

千葉市の水域における PFCs 調査 (第5報)

金井祐貴、鈴木 新、大塚 大、平山雄一、宮本 廣

要 旨

PFOS 及び 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は昨年度と変更せず、MS/MS の最適条件を検討した。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。特に、PFNA、PFHxS が最大 23、15 ng/L をそれぞれ別地点で検出された。これは昨年度の調査においても同地点で検出された。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パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、パーフルオロオクタン酸 (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、PFCs 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) PFCs 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)。

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。

(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。今回の手法では、試料をリン酸で pH3 程度に調整後、全量を 10 mL/分で固相抽出した。試料を全て通水した後、水 10 mL で 2 回、70%メタノール水溶液 10 mL で 3 回洗いこみ、洗浄液を同様に通水することで回収率を向上することができた。最後に、1%アンモニア/メタノール 5mL により PFCs を溶出した。溶出液は窒素吹き付けにより濃縮後、70%メタノール水溶液で 1 mL に定容した。

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。分析は LC/MS/MS(Waters 社製 Alliance 2695-Quattro micro API)を使用した。

(1) LC 条件について

分離カラムは Waters Atlantis T3(3 μm, 2.1×150 mm)を使用した。

移動相は従来どおり 10 mM 酢酸アンモニウムとアセトニトリルを用いた。PFCs の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(45 min から 60 min)。

(2) MS/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³⁾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定量イオンのみとし、内部標準法で定量した。

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5地点 (図1) を選び調査を行った (表2、図2)。全地点でいずれかのPFCsが検出された。

花見川ではPFOAが8.9~13 ng/L、PFOSが1.9~2.6 ng/L検出され、近年の調査より減少していることがわかった。また、PFOS及びPFOAのほかに、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxSの9物質が検出された。とくに、PFNAは2地点で5.7~23 ng/Lと昨年に引き続き高濃度で検出されている。

葭川ではPFOAが19~32 ng/L、PFOSが0.9~4.4 ng/L検出されたが、PFOAに関してはこれまでの調査とほぼ同じ濃度であった。六方調整池で昨年不検出であったPFOSは感度向上により検出できるようになった。また、PFOSは近年減少傾向がみられる。この河川でも花見川と同様にPFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFBS、PFHxSの9物質が検出された。とくに、PFHxSは動物公園前で15 ng/Lと昨年に引き続き高濃度で検出された。しかし、上流の六方調整池ではほとんど検出されておらず、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5.7 ng/L、PFOSが0.5 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PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFNA、PFBS、PFHxSの7物質が検出された。

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2.0 ng/L近辺へと大きく減少しており、他も減少傾向がみられる。PFOA (表4) は、H23冬より低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 (H. 25. 2. 26 採取) (単位 ng/L)

河川名	鹿島川	葭川		花見川	
地点名	下泉橋	動物公園前	六方調整池	汐留橋	八千代芦太
PFBA(4)	3.4	2.5	2.8	3.3	2.2
PFPeA(5)	1.1	1.2	1.4	2.1	1.3
PFHxA(6)	1.2	2.2	1.6	3.4	2.1
PFHpA(7)	1.3	2.7	3.5	2.8	2.7
PFOA(8)	5.7	19	32	8.9	13
PFNA(9)	0.8	3.6	6.8	5.7	23
PFDA(10)	<0.4	1.5	<0.4	1.0	0.5
PFUdA(11)	<0.4	0.5	0.6	2.2	<0.4
PFDoA(12)	<1	<1	<1	<1	<1
PFBS(4)	0.6	1.6	<0.4	0.5	0.5
PFHxS(6)	0.5	15	0.7	0.6	0.5
PFOS(8)	0.5	4.4	0.9	2.6	1.9
PFDS(10)	<1	<1	<1	<1	<1

