

## 資料

鹿児島県内の水道原水に含有される  
有機フッ素化合物 (PFOS及びPFOA) についてSurvey of Perfluorinated Compounds (PFOS and PFOA) Contained  
in Water Source in Kagoshima Prefecture山下 清 佳                      岩 切 真里恵                      黒 江 宥 治  
下堂 蘭 正 弘<sup>1</sup>                      溝 脇 直 規

## 1 はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (以下「PFOS」という。) やペルフルオロオクタン酸 (以下「PFOA」という。) に代表される有機フッ素化合物は水にも溶けやすいため、界面活性剤や泡状消火剤、撥水剤、塗料等様々な用途で使用されてきた。現在、PFOS及びPFOAは化学的に安定で環境中への残留性が高いことから、国内外において規制が進んでいる。

水道法においては2020年4月から、水質管理上留意すべき項目として要検討項目から水質管理目標設定項目へ変更され、PFOS及びPFOAの合算として、0.00005mg/L以下 (以下「50ng/L以下」という。) と暫定目標値が設定されたところである。

今回、有機フッ素化合物のうち暫定目標値が設定されているPFOS及びPFOAの2物質について、検査方法を検討・確立し、県内の河川等の水道原水における実態調査を実施したので報告する。

## 2 方法

## 2. 1 標準品及び試薬等について

標準品のPFOAとPFOSは、AccuStandard社製のPFOA (100µg/mL) とPFOSカリウム塩 (100µg/mL) を用いた。

内部標準液は、Cambridge Isotope Laboratories社製のPFOS/PFOA Extraction Standard Mixture (2000ng/mL) を用いた。なお、PFOA及び内部標準液は、全て直鎖体のものを、PFOSは直鎖体の割合が71%のものを使用した。

メタノール (PFOS/PFOA用)、アセトニトリル (PFOS/PFOA用)、超純水 (PFOS/PFOA用)、酢酸アン

モニウム溶液 (HPLC用) は、富士フィルム和光純薬 (株) 製を、アンモニア水は、関東化学 (株) 製を用いた。

固相抽出カラムは、GLサイエンス (株) 製InertSep mini MA-2 (280mg) を用いた。

また、バイアルとキャップもPFOS/PFOA用として、GLサイエンス (株) 製の高純度ポリプロピレンバイアルとアルミディスク付スクリーキャップを用いた。

なお、プラスチック容器によく使用されているポリテトラフルオロエチレン (以下「PTFE」という。) は、PFOS及びPFOAが溶出することがあるため、標準液及び試料と触れる器具等には使用しないようにした。PTFEの使用が避けられない場合は、影響を及ぼさないことを確認してから使用した。

## 2. 2 分析方法

## 2. 2. 1 装置

全自動固相抽出装置は、GLサイエンス (株) 製のASPE899を使用した。

液体クロマトグラフは、(株) 島津製作所製 Prominence LCシリーズを、質量分析装置は、AB Sciex社製4000QTRAPを使用した。

## 2. 2. 2 検量線の作成

2つの標準液を混合、メタノールで希釈して、最終的にPFOS及びPFOAの濃度が各1, 2, 5, 10, 25, 50ng/mL、内部標準液の濃度が10ng/mLとなる標準溶液を調製した。なお、直鎖PFOS及び直鎖PFOAのピーク面積のみを用いてそれぞれの検量線を作成した。

1 退職 (2022年3月)

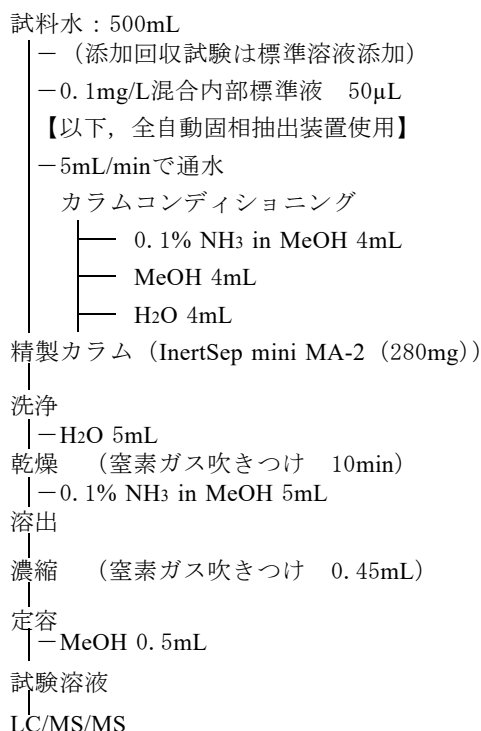


図1 試験フロー

表1 LC-MS/MSの測定条件

LC条件			
分析カラム	InertSustain C18 (内径2.1mm, 長さ150mm, 粒径3μmHP)		
Delayカラム	Delay Columbe for PFAS (内径3.0mm, 長さ30mm)		
流速	0.3mL/min		
カラム温度	40°C		
注入量	1μL		
移動相	A: 10mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: アセトニトリル		
グラジエント条件	B%: 20(0分)→20(2分)→100(15分) 100(15.1分)→20(20分)		
MS/MS条件			
イオン化法	ESI (Negative)		
イオンスプレー電圧	-3.7kV		
イオンソース温度	400°C		
測定イオン	Q1	Q3	(m/z)
P F O S (定量)	499	80	
(定性)	499	99	
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS (内部標準)	507	80	
P F O A (定量)	413	36	
(定性)	413	169	
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA (内部標準)	421	376	

