

# 有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態

—PFOS 及び PFOA—

吉澤 正 清水 明 宇野健一

## 1 はじめに

Perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) や Perfluorooctanoic acid(PFOA)はフッ素を含む有機化合物であり、PFOS はコーティング剤(撥水・撥油剤)、泡消火剤、界面活性剤などとして家庭用品にも使用されてきた。また、PFOA はフッ素ポリマー製品の助剤などとして使用されてきた。これらは水溶性であるにもかかわらず、難分解性で環境残留性が高く、環境省や斉藤らの全国的調査の結果が報告されている<sup>1),2)</sup>。他の都府県においても実態調査が実施され、河川、地下水における汚染例が多く報告されている<sup>3),4)</sup>。また、ヒトや野生生物からも検出されており<sup>5)</sup>、動物実験による毒性試験についての報告もある。

ここでは、千葉県内公共用水域の PFOS 及び PFOA の実態調査を 2007 年度に実施したので、その結果を報告する。また、高濃度であった水域については発生源追跡調査を実施したので、あわせて報告する。

## 2 分析方法の検討条件および実態調査

### 2.1 分析方法の概要

分析方法は佐々木らの方法に準拠して<sup>5)</sup>、試料水 500mL を固相、Presep-C Agri により抽出する方法で行った。固相からメタノール 2mL で溶出し、1mL に濃縮した後に表 1 の条件で LC/MS により測定した。分

表 1 LC/MS 条件

[LC/MS条件]
LC : Waters alliance 2695
カラム : waters社製 Atlantis d C <sub>18</sub> (2.1 mm×150 mm×3μm)
移動相 : A : アセトニトリル, B : 10 mM酢酸アンモニウム水溶液
0-5min A : 35%→50% B : 65→50%
5→20min A : B=50 : 50
20→30min A : B=90 : 10
30→40min A : B=35 : 65 流量 : 0.3 mL/min(このステップのみ)
流量 : 0.2 mL/min : カラム温度 : 40°C : 注入量 : 10μL
MS : Waters Quattro micro API
キャピラリー電圧 : 0.5 kV
コーン電圧 : 45V(PFOS),22V(PFOA)
デゾルベーションガス流量 : N <sub>2</sub> 400 L/Hr
コーンガス流量 : N <sub>2</sub> 50 L/Hr
ソース温度 : 120°C
デゾルベーション温度 : 350°C
イオン化法 : ESI(-)-SIM
モニターイオン : m/z 499.0, 500.1 (PFOS), m/z369.0, 413.0 (PFOA)

析に使用した標準品は AccuStandard 社製を用い、定量はその主ピーク(PFOS 及び PFOA の直鎖化合物)に対応するピークのみを定量対象とした。検出下限値は PFOS が 0.02 ng/L, PFOA が 0.5ng/L である。

### 2.2 調査内容

#### 2.2.1 実態調査

2007年9月及び10月の公共用水域常時監視の調査時に採水した。なお、河川の地点は上水道源に関連した水域を重点的に組み込んだ。海域は千葉県沿岸域の地点を主とし、PFOA を製造したメーカーの工場が隣接してある市原港についても行った<sup>6)</sup>。調査地点数は河川 36 地点、海域 8 地点の計 44 地点であり、水域及び地点名を付表に示した。なお、県が常時監視調査を実施していない水域及び海域については別途採取を実施した。市原港の 3 地点(湾口 : 市原港 1, 湾央 : 市原港 2, 湾奥 : 市原港 3)は県調査船「きよすみ」で表層水と底層水(海底面から 1m 上層)の採水を干潮時に行った。底層水はバンドン型採水器で採水するとともに、鉛直方向の水質状況を知るため、鉛直方向の多成分分析計での計測を行った。

