

ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFH_xS)について

1. 背景・経緯等

有機フッ素化合物は、撥水・撥油性、熱・化学的安定性等の物性を示すことから幅広い用途で使用されている。一方で、有害性や難分解性等の性質が報告されており、ペルフルオロオクタンズルホン酸(以下「PFOS」という。)については、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(以下「POPs 条約」という。)の第4回締約国会議(2009 年5月)において、附属書B(制限)への追加掲載が決定され、国内においては化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(以下「化審法」という。)により第一種特定化学物質に指定された。また、POPs 条約の第9回締約国会議(2019 年5月)において、ペルフルオロオクタン酸(以下「PFOA」という。)が附属書 A(廃絶)に追加されることが決定しており、現在、化審法に基づく所要の措置について検討が行われている。また、PFOS 及び PFOA については、水道水については、厚生労働省により令和2年4月1日に水質管理目標設定項目としての目標値(暫定)が 50ng/L(PFOS 及び PFOA の合算値)に設定され¹⁾、水環境については、環境省により、令和2年5月28日に要監視項目としての指針値(暫定)が同じく 50ng/L(PFOS 及び PFOA の合算値)に設定されたところである²⁾。

ペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下「PFH_xS」という。)については、PFOS 及び PFOA と同様の性質を持ち、その代替品として使用されている。POPs 条約の締約国会議の下部組織である残留性有機汚染物質検討会議(以下「POPRC」という。)第15回会合において、PFH_xS の附属書 A への追加を、次回以降の締約国会議に勧告することが決定された。

そこで、このような動向を踏まえ、PFH_xS の取り扱いについて検討を行った。

2. 検討に当たったの基本的な考え方

水質環境基準健康項目については、「水環境の汚染を通じ人の健康に影響を及ぼすおそれがあり、水質汚濁に関する施策を総合的にかつ有効適切に講ずる必要性があると認められる物質」を選定する。

要監視項目については、「人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等における検出状況等からみて、直ちに環境基準とせず、引き続き知見の集積に努めるべき」として、モニタリング等の対象とすべき物質を選定する。

要調査項目については、「水環境を経由した多種多様な化学物質からの人の健康や生態系に有害な影響を与えるおそれを低減するため、あらかじめ系統的、効率的に対策を進める必要があるとの認識のもと、優先的に知見の集積を図るべき物質」として選定している。要調査項目の選定方法について定められた方法はないものの、平成 26 年の中央環境審議会水環境部会環境基準健康項目専門委員会(第 17 回)

における要調査項目の見直しにおいて、別紙4のフロー図が活用されたことから、今回の検討においても参考にする。

3. PFHxSに係る基礎的情報

(1) PFHxSの毒性情報(別紙1)

PFHxSはPFOS及びPFOA同様、自然環境中では極めて分解されにくく、高い蓄積性を有するなどの特徴がある³⁾。ヒトにおける高曝露後の急性毒性等に関するデータはないが、動物への投与実験では血液学的な影響、甲状腺への影響、肝臓への影響、神経伝達系への影響などが観察された報告がある。発がん性については国際的に主要な評価機関での評価はなされていない。

(2) PFHxSの主な用途、製造・輸入量(別紙1)

PFHxSの主な用途は泡消火薬剤、金属めっき、織物、革製品及び室内装飾品、研磨剤及び洗浄剤、コーティング、含浸/補強材(湿気、真菌などからの保護用)、電子機器及び半導体の製造等である。PFHxSの用途はPFOS及びPFOAの用途と類似しており、PFHxSはこれらの代替品として使用された。

国内における具体的な製造・輸入量は不明であるが、一部の企業において過去にはPFHxSとその塩及びPFHxS関連物質が製造されていた可能性がある³⁾。また、例えば、アメリカではPFHxSの関連物質が1980年代から2000年代前半にかけて数トン～数百トンのオーダーで製造されており³⁾、中国においては2020年頃までにPFHxSの関連物質を含む製品の製造量は年間1,000トンを超える可能性が指摘されている⁴⁾。

以上のことから、これまで国内において製造・輸入された製品はいまだ一定量市中に残存している可能性が考えられる。これらの市中に存在する製品が使用された際に環境中に流出する可能性が考えられ、例えば、泡消火薬剤については、現在、国内においてPFHxSを使用した製品の製造は行われていないが、過去に製造されたPFHxSを含む泡消火薬剤が火災時に使用された場合、環境中に排出される可能性が考えられる。

(3) 国際的な動向について(別紙2)

PFHxSの規制の動向については、2019年9月のPOPRC第15回会合において、個別の適用除外なしで、附属書Aへの追加を締約国会議に勧告することが決定された。また、EUでは、2017年にREACH規則に基づく高懸念物質(SVHC ; Substances of Very High Concern)に指定されている。

PFHxSに関する飲料水の目標値等については、世界保健機関(以下「WHO」という。)において、飲料水水質ガイドライン値が設定されていない⁵⁾。また、一部の国や機

関においてPFHxSの目標値や有害性評価の設定が行われているものの、その目標値等は、限られた実験データに基づく評価であるもの、他の有機フッ素化合物の有害性評価の結果に基づき複数の物質の合算値として設定されているもの、PFHxS単独で設定されていても限られた科学的知見に基づくものであり、国際的に見てもPFHxSに関する科学的知見が十分に得られているとは言い難い。

(4) 国内の動向について(別紙2)

① 化審法

POPs 条約の附属書に掲載された物質は国内において条約の実施を担保するために、化審法により第一種特定化学物質への指定等が検討される。PFHxS についても、次回以降の締約国会議において附属書 A への追加が勧告されることになっており、締約国会議で決議された場合、化審法において所要の措置を講ずることになるものと考えられる。

② 水道水質基準等

現時点で水道水の水質基準、水質管理目標設定項目、要検討項目のいずれにも位置付けられていないが、厚生労働省が 2021 年1月に開催した令和2年度第1回水質基準逐次改正検討会において、PFHxS を要検討項目へ位置付ける方針について検討が行われている。

(5) 水環境中における PFHxS の検出状況(別紙3)

環境省が実施した水質調査結果(「平成 30 年度化学物質環境実態調査」及び「平成 31 年度化学物質環境実態調査」)によると、全調査地点中の9割以上の地点で PFHxS の検出が確認されている。また、各地方公共団体等が実施した水質調査においても PFHxS の検出事例が報告されている。

4. PFHxS の取扱い方針案

PFHxS については次回以降の締約国会議において附属書 A への追加が勧告されることになっているが、現状では WHO において飲料水水質ガイドライン値は設定されておらず、国際的に見ても PFHxS の有害性に関する科学的知見が十分に得られているとは言い難い状況であり、要監視項目へ位置付けるための判断に必要な情報が十分にあるとは言えない。

一方、PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は過去に国内において製造・輸入されていた可能性があり、国内で実施された PFHxS の水質調査結果においても、水環境中から PFHxS の検出が広範囲に確認されている。

以上のことから、PFHxS については「要調査項目」として位置付け、有害性に関す

る科学的知見の集積を行うとともに、水環境中からの存在状況について引き続き知見の集積を図る必要がある。

【出典】

- 1) 厚生労働省 生食発 0330 第 1 号 令和 2 年 3 月 30 日 水質基準に関する省令の一部改正等について
- 2) 環境省 環水大発第 2005281 号、環水大土発第 2005282 号 令和 2 年 5 月 28 日
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)
- 3) UNEP/POPS/POPRC.14/1 リスクプロファイル案
- 4) Wang Z, Cousins IT, Scheringer M, Hungerbühler K (2013). Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors. *Environ Int.* 60:242–8. Review.
- 5) 飲料水水質ガイドライン 第 4 版(日本語版)

PFHxS に係る基礎的情報

(1) 物質情報

表1 PFHxS の物理化学的性状

名称	ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)
構造式	$\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_5-\text{S}(\text{O})_2-\text{OH}$
CAS No.	No.355-46-4 (PFHxS) 関連物質 No.423-50-7 (PFHxSF) No.68259-08-5 (PFHxSNH ₄)
組成式	C ₆ F ₁₃ O ₃ SH
分子量	400.11 ²⁾
物理的性状	白色の結晶性粉末 ⁴⁾
融点	41°C ³⁾
沸点	238.5°C ²⁾
比重	1.841±0.06 g/cm ³ (20 °C 760 Torr) ²⁾
蒸気圧	58.9Pa ³⁾
オクタノール/水分配係数 (log Pow)	5.17 ³⁾
Air/水分配係数 (log Paw)	-2.38 ³⁾
解離定数 (pKa)	-3.34±0.50(Predicted) ²⁾
水溶解度	1.4g/L (20~25°C、カリウム塩) ³⁾ 2.3g/L(非解離) ³⁾
備考 ¹⁾	

