

## 短報 (Short Report)

### 神奈川県の大気環境における有機フッ素化合物の実態調査

三島聡子\*1, 中山駿一\*1, 大塚寛人\*2, 鈴木義浩\*3, 財原宏一\*3, 千室麻由子\*3,  
福崎有希子\*4, 北代哲也\*4, 志村徹\*4

(\*1 調査研究部, \*2 神奈川県水道水質センター,  
\*3 川崎市環境総合研究所, \*4 横浜市環境科学研究所)

### Investigation of perfluorinated compounds in the ambient air on Kanagawa Prefecture

Satoko MISHIMA\*1, Shunichi NAKAYAMA\*1, Hiroto OTSUKA\*2, Yoshihiro SUZUKI\*3, Koichi SAIHARA\*3,  
Mayuko CHIMURO\*3, Yukiko FUKUSAKI\*4, Tetsuya KITASHIRO\*4, Toru SHIMURA\*4

(\*1 Research Division, \*2 Tap water quality center, \*3 Kawasaki Environment Research Institute,  
\*4 Yokohama Environmental Science Research Institute)

キーワード：大気環境, 有機フッ素化合物, 実態調査

#### 1 はじめに

有機フッ素化合物 (PFCs) は, 多数のフッ素 (F) を有する構造のため, 疎水性かつ疎油性という特徴を持っており, この特徴から撥水・撥油剤, 界面活性剤等の様々な用途<sup>1,2)</sup>で使われてきた。PFCsのうち, ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) については, スtockホルム条約 (POPs条約) において世界的に製造・輸出入・使用の規制等が規定され, 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たため, 製造及び輸入が事実上禁止されている。全国でも, 汚染状況の把握のための調査がなされてきた<sup>3-6)</sup>。本研究では, PFOS等のPFCsの県内における大気中の実態把握を目的として神奈川県, 横浜市及び川崎市で共同研究により実態調査を実施した。

#### 2 方法

##### 2.1 対象物質及び試薬等

本研究で対象としたPFCsの14物質, ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS), ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS), PFOS, ペルフルオロノナンスルホン酸 (PFNS), ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS), ペルフルオロヘキサ酸 (PFHxA), ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA), ペルフルオロオクタン酸 (PFOA), ペルフルオロノナン酸 (PFNA), ペルフルオロデカン酸 (PFDA), ペルフルオロウンデカン酸 (PFUnDA), ペルフルオロドデカ

ン酸 (PFDoDA), ペルフルオロトリデカン酸 (PFTrDA) 及びペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA) については, Wellington Laboratories, Inc.の10 µg/mL混合標準液を用いた。分析全般における補正のためのサロゲート内標準物質については, PFOSの4箇所の炭素を<sup>13</sup>Cで置換された安定同位体置換物質の<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS及びPFOAの2箇所の炭素を<sup>13</sup>Cで置換された<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOAが各2 µg/mLで混合されているWellington Laboratories, Inc.製の標準液を使用した。抽出溶媒に使用したメタノールは和光純薬工業(株)製のPFOS・PFOA分析用を使用した。対象物質を抽出するための固相カートリッジは, 既報<sup>7-9)</sup>の水中のPFCs分析で使用されている和光純薬(株)製のPresep PFC-II, クリーンナップのための固相カートリッジについては, ジーエルサイエンス(株)製のInertSep® GC(150 mg/3 mL)を使用した。液体クロマトグラフ及び質量分析計(LC/MS/MS)の溶離液に用いたメタノール及び酢酸アンモニウムについては和光純薬工業(株)製のLC/MS用を用いた。超純水は和光純薬工業(株)製のPFOS・PFOA分析用を使用した。

##### 2.2 定量方法

PFCsの定量にはLC/MS/MS (株島津製作所製LCMS-8050)を用いた。分析の補正に用いたサロゲート内標準物質については, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS及びPFDSの補正に<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOSを, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA,

PFD<sub>o</sub>DA, PFTrDA 及び PFTeDA の補正に <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA を使用した。

