

宇美川および諸岡川における有機フッ素化合物の詳細調査

平野真悟・小原浩史・豊福星洋・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

Detailed investigations on perfluorinated compounds (PFCs)
in Umi river and Morooka river of Fukuoka City

Shingo HIRANO, Kouji OHARA, Seiyo TOYOFUKU and Yuka MATSUO

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

要約

環境基準点等における PFCs 実態調査の結果を受け、宇美川の詳細調査および諸岡川諸岡橋でのモニタリング調査を行った。宇美川の調査では、二又瀬橋と六高橋の間で排水管からの流れ込みがあり、その流入水と河川との混合水から高濃度の PFBS が検出された。宇美川へ合流する支流では比較的濃度であったため、環境基準点である名島橋や休也橋、塔の本橋で PFBS が高濃度で検出されていたのは、この流れ込みの影響である可能性が示唆された。ただし、堅田橋では PFBS 濃度は低かったものの、PFNA、PFOS 等が比較的高濃度で検出されていたことから、堅田橋の上流に異なる汚染源があると考えられる。諸岡川諸岡橋のモニタリング調査では、調査回によってはやや高濃度で検出されることはあったものの、その頻度は減り、低濃度で推移するようになった。また、上流の八幡新橋では諸岡橋よりも高濃度で検出されていたことから、汚染源は市外にあるものと考えられる。

Key Words : 有機フッ素化合物(PFCs) perfluorinated compounds, パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) perfluorooctanesulfonate, パーフルオロオクタノ酸(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

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をはじめとした有機フッ素化合物(PFCs)は、親水性と親油性を併せ持つ等の特異的な性質から、断熱材、撥水剤等の幅広い用途に用いられてきた。しかし、環境中への残留性や有害性が問題となり^{1, 2)}、2009年5月にPFOS、その塩、およびそれらの前駆体であるパーフルオロオクタンスルホニルフルオリド(PFOF)がストックホルム条約(POPs条約)の対象物質に追加された。これを受け、国内では、2010年4月にPFOSが化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定され、製造・使用・輸入が原則禁止となった。

本研究所では、平成21年度から福岡市内の水環境中のPFCsの実態調査を行ってきたが³⁾、多々良川水系の環境基準点である名島橋、休也橋、塔の本橋において、他の地点に比べ高い濃度のPFCsが検出されることがあった。特にパーフルオロブタンズルホン酸(PFBS)は他の基準点に比べ数倍高い濃度であった。また、御笠川水系諸岡川の補助地点である諸岡橋において、平成22年3月にPFOSやその他のPFCsが比較的高濃度で検出された。

本研究では、高濃度で検出された原因調査として、多々良川水系の宇美川について調査地点を増やして詳細調査を行った。また、諸岡橋については、モニタリング調査および上流の調査を行った。

