

水質基準に関する省令の改正に係る説明会

PFOS・PFOAの検査法 検討状況について

国立医薬品食品衛生研究所

生活衛生化学部

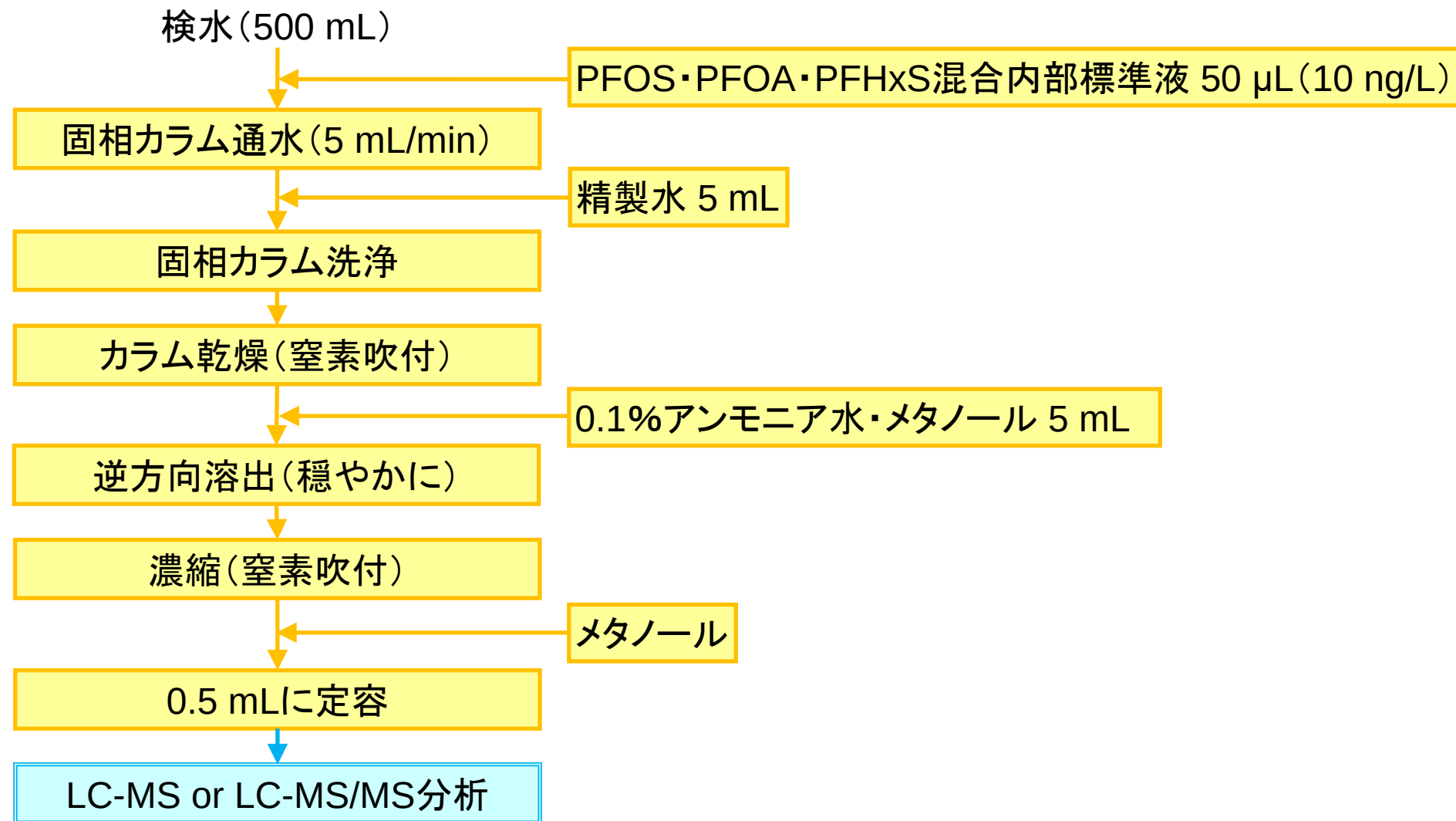
小林 憲弘

はじめに

- PFOS・PFOAの水道水質検査方法は、環境省から「水質管理目標設定項目の検査方法」(通知法)の中に、「目標31 固相抽出—液体クロマトグラフ—質量分析法」として示されている
- 通知法は「標準的な検査方法」として示したものであり、検査機関が自ら室内精度を含めた検査方法の妥当性評価を実施すれば、必ずしも通知法の通りに検査する必要はない
- しかし、令和8年4月の水質基準化の施行により、「水質基準に関する省令の規定に基づき環境大臣が定める方法」(告示法)による検査が義務付けられる
- 水質基準の適合判定を行う際には告示法のとおり検査する必要があることから、全ての検査機関が告示法を用いてPFOS・PFOAの検査を行うことができるように、環境省および国立医薬品食品衛生研究所では、通知法の課題や問題点を踏まえて改良した検査方法を告示法として発出できるように現在、検討を行っている
- 本日は、PFOS・PFOAの告示法の検討状況について説明する

PFOS・PFOA・PFHxSの水道水質検査方法について(通知法)

- 固相抽出により検水500 mLを0.5 mLに濃縮し(1000倍濃縮), LC/MS/MSにより分析する
- 固相抽出前に内部標準物質(^{13}C -PFOS・ ^{13}C -PFOA・ ^{13}C -PFHxS等)を検水に添加して回収率を補正する



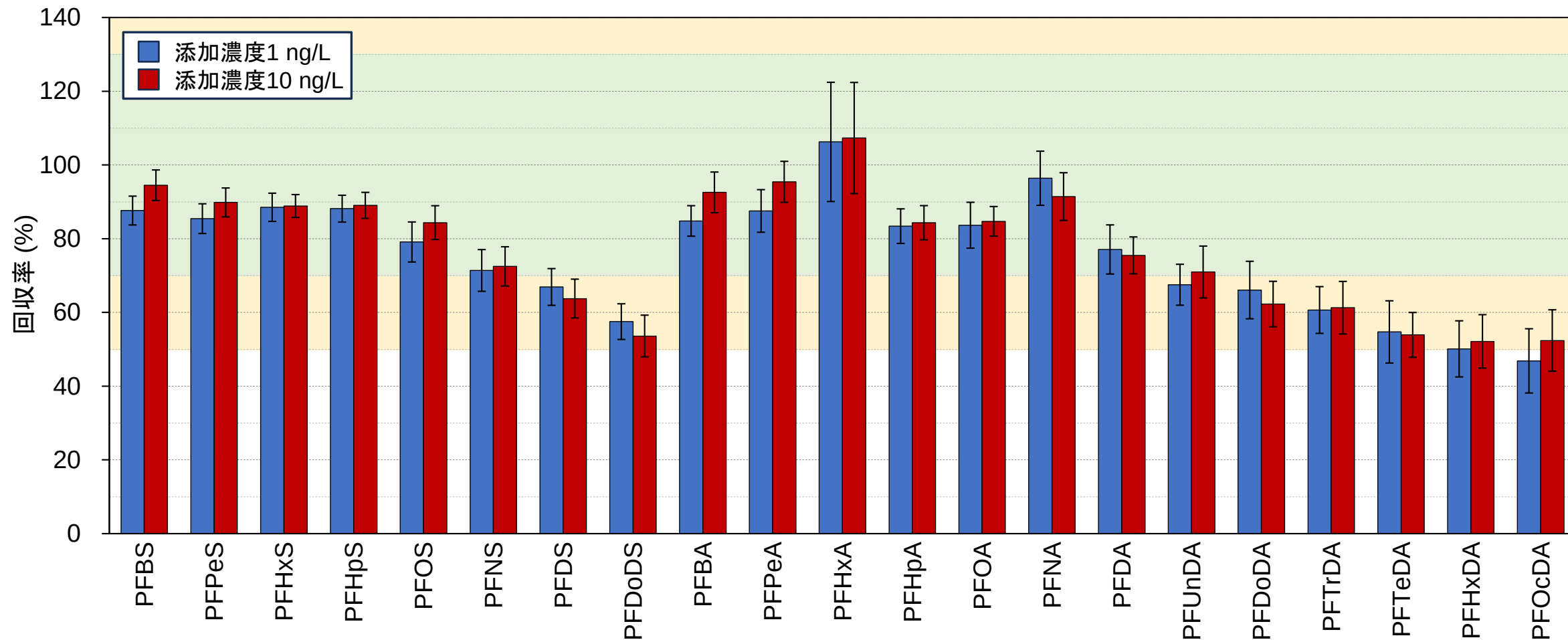
固相カラムの選択

- PFASの前処理では逆相あるいは陰イオン交換の固相カラムが用いられている
 - PFOS・PFOAの2物質はどちらのカラムでも分析(保持)が可能
 - 炭素鎖の短い(極性が強い)PFASは, 逆相カラムでは保持されにくい
- PFOS・PFOAより短鎖のPFAS(PFBS, PFHxS等)の分析にも適用できるように, 通知法では「陰イオン交換カラム」の使用を規定

「陰イオン交換基を被覆したシリカゲル若しくはポリマー系充填剤を充填したもの又はこれと同等以上の性能を有するもの」と記載

種類	逆相カラム	陰イオン交換(WAX)カラム
代表的な製品	Oasis HLB, InertSep PLS-3等	Oasis WAX, InertSep MA-2, Bond Elut PFAS WAX等
溶出溶媒の例	メタノール	0.1%アンモニア水・メタノール
メリット	通水速度が10～20 mL/minと早い	回収率を上げるためにメタノールでの洗い込み可 炭素鎖の短い(極性が高い)PFASも保持可能
デメリット	炭素鎖の短い(極性が高い)PFASが保持されない	通水速度が～5 mL/minと遅く, 通水に時間が掛かる アンモニア水の取扱いに注意が必要

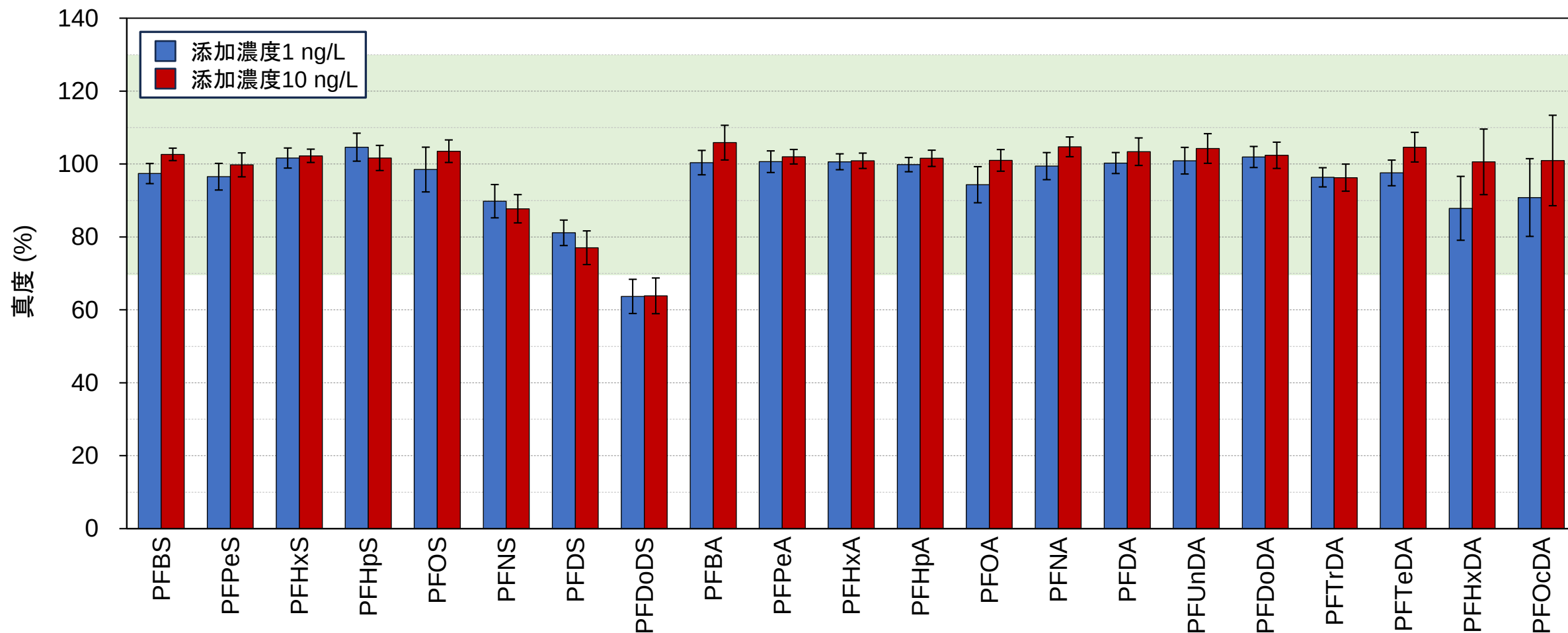
WAXカラムによるPFASの回収率(内標補正前, 16機関による結果)



