

18 令和4年度山形県における有機フッ素化合物調査結果

(環境化学部)

1 はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) などの有機フッ素化合物は、熱や薬品に強く安定であるといった優れた性質を多く持つことから、撥水剤、消火剤、界面活性剤など、様々な用途で使用されていた。しかし、難分解性や蓄積性、生物毒性などが近年の研究で明らかになってきており、これらの物質に対する規制が強化されている。世界的には、残留性有機汚染物質にかかるストックホルム条約 (POPs 条約) によって 2009 年に PFOS が付属書 B (制限) に、2019 年に PFOA と 2022 年にペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) がそれぞれ付属書 A (廃絶) に指定され、製造・輸入・製品製造への使用が原則禁止されている。日本国内でも PFOS が 2010 年に、PFOA が 2019 年に化学物質審査規制法の第一種特定化学物質に指定され、2020 年には PFOS 及び PFOA が水質汚濁に係る人の健康の保護に関する要監視項目 (暫定指針値 : PFOS と PFOA 合計 50 ng/L) になり、2021 年には PFHxS が要調査項目となっている。

このような状況を受けて、環境科学研究センターでは有機フッ素化合物の環境中の実態を把握するため、令和3年度から令和5年度にかけて、山形県内の公共用水域及び地下水の有機フッ素化合物存在状況調査を行っている。本報では令和4年度の結果について報告する。

2 調査の方法

(1) 調査地点及び調査時期

山形県内の河川 8 地点、地下水 6 地点 (うち 2 地点は令和3年度から継続) において、8 月及び 11 月に調査を行った。

(2) 調査項目

PFOS (直鎖及び分岐鎖異性体)、PFOA (直鎖及び分岐鎖異性体)、PFHxS (直鎖及び分岐鎖異性体)

(3) 分析方法

分析方法は、環境省通知及び厚生労働省通知に従った。LC-MS/MS は、Sciex 製の QTRAP4500 を使用し、LC 条件及び MS 条件を表 1 に示した。分析装置の検出下限値 (IDL) 及び定量下限値 (IQL) については、化学物質環境実態調査の手引き (令和2年度版) を参考に下限値試験を実施し、結果は表 2 のとおりであった。分析方法の下限値 (MDL, MQL) については、分析装置が令和4年度に更新になったため、令和3年度と令和4年度で IDL を比較したところ、令和4年度のほうが低かったことから、令和4年度は MDL, MQL 試験を実施せず令和3年度の MDL, MQL を採用することとした。

表 1 LC-MS/MS の測定条件

LC条件

カラム	GL Science製 InertCore Plus C18 (φ 2.1mm×100mm, 2.6 μm)		
リテンションギャップカラム	Delay Column for PFAS (3.0mm × 30mm)		
移動相	A: 10mM酢酸アンモニウム		
	B: アセトニトリル		
	0~0.5 min	A: 80	B: 20
	0.5~12 min	A: 80→20	B: 20→80
	12.1 ~18 min	A: 5	B: 95
	18.1~21 min	A: 80	B: 20
流速	0.2 mL/min		
カラム温度	40 °C		
注入量	5 μL		

MS条件

イオン化法	ESI-negative
ソース温度	140 °C
キャピラリー電圧	0.5 kV
脱溶媒ガス温度	500 °C
脱溶媒ガス流量	700 L/hr
コリジョンガス流量	0.3 mL/min

	プリカーサー	プロダクトイオン		DP	CE	
	イオン (m/z)	(m/z)	(m/z)	(V)	(V)	(V)
		定量	確認		定量	確認
PFOA	413	369	169	-15	-16	-24
PFOA- ¹³ C ₈	420.8	376	171.9	-10	-16	-26
PFOS	499	80	99	-25	-96	-90
PFOS- ¹³ C ₈	507	80	99	-85	-88	-82
PFHxS	398.8	79.6	99	-40	-70	-64
PFHxS- ¹³ C ₈	401.80	80	99	-95	-86	-86

表 2 IDL 試験の結果

IDL(pg)	使用機器	PFOA	PFOS	PFHxS
令和4年度	Sciex製QTRAP4500	0.026	0.013	0.018
令和3年度	Waters製TQD	0.276	0.054	0.075

3 結果

測定した結果は、表3のとおりであった。全地点で有機フッ素化合物が検出され、PFOSとPFOAの合計値は、河川では0.18～2.9 ng/L、地下水ではN.D.～29 ng/Lであり、暫定指針値50 ng/Lを超過した地点はなかった。今年度調査を実施した地点（地下水E,Fを除いた地点）については、最大でも暫定指針値の約1/5であり、暫定指針値と比べて大幅に低い値であった。昨年度調査を実施した地下水E,Fについては、今年度の調査結果も昨年度と同程度で、暫定指針値の半分程度であり、大きな変動は見られなかった。

