神奈川県衛生研究所研究報告 No. 53 (2023)
Bull. Kanagawa Ins. of P.H.

短報

相模川水系河川における有機フッ素化合物の存在実態調査

仲野富美，佐藤学，上村仁

Survey of perfluoroalkyl acids in water of Sagami River

Fumi NAKANO, Manabu SATO
and Hitoshi UEMURA

はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS），ペルフルオロオクタン酸（PFOA）に代表される有機フッ素化合物（PFAS）は撥水・撥油性，耐熱性等の物性を示すことから，消火剤，繊維の防水加工，調理器具の焦げ付き防止加工等の幅広い用途で汎用されてきた．これらの物質は難分解性で，環境中での残留性や生体への蓄積性が非常に高く，ヒトや生物への毒性影響も懸念されていることから，環境汚染物質として問題となっている[1-4]．

PFAS のうち，PFOS については 2009 年に「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）」の対象物質に追加され，2010 年に国内でも「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に指定され，原則，製造・輸入・使用が禁止となっている．PFOA は 2019 年に POPs 条約の対象物質となり，2021 年に化審法の第一種特定化学物質に指定された．さらに PFOS とは炭素鎖長の異なる同族体であるペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）についても，2022 年に POPs 条約の対象物質に追加され，現在，国内においても化審法による規制への動きが進んでいる．

日本の水道水の規制においては PFOS 及び PFOA は 2020 年に要検討項目から水質管理目標設定項目に格上げされ，暫定目標値 50 ng/L 以下（PFOS と PFOA の合計値）が設定された．さらに 2021 年には，PFHxS が要検討項目に新たに追加されている．

そこで，神奈川県の主要水源である相模川における PFAS の汚染実態を把握するため，固相抽出 - 液体クロマトグラフ質量分析（LC/MS/MS）法による一斉分析法を用いて実態調査を実施したので報告する．

方法

1．調査地点

2021 年 8 月 2 日及び 8 月 3 日に，神奈川県の県央を流れる相模川において，図 1 及び表 1 に示した 17 地点（本川 5 地点，支川 12 地点）で採水した．また，寒川浄水場の浄水が供給されている寒川町内公園の水道水も併せて採水した．

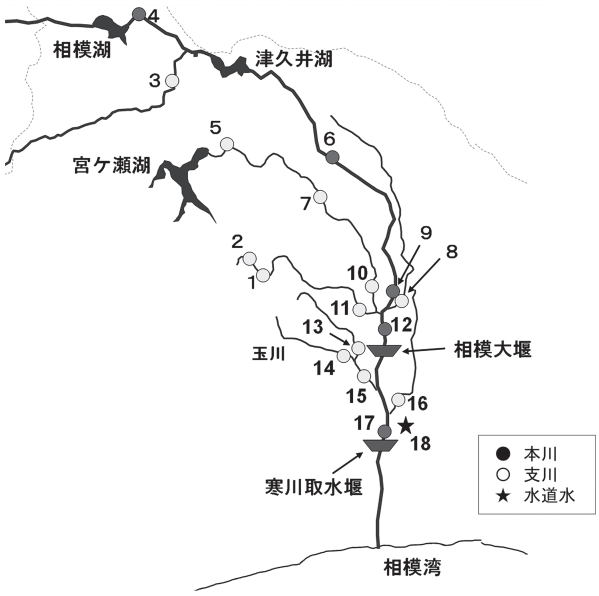

図 1　採水地点
各採水地点の詳細は表 1 に示した

表 1　採水地点一覧

地点No.	地点名	河川名
1	片原橋	小鮎川
2	清川村役場下	小鮎川
3	青山	道志川
4	弁天橋	相模川本川
5	田代運動公園	中津川
6	高田橋	相模川本川
7	才戸橋	中津川
8	さくら橋	鳩川
9	県立三川公園	相模川本川
10	鮎津橋	中津川
11	第二鮎津橋	小鮎川
12	旭町スポーツ広場	相模川本川
13	新八木間橋	恩曽川
14	八木間橋	玉川
15	酒井橋	玉川
16	平泉橋	永池川
17	丸金ボート	相模川本川
18*	寒川町内公園	水道水

