

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 16 報)

石渡 慶秀¹、山野 速星²、中嶋 尚隆¹、遠藤 ひとみ²

(1 環境保健研究所 環境科学課・現 環境保全部環境規制課 2 同 環境科学課)

要旨 当所では、有機フッ素化合物 (PFAS) 調査を 2008 年度から行っており、2024 年度は市内計 11 地点で調査を行った。その結果、継続地点の PFOS と PFOA の濃度は、ともに 2023 年度と比較して概ね横ばいであった。PFOS 濃度は、最大値 24ng/L を示し、PFOA 濃度は、最大値 21ng/L を示した。

Key Words : PFAS, 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 (PFAS) 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、難分解性であることから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。

2020 年 5 月に 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 以下と定められている。²⁾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 PFOS の代替物質であるペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) が要調査項目に位置付けられた。³⁾なお、PFOS、PFOA および PFHxS は、いずれも「化学物質の審査およ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ている。

海外では、米国環境保護庁が 2024 年 4 月に新たな飲料水基準を公布⁴⁾し、PFOS および PFOA の基準値はそれぞれ 4.0ng/L と定められたほか、PFNA、PFHxS、PFBS および PFOA の代替物質である GenX も規制の対象とされた。

当所では、2008 年度から PFAS の調査を継続して行っており、2021 年度からは継続地点中、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にかけての 5 地点 (六方上、事業所付近、暗渠、橋 3、橋 1) を追加し、調査を続けている。2024

年度は 8 月 26 日に 10 地点で継続調査を行ったほか、2023 年度に新規で調査を行った 5 地点のうち 1 地点のみ再度調査を行った。

2. 方法

2.1 調査地点

2024 年度における調査地点を図 1 に示す。図 1 の 1～5 は 2008 年度または 2009 年度から調査を継続している地点であり、本市の主要河川である鹿島川の下泉橋、葭川の動物公園と六方、花見川の汐留橋と八千代芦太の 5 地点を調査地点として選り試料採取を行った。



図 1 調査地点

また、図 1 の 6～10 は 2021 年度から追加した調査地点であり、地点を拡大したものが図 2 となる。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)を調査地点として選り試料採取を行った。

図 1 の 11 は 2023 年度に新規で調査を行った検見川の浜西側であり、2024 年度も引き続き調査を行った。

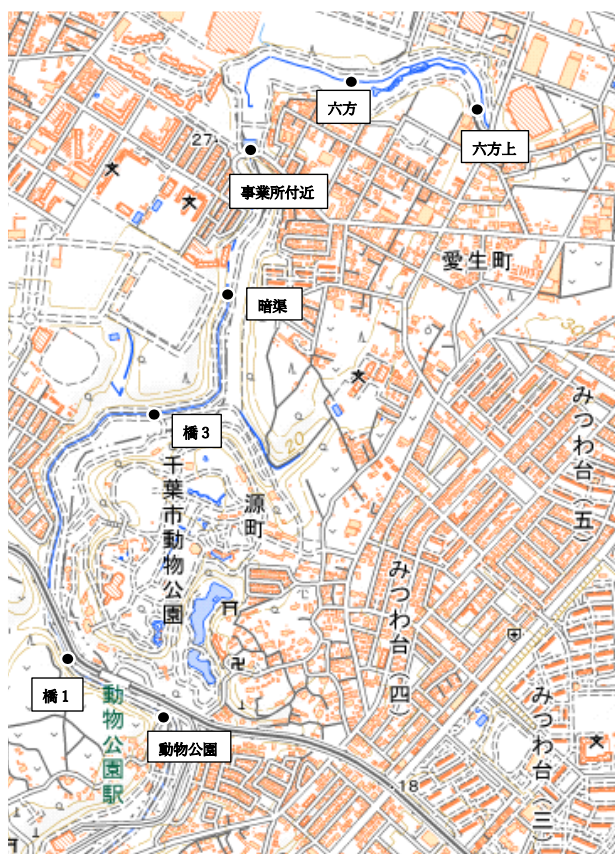


図 2 調査地点(六方周辺) 出典: 国土地理院

2.2 対象物質

対象物質は、混合標準溶液 PFAC-MXB (Wellington Laboratories) に含まれる PFOA を含むペルフルオロカルボン酸類 (PFCA) 13 物質、PFOS を含むペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFAS) 4 物質、および Ammonium perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoate) (GenX) (富士フイルム和光純薬) の計 18 物質とした(表 1)。

