

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 13 報)

都築 康平、松本 将直、牧村 莉沙、武蔵 沙織

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 有機フッ素化合物 (PFCs) 調査を 2008 年度より行っており、2021 年度は冬季 12 月 13 日 (木) に市内の継続調査地点 5 地点に加え、PFOS および PFOA が比較的高濃度で認められる葭川の六方上流から動物公園にかけて 5 地点を追加し、調査を行った。その結果、PFOS は六方上及び六方で低く、事業所付近で最高値かつ最高濃度 (82ng/L) になり、下流に従って低下することが確認できた。また、動物公園における PFOS 濃度はこれまで調査した中で最高 (45ng/L) であった。一方で、PFOA は六方上で低く、六方で最高値かつ例年同様の高濃度 (32ng/L) となり、流れに従って低下することが確認できた。PFOS および PFOA の合算値は、事業所付近で最高濃度 (106ng/L) となった。PFHxS は近年の調査と同様の濃度が検出され、葭川は PFOS 同様の傾向を確認できた。

Key Words : PFCs, 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) およ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、難分解性による環境への残留性と生物への蓄積性¹⁾が問題となっている。PFOS については、2010 年 4 月、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 (PFOSF) とともに「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)」の第一種特定化学物質に指定され、製造、輸入が原則禁止されたほか、2018 年 2 月にはエッチング剤など第一種特定化学物質を使用することのできる用途も削除されている。PFOA については、2019 年 5 月に、PFOA とその塩および PFOA 関連物質が残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の附属書 A (廃絶) に追加され、2021 年 10 月から化審法の第一種特定化学物質に指定され、製造・輸入が原則禁止されることになった。

また、PFOS の代替物質では、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) とその塩および関連物質が、POPs 条約による規制対象物質について検討を行う残

留有機汚染物質検討委員会 (POPRC) において、2022 年 6 月に廃絶対象物質へ追加されることが決定した。

加えて、2020 年 5 月に開催された中央環境審議会水環境部会 (第 49 回) において、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて (第 5 次答申)」²⁾が取りまとめられた。この答申を踏まえ、PFOS および PFOA は環境基準における人の健康の保護に関する要監視項目に位置づけられ、その指針値 (暫定) は合算値 50ng/L 以下とされている。さらに、2021 年 3 月に優先的に知見の集積を図るべき物質として PFHxS が要調査項目³⁾に位置付けられた。

当所では、2008 年度より PFCs の調査を継続して行っており、2021 年度は 12 月 13 日 (以下「冬季」で表記する。) 市内の定点 5 地点での継続調査を行った。さらに継続地点中、比較的高濃度の PFOS および PFOA が検出されている葭川の六方上流から動物公園へ 5 地点 (六方上、事業所付近、暗渠、橋 3、橋 1) で追加調査を行った。

2. 方法

2.1 測定地点

継続測定地点を図 1 に示す。本市の主要河川である

鹿島川から下泉橋、葭川から動物公園と六方、花見川から汐留橋と八千代芦太の 5 地点を測定地点として選
び試料採取を行った。

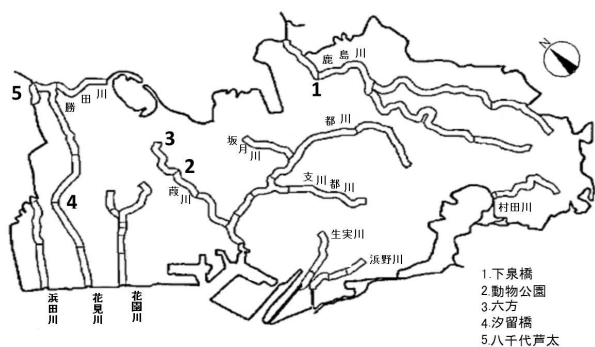


図 1 測定地点

追加した測定地点を図 2 に示す。比較的高濃度が検
出されている六方上流から動物公園にかけて 5 地点
(六方上、事業所付近、暗渠、橋 3、橋 1) を追加測定
地点として選び試料採取を行った。

