

川崎市内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態調査

Investigation of PFCs of River and Sea in Kawasaki City

松山 明 Akira MATSUYAMA 山本 美穂 Miho YAMAMOTO
千室 麻由子 Mayuko CHIMURO 鴨志田 均 Hitoshi KAMOSHIDA

要旨

PFOS は 2009 年に新規 POPs として追加され、本市において汚染実態を把握することは急務となっている。そこで、2011 年度には市内河川及び海域の水質を、2012 年度には水質に加え海域の底質について有機フッ素化合物の調査を行った。対象物質は、過去に使用実績が多く問題視された炭素数が 8 個の PFOS 及び PFOA に加え、同時分析が可能であったスルホン酸類及びカルボン酸類合計 10 物質とし、分析は固相抽出-LC/MS/MS 法で行った。

調査の結果、水質では全地点で全項目が検出され、また、底質においても検出が認められる地点及び項目があった。今後、PFOS 及び PFOA の規制強化に伴い、代替物質として PFOS 及び PFOA 以外の有機フッ素化合物の使用が増大する可能性が高いこと、また、桜堀運河先のように高濃度に検出される地点があること、更に地下水などにおいても依然として汚染実態が不明確な点があることから、今後も PFOS 及び PFOA を含めた有機フッ素化合物の調査を行う必要があると考える。

キーワード：ペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロオクタニルカルボン酸、LC/MS/MS、POPs

Key words : PFOS, PFOA, LC/MS/MS, POPs

1 はじめに

有機フッ素化合物（以下、「PFCs」という。）は、撥水性、撥油性等の優れた特徴から、様々な用途に使用されてきた。しかし、近年、環境中での難分解性及び生体内での高蓄積性等の問題から世界的な環境問題となっている。特に PFOS 及び PFOSF は 2009 年に新規 POPs と追加され、本市において汚染実態を把握することは急務となっている。そこで、2011 年度には市内河川及び海域の水質を、また、2012 年度には水質に加え海域の底質について PFCs の調査を行ったので、その結果について報告する。

表 1 PFOS 及び PFOA の性状

物質名	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ニルカルボン酸 (PFOA)
CAS No.	1763-23-1	335-67-1
化審法	第一種特定化学物質17	-
化管法	第一種指定化学物質396	-
分子量	500.13	414.07
示性式	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
外観	白色粉末(カリウム塩)	白色粉末(アンモニウム塩)
融点	>400℃(カリウム塩)	54.3℃
沸点	-	188℃(760mmHg)
密度	-	1.792g/cm ³ (20℃)
蒸気圧	6.4×10 ⁻³ mmHg(25℃)	0.031mmHg(25℃、外挿値)
溶解性	680mg/L(24-25℃、カリウム塩)	9.5×10 ³ mg/L(25℃)
予測無影響濃度 (PNEC)	23 µg/L	310 µg/L
用途	半導体工業、金属メッキ、フォトマスク、泡消火剤 (半導体、液晶ディスプレイ、写真工業)	輸出、中間物、添加剤(樹脂用)、その他製品用(触媒)

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質は、過去に使用実績が多く問題視された炭素数が 8 個の PFOS 及び PFOA に加え、同時分析が可能であったスルホン酸類及びカルボン酸類合計 10 物質とした。PFOS 及び PFOA の物理化学的性状を表 1 に示す^{1) 2)}。また、その他の対象物質を表 2 に示す。

PFOS は、2009 年 5 月に POPs 条約の規制対象物質 (付属書 B) に追加されたことから、国内でも 2010 年 4 月に、第一種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用が禁止もしくは制限されることとなった。その他の物質については、性状等についての情報が乏しいが、PFOS 及び PFOA の代替物質として使用されている可能性があり、環境汚染が危惧されている。

