

# 福岡市の公共用水域における水質・底質中有機フッ素化合物調査

山下紗矢香・豊福星洋・戸渡寛法・宇野映介・松尾友香

福岡市保健環境研究所環境科学課

## Survey on Perfluorinated Compounds (PFCs) in Water and Bottom Sediments in Public Water of Fukuoka City

Sayaka YAMASHITA, Seiyo TOYOFUKU, Hironori TOWATARI, Eisuke UNO and Yuka MATSUO

Environmental Science Section, Fukuoka City Institute of Health and Environment

### 要約

平成24年度から平成26年度にかけて福岡市の公共用水域における水質および底質中の有機フッ素化合物調査を行った。その結果、水質については博多湾よりも河川で高濃度のPFOSおよびPFOAを検出したが、底質においては河川よりも博多湾においてPFOSおよびPFOAを高濃度で検出した。水質においてはPFOSよりもPFOAを高濃度検出したが、底質においてはPFOSをPFOAよりも高濃度検出したことから、PFOSがより底質に蓄積しやすいと考えられた。また、底質においてはPFOSおよびPFOA濃度とCOD、強熱減量および有機炭素には正の相関が見られた。

**Key Words** : 有機フッ素化合物(PFCs) perfluorinated compounds, ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) perfluorooctanesulfonate, ペルフルオロオクタノ酸(PFOA) perfluorooctanoic acid, 液体クロマトグラフトンデム質量分析装置 LC-MS/MS, 海水 sea water, 河川水 river water, 底質 bottom sediment

## 1 はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)やペルフルオロオクタノ酸(PFOA)に代表される有機フッ素化合物(PFCs)は、親水性と親油性を併せ持つ性質等から、撥水撥油剤および界面活性剤等としてさまざまな製品に利用されてきた<sup>1)</sup>。しかし、その残留性や蓄積性の高さから、PFOS及びその塩は平成21年にPOPs条約の対象物質となり、平成22年には化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の第一種特定化学物質に指定され、原則、製造・使用・輸入が禁止された。PFOS及びその塩を含んだ商品は、製造・使用・輸入が禁止されているものの、以前の商品の中には今でも使用されているものもあり、環境中への排出が懸念されている。

福岡市では有機フッ素化合物の環境実態調査として、これまで公共用水域における水質について調査を行ってきた<sup>2, 3)</sup>。今回、水質に加えて底質についても調査を行ったので報告する。

なお、本調査は国立環境研究所と地方環境研究所とのII型共同研究の一環として行った。また、これまでの共

同研究の成果から、PFCsは下水処理場の排水や廃棄物処分場の浸出水から高濃度で検出されることが分かっている<sup>4)</sup>。

## 2 調査方法

### 2.1 調査地点および調査概要

調査期間は水質、底質ともに平成24年度から平成26年度までの3年間とした。水質については平成24年5月、10月、平成25年4月、7月、10月、平成26年1月、4月および10月に計8回調査を行った。底質については平成24年から平成26年まで毎年8月に計3回調査を行った。

調査地点は福岡市内の環境基準点のうち22地点とした(図1)。なお、底質については22地点のうち、金島橋および板付橋については平成25年度より調査を行い、雨水橋、塩原橋および住吉橋については平成26年度より調査を行った。