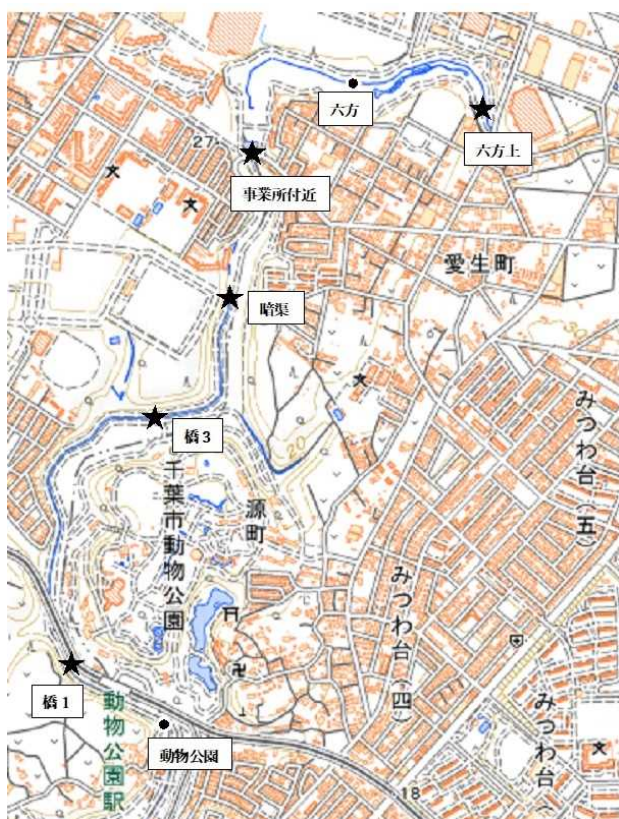


図 2 追加した測定地点 (★印) 出典：国土地理院

2. 2 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物質を対
象とし、11 物質とした (表 1)。

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	$CF_3(CF_2)_9COOH$
PFBS :Perfluorobutane sulfonate	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
PFHxS :Perfluorohexane sulfonate	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
PFOS :Perfluorooctane sulfonate	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$

2. 3 試薬および器具

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、固相カートリッジについ
ては、Waters 社製 Oasis Wax Plus (225mg) 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
 $2\mu\text{g/mL}$ 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 ($2\mu\text{g/mL}$ メタノール溶液)
を混合し、内標準物質が $2\mu\text{g/L}$ 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 $100\mu\text{g/L}$ ま
での検量線用標準液を作成した。

2. 5 試料の前処理

千葉県の方法^{4), 5)}を参考にし、以下のとおり前処理
を行った。

採取した試料 1000mL をリン酸(1+4)で pH3 に調整
後、内標準物質を添加し、固相カートリッジに
 10mL/min で通液した。全量通液後、試料容器を純水
および 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 1500rpm 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 5mL を通して溶出させ、これを
窒素吹付けにより 0.2mL まで濃縮した後、90%メ
タノール水溶液を加え 1mL とし、試験溶液とした。

2. 6 測定装置および測定条件

測定装置は Waters Quattro Micro API を、分離カ
ラムは Waters 社製 Atlantis T3 ($3\mu\text{m}$, $2.1 \times 150\text{mm}$) を使
用し、10mmol/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

PFCs の測定結果を表 2 に、また、PFOS および PFOA の地点別経年変化を表 3 および図 3 に示す。

鹿島川では、例年同様他の調査地点と比較して、低濃度の傾向であった。

葭川では、他の調査地点と比較して、六方上を除く全地点で高濃度の PFOS および PFOA が検出された。特に動物公園における PFOS 濃度は、過去最高濃度となった (45ng/L)。また、これまで市内で最も高濃度の PFOA が検出された六方の PFOA 濃度は、例年同様に高濃度であった (32ng/L)。

