

福岡市内河川水及び博多湾の 有機フッ素化合物に関する汚染実態調査

小原浩史・東郷孝俊・宗かよこ・中牟田啓子

福岡市保健環境研究所環境科学課

Survey on Organic Fluorochemicals in Aquatic Environment of Rivers in Fukuoka City and Hakata Bay

Koji OHARA, Takatoshi TOUGOU, Kayoko SOU
and Keiko NAKAMUTA

Environmental Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)・パー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) による汚染が問題となっていることから、LC-MS/MS を用い、有機フッ素化合物 16 成分について福岡市内の汚染実態調査を行った。博多湾の環境基準点 3 地点及び福岡市内河川の環境基準点 19 地点の PFCs を測定した結果、河川の環境基準点では、多くの地点で PFCs(C=4~9)が検出され、市内東部、中部地区河川においては、PFCs(C=10,11)も検出された。なお、市内西部地区河川では、市内東部、中部地区河川に比べ PFCs は低濃度であった。また、博多湾の環境基準点では、河川と比べ濃度は低い PFCs(C=4~9)が検出された。

Key Words: PFCs Perfluorochemicals, PFOS Perfluorooctanesulfonate, PFOA Perfluorooctanoic acid, 液体クロマトグラフタンデム質量分析装置 LC-MS/MS

1 はじめに

PFOS・PFOAをはじめとする PFCs は、親水性、親油性の性質を併せ持つ物質であり、断熱材、撥水剤、界面活性剤など様々な用途に用いられている。このうち PFOS 及びその塩・PFOSF (PFOS 等の前駆体) は新たな残留汚染物質として 2009 年 5 月ストックホルム条約 (POPs 条約) に追加された。これをうけて国内においても、2010 年 4 月から化学物質の審査及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、原則的に製造・使用・輸入が禁止となった。

しかし、これら化合物の国内環境中の汚染実態は、十分明らかとなっていない。また、最近では炭素数の異なる類縁物質の環境水中での汚染も問題^{1,2,3)}となっている。

そこで、本研究所では、博多湾及び福岡市内河川の環境基準点について、類縁の有機フッ素化合物を含めた 16 成分の環境実態調査を行ったので、その結果を報告する。なお、本報告は国立環境研究所と地方環境研究所の C 型共同研究の一環として行った。

2 実験方法

2.1 調査地点及び調査方法

博多湾の環境基準点 3 地点及び福岡市内河川の環境基準点 19 地点の合計 22 地点を調査地点とし、その表層水を測定試料とした。調査実施月は河川が 2009 年 5, 9, 10, 11, 12 月、博多湾が 2009 年 5, 11 月とし、河川汽水域については、海水の影響を受けないよう干潮時に採