Kobayashi et al.(2022) Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology*, **20**(6), 219–237. <https://doi.org/10.2965/jwet.22-058>

- 長鎖のPFASは回収率が低く, PFDS, PFDoDSと, PFUnDAよりも長いPFCAの平均回収率は70%以下
- PFHxDAとPFOcDAの平均回収率は50%以下

WAXカラムによるPFASの内標補正後の回収率(真度, 16機関による結果)



Kobayashi et al.(2022) Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology*, **20(6)**, 219–237. <https://doi.org/10.2965/jwet.22-058>

○ 全てのPFAS(PFD_oDSを除く)の真度は70–130%の範囲内

- PFD_oDSの真度が低い理由は、回収率補正に¹³C-PFOSを用いているため(良好な真度を得るには、物性が類似したものを使用する必要あり)

PFOS・PFOA・PFHxSのLC/MS/MS分析条件の例

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	アセトニトリル
	移動相条件	B:25% (0-1 min) – B:100% (26-30 min)
	移動相流量	0.2 mL/min
	カラム温度	40℃
	注入量	5 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
	その他のMS条件	ネブライザーガス流量: 3 L/min, ドライングガス流量: 10 L/min ヒーティングガス流量: 10 L/min, インターフェイス電圧: -3.0 kV インターフェイス温度: 300℃, 脱溶媒温度: 500℃ DL温度: 250℃, ヒートブロック温度: 400℃ コンバージョンダイノード電圧: 10 kV, CIDガス圧力: 270 kPa

Kobayashi et al.(2022) Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology*, **20(6)**, 219–237. <https://doi.org/10.2965/jwet.22-058>

定性・定量方法

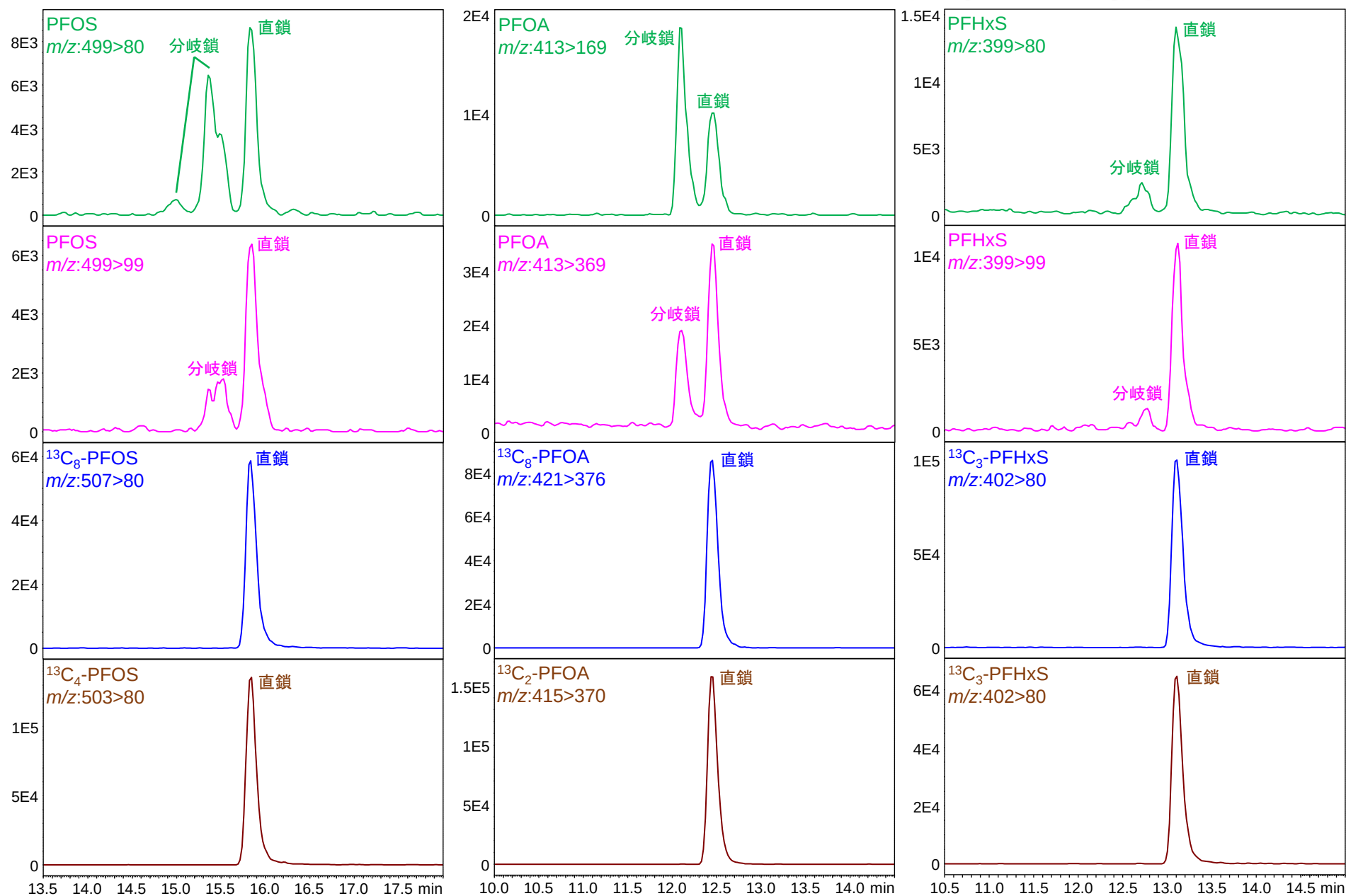
- PFOS・PFOA・PFHxSには直鎖・分岐鎖の異性体が存在する
 - 水道水質検査では、直鎖と分岐異性体のピーク面積を合わせて濃度を算定する
- モニターイオンによって、直鎖と分岐鎖の比率が異なる(定量値が変わる)
 - 十分な強度が得られ、なおかつ分岐異性体のピーク面積割合が高いプロダクトイオンを定量イオンとして通知法に記載

モニターイオンの例

化合物	種類	プリカーサイオン	定量イオン	確認イオン
PFOS	測定対象	499	80	99
PFOA	測定対象	413	169	369
PFHxS	測定対象	399	80	99
¹³ C ₄ -PFOS	PFOSの内標	503	80	99
¹³ C ₈ -PFOS	PFOSの内標	507	80	99
¹³ C ₂ -PFOA	PFOAの内標	415	370	169
¹³ C ₄ -PFOA	PFOAの内標	417	372	169
¹³ C ₈ -PFOA	PFOAの内標	421	376	172
¹³ C ₃ -PFHxS	PFHxSの内標	402	80	99
¹³ C ₆ -PFHxS	PFHxSの内標	405	80	99
¹⁸ O ₂ -PFHxS	PFHxSの内標	403	84	103

※:LC/MSで測定する場合はプリカーサイオンをモニターイオンとする

PFOS・PFOA・PFHxSのクロマトグラムの例



PFOS・PFOA の検査方法の課題と告示法での対応方針

1. 標準液の保存期間について

- **課題**: 標準液の用時調製が必要だが、標準液が非常に高価であり、用時調製はコストが掛かる
- **対応**: 保存中の分解がないことが確認できれば、通知法を見直すことも検討

2. 濃縮操作について

- **課題**: 検水500 mLを0.5 mLまで1000倍濃縮しているが、試料によっては結晶が析出し、分析に支障が出る
- **対応**: 濃縮倍率を下げる、濃縮倍率を自由化する等の濃縮操作を見直す

3. モニターイオンについて

- **課題**: 環境省が定めるPFOAの測定方法とモニターイオンが異なることで、検査結果に差が生じる可能性がある
- **対応**: モニターイオンを見直す必要があるか確認する
- **課題**: 通知法では例として示されているが、質疑応答集では通知法の定量イオンを用いて検査することを求めている
- **対応**: 通知法で示されるモニターイオンで検査を行う必要がある場合には、「例」を削除する

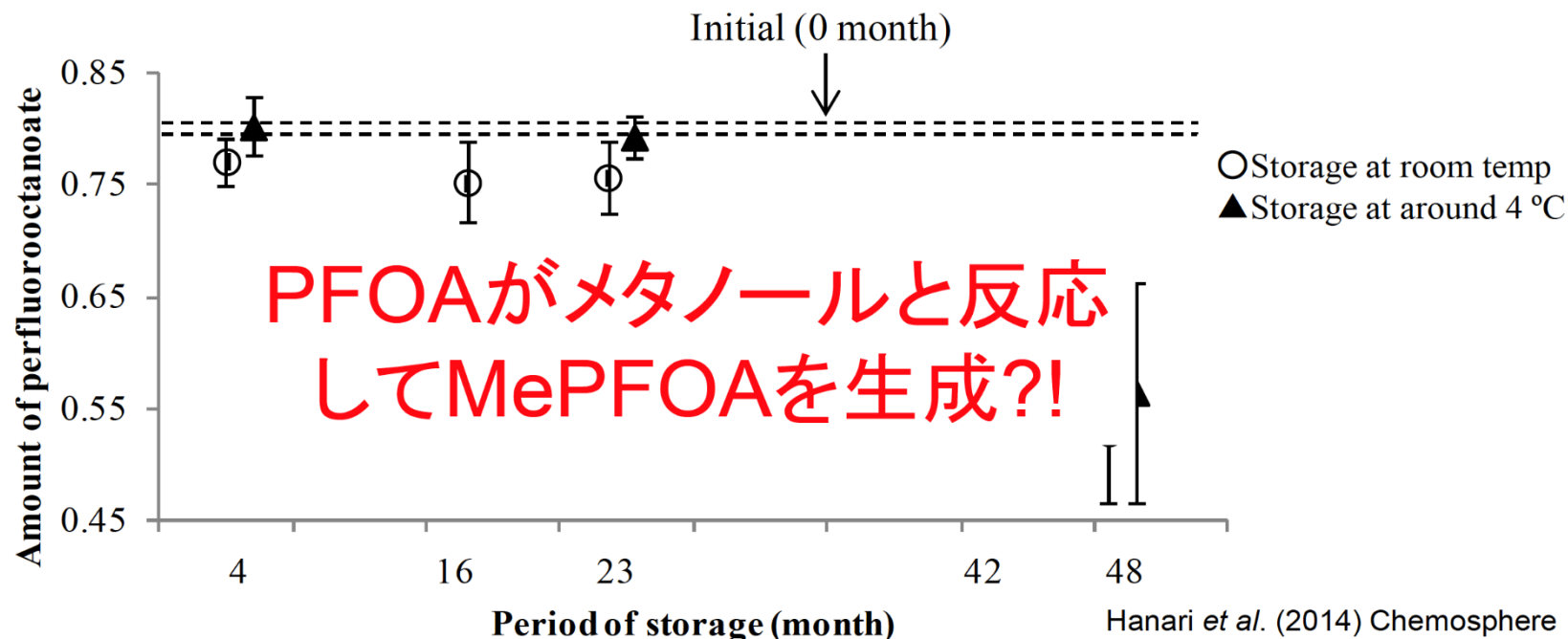
4. PFOS・PFOAの分岐異性体の評価について

- **課題**: 直鎖体と分岐異性体の検出感度は同等と仮定しているが、適切な評価ができていない可能性がある
- **対応**: 分岐異性体を適切に評価できる検査方法を開発する

1. PFOS・PFOA標準液の保存性について

「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)
(別添)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)の測定方法
において留意すべき事項について(<https://www.env.go.jp/hourei/add/e073.pdf>)」より抜粋

