

千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 11 報)

設楽 夕莉菜、鈴木 瑞穂、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 年度より 10 年間行っており、本年度は市内の主要な河川水域における PFCs の状況を把握するため調査地点を広げて実態調査を行った。その結果、調査したすべての河川水域から多数の PFCs が検出され、河川水とともに海域等へ排出されていることが明らかとなった。PFOS は、動物公園で夏季、冬季ともに最大値 (夏季: 22.4ng/L、冬季: 16.6ng/L) を示した。また、PFOA では、六方で夏季、冬季ともに最大値 (夏季: 76.8ng/L、冬季: 64.9ng/L) を示した。対象物質の濃度組成比では、PFOA が 14 地点中 13 地点で夏季、冬季のいずれかにおいて最も高く、ついで PFBA が、14 地点中 11 地点で最も高いか、2 番目に高い結果となった。本市の河川からは PFCs の合算値の大小にかかわらず、PFOA 及び PFBA を主体とした PFCs が検出された。

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、難分解性による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。国内では、2010 年 4 月に 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 (PFOSF) が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たほか、使用も制限された。さらに、2019 年 5 月には PFOA とその塩及び PFOA 関連物質が残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の附属書 A (廃絶) に追加され、今後は、製造及び使用等を禁止するなど、廃絶に向けた取り組みが進められることとされている。

人への健康影響の面では、米国環境保護庁 (EPA) が、これまで飲料水中の暫定健康勧告値を PFOS:200ng/L、PFOA:400ng/L としていたが、最新の知見に基づき生涯曝露を想定した生涯健康勧告値 (PFOS 及び PFOA の合計濃度で 70ng/L) として 2016 年に公表している。国内では、環境省が水環境リスク (水環境を経由して人の健康や生態系に有害な影響をあたえるおそれ) に関する知見の集積を優先的に図るべき物質として要調査項目リストに掲載している。

また、PFHxA 等の PFOS の代替物質は、ストックホルム条約による規制対象物質について検討を行う残留有機汚染物質検討委員会 (POPRC) が作成した PFOS 代替ガイダンス中で、永続的な有機汚染物質となる可能性について Class3 (データが不十分なため、分類できない物質) 又は未評価と分類し、これらの代替物質について継続的な調査が必要とされている。

本研究所では、2008 年度より PFCs の調査を継続して行う中、本年度は市内全域の状況を把握すべく、11 種の PFCs について、これまでの調査地点 5 地点から新たに 9 地点増やし、市内 14 地点で夏季、冬季に実態調査を行ったのでその結果を報告する。

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 11 物質とした (表 1)。

2. 2 測定地点及び試料採取日

測定地点を図 1 に示す。測定地点は、市内を流れる

表 1 対象物質

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

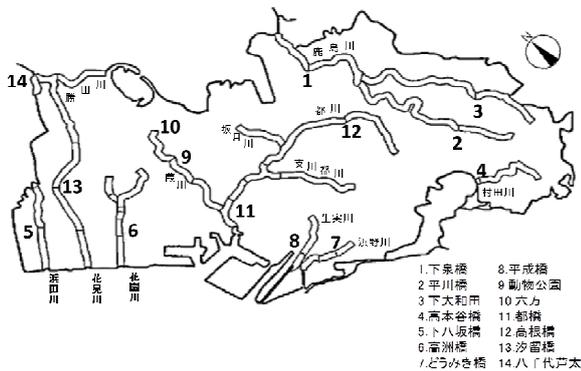


図 1 測定地点

河川の実態を広範囲で把握できるよう主要河川から 14 地点を選び、夏季（2018 年 7 月及び 8 月）、冬季（2019 年 2 月）に試料採取を行った（以下、「下大和田町 1146 番地地先」を「下大和田」、「源町 407 番地地先」を「動物公園」、「八千代都市下水路横戸町 33 番地地先」を「八千代芦太」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（225mg）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 2µg/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（2µg/mL メタノール溶液）を混合し、内標準物質が 2µg/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 100µg/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 1000mL 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 10mL/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 1500rpm 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 5mL を通して溶出させ、これを窒素吹付けにより 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（3µm、2.1×150mm）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 5 報に準じた。

