

神戸海域における有機フッ素化合物濃度の分布と推移

八木正博（神戸市環保研）

Distribution and Transition of PFCs in Sea Water in Kobe, by Masahiro YAGI(Kobe Inst. Health.)

【はじめに】2007年5月に京阪神地域の河川水、水道水及び住民の血中等からPFOA(ペルフルオロオクタン酸)が他地域に比べて高濃度に検出されたという新聞記事が掲載された。そのPFOA及びPFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)はフッ素系の界面活性剤であり、撥水加工やフッ素ポリマーの製造過程の助剤、泡消化剤などに利用されてきた。これらの物質は発ガン性、発達毒性などを有することが報告されている¹⁾。今のところ、国内では水質基準値等については設定されていないが、2006年11月米国環境保護庁(EPA)とデュポン社(フッ素樹脂製造メーカー)はPFOAの水質基準値を500ng/Lとすることに合意している²⁾。

演者は、PFOA及びPFOSの汚染を総括的に把握することを目的に、河川水や下水処理水等が流れ込む海域を調査対象とし、2007年6月～12月にPFOA及びPFOS濃度の水平分布、深度分布、経月変化を調べ報告した³⁾が、新聞の記事が掲載される前の状況も含めて説明するために、冷凍保存海水を用いて、2004年4月～2008年6月のPFOA及びPFOS濃度の水平分布、深度別分布、経年変化を調べたので報告する。

【方法】

(1) 試料

試料は神戸市環境局が毎月1回海域調査のために採水したている試料の一部を冷凍保存し、適宜、解凍して用いた。経年変化測定用には2004年4月～2008年6月まではほぼ3月ごとの調査地点76の表層水(海面下0.5mと2mの等量混合水又は海面下0.5m)を、水平分布測定用には9地点の表層水を、深度別分布測定用には5地点の表層水、中層水(海面下6m)、底層水(海底上1m)を用いた。

(2) 分析方法

環境省化学物質分析法開発調査報告書での方法⁴⁾を参考にし、一部改良した方法を用いた(表1)。なお、様々な汚染を受け易いと考えられるため、さらに可能な限り操作の簡略化等を図った。すなわち、①固相からの溶出液は濃縮しない、②固相抽出においてはチューブ等にテフロンが使われていないペリスタリックポンプを用いる、③LC部分での汚染の

表1 試験溶液の調製方法及びLC/MS/MS条件

○ 試験溶液の調製

器具はすべて使用直前にMeOH、milliQ水で洗浄する。

試料 100mL

←ターゲット:PFOA-13C2 0.1ng/uL 20uL

←標準添加分:MIX2 0.1ng/uL 60uL

固相抽出

○固相: Presep-C Agri(Short)

○コンデューティング: MeOH10ml + milliQ 水 5ml

○負荷: 上記処理した試料 100ml

○洗浄: milliQ Water 10ml

○脱水: 通気(シリジで空気10mlのみ)

○溶出: MeOH 2ml (フォワードフラッシュ)

○濃縮無し

○メスアップ: 2ml (MeOHで)

←内標:PFOA-13C8 0.1ng/uL 20uL

○移し変え約1.5mL: LC-MS用バイアルビンに移す

LC/MS/MS分析

○ LC/MS条件

機器	LC: Waters 2695-MS: Waters Quattro Micro		
カラム	Cadenza CD-C18 2.0*250,3um, Imtakt		
カラム温度	40°C		
移動相	A: 10mMCH3COONH4, B: MeCN		
	A:B (55:45)		
流量	0.2ml/min (124bar)		
イオン化	ESI-		
検出	SRM		
	PFOA	412.9→368.8m/z	
	PFOS	498.8→79.8m/z	
	PFOA-13C2	414.9→369.8m/z	
	PFOA-13C8	420.9→375.8m/z	
SRM SPAN	0		
Seal wash	MeOH:H2O(1:1)		
Needle wash	MeOH		
注入量	10 µl		
[Source]	設定値	[Analyser]	MSMS mode
Capillary電圧,kV	0.6	LM Resolution 1	13
Corn電圧,V	PFOA 20	HM Resolution 1	13
	PFOS 60		
	PFOA-13C2 20		
	PFOA-13C8 20		
Extractor電圧	2	Ion Energy 1	1
RF電圧	0.2	Entrance	-2
			PFOA 9
			PFOS 60
			PFOA-13C2 9
			PFOA-13C8 9
Source Temp,°C	100	Collision	
Desorption Temp,°C	350	Exit	2
Corn Gas Flow,L/Hr.	50	LM Resolution 2	13
Desorption Gas Flow,L/Hr.	350	HM Resolution 2	13
		Ion Energy 2	1
		Multiplier	650

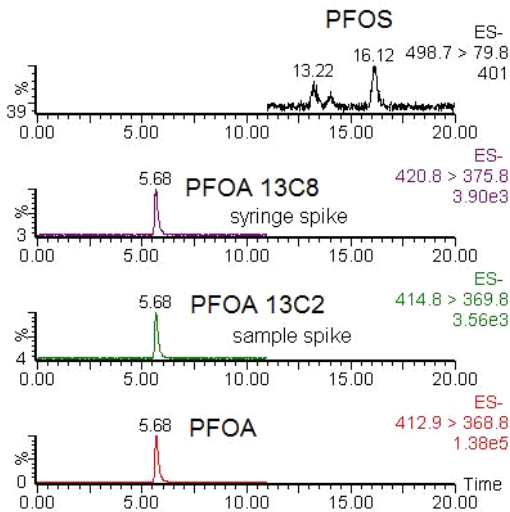


図1 PFOA及びPFOSのLC/MS/MSクロマトグラム
(神戸海域 No.76_2005年1月採取試料)

