

川崎市内地下水における有機フッ素化合物の環境実態調査

Investigation of PFCs of Ground Water in Kawasaki City

吉川 奈保子
千室 麻由子Nahoko YOSHIKAWA
Mayuko CHIMURO松山 明
原 美由紀Akira MATSUYAMA
Miyuki HARA

要旨

有機フッ素化合物はその難分解性及び生体内での高蓄積性などの性質から、国内では化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）第1種特定化学物質に指定されている。本市では、2011年度から2012年度にかけて市内河川及び海域の水質、底質を対象に有機フッ素化合物の調査を行っており、今回、2013年度から2014年度にかけて市内地下水を対象に調査を行った。調査の結果、多摩川に近い地点と内陸側の地点で有機フッ素化合物の合計濃度に差がみられた。地質構造と地下水流向図から考察すると、多摩川に近い地点は、地下で多摩川につながっているため多摩川から地下水が流入する影響で濃度が高くなり、丘陵部では多摩川からの流入が起こらないため濃度が低くなった可能性が考えられる。各地点の濃度組成をみると、ほとんどの地点でペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸の割合が高いことが分かった。また、ペルフルオロオクタンスルホン酸等は分岐異性体が検出され、分岐異性体の割合が90%以上の地点もあった。

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ン酸、液体クロマトグラフ質量分析、POPs
Key words: PFOS, PFOA, LC/MS/MS analysis, POPs

1 はじめに

有機フッ素化合物（以下、PFCs）は、水や油をはじく、熱に強い、薬品に強い、光を吸収しない等、その独特な性質から様々な用途に使用されてきた。しかし、ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下、PFOS）について、地球規模での環境残留性及び生体蓄積性が明らかとなり、PFOSとその塩、ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド（PFOSF）が2009年にストックホルム条約に追加され、日本でも2010年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）第1種特定化学物質に指定されて原則として製造・輸入が禁止となった。

本市では2011年度から2012年度に市内河川及び海域の水質、底質の調査を行っており¹⁾、市内の広い範囲でPFCsが残留していることが明らかとなった。今回、継続調査として2013年度から2014年度に市内地下水を対象にPFCsの調査を行ったので、その調査結果について報告する。

2 調査方法

2.1 調査対象物質

調査対象物質を表1に示す。

表1 調査対象物質

| 物質名 | 示性式 | 略字 |
|-----------------|---|-------|
| ペルフルオロペンタン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{COOH}$ | PFPeA |
| ペルフルオロヘキサン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{COOH}$ | PFHxA |
| ペルフルオロヘプタン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{COOH}$ | PFHpA |
| ペルフルオロオクタン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{COOH}$ | PFOA |
| ペルフルオロノナン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ | PFNA |
| ペルフルオロデカン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{COOH}$ | PFDA |
| ペルフルオロブタンスルホン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ | PFBS |
| ペルフルオロヘキサンスルホン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$ | PFHxS |
| ペルフルオロヘプタンスルホン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_3\text{H}$ | PFHpS |
| ペルフルオロオクタンスルホン酸 | $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{SO}_3\text{H}$ | PFOS |

調査物質は、過去に使用実態が多く、その残留性が問題となった炭素数が8個のPFOS及びペルフルオロオクタン酸（以下、PFOA）に加え、それらと同時分析が可能なカルボン酸類6物質及びスルホン酸類4物質である。

2.2 調査地点

調査地点は、図1に示す18地点である。本市の地下水測定計画の定点調査地点であり、地点1～9は2013年度に、地点10～18は2014年度に調査を行った。これらの地点のうち、地点6、14、18は深井戸であり、その他の地点は浅井戸である。また、丘陵部を境として、地点1～4、8、9、14、17は多摩川水系、地点5～7、11～13、15、16、18は鶴見川水系となっている。地点1、10は東京湾の海水の影響を受けている²⁾。