#### 2.2.2 追跡調査

PFOS 及び PFOA がそれぞれ高濃度であった河川、金山落と養老川について発生源情報を得るため、以下の追跡調査を行った。

##### ①養老川(対象物質:PFOA)

養老川は実態調査の採水地点とその上流のふたせ橋、手綱橋、幸田橋の 4 地点を 2007 年 11 月 8 日に採水を行った。

##### ②金山落(対象物質:PFOS)

金山落は 2007 年 10 月 15 日, 11 月 1 日, 2008 年 3 月 3 日の 3 回実施した。図 1 に地点の略図を示した。

1 回目の調査では本川 3 地点 (図中①, ③, ④), 下流部で流入している工業団地からの排水路 1 地

点(図中②), 計4地点の採水を行った。1回目の調査で上流から高濃度であったため, 2回目は上流部(④)から最上流(⑥)の間に2地点を追加して, 採水を実施した。3回目は更に範囲を縮めて, 上流部(④)と北の内公園脇(⑤)の間の4地点を採水した。なお, これらの地点では高い濃度であるため, 実態調査の試料量(500mL)および最終液量(1mL)を適宜, 変更した。

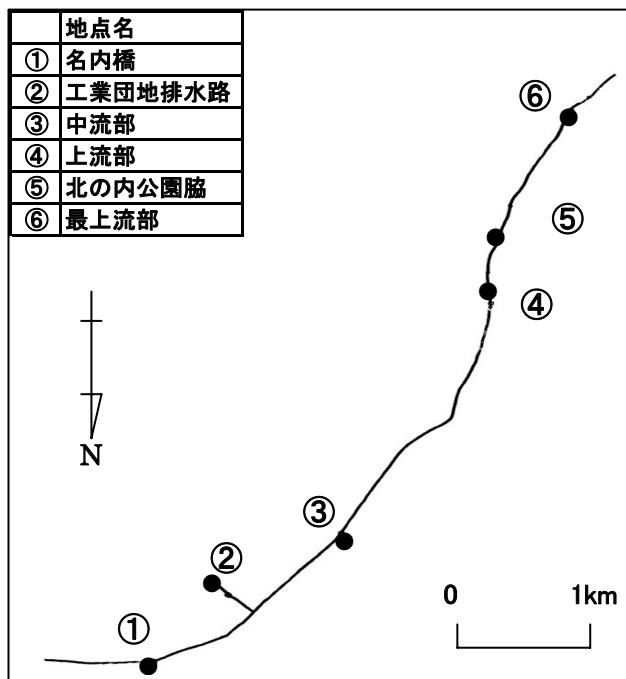


図1 金山落調査地点略図

### 3 結果

#### 3・1 実態調査結果

実態調査の分析結果を付表に示した。

##### 3・1・1 河川

PFOS 及び PFOA の頻度分布を図2に, 濃度マップを図3, 4示した。

PFOS の検出範囲は N.D.~230ng/L , 幾何平均値(下限値未満を除く)2.61 ng/L であり, 10ng/L 以上の地点は3地点(金山落, 新川(印旛放水路上流), 木戸川)のみであった。最高濃度 230ng/L は金山落(名内橋)であり, 突出して高濃度であった。

PFOA の検出範囲は 2.8~130ng/L , 幾何平均値 12.3ng/L であり, PFOS と比べて, 濃度は高い傾向にあった。最高濃度 130ng/L は養老川(浅井橋)であった。

