

都内地下水における有機フッ素化合物の実態調査

西野 貴裕 本田 智大* 長澤 彩可* 高橋 明宏 高澤 嘉一** 柴田 康行** 北野 大*

(*明治大学大学院 **国立環境研究所)

要 旨

筆者らは、パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をはじめとする有機フッ素化合物の汚染状況を調査している。これまでに、多摩川水系を中心に調査を行い、有機フッ素化合物の排出源となる業態を解明するとともに、PFOS 及びパーフルオロオクタン酸 (PFOA) の濃度及び負荷量が排出削減活動以前の平成 17 年度のデータと比較して大きく減少していた。この背景として、PFOS とその塩、及びパーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) の POPs 条約対象物質への追加、PFOA に係る EPA 管理プログラムの策定が考えられた。平成 22 年度は、有機フッ素化合物の水環境における包括的な実態を把握するうえで重要である地下水における濃度状況を把握するため、都内地下水 65 地点で採取・分析を実施した。この結果、測定した全物質が N.D. の地点も存在する一方、測定物質の合計濃度が 100ng/L を超過する地点も確認された。また、区部と比較して多摩地区において高い濃度レベルの地点が多く見られた。

キーワード：地下水、PFOS、PFOA、POPs 条約、EPA 管理プログラム

Perfluorinated Compounds in Groundwater in Tokyo

NISHINO Takahiro, HONDA Tomohiro*, Nagasawa Ayaka*, TAKAHASHI Akihiro,
TAKAZAWA Yoshikatsu**, SHIBATA Yasuyuki** and KITANO Masaru*

(*After graduateschool of Meiji University ** National Institute for Environmental Studies)

Summary

The pollution level of perfluorinated compounds (PFCs) including perfluorooctane sulfonate (PFOS) have been surveyed in the water environment. Until 2009, the emission sources of PFCs were surveyed and the load of PFCs was calculated to determine effects of PFC discharge reduction efforts by industrial world in 2009. Results clarified that the respective loads of PFOS and PFOA had greatly decreased from levels recorded in 2005. The reason for these decreases is that PFOS, its salts and perfluorooctane sulfonyl fluoride (PFOS-F) were listed in Annex B of the Stockholm Convention in 2009 and Perfluorooctanoic acid (PFOA), with its precursor, was registered on the object of a 2010/2015 PFOA Stewardship Program. In 2010, 65 groundwater samples were analyzed in order to clarify the pollution of PFCs in the water environment comprehensively. At a few points, PFCs that measured in this study were not detected at all. On the other hand, at some points, concentration of total PFCs was higher than 100ng/L. And PFCs were detected at higher level in the samples collected at Tama District than those of 23 Wards Area frequently.

Key Words : groundwater, PFOS, PFOA, POPs, 2010/2015 PFOA Stewardship Program

1 はじめに

筆者らは、これまで多摩川を中心とした都内水環境への有機フッ素化合物 (PFCs) 排出源となる事業所の業態解明^{1) 2)}を行うとともにパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩、及びパーフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF) の POPs 追加³⁾や、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) の米国 EPA による管理プログラム策定⁴⁾に伴う環境実態の変化に関する追跡を進めてきた⁵⁾。その結果、POPs 追加及び管理プログラム策定以前の平成 17 年度データ^{6) 7)}と比較して、平成 21 年度は両物質ともに濃度が大幅に減少したことが分かった。しかし、河川等の表流水と異なり、地下水は流れが緩慢で一度汚染されると回復しにくい傾向にある。さらに都内地下水でも PFOS が高濃度で検出された事例があるため⁸⁾、都内地下水における調査を進め、都内水環境における包括的な実態を把握することとした。

2 調査内容

(1) 調査地点

採水は、都内 65 地点で実施した。採水した試料は 500mL のポリプロピレン瓶に保管した。採水地点の概要を図 1 に示す。

(2) 測定対象物質

測定対象物質は PFOS、PFOA 及びそれぞれの類縁物質 (以下それぞれ「PFAS 類」、「PFCA 類」という。)である。標準物質は Wellington 社製の標準原液 (PFAC-MXB : 各成分 $2 \mu\text{g/mL}$: メタノール溶液) と PFHpS メタノール溶液 ($50 \mu\text{g/mL}$) を混合希釈し、標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製した。内部標準物質は、同じく Wellington 社製の有機フッ素化合物ラベル化体の混合標準原液 (MPFAC-MXA : 各成分 $2 \mu\text{g/mL}$ メタノール溶液) をメタノールで希釈し、内部標準混合メタノール溶液 (各 200ng/mL) を調製した。

