

## 千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 8 報)

坂元 宏成、天野 知宏、五木田 正、平山 雄一

(環境保健研究所 環境科学課)

**要 旨** 2015 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) の濃度は、昨年度から一部の地点でやや増加傾向が見られ、0.6~23 ng/L であり、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の濃度は横ばい傾向で 6.3~39 ng/L であった。全ての地点で、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 16 ng/L と他地点より高濃度で検出された。また、例年どの地点でも低濃度であったペルフルオロブタン酸 (PFBA) 及びペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA) について、10 ng/L 以上の濃度で検出された地点があった。

**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<sup>1)</sup>が懸念されている。日本では、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。

毒性については、肝及び腎毒性、発達毒性が指摘されており、米国環境保護庁 (EPA) では、これまで飲料水の暫定健康勧告値を PFOS: 200 ng/L, PFOA: 400 ng/L としていたが、2016 年になり、最新の知見に基づき生涯曝露を想定した、新たな健康勧告値 (PFOS 及び PFOA の合計濃度で 70 ng/L) を公表している。

そのような中、本研究では、2011 年度から千葉市内河川において、PFOS 及び PFOA を含む PFCs の汚染実態調査を進めてきた。2015 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鹿島川から下泉、葭川から源町 407 番地地先と六方、花見川から汐留と八千代芦太の 5 地点を測定地点として選び、夏季 (2015 年 8 月 24 日) および冬季 (2016 年 2 月 15 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)。

表 1 対象物質

	化合物名	分子式
PFBA	:Perfluorobutanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH
PFPeA	:Perfluoropentanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH
PFHxA	:Perfluorohexanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH
PFHpA	:Perfluoroheptanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH
PFOA	:Perfluorooctanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH
PFNA	:Perfluorononanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH
PFDA	:Perfluorodecanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH
PFUdA	:Perfluoroundecanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH
PFDoA	:Perfluorododecanoic acid	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH
PFBS	:Perfluorobutane sulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H
PFHxS	:Perfluorohexane sulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H
PFOS	:Perfluorooctane sulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> SO <sub>3</sub> H
PFDS	:Perfluorodecane sulfonate	CF <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H



図1 測定地点

### 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<sup>2),3)</sup>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。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PFOSが0.6 ng/L、PFOAが6.3~6.9 ng/L検出された。これらは、これまでの調査と同程度の濃度であり、調査地点の中で最も低濃度であった。

葭川ではPFOSが0.9~23 ng/L、PFOAが14~39 ng/L検出された。動物公園におけるPFOS濃度は、2014年からやや上昇しており、夏季、冬季ともに市内最高値（それぞれ23 ng/L、8.9 ng/L）であった。また、PFOAは六方で39 ng/L、動物公園で25 ng/Lが検出され、例年と同程度の濃度であり、調査地点の中でそれぞれ1番目、2番目に高濃度であった。動物公園では、その他の物質でも、PFHxSが16 ng/L、PFHxAが26 ng/L検出され、いずれも調査地点の中で最高値であった。PFHxSは、例年、他地点ではほとんど検出されず、

表2 調査結果

化合物名	採水日：2015.8.24 (ng/L)					
	鹿島川		葭川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太	
PFBA	4.8	3.9	3.0	5.2	3.0	
PFPeA	2.0	8.3	1.3	3.0	1.8	
PFHxA	4.1	26	2.1	5.6	3.6	
PFHpA	1.9	2.8	1.9	5.0	2.4	
PFOA	6.9	25	30	7.4	11	
PFNA	1.1	4.1	6.3	5.0	26	
PFDA	<0.4	1.0	<0.4	1.6	1.3	
PFUdA	<0.4	<0.4	0.5	1.0	5.6	
PFDoA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	
PFBS	0.6	2.0	0.4	0.5	0.6	
PFHxS	0.7	16	1.2	0.8	0.6	
PFOS	0.6	23	1.1	4.1	4.2	
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

化合物名	採水日：2016.2.15 (ng/L)					
	鹿島川		葭川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太	
PFBA	4.0	3.1	4.1	3.6	13	
PFPeA	2.0	1.8	1.5	2.1	1.9	
PFHxA	5.1	6.8	3.8	4.4	13	
PFHpA	1.8	2.5	2.9	1.8	2.4	
PFOA	6.3	14	39	7.2	7.8	
PFNA	0.9	2.8	5.0	4.9	3.6	
PFDA	0.1	0.2	0.6	0.6	2.1	
PFUdA	0.1	0.1	0.3	2.8	1.0	
PFDoA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	
PFBS	0.7	1.0	0.5	0.7	0.4	
PFHxS	0.6	8.4	1.2	1.2	0.2	
PFOS	0.6	8.9	0.9	4.3	3.0	
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