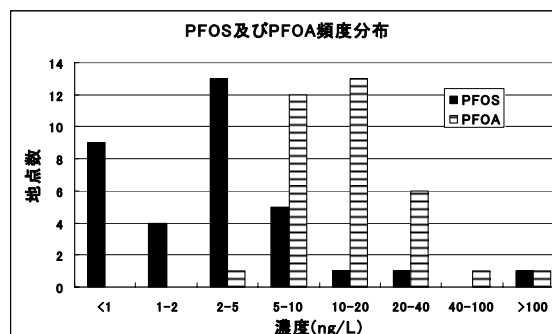


図2 頻度分布

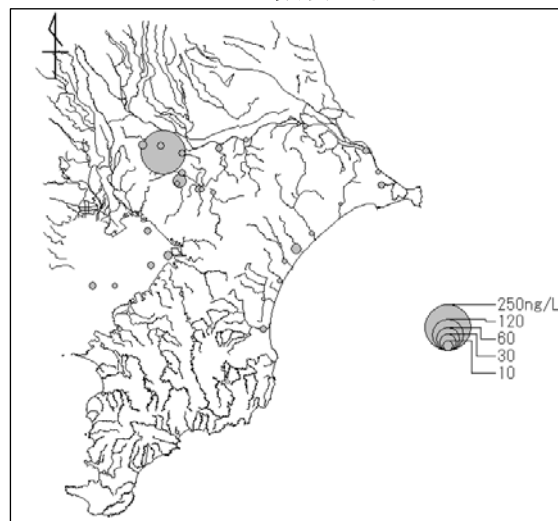


図3 PFOS 分布図(東京湾内湾含む)

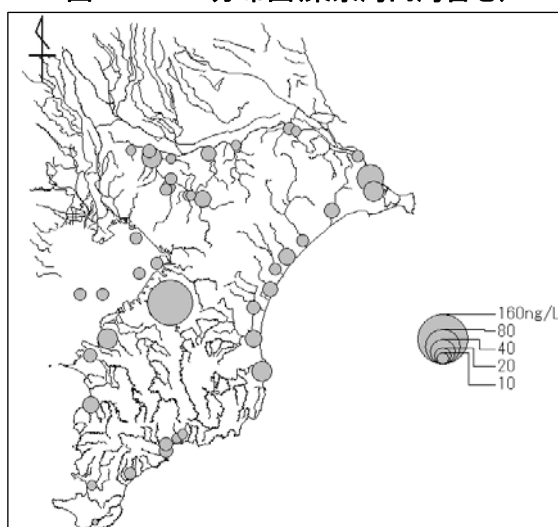


図4 PFOA 分布図(東京湾内湾含む)

#### 3・1・2 海域

##### ① 東京湾内湾

東京湾内湾の PFOS 濃度は 3.4~6.7ng/L, PFOA 濃度はそれより高めの 8.1~9.3ng/L であった。あまり地点による差は認められなかった。東京湾内湾について小高らは PFOA 濃度>PFOS 濃度で, PFOS 濃度は湾口へいくに従って濃度低下の傾向を示したと報告しているが<sup>7)</sup>, PFOA 濃度>PFOS 濃度ではあることは同様

であったが、濃度勾配は認められなかった。

## ② 市原港内

### ア 多成分分析計

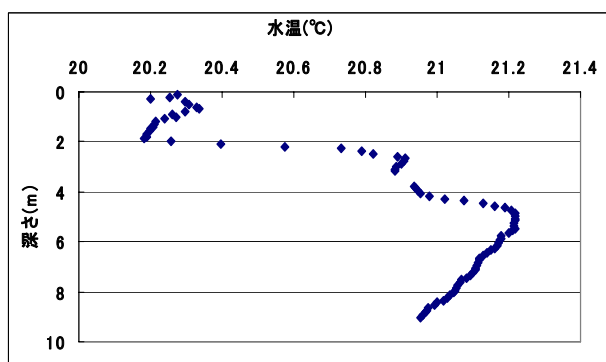


図5 水温鉛直分布(市原港3, 2007.10.24)

図5に市原港3の水温の鉛直変化を示した。港内の水質の鉛直分布は表層から2m付近で急激に水温が変化していた。塩分についてはいずれの地点でも表層で低く、底層で高くなっており港内では表層水と底層水が混合していなかった。

