

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 7 報)

坂元 宏成、五木田 正、平山 雄一

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 2014 年度も前年度に引き続き、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) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の他に 9 物質が検出された。PFOS 濃度は、一部の地点でやや増加傾向が見られ、1.1~12 ng/L であり、PFOA 濃度は横ばい傾向で 4.0~38 ng/L であった。多くの地点で、PFOS 濃度より PFOA 濃度が高かった。また、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 24 ng/L と高濃度で検出された。また、同地点において、例年低濃度のペルフルオロヘキサノ酸 (PFHxA) が 38 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

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¹⁾が懸念されている。そのような中で、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。

PFOS や PFOA に関しては、広く環境調査が行われ、その汚染実態が明らかになりつつあるが、PFCs 全般に関してはまだ不明な部分が多い。そこで、本研究所では、2011 年度から千葉市内河川における PFCs の汚染実態調査を進めてきた。2014 年度も 13 種の PFCs 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ので報告する。

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

質のうち、一定程度感度が得られた 13 物質とした (表 1)。

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て選び、夏季 (8 月 11 日) および冬季 (3 月 26 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

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

表 1 対象物質

	化合物名	分子式
PFBA	:Perfluorobutanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH
PFPeA	:Perfluoropentanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
PFHxA	:Perfluorohexanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
PFHpA	:Perfluoroheptanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
PFOA	:Perfluorooctanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH
PFNA	:Perfluorononanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
PFDA	:Perfluorodecanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
PFUdA	:Perfluoroundecanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
PFDoA	:Perfluorododecanoic acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH
PFBS	:Perfluorobutane sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
PFHxS	:Perfluorohexane sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
PFOS	:Perfluorooctane sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
PFDS	:Perfluorodecane sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H



図1 測定地点

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^{2),3)}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。ただし、夏季調査の PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFDS に関しては測定装置の感度が安定しなかったため、参考値として括弧書きで示してある。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 PFOA が 6.6~8.4 ng/L、PFOS が 1.4~9.0 ng/L 検出された。PFOA はこれまでの調査とほぼ同じ濃度であったが、PFOS は冬季において 9.0 ng/L と、例年になく高濃度であった。また、その他に PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFBS、PFHxS の 7 物質が検出された。

霞川では PFOA が 18~38 ng/L、PFOS が 1.1~12 ng/L 検出された。PFOA は六方で 38 ng/L、動物公園で 19 ng/L と、それぞれ市内で一番目、二番目に高い値であり、概ね横ばい状態であった。また、動物公園における PFOS 濃度は、昨年度に比べるとやや上昇し、夏季、冬季ともに市内最高値 (それぞれ 12 ng/L、11 ng/L) であった。しかし、PFOA と比べると低濃度である。また、その他に、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxS の 9 物質が

表 2 調査結果

化合物名	採水日：2014.8.11 (ng/L)				
	鹿島川 下泉	霞川 動物公園	霞川 六方	花見川 汐留	花見川 八千代芦太
PFBA	5.7	3.5	4.0	4.2	3.7
PFPeA	2.1	4.6	1.7	3.1	2.3
PFHxA	4.0	7.0	2.8	5.4	4.0
PFHpA	3.4	3.1	3.4	3.6	1.9
PFOA	8.4	18	38	8.4	4.0
PFNA	(1.5)	(4.9)	(8.3)	(6.4)	(11)
PFDA	(<0.4)	(0.5)	(<0.4)	(1.1)	(<0.4)
PFUdA	(<1)	(<1)	(1.1)	(<1)	(<1)
PFDoA	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)	(<1)
PFBS	0.6	2.6	0.5	0.9	0.7
PFHxS	0.6	24	0.9	0.9	0.3
PFOS	1.4	12	1.1	3.5	1.9
PFDS	(<0.1)	(<0.1)	(<0.1)	(<0.1)	(<0.1)

化合物名	採水日：2015.3.26 (ng/L)				
	鹿島川 下泉	霞川 動物公園	霞川 六方	花見川 汐留	花見川 八千代芦太
PFBA	3.4	3.3	2.9	3.4	2.3
PFPeA	1.8	8.5	1.4	2.2	1.7
PFHxA	3.7	38	2.5	4.7	3.2
PFHpA	1.2	2.0	2.0	2.0	2.0
PFOA	6.6	19	33	8.3	14
PFNA	1.1	3.1	6.6	3.9	9.5
PFDA	<0.4	0.5	<0.4	0.8	0.4
PFUdA	<0.1	0.3	0.6	0.5	<0.1
PFDoA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
PFBS	0.5	1.5	0.5	0.7	0.6
PFHxS	0.9	12	1.3	0.8	0.6
PFOS	9.0	11	1.2	3.0	2.5
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