【出典】

- 1) UNEP/POPS/POPRC.14/1 リスクプロファイル案
- 2) Chemical book
(https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_JP_CB2900252.htm)
- 3) UNEP, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, Persistent Organic Pollutants Review Committee (2019), Perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), its salts and PFHxS related compounds, Draft risk management evaluation
- 4) Food Standards Australia NewZealand (2016). Hazard assessment report – Perfluorooctane Sulfonate (PFOS), Perfluorooctanoic Acid (PFOA), Perfluorohexane Sulfonate (PFHxS)

(2) 毒性情報

表2 PFHxS の毒性データ

項目	PFHxS ¹⁾
毒性 データ	<p>【ラットの発生毒性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ● ラット(オス)42 日間の曝露： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 1.0mg/kg/day 以上の投与ではプロトロンビン時間の増加、ヘモグロビン濃度の減少²⁾ ➢ 3.0mg/kg/day 以上の投与では赤血球およびヘマトクリット値の減少²⁾ ➢ 10mg/kg/day 以上の投与では甲状腺への影響が観察、血清アルブミン、BUN、カルシウム、ALP の増加および血清トリグリセリドの低下²⁾ ● ラット 30 日間の曝露： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 32.4mg/L(血清 BMDL₂₀)で遊離および総チロキシン(T4)とトリヨードサイロニン(T3)の減少、コレステロール値の変化、肝限局性壊死の増加³⁾ <p>【マウスの発生毒性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ● F1 マウス 14 日間曝露： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 13,900ng/L(血清 BMDL)で同腹児数の減少⁴⁾ ● 遺伝子組換えマウス(オス)28 日間曝露： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 6mg/kg/day で肝臓重量と肝臓トリグリセリド含有量の増加⁵⁾ <p>【マウスおよびラットの神経毒性】</p> <ul style="list-style-type: none"> ● ラット成体 脳室内投与： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 100 μM で神経伝達系の機能低下⁶⁾⁷⁾ ● マウス新生児 出生後 10 日目に経口単回投与： <ul style="list-style-type: none"> ➢ 6.1mg/kg 及び 9.2mg/kg で成体において認知障害が観察⁸⁾⁹⁾
発がん性	国際的に主要な評価機関による評価がなされておらず、データが不十分なため分類できない ⁴⁾ 。

【出典】

- 1) UNEP/POPS/POPRC.14/1 リスクプロファイル案
- 2) Butenhoff JL, Chang SC, Ehresman DJ, York RG (2009). Evaluation of potential reproductive and developmental toxicity of potassium perfluorohexanesulfonate in Sprague Dawley rats. *Reprod Toxicol* 27(3-4):331-41
- 3) Minnesota Department of Health. (2019). Health Based Guidance for Water: Toxicological Summary for: Perfluorohexane sulfonate (PFHxS). HERO ID 5099262
- 4) Jonathan M. Ali, Stephen M. Roberts, David S. Gordon, Leah D. Stuchal. (2019). Derivation of a chronic reference dose for perfluorohexane sulfonate (PFHxS) for reproductive toxicity in mice. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 108,104452
- 5) Bijland S, Rensen PC, Pieterman EJ, Maas AC, van der Hoorn JW, van Erk MJ, Havekes LM, Willems van Dijk K, Chang SC, Ehresman DJ, Butenhoff JL, Princen HM (2011). Perfluoroalkyl sulfonates cause alkyl chain length-dependent hepatic steatosis and hypolipidemia mainly by impairing lipoprotein production in

- APOE*3–Leiden CETP mice. *Toxicol Sci.* 123(1):290–303.
- 6) Zhang Q, Liu W, Niu Q, Wang Y, Zhao H, Zhang H, Song J, Tsuda S, Saito N (2016). Effects of perfluorooctane sulfonate and its alternatives on long-term potential in the hippocampus CA1 region of adult rats in vitro. *Toxicol. Res* 5: 539–46.
 - 7) Liao C, Wang T, Cui L, Zhou Q, Duan S, Jiang G (2009). Changes in synaptic transmission, calcium current, and neurite growth by perfluorinated compounds are dependent on the chain length and functional group. *Environ Sci Technol.* 43(6):2099–104.
 - 8) Viberg H, Lee I, Eriksson P (2013). Adult dose-dependent behavioral and cognitive disturbances after a single neonatal PFHxS dose. *Toxicology.* 304:185–91.
 - 9) Lee I, Viberg H (2013). A single neonatal exposure to perfluorohexane sulfonate (PFHxS) affects the levels of important neuroproteins in the developing mouse brain. *Neurotoxicology.* 37:190–6.

(3) 分解性及び濃縮性等

表3 PFHxS の分解性及び濃縮性等¹⁾

名称		PFHxS
分解性	生分解性	・水または土壌での分解実験は行われていないが、通常的环境条件下では非生物的又は生物的分解を受けないことが示されている
	光分解性	・高地におけるフィールド実験では、それぞれ 106 日及び 20.5 日の曝露において、水中での有意な光分解は観察されなかった
	半減期	・5.3–35 年(ヒト)
蓄積性	生物濃縮係数 (BCF)	・ニジマス: BCF =9.6(全身), 100(肝臓)

【出典】

- 1) UNEP/POPS/POPRC.14/1 リスクプロファイル案

(4)PFHxS の主な用途、製造・輸入量

表4 PFHxS の主な用途・発生源等¹⁾

項目	概要
製造	<ul style="list-style-type: none"> ・ PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は共通の親化合物であるペルフルオロヘキサンスルホニルフルオリド(PFHxSF)から製造されている。 ・ PFHxS 及びその塩は、PFHxS の加水分解後に生成する可能性がある。 ・ 過去には米国、イタリア等で製造されていた。 ・ 現在の最大の製造国は中国である。PFHxSF 誘導体またはペルフルオロブタンズルホニルフルオリド(PFBSF)誘導体を含む表面処理製品の2020年頃までの製造量は中国で年間1,000トン以上に達すると予想されている。
用途	<ul style="list-style-type: none"> ・ PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は、泡消火薬剤、金属めっき、織物、革製品及び室内装飾品、研磨剤及び洗浄剤、コーティング、含浸/補強剤(湿気、真菌などからの保護用)、電子機器及び半導体の製造等に使用されてきた。
環境への放出 その他の発生源	<ul style="list-style-type: none"> ・ PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は天然に存在しない物質であるため、環境中の PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質の発生は人為的な製造、使用及び廃棄の結果である。 ・ PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質はライフサイクル全体(製造時、製品への組立て時、流通及び産業または消費者の使用、埋立地及び廃水処理プラント等の廃棄物処理施設から等)にわたって放出され得る。また、PFHxS は半導体製造プラントからの最終廃液中の主要な PFAS 成分である。 ・ 消防訓練と実際の消火活動における泡消火薬剤の使用は環境への直接的な放出をもたらす。

【出典】

1) 平成30年度化学物質安全対策(化学物質管理に関する国際的な動向調査)報告書

PFHxS に係る国内外の動向

(1) POPs 条約への掲載

毒性が強く、難分解性、生物蓄積性、長距離移動性、人の健康又は環境への悪影響を有する化学物質のことを残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants; POPs)と呼び、その POPs から人の健康と環境を保護することを目的として、国際的に協調して POPs の廃絶、削減等を促すための取組として「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)」が締結された。

PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は 2019 年9月の残留性有機汚染物質検討会議(POPRC)第 15 回会合において、個別の適用除外なしで、附属書 A への追加を締約国会議に勧告されることが決定された。これを受け、次回以降の締約国会議において、当該物質の世界的な製造・使用等の禁止が決定される可能性がある。