2.3 調査年月日

各地点1回ずつ調査を行った。
地点1～9：2013年11月20日
地点10～13：2014年10月28日
地点14～18：2014年10月22日

2.4 試料採取及び保存方法

試料はステンレス製バケツにより採取し、冷暗状態で試験室に持ち帰り、分析に供するまで冷蔵保存した。

3 分析方法

3.1 試料の前処理方法

分析のフローを図2に示す。水質試料1Lを分取し、ガラス繊維ろ紙で試料をろ過した後、ろ液と残渣を別々に分析した。

残渣は、ガラス繊維ろ紙をビーカーに移し、サロゲー



図1 調査地点

ト内標準液を添加した。メタノールを加えて超音波抽出を10分間行い、抽出液を試験管に移した。超音波抽出を3回行い、抽出液を窒素吹付で1 mLになるまで濃縮し、LC/MS/MSで分析を行った。

ろ液及び懸濁物質を含まない試料は、サロゲート内標準液を添加した後、ギ酸でpH3.5に調整した。0.1%アンモニアメタノール溶液10 mL、メタノール10 mL、水10 mLでコンディショニングを行った固相(Presep PFC II : 和光純薬製)にコンセントレータを用いて減圧状態で通水した。容器を70%メタノール10 mLと超純水10 mLで洗いこみ、洗液も固相に通水した。固相に窒素を吹付けながら吸引脱水を10分間行い、0.1%アンモニアメタノール溶液5 mLで抽出した。溶出液を1 mLまで濃縮し、これをLC/MS/MSで分析を行った。

を使用した。カルボン酸類とスルホン酸類では最適なイオン源の温度や溶出条件が異なるため、同時分析が困難であったことから、別々に分析を行った。スルホン酸類分析には、LCカラムはWaters社製のBEH C18 (1.7 μm, 2.1 × 150 mm)を使用した。カルボン酸類分析には、LCカラムはWaters社製のBEH C18 (1.7 μm, 2.1 × 100 mm)及びLC部からカルボン酸類の溶出がみられたことから、リテンションギャップカラムとしてWaters社製のBEH C18 (1.7 μm, 2.1 × 150 mm)を使用した。リテンションギャップカラム装着時のPFOAのクロマトグラムを図3に示す。リテンションギャップカラムを装着することで、本来の目的物質のピークとLC由来のピークを分離して分析することが可能となった。

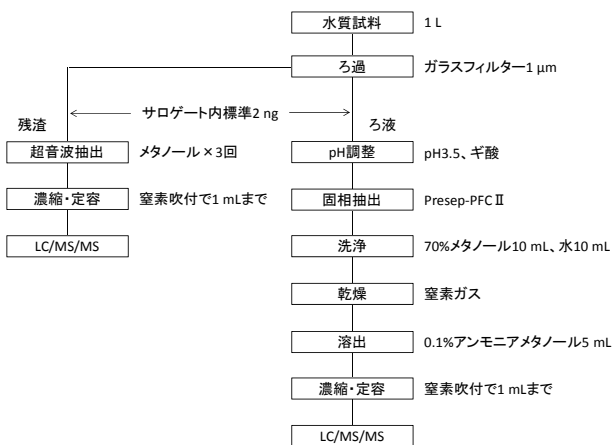


図2 分析フロー

表2 LC/MS/MSでの分析条件 (2013年度)

| 項目 | スルホン酸分析条件 |
|---------------|---|
| LC/MS/MS機器 | LC: Waters H-CLASS MS/MS: Waters XEVO-TQ |
| カラム | Waters BEH C18 1.7 μm, 2.1 × 150 mm |
| 溶離液 | A: 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液, B: アセトニトリル 0→7 min A:80→1 B:20→99 linear gradient 7→9 min A:B=1:99 9→12 min A:B=80:20 0.3 mL/min |
| カラム温度 | 50°C |
| 注入量 | 3 μL |
| イオン源温度 | 650°C |
| イオン化法 | ESI |
| 項目 | カルボン酸分析条件 |
| LC/MS/MS機器 | LC: Waters H-CLASS MS/MS: Waters XEVO-TQ |
| カラム | Waters BEH C18 1.7 μm, 2.1 × 100 mm |
| リテンションギャップカラム | Waters BEH C18 1.7 μm, 2.1 × 150 mm |
| 溶離液 | A: 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液, B: アセトニトリル 0→3 min A:90→20 B:10→80 linear gradient 3→6 min A:20→1 B:80→99 linear gradient 6→8 min A:B=1:99 9→min A:B=90:10 0.3 mL/min |
| カラム温度 | 50°C |
| 注入量 | 3 μL |
| イオン源温度 | 500°C |
| イオン化法 | ESI |