### イ PFOS, PFOA 濃度

市原港内3地点の表層水及び底層水のPFOS濃度は1.2~3.9ng/Lであったが、PFOA濃度は9.8~570ng/Lと高濃度の地点があった。

表層水及び底層水のPFOA濃度を図6に示した。表層水及び底層水ともに湾口(市原港1)から湾奥(市原港3)へと濃度は上昇していた。湾奥の表層水は本調査中最高濃度であり、湾奥に発生源があることを示唆していた。湾奥には小さな都市排水路が流入するとともに、PFOAを製造した2つのメーカーの工場が隣接してある。

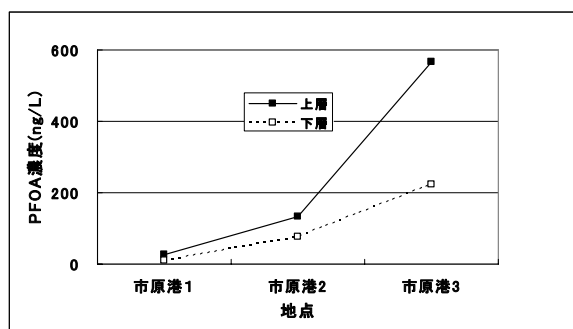


図6 市原港のPFOA濃度(表層水と底層水)

## 3・2 追跡調査結果

### 3・2・1 養老川

追跡調査結果を表2に示した。手綱橋から浅井橋では100ng/L前後の値であり、それより上流の幸

田橋では10ng/L台の値であった。そのため、幸田橋から手綱橋の間で負荷が流入しているものと考えられた。

表2 追跡調査結果(11/8, 単位:ng/L)

地点	濃度
幸田橋	16
手綱橋	110
ふたせ橋	120
浅井橋	76

### 3・2・2 金山落

追跡調査の結果を表3に示した。

10月15日に全体的な調査を実施したところ、上流の地点④で最も高濃度であった。そのため、④より上流で採水可能な箇所(④から⑥)について11月1日の調査を実施したところ、④でのみ高濃度であった。④と⑤の間においては汚染した排水口は確認できなかったため、その間の採水可能な4地点から3月3日に採水を実施したところ、上流から3地点目(中間2)から高濃度であった。この付近には排水口は確認できないものの、水路壁際に油膜が確認された。これまで4回の調査では同程度の濃度で検出されているため、発生源からの負荷は定常的に流入していると推察されたが、発生源の特定には至っていない。

表3 追跡調査結果(金山落, 単位:ng/L)

地点	10月15日	11月1日	3月3日
①	334	—	—
②	2.1	—	—
③	471	—	—
④	700	1100	—
中間1	—	—	390
中間2	—	—	720
中間3	—	—	44
中間4	—	—	17
⑤	—	18	—
中間5	—	12	—
⑥	—	12	—

### 3・3 異性体

PFOS及びPFOAは製法により生成する異性体の割合に差が生じることが知られている。製法のうち電解フッ素化法に比べてテロマー合成法は直鎖状の化合物の比率が高いことが知られている。このため、異性体組成により発生源の情報が得られる可能性がある。使用した標準品はテロマー合成法により製造されたものであり、得られたクロマトグラム

は図7に示したとおりであった。PFOS, PFOA ともに主ピークが直鎖化合物であり、それより R.T. (保持時間)の早いピークは分岐している化合物であると同定されている<sup>8)</sup>。標準品は主ピーク以外に PFOA が1本, PFOS が3本のピークがあり, PFOA で主ピークに対する面積比(2つのモニターイオンの面積の合計の比率)が1.5%, PFOS では R.T.が早い順に1%, 24%と18%(図7の①~③)であった。

環境試料では PFOA については標準品と同様に1本の副ピークが現れた。主ピークに対する面積比は図8に示す通りであった。PFOA 濃度が高い養老川と市原港では3~7%であり、標準品よりは若干高い値であった。PFOA 濃度が低い地点では面積比が大きい地点があらわれるが、特に、新川では面積比が89%と突出して大きかった。この地点は大気中のテロマーアルコール濃度が非常に高いとの報告がある<sup>9)</sup>。付近には有機フッ素化合物製造事業場があるが、排水は太平洋に直接、放流されている。

