

北海道内における有機フッ素化合物の残留実態調査

| | |
|-------|-------------------------------|
| 誌名 | 環境科学研究センター所報 |
| ISSN | 21866694 |
| 著者名 | 田原,るり子 |
| 発行元 | 北海道立総合研究機構環境・地質研究本部環境科学研究センター |
| 巻/号 | 3号 |
| 掲載ページ | p. 41-51 |
| 発行年月 | 2013年12月 |

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



北海道内における有機フッ素化合物の残留実態調査

田原るり子

要 約

環境での残留性の高さが指摘されている有機フッ素化合物（PFCs）の北海道内の汚染実態を調査した。その結果、調査対象河川では著しい汚染は確認されなかった。また調査地点により検出された物質やその濃度に違いがあり、石狩川本流ではPFCs濃度が高く、炭素数の多い物質ペルフルオロカルボン酸が他地域よりも高濃度で検出されたもののペルフルオロスルホン酸はほとんど検出されなかった。一方、千歳川本流及び利根別川では多種類のPFCsが検出され、ペルフルオロカルボン酸だけではなく、ペルフルオロスルホン酸も検出された。また、空港周辺河川では、空港排水流入後に消火剤由来と考えられるペルフルオロオクタンスルホン酸やペルフルオロヘキサンスルホン酸の濃度上昇が認められた。製紙工場排水からは高濃度のペルフルオロブタンスルホン酸及びペルフルオロノナン酸が検出された。これらの物質は、紙製品に撥水性や防汚性を持たせる工程で使用された薬剤に由来すると考えられる。

Key Words: 有機フッ素化合物、河川水、飛行場、製紙工場

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFCs）は、物理的及び化学的特徴から撥水剤、消火剤、表面処理剤に広く利用されている。その一方で、一部のPFCsは難分解性で、広範囲の環境水や野生動物中に存在することが明らかとなり、地球規模での汚染が問題となっている¹⁾。このうち、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）は半導体工業、金属メッキ、フォトマスク（半導体、液晶ディスプレイ）、写真工業、泡消火剤などに利用されてきた²⁾が、環境中での残留性の高さのため、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附属書Bに追加され、現在は化審法により半導体レジスト、エッチング剤、業務用写真フィルムの製造においてのみ使用が認められている。またその類縁物質であるペルフルオロオクタン酸（PFOA）は、樹脂用の添加材に使用され、国内でもこの物質による汚染が高い地域があることが報告されている³⁾。この物質もPFOS同様に環境中における残留性の高さが懸念され、一部メーカーではPFOAから代替物質へ移行している^{4), 5)}。PFOAは他のペルフルオロカルボン酸と同様に関連製品の不純物や副生成物として存在、あるいは、フルオロテロマー関連製品等が環境中で分解されて生成することが報告されている⁶⁾。フルオロテロマー関連製品の分解物も同様に残留性が指摘されており、これらの物質を含めたPFCsの残留実態について国内各地で調査が行われている。その結果PFCsはフッ素樹脂工場排水や特定の事業所排水に高濃度で含まれていることがわかっている^{7), 8)}。しかしながら、

北海道内におけるPFCsの残留実態についてはほとんどデータが存在しない。北海道内ではフッ素樹脂工場は確認されていないが、半導体工場がいくつか存在することから、これらの施設からPFOSが環境に流出されることが懸念される。また、いくつかの工業団地においては排水処理設備が整備されていない地域があり、高濃度のPFCsを含む廃水が排出されている可能性がある。さらに、PFOSについては、空港からの排水に含まれていることが確認されている^{8), 9)}。北海道内には10カ所以上の空港があり、そのうちのいくつかの排水は田畑や湿原を流下する河川に流入する。田畑や湿原は農作物の安全や生態系の保全のために水環境の保全が非常に重要である。本調査では、PFCsを含む廃水を排出している可能性のある施設の周辺地域におけるPFCs汚染実態を把握するため、北海道内の下水処理場排水、半導体関連施設及び空港からの排水が流入する河川水のほか、新千歳空港、旭川空港、女満別空港及び釧路空港周辺の河川水に含まれるPFCsの濃度の調査を行った。また、排出源の可能性のある施設の排水試料として、北海道内有数の大規模工場である製紙工場排水3試料の調査を行った。