表 2 PFOS 及び PFOA 以外の PFCs

物質名	略字	示性式
ペルフルオロペンタンカルボン酸	PFPeA	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
ペルフルオロヘキサンカルボン酸	PFHxA	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
ペルフルオロヘプタンカルボン酸	PFHpA	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
ペルフルオロノナンカルボン酸	PFNA	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
ペルフルオロデカンカルボン酸	PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
ペルフルオロブタンスルホン酸	PFBS	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
ペルフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
ペルフルオロヘプタンスルホン酸	PFHpS	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H

2.2 調査地点及び調査年月日

調査地点を図 1 に示す。河川については、市内河川の合流又は分離点の近傍に合計 9 地点を設定し、市内河川水系ごとに汚染状態を把握できるように配慮した。また海域については、運河の交差点、埋立地沖合及び多摩川河口先に合計 14 地点を設定し、市域内の海域を網羅した。

使われており、前処理で用いているコンセントレーターやLC/MS/MSの配管等にもPFCsが使われている。

そこで、3.1の分析方法でも述べたが、固相への通水方法を、通水流量を一定に保つことができる通常のコンセントレーターの使用方法である加圧方式から、通水流量の安定は加圧方式より劣るがPFCsの汚染源であるテフロンチューブの経路が少ない減圧方式に変更して、試料を通水させた。

LC/MS/MSからのブランク対策として、当初、装置由来のブランクと通常の試料のピークを分離する目的でディレイカラムをLCの試料注入直前に装着して分析を行ったが、LCのポンプ圧力が装置仕様の限界付近まで上がってしまった。そこで、ディレイカラムを外したところ、問題となるようなピークが検出されなかったため、装置からのブランク対策は行わなかった。装置からのブランクは、LCが新しいものほどデガッサーやピークチューブ等由来のブランクが検出されるといわれているが、本装置では、問題となるような物質はLC部から十分に剥離・枯渇したのではないかと考えられる。

PFOAの操作ブランクのクロマトグラムを図3に示す。痕跡程度のピークはみられるが、定量に影響はないと判断した。

3.3 検出下限値及び添加回収試験

化学物質環境実態調査実施手引き（平成20年度版）³⁾に基づき、検出下限値を求めた。検出下限値は、調査結果と併せて表5~7に示す。また、水質試料及び底質試料に添加回収試験を行ったところ、各物質とも水質試料は82-110%、底質試料は、97-109%であった。

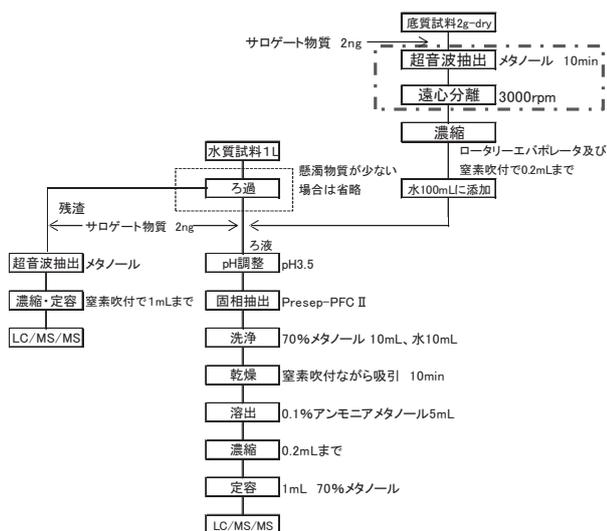


図2 分析フロー

表3 LC/MS/MSの条件

項目	条件	
LC/MS/MS機器	LC: Shimadzu Prominence A	MS/MS: AB SCIEX 3200Qtrap
カラム	Waters X Bridge C18 3.5μm 2.1×150mm	
溶離液	A: 10mmol酢酸アンモニウム水溶液、B: アセトニトリル	
	0→1min	A:B=30:70
	1→16.5min	A:30→70 B:70→30 linear gradient
	16.5→20min	A:70→100 B:30→0 linear gradient
	20→23min	A:B=100:0
	23→23.5min	A:100→30 B:30→70 linear gradient
	23.5→30min	A:B=30:70
	0.2mL/min	
カラム温度	40°C	
注入量	10μL	
イオン源温度	400°C	