PFOS は環境試料から多くの地点で標準品と同じ2本の副ピーク(②, ③)が現れたが、それ以外の異なる R.T.にもピークが現れた。標準品で最も R.T.の早く、小さなピーク①は実試料でも小さく、判別できない場合もあり、ここでは主ピークに近い2本の副ピーク(②, ③)について検討した。図9, 10にピーク②, ③と主ピークの面積比を示した。PFOA と同じように、濃度が低い地点で面積比が高くなる地点があり、南房総の小河川の一部や PFOA 濃度が高濃度であった市原港や養老川では主ピークよりも副ピークの方が面積が大きい場合があった。なお、PFOA 濃度が高かった市原港ではピーク②が無く、それよりごくわずかに R.T.が早いピークが現れ、更に、主ピークより遅い R.T.にもピークが現れたため、図9には市原港のデータは含まれていない。

以上のように、異性体の比率から県内の高濃度地点はテロマー合成法で製造された有機フッ素化合物による汚染であったが、その外の地点のなかには他の製法に由来する汚染の可能性を示す地点があった。

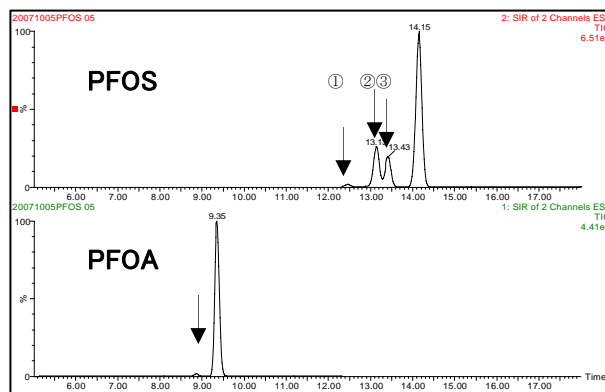


図7 標準品のクロマトグラム(↓は副ピーク)

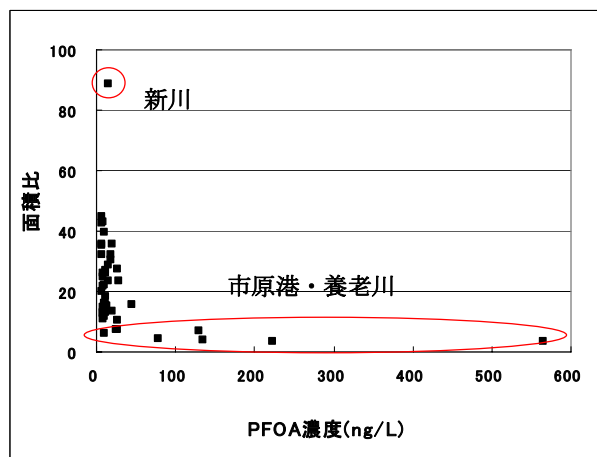


図8 主ピークと副ピークの面積比(PFOA)

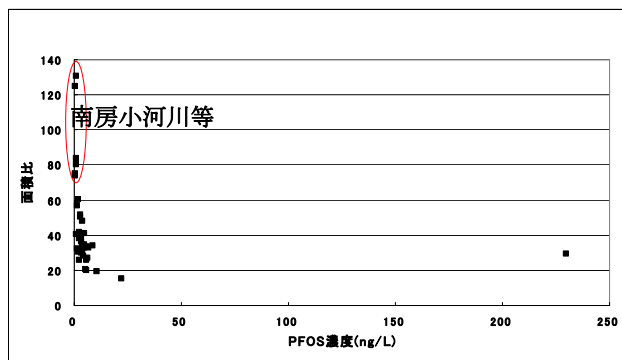


図9 ピーク②と主ピークの間面積比(PFOS, 市原港含まず)