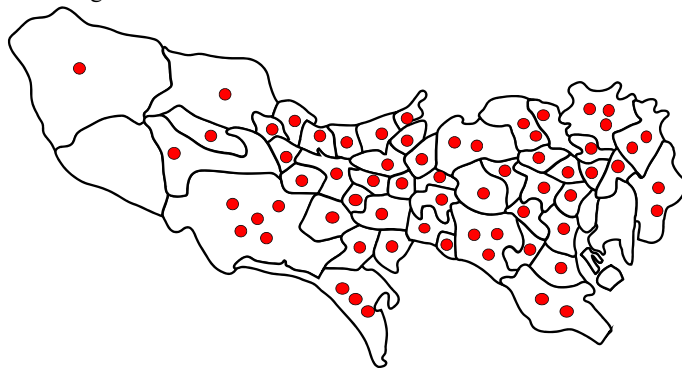


図 1 採水地点の概略図

(3) 分析方法

分析フローを図 2 に示す。試料約 500mL 全量をメスシリンダーで正確に測り取り、ギ酸で pH 4 程度に調整した。濁度の高い試料は、ギ酸添加前にガラス繊維ろ紙 (保留粒子径 $0.4 \mu\text{m}$) で吸引ろ過し、懸濁態と溶存態とに分離した。懸濁態試料は、内部標準混合メタノール溶液を $20 \mu\text{L}$ 添加し、メタノールで超音波抽出を行った。溶存態試料は、懸濁態と同様に内部標準物質溶液を添加後、Waters 社製の固相カートリッジカラム OASIS-WAX Plus を用いて流速 5mL/分 で固相抽出した。試料を全て通過後、試料を保管していたポリプロピレン瓶及び処理に用いたガラス器具類の壁面に吸着した PFCs を溶出させるため、pH4 のギ酸水溶液 50mL 、ギ酸酸性メタノール 30mL で順次洗いこみ、洗浄液を同様の順序で固相カラムに流した。最後に固相カラムに 1%アンモニア含有メタノール 5mL をバックフラッシュ法により通し、PFCs 類を溶出した。溶出液は窒素吹き付けにより濃縮後、水:メタノール=1 : 1 水溶液で 2mL に定容した。分析は LC/MS/MS (Waters 社製 PremierXE) を使用し、内部標準法で定量した。分析値は、溶存態と懸濁態を合算し、総濃度として算出した。今回測定した分析条件を表 1 に、測定した各物質の定量イオン、対応する内部標準物質の一覧を表 2 に示す。

(4) 検出下限の算出

検出下限値は以下の方法で求めた。超純水 500mL に標準混合メタノール溶液を水試料中の濃度として 2ng/L 相当になるよう添加後、回収試験を 7 回繰り返し、それぞれ①式を用いて算出した。結果を表 3 に示す。

$$\text{検出下限} = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2 \quad \text{①}$$