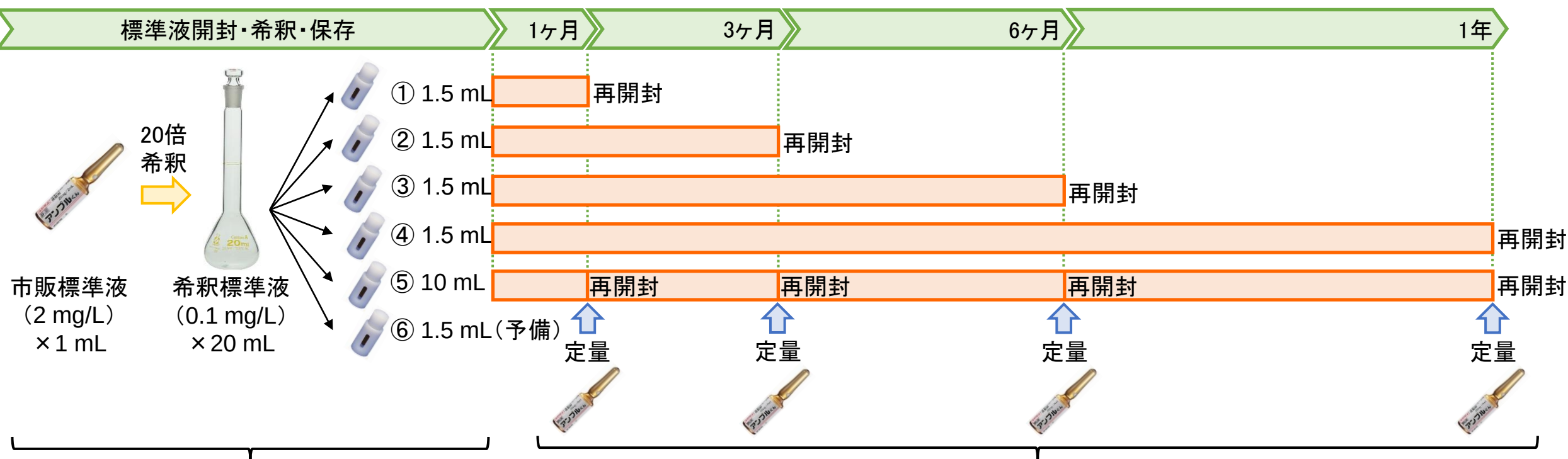
PFOAはメタノール溶媒中で保存した期間が長いほどエステル化が進み、濃度が低下することが示唆されているため、保存期間に留意が必要である。なお、アルカリ性に調整したメタノール溶媒を用いることで、PFOAのエステル化を防ぐことができるとされている



- 上記の論文では、48ヶ月後に濃度が低下しているが、24ヶ月までは大きな濃度低下は見られていない
- 保存方法と期限を定めれば、標準液の保存は可能と考えられる

PFOS・PFOA・PFHxS標準液の保存性の検証試験

- 標準液は、和光純薬の3種混合標準液(2 mg/L)および3種混合内部標準液(2 mg/L)を使用
- 希釈標準液は、各試験時点のみで開封するもの(標準液の安定性を検証)と、繰り返し開封・使用するもの(繰り返し使用による揮発・コンタミの影響を検証)でそれぞれ別に小分けして保存する
- 国立衛研を含む12機関が本検証試験に参加, 2024年10月から試験開始



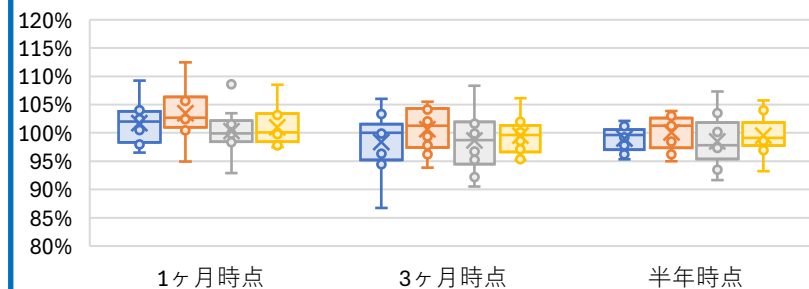
同一ロットの市販標準液(2 mg/L)を20倍希釈して通知法の記載濃度の標準液(0.1 mg/L)を調製し、①～⑤の5つに小分けして密閉・冷凍保存

保存後1ヶ月, 3ヶ月, 6ヶ月, 1年の各時点において再度開封して(⑤のみ開封・保存を繰り返す), 検量線の下限(5 μ g/L)を含む複数濃度の標準液を調製し, 未開封の市販標準液から調製した標準液と同一日にLC-MS/MSで測定し, ピーク面積および面積比に有意な差が見られるかどうか確認

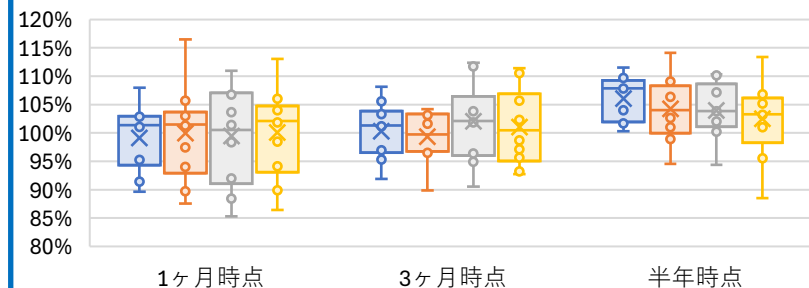
6ヶ月時点までの結果まとめ

PFOS面積比

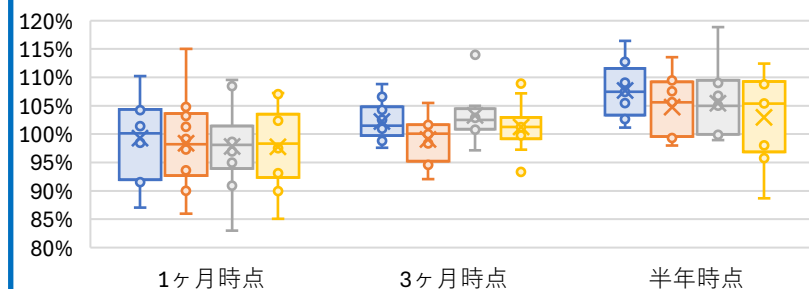
1 回容器 (2 µg/L) 繰返し容器 (2 µg/L)
1 回容器 (5 µg/L) 繰返し容器 (5 µg/L)



PFOS面積値

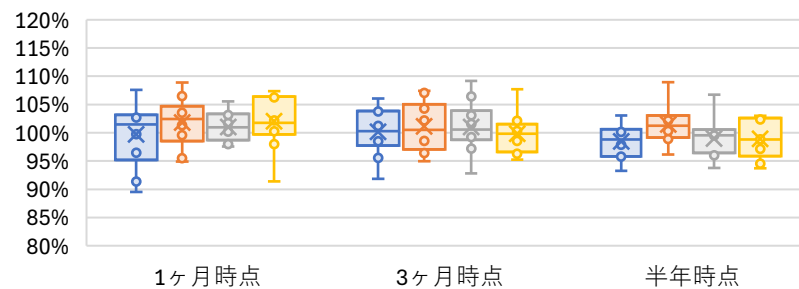


PFOS内標面積値

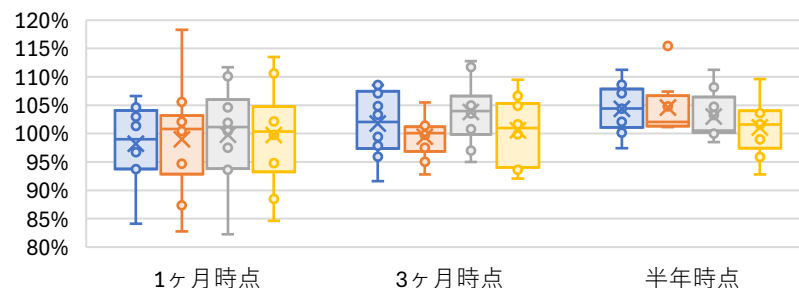


PFOA面積比

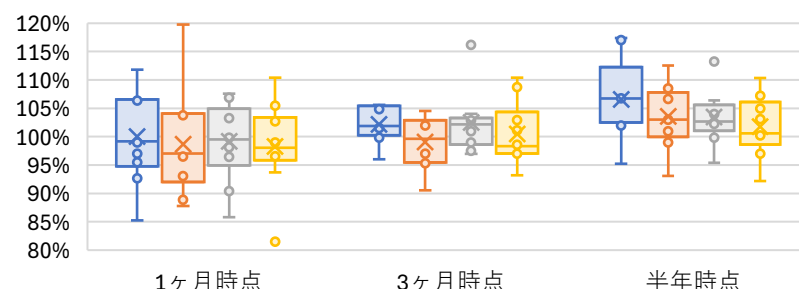
1 回容器 (2 µg/L) 繰返し容器 (2 µg/L)
1 回容器 (5 µg/L) 繰返し容器 (5 µg/L)



PFOA面積値

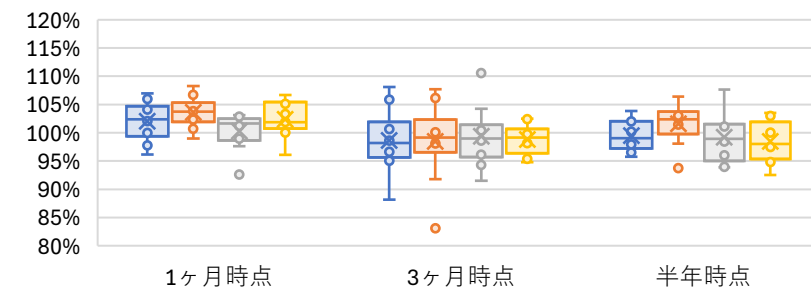


PFOA内標面積値

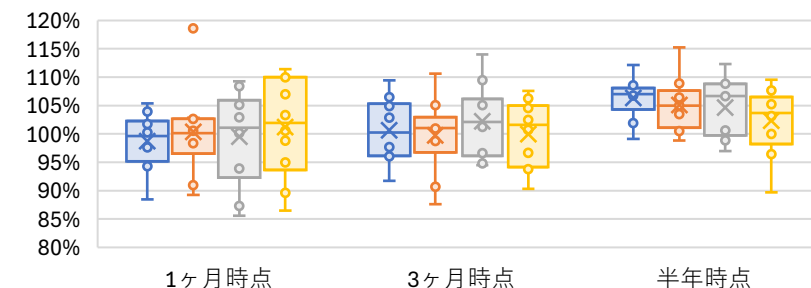


PFHxS面積比

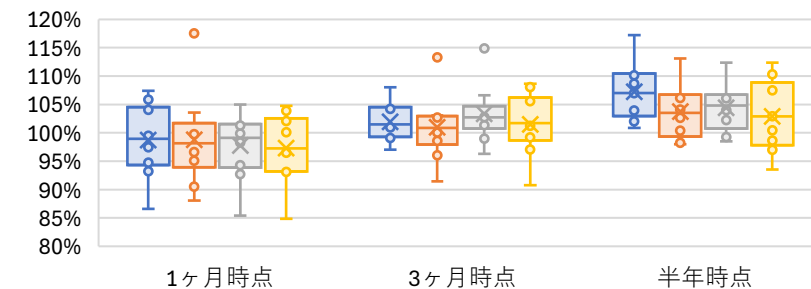
1 回容器 (2 µg/L) 繰返し容器 (2 µg/L)
1 回容器 (5 µg/L) 繰返し容器 (5 µg/L)



PFHxS面積値



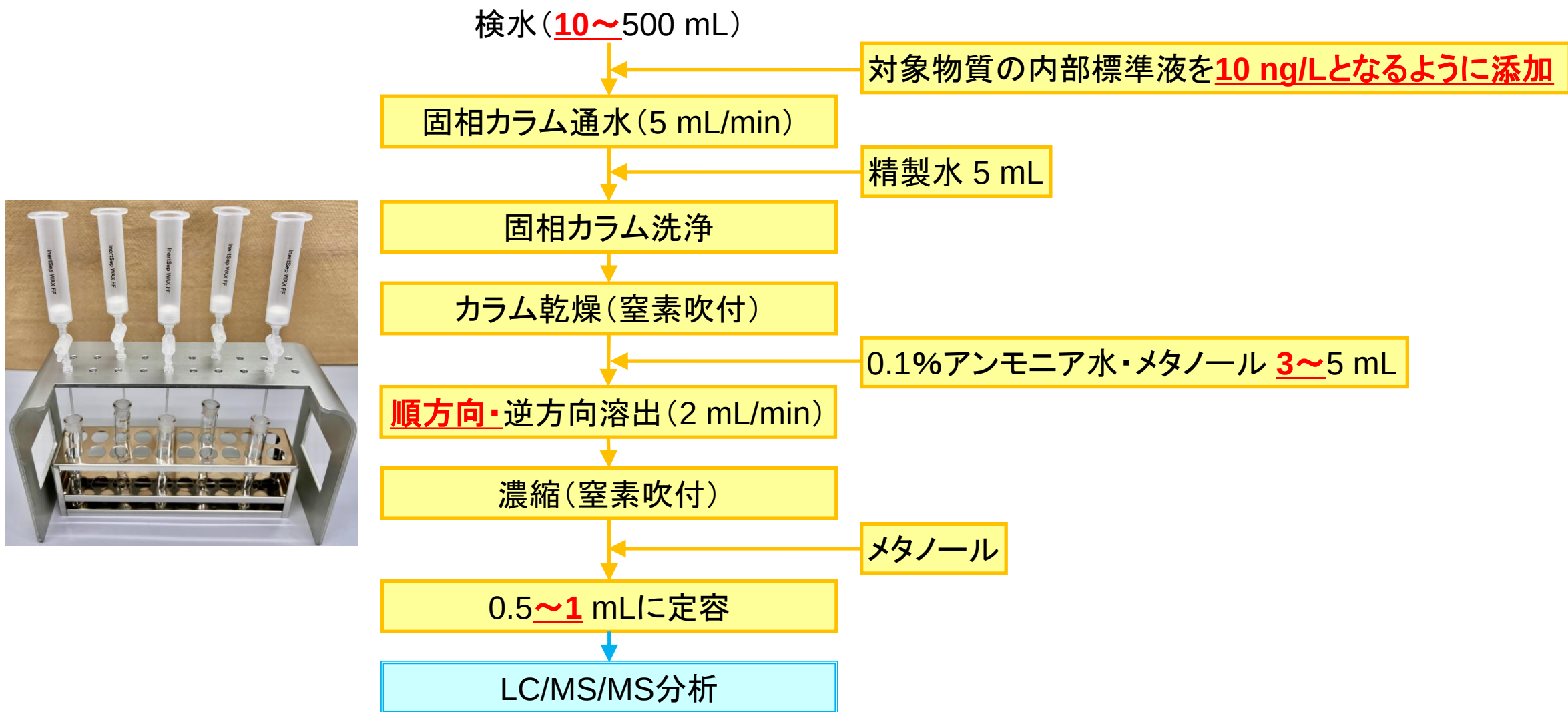
PFHxS内標面積値



- 面積比(測定対象／内標)に変化は見られないが、面積値は6ヶ月時点でやや増加。1回のみ開封，繰返し開封による差は見られない
- 混合標準液・混合内部標準液は，開封後6ヶ月時点まで保存可能と考えられるが，保存方法には注意する必要がある(容器の密閉状態の確認)