2.3 試薬および器具

リン酸、酢酸アンモニウムは特級(富士フイルム和光純薬)、アンモニア水は特級(関東化学)、メタノール、アセトニトリルは LC/MS 用(富士フイルム和光純薬)を用いた。水は超純水製造装置 Milli-Q (メルクミリポア)により精製した超純水を使用した。前処理は、全自動固相抽出装置 AquaTrace ASPE899 (ジーエルサイエンス)を使用し、固相カートリッジについては、Oasis Wax Plus (225mg) (Waters)を用いた。

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	$CF_3(CF_2)_{10}COOH$
PFTTrDA :Perfluorotridecanoic acid	$CF_3(CF_2)_{11}COOH$
PFTeDA :Perfluorotetradecanoic acid	$CF_3(CF_2)_{12}COOH$
PFHxDA :Perfluorohexadecanoic acid	$CF_3(CF_2)_{14}COOH$
PFOA :Perfluorooctadecanoic acid	$CF_3(CF_2)_{16}COOH$
PFBS :Perfluorobutane sulfonate	$CF_3(CF_2)_3SO_3H$
PFHxS :Perfluorohexane sulfonate	$CF_3(CF_2)_5SO_3H$
PFOS :Perfluorooctane sulfonate	$CF_3(CF_2)_7SO_3H$
PFDS :Perfluorodecane sulfonate	$CF_3(CF_2)_9SO_3H$
GenX :Ammonium perfluoro(2-methyl-3-oxahexanoate)	$CF_3(CF_2)_2OCF(CF_3)COONH_4$

2.4 標準液

標準原液は混合標準溶液 PFAC-MXB 17 種(各 $2 \mu g/mL$ メタノール溶液)(Wellington Laboratories)に内部標準物質としてラベル化体混合液 MPFAC-MXA 9 種($2 \mu g/mL$ メタノール溶液)を混合し、内部標準物質が $2 \mu g/L$ 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 $100 \mu g/L$ までの検量線用標準液を作成した。また、GenX は $100 \mu g/mL$ メタノール溶液に内部標準物質としてラベル化体混合液 MPFAC-MXA 9 種($2 \mu g/mL$ メタノール溶液)(Wellington Laboratories)を混合し、内部標準物質が $2 \mu g/L$ 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 $50 \mu g/L$ までの検量線用標準液を作成した。

2.5 試料の前処理

採取した試料 1000mL をリン酸(1+4)で pH3 に調整後、内部標準物質を添加し、固相カートリッジに 10mL/min で通液した。全量通液後、試料容器を水で 2 回および 70%メタノール水溶液で 3 回洗浄し、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に 10 分間窒素吹付けを行い乾燥させた後、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約 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

測定は LC/MS/MS ACQUITYUPLC H-Class PLUS / Xevo TQ-S micro(Waters)により行い、分離カラムは ACQUITY

UPLC BEH C18 (1.7 μ m 2.1 \times 100mm) (Waters) を使用し、リテンションギャップカラムとして ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μ m 3 \times 50mm) (Waters) 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 15 報に準じた。

3. 結果

PFAS の測定結果を表 2 に、また、PFOS、PFOA および PFHxS の地点別経年変化を図 3 に示す。なお、PFOS および PFOA の分岐異性体については、国の通知⁵⁾の別添留意事項に基づき、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定して、直鎖体の標準品で作成した検量線により分岐異性体を定量した。

鹿島川と花見川では、PFOS、PFOA および PFHxS の濃度は概ね横ばいであった。また、例年同様葭川の調査地点と比較して、低濃度の傾向であった。葭川では、昨年度と同様に、他の調査地点と比較して、六方上を除く全地点で PFOS または PFOA の濃度が高かった。昨年度 52ng/L と高濃度の PFBA が検出された検見川の浜西側は、今回の調査では 17ng/L であった。また、GenX は PFOA 濃度の高い地点で 10ng/L 以上の比較的高い値が検出された。

