

札幌市内の有機フッ素系化合物(PFCs)調査結果について

中島純夫 南部佳弘 水嶋好清 三觜 雄

要 旨

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酸(PFOA)などのフッ素系界面活性剤(PFCs)は、近年新たな環境汚染物質として急速に注目を集めている。PFOSは、2009年5月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の締約国会合で新たに廃絶・制限の対象となった。我が国でも、平成22年4月よりPFOS及びその塩は、化審法の第1種特定化学物質に指定された。

当所生活科学課(旧環境科学課)水質環境係では、平成20年度から(独)国立環境研究所と全国の自治体が参加するフッ素系界面活性剤について汚染状況の把握や汚染源の解明等を目的としたC型共同研究に参加している。平成21年3月には札幌市内の河川水と下水放流水の計39試料についてPFOS、PFOAの調査を行い、濃度レベルの把握を行った。その結果、河川1地点でPFOSが他の地点より高い値で検出されたため、当該地点の上流域で河川水の有機フッ素化合物16種の同時測定による汚染源調査を実施し、PFOSの汚染源を推定した。さらに、PFOSが最大濃度検出された地点周辺の8井戸で地下水調査を実施し、1井戸でPFOS等が微量検出されたが、飲用4井戸を含む7井戸で不検出(1ng/L未満)であることを確認した。

1. はじめに

平成20年度より(独)国立環境研究所と当所を含む全国の自治体が参加し、フッ素系界面活性剤の環境汚染状況の解明、主な汚染源の把握、削減、廃止方策の立案と実施を図るためのC型共同研究が実施され、当所も参加している。

本市河川の汚染実態を把握する目的で、平成21年3月に市内河川水、下水放流水についてPFOSとPFOAの調査を行ったところ、河川水1地点のみ35ng/Lと他地点に比較し、高い値であった。河川水でPFOSが35ng/L検出された原因調査のため、PFOS、PFOAを含む有機フッ素化合物16種の分析法検討を行うとともに、延べ5回にわたり河川水及び地下水の調査を実施した。

2. 河川水、下水放流水のPFOS等調査結果

平成21年3月に環境基準点等27地点、下水放流水12試料についてPFOSとPFOAの調査を行った(図1)。PFOA検出レベルは、河川水が不検出~13ng/L、下水放流水3~61ng/L、PFOS検出レベルは、河川水1地点のみ35ng/L、他の26地点は、不検出

~2ng/L、下水放流水は、0.3~2.1ng/Lであった(表1)。測定フローとLC/MS/MS測定条件を図3、LC/MS/MS-SRM条件を表2に示した。

3. PFOS汚染源調査

3-1 調査方法

第二伏籠川橋は、伏古川水再生プラザ放流水を主な水源とする伏籠川の最下流付近に位置する。平成21年度の調査では、伏古川水再生プラザ放流水中のPFOS濃度は1.2ng/Lと低い値である。河川において第二伏籠川橋の次にPFOSが高いのは、伏籠川、創成川、発寒川合流後の地点である茨戸橋の6.3ng/Lであるが、これは、第二伏籠川の影響を受けたためと考えられ、第二伏籠川橋のPFOS検出原因は、伏籠川上流にあると考えられた。

第二伏籠川橋PFOS原因の概況調査のため、平成21年8月11日(火)~12日(水)伏籠川の伏古川水再生プラザから第二伏籠川間の伏籠川5地点、旧琴似川放水路と丘珠川の2地点、雁来新川からモエレ沼、篠路新川に至る水系の4地点、計11地点で河川水を採水した(図2)。