表4 測定イオン

測定対象項目	プレカーサーイオン(m/z)	プロダクトイオン(m/z)	サロゲート	プレカーサーイオン(m/z)	プロダクトイオン(m/z)
PFPeA	263	219 (定量用) 80 (確認用)	¹³ C ₅ -PFPeA	268	223
PFHxA	313	269 (定量用) 119 (確認用)	¹³ C ₅ -PFHxA	318	273
PFHpA	363	319 (定量用) 169 (確認用)	¹³ C ₄ -PFHpA	367	322
PFOA	413	369 (定量用) 169 (確認用)	¹³ C ₈ -PFOA	421	376
PFNA	463	419 (定量用) 219 (確認用)	¹³ C ₉ -PFNA	472	427
PFDA	513	469 (定量用) 219 (確認用)	¹³ C ₆ -PFDA	519	474
PFBS	299	569 (定量用) 169 (確認用)	¹³ C ₃ -PFBS	402	80
PFHxS	399	80 (定量用) 99 (確認用)			
PFHpS	449	80 (定量用) 99 (確認用)			
PFOS	499	80 (定量用) 99 (確認用)	¹³ C ₈ -PFOS	507	80

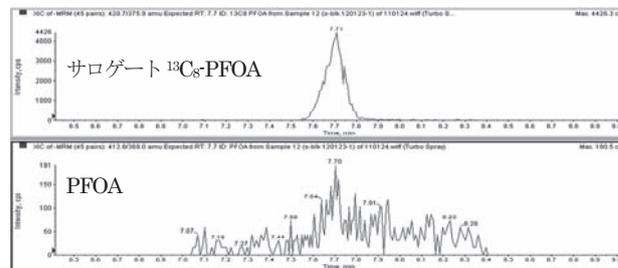


図3 PFOA 操作ブランク

4 調査結果

4.1 2011年度の調査結果

調査結果を表5に、今回測定したPFCsの合計値を図4に示す。海域及び河川全地点で全物質が検出され、海域よりも河川のほうが高濃度であった。PFCsの汚染は、特に矢上川・日吉橋及び麻生川・耕地橋で濃度が高く、矢上川・日吉橋はPFOSが57ng/L、麻生川・耕地橋ではPFOAが17ng/L、PFNAが24ng/Lであった。物質ごとの組成割合を示したものを図5に示す。海域では各々の物質の存在比は全地点でほぼ等しい傾向を示し、河川においても多少異なった傾向があるもののPFOS、PFOA、PFNAの割合が高く、次いでPFHxS、PFPeA、PFHxAの割合が高かった。

表5 各物質の水質調査結果 (2011年度)

