

水道水等におけるパーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の調査

宅間範雄・十川紘一*・大森真貴子*・西森一誠・福永和俊**

The Survey of PFOA & PFOS in the Tap Water and in the River Water

Norio TAKUMA, Koichi SOGAWA*, Makiko OMORI*,
Kazuo NISHIMORI and Kazutoshi FUKUNAGA**

【要旨】 高知県下の水道水源 7ヶ所及び公共用水域環境基準点 7ヶ所の合計14ヶ所で採水し、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) を測定した。PFOAは全ての採水地点から検出され、濃度は 検出限界値～ 2.3 ng/l であった。またPFOSは14ヶ所中10ヶ所から検出されその濃度は 0.1～0.5 ng/l であった。また、検出限界および定量限界濃度はPFOAでそれぞれ 1.5 ng/l および 1.8 ng/l、PFOSで 0.05 ng/l および 0.1 ng/l であった。

水を飲用に利用した場合の暴露による健康影響を考慮して、世界各地での飲料水中のPFOAやPFOSの暫定的指針値と比較したが、ほとんど影響がないと考えられた。

Key words : 水道水、河川水、PFOA、PFOS、LC/MS/MS、
Tap water , River water, PFOA, PFOS, LC/MS/MS

I はじめに

PFOAは自然には存在しない人工有機フッ素系化合物であり、調理用品の焦げ付き防止加工 (テフロンコーティング) や衣類や建材の撥水剤等の用途で幅広く利用されている。また、PFOAの関連物質であるPFOSは難分解性で残留性が高く哺乳類の体内・血液中などからも検出され¹⁾、環境汚染物質として近年問題となってきたとともに発がん性物質であるともいわれている。

平成 19 年 5 月の新聞記事²⁾では、淀川支流の安威川の下処理場周辺の試料から最大 87,000 ng/l のPFOAが検出されたとして、「フッ素汚染 関西深刻」と伝えている。

このようなことから当所では、PFOA及びPFOSの汚染が高知県にも広がっていることが考えられたため、環境研究センターと協同して県下の水道施設水源地でろ過などの処理直後の水道水、および公共用水

域の採水地点で採水した河川水のPFOA及びPFOS調査を実施した。

II 調査及び分析の方法

1. 採水

平成 20 年 6 月に下記の水源地及び公共用水域環境基準地点から試料約 21 を採取した。

水源地

安芸市上水道第一水源
香美市戸板島上水道水源
高知市水道局旭浄水場配水池
高知市水道局針木浄水場配水池
土佐市中島水源地
須崎市新荘取水所
四万十市上水道百笑水源

* 環境研究センター ** 高知市食肉検査所

公共用水域環境基準点

- 安芸川桁の木橋
- 奈半利川奈半利堰
- 物部川山田堰
- 鏡川潮江橋
- 仁淀川八田堰
- 新荘川高保木堰
- 四万十川具同

2. 試薬等

- PFOA (和光純薬製)
- PFOS (和光純薬製)
- メタノール (和光純薬製、HPLC用)
- アセトニトリル (関東化学製、HPLC用)
- 固相カラム GL-Pak3 (ジエールサイエンス製)

3. 装置及び測定条件

3.1. 固相抽出装置

装置：ザイマーク社製オートトレース E 型

3.2. 高速液体クロマトグラフ

装置：Waters 社製 LC2795

LC カラム：Inertsil ODS-3(150mm*2.1mm φ)

ガードカラム使用、カラム温度：30℃

移動相：A:5mM 酢酸アンモニウム水溶液

B:アセトニトリル

0-7min A:B=55:45

7-8min 直線グラジエント

8-15min A:B=5:95

流量 0.2ml/min

注入量 5 μl、測定時間 15min

3.3. タンデム型質量分析計

装置：JASCO International 社製 Micromass

Quattro Ultima™ Pt

測定法：MRM 法、イオン化:ESI (-)、

イオンソース温度 100℃、検出器電圧 650V

PFOA および PFOS の分析条件：500 μg/l の標

準液をシリジポンプを用いて直接 MS 装置に導入す

ることにより最適条件を求めた。

	PFOA	PFOS
プリカーサーイオン	413	499

プロダクトイオン	369	80
リテンションタイム	4.3min	11.7min

移動相及びカラムについては、通常 LC/MS/MS を使用する農薬や動物用医薬品分析に用いるもので、速やかに測定が行われる必要性を考慮しそれらの測定と同様のカラム、移動相を使用した。

