

## 千葉市の水域における PFCs 調査 (第 6 報)

金井祐貴<sup>1</sup>、五木田正<sup>2</sup>、平山雄一<sup>2</sup>、宮本 廣<sup>3</sup>

(1 現 下水道営業課 2 環境保健研究所 環境科学課)  
(3 元 環境保健研究所 環境科学課)

**要 旨** 市内河川の実態調査では、PFOS 及び PFOA のほかに PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxS が検出された。PFOS は、どの河川も減少傾向がみられる。PFOA は、概ね横ばい傾向であるが PFOS と比較すると高濃度である。花見川の八千代芦太地点では、前年度に PFNA が高濃度で検出されたが急減した。また、葭川の動物公園地点では今年度も PFHxS が 11 ng/L と高濃度で検出された。

**Key Words :** PFCs, LC-MS/MS, 実態調査

### 1. はじめに

2008 年度から千葉市におけるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタノ酸 (PFOA) 等の汚染実態調査を進めてきた。2002 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 2010 年 4 月には PFOS 及びその塩並びに PFOSA が第 1 種特定化学物質に指定されている。河川水や海水中の有機フッ素化合物 (Perfluoro organic compounds, PFCs) 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液体クロマトグラフタンデム型質量分析計を用いて一斉分析を行っている。今年度も 17 種の PFCs 類について、引き続き市内 5 地点で夏季、冬季に実態調査を行った。

### 2. 方法

#### 2. 1 対象物質

対象物質は、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 物質とした。

#### 2. 2 測定地点および試料採取日

千葉市の主要河川である花見川から汐留と八千代芦太、葭川から源町 407 番地地先と六方、鹿島川から下泉の 5 地点を測定地点とし、夏季 (8 月 12 日) および冬季 (2 月 24 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)。

#### 2. 3 試薬及び器具

塩酸は特級 (和光純薬製)、メタノール、アセトニトリル及び蒸留水は LC/MS 用 (和光純薬製)、酢酸アンモニウムは高速液体クロマトグラフ用 1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 (和光純薬製) を用いた。前処理は、日本ウォーターズ社製固相抽出装置 concentrator を使用し、固相カートリッジは、Waters 社製 Oasis Wax Plus (225mg) を用いた。

#### 2. 4 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 Acquity HSS C18 を使用し、5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とメタノールでグラジエント分析を行った。測定条件は第 1 報に準じた。

#### 2. 5 標準液

標準原液は混合標準溶液 PFAC-MXB 17 種 (各 2µg/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 (2µg/ml メタノール溶液) を混合し、内標準物質が 2µg/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。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 実態調査結果

表 1 に示すように全地点で 11 種類以上の PFCs が検出された。

花見川では PFOA が 4.6~9.7 ng/L、PFOS が 2.0~2.7 ng/L 検出され、前年の調査よりやや減少しているが横ばい状態である。また、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxS の 9 物質

が検出されている。とくに、PFNA は八千代芦太で 2.8～9.0 ng/L 検出されたが前年度から大きく減少して他地点とほぼ同じ濃度となっている。

葭川では PFOA が 14～27 ng/L、PFOS が 0.6～4.4 ng/L 検出された。PFOA は六方で 27ng/L と市内で最も高い値を示したが経年変動が大きい。動物公園は 14～16ng/L の濃度で横ばい状態である。また、PFOS は動物公園で市内最高値 4.4 ng/L を検出したが、近年減少傾向がみられる。また、花見川と同様に PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxS の 9 物質が検出された。とくに、PFHxS は動物公園で 11 ng/L と昨年に引き続き高濃度が検出された。市内での他地点ではほとんど検出されてなく、六方と動物公園の間に発生源の存在が示唆される。

鹿島川は PFOA が 6.4～7.2 ng/L、PFOS が 0.6～0.9 ng/L 検出されたが、これまでの調査とほぼ同じ濃度であった。この河川でも 9 物質が検出された。

2008 年度から継続的に測定を行っている PFOS については、どの河川も減少傾向がみられる。PFOA は、概ね横ばい傾向であるが PFOS と比較すると高濃度である。PFNA は八千代芦太の濃度が前年度から大きく減少していた。PFHxS は動物公園では高濃度に検出されるが市内での他地点ではほとんど検出されない。PFBA は市内全域で検出されている。

各測定地点を比較すると動物公園は PFOS、PFHxS、PFBS の濃度が市内で最も高く、図 1 の折れ線グラフの形状を比較すると他地点とは異なった形状を示していることがわかる。