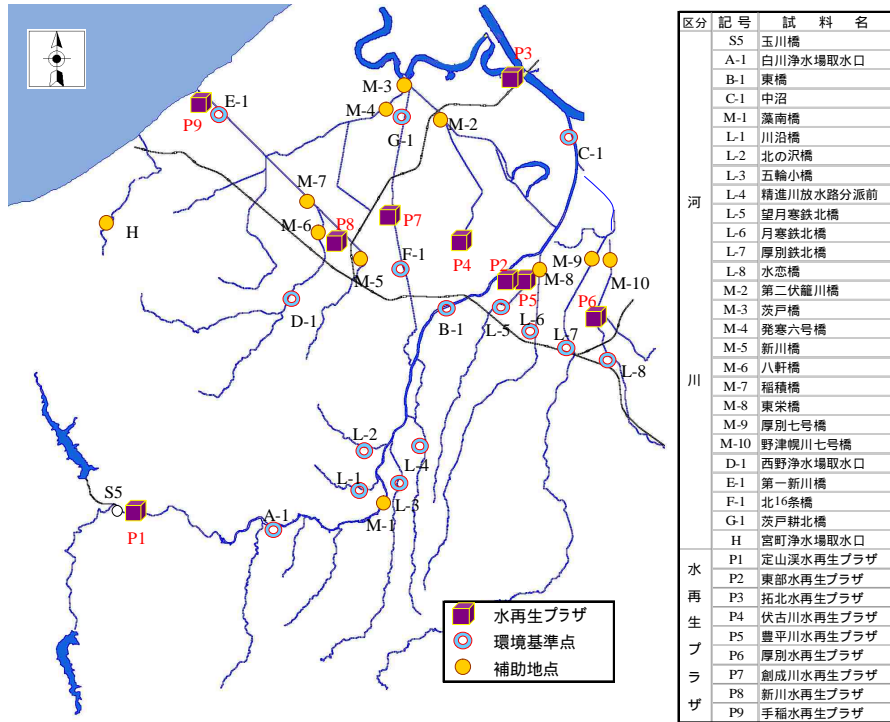


図1 河川採水地点、水再生プラザ位置図

表1 平成21年3月PFOS,PFOA調査結果と現場測定項目

記号	試料名	河川名・放流河川名	試料採取年月日	天候	採水位置	採水時刻	水温(°C)	透視度(cm)	溶液中濃度		PFOA	PFOS
									PFOA	PFOS		
S5	玉川橋	豊平川	3月9日	晴	流心	10:45	5.5	>30	0.2	0.0	0.5	0.1
A-1	白川浄水場取水口	豊平川	3月9日	晴	流心	10:00	3.0	>30	0.1	0.0	0.2	0.0
B-1	東橋	豊平川	3月9日	晴	流心	13:00	5.5	>30	0.3	0.1	0.6	0.2
C-1	中沼	豊平川	3月9日	晴	左岸	14:35	4.5	>30	1.0	0.5	1.9	0.9
M-1	藻南橋	豊平川	3月9日	曇	流心	9:35	1.0	>30	0.5	0.2	1.0	0.3
L-1	川沿橋	南の沢川	3月9日	曇	流心	9:25	2.5	>30	0.8	0.4	1.7	0.7
L-2	北の沢橋	北の沢川	3月9日	曇	流心	9:10	1.0	>30	0.6	0.6	1.2	1.1
L-3	五輪小橋	真駒内川	3月9日	曇	流心	9:00	0.5	>30	0.2	0.1	0.4	0.1
L-4	精進川放水路分派前	精進川	3月9日	晴	流心	12:30	6.0	>30	0.7	0.3	1.4	0.6
L-5	望月寒鉄北橋	望月寒川	3月10日	曇	流心	9:45	0.5	2	1.0	0.6	2.1	1.1
L-6	月寒鉄北橋	月寒川	3月10日	曇	流心	9:56	3.0	28	1.0	0.5	2.1	0.9
L-7	厚別鉄北橋	厚別川	3月10日	曇	流心	10:00	4.0	>30	1.7	0.1	3.4	0.2
L-8	水恋橋	野津幌川	3月10日	曇	流心	10:25	3.5	>30	2.5	0.8	5.1	1.6
M-2	第二伏籠川橋	伏籠川	3月10日	小雨	流心	13:30	4.5	>30	4.7	17.3	9.5	35
M-3	茨戸橋	茨戸川	3月10日	小雨	流心	13:45	6.5	>30	4.8	3.2	9.7	6.3
M-4	発寒六号橋	発寒川	3月10日	小雨	流心	14:05	4.0	>30	4.3	1.0	8.6	1.9
M-5	新川橋	琴似川	3月11日	曇	流心	10:00	1.5	>30	1.9	0.5	3.9	1.1
M-6	八軒橋	琴似発寒川	3月11日	曇	流心	10:10	1.0	>30	3.4	0.4	6.7	0.8
M-7	稲積橋	新川	3月11日	曇	流心	10:25	3.0	>30	4.4	0.4	8.8	0.9
M-8	東栄橋	月寒川	3月9日	雪	流心	13:45	9.5	>30	6.3	0.6	12.5	1.3
M-9	厚別七号橋	厚別川	3月9日	曇	流心	15:20	6.0	>30	3.0	0.4	5.9	0.7
M-10	野津幌川七号橋	野津幌川	3月9日	曇	流心	15:30	8.0	24	4.6	0.7	9.2	1.5
D-1	西野浄水場取水口	琴似発寒川	3月11日	曇	左岸	12:50	1.5	>30	1.3	0.1	2.6	0.3
E-1	第一新川橋	新川	3月11日	雪	流心	10:40	3.0	>30	5.6	0.8	11.3	1.5
F-1	北16条橋	創成川	3月10日	小雨	流心	15:15	9.0	>30	1.7	2.4	3.4	4.8
G-1	茨戸耕北橋	創成川	3月10日	小雨	流心	13:55	3.5	>30	3.7	0.9	7.4	1.9
H	宮町浄水場取水口	星置川	3月11日	曇	流心	12:20	0.5	>30	0.0	0.0	0.1	0.0
	定山溪水再生プラザ	豊平川	3月9日			10:30	28.5	>30	1.5	0.1	3.0	0.3
	東部水再生プラザ	豊平川	3月9日			14:00	16.0	>30	30.6	0.8	61.3	1.5
	拓北水再生プラザ	石狩川	3月9日			14:55	10.5	>30	9.4	0.5	18.8	1.0
	伏古水再生プラザ	伏古川	3月10日			13:05	9.5	>30	4.5	0.6	9.0	1.2
	豊平川水再生プラザ第1放流口	月寒川	3月10日			10:15	10.5	>30	11.2	0.5	22.5	1.0
	豊平川水再生プラザ第2放流口	月寒川	3月10日			10:10	9.5	>30	4.2	0.8	8.4	1.6
	厚別水再生プラザ	厚別川	3月10日			10:40	12.0	>30	7.3	0.5	14.6	1.0
	創成川水再生プラザ第1放流口	創成川	3月10日			14:50	10.2	>30	6.5	0.7	13.0	1.4
	創成川水再生プラザ第2放流口	創成川	3月10日			14:40	10.2	>30	4.9	0.7	9.7	1.4
	新川水再生プラザ第1放流口	新川	3月10日			15:40	11.5	>30	10.2	1.0	20.3	2.1
	新川水再生プラザ第2放流口	新川	3月10日			15:45	11.5	>30	9.7	0.8	19.5	1.7
	手稲水再生プラザ	新川	3月11日			11:05	8.5	>30	20.6	0.8	41.2	1.5

モエレ沼は、旧ゴミ埋立地であり、篠路新川流域には、鉄工団地がある。

調査項目は、水中のフッ素系界面活性剤を分析するにあたり、PFOS 以外にも現在使用されている製品中には、PFOS より低毒性と考えられる C₆ が主に使用されているとの情報もあり、有機フッ素化合物 (PFCs) 使用実態の全体像を把握するには、PFOS、PFOA の 2 項目のみの測定のみでは不十分で、多成分同時測定が必要と考えられた。そこで、千葉県環境研究センターの清水らの方法¹⁾を参考に、測定法の検討を行った。

標準品は、WELLINGTON Laboratories 社製のカルボン酸型 (PFA) C₄ ~ C₁₄ の 11 種、PFOS 等スルホン酸型 (PFS) C₄ ~ C₁₀ 標準品 5 種のほか、内部標準物質として ¹³C 置換体等 7 物質も入手し、PFC 5 16 成分の LC/MS/MS による測定条件を設定した。測定法フロー、LC/MS/MS 測定条件は、図 3、LC/MS/MS-SRM 測定条件は表 2 のとおりである。

また、測定対象の PFC s 及び内部標準物質の構造等を表 3 に、検量線例を図 4 に示した。

3-2 概況調査結果

8 月 11 ~ 12 日の PFC s 測定結果は、旧琴似川水系の丘珠川-丘珠太平橋 (地点番号 K1) で PFHxS(C6) が 1,200 ng/L、PFOS が 390 ng/L 検出されたほか、カルボン酸型の PFNA (C9)、PFHxA (C6) 等も検出された。旧琴似川放水路の上篠路橋 (K2) でも PFHxS(C6) が 380 ng/L、PFOS が 190 ng/L 検出された。11 日採取試料では、第二伏籠川橋の PFOS 濃度は、平成 21 年 3 月調査結果と違い 6 ng/L であり、K1、K2 以外の地点と大差無かった。他の地点では、雁来新川 S1 地点で PFBA が 25 ng/L 検出された (表 4)。検出試料のクロマトグラムには PFHxS や PFOS で標準品と同じ直鎖炭化水素位置の前に分岐型と推定されるピークが存在した (図 5)。各試料ともカルボン酸型、スルホン酸型とも炭素数 10 以上の濃度は、低かった。