なお、POPs 条約附属書の掲載物質は次のとおりであり、これらのうちの多くは、製造・使用等の禁止の措置が講じられている。

表5 POPs 条約附属書の掲載物質¹⁾

附属書	附属書掲載物質
附属書 A(廃絶) ※製造、使用の原則禁止 (PCB については 2025 年までに使用を禁止し、2028 年までに無害化処理を完了する。)	アルドリン、クロルデン、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロル、ヘキサクロロベンゼン、マイレックス、トキサフェン、ポリ塩化ビフェニル(PCB) <u><COP4 で追加掲載が決定></u> α -ヘキサクロロシクロヘキサン、 β -ヘキサクロロシクロヘキサン、クロルデコン、ヘキサブロモビフェニル、ヘキサブロモジフェニルエーテル、ヘプタブロモジフェニルエーテル、リンデン、ペンタクロロベンゼン、テトラブロモジフェニルエーテル、ペンタブロモジフェニルエーテル <u><COP5 で追加掲載が決定></u> エンドスルファン <u><COP6 で追加掲載が決定></u> ヘキサブロモシクロドデカン(HBCD)(COP6) <u><COP7 で追加掲載が決定></u> ポリ塩化ナフタレン(PCN)、ヘキサクロロブタジエン(HCBD)、ペンタクロロフェノール(PCP)とその塩及びエステル類 <u><COP8 で追加掲載が決定></u> デカブロモジフェニルエーテル、短鎖塩素化パラフィン(SCCP)

	<p><COP9 で追加掲載が決定> ジコホル、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)とその塩及び PFOA 関連物質</p>
<p>附属書 B(制限) ※法的措置及び行政措置により製造・使用を制限</p>	<p>DDT <COP4 で追加掲載が決定> PFOSとその塩、PFOSF(PFOSについては半導体用途等における製造・使用等の禁止の除外を規定)</p>
<p>附属書 C(非意図的生成物質) ※環境への放出の最小限化</p>	<p>ヘキサクロロベンゼン、ポリ塩化ビフェニル、ポリ塩化ジベンゾーパラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン ※HCB、PeCB、PCBは附属書Aと重複 <COP4 で追加掲載が決定> ペンタクロロベンゼン <COP7 で追加掲載が決定> ポリ塩化ナフタレン(PCN) <COP8 で追加掲載が決定> ヘキサクロロブタジエン(HCBD)</p>

【出典】

1) 経済産業省 POPs 条約

(URL : http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html)

(2) 諸外国における製造・使用等に関する規制状況

表6 PFHxS に係る諸外国の製造・使用等に関する規制状況

国名等	製造・使用等に関する規制	規制開始
EU	REACH 規則 高懸念物質(SVHC) 第 17 次	2017 年

(3) 諸外国における飲料水に係る目標値等の設定状況

表7 諸外国における飲料水の目標値等¹⁾²⁾

国名		飲料水の目標値等 (ng/L or ppt)	
		PFAS	PFHxS
オーストラリア・ ニュージーランド 食品基準機構 (FSANZ)	Health Based Guideline value	70 (PFOS,PFHxS の合計)	-
デンマーク 環境保護庁	Limit value	100 (PFHxS を含む 12 物質 ^{注1} の合計)	-
スウェーデン 国立食品庁	Action Level	90 (PFHxS を含む 11 物質 ^{注2} の合計)	-
	Health based guideline Value	900 (PFHxS を含む 11 物質の合計)	-
欧州連合(EU)	Parametric value	100 (PFHxS を含む 20 物質 ^{注3} の合計)	-
ドイツ (飲料水委員会)	Trinkwasser- Leitwerten (TW _{LW})	-	100
カナダ保健省 (Health Canada)	Drinking Water Screening value	-	600
韓国環境部	Drinking Water Preliminary limit value	-	480

注 1: PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA

注 2: PFBS, PFHxS, PFOS, 6:2FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA

注 3: PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDōDS, PFTTrDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDōDA, PFTTrDA

【出典】

- 1) UNEP/POPS/POPRC.15/2 Draft risk management evaluation: perfluorohexane sulfonic acid(PFHxS), its salts and PFHxS-related compounds
- 2) 厚生労働省令和2年度第1回水質基準逐次改正検討会
https://www.mhlw.go.jp/stf/shingi2/0000183130_00004.html

表8 各国・各機関における PFHxS の有害性評価値について

国名等	評価対象物質	有害性評価の内容
米国有害物質・ 疾病登録局 (ATSDR) 2018年	PFHxS	<p>草案段階の中期曝露に対する最小リスクレベルを公表。ラットへの経口投与において甲状腺への影響をエンドポイントとして NOAEL1mg/kg/day を求め、経験的クリアランスモデルを使用して平均血清濃度 89.12 µg/mL を推定。さらに成人男性の血清濃度から time-weighted average(TWA)血清濃度 73.22 µg/mL と推定。血清排出率定数(ke)0.000223/day、分布容積(Vd)0.287L/kg、吸収率(AF)1として NOAEL_{HED}0.0047mg/kg/day を設定。不確実係数 300 を適用して有害性評価値を 0.00002mg/kg/day とした。大人の体重 80kg、飲水量 3.092L/day とした最小リスクレベルを 517ng/L、乳児の体重 7.8kg、飲水量 1.113L/day とした最小リスクレベルを 140ng/L と算出している。長期曝露に対する最小リスクレベルは、十分な情報がないため設定されていない¹⁾。</p> <p>なお、<u>最小リスクレベルとはスクリーニングの目安として利用されるものであり、健康影響の専門家が、化学物質の曝露により健康影響のリスクにさらされる潜在的な地域や人数を判断する際の指標として用いられている。</u></p>
オーストラリア・ ニュージーランド 食品基準機構 (FSANZ) 2017年	PFHxS、 PFOS	<p><u>PFHxS の有害性評価値を設定するには、毒物学および疫学的情報が不十分だったため、enHealth 2016 のアプローチに基づき、PFOS の評価値を使用することが妥当とされた。PFOS の評価値をそのまま用いているため PFOS と PFHxS を合わせた指針値は 0.07 µg/L (70 ng/L) と算出している²⁾。</u></p>
デンマーク 環境保護庁 2015年	PFHxS を含む 12 物質 ^{注1} の合計	<p><u>PFHxS を含む 12 物質の合計で目標値が算出されているため、PFHxS 単独での有害性評価はされていない。地下水で検出された 12 物質を対象としており、最も毒性が強いとされる PFOS の評価値として算出された有害性評価値 = 0.03 µg/kg/day、飲料水の割当率 10%、一日摂取量 0.03L/kg/day を適用して、PFAS の目標値 (100ng/L) を導出³⁾。</u></p>
スウェーデン 国立食品庁 2014年	PFHxS を含む 11 物質の 合計	<p><u>PFHxS を含む 11 物質の合計で目標値が算出されているため PFHxS 単独での有害性評価はされていない。地下水で検出された 7 物質^{注2}に加えて、これらと関連性が高いと考えられる 4 物質^{注3}を対象としている。欧州食品安全機関 (EFSA) (2008) の PFOS の有害性評価値 0.15 µg/kg/day をもとに、生後 3 週間の乳児の体重 4.2kg、飲水量 0.7L/day、割当率 10% から目標値 (90ng/L) を導出⁴⁾。</u></p>
欧州連合 (EU)	PFHxS を含む 20 物質 ^{注4} の合計	<p><u>PFHxS を含む 20 物質の合計で目標値が算出されているが、根拠資料が公開されていないため、算出根拠等は不明⁵⁾。</u></p>
ドイツ (LAWA-LABO/ 飲料水委員会) 2017年、2018年	PFHxS	<p>ラットへの経口投与において肝細胞や甲状腺への影響より LOAEL 1mg/kg/day を求め、種間係数 90、その他いくつかのファクターの合計 375 からヒトに対する用量を 0.3 µg/kg/day とし、体重 80kg、飲水量 2L/day、寄与率 10% を用いて 100ng/L を算出している。ただし、算出に用いたデータは 90 日間曝露ではなく、42 日間曝露での研究結果であるため、<u>この評価はボーダーラインケースであるとされている⁶⁾。</u></p> <p>Significance thresholds(GFS)は地下水汚染の保護、浄化の必要性判断の目安として用いられる。ドイツ連邦環境庁においては飲料水委員会の勧告を受けてこのGFSを参照し、暫定的な飲料水ガイダンス値(TWL_{LW})を設定しているが、<u>法的な規制値ではない。</u></p>

