

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 10 報)

鈴木 瑞穂、設楽 夕莉菜、坂元 宏成

(環境保健研究所 環境科学課)

要 旨 本研究所では有機フッ素化合物 (PFCs) の調査を 2008 年度から 10 年間行っており、本年度も市内 5 地点において PFCs12 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) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) については、一部地点で比較的高濃度であり、PFOS は 0.2~11 ng/L、PFOA は 2.2~59 ng/L であった。PFOS は 2010 年度に八千代芦太で高い値が検出されたが、それ以降は低濃度で推移している。PFOA についても 2010 年度に汐留で高い値が検出されたが、それ以降は低濃度で推移している。しかし、六方では近年 PFOA が上昇傾向である。

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) 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¹⁾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、本研究所では、2008 年度から PFCs の調査を行っており、本年度も 12 種の PFCs について、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。また、10 年間の調査結果についてもとりまとめたので併せて報告する。

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 12 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。本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 (2017 年 8 月 14 日) および冬季 (2018 年 3 月 5 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)。

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。



図1 測定地点

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^{2),3)}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、内標準物質を添加し、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 1500 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、経年変化を図 2

に示す。

鹿島川では、例年と同様、他の調査地点と比較して全ての物質について低濃度の傾向があり、濃度は概ね横ばいであった。

葎川では動物公園で、例年 PFPeA 及び PFHxA が他の調査地点と比較して高濃度の傾向にあるが、今回も夏季調査でそれぞれ 14 ng/L 及び 11 ng/L と高い値であった。また、2015 年度から 2016 年度に 5.0~27 ng/L と比較的高い PFOS が検出されているが、今回の調査では 7.9 ng/L、11 ng/L と若干の低下が見られた。同じく葎川の六方では、例年他の調査地点と比較して PFOA が高濃度であり、近年上昇傾向にある。今回の夏季調査では、過去最高濃度である 59 ng/L が検出された。

PFOS 及び PFOA については、2008 年度から継続して調査を行っているが、PFOS よりも PFOA のほうが高濃度の傾向がある。PFOS では 2010 年度に八千代芦太で 180 ng/L と高濃度で検出されたが、それ以降は低濃度で推移している。PFOA では、2010 年度に汐留で 130 ng/L と高濃度で検出されたが、以降汐留については低濃度で推移している。しかし、PFOA は PFOS よりも濃度の変動が大きく、六方では濃度が上昇傾向である。

表 2 調査結果

化合物名	採水日：2017.8.14 (ng/L)				
	鹿島川	葎川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太
PFBA	4.4	5.8	5.7	2.1	6.9
PFPeA	2.2	14	2.4	1.2	4.4
PFHxA	4.9	11	3.9	1.6	5.3
PFHpA	2.3	3.2	6.9	1.4	6.1
PFOA	6.7	16	59	2.2	5.2
PFNA	0.7	2.6	7.9	1.2	3.5
PFDA	0.1	0.8	0.0	0.3	1.4
PFUdA	<0.1	1.2	0.2	0.1	0.9
PFBS	0.5	2.3	0.6	0.5	0.6
PFHxS	0.5	10	2.2	0.2	1.0
PFOS	0.2	7.9	0.9	0.7	3.3
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

化合物名	採水日：2018.3.5 (ng/L)				
	鹿島川	葎川		花見川	
	下泉	動物公園	六方	汐留	八千代芦太
PFBA	3.7	3.0	3.3	6.3	4.1
PFPeA	2.3	3.1	1.4	2.8	2.1
PFHxA	3.5	3.3	2.6	6.8	4.8
PFHpA	1.9	2.4	3.4	3.7	2.5
PFOA	7.3	15	40	11	5.9
PFNA	1.0	3.6	4.4	4.2	3.9
PFDA	<0.4	<0.4	<0.4	1.2	0.7
PFUdA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4
PFBS	0.6	0.8	0.5	0.9	0.6
PFHxS	0.6	5.7	1.4	0.4	0.9
PFOS	0.3	11	0.5	3.3	2.0
PFDS	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