2. 方法

2.1 調査時期

試料採取は平成22年から平成24年にかけて採取した。

2.2 調査地点

河川水調査地点の概要を表1、図1、図2、図3、図4-1及び図4-2に示す。

2.3 調査対象物質

表2に示すペルフルオロスルホン酸及びペルフルオロカルボン酸を分析対象とした。

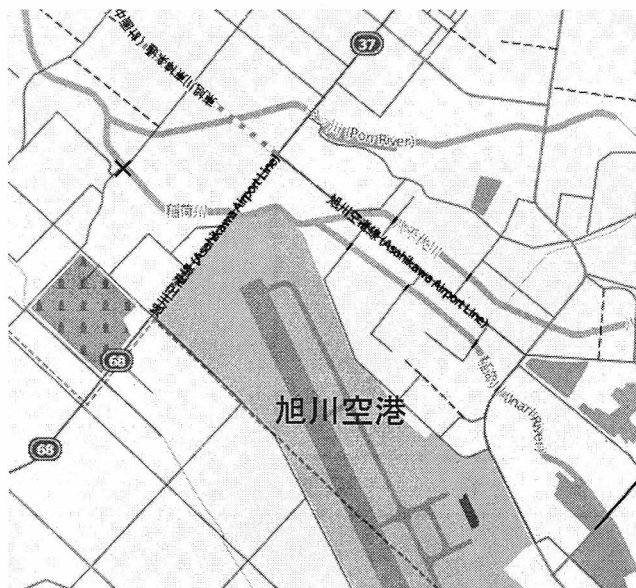


図1 稲荷川試料採取地点(旭川空港排水流入後)



図2 トマップ川試料採取地点(女満別空港周辺)

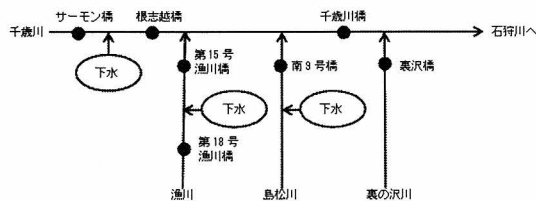


図3 千歳川流域調査試料採取地点

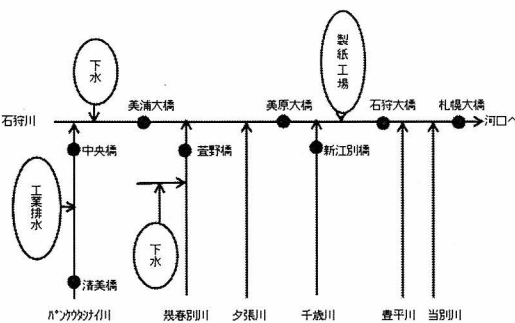


図4-1 石狩川流域調査試料採取地点

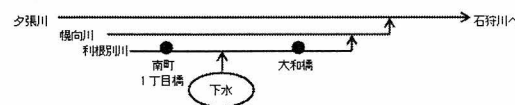


図4-2 石狩川流域調査試料採取地点(夕張川流域)

2.4 測定方法

標準品には、Wellington Laboratories製のCUS-PFOS及びCUS-PFC-MXA、クリーンアップスパイクにCUS-MPFOS及びCUS-MPFC-SS1、シリンジスパイクにCUS-M8PFOSを用いた。アセトニトリルは和光純薬工業製PFOS・PFOA分析用、その他の溶媒及びギ酸は和光純薬工業製のLC/MSグレードを、28%アンモニア水及び酢酸アンモニウムは和光純薬工業製の特級を使用した。固相カートリッジはWaters製 OASIS-WAX Plusを使用し、ガラス繊維ろ紙はWhatman GF/Cを用いた。

2.4.1 前処理

試料にクリーンアップスパイクを各2ngを添加し、ギ酸を添加しpH 3程度に調製した後、ガラス繊維ろ紙でろ過した。ろ紙に残った懸濁物質は試料容器を洗い込んだメタノール10mLで超音波抽出に2回供した。懸濁物質を抽出したメタノール溶液を5分間の遠心分離により不溶物と分離させ、溶液を試料水に加えて固相抽出した。固相カートリッジは、5mLアンモニア水/メタノール(1:99, v/v)、5mLメタノール、10mL精製水でコンディショニングして使用した。固相抽出の通水は吸引方式で行い、通水後のカートリッジは遠心分離で脱水(3000rpm、5分間)し、アンモニア水/メタノール(1:99, v/v) 10mLで溶出後、窒

素吹付けで0.5mL以下まで濃縮し、水：メタノール（1：1, v/v）混合溶媒で1 mLに定容した。シリンジスパイクを2 ng添加した後、LC/MS/MS-SRMによる定量に供した。

2.4.2 測定方法

測定は全て同一装置を用い、LCはAgilent社製LC 1200、MSはAgilent社製6410 Triple Quadを用いた。

LC条件を次に示す。この条件による装置検出下限(IDL)を得るため、S/N比10程度のピークが得られる標準液を7回繰り返し測定し、その定量値からIDLを次式により求めた。各物質のIDLを表3に示す。

$$IDL = t(n-1, \alpha) \times \sigma_{n-1} \times 2$$

ここで、 $t(n-1, \alpha)$ は自由度n-1、 $\alpha = 0.05$ におけるStudentのt分布のt値で、ここではn= 7であるので1.9432、 σ_{n-1} は各測定値の標準偏差である。

【LC条件】

カラム：シグマアルドリッチ製 Ascentis C18, 15cm, 2.1 mm, 3 μ m

移動相：A：10mM酢酸アンモニウム水溶液、B：アセトニトリル

0 → 5 min B：20 → 45% (0.2mL/min)
 5 → 20min B：45 → 90% (0.2mL/min)
 20 → 25min B：90 → 90% (0.2mL/min)
 25 → 25.1min B：90 → 100% (0.2 → 0.5mL/min)
 25.1 → 36.4min B：100 % (0.5mL/min)
 36.4 → 36.7min B：100 → 20% (0.5 → 0.4mL/min)
 36.7 → 46.5min B：20% (0.4mL/min)

