（８-43）直接注入法によるPFOS、PFOA及びPFHxSの検査

○小宮山正造（豊田市上下水道局）　河澄　真（豊田市上下水道局）
伊藤　卓晃（豊田市上下水道局）　棚橋　靖仁（豊田市上下水道局）

１．はじめに

令和２年４月１日付でペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）が要検討項目から水質管理目標設定項目（目標値 50ng/L）に位置付けが変更された。また、令和３年４月１日付でペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）が要検討項目になった。

豊田市では、多くの施設、水源（稼働浄水場 24、54 水源）を有しており、厚生労働省が示す検査方法（通知法）は、サンプル濃縮等が必要であり多くの時間を有するため、現行の検査体制（職員数、分析機器数）で多くの検査を行うことは困難である。このため、短時間で検査が可能な直接注入法を試みたので報告する。

２．分析方法

試料の濃縮は行わず、フィルターろ過は省略した。LC／MS／MS の測定条件を表１に示す。標準品は、直鎖（Wellington 社製）のものをメタノールで希釈した。バイアルは PP 製、キャップはアルミ付きを使用した。移動相等由来の PFOA を分離するため、リテンションギャップ法を用いた。

表１　LC／MS／MS 測定条件

HPLC	SCIEX ExionLC™ AD
分析カラム	SunShell Core Shell Particle C18（孔径 2.6μm, 内径 3.0mm×長さ 50mm）
リテンション ギャップカラム	Delay column for PFAS（内径 3.0mm×長さ 30mm）
移動相	A:2mmol/L 酢酸アンモニウム /0.01%ギ酸/精製水
	B:アセトニトリル（LCMS 用）
グラジエント	30%B(0-0.7min)-100%B(10-12min)-30%B(12.1-15min)
流速	0.6 mL/min
カラム温度	40℃
注入量	40 μL
MS	Triple Quad 5500+
Ion Source	Turbo V™ Ion Source (ESI)

３．妥当性評価結果

厚生労働省通知の水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいて評価した結果を表２及び表３に示す。なお、PFOS 及び PFOA の定量は内部標準法で行った。添加回収試験の試料として、PFOS、PFOA 及び PFHｘS が含まれていない豊田配水場水質検査棟の水道水を用いた。直接注入法は、濃縮を行う通知法と比較すると感度不足のため定量下限値の確保が難しいが、目標値を満足した。定量下限値は、PFOS:2ng/L、 PFOA:5ng/L、 PFHxS:2ng/L である。

表２　検量線の評価結果

化合物名	真度	併行精度	判定
PFOS	98.9-100.3	1.00-6.55	○
PFOA	96.6-102.0	0.17-5.65	○
PFHxS	98.7-101.2	0.25-4.20	○

表３　添加試料の評価結果

化合物名	真度	併行精度	室内精度	判定
PFOS	99.2	6.44	9.36	○
PFOA	91.6	6.77	11.39	○
PFHxS	98.5	4.67	5.61	○

４. 地点

中切水源浄水場（急速ろ過＋エアレーション（ストリッピング）処理）の深井戸水源（中切水源）及び浄水

５. 調査結果と考察

表４　中切水源等の PFOS 等の測定結果　(ng/L)　ND:定量下限未満

地点	PFOS	PFOA	PFHxS	地点	PFOS	PFOA	PFHxS
中切１号井	5	6	ND	中切２号井	6	6	ND
中切３号井	2	ND	ND	中切４号井	6	7	ND
中切 10 号井	3	ND	ND	中切混和池	4	6	ND
中切浄水	3	6	ND	給水栓	3	5	ND

表４に中切水源、中切浄水場及び給水栓の結果の一部を示す。約 30 ある深井戸のうち PFOS は ND～6mg/L を検出した。PFOA は、ND～7mg/L を検出した。PFHxS は、全て定量下限未満であったが、一部井戸では図１のクロマトグラムに示すように明確なピークを認めた。PFHxS は、PFOS 等の代替品として使用されてきた経緯があるため、PFOS 等が検出された地点では、PFHxS も検出される可能性があり、本結果もこのことを示している。

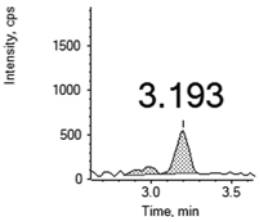

図１　PFHxS のクロマトグラム (中切 24 号井)

PFOS 及び PFOA は中切水源混和池、中切浄水場及び給水栓でほぼ同じ値を検出した。中切水源混和池は各水源を集水した中切水源浄水場の原水池であることから、当該浄水処理式では除去できないものであることがわかる。

図２に中切２号井及び 10 号井で検出した PFOS のクロマトグラムを示す。複数のピークを示し、最もリテンションタイムが遅いピークが直鎖 PFOS であり、それ以外が分岐鎖 PFOS である。直鎖と分岐鎖の比率は各井戸によって大きく異なった。PFOS の土壌に対する親和性が異性体ごとに異なることにより、このような現象が発生する場合があると言われている[1)]。今回の結果では、半径 500m 程度のごく限られた範囲内の井戸においても直鎖と分岐鎖の存在割合に違いがあることが明らかになった。

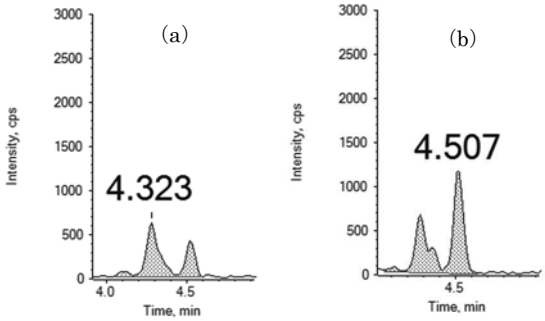

図２　PFOS のクロマトグラム（a）中切２号井 (b)中切 10 号井

６. まとめ

豊田市の浄水及び水源において、妥当性評価を満たした直接注入法で PFOS, PFOA 及び PFHxS を検査し、一部で検出した。検出した PFOS には直鎖及び分岐鎖があり、その比率は井戸ごとに異なった。また、今回の検査結果からは、現状の浄化方法（急速ろ過＋エアレーション（ストリッピング）処理）では、PFOS 等の除去ができないことが明らかとなった。

中切水源では取水している深井戸が多く存在し、また地下水は有害物質のリスクがあるものの汚染の把握や特定は非常に困難であり、井戸の稼働状況が変わることで水位の変化等で地下水脈や原水の組成が変化し、PFOS 等の濃度に影響する可能性があるため、特定の井戸から高濃度の検出があれば、特定水源の取水停止の検討が必要となる。そのため、今後も継続して監視を行う必要がある。

【参考文献】

1) 西野貴裕ほか; 東京都内地下水における有機フッ素化合物の汚染実態と土壌浸透実験における挙動の考察, 環境化学, Vol.25 No.3, pp.149-160, 2015