追加地点では、PFOS 濃度は六方上において 1.6ng/L、事業所付近において最高濃度である 82ng/L、暗渠において 53ng/L、橋 3 において 55ng/L、橋 1 において 50ng/L が検出された。PFOA 濃度は六方上において 2.9ng/L、事業所付近において 24ng/L、暗渠において 25ng/L、橋 3 において 19ng/L、橋 1 において 19ng/L が検出された。六方上においては、PFBS のみが六方より高濃度であった。

花見川では、PFOS および PFOA 濃度は概ね横ばいであった。

なお、新たに設定された指針値 (暫定) である PFOS および PFOA の合算値を超過した地点については、葭川の 5 地点で超過しており、事業所付近において最も高濃度である 106ng/L、その流れに従い暗渠において 78ng/L、橋 3 において 75ng/L、橋 1 において 68ng/L、動物公園において 59ng/L が検出された。

3.2 考察

PFOS および PFOA が要監視項目に位置付けられたことを踏まえ、市内 5 地点の継続調査に加えてこれまでの調査で比較的高濃度の PFOS および PFOA が検出されている葭川 2 地点 (六方・動物公園) の他、六方の上流から動物公園にかけて 5 地点を追加して試料採取を行い調査した。

PFOS は六方および六方上では低く事業所付近で最高値となり、流れに従って低下することが確認できた。このことから、検出される要因の更なる究明につなげていく予定である。

一方、PFOA は六方上では低く六方で最高値となり、

事業所付近での濃度上昇は確認されずに、流れに従って低下することが確認できた。これは、PFOS とは原因が異なることを示唆している。

PFHxS は近年の調査と同様の濃度が検出され、PFOS 同様に六方及び六方上では低い値であり、事業所付近で最高濃度が検出され、流れに従って低下することが確認できた。

高濃度な地点が概ね絞り込め、それが違う原因であることが推測できたことから、今後、参考資料として学術誌、国や自治体の調査結果等を活用して新たな方向性を検討する。

有機フッ素化合物は、国際的に廃絶に向けた取組が進められていくこととなるため、その代替物質も含めて引き続き市域における実態把握に努めていく。

また、米国環境保護庁が 2022 年 6 月 15 日に新たな飲料水健康勧告を公表したことから、国内の動向も注視しつつ、分析にあたり定量下限値引き下げ等の検討もしていく。

文 献

- 1) J. P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, 35 : 2001, 1339-1342.
- 2) 環境省水・大気環境局長「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について (通知)」令和 2 年 5 月 28 日 付表 1 PFOS 及び PFOA の測定方法
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課長通知「ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) について」令和 3 年 3 月 26 日
- 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

表2 調査結果

採水日：2021.12.13 (ng/L)

河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFBS	PFHxS	PFOS	合算値 (PFOS, PFOA)	合計値
鹿島川	下泉	4.1	4.0	4.9	1.2	8.0	1.0	<0.40	<1.0	1.3	0.47	0.98	8.9	26
	動物公園	2.8	2.9	3.0	1.6	14	2.6	<0.40	<1.0	1.3	3.2	45	59	76
葎川	橋1	4.5	2.7	3.3	1.3	19	5.9	0.8	1.5	3.0	5.1	50	68	96
	橋3	3.3	1.7	3.0	2.0	19	3.8	<0.40	<1.0	2.1	4.1	55	75	95
	暗渠	4.7	3.6	4.5	2.9	25	5.2	<0.40	<1.0	3.7	6.2	53	78	108
	事業所付近	4.7	3.1	4.2	<0.10	24	5.5	<0.40	<1.0	3.5	7.1	82	106	134
	六方	4.6	2.9	3.2	1.8	32	4.2	<0.40	<1.0	1.6	1.7	1.9	34	54
	六方上	2.6	1.2	1.8	0.7	2.9	1.0	<0.40	<1.0	2.8	1.2	1.6	4.5	16
花見川	汐留	2.5	2.6	3.0	1.6	6.8	2.1	0.7	<1.0	1.7	0.5	2.8	9.6	24
	八千代芦太	2.9	2.0	2.3	1.1	6.1	1.6	0.4	<1.0	1.3	0.42	2.4	8.5	21