*：地点 18 は寒川浄水場から給水される地点の水道水

神奈川県衛生研究所 理化学部
〒 253-0087 茅ヶ崎市下町屋 1-3-1

表 2　測定対象物質及びモニターイオン

測定対象物質	略称	炭素数	モニターイオン（定量）	モニターイオン（定性）	内部標準物質*	内部標準物質のモニターイオン
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C4	299 > 80	299 > 99	$^{13}C_3$-PFBS	302 > 99
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	C5	349 > 80	349 > 99		
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C6	399 > 80	399 > 99	$^{13}C_3$-PFHxS	402 > 99
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C7	449 > 80	449 > 99		
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C8	499 > 80	499 > 99	$^{13}C_8$-PFOS	507 > 99
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C9	549 > 80	549 > 99		
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C10	599 > 80	599 > 99		
Perfluorododecaneculfonic acid	PFDoS	C12	699 > 80	699 > 99		
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C5	263 > 219	ー	$^{13}C_5$-PFPeA	268 > 223
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	313 > 269	313 > 119	$^{13}C_5$-PFHxA	318 > 273
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	363 > 319	363 > 119	$^{13}C_4$-PFHpA	367 > 322
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C8	413 > 369	413 > 169	$^{13}C_8$-PFOA	421 > 376
Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	463 > 419	463 > 219	$^{13}C_9$-PFNA	472 > 427
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	513 > 469	513 > 269	$^{13}C_6$-PFDA	519 > 474
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	C11	563 > 519	563 > 319	$^{13}C_7$-PFUnDA	570 > 525
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	C12	613 > 569	613 > 369	$^{13}C_2$-PFDoA	615 > 570
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	C13	663 > 619	663 > 419		
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	C14	713 > 669	713 > 469	$^{13}C_2$-PFTeDA	715 > 670
Perfluorohexadecanoic acid	PFHxDA	C16	813 > 769	813 > 569		
Perfluorooctadecanoic acid	PFODA	C18	913 > 869	913 > 669		

＊：各 PFAS の定量に用いた内部標準物質

2．測定対象物質及び内部標準物質

測定対象物質はペルフルオロスルホン酸類 8 物質及びペルフルオロカルボン酸類 12 物質とした．内部標準物質は安定同位体 ^{13}C で標識された PFAS 12 物質を用いた．対象とした PFAS と内部標準物質を表2に示した．

3．標準溶液，試薬，器材

PFAS 混合標準溶液は，Wellington Laboratories 製の標準溶液 PFAC-MXC 及び内部標準溶液 MPFAC-C-ES を用いた．標準溶液は適宜メタノールで希釈して使用した．

メタノール及び超純水は富士フイルム和光純薬製 PFOS・PFOA 用試薬を用いた．アセトニトリルは富士フイルム和光純薬製又は関東化学製 LC/MS 用試薬を，アセトンは富士フイルム和光純薬製残留農薬・PCB 試験用（濃縮 5000）試薬を用いた．25% アンモニア水及び酢酸ナトリウムは富士フイルム和光純薬製特級試薬を使用した．

固相カラムは Oasis WAX Plus Short Cartridge（充填剤量 225 mg, 粒子径 60 μm, Waters 製）を用いた．LC/MS/MS 測定用バイアル及びキャップはポリプロピレン製のものを使用した．抽出に使用するガラス器具は可能な限りアセトンで予め洗浄したものを使用した．

表 3　LC/MS/MS 分析条件

LC装置	ACQUITY UPLC H-class（Waters製）
分析カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 column（2.1×100mm,1.7μm,Waters製）
リテンションギャップカラム	ACQUITY UPLC BEH C18 column（3.0×50mm,1.7μm,Waters製）
カラム温度	40℃
注入量	2μL
移動相	A：アセトニトリル B：10 mM 酢酸アンモニウム水溶液
グラジェント条件	B 99% (0-0.5 min) -70%(0.5-5 min)-35%(8-8.5 min)-5% (9.5-12min)-99%(12-16 min)（直線グラジエント）
流量	0.35 mL/min
MS装置	Xevo TQ-S micro（Waters製）
イオン化法	ESI(-)
イオン源温度	120℃
脱溶媒温度	550℃
キャピラリー電圧	0.5kV
測定モード	MRMモード

