

千葉市の水域における PFCs 調査 (第4報)

金井祐貴、遠藤ひとみ、鈴木 新、大塚 大、平山雄一

要 旨

PFOS および PFOA のみの測定から PFCs への対象物質の拡大に伴い、濃縮時の固相カラムとその溶出溶媒、LC/MS/MS 測定時の分離カラムの変更を行い、最適条件を検討した。河川の実態調査では、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFuDA、PFHxS が初めて検出された。特に、PFNA、PFHxS が最大 28、22ng/L をそれぞれ別地点で検出された。継続測定地点では、大きな濃度変動は見られなかったが、以前に高濃度が検出された六方調整池では PFOS の減少傾向が見られ、PFOA は横ばいであった。

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 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測定機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。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

対象物質を拡大するに当たり、試料を Sep-Pak Concentrator を用いて加圧通水する際の手法全般について検討した。検討にあたっては千葉県環境研究センターの方法^{1,2)}を参考にした。

表1 濃縮法の比較

	今回	従来法
固相カラム	Oasis Wax Plus	Presep-C (PFC) Short
溶出溶媒	1%アンモニア/メタノール	メタノール 100%
試料量の設定	容器の全量	容器中の一定量

なお、標準物質は Wellington Laboratories 製 PFAC-MXB を、サロゲート物質は同社製 MPFAC-MXA を用いた。

2.1 固相カラム及び溶出溶媒について

PFCs の一斉分析にあたり、固相カラムは、Oasis Wax Plus とした。妨害除去のため Sep-Pak Concentrator をメタノール洗浄した際、従前はメタノールを溶出溶媒としたため、装置等へのメタノール残留は大きな損失要因であった。今回の手法で固相カラムの変更とコンディショニング時に 2%ギ酸の通液を追加したことで対象物質はメタノールに溶出されなくなり、洗浄後の乾燥が不要になった。また、試料容器の洗いこみをメタノールで行えるため、回収率を向上することができた。さらに、既報では Oasis Wax Plus を用いたメタノール及び濃アンモニア/メタノールによる 2 段階溶出を検討したが、今回の実態調査では 1%アンモニア/メタノール 5mL の 1 段階溶出を採用し操作を簡便化したが問題はなかった。

3 LC/MS/MS 分析法に関する検討

対象物質の種類が多くなったことに対応し、LC 条件、MS 条件ともに検討した。

3.1 LC 条件について

分離カラムは従来の Waters XBridge から参考法に従い Waters Atlantis T3 に変更した。

移動相は従来どおり 10mM 酢酸アンモニウムとアセトニトリルを用いた。今回は PFOS および PFOA よりも分子量の大きな化合物も対象としたため、グラジエント条件を変え全体の測定時間も大幅に延長した。

3.2 MS 条件について

対象物質及びサロゲート物質に対応した条件を組み立てた。今回より多項目一斉分析としたので、MS/MS の感度をとるために確認イオンのモニタを外し定量イオンのみとした。

4 千葉市内における有機フッ素化合物(PFCs)の実態調査

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(表2)。全地点でいずれかのPFCsが検出された。

花見川ではPFOAが11~28 ng/L、PFOSが4.4~7.2 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。また、測定項目を増加したことにより、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFHxS、PFNAが新たに検出された。とくに、PFNAは3地点で18~28 ng/Lの高濃度で検出されている。

葭川ではPFOAが18~35 ng/L、PFOSが<2~10 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。六方調整池で以前に検出されていたPFOSが不検出であったが、これは、不明の発生源から今回の採水時には排出されていない可能性が高い。この河川でも花見川と同様にPFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFHxS、PFNAが新たに検出された。とくに、PFHxSは動物公園前で22 ng/Lの高濃度で検出された。しかし、上流の六方調整池では検出されておらず、採水地点の間に発生源が存在することが考えられる。

鹿島川はPFOAが13 ng/L、PFOSが2.3 ng/L 検出されたが、これまでの調査よりもやや濃度が高かった。この河川でもPFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpAが検出された。

継続的に測定を行っているPFOS(表3)については、前述の六方調整池でH22夏以降2.0ng/L近辺へと大きく減少しているほかは従来の範囲内にある。PFOA(表4)は、八千代芦太で過去最大の28ng/Lを検出したほか、他の地点もH22冬に続く高めの結果が得られたがおおむね横ばい傾向である。葭川の2地点は比較的高めで安定している。

表2 PFCsの分析結果 (単位 ng/L)

河川名	鹿島川		葭川		花見川		
	下泉橋	動物公園前	六方調整池	汐留橋	花島橋	八千代芦太	
PFBA	4.0	3.3	3.6	5.0	4.5	4.6	
PFPeA	2.5	2.1	<2.0	2.9	2.0	3.0	
PFHxA	3.2	3.8	2.3	5.2	3.5	5.1	
PFHpA	2.6	2.7	2.9	2.4	2.6	5.5	
PFOA	13	18	35	12	11	28	
PFNA	2.1	4.0	5.8	20	18	28	
PFDA	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	
PFUdA	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	2.3	<2.0	
PFBS	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	<2.0	
PFHxS	<2.0	22	<2.0	2.5	<2.0	<2.0	
PFOS	2.3	10	<2.0	4.4	7.2	6.9	

表3 PFOSの分析結果(経年) (単位 ng/L)

PFOS	H20	H21 夏	H22 夏	H22 冬	H23 冬
八千代芦太	-	3.1	4.2	180	6.9
勝田管理橋	-	-	2.9	6.6	-
花島橋	-	-	-	-	7.2
汐留橋	3.1	4.7	5.3	33	4.4
六方調整池	-	36	2.0	2.6	<2.0
動物公園前	25	23	5.6	14	10
下泉橋	0.5	2.1	0.7	7.6	2.3
青柳橋	1.3	0.3	-	-	-
高本谷橋	1.4	-	-	-	-

表4 PFOAの分析結果(経年) (単位 ng/L)

PFOA	H20 冬	H21 夏	H22 夏	H22 冬	H23 冬
八千代芦太	-	5.9	9.3	23	28
勝田管理橋	-	-	14	13	-
花島橋	-	-	-	-	11
汐留橋	7.9	11	15	130	12
六方調整池	-	9.2	32	53	35
動物公園前	23	16	17	48	18
下泉橋	3.5	7.9	7.1	28	13
青柳橋	8.9	2.4	-	-	-
高本谷橋	8.2	-	-	-	-

5 まとめ

今回、PFOSおよびPFOA以外のPFCsを分析するのは始めてであったため、分子量の大きな物質については、十分な感度が取れるところまで条件を詰めることができなかった。今後、これらの物質についても分析できるよう検討を進めていく。

分析結果については、PFOSおよびPFOAを除くと初測定となるため、過去との比較は行えなかったが、初めて検出された物質も多く、次年度以降に引き続き監視していく予定である。

6 参考文献

- 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)