### 2. 3 調査期間

表 1 に調査期間を示す。概ね 10 時から翌日 10 時までの 24 時間サンプリングとした。

表 1 調査期間

採取時期	採取日
温暖期	①2015 年 7 月 14 日～16 日
	②2017 年 7 月 25 日～28 日
寒冷期	③2016 年 2 月 15 日～18 日
	④2017 年 2 月 21 日～24 日

### 2. 4 採取方法

PFCs の捕集には、ハイボリウムエアサンプラーHV-1000R（柴田科学製）を用い、700 L/分の流量で吸引した。捕集材には石英繊維フィルター（Pall 社製 Pallflex 2500QAT-UP）（以下、QFF）、ポリウレタンフォーム（柴田科学製 ダイオキシン用）（以下、PUF）、活性炭繊維フェルト（柴田科学製 ダイオキシン用）（以下、ACF）を使用し、採取方法は「化学物質環境実態調査の手引き」<sup>10)</sup>に準拠して行った。

### 2. 5 調査地点

調査地点は、①麻生測定局（以下、麻生）、②生田浄水場（以下、生田）、③高津測定局（以下、高津）、④池上測定局（以下、池上）、⑤川崎市環境総合研究所（以下、川崎研）、⑥長浜測定局（以下、長浜）、⑦矢沢交差点測定局（以下、矢

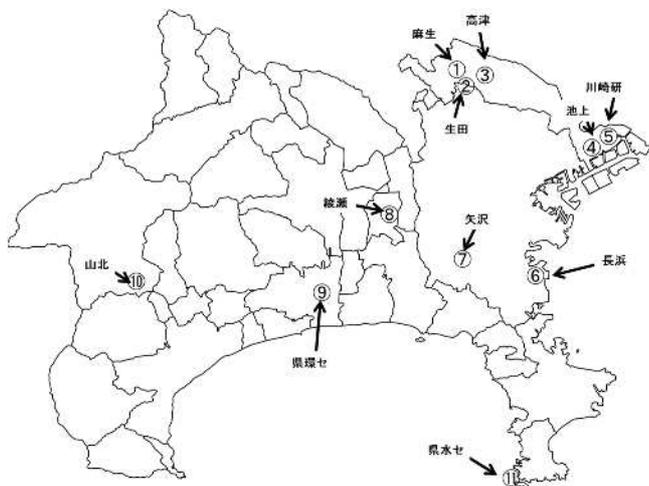


図 1 調査地点

沢）、⑧綾瀬市役所（以下、綾瀬）、⑨神奈川県環境科学センター（以下、県環セ）、⑩移動局山北（以下、山北）、⑪神奈川県水産技術センター（以下、県水技）の 11 地点とした。調査地点を図 1 に示す。なお、生田は 2016 年度から調査を開始した。

### 2. 5 分析方法

分析方法は「平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書（環境省）<sup>11)</sup>」及び「平成 26 年度版化学物質と環境 モニタリング調査対象物質の分析法概要（環境省）<sup>12)</sup>」に準拠して行った。

大気を捕集した QFF, PUF 及び ACF は高速溶媒抽出装置により抽出し、抽出液はロータリーエバポレーターで 20 mL まで濃縮し、2 分割した後、窒素吹き付けで各 1 mL に濃縮し、各液を合わせて窒素吹き付けでメタノール 1 mL に濃縮し、100 mL PFOS, PFOA 分析用超純水に加え、ギ酸で pH 約 3.5 にし、サロゲートを 10 ng 添加し、Presep PFC-II に通液後、3000 rpm/min で 15 分間の遠心分離、0.1 %アンモニア/メタノール溶液 2 mL で溶出した。溶出液は、窒素吹き付けで 1 mL に濃縮し、InertSep® GC に通液してクリーンアップし、さらに 0.1 %アンモニア/メタノール 4 mL を通液して窒素吹き付けで 1 mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析した。

