

水質中 PFAS 分析に関する共同実験(第 1 回)

Inter-laboratory study on the analysis of PFAS in water samples (1st round)

○嶽盛 公昭¹, 高橋 厚², 豊田 邦孝³, 林 敏夫⁴, 石井 喜昭⁵

(一般社団法人 日本環境測定分析協会 極微量物質研究会,¹(株)島津テクノリサーチ,
²いであ(株),³東北緑化環境保全(株),⁴(株)環境総合リサーチ,⁵(株)環境管理センター)
Hiroaki Takemori¹, Atsushi Takahashi², Kunitaka Toyota³, Toshio Hayashi⁴ and Yoshiaki Ishii⁵
(Research Group on Ultra Trace Analysis, JEMCA; ¹Shimadzu Techno-Research, Inc., ²IDEA
Consultants, Inc., ³Tohoku Afforestation & Environmental Protection Company, Ltd.,
⁴Environmental Research & Solutions co., ltd., ⁵Environmental Control Center Co., Ltd.)
e-mail: h_takemori00@shimadzu-techno.co.jp

【はじめに】

有機フッ素化合物(Per- and Polyfluoroalkyl Substances:PFAS)は、界面活性剤の範疇に属する化合物であり、広範囲の工業用途などで使用されており、我々が日常生活や産業活動を営む上で無くてはならないものとなっている。しかし、その化学的特性ゆえに環境中で長期残留性を持つこと、生体影響が報告されていること、様々な環境媒体から検出されたことから自主的削減が行われてきた。PFOS は 2009 年 5 月ストックホルム条約(POPs 条約)の規制対象物質となり、2019 年 5 月には PFOA が規制対象物質に追加されている。国内では、環境省が「2020 年 5 月 28 日付 環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号」において、PFOS 及び PFOA を新たに要監視項目に追加することとし、その指針値(暫定)として「PFOS 及び PFOA の合算で 0.00005 mg/L 以下」が設定されたことから、水質中 PFAS の分析ニーズが高まっている。一方、PFAS 分析に関するクロスチェックは、環境省 平成 22 年度 環境測定分析統一精度管理調査と 2007 年から 2009 年にかけて実施された本委員会の共同実験のみである。そこで、(一社)日本環境測定分析協会 極微量物質研究会では分析精度の向上に資することを目的に、外部精度管理の一環として、「水質中 PFAS 分析に関する共同実験」を行った。報告のあった 31 機関のデータにおける解析結果について報告する。

【方法】

今回の共同実験では、標準液試料として PFAC-MXA (Wellington Laboratories 製)をメタノールで希釈し 100 ng/mL に調製したものを 1mL ずつアンプルに封入した。また、水質試料として国内某所の地下水を 0.5µm のガラス繊維ろ紙でろ過後に、精製水で希釈した。試料は 2 濃度域を設定し、低濃度域は合算濃度で 8 ng/L、高濃度区は 170 ng/L を想定して調製したものを分注して各試料 50 サンプル作成し、参加機関に配付した。

報告された測定結果のうち定量下限未満のデータを棄却した後、JIS Z 8402-2:1999 の 7.3.4 Grubbs の検定に基づいて異常値を棄却し、棄却後の統計値で解析、ロバスト法による z-score により解析・評価を行った。

【結果と考察】

分析方法については、環境省の「2020 年 5 月 28 日付 環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号 付表 1」の方法で測定を行った機関が 65%と最も多く、次いで厚生労働省の「平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号 別添 4 水質管理目標設定項目の検査方法」が 29%であった。

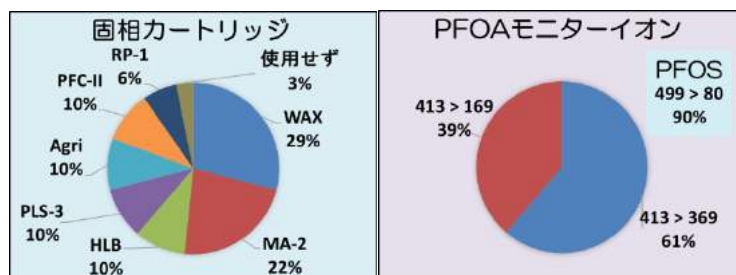


図 1. 方法の内訳

また、方法に関するアンケートの結果から、前処理に使用した固相カートリッジについては、WAX を使用した機関が 29%、MA-2 が 22%と陰イオン交換系の固相が過半数を占め、その他にも様々な種類のカートリッジが使用されていた(図 1)。PFOA のモニターイオンについては 413 > 369 を用いた機関が 61%であり、413 > 169 が 39%であった。PFOS のモニターイオンについては 499 > 80 を用いた機関が 90%であった(図 1)。