## 2. 2. 3 装置検出限界値及び装置定量下限値

装置検出限界値 (IDL) 及び装置定量下限値 (IQL) は、環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和2年度版)」の方法に準じて算出した。

検量線作成用標準液の最低濃度 (1ng/mL) を繰り返し (n=7) 測定することによって間接的に推定した。算出式は以下のとおりである。

ここでt (n-1, 0.05) は、危険率5%, 自由度n-1のt値 (片側), sは標準偏差である。t分布表よりt (n-1, 0.05) は、1.9342である。

$$IDL = 2 \times s \times t (n-1, 0.05)$$

$$IQL = 10 \times s$$

## 2. 2. 4 試験溶液の調製

平成15年10月10日付け厚生労働省通知、健水発第1010001号別添4「水質管理目標設定項目の検査方法」(以下「通知法」という。) <sup>1)</sup>に準じ、GLサイエンス (株) の水質分析カタログ <sup>2)</sup>を参考に前処理を行った。

通知法では固相抽出カラムから溶出させる際に、逆に付け替えるように指示されているが、全自動固相抽出装置を使用するために、固相抽出カラムの付け替えを行わず図1のとおり実施した。

## 2. 2. 5 LC/MS/MS測定条件

LC-MS/MSによる分析条件は表1に示すとおりとした。

PTFEはLCシステムの配管等にも使用されていることから、Delayカラムを使用し、PTFEチューブ等由来のPFOA等と試料中の目的成分であるPFOA等を分離し、溶出を遅らせることにより、クロマトグラム上での影響を抑えた。

## 2. 2. 6 妥当性評価

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (以下「ガイドライン」という。) <sup>3)</sup>に基づき以下のとおり行った。

## (1) 検量線の評価

各濃度の標準試料の測定データを3個取得し、キャリアオーバー、真度及び精度を評価した。

## (2) 添加試料の評価

添加試料の評価方法は以下のとおりとした。

PFOS/PFOA用超純水に混合標準液を5ng/Lとなるように添加した試料水を1日目に検査員3名で2併行、2日目に検査員2名で2併行分析し、真度 (%), 併行精度 (RSD%) 及び室内精度 (RSD%) を評価した。

さらに、当センターの検査室の蛇口から採水した水道水に混合標準液を5ng/Lとなるように添加した試料水及

びPFOS/PFOA用超純水に混合標準液を1ng/Lとなるように添加した試料水をそれぞれ検査員1名で5併行分析し、真度 (%), 併行精度 (RSD%) を評価した。

### 2. 3 実態調査の方法

調査は離島を含む県内8地点の水道原水で行った。採水地点及び採水方法は表2のとおり。採水は2021年6月下旬から7月初旬に、本土の2箇所は検査担当者が、離島については保健所職員等が採水を行った。

### 2. 4 保存期間による影響

調査は離島を含むため、検水が集まるのに時間がかかる上に、当センターの機器の都合ですぐに検査ができない(6月下旬から7月初旬に採水、8月中旬に検査)。そこで8月に検査後、4ヶ月間遮光ガラス瓶で冷蔵保管した試料水の残りを、再度11月下旬に検査した。

この時、水道水については、8月の検査当日に当センターの検査室の蛇口から採水し、4ヶ月間遮光ガラス瓶で冷蔵保管した試料水の残りを、同じく11月下旬に検査した。

表2 採水地点及び採水方法

番号	市町村名	水道水源名	採水地	原水の種別	採水の方法
1	さつま町	西手水源	西手水源	伏流水	河川取水口(導水管及び蛇口経由)
2	南大隅町	佐多水源	佐多水源	表流水	河川から直接採水(柄杓等ですくい上げ)
3	西之表市	西京ダム	西京浄水場	ダム水	ダム水取水口(導水管及び蛇口経由)
4	屋久島町	栗生水源	栗生水源	表流水	原水貯水タンク(導水管及び蛇口経由)
5	喜界町	西部第7水源	中里水源地	浅層地下水	水源取水口(導水管及び蛇口経由)
6	徳之島町	神嶺ダム	神嶺ダム	ダム水	ダムから直接採水(柄杓等ですくい上げ)
7	和泊町	後蘭第3水源	後蘭第3水源	深層地下水	水源取水口(導水管及び蛇口経由)
8	与論町	古里第1水源	古里第1水源	深層地下水	水源取水口(導水管及び蛇口経由)

## 3 結果及び考察

### 3. 1 分析方法について

#### 3. 1. 1 検量線の直線性及び定量下限値について

検量線は、日を変えて5回作成したところ、いずれも相関係数が0.999以上で良好であった。

なお、装置検出限界値(IDL)は、PFOSが0.3ng/mL、PFOAが0.2ng/mLとなった。装置定量下限値(IQL)は、PFOSが0.7ng/mL、PFOAが0.5ng/mLとなった。