表3 経年変化

	(ng/L)																
	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬
PFOS	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬
下泉	0.90	0.60	1.4	9.0	0.60	0.60	0.80	8.9	0.20	0.30	0.90	0.80	0.10	0.50	-	<0.4	0.98
動物公園	4.2	4.4	12	11	23	8.9	27	5.0	7.9	11	22	16.6	34	16	4.5	25	45
六方	0.60	1.4	1.1	1.2	1.1	0.90	1.3	<0.4	0.90	0.5	1.2	1.0	1.4	0.60	-	1.4	1.9
汐留	2.5	2.7	3.5	3.0	4.1	4.3	4.8	2.9	0.70	3.3	2.6	1.9	2.8	2.9	-	1.1	2.8
八千代芦太	2.6	2.0	1.9	2.5	4.2	3.0	2.0	2.1	3.3	2.0	3.4	1.8	3.8	1.6	-	1.6	2.4
PFOA	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬
下泉	7.2	6.4	8.4	6.6	6.9	6.3	7.4	15	6.7	7.3	9.0	7.8	5.3	7.7	-	7.5	8.0
動物公園	14	16	18	19	25	14	26	23	16	15	18	19	14	14	13	11	14
六方	19	27	38	33	30	39	50	50	59	40	77	65	23	30	-	62	32
汐留	8.0	8.1	8.4	8.3	7.4	7.2	8.0	8.5	2.2	11	5.4	5.9	5.0	7.5	-	7.4	6.8
八千代芦太	4.6	9.7	4.0	14	11	7.8	3.9	9.3	5.2	5.9	10	6.7	7.3	7.8	-	8.6	6.1
PFHxS	2013夏	2013冬	2014夏	2014冬	2015夏	2015冬	2016夏	2016冬	2017夏	2017冬	2018夏	2018冬	2019夏	2019冬	2020夏	2020冬	2021冬
下泉	0.50	0.50	0.60	0.90	0.70	0.60	0.50	1.3	0.50	0.60	0.63	0.45	0.50	0.50	-	0.64	0.47
動物公園	11	10	24	12	16	8.4	12	9.4	10	5.7	11	7.9	7.4	5.3	3.1	8.2	3.2
六方	0.50	1.1	0.90	1.3	1.2	1.2	1.0	1.8	2.2	1.4	2.3	1.8	1.2	1.3	-	2.8	1.7
汐留	0.40	0.50	0.90	0.80	0.80	1.2	1.5	0.60	0.20	0.40	1.0	0.90	0.90	0.90	-	0.96	0.5
八千代芦太	0.40	0.40	0.30	0.60	0.60	0.20	0.40	1.0	1.0	0.90	0.63	0.43	0.50	0.40	-	0.54	0.42

※2020夏は、7日間連続調査の平均値

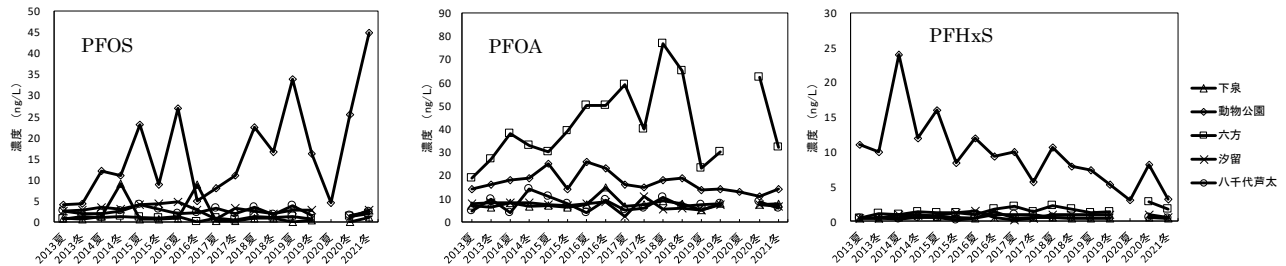


図3 経年変化