n : 測定回数 (ここでは 7) $t(n-1, 0.05)$: 危険率 5%、自由度 $n-1$ の t 値 (片側) σ_{n-1} : 標本標準偏差

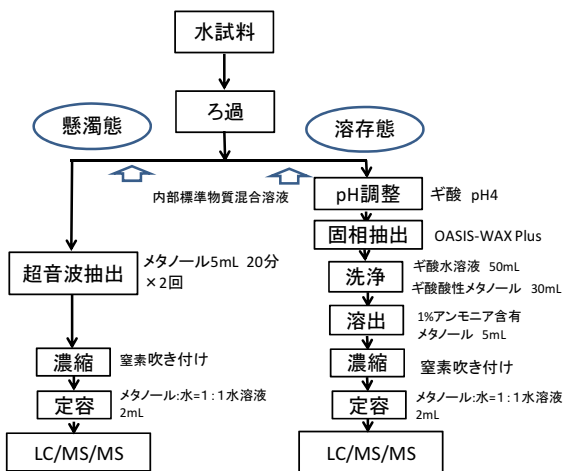


図2 分析フロー

表1 LC/MS/MSによる分析条件

HPLC部	
装置	Waters製 Alliance2695
カラム	化学物質評価研究機構製 L-Column2 ODS (φ2.1mm×150mm、粒径3.5μm)
移動相	A: 10mM酢酸アンモニウム溶液 B: アセトニトリル 0→5min A:B=55:45 5→10min A:55→5 B:45→95 linear gradient 10→15min A:5→55 B:95→45 linear gradient 15→20min A:B=55:45
流量	0.2mL/min
カラム温度	40°C
試料注入量	10μL
MS部	
装置	Waters製 Quattro PremierXE
イオン化法	ESI(ネガティブモード)
測定モード	MRM
イオン源温度	120°C
脱溶媒温度	350°C

表2 測定イオン一覧

物質名	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA
骨格炭素数	6	7	8	9	10	11	12	13
定量イオン	313>269	363>319	413>369	463>419	513>469	563>519	613>569	663>619
確認イオン	-		-	413>169	463>219	513>269	563>319	663>419
内部標準物質	¹³ C ₂ -PFHxA		¹³ C ₄ -PFOA	¹³ C ₅ -PFNA	¹³ C ₂ -PFDA	¹³ C ₂ -PFUdA	¹³ C ₂ -PFDoA	

物質名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
骨格炭素数	4	6	7	8	10
定量イオン	299>80	399>80	449>80	499>80	599>80
確認イオン	299>99	399>99	449>99	499>99	599>99
内部標準物質	¹⁸ O ₂ -PFHxS			¹³ C ₄ -PFOS	

表3 検出下限値一覧

単位: ng/L

物質名	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTrA
MDL	1.3	1.3	0.7	1.0	1.0	1.3	1.3	1.0

物質名	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS
MDL	1.2	1.9	1.3	1.3	1.7