3.2 分析条件

2013年度のLC/MS/MSでの分析条件を表2に示す。2013年度は、LC部はWaters社製のH-CLASS、MS/MS部はXEVO-TQ

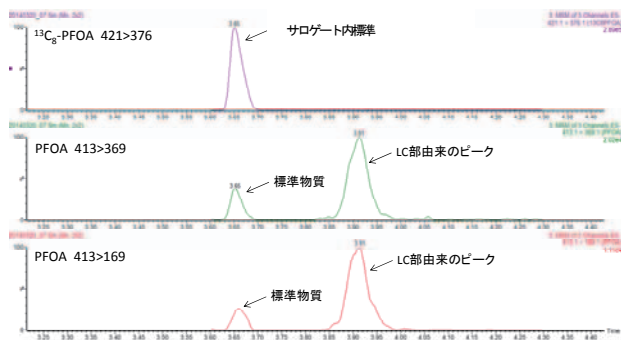


図3 リテンションギャップカラム装着時の標準物質のクロマトグラム(PFOA 0.1 µg/L)

2014年度のLC/MS/MSでの分析条件を表3に示す。

2014年度は、LC部は島津製作所社製のProminence A system、MS/MS部はSCIEX社製の3200Q-TRAPを使用し、LCカラムはWaters社製のX Bridge C18 (3.5 µm, 2.1×150 mm)を使用した。

表3 LC/MS/MSでの分析条件 (2014年度)

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

また、対象物質の測定イオンは表4のとおりである。

表4 測定イオン

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

3.3 検出下限値及び添加回収試験

2013年度と2014年度で使用した分析装置、カラム等が異なるが、添加回収試験を行ったところ、84~110%であった。検出下限値については、化学物質環境実態調査実施の手引き(平成20年度版)³⁾に基づきIDLを算出したところ、両者で比較的近い値となり、分析機器の違いによる問題はないことを確認した。このため、検出下限値、定量下限値には、2014年度と同じ分析条件である、2011年度から2012年度の市内河川及び海域の水質、底質の調査時に算出した結果¹⁾を使用した。

4 調査結果及び考察

4.1 濃度分布

地下水流向図⁴⁾を図4、地質構造模式図⁴⁾を図5、濃度分布図を図6、調査結果を表5に示す。

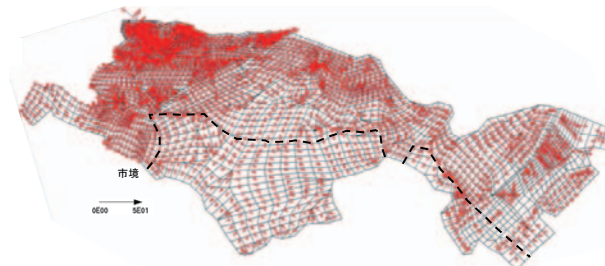


図4 地下水流向図 (2014年1月)