3. 結果及び考察

3. 1 実態調査結果

本市における 2018 年度の PFCs の測定結果を表 2 に示す（※印は継続調査地点であり、その以外は追加地点である）。そして、PFCs の濃度組成比を図 2、図 3 に示す。

各地点における PFCs の合算値では、夏季の最大値は六方の 111.9ng/L となり、最小値は平川の 18.0ng/L であった。また、冬季の最大値は六方の 92.0ng/L で、最小値は平川の 19.2ng/L という結果になり、夏季、冬季では数値に差は見られないものの最大値、最小値が検出された地点が共通であった。

対象物質ごとの存在状況を比較すると、PFOS が動物公園で夏季、冬季ともに最大値（夏季：22.4ng/L、冬季：16.6ng/L）を示し、他 13 地点での最大濃度の約 5 倍と高い値を示した。また、PFOA が六方で夏季、冬季ともに最大値（夏季：76.8ng/L、冬季：64.9ng/L）を示し、他 13 地点での最大濃度の約 3 倍と高い値を示した。

今回の調査で最大値を検出した地点を除く測定地点においては、国が 2016 年度に実施したモニタリング調査⁴⁾における PFOS 及び PFOA の検出範囲（PFOS：0.023~14ng/L）、（PFOA：0.26~21ng/L）におおむね収まった。

対象物質の濃度組成比の比較では、PFOA は 14 地点中 13 地点で夏季、冬季のいずれかにおいて最も高く、次に PFBA が 3.3~18.5ng/L の範囲で検出されており 14 地点中 11 地点で最も高いか、2 番目に高い結果となり、合算値の大小にかかわらず、PFOA 及び PFBA を主体とした PFCs が検出されていた。

また、今回鹿島川、都川及び花見川の3河川では上流域と下流域とで調査を行っているが、鹿島川では、夏季のPFCsの合算値が、上流域（平川、下大和田）の約18ng/Lから下流域（下泉）の30.4ng/Lと増加したのに対し、冬季は上流域で59.4ng/Lと検出し、下流域を上回る値を示した。さらに、都川においては夏季に上流域及び下流域でほぼ同等の値を示したが、冬季には上流域で高い値を示した。花見川においては、夏季、冬季を通じて同様の数値を示した。

3. 2 考察

今回、市内の主要な河川水域におけるPFCsの状況を把握するため調査地点を広げて実態調査を行った。その結果、濃度差はあるものの9河川すべてにおいてPFCsが検出され、河川水とともに海域等へ排出されていることが明らかとなった。

その中で、本年度の調査においても、これまでと変わらずPFOSが動物公園で14地点中最も高い値を示し、PFOAは六方で高い傾向を示した。この2地点については、他の調査地点と比べPFCs濃度組成比が異なることから、河川へ排出される何らか特別な事由が存在することがより明らかとなった。

PFOS又はその塩は、化審法施行令の改正（2018年10月1日施行）により、エッチング剤の製造等第1種特定化学物質を使用することのできる例外的な用途が削除されたことから、今後、PFOSの使用による環境中への排出は無くなるのが期待され、代替物質への移行をさらに後押しするものと考えられる。

しかしながら、市域における代替物質の使用実態については情報が得られず把握できていない。そのため、今後もPFCsについて幅広く市域における状況の把握に努めていくことが必要であると考えている。

また、今回の調査においてPFBAが14地点中11地点でPFOAの次に濃度組成比が高かった。これは、一般的にパーフルオロアルキル基の炭素鎖が少なくなるほど生態蓄積性や毒性が減少すると言われる中、炭素数の少ないPFBA（4個）及びPFHxS（6個）がPFOSの代替物質として使用されている可能性を示唆する結果となった。加えて、PFBAは、画像安定性の良いカラー写真感光材料やキノロンカルボン酸系抗菌剤の中間体としても有用な化合物であるため、そういった使用も濃度組成比を高める一因となっているのではないかと考えている。