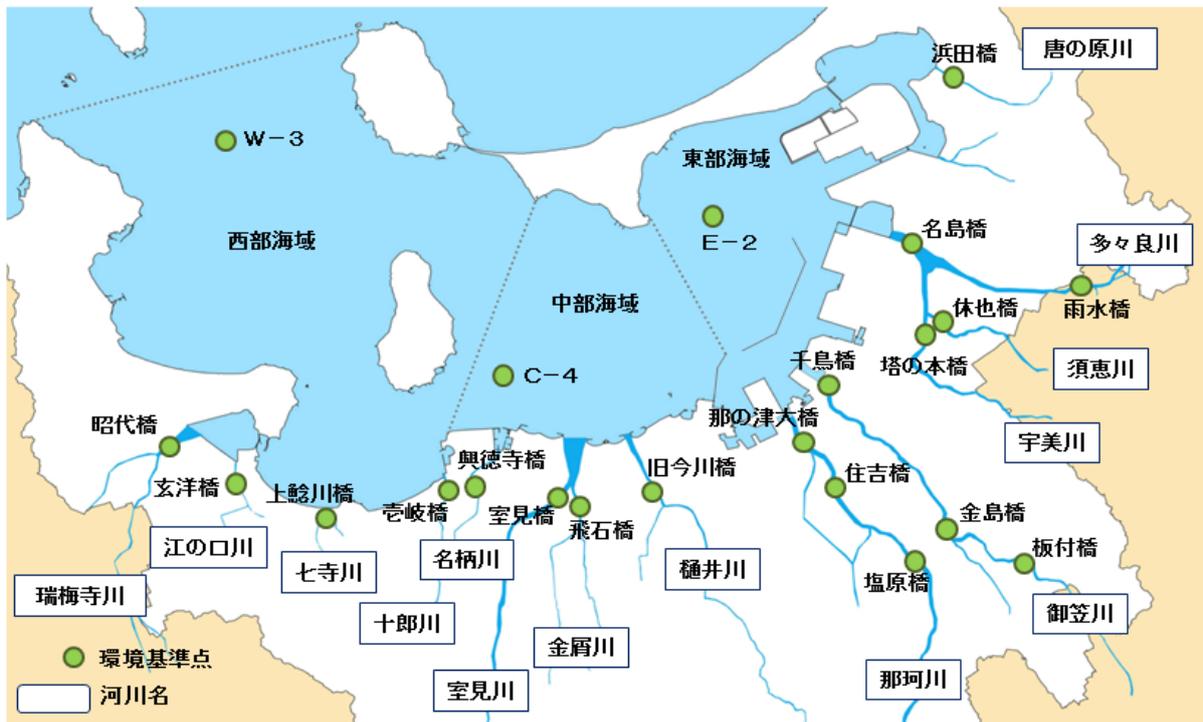


図1 調査地点図

## 2.2 調査対象物質

調査対象は炭素鎖の末端にスルホン酸基を有するもの(PFASs)5物質とカルボキシル基を有するもの(PFCAs)10物質の計15物質とした(表1).

表1 調査対象物質

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

## 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。PFCs 内標準品は, CUS-MPFC-MXA,

CUS-M8PFOS(Wellington 社製)を使用した。

### 2.3.2 標準溶液

検量線作成用 PFCs 標準液は各 PFCs 標準品(2mg/L)を 0.2,0.5,1.0,2.5,5.0µg/L, PFCs 内標準品を 2.5µg/L となるようにメタノールで希釈した。

PFCs 内標準液は PFCs 内標準品(2mg/L)を 50µg/L となるようにメタノールで希釈した。

### 2.3.3 その他の試薬等

超純水: 和光純薬工業製 PFOS・PFOA 分析用

メタノール: LC/MS 用

アセトニトリル: LC/MS 用

1mol/l 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

けい砂: 関東化学製 鹿1級

## 2.4 装置および測定条件

高速液体クロマトグラフは Agilent 社製 Agilent1200 シリーズを使用し, タンデム質量分析装置は Agilent 社製 Agilent6410QQ 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

### 2.5.1 水質分析方法

水質試料については, 試料 500mL に PFCs 内標準液 50µg/L を 25µL 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

表2 LC-MS/MS 測定条件

カラム	GL Sciences Inertsil ODS-4 2.1mm×100mm×3µm
カラム温度	40℃
移動相	A : 10mM酢酸アンモニウム B : アセトニトリル
タイムテーブル	B : 0min(20%)-1.5min(40%) -16min(70%)-20min(100%)
注入量	5µL
イオン化法	ESI(-)
ガス温度	350℃
ガス流量	10L
MS1温度	100℃
MS2温度	100℃
ネブライザー	50psi
キャピラリー電圧	4000V

速 10mL/min で通水し, 固相を超純水 10mL で洗浄後, 窒素パージ(20min)または遠心分離(3000rpm,10min)にて脱水した. メタノール 6mL で溶出し, 溶出液を窒素吹き付けにて濃縮後, 0.5mL に定容し, LC-MS/MS で測定した.