暫定指針値と比較して低い濃度ではあるが、今年度調査を実施した全ての地点で有機フッ素化合物が確認できた。今後も県内の環境中有機フッ素化合物の実態の把握に努め、過去に暫定指針値を超過した地点は継続して監視を続けることが必要であると考えられる。

表3 調査結果

											(ng/L)	
媒体	市町村	地点名	採水年月	PFOS+PFOA	PFOS直鎖	PFOS分岐鎖	PFOA直鎖	PFOA分岐鎖	PFHxS直鎖	PFHxS分岐鎖		
河川水	寒河江市	寒河江川溝延橋	R4.8	0.40	0.07	0.06	0.26	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	寒河江市	寒河江川溝延橋	R4.11	0.22	0.06	0.07	0.08	N.D.	(0.07)	N.D.		
河川水	尾花沢市	丹生川丹生川大橋	R4.8	0.49	(0.05)	0.08	0.32	N.D.	N.D.	N.D.		
河川水	尾花沢市	丹生川丹生川大橋	R4.11	0.18	(0.04)	0.06	N.D.	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	戸沢村	鮭川戸沢橋	R4.8	0.36	0.06	0.08	0.21	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	戸沢村	鮭川戸沢橋	R4.11	0.18	(0.04)	(0.05)	0.08	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	舟形町	最上小国川舟形橋	R4.8	0.84	0.12	0.13	0.58	N.D.	0.11	N.D.		
河川水	舟形町	最上小国川舟形橋	R4.11	0.27	(0.05)	0.06	0.15	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	長井市	置賜白川白川橋	R4.8	2.9	0.09	0.08	2.7	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	長井市	置賜白川白川橋	R4.11	1.0	0.06	0.11	0.81	N.D.	(0.08)	N.D.		
河川水	長井市	置賜野川野川橋	R4.8	0.97	0.44	0.28	0.24	N.D.	0.21	N.D.		
河川水	長井市	置賜野川野川橋	R4.11	0.85	0.09	0.09	0.66	N.D.	0.09	N.D.		
河川水	鶴岡市	内川西三川橋	R4.8	1.3	0.14	0.21	0.92	(0.08)	(0.08)	N.D.		
河川水	鶴岡市	内川西三川橋	R4.11	2.0	0.17	0.37	1.3	(0.12)	0.16	N.D.		
河川水	鶴岡市	大山川観山橋	R4.8	1.2	0.16	0.15	0.86	N.D.	(0.06)	N.D.		
河川水	鶴岡市	大山川観山橋	R4.11	1.9	0.24	0.25	1.3	N.D.	0.10	N.D.		

媒体	市町村	地点名	採水年月	PFOS+PFOA	PFOS直鎖	PFOS分岐鎖	PFOA直鎖	PFOA分岐鎖	PFHxS直鎖	PFHxS分岐鎖
地下水	新庄市	A	R4.8	6.4	0.19	0.46	5.3	0.41	0.15	N.D.
地下水	新庄市	A	R4.11	9.6	0.21	0.58	7.2	1.6	0.15	N.D.
地下水	新庄市	B	R4.8	4.2	0.65	0.79	2.4	0.33	0.24	N.D.
地下水	新庄市	B	R4.11	5.7	1.2	1.1	2.9	0.38	0.24	N.D.
地下水	酒田市	C	R4.8	0.43	N.D.	0.35	N.D.	N.D.	(0.06)	N.D.
地下水	酒田市	C	R4.11	1.3	(0.02)	0.82	N.D.	0.37	0.16	N.D.
地下水	遊佐町	D	R4.8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
地下水	遊佐町	D	R4.11	(0.11)	(0.03)	N.D.	N.D.	N.D.	(0.06)	N.D.
地下水	酒田市	E	R4.8	16	1.1	0.92	6.6	7.5	0.41	0.11
地下水	酒田市	E	R4.11	29	1.7	1.1	11	14	0.70	0.15
地下水	酒田市	F	R4.8	24	3.9	4.8	11	3.9	17	2.5
地下水	酒田市	F	R4.11	22	6.4	5.6	5.5	5.2	4.4	0.30

* 定量下限値未満検出下限値以上を括弧付きで、検出下限値未満をN.D.と表している
 * PFOS+PFOAについては、PFOS又はPFOAが検出下限値未満の場合は検出下限値を測定値とした

検出下限値	0.10	0.02	0.02	0.08	0.08	0.04	0.04
定量下限値	0.28	0.06	0.06	0.22	0.22	0.09	0.09