2. 濃縮操作の簡略化の検討(案)

- 保有する機器の性能に合わせて、固相抽出による検水の濃縮倍率を10～1000倍の範囲内で選択可
- 使用する固相に合わせて、固相の溶出方向(順方向・逆方向)と溶出溶媒量(3～5 mL)を選択可

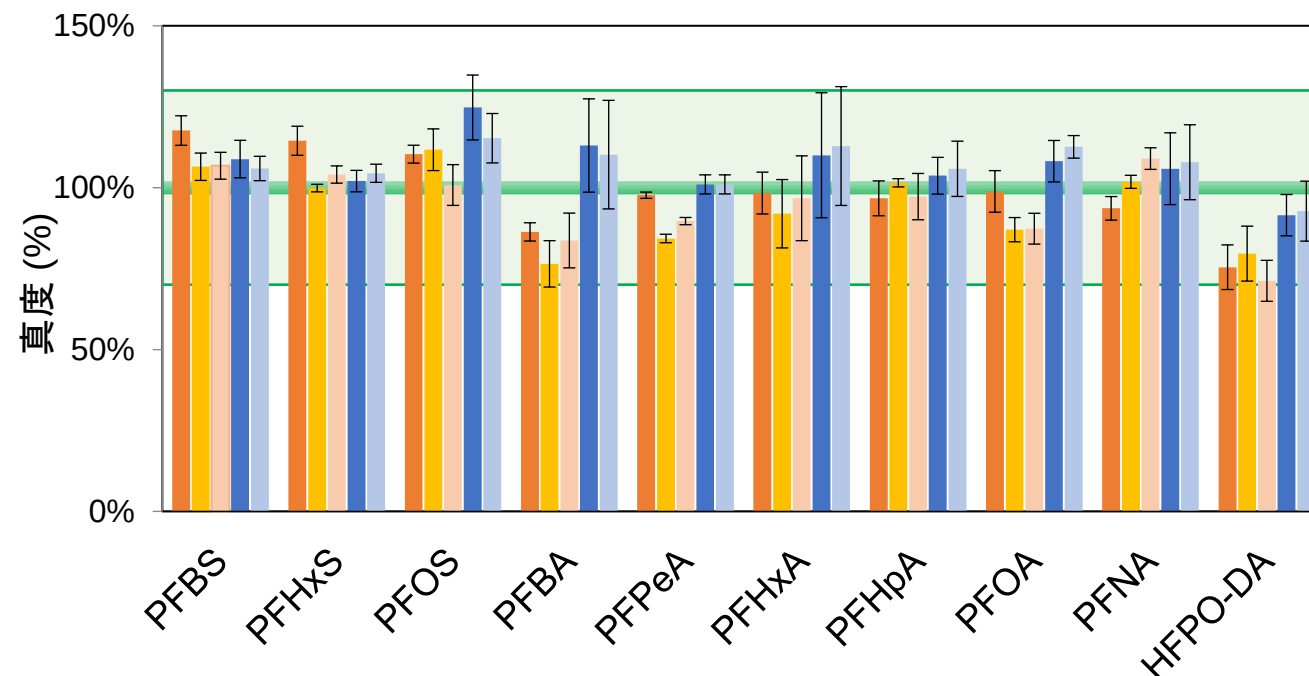


幾つかの濃縮パターンでの試験結果の例

20倍濃縮(10 mL⇒0.5 mL)における実験条件

固相カラム	Oasis	Oasis	Oasis	InertSep	InertSep
乾燥方法	N ₂ 吹付	N ₂ 吹付	N ₂ 吹付	空気加圧	N ₂ 吹付
溶出方向	逆方向	逆方向	順方向	順方向	順方向
溶出液量	5 mL	3 mL	5 mL	3 mL	3 mL

各実験条件における真度(内部標準法)

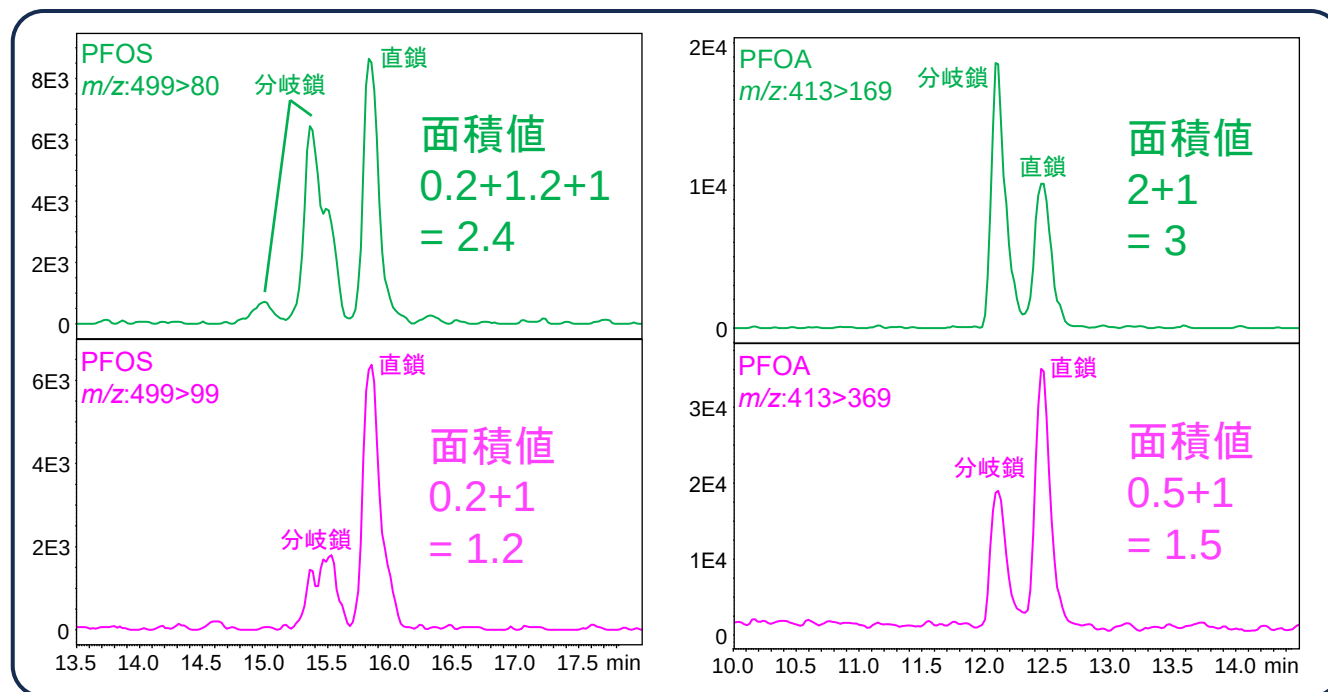


- 20倍濃縮で要検討項目を含む10種PFASは目標を満たす
- 10倍濃縮でもPFOS・PFOAは目標を満たすが、GenXはRSDが大きい

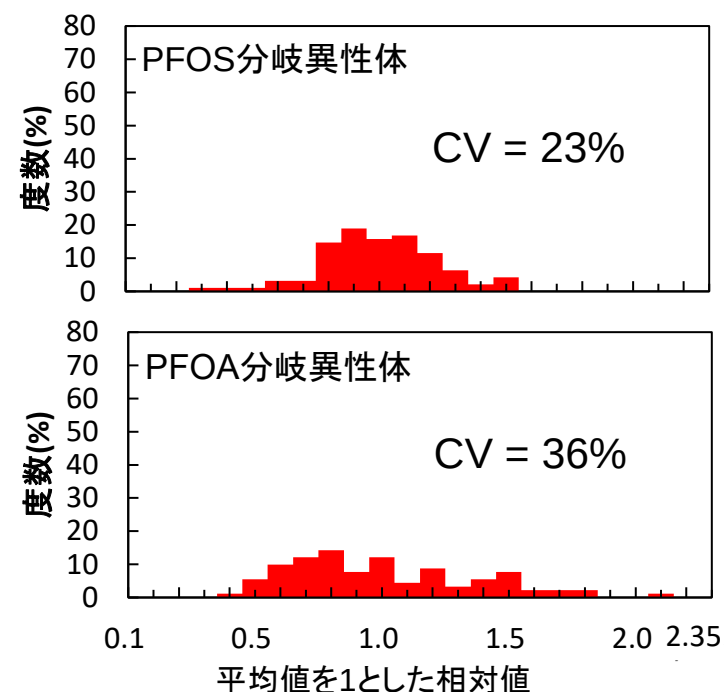


3&4. PFOS・PFOAの分岐異性体の評価について

- 水道水中のPFOS・PFOA等の分析では、直鎖以外に分岐異性体のピークが検出されることがある
- 水道水質検査の通知法「直鎖体のピーク面積のみを用いて検量線を作成し、PFOS、PFOA、PFHxSはそれぞれ直鎖と分岐異性体のピーク面積を合わせて濃度を算定する」
- 環境水分析の通知法「直鎖体と分岐異性体の感度は同等と仮定し、直鎖体の標準品で作成した検量線により試料に含まれる分岐異性体を定量してよい」



出典: 厚生労働省 (2021) PFOS及びPFOA固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法質疑応答集 (Q&A)

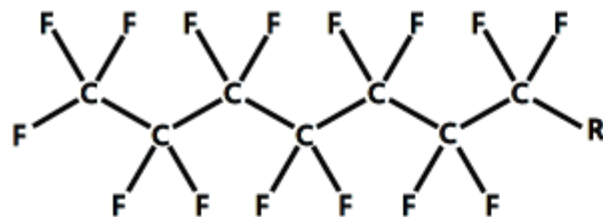


出典: 環境省 (2023) 令和4年度環境測定分析統一精度管理調査報告書

➤ 実際には異性体毎のイオン化効率や、フラグメントイオンの生成率等の違いによって直鎖体と分岐異性体の感度は異なるため、同一試料の分析でも方法・機関によって分岐異性体の定量値が異なる

