

大阪府内の水環境中における 有機フッ素化合物の実態調査*

上 堀 美知子**・清 水 武 憲**・大 山 浩 司**

キーワード ① PFOA ② PFOS ③ PFCs ④ LC/MS/MS ⑤ 環境水

要 旨

大阪府内の河川等水環境中における有機フッ素化合物(PFCs)の実態調査を行った。調査対象物質はPFOAおよびPFOS等14物質である。検出下限は、0.05~0.26ng/lであり、定量は内標準法で行った。

河川等水質試料から検出された物質は、PFOAおよびPFOS等10物質であった。府内の河川ではPFOAがもっとも高い濃度を示し、一部高濃度を示す河川もあったが、近年は調査を開始した2007年度の概ね1/2~1/4程度の濃度レベルであり、減少傾向であった。ただし、PFHxAがPFOAより高い濃度を示し、また、海域においてもPFOAとPFHxA濃度が逆転する等河川の影響が海域へも及んでいることが分かった。

地下水については河川および海域と異なり、高い濃度を示す物質は地点により異なっていた。

1. はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA)およびペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)は、フッ素樹脂製造時の補助剤、撥水・撥油剤、泡消火剤等としてわれわれの身の回りにおいて広範囲に使用されている。これらは、非常に安定であり難分解性の化合物である。しかし、Kannan等¹⁾により世界の広い範囲において動物等がPFOSにより汚染されているという調査結果が報告され、今日では地球規模の環境汚染問題となっている。

これら物質の法的な規制については、PFOSとその塩およびペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド(PFOF)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)の新規対象物質リスト(付属書B)に追加され(2009年5月)、原

則輸出入が禁止された²⁾。日本においても、2002年に化学物質審査規制法(化審法)の第二種監視化学物質に指定され、さらに、POPs条約の対象物質となったことから、第一種特定化学物質に指定され製造・輸入・使用が禁止もしくは制限されることとなった(2010年4月)³⁾。

PFOAについては、法的な規制はなされていないが、世界のPFOAが含まれる製品を製造・販売する企業等8社(デュポン、3M/ダイネオン、旭硝子、ソルベイ・ソレキシス、アルケマ、クラリアント、チバ・スペシャルティ・ケミカル、ダイキン)が2006年1月末、米国環境保護庁が発表した「PFOA自主削減プログラム(PFOA 2010/2015 スチュワードシップ・プログラム)」に参加し、2015年までに全廃することに取り組んでいる⁴⁾。

*The Environmental Survey on Contamination of Organic Fluorinated Compounds in Osaka Prefecture

**Michiko UEBORI, Takenori SHIMIZU, Koji OYAMA (大阪府環境農林水産総合研究所) Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government

日本においては2002年に、PFOSとともに化審法の第二種監視化学物質に指定されている。

PFOA等の環境中の濃度については、環境省が全国の河川水等の調査を実施し、近畿地方の河川水から高濃度のPFOAが検出されたことを報告している⁵⁾。また、神崎川流域でPFOAが数万ng/lレベルの高濃度で検出されたとの調査結果が報告された⁶⁾。その他、全国各地における調査結果が報告されている⁷⁻¹⁰⁾。大阪府では2007年度以降、府内の主要河川等環境中における存在状況の把握および高濃度地域周辺の河川等における汚染の実態把握を行っている。

本報では、水環境中におけるPFOAおよびPFOS等有機フッ素化合物(PFCs)の調査結果について報告する。

2. 調査方法

2.1 調査地点および期間

調査地点(図1)は、大阪府内の河川(16地点、図1の1~16, 以下同じ), 海域(12地点, 50~61)および地下水(30地点, 100~129)であり, 調査期間は, 2007年7月~2010年12月である。なお, 河川および海域の調査地点は, 主に公共用水域常時監視の環境基準点を選出した。