No.	地点	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS
1	末広運河先	1.1	0.78	0.61	2.0	2.4	0.27	0.25	1.1	0.13	3.0
2	大師運河先	1.3	0.73	0.56	2.4	2.2	0.20	0.21	0.91	0.060	2.8
3	夜光運河先	1.2	0.64	0.52	2.1	2.1	0.17	0.22	0.85	0.066	2.4
4	桜堀運河先	1.1	0.80	0.76	3.3	3.0	0.27	0.21	1.2	0.072	4.1
5	池上運河先	1.3	0.86	0.76	4.1	3.1	0.30	0.29	1.3	0.066	5.2
6	南渡田運河先	1.4	0.97	0.83	5.3	3.1	0.32	0.28	1.3	0.079	5.5
7	浮島沖	1.6	0.84	0.68	2.3	3.4	0.19	0.17	1.1	0.11	3.9
8	東扇島沖	1.6	0.81	0.69	2.3	3.0	0.18	0.41	1.2	0.078	3.8
9	川崎航路	1.3	0.67	0.55	2.3	2.4	0.15	0.23	0.88	0.31	3.5
10	京浜運河千鳥町	1.2	0.84	0.67	3.1	3.0	0.23	0.21	1.3	0.12	3.5
11	東扇島防波堤西	1.4	0.67	0.60	2.4	2.9	0.15	0.30	1.0	0.083	3.3
12	京浜運河扇町	1.5	0.80	0.86	4.9	3.0	0.18	0.40	1.4	0.098	4.1
13	扇島沖	1.3	0.64	0.58	2.3	2.5	0.17	0.25	0.84	0.038	2.5
14	多摩川河口先	1.5	1.2	1.1	2.7	4.5	0.35	0.46	2.1	0.24	7.3
15	三沢川一の橋	2.6	3.1	3.0	7.2	10	1.2	1.5	6.8	0.38	22
16	五反田川・追分橋	1.3	1.6	1.8	4.5	6.2	0.45	1.2	4.8	0.32	11
17	二ヶ領本川・堰前橋	4.6	4.3	3.5	8.2	13	0.98	1.7	9.2	0.53	19
18	二ヶ領用水・今井仲橋	3.3	4.3	3.6	7.1	11	1.0	1.7	8.9	0.46	20
19	平瀬川・平瀬橋	3.4	4.2	3.0	7.6	12	0.65	1.9	11	0.74	25
20	麻生川・耕地橋	5.0	6.8	3.2	17	24	1.8	0.81	5.3	0.75	31
21	真福寺川・水車橋前	1.3	1.8	1.8	5.3	7.1	0.44	0.77	3.6	0.38	13
22	矢上川・日吉橋	4.9	6.6	3.0	8.1	15	0.67	2.9	16	2.0	57
23	早野川・馬取橋	2.4	2.6	2.5	8.3	19	1.3	0.77	2.0	0.24	14
濃度範囲		1.1-5.0	0.64-6.8	0.52-3.6	2.0-17	2.1-24	0.15-1.8	0.17-2.9	0.84-16	0.038-2.0	2.4-57
検出数		23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23
検出下限値		0.030	0.055	0.046	0.11	0.22	0.045	0.024	0.020	0.017	0.025

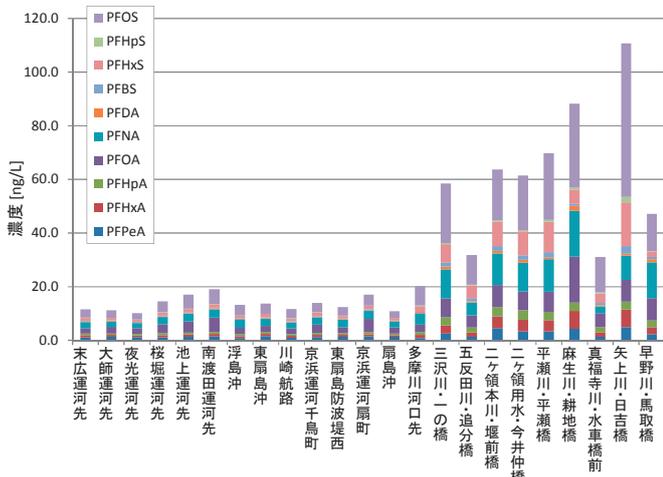


図4 PFCsの合計値 (2011年度 水質)

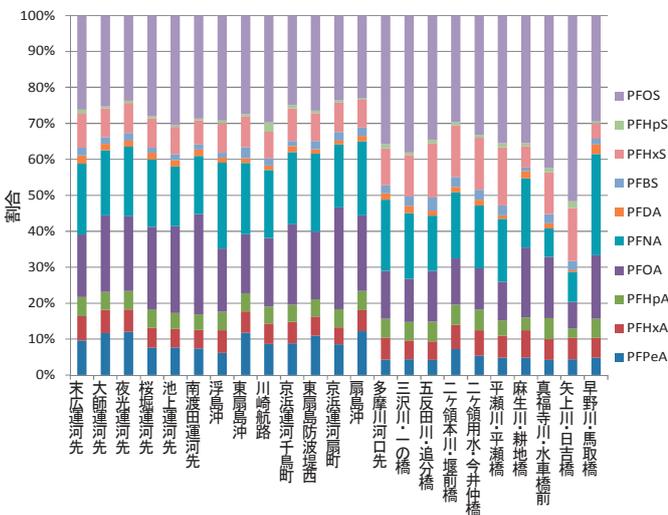


図5 組成割合 (2011年度 水質)