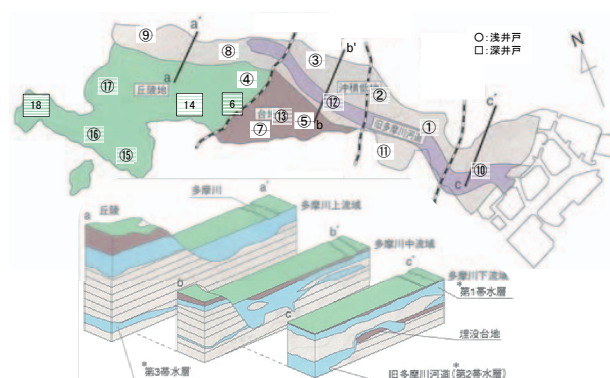


図5 地質構造模式図

合計濃度は地点1~3、8、9、11、12、17で高くなっていた(図6)。

多摩川に近い地点1~3、8、9は地下で多摩川とつながっており(図5)、特に地点9付近の上流域では多摩川からの地下水の流入が多くなっている。地下水流向図をみると、上流域から下流域へ向かう流れがあり(図4)、下流域でも多摩川からの流入の影響が大きいと考えられる。2011~2012年度の調査で多摩川を水源とする二ヶ領本川の合計濃度が49~65 ng/Lと比較的高かったこと¹⁾、上流域の多摩川本川でPFCsの検出が報告されていること⁵⁾などから、多摩川の本市に接する流域でもPFCsが残留していると推測される。以上より、地点1~3、8、9の濃度が高くなった原因の一つとして、多摩川からの地下水流入の影響を受けている可能性が考えられる。さらに、地点1~3、8、9を比較すると、合計濃度は下流域になるにつれて高くなっていることが分かる。原因としては、下流域の地点1~3付近は地下水の流れが循環している箇所がみられ(図4)、様々な化学物質が蓄積しやすくなっている可能性や、地点2と3の間で下水処理場の放流水が多摩川に流入しており、流入水の影響を受けている可能性等が考えられる。他都市では、PFCsが下水処理場の放流水から高濃度で検出された例⁵⁾や、処理プロセスで流入水よりも放流水の方が高く検出された報告例⁶⁾もある。しかしながら、下流域でPFCsが高濃度になる原因は不明であり、今後さらなる検討が必要である。