3 結果及び考察

3 結果及び考察

地下水の分析結果を表4に示す。30地点が区部、

35地点は多摩地区で採取したものである。9地点で全物

質がN.D.であった一方で、測定物質のうち、PFOSと

表4 都内地下水中の有機フッ素化合物濃度一覧

採水地点	濃度 (ng/L)												
	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFDS	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDoA	PFTTrDA
千代田区	N.D.	5.8	N.D.	6.1	N.D.	(2.5)	(2.1)	8.8	2.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
港区	(1.5)	(4.4)	N.D.	(2.0)	N.D.	(1.4)	(1.7)	6.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
新宿区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
文京区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	(1.3)	(1.6)
台東区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
墨田区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
品川区	3.9	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	(1.8)	(2.1)	6.6	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
目黒区	(1.8)	(3.9)	N.D.	(2.9)	N.D.	(1.9)	(1.7)	5.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
大田区1	(2.4)	N.D.	N.D.	(2.7)	N.D.	(1.7)	(2.0)	2.0	(1.6)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
大田区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区2	N.D.	N.D.	N.D.	(2.9)	N.D.	(1.5)	N.D.	(1.1)	(1.8)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
世田谷区3	4.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)	N.D.
渋谷区	N.D.	7.2	N.D.	(1.8)	N.D.	(2.2)	N.D.	5.5	(1.3)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
中野区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
杉並区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
豊島区	(1.4)	(3.7)	N.D.	(2.4)	N.D.	(1.5)	N.D.	5.0	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)	N.D.
北区	N.D.	N.D.	5.9	3.9	(2.4)	(3.1)	4.2	7.2	(1.9)	N.D.	N.D.	(1.3)	7.9
荒川区	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	3.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.9
板橋区1	(1.3)	(2.2)	N.D.	N.D.	N.D.	8.1	22	36	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.
板橋区2	9.3	29	(2.7)	51	N.D.	7.1	10	30	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.5)
練馬区1	(1.7)	5.8	N.D.	9.0	N.D.	3.4	(2.5)	6.2	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
練馬区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
足立区3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)	N.D.	N.D.	(1.5)	(1.4)	N.D.
葛飾区1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
葛飾区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	(1.4)	(1.6)	N.D.
江戸川区1	(2.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(2.1)	N.D.	(0.7)	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.7)	N.D.
江戸川区2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八王子市1	N.D.	(2.6)	N.D.	3.5	N.D.	(1.7)	(2.4)	5.8	5.4	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
八王子市2	N.D.	(3.2)	N.D.	N.D.	N.D.	(1.4)	N.D.	67	N.D.	N.D.	3.4	6.4	N.D.
八王子市3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)	(1.3)	N.D.
八王子市4	N.D.	N.D.	N.D.	3.5	N.D.	(2.1)	(2.4)	7.1	5.1	N.D.	N.D.	5.8	N.D.
八王子市5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.5	N.D.	N.D.	4.2	6.7	N.D.
立川市	30	160	8.8	230	N.D.	63	21	42	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵野市	N.D.	14	N.D.	27	N.D.	5.6	(3.1)	8.5	4.4	N.D.	N.D.	(3.1)	N.D.
三鷹市	(1.9)	6.5	N.D.	15	N.D.	4.2	(2.4)	7.9	7.7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
青梅市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.7)	(1.8)	N.D.	N.D.
府中市	28	200	8.2	140	N.D.	72	32	43	4.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
昭島市	(1.3)	(2.5)	N.D.	8.7	N.D.	(2.5)	(2.5)	6.4	14	N.D.	N.D.	3.9	N.D.
調布市	N.D.	(3.1)	N.D.	N.D.	N.D.	(2.2)	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	3.9	N.D.
町田市1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.1)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
町田市2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.6)	(1.6)	N.D.	N.D.
町田市3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.8)	(1.8)	N.D.	N.D.
小金井市	4.3	22	N.D.	46	N.D.	8.4	(2.1)	9.5	7.3	N.D.	(2.1)	(1.7)	N.D.
小平市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
日野市	N.D.	N.D.	N.D.	5.4	N.D.	(2.8)	(1.5)	4.8	(2.4)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東村山市	(1.7)	N.D.	N.D.	(1.5)	N.D.	N.D.	N.D.	1.9	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
国分寺市	3.8	21	N.D.	23	N.D.	7.7	5.3	12	7.3	(1.2)	3.3	5.5	N.D.
国立市	28	230	7.9	160	N.D.	77	27	73	(1.9)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
福生市	(1.3)	N.D.	N.D.	6.1	N.D.	5.4	5.6	13	5.9	N.D.	N.D.	(3.0)	N.D.
狛江市	5.0	22	N.D.	30	N.D.	8.2	(2.9)	8.5	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東大和市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.8)	(1.3)	3.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
清瀬市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
東久留米市	N.D.	N.D.	N.D.	7.4	N.D.	(2.8)	(2.4)	5.9	5.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
武蔵村山市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
多摩市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
稲城市	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
羽村市	(1.7)	N.D.	N.D.	4.4	N.D.	(2.6)	(3.1)	8.7	(1.7)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
あきる野市	(2.1)	N.D.	N.D.	3.8	N.D.	(1.5)	(1.7)	5.4	(1.9)	N.D.	(2.8)	5.3	N.D.
西東京市	11	47	(2.2)	15	N.D.	38	13	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
瑞穂町	5.1	35	N.D.	40	N.D.	12	6.2	17	4.6	N.D.	N.D.	N.D.	(1.2)
日の出町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.0)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
奥多摩町	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
検出率	37%	34%	9%	46%	2%	52%	43%	75%	40%	2%	18%	34%	8%
最大値	30	230	8.8	230	(2.4)	77	32	73	14	(1.2)	4.2	6.7	7.9

N.D.:検出下限値未満, (): 検出下限値以上定量下限値未満

PFOA の検出率はそれぞれ 46%、75% で、その濃度範囲は N.D.~ 230 ng/L、N.D.~72 ng/L であった。その他の物質に関しては、パーフルオロヘキサン酸 (PFHxA) : 52%、パーフルオロヘプタン酸 (PFHpA) : 43%、パーフルオロノナン酸 (PFNA) : 40%と PFOS、PFOA のほぼ同等の頻度で検出される物質もあった。一方、パーフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS)、パーフルオロデカンスルホン酸 (PFDS)、パーフルオロデカン酸 (PFDA)、パーフルオロトリデカン酸 (PFTrDA) の検出率は低かった。

また、パーフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の最大濃度は、PFOS と同等以上の地点もあった。