### 3 結果及び考察

PFCs の大気中濃度を図 2 に示す。温暖期については、2015 年度夏季の矢沢で PFNA が最大濃度の 152 pg/m<sup>3</sup> 検出された。平成 21 年度から平成 22 年度にかけて行った大阪府の調査<sup>3, 4)</sup>では、PFNA の最大値は 48 pg/m<sup>3</sup> であった。その他の PFCs については、大阪府の調査結果の範囲内であった。平成 29 年度夏季の矢沢で PFNA が 36 pg/m<sup>3</sup> 検出され、大阪府の調査の最大 48 pg/m<sup>3</sup> と同程度であった。その他の PFCs については、大阪府の調査結果の範囲内であった。寒冷期については、すべての PFCs について、濃度が低く、温暖期より 1 オーダーから 2 オーダー低かった。清水ら<sup>5)</sup>は、寒冷期の調査では石英繊維ろ紙に捕集された粒子体に吸着している濃度の方が高く、温暖期の調査では PUF に捕集されたガス体濃度の割合が寒冷期と比較して増加したことを報告している。このことを確認するため、PFCs 濃度と気象データ

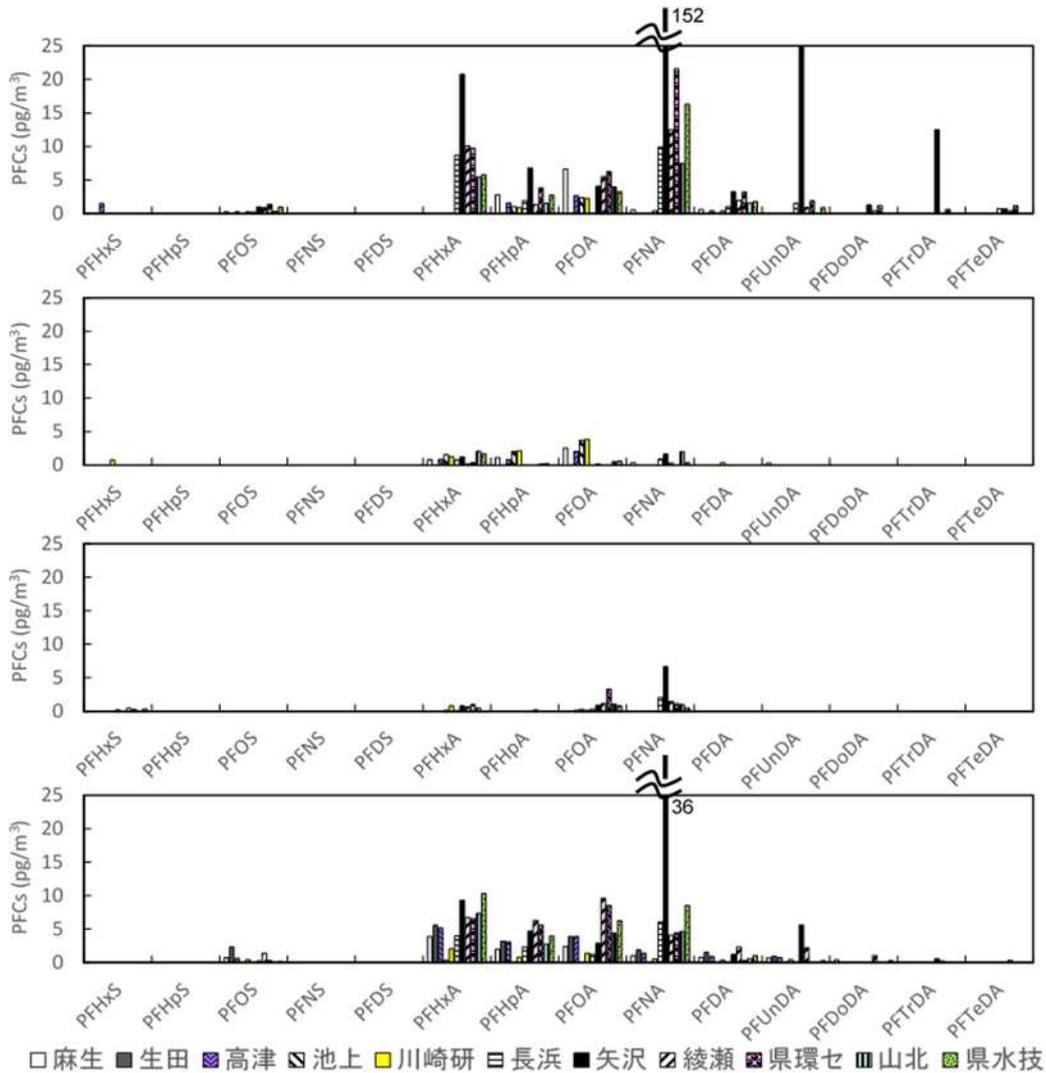


図2 PFCsの大気中濃度

の関連を考察した。気象データは、オキシダント（以下、Ox）、微小粒子状物質（以下、PM）を測定している測定地点最寄りの一般大気環境測定局（以下、測定局）の値を用いた。測定地点と測定局の対応を表2に示す。ここでは、ガス状成分の挙動、あるいは大気安定の指標としてOx、粒子状成分の挙動の指標としてPMを用いた。OxとPMの日平均値を図3に示す。ガス状のOx濃度は温暖期に高く、粒子状のPM濃度は、温暖期と寒冷期で大きな差はなかった。温暖期はPFCsがガス態として拡散することで高濃度となり、寒冷期は揮散が抑制されたり、揮散しているPFCsが凝集し粒子化し、大気中の存在量が減少することにより、温暖期より濃度が低下したと考えられる。地点間の濃度差について、矢沢のPFNAが高かったが、OxとPM濃度については、他の地点と比

