

有機フッ素化合物(PFOS・PFOA)の実態解明に関する調査研究

小川綾子・三木 崇・吉川昌範・坪川博之

Survey research on Perfluorinated Chemicals (PFOS・PFOA)

Ayako OGAWA, Takashi MIKI, Masanori YOSHIKAWA, Hiroyuki TSUBOKAWA

1. はじめに

PFOS・PFOAをはじめとする有機フッ素化合物は、テフロン加工の際の乳化剤、撥水・撥油剤、泡消火剤等として身の回りの日常製品に使用されてきた。これらの物質は環境中で分解されにくく、世界規模での汚染が確認されている。また、生物に対する有害性、蓄積性が懸念されており、国内外でリスク評価や規制のための作業等が進められている。

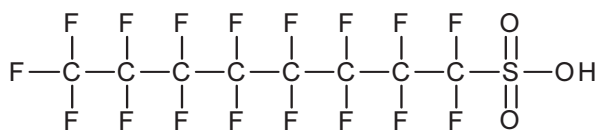
PFOSは2009年ストックホルム条約に新規POPsとして追加され、代替の見通しの立たない一部の目的・用途を除き、製造・使用等が禁止となり、代替技術の開発を進めつつ将来的な廃絶に取り組んでいくこととなった¹⁾。日本においても2010年4月化審法第一種特定化学物質に登録され、製造及び輸入の許可制、特定用途以外での使用が禁止となった²⁾。

また、PFOAについては2006年に米国環境省が、PFOAとPFOA類縁物質および前駆体物質について、排出量と製品中の含有量を2010年までに2000年比で95%削減し、2015年までに全廃させる自主削減計画をフッ素樹脂・フッ素系撥水撥油剤メーカー8社に対して立案した³⁾。

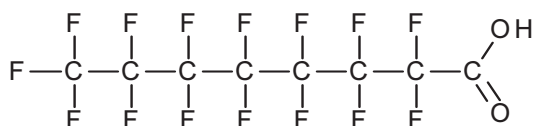
本県においてもPFOS・PFOAの使用事業者に対し、排出の削減に向けた自主的取り組みを促すための情報を提供する必要があるが、県内のPFOS・PFOA等の排出源や排出量、環境での実態は明らかとなっていない。

そこで、本研究ではPFOS・PFOAの実態を把握するための分析方法の検討や、県内の公共用水域常時監視地点等の調査を行ったので結果を報告する。

構造式



PFOS



PFOA

2. 方法

2. 1 試薬

PFOS・PFOA混合標準溶液はWELLINGTON社製のスルホン酸型標準原液(PFS-MXA: 2mg/L)とカルボン酸型標準原液(PFC-MXA: 2mg/L)を混合し、メタノールで100 μ g/Lとなるように調整した。

¹³C₄PFOS・¹³C₄PFOAラベル化標準溶液は同じくWELLINGTON社製の混合内標準原液(MPFAC-MXA: 2mg/L)をメタノールで200 μ g/Lとなるように調整した。

PFOS・PFOA混合標準溶液(100 μ g/L)から作成した標準系列(0.5 μ g/L~50 μ g/L)にラベル化標準溶液50 μ Lを添加し、1mLに定容して検量線作成用標準溶液とした。定量は内部標準法で行った。

表1 LC/MS/MS測定条件

<LC部>				
リテンション	SHIMADZU	Shim-pack XR-ODS	(2 \times 100mm, 2.2 μ m)	
ギャップカラム				
分離カラム	Waters Atlantis dC18	(2.1 \times 150mm, 3 μ m)		
移動相	A: アセトニトリル B: 10mM 酢酸アンモニウム水溶液			
Tim (min)	0	1.0	5.0	25
B (%)	80	60	30	STOP

流量 0.2mL/min
試料注入量 10 μ L

<MS/MS部>
イオン化法 ESI negative
測定モード SRM
イオン源温度 500 $^{\circ}$ C
IS電圧 -4500V
モニターイオン

	プリカーサーイオン	プロダクトイオン
PFOS	499	80
PFOA	413	369
¹³ C ₄ PFOS	503	80
¹³ C ₄ PFOA	417	372

2. 2 使用機器と分析条件

LC/MS/MS 測定には SHIMADZU 社製 UFLC と AB SCIEX 社製の 3200Qtrap を使用した。溶離液の汚染に由来したピークを分離し、ブランクを低減させるために、リテンションギャップカラムを用いて分析を行った(図 1)。LC/MS/MS の測定条件を表 1 に示す。