PFOAについては、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン、一般的にはテフロン等）の原料として利用されており、PTFEをはじめとするフッ素樹脂を使用した製品からの溶出等により、広範囲で検出される要因となっていると考えている。

国内河川でSaitoらが実施したPFOS及びPFOA濃度の実態調査⁵⁾では、関東地方の河川14地点の幾何平均値は、PFOSで3.69ng/L、PFOAで2.84ng/Lであるが、今回の調査ではPFOSで2地点、PFOAで13地点が超過していた。

河川は下流域になるに従い水量が増し、あわせて様々な物質が土壌、地下水及び生活排水等を介して河川に流入される。東京湾内湾で小高らが実施したPFOS及びPFOAの環境挙動の調査では、湾口に近づくに従いPFOSの濃度が低下傾向を示したと報告⁶⁾しているが、今回の調査では同様の傾向は認められなかった。

また、今回の調査のみでは河川水域に共通する傾向は掴めなかったことから、今後もPFCsの河川から海域等への排出状況の把握、河川中の存在状況のモニタリングを継続し、広範囲で数値動向を把握していきたいと考えている。加えて、PFOS及びPFOAで高い値を示した2地点については調査地点の絞り込み等を行い、PFCsが検出される要因の究明につなげていく予定である。

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) 環境省環境保健部環境環境安全課, 平成30年度版 化学物質と環境, 628
- 5) N. Saito, K. Harada, K. Inoue, 他: Perfluorooctanoate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, *J. Occup. Health.*, 46: 2004, 49-59
- 6) 小高良介ら「東京湾におけるフッ素系界面活性剤(PFOSとPFOA)の環境挙動」: 第13回環境化学討論会, 2004, 686-687

