

水道原水・水道水中の有機フッ素化合物（PFAS）の検出実態調査について

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

1. 背景と目的

有機フッ素化合物（PFAS）の水道水質管理において、国立医薬品食品衛生研究所ではこれまで「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」（平成 15 年 10 月 10 日付け健水発第 1010001 号厚生労働省健康局水道課長通知）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。）の開発、分析法 Q&A の作成に協力してきた。

水質基準逐次改正検討会では、PFOS・PFOA・PFHxS 以外に情報・知見を収集する PFAS 類について要検討項目に追加することも念頭に検査方法の開発、検出状況の把握、対象物質の選定等の取り組みを進めていくこととされている。

そこで国立医薬品食品衛生研究所では、厚生労働省 水道課（現：環境省 水道水質・衛生管理室）からの依頼により、現段階で標準品が入手可能な 80 種の PFAS の一斉分析法を検討し、分析法の妥当性評価を行った上で、確立した分析法を用いて全国の水道原水および浄水に含まれる PFAS の検出実態調査を行い、総 PFAS の対象物質の選定に資するデータを得ることを目的とした。

2. 方法

2.1. 分析対象物質

現時点で標準品が入手可能であり、液体クロマトグラフィー質量分析（LC/MS）で分析が可能な 80 物質を選定した（表 1）。これらの対象物質には炭素数 4～8 の Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs), 炭素数 4～14, 16, 18 の Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)や、Per- and polyfluoroether carboxylic acids(PFECAs), Fluorotelomer sulfonic acids (FTSs)等が含まれ、EU で規制対象としている 20 物質, ISO21675 の分析対象である 30 物質, U.S. EPA Method 537, Method 533 および Method 1633 の分析対象である 40 物質を全て含んでいる。

表 1 分析対象物質 (#1-#28)

#	分類	化合物名	略称	内標準物質
1	Perfluoroalkyl sulfonic acids (PFSAs)	Perfluorobutane sulfonic acid	PFBS	¹³ C ₃ -PFBS
2		Perfluoropentane sulfonic acid	PFPeS	¹³ C ₃ -PFBS
3		Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS	¹³ C ₃ -PFHxS
4		Perfluoroheptane sulfonic acid	PFHpS	¹³ C ₃ -PFHxS
5		Perfluorooctane sulfonic acid	PFOS	¹³ C ₈ -PFOS
6		Perfluorononane sulfonic acid	PFNS	¹³ C ₈ -PFOS
7		Perfluorodecane sulfonic acid	PFDS	¹³ C ₈ -PFOS
8		Perfluoroundecane sulfonic acid	PFUnDS	¹³ C ₈ -PFOS
9		Perfluorododecane sulfonic acid	PFDoDS	¹³ C ₈ -PFOS
10		Perfluorotridecane sulfonic acid	PFTTrDS	¹³ C ₈ -PFOS
11	Perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs)	Perfluorobutanoic acid	PFBA	¹³ C ₄ -PFBA
12		Perfluoropentanoic acid	PFPeA	¹³ C ₅ -PFPeA
13		Perfluorohexanoic acid	PFHxA	¹³ C ₅ -PFHxA
14		Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	¹³ C ₄ -PFHpA
15		Perfluorooctanoic acid	PFOA	¹³ C ₈ -PFOA
16		Perfluorononanoic acid	PFNA	¹³ C ₉ -PFNA
17		Perfluorodecanoic acid	PFDA	¹³ C ₆ -PFDA
18		Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	¹³ C ₇ -PFUdA
19		Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	¹³ C ₂ -PFDoA
20		Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	¹³ C ₂ -PFDoA
21		Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	¹³ C ₂ -PFTeDA
22		Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	¹³ C ₂ -PFTeDA
23		Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	¹³ C ₂ -PFTeDA
24	Chloro-perfluoro alkylsulfonate (Cl-PFSAs)	8-chloroperfluoro-1-octanesulfonate	8Cl-PFOS	¹³ C ₈ -PFOS
25	Perfluoroethylcyclohexanesulfonate	Perfluoro-4-ethylcyclohexanesulfonate	PFECHS	-
26	Polyfluoroether sulfonates (PFESAs)	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	¹³ C ₈ -PFOS
27		11-Chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl-PF3OUdS	¹³ C ₈ -PFOS
28		Perfluoro(2-ethoxyethane)sulfonic acid	PFEESA	¹³ C ₃ -PFHxS