カラム温度：40℃ 注入量：10 μ L

【MS条件】

キャピラリー電圧：3500V ガス温度：350℃
 ガス流量：11.5 mL/min ネブライザー：50psi
 イオン化法：ESI-Negative 測定モード：SRM
 各測定種のSRM条件を表2に併せて示す。

2.4.3 ブランク試験及び添加回収試験

活性炭カートリッジを通したMilli Q水1 Lを用い、試料と同様の前処理を行ったところ、対象物質は検出されなかった。

また、河川水（石狩川石狩河口橋）1 Lを用い、各対象物質1 ngを添加し、試料数を7とし試料と同様の処理を行った。得られた結果を表4に示す。この結果から、検出下限を1.0ng/L、定量下限を1.5ng/Lとした。

3 結果と考察

3.1 河川水調査

各調査地点におけるPFCsの濃度を表5に示す。本調査において対象とした地点ではPFCsによる著しい汚染は認められなかったが、安平川の勇払橋で73ng/LのPFOA、美々川の松美々橋で170ng/L、石狩川的美浦大橋、石狩大橋でそれぞれ57及び62ng/LのPFNAが検出された。PFOS及びPFOAは全国49地点を対象にした平成23年度化学物質環境実態調査モニタリング調査の対象物質で、調査の結果、PFOAは全国49地点の全てにおいて検出され、最大値50000pg/L、幾何平均値2000pg/Lであり¹⁰⁾、勇払橋におけるPFOA濃度は高濃度といえる。PFOAには、水生生物に対して有害影響が見られないと想定される最大の濃度が算出されている。この値には甲殻類の慢性毒性値より得られた310 μ g/Lが採用されており⁵⁾、この濃度と比較すると勇払橋で検出されたPFOAは生態系への悪影響はないと考えられる。また、PFHxA、PFOA及びPFNAは国内の他地域で検出されるPFCsの主要成分であるが¹¹⁾、北海道内ではPFHxAの濃度は低かった。

3.1.1 千歳川流域調査

千歳川及びその支流河川に含まれるPFCsの濃度を図5に示す。千歳市浄化センター上流のサーモン橋ではPFNAが最も高濃度で検出されたが、浄化センター排水流入後の根志越橋ではPFOAが最も高濃度の物質だった。祝梅川、尾札川、漁川、島松川、輪厚川が合流した後の千歳川橋では、PFOAの濃度がさらに増加するとともに、PFHxS及びPFOSの濃度が増加した。漁川には恵庭下水終末処理場、島松川には北広島下水処理センターの排水が流入しているが、これらの下水処理排水流入後の河川水中のPFCs濃度では、根志越橋から千歳川橋にかけてのPFCs濃度変化に影響を及ぼすことは考えにくい。また、千歳市、恵庭市及び北広島市内の工業団地の排水は公共下水道で処理されているので、工業団地以外に排出元が存在し、漁川、島松川以外の河川にPFCsを含む排水を流出していると考えられる。

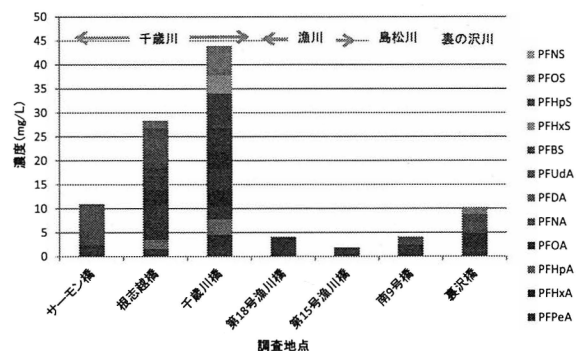


図5 千歳川流域河川PFCs濃度

3.1.2 石狩川流域調査

石狩川及びその支流に含まれる河川に含まれるPFCsの濃度を図6に示す。石狩川本流ではPFCs総濃度が高く、特にPFNAの濃度が高かった。石狩川の流入河川では、利根別川で炭素数の少ないPFPeA、PFHxA、PFHpAの濃度が高く、他の河川で検出されなかったPFBSが検出された。岩見沢市の南光園処理場の排水が流入した前後で、PFNAの濃度が大きく上昇し、その他の物質の濃度は顕著に変化しなかったことから、南光園処理場よりもさらに上流に種々のPFCsの排出源があると考えられる。また、この下水処理場排水には、PFCsの主成分と考えられるPFNAの他にも種々のPFCsが含まれており、下水処理場の処理地域の中に、これらの物質の関連製品を扱う事業所があると考えられる。

