

名古屋市内河川水における有機フッ素化合物濃度の調査

長谷川 瞳, 平生 進吾

Survey of PFAS Concentration in Rivers in Nagoya City

Hitomi Hasegawa, Shingo Hirao

有機フッ素化合物 (PFAS) の多くは難分解性・高蓄積性などの特徴を持ち、ヒトや生態系への影響が懸念されるため、その環境実態が注目されている。PFASの中でも、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタンカルボン酸 (PFOA) に関しては、国内の各地の公共用水域で実態調査が行われている一方、他の PFAS 類に関しては十分な調査が行われていない。本研究において名古屋市内河川水中の PFAS 類の実態調査を行った結果、全ての地点から PFOS、PFOA 以外にも多種類の PFAS が検出された。測定対象 PFAS 類の中では PFOS および PFOA の濃度が最も高く、次いで炭素数が6のペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) およびペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA)、炭素数が9のペルフルオロノナン酸 (PFNA) が比較的高濃度で検出された。また過去の調査結果と比較すると、検出された PFAS のうち PFOS および PFOA の割合が減少し、PFHxS などの割合が増加しており、規制により代替物質が使用された影響があると考えられた。

はじめに

PFASは撥水・撥油性を持ち、熱や光・薬品にも強いという性質から、これまで世界各国で非常に幅広く使用されてきた。しかし、PFASのうちの一部の物質は、環境中で分解されにくく蓄積しやすい特徴を持つことが明らかとなり、それらの物質は世界的に化学物質を規制する条約(残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約)へ登録されたり、2009年にPFOS、2019年にPFOAが条約へ登録され、その後は各国で対策が講じられている。日本国内においても、PFOSおよびPFOAは化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)の第一種特定化学物質に指定されており、製造・使用・輸出入などが禁じられている。さらに2020年には、公共用水域のPFOSとPFOAの暫定指針値(2025年6月に「暫定指針値」から「指針値」へ変更)が年平均値で合計50ng/Lと定められた¹⁾。以降、PFOSとPFOAは日本各地で測定されるようになり、これらの国内の環境実態が徐々に明らかとなってきた。当センターにおいても名古屋市内の公共用水域等の常時監視として、PFOSおよびPFOAの測定を行っている。

現在、PFOSおよびPFOA以外のPFASについては、指針値等が設定されておらず、国内の公共用水域での

調査は義務付けられていないため、十分な実態調査が行われていない。しかし近年、PFHxSや長鎖ペルフルオロアルキルカルボン酸(長鎖PFCA)がストックホルム条約へ登録されたことから、今後、PFOSおよびPFOA以外のPFASについても指針値等へ追加される可能性が考えられる。そこで、本研究では、PFOSおよびPFOAも含め多種類のPFASについて、名古屋市内公共用水域において実態調査を行ったので、その結果について報告する。

調査方法

1. 調査地点

名古屋市内河川10地点で調査を行った(図1)。調査時期は2023年11月、2024年2,5,8月で、サンプリングはステンレス製のバケツを用いて行い、試料はPP製の容器に入れてセンターへ持ち帰った。



図1 サンプルング地点

2. 調査対象物質

調査対象物質とした PFAS 類は、炭素鎖の末端にスルホン酸を有するペルフルオロアルキルスルホン酸 (Perfluoroalkylsulfonic acids) 8 成分および、炭素鎖の末端にカルボン酸を有するペルフルオロアルキルカルボン酸 (Perfluoroalkylcarboxylic acids) 13 成分の合計 21 成分とした (表 1)。なお、標準試薬およびサロゲート試薬は Wellington laboratory 社製の PFAC-MXC と MPFAC-C-ES を使用した。