3-3 丘珠川の汚染源調査

表 4 の結果から、汚染源が丘珠川あるいは旧琴似川の何れかの流域に存在すると判断されたため、平成 21 年 8 月 17 日(月)、8 月 19 日(水)の 2 回にわたり汚染源調査を実施した。17 日の 2 回目の主な調査目的は、PFC s 流入河川の特定であり、19 日の 3 回

目の調査目的は、汚染源の推定である。

3-4 旧琴似川・丘珠川調査結果

平成 21 年 8 月 17 日 (月) に旧琴似川 1 地点、丘珠川水系 5 地点の計 6 地点で採水し、PFCs を測定した (図 6、表 5)。表 5 の は、11 日調査の K1 地点に同じである。旧琴似川の地点 の値は、PFOS が 3ng/L であり、低濃度であると考えられた。地点 丘珠太平橋の PFOS 等測定値は、殆ど 11 日と変わらず、最も PFCs 濃度が高かったのは、丘珠川に空港北側より合流する丘珠 2 号川であり、この排水路が丘珠川と合流する地点より上流の 、 、 地点の PFCs 濃度より高い結果であった。また、丘珠川上流部 (暗渠出口) 地点の濃度が丘珠川で最も低い値であった。

3-5 丘珠 2 号川周辺調査

平成 21 年 8 月 19 日(水)に丘珠川、丘珠 2 号川、丘珠 2 号川支流河川である航路川等地点で水質調査を実施した (図 4)。調査日の排水路には空港内より C 地点で排水があった。E 地点で、航路川は空港場内に切替されていた。なお、A 及び B 地点は、それぞれ 8 月 17 日調査の 及び と同一地点である。

A、B 地点の調査結果は、8 月 17 日の調査結果とほぼ一致し、C 地点の空港敷地内からの排水中の PFOS 濃度が 3,600ng/L と最も高い値であった。C 地点排水では PFOS 以外に PFHxS 2,700 ng/L、PFNA 1,000 ng/L、PFHxA 360 ng/L、PFOA 200 ng/L 検出されたが B、D 地点に比較し、PFOS が特異的に高い (図 5)。また、E 地点の空港敷地内からの浸出水の PFOS 濃度は、180 ng/L であるが、C 地点上流に位置する D 地点の PFOS 濃度は 400 ng/L と上昇している。E 地点 (航路川) から D 地点 (丘珠 2 号川) までの水路は、素掘りであり、水深から判断し E 地点から D 地点までに水量が増加する傾向があったことから E 地点から D 地点間で浸出水があるものと予想された。

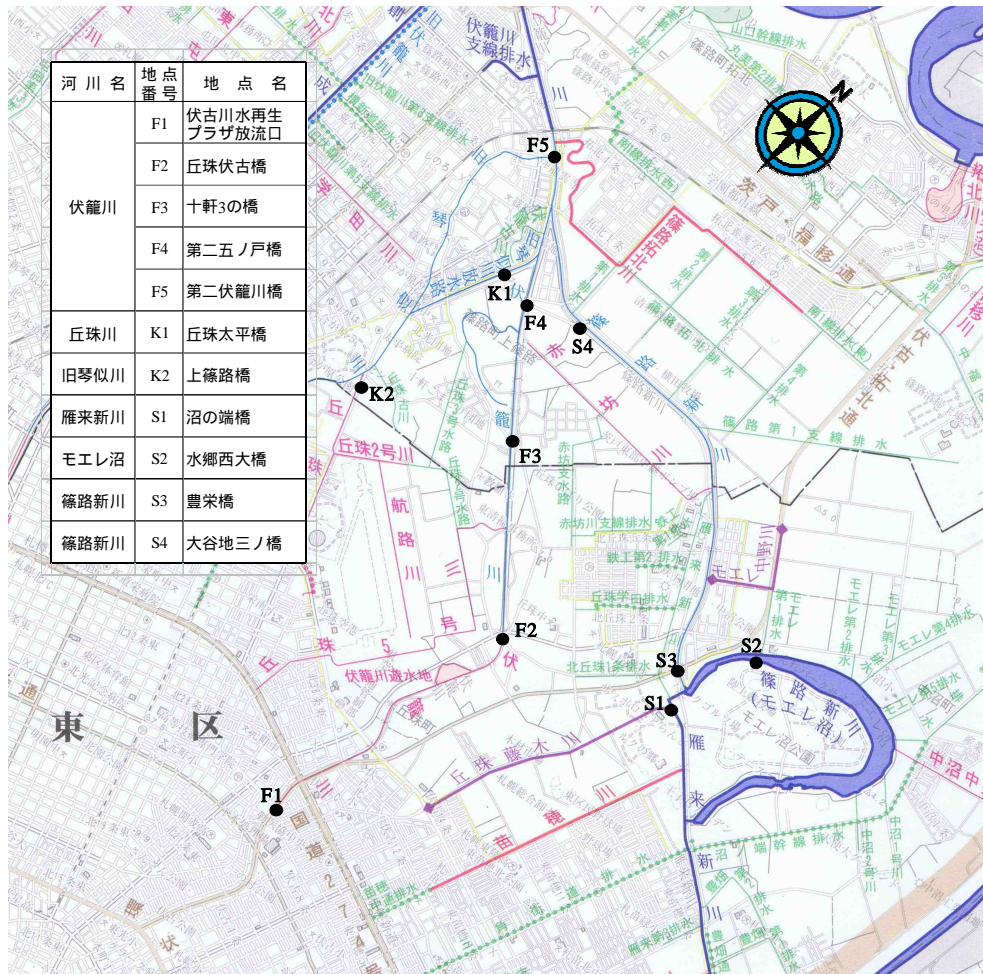


図2 PFOS汚染源概況調査地点

測定フロー

試料	固相抽出	溶出	N ₂ バージ	定容	LC/MS/MS-SRM
200mL	OASYS WAX 水10mL+50%MeOH 10mL×3回洗浄 (試料容器洗い込み)	0.1%NH ₃ /MeOH 5 mL	0.1mL	1mL 70%MeOH	ESI-Negative

LC/MS/MS測定条件

(LC)

機種	: Agilent1200
カラム	: Waters Atlantis T3 (2.0×150,7μm)
移動相	: A : 10mmol酢酸アンモニウム B : アセトニトリル
	0 20 min A:70 B:30 75 linear gradient
	20 25 min A:25 B:75
	25 26 min A:25 B:75 90 linear gradient
	26 30 min A:10 B:90
	30 31 min A:10 B:90 30
	31 40 min A:70 B:30