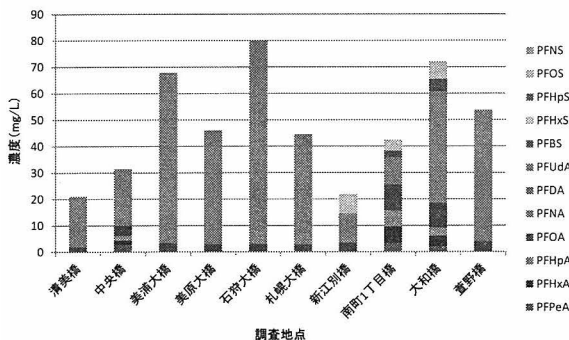


図6 石狩川流域河川PFCs濃度

3.1.3 空港周辺河川調査

西野らの調査により、東京都内の飛行場排水に数百ng/LレベルのPFOSが含まれていることが明らかになっている⁸⁾。北海道内でも、丘珠空港排水からPFOSが18000ng/L、PFHxSが13000ng/L検出されたことが報告されている⁹⁾。これらのPFCsは空港で使用される消火剤に含まれているものと考えられる。PFOSを使用する消火剤については、可能な限り早期に代替品への切り替えが求められている¹²⁾。

本調査において対象とした空港周辺河川のPFCs濃度を図7に示す。消火剤に使用されていると考えられるペルフルオロスルホン酸のうち、女満別空港ではPFHxSだけが検出されており代替品への移行が進んでいることが推察されるが、その他の空港ではPFOS及びPFHxSの両物質とも検出されており、代替品への移行が完全には終わっていないと考えられる。また、新千歳空港排水が流入する美々川では、空港排水が流入する地点よりも上流と考えられる松美々橋で高濃度のPFNAが検出されており、この橋の付近にPFNAの排出源があると考えられる。一方、松美々橋の下流にある美々橋ではPFNAの濃度が大きく減少し、PFOSの濃度が上昇したほか、松美々橋では検出されな

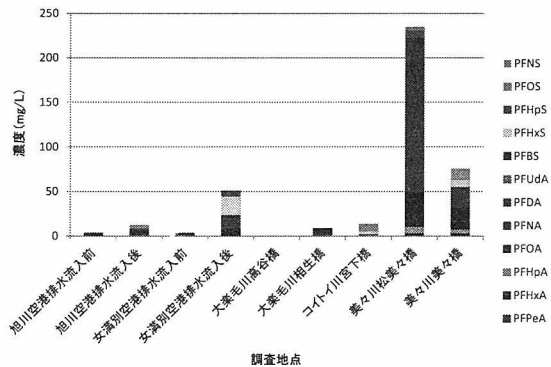


図7 空港排水流入河川PFCs濃度と組成

ったPFHxSが検出され、松美々橋のPFCs濃度に影響を与えた排出源とは異なるものからの影響を受けていると考えられる。松美々橋周辺は湿地帯でPFCsが容易に拡散すると考えられるため、周辺環境のPFCs汚染が懸念される。また、西野らの調査により東京都内では、PFCsによる地下水汚染が起きていることが明らかにされている¹³⁾。本調査では空港周辺河川水では深刻なPFCs汚染は確認されなかったが、これらの物質が地下水に影響を与えないような対策が必要と考える。

3.2 製紙工場排水

製紙工場排水に含まれるPFCsの濃度を表6に示す。本調査では、製紙工場排水には高濃度のPFCsは検出されなかったが、河川水と比べ高濃度のPFNAが工場1及び3から、PFBSが工場3から検出された。工場1では食品容器原紙を、工場3では撥水性あるいは耐水性の段ボール用紙製品を製造している。これらの工場では紙製品に耐水性、防汚性などを持たせるための表面処理にPFNAの前駆体やPFBSが使用されていると考えられる¹⁴⁾。

4. まとめ

北海道内河川水中に含まれるPFCsの調査を行った。

- 1) 本調査ではPFCsによる著しい汚染は認められなかった。
- 2) 安平川では高濃度のPFOAが検出されたが、原因解明には至っていない。
- 3) 千歳川では下流に行くにしたがってPFCs濃度が上昇した。これは主にPFOAの濃度上昇によるものである。
- 4) 千歳川と利根別川では種々のPFCsが検出され、ペルフルオロカルボン酸だけではなく、ペルフルオロスルホン酸が検出された。いずれも下水処理場とは異なる排出源によるものと考えられる。
- 5) 石狩川におけるPFCs総濃度は、安平川を除いた他河川よりも高く、特にPFNAの濃度が高かった。

- 6) 空港排水が流入した河川で、排水流入後にPFOS及びその代替と考えられるPFHxSの濃度が上昇した。
- 7) 美々川で他地域と比べて高濃度のPFNA、PFOA及びPFOSが検出され、周辺には複数の排出源があると考えられた。

この調査は経常研究課題「北海道内の有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源に関する調査研究」及び独立行政法人国立環境研究所他全国の地方環境研究機関との共同研究「有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について」において行った。