表 1 測定対象物質

和名	英語名	略名
ペルフルオロブタンズルホン酸	Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS
ペルフルオロペンタンズルホン酸	Perfluoropentanesulfonic acid	PFPS
ペルフルオロヘキサンスルホン酸	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS
ペルフルオロヘプタンズルホン酸	Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS
ペルフルオロオクタンズルホン酸	Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS
ペルフルオロノナンズルホン酸	Perfluorononanesulfonic acid	PFNS
ペルフルオロデカンズルホン酸	Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS
ペルフルオロドデカンズルホン酸	Perfluorododecanesulfonic acid	PFDoS
ペルフルオロブタン酸	Perfluorobutanoic acid	PFBA
ペルフルオロペンタン酸	Perfluoropentanoic acid	PFPA
ペルフルオロヘキサン酸	Perfluorohexanoic acid	PFHxA
ペルフルオロヘプタン酸	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA
ペルフルオロオクタン酸	Perfluorooctanoic acid	PFOA
ペルフルオロノナン酸	Perfluorononanoic acid	PFNA
ペルフルオロデカン酸	Perfluorodecanoic acid	PFDA
ペルフルオロウンデカン酸	Perfluoroundecanoic acid	PFUA
ペルフルオロドデカン酸	Perfluorododecanoic acid	PFDoA
ペルフルオロトリデカン酸	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA
ペルフルオロテトラデカン酸	Perfluorotetradecanoic acid	PFTTeDA
ペルフルオロヘキサデカン酸	Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA
ペルフルオロオクタデカン酸	Perfluorooctadecanoic acid	PFODA

3. 分析方法

PFAS 類は図 2 に示すフローチャートに従って、サロゲート物質を添加した後に、固相抽出による前処理を行い分析した。

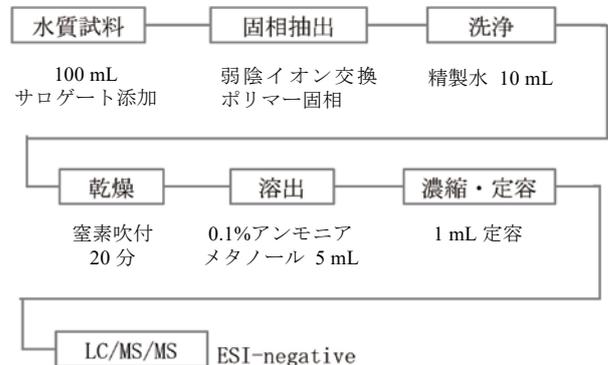


図2 前処理フローチャート

4. 分析装置・分析条件

PFAS 類の測定には高速液体クロマトグラフィー質量分析装置 (LC/MS) を使用した。LC は 40D X3 (島津製作所, 京都, 日本), MS は TQ 5500 (SCIEX, Marlborough, MA, USA) を用いた。ESI-negative-SRM により定量を行い、内標準法を用いて濃度の計算をした。詳細な測定条件を表 2, 3 に示す。また、河川水試料からの PFAS 類の抽出には、全自動固相抽出装置 (アクアトレース ASPE-799: ジーエルサイエンス, 東京, 日本) を用い、試料通水は吸引方式で行った。

今回の分析において、河川水中の測定対象物質の検出下限値は試料換算ですべて 0.1 ng/L 以下であり、各サロゲート物質の回収率は全物質とも 70-100% の範囲内であった。

表 2 LC 条件

時間(min.)	A	B
0→15	40→30	60→70
15→18	0	100
18→22	40	60

A: 10 mM 酢酸アンモニウム

B: メタノール

分析カラム: Inertsil ODS-4 HP

(3 μm, 2.1 x 150 mm, ジーエルサイエンス社製)

Delayカラム: Delay Column for PFAS

(3.0 x 30 mm, ジーエルサイエンス社製)