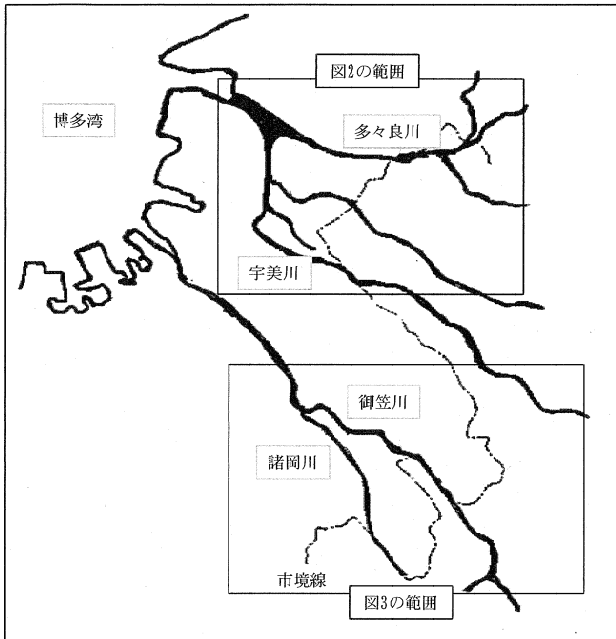


図1 調査河川概要図

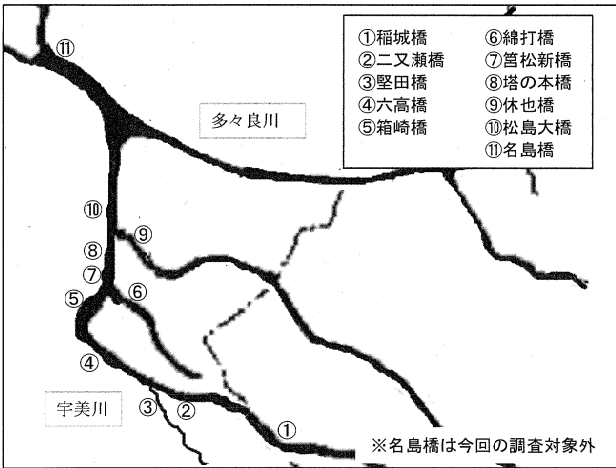


図2 宇美川の調査地点図



図3 諸岡川の調査地点図

2 調査方法

2.1 調査地点および調査概要

宇美川の詳細調査として、平成 24 年 10 月に環境基準点を含む 10 地点で調査を行った(図 1, 図 2). 諸岡橋については、平成 22 年 3 月から月に 1 回程度の間隔でモニタリング調査を行い、平成 23 年 4 月には上流の八幡新橋も調査を実施した(図 1, 図 3).

2.2 調査対象成分

炭素鎖の末端にカルボキシル基を有するもの(PFCAs)10 成分、スルホン酸基を有するもの(PFASs)5 成分の合計 15 成分を測定対象とした(表 1).

2.3 試薬等

2.3.1 標準品

PFCs 標準品は、CUS-PFC-MXA, CUS-LPFOS (Wellington 社製)を使用した。また、PFCs 内標準品については、CUS-MPFC-MXA, CUS-M8PFOS (Wellington 社製)を使用した。

表 1 調査対象物質

Compounds	Abbreviation	m/z	ISTD
Perfluoropentanoic acid(C5)	PFPeA	263>219	¹³ C ₅ -PFPeA
Perfluorohexanoic acid(C6)	PFHxA	313>269	¹³ C ₅ -PFHxA
Perfluoroheptanoic acid(C7)	PFHpA	363>319	¹³ C ₄ -PFHpA
Perfluorooctanoic acid(C8)	PFOA	413>369	¹³ C ₈ -PFOA
Perfluorononanoic acid(C9)	PFNA	463>419	¹³ C ₉ -PFNA
Perfluorodecanoic acid(C10)	PFDA	513>469	¹³ C ₂ -PFDA
Perfluoroundecanoic acid(C11)	PFUdA	563>519	¹³ C ₇ -PFUdA
Perfluorododecanoic acid(C12)	PFDoA	613>569	
Perfluorotridecanoic acid(C13)	PFTeDA	663>619	¹³ C ₂ -PFTeDA
Perfluorotetradecanoic acid(C14)	PFTeDA	713>669	
Perfluorobutanesulfonate(C4)	PFBS	299>80	
Perfluorohexanesulfonate(C6)	PFHxS	399>80	¹³ C ₃ -PFHxS
Perfluoroheptanesulfonate(C7)	PFHpS	449>80	
Perfluorooctanesulfonate(C8)	PFOS	499>80	
Perfluorodecanesulfonate(C10)	PFDS	599>80	¹³ C ₃ -PFOS

表 2 LC-MS/MS の測定条件

Column	GL Sciences Inertsil ODS-4 2.1mm×100mm×3μm
Column Temp.	40°C
Mobile phase	A:10mM Ammonium acetate B:Acetonitrile
Gradient profile	Time(min) 0 1.5 16 20 B(%) 20 40 70 100
Post time	12min
Injection volume	5μL
Ionization	ESI(-)
Gas Temp.	350°C
Gas Flow	10L
MS1 Temp	100°C
MS2 Temp	100°C
Nebulizer	50psi
Capillary	4000V