5. 参考文献等

- 1) 大阪府立公衆衛生研究所：公衛研ニュース第27号「PFOS汚染について」（平成17年3月22日発行）
<http://www.iph.pref.osaka.jp/news/vol27/news27-2.html>
- 2) 環境省総合環境政策局環境保健部環境リスク評価室：「環境省化学物質の環境リスク評価 第6巻」（平成20年2月）<http://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf>
- 3) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：「平成15年度（2003年度）版「化学物質と環境」」（平成16年3月）
- 4) 旭硝子HP <http://www.asahiguard.jp/faq/index.html> (2013年4月3日現在)
- 5) ダイキン工業HP <http://www.daikin.co.jp/press/2012/121221/index.html> (2013年4月18日現在)
- 6) 環境省総合環境政策局環境保健部環境リスク評価室：「環境省化学物質の環境リスク評価 第9巻」（平成23年3月）
- 7) 竹峰秀祐・吉田光方子・松村千里・鈴木元治・鶴川正寛・中野武：兵庫県内の河川及び海域の有機フッ素化合物の汚染実態について。財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, 1, 12 (2009)
- 8) 西野貴裕・舟久保千景・高澤嘉一・柴田康行・佐々木裕子：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, 18 (2008)
- 9) 中島純夫・南部佳弘・水嶋好清・三髯雄：札幌市内の有機フッ素系化合物（PFCs）調査結果について。札幌市衛生研究所年報, 37, 77 (2010)。
- 10) 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課：「平成24年度（2012年度）版「化学物質と環境」」（平成25年3月）http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2012/sokutei/pdf/03_01_16.pdf
- 11) 佐々木和明・鈴木裕識・田中周平・藤井滋穂・齋藤憲光・津田修治：我が国における有機フッ素化合物の汚染状況－河川水と道比較 我が国における有機フッ素化合物の汚染状況－。第14回日本水環境学会シンポジウム講演予稿集http://www.ee-net.ne.jp/ms/sympo11/abstract/04_sasaki.pdf (2011)
- 12) 経済産業省パンフレット「泡消火器・泡消火薬剤等のお取り扱いについてのお知らせ」http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/shokaki_pamphlet.pdf (2013年10月3日現在)
- 13) 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：都内地下水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, 3 (2011)
- 14) 食品安全委員会：ファクトシート「パーフルオロ化合物（概要）」（作成日：平成24年6月14日 最終更新日：平成25年2月4日）http://www.fsc.go.jp/sonota/factsheets/f03_perfluoro_compounds.pdf

Survey on Perfluorinated chemicals in Aquatic Environment in Hokkaido

Tahara Ruriko

The concentrations of perfluorinated chemicals (PFCs) in rivers in Hokkaido were determined. Remarkable contamination by PFCs was not found in the surveyed rivers. The detected compounds and their concentrations were different in each area. In Ishikari River, the PFC concentrations were higher than in the other rivers. Among the PFCs, high molecular perfluorocarboxylic acids were detected in especially high concentrations, but perfluorosulfonates were rarely detected. In contrast, in Chitose River and Tonebetsu River, various PFCs including perfluorosulfonates were detected. PFOS and/or PFHxS were detected around airports, probably due to the use of fire extinguishers. PFC contamination from industrial facilities was also detected in paper mill effluents. These compounds would be used as the surface treatment of paper products.

表1 河川水調査試料採取地点の概要

| 河川名 | 調査地点 (存在地域) | 試料採取日 | 周辺の状況 | 周辺施設の概要 |
|-----------|-------------------|-------------------------|---------------------|---|
| 千歳川 | サーモン橋 (千歳市) | 2011年7月6日 | 下水処理場排水流入前 | 千歳市浄化センター 処理人口：95,000人 処理能力：79,000m ³ /日 市内工業団地(計7団地)の排水も処理 工業団地内に半導体施設有 |
| | 根志越橋 (千歳市) | 2011年7月6日 | 下水処理場排水流入後 | |
| | 千歳川橋 (北広島市) | 2011年7月6日 | 漁川、島松川流入後 | |
| 漁川 | 第十八号漁川橋 (恵庭市) | 2011年7月6日 | 下水処理場排水流入前 | 恵庭下水終末処理場 処理人口：77,000人 処理能力：66,000m ³ /日 市内工業団地(計5団地)排水も処理 工業団地内に半導体施設有 |
| | 第十五号漁川橋 (恵庭市) | 2011年7月6日 | 下水処理場排水流入後 | |
| 島松川 | 南9号橋 (北広島市) | 2011年7月6日 | 下水処理場排水流入後 | 北広島下水処理センター 処理人口：62,000人 処理能力：35,000m ³ /日 恵庭市内工業団地(北広島輪厚)排水も処理 工業団地内に半導体施設有 |
| 裏の沢川 | 裏沢橋 | 2011年7月6日 | 工業団地付近 | 広島第2工業団地 |
| パンケウタシナイ川 | 清美橋 (上砂川町) | 2011年8月30日 | 上流域 工業団地排水流入前 | 流域の工業団地は3つ(いずれも上砂川町内) 工業団地に半導体施設有 |
| | 中央橋 (砂川市) | 2011年8月30日 | 石狩川合流前 工業団地排水流入後 | |
| オタノシケップ川 | 工業団地出口付近 (釧路市) | 2011年9月15日 | 工業団地排水流入後 | 釧路白糠団地 |
| 安平川 | 勇払橋 (苫小牧市) | 2011年10月17日 | 河口付近 流域に工業団地 | 苫小牧東部地域 |
| 厚真川 | 臨海大橋 (厚真町) | 2011年10月17日 | 河口付近 付近に工業団地 | 苫小牧東部地域 |
| 稲荷川 | 空港橋 (東神楽町) | 2010年7月29日 2010年8月6日 | 旭川空港排水流入前 | 旭川空港排水流入河川流入前 |
| | 図3 (東神楽町) | 2010年7月29日 2010年8月6日 | 旭川空港排水流入後 | |
| | 東神楽橋 (東神楽町) | 2010年7月29日 2010年8月6日 | 旭川空港排水流入河川流入前 | |
| 忠別川 | 東神楽橋 (東神楽町) | 2010年7月29日 2010年8月6日 | 旭川空港排水流入河川流入前 | 旭川空港排水流入河川流入後 |
| | ひじり野大橋 (旭川市) | 2010年7月29日 2010年8月6日 | 旭川空港排水流入河川流入後 | |