2.2 調査対象物質

調査対象物質は、カルボン酸系10物質およびスルホン酸系4物質の計14物質である(表1)。ただし、2007年度の対象物質はPFOAおよびPFOSである。

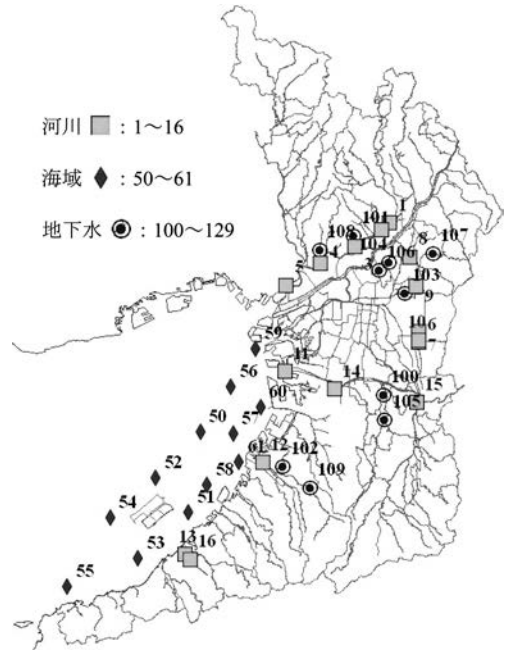


図1 調査地点

表1 調査対象物質, 検出限界およびモニターイオン

No	Compound	IDL (ng/ml)	MDL (ng/l)	Monitor ion		No	IS	Monitor ion	
				Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)			Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)
1	PFHxA	0.11	0.12	312.8	268.8	(1)	¹³ C ₂ -PFHxA	314.8	269.7
2	PFHpA	0.06	0.08	362.8	169.0				
3	PFOA	0.05	0.17	412.8	368.9	(2)	¹³ C ₄ -PFOA	416.9	372.0
4	PFNA	0.05	0.13	462.9	418.9	(3)	¹³ C ₅ -PFNA	467.7	423.1
5	PFDA	0.04	0.10	512.8	468.9	(4)	¹³ C ₂ -PFDA	514.8	470.0
6	PFUnDA	0.07	0.26	562.9	518.9	(5)	¹³ C ₂ -PFUnDA	564.9	519.6
7	PFDoDA	0.05	0.21	612.9	569.0	(6)	¹³ C ₂ -PFDoDA	614.8	569.6
8	PFTTrDA	0.04	0.22	662.9	618.8				
9	PFTeDA	0.09	0.10	712.9	668.9				
10	PFHxDA	0.06	0.09	812.9	768.8				
11	PFBS	0.03	0.10	298.8	80.0	(7)	¹⁸ O ₂ -PFHxS	402.6	84.1
12	PFHxS	0.04	0.07	398.8	80.0				
13	PFOS	0.02	0.06	498.9	79.8	(8)	¹³ C ₄ -PFOS	502.8	80.0
14	PFDS	0.03	0.05	598.9	79.8				

2.3 分析方法

2.3.1 試料前処理および試験液の調製

河川等の水質試料は、採取後冷蔵保存し、速やかに前処理に供した。

水質試料は、コンセントレーター Plus(Waters社製)を用いて、固相カートリッジに10ml/minで数十～500ml 通水した。使用した固相カートリッジは、Sep Pak Oasis WAX(Waters社製、WAX)等である。水質試料を捕集した固相カートリッジ(WAX)は0.1%アンモニア/メタノール溶液3mlで溶出し、1～3mlに定容して試験液とした。懸濁物質の多い試料については、あらかじめガラス繊維ろ紙でろ過し、ろ紙はメタノールで30分超音波抽出し、ろ液に合わせて固相抽出法で処理した。

メタノール、アセトニトリルおよび精製水は、液体クロマトグラフ/質量分析用(LC/MS用、和光純薬工業(株)製)、0.1%アンモニア/メタノール溶液は25%アンモニア水(和光純薬工業製(株)試薬特級)をメタノールで希釈して調製した。

