

短報

相模川水系河川水中の
 有機フッ素化合物 (PFOS, PFOA) の分析

上村 仁, 仲野富美

Analysis of PFOS and PFOA
 in river water of Sagami drainage system

Hitoshi Uemura and Fumi Nakano

はじめに

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) に代表される有機フッ素化合物は、難分解性で環境や体内における残留性が高く、動物実験で発がんとの関連が指摘されている¹⁾。これまでは、一部の研究者の間でのみ、その環境中の存在が認識されていたが、欧米における河川水中からの検出事例²⁾に引き続き、国内においても京阪神地域でPFOAによる河川水及び水道水汚染が報道され³⁾、最近になって急速に問題視されるようになってきた。

これらの化合物はフッ素樹脂、撥水剤、消火剤の原料として使用されており、不純物(残留物)として製品中に存在したり、製品からの分解産物として放出される可能性が指摘されている⁴⁾。

PFOSについては、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約)」に基づく審査委員会でPOPs (Persistent Organic Pollutants) 物質に加えられるかの審査が開始され、これに基づき、国内でも早ければ平成21年11月にも化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律) 1種に指定され、製造・輸送・使用が禁止される可能性がある。

このような情勢を受け、主たるメーカーは使用を中止したが、製品が広く出回っているために汚染は相当長引くことが懸念される。そこで、神奈川県内に供給される水道水の主要水源となっている相模川水系について、有機フッ素化合物による汚染実態を把握するため、分析法の確立及び実態調査を行った。

方 法

1. 試料の採取

河川水試料は2008年7月29日および30日に表1および図1に示した16地点で採取した。また、寒川浄水場の浄水が供給されている寒川町内の蛇口水も併せて採取した。採取した試料は冷蔵保存し、速やかに分析に供した。

2. 試薬

PFOSは東京化成社製品を、PFOAはfluoro chem社製品を標準物質として使用した。メタノールは和光

表1 試料採取地点

	採水地点	河川
1	弁天橋	相模川本川
2	青山	道志川
3	高田橋	相模川本川
4	さくら橋	鳩川
5	日向橋	中津川
6	才戸橋	中津川
7	鮎津橋	中津川
8	清川村役場下	小鮎川
9	片原橋	小鮎川
10	第二鮎津橋	小鮎川
11	旭町スポーツ広場	相模川本川
12	八木間橋	玉川
13	酒井橋	玉川
14	新八木間橋	恩曾川
15	平泉橋	永池川
16	寒川取水堰直上	相模川本川
17	寒川町内蛇口	(寒川系浄水)

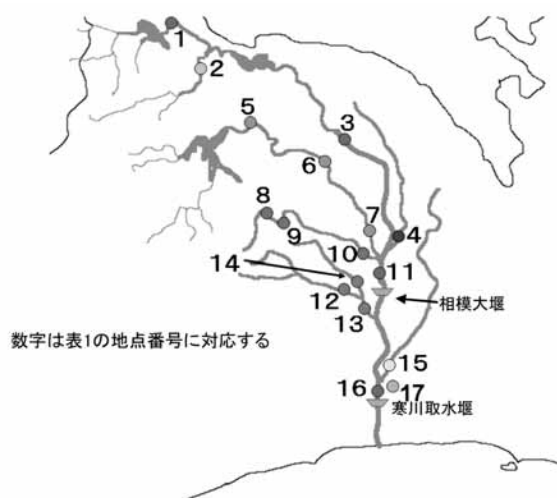


図1 試料採取地点

1 神奈川県衛生研究所 理化学部
 〒253-0087 茅ヶ崎市下町屋1-3-1
 Kanagawa Prefectural Institute of Public Health,
 1-3-1, Shimomachiya, Chigasaki 253-0087

純薬社製の残留農薬試験用（5000倍）及び LC/MS 用、メルク社製 LC/MS 用を、アセトニトリル及びギ酸は和光純薬社製 LC/MS 用を使用した。添加回収実験用及び溶離液用の水は和光純薬社製蒸留水（HPLC 用）を固相カラム（ウォーターズ社製 AC-2 及び tC18）に通して水中の PFOS, PFOA を除去したものを使用した。

抽出用固相カートリッジとして Oasis WAX plus（ウォーターズ社製；以下 WAX と記す）及び Presep-C PFC（和光純薬社製；以下 PFC と記す）を使用した。

3. 装置及び測定条件

高速液体クロマトグラフ（HPLC）条件

装置：AQUITY UPLC（ウォーターズ社製）

カラム：AQUITY UPLC BEH C18 (2.1mmφ×100 mm, 1.7μm)（ウォーターズ社製）

カラム温度：50℃

移動相：A：20mM 酢酸アンモニウム水溶液／アセトニトリル（9：1）

B：アセトニトリル

B（35%）→（3 min）→B（80%）（1 min 保持）

流速：0.35ml/min

注入量：10μl

質量分析計（MS/MS）条件

装置：Quattro Ultima Pt（マイクロマス社製）

イオン化法：ESI（negative）

キャピラリー電圧：3kV

その他の条件は表2の通り。

表2 MS/MS パラメーター

化合物	MRM trace (m/z)	cone電圧 (V)	コリジョンエネルギー (eV)
PFOS	499→80	60	40
PFOA	413→369	45	10