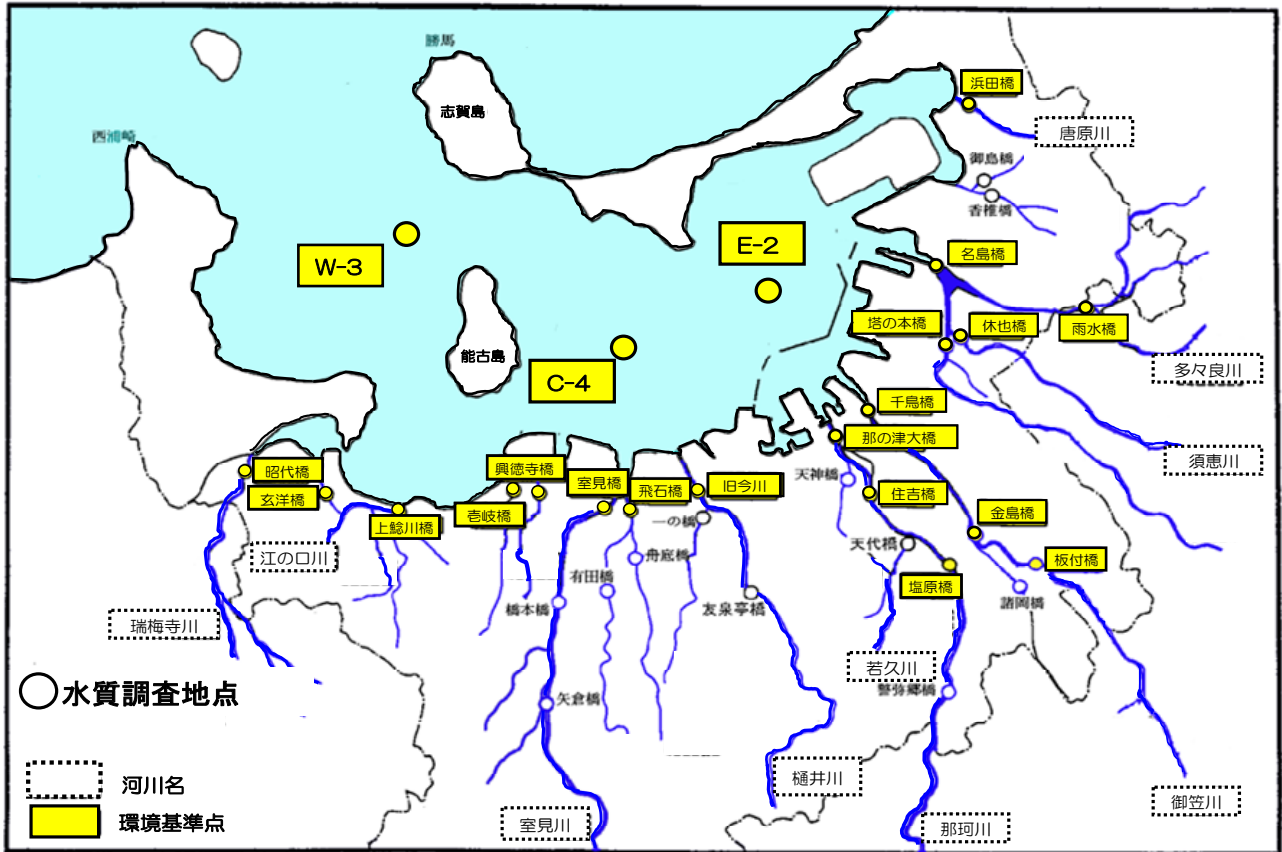


図1 調査地点図

水を行った。調査地点を図1に示す。

2.2 調査対象成分

今回測定した PFCs16 成分を表1に示す。

表1 調査対象成分

PFCAs		PFASs	
物質名	炭素数	物質名	炭素数
PFBA	C4	PFBS	C4
PFPeA	C5	PFHxS	C6
PFHxA	C6	PFHpS	C7
PFHpA	C7	PFOS	C8
PFOA	C8	PFDS	C10
PFNA	C9	5成分	
PFDA	C10		
PFUdA	C11		
PFDoA	C12		
PFTTrDA	C13		
PFTeDA	C14		
11成分			

炭素鎖の末端にカルボキシル基を有するもの(Perfluoroalkylcarboxylic acids : PFCAs)を11成分, スルホン酸基を有するもの(Perfluoroalkylsulfonates : PFASs)5成分を測定対象とした。

2.3 試薬等

2.3.1 標準品

PFCs 標準品は, 測定対象の16成分すべて, WELLINGTON 社製標準品(50mg/L)を使用した。

PFCs 内標準品については, WELLINGTON 社製 $^{13}\text{C}_4$ 標識 PFOS(50mg/L)及び $^{13}\text{C}_4$ 標識 PFOA(50mg/L)を使用した。

2.3.2 標準原液

PFCs 各標準原液(1mg/L) : PFCs 各標準品をメタノールで1mg/Lとなるように, それぞれ希釈した。

PFOS・PFOA 内標準原液(1mg/L) : PFOS・PFOA 内標準品をメタノールで1mg/Lとなるように, それぞれ希釈した。

2.3.3 標準溶液

PFCsMix 標準溶液(10 $\mu\text{g/L}$) : PFCs 各標準原液をメタノールで10 $\mu\text{g/L}$ となるように混合希釈した。

PFOS・PFOA 内標準溶液(5 $\mu\text{g/L}$) : PFOS・PFOA 内標準原液をメタノールで5 $\mu\text{g/L}$ となるように希釈した。

検量線作成標準溶液 : PFCsMix 標準溶液(10 $\mu\text{g/L}$)を0.2, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 $\mu\text{g/L}$, PFOS・PFOA 内標準原液(1mg/L)を2.5 $\mu\text{g/L}$ になるように希釈した。