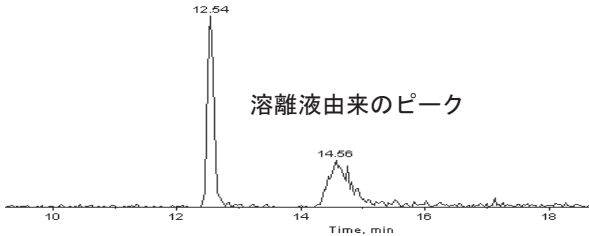


図 1 溶離液の汚染に由来したピークの分離

2. 3 前処理方法

試料水 50mL から 250mL をガラスフィルター (MILLIPORE 製 AP40) を用いて吸引ろ過し、溶存態と懸濁態に分離した。溶存態にラベル化標準溶液 50 μL 添加後、固相カートリッジに通水し、メタノール等の有機溶媒 5mL で溶出した。溶出液を窒素バージにより 0.5mL まで濃縮後、メタノールで 1mL に定容したものを LC/MS/MS 測定試料とした。固相カートリッジは Waters 製 OASIS HLB, Waters 製 PS-2, Waters 製 OASIS WAX, VARIAN 製 NEXAS の 4 種を検討した。

2. 4 実態調査

平成 22 年 10 月～平成 23 年 1 月にかけて県内の公共用水域常時監視地点等の 30 河川 32 地点および湖沼 2 地点 (三方湖・北潟湖) の計 34 地点で採水を行った。

3. 結果および考察

3. 1 添加回収試験

試料水 250mL に PFOS・PFOA 混合標準溶液を 100 μL 添加し、4 種の固相カートリッジを用いて添加回収試験を行った結果を図 2 に示す(n=2~5)。PFOS・PFOA とともに全ての固相カートリッジで、98%~104% の良好な結果を示した。また、ラベル化体の回収率(図 3)は、OASIS WAX と OASIS HLB が平均 90% 以上の良好な結果を示した。そこで、以降の分析には OASIS WAX を用いた。分析フローを図 4 に示す。