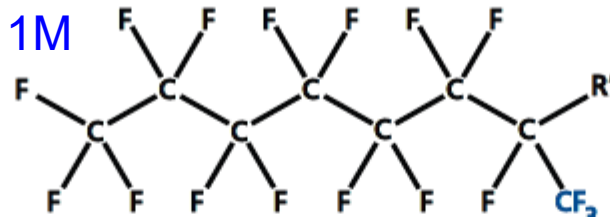
検討に用いたPFOS・PFOA分岐異性体の標準品

L



Linear

1M



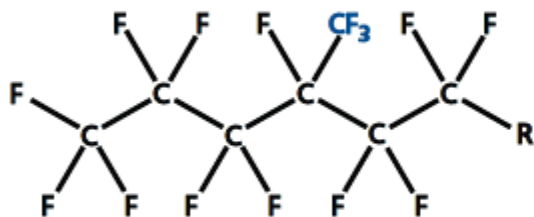
Perfluoro-1-methyl-

3M



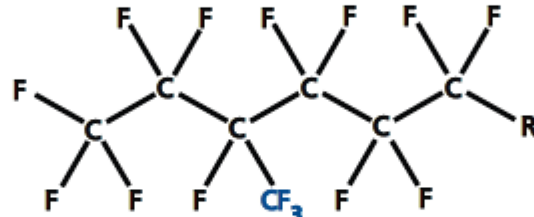
Perfluoro-3-methyl-

4M



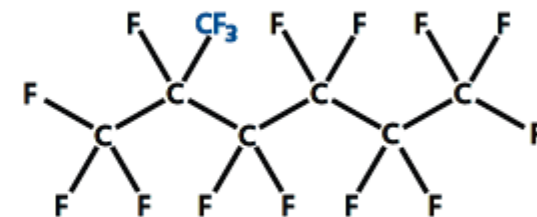
Perfluoro-4-methyl-

5M



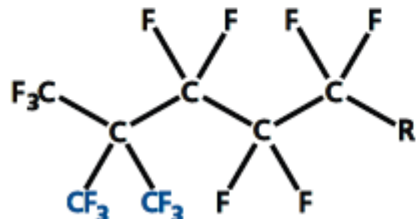
Perfluoro-5-methyl-

6M



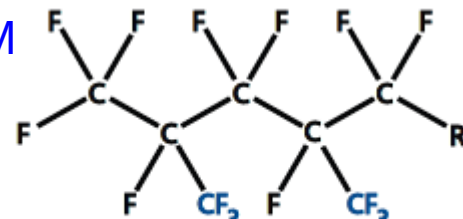
Perfluoro-6-methyl-

55DM



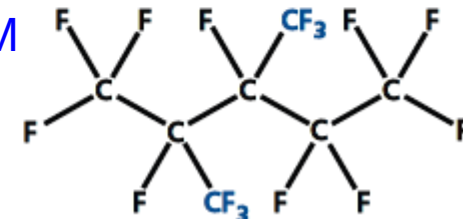
Perfluoro-5,5-dimethyl-

35DM



Perfluoro-3,5-dimethyl-

45DM



Perfluoro-4,5-dimethyl-

$R = \text{CO}_2^-$ and CF_2SO_3^-

$R' = \text{SO}_3^-$ only

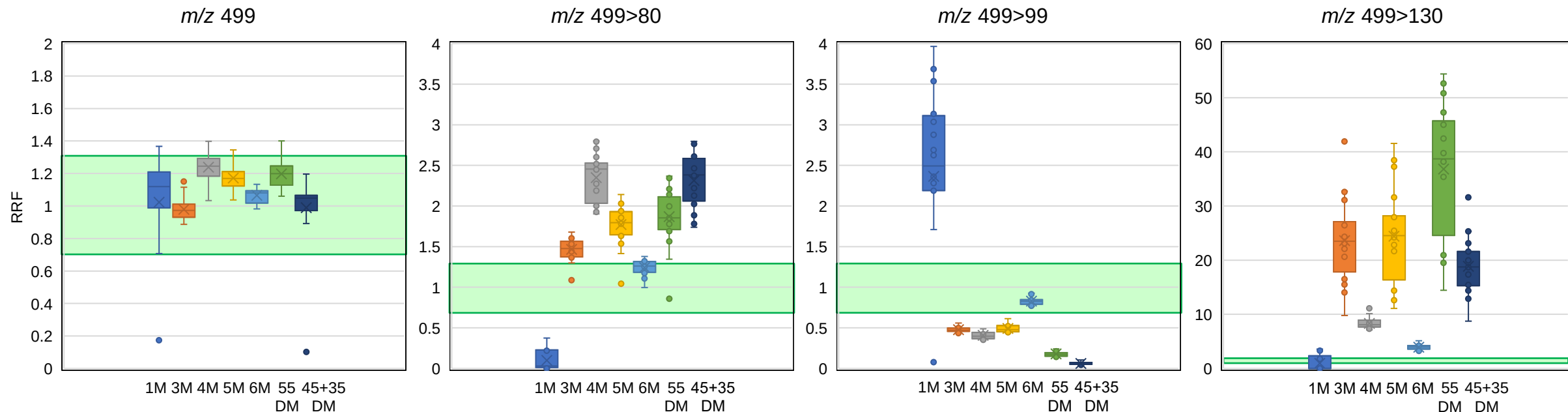
各分岐異性体の測定感度に関するバリデーション試験の実施

1. 国立衛研から参加機関にPFOS・PFOA直鎖(L), 分岐異性体(1M, 3M, 4M, 5M, 6M, 55DM, 45+35DM)の個別標準液(1-10 µg/L)を送付(同一ロットを同時に調製したもの)
2. 参加機関(合計20機関)は, 各機関で最適化した分析条件で各標準液をLC/MS/MSで測定
 - PFOS:
 m/z 499 (SIM)、499>80、499>99、499>130 (SRM) で測定
 - PFOA:
 m/z 413 (SIM)、413>369、413>169、413>219 (SRM)
 - PFOS内標($^{13}\text{C}_4$ -PFOS)
 m/z 503 (SIM)、503>80 (SRM) で測定
 - PFOA内標($^{13}\text{C}_2$ -PFOA):
 m/z 415 (SIM)、415>370 (SRM) で測定
3. 国立衛研は参加機関の測定結果を集約して解析



モニタリーオンによるPFOS各分岐異性体の直鎖体との感度比(RRF)

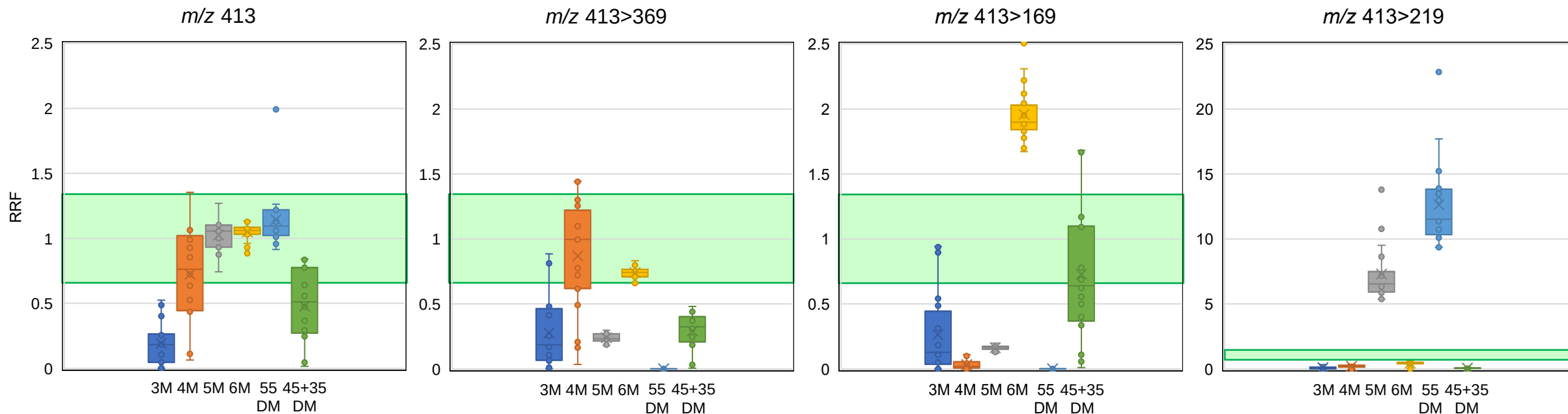
19



- m/z 499 (SIM): 全ての分岐異性体のRRFが1に近いが(0.98~1.2), 実試料ではSN比・選択性に問題あり
- m/z 499>80: 1Mの濃度を過小評価, それ以外の分岐異性体の濃度は1.2~2.3倍の過大評価
- m/z 499>99: 1Mの濃度を過大評価, 6Mは1に近く, それ以外の分岐異性体の濃度を過小評価
- m/z 499>130: 全ての分岐異性体の濃度を過大評価

モニタリングによるPFOA各分岐異性体の直鎖体との感度比(RRF)

20



- m/z 413 (SIM): 多くの異性体のRRFが1に近いが, SN比・選択性の観点で問題あり
- m/z 413>369: 4M, 6M以外の分岐異性体の濃度を過小評価
- m/z 413>169: 6Mの濃度を過大評価し, それ以外を除く分岐異性体の濃度を過小評価
- m/z 413>219: 異性体によって濃度が過大評価されるものと過小評価されるものがある

移動相(上)・装置メーカー(下)による各分岐異性体のRRFの違い

PFOS m/z 499>80

■ アセニト ■ メタノール

PFOS m/z 499>99

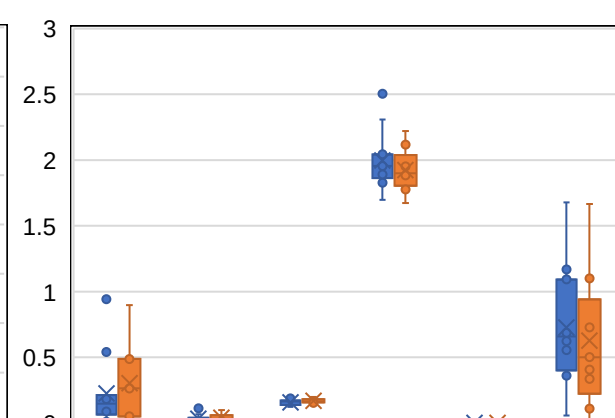
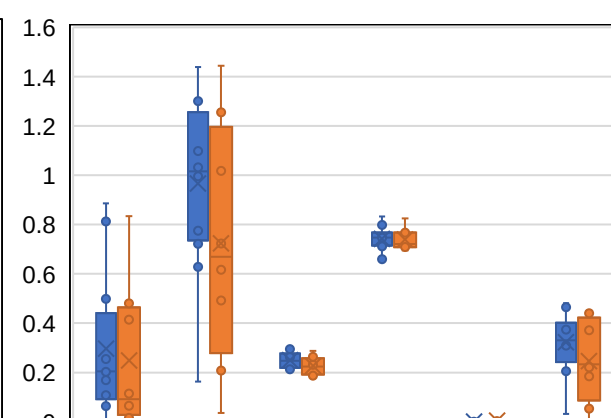
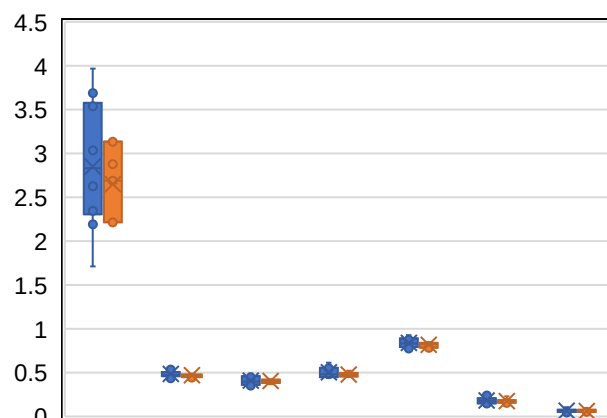
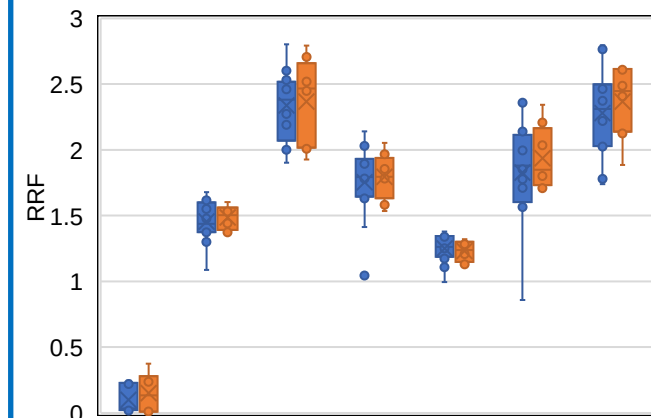
■ アセニト ■ メタノール