2.3.4 その他試薬類

1mol/L ぎ酸アンモニウム：和光純薬工業(株)製，高速液体クロマト用

ぎ酸：和光純薬工業(株)製，LC/MS 用

アセトニトリル：和光純薬工業(株)製，LC/MS 用

メタノール：和光純薬工業(株)製，LC/MS 用

超純水：和光純薬工業(株)製，PFOS・PFOA 用

固相カラム：Waters 製 Oasis HLB Plus

2.4 装置

高速液体クロマトグラフについては Agilent 社製 Agilent 1200 シリーズを使用し，タンデム質量分析装置は Agilent 社製 Agilent6410QqQ を使用した。

2.5 測定条件

LC-MS/MS の測定条件を表 2 に示す。

表 2 LC-MS/MS の測定条件

Column	GL Sciences Inertsil ODS-4 2.1mm×100 mm×3μm
Column temp.	40 °C
Mobile phase	A: 10 mmol/L Ammonium formic B: Acetonitrile
Gradient profile	Time(min) 0 1.5 15.5 21 B(%) 20 40 70 70
Post time	10 min
Injection volume	5μL
Ionization	ESI(-)
Gas Temp.	350 °C
Gas Flow	10L
MS1 Temp	100 °C
MS2 Temp	100 °C
Nebulizer	50psi
Capillary	1500V

2.6 分析方法

試料 500mL に，PFOS・PFOA 内標準溶液(5μg/L)を 250μL 添加し Whatman 製 GF/C ろ紙でろ過した。メタノール 10mL，超純水 5mL でコンディショニングした固相カラム(Waters 製 Oasis HLB Plus)に，ろ液を流速 10mL/min で通水し，固相を超純水 10mL で洗浄後，窒素ガスを 10 分間通し脱水させた。メタノール 3mL で溶出させ，溶出液を濃縮後メタノールで 0.5ml に定容し，LC-MS/MS で測定した。

3 結果及び考察

3.1 分析機器の定量下限および検出下限

LC-MS/MS に PFCsMix 標準溶液 0.2μg/L を繰り返し 6 回注入し，平均値，標準偏差，変動係数(CV%)，検出下限(3σ)，定量下限(10σ)を求めた結果を表 3 に示す。なお，PFDA については，0.2μg/L のピーク形状が悪かったため，0.5μg/L の PFCsMix 標準溶液で同様の操作を行った。

表 3 分析機器の検出下限および定量下限結果

化合物		平均 μg/L	標準偏差	CV %	検出下限 μg/L	定量下限 μg/L
PFBA	C4	0.22	0.013	5.8	0.038	0.13
PFPeA	C5	0.26	0.0055	2.1	0.016	0.05
PFHxA	C6	0.22	0.015	6.3	0.041	0.14
PFHpA	C7	0.15	0.012	11	0.046	0.15
PFOA	C8	0.19	0.019	6.2	0.036	0.12
PFNA	C9	0.21	0.012	7.9	0.049	0.16
PFDA	C10	0.54	0.0049	3.6	0.058	0.19
PFUdA	C11	0.19	0.0070	6.2	0.036	0.12
PFDoA	C12	0.18	0.0060	6.4	0.035	0.12
PFTTrDA	C13	0.17	0.010	2.8	0.015	0.05
PFTeDA	C14	0.20	0.0090	10	0.063	0.21
PFBS	C4	0.21	0.014	3.5	0.022	0.07
PFHxS	C6	0.18	0.016	3.5	0.018	0.06
PFHpS	C7	0.21	0.012	7.2	0.045	0.15
PFOS	C8	0.19	0.021	5.3	0.030	0.10
PFDS	C10	0.20	0.015	4.5	0.027	0.09

CV%は最大 11%とばらつきは少なく，定量下限は 0.05μg/L から 0.21μg/L の範囲であった。また，各化合物の検量線は 0.2~5.0μg/L の濃度範囲で，相関係数は 0.995~1.000 と良好な直線性を示した。

3.2 添加回収試験

PFCs 濃度が 0.5ng/L になるよう調整した河川水を用い，添加回収試験(n=5)を行った結果を表 4 に示す。

表 4 添加回収試験結果(n=5)