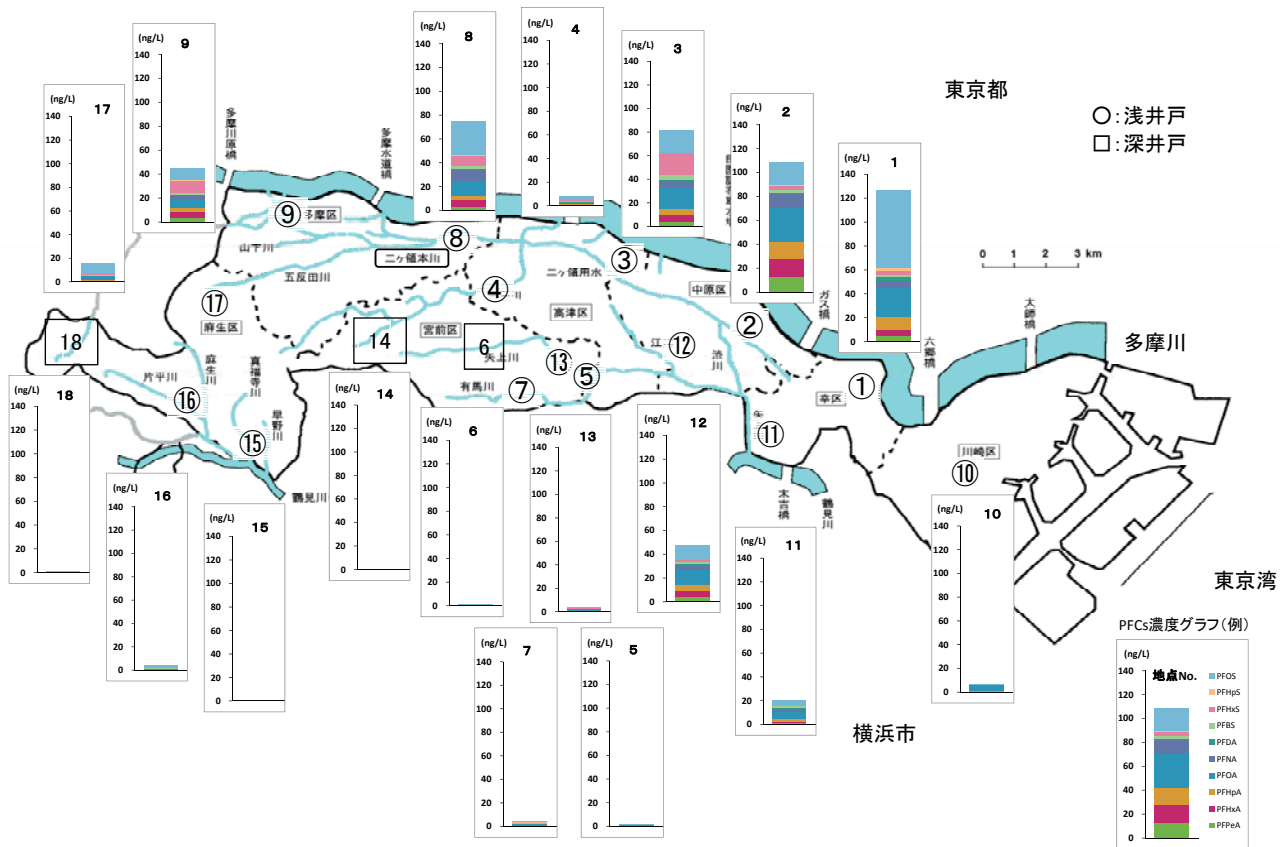


図6 濃度分布

表5 PFCsの調査結果

| 地点No. | 地点名(浅・深) | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS |
|-------|------------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|--------|-------|--------|-------|
| 1 | 幸区小向町(浅) | 4.5 | 5.5 | 11 | 24 | 6.0 | 2.8 | 2.3 | 3.6 | 1.9 | 65 |
| 2 | 中原区下沼部(浅) | 13 | 15 | 14 | 29 | 11 | 1.1 | 2.5 | 3.4 | 0.45 | 19 |
| 3 | 高津区下野毛(浅) | 4.4 | 5.2 | 5.3 | 18 | 5.6 | 0.64 | 4.8 | 18 | 0.84 | 19 |
| 4 | 高津区上作延(浅) | 0.054 | 0.30 | 0.92 | 1.5 | 0.16 | 0.056 | 1.5 | 0.74 | 0.15 | 3.0 |
| 5 | 宮前区野川(浅) | 0.060 | 0.12 | 0.12 | 0.6 | 0.099 | 0.12 | 0.10 | 0.099 | ND | 0.54 |
| 6 | 宮前区土橋(深) | 0.045 | 0.13 | 0.13 | 0.74 | ND | 0.15 | 0.025 | 0.038 | ND | 0.36 |
| 7 | 宮前区東有馬(浅) | 0.083 | 0.34 | 0.21 | 1.4 | 0.14 | 0.21 | 0.56 | 0.42 | 0.027 | 0.89 |
| 8 | 多摩区宿河原(浅) | 3.3 | 5.6 | 3.6 | 12 | 10 | 0.39 | 2.7 | 8.2 | 0.61 | 28 |
| 9 | 多摩区菅福田堤(浅) | 3.4 | 4.9 | 3.2 | 7.2 | 3.4 | 0.58 | 2.0 | 9.8 | 1.0 | 10 |
| 10 | 川崎区大島(浅) | 0.25 | 0.33 | 0.21 | 5.0 | 0.17 | 0.025 | 0.34 | 0.23 | ND | 0.29 |
| 11 | 幸区南加瀬(浅) | 1.1 | 1.3 | 1.9 | 6.4 | 2.7 | 0.37 | 1.3 | 0.85 | 0.10 | 4.3 |
| 12 | 中原区下小田中(浅) | 4.6 | 4.6 | 5.3 | 12 | 3.8 | 1.6 | 1.3 | 1.5 | 0.31 | 13 |
| 13 | 宮前区馬絹(浅) | 0.26 | 0.34 | 0.41 | 1.4 | 0.075 | ND | 0.49 | 0.20 | 0.026 | 0.35 |
| 14 | 宮前区菅生(深) | ND | ND | ND | 0.24 | ND | ND | ND | ND | ND | ND |
| 15 | 麻生区下麻生(浅) | ND | ND | ND | 0.11 | ND | ND | 0.30 | 0.058 | ND | 0.060 |
| 16 | 麻生区上麻生(浅) | 0.051 | ND | 0.027 | 0.64 | 0.17 | ND | 0.65 | 0.86 | 0.067 | 1.9 |
| 17 | 麻生区高石(浅) | 0.28 | 0.74 | 0.54 | 3.4 | 0.36 | 0.061 | 0.38 | 0.90 | 0.28 | 8.4 |
| 18 | 麻生区黒川(深) | 0.049 | ND | ND | 0.39 | ND | ND | 0.092 | 0.042 | ND | 0.064 |
| 濃度範囲 | | ND-13 | ND-15 | ND-14 | 0.11-29 | ND-11 | ND-2.8 | ND-4.8 | ND-18 | ND-1.9 | ND-65 |
| 検出数 | | 16/18 | 14/18 | 15/18 | 18/18 | 14/18 | 13/18 | 17/18 | 17/18 | 12/18 | 17/18 |
| 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 |

