

## 21 令和5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、当所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5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 6 地点、地下水 6 地点 (うち 2 地点は令和3年度から継続) において夏季 (7~8 月) と冬季 (11 月) に調査を行った。加えて過去に 25 ng/L 以上検出された実績がある地点を主として、河川 4 地点、地下水 1 地点において 11 月に追加調査を行った。

#### (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) については、令和4年度に実施した下限値試験の結果を採用した (表 2)。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) を参考に試験を実施し、結果は表 3 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	プロダクトイオン		DP	CE	
	イオン	定量	確認		定量	確認
	(m/z)	(m/z)	(m/z)	(V)	(V)	(V)
PFOA	413	369	169	-15	-16	-24
PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	420.8	376	171.9	-10	-16	-26
PFOS	499	80	99	-25	-96	-90
PFOS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	507	80	99	-85	-88	-82
PFHxS	398.8	79.6	99	-40	-70	-64
PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	401.8	80	99	-95	-86	-86

表 2 IDL 試験の結果 (令和 4 年度実施)

	PFOS	PFOA	PFHxS
IDL (ng/L)	0.003	0.006	0.004

表 3 MDL 試験の結果

	PFOS	PFOA	PFHxS
MDL (ng/L)	0.02	0.01	0.03
MQL (ng/L)	0.06	0.04	0.07

### 3 結果

測定した結果は、表4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1.0～39 ng/L、地下水では2.4～50 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のうち、令和3年度から監視を継続している地下水E、Fと追加調査を行った5地点を除いた地点については、最大でも暫定指針値の約1/8であり、暫定指針値と比べて大幅に低い値であった。地下水E、Fについては、地下水Eにおいて8月に50 ng/Lを検出したものの、それ以外は昨年度と同程度の濃度（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。追加調査を実施した5地点においても最大で暫定指針値の約4/5であり、超過はなかった。

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された。今後も県内の環境中有機フッ素化合物の実態把握に努める必要があると考えられる。

表4 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	高島町	最上川糠野目橋	R5.8	5.6	1.7	1.1	2.5	0.19	0.30	(0.06)
河川水	高島町	最上川糠野目橋	R5.11	3.4	1.0	0.84	1.3	0.14	0.21	N.D.
河川水	長井市	最上川長井橋	R5.8	3.6	0.47	0.31	2.7	0.11	0.09	N.D.
河川水	長井市	最上川長井橋	R5.11	1.6	0.21	0.18	1.1	0.10	(0.06)	N.D.
河川水	村山市	最上川碁点橋	R5.8	3.3	0.85	0.60	1.6	0.19	0.33	(0.06)
河川水	村山市	最上川碁点橋	R5.11	2.5	0.60	0.53	1.2	0.16	0.23	N.D.
河川水	戸沢村	最上川高屋	R5.8	2.1	0.48	0.31	1.2	0.15	0.24	(0.05)
河川水	戸沢村	最上川高屋	R5.11	1.0	0.23	0.25	0.50	0.10	0.15	N.D.
河川水	酒田市	最上川両羽橋	R5.8	2.1	0.44	0.36	1.1	0.14	0.21	N.D.
河川水	酒田市	最上川両羽橋	R5.11	1.1	0.27	0.25	0.52	0.09	0.16	N.D.
河川水	酒田市	赤川新川橋	R5.8	1.1	0.13	0.08	0.85	0.07	N.D.	N.D.
河川水	酒田市	赤川新川橋	R5.11	1.0	0.12	0.10	0.67	0.10	N.D.	N.D.
河川水	東根市	新田川吉野橋	R5.11	14	5.2	6.8	1.7	0.28	6.5	1.3
河川水	東根市	村山野川最上川合流前	R5.11	22	13	6.7	1.3	0.24	5.4	0.95
河川水	東根市	荷口川小田島樋管橋	R5.11	22	14	6.8	1.2	0.23	5.5	0.99
河川水	東根市	小見川袋田橋	R5.11	39	25	12	1.9	0.39	9.2	1.6

  

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	中山町	A	R5.7	3.0	0.16	2.7	0.13	N.D.	2.1	0.45
地下水	中山町	A	R5.11	3.7	0.31	3.3	N.D.	N.D.	2.0	0.44
地下水	上山市	B	R5.7	5.6	0.16	0.31	4.6	0.52	(0.04)	N.D.
地下水	上山市	B	R5.11	4.4	0.18	0.37	3.5	0.34	(0.05)	N.D.
地下水	米沢市	C	R5.7	2.8	0.69	0.38	1.3	0.41	(0.06)	N.D.
地下水	米沢市	C	R5.11	2.4	0.50	0.39	1.1	0.38	0.09	N.D.
地下水	米沢市	D	R5.7	3.8	0.80	0.72	1.5	0.76	N.D.	N.D.
地下水	米沢市	D	R5.11	5.8	0.99	0.71	3.1	0.95	(0.04)	N.D.
地下水	酒田市	E	R5.8	50	1.8	2.7	12	33	0.22	(0.04)
地下水	酒田市	E	R5.11	15	1.7	1.8	7.3	4.1	0.20	N.D.
地下水	酒田市	F	R5.8	23	7.8	4.1	7.0	4.3	10	1.0
地下水	酒田市	F	R5.11	18	10	2.0	4.0	1.8	3.0	0.21
地下水	東根市	G	R5.11	18	10	5.6	2.2	0.23	5.4	0.97

\* 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	0.02	0.02	0.01	0.01	0.03	0.03
定量下限値	0.06	0.06	0.04	0.04	0.07	0.07