2.3.2 検量線および定量

検量線は、PFCs 混合標準液(PFAC-MXB, 2 μ g/mlメタノール溶液, Wellington社製)から調製したPFCs 標準溶液(0.1～50ng/ml)に内標準として同位体ラベル化PFCs 混合標準液(MPFAC-MXAメタノール溶液, 100ng/ml)50 μ l添加して1mlに定容し、その5 μ lをLC/MS/MSに注入して作成した。定量は内標準として使用したMPFAC-MXAとの相対感度法で行った。MPFAC-MXAメタノール溶液(100ng/ml)は、MPFAC-MXA標準液(各2 μ g/mlメタノール溶液, Wellington社製)から調製した。分析条件を表2に示す。

3. 結果および考察

3.1 LC/MS/MS 分析条件

LC/MS/MS分析におけるモニターイオンは、PFCs 標準溶液(100ng/ml)をインフュージョンポンプによりMSに導入してESI-negativeモードで測定して求めた。PFCsの分子イオンは、[M-H]⁻イオンであり、この分子イオンをプレカーサーイオン(Q₁)とするプロダクトイオン(Q₃)はカルボン酸系では[M-COO]⁻であり、スルホン酸系では[SO₃]⁻であった。したがって、SRM

表2 LC/MS/MS 分析条件

LC	: Shimadzu LC-20 AD シリーズ
Injection volume	: 5 μ l
Flow rate	: 0.2ml/min
Mobile phase	: (A) 10mM ammonium acetate (B) acetonitrile (B):25% (2min)→95% (18min)→ 95% (7min)→25% (1min)
Column	: Inertsil ODS-3 (150mm, 2.1mm ϕ , 5 μ m)
MS	: Applied Biosystems 3200
Ionization	: ESI negative
Mode	: SRM
Ion spray voltage	: -4500V
Ion Source Temperature	: 500 $^{\circ}$ C
Monitor ion	: 表1

定量分析でのモニターイオンはQ₁をm/z [M-H]⁻, Q₃をm/z [M-COO]⁻または[SO₃]⁻に設定した。MPFAC-MXAのモニターイオンについても同様に分析してQ₁およびQ₃を設定した。MS/MS測定に関する測定条件は、フローインジェクション分析により、各物質のQ₁およびQ₃の最適な強度が得られるようにスプレー電圧・イオンソース温度等条件の最適化を図った。LC/MS/MS分析の分析条件を表2に示す。PFCs(0.1～50ng/ml)の保持時間の再現性は、1日以内の相対標準偏差が0.5%以下であり、5日間の連続分析においても0.5%以下であった。

3.2 検出下限(IDLおよびMDL)

装置の検出下限(IDL)はPFCs 標準溶液(0.1ng/ml)を7回分析し、測定値の標準偏差を用いて式(1)により算出した。測定方法の検出下限(MDL)は、PFCs 標準溶液(50ng/ml)20 μ lを精製水500mlに添加した7試料について、2.3.1に従って前処理・測定し、IDLの算出と同様に式(1)により求めた。結果を表1に示す。