表 1 分析対象物質 (#29-#56)

#	分類	化合物名	略称	内標準物質
29	Per- and polyfluoroether carboxylic acids (PFECAs)	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA (GenX)	¹³ C ₃ -HFPO-DA
30		4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	¹³ C ₉ -PFNA
31		Perfluoro-3-methoxypropanoic acid	PFMPA	¹³ C ₅ -PFPeA
32		Perfluoro-4-methoxybutanoic acid	PFMBA	¹³ C ₅ -PFHxA
33		Nonafluoro-3,6-dioxaheptanoic acid	NFDHA	¹³ C ₄ -PFHpA
34	Fluorotelomer sulfonic acids (FTSs)	1H,1H, 2H, 2H-Perfluorohexane sulfonic acid	4:2FTS	¹³ C ₂ -6:2FTS
35		1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctane sulfonic acid	6:2FTS	¹³ C ₂ -6:2FTS
36		1H,1H, 2H, 2H-Perfluorodecane sulfonic acid	8:2FTS	¹³ C ₂ -6:2FTS
37		1H,1H,2H,2H-perfluorododecane sulfonic acid	10:2FTS	¹³ C ₂ -6:2FTS
38	Perfluorooctane sulfonamides (FOSAs)	Perfluoro-1-butane sulfonamide	PFBSA	¹³ C ₈ -FOSA
39		Perfluoro-1-hexane sulfonamide	PFHxSA	¹³ C ₈ -FOSA
40		Perfluoro-1-octane sulfonamide	PFOSA	¹³ C ₈ -FOSA
41		Perfluoro-1-decane sulfonamide	PFDSA	¹³ C ₈ -FOSA
42		N-methylperfluoro-1-butanefulfonamide	N-MeFBSA	¹³ C ₈ -FOSA
43		N-methyl perfluorooctane sulfonamide	N-MeFOSA	¹³ C ₈ -FOSA
44		N,N-dimethylperfluoro-1-octanesulfonamide	N,N-Me ₂ FOSA	¹³ C ₈ -FOSA
45		N-ethyl perfluorooctane sulfonamide	N-EtFOSA	¹³ C ₈ -FOSA
46	Perfluorooctane sulfonamidoacetic acids (FOSAAAs)	Perfluorooctane sulfonamidoacetic acid	PFOSAA	d ₃ -MeFOSAA
47		N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NMeFOSAA	d ₃ -MeFOSAA
48		N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NEtFOSAA	d ₃ -MeFOSAA
49	Perfluorooctane sulfonamide ethanols (FOSEs)	2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	N-MeFOSE	d ₇ -N-MeFOSE
50		2-(N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamido)-ethanol	N-EtFOSE	d ₇ -N-MeFOSE
51	Telomer alcohols (FTOHs)	2-Perfluorobutyl ethanol (4:2)	FBET	¹³ C-FHET
52		1-Perfluoropentyl ethanol (5:2 secondary)	5:2sFTOH	¹³ C-FHET
53		2-Perfluorohexyl ethanol (6:2)	FHET	¹³ C-FHET
54		1-Perfluoroheptyl ethanol (7:2 secondary)	7:2sFTOH	¹³ C-FHET
55		2-Perfluorooctyl ethanol (8:2)	FOET	¹³ C-FHET
56		2-Perfluorodecyl ethanol (10:2)	FDET	¹³ C-FHET