2.3.2 その他の試薬等

その他の試薬としては、ギ酸(和光純薬工業製 LC/MS 用), 酢酸アンモニウム(和光純薬工業製 高速液体クロマトグラフ用), 超純水(和光純薬工業製 PFOS・PFOA 分析用), アセトニトリル, メタノール(LC/MS 用)を用いた。

2.4 装置および測定条件

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。LC-MS/MS の測定条件を表 2 に示す。

2.5 分析方法

試料 500mL に PFCs 内標準溶液 50 μ g/L を 25 μ L 添加し, 前報³⁾と同様に処理した。なお, 報告下限値は 0.2ng/L

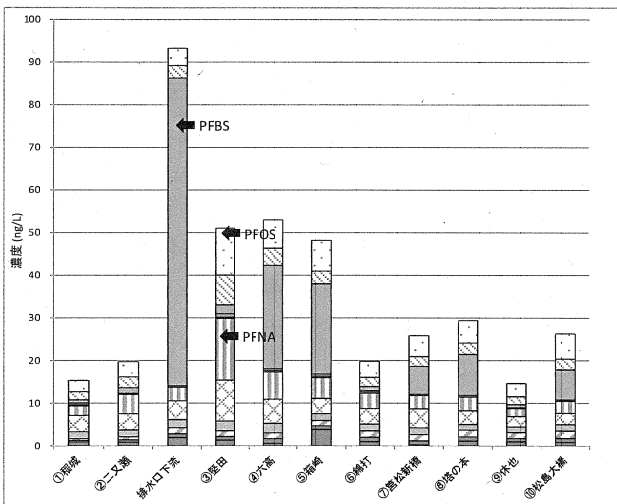


図 4 宇美川の調査地点における有機フッ素化合物濃度

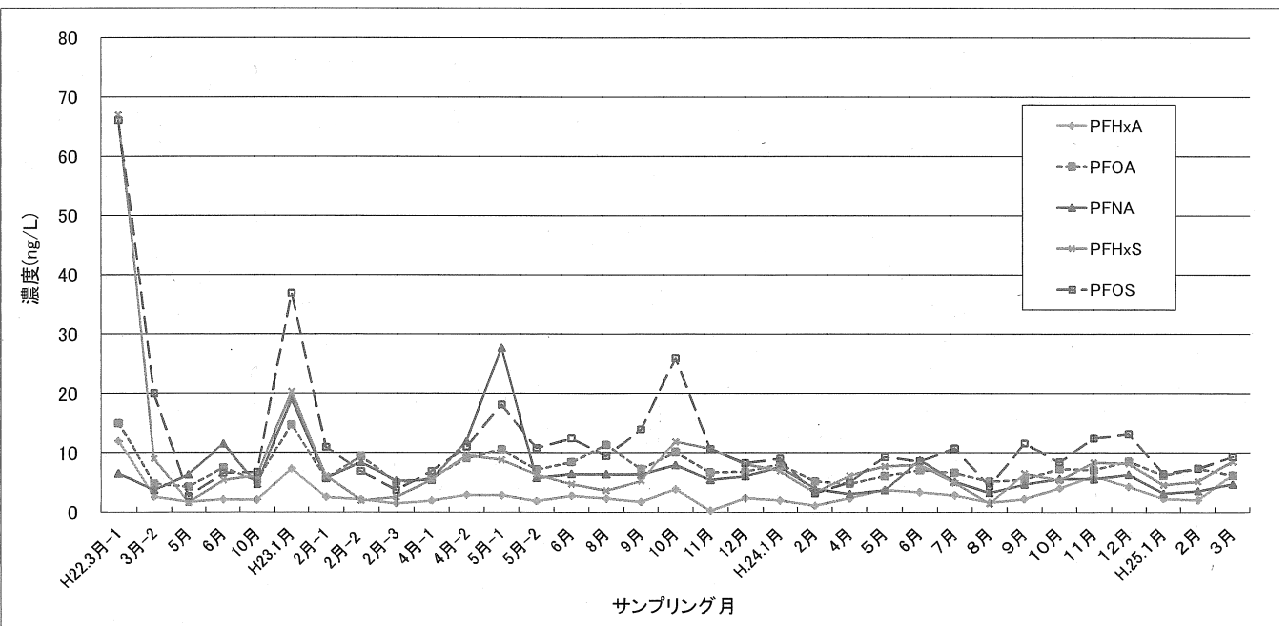


図 5 諸岡橋における有機フッ素化合物の濃度推移

とした。

3 結果および考察

3.1 宇美川調査

宇美川調査の PFCs 濃度を図 4 に示す。最も上流の調査地点である①稲城橋, ひとつ下流側の②二又瀬橋については, PFCs が検出はされているものの, いずれの物質も低濃度であった。しかし, さらにひとつ下流側の調査地点である④六高橋では, PFBS が高濃度で検出されたため, ②二又瀬橋から④六高橋の間に何らかの汚染源があることが考えられた。2 地点間を調査したところ, 比較的多量の水が流れ込んでいる排水管があったため, その流れ込み水と河川水とが十分混合されていると考えられる地点を調査した結果, PFBS が 72ng/L と非常に高濃度で検出された。また, ④六高橋の下流の⑦笹松新橋, ⑧塔の本橋, ⑩松島大橋においても, PFBS 濃度は徐々に低くなっているものの, 市内の他の調査地点に比べ高濃度で検出された。宇美川に流れ込む支流の③堅田橋, ⑥綿打橋, ⑨休也橋については比較的 low 濃度であった。これらのことから, 環境基準点等の調査において, 名島橋や⑨休也橋, ⑧塔の本橋で PFBS が高濃度で検出されていた原因は, 当該排水管からの流入水にある可能性が高いと考えられる。

また, 支流の③堅田橋では, PFBS 濃度は低かったものの, パーフルオロノナン酸(PFNA), PFOS が比較的高濃度で検出されており, ③堅田橋の上流に異なる汚染源があると考えられるが, 今回の調査では追及することはできなかった。