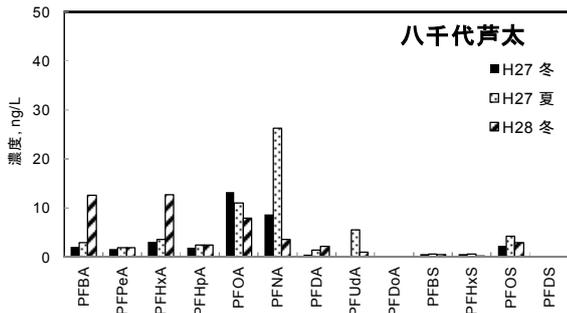
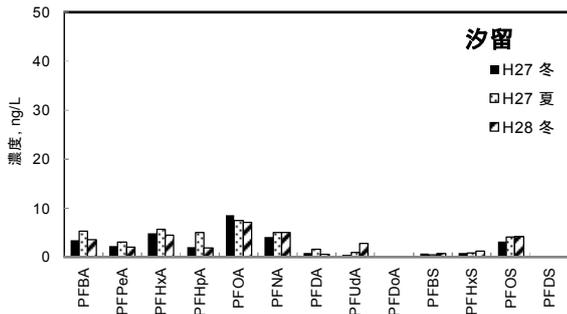
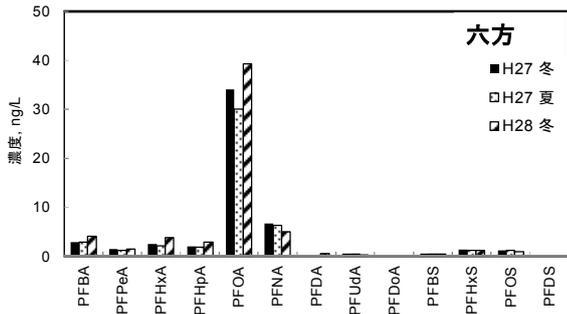
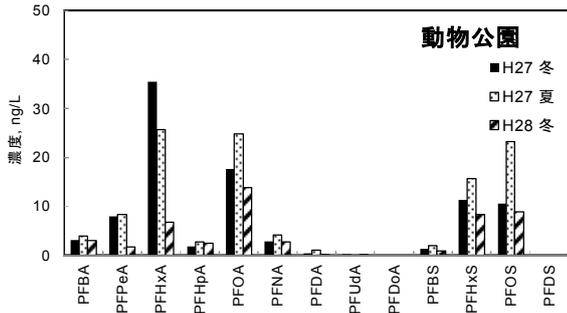
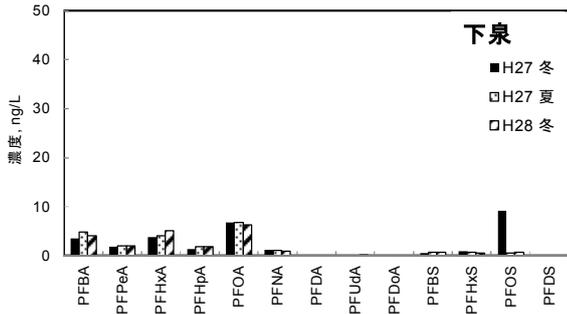