4.2 2012年度の調査結果

2012年度の水質の調査結果を表6に、PFCsの合計値を図6に示す。桜堀運河先のPFCsの濃度が2011年度よりも著しく高濃度であった。この濃度は、他の海域と比較しても大幅に高く、河川を含めても矢上川・日吉橋に次いで2番目であった。この要因は、PFOAの濃度が71ng/Lと非常に高いことであるが、PFOA以外のPFCsも、他の海域よりも高濃度であった。海域で高濃度であるためPFCsの負荷量が非常に高い可能性があるが、隣接する池上運河先では他の海域と同程度の濃度であったことから、桜堀運河先近郊に発生源があることが推測される。スポット的に高濃度であった可能性も高いが、定期的に排出されている可能性もあるので、今後も調査を行うか検討が必要である。

その他の地点は、2011年度と同様に海域及び河川全地点で全物質が検出され、海域よりも河川のほうが高濃度であった。また、2011年度と同様に矢上川・日吉橋が最もPFCsの濃度が高かったが、汚染の発生源は依然として不明である。

物質ごとの組成割合を図7に示す。この結果からも桜堀運河先のPFOAの割合が非常に高いことが確認できる。他の地点では、2011年度と同様にPFOS、PFOA及びPFNAの割合が高いという傾向であったが、海域ではPFPeAが2011年度よりも高い濃度であることから、割合も高くなっている。

表6 各物質の水質調査結果 (2012年度)

No.	地点	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS
1	末広運河先	3.2	1.9	1.3	3.9	4.0	0.53	0.72	1.4	0.052	4.0
2	大師運河先	2.3	1.2	0.70	2.9	2.4	0.24	0.16	0.62	0.025	2.2
3	夜光運河先	2.4	1.2	0.83	3.3	2.5	0.43	0.2	0.58	0.033	2.6
4	桜堀運河先	3.4	4.0	2.8	7.1	9.1	1.1	1.8	2.2	0.413	9.4
5	池上運河先	2.7	1.3	1.1	3.3	3.8	0.44	0.31	0.69	0.048	2.8
6	南渡田運河先	2.8	1.3	1.0	5.2	2.9	0.46	0.34	0.72	0.064	3.4
7	浮島沖	2.6	1.1	0.88	2.5	2.2	0.51	0.23	0.42	0.13	1.9
8	東扇島沖	2.8	1.1	0.71	2.6	2.3	0.36	0.33	0.40	0.049	2.3
9	川崎航路	3.1	1.2	0.92	5.4	2.5	0.37	0.34	0.77	0.072	3.0
10	京浜運河千鳥町	3.2	1.3	0.79	4.2	3.0	0.48	0.31	1.0	0.078	4.3
11	東扇島防波堤西	2.4	0.79	0.64	2.5	2.3	0.46	0.33	0.42	0.025	2.5
12	京浜運河扇町	2.6	1.2	0.79	3.9	3.0	0.33	0.63	0.45	0.14	7.3
13	扇島沖	2.6	0.89	0.63	2.2	2.1	0.26	0.16	1.5	0.041	1.7
14	多摩川河口先	3.4	1.9	1.3	4.4	4.0	0.55	0.57	1.4	0.082	5.3
15	三沢川一の橋	2.9	4.0	2.7	9.7	12	1.6	1.1	4.0	0.26	17
16	五反田川・追分橋	1.9	2.6	2.1	7.8	8.2	0.60	0.78	4.1	0.31	8.5
17	二ヶ領本川・堰前橋	3.2	4.9	2.7	8.5	10	1.1	1.1	5.5	0.26	13
18	二ヶ領用水・今井仲橋	3.0	4.1	2.9	8.5	8.7	0.80	1.2	5.4	0.25	12
19	平瀬川・平瀬橋	2.7	3.8	2.7	11	9.5	0.94	1.5	6.2	0.57	26
20	麻生川・耕地橋	3.9	7.0	2.4	13	10	1.9	0.99	2.9	0.19	10
21	真福寺川・水車橋前	3.3	4.2	4.6	11	5.0	0.97	1.4	4.7	0.41	18
22	矢上川・日吉橋	3.7	7.4	3.6	12	42	1.0	2.1	10	0.78	31
23	早野川・馬取橋	1.9	2.2	2.6	9.3	4.5	0.55	0.71	1.4	0.13	7.0
濃度範囲		1.9-3.9	0.79-7.4	0.63-4.6	2.2-71	2.1-42	0.24-1.9	0.16-2.1	0.40-6.2	0.025-0.78	1.7-31
検出数		23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23	23/23
検出下限値		0.016	0.023	0.015	0.035	0.062	0.020	0.024	0.020	0.017	0.025