流量	: 0.2 mL/min
カラム温度	: 40
注入量	: 5 μL

(MS)

キャピラリー電圧 (Vcap)	: 4000 V
ネプライザーガス	: N ₂ (35 psi)
ドラインガス流量及び温度	: N ₂ (11 L/min, 350)
イオン化法	: ESI (-)

図3 測定フローとLC/MS/MS条件

表2 LC/MS/MS - SRM条件

区分	C	標準品					内部標準品					
		略記号	プレカー サイオン	プロダク トイオン	フラグメン ター電 圧(V)	コリジョ ン電圧(V)	略記号	プレカー サイオン	プロダク トイオン	フラグメン ター電 圧(V)	コリジョ ン電圧(V)	
PFA	4	PFBA	213	169	60	5	MPFBA	172	172	60	0	
	5	PFPeA	263	219	60	5						
	6	PFHxA	313	269	60	5	MPFHxA	315	270	60	5	
	7	PFHpA	363	319	60	5						
	8	PFOA	413	369	60	5	MPFOA	417	372	60	5	
	9	PFNA	463	419	60	5	MPFNA	468	423	60	5	
	10	PFDA	513	469	60	5	MPFDA	515	470	60	5	
	11	PFUdA	563	519	100	10	MPFUdA	565	520	100	10	
	12	PFDoA	613	569	100	10	MPFDoA	615	570	100	10	
	13	PFTrDA	663	619	100	10						
	14	PFTeDA	713	669	100	10						
	PFS	4	PFBS	299	80	120	50					
		6	PFHxS	399	80	120	50	MPFHxS	403	84	120	50
		7	PFHpS	449	80	120	50					
8		PFOS	499	80	120	50	MPFOS	503	80	120	50	
10		PFDS	599	80	120	50						

表3 測定対象のPFCs名称と標準品の構造

	C	名称(測定対象)	略記号	構造式	名称(内部標準)	略記号	構造式	
PFC	4	Perfluoro-n-butanoic acid	PFBA		Pentafluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]butanoic acid	MPFBA		
	5	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFPeA					
	6	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFHxA		Pentafluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexanoic acid	MPFHxA		
	7	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFHpA					
	8	Perfluoro-n-octanoic acid	PFOA		Pentafluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanoic acid	MPFOA		
	9	Perfluoro-n-nonanoic acid	PFNA		Pentafluoro-n-[1,2,3,4,5- ¹³ C ₅]nonanoic acid	MPFNA		
	10	Perfluoro-n-decanoic acid	PFDA		Pentafluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]decanoic acid	MPFDA		
	11	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFUdA		Pentafluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]undecanoic acid	MPFUdA		
	12	Perfluoro-n-dodecanoic acid	PFDoA		Pentafluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]dodecanoic acid	MPFDoA		
	13	Perfluoro-n-tridecanoic acid	PFTrDA					
	14	Perfluoro-n-tetradecanoic acid	PFTeDA					
	PFS	4	Potassium perfluoro-1-butanesulfonate	L-PFBS				
		6	Potassium perfluoro-1-hexanesulfonate	L-PFHxS		Sodium perfluoro-1-hexane[¹⁸ O ₂]sulfonate	MPFHxS	
		7	Potassium perfluoro-1-heptanesulfonate	L-PFHpS				
8		Potassium perfluoro-1-octanesulfonate	L-PFOS		Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanesulfonate	MPFOS		
10		Potassium perfluoro-1-decatesulfonate	L-PFDS					