表 1 分析対象物質 (#57-#80)

#	分類	化合物名	略称	内標準物質
57	Telomer acids (FTAs)	2-Perfluorohexyl ethanoic acid (6:2)	FHEA	¹³ C-FOEA
58	Fluorotelomer carboxylic acids (FTCAs)	2-Perfluorooctyl ethanoic acid (8:2)	FOEA	¹³ C-FOEA
59		2-Perfluorodecyl ethanoic acid (10:2)	FDEA	¹³ C-FOEA
60		3-Perfluoropropyl propanoic acid (3:3)	FPrPA (3:3FTCA)	¹³ C-FOEA
61		3-Perfluoropentyl propanoic acid (5:3)	FPePA (5:3 FTCA)	¹³ C-FOEA
62		3-Perfluoroheptyl propanoic acid (7:3)	FHpPA (7:3FTCA)	¹³ C-FOEA
63	Unsaturated telomer acids (FTUAs)	2H-Perfluoro-2-octenoic acid (6:2)	FHUEA	¹³ C-FHUEA
64		2H-Perfluoro-2-decenoic acid (8:2)	FOUEA	¹³ C-FHUEA
65		2H-Perfluoro-2-dodecenoic acid (10:2)	FDUEA	¹³ C-FHUEA
66	Perfluoroalkylphosphonic acids (PFAPAs)	Perfluorohexylphosphonic acid	PFH _x PA	¹³ C ₂ -6:2PAP
67		Perfluorooctylphosphonic acid	PFOPA	¹³ C ₂ -6:2PAP
68		Perfluorodecylphosphonic acid	PFDPA	¹³ C ₂ -6:2PAP
69		6-Chloroperfluorohexylphosphonic acid	Cl-PFH _x PA	¹³ C ₂ -6:2PAP
70		8-Chloroperfluorooctylphosphonic acid	Cl-PFOPA	¹³ C ₂ -6:2PAP
71	Perfluoroalkylphosphinates (X:XPFPi)	Bis(perfluorohexyl)phosphinate	6:6PFPi	¹³ C ₄ -6:2diPAP
72		Perfluorohexylperfluorooctylphosphinate	6:8PFPi	¹³ C ₄ -6:2diPAP
73		Bis(perfluorooctyl)phosphinate	8:8PFPi	¹³ C ₄ -6:2diPAP
74	Mono-substituted polyfluorinated phosphate esters (PAPs)	1H,1H,2H,2H-perfluorooctylphosphate	6:2PAP	¹³ C ₂ -6:2PAP
75		1H,1H,2H,2H-perfluorodecylphosphate	8:2PAP	¹³ C ₂ -6:2PAP
76	Di-substituted polyfluorinated phosphate esters (diPAPs)	6:2 Polyfluoroalkyl phosphate diester	6:2diPAP	¹³ C ₄ -6:2diPAP
77		6:2-8:2 Polyfluoroalkyl phosphate diester	6:2/8:2diPAP	¹³ C ₄ -6:2diPAP
78		8:2 Polyfluoroalkyl phosphate diester	8:2diPAP	¹³ C ₄ -6:2diPAP
79	Polyfluorinated phosphate esters (SAmPAPs)	2-(N-ethylperfluorooctane-1-sulfonamido)ethyl phosphate	SAmPAP	¹³ C ₄ -6:2diPAP
80		Bis[2-(N-ethylperfluorooctane-1-sulfonamido)ethyl] phosphate	diSAmPAP	¹³ C ₄ -6:2diPAP

2.2. 試料採取

厚生労働省水道課（当時）より、全国の水道事業者に調査を依頼し、調査に協力を頂いた各浄水場の水道原水および浄水を採水した。2020 年に 16 浄水場、2022 年に 37 浄水場、2023 年に 36 浄水場を採水し、合計で延べ 89 浄水場における水道原水 89 試料、浄水 89 試料の合計 178 試料を分析した。試料はガラス瓶あるいはポリエチレン瓶に採水し、採水当日に国立医薬品食品衛生研究所に発送した。国立医薬品食品衛生研究所では、試料到着後、速やかに前処理を行い、LC/MS/MS で分析した。