### 2.5.2 底質分析方法

底質試料については, 採取した底質サンプルを 2mm メッシュのふるいにかけた後, 風乾した. 風乾した底質試料 5g を抽出セルに充填剤(けい砂)とともに詰め, PFCs 内標準液 50µg/L を 25µL 添加し, 高速高压抽出装置で抽

出を行った. 抽出条件を表3に示す. 抽出液を遠心分離(3000rpm,10min)にて懸濁物質を沈殿させ, 上澄み液を分取し, 超純水を加えてメタノール濃度が 10%以下となるように調製した. 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, 調製液を流速 10mL/min で通水し, 固相を超純水 10mL で洗浄後, 遠心分離(3000rpm,10min)にて脱水した. メタノール 6mL で溶出し, 溶出液を窒素吹き付けにて濃縮後, 0.5mL に定容し, LC-MS/MS で測定した.

表3 高速高压溶媒抽出装置条件

装置	BUCHI製 E-914		
抽出溶媒	20%メタノール		
温度	100℃		
圧力	100bar		
セル容量	40mL		
サイクル数	3		
タイムテーブル	Heat-up	Hold	Discharge
	3min	10min	3min
	1min	10min	3min
	1min	10min	3min

## 3 実験結果および考察

### 3.1 水質中有機フッ素化合物

調査地点毎の平均濃度を図2に示す. 調査対象物質の

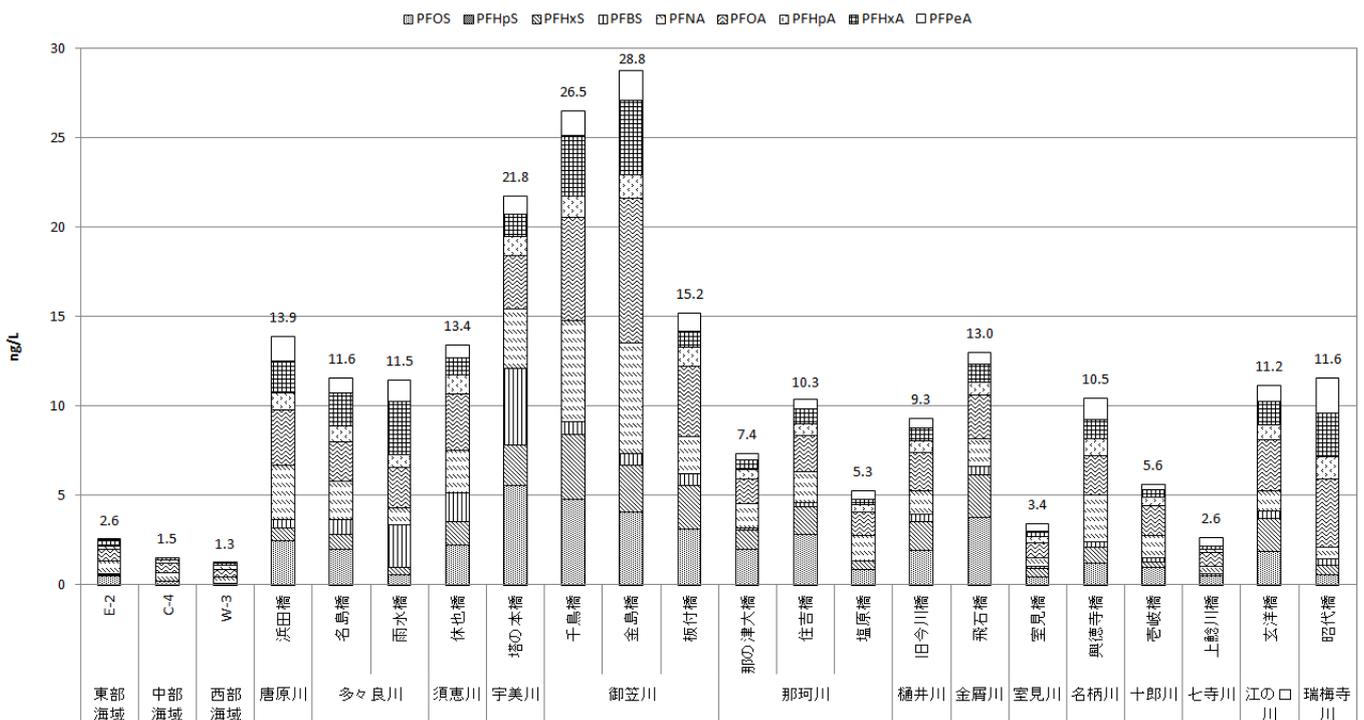


図2 水質における有機フッ素化合物平均濃度

うち、PFNA, PFUdA, PFDoA, PFTrDA および PFTeDA については検出頻度が低かったためグラフからは除いている。博多湾と河川の比較を行うと、博多湾で最も高濃度であった E-2 と河川で最も低濃度であった上鮎川橋で同じ濃度となっており、河川よりも博多湾が低濃度であった。河川では西部河川に比べて東部河川で高濃度に検出されており、地点毎に比較すると、金島橋、千鳥橋および塔の本橋において濃度が高く、前報<sup>2)</sup>と同様な結果となった。また、金島橋と千鳥橋、住吉橋と那の津大橋の結果から、下流に行くに従って濃度が低くなる傾向が見られた。金島橋において有機フッ素化合物を高濃度で検出した理由として、上流に下水処理場の放流口があることが理由の1つとして考えられる。

調査対象物質の割合について調べたところ、雨水橋で PFBS の割合がやや高く、昭代橋で PFOA の割合がやや高い程度であり、調査地点における大きな割合の差は見られなかった。また、原則使用が禁止されている PFOS がどの地点においてもある程度存在していることが分かった。

