

公共用水域における PFOS, PFOA 及び PFHxS の一斉分析

環境科学課 水質担当

1 はじめに

福岡市保健環境研究所では、2010 年代に、公共用水域における有機フッ素化合物の分析を行っていた^{1～6)}。しかし、当時は有機フッ素化合物に関する基準、検査法等は定められていない状況であったため、LC-MS/MS 由来の成分との分離に用いられるリテンションギャップカラムを使用しない等、分析法が現在とは異なる点があった。

令和 2 年（2020 年）5 月、環境省水・大気環境局長通知「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について」において、ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下、「PFOS」とする。）及びペルフルオロオクタノ酸（以下、「PFOA」とする。）が人の健康の保護に関する要監視項目に追加され、PFOS 及び PFOA の暫定指針値 50 ng/L 並びに測定方法が示された⁷⁾。これを受け、当所ではこの PFOS 及び PFOA の測定方法に準じた方法を用いて令和 3 年度から公共用水域における PFOS 及び PFOA の常時監視を実施している。

一方、PFOS と同じスルホン酸を持つ有機フッ素化合物であるペルフルオロヘキサンスルホン酸（以下、「PFHxS」とする。）は、令和 3 年 3 月環境省水・大気環境局水環境課長通知「ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）について」において、人の健康に係る要調査項目に位置付けられ、令和 4 年には POPs 条約 附属書 A に、令和 6 年 2 月には第一種特定化学物質に指定された。そこで、当所で実施している PFOS 及び PFOA 分析法に PFHxS を追加して一斉分析が可能か検討を行ったので結果を報告する。

2 方法

2.1 試料

福岡市内の河川水及び博多湾の海水を樹脂製容器に 7 L 採取したものをを用いた。

2.2 試薬等

メタノール：富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
アセトニトリル：富士フイルム和光純薬製 LC/MS 用
1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：富士フイルム和光純薬製高速液体クロマトグラフ用

3 種有機フッ素化合物混合標準液 (PFHxS, PFOS, PFOA 各 2 µg/mL メタノール溶液)：富士フイルム和光純薬製 水質試験用

3 種有機フッ素化合物混合内部標準液 (PFHxS-13C6, PFOS-13C8, PFOA-13C8 各 2 µg/mL メタノール溶液)：富士フイルム和光純薬製 水質試験用

精製水：アドバンテック製 RFU666HA で精製した超純水を用いた。

固相抽出カラム：ウォーターズ製 Oasis HLB Plus Cartridge, 225mg

2.3 器具等

使用する器具は、基本的に樹脂製とし、アルカリ性洗浄剤を用いて洗浄後、メタノールで洗浄したものを使用した。

2.4 標準溶液の調製

標準溶液：3 種有機フッ素化合物混合標準液をメタノールで希釈して各 10 ng/mL とした。

サロゲート混合液：3 種有機フッ素化合物混合内部標準液をメタノールで希釈し、各 10 ng/mL とした。

検量線用標準溶液：サロゲート混合液濃度 1 ng/mL, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 ng/mL となるよう標準溶液を 1 : 1 メタノール水溶液で希釈した。

2.5 試験溶液の調製

試料水 100 mL にサロゲート混合液を 100 µL 添加し各サロゲート濃度 10 ng/L とし、メタノール 10 mL、精製水 5 mL で活性化した固相抽出カラム (Oasis HLB Plus) に毎分 10 mL で全量を通液した。精製水 5 mL で 2 回洗浄し、脱水後、メタノール 6 mL で溶出したものを 0.5 mL まで濃縮し、精製水を用いて 1 mL とした。また、精製水を同様に操作したものをブランク試料とした。

2.6 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表 1 に、モニターイオン条件を表 2 に示す。

表 1 装置及び測定条件

装置	Sciex 4500 QTrap system
分析カラム	GL サイエンス製 InertSustain C18HP 2.1×100 mm, 3 μm
リテンションギ	Waters 製 AtlantisT3
ヤップカラム	2.1×100 mm, 3 μm
移動相	A:2 mM 酢酸アンモニウム溶液 B:アセトニトリル B=35% (2min) -6 min-98% (4 min)
流速	0.2 mL/min
注入量	10 μL

表 2 モニターイオン条件

物質名	定量イオン	確認イオン
PFOS	499 > 80	499 > 99
PFOA	413 > 369	413 > 169
PFHxS	399 > 80	399 > 99
PFOS- ¹³ C ₈	507 > 80	-
PFOA- ¹³ C ₈	421 > 376	-
PFHxS- ¹³ C ₆	405 > 80	-

3 結果及び考察

3.1 検量線

検量線用標準溶液を測定した。PFHxS のクロマトグラムを図 1 に示す。直鎖体の前に分岐異性体のピークが検出された。分析法⁷⁾に基づき、直鎖体のみを用いて検量線を作成した。検量線を図 2 に示す。PFHxS の検量線は 0.1~2 ng/mL の範囲で決定係数 (R^2) 0.99 以上の良好な直線性を示した。また、ブランク試料から妨害ピークは認められなかった。