PFCAs				PFASs			
化合物		回収率(%)	CV(%)	化合物		回収率(%)	CV(%)
PFBA	C4	63	10	PFBS	C4	89	6.7
PFPeA	C5	70	8.6	PFHxS	C6	87	9.2
PFHxA	C6	71	9.0	PFHpS	C7	99	7.1
PFHpA	C7	83	7.0	PFOS	C8	71	8.3
PFOA	C8	100	18	PFDS	C10	120	22
PFNA	C9	130	5.5				
PFDA	C10	96	8.6				
PFUdA	C11	110	12				
PFDoA	C12	110	13				
PFTTrDA	C13	94	10				
PFTeDA	C14	72	24				

回収率は最小 63%，最大 130%で，PFCAs の炭素数が短い化合物の回収率が悪かった。また，CV%は PFTeDA が 24%，PFDS が 22%と炭素数の長い化合物で 20%を超え

表5 有機フッ素化合物の地点別平均濃度一覧表

	唐原川		多々良川		須恵川		宇美川		御笠川			那珂川		樋井川		金屑川		室見川		名柄川		十郎川		七寺川		江の口川		瑞梅寺川		博多湾		
	浜田橋	名島橋	雨水橋	伏也橋	庄の本橋	千島橋	金島橋	板付橋	那の津大橋	佐吉橋	塩原橋	旧今川橋	飛石橋	室見橋	興徳寺橋	彦味橋	上鯉川橋	玄洋橋	昭代橋	E-2	C-4	W-3										
PFBA	ND	0.22	ND	ND	0.14	0.14	0.26	ND	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.17	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
PFBS	0.95	1.3	1.3	11	12	1.8	1.8	1.0	1.1	1.5	0.49	1.1	1.5	0.54	0.51	0.48	0.54	0.55	0.60	0.53	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		
PFPeA	0.47	0.61	0.40	0.75	0.74	1.1	1.3	0.83	0.67	0.59	0.22	0.47	0.47	0.11	0.48	0.22	0.26	0.49	0.41	0.16	0.16	0.43										
PFHxA	3.4	3.7	9.5	2.6	2.9	3.6	4.2	2.1	1.5	1.5	0.83	1.1	1.5	0.56	1.2	0.77	0.85	1.5	1.3	0.54	0.51	0.16										
PFHxS	1.5	2.6	1.0	3.8	4.9	8.2	6.6	2.7	5.0	7.8	2.0	3.5	5.6	1.0	1.4	0.63	0.50	1.8	1.1	0.42	0.39	ND										
PFHxA	1.3	1.5	0.85	1.0	1.3	1.3	1.5	1.3	0.78	1.1	0.52	0.80	0.77	0.32	0.87	0.47	0.64	0.73	1.4	0.39	0.21	ND										
PFHxS	ND	ND	ND	0.18	0.20	0.28	0.16	0.20	0.16	0.24	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.55	ND	ND										
PFOA	5.4	2.8	4.2	3.9	7.9	8.6	12	5.1	2.8	3.8	3.0	2.9	2.5	1.0	2.5	2.0	2.3	2.5	3.1	1.3	0.60	0.45										
PFOS	3.8	3.0	0.85	4.0	5.9	2.9	4.4	2.5	3.8	4.3	2.2	2.8	5.2	0.81	1.4	1.0	0.96	1.6	0.70	0.45	0.40	ND										
PFNA	8.2	6.3	2.5	5.9	9.5	14	24	9.3	3.7	5.1	1.7	2.1	2.2	0.87	2.5	1.3	1.1	1.4	1.2	0.63	0.95	0.18										
PFDA	0.45	0.25	ND	0.29	0.41	0.71	1.2	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND										
PFDS	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND										
PFUdA	0.30	0.20	ND	0.24	0.74	0.22	0.27	0.41	0.37	0.17	ND	ND	ND	ND	0.19	ND	ND	ND	0.13	ND	ND	ND										
PFDoA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND										
PFTeDA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND										
PFTeDA	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND										

単位: ng/L
ND: 定量下限値未満

るものがあったが、それ以外の成分については全て20%以内であった。

3.3 環境実態調査結果及び考察

博多湾及び福岡市内河川の環境基準点における調査結果を表5及び図2に示す。

各地点の地点別平均濃度をみると、市内東部地区河川(唐原川, 多々良川, 須恵川, 宇美川)においては、全調査地点の中でPFBS(C=4)の最高値である12ng/L及びPFOS(C=8)の最高値である5.9 ng/Lを検出した地点があった。このPFOSの最高値については、比較的汚染レベルの高い近畿地方の河川、湖沼水の中央値5.7 ng/Lとほぼ同程度⁴⁾であった。なお、東部地区全体では短鎖(C=4~6)のPFCsが多く検出される傾向を示した。