カナダ保健省 (Health Canada) 2019年	PFHxS	<u>Drinking Water Screening Value(飲料水スクリーニング値)として 600ng/Lが設定されているが、根拠資料を確認できなかったため、算出根拠等は不明。</u> この値は、既存の限られた知見に基づくものであり、専門家の評価やパブリックコメントが行われていないことが示されている。なお、有機フッ素化合物の一つである PFOS 及び PFOA については、飲料水のガイドラインとして Maximum Acceptable Concentration(最大受容濃度)が設定されている ⁷⁾ 。
韓国環境部	PFHxS	<u>Drinking Water Preliminary limit value(飲料水の予備的な制限値)480ng/Lが設定されているが、根拠資料について韓国環境部(国立水道情報センター)へ問い合わせたところ、明確な回答が得られず、算出根拠等は不明⁸⁾。</u>
欧州食品安全機関(EFSA) 2020年	PFOA、 PFNA、 PFHxS、 PFOS、 4つのPFAS の合計	免疫系への影響がリスク評価にとって最も重要と考え、ヒトを対象とした試験では1歳の子供の血清中の4種類のPFASの合計のBMDL10の最小値から17.5 ng/mLを導出した。生理学的薬物動態モデル(PBPKモデル)を用いて、小児における17.5 ng/mLの血清レベルは、0.63 ng/kg/dayの長期的な母体曝露量に相当すると推定し、経時的な蓄積が重要であるため、4.4 ng/kg/weekの耐用週間摂取量(TWI)を算出した。なお、このTWIを用いた目標値等は示されていない ⁹⁾ 。

注1: PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA, 6:2FTS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA

注2: PFBS, PFHxS, PFOS, PFOA, PFPeA, PFHxA, PFHpA

注3: 6:2FTS, PFBA, PFNA, PFDA

注4: PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoDS, PFTTrDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDODA, PFTTrDA

【出典】

- 1) Michigan Department of Health and Human Services, Division of Environmental Health Michigan PFAS Action Response Team Human Health Workgroup (2019). Public health drinking water screening levels for PFAS
- 2) Australian Government Department of Health. Release of Food Standards Australia New Zealand's (FSANZ) Report – Perfluorinated Chemicals in Food
- 3) Danish Ministry of the Environment, Environmental Protection Agency(2015). Perfluoroalkylated substances: PFOA, PFOS and PFOSA
- 4) LIVSMEDELSVERKET, Risk- och nyttovärderingsavdelningen, Anders Glynn, Salomon Sanda(2014). Intagsberäkningar som underlag för framtagande av hälsobaserad åtgärdsgräns för perfluorerade alkylsyror(PFAA) i dricksvatten
- 5) DIRECTIVE (EU) 2020/2184 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL
- 6) Karl Theo von der Trenck, Rainer Konietzka, Annegret Biegel-Engler, Jan Brodsky, Andrea Hädicke, Arnold Quadfig, Rudolf Stockerl and Thorsten Stahl(2018). Significance thresholds for the assessment of contaminated groundwater: perfluorinated and polyfluorinated chemicals
- 7) Government of Canada(2019). Water Talk– Perfluoroalkylated substances in drinking water
- 8) Republic of Korea(2019). National Implementation Plan for the Stockholm Convention
- 9) EFSA Journal(2020). Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food

(4) 国内における製造・使用等に関する規制状況

PFHxS について、現時点で国内における規制等はない。ただし、以下の動きが想定される。

＜化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律＞

POPs 条約の附属書に掲載された物質は国内において条約の実施を担保するため、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）により第一種特定化学物質への指定等が検討される。PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質についても、次回以降の締約国会議において同条約の附属書 A（廃絶）に追加が決定された場合には、国内で担保するための所要の措置を講ずることになるものと考えられる。

(5) 国内における飲料水に係る目標値等の設定状況

現時点で水道水の水質基準、水質管理目標設定項目、要検討項目のいずれにも位置付けられていないが、厚生労働省が 2021 年 1 月に開催した令和 2 年度第 1 回水質基準逐次改正検討会において、PFHxS を要検討項目へ位置付ける方針について検討が行われている。

国内における PFHxS の検出状況

(1) 水環境中における PFHxS の検出状況

水環境中における PFHxS については、環境省が実施した水質調査において検出される状況が確認されている¹⁾²⁾。また、各地方公共団体等が実施した水質調査においても PFHxS の検出事例が報告されている^{3)~ 19)}。

表9 2018 年度及び 2019 年度における PFHxS の水質調査結果¹⁾²⁾

2018 年度		PFHxS	(参考)PFOS	(参考)PFOA
調査地点数		47	47	47
検出地点数		44	42	47
検出下限値(ng/L)		0.050	0.030	0.030
定量下限値(ng/L)		0.12	0.070	0.070
集計値 (ng/L)	幾何平均値	0.19	0.31	1.1
	中央値	0.13	0.30	1.1
	最大値	2.6	4.1	28
	最小値	nd	nd	0.16

2019 年度		PFHxS	(参考)PFOS	(参考)PFOA
調査地点数		48	48	48
検出地点数		45	47	48
検出下限値(ng/L)		0.030	0.030	0.040
定量下限値(ng/L)		0.060	0.080	0.090
集計値 (ng/L)	幾何平均値	0.15	0.29	1.0
	中央値	0.12	0.26	0.90
	最大値	1.8	2.5	11
	最小値	nd	nd	0.160