地点11、12は鶴見川水系であり、17は多摩川水系ではあるものの丘陵部であるため、多摩川の影響がないことから、濃度が高くなったことには他の影響が考えられる。

一方、浅井戸の地点5、7、13、15、16は合計濃度が低く、検出下限値未満の物質もあった。これらの地点は全て丘陵部にある(図5)。深井戸の地点6、14、18も合計濃度が低かった。

4.2 濃度組成

各地点の濃度組成グラフを図7に示す。ほぼすべての地点において、炭素数8のPFOS及びPFOAの濃度割合が高く、PFHpS及びPFDAの割合は低くなった。PFOSは地点14以外の全地点で検出され、地点1では65 ng/Lと非常

に高くなった。PFOAは全地点で検出され、地点1、2でそれぞれ24 ng/L、29 ng/Lと高くなった。

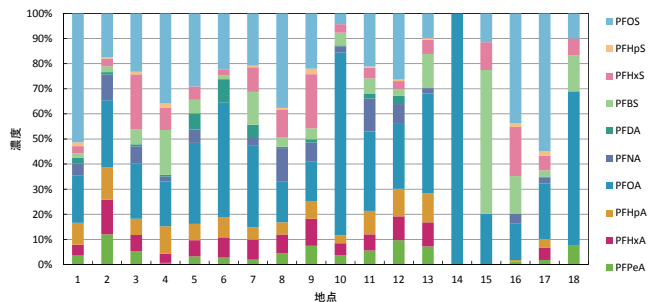


図7 濃度組成

また、地点3や9のように炭素鎖長の短いPFBS及びPFHxSの割合が高くなっている地点もあることから、炭素数8からより炭素鎖長の短い化合物への切り替えの影響が地下水にも及んできている可能性があるが、傾向を把握するには継続調査が必要である。