2.3. 前処理・分析方法

試料の前処理操作は通知法にしたがい、固相抽出により検水を 1000 倍濃縮した試料を LC/MS/MS により測定した。ただし、分析対象物質は幅広い物性を持つため、通知法に記載の 3 種の内部標準物質では回収率の補正が困難であることから、表 1 に記載の 23 種の内部標準物質を固相カラムの通水前に添加して、各分析対象物質の回収率の補正に用いた。固相カラムは逆相・弱陰イオン交換ミックスモードカラム（Oasis WAX, 日本ウォーターズ）を使用し、LC/MS/MS 分析は表 2 に示す条件で測定した。幾つかの PFSA および PFCAs において、直鎖体以外に分岐異性体のピークがクロマト上に検出された場合は、面積値を合算して定量値を算出した。

表 2 LC/MS/MS 分析条件

機器	項目	設定値
LC	装置	Prominence UFLC (島津製作所)
	LC カラム	InertSustain AQ-C18 (2.1×150 mm, 3μm, ジーエルサイエンス)
	移動相 A	10 mM 酢酸アンモニウム
	移動相 B	メタノール
	移動相条件	B:10% (0-5 min) – B:100% (35-38 min)
	移動相流量	0.2 mL/min
	カラム温度	40°C
	注入量	10 μL
MS	装置	LCMS-8050 (島津製作所)
	検出器	SRM
	イオン化法	ESI ネガティブモード

3. 結果

水道原水・浄水試料の分析結果を表 3 に示す。水道原水・浄水試料のそれぞれについて、各分析対象化合物の分析結果を、5 ng/L 以下（あるいは定量下限未満）、5 ng/L 超 25 ng/L 以下、25 ng/L 超 50 ng/L 以下、50 ng/L 超の 4 水準に分類して集計した。

定量下限は 71 物質が 5 ng/L 以下であったが、Telomer alcohols (FTOHs) の 6 物質および Telomer acids (FTAs) の 3 物質は LC/MS/MS 測定による感度が悪く、定量下限が 5 ng/L 以上で

あったため（最大 20 ng/L）。また、N-MeFOSA と N,N-Me2FOSA は保持時間・モニターイオンが同じであり、個別の定量値が得られなかったため、N-MeFOSA としてまとめて定量した。

水道原水試料から、PFOS および PFOA の暫定目標値の 1/10 である 5 ng/L を超える濃度での検出があった物質は、PFSA および PFCA を中心とする 13 物質（PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBSA, PFHxSA, PFHxPA および PFOPA）であった。浄水試料からは上記のうち PFOPA を除く 12 物質が 5 ng/L を超える濃度での検出が見られた。なお、HFPO-DA (GenX) は、5 ng/L を超えて検出された試料はなかったが、水道原水試料からは最大 4.6 ng/L（2 地点）、浄水試料からは最大 3.0 ng/L が検出された。

これらの物質のうち、25 ng/L を超える濃度での検出があった物質は、水道原水試料では PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA および PFHxSA の合計 9 物質であった。ただし、いずれの物質も 25 ng/L を超過したのは 89 試料中 1～4 試料のみ（最大 4.5%）と低い割合であった。浄水試料では、PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFOA の 5 物質のみが 25 ng/L を超える濃度で検出されたが、最大で 2 試料のみ（2.2%）の超過であった。

また、50 ng/L を超える濃度で検出された物質は、水道原水試料では PFBS, PFOS, PFBA の 3 物質で、浄水試料では PFBA のみであった。浄水試料から PFOS あるいは PFOA が 50 ng/L を超えて検出された地点はなかった。