注 1: 検出下限値以上を検出とした。

注 2: 「tr」は検出下限以上定量下限未満を意味する。

注 3: 「nd」は不検出を意味する。

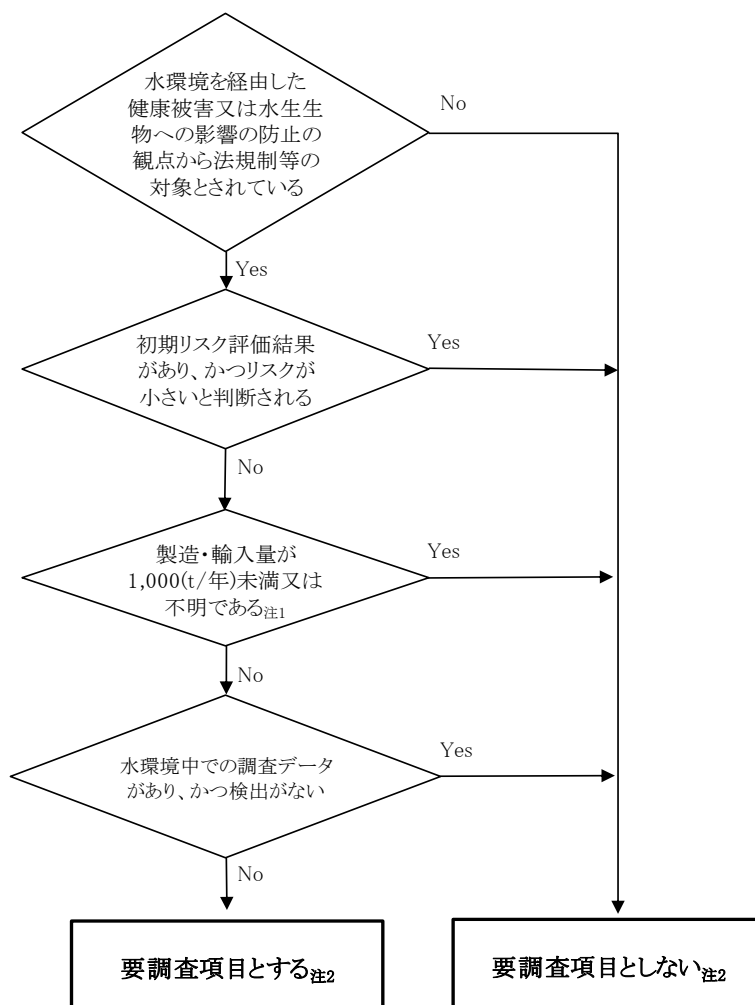
【出典】

- 1) 環境省令和元年度版 化学物質と環境
(<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2019/index.html>)
- 2) 中央環境審議会環境保健部会 化学物質評価専門委員会(第26回)議事次第・配布資料
(<https://www.env.go.jp/council/05hoken/y052-26b.html>)
- 3) 磯部充久; 柿本真之; 大木可奈子; 水野聡. さいたま市内の河川水及び地下水におけるPFOS及びPFOA汚染調査
- 4) 木村真也; 須藤和久; 下田美里; 後藤和也; 松本理沙; 小澤邦壽; 松村千里; 柴田康行. 利根川における有機フッ素化合物の流出状況. 群馬県衛生環境研究所年報 2011, 43, 37-39
- 5) 望月映希; 小林浩; 葉袋ゆい. 山梨県内の環境水中における有機フッ素化合物の実態調査. 山梨県衛環研年報 2014, 58, 32-37
- 6) 望月映希; 小林浩. 山梨県内の環境水中における有機フッ素化合物の実態調査(Ⅱ). 山梨県衛環研年報 2015, 59, 44-46
- 7) 滋賀県琵琶湖環境科学研究センター. 琵琶湖底質調査報告書(平成23~平成25年度). 2015.
- 8) 三島聡子; 中山駿一; 大塚寛人; 鈴木義浩; 財原宏一; 千室麻由子; 福崎有希子; 北代哲也; 志村徹. 神奈川県の大気環境中における有機フッ素化合物の実態調査. 神奈川県環境科学センター研究報告. 2019. 42. 33-37.
- 9) 三島聡子. 神奈川県内の河川における有機フッ素化合物の実態. 神奈川県環境科学センター研究報告 2016, 39, 11-18.
- 10) 清水 明; 植村匡詞; 栗原正憲; 吉澤 正. 有機フッ素化合物の環境汚染実態と排出源について. 環境研究センター年報. 2012
- 11) 栗原正憲; 清水 明; 吉井直美; 中田利明; 横山智子. 印旛沼及び手賀沼における環境残留性有機汚染物質の濃度調査. 環境研究センター年報. 2017
- 12) 鈴木瑞穂; 設楽夕莉菜; 坂元宏成; 五木田正; 塚原滋. 千葉市の水域における有機フッ素化合物調査(第9報). 千葉市環境保健研究所年報. 24. 53-56. 2017.
- 13) 長澤彩可; 本田智大; 西野貴裕; 高橋明宏; 北野大. 東京都におけるPFCsの地下水汚染実態調査
- 14) 西野貴裕; 舟久保千景; 高澤嘉一; 柴田康行; 佐々木裕子. 都内水環境におけるPFOSの汚染源解明調査
- 15) 松山明; 山本美穂; 千室麻由子; 鴨志田均. 川崎市内の水環境における有機フッ素化合物の環境実態調査. 川崎市環境総合研究所年報. 1. 58-62. 2013
- 16) 吉川奈保子; 松山明; 千室麻由子; 原美由紀. 川崎市内地下水における有機フッ素化合物の環境実態調査. 川崎市環境総合研究所年報. 3. 46-50. 2015
- 17) 西野貴裕; 加藤みか; 下間志正; 北野大. 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. 149-160. 2015.
- 18) 荒堀康史; 浅野勝佳; 兔本文昭. 奈良県内河川の有機フッ素化合物濃度実態調査(第一報). 奈良県保健環境研究センター年報. 46. 46-55. 2011
- 19) 塩川敦司; 玉城不二美. 沖縄島の河川及び海域における有機フッ素化合物の環境汚染調査. 沖縄県衛生環境研究所所報 第51号(2017)

要調査項目リストの見直しについて

要調査項目は、水環境を経由した多種多様な化学物質からの人の健康や生態系に有害な影響を与えるおそれを低減するため、あらかじめ系統的、効率的に対策を進める必要があるとの認識のもと、優先的に知見の集積を図るべき物質として、現在、206項目が選定されている。

平成26年に要調査項目リストの見直しを行った方法に基づき、PFHxSについて選定要件を確認した結果は、以下の通りである。



注1: 農薬の場合の製造・輸入量は、100t/年とした。

注2: 上記のフローに加えて、現行の要調査項目リストや法規制等対象物質に関連すると認められる物質等を踏まえた専門家判断により、水環境を経由して人の健康又は水生生物に影響を与える可能性がある物質の追加や監視する必要性が乏しい物質の削除を行った。

図1 要調査項目リストの見直しの方法

(1)選定に活用した法規制等

人の健康に係る観点では、具体的に、以下のいずれかの法規制等に該当した物質をリストアップすることになっている。PFHxS について該当の有無については表 10 に整理した。

表 10 人の健康に係る項目の選定に活用した法規制等

法規制等	概要	PFHxS の指定状況
ア 水道法	水質基準項目 ^{注1} 、水質管理目標設定項目 ^{注2} 又は要検討項目 ^{注3} のうち、以下の項目を除く物質 <水道水特有の理由により選定されているもの> ・資機材や給水装置からの溶出の観点から指定されている物質 ・水道の性状に関する観点から指定されているもの (遊離炭酸(味)、臭気強度、腐食性(ランゲリア指数)、有機物質等) <環境基準(生活環境項目)(大腸菌群数等)に該当するもの> ・大腸菌、一般細菌、従属栄養細菌	要検討項目への位置付けが検討されているところ
イ 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律	第一種特定化学物質 ^{注4} 、第二種特定化学物質 ^{注5} に該当する物質 優先評価化学物質(人健康) ^{注6} に該当する物質	POPs 条約の附属書に掲載された場合は指定される見込み
ウ 特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律	第一種指定化学物質又は第二種指定化学物質 ^{注7} に該当する物質のうち、「経口慢性毒性」「発がん性」「変異原性」「生殖毒性」の何れかの観点から選定された物質	指定なし
エ WHO 飲料水質ガイドライン	飲料水質ガイドライン第4版においてガイドライン値が設定されている物質	記載なし
オ EPA 水質クライテリア	人健康に係る基準が定められている物質 ^{注8}	指定なし
カ EU 水質基準	水質環境基準が定められている物質 ^{注9}	指定なし
キ EU 高懸念物質	REACH 規制に基づく高懸念物質(SVHC) ^{注10} に指定された物質	第17次(2017.7)に指定

注1:水道法第4条の規定に基づき、「水質基準に関する省令」で規定する水質基準に適合することが必要な項目

注2:水道水中での検出の可能性があるなど、水質管理上留意すべき項目

注3:毒性評価が定まらないことや、浄水中の存在量が不明等の理由から水質基準項目、水質管理目標設定項目に分類できない項目

注4:難分解性・高濃縮性であり、人又は高次生物への長期毒性を有するおそれのある物質

注5:難分解性であり、人又は高次生物への長期毒性を有するおそれのある物質

注6:2020年4月追加分まで。

注7:第1種指定化学物質の曝露性の選定基準は「製造輸入量100t/年以上又は過去10年間に於いて複数個所で検出(エコ調査)された等」であるのに対し、第2種指定化学物質は「製造輸入量1t/年以上又は過去10年間に於いて1個所で検出(エコ調査)された等」である。

注 8: National Recommended Water Quality Criteria (Human Health Criteria (Priority Pollutant))

注 9: Environmental Quality Standards in the Field of Water Policy and Amending Directive, Annex X - List of priority substances in the field of water policy

注 10: 24 次追加(2020 年 9 月)まで。

(2) 初期リスク評価結果

PFHxS については、これまで初期リスク評価の対象にはなっていない。

(3) 製造・輸入量等

表 11 のとおり、PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質は過去に国内において製造・輸入されていた可能性があり、これまで製造・輸入された製品についてはいまだ一定量市中に残存している可能性が考えられる。これらの市中に残存する製品が使用された際に環境中に流出する可能性が考えられ、以下(4)のとおり、水環境中からも PFHxS の検出が確認されている。

表 11 製造・輸入量等のデータ

番号	データの種類	PFHxS
1	「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」に基づく届出	PFHxS とその塩及び PFHxS 関連物質としての届け出あり
2	化学物質の製造・輸入量に関する実態調査(経済産業省)	記載なし
3	17120 の化学商品(化学工業日報社)	記載なし
4	「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」に基づく物質選定の際の製造・輸入量区分	記載なし
5	鉱物資源マテリアルフロー((独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構)	対象外
6	農薬要覧 (一社)植物防疫協会)	対象外

(4) 水環境中での検出状況

環境省が実施した PFHxS の水質調査結果(「平成 30 年度化学物質環境実態調査」及び「平成 31 年度化学物質環境実態調査」)によると、全調査地点中の 9 割以上の地点で PFHxS の検出が確認されている。また、各地方公共団体等が実施した調査においても PFHxS の検出事例が報告されている。

要調査項目リストの見直し案について

PFHxSを要調査項目へ位置付ける場合、人の健康に係る項目では136項目、水生生物への影響に係る項目では105項目となり、要調査項目は合計207物質となる。具体的な項目名等は表12に示す。

表12 要調査項目リスト(案)