表1 河川水調査試料採取地点の概要（続き）

| 河川名 | 調査地点 (存在地域) | 試料採取日 | 周辺の状況 | 周辺施設の概要 |
|-------|-------------------|------------|-----------------------|--|
| 石狩川 | 美浦大橋 (美唄市、浦臼町) | 2011年8月30日 | 下水処理場排水流入後 | 奈井江浄化センター 処理人口：125,000人 処理能力：68,000m ³ /日 工業団地（空知団地）排水も処理 |
| | 美原大橋 (江別市) | 2011年8月30日 | 千歳川流入前 | |
| | 石狩大橋 (江別市) | 2011年8月30日 | 千歳川流入後 製紙工場排水流入後 | |
| | 札幌大橋 (札幌市、当別町) | 2011年8月30日 | 豊平川、当別川流入後 | |
| 利根別川 | 南町1丁目橋 (岩見沢市) | 2011年8月30日 | 下水処理場排水流入前 | 南光園処理場 処理人口：87,000人 処理能力：53,000m ³ /日 |
| | 大和橋 (岩見沢市) | 2011年8月30日 | 下水処理場排水流入前 採水日は工事中 | |
| 幾春別川 | 萱野橋 (三笠市) | 2011年8月30日 | 下水処理場排水流入河川流入後 | 三笠浄化センター 処理人口：13,000人 処理能力：8,000m ³ /日 排水先：川内種圃の沢川 半導体施設有 |
| 千歳川* | 新江別橋 (江別市) | 2011年8月30日 | 石狩川合流前 | |
| トマップ川 | 図4参照 (大空町) | 2011年6月21日 | 女満別空港排水流入前 | |
| | 図4参照 (大空町) | 2011年6月21日 | 女満別空港排水流入後 | |
| 大楽毛川 | 高谷橋 | 2010年8月21日 | 釧路空港周辺 | |
| | 相生橋 | 2010年8月21日 | 釧路空港周辺 | |
| コイトイ橋 | 宮下橋 | 2010年8月21日 | 釧路空港排水流入後 | |
| 美々川 | 松美々橋 | 2011年7月2日 | 千歳空港排水流入前 | |
| | 美々橋 | 2011年7月2日 | 千歳空港排水流入後 | |