表2 調査結果

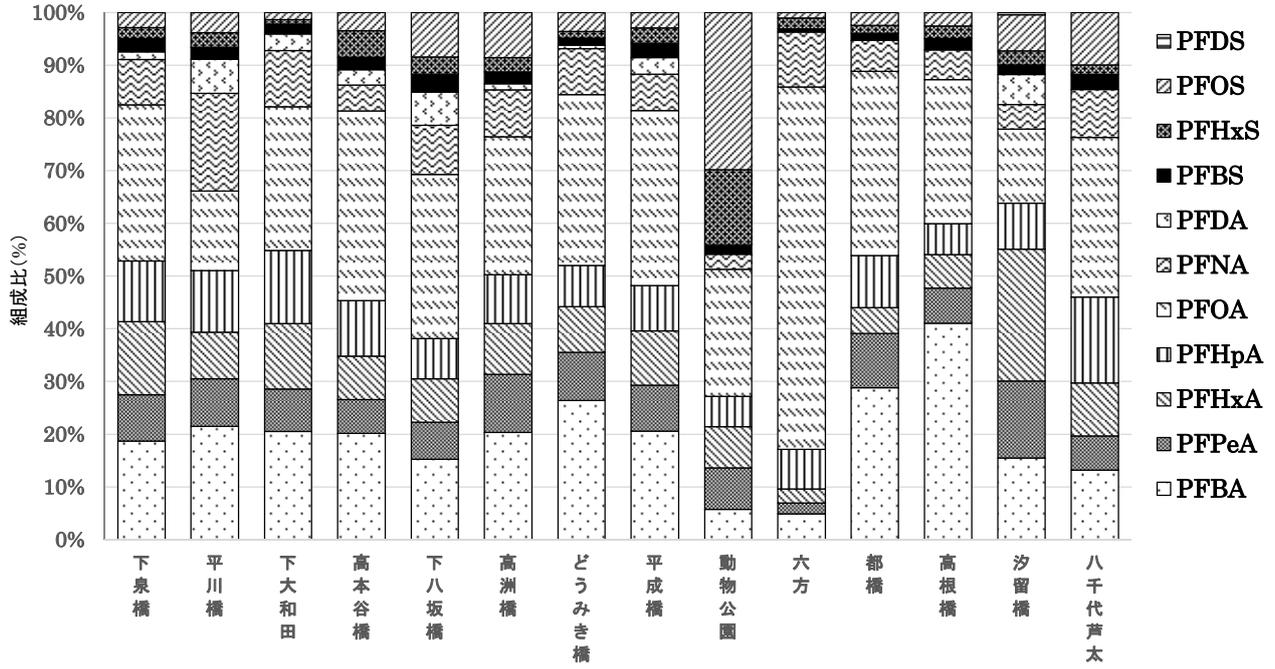
採水期間 2018.7~2018.8(夏季)		(ng/L)											
河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	合算値
鹿島川	下泉※	5.7	2.7	4.2	3.5	9.0	2.6	0.4	0.8	0.6	0.9	<0.1	30.4
	平川	3.9	1.6	1.6	2.1	2.7	3.3	1.2	0.4	0.5	0.7	<0.1	18.0
	下大和田	3.8	1.5	2.3	2.6	5.1	2.0	0.6	0.4	0.1	0.3	<0.1	18.7
村田川	高本谷	6.5	2.1	2.7	3.4	11.7	1.6	1.0	0.7	1.6	1.1	<0.1	32.4
浜田川	下八坂	5.5	2.5	3.0	2.7	11.2	3.4	2.3	1.2	1.2	3.0	<0.1	36.0
花園川	高洲	11.8	6.4	5.6	5.4	15.1	5.2	0.7	1.3	1.5	5.0	<0.1	58.0
浜野川	どうみき	16.7	5.8	5.5	5.0	20.4	5.5	0.4	0.8	0.8	2.3	<0.1	63.2
生実川	平成	9.2	3.9	4.6	3.8	14.8	3.1	1.4	1.2	1.3	1.3	<0.1	44.6
葎川	動物公園※	4.3	5.9	5.8	4.3	18.1	2.1	<0.4	1.4	10.7	22.4	<0.1	75.0
	六方※	5.5	2.3	3.0	8.4	76.8	11.6	<0.4	0.8	2.3	1.2	<0.1	111.9
都川	都	13.8	4.9	2.4	4.7	16.7	2.8	<0.4	0.6	0.7	1.2	<0.1	47.8
	高根	18.5	3.0	2.9	2.7	12.3	2.5	<0.4	1.0	1.1	1.2	<0.1	45.2
花見川	汐留※	6.0	5.6	9.6	3.3	5.4	1.8	2.2	0.7	1.0	2.6	0.2	38.4
	八千代芦太※	4.5	2.2	3.5	5.6	10.4	3.1	<0.4	1.0	0.6	3.4	<0.1	34.3