### 3. 2 考察

前年度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いる。しかし、分子量のさらに大きな物質については、まだ、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 はわずかに減少傾向が見られ、PFOA は横ばいであった。その他の PFCs は昨年度 PFNA が高濃度で検出された花見川の八千代芦太では急減している。また、昨年度 PFHxS が高濃度で検出された葭川の動物公園では依然高濃度が検出されている。今後も同じ PFCs が継続して検出されるか、また、新たに別な PFCs が検出されるかを監視するため次年度以降にも引き続き継続調査する予定である。

表 1 調査結果

採水日：2013. 8. 12 (ng/L)

河川名	鹿島川	葭川		花見川	
地点名	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太
PFBA	6.0	3.0	2.4	4.8	1.9
PFPeA	1.1	1.3	1.4	2.1	1.4
PFHxA	1.3	2.2	1.6	3.4	2.1
PFHpA	2.2	2.4	2.0	4.0	1.2
PFOA	7.2	14	19	8.0	4.6
PFNA	3.5	4.0	3.8	4.5	9.0
PFDA	0.3	1.1	0.3	1.1	1.2
PFUdA	0.7	0.6	0.9	1.0	1.6
PFDoA (12)	<1	<1	<1	<1	<1
L-PFBS	0.4	1.1	0.2	0.4	0.3
L-PFHxS	0.5	11	0.5	0.4	0.4
L-PFOS	0.9	4.2	0.6	2.5	2.6
L-PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

採水日：2014. 2. 24 (ng/L)

河川名	鹿島川	葭川		花見川	
地点名	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太
PFBA	3.4	2.9	3.0	4.6	3.0
PFPeA	1.6	4.3	1.4	2.5	1.9
PFHxA	2.3	3.7	1.9	3.8	3.0
PFHpA	1.5	2.6	2.4	2.8	2.3
PFOA	6.4	16	27	8.1	9.7
PFNA	0.9	2.5	5.6	2.9	2.8
PFDA	0.1	0.2	0.2	0.5	0.4
PFUdA	0.1	0.2	0.5	0.3	0.3
PFDoA (12)	<1	<1	<1	<1	<1
L-PFBS	0.9	2.1	0.9	1.1	1.1
L-PFHxS	0.5	10	1.1	0.5	0.4
L-PFOS	0.6	4.4	1.4	2.7	2.0
L-PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

### 文 献

- 1) 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、185-192(2010)
- 2) 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、193-198(2010)
- 3) 西野貴裕ら「多摩川水系における有機フッ素化合物の実態調査」：東京都環境科学研究所年報、2012年版、3-8(2012)