注) 物質名の後の()内数字は骨格の炭素数を示す



図1 PFCs調査地点

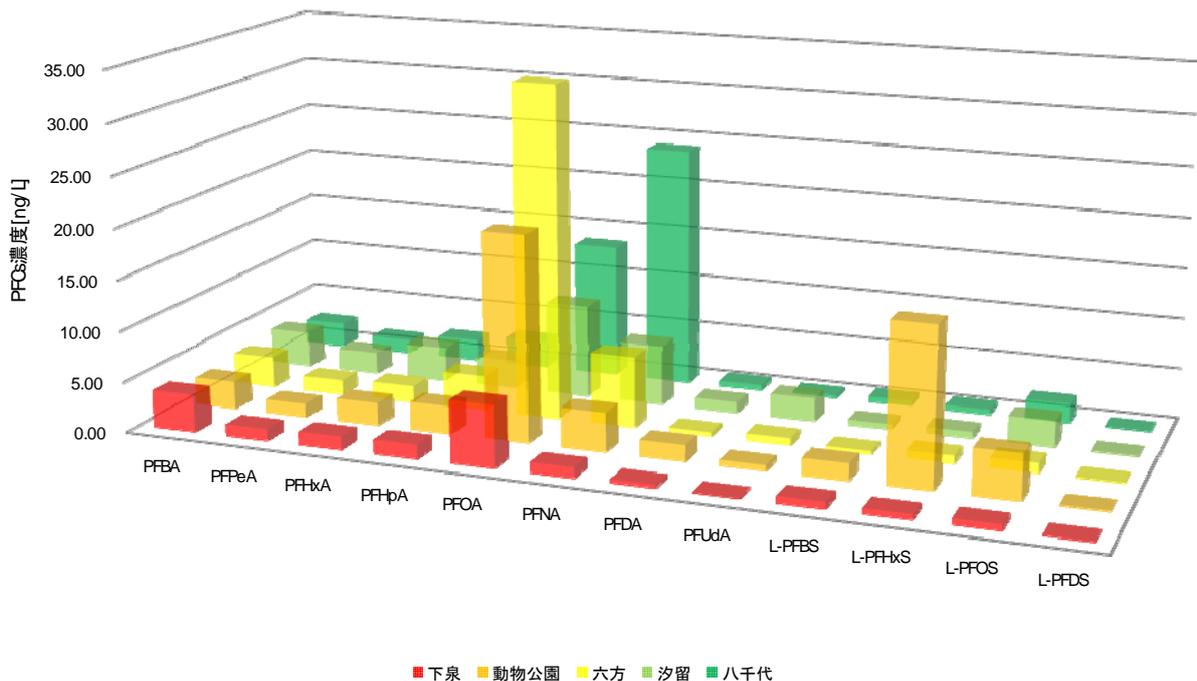


図2 PFCsの分析結果

表3 PFOSの分析結果(経年) (単位 ng/L)

PFOS	H20	H21 夏	H22 夏	H22 冬	H23 冬	H24 冬
八千代芦太	-	3.1	4.2	180	6.9	1.9
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	2.6
六方調整池	-	36	2.0	2.6	<2.0	0.9
動物公園前	25	23	5.6	14	10	4.4
下泉橋	0.5	2.1	0.7	7.6	2.3	0.5
青柳橋	1.3	0.3	-	-	-	-
高本谷橋	1.4	-	-	-	-	-

注) -は採水なし

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	H24 冬
八千代芦太	-	5.9	9.3	23	28	13
勝田管理橋	-	-	14	13	-	-
花島橋	-	-	-	-	11	-
汐留橋	7.9	11	15	130	12	8.9
六方調整池	-	9.2	32	53	35	32
動物公園前	23	16	17	48	18	19
下泉橋	3.5	7.9	7.1	28	13	5.7
青柳橋	8.9	2.4	-	-	-	-
高本谷橋	8.2	-	-	-	-	-

5 まとめ

今回、PFOS及びPFOA以外のPFCsの分析は昨年と比較し、分子量の大きい物質を2種類測定可能となり、感度についても全体的に上昇した。分子量のさらに大きな物質については、ほとんど感度が取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は昨年度と同地点の花見川八千代芦太でPFNAが高濃度で検出された。また同様に葎川動物公園前でPFHxSが高濃度で検出された。今後も継続して検出されるか、新たにPFCsが検出されるかを次年度以降に引き続き監視していく予定である。

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)
- 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)