影響が出ないようにイソクラティックモード（ただし長めのカラム(250mm)）を用いる、④妨害物質の影響を除くため SIR 法ではなく SRM 法を採用する、⑤定量性を高めるためシリジスパイクやサンプルスパイクを用いる、などの方法を採用した。その方法に従い、得られた試料のクロマトグラムの一例を図 1 に示した。

【結果及び考察】

まず神戸海域における表層水の PFOA 濃度の水平分布(2004 年 7 月)を図 2 に示した。神戸海域では最も大阪湾湾奥の地点 76 が圧倒的に高濃度を示しており、西に行くにつれ、低濃度となっている。PFOS については 2007 年に採水し分析した傾向(湾奥と兵庫運河が他に比べて若干高濃度)とほとんど同じであった。次に水平分布で最も高濃度であった地点 76 の表層水の PFOA、PFOS 濃度の経年変化を図 3 に示した。PFOA は 2005 年 1 月に最高値 920ng/L を示し、その後急激に減少し、最近では 10～20ng/L 程度で推移している。PFOS については 2005 年 7 月に最高値 6.0ng/L を示したが、最近では 1～3 ng/L 程度で推移している。なお、過去の調査結果としては 2004 年に環境省が化学物質環境実態調査で調査したデータがあり、神戸港(地点 80)で PFOA が 66～73ng/L、PFOS が 1.7～2.0ng/L であった。このデータは、今回のデータから推定される同時期、同地点の PFOA データより少し低めとなっている。今回の結果より採水時期により PFOA 濃度の変動が大きいことが明らかになり、1 回限りの PFOA の測定値をその地点の代表とするには無理があることを物語っている。さらに、同じ 2004 年 7 月に PFOA、PFOS の深度別濃度を調べたが、2007 年 8 月や 11 月に調べた時と異なり、PFOA では深度別で大きな濃度差があった。

【結論】

冷凍保存海水を用いて 2004 年 4 月～2008 年 6 月の神戸海域の PFOA、PFOS 濃度を調査し、その挙動を調べたところ、2005 年 1 月に神戸海域で最も大阪湾湾奥の地点 No. 76 の表層水から PFOA が 920ng/L 検出された。その後、急激に減少し、最近では 10～20ng/L 程度で推移している。企業の削減対策による効果であると思われるが、引き続き確認していくことが必要である。

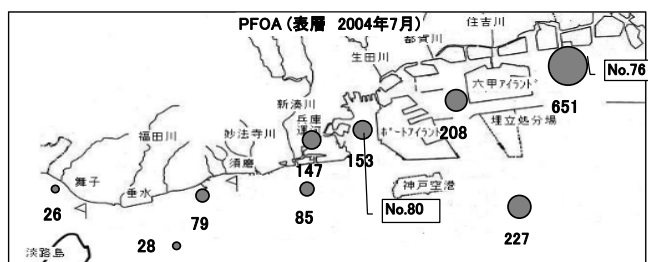


図 2 冷凍保存海水を用いた神戸海域表層水中の PFOA 濃度の水平分布(2004 年 7 月)

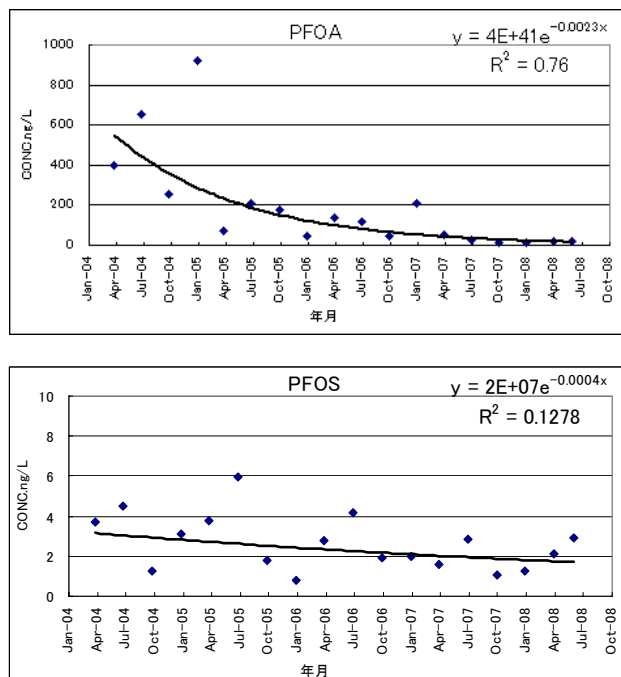


図 3 冷凍保存海水を用いた神戸海域地点 No.76 表層水中の PFOA、PFOS 濃度の経年変化

【参考文献】

- 1) 原田浩二ら：環境技術,37,315-319(2008).
- 2) 小泉昭夫ら：環境技術,37,311-314(2008).
- 3) 八木正博：第 17 回環境化学討論会講演要旨集 574-575(2008)神戸
- 4) 環境省環境安全課：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, 37-50(2004).