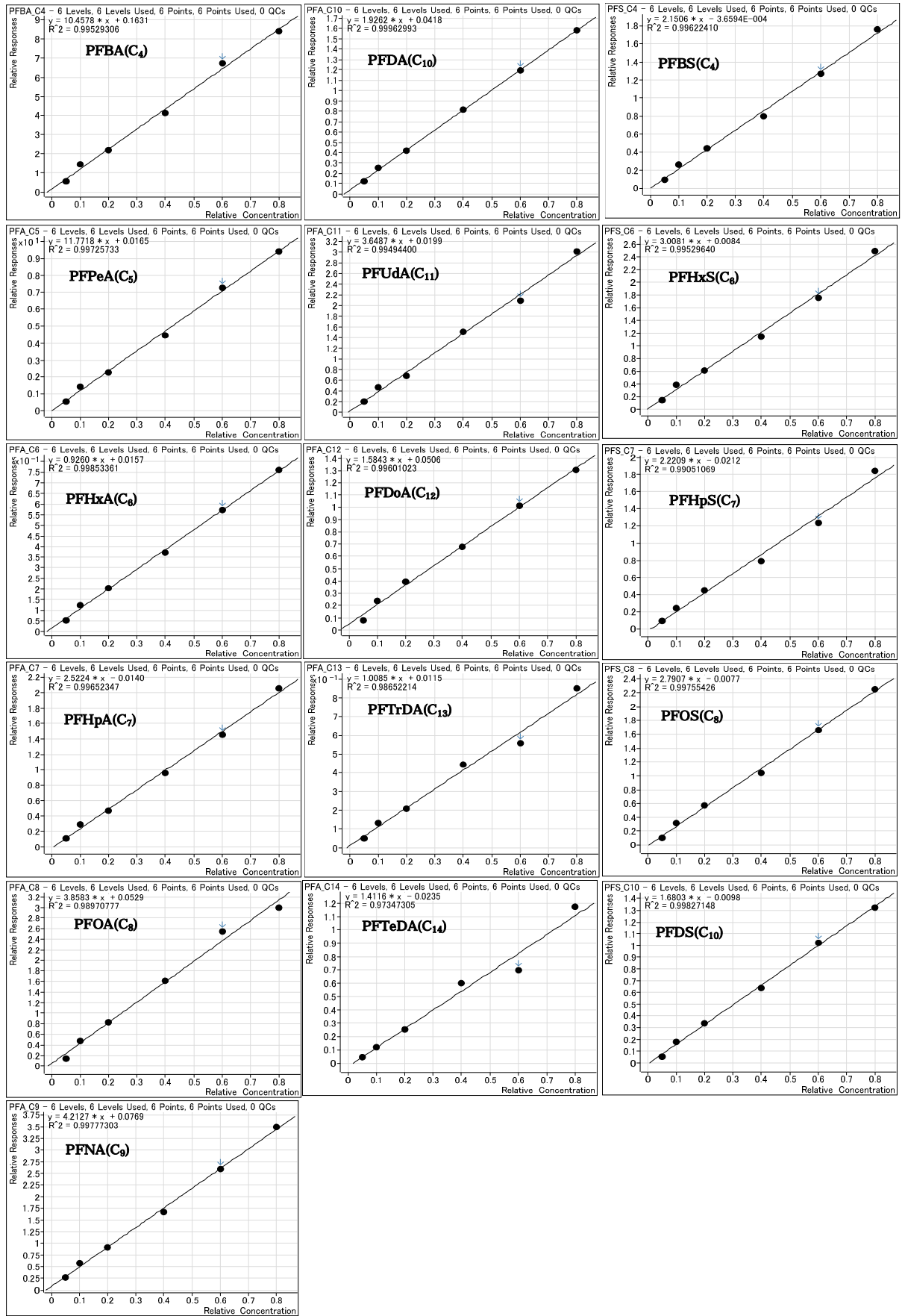
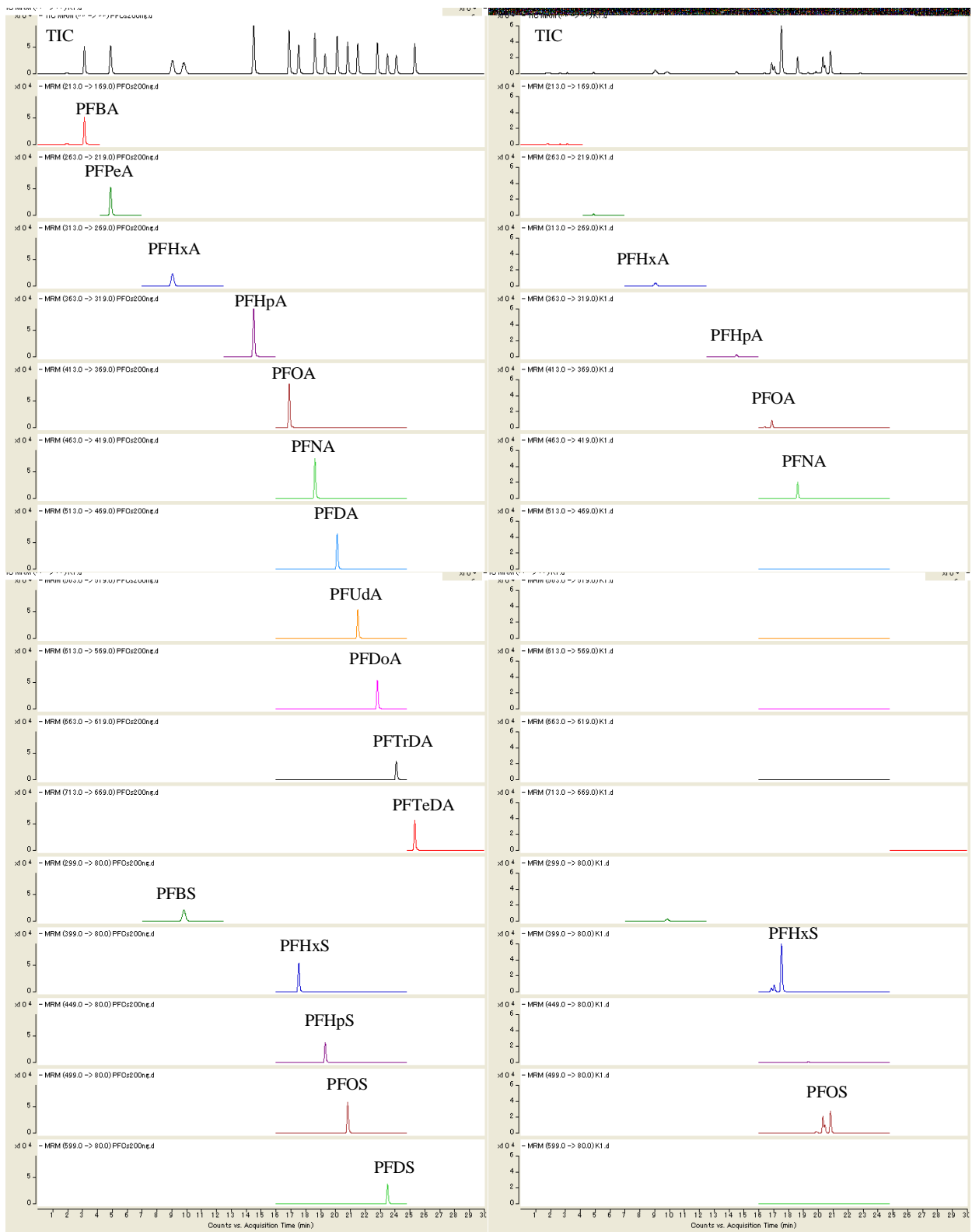


図4 PFCs検量線の例



a) PFCs標準品200ng/Lのクロマトグラム

b) K1地点試料のクロマトグラム

図5 PFCs標準品と河川水検出試料のLC/MS/MS-SRMクロマトグラム

表4 平成21年8月11～12日 PFCs概況調査結果

試料採取日	2009/8/11	2009/8/12	2009/8/12	2009/8/11	2009/8/11	2009/8/11	2009/8/11	2009/8/12	2009/8/12	2009/8/12	2009/8/12	2009/8/11	
河川名	伏龍川					丘珠川	旧琴似川放水路	雁来新川	モエシ沼	篠路新川	篠路新川	篠路新川	
地点番号	F1	F2	F3	F4	F5	K1	K2	S1	S2	S3	S4		
地点名	伏古川水再生プラザ放流口	丘珠伏古橋	十軒3の橋	第二五ノ戸橋	第二伏龍川橋	丘珠太平橋	上篠路橋	沼の端橋	水郷西大橋	豊栄橋	大谷地三ノ橋		
基本項目	天候	晴	晴	晴	晴	快晴	快晴	晴	曇	曇	曇	晴	
	時刻	8:55	10:10	8:50	14:20	11:30	10:00	13:25	13:30	11:30	14:20	15:00	
	気温(°C)	28.0	27.0	26.5	27.0	28.0	28.2	28.5	27	26.2	24	27.0	
	水温(°C)	24.0	23.5	23.0	27.0	26.0	26.0	21.0	22.0	25.5	22.0	26.0	
透視度(cm)	>30	>30	>30	>30	>30	22	10	13	>30	16	11		
位置	緯度(北緯43°)	05 48.3	07 05.0	07 51.0	08 25.1	09 03.4	07 39.9	08 27.4	07 11.8	07 38.8	07 24.7	08 28.8	
	経度(東経141°)	23 16.7	23 49.0	23 09.4	22 43.06	22 20.8	22 08.6	22 30.5	25 05.1	25 13.2	24 51.0	23 05.4	
区分	略記号	炭素数	PFCs測定結果(ng/L)										
PFA	PFBA	4	<1	<1	<1	<1	1	16	8	25	8	9	7
	PFPeA	5	2	2	2	1	2	24	10	2	7	2	5
	PFHxA	6	2	2	2	2	3	190	57	8	1	2	5
	PFHpA	7	1	1	1	1	1	27	10	4	1	2	2
	PFOA	8	14	11	11	10	10	95	29	11	4	6	5
	PFNA	9	17	16	16	15	19	210	80	3	<1	1	<1
	PFDA	10	1	1	1	1	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFUdA	11	1	<1	<1	1	<1	1	3	<1	<1	<1	<1
	PFDoA	12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTTrDA	13	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFTeDA	14	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
PFS	PFBS	4	1	1	1	1	2	120	39	<1	<1	<1	<1
	PFHxS	6	<1	1	<1	1	11	1200	380	1	<1	<1	<1
	PFHpS	7	<1	<1	<1	<1	<1	37	10	<1	<1	<1	<1
	PFOS	8	1	2	1	2	6	390	190	3	1	2	2
	PFDS	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1