表2 測定地点と測定局の対応

調査地点	気象データ 測定局	(略称)
①麻生	麻生測定局	(麻生)
②生田	宮前測定局	(生田)
③高津	高津測定局	(高津)
④池上	田島測定局	(田島)
⑤川崎研	大師測定局	(大師)
⑥長浜	長浜測定局	(長浜)
⑦矢沢	泉区総合庁舎	(泉)
⑧綾瀬	大和市役所	(大和)
⑨県環セ	平塚市旭小学校	(平塚)
⑩山北	移動局山北町	(山北)
⑪県水技	三浦市城山	(三浦)

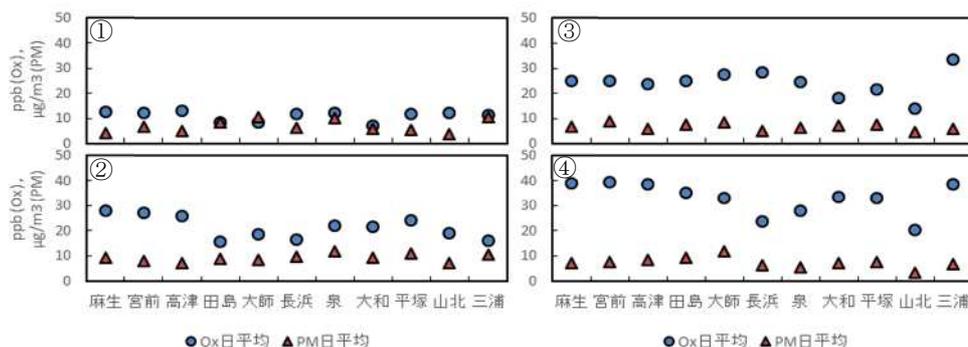


図3 OxとPMの日平均値

較して高くなかった。気象の影響で矢沢が高かったのではなく、発生源がある可能性が考えられる。また、風向については、2015年の温暖期は南から南西が多く、2017年の温暖期は南から南西と北から北東が同様に多く、2016年及び2017年の寒冷期は北よりの風が多かった。発生源は、矢沢より南の方角に存在する可能性があるが、PFNAはPRTR等の規制物質ではないので、発生源の詳細は把握できなかった。PFNAについては、経口毒性と吸入毒性では、影響が生じるメカニズムが違うが、吸入毒性の値がないので、経口毒性のミニマムリスク値  $3 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}^{13)}$  と矢沢の最大値  $152 \text{ pg/m}^3$  を用い、ヒトの体重を  $50 \text{ kg}$ 、呼吸量を  $15 \text{ m}^3/\text{day}$ 、吸収率を1として算出した暴露量と比較した。暴露量は、 $152 \text{ pg/m}^3 \times 15 \times 1 \div 50 \times 10^9 = 0.456 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$  となり、ミニマムリスク値より低かった。発生源の解明及びPFNAの吸入毒性情報の収集については今後の検討課題である。

