

【短報】 利根川における有機フッ素化合物の流出状況

木村真也 須藤和久 下田美里* 後藤和也 松本理沙 小澤邦壽 松村千里** 柴田康行***

The Effluent Concentration of Fluorinated Organic Compounds in the Tone River

Shinya KIMURA, Kazuhisa SUTOU, Misato SHIMODA*, Kazuya GOTO, Risa MATSUMOTO,
Kunihisa KOZAWA, Chisato MATSUMURA**, Yasuyuki SHIBATA***

環境残留性および生物蓄積性が高く、人への健康影響の可能性も指摘されている PFCs は群馬県の環境中濃度について実態調査が行われていない。そこで、まず PFCs の分析法確立を行い、その方法を用いて利根川に流出した PFCs 濃度についてスクリーニング調査を行った。その結果、利根川および山岳湖沼における PFOS 濃度は全国の検出状況と比較してほぼ同じレベルであった。PFOS および PFOA は、使用および排出等の削減に向かっているが、排出源を明らかにすると共に、環境中の濃度が減少していくことを確認するため、今後もモニタリングを継続する必要がある。

Key words : 分析法 Analysis method , スクリーニング Screening

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下、PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（以下、PFOA）に代表される有機フッ素化合物（以下、PFCs）は、環境残留性および生物蓄積性が高く、人への健康影響の可能性も指摘されている¹⁾。また、撥水剤、紙の防水剤、泡状消化剤、フロアポリッシュなど使用用途が多岐にわたるため、地球規模の汚染が懸念されている¹⁾。このうち PFOS は 2009 年 5 月にストックホルム条約により限定的な使用に制限され、国内では、2010 年 4 月に化学物質の審査および製造等の規制に関する法律の第一種特定化学物質に指定された。PFOA は、第二種監視化学物質に指定され、2006 年よりアメリカ環境保護庁が策定した自主削減プログラムに沿って大手メーカーが排出量および製品中含有量を 2010 年に 2000 年比 95%削減する取り組みをしている。これを背景に国内で PFOS、PFOA の環境調査が盛

んに行われ始めたが、群馬県では実態調査が行われていない。そこで、国立環境研究所および各地方環境研究所との連携・共同研究を進める中で、本研究では、まず当所における PFCs の分析法確立を行った。次に、PFCs の県内河川への流出状況を把握するため、利根川において調査を行ったので報告する。

2. 調査方法

2.1. 前処理条件の検討

試料の前処理は、種田ら²⁾の方法を参考にした。水試料 1 L に 200 µg/L のサロゲート (MPFAC-MXA, WELLINGTON 社製) を 50 µL 添加した。この試料に 4 M 塩酸 500 µL 添加し、pH 3 以下に調整し、メタノール 5 mL、水 5 mL の順にコンディショニングした固相抽出カートリッジ (Presep PFC , Wako) に 20 mL/min で通水した。通水終了後のカートリッジを 3000 rpm で 10 分間の遠心分離による脱水後、0.1 % アンモニア/メタノール溶液 3 mL で溶出させた。溶出液を窒素ガスによる吹き付け濃縮後、0.1 % アンモニア/メタノール溶液で 1 mL に定容した。

* 現 道路管理課

** 兵庫県環境研究センター

*** 国立環境研究所

確立した前処理法に従い、測定対象物質を除去した超純水を用いて添加回収試験を行った。

2.2. 分析条件の検討

PFCsのうち標準品が入手できた $CF_3(CF_2)_nSO_3^-$ ($n = 3, 5, 7, 9$) および $CF_3(CF_2)_nCO_2^-$ ($n = 2 \sim 12, 14, 16$) の 17 物質を測定対象化合物とした (表 1)。測定は、液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 (LC/MS/MS : Quattro Premier XE、Waters) を用い、サロゲート法により定量した。諸条件については、佐々木ら³⁾の方法を基に表 2 に示すように最適化した。PFBA については、最適化ができなかったため、これを除く 16 物質を分析対象物質とした。

表 1 測定対象物質

物質名	略称
Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA
Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA
Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA
Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA
Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA
Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA
Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA
Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUdA
Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA
Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTTrDA
Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA
Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFHxDA
Perfluoro-n-hexadecanoic acid	PFODA
Perfluoro-1-butanedisulfonate	PFBS
Perfluoro-1-hexanedisulfonate	PFHxS
Perfluoro-1-octanedisulfonate	PFOS
Perfluoro-1-decanedisulfonate	PFDS

表 2 LC/MS/MS の分析条件

LC 部	
カラム :	ZORBAX Eclipse XDB-C18 2.1×150 mm
移動相 :	A : 10 mM 酢酸アンモニウム溶液
	B : アセトニトリル
0 5min	A : 65% B : 35%
5 30min	A : 65 10% B : 35 90%
30 35min	A : 10% B : 90%
35 40min	A : 10 65% B : 90 35%
40 45min	A : 65% B : 10%
流量 :	0.2 mL/min
カラム温度 :	40
試料注入量 :	3.5 µL
MS 部	
イオン化法 :	ESI (-)
検出モード :	MRM
キャピラリー電圧 :	1 kV

2.3. 調査地点

県内の PFCs の流出状況を把握するため、2010 年 11 月に図 1 に示す利根川本川の上流 (月夜野橋) 中流 (福島橋) および下流 (昭和橋) で採水を行った。また、10 年以上前から排水流入のない水域を測定するため、尾瀬沼 (2010 年 8 月および 9 月) 赤城小沼 (2010 年 10 月) および榛名湖 (2010 年 10 月) の採水も行った。