PFOA m/z 413>369

■ アセニト ■ メタノール

PFOA m/z 413>169

■ アセニト ■ メタノール

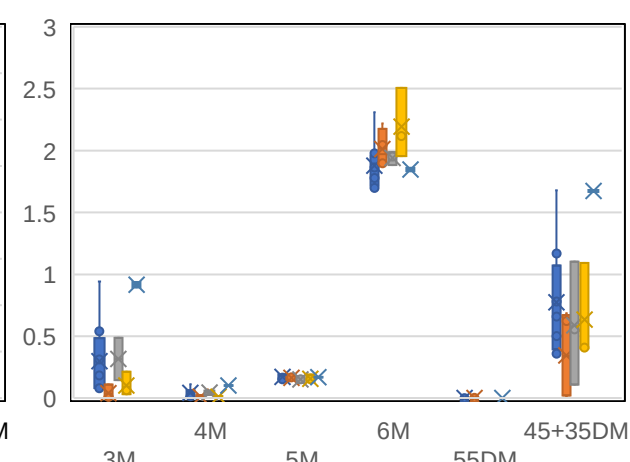
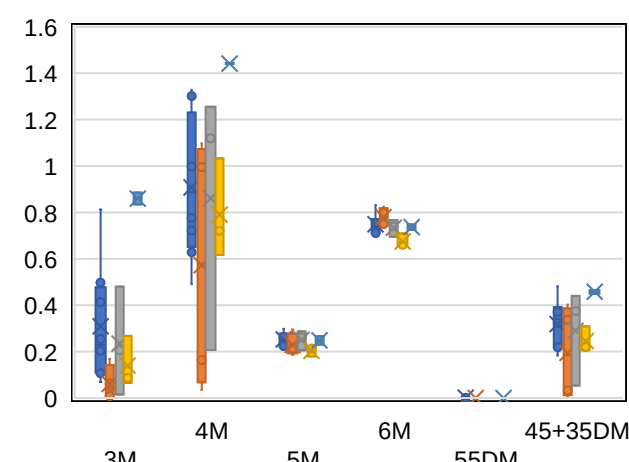
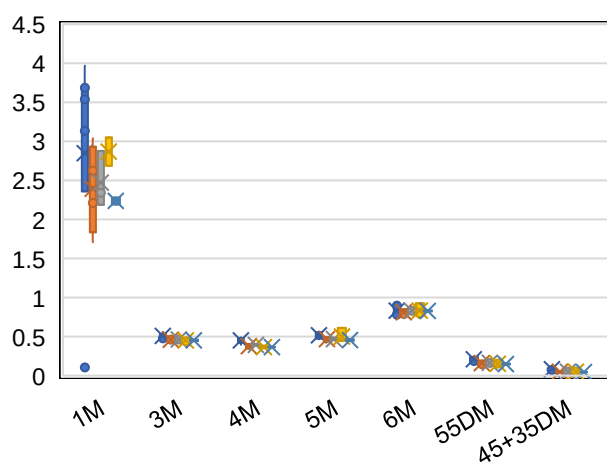
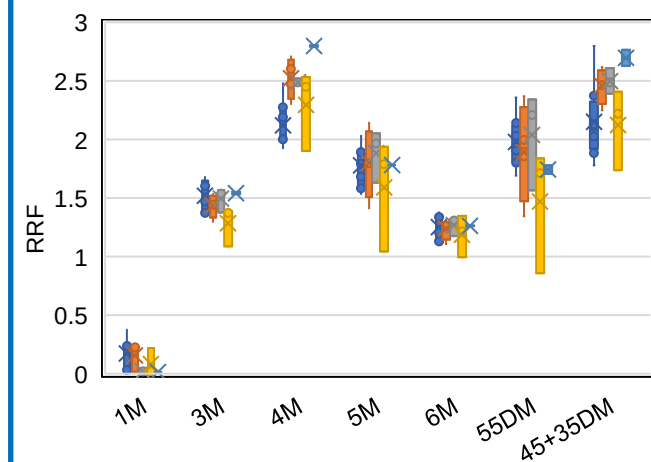


■ SCIEX ■ Agilent ■ 島津 ■ Waters ■ Thermo

■ SCIEX ■ Agilent ■ 島津 ■ Waters ■ Thermo

■ SCIEX ■ Agilent ■ 島津 ■ Waters ■ Thermo

■ SCIEX ■ Agilent ■ 島津 ■ Waters ■ Thermo



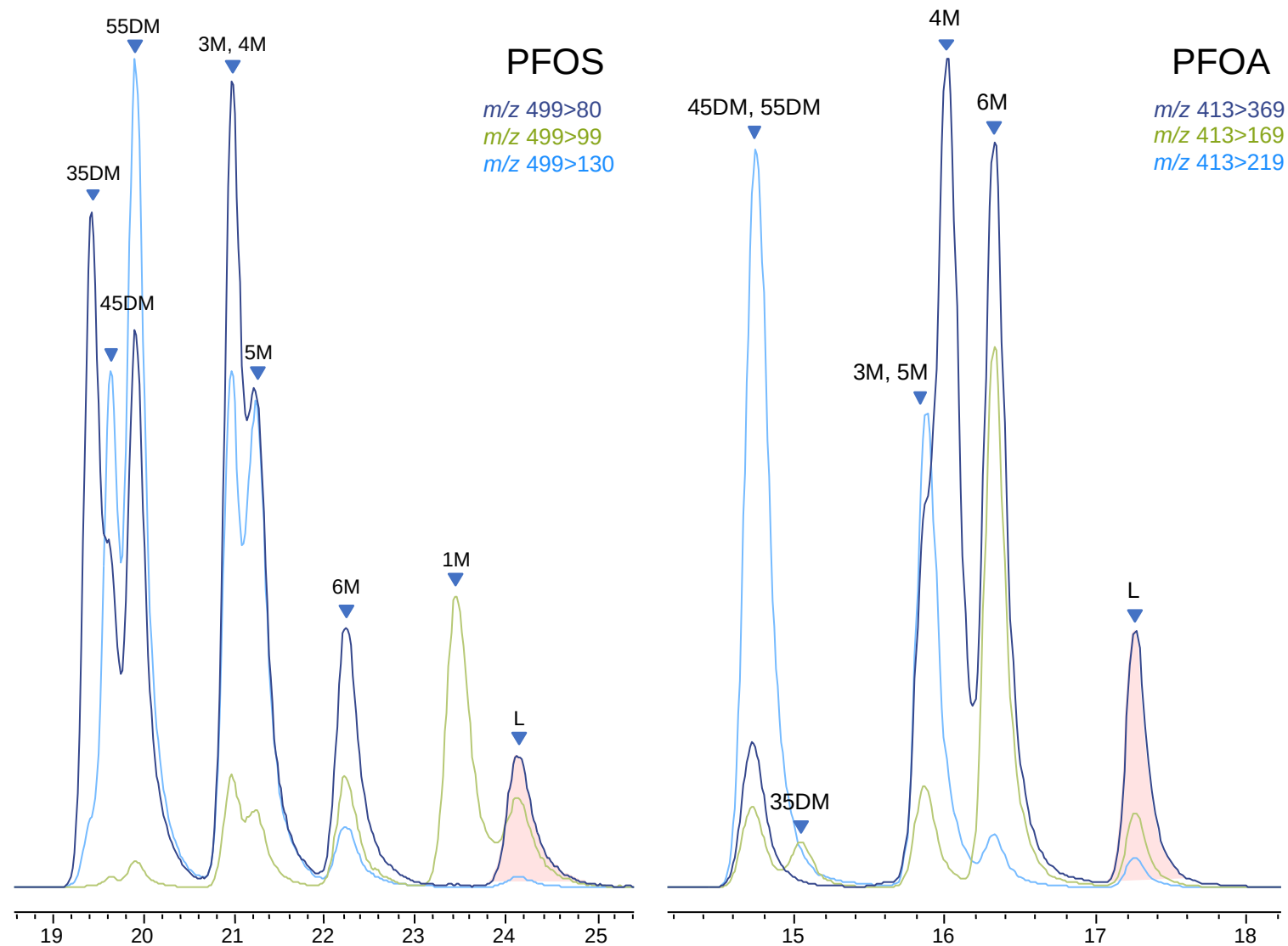
○ PFOS・PFOAともに、移動相・装置メーカーによりRRFの違いはあるが、異性体毎の傾向は同じ

実態調査に基づくモニターイオン毎の定量誤差の評価

- 水道水・水道原水・河川水試料の分析において、モニターイオンの違いがPFOS・PFOAそれぞれの合計濃度にどの程度の影響を及ぼすのか評価
- 全国25都道府県の河川水, 水道原水, 水道水約100試料を測定
- 測定に当たっては, PFOS・PFOA直鎖(L), 分岐異性体(1M, 3M, 4M, 5M, 6M, 55DM, 45+35DM)のピークが分離可能な条件を検討
- 直鎖体および各分岐異性体の個別標準液で作成した検量線を用いることで各異性体濃度を正確に算出した結果を基準として, 通知法に記載のとおり直鎖体のみの標準液で作成した検量線を用いて全異性体の濃度を算出した結果の誤差を, モニターイオン毎に比較
 - PFOS: m/z 499(SIM), 499>80(SRM), 499>99(SRM), 499>130(SRM)
 - PFOA: m/z 413(SIM), 413>369(SRM), 413>169(SRM), 413>219(SRM)
 - PFOS内標($^{13}\text{C}_8$ -PFOS): m/z 507>80(SRM), 507>99(SRM)
 - PFOA内標($^{13}\text{C}_8$ -PFOA): m/z 421>376(SRM), 421>172(SRM)

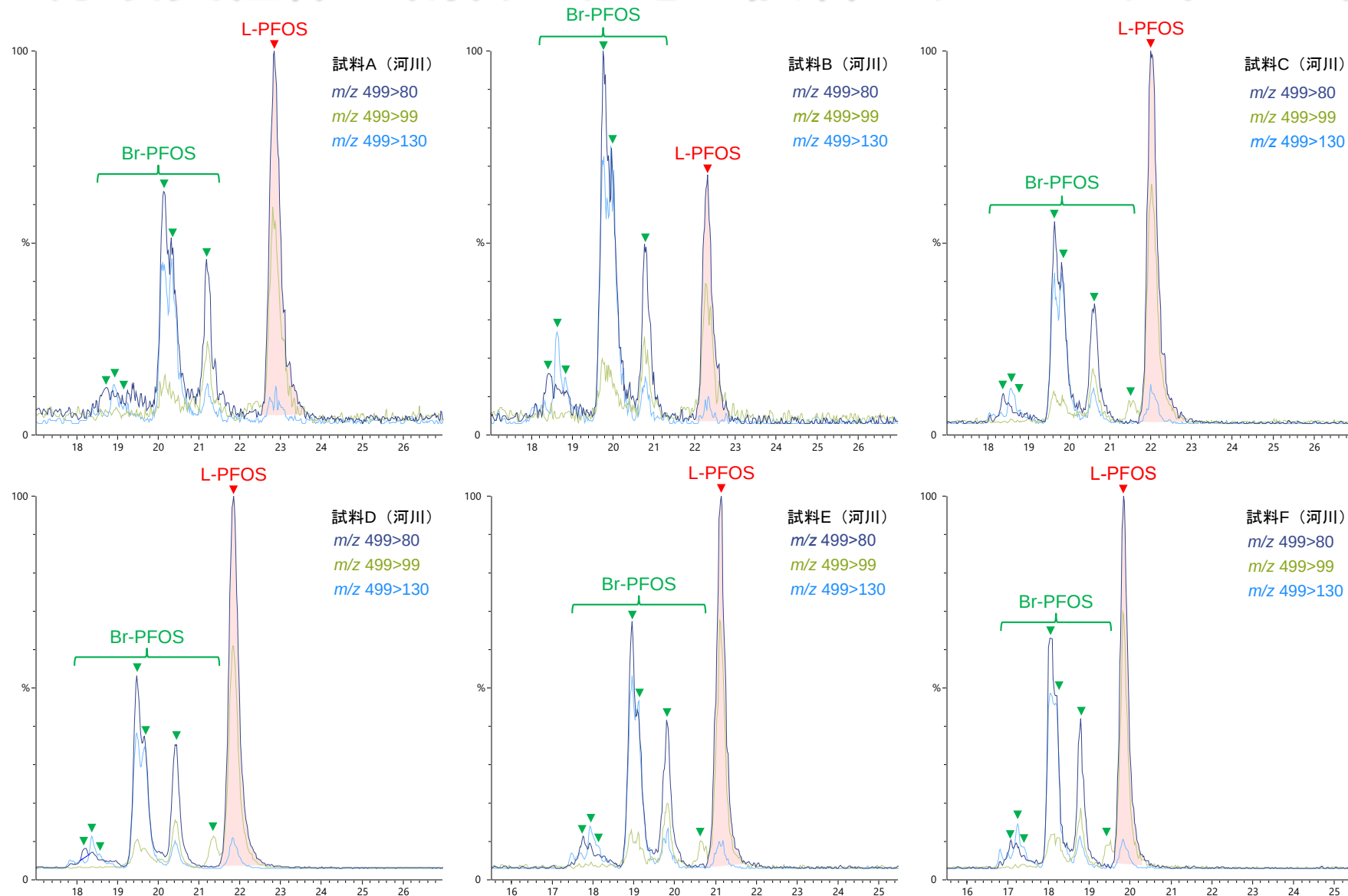
実態調査のためのPFOS・PFOA分岐異性体の分離条件の検討

項目	設定値
LC	Prominence UFLC (島津製作所)
LCカラム	InfinityLab Poroshell 120 PFP (3.0 × 100 mm, 2.7 μm, Agilent)
移動相A	2 mM酢酸アンモニウム
移動相B	メタノール
移動相条件	B: 40% (0 min)–60%(15–31 min)
移動相流量	0.5 mL/min
カラム温度	18℃
注入量	10 μL
MS	LCMS-8050 (島津製作所)
検出器	SIMおよびSRM
イオン化法	ESIネガティブモード
その他のMS条件	ネブライザーガス流量: 3 L/min ドライングガス流量: 10 L/min ヒーティングガス流量: 10 L/min インターフェイス電圧: -1.0 kV インターフェイス温度: 250℃, 脱溶媒温度: 500℃ DL温度: 100℃, ヒートブロック温度: 400℃ コンバージョンダイノード電圧: 10 kV CIDガス圧力: 270 kPa