平成 21 年度から平成 24 年度にかけて行われた化学物質環境実態調査<sup>5)</sup>の結果では、PFOS が平均 0.56ng/L、PFOA は 1.9ng/L となっており、博多湾においては PFOS、PFOA とともに平均値より低い値であった。しかし河川については、PFOS を最も高濃度で検出した塔の本橋では PFOS は 5.6ng/L、PFOA を最も高濃度で検出した金島橋では PFOA は 8.1ng/L と平均を上回る地点が存在する結果となった。PFOS および PFOA は水道要検討項目に挙げられているが、目標値は設定されていない。海外においては PFOS および PFOA の飲料水等に係る基準を設定している国があり、米国では飲料水に関する暫定健康勧

告として PFOS 0.2μg/L、ドイツでは健康関連指針値として PFOS 0.3μg/L、PFOA 0.3μg/L、英国では監視開始基準を PFOS 0.3μg/L 超と定めている<sup>6)</sup>。塔の本橋における PFOS 濃度は化学物質環境実態調査の平均値に比べると高い結果となったものの、海外における飲料水の指針値等に比べると非常に低かった。

### 3.2 底質中有機フッ素化合物

調査地点毎の平均濃度を図 3 に示す。底質については、PFOS および PFOA に着目した。その結果、河川よりも博多湾において高濃度で検出しており、水質とは異なる結果となった。また、名島橋、千鳥橋および那の津大橋など各河川の最下流点において高濃度で検出する傾向にあり、水質で有機フッ素化合物を高濃度検出した金島橋では底質については低濃度であった。これらのことから、有機フッ素化合物は河川上流から流れ込み、河口および湾内の底質に蓄積しているものと考えられる。また、E-2 で PFOS および PFOA が高濃度で検出された理由として、東部河川から PFCs の流れ込みがあるうえ、湾奥であり水の循環も少なく、また水深も 6m と浅いため底質に蓄積しやすいことが考えられる。

平成 21 年度から平成 24 年度にかけて行われた化学物質環境実態調査<sup>5)</sup>の結果では、PFOS が平均 80pg/g-dry、PFOA は平均 52pg/g-dry となっており、高濃度検出した E-2 ではこれらを上回る結果となった。また、水質においては PFOA に比べて PFOS の濃度が低かったが、底質においては PFOS が PFOA よりも高濃度で検出された。PFOA に比べて PFOS が底質に蓄積しやすいものと考えられる。また、河川および湖沼生息魚類における有機フッ素化合物の調査では PFOS が最も高濃度で検出された