また、LC のデガッサーを通すとゴーストピークが現れたため、移動相は事前に十分脱気し、装置本体のデガッサーは用いなかった。³⁾

4. 試験溶液の調製

上記の採水地点から採取した試料から試験溶液は、固相抽出装置を用い、齋藤ら⁴⁾の方法に準じて以下のとおり調整した。

試料水が pH6~11 の範囲内であることを確認。

GL-Pak3 固相カラム

CH₃OH }
 精製水 } コンディショニング

固相抽出装置

GL-Pak3

↓ 試料 1,000ml (流速 10ml/min)
 ↓ 洗浄 (精製水 10ml)
 ↓ 固相カラム乾燥 (窒素ガス)
 ↓ 溶出 1ml CH₃OH
 ↓ 溶出 2ml CH₃OH
 ↓ CH₃OH に窒素ガスを吹き付けて
 ↓ 1ml に定容 (試験溶液)

5. 検出限界及び定量限界

PFOA及びPFOS標準液の2 μg/l 溶液を n=5 で測定して得られたピーク面積値の標準偏差から 3σ を検出限界、10σ を定量限界として求めた。

IV 結果及び考察

各採水地点における、採水日時、温度、天候、pH 等の基本的情報及びPFOA、PFOSの濃度を表1に示した。

またPFOA及びPFOSのMRMクロマトグラムを図1に示した。さらに、検出限界及び定量限界

表 1 各採水地点における諸情報 及び PFOA・PFOS濃度

	採水日	時間	水温 ℃	気温 ℃	天候	pH	EC μ S/cm	PFOA ng/l	PFOS ng/l
水源地									
安芸市上水道第一水源	2008/6/13	8:30	17	18	晴れ	6.9	97	2.1	ND
香美市戸板島上水道水源	2008/6/11	10:30	16	27	曇り	6.9	181	2.3	0.2
高知市水道局旭浄水場配水池	2008/6/10	10:16	18	26	曇り	7.5	90	tr	ND
高知市水道局針木浄水場配水池	2008/6/10	9:15	19	22	曇り	7.4	85	tr	ND
土佐市中島水源地	2008/6/12	9:00	15	23	曇り	7.6	122	tr	0.1
須崎市新荘取水所	2008/6/9	9:15	16	20	晴れ	7.6	115	2.0	0.1
四万十市上水道百笑水源	2008/6/10	9:00	20	26	曇り	7.1	96	tr	0.2
公共用水域環境基準点									
安芸川柵の木橋	2008/6/24	12:10	20.6	23.0	曇り	7.4	86	tr	0.1
奈半利川奈半利堰	2008/6/24	10:55	20.5	24.2	曇り	7.0	183	tr	0.1
物部川山田堰	2008/7/1	14:10	20.6	28.5	晴れ	6.6	130	tr	ND
鏡川潮江橋	2008/7/2	9:35	19.5	23.5	小雨	7.0	200	tr	0.5
仁淀川八田堰	2008/6/19	15:30	19.9	25.2	曇り	7.4	93	tr	0.2
新荘川高保木堰	2008/6/27	15:50	22.2	27.8	晴れ	8.1	130	1.8	0.2
四万十川具同	2008/6/17	14:15	22.7	26.5	晴れ	7.6	83	tr	0.2

tr: 検出限界を超えたが定量限界以下であったもの。

岩手県環境保健研究センターの測定値

仁淀川 土佐市高岡	2.6	3.5
四万十川 高岡郡窪川町 (現 四万十町)	2.5	0.7
物部川 香美郡野市町 (現 香美市)	1.4	0.4
九州四国の平均値	1.93	0.89