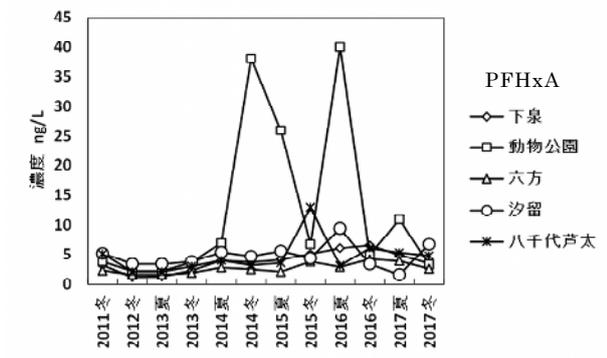
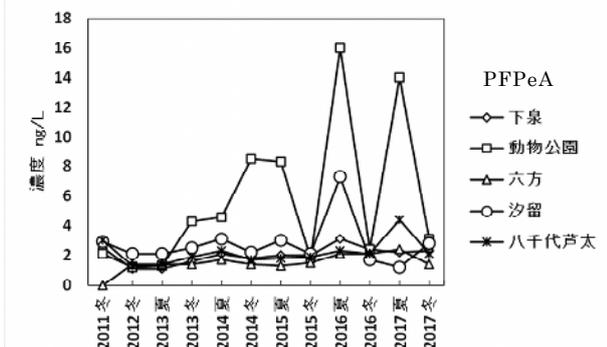
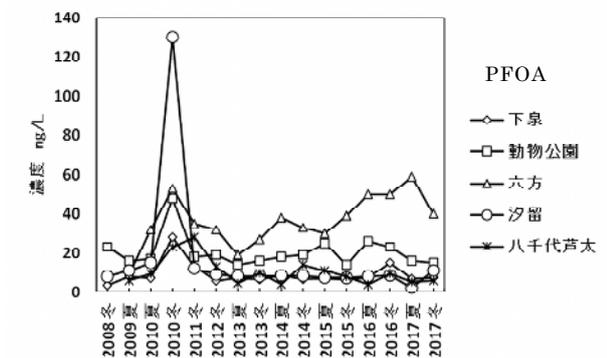
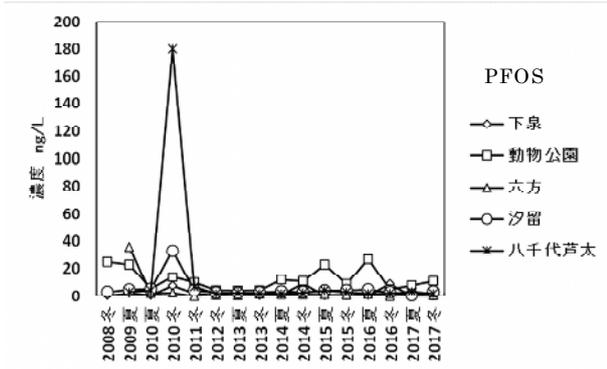


図2 経年変化

3.2 考察

2017年度は、PFOAは一部の調査地点で上昇傾向にあり、2.2～59 ng/Lであった。また、PFOSについては概ね横ばいであり、0.2～11 ng/Lであった。今回の調査では、すべての地点でEPAの飲料水の暫定健康勧告値であるPFOS及びPFOAの合計濃度で70 ng/Lを

満たしている。しかし、国内河川のPFOS及びPFOA濃度の実態調査としてSaito⁴⁾らが報告している関東地方の河川14か所の幾何平均値は、PFOSで3.69 ng/L、PFOAで2.84 ng/Lであり、PFOSでは動物公園で、PFOAではすべての地点でこの値を超過している。

近年六方のPFOAが上昇傾向であるが、発生源等は確認されておらず、今後も監視していく必要があると考えられる。また、今回の5地点以外は汚染状況が不明であることから、市内全域で河川水の調査を行い、実態を確認する予定である。

文献

- 1) J. P. Giesy, K. Kannan: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2001, 1339-1342.
- 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: 2010, 185-192
- 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: 2010, 193-198
- 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: 2004, 49-59