

公共用水域における PFOS 及び PFOA の調査

Investigation of Perfluorooctanesulfonic acid and Perfluorooctanoic acid in Public Water Areas

下道 翔平 高橋 恵美 後藤 つね子 藤原 成明*1

Syouhei SITAMITI, Emi TAKAHASHI, Tsuneko GOTOU, Shigeaki FUJIWARA

令和 3 年度及び 4 年度に県内の公共用水域におけるペルフルオロオクタンスルホン酸（以下「PFOS」という。）及びペルフルオロオクタン酸（以下「PFOA」という。）の環境実態調査を行った。河川水等、地下水の調査を行い、一部で PFOS 又は PFOA が検出された。

キーワード：公共用水域；PFAS

Key words : public water bodies ; poly and perfluoroalkyl substances

1 はじめに

PFOS 及び PFOA は撥水性と撥油性を併せ持つ特異な性質を有していることから、これまで泡消火薬剤や撥水剤等に広く使用されてきた。しかし、化学的に極めて安定性が高く、水溶性かつ揮発性の物質であるため、環境中に放出された場合には河川等に移行しやすい。また、環境中で分解されにくく、長期的に環境に残留すると考えられている。

両物質とも現在は、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）の対象となっており、国際的に製造・使用、輸出入が制限・禁止されている。

日本では、令和 2 年 5 月 28 日付け、「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について（通知）」¹⁾（以下「環境省通知」という。）により、公共用水域等の要監視項目に PFOS 及び PFOA が追加され、指針値（暫定）として PFOS 及び PFOA の合計値 50ng/L が設定された。また、令和 4 年 12 月に水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令が公布され、PFOS・PFOA 及びその塩が水質汚濁防止法に規定する「公共用水域に多量に排出されることにより人の健康若しくは生活環境に係る被害を生ずるおそれがある物質（指定物質）」に追加された。

本稿では、環境省通知による測定方法を参考に、宮城県内（仙台市を除く。）の公共用水域等の PFOS 及び PFOA の存在状況を把握するために実施した調査結果を報告する。

2 方法

2.1 試料採水

採水は令和 3 年度及び 4 年度に実施した。河川水等は、公共用水域環境基準点を中心に 37 地点、地下水は 6 地点で採水した。

2.2 試薬等

PFOS・PFOA 混合標準液は、Wellington Laboratories

社製 L-PFOS (Sodium perfluoro-1-octanesulfonate) 50µg/mL 及び PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid) 50µg/mL をメタノールで希釈し、混合標準液 (0.5µg/mL) を調製した。

サロゲート混合標準液には、Wellington Laboratories 社製 M8PFOS (Sodium perfluoro-1-(¹³C₈) octanesulfonate) 50µg/mL 及び M8PFOA (Perfluoro-n-(¹³C₈) octanoic acid) 50µg/mL をメタノールで希釈し、サロゲート混合標準液 (0.01µg/mL) を調製した。

その他：アセトニトリル（関東化学㈱LC/MS 用）、メタノール（関東化学㈱LC/MS 用）、ギ酸（関東化学㈱高速液体クロマトグラフィー用）、酢酸アンモニウム（関東化学㈱）、アンモニア水（関東化学㈱）、塩酸（関東化学㈱）、水酸化ナトリウム（関東化学㈱）

2.3 分析方法

分析フローチャートは図 1 のとおりである。サロゲート混合標準液を 100µL 添加した試料 500mL を、塩酸もしくは水酸化ナトリウム水溶液を加えて pH3~4 に調整し、メタノール 5mL と 0.1%アンモニアメタノール 10mL、メタノール 5mL、超純水 5mL でコンディショニングした固相 (Oasis Wax Plus type (225mg) (Waters㈱製)) にコンセントレーターで 10mL/分通水し、目的物質を保持させた。通水した固相を 10 分間 3,000rpm で遠心脱水後、0.1%アンモニアメタノール 5mL で溶出した。溶出液を窒素吹付で 0.1mL 程度まで濃縮し、50%メタノール水溶液で 1mL に定容後、LC-MS/MS で測定した。

なお、検量線は混合標準液を、50%メタノール水溶液で 0.5µg/L~10µg/L の 6 点で調製し、それらにサロゲート混合標準液を 10µg/L になるように添加して、LC-MS/MS で測定後のピーク面積を用いて作成した。相関係数 (r) はいずれも 0.995 以上の良好な結果であった。