4．分析法及び妥当性評価

分析法は水質管理目標設定項目の検査法[5]に準じて，固相抽出 -LC/MS/MS 法を用いた．固相カラムは 0.1% アンモニア・メタノール溶液 4 mL，メタノール 4 mL，超純水 4 mL の順に通液してコンディショニングした．試料 500 mL に 0.1 mg/L 内部標準溶液 MPFAC-C-ES 50 μL を加え混和した後，流速 5

mL/min で通水（吸引）した．通水後，固相カラムは窒素ガスで 15 分間通気乾燥した後，通水方向とは逆方向に 0.1% アンモニア・メタノール溶液 5 mL で抽出物を溶出させた．溶出液を遠心エバポレーターを用いて 0.5 mL 以下になるまで濃縮した後，メタノールを加えて 0.5 mL としたものを試験溶液とし ,LC/MS/MS 測定を行った．定量法は内部標準法を用いた．測定対象物質，モニターイオン及び測定対象物質と定量に用いた内部標準物質の組合せは表2に，LC/MS/MS の分析条件は表3に示した．

妥当性評価は水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン[6] に準じて行った．超純水に混合標準溶液を 1 ng/L となるように添加した試料及び水道水に混合標準溶液を 10 ng/L となるように添加した試料をそれぞれ5併行で分析し，真度 (%) 及び併行精度 (RSD%) を評価した．なお，水道水は神奈川県衛生研究所実験室にて採取したものを使用した．

結果および考察

1．分析法の妥当性評価

ブランク試料として用いた水道水を測定したところ, 複数の PFAS が低濃度 (1 ～ 2ng/L) で検出された．そのため，水道水への添加濃度は含有成分の影響を受けない濃度として 10 ng/L と設定した．評価は添加試料の定量値から添加前の試料の定量値を差し引いたものを用いて実施した．超純水への添加濃度は定量下限値の 1 ng/L とした．妥当性評価結果は表4に示した．超純水添加試料では真度 70.4 ～ 115.9%，併行精度（RSD%）1.1 ～ 8.8%，水道水添加試料では真度 74.5 ～ 116.3%, 併行精度 (RSD%) 0.9 ～ 10.6%となり，すべての物質が水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインの目標値を満たし，良好な結果が得られた．

2．PFAS 存在実態調査

各採水地点の検出結果を表5に示した．

河川水では 20 物質中 8 物質（PFBS, PFHxS, PFOS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA）が，水道水では 7 物質（PFHxS, PFOS, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA）が検出された．検出された PFAS は , ペルフルオロスルホン酸類は炭素数 8 以下，ペルフルオロカルボン酸類は炭素数 9 以下の物質であり , 炭素鎖長の長い PFAS は検出されなかった．現在，長鎖の PFAS の代替品として炭素数 6 以下の短鎖の PFAS が製造・使用されている[4,7]．また，長鎖の PFAS は疎水性が高く , 河川水中よりも底質中に多く存在することが報告されている[7]．PFAS の近年の使用状況や物理的性状から，相模川の河川水中からは短鎖の PFAS が多く検出されたものと推察された．

表 4　妥当性評価結果

測定対象物質	超純水添加		水道水添加	
	真度（%）	併行精度（RSD%）	真度（%）	併行精度（RSD%）
PFBS（C4）	100.1	1.1	99.8	1.4
PFPeS（C5）	97.2	2.6	101.5	0.9
PFHxS（C6）	102.2	4.0	102.3	2.1
PFHpS（C7）	99.8	2.5	100.4	1.8
PFOS（C8）	101.9	4.9	99.2	3.5
PFNS（C9）	88.9	4.7	85.2	4.0
PFDS（C10）	71.9	5.0	75.6	4.9
PFDoS（C12）	70.4	2.6	74.5	4.8
PFPeA（C5）	101.7	2.3	101.4	1.6
PFHxA（C6）	108.1	3.5	99.0	1.9
PFHpA（C7）	105.6	2.3	100.4	2.5
PFOA（C8）	106.9	2.4	101.5	2.7
PFNA（C9）	113.3	4.2	102.2	4.6
PFDA（C10）	100.3	2.7	105.1	5.2
PFUnDA（C11）	105.5	2.7	105.3	8.2
PFDoDA（C12）	104.3	3.4	103.9	10.0
PFTrDA（C13）	101.3	7.3	101.9	7.9
PFTeDA（C14）	110.0	3.3	105.1	8.9
PFHxDA（C16）	115.9	7.3	112.4	10.6
PFODA（C18）	114.8	8.8	116.3	7.6