市内中部地区河川(御笠川, 那珂川, 樋井川, 金屑川)においては、調査地点の中でPFOA(C=8)の最高値12ng/L及びPFNA(C=9)の最高値24ng/Lを検出するなど、中鎖(C=7~9)のPFCsが比較的高い値を示す傾向がみられた。

市内西部地区河川(室見川, 名柄川, 十郎川, 七寺川, 江の口川, 瑞梅寺川)においては、16成分の最高値はPFHxS(C=6)の5.6ng/Lであり、いずれの地点でもPFCsは低濃度であった。これは西部地区では工場等の排出源が少ないためと推察された。

博多湾内の環境基準点においては、河川に比べ全体的に濃度は低いがE-2, C-4でPFCs(C=4~9), W-3はPFCs(C=5,6,8,9)がND~1.3 ng/Lの範囲で検出された。また湾口部に位置するW-3はE-2, C-4に比べ低濃度であった。

次に、各調査地点におけるPFCsの炭素数別存在割合を図3に示す。

PFCs成分の中ではPFHxS(C=6), PFHxA(C=6), PFOS(C=8), PFOA(C=8), PFNA(C=9)の割合が高く、長鎖(C=10~14)のPFCsは博多湾及び福岡市内を流れる河川の環境基準点いずれの地点においてもほとんど検出され

なかった。また、PFHxS, PFHxAの検出割合が高いことから、より短鎖型のPFCsへの代替が進んでいることが推察された。さらに、PFNAについては、西野ら⁵⁾の報告にあるように他都市でも比較的高い濃度で検出されていることから、本市においても今後注意して監視する必要があると考える。

4 まとめ

博多湾及び福岡市内河川の環境基準点について、PFCs16成分の実態調査を行った。河川については、西部地区河川に比べ、東部、中部地区河川のPFCs濃度が高いことが分かった。これは、東部、中部地区にPFCsの排出源とされる下水処理場等があり、その影響が考えられた。このため、今後は東部、中部地区を中心にさらなる詳細調査を行う予定である。なお、今回測定したPFCsの最高値は、市内中部地区の御笠川金島橋で検出された、PFNAの24ng/Lであった。博多湾については、外海に近い環境基準点であるW-3が、湾内のE-2, C-4よりPFCs濃度が低かった。また、河川のPFCs濃度に比べ、博多湾の濃度は全体的に低い傾向であった。

PFCs異性体の中ではPFHxS, PFHxA, PFOS, PFOA, PFNAの割合が比較的高いことから、PFOS・PFOAだけでなく炭素数の短いPFHxS, PFHxAなどの代替品の使用が進んでいることが推察された。

文献

- 1) 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
- 2) 西野貴裕, 舟久保千景, 高澤嘉一, 柴田康行, 佐々