*1 現 中南部下水道事務所

添加回収試験は、混合標準液を試料に 10 μ L 添加し、回収率は PFOS が 95.6~114%、PFOA が 106~117% と良好な結果であった。

LC-MS/MS 条件は、図 2 のとおりである。



図 1 前処理操作手順

LC	1260 Infinity (Agilent)					
MS	QTRAP 4500 (AB Sciex)					
分析カラム	L-Column2 ODS, 2.1 \times 100mm, 3.0 μ m (化学物質評価研究機構)					
カラム温度	40 $^{\circ}$ C					
ギャップカラム	SunShell C18, 2.1 \times 75mm, 2.6 μ m (ChromaNik Tech.)					
注入量	2 μ L					
流速	0.2 mL/min					
溶離液	A: 2mM 酢酸アンモニウム, 0.01% 酢酸 B: アセトニトリル					
グラジエント条件	Time (min)	0	24.75	33	33.01	45
	A (%)	95	2	2	95	95
	B (%)	5	98	98	5	5
イオン化法	ESI -IS: -4500 (V), TEM: 400 ($^{\circ}$ C)					
測定モード	MRM (Negative)					
測定イオン (m/z)	定量	確認				
	PFOS	499 > 80	499 > 99			
	PFOA	413 > 369	413 > 169			
	PFOS ¹³ C ₈	507 > 80	507 > 99			
	PFOA ¹³ C ₈	421 > 376	421 > 172			

図 2 LC-MS/MS 条件

2.4 測定結果

河川水等は、37 地点中 4 地点で PFOS または PFOA が検出されたが、その合計値はいずれも指針値 (50ng/L) を下回った。

地下水は、6 地点中 1 地点で令和 3 年度、4 年度ともに PFOS 及び PFOA が検出され、その合計値はいずれも指針値を上回ったが、他の 5 地点では検出されなかった。

なお、指針値を上回った地点は、環境省が令和 2 年度に実施した「有機フッ素化合物全国存在状況調査²⁾³⁾ (以下「環境省調査」という。)) で指針値を上回っていた。測定値を表 1、2 に示す。

表 1 河川水等の測定結果

地点名	PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)	PFOS+PFOA (ng/L)
地点A	<2	2.8	4.8
地点B	4.0	<2	6.0
地点C	2.2	2.3	4.5
地点D	<2	2.0	4.0

※調査結果は有効桁数 2 桁で処理した値を掲載しているため、「PFOS+PFOA」の値は必ずしも「PFOS」及び「PFOA」の結果の合算値とは一致しない

表 2 指針値を上回った地点の測定結果

採水年月	(参考)	令和3年6月	令和4年6月
	環境省調査 令和2年11月		
PFOS (ng/L)	120	43	25
PFOA (ng/L)	670	97	54
PFOS+PFOA (ng/L)	790	140	79

※調査結果は有効桁数 2 桁で処理した値を掲載しているため、「PFOS+PFOA」の値は必ずしも「PFOS」及び「PFOA」の結果の合算値とは一致しない

指針値を上回った地点における、採水時の詳細情報は表 3 のとおりである。

PFOS・PFOA 合計値の濃度は、採水年度間で変動が確認された。また、採水年度間で、臭気の有無等の水質の変化が確認された。

表 3 指針値を上回った地点の採水時情報

採水年月	天気	気温 ($^{\circ}$ C)	水温 ($^{\circ}$ C)	色相	臭気	pH	電気伝導度 (mS/m)	PFOS+PFOA (ng/L)
令和2年11月	くもり	13.3	17.5	無色	タイヤ臭	6.5	63.9	790
令和3年6月	くもり	22.4	21.8	無色	無臭	6.8	85.4	140
令和4年6月	くもり	18.0	15.4	無色	無臭	7.2	76.3	79

3 まとめ

今回の調査において、河川水等は全ての調査地点で指針値を下回った。地下水は 1 地点を除く調査地点で指針値を下回った。指針値を上回った地点における測定結果 (表 2) について、減少傾向がみられたが、採水時期が環境省調査は冬季で、本調査は春季であり、季節の変化による要因も考えられた。

4 参考文献

- 1) 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について (通知) 令和 2 年 5 月 28 日付け、環水大発第 2005281 号環水大土発第 2005282 号
- 2) 令和元年度 PFOS 及び PFOA 全国存在状況把握調査の結果について 令和 2 年 6 月 11 日 環境省 HP (<https://www.env.go.jp/press/108091.html>)
- 3) 令和 2 年度有機フッ素化合物全国存在状況把握調査の結果について 令和 3 年 6 月 22 日 環境省 HP (<https://www.env.go.jp/press/109708.html>)