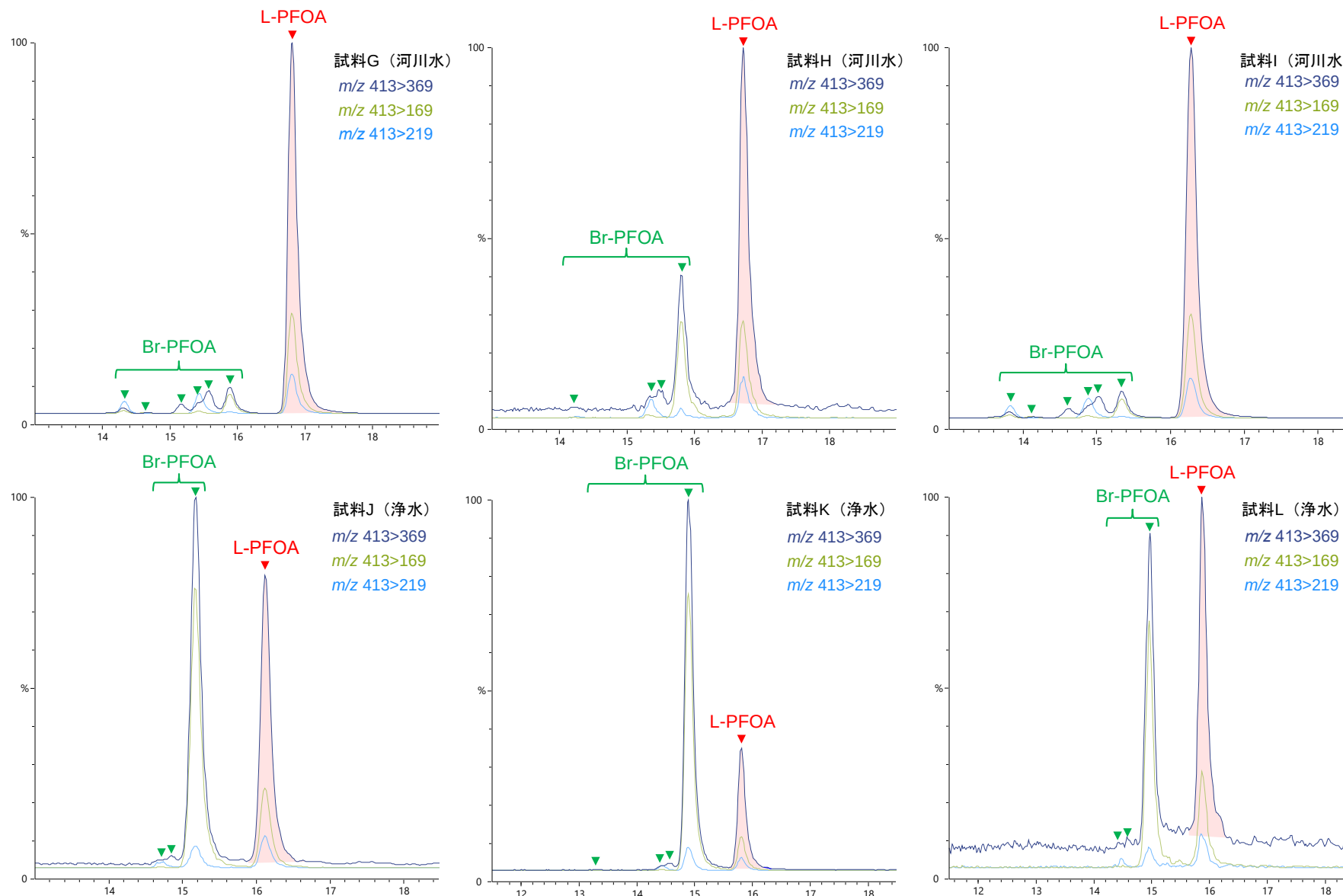
○ スライド17枚目のクロマトグラムと比べて, PFOS・PFOA分岐異性体ともに良好なピーク分離

PFOS分岐異性体の割合が大きい試料のクロマトグラム の例



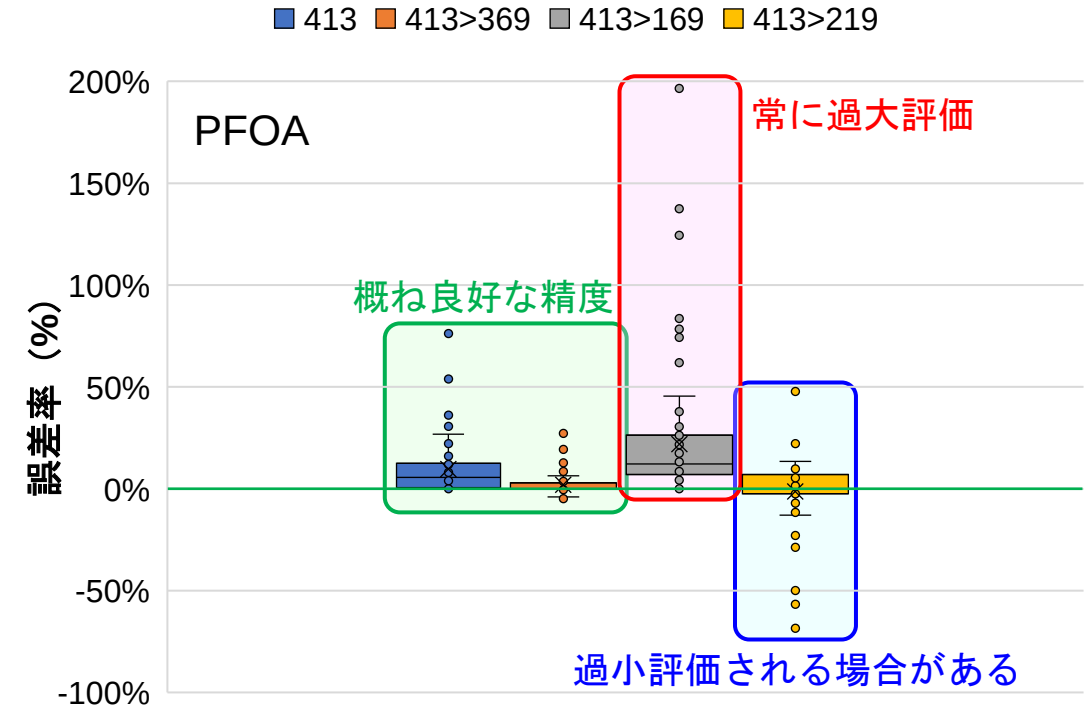
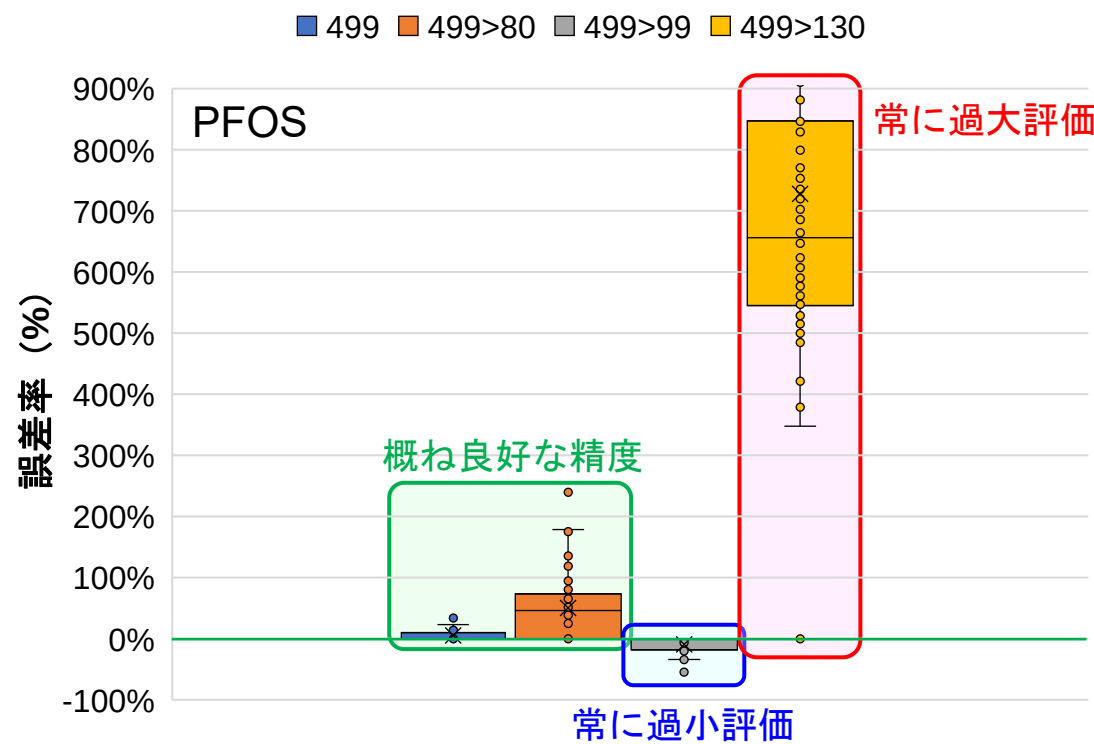
○ 全ての試料に共通して1M, DM分岐異性体のピークはほとんど見られず, 3~6Mのピークが大きい

PFOA分岐異性体の割合が大きい試料のクロマトグラムの例



○ DM分岐異性体のピークはほとんど見られないが、6M分岐異性体のピークが非常に大きい試料が存在 (J, K, L)

直鎖体の検量線で定量した場合のモニターイオン毎の測定誤差



- 実態調査の試料において、PFOSでは m/z 499 (SIM)あるいは m/z 499>80 (SRM)で、PFOAでは m/z 413 (SIM)あるいは m/z 413>369 (SRM)のモニターイオンで測定した結果は、合計濃度を過小評価せずに、概ね良好な精度が得られた
- 通知法に従い直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて定量する場合は、上記のモニターイオンを用いて測定することが妥当であると考えられる

通知法と告示法(案)の比較(暫定版)

	通知法	告示法(案)	公共用水域・地下水(要監視項目)の測定方法
対象物質	PFOS, PFOA, PFHxS	PFOS, PFOA	PFOS, PFOA
標準液の保存期限	用時調製	6ヶ月以内	規定なし(PFOAのエステル化の記載あり)
採水容器	ガラス又はポリプロピレン容器	ガラス又はポリプロピレン容器	ガラス製は極力避ける
採水容器の洗浄方法	精製水およびアセトンで洗浄	精製水およびアセトンで洗浄	事前にメタノールで洗浄
浮遊物のろ過	規定なし	規定なし	孔径1μmのガラス繊維ろ紙で吸引ろ過し、ろ紙をメタノールで超音波抽出、溶出液を濃縮後、試料に加える
試料の保存期限	規定なし(冷蔵保存)	2週間(冷暗所保存)	記載なし
試料の量	500 mL	10~500 mL	1000 mL
定量法	内部標準法	内部標準法	内部標準法
内標添加濃度	10 ng/L(検水中濃度)	10 ng/L(検水中濃度)	1 ng/L(検水中濃度)
前処理方法	固相抽出(弱陰イオン交換)	固相抽出(弱陰イオン交換)	固相抽出(逆相または弱陰イオン交換)
固相カラムの通水速度	5 mL/min(方法の規定なし)	約5 mL/min(方法の規定なし)	10~20 mL/min(加圧または吸引)
試料の洗い込み	規定なし	規定なし	試料容器を水10 mLで洗い、洗液を固相カラムに通水
固相カラムの洗浄	精製水約5 mL	精製水約5 mL	記載なし
固相カラムの脱水	窒素ガス通気	窒素ガス通気	窒素ガス通気, 吸引, 遠心分離等
固相カラムの溶出方向	逆方向	順方向または逆方向	順方向
固相カラムの溶出溶媒	0.1%アンモニアメタノール溶液5 mL	0.1%アンモニアメタノール溶液3~5 mL	メタノール5 mL
濃縮方法	窒素ガス吹付	窒素ガス吹付	窒素ガス吹付
濃縮液量	0.5 mL	0.5~1 mL	0.1 mL程度
試験溶液	メタノール(濃縮中にアンモニアは揮発)	メタノール(濃縮中にアンモニアは揮発)	メタノール/水(1:1 v/v)で1 mLに定容
その他留意点	-	濃縮後に沈殿が生成した場合は上澄み液を試験溶液とする	-
装置	LC-MSまたはLC-MS/MS	LC-MSまたはLC-MS/MS	LC-MSまたはLC-MS/MS
LCカラム	ODS(逆相)	ODS(逆相)	ODS(逆相)
移動相	例として10 mM酢酸アンモニウム, アセトニトリル	例として10 mM酢酸アンモニウム, アセトニトリル	10 mM酢酸アンモニウム, アセトニトリル
装置注入量	規定なし	規定なし	1~10 μL
モニターイオン(定量イオン) ※LC/MSではブリカーサイオンを モニターイオンとする	PFOS:499>80, PFOA:413>169, PFOS- ¹³ C ₄ :503>80,99, PFOS- ¹³ C ₈ :507>80,99 PFOA- ¹³ C ₂ :415>370,169, PFOA- ¹³ C ₄ :417>372,169 PFOA- ¹³ C ₈ :421>376,172	PFOS:499>80, PFOA:413>369, PFOS- ¹³ C ₄ :503>80,99, PFOS- ¹³ C ₈ :507>80,99 PFOA- ¹³ C ₂ :415>370,169, PFOA- ¹³ C ₄ :417>372,169 PFOA- ¹³ C ₈ :421>376,172	PFOS:499>80, PFOA:413>369, PFOS- ¹³ C ₈ :507>80, PFOA- ¹³ C ₈ :421>376
分岐異性体ピークの扱い	試料は対象, 検量線は非対象	試料は対象, 検量線は非対象	試料は対象, 検量線は任意
定量下限	各物質5 ng/L以下(検水中濃度)	各物質5 ng/L以下(検水中濃度)	各物質0.3 ng/L(検水中濃度)