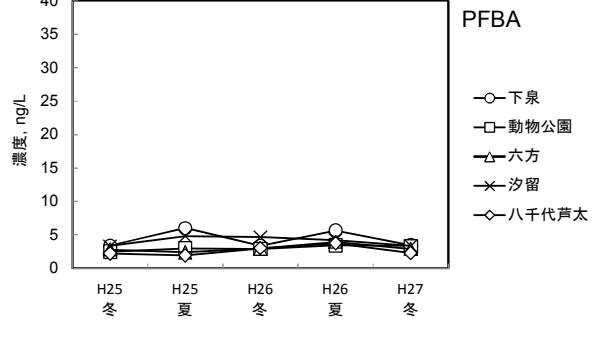
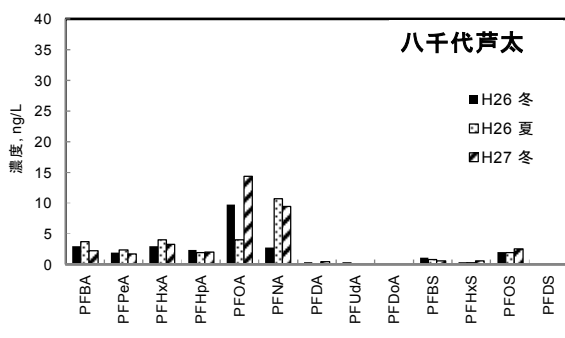
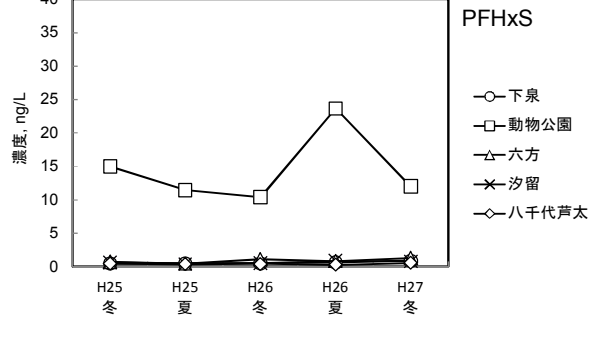
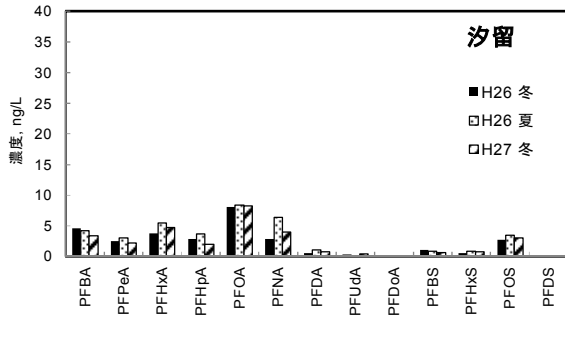
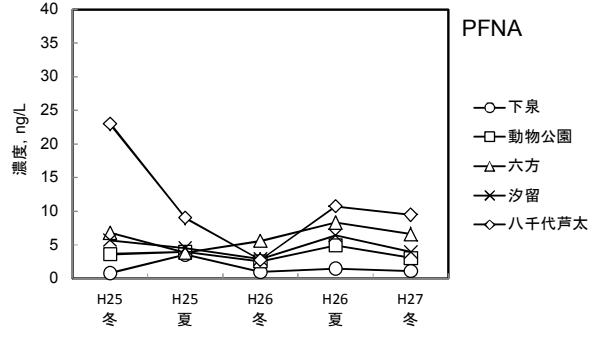
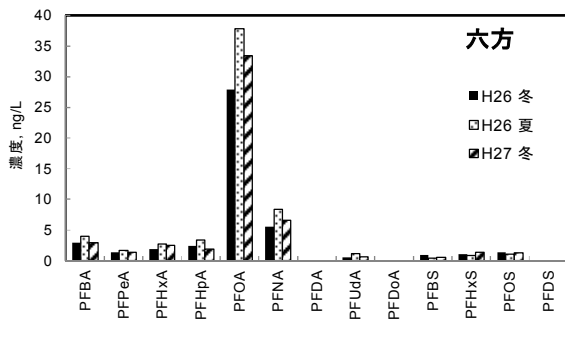
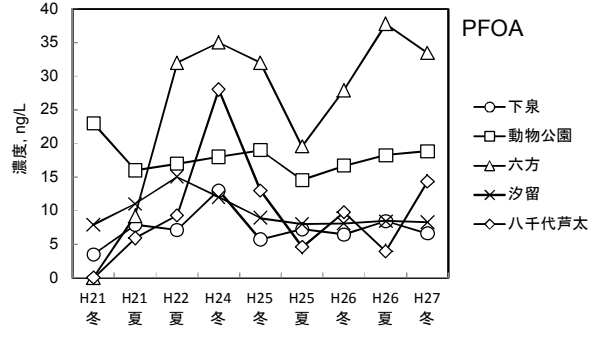
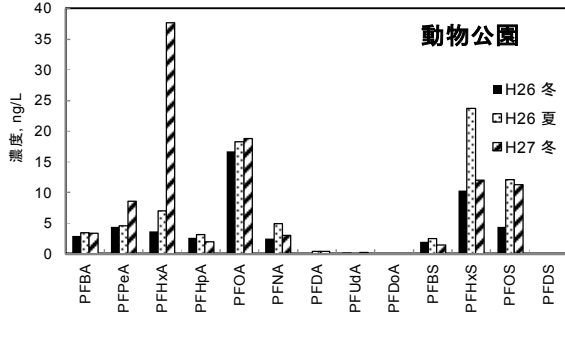
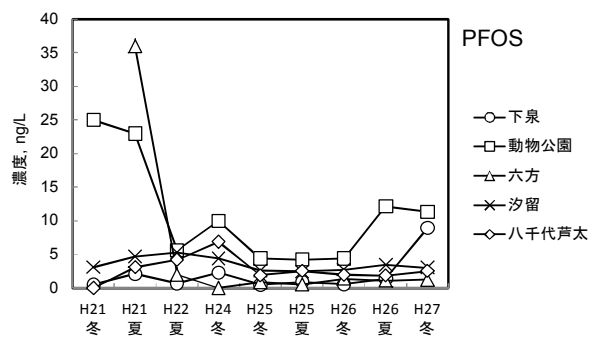
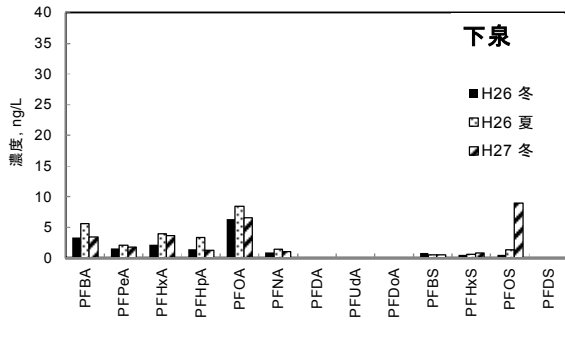