$$\text{検出下限} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad (1)$$

n: 測定回数

t(n-1, 0.05): 危険率(片側) 5%

自由度 n-1 の t 値

σ_{n-1} : 標準偏差

3.3 水環境中におけるPFCs濃度

3.3.1 河川におけるPFCs濃度

河川については、2007年5月に近畿地方でのPFOAによる高濃度汚染が報道発表されたことから、同年7月に調査を開始し、2008年度以降府内

の河川について主に公共用水域の常時監視における環境基準点等16地点(神崎川水域、寝屋川水域、大和川水域)でのPFOA等PFCsの調査を行った。

2007年7月調査では、PFOAは21~600(平均:160, 以下同様)ng/lおよびPFOSは、4.1~22(12)ng/l検出された。とくに神崎川水域の3地点で高濃度(600, 390, 340ng/l)のPFOAが検出された。この3地点を除いたPFOA濃度レベルは、21~140(72)ng/lであった。環境省が2002年度に実施したPFOAおよびPFOSの水質全国調査結果(20地点, 60試料)⁵⁾のうち大阪湾を除いた濃度(17地点, 54試料, PFOA:0.33~56(5.7)ng/l, PFOS:0.07~24(3.5)ng/l)と比較した場合、PFOAについては、上記の3地点を除いた場合でも全国レベルよりは高い濃度であった。PFOSではとくに高い地点はないが全国レベルより若干高い濃度であった。この3地点を除く寝屋川水域等の河川については、2008年度にPFOAおよびPFOSとともに他のPFCsも含めた調査を行った。その結果、PFOAは16~69(35)ng/l, PFOSは2.6~8.3(4.7)ng/lであった。PFOAおよびPFOSともに、2007年度の概ね1/2~1/4程度の濃度レベルであり、とくに汚染の進行は見られなかった。PFOAおよびPFOS以外で検出された物質は、カルボン酸系

ではペルフルオロヘキサン酸(PFHxA)等5物質、スルホン酸系ではペルフルオロブチルスルホン酸(PFBS)等2物質であった。結果を表3に示す。カルボン酸系およびスルホン酸系ともにそれぞれPFOAおよびPFOSの1/2以下の濃度であった。

神崎川水域でPFOAが高濃度を示した地点は、高濃度が検出された下水処理場放流水が流入する河川の下流に位置している。高濃度を示した水域については、2007年11月の調査結果において、フッ素樹脂メーカー(当該事業場)のフッ素樹脂製造工程から排出されるPFOAを含む排水を受入れている同処理場の放流水が、神崎川水域下流において比較的高濃度のPFOAが検出された原因と考えられる¹¹⁾ことから、さらに調査を行った。調査地点は、No.1~No.4(No.1:下水処理場の上流, No.2:下水処理場の放流直後, No.3:新京阪橋, No.4:新三国橋)であるが、No.2~4についての結果を図2に示す。

2003年5月に高濃度(67 μ g/l)⁶⁾であったNo.2のPFOA濃度は、2009年8月に一時的に上昇したものの、調査開始後急激に減少し、2010年12月調査では0.16 μ g/lであり、1/100以下に低下していた。このPFOA濃度の増減は、処理場下流のNo.3およびNo.4においても同様の挙動を示し、

表3 河川におけるPFCs濃度(2008年度調査, n=8)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDA	PFBS	PFHxS	PFOS
Ave	10	6.1	35	15	2.1	0.10	2.0	1.8	4.7
Max	38	10	69	25	3.1	0.69	3.0	3.8	8.3
Min	3.0	1.3	16	5.4	—*	—*	1.0	0.68	2.6

Ave: 平均値, Max: 最大値, Min: 最小値(ng/l)