カラム温度: 40°C, 試料注入量: 5 μL

表3 MSのモニターイオンおよび各種電圧

	Q1	Q3	Q1	Q3	DP	CE
	定量イオン		確認イオン		(V)	(V)
PFBS	299	80	299	99	-64	-59
PFPS	349	80	349	99	-96	-66
PFHxS	399	80	399	99	-77	-73
PFHpS	449	80	449	99	-105	-86
PFOS	499	80	499	99	-110	-86
PFNS	549	80	549	99	-105	-88
PFDS	599	80	599	99	-113	-94
PFDoS	699	80	699	99	-125	-138
PFBA	213	169	*	*	-35	-11
PFPA	263	219	263	119	-35	-11
PFHxA	313	269	313	119	-41	-11
PFHpA	363	319	363	169	-55	-16
PFOA	413	369	413	169	-44	-18
PFNA	463	419	463	219	-58	-16
PFDA	513	469	513	219	-47	-19
PFUA	563	519	563	269	-61	-19
PFDoA	613	569	613	269	-68	-20
PFTTrDA	663	619	663	269	-77	-21
PFTeDA	713	669	713	369	-69	-19
PFHxDA	813	769	813	369	-63	-19
PFOA	913	869	913	369	-63	-23

*PFBAは定量イオンのみ

結果と考察

1. PFOSおよびPFOAの調査結果

1.1. 2023–2024年の調査結果

測定対象物質の中で、指針値が定められているPFOSとPFOAの合計濃度について図3に示す。横軸は地点番号、縦軸はPFOSとPFOAの合計濃度である。

測定を行ったすべての地点からPFOSおよびPFOAが検出された。地点1, 2, 4, 6, 8の河口部では比較的濃度が低く、地点3, 5でやや濃度が高い傾向がみられた。多くの地点では、おおよそ10–20 ng/L程度であったが、地点3, 5では、一部の時期において、国の指針値50 ng/Lを超過した。しかし、年間平均値を算定すると30 ng/L程度となり、直ちに問題となる濃度レベルではないと考えられる。

PFOSとPFOAの合計濃度の季節変動を見ると、各地点とも、年間を通して、ほぼ同程度の濃度で推移していることが確認できた。一部、地点3, 5のように濃度変動が高い地点があったが、これらの地点は、比較的川幅も狭く、採水時の流量や流速、水温等、また底泥の巻き上げによる影響を受けやすいためであると考えられる。さらに、これらの地点では、採水地点の近傍に下水処理場があり、その放流水の影響も受けると考えられる。

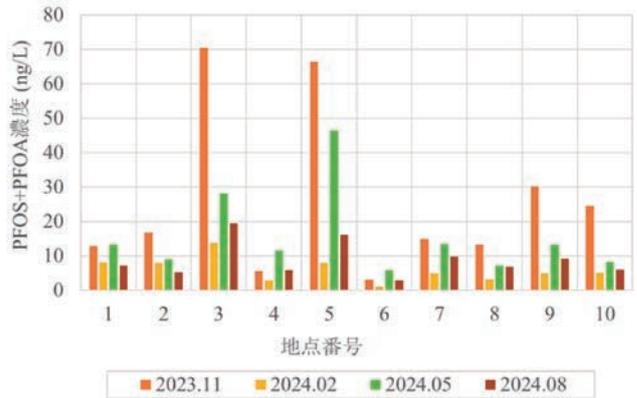


図3 2023–2024年のPFOSおよびPFOAの調査結果

1.2. 過去の調査結果との比較

当センターでは、PFASの測定を以前から行っており、過去の調査結果と近年の調査結果を比較した。

2015年、2020年、2021年、2023年、2024年の8月のPFOSとPFOAの合計濃度を図4に示す。

過去においても、すべての調査地点でPFOSおよびPFOAが検出され、市内河川水中に広く存在していたことが確認できた。特に、地点4では2015年8月に、PFOSとPFOAの合計濃度が190 ng/Lと、現在と比較して非常に高値であった。その他の地点においても、指針値の50 ng/Lを超過する濃度が数回検出された。しかし、どの地点においても近年に向かうにつれ、濃度の減少傾向が見られ、河川水中に存在するPFOSおよびPFOAは徐々に減少していることが示唆された。