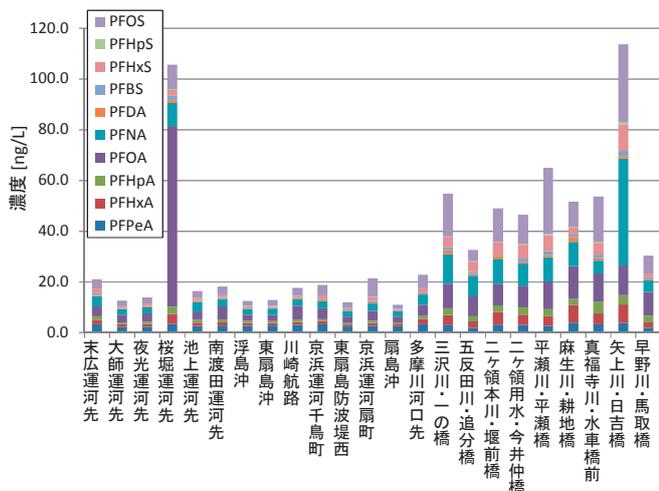


図6 PFCsの合計値 (2012年度 水質)

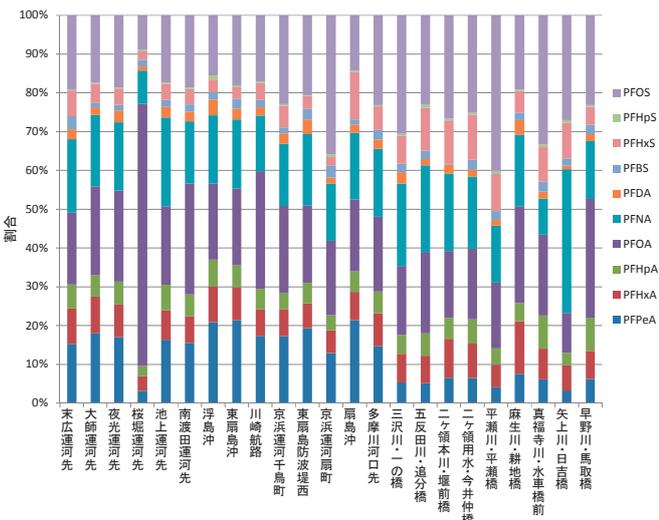


図7 組成割合 (2012年度 水質)

底質の調査結果を表7に示す。水質では全地点で全項目検出されたが、底質では不検出(検出下限値未満)の地点及び物質があった。しかし、水質で検出されていることや、クロマトグラムで痕跡が確認できる地点があることから、検出下限値を下げる如果能够できれば、検出される可能性は高い。

PFOS、PFOA、PFNA及びPFDAは、底質においても、検出率が高く比較的高い濃度範囲であった。これは、PFOS、PFOA及びPFNAの水質濃度が比較的高いからであると考えられ、水質の濃度が比較的低いPFDAについては、炭素鎖が長く、長い物質のほうが土壌への分配係数が高いということも1つの理由であると考えられる。2010年度の底質の全国調査⁴⁾ではPFOSはtr(0.003)~1.7µg/kg-dry、PFOAは<0.005~0.18µg/kg-dryと、PFOAにおいて、全