添加濃度は超純水添加は 1 ng/L、水道水添加は 10ng/L とし、5 併行で実施した

河川水から検出された PFAS の合計値の濃度範囲は 1.5 ～ 28 ng/L であった．PFAS の合計値を地点別で比較すると, 地点 No.9（相模川本川, 8 物質検出, 28 ng/L），No.16（永池川，7 物質検出，26 ng/L），No.8（鳩川，8 物質検出，22 ng/L）が比較的検出濃度が高かった．一方，本川や支川の比較的上流の地点 No.1（小鮎川, 1 物質検出, 1.5 ng/L), No.2（小鮎川, 1 物質検出，2.6 ng/L），No.3（道志川，1 物質検出，1.7 ng/L），No.4（相模川本川，2 物質検出，3.0 ng/L）及び No.5（中津川，1 物質検出，2.2 ng/L）では検出濃度も低く，検出された物質数も少なかった．住宅や工場等が多い下流域の地点は上流域の地点に比べ検出濃度が比較的高い傾向であることが示された．

水道法では PFOS 及び PFOA は水質管理目標設定項目として位置付けられ , 暫定目標値が 2 物質の合計値として 50 ng/L 以下と設定されている．また，PFHxS は目標値が未設定ではあるものの要検討項目に位置付けられている . これらの 3 物質について，PFOS は河川 17 地点中 12 地点で検出され , 検

表 5　各採水地点における PFAS 検出濃度（検出された物質のみ）

（単位：ng/L）

地点 No.	PFBS（C4）	PFHxS（C6）	PFOS（C8）	PFPeA（C5）	PFHxA（C6）	PFHpA（C7）	PFOA（C8）	PFNA（C9）	PFOS及びPFOAの合計値	PFAS 合計値**
1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.5	ND	1.5
2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.6	ND	2.6
3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.7	ND	1.7
4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.3	1.6	1.3	3.0
5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.2	ND	2.2
6	ND	ND	1.6	ND	ND	1.0	1.5	2.0	3.1	6.1
7	ND	1.0	1.2	ND	ND	ND	ND	1.4	1.2	3.7
8	1.1	3.7	5.5	2.2	3.1	2.0	3.0	2.5	8.5	22
9	1.1	4.1	4.8	2.4	3.2	2.1	3.5	8.1	8.3	28
10	ND	3.4	2.1	ND	1.8	1.0	1.7	1.8	3.7	12
11	ND	1.2	1.3	ND	ND	ND	1.7	1.6	2.9	5.8
12	ND	2.1	2.8	1.2	1.3	1.3	2.0	1.7	4.8	12
13	ND	ND	2.7	2.1	2.1	1.7	2.7	2.5	5.4	14
14	1.0	1.4	2.3	1.6	1.8	1.5	2.5	2.5	4.8	14
15	ND	1.0	2.6	1.9	2.1	1.7	2.7	2.9	5.3	15
16	ND	3.3	7.5	2.9	3.1	2.0	3.4	3.5	11	26
17	ND	2.7	4.0	1.7	2.1	1.4	2.4	2.2	6.4	17
18*	ND	1.0	1.9	1.6	1.6	1.1	1.7	1.3	3.6	10

ND：定量下限値（1ng/L）未満
＊：地点 18 は水道水試料
**：各 PFAS の検出濃度の合計

出濃度は 1.2 ～ 7.5 ng/L の範囲であった．PFOA は 12 地点で検出され，検出濃度が 1.3 ～ 3.5 ng/L で，PFHxS は 10 地点で検出され，検出濃度は 1.0 ～ 4.1 ng/L であった．PFOS 及び PFOA の検出濃度の合計値は 1.2 ～ 11 ng/L であり，いずれの地点においても，暫定目標値 50 ng/L を超過しなかった．水道水（No.18）における検出濃度についても，PFOS 1.9 ng/L，PFOA 1.7 ng/L，PFHxS 1.0 ng/L であり，PFOS 及び PFOA の合計値 3.6ng/L についても目標値の 1/10 未満の結果であった．

