

19 令和6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。令和3年度～令和5年度は山形県内発生源又は中心市街地等の下流を対象とし、令和6年度～令和8年度は県内一円の河川及び地下水を対象に調査している。本報では令和6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 10 地点、地下水 4 地点において、8 月から 10 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) および分析方法の下限値 (MDL, MQL) 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。

表 1 LC-MS/MS の測定条件

LC条件

機種	島津製作所製 Nexera XR		
分析カラム	GL Science製 InertCore Plus C18 (φ 2.1mm×100mm, 2.6 μ m)		
ディレイカラム	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 μ L		

MS条件

機種	AB Sciex 製 QTRAP4500
カーテンガス	30 psi
コリジョンガス	10
イオンスプレー電圧	-4,500 V
ガス温度	450 °C
ネブライザーガス	30 psi
ターボガス	80 psi
イオン化法	ESI-negative
測定モード	SRM

	プリカーサー イオン	プロダクトイオン		DP	CE	
	(m/z)	定量 (m/z)	確認 (m/z)	(V)	定量 (V)	確認 (V)
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	401.8	80	99	-95	-86	-86

表 2 下限値試験の結果

下限値	PFOS	PFOA	PFHxS
IDL (ng/L)	0.004	0.006	0.003
MDL (ng/L)	0.03	0.02	0.01
SQL (ng/L)	0.07	0.06	0.03

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 0.2～4.5 ng/L、地下水では 0.1～5.1 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については、最大でも暫定指針値の約 1/10 であった。

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	遊佐町	月光川菅里橋	R6.10	0.9	(0.06)	0.07	0.65	0.16	(0.01)	N.D
河川水	遊佐町	洗沢川吹浦橋	R6.10	0.2	N.D	N.D	0.19	(0.03)	N.D	N.D
河川水	酒田市	荒瀬川八幡橋	R6.10	0.5	N.D	0.07	0.43	(0.05)	(0.02)	N.D
河川水	酒田市	日向川日向橋	R6.10	0.2	(0.03)	(0.04)	0.19	(0.02)	N.D	N.D
河川水	酒田市	豊川豊橋	R6.10	1.1	0.13	0.08	0.82	0.13	(0.02)	N.D
河川水	酒田市	小牧川中島橋	R6.10	4.5	0.63	0.88	2.5	0.43	0.21	N.D
河川水	三川町	青竜寺川青山橋	R6.10	1.4	0.09	0.15	1.0	0.18	0.04	N.D
河川水	庄内町	立谷沢川東雲橋	R6.10	0.2	N.D	N.D	0.20	N.D	N.D	N.D
河川水	酒田市	相沢川宝永橋	R6.10	0.3	N.D	(0.04)	0.29	(0.03)	(0.01)	N.D
河川水	酒田市	藤島川昭和橋	R6.10	0.9	0.11	0.12	0.55	0.10	(0.02)	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	真室川町	真室川町新町	R6.9	1.9	0.50	0.46	0.89	0.08	0.05	(0.01)
地下水	金山町	金山町金山	R6.8	1.3	0.40	0.22	0.47	0.21	(0.02)	N.D
地下水	鶴岡市	鶴岡市宝田	R6.8	5.1	1.4	1.4	2.1	0.17	0.03	0.03
地下水	三川町	三川町猪子	R6.8	0.1	N.D	N.D	(0.05)	0.14	(0.01)	0.06

* 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	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.01
定量下限値	0.07	0.07	0.06	0.06	0.03	0.03