要調査項目番号	項目名	選定区分	
		人の健康	水生生物
1	亜塩素酸及びその塩	○	
2	アクリルアミド	○	
3	アクリル酸		○
4	アクリル酸エステル類	○	○
5	アセタミプリド		○
6	アセトアルデヒド	○	
7	アセトン	○	
8	アセトンシアンヒドリン		○
9	アセフェート	○	○
10	2-アミノピリジン	○	
11	アミノフェノール類		○
12	アルキル硫酸ナトリウム(C=16~18)		○
13	アルミニウム及びその化合物		○
14	アンモニア(または総アンモニア)		○
15	イソデカノール	○	○
16	イソブチルアルデヒド	○	
17	2-イソブトキシエタノール	○	
18	イソプレン	○	
19	(R)-4-イソプロペニル-1-メチルシクロヘキサ-1-エン(別名:d-リモネン)		○
20	イソホロン(別名:3,5,5-トリメチル-2-シクロヘキセ-1-オン)	○	
21	イベルメクチン		○
22	イミダクロプリド		○
23	イミノクタジンアルベシル酸塩	○	
24	エチルチオメトン(別名:ジスルホトン)	○	○
25	2-エチルヘキサン酸	○	
26	エチレングリコール(別名:1,2-エタンジオール)	○	
27	エチレングリコールモノアルキルエーテル及びアセテート類	○	
28	エチレンジアミン		○
29	エチレンジアミン四酢酸(別名:EDTA)		○
30	2-(2-エトキシエトキシ)エタノール	○	
31	塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム		○
32	塩化エチル(別名:クロロエタン)	○	
33	塩化パラフィン	○	
34	塩化メチル	○	
35	塩素酸及びその塩	○	

要調査 項目 番号	項目名	選定区分	
		人の 健康	水生 生物
36	1-オクタノール	○	
37	オリサストロビン	○	
38	過塩素酸及びその塩	○	
39	過酸化水素		○
40	カルシウムシアナミド		○
41	カルボフラン	○	
42	キザロホップエチル	○	○
43	ギ酸	○	
44	キャプタン	○	
45	銀及びその化合物		○
46	グリホサート	○	
47	グルホシネート	○	
48	クレゾール類		○
49	クロチアニジン		○
50	クロルピリホス	○	○
51	クロロアニリン類	○	
52	1-クロロ-2-(クロロメチル)ベンゼン		○
53	クロロ酢酸類	○	
54	クロロニトロベンゼン類	○	○
55	コバルト及びその化合物	○	
56	酢酸ビニル	○	
57	三価クロム		○
58	酸化プロピレン(別名:プロピレンオキシド、1,2-エポキシプロパン)	○	
59	残留塩素	○	○
60	シアナジン	○	
61	シアナミド	○	
62	ジウロン(別名:DCMU)	○	
63	ジエタノールアミン	○	○
64	1,3-ジオキサラン	○	
65	シクロヘキサノン	○	
66	シクロヘキサン		○
67	N-(シクロヘキシルチオ)フタルイミド		○
68	ジクロベニル(別名:DBN)	○	
69	2,4-ジクロロトルエン		○
70	2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(別名:2,4-D)	○	○
71	1,3-ジクロロ-2-プロパノール	○	
72	ジクロロベンゼン類		○
73	ジシクロヘキシルアミン		○
74	2,4-ジニトロフェノール	○	
75	ジネブ	○	
76	ジノテフラン		○
77	シハロホップブチル	○	○
78	ジフェニルアミン		○
79	ジフェニルエーテル		○
80	1,3-ジフェニルグアニジン		○

要調査 項目 番号	項目名	選定区分	
		人の 健康	水生 生物
81	ジブチルスズ化合物	○	
82	2,6-ジ-ターシャリー-ブチル-4-メチルフェノール(別名:BHT)		○
83	ジベンジルエーテル		○
84	ジベンジルトルエン	○	
85	2,4-ジ-ターシャリー-ペンチルフェノール		○
86	N,N-ジメチルアセトアミド	○	
87	N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]ステアルアミド	○	
88	ジメチルアミン	○	
89	ジメチルジスルフィド		○
90	N,N-ジメチルドデシルアミン		○
91	N,N-ジメチルドデシルアミン-N-オキシド		○
92	N,N-ジメチルプロパン-1,3-ジイルジアミン	○	○
93	ジメチルホルムアミド	○	
94	シメトリン	○	
95	臭化物イオン		○
96	臭素酸及びその塩	○	
97	ジラム	○	○
98	ジルコニウム及びその化合物	○	
99	水酸化テトラメチルアンモニウム	○	
100	セリウム及びその化合物	○	
101	ダイムロン	○	
102	タリウム及びその化合物	○	
103	チアクロプリド		○
104	チアジニル	○	
105	チアメトキサム		○
106	チオウレア	○	○
107	チオシクラム		○
108	チオファネートメチル	○	○
109	デカン酸		○
110	1-デシルアルコール		○
111	テトラエチレンペンタミン		○
112	テトラヒドロメチル無水フタル酸		○
113	3,7,11,15-テトラメチルヘキサデカ-1-エン-3-オール(別名:イソフィトール)		○
114	テブコナゾール	○	○
115	テフリルトリオン	○	
116	テレフタル酸ジメチル	○	○
117	テレフタル酸	○	
118	銅及びその化合物	○	○
119	1-ドデカノール		○
120	2-[(3-ドデカンアミドプロパン-1-イル)(ジメチル)アンモニオ]アセタート		○
121	ターシャリードデカンチオール		○
122	トリエタノールアミン	○	
123	トリエチレングリコールジメチルエーテル	○	
124	1,3,5-トリグリシジルイソシアヌラート	○	

要調査 項目 番号	項目名	選定区分	
		人の 健康	水生 生物
125	トリクロサン及び塩素付加体	○	○
126	1,2,3-トリクロロプロパン	○	
127	トリシクラゾール	○	
128	トリフルラリン	○	○
129	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール		○
130	ナフタレン		○
131	二アクリル酸ヘキサメチレン		○
132	ニテンピラム		○
133	2,2',2''-ニトリロ三酢酸のナトリウム塩	○	
134	ニトロソアミン類	○	
135	ニトロトルエン類	○	
136	ニトロベンゼン	○	
137	ニトロメタン	○	
138	1-ノナノール(別名:1-ノニルアルコール)		○
139	バナジウム及びその化合物	○	○
140	バリウム及びその化合物	○	
141	ビスフェノール A		○
142	ヒドラジン	○	○
143	(1-ヒドロキシエタン-1,1-ジイル)ジホスホン酸		○
144	ヒドロキノ		○
145	ビフェニル		○
146	ピペラジン-1,4-ビス(カルボジチオ酸)ジカリウム	○	
147	ピラクロニル	○	
148	ピラゾレート	○	
149	ピリジン		○
150	ピロカテコール(別名:カテコール)	○	○
151	フェリムゾン	○	○
152	フェントラザミド	○	
153	フサライド	○	○
154	ブタクロール	○	
155	1,3-ブタジエン	○	
156	フタル酸エステル類	○	
157	2-ブタノンオキシム	○	
158	ターシャリーブチル=ヒドロペルオキシド	○	○
159	オルト-セカンダリ-ブチルフェノール		○
160	4-ターシャリーブチルフェノール		○
161	N-(ターシャリーブチル)-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド		○
162	2-ブテナール		○
163	ブプロフェジン	○	
164	フルトラニル	○	○
165	プレチラクロール	○	○
166	プロシミドン	○	
167	プロパン-1,2-ジオール	○	

要調査 項目 番号	項目名	選定区分	
		人の 健康	水生 生物
168	プロベナゾール	○	
169	ブロモブチド	○	
170	ブロモプロパン類	○	
171	ヘキサデシルトリメチルアンモニウム塩酸塩		○
172	ヘキサブロモシクロドデカン	○	
173	ノルマルヘキサン	○	
174	ベノミル	○	
175	ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFH _x S)	○	
176	ベンゾトリクロライド	○	
177	ベンゾビスクロン	○	
178	ベンゾ[a]ピレン	○	
179	ペンタクロロベンゼン	○	
180	ベンタゾン	○	
181	ペンディメタリン	○	
182	ポリ塩化ナフタレン	○	
183	ポリ(オキシエチレン)オクチルフェニルエーテル		○
184	ポリ(オキシエチレン)ドデシルエーテル硫酸エステルナトリウム		○
185	ポリ(オキシエチレン)ノニルフェニルエーテル		○
186	ポリカーバメート	○	○
187	ポリ臭素化ジフェニルエーテル類(臭素数が4から10)	○	
188	ホルムアミド	○	
189	マラチオン(別名:マラソン)	○	○
190	マンゼブ	○	○
191	マンネブ	○	○
192	メタクリル酸	○	
193	メタクリル酸 2,3-エポキシプロピル	○	○
194	メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル		○
195	メタノール	○	
196	メチルアミン	○	
197	N-メチルジデカン-1-イルアミン		○
198	ドデカン酸メチル		○
199	メチルナフタレン		○
200	N-メチル-2-ピロリドン	○	
201	メトミノストロビン	○	
202	メラミン(別名:2,4,5-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)	○	
203	モノエタノールアミン	○	
204	モリネート	○	
205	硫化水素		○
206	ドデシル硫酸ナトリウム		○
207	リン酸エステル類	○	○
項目数		136	105

ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の分析法

1 対象物質

本法は、水質中のペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の分析に適用する(注1)。

2 目標検出下限値及び定量検出下限値

本分析法の目標検出下限値及び目標定量下限値を表1に示す。

表1 目標検出下限値及び定量下限値

	水質 (ng/L)	
	目標検出下限値	目標定量下限値
PFHxS	0.04	0.1

3 分析法の概要

(1)水質試料

水質試料 1L にサロゲート内標準液を添加後、固相抽出を行う。メタノールによる固相からの溶出液を窒素ガスにより 100 μ L 程度にまで濃縮後、メタノール/水(1:1 v/v)で 1mL に定容し、試験液とする。試験液を LC/MS/MS で定量する。

4 試薬、器具及び装置

(1)試薬

- ・水:日本産業規格 K0557 に定めるもの(注 2)
- ・メタノール:日本産業規格 K8891 に定めるもの(注 3)
- ・アセトニトリル:日本産業規格 K8039 に定めるもの(注 3)
- ・酢酸アンモニウム:日本産業規格 K8359 に定めるもの
- ・酢酸アンモニウム水溶液(10mmol/L):酢酸アンモニウム約 0.77g を水 1L に溶かしたもの(注 4)
- ・PFHxS 標準物質(注 5)(注 6)
- ・ペルフルオロヘキサンスルホン酸- $^{13}\text{C}_3$ (PFHxS- $^{13}\text{C}_3$)標準物質(注 7)(注 8)

(2) 器具及び装置(注 9)

- ・固相抽出カラム: 内径 8~13mm、長さ 30~80mm のカートリッジ型のものであって、カラム充てん剤として、シリカゲルに逆相系化合物を化学結合したもの又は合成吸着剤(多孔性のスチレンジビニルベンゼン共重合体や陰イオン交換樹脂等あるいは、これらの混合物等の同等の性能を有するもの)を充てんしたもの(注 10)
- ・目盛付き共栓試験管: 容量 5~20mL のものであって、1mL の目盛りのあるもの
- ・マイクロシリンジ: 容量 10~1000 μ L のもの
- ・ロータリーエバポレーター
- ・高速液体クロマトグラフ-質量分析計(LC/MS/MS)

5 試料の採取・運搬

試料は、メタノールで十分に洗浄したポリプロピレン製の容器に採取する。また、採水器具(バケツ等)にはフッ素樹脂加工されたものの使用を避け、使用前にメタノールで十分に洗浄するものとする。なお、事前にメタノールによる洗浄ができない場合、試料により十分に共洗いした上で用いる。

6 試験操作

(1) 前処理及び試験液の調製

水質試料 1L を正確に計り取り 10ng/mL サロゲート内標準液 100 μ L を添加する(注 11)。その後、必要に応じて、塩酸(1mol/L)または水酸化ナトリウム溶液(1mol/L)により、pH を調整する(注 12)。試料を、メタノール 10mL、水 5mL でコンディショニングした固相抽出カラムに、毎分 10~20mL 程度で通水する。試料容器を水 10mL で洗い、洗液を固相抽出カラムに通水する。通水後の固相抽出カラムについて、窒素ガスの吹き付けまたは吸引、遠心分離等により水分を除去する。固相抽出カラムの上端からメタノール約 5mL を緩やかに通し、対象物質を溶出させ、目盛付き共栓試験管に受ける(注 13)。溶出液は窒素ガスを吹き付けることにより 100 μ L 程度まで濃縮する。濃縮後、メタノール/水(1:1 v/v)で 1mL に定容したものを試験液とする。

(2) 空試験液の調製

試料と同量の水を用いて、前項の操作を行い、空試験液を調製する。

(3) 添加回収試験液の調製

試料中の被検物質の濃度が 10ng/L となるように標準液を添加し、十分に混合した後、「6 (1) 前処理及び試料液の調製」の操作により得られた試料液を添加回収試験液とする。

(4) 標準液の調製

標準物質 (PFHxS) を 10mg (注 14) 正確に計り取り、メタノールで正確に 200mL とし、50 µg/mL の標準原液を調製する。標準原液 (50 µg/mL) から 2mL を正確に分取し、メタノールで 100mL とし、1 µg/mL 標準液を調製する。さらに、標準液 (1 µg/mL) から 1mL を正確に分取し、メタノールで 100mL とし、10ng/mL 標準液を調製する。

サロゲート内標準物質 (PFHxS-¹³C₃) を 10mg 正確に計り取り、メタノールで正確に 200mL とし、50 µg/mL のサロゲート内標準原液を調製する。サロゲート内標準原液 (PFHxS-¹³C₃、50 µg/mL) から 2mL を正確に分取し、メタノールで 100mL とし、1 µg/mL サロゲート内標準溶液を調製する。さらに、サロゲート内標準溶液 (1 µg/mL) から 1mL を正確に分取し、メタノールで 100mL とし、10ng/mL サロゲート内標準溶液を調製する。

(5) 測定

(ア) LC/MS/MS の測定条件の例

(a) LC 部

- ・カラム: ODS 系 (長さ: 150mm、内径: 2mm、粒径: 3 µm)
- ・カラム恒温槽: 40°C
- ・流速: 0.2mL/min
- ・移動相: A 液 10mM 酢酸アンモニウム水溶液
B 液 アセトニトリル
- ・グラジエント条件: B 液 45% (3min) - 10min - 80% (10min)
- ・注入量: 5 µL

(b) MS 部

- ・検出モード: ESI negative
- ・フラグメンター電圧: 166V
- ・キャピラリー電圧: 4500V
- ・乾燥ガス流量: 12L/min
- ・乾燥ガス温度: 300°C
- ・コリジョン電圧: PFHxS 55 eV、PFHxS-¹³C₃ 49 eV

- ・測定イオン： PFHxS m/z 399→80(定量)、 m/z 399→99(確認)
PFHxS-¹³C₃ m/z 402→80(定量)、 m/z 402→99(確認)

(イ)検量線(注 15)

PFHxS の濃度が 0.02~50ng/mL となるように、標準液(10ng/mL)を 20~1000 μ L、標準液(1 μ g/mL)を 20~500 μ L の範囲で段階的に取り、それぞれにサロゲート内標準溶液(10ng/mL)を 1mL(10ng)ずつ正確に添加した後、メタノール/水(1:1 v/v)を加えて 10mL に定容する。この溶液 5 μ L を LC/MS/MS に注入し、対象物質とサロゲート内標準物質とのピーク面積比を縦軸、対象物質とサロゲート内標準物質の濃度比を横軸に用いて検量線を作成する。

(ウ)測定用試料の測定

検量線作成後、測定試料液、空試験液及び添加回収試験液の各 5 μ L を LC/MS/MS に注入して測定を行う。10 試料に 1 回以上、検量線の中位程度の濃度の標準液を注入して、その感度変動が検量線作成時の 20%以内であることを確認する。もし、超えていれば、原因を取り除き、検量線を作成し直して、試料液の再測定を行う。

7 同定、定量及び計算

(1)同定

対象物質及びサロゲート内標準物質について、定量イオン及び確認イオンが、検量線作成に用いた標準物質の保持時間の ± 10 秒以内に出現し、確認イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質における強度比の $\pm 20\%$ 以下であれば、対象物質が存在していると見なす。

なお、分岐異性体のピークの保持時間については、分岐異性体を含む標準液を用いて確認する(注 16)。

(2)定量及び計算

対象物質及びサロゲート内標準物質のピーク面積比ならびにサロゲート内標準物質の添加量から、あらかじめ作成した検量線を用いて、対象物質の量を求め、次式によって試料中の濃度を計算する。

$$\text{水質試料濃度 (ng/L)} = (\text{検出量 (ng)} - \text{空試験液の検出量 (ng)}) / \text{試料量 (L)}$$

8 分析精度管理

要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成 20 年3月の「Ⅱ. 分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録しなければならない。