下水処理施設の概要は北海道建設部まちづくり局都市環境課「北海道の下水道2011 第3章下水道事業の現況」による。

<http://www.pref.hokkaido.lg.jp/kn/tkn/grp/02/2010dai3syousu.pdf>

*千歳川の新江別橋は石狩川の調査の際の試料採取地点

表2 調査対象化合物と分析条件

| 化合物名 略称 | 構造式 | 定量イオン (<i>m/z</i>) | 確認イオン (<i>m/z</i>) | クリーンアップ スパイク |
|-------------------------|---|-------------------------|-------------------------|-----------------|
| ヘフルオロペンタン酸 PFPeA | CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH | 262.9 > 218.9 | | |
| ヘフルオロヘキサン酸 PFHxA | CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH | 312.9 > 268.9 | | MPFHxA |
| ヘフルオロヘプタン酸 PFHpA | CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH | 362.9 > 318.9 | | |
| ヘフルオロオクタン酸 PFOA | CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH | 412.9 > 368.9 | 412.9 > 168.9 | MPFOA |
| ヘフルオロノナン酸 PFNA | CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH | 462.9 > 418.9 | 462.9 > 218.9 | MPFNA |
| ヘフルオロデカン酸 PFDA | CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH | 512.9 > 468.9 | 512.9 > 218.9 | MPFDA |
| ヘフルオロウンデカン酸 PFUdA | CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH | 562.9 > 518.9 | 562.9 > 268.9 | MPFUdA |
| ヘフルオロブタンスルホン酸 PFBS | CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H | 298.9 > 79.9 | 298.9 > 98.9 | MPFHxA |
| ヘフルオロヘキサスルホン酸 PFHxS | CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H | 398.9 > 79.9 | 398.9 > 98.9 | MPFHxS |
| ヘフルオロヘプタンスルホン酸 PFHpS | CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H | 448.9 > 79.9 | 448.9 > 98.9 | MPFNA |
| ヘフルオロオクタンスルホン酸 PFOS | CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H | 498.9 > 79.9 | 498.9 > 98.9 | MPFOS |
| ヘフルオロノナンスルホン酸 PFNS | CF ₃ (CF ₂) ₈ SO ₃ H | 548.9 > 79.9 | 548.9 > 98.9 | MPFUdA |
| MPFHxA | CF ₃ (CF ₂) ₃ ¹³ CF ₂ ¹³ COOH | 315 > 270 | | |
| MPFOA | CF ₃ (CF ₂) ₃ (¹³ CF ₂) ₃ ¹³ COOH | 417 > 372 | | |
| MPFNA | CF ₃ (CF ₂) ₃ (¹³ CF ₂) ₄ ¹³ COOH | 468 > 423 | | |
| MPFDA | CF ₃ (CF ₂) ₇ ¹³ CF ₂ ¹³ COOH | 515 > 470 | | |
| MPFUdA | CF ₃ (CF ₂) ₈ ¹³ CF ₂ ¹³ COOH | 565 > 520 | | |
| MPFHxS | CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ¹⁸ O ₂ H | 403 > 103 | | |
| MPFOS | CF ₃ (CF ₂) ₃ (¹³ CF ₂) ₄ SO ₃ H | 503 > 98.9 | | |
| M8PFOS | ¹³ CF ₃ (¹³ CF ₂) ₇ SO ₃ H | 507 > 98.9 | | |

表3 各物質の装置検出下限

| 化合物名 | 濃度 (ng/mL) | 定量値 | | | 装置検出下限 (ng/mL) |
|-------|---------------|----------|----------------|--------|-------------------|
| | | 平均(ng/L) | 標準偏差 (ng/L) | RSD(%) | |
| PFPeA | 0.5 | 0.501 | 0.0179 | 3.6 | 0.070 |
| PFHxA | 0.5 | 0.441 | 0.0395 | 9.0 | 0.15 |
| PFHpA | 1.0 | 0.986 | 0.0840 | 8.5 | 0.33 |
| PFOA | 1.0 | 1.00 | 0.123 | 12 | 0.48 |
| PFNA | 1.0 | 1.13 | 0.112 | 9.9 | 0.44 |
| PFDA | 2.0 | 2.10 | 0.182 | 8.7 | 0.71 |
| PFUdA | 2.0 | 2.20 | 0.102 | 4.6 | 0.40 |
| PFBS | 1.0 | 0.924 | 0.0974 | 10 | 0.38 |
| PFHxS | 1.0 | 0.889 | 0.107 | 12 | 0.42 |
| PFHpS | 1.0 | 0.970 | 0.125 | 12 | 0.49 |
| PFOS | 1.0 | 0.980 | 0.0551 | 5.6 | 0.21 |
| PFNS | 2.0 | 2.04 | 0.147 | 7.2 | 0.57 |

表4 河川水への添加回収試験結果 (n = 7)

| | 試料量 (L) | 添加量 (ng) | 無添加濃度 *(ng/L) | 定量値 | | |
|-------|------------|-------------|------------------|----------|----------------|--------|
| | | | | 平均(ng/L) | 標準偏差 (ng/L) | RSD(%) |
| PFPeA | 1 | 1 | <0.5 | 1.2 | 0.090 | 7.5 |
| PFHxA | 1 | 1 | <0.5 | 1.2 | 0.093 | 7.7 |
| PFHpA | 1 | 1 | 0.51 | 1.5 | 0.05 | 3.3 |
| PFOA | 1 | 1 | 0.50 | 1.6 | 0.12 | 7.5 |
| PFNA | 1 | 1 | 0.95 | 1.8 | 0.12 | 6.6 |
| PFDA | 1 | 1 | <0.5 | 1.2 | 0.18 | 15 |
| PFUdA | 1 | 1 | <0.5 | 1.1 | 0.15 | 13 |
| PFBS | 1 | 1 | <0.5 | 1.1 | 0.15 | 13 |
| PFHxS | 1 | 1 | <0.5 | 1.2 | 0.15 | 12 |
| PFHpS | 1 | 1 | <0.5 | 0.91 | 0.14 | 15 |
| PFOS | 1 | 1 | <0.5 | 1.1 | 0.15 | 13 |
| PFNS | 1 | 1 | <0.5 | 1.0 | 0.11 | 11 |