PFOS および PFOA それぞれの分岐異性体の濃度比率を表 3 に示す。要監視項目の PFOS および PFOA (合算値) については、事業所付近で 60ng/L、暗渠で 51ng/L と、計 2 地点で指針値である 50ng/L を超過していた。

PFOA の異性体比率は、葭川の各地点において 6~12% だった。他の河川の比率もすべて 10% 未満であった。

PFOS の異性体比率は、葭川の各地点において 36~53% だった。その他の河川の比率は、最高値は下泉の 49%、最低値は八千代芦太の 35% となった。

PFOA の分岐異性体の比率は、いずれの地点も概ね 10% の範囲内で推移していた。一方、PFOS では概ね 20% のばらつきがあった。

4. 考察

要監視項目の PFOS および PFOA が高濃度である葭川について、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。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。この結果は昨年

度と同様の傾向を示しており、発生源等が異なることが考えられる。

また、PFOS および PFOA の分岐異性体については、製法により異性体の存在割合が異なることが知られているが、2024 年度の葭川の各地点の結果より、PFOA は 6~12%、PFOS は 36~53% の範囲であり、各地点において同様の製法で製造されたものによる汚染であることが考えられた。

PFHxS は近年の調査と同様の濃度が検出され、PFOS 同様に六方およ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。

検見川の浜西側で PFBA が検出された原因については、2023 年度より導入した全自動固相抽出装置のチューブやシリンジにフッ素系樹脂が使用されていることから、装置部材に由来する PFAS が溶出した可能性もあるが、ブランク試験の 10 倍以上の濃度が検出されており、原因を明らかにするため調査を継続する必要がある。

今後も、PFAS に関する国内外の動向を注視しつつ、市域における実態把握に努めていくとともに、分析にあたり定量下限値引き下げ等の検討も行う予定である。

文 献

- 1) J. P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, Environ. Sci. Technol., **35**, 1339-1342, 2001.
- 2) 中央環境審議会：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). 中環審第 1120 号, 令和 2 年 5 月 28 日.
- 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. 環水大発第 2103262 号, 令和 3 年 3 月 26 日
- 4) Biden-Harris Administration Finalizes First-Ever National Drinking Water Standard to Protect 100M People from PFAS Pollution, <https://www.epa.gov/newsreleases/biden-harris-administration-finalizes-first-ever-national-drinking-water-standard> (URL は 2025 年 12 月 19 日現在)
- 5) 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). 環水大発第 2005281 号, 環水大発第 2005282 号, 令和 2 年 5 月 28 日.

表2 調査結果

採水日：2024年8月26日 (ng/L)

河川名	地点名	PFBA	PFDA	PFDoA	PFHpA	PFHxA	PFHxDA	PFNA	PFOA (直鎖体)	PFOA (異性体)	PFODA	PFPeA	PFTeDA	PFTrDA	PFUdA
鹿島川	下泉	6.0	0.11	0.02	2.7	6.6	<0.02	1.3	9.8	1.0	<0.02	5.1	<0.02	<0.02	0.05
	六方上	3.9	0.16	0.05	1.2	2.6	<0.02	0.87	2.3	0.30	<0.02	2.1	0.03	0.05	0.16
葭川	六方	6.0	0.18	0.03	3.3	4.2	<0.02	4.7	21	1.4	<0.02	2.9	<0.02	0.03	0.10
	事業所付近	6.6	0.24	0.05	4.0	5.0	<0.02	5.2	18	1.4	<0.02	4.0	0.03	0.04	0.12
	暗渠	6.5	0.23	0.03	3.8	4.8	<0.02	4.6	17	1.3	<0.02	3.8	0.02	0.03	0.10
	橋3	5.3	0.21	0.02	3.1	4.0	<0.02	3.9	14	1.1	<0.02	3.2	<0.02	<0.02	0.08
	橋1	5.0	0.18	0.03	2.8	3.7	<0.02	3.1	12	1.1	<0.02	3.3	0.03	0.02	0.08
	動物公園	4.7	0.28	0.04	2.8	3.5	<0.02	3.9	12	0.97	<0.02	3.0	<0.02	0.02	0.14
花見川	汐留	9.5	0.32	0.08	2.5	5.9	<0.02	1.5	3.9	0.40	<0.02	5.9	0.02	0.04	0.23
	八千代芦太	5.1	0.33	0.02	2.9	3.0	<0.02	1.7	7.8	0.79	<0.02	2.7	<0.02	<0.02	0.06
東京湾	検見川の浜西	17	0.42	0.05	1.2	2.2	<0.02	2.1	2.1	0.19	<0.02	4.4	<0.02	0.02	0.19