4. 試験溶液の調製

調製法 A（WAX カートリッジによる抽出）

検体100ml をギ酸で pH 3 に調製し、あらかじめメタノール、水各 5 ml で洗浄、コンディショニングした WAX カートリッジに 20ml/min で通水し（吸引モード）、カラムを 2% ギ酸 4 ml 及びメタノール 5 ml

で洗浄後、1% アンモニア水含有メタノール 5 ml で溶出した。溶出液を窒素気流下で乾固し、アセトニトリルで 1 ml にメスアップし、これを LC/MS 用試験溶液とした。

調製法 B（PFC カートリッジによる抽出）

検体100ml を、あらかじめメタノール、水各 5 ml で洗浄、コンディショニングした PFC カートリッジに 20ml/min で通水し（吸引モード）、メタノール 5 ml で溶出した。溶出液を窒素気流下で乾固し、アセトニトリルで 1 ml にメスアップし、これを LC/MS 用試験溶液とした。

結果と考察

1. 分析装置からのコンタミネーションについて

HPLC 部にウォーターズ製 Alliance HPLC2695 を用いたところ、多大な装置由来のコンタミネーションの影響で検量線を作製することが困難であった。送液ライン中に PFOS/PFOA 吸着用のカラムを装備した UPLC を用いたところ、ブランク測定において PFOS 及び PFOA は検出されなくなった。

PFOS, PFOA（特に PFOA）はテフロンなどのフッ素樹脂製品から溶出してくると考えられ、送液用チューブ、インジェクターやバルブ周りの材質によっては装置由来のコンタミネーションが激しくなる可能性が考えられた。また、サンプルバイアルのセプタムに用いられるテフロンもコンタミネーションの原因となる恐れがあることから、測定にはポリプロピレン製のバイアル及びキャップを用いた。

2. 試験溶液の調製法について

ウォーターズ製 WAX と和光製 PFC の 2 種類の固相カートリッジを用いて抽出法の検討を行った。その結果を表 3 に示した。PFOS, PFOA とともに PFC カートリッジの方が回収率（添加濃度 10ng/l）は良好であり、再現性については、WAX カートリッジの方が良好であった。ブランク値は PFC カートリッジの方が低かった。

表3 2種の固相カートリッジによる抽出法の比較

化合物	回収率(%) n=4		ブランク値(ng/l)	
	WAX	PFC	WAX	PFC
PFOS	67.6±3.6	91.1±6.4	<5	<5
PFOA	91.2±2.7	95.8±8.4	5.8	<5

回収率が良好なこと、前処理操作が少ない（固相への吸着後の洗浄操作が不要）ことから、河川水調査に

については、PFC カートリッジを固相抽出に用いる方法を採用した。

固相抽出を行う際の送液装置（ウォーターズ製コンセントレーター）は送液ラインにテフロン製品を用いているため、通常用いられる加圧通水は行わず、吸引モードで固相に通水し、検水がテフロン部に接触することを回避した。

固相からの溶出を行うメタノールについて、メーカーやグレードの違いにより含有するPFOSやPFOAがどのように異なるか調べたところ、和光純薬製残留農薬試験用（5000倍）及びメルク製LC/MS用からはいずれも検出されなかった。一方、和光純薬製LC/MS用は若干PFOAが含まれていた。ただし、今回は1ロットの製品のみしか調査しておらず、全てのロットにおいて同一の結果が得られるかは不明である。

3. 河川水中のPFOS, PFOAの分布

各河川水試料の分析結果を表4及び図2に示した。定量下限値はそれぞれ5ng/lとした。

PFOS, PFOAともに同じような濃度分布の傾向を示した。相模川本川上流部や比較的人口の少ない地域を流れる支川（中津川、小鮎川）において濃度が低く、住宅や工場の多い地帯を流れる支川（鳩川、玉川、恩曾川、永池川）において濃度が高かった。濃度が高い支川水流入の影響を受けて、本川の下流部において濃度が上昇する傾向が見られた。

住宅や工場地帯を流れる支川において濃度が高いと

いう傾向は、アセトアミノフェンやトリクロサンといったヒト用に用いられる医薬品や家庭で多用される殺菌剤の河川水中の濃度分布⁵⁾と類似した傾向である。支川についてPFOAやPFOS濃度の詳細な流域調査を行っていないため発生源の特定は不可能であるが、医薬品類と同様、下水道に未接続の施設や家庭から河川に排出された可能性が高いものと考えられた。