当所では国内外で PFOS の規制が開始される以前の 2008 年 7 月にも相模川水系河川 17 地点において PFOS 及び PFOA の実態調査 [1] を実施している．この調査から 13 年が経過し，今回の調査では相模川の PFOS 及び PFOA の濃度は減少している実態が示された．前回の調査における検出濃度は PFOS 5.1 ～ 28 ng/L, PFOA 5.0 ～ 17 ng/L（定量下限値 5 ng/L）であった．比較的下流域の地点で PFOS 及び PFOA が検出されており，地点別の傾向は今回調査の PFAS の合計値の結果と類似していた．前回調査で比較的検出濃度が高かった地点は，No.8（さくら橋，PFOS 28 ng/L，PFOA 17 ng/L，2 物質の合計 45 ng/L），No.16（平泉橋，PFOS 27 ng/L，PFOA 13 ng/L，2 物質の合計 40 ng/L）であった．今回調査におけるこの 2 地点の検出濃度は，No.8 は PFOS 5.5 ng/L，PFOA 3.0 ng/L，2 物質の合計 8.5 ng/L で，No.16 は PFOS 7.5 ng/L，PFOA 3.4 ng/L，2 物質の合計 11 ng/L であり，検出濃度は前回に比べ低い結果であった．国内外での規制が開始して 10 年以上経過し，当該物質を含有している製品はかなり減少していると考えられる．河川周辺の住宅や施設等から排出される量が減少したことにより，検出濃度が減少したものと推察された．一方で，PFAS は難分解性物質で，環境中での残留性は非常に高いことが知られている [1-4,7]．今回の結果では，PFOS 及び PFOA は前回の調査に比べて検出濃度は減少したものの，低濃度では検出されていた．今後も相模川における PFAS のモニタリングは長期的に実施し，水中濃度レベルの推移を把握す

ることは非常に重要と考えられた.

現在，水環境中の PFAS の規制については，国内外で水質基準の整備が進行している．個別の PFAS の規制に加え，複数の PFAS の合計値を「総 PFAS」として規制することも検討されている．今後追加される規制に対応するため，今回の測定対象物質以外の PFAS についても，分析条件を整備することは喫緊の課題である．飲料水の安全性確保のため，水源河川や水道水の PFAS については，測定対象物質を増やして継続して監視していくことが必要と考える.

（令和 5 年 9 月 1 日受理）

文献

1）上村仁,仲野富美:相模川水系河川水中の有機フッ素化合物 (PFOS,PFOA) の分析, 神奈川衛研報告, **39**, 14-17（2009）

2）Kobayashi, N., Takagi, S, Kinoshita, T., Sakata, O., Nakano, F., Watanabe, N. et al.,：Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry, JWET, **20**（6）, 219-237（2022）

3）食品安全委員会：ファクトシート「パーフルオロ化合物」〈https://www.fsc.go.jp/factsheets/index.data/f03_perfluoro_compounds.pdf〉（2023/5/10 アクセス）

4）高木総吉，吉田仁：水道水中におけるペルフルオロ及びポリフルオロアルキル化合物の分析法検討，水道協会雑誌，**90**（6）, 2-15（2021）

5）水質管理目標設定項目の検査方法，平成 15 年 10 月 10 日，検水発第 1010001 号（最終改正：令和 5 年 3 月 24 日，薬生水発 0324 第 1 号）

6）水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン，平成 24 年 9 月 6 日，健水発 0906 第 1 ～ 4 号（最終改正：平成 29 年 10 月 18 日薬生水発 1018 第 1 ～ 4 号）

7）川上博之，福島綾子，三木崇，古川昌範:有機フッ素化合物の実態解明に関する調査研究（第4報），福井県衛生環境研究センター年報，**12**，60-63（2013）