4.3 分岐異性体

PFOSのクロマトグラムを図8に示す。

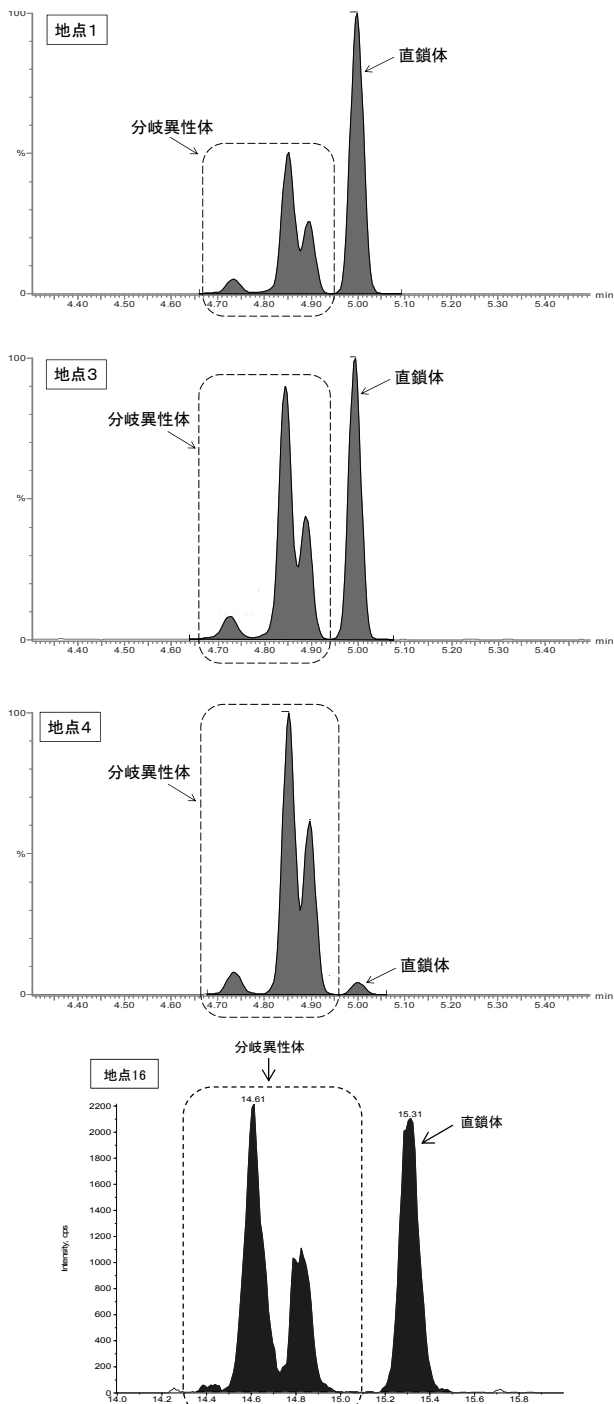


図8 PFOSのクロマトグラム

PFOS等には直鎖体以外にも分岐異性体が存在する。今回、PFOS、PFHxS、PFOA等は直鎖体以外にも分岐異性体が検出された。中でもPFOSは地点ごとに直鎖体と分岐異性体のピーク面積比が大きく異なっていた。河川水や下水

の試料では、地点によらず、分岐異性体の割合がほぼ一定であるのに対し、地下水においては土壌浸透の過程で、PFOSの直鎖体と分岐異性体の比率が変化する可能性があると報告されている⁷⁾。本市地下水の分岐異性体の割合は45~98% (平均:66%)であり、特に地点4、10、13では分岐異性体の割合が高く、90%以上であった。

5 まとめ

2013年度から2014年度にかけて市内地下水中のPFCsの調査を行った。

PFCsの合計濃度は、多摩川に比較的近い地点で高くなり、丘陵部では低くなった。濃度が高くなった原因の一つとして、多摩川からの地下水流入の影響が考えられる。濃度組成をみると、ほぼすべての地点においてPFOS及びPFOAの濃度割合が高く、PFHpS及びPFDAの濃度割合は低くなった。PFOS、PFHxS、PFOAなどは直鎖体以外にも分岐異性体が検出され、特にPFOSは地点間で直鎖体と分岐異性体の割合が大きく異なり、分岐異性体の割合が90%以上の地点もあった。

現在、PFOSの製造・輸入が原則として禁止となったが、過去に製造された製品が現在も使用されていると考えられるため、今後も継続して調査を行う必要がある。また、PFOS及びPFOAの代替物質として炭素鎖長の短い他のPFCsが使われるようになってきていることから、濃度組成が変動していく可能性もある。

今後さらに詳細に汚染実態を把握するため、地下水での実態調査に加えて、多摩川での水質及び底質の実態調査や、分岐異性体の割合も考慮しながら、濃度分布、濃度組成の経年変化の確認を行っていく必要があると考えている。

文献

- 1) 松山明、山本美穂、千室麻由子、鴨志田均：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、川崎市環境総合研究所年報、第1号、58~62(2013)
- 2) 川崎市：平成25年度水質年報、(2015)
- 3) 環境省総合環境政策局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) 川崎市：川崎市地下水・地盤環境保全調査業務委託報告書、(2014)
- 5) 西野貴裕、上野孝司、高橋明宏、仲摩翔太、北野大：多摩川水系における有機フッ素化合物の実態調査、東京都環境科学研究所年報、2012年版、3~8(2012)
- 6) 吉田光方子、竹峰秀祐、松村千里、中野武：下水処理工程中の有機フッ素化合物の挙動、第12回日本水環境学会シンポジウム、(2009)
- 7) 高橋明宏：B-1002 有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発、H23年度環境研究総合推進費終了成果報告集