#### 4 まとめ

PFOS等のPFCsの県内における大気中の実態調査を実施した。温暖期と寒冷期を比較すると、寒冷期については、すべてのPFCsについて、温暖期より1オーダーから2オーダー低かった。Ox及びPMの挙動から、PFC温暖期はPFCsが主にガス態として拡散、寒冷期は揮散が抑制された状態、あるいは粒子化し存在しているためと考えられた。矢沢で夏季に高濃度であったPFNAについて、経口毒性のミニマムリスク値  $3 \times 10^{-6} \text{ mg/kg/day}$  を用い計算した大気濃度の評価値は  $7,500 \text{ ng/m}^3$  となり、矢沢の最大値  $152 \text{ pg/m}^3$ の方が低かった。

#### 謝辞

試料採取にご協力いただいた、県水産技術センター、綾瀬市 市民環境部 環境保全課及び山北町 環境課に深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 環境省：「化学物質の環境リスク評価第6巻」第1編 ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩, <http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pe/02-19.pdf> (参照; 2019.7)
- 2) 環境省：中央環境審議会水環境部会 環境基準健康項目専門委員会 (第13回) 資料7-2「国内等の動向について (PFOS)」, [http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07\\_2.pdf](http://www.env.go.jp/council/09water/y095-13/mat07_2.pdf) (参照; 2019.7)
- 3) 上堀美知子, 清水武憲, 大山浩司: 大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査, 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告, 4(1), 1-8(2011)
- 4) 上堀美知子, 福原敬介, 山本佳世: 大気環境中における有機フッ素化合物の挙動について, 第38回環境保全・公害防止研究発表会 講演要旨集, 38(1), 1B1-5(2011)
- 5) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正: 環境中の有機フッ素化合物の実態, 千葉県環境研究センター報告 (平成23年度), 177-184(2011)
- 6) 高橋明宏: 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発, H23年度環境研究総合推進費終了成果報告集, B1002-1-B1002-103(2011)
- 7) 竹峰秀祐, 山本勝也, 高田光康, 松村千里, 渡邊信久, 英保次郎, 中野武: 管理型最終処分場における有機フッ素化合物の挙動について, 第20回環境化学討論会要旨集, 606-607(2011)

- 8) 三島聡子：神奈川県内の河川における有機フッ素化合物の実態，神奈川県環境科学センター研究報告, 39(1), 11-18(2016)
- 9) 松山明, 山本美穂, 千室麻由子, 鴨志田均：川崎市内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態調査, 川崎市環境総合研究所年報, 1(1), 58-62(2013)
- 10) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（平成 27 年度版），<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/tebiki/mat01.pdf>（参照；2019.7）
- 11) 環境省：化学物質と環境「平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書」，<http://db-out.nies.go.jp/emdb/pdfs/kurohon/2003/adoc2003.pdf>（参照；2019.7）
- 12) 環境省環境保健部環境安全課：平成 26 年度版 化学物質と環境（平成 25 年度版 化学物質環境実態調査 調査結果報告書），モニタリング調査 調査対象物質別・調査媒体別の調査結果一覧及び分析フロー（2015），[http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2014/sokutei\\_monita.html](http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2014/sokutei_monita.html)（参照；2019.7）
- 13) 米国毒性物質・疾病登録庁（ATSDR）：Toxicological Profile for Perfluoroalkyls: Draft for Public Comment June 2018, <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiledocs/index.html>（参照；2019.7）