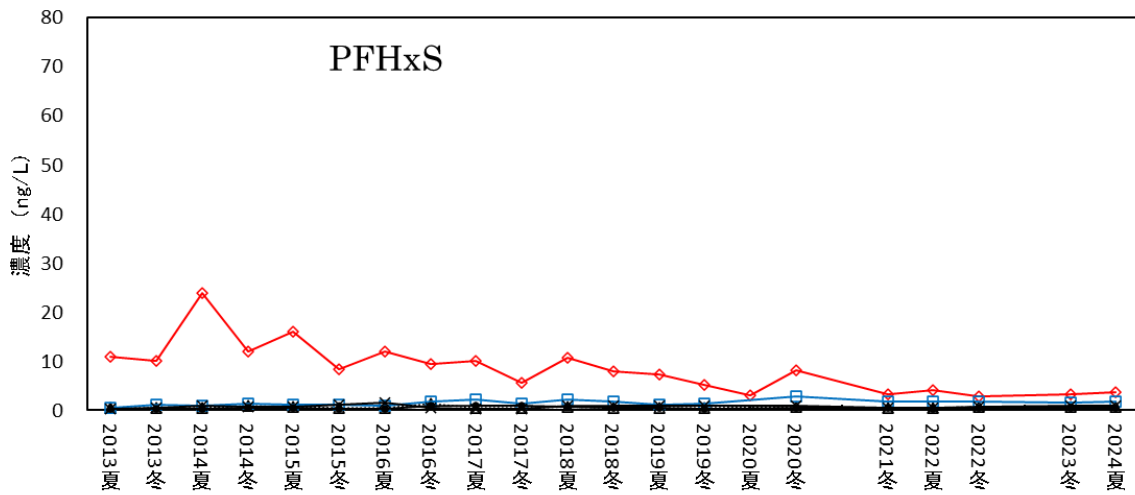
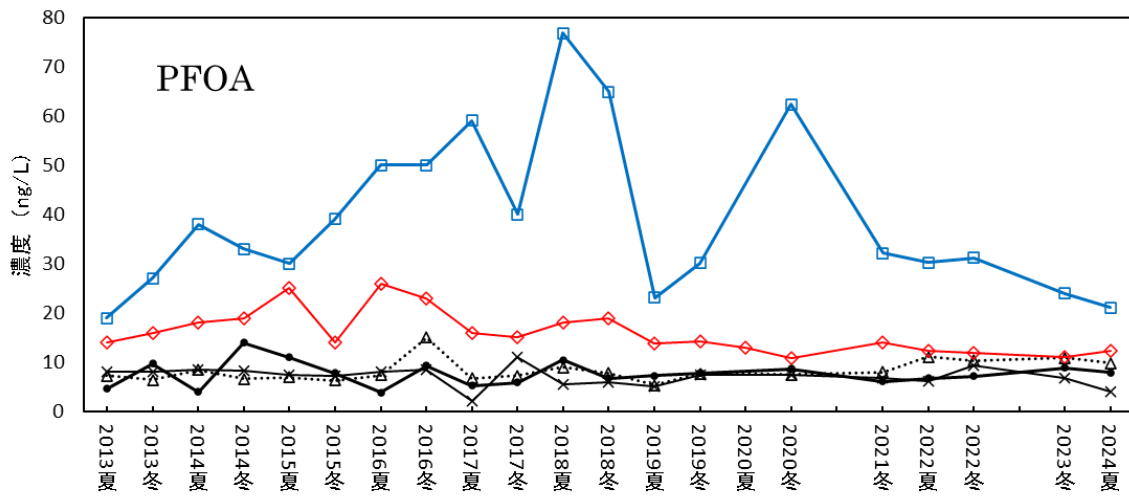
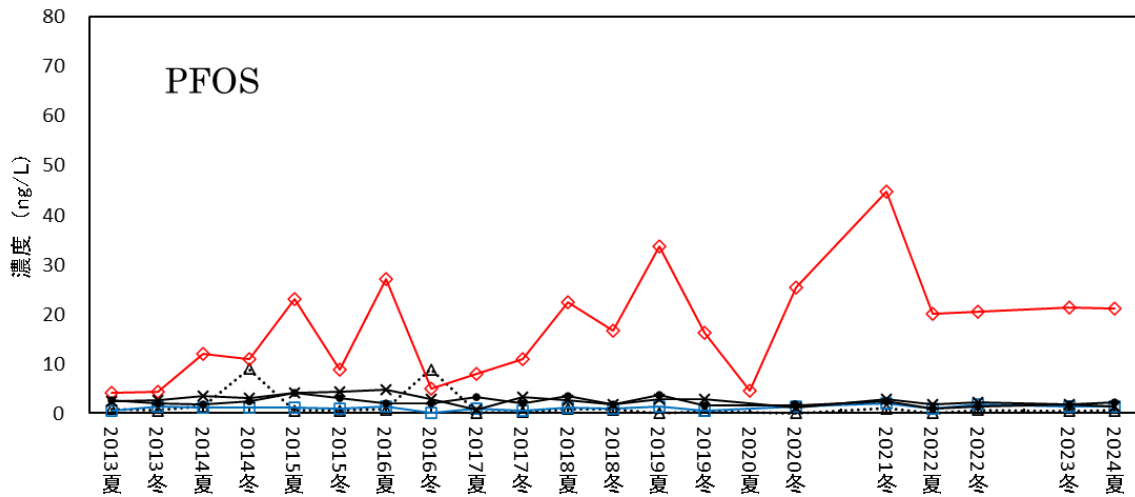
採水日：2024年8月26日 (ng/L)