国調査よりも高い地点はあるが、ほぼ同程度の濃度範囲であった。

5 まとめ

2011年度及び2012年度にPFCsの調査を行った。その結果、水質では2011年度及び2012年度共に全地点全物質が検出され、いずれの物質も海域よりも河川のほうが高濃度であった。

また、2012年度の底質の調査では、不検出(検出下限値未満)の地点及び物質もあった。

PFOS及びPFOAの規制強化に伴い、代替物質としてPFOS及びPFOA以外のPFCsの使用が増大する可能性が高い。その代替物質の性状には未だ不明確な点が多いが、難分解性や生体内での蓄積性がPFOS及びPFOAと類似する可能性が高いこと、桜堀運河先のように高濃度に検出される地点があること、更に地下水などにおいても依然として汚染実態が不明確な点があることから、今後もPFOS及びPFOAを含めたPFCsの調査を行う必要があると考える。

表7 底質調査結果

No.	地点	単位はµg/kg-dry									
		PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS
1	末広運河先	<0.016	<0.024	0.021	<0.053	0.066	0.021	<0.014	<0.019	<0.020	0.12
2	大師運河先	0.021	<0.024	<0.016	0.077	<0.062	<0.021	<0.014	<0.019	<0.020	0.12
3	夜光運河先	0.017	<0.024	<0.016	0.070	<0.062	0.024	0.02	<0.019	<0.020	0.18
4	桜堀運河先	0.020	<0.024	<0.016	<0.053	<0.062	<0.021	<0.014	<0.019	<0.020	0.36
5	池上運河先	<0.016	<0.024	0.017	0.35	0.099	0.038	<0.014	<0.019	<0.020	0.37
6	南渡田運河先	0.017	0.025	0.019	0.23	0.13	0.14	<0.014	<0.019	<0.020	0.58
7	浮島沖	0.018	<0.024	<0.016	0.087	0.083	0.039	<0.014	<0.019	<0.020	0.32
8	東扇島沖	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測
9	川崎航路	<0.016	<0.024	<0.016	0.081	<0.062	0.026	<0.014	<0.019	<0.020	0.13
10	京浜運河千鳥町	<0.016	<0.024	0.016	0.092	0.091	0.062	<0.014	<0.019	<0.020	0.51
11	東扇島防波堤西	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測	欠測
12	京浜運河扇町	<0.016	<0.024	0.020	0.11	0.087	0.041	<0.014	<0.019	<0.020	0.36
13	扇島沖	0.018	<0.024	0.022	0.096	0.093	0.044	<0.014	<0.019	<0.020	0.43
14	多摩川河口先	<0.016	<0.024	<0.016	0.062	<0.062	<0.021	<0.014	<0.019	<0.020	0.886
濃度範囲		<0.016-0.021	<0.024-0.025	<0.016-0.022	<0.053-0.35	<0.062-0.13	<0.021-0.14	<0.014-0.018	<0.019	<0.020	0.025-0.58
検出数		6/12	1/12	5/12	10/12	7/12	9/12	1/12	0/12	0/12	12/12
検出下限値		0.016	0.024	0.016	0.053	0.062	0.021	0.014	0.019	0.020	0.036

文献

- 1) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第6巻、[18] ペルフルオロオクタン酸及びその塩、
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/c hpt1/1-2-2-18.pdf>
- 2) 環境省：化学物質の環境リスク評価 第6巻、[18] ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩、
<http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/c hpt1/1-2-2-19.pdf>
- 3) 環境省環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)(2009)
- 4) 環境省環境保健部環境安全課：平成23年度版 化学物質と環境(2012)
- 5) http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2010/sok utei/pdf/03_02_14.pdf
- 6) http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2011/sok utei/pdf/03_02_16.pdf