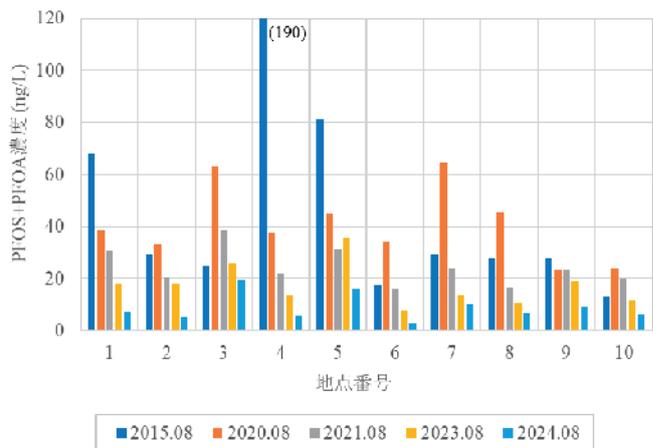


図4 過去の調査結果との比較

2. その他PFASの調査結果

2.1. 2023–2024年の調査結果

PFOS, PFOA を含む測定対象物質すべての測定結果を図5に示す。横軸は地点番号と測定時期、縦軸は各物質の測定濃度を積み上げたものである。

全ての地点から PFOS, PFOA 以外にも多種類の PFAS が検出された。測定対象としている PFAS 類の中で、ペルフルオロアルキルスルホン酸類は、炭素数が 4–12 のものが検出された。一方で、ペルフルオロアルキルカルボン酸類は、炭素数が 4–14 までのものが検出され、炭素数が 16 および 18 のものは検出されなかった。いずれの地点においても、測定対象とした PFAS の中には PFOS および PFOA の濃度が最も高く、検出濃度範囲は PFOS が 0.7–55 ng/L, PFOA が 0.5–13 ng/L であった。これらの合計濃度は、検出された全 PFAS の合計濃度の 50%以上を占める地点が大半であった。

次に濃度の高い成分は炭素数が 6 の PFHxS および PFHxA で、濃度範囲は PFHxS が 0.2–12 ng/L, PFHxA が 0.5–12 ng/L であった。これらは PFOS, PFOA が使用禁止になったのちに代替物質として使用された経緯もあり¹⁾、比較的高濃度で検出されたものと考えられる。次いで、炭素数が 9 の PFNA も濃度範囲が 0.3–8.2 ng/L と比較的高濃度で検出された。その他の成分については検出下限値以上ではあるものの、比較的低濃度であった。なお、PFHxS については環境省が全国で河川水調査を行っており、2020年度の調査では、濃度範囲が<0.1–28 ng/L であった³⁾。加えて、一部の地域の河川水調査結果も報告されており、東京都で 0.6–19 ng/L⁴⁾、神奈川県で<1.0–4.1 ng/L⁵⁾、千葉県

で 0.3–24 ng/L⁶⁾、兵庫県で 0.3–5.6 ng/L⁷⁾と名古屋市内河川 (0.2–12 ng/L) と同程度であった。

また各成分の濃度割合は、年間を通して地点ごとに類似しており、各 PFAS 類が河川水中で安定的に存在していることが示唆された。一方で、比較的濃度の高い地点 3 および 5 では濃度変動も大きく、各 PFAS 類の濃度割合も変動が大きかった。これらの地点については、前述したとおり、比較的川幅も狭く、採水時の流量や流速、水温等の影響を受けやすいこと、さらに採水地点の近傍に下水処理場があり、その放流水の影響も受けていることによると考えられる。

2.2. 過去の調査結果との比較

前述 1.2 と同様に過去の調査結果と近年の調査結果を比較した。2015年、2020年、2023年、2024年の8月における結果を図6に示す(2021年は都合により PFOS, PFOA の測定のみで、多種の PFAS 測定を行っていない)。図5と同様、横軸は地点番号と測定時期、縦軸は各物質の測定濃度を積み上げたものである。

過去においても、すべての調査地点で PFOS および PFOA 以外の PFAS も検出され、多種の PFAS が市内河川水中に広く存在していたことが確認された。過去の測定頻度が少ないため、全 PFAS の合計濃度についての傾向は顕著にみられなかったが、近年の結果と比較すると全体的に減少傾向が見られた。