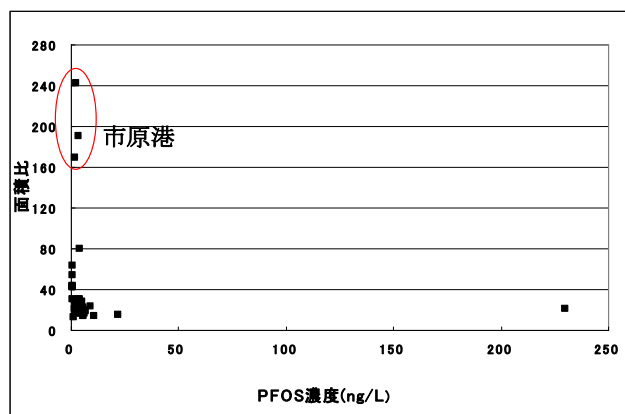


図10 ピーク③と主ピークの間面積比(PFOS)

#### 4 まとめ

難分解性で環境での残留性が指摘されているフッ素を含む有機化合物の PFOS 及び PFOA の公共用水域における汚染実態の調査を実施した。調査地点は河川 36 地点、海域 8 地点の計 44 地点である。PFOS または PFOA が高濃度で検出された 2 河川については汚染源の追跡調査を実施したが、現在のところ汚染源は特定できていない。

- ・ 河川においては PFOS の検出範囲は N.D.～230ng/L, PFOA の検出範囲は 2.8～130ng/L であった。前者の最高濃度検出河川は金山落、後者は養老川であった。
- ・ 海域のうち、東京湾内湾 5 地点では PFOS 濃度が 3.4～6.7ng/L, PFOA 濃度はそれより高めの 8.1～9.3ng/L であった。関連事業場のある市原港においては湾奥表層水の PFOA 濃度が 570ng/L と、本調査での最高濃度を検出した。
- ・ 直鎖の PFOS 及び PFOA に対する分岐した PFOS 及び PFOA の面積比を検討したところ、濃度が高かった地点では標準品のそれに近い値であった。しかし、標準品の値と大きく異なる地点があり、製法の異なる汚染源の影響を受けている可能性があった。

#### 謝辞

試料採取にあたり協力していただいた(財)千葉県環境財団、(財)千葉県薬剤師会検査センター及び当センター水環境研究室、監視船「きよすみ」の方々には感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 環境省:平成 15 年度化学物質と環境
- 2) Norimitu Saito, Kouji Harada, Kayoko Inoue, Kazuaki Sasaki, Takeo Yoshinaga: Perfluorooctanate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, Journal of Occupational Health, **46**, 49-59(2004)
- 3) 茂木守, 細野繁雄, 杉崎三男:埼玉県内の河川水中の PFOS, PFOA の分布, 第 16 回環境化学討論会, 490-491 (2007)
- 4) 村上道夫, 佐藤修之, 今村英二, 黒田啓介, 福士哲雄,

滝沢智, 高田秀重:フッ素系界面活性剤による地下水汚染の実態, 第 16 回環境化学討論会, 142-143(2007)

- 5) Andrew M. Seacat, Peter J. Thomford, Kris J. Hansen, Geary W. Olsen, Marvin T. Case and John L. Butenhoff: Subchronic Toxicity Studies on Perfluorooctanesulfonate Potassium Salt in Cynomolgus Monkeys Toxicological Science **68**, 249-264 (2002)
- 6) 環境省:化学物質環境実態調査における LC/MS を用いた化学物質の分析法とその解説(2006.3)
- 7) 国立環境研究所特別研究報告:有機フッ素化合物等 POPs 様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究(平成 15～17 年度)
- 8) 小高良介, 益永茂樹: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, 686-687 (2004)
- 9) INGRID LANGLOIS: MASS SPECTROMETRIC ISOMER CHARACTERIZATION OF PERFLUORINATED COMPOUNDS IN TECHNICAL MIXTURE, WATER AND HUMAN BLOOD(2006)
- 10) 大野佐代子, 原田浩二, Mahmoud Manal, 井上佳代子, 高木総吉, 渡邊 功, 小泉昭夫:パッシブエアサンプラーによる大気中フルオロオロマーアルコールの測定および日本国内における濃度分布, 第 17 回環境化学討論会, 572-573 (2008)