—*: 検出下限未満

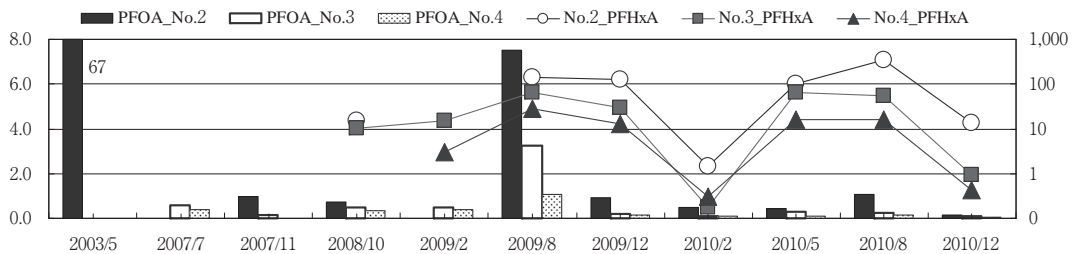


図2 高濃度周辺調査におけるPFOAおよびPFHxA濃度の推移

縦軸(左): PFOA濃度, (右): PFHxA濃度, μ g/l

横軸: 調査年月

No.2: 下水処理場放流後, No.3: 新京阪橋, No.4: 新三国橋

2010年12月調査では、0.080および0.058 $\mu\text{g/l}$ であり、当初の1/6～1/7程度まで低下していた(図2)。PFOA濃度の減少については、当該事業場においても「PFOA自主削減プログラム」に参加し、削減に取り組んでいるところであり、その効果が河川水中のPFOA濃度の減少として現われていることが推察された。ただし、PFHxAの濃度は、処理水の放流後(No.2)およびその下流の2地点(No.3,4)ともPFOAと同様の挙動を示すものの、濃度はPFOAの20倍あるいは100倍以上の高い濃度であり、PFOAの代替物質として使用され河川へも影響が及んでいることが推察された。PFHxAについては、法的な規制はないが引き続き監視する必要があると考える。

No.1については、処理場の下流でありPFOA濃度は、2007年7月は0.022 $\mu\text{g/l}$ 、2010年12月は0.006 $\mu\text{g/l}$ であり、PFHxA濃度は、0.001 $\mu\text{g/l}$ 前後の濃度で推移していた。

3.3.2 海域におけるPFCs濃度

海域についてのPFCs濃度を把握するための調査は、2007年8月から大阪湾の環境基準点である12地点について行った。ただし、2007年8月の調査は、類型の代表的な3地点で行った。また、海域は、流入河川の影響を受け易いことから、沿岸部の5地点(No.51,53,55,57および59)については、経年的な調査を実施した。

2007年8月の調査開始時に行った3地点(No.55,57,59)のPFOAおよびPFOS濃度は、6.3～30および0.87～7.1ng/lであり、もっとも濃度が高かったNo.59は大阪湾奥に位置し、大阪湾でも汚染の進んだ地点である。また、3.3.1の高濃度水域の河川が流入する地点近傍でもある。

2007年8月～2010年11月の5地点(No.51,53,55,57および59)についての経年調査結果の一部を図3に示す。前述のとおり、No.59は、2007年8月にはPFOAおよびPFOSともに高い濃度(30および7.1ng/l)を示したが、2010年11月の調査では、PFOA濃度は4.7ng/lでありかなり低下していた。PFOSについては、2007年8月以降は0.15～2.9ng/lの範囲であり、横ばいあるいは減少傾向であった。

また、PFOAおよびPFOS以外でとくに高い濃度で検出されたPFHxA濃度は、No.59では2009年2月(13ng/l)から同年8月(62)に上昇し、2010年11月(44)には低下しているが、PFOA(同14,13,4.7ng/l)より濃度が高くなっていった。また、No.59以外の4地点についても同様の傾向であり、No.59の南に位置するNo.55においても同様であった。

このように、海域においても3.3.1に示した河川と同じ傾向を示し、流入する河川の影響が海域にも及んでいることが推察された。また、2009年2月および8月に行った(調査地点は上記5地点を含む12地点)調査でも他の7地点において同様の結果であった。すなわち、7地点のPFHxAおよびPFOA濃度は、12～43(平均:23)および6.3～13(9.6)ng/lであり、同年8月の結果は、44～200(120)および6.0～18(10)ng/lであった。ただし、前述の環境省の水質全国調査結果における大阪湾の濃度(PFOA:66～100(78)およびPFOS:1.7～8.8(5.1)ng/l)と比較してPFOA濃度は概ね1/10、PFOSは1/4程度に減少していた。また、同水質全国調査の大阪湾以外のPFOAおよびPFOS濃度(17地点、n=54、0.33～56(5.7)お