木裕子：都内水環境における PFOS の汚染源解明調査, 東京都環境科学研究所年報, 18~23, 2008

3) 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

4) 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

5) 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

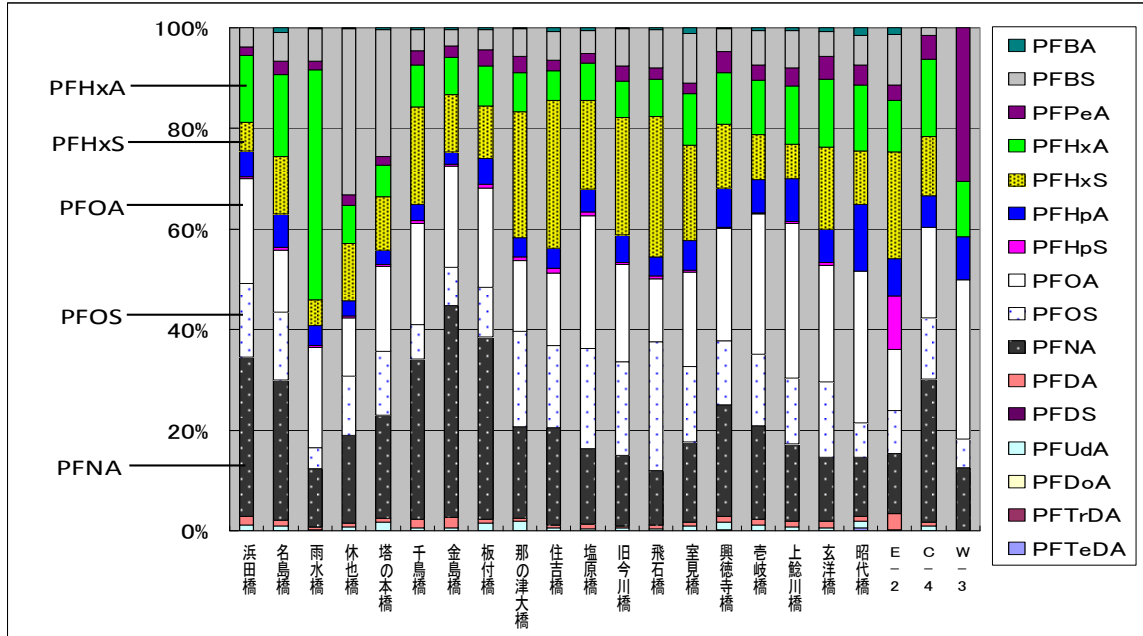


図 2 有機フッ素化合物の地点別平均組成比

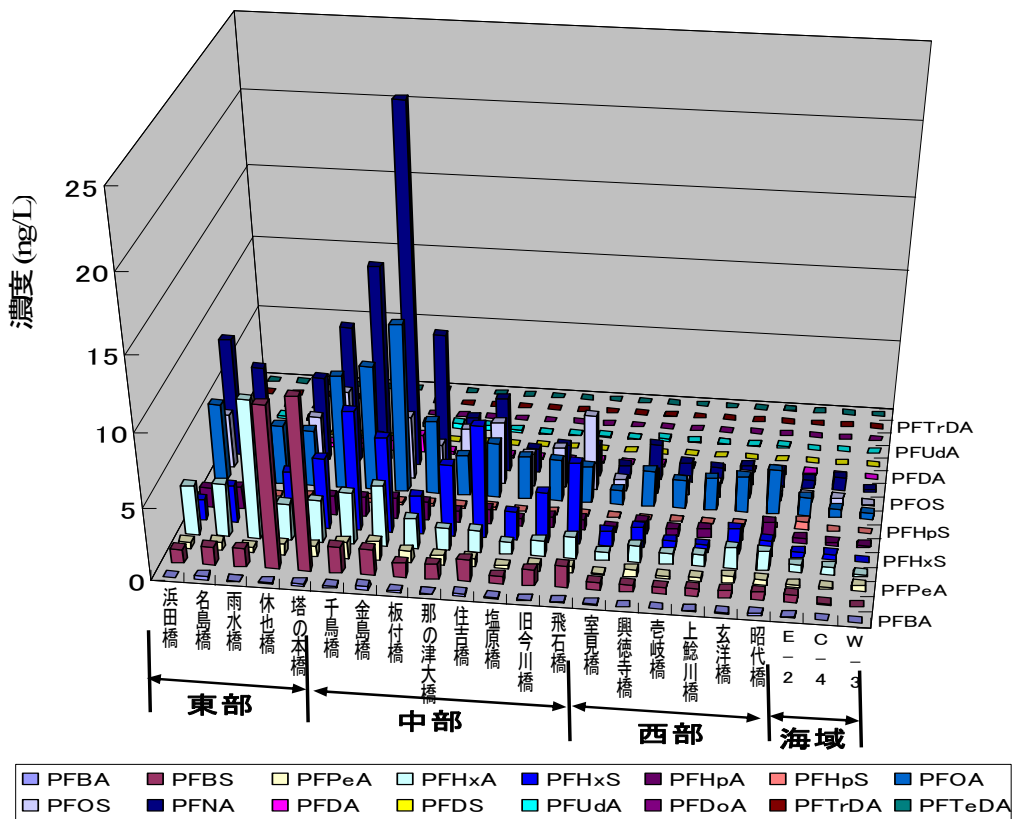


図 3 有機フッ素化合物の炭素数別・地点別分布図