水道におけるPFOS・PFOA以外のPFASの位置付け

中央環境審議会水環境・土壌農薬部会
水道水質・衛生管理小委員会(2025/2/6)資料より抜粋

＜国際的な動向＞

- POPs条約規制対象物質の検討を行う「残留性有機汚染物質検討委員会」(POPRC)において、長鎖(LC)PFCA(C9～21)とその塩及び関連物質について、同条約の附属書A(廃絶)への追加勧告が決定
- WHO飲料水水質ガイドライン作成のための背景文書のパブリックレビュー版では、PFOS・PFOAを含む30種のPFASが、現在の利用可能な方法で測定できると記載
PFOA、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFBS、PFHpA、6:2FTS、PFHxS、PFNA、PFHpS、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFOSA、PFDS、PFPeS、GenX

＜国内における検出状況＞

- 水道原水・水道水中PFASの実態調査において、原水から5 ng/L以上で検出されたPFASは13種
PFBS、PFHxS、PFOS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFBSA、PFHxSA、PFHxPA、PFOPA(この他、GenXは原水から最高4.6 ng/Lが検出)

＜要検討項目に加える物質＞

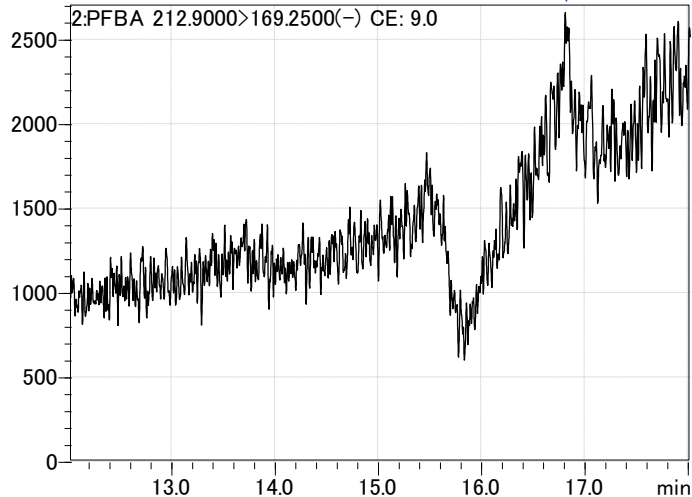
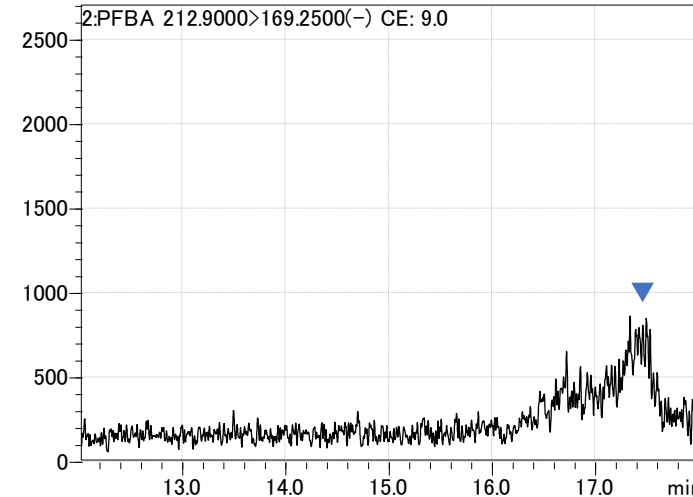
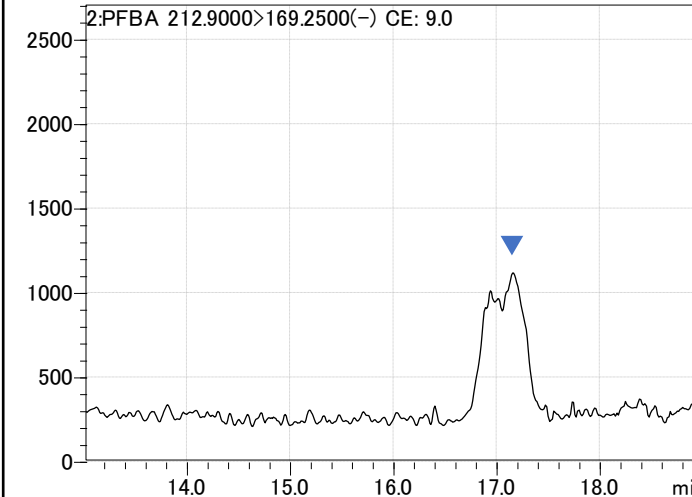
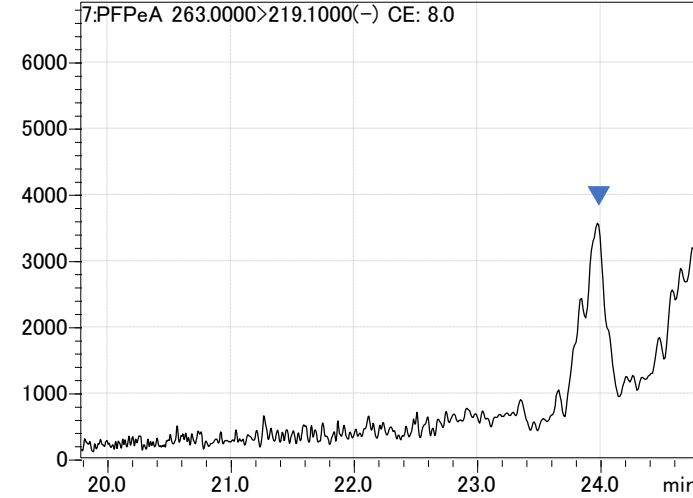
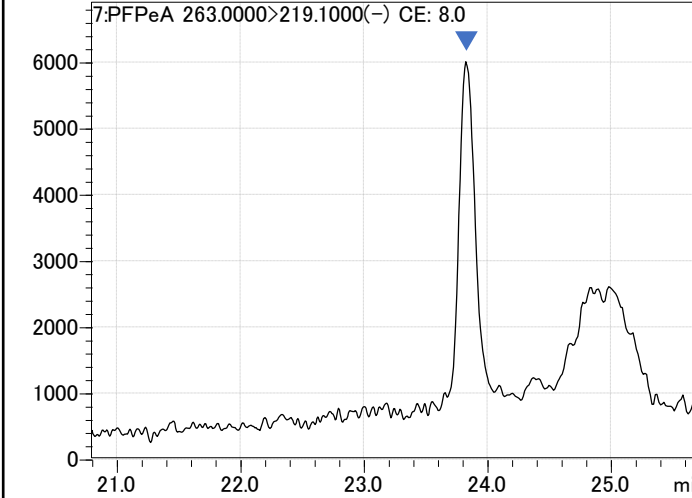
- 上記を踏まえ以下の8物質を要検討項目とし、毒性評価や水道水中の存在状況等の情報収集を行う
PFBS, PFHxS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFNA, HFPO-DA (GenX) ⇒ 要検討PFAS

Delayカラムの有無と分析条件の最適化後のクロマトグラムの違い

- Delayカラムの有無と分析条件の最適化により, バックグラウンドが高く, 感度の悪い化合物のクロマトグラムに変化が見られるかどうかを検討

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)
	Delayカラム	Delay column for PFAS (3.0 × 30 mm, GL Sciences)
	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
	インターフェイス電圧	-3.0 kV ⇔ -0.1 kV
	その他のMS条件	ネブライザーガス流量: 3 L/min, ドライングガス流量: 10 L/min ヒーティングガス流量: 10 L/min, インターフェイス温度: 300°C, 脱溶媒温度: 500°C, DL温度: 250°C, ヒートブロック温度: 400°C コンバージョンダイノード電圧: 10 kV, CIDガス圧力: 270 kPa

Delayカラムの有無と分析条件の最適化後のクロマトグラムの違い

Delayカラム	なし	あり	あり
注入量 (μL)	15 μL	15 μL	10 μL
IF電圧 (kV)	-1 kV	-1 kV	-0.1 kV
Dwell time	20 msec.	20 msec.	200 msec. (PFBA), 50 msec. (PFPeA)
PFBA クロマト (50 ng/L)			
			
	7:PFPeA 263.0000>219.1000(-) CE: 8.0	7:PFPeA 263.0000>219.1000(-) CE: 8.0	7:PFPeA 263.0000>219.1000(-) CE: 8.0

グラジエント条件の検討(PFBAの妨害ピークの分離)

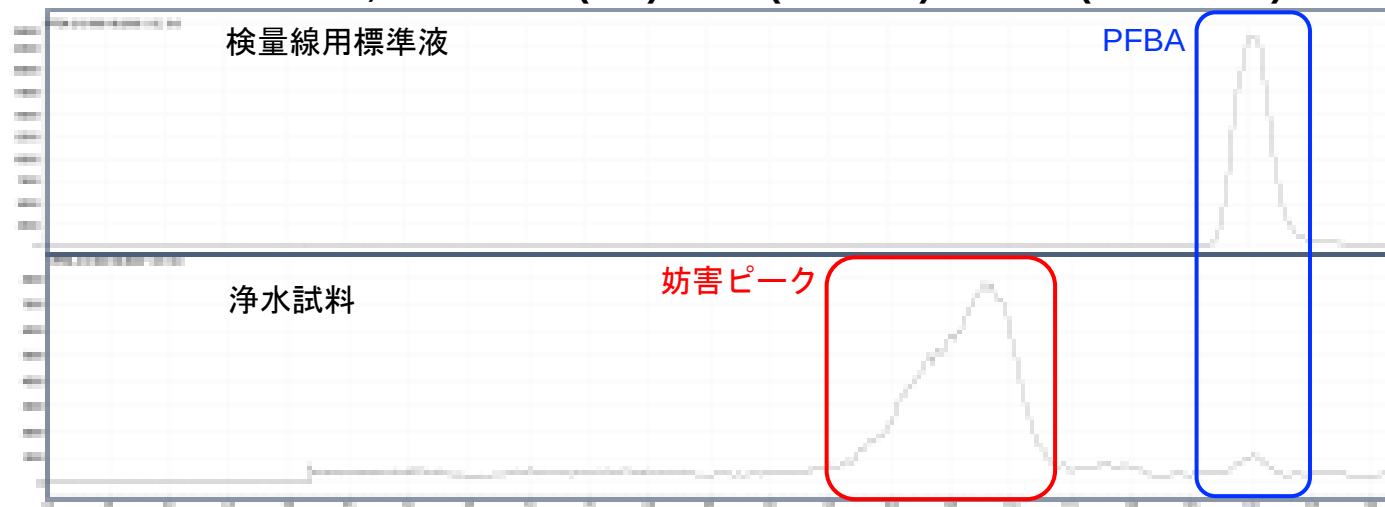
- 原水よりも浄水でPFBA濃度が高い
- 添加回収試験の水道水blank試料から高濃度でPFBAと思われるピークが検出
 - そのような場合、妨害ピークを誤同定している可能性がある
 - PFBAは1つのモニターイオン(213>169)しか設定できないため、PFBAと妨害ピークの区別が困難

移動相B: アセトニトリル, グラジエント(B%): 25% (0–1 min) – 100% (26–29 min)



- グラジエント条件の再検討により、PFBAと妨害ピークの分離が可能
- 同一水源の試料に対しては、妨害ピークを分離可能なグラジエント条件を用いて測定する必要がある

移動相B: メタノール, グラジエント(B%): 10% (0–1 min) – 100% (31–34 min)



ご清聴どうもありがとうございました
ご質問・ご意見等ありましたらよろしくお願いします

国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部

<https://www.nihs.go.jp/dec/>