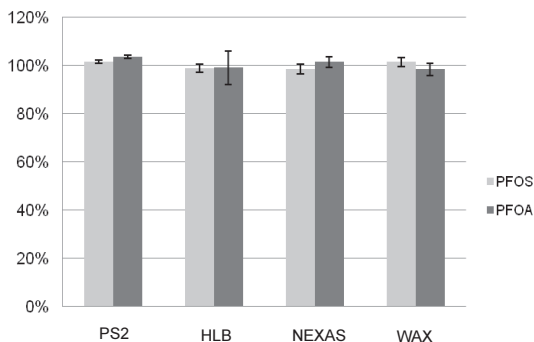


図 2 添加回収試験

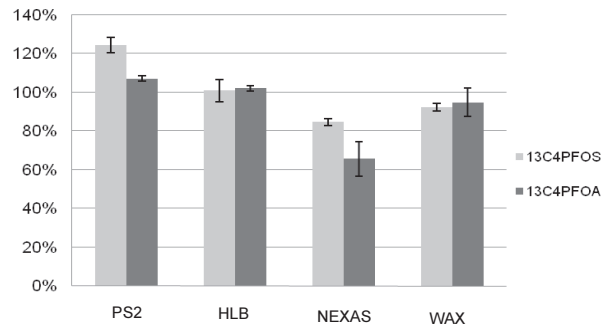


図 3 ラベル化体の回収率

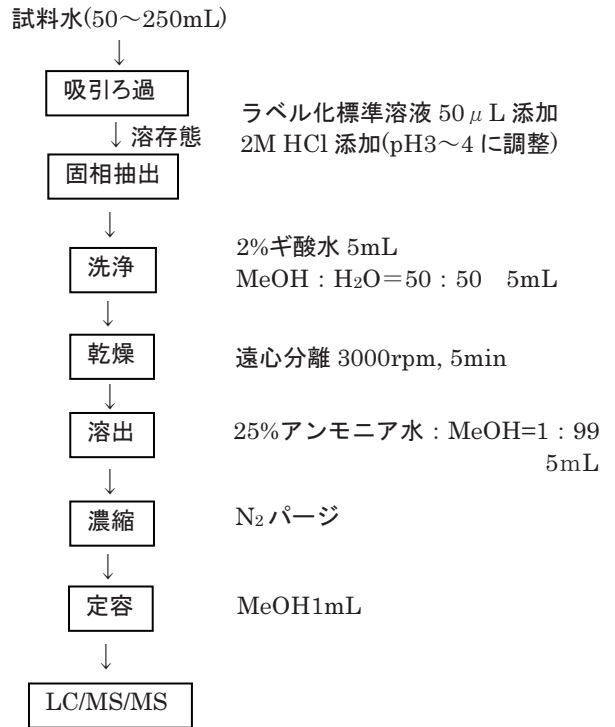


図 4 分析フロー

3. 2 分析機器の定量下限値および検出下限値

0.5 μg/L の PFOS・PFOA 標準溶液を繰り返し 7 回注入し、その標準偏差(σ)から検出下限値(3σ)および定量下限値(10σ)を算出した。結果を表 2 に示す。

CV%は PFOS・PFOA とともに 5% 以下とばらつきは少なく、試料換算した定量下限値は PFOS 0.8ng/L、PFOA 0.9ng/L であった。

表 2 検出下限値、定量下限値

	CV%	検出下限値	定量下限値 (試料換算値)
PFOS	3.9%	0.06 μg/L	0.20 μg/L (0.8ng/L)
PFOA	4.5%	0.07 μg/L	0.23 μg/L (0.9ng/L)

3.3 実態調査結果

実態調査の調査地点を図5、結果を表3に示す。

3.3.1 河川

PFOSは $<0.8\sim 45\text{ng/L}$ 、PFOAは $<0.9\sim 800\text{ng/L}$ の濃度範囲で検出された。それぞれの幾何平均値はPFOS 2.4ng/L 、PFOA 6.6ng/L であり、PFOAがPFOSよりも高い傾向がみられた。また、環境省が実施した平成22年度要調査項目等存在状況調査⁴⁾(46都道府県73河川)において検出された値(PFOS $<0.07\sim 45\text{ng/L}$ 、PFOA $0.31\sim 110\text{ng/L}$)の幾何平均値(PFOS 1.4ng/L 、PFOA 3.0ng/L)と比較すると、PFOS・PFOAともに高いレベルであった。

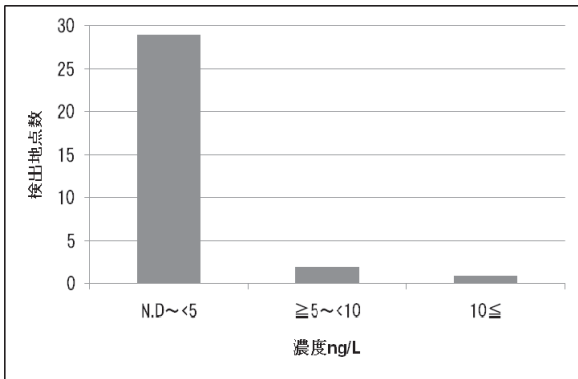


図6 PFOSの濃度分布

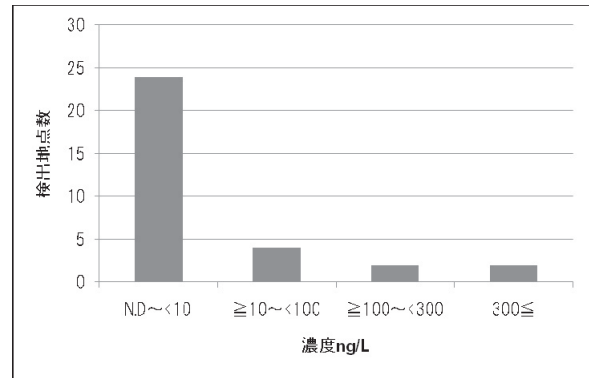


図7 PFOAの濃度分布

濃度レベルと検出地点数との関係を図6、図7に示す。PFOSについては 10ng/L 以上で検出された地点は1地点のみで、各国の指針値等(表4)を超えた地点はなかった。PFOAについては、PFOSと比べて検出濃度の幅が大きく、指針値等を超過している地点が2地点あった。

100ng/L 以上の濃度で検出された4河川(磯部川・馬渡川・狐川・八ヶ川)については、染色工場の排水が流入するという共通点があった。今後詳細に調査を行い、発生源を把握していく必要がある。



