作を行うことが可能になるなどメリットは大きく、測定を随時、簡便に行うには適した方法と思われる。

夏季は昨年同様であったが、冬季は、PFOA、PFOS共に夏季よりかなり高い値となった。試料中の濁り等のSS成分にPFOSやPFOAが含まれていたのかどうかは不明であり、次年度以降にその原因追及の調査も引き続き行なっていきたい。

6 参考文献

- 1) 環境省水・大気環境局水環境課：要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成20年3月
- 2) 吉澤正ら：有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態 - PFOS及びPFOA - .平成19年度千葉県環境研究センター年報, 210-214 (2008)
- 3) N. Saito, et al : Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, *J. Occup. Health*; 46:49-59