9 結果の表示

測定結果の報告に際しては、直鎖体と分岐異性体の合算値に加え、直鎖体のみの値についても報告する。

10 注意事項

- (注 1) 本法は、「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5月 28 日環境省水・大気環境局長通知)付表 1」に定める PFOS 及び PFOA の測定方法を準用しており、これらの物質との同時分析が可能である。
- (注 2) PFHxS の保持時間に相当する位置にピークが可能な限り少ないものを選択する。
- (注 3) PFHxS の保持時間に相当する位置にピークが可能な限り少ないもの(例えば、PFOS・PFOA 用、LC/MS 用等)を選択する。
- (注 4) 市販の酢酸アンモニウム溶液を希釈して調整してもよい。
- (注 5) PFHxS 標準品は、カリウム塩、ナトリウム塩等で市販されている。
- (注 6) 市販の標準液を用いてもよい。PFHxS 標準液は、メタノール溶液(50 µg/mL)で市販されている。
- (注 7) 市販の標準液を用いてもよい。PFHxS-¹³C₃ 標準液は、メタノール溶液(50 µg/mL)で市販されている。
- (注 8) PFHxS-¹³C₆ 標準液、PFHxS-¹⁸O₂ 標準液も市販されサロゲートとして用いることが可能であるが、その際には測定条件の変更が必要となる。
- (注 9) PFHxS はフッ素樹脂加工された器具等から溶出する可能性があるため、これらの器具は可能な限り使用しない。また、使用器具等はメタノールで十分に洗浄し、対象物質のピークが出ないことを事前に確認する。
- (注 10) 例えば Presep-C Agri(富士フイルム和光純薬製)が利用できる。他の固相カートリッジも利用可能であるが、あらかじめ抽出条件を確認する必要がある。
- (注 11) 浮遊物質(SS)が多い場合は、あらかじめメタノールで洗浄したガラス繊維ろ紙(孔径 1 µm)でろ過する。ろ紙に補集した SS は、メタノール 5mL を用いて 2~3 回抽出

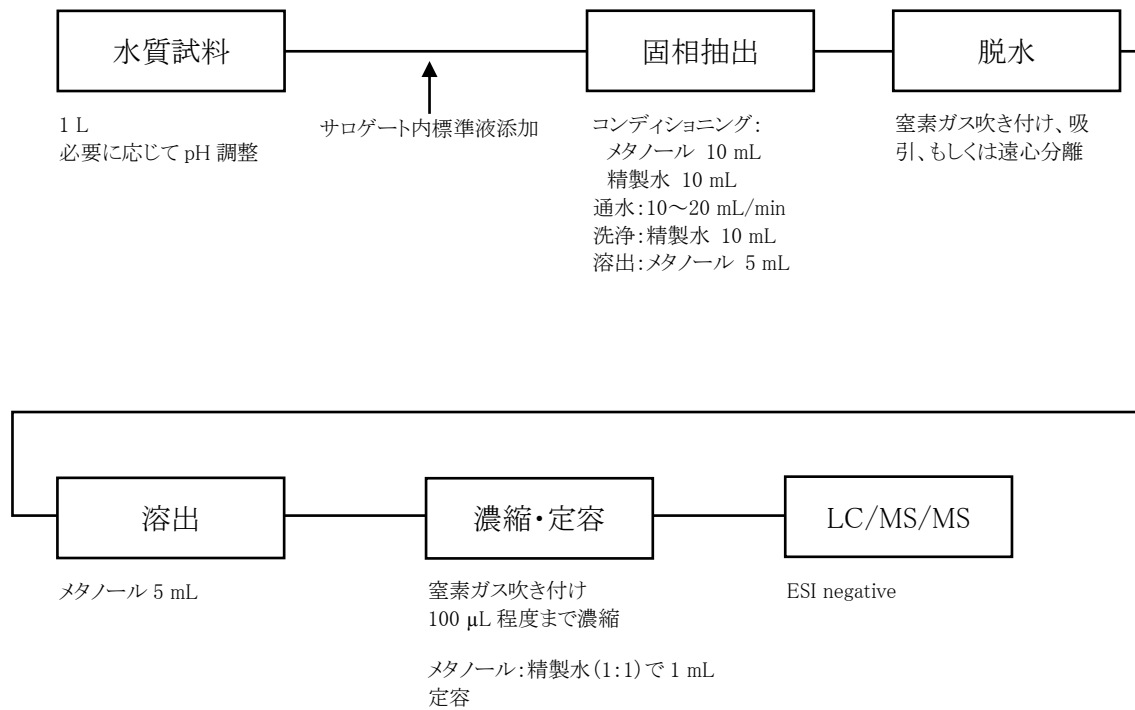
(超音波利用)し、5mL 程度に濃縮した後ろ液にあわせる。

- (注 12) 使用する固相抽出カラムに応じて、PFHxS を保持する pH に適宜調整する。
- (注 13) 使用する固相抽出カラムから対象物質を溶出するために必要な場合はアルカリ性に調整したメタノールを使用してよい。
- (注 14) 標準液を調製する際は、ペルフルオロヘキサンスルホン酸アニオン(C6F13SO₃⁻)濃度に換算する。
- (注 15) PFHxS は炭素鎖が直鎖状に結合したもの(以下「直鎖体」という。)の他に、炭素鎖が分岐した構造異性体(以下「分岐異性体」という。)が存在する。試料に含まれる分岐異性体は、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定し、直鎖体の標準品で作成した検量線により定量してよい。この際、直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、直鎖体が検出されるピークの測定値を直鎖体の濃度として把握することが望ましい。なお、試料中に含まれる PFHxS の分岐異性体の標準品が全て入手できる場合、これらの標準品を用いて作成した検量線により定量することは差し支えない。
- (注 16) 分岐異性体を含む標準品については、Wellington Laboratories (製品名: br-PFHxSK) 等から市販されている。
- (備考 1) ここに示す商品は、このマニュアル使用者の便宜のために、一般に入手できるものとして例示したが、これを推奨するものではない。これと同等以上の品質、性能のものを用いてもよい。
- (備考 2) この測定方法における用語の定義その他で、この測定方法に定めのない事項については日本工業規格に定めるところによる。

【参考文献】

- 1) 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 5 月 28 日環境省水・大気環境局長通知)付表 1
- 2) 環境省水・大気環境局水環境課(2008):「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成 20 年 3 月」、IV. 分析法、iv. 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)の分析法
- 3) 環境省水・大気環境局水環境課(2008):「要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成 20 年 3 月」、II. 分析精度管理

11 分析法フローチャート



参考: PFHxS のクロマトグラム

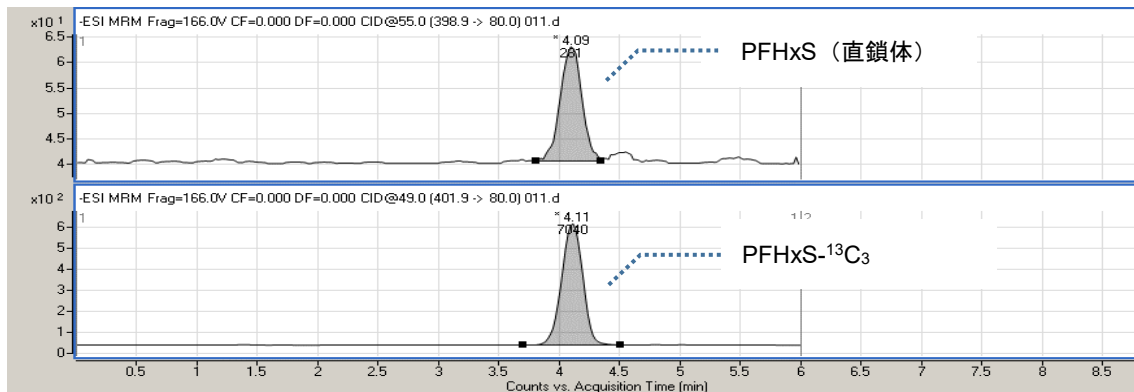


図1 検量線用標準液のクロマトグラム (0.05 ng/mL、サロゲート内標準: 1 ng/mL)

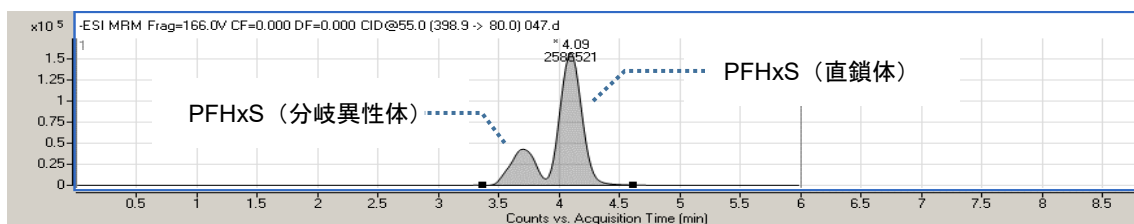


図2 分岐異性体を含む標準液のクロマトグラム 分岐異性体と直鎖体の分離例