今回は、前処理で1000倍濃縮を実施している試料を測定しているため、試料中濃度の定量下限値は1ng/Lでも十分設定可能であったが、当初は水質検査でよく設定される目標値の1/10(5ng/L)を採用した。後日、実態調査の結果を鑑みて、定量下限値を1ng/Lに下げて検討を行った。

#### 3. 1. 2 妥当性評価の結果

ガイドラインに基づき、以下のことについて評価を実施した。

##### (1) 検量線の評価

検量線作成用標準液の最高濃度(50ng/mL)を測定後に測定したブランク試料からPFOS及びPFOAは検出されず、キャリアオーバーはなかった。

PFOS及びPFOAの濃度が各1, 2, 5, 10, 25, 50ng/mLの標準液を3回測定した結果、いずれの濃度点においても調製濃度の98.95~105.21%であり、80~120%の目標値を満たしていた。

また、濃度の相対標準偏差(RSD)も0.85~11.94%と目標値の20%以下を満たしていた。

##### (2) 添加試料の評価

###### 1) 添加する試料(水)について

水道水からは、PFOAが2.1ng/mL検出した。

通常使用しているメルク社製Milli-Q Integral 10で精製した超純水からは、PFOAが1.1ng/mL検出した。これは、装置の配管等由来か水道水由来のものが除去できなかった結果であると考えられた。

なお、PFOS/PFOA用超純水からは検出されなかった。

###### 2) 評価結果

上記の結果から、以下のとおり添加した試料水の結果を表3に示す。すべての項目で、ガイドラインの目標値を満たした。

- ①PFOS/PFOA用超純水添加試料(添加濃度5ng/L)
- ②水道水添加試料(添加濃度5ng/L)
- ③PFOS/PFOA用超純水添加試料(添加濃度1ng/L)

②の水道水については、添加前の試料結果を差し引いて評価を実施した。

表3 評価結果

	目標値 対象物質	真度	併行精度	室内精度
		70~130 (%)	≤20 (RSD%)	≤25 (RSD%)
①	PFOS	110.1	5.6	8.3
	PFOA	123.9	2.8	13.8
②	PFOS	109.2	7.2	—
	PFOA	101.4	7.7	—
③	PFOS	103.5	7.4	—
	PFOA	110.0	6.5	—

### 3. 2 実態調査結果について

PFOS及びPFOAの検出状況は、表4のとおりであった。今回、調査した8地点の水道原水中3地点から微量な

らPFOAが検出された。

しかしながら、この3地点は導水管途中の蛇口から採水しており、その導水管等にPFOAを含むPTFE等が使用されていた場合、原水が通過した際にPFOAが溶出した可能性が考えられる。

なお、事後の聞き取り調査の結果、導水管の材質が「铸铁」と判明した屋久島町栗生水源の検水では、定量下限値(1ng/L)未満の検出であった。その他の採水地点の導水管等の材質については、判明しなかった。

### 3. 3 保存期間による影響について

4ヶ月間遮光ガラス瓶で冷蔵保管した検水を再度検査した結果は8月に検査した結果(表4)と同じであった。

水道水については、採水直後の結果と4ヶ月保管した結果は同じ(2.1ng/L)であった。

4ヶ月程度冷蔵保管しても、検査結果に差がないことが確認できた。

表4 PFOS及びPFOAの実態調査の結果(参考値)

(単位: ng/L)

番号	市町村名		結果	PFOS及びPFOAの量の和として*1
1	さつま町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 1.2	1.2
2	南大隅町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 定量下限値未満*2	定量下限値未満*2
3	西之表市	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 定量下限値未満*2	定量下限値未満*2
4	屋久島町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 定量下限値未満*2	定量下限値未満*2
5	喜界町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 2.1	2.1
6	徳之島町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 定量下限値未満*2	定量下限値未満*2
7	和泊町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 定量下限値未満*2	定量下限値未満*2
8	与論町	PFOS PFOA	定量下限値未満*2 1.0	1.0

\*1 暫定目標値: 50ng/L以下, \*2 定量下限値: 1ng/L

## 4 まとめ

今回、県内8地点を調査したところ、全ての検体で暫定目標値の20分の1以下(最大2.1ng/L)であった。

なお、PFOS及びPFOAは身近なものに使用されてきた経緯があるため、採水や検査において細心の注意を払う必要があり、検出値の評価においても十分な検証が必要と思われた。

今後もデータを蓄積していくことで、PFOS及びPFOAの動態を明らかにしていきたい。

## 参考文献

- 1) 厚生労働省健康局水道課長通知; 水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について、別添4水質管理目標設定項目の検査方法(健水発第1010001号)、令和2年3月30日改正
- 2) GLサイエンス(株); 水質分析カタログ, GL Selection!2021, 30~32
- 3) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長通知; 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの一部改定について(薬生水発1018第1号)、平成29年10月18日