図2 地点毎の経年変化

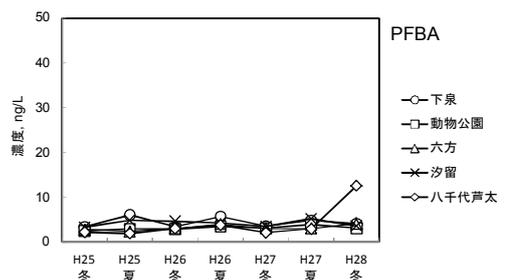
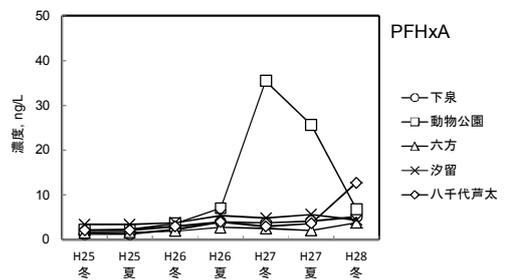
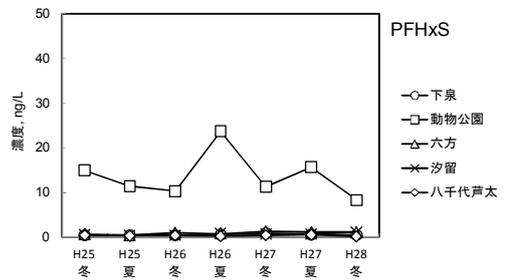
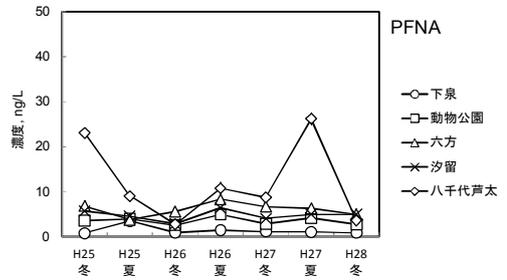
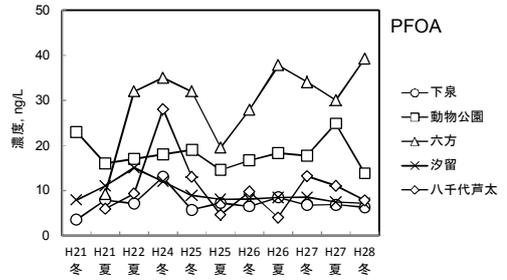
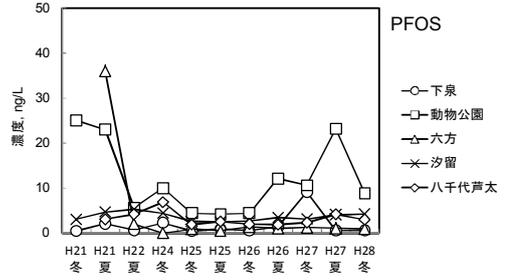


図3 物質毎の経年変化

動物公園でのみ高濃度の傾向がある。一方、動物公園の PFHxA 濃度は、2015 年の冬季に上昇し、2015 年の夏季も高い傾向にあったが、2016 年の冬季は 2014 年以前と同様のレベルに戻った。

花見川では PFOS が 3.0~4.3 ng/L、PFOA が 7.2~11 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。他の物質に関しては、八千代芦太では、2015 年の夏季に PFNA が 26 ng/L、2016 年の冬季に PFBA 及び PFHxA が 13 ng/L と他地点と比べて高濃度であった。ただし、PFNA については、2016 年の冬季には他地点と変わらない濃度レベルとなっている。

2008 年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、2014 年から動物公園でやや上昇している。PFOA は、概ね横ばい傾向であるが、どの地点においても PFOS より高濃度である。その他の PFCs については、例年 PFHxS が比較的高濃度で検出されている葭川の動物公園では、依然 16 ng/L と他地点と比べて高濃度であった。例年どの地点でも低濃度であった PFBA 及び PFHxA については、PFBA は八千代芦太で、PFHxA は動物公園及び八千代芦太で、それぞれ 10 ng/L 以上の濃度で検出された。

### 3. 2 考察

2012 年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 2014 年から一部の地点でやや増加傾向が見られ、0.6~23 ng/L であり、PFOA は横ばい傾向で 6.3~39 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が<sup>4)</sup>、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 に関しては動物公園、汐留、八千代芦太の 3 地点で、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。また、PFOS 及び PFOA の合計濃度は 6.9~48 ng/L であり、全ての地点において EPA の飲料水の健康勧告値 70 ng/L を下回っていた。

その他の PFCs については、前述のとおり、動物公園で PFHxS 及び PFHxA が、八千代芦太で PFBA、

PFHxA 及び PFNA が、それぞれ 10 ng/L 以上の濃度で検出された。PFBA、PFHxS 及び PFHxA に関しては、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も考えられるが、原因については不明である。

また、同じ葭川で比較的距離も近い動物公園と六方において、高濃度の物質が異なる（図 2）が、2015 年に実施した追加調査の結果、PFOS、PFHxS については両地点間にある六方調整池付近に発生源があると推測している。

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)