河川名	地点名	PFBS	PFDS	PFHxS	PFOS (直鎖体)	PFOS (異性体)	GenX	合計値
鹿島川	下泉	1.4	0.04	0.70	0.62	0.60	7.7	44
	六方上	0.88	<0.02	1.0	0.54	0.62	0.73	17
葭川	六方	0.91	<0.02	1.9	1.4	1.5	1.9	51
	事業所付近	1.2	<0.02	6.1	24	16	25	117
	暗渠	1.2	<0.02	5.6	19	14	22	104
	橋3	0.99	<0.02	4.6	18	12	16	87
	橋1	0.95	<0.02	4.1	14	10	15	76
	動物公園	0.90	<0.02	3.8	21	12	13	83
花見川	汐留	0.80	<0.02	0.95	1.3	1.0	1.6	36
	八千代芦太	0.87	<0.02	0.49	2.2	1.2	0.51	30
東京湾	検見川の浜西	0.43	<0.02	0.48	2.5	1.5	11	46

表3 PFOS および PFOA の分岐異性体の比率

採水日：2024年8月26日 (ng/L)

河川名	地点名	PFOS (直鎖体)	PFOS (異性体)	比率(%)	PFOA (直鎖体)	PFOA (異性体)	比率(%)	合算値 (PFOS, PFOA)
鹿島川	下泉	0.62	0.60	49	9.8	1.0	9	12
	六方上	0.54	0.62	53	2.3	0.30	12	3.8
葭川	六方	1.4	1.5	51	21	1.4	6	25
	事業所付近	24	16	40	18	1.4	7	60
	暗渠	19	14	42	17	1.3	7	51
	橋3	18	12	39	14	1.1	7	45
	橋1	14	10	41	12	1.1	8	37
	動物公園	21	12	36	12	0.97	7	46
花見川	汐留	1.3	1.0	44	3.9	0.40	9	6.7
	八千代芦太	2.2	1.2	35	7.8	0.79	9	12
東京湾	検見川の浜西	2.5	1.5	37	2.1	0.19	8	6.3



- ...▲... 下泉
- ◇— 動物公園
- 六方
- ×— 汐留
- 八千代芦太

※2020 夏は動物公園のみ実施、かつ7日間連続調査の平均値

※2021 および 2023 以降、調査は年1回に変更

図3 経年変化