代表的な地点(全測定物質の合計濃度が 100ng/L を超過した地点)における有機フッ素化合物の存在比を図 3 に示す。合計濃度が 100ng/L を超えたのは、一部を除き全て多摩地区で採取したものであったため、地下水の汚染は当該地域に存在していたと考えられる。構成比に着目すると、立川市、府中市、国立市の 3 地点で類似していた。これらの地点は互いに近接していないため、それぞれが固有の汚染に基づくものと考えられるが、PFCs の組成が類似していることから、排出事業者に共通する特徴があることも想定され、今後の調査が必要と考える。

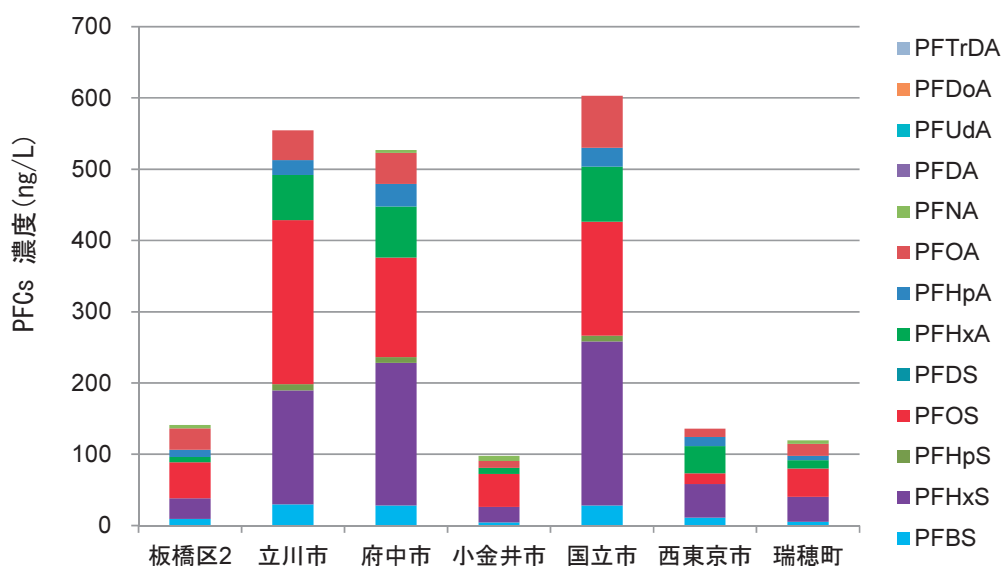


図 3 地下水における PFCs の構成

4 まとめ

(1) 都内 65 地点の地下水を分析した結果、PFOS、PFOA は検出率がそれぞれ 46%、75%で、最大濃度は 230ng/L、72ng/L であった。

(2) その他の物質では、検出頻度に違いがあり、PFHxA のように PFOS、PFOA とほぼ同等の物質が存在する半面、PFDS など大半の地点で N.D.の物質もあった。

(3) PFCs を比較的高い濃度レベルで検出した地点は、多摩地区で採取したものが多かった。これらの地点間には、PFCs の構成比が類似している箇所もあったため、排出時の PFCs の構成等について、今後の調査が必要と考える。

【謝辞】

本調査の一部は環境省環境研究総合推進費 (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」の助成を受けたものである。また、調査を行うにあたり、ご助言、ご協力いただいた東京都環境局及び関係市の方々に深謝いたします。

【参考文献】

- 1) 西野貴裕ほか：都内水環境における PFOS の汚染源解明調査, 東京都環境科学研究所年報, pp18-23 (2008)
- 2) 西野貴裕ほか：都内水環境における有機フッ素化合物の汚染源解明調査, 東京都環境科学研究所年報

報,pp3-9 (2009)

3) POPs 条約事務局 HP : <http://chm.pops.int/>

4) EPA ホームページ

<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pubs/stewardship/index.html>

5) 西野貴裕ほか：多摩川における PFOS 等の濃度変化の追跡調査,東京都環境科学研究所年報,pp3-8 (2010)

6) Takazawa Y., Nishino T., Sasaki Y., Shibata Y., :A Mass Balance of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid in the Tama River,Tokyo, Organohalogen Compounds,69, 2873-2876 (2007)

7) 国立環境研究所：有機フッ素化合物等 POPs 様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究（特別研究）(2006)

8) Michio M. et al. : Groundwater polluted by perfluorinated surfactants in Tokyo, Environ. Sci. Technol., 43, 3480-3486 (2009)