付表 分析結果一覧(ng/L)

河川名	測定地点名	PFOS濃度	PFOA濃度
新川	駒込堰	1.7	14
木戸川	道面橋	11	20
栗山川	木戸橋	3.1	9.0
作田川	竜宮大橋	3.9	8.8
一宮川	中之橋	5.7	20
真亀川	真亀橋	3.3	14
南白亀川	観音堂橋	1.7	12
夷隅川	江東橋	0.7	27
小糸川	人見橋	1.9	11
湊川	湊橋	0.8	18
桑納川	桑納橋	3.1	8.8
印旛放水路(上流)	八千代橋	22	12
師戸川	師戸橋	2.2	5.9
鹿島川	鹿島橋	3.5	18
神崎川	神崎橋	6.2	10
手織川	無名橋	5.8	7.0
平久里川	平成橋	0.8	6.5
加茂川	加茂川橋	0.7	13
亀成川	亀成橋	5.3	6.0
金山落	名内橋	230	28
大津川	上沼橋	8.7	7.7
染井入落	染井新橋	4.1	12
長門川	長門橋	5.0	15
根本名川	新川水門	3.9	7.3
大須賀川	黄金橋	1.5	9.4
小野川	小野川水門	2.6	5.9
黒部川	黒部川水門	4.5	10
高田川	白石取水場	4.7	26
忍川	富川取水場	2.9	44
二夕間川	坂本	N.D.	7.2
袋倉川	まるまん橋	N.D.	7.6
待崎川	横渚取水口	0.7	11
三原川	三原橋	0.4	8.4
長尾川	上水道取水口	0.02	2.8
養老川	浅井橋	0.76	130
矢那川	富士見橋	2.2	26
東京湾	東京湾97	6.7	9.0
東京湾	東京湾7	4.6	8.3
東京湾	東京湾13	3.4	8.1
東京湾	東京湾9	4.5	8.3
東京湾	東京湾99	6.0	9.3
市原港	市原港1 表層	3.9	26
市原港	市原港1 底層	1.2	9.8
市原港	市原港2 表層	2.2	130
市原港	市原港2 底層	1.6	78
市原港	市原港3 表層	3.6	570
市原港	市原港3 底層	1.2	220

## Perfluorinated Compounds (PFCs) in Surface Water in Chiba Prefecture

## -PFOS &amp; PFOA-

Tadashi YOSHIZAWA, Akira SHIMIZU, Kenichi UNO

難分解性で環境での残留性が指摘されているフッ素を含む有機化合物の PFOS 及び PFOA の公共用水域における汚染実態の調査を実施した。調査地点は河川 36 地点、海域 8 地点の計 44 地点である。河川ではそれぞれ 1 河川で PFOS または PFOA がそれぞれ 230ng/L、130ng/L と高濃度で検出された。汚染源の追跡調査を実施したが、現在のところ汚染源は特定できていない。海域のうち、東京湾内湾 5 地点では PFOS が 3.4~6.7ng/L、PFOA はそれより高めの 8.1~9.3ng/L であった。関連事業場のある市原港においては湾奥表層水の PFOA 濃度が 570ng/L と、本調査での最高濃度を検出した。直鎖の PFOS 及び PFOA に対する分岐した PFOS 及び PFOA の面積比を検討したところ、濃度が高かった地点では標準品のそれに近い値であったが、標準品の値と大きく異なる地点もあった。

キーワード : PFOS, PFOA, 有機フッ素化合物, 公共用水域, 千葉県