図2 地点毎の経年変化

図3 物質毎の経年変化

検出された。特に、PFHxS は 動物公園で 24 ng/L と昨年に引き続き高濃度で検出された。市内での他地点ではほとんど検出されていないため、六方と動物公園の間に発生源の存在が示唆される。また、動物公園では、例年低濃度の PFHxA が 38 ng/L と高濃度で検出された。

花見川では PFOA が 4.0~14 ng/L、PFOS が 1.9~3.5 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る。また、その他に葭川と同じ 9 物質が検出された。八千代芦太の PFNA は 2012 年度に高濃度であったが、昨年度に引き続き他地点とあまり変わらず、低い濃度で推移している。

2008 年度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、今回下泉と動物公園でやや上昇した。ただし、PFOA の高濃度地点の濃度と比べると低いレベルである。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。PFHxS は 動物公園では高濃度に検出されるが市内の他地点ではほとんど検出されない。PFHxA は例年どの地点でも低濃度であるが、今回動物公園において高濃度で検出された。PFBA は市内全域で低濃度で検出されている。

各測定地点を比較すると、動物公園では PFOS、PFHxS、PFHxA、PFPeA の濃度が、六方では PFOA の濃度が、八千代芦太では PFNA の濃度が、それぞれ市内で最も高かった。

3. 2 考察

2012 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、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 は一部の地点でやや増加傾向が見られ、1.1~12 ng/L であり、PFOA は横ばい傾向で 4.0~38 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⁴⁾が、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 に関しては下泉と動物公園で、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。

その他の PFCs については、例年 PFHxS が高濃度で検出されている葭川の動物公園では、依然高濃度 (24 ng/L) が検出されている。また、例年どの地点でも低濃度である PFHxA が、動物公園において高濃度 (38 ng/L) で検出された。これは、PFOS や PFOA から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推測される。ただし、竹峰らによる兵庫県内の河川の調査⁵⁾によると、6,200 ng/L の PFHxA が検出された地点があり、これと比べると低濃度で、やはり大規模な発生源はないと考えられる。

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, 1339-1342 (2001)
- 2) 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)
- 3) 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)
- 4) 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, 49-59 (2004)
- 5) 竹峰 秀祐、吉田 光方子、松村 千里、鈴木 元治、鶴川 正寛、中野 武「兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について」: 兵庫県環境研究センター紀要、1 号、12-19(2009)