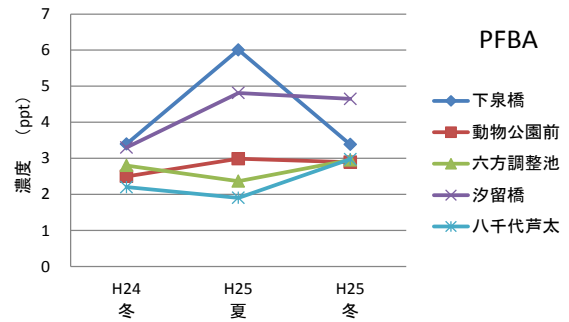
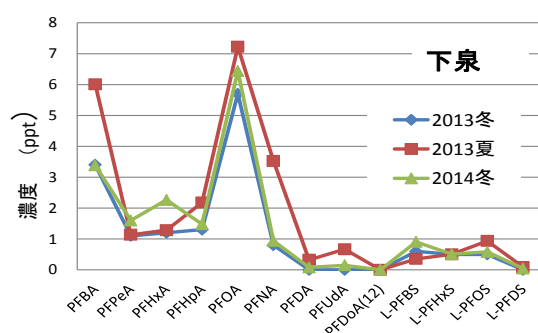
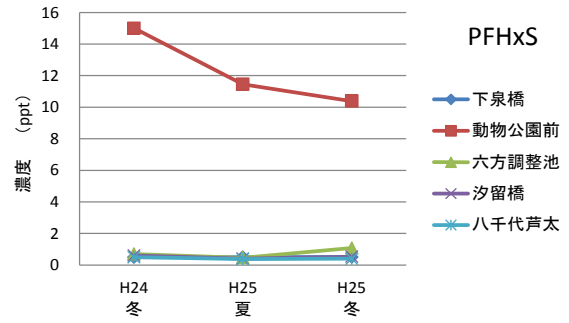
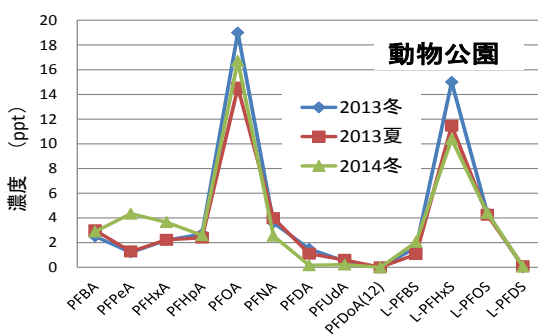
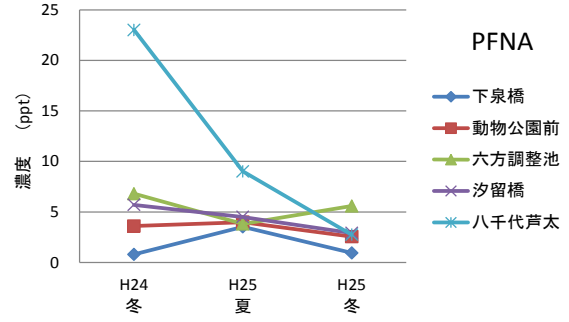
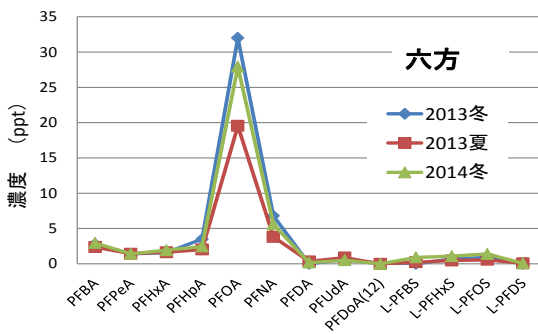
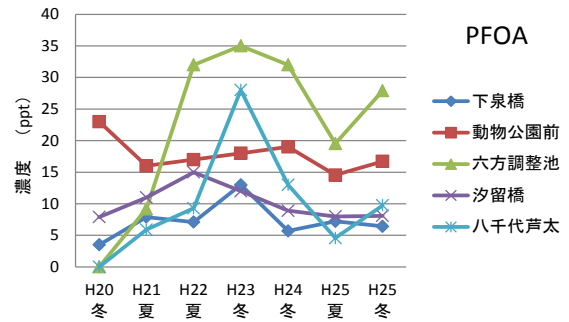
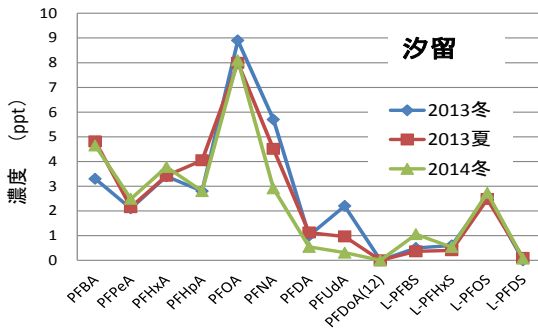
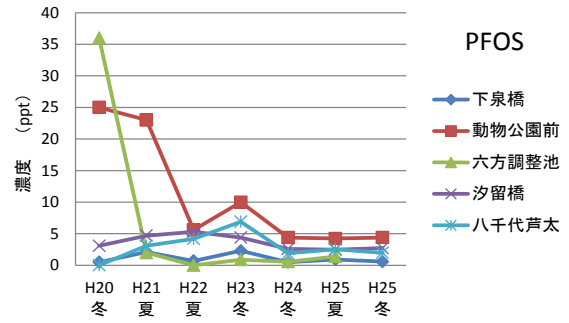
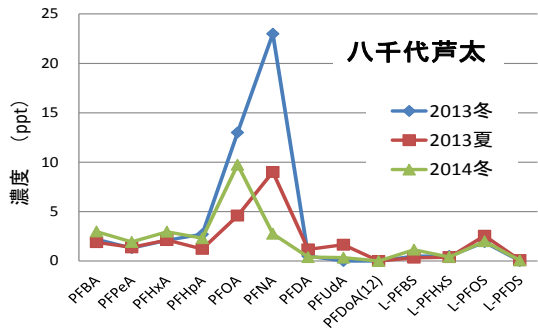


図1 地点毎の経年変化

図2 PFCs 毎の経年変化