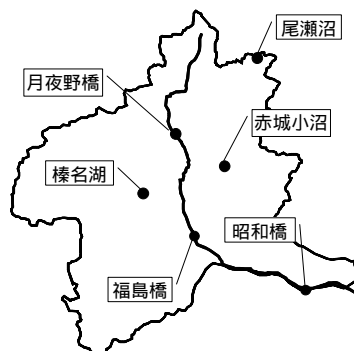


図 1 調査地点

3. 結果および考察

3.1. 分析法について

検出下限値、定量下限値および添加回収試験の結果を表 3 に示した。分析対象のうち 11 物質で 70~120% の良好な回収率が得られた。また、回収率が 50~60% 台の物質もあったが、検出状況を把握するためのスクリーニング調査としては妥当と判断し本分析法で実態調査を行うこととした。

表 3 検出下限値、定量下限値および回収率

	PFPeA	PFHxA	PFBS	PFHpA	
検出下限値/ppb	0.3	0.2	0.2	0.2	
定量下限値/ppb	0.9	0.6	0.7	0.5	
回収率/%	70	92	94	93	
PFOA	LPFHxS	PFNA	PFDA	PFOS	PFUdA
0.4	0.1	0.7	0.3	0.3	0.6
1	0.5	2	0.7	1	2
98	97	97	130	120	110
PFDoA	PFDS	PFTTrDA	PFTeDA	PFHxDA	PFODA
0.9	0.2	0.2	0.2	0.5	0.3
2	0.7	0.5	0.7	1	0.8
97	58	76	62	64	58

3.2. 県内の流出状況

本調査では、検出状況の把握のため、検出下限値を超えた測定値を用いて以下の考察を行っ

た。その結果、分析対象とした 16 物質中 9 物質が検出された(図 2)。第一種特定化学物質に指定された PFOS 濃度については、最大で 1.5 ng/L (昭和橋) 検出されたが、世界に先駆けミシガン州で設定された河川の環境基準値(6 ng/L)より低かった。また、2002 年の全国 20 地点での調査報告⁴⁾によると最大値 24 ng/L および幾何平均値 1.4 ng/L であり、国内の検出状況とほぼ同じ濃度レベルではあった。利根川の濃度の分布を見ると、月夜野橋、福島橋、昭和橋の順に下流に向かって、各 PFCs の濃度も合計量も増加していた。また、最下流の昭和橋では、検出される PFCs の種類も上流に比べ多かった。これは、県内で使用され各支川から流入してくる PFCs の種類および量が利根川下流に向かって徐々に増加してくるためと考えられた。

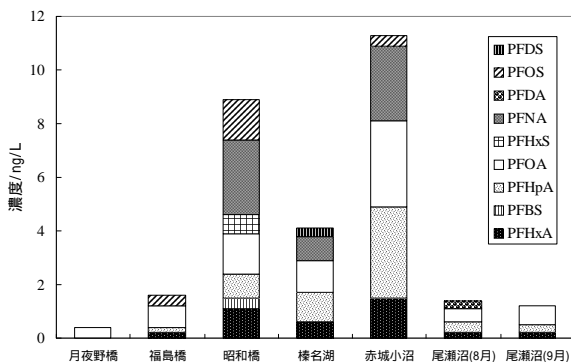


図 2 利根川及び湖沼に含まれる PFCs 濃度

湖沼については、利根川の月夜野橋および福島橋に比べ高濃度で検出された。これは、PFCs が難分解性であることや水の滞留時間が長い事が要因の 1 つとして考えられた。赤城小沼で他の湖沼より高い濃度となった原因については今回の結果からは明らかにできなかった。

また、PFCs の排出源については、不明な部分も多く今後の課題であるが、国立環境研究所および各地方環境研究所との連携・共同研究「有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について」の枠組みの中で PFCs の大気中濃度を 2011 年 2 月に調査した。ハイボリウムエアサンプラーを用いて大気を 700 L/min の流速で 24 時間吸引し、大気中の粒子態 PFCs を石英繊維紙上に採取した。当所(前橋市)で採取した粒子態 PFCs 濃度の測定は、大阪市立環境科学研究所が小野谷ら⁵⁾の方法に準拠し行った。そ

の結果、PFOA は 4.2~5.1 pg/m³ 検出された。2004 年の全国 20 地点での調査報告⁶⁾によると、PFOA は最大値 5300 pg/m³ および中央値 5.8 pg/m³ であり、国内の検出状況とほぼ同じ濃度レベルではあった。このことから、推測ではあるが、大気中から水域への移行の可能性も考えられた。

4. まとめ

公共用水中の PFCs の分析法を確立することができた。利根川および山岳湖沼における PFCs 濃度レベルを確認できた。PFOS および PFOA は、使用および排出の削減に向かっているが、排出源を明らかにすると共に、環境中の濃度が減少していくことを確認していくために今後もモニタリングを継続し必要がある。

文献

- 1) 服部ら：有機フッ素化合物の淀川水系における排出源およびその動向、日本水道協会関西地方支部第 52 回研究発表会、p43(2008)
- 2) 種田ら：水試料中の前駆体を含めた有機フッ素化合物の分析法の検討、第 13 回日本水環境学会シンポジウム講演集、19-20(2010).
- 3) 環境省環境安全課：平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書、1-8(2003).
- 4) 環境省環境安全課：平成 15 年度版化学物質と環境、112-113(2004).
- 5) 小野谷ら：都市大気中ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)濃度の週間変化、大気環境学会誌、45(6)、279-282(2010).
- 6) 環境省環境安全課：平成 17 年度版化学物質と環境、48-49(2006)