図6 旧琴似川・丘珠川調査地点とPFOS濃度

表5 旧琴似川・丘珠川調査結果

(PFCs単位:ng/L)

試料採取日		2009/8/17					
河川名	旧琴似川	丘珠川	丘珠川	丘珠2号川	丘珠川	丘珠川	
地点番号		(11日調査K1と同地点)					
地点名	太平橋	丘珠太平橋	烈々布北支線5号線橋	空港北側小河川丘珠川合流前	丘珠川1号橋	丘珠川暗渠出口	
天候	曇	曇	曇	曇	曇	曇	
時刻	10:10	10:50	10:55	11:00	11:05	11:25	
気温()	28.0	23.0	23	23.0	23.0	23.0	
水温()	25.0	23.5	20.0	23.0	20.3	21.0	
透視度(cm)	>30	22	>30	21	16	8	
PFA	PFBA C4	<1	22	11	36	12	<1
	PFPeA 5	<1	27	12	49	13	<1
	PFHxA 6	<1	170	59	330	64	11
	PFHpA 7	<1	35	9	72	9	1
	PFOA 8	2	100	47	190	47	3
	PFNA 9	2	260	58	500	71	14
	PFDA 10	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFUdA 11	<1	<1	4	<1	7	<1
	PFDoA 12	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTTrDA 13	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFTeDA 14	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
PFS	PFBS 4	<1	120	54	230	59	6
	PFHxS 6	<1	1300	390	2700	410	62
	PFHpS 7	<1	37	17	68	21	1
	PFOS 8	3	320	260	370	340	63
	PFDS 10	<1	<1	<1	<1	<1	<1

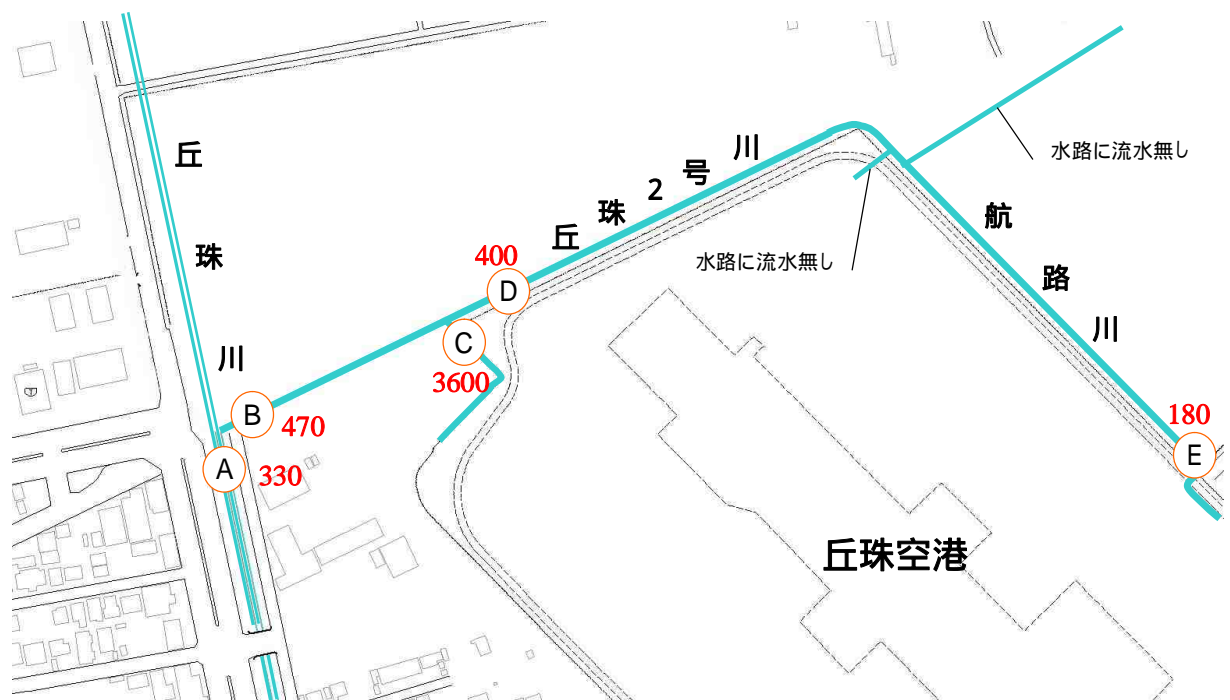


図7 丘珠空港北部排水路再調査地点とPFOS濃度（平成21年8月19日、単位:ng/L）

表6 丘珠空港北側排水路の再調査結果（平成21年8月19日）

河川名		丘珠川	丘珠2号川	空港排水口	丘珠2号川	航路川
地点番号		A	B	C	D	E
地点名		裂々布北支線5号線橋 (8/17日地点3に同じ)	丘珠川合流前 (8/17日地点4に同じ)	空港敷地流入1	C地点上流	空港敷地流入2
天候		曇	曇	曇	曇	曇
時刻		13:15	13:40	13:45	13:55	14:20
気温()		24.0	24.0	24.0	24.0	24.0
水温()		18.9	20.3	18.9	18.6	19.1
透視度(cm)		>30	21	>30	28	25
PFA	PFBA 4	6	35	45	34	<1
	PFPeA 5	8	49	53	46	<1
	PFHxA 6	41	360	360	360	22
	PFHpA 7	8	79	69	77	1
	PFOA 8	37	170	200	160	6
	PFNA 9	58	440	1,000	310	2
	PFDA 10	<1	<1	<1	<1	<1
	PFUdA 11	5	<1	<1	<1	<1
	PFDoA 12	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTrDA 13	<1	<1	<1	<1	<1
PFTeDA 14	<1	<1	<1	<1	<1	
PFS	PFBS 4	37	260	310	250	23
	PFHxS 6	200	2,900	2,700	2,400	340
	PFHpS 7	10	71	100	59	4
	PFOS 8	330	470	3,600	400	180
	PFDS 10	<1	<1	<1	1	<1