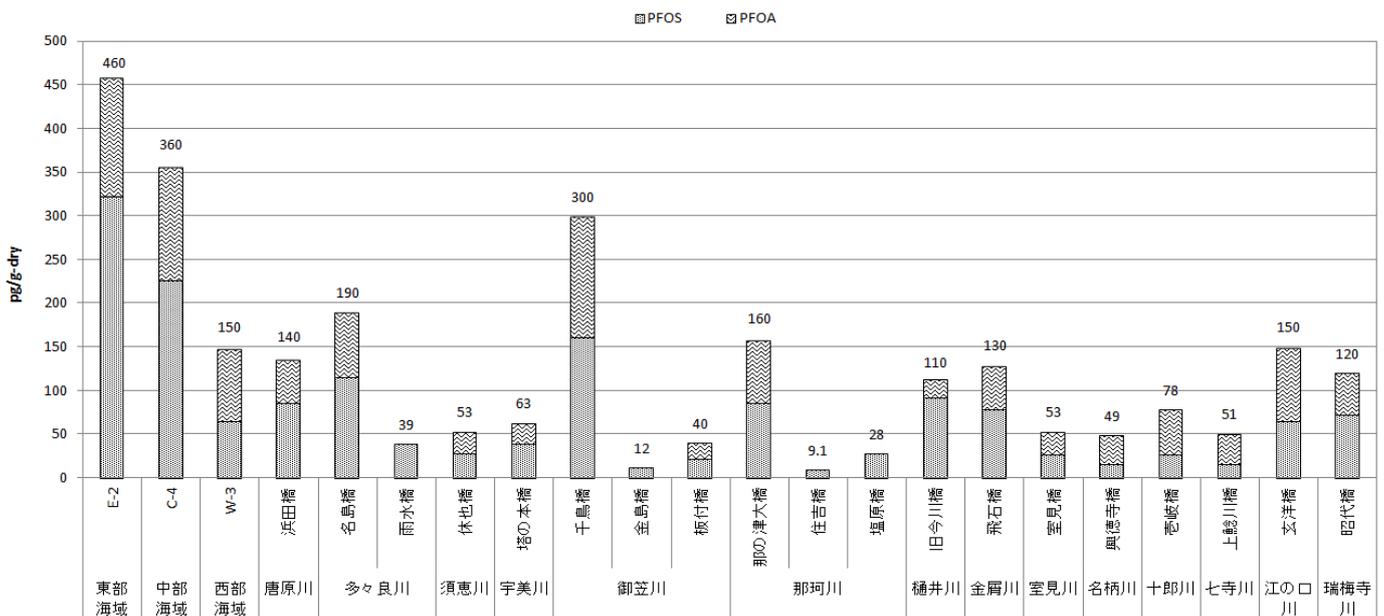


図 3 底質における有機フッ素化合物平均濃度

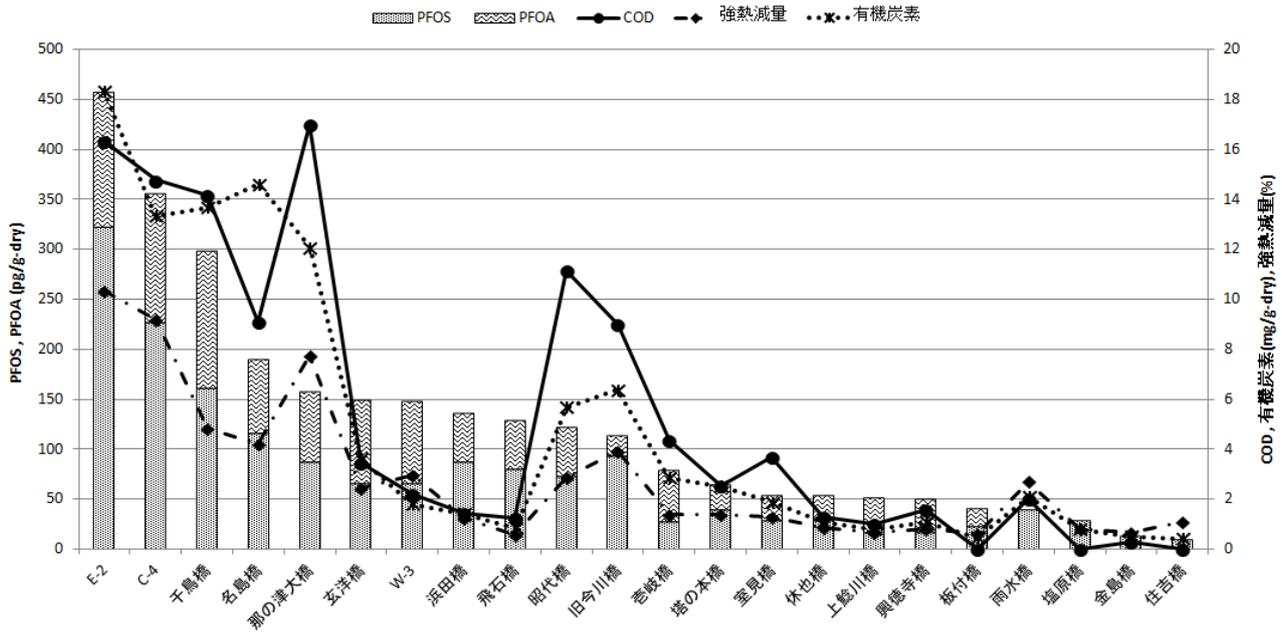


図4 底質におけるPFOS, PFOA濃度とCOD, 強熱減量および有機炭素

との報告<sup>7)</sup>もあり, 今後は魚類や貝類等, 底生生物への影響についても考察する必要があると考えられる。

PFOS や PFOA を高濃度検出した地点の底質はシルト質のものが多かったため, 有機物の指標とされる COD, 強熱減量および有機炭素と PFOS および PFOA の濃度との関係を調べた(図4)。その結果, PFOS や PFOA を高濃度検出した地点では COD や強熱減量, 有機炭素も高濃度であることが分かった。PFOS と PFOA の濃度の和と COD, 強熱減量および有機炭素の相関を調べたところ, すべてにおいて相関係数 0.80 以上(寄与率 0.64 以上)と正の相関が見られた(図5)。有機物が多い地点において, PFOS および PFOA は蓄積しやすいものと考えられる。

#### 4 まとめ

平成 24 年度から平成 26 年度にかけて福岡市の公共用水域における水質および底質中有機フッ素化合物の調査を行った。その結果, 水質については博多湾よりも河川において濃度が高く, 河川下流よりも上流で濃度が高くなった。測定地点によっては全国平均を上回る地点も存在した。また, すべての地点において PFOS が検出されたことから, 製造・使用・輸入が禁止された物質でも環境中への排出はすぐにはなくなることが分かった。

底質については河川よりも博多湾において濃度が高く, 河川上流よりも下流で濃度が高くなり, 水質とは異なる結果となった。水質においては PFOS よりも PFOA が高濃度であったが, 底質においては PFOA よりも PFOS が高濃度となった地点が多く, PFOA よりも PFOS がより底質に蓄積しやすいと考えられる。