(平成21年8月11日受理)

表4 各試料のPFOS, PFOA含有量

単位:ng/L

採水地点(河川)		PFOS	PFOA
1	弁天橋	N.D.	N.D.
2	青山(道志川)	N.D.	N.D.
3	高田橋	9.4	5.0
4	さくら橋(鳩川)	28	17
5	日向橋(中津川)	N.D.	N.D.
6	才戸橋(中津川)	N.D.	N.D.
7	鮎津橋(中津川)	N.D.	N.D.
8	清川村役場下(小鮎川)	N.D.	N.D.
9	片原橋(小鮎川)	N.D.	N.D.
10	第二鮎津橋(小鮎川)	N.D.	N.D.
11	旭町スポーツ広場	7.5	6.7
12	八木間橋(玉川)	7.8	11
13	酒井橋(玉川)	11	12
14	新八木間橋(恩曾川)	9.7	12
15	平泉橋(永池川)	27	13
16	寒川取水堰直上	9.7	9.9
17	寒川系浄水	5.1	N.D.

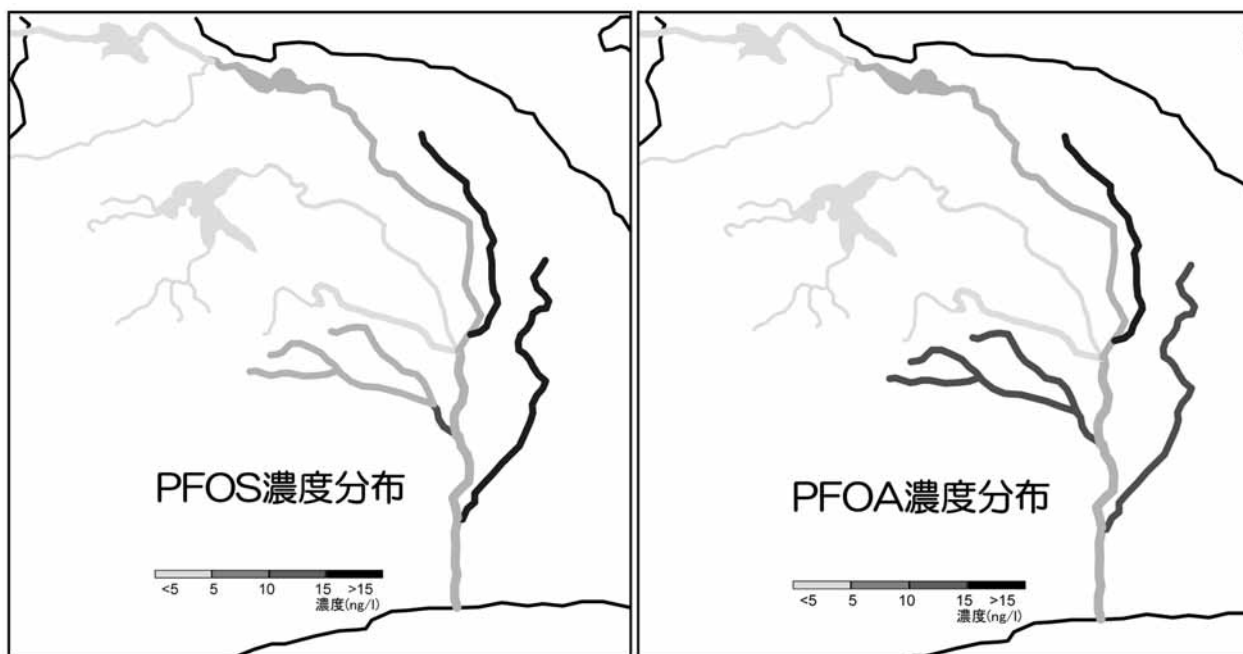


図2 PFOS, PFOAの濃度分布

文 献

- 1) アメリカ環境保護局科学諮問委員会：Per-fluorooctanoic Acid Human Health Risk Assessment Review Panel (PFOA Review Panel)
(http://www.epa.gov/sab/panels/pfoa_rev_panel.htm)
- 2) Hansen, K. J., Johnson, H. O., Eldrige, J. S., Butenhoff, J. L. and Dick, L. A.: Quantitative characterization of trace levels of PFOS and PFOA in the Tennessee River, Environ. Sci. Technol., 36, 1681-1685 (2002)
- 3) 共同通信社：高濃度の有機フッ素汚染 大阪市周辺, 京大が確認
(<http://www.47news.jp/CN/200705/CN2007052201000005.html>)
- 4) 柴田康行ほか：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), 3-7 (2006)
- 5) 上村 仁：相模川水系河川水中の医薬品類の分布, 神奈川県衛生研究所研究報告, 37, 60-64 (2007)