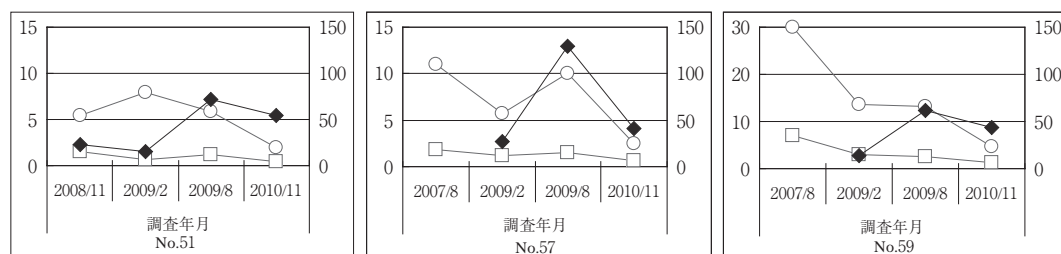


図3 海域におけるPFOA, PFOSおよびPFHxA濃度の推移

縦軸(左): PFOA・PFOS濃度, (右): PFHxA濃度, ng/l

横軸: 調査年月・調査地点(図1参照)

表 4 地下水における PFCs 濃度 (n=30)

	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
N	20	20	27	21	21	20	26
Ave	6.9	7.4	88	5.6	4.1	13	18
Max	29	19	570	42	43	120	280
Min	0.17	0.15	0.40	—*	0.16	0.09	0.02
Med	3.6	5.4	40	2.7	0.9	1.3	3.9

N：いずれかの PFCs が検出された地点数

Ave：平均値，Max：最大値，Min：最小値，Med：中央値 (ng/l)

—*：検出下限未満

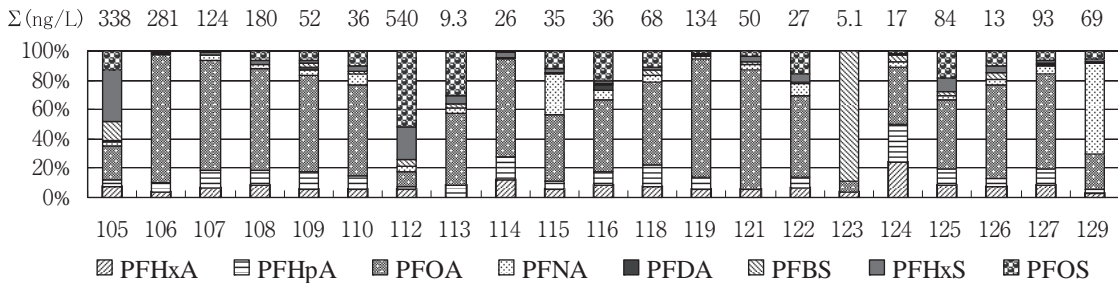


図 4 地下水における PFCs 濃度の割合

縦軸：組成割合 横軸：地点 (図 1 参照)

上段：検出された PFCs の総濃度，Σ (ng/l)

び 0.07~24 (3.5) ng/l) と比較してとくに高い濃度レベルではなかった。

PFOA，および PFOS 以外で検出された物質は河川同様カルボン酸系で PFHxA 等 5 物質，スルホン酸系 2 物質であり，PFHxA 以外は数 ng/l 程度以下の濃度であった。

3.3.3 地下水における PFCs 濃度

府内 30 地点の地下水調査の結果，いずれかの PFCs が検出された地点は 27 地点であり，PFCs 濃度が検出未満あるいは検出されなかった地点は 3 地点 (No. 117, 120 および 128) であった。検出された物質は，カルボン酸系では PFHxA，ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA)，PFOA およびペルフルオロノナン酸 (PFNA) であり，スルホン酸系では PFBS，ペルフルオロヘキシルスルホン酸 (PFHxS) および PFOS の 7 物質であった。その他の物質については，検出下限未満あるいは検出しなかった。

検出された物質の地点数，濃度範囲等を表 4 に示し，主な検出物質の濃度の割合を図 4 に示す。PFOA 濃度の平均は 88 ng/l であるが，検出濃度範囲 (0.40~570 ng/l) は広く，一部の地点で高

い濃度を示した。PFOS 等他の物質についても検出物質や濃度は地点によって異なっていた。地点 No. 105 は PFHxS，No. 112 および 113 は PFOS，No. 108 および 129 は PFNA が高かった。今回の調査結果からは，これらの要因については確認できなかった。