※継続地点

採水期間 2019.2(冬季)		(ng/L)											
河川名	地点名	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS	PFDS	合算値
鹿島川	下泉※	4.3	2.8	4.6	2.5	7.8	1.7	<0.4	0.6	0.4	0.8	<0.1	25.5
	平川	4.0	2.4	3.5	1.9	2.2	2.3	0.4	0.3	0.5	1.7	<0.1	19.2
	下大和田	13.5	7.6	5.5	6.1	22.9	2.5	<0.4	0.4	0.5	0.4	<0.1	59.4
村田川	高本谷	6.0	2.7	4.1	3.4	7.7	2.6	<0.4	0.5	1.0	0.8	<0.1	28.8
浜田川	下八坂	7.1	3.7	3.6	1.5	5.0	7.1	0.4	1.0	1.2	3.4	0.1	34.1
花園川	高洲	9.9	7.6	3.1	1.3	4.3	4.5	<0.4	0.7	0.5	0.8	0.1	32.8
浜野川	どうみき	10.1	4.5	7.6	5.4	8.2	4.8	1.0	0.4	0.4	2.2	<0.1	44.6
生実川	平成	13.4	5.8	8.0	5.7	12.7	4.5	0.6	0.8	0.3	1.1	<0.1	52.9
葎川	動物公園※	3.4	3.1	4.6	3.5	18.9	4.7	<0.4	0.9	7.9	16.6	<0.1	63.6
	六方※	5.2	1.9	4.0	4.6	64.9	8.0	<0.4	0.6	1.8	1.0	<0.1	92.0
都川	都	6.2	2.4	2.7	2.4	8.9	1.2	<0.4	0.7	0.7	0.5	<0.1	25.7
	高根	14.5	2.9	3.6	2.8	14.9	4.3	<0.4	1.2	1.5	0.5	0.1	46.3
花見川	汐留※	3.8	2.6	4.2	2.1	5.9	2.7	<0.4	0.7	0.9	1.9	<0.1	24.8
	八千代芦太※	3.3	2.9	4.4	3.0	6.7	1.1	<0.4	1.0	0.4	1.8	<0.1	24.6

※継続地点

夏季



冬季

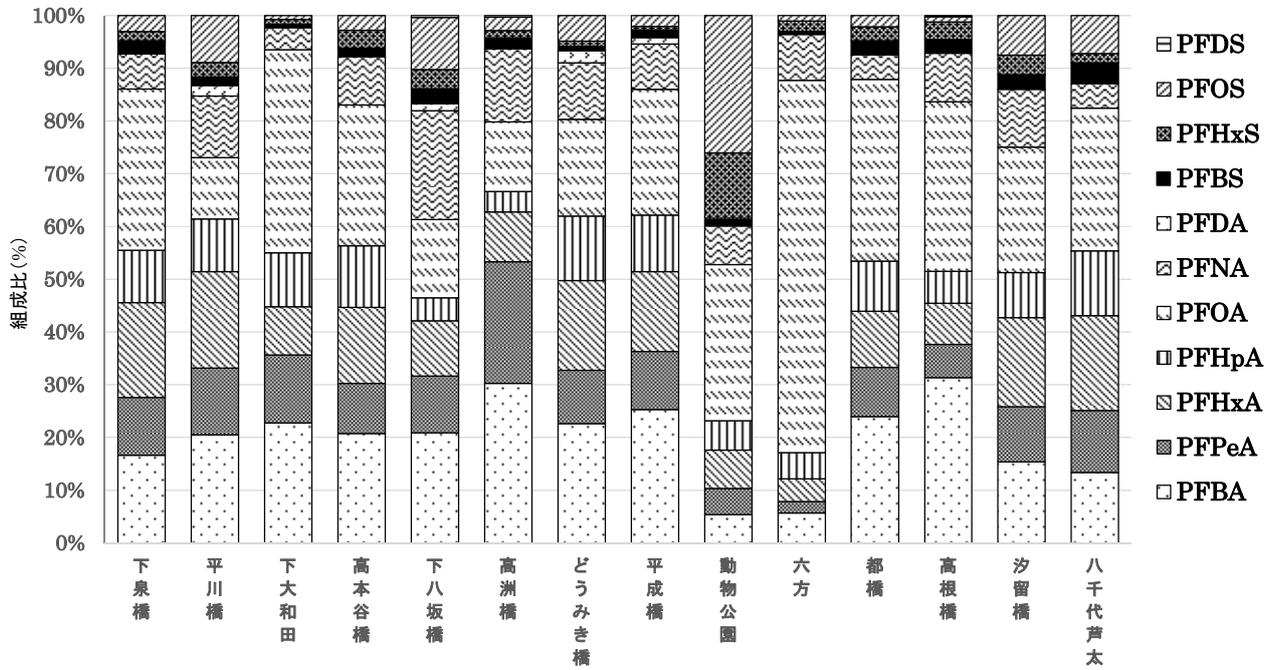


図2 PFCsの濃度組成比