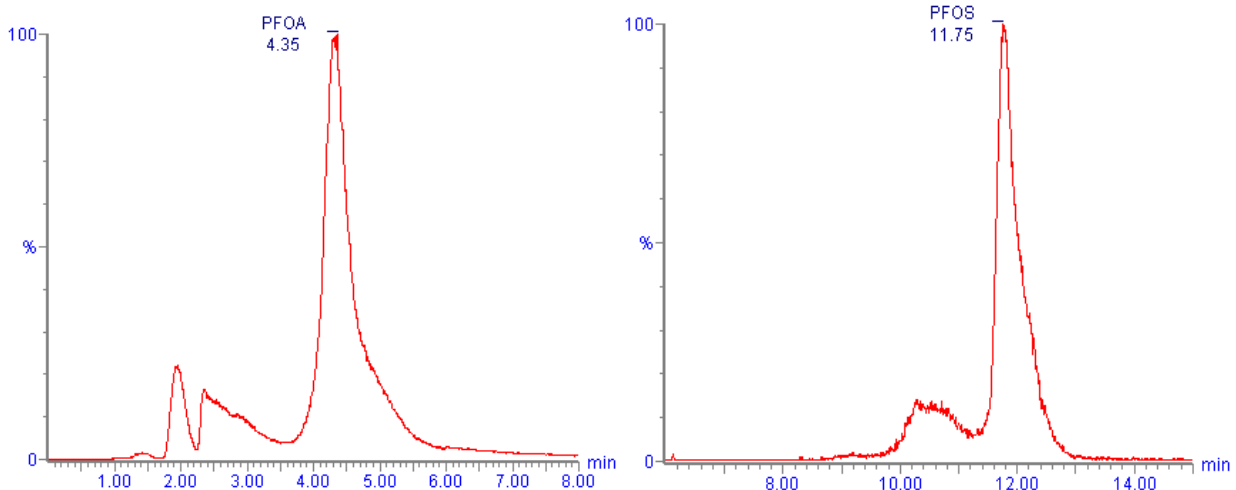


図1 代表的なPFOA及びPFOSのMRMクロマトグラム

表2 検出限界及び定量限界

	検出限界 ng/l	定量限界 ng/l
PFOA	1.5	1.8
PFOS	0.05	0.1

を表2に示した。

PFOAは全ての採水地点から検出され、その範囲はtr~2.3 ng/lであり、平均で1.7 ng/lであった。(trは1.5 ng/lとして計算した。)

PFOSについては14ヶ所のうち10ヶ所から検出され、その範囲は0.1~0.5 ng/lでありPFOAに比

べて一桁程度少ない値であった。

齋藤ら⁴⁾が実施した全国河川のPFOA及びPFOSの高知県の3河川の測定値と九州四国の平均値についても表1に示した。

この値は今回の我々の測定値とほぼ一致していた。

さらに、この水を飲用として利用した場合を考慮し世界各地での暫定的指針値¹⁾を表3に示した。

表3 世界各地の暫定的指針値

国 (州)	PFOA ng/l	PFOS ng/l
アメリカ ニュージャージー	40	—
アメリカ ミネソタ	600	1,000
イギリス	300	300
ドイツ	300	300

指針値はPFOAで40～600 ng/l、PFOSで300～1,000 ng/lとなっており、高知県の採水地点の最も濃度の高い場所と比較してもPFOAで1/17程度、またPFOSで1/600程度であり、暴露による影響はほとんどないと考えられた。

今回調査した河川流域にPFOA及びPFOSを高濃度で検出した河川が認められなかったことから、現時点での高知県のバックグラウンドを調査したものと考えられた。

今後は、東京都のような污染源調査⁵⁾の必要は認められないが、污染源となりうる電子部品・デバイス製造業や輸送用機械器具製造業や飛行場排水等に留意する必要がある。

なお、この調査にあわせて使い古したフッ素樹脂加工を施したフライパン(容量3.2 l)に精製水2.2 lを入れ沸騰後10分間加熱した後放冷し冷後2.2 lまで精製水を加えた試料についても、同様に操作した試験溶液についても測定した。その結果は、PFOA、PFOSそれぞれ2.4 ng/l及び0.3 ng/lであった。

V まとめ

高知県下の水道水源及び公共用水域環境基準点の14ヶ所で採水し、PFOA及びPFOSを測定した。

その結果、PFOAは全ての採水地点から検出され、その濃度は検出限界値～2.3 ng/lであった。またPFOSは14ヶ所中10ヶ所から検出されその濃度は0.1～0.5 ng/lであった。

また、検出限界および定量限界濃度はPFOAでそれぞれ1.5 ng/l及び1.8 ng/l、PFOSで0.05 ng/l及び

0.1ng/lであった。

水を飲用に使用した場合の暴露による健康影響はほとんどないと考えられた。

謝辞

採水にご協力いただいた、高知市水道局担当者など各市の水道担当の方々に深く感謝いたします。

文献

- 1) 田中周平ら、世界10カ国21都市の水環境におけるPFOS、PFOA汚染の現況、水環境学会誌、2008、31(11)、665-670
- 2) 平成19年5月22日付け 神戸新聞 朝刊
- 3) jasco アプリケーションニュース 及び Jasco担当者私信
- 4) 齋藤ら、Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. J. Occup Health 2004 Jan; 46(1): 49-59
- 5) 西野ら、都内水環境におけるPFOSの污染源解明調査、東京都環境科学研究所年報、2008: 18-23