4. まとめ

水道水質管理において PFOS・PFOA・PFHxS 以外に情報・知見を収集する必要がある PFAS 類の選定に資するデータを得ることを目的として、現段階で標準品が入手可能な 80 種の PFAS の一斉分析法を検討し、分析法の妥当性評価を行った上で、確立した分析法を用いて全国の水道原水および浄水に含まれる PFAS の検出実態調査を行った。

2020 年に 16 浄水場、2022 年に 37 浄水場、2023 年に 36 浄水場において採水し、合計で 89 浄水場における水道原水 89 試料、浄水 89 試料の合計 178 試料を分析した。試料はガラス瓶あるいはポリエチレン瓶に採水し、採水当日に国立医薬品食品衛生研究所に発送した。国立医薬品食品衛生研究所では、試料到着後、速やかに前処理を行い、LC/MS/MS で分析した。

調査対象とした水道原水試料の幾つかにおいて、PFSA および PFCA を中心とする 13 物質（PFBS, PFHxS, PFOS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFBSA, PFHxSA, PFHxPA および PFOPA）が、PFOS および PFOA の暫定目標値の 1/10 である 5 ng/L を超える濃度で検出された。浄水試料からは上記のうち PFOPA を除く 12 物質が 5 ng/L を超える濃度で検出された。HFPO-DA (GenX) は、5 ng/L を超えて検出された試料はなかったが、水道原水試料からは最大 4.6 ng/L（2 地点）、浄水試料からは最大 3.0 ng/L が検出された。

また、50 ng/L を超える濃度で検出された物質は、水道原水試料では PFBS, PFOS, PFBA の 3 物質で、浄水試料では PFBA のみであった。浄水試料から PFOS あるいは PFOA が 50 ng/L を超えて検出された地点はなかった。

以上

表 3. 水道原水・浄水試料中の PFAS 分析結果 (#1-#28)

#	分類	略称	水道原水試料				浄水試料			
			5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超	5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超
1	PFSA _s	PFBS	85	2	1	1	86	2	0	1
2		PFPeS	89	0	0	0	89	0	0	0
3		PFHxS	82	6	1	0	82	7	0	0
4		PFHpS	89	0	0	0	89	0	0	0
5		PFOS	65	18	4	2	69	19	1	0
6		PFNS	89	0	0	0	89	0	0	0
7		PFDS	89	0	0	0	89	0	0	0
8		PFUnDS	89	0	0	0	89	0	0	0
9		PFDoDS	89	0	0	0	89	0	0	0
10		PFT _r DS	89	0	0	0	89	0	0	0
11	PFCAs	PFBA	63	23	3	0	65	22	2	0
12		PFPeA	74	14	1	0	73	15	1	0
13		PFHxA	68	18	3	0	69	19	1	0
14		PFHpA	79	9	1	0	83	6	0	0
15		PFOA	52	32	4	1	59	28	2	0
16		PFNA	75	14	0	0	81	8	0	0
17		PFDA	89	0	0	0	89	0	0	0
18		PFUnDA	89	0	0	0	89	0	0	0
19		PFDoDA	89	0	0	0	89	0	0	0
20		PFT _r DA	89	0	0	0	89	0	0	0
21		PFT _e DA	89	0	0	0	89	0	0	0
22		PFHxDA	89	0	0	0	89	0	0	0
23		PFODA	89	0	0	0	89	0	0	0
24	Cl-PFSA _s	8Cl-PFOS	89	0	0	0	89	0	0	0
25	PFECHS	PFECHS	89	0	0	0	89	0	0	0
26	PFESA _s	9Cl-PF3ONS	89	0	0	0	89	0	0	0
27		11Cl-PF3OUdS	89	0	0	0	89	0	0	0
28		PFEEA	89	0	0	0	89	0	0	0

表 3. 水道原水・浄水試料中の PFAS 分析結果 (#29-#56)