3.2 諸岡橋のモニタリング調査

諸岡橋におけるモニタリング調査の結果を図 5 に示す。前報³⁾では、PFOS 濃度は、平成 22 年 3 月に高濃度で検出されたが、同月末の調査、5 月の調査では大きく減少し、平成 23 年 1 月には再び高濃度で検出されたと報告した。今回の調査では、平成 23 年 5 月に PFNA が、平成 23 年 10 月に PFOS がやや高濃度で検出されたが、その他の調査回では低濃度であり変動が見られなかった。また、平成 23 年 4 月に、諸岡橋の上流にある八幡新橋で実施した調査では、多くの物質が諸岡橋より高濃度で検出された。しかし、八幡新橋より上流は市外域となるためにそれ以上の調査は行えず、汚染源は明確にはならなかった。

4 まとめ

福岡市内宇美川の詳細調査、諸岡川諸岡橋でのモニタリング調査・上流調査を行った。

宇美川の調査では、二又瀬橋と六高橋の間で排水管からの流れ込みがあり、PFBS が流入していることが確認された。また、下流の筥松新橋、塔の本橋、松島大橋では徐々に濃度は低くなっているものの、市内の他の調査地点に比べると高濃度であった。宇美川の支流では比較的的低濃度であることから、名島橋や休也橋、塔の本橋で

PFBS が高濃度で検出されていたのは、当該排水管からの流入水の影響によるものと考えられる。支流の堅田橋では PFBS 濃度は低かったものの、PFNA、PFOS 等が比較的高濃度で検出されていたことから、堅田橋の上流に異なる汚染源があると考えられた。

諸岡橋のモニタリング調査では、調査時によってやや高濃度で検出されることはあったが、濃度変動は小さくなり、低濃度で推移していった。また、上流の八幡新橋では、諸岡橋よりも高濃度の PFCs が検出されていたことから、汚染源は市外にあることが確認された。

文献

- 1) 高野宏美編：国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策，技術情報協会，87～98，2008
- 2) 小高良介，益永茂樹：東京湾におけるフッ素系界面活性剤の環境挙動，水環境学会誌，37～44，2006
- 3) 小原浩史，東郷孝俊，宗かよこ，中牟田啓子：福岡市内河川水および博多湾の有機フッ素化合物に関する汚染実態調査，福岡市保健環境研究所年報，35，41～45，2010
- 4) 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