検出された PFAS の種類については、すべての年度ともにほぼ共通していたが、物質ごとの濃度割合がやや変化していた。2015年と2023, 2024年の結果を比較すると、2015年は検出された PFAS の大部分が PFOS

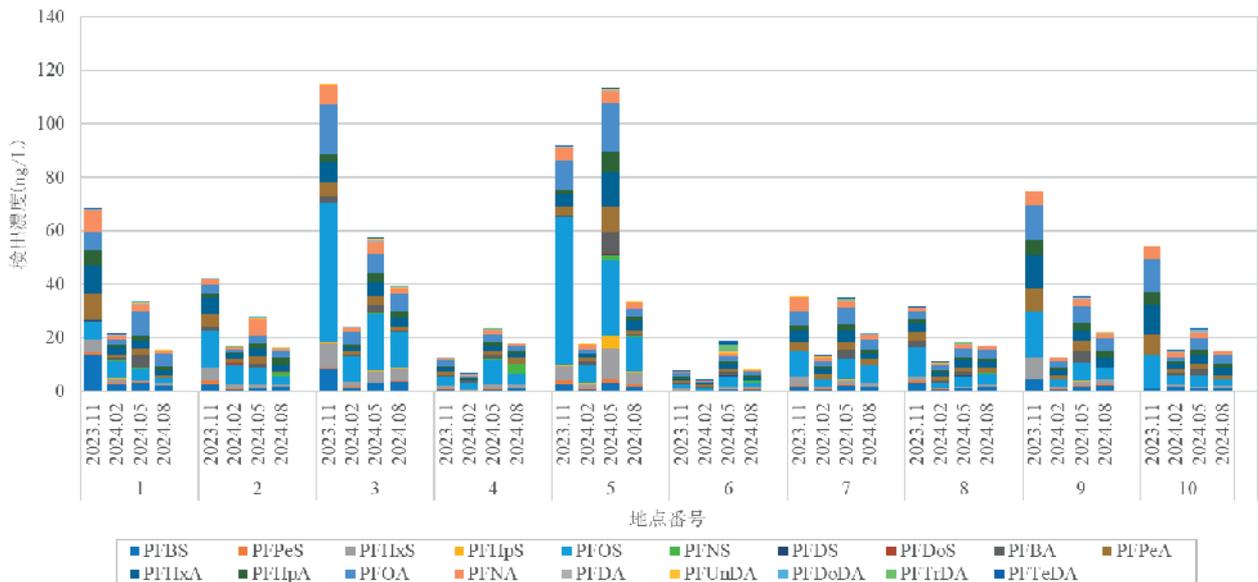


図5 2023–2024年のPFASの調査結果

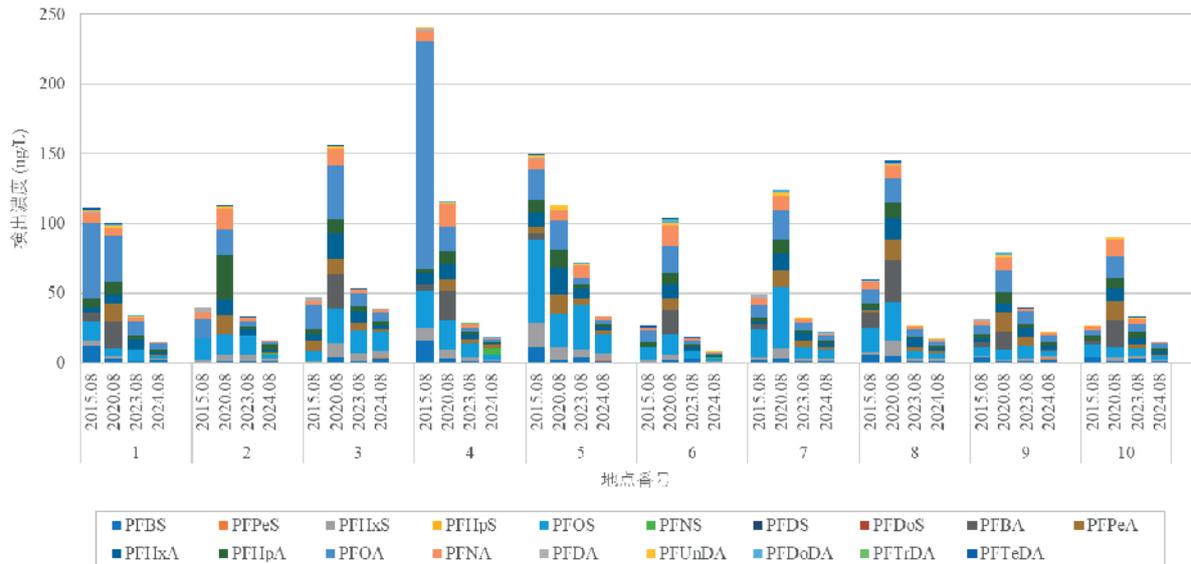


図6 過去の調査結果との比較

および PFOA だったのに対し、近年では全 PFAS 濃度に占める PFOS および PFOA の割合が低くなり、一方で PFHxS および PFHxA の割合が高くなっていった。これは、2.1 でも書いた通り、PFOS, PFOA が使用禁止になったのちに PFHxS, PFHxA がその代替物質として使用されたことによるものと考えられる。近年では、2022 年に PFHxS が使用禁止になり、さらに、2025 年に長鎖 PFCA も使用禁止となったため、環境中の PFAS 成分の濃度割合が変化していくことが考えられる。今後、短鎖や長鎖のペルフルオロアルキル化合物も含め、多種類の PFAS について、環境中の濃度を監視していく必要があると考えられる。

まとめ

多種類の PFAS について、名古屋市内公共用水域において実態調査を行った。

実態調査の結果、測定を行った市内 10 地点全てから、PFOS, PFOA を含む多種類の PFAS が検出された。測定対象物質の中では、炭素数が 4 から 14 の PFAS が検出された。また、検出濃度は、測定対象物質の中で PFOS および PFOA が最も高く、次いで、PFHxS, PFHxA および PFNA が比較的高濃度で検出された。