3.4 水環境中における PFCs 組成割合

前項の調査結果について，代表的な河川および海域における検出物質の組成割合を図 5 に示す。河川の No. 3, 4, 5 および海域では PFHxA の割合が高いが，No. 1, 7~10 および 12~13 は PFOA が 50% 以上の割合で検出されている。PFHxA の割合が高い河川は，上流の No. 2 の影響であることは 3.3.1 および 3.3.2 のとおりであるが，その影響が海域に現われていることが図 5 においても示された。また，No. 11 は河川ではあるが大阪湾に流入する沿岸部であることから，海域と同様の組成割合を示したと推察された。このように，河川，海域では上流部の影響を受けやすいことが示唆されるが，3.3.3 の地下水では，個々の地点の特性が現われていることが推察される。

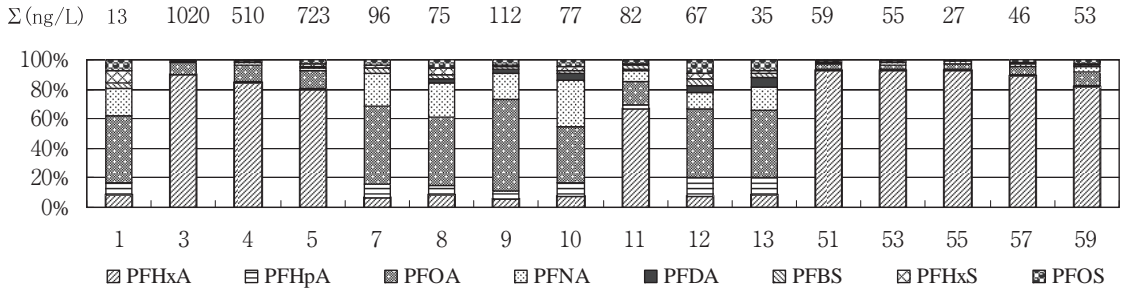


図5 河川および海域におけるPFCs濃度の組成割合

縦軸：組成割合 横軸：地点(図1参照)

上段：検出されたPFCsの総濃度, Σ (ng/l)

謝 辞

本研究の一部は、環境研究総合推進費(B-1002：有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発)の助成を受け実施したものである。ここに深く感謝いたします。

—参考文献—

- 1) Giesy, J.P. and Kannan K.: Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1339-1342, 2001
- 2) POPs 条約事務局 HP: <http://chmpops.int/>
- 3) <http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/kashinkaisei.html>
- 4) <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 5) 環境省：平成15年度化学物質と環境
- 6) Norimitu S., Kouji H., Kayoko I., Kazuaki S., Takeo Y.?:

Perfluorooctanate and Perfluorooctane Sulfonate Concentrations in Surface Water in Japan, *J. OCCUP. Health*, 46, 49-59, 2004

- 7) 張野広也, 北野雅昭, 大島詔, 福山丈二, 今井長兵衛：大阪市域の水環境中における有機フッ素系化合物の汚染実態と微生物影響, 大阪市立環科研報告, 70, 35-42, 2008
- 8) 西野貴裕, 藤波浩美, 高橋明宏, 佐々木裕子, 小俣貴寛, 高島佑一, 北野大：都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査, 第36回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 56-57, 2009
- 9) 竹峰秀祐, 松村千里, 吉田光方子, 岡田泰史, 鶴川正寛, 鈴木元治, 中野武：兵庫県における有機フッ素問題への取り組み, 第36回環境保全・公害防止研究発表会講演要旨集, 58-59, 2009
- 10) 田中周平：ペルフルオロ化合物類による水環境汚染の実態, *水環境学会誌*, 33, 156-159, 2010
- 11) http://www.epcc.pref.osaka.jp/press/h19/1226_3/: 神崎川水域におけるパーフルオロオクタン酸(PFOA)等に係る水質調査結果等について