また, 底質においては PFOS および PFOA 濃度と有機物の指標とされる強熱減量, COD および有機炭素との相関が高く, 有機物の多い底質に移行しやすいと考えられた。したがって, 水環境中に排出された PFCs の多くは有機物の多く存在する河口部および博多湾の底質へ移行し蓄積しているものと考えられる。今後もデータを蓄積し, 底生生物への影響等を考察していく。

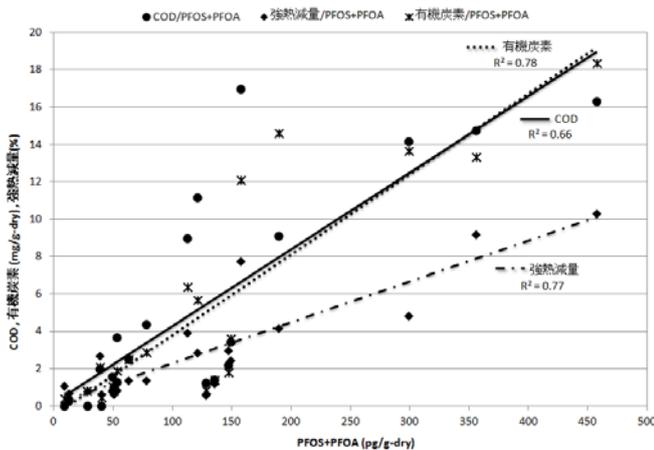


図5 底質におけるPFOS,PFOA濃度とCOD,強熱減量および有機炭素の相関関係

#### 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)小原浩史他：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, 福岡市保健環境研究所報, 35, 41-45, 2010
- 3)宗かよこ他: 福岡市内水環境中における有機フッ素化合物の実態調査および排出調査, 福岡市保健環境研究所報, 36, 41-46, 2011
- 4)独立行政法人国立環境研究所: 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, 国立環境研究所特別研究報告, SR-67-2006,1-28,2006
- 5)環境省環境保健部環境安全課: 平成 26 年度化学物質と環境, 337-344, 2015
- 6)環境省中央審議会水環境部会: 環境基準健康項目専門委員会(第 14 回)資料 5 PFOS について, <https://www.env.go.jp/council/09water/y095-14/mat05.pdf>
- 7)津田泰三他: 世界河川および湖沼の水質および魚類中の有機フッ素化合物, 環境化学, 22, 149-173, 2012