#	分類	略称	水道原水試料				浄水試料			
			5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超	5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超
29	PFECAs	HFPO-DA (GenX)	89	0	0	0	89	0	0	0
30		ADONA	89	0	0	0	89	0	0	0
31		PFMPA	89	0	0	0	89	0	0	0
32		PFMBA	89	0	0	0	89	0	0	0
33		NFDHA	89	0	0	0	89	0	0	0
34	FTSs	4:2FTS	89	0	0	0	89	0	0	0
35		6:2FTS	89	0	0	0	89	0	0	0
36		8:2FTS	89	0	0	0	89	0	0	0
37		10:2FTS	89	0	0	0	89	0	0	0
38	FOSAs	PFBSA	87	2	0	0	88	1	0	0
39		PFHxSA	86	2	1	0	88	1	0	0
40		PFOSA	89	0	0	0	89	0	0	0
41		PFDSA	89	0	0	0	89	0	0	0
42		N-MeFBSA	89	0	0	0	89	0	0	0
43/44		N-MeFOSA	89	0	0	0	89	0	0	0
45		N-EtFOSA	89	0	0	0	89	0	0	0
46	FOSAAs	PFOSAA	89	0	0	0	89	0	0	0
47		NMeFOSAA	89	0	0	0	89	0	0	0
48		NEtFOSAA	89	0	0	0	89	0	0	0
49	FOSEs	N-MeFOSE	89	0	0	0	89	0	0	0
50		N-EtFOSE	89	0	0	0	89	0	0	0
51	FTOHs	FBET	89	0	0	0	89	0	0	0
52		5:2sFTOH	89	0	0	0	89	0	0	0
53		FHET	89	0	0	0	89	0	0	0
54		7:2sFTOH	89	0	0	0	89	0	0	0
55		FOET	89	0	0	0	89	0	0	0
56		FDET	89	0	0	0	89	0	0	0

表 3. 水道原水・浄水試料中の PFAS 分析結果 (#57-#80)

#	分類	略称	水道原水試料				浄水試料			
			5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超	5 ng/L 以下 定量下限未満	5 ng/L 超 25 ng/L 以下	25 ng/L 超 50 ng/L 以下	50 ng/L 超
57	FTAs FTCAs	FHEA	89	0	0	0	89	0	0	0
58		FOEA	89	0	0	0	89	0	0	0
59		FDEA	89	0	0	0	89	0	0	0
60		FPrPA (3:3FTCA)	89	0	0	0	89	0	0	0
61		FPePA (5:3 FTCA)	89	0	0	0	89	0	0	0
62		FHpPA (7:3FTCA)	89	0	0	0	89	0	0	0
63	FTUAs	FHUEA	89	0	0	0	89	0	0	0
64		FOUEA	89	0	0	0	89	0	0	0
65		FDUEA	89	0	0	0	89	0	0	0
66	PFAPAs	PFHxPA	86	3	0	0	88	1	0	0
67		PFOPA	87	2	0	0	89	0	0	0
68		PFDPA	89	0	0	0	89	0	0	0
69		Cl-PFHxPA	89	0	0	0	89	0	0	0
70		Cl-PFOPA	89	0	0	0	89	0	0	0
71	X:XPFPi	6:6PFPi	89	0	0	0	89	0	0	0
72		6:8PFPi	89	0	0	0	89	0	0	0
73		8:8PFPi	89	0	0	0	89	0	0	0
74	PAPs	6:2PAP	89	0	0	0	89	0	0	0
75		8:2PAP	89	0	0	0	89	0	0	0
76	diPAPs	6:2diPAP	89	0	0	0	89	0	0	0
77		6:2/8:2diPAP	89	0	0	0	89	0	0	0
78		8:2diPAP	89	0	0	0	89	0	0	0
79	SAmPAPs	SAmPAP	89	0	0	0	89	0	0	0
80		diSAmPAP	89	0	0	0	89	0	0	0