図5 調査地点

表3 実態調査結果

地点No	地域	河川名	地点名	PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)
1	嶺北河川	九頭竜川中流	荒鹿橋	<0.8	8.4
2		日野川上流	豊橋	<0.8	<0.9
3		竹田川上流	清間橋	1.3	3.0
4		竹田川下流	栄橋	1.2	7.0
5		兵庫川	新野中橋	1.3	10
6		真名川	土布子橋	<0.8	1.2
7		磯部川	安沢橋	9.4	480
8		清滝川	新在家橋	<0.8	<0.9
9		赤根川	東大月橋	0.8	1.0
10		田島川	長屋橋	1.6	8.7
11		五領川	熊堂橋	<0.8	2.2
12		大納川	末端	<0.8	<0.9
13		吉野瀬川下流	高見橋	<0.8	1.9
14		浅水川下流	天神橋	1.7	16
15		鞍谷川下流	浮橋	<0.8	2.9
16		穴田川	榛木橋	<0.8	2.0
17		黒津川	水門	1.6	5.5
18		馬渡川	黒丸新橋	45	170
19		狐川	狐橋	3.9	800
20		荒川	水門	1.3	4.9
21		八ヶ川	水門	7.3	240
22		底喰川	西野橋	4.1	10
23	嶺南河川	笙の川	三島橋	<0.8	4.0
24		木の芽川	木の芽橋	1.0	15
25		深川	木の芽橋	<0.8	6.1
26		二夜の川	末端	1.4	2.8
27		井の口川上流	豊橋	<0.8	3.8
28		井の口川下流	穴地蔵橋	<0.8	2.7
29		耳川	和田橋	<0.8	1.0
30		北川上流	新道大橋	<0.8	2.7
31		鳥羽川	末端	<0.8	1.8
32		南川	湯岡橋	<0.8	0.9
33	湖	北潟湖	湖心	<0.8	12
34		三方湖	東	<0.8	2.0

表4 各国の指針値等

項目	国	基準
飲料水	米国	飲料水に関する暫定健康勧告 ⁵⁾ PFOS200ng/L,PFOA400ng/L
	ドイツ	健康関連指針値 ⁶⁾ PFOS300ng/L,PFOA300ng/L
	英国	監視開始基準 ⁶⁾ PFOS300ng/L

3.3.2 湖沼

PFOS は北潟湖、三方湖ともに定量下限値未満の値 (<0.8ng/L)であった。PFOA については北潟湖で 12ng/L、三方湖で 2.0ng/L で検出され、環境省が実施した平成 22 年要調査項目等存在状況調査⁴⁾(4 都道府県 5 湖沼)において検出された値(PFOS<0.07~4.0ng/L、PFOA0.46~15 ng/L)と同程度のレベルであった。今後も継続してモニタリングを行い、必要に応じて流入河川等の調査を行う。

4. まとめ

県内の河川および湖沼の実態調査を行った結果、PFOS<0.8~45ng/L、PFOA<0.9~800ng/L の範囲で検出され、PFOA が 100ng/L 以上で検出された河川には染色工場の排水が流入するという共通点がみられた。PFOS・PFOA の規制を受けて事業者は鎖長の短い類縁化合物に転換を図っているとの情報があることから、今後は類縁化合物も含めて詳細に調査を行っていく必要がある^{7) 8)}。

謝辞

調査を行うにあたりご助言、ご協力いただいた福井市環境課の方々および C 型共同研究「有機フッ素化合物の環境実態と排出源について」参加研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1)POPs 条約事務局 HP : <http://chmpops/int/>
- 2)化審法 HP
<http://www.env.go.jp/chemi/kagaku/kashinkaisei.html>
- 3)旭硝子
<http://www.fluon.jp/fuluon/pfoa/1.shtml>
- 4)環境省 要調査項目等存在状況調査結果
<http://www.env.go.jp/water/chosa/index.html>
- 5)アメリカ環境保護庁(EPA) HP
http://water.epa.gov/action/advisories/drinking/upload/2009_01_15_criteria_drinking_pha-PFOA-PFOS.pdf
- 6)環境省 国内動向について(PFOS)
http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07_2.pdf
- 7)ダイキン工業
<http://www.daikin.co.jp/press/2007/071221/index.html>
- 8)JEITA
<http://www.dhk.co.jp/library/pfosjeit.pdf>