* PFCs 標準溶液を添加する前の河川水中濃度

表5 河川水調査結果

| 河川名 | 調査地点 | (ng/L) | | | | | | | | | | | |
|--------------|---------|---------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|------|---------|-------|---------|------|
| | | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS |
| 千歳川 | サーモン橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.4 | 8.5 | <1.0 | 1.4 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 根志越橋 | tr(1.3) | 1.6 | 1.9 | 15 | 6.2 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.0 | 1.6 | <1.0 |
| | 千歳川橋 | 2.0 | 2.5 | 3.3 | 19 | 7.2 | <1.0 | <1.0 | 1.0 | 3.7 | <1.0 | 6.2 | <1.0 |
| 漁川 | 第18号漁川橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 4.1 | tr(1.3) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 第15号漁川橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 1.8 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 島松川 | 南9号橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.4 | 1.7 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 裏の沢川 | 裏沢橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 4.8 | 2.3 | <1.0 | <1.0 | 1.6 | <1.0 | <1.0 | 1.5 | <1.0 |
| パンケウタシナイ川 | 清美橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 1.8 | 17 | <1.0 | 2.2 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 中央橋 | 2.8 | 1.6 | 1.8 | 3.8 | 19 | <1.0 | 2.4 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| オタノシケップ川 | 団地出口付近 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.1 | 2.4 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 安平川 | 勇払橋 | 1.5 | <1.0 | 1.9 | 73 | 1.9 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 厚真川 | 臨海大橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | 2.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 石狩川 | 美浦大橋 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | 3.3 | 57 | <1.0 | 7.5 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 美原大橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.9 | 37 | <1.0 | 6.1 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 石狩大橋 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | 3.0 | 62 | <1.0 | 15 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | <1.0 |
| | 札幌大橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.7 | 37 | <1.0 | 4.8 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 千歳川 | 新江別橋 | <1.0 | <1.0 | tr(1.0) | 3.5 | 11 | <1.0 | tr(1.1) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 7.3 | <1.0 |
| 利根別川 | 南町1丁目橋 | 3.3 | 6.2 | 6.2 | 9.7 | 8.6 | <1.0 | 1.7 | 2.4 | <1.0 | <1.0 | 4.3 | <1.0 |
| | 大和橋 | 2.1 | 3.9 | 3.2 | 9.2 | 40 | tr(1.1) | 2.3 | 4.7 | <1.0 | <1.0 | 6.6 | <1.0 |
| 幾春別川 | 萱野橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 3.8 | 44 | <1.0 | 5.8 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 稲荷川 (雨天時) | 空港橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 1.7 | 4.9 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | <1.0 |
| | 排水流入後 | tr(1.1) | <1.0 | 1.5 | 4.0 | 11 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | <1.0 | 3.1 | <1.0 |

表5 河川水調査結果 (続き)

| | | (ng/L) | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|------|---------|-------|---------|------|
| 河川名 | 調査地点 | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS |
| 稲荷川 (晴天時) | 空港橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 1.5 | 2.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 排水流入後 | 4.2 | <1.0 | <1.0 | 1.8 | 3.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.4) | <1.0 | 2.9 | <1.0 |
| 忠別川 (雨天時) | 東神楽橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.4 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | ひじり野大橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| 忠別川 (晴天時) | 東神楽橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | ひじり野大橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 3.2 | 13 | tr(1.3) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.3) | <1.0 |
| トマップ川 | 排水流入前 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 3.4 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 排水流入後 | tr(1.2) | 3.8 | tr(1.4) | 5.0 | 12 | <1.0 | <1.0 | 3.4 | 21 | 5.3 | <1.0 | <1.0 |
| 大楽毛川 | 高谷橋 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.2) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| | 相生橋 | 4.0 | 2.4 | tr(1.4) | 2.0 | tr(1.2) | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | <1.0 |
| コイトイ川 | 宮下橋 | <1.0 | tr(1.3) | <1.0 | tr(1.4) | 2.8 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.7 | <1.0 | 7.6 | <1.0 |
| 美々川 | 松美々橋 | <1.0 | 3.5 | 7.4 | 39 | 170 | 3.2 | 8.3 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | 2.8 | <1.0 |
| | 美々橋 | <1.0 | 3.5 | 4.7 | 24 | 20 | 3.1 | <1.0 | <1.0 | 7.7 | <1.0 | 12 | <1.0 |

表6 製紙工場排水調査結果

| | | (ng/L) | | | | | | | | | | | |
|--------|-------|--------|---------|---------|---------|------|-------|---------|-------|---------|---------|------|--|
| | PFPeA | PFHxA | PFHpA | PFOA | PFNA | PFDA | PFUdA | PFBS | PFHxS | PFHpS | PFOS | PFNS | |
| 製紙工場 1 | <1.0 | <1.0 | tr(1.2) | 5.0 | 94 | <1.0 | 17 | <1.0 | <1.0 | <1.0 | tr(1.3) | <1.0 | |
| 製紙工場 2 | <1.0 | <1.0 | tr(1.1) | tr(1.4) | tr(1.1) | <1.0 | <1.0 | tr(1.0) | <1.0 | <1.0 | tr(1.4) | <1.0 | |
| 製紙工場 3 | <1.0 | 1.7 | 1.8 | 7.1 | 35 | 1.6 | 5.7 | 34 | <1.0 | tr(1.3) | 2.4 | <1.0 | |