また、過去の調査結果と比較すると、検出された PFAS の種類はほぼ同様であったが、濃度の割合が変化していた。検出された PFAS 類のうち、PFOS および PFOA の濃度割合が減少し、PFHxS などの濃度割合が増加していた。これは PFOS および PFOA が規制されたことにより代替物質が使用された影響があると考えられる。今後さらに規制物質が増えると、環境中の PFAS 類の存在割合も変化していく可能性があるため、

継続的に多種類の PFAS の環境調査を行う必要があると考えられる。

文献

- 1) 有機フッ素化合物 (PFAS) について ;
<https://www.env.go.jp/water/pfas.html>
(2025.10.30 アクセス)
- 2) 名古屋市環境白書
- 3) 令和 2 年度有機フッ素化合物全国存在状況把握調査結果一覧 (PFHxS) ;
<https://www.env.go.jp/content/900517681.pdf>
(2025.10.30 アクセス)
- 4) 令和 6 年度公共用水域 (河川) の PFOS, PFOA 及び PFHxS 水質測定結果 (区部)
https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/documents/d/kankyo/R06_pfos_pfoa_pfhxs (2025.10.30 アクセス)
- 5) 仲野富美, 佐藤学, 上村仁 ; 相模川水系河川における有機フッ素化合物の存在実態調査, 神奈川県衛生研究所研究報告, 53, 29-33 (2023)
- 6) 坂元 宏成, 五木田 正, 平山 雄一 ; 千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 7 報), 千葉市環境保健研究所年報, 22, 54-57 (2015)
- 7) 水環境中の有機フッ素化合物 (PFAS) の調査結果について (令和 6 年度) ;
<https://www.kankyo.pref.hyogo.lg.jp/application/files/6717/4761/3222/R6.pdf> (2025.10.30 アクセス)