表 1 に各試料の統計解析結果を示した。いずれの試料も中央値は想定濃度と概ね一致していた。ロバスト変動係数について、水質試料では PFOA、PFOS 共に直鎖に比べて分岐鎖の方が、結果のばらつきが大きい傾向が認められ、特に PFOA についてはその傾向が強く認められた。水質-1 の PFOA(分岐鎖)のばらつきが大きかったのは低濃度であったことが原因であると考えられた。一方、水質-2 の PFOA(分岐鎖)については、モニターイオンの違いにより結果の偏りが認められた(図 2)。水質-2 の PFOA(分岐鎖)の結果をモニターイオン毎に統計解析した結果を表 2 に示した。モニターイオン 413 > 369 の結果の中央値 10.8 ng/L に比べて 413 > 169 の結果の中央値は 19.1 ng/mL と 2 倍程度高い値であった。PFOA については直鎖に対する分岐鎖のピークの相対強度がモニターイオン 413 > 369 よりも 413 > 169 の方が高いため、直鎖の標準品を用いて分岐鎖を定量する場合に、413 > 169 を用いた方が分岐鎖の定量値が高くなったと考えられる。ロバスト変動係数についてはデータ全体では 55.1%であったのに対して、モニターイオン 413 > 369 では 25.7%で、413 > 169 では 16.1%であり、モニターイオン毎で解析した場合にデータのばらつきが収束する傾向が認められた。

PFOA については、環境省と厚生労働省の通知法でそれぞれに記載されているモニターイオンが異なるため、PFOA(分岐鎖)の結果に方法による差が生じることに留意する必要があると考えられる。

表 1. 各試料の測定データの統計解析結果

試料名	標準液		水質-1				水質-2			
	PFOA 直鎖	PFOS 直鎖	PFOA 直鎖	分岐鎖	PFOS 直鎖	分岐鎖	PFOA 直鎖	分岐鎖	PFOS 直鎖	分岐鎖
想定濃度(ng/L)	100	100	3		5		90		80	
データ数	26	27	27	15	30	25	28	29	27	29
棄却データ数	5	4	4	1	1	1	3	2	4	2
最小値(ng/L)	69.3	87.4	1.98	0.0690	1.74	0.221	63.7	0.844	28.0	1.58
最大値(ng/L)	129	133	3.75	0.414	6.43	1.68	105	26.1	65.6	46.3
平均値(ng/L)	99.4	103	2.76	0.197	4.11	0.900	82.0	13.9	47.8	25.5
中央値(ng/L)	97.1	99.1	2.79	0.209	4.02	0.819	82.5	12.8	44.2	25.4
標準偏差(ng/L)	12.5	13.7	0.457	0.103	1.01	0.320	9.70	6.20	8.62	9.33
第1四分位数(ng/L)	94.1	93.8	2.40	0.111	3.59	0.737	77.5	9.08	42.8	21.3
第3四分位数(ng/L)	105	110	3.06	0.246	4.73	1.05	88.5	18.6	53.6	30.7
正規四分位数範囲(ng/L)	7.88	12.0	0.493	0.100	0.841	0.232	8.15	7.06	8.04	6.97
変動係数(%)	12.5	13.3	16.6	52.3	24.5	35.5	11.8	44.6	18.0	36.6
ロバスト変動係数(%)	8.1	12.2	17.7	47.9	20.9	28.3	9.9	55.1	18.2	27.4
2 < z < 3	2 7.7%	4 14.8%	0 0.0%	1 6.7%	3 10.0%	4 16.0%	4 14.3%	0 0.0%	3 11.1%	4 13.8%
3 ≤ z	3 11.5%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 4.0%	0 0.0%	0 0.0%	1 3.7%	1 3.4%

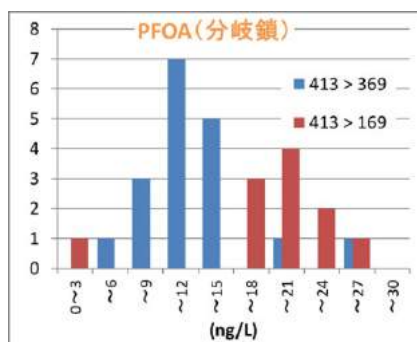


図 2. 水質-2 のヒストグラム

表 2. 各試料の統計解析結果

試料名	水質-2		
	PFOA(分岐鎖)		
測定項目	全体	413>369	413>169
データ数	29	18	11
平均値(ng/L)	13.9	11.5	17.9
中央値(ng/L)	12.8	10.8	19.1
標準偏差(ng/L)	6.20	4.88	6.25
正規四分位数範囲	7.06	2.78	3.08
変動係数(%)	44.6	42.6	35.0
ロバスト変動係数(%)	55.1	25.7	16.1
2 < z < 3	0 0.0%	2 11.1%	0 0.0%
3 ≤ z	0 0.0%	1 5.6%	1 9.1%