表7 丘珠川流域地下水調査結果（平成21年12月9日）

地点番号		{ 単位:ng/L }							
時刻		10:05	10:15	10:25	11:00	11:20	11:30	11:55	12:15
水温		11.0	8.0	11.0	11.0	11.0	9.0	9.0	11.0
透視度(cm)		>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30	>30
飲用有無		有	無	有	有	無	無	有	無
井戸深度(m)		90	不明	不明	75 ~ 80	80 ~ 85	不明	50	不明
特記事項						20年程使用、雑用水	雑用水	35年程使用	洗車用水
PFA	PFBA 4	<1	<1	<1	<1	<1	9	<1	<1
	PFPeA 5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxA 6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHpA 7	<1	<1	<1	<1	<1	2	<1	<1
	PFOA 8	<1	<1	<1	<1	<1	3	<1	<1
	PFNA 9	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFDA 10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFUdA 11	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFDoA 12	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTrDA 13	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
PFTeDA 14	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	
PFS	PFBS 4	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHxS 6	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFHpS 7	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	PFOS 8	<1	<1	<1	<1	<1	5	<1	<1
	PFDS 10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

4. 丘珠川流域の地下水調査結果

丘珠川と支流の丘珠2号川等でPFCsが検出されたが、PFOS等の毒性については、現時点では不明な点が多い。丘珠川の水量が少なく、PFCsの負荷量は多くないものと推定されるが、当該地点における汚染開始時期が不明である。さらに、最大濃度が検出された地点付近の丘珠2号川のみでなく航路川や空港西側の丘珠川でもPFOS等が検出されていることから空港内土壌がPFCsによって広範囲に汚染されている可能性がある。従って、空港場内での汚染源の把握や汚染防止・排水処理等の対策を講じないまま放置するとPFOS等の残留性のあるPFCsが長期的に環境中に放出されることになる。また、丘珠川流域には地下水を飲用に使用している住居もあり、PFCsによる地下水汚染が危惧される。

そこで、ヒトへの健康影響を第一に考慮し、平成21年12月9日に丘珠川が旧琴似川に合流する地点を対象として周辺の8地点で地下水調査を実施した。調査井戸の選定は、百合が原公園東部付近の丘珠川に沿い南下し、丘珠2号川付近までの一般住宅、事業場について戸別に井戸所有の有無を聞き取り調査し、所有者の許可を得て採水を実施した。また、飲用の有無、井戸深度等についても聞き取りを実施した。

地下水調査の結果、飲用に用していない1井戸でPFOSが5 ng/L検出されたほか、3成分が2~9 ng/L検出されたが、飲用に用いている4井戸を含む7井

戸では、全測定対象とも不検出であった(表7)。

5. 丘珠2号川周辺の再調査

平成21年8月の調査でPFOSが最大3,600 ng/L検出され、PFOS濃度の経過を調査する必要があると判断し、平成22年6月7日(月)に丘珠2号川で再調査を実施した。その結果、場内排水路水からPFOSが18,000 ng/L、PFHxSも13,000 ng/L検出され、PFCsによる汚染が継続していることが判明した(図8、表8)。

6. 考 察

6-1 汚染源の推定

以上の調査結果から、丘珠川、旧琴似川で検出されたPFOS、PFHxS等のフッ素系化合物濃度が、空港北西に位置する丘珠2号川に流入する排水で最も濃度が高く、空港内より航路川に流入する排水路、丘珠2号川合流前の丘珠川地点等でも検出され、汚染が広範囲に及ぶと予測された。空港北部や東部は、農地であり、汚染源となり得る施設が存在しないと予想され、汚染源は、空港内にあると考えられる。

PFOS又はその塩の主な用途は、半導体のレジスト、エッチング剤、業務用写真フィルム製造等であるが、空港内で使用されている可能性があるのは、泡消火剤、業務用の消火器用消化剤、航空機用の作動油等である。平成22年6月の調査でも汚染の継続が認められたことから、早期に使用の実態把握を行