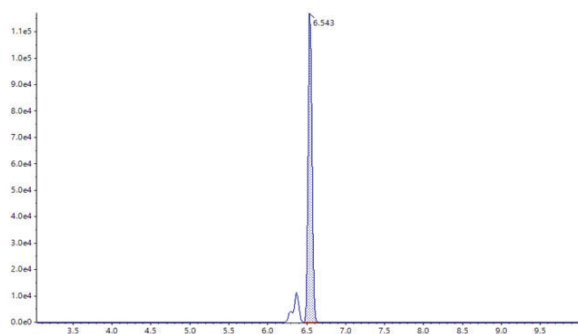


図 1 PFHxS 標準液 (2 ng/mL) のクロマトグラム

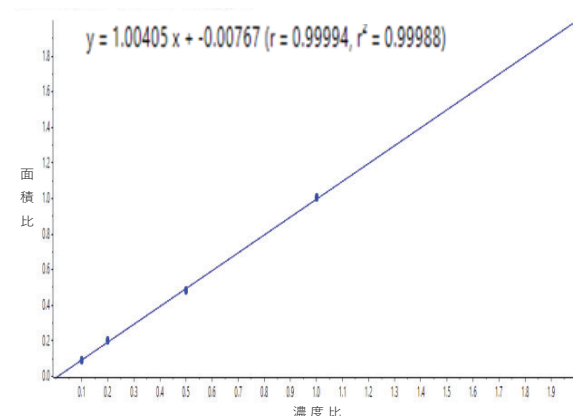


図 2 PFHxS の検量線

3.2 装置検出下限値及び装置定量下限値

化学物質環境実態調査実施の手引き⁹⁾ (令和 2 年度版) (以下、「手引き」とする。)に準拠し、装置検出下限値 (以下、「IDL」とする。)及び装置定量下限値 (以下、「IQL」とする。)を算出した。PFHxS の IDL は 0.03 μg/L (試料換算で 0.3 ng/L), IQL は 0.08 μg/L (試料換算で 0.8 ng/L) であった。

なお、同様にして算出した PFOS 及び PFOA の IDL はそれぞれ 0.03 μg/L (試料換算で 0.3 ng/L), IQL はそれぞれ 0.09 μg/L (試料換算で 0.9 ng/L) であった。

3.3 測定方法の検出下限値及び定量下限値

手引き⁹⁾に準拠し、精製水に混合標準液を 2 ng/L となるように添加した試料を 10 回併行分析して測定方法の検出下限値 (以下、「MDL」とする。)及び測定方法の定量下限値 (以下、「MQL」とする。)を算出した。その結果、MDL は 0.5 ng/L, MQL は 1.4 ng/L であった。同様に算出した PFOS 及び PFOA の MDL は、順に 0.6 ng/L, 0.3 ng/L であり、MQL は順に 1.7 ng/L, 0.9 ng/L であった。これらの結果から、従来の PFOS, PFOA と同様に PFHxS の定量下限値は 1 ng/L とすることとした。

3.4 試料の測定結果

令和 6 年度に公共用水域地点海域 3 地点及び河川 16 地点の試料水の PFOS 及び PFOA 並びに PFHxS を測定した。その結果、PFOS 及び PFOA は、いずれも暫定指針値以下であった。PFHxS の検出値の範囲は定量下限値未満 (<1 ng/L) から 2 ng/L であり、当所の過去のデータ^{1~6)}と比較して、増加している地点はなく、同等又は減少傾向が認められた。

3.5 まとめ

当所で実施している PFOS 及び PFOA 分析法に PFHxS

を追加して一斉分析が可能か検討を行った。その結果、PFHxS の検量線は 0.1～2 ng/mL の範囲で良好な直線性を示し、IDL は 0.03 µg/L, MDL は 0.5 ng/L であり、PFOS 及び PFOA と同様に定量下限値 1 ng/L として、一斉分析が可能であると考えられた。

文献

- 1) 小原浩史，他：福岡市内河川水及び博多湾の有機フッ素化合物に関する汚染実態調査，福岡市保健環境研究所報，35，41～46，2010
- 2) 宗かよこ，他：福岡市内水環境中における有機フッ素化合物の環境実態調査および排出実態調査，福岡市保健環境研究所報，36，41～46，2011
- 3) 平野真悟，他：福岡市内水環境中における有機フッ素化合物の環境実態調査および排出実態調査（II），福岡市保健環境研究所報，38，45～49，2013
- 4) 平野真悟，他：宇美川および諸岡川における有機フッ素化合物の詳細調査，福岡市保健環境研究所報，38，55～58，2013
- 5) 山下紗矢香，他：福岡市の公共用水域における水質・底質中有機フッ素化合物調査，福岡市保健環境研究所報，40，74～79，2015
- 6) 高村範亮，他：福岡市における化審法関連物質の環境実態調査，福岡市保健環境研究所報，42，57～61，2017
- 7) 環境省水・大気環境局長通知環水大第2005281号・環水大土第2005282号：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，令和2年（2020年）5月28日
- 8) 環境省水・大気環境局水環境課長通知環水大発第2103262号：ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）について，令和3年（2021年）3月26日
- 9) 環境省大臣官房環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き（令和2年度版），令和3年（2021年）3月