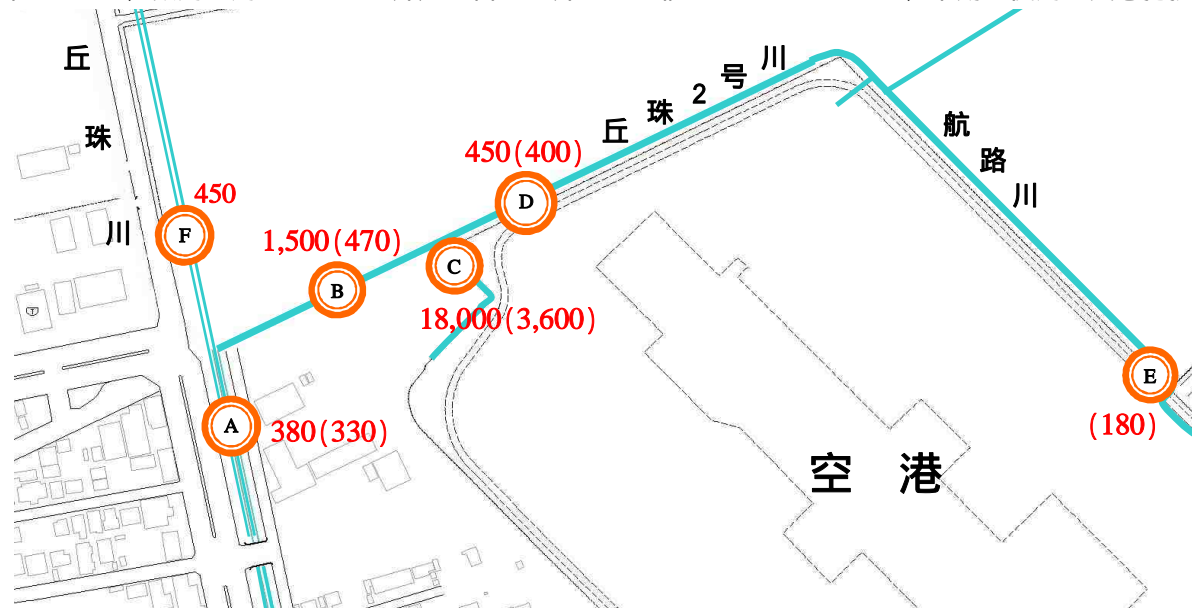


図8 平成22年6月7日PFCs調査地点とPFOS濃度〔単位：ng/L、()内は、平成21年8月の値〕

表8 丘珠川・丘珠2号川PFCs再調査結果（平成22年6月7日）

（天候 当日：晴、前日：晴）

（単位：ng/L）

河川名	丘珠川	丘珠2号川	排水	丘珠2号川	丘珠川	
記号	A	B	C	D	F	
地点名	丘珠2号川 合流前	丘珠川 合流前	空港排水	排水 流入前	丘珠2号川 合流後	
時刻	13:30	13:20	13:05	13:10	13:40	
水温（ ）	18	24	19	23	22	
透視度（cm）	>30	16	>30	16	28	
PFA	PFBA	11	13	370	10	26
	PFPeA	10	25	500	24	39
	PFHxA	64	140	2,000	130	210
	PFHpA	12	30	510	32	44
	PFOA	26	59	480	96	86
	PFNA	35	170	710	340	250
	PFDA	<1	<1	<1	<1	1
	PFUdA	9	<1	4	<1	3
	PFDoA	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTTrDA	<1	<1	<1	<1	<1
	PFTeDA	<1	<1	<1	<1	<1
PFS	PFBS	120	330	4,600	130	430
	PFHxS	450	1,800	13,000	310	590
	PFOS	380	1,500	18,000	450	450
	PFDS	<1	<1	<1	<1	<1

注）測定に用いたPFCs混合標準品にPFHpS(PFS C7)が含まれていないため、PFHpSの定量は、行っていない。

い、対策を実施しなくては、今後も残留性・蓄積性の高いPFOS等が継続して河川に流入する。

本調査の時点で飲用井戸のPFOS等による地下水汚染は、認められないが、PFCs全体の毒性や環境中の挙動については、不明な点が多い。本調査を実施したPFCs 16物質中、10成分以上が検出されていることから、炭素数が小さく水溶性の高い成分は、時間経過とともに土壌を経由し、地下水を汚染する可能性がある。

平成21年8月19日の排水路等の調査結果では、空港北側排水路で採水したA（丘珠川）C地点ではPFCs組成が類似する傾向にあり、同様に北側排水路採水のB,D地点組成が類似する。炭素数が多いほど、疎水性が高まると考えられることから、空港内からのPFCs浸出源を判断する指標としてPFCs構成比が有効と考えられる（図9）。

6-2 検出試料中のPFCs成分比

PFCsは、界面活性剤としての特性があり、親水基と親油基を共に保有するが、炭素数により物理化学的性質が異なると考えられる。C型共同研究報告によっても図3のフローに従って測定する際に試料容器を50%メタノール等で洗いこみ、これを固相に通す操作を欠くと炭素数10以上のPFCsでは回収率が低下することが確認されている。

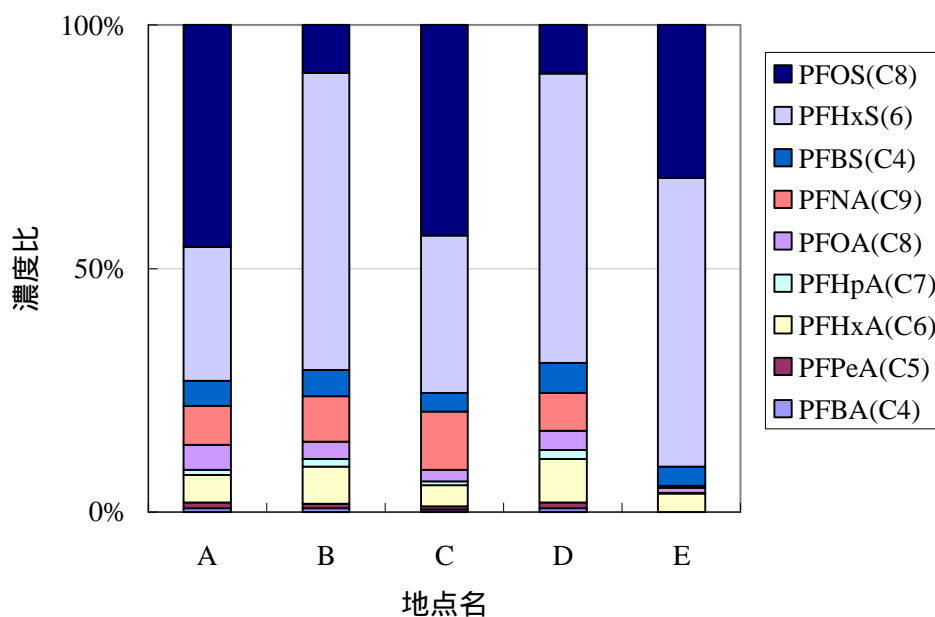


図9 平成21年8月19日丘珠空港北側排水路等のPFCs濃度組成

7. まとめ

- (1) 平成21年3月に第二伏籠川橋でPFOSが35 ng/L 検出された結果を受け、汚染源調査を実施した結果、丘珠川に流入する丘珠空港敷地排水からPFOSが3,600 ng/L 検出され、他のPFCs 9成分も45～2,700 ng/L の範囲で検出された。
- (2) 最大濃度が検出された排水が流入し、丘珠川に合流する地点より上流の丘珠川や丘珠空港北東部排水でもPFOS、PFHxS等が検出されており、汚染源は丘珠内にあると考えられる。
- (3) 丘珠空港東側に位置する丘珠川流域の飲用井戸4井戸を含む8井戸について地下水調査を実施した結果、1井戸でPFOSが5 ng/L 検出されたのをはじめ、他にも3成分が2～9 ng/L 検出された。他の飲用井戸4井戸を含む7井戸では、測定対象の16成分全て不検出であった。
- (4) 平成22年6月に再調査した結果でも空港排水及び丘珠2号川地点等からPFOSが検出され、汚染が継続していることが確認された。
- (5) 汚染が広範に及ぶと考えられることから、ストックホルム条約の対象物質であり、化審法の第1種特定化学物質に指定されたPFOSを含むPFCsが丘珠川や土壌を経由し、環境中に継続して流出してい

ると考えられる。また、長期的には、地下水汚染の可能性もあり、早期に丘珠空港内の使用実態を把握する必要があると考えられる。

8. 文献

- 1) フッ素系界面活性剤研究キックオフ会議報告集、(独)国立環境研究所 化学研究領域、平成20年度
- 2) 地方環境研究所・国立環境研究所C型共同研究「フッ素系界面活性剤の汚染実態と発生源について」平成21年度研究推進会議