

水質中 PFAS 分析に関する共同実験 (第 2 回)

Inter-laboratory study on the analysis of PFAS in water samples (2nd round)

○高橋 厚¹, 豊田 邦孝², 嶽盛 公昭³, 林 敏夫³, 石井 善昭⁴

(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 いであ(株),² 東北緑化環境保全(株),³ (株)島津テクノリサーチ,⁴ (株)環境管理センター)

Atsushi Takahashi¹, Kunitaka Toyota², Hiroaki Takemori³, Toshio Hayashi³ and Yoshiaki Ishii⁴
(Research Group on Ultra Trace Analysis, JEMCA; ¹IDEA Consultants, Inc., ²Tohoku Afforestation & Environmental Protection Co., Ltd., ³Shimadzu Techno-Research, Inc.,
⁴Environmental Control Center Co., Ltd.)

e-mail: tatsushi@ideacon.co.jp

【はじめに】

有機フッ素化合物 (Per- and Polyfluoroalkyl Substances: PFAS) は、工業用途など広範囲で使用されており、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、様々な環境媒体から検出されたことや、生体影響が報告されていること等から自主的な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 環水大水発第 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。また、PFHxS は 2021 年 3 月に要調査項目として追加されたこともあり、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去年に引き続き、「第 2 回水質中 PFAS 分析に関する共同実験」を行った。本発表では 30 機関のデータにおける解析・評価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 PFOA、PFOS 及び PFHxS それぞれ 100 ng/mL に調製したものを 1 mL 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 0.5 µm のガラス繊維ろ紙でろ過後に、そのまま精製水で希釈した。試料は 2 濃度域を設定し約 500 mL ずつ分注して各試料 50 サンプル作成し、参加機関に配付した。配付試料の概要を Table 1 に示す。

報告された測定結果は、

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。



Table 1 Summary of samples distributed.

試料名	濃度域	PFOS濃度	PFOA濃度	PFHxS濃度
標準液	-	100 ng/mL	100 ng/mL	100 ng/mL
水質-1	低	10-50 ng/L	10-50 ng/L	5-20 ng/L
水質-2	高	150-200 ng/L	50-200 ng/L	10-50 ng/L

【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 57%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 33%であった。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 37%、MA-2 が 23%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。PFOA のモニタリーオンについては 413 > 369 を用いた機関が 67%であり、413 > 169 が 27%であった(Fig.1)。

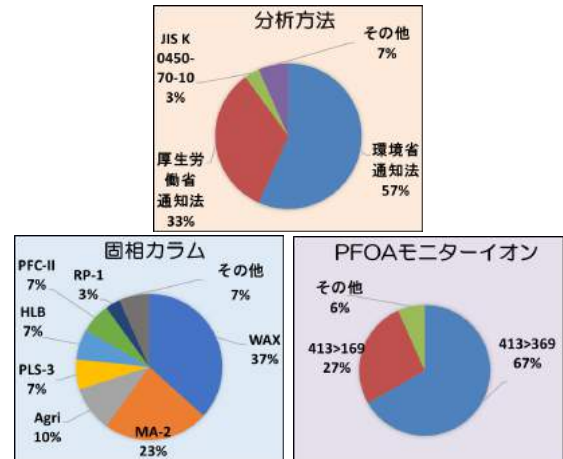


Fig. 1 Summary of analysis conditions for participating institutions.

Table 2 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 PFOS、PFOA 共に直鎖に比べて分岐鎖の方が結果のばらつきが大きく、特に PFOA はその傾向が強く認められた。一方、PFHxS については直鎖のみを対象としているが、PFOS と PFOA よりもややばらつきが大きく、2 年前に要調査項目として追加されたことから、参加機関の不慣れな点がその一因として考えられた。水質試料-2 の PFOA (分岐鎖) のばらつきが大きかった原因として、低濃度であったことが考えられた。一方、水質試料-1 の PFOA (分岐鎖) のばらつきは主にモニタリーオンの違いによるものと考えられ、413 > 369 では中央値 6.31 ng/L に対し、413 > 169 は 13.0 ng/mL と 2 倍程度高い値であった。この傾向は第 1 回共同試験でも確認されており、PFOA は直鎖に対する分岐鎖のピークの相対強度がモニタリーオン 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、413 > 169 を用いた方が分岐鎖の定量値が高くなることが知られている。

PFOA のモニタリーオンについて、環境省通知法は 413>369 が、厚労省通知法は 413 > 169 が記載されているため、現在のところ、指定された方法によって使い分ける必要があるが、今後は標準品の開発や普及により、分岐鎖の内標準物質を用いて分岐鎖を定量する方法に変更することでこの問題点の解消が期待できるため、通知法の統一・改訂が望まれる。

【参考資料】
水質中 PFAS 分析に関する共同実験(第 1 回):環境化学物質3 学会合同大会 2022 年

Table 2 Statistical analysis results of each sample.

測定項目	水質-1						
	PFOS		(直鎖)	PFOA (分岐鎖)			PFHxS (直鎖)
	(直鎖)	(分岐鎖)		全データ	413>169	4/13>369	
データ数	26	24	28	28	20	27	26
棄却データ数	4	5	2	1	4	1	1
最小値	15.3	7.84	24.8	0.0234	9.45	4.21	5.86
第1四分位数	16.6	8.81	27.9	6.00	11.4	5.72	7.58
第3四分位数	18.4	10.4	31.9	10.2	13.6	7.47	9.41
最大値	21.6	11.8	38.1	22.0	14.7	9.57	11.3
平均値	17.7	9.57	30.3	8.75	12.5	6.66	8.52
中央値	17.3	9.31	30.7	6.78	13.0	6.31	8.11
標準偏差	8.63	11.3	10.3	56.7	12.2	22.3	16.0
正規四分位数範囲	1.32	1.18	3.00	3.12	1.63	1.30	1.35
変動係数(%)	8.6	11.3	10.3	56.7	12.2	22.3	16.0
ロバスト変動係数(%)	7.6	12.7	9.8	46.0	12.5	20.6	16.7
$ z \leq 2$	24	23	27	21	19	25	25
$2 < z < 3$	1	1	1	5	1	2	1
$3 \leq z $	1	0	0	2	0	0	0

測定項目	水質-2						
	PFOS		(直鎖)	PFOA (分岐鎖)			PFHxS (直鎖)
	(直鎖)	(分岐鎖)		全データ	413>169	4/13>369	
データ数	26	27	28	17	15	17	25
棄却データ数	4	2	2	3	1	3	2
最小値	134	9.32	64.4	0.281	0.427	0.281	12.3
第1四分位数	149	17.7	84.2	0.385	0.532	0.385	15.4
第3四分位数	170	23.4	93.1	0.959	1.375	0.817	17.9
最大値	179	30.4	104	1.53	3.43	1.69	20.8
平均値	160	20.5	87.8	0.714	1.22	0.727	16.7
中央値	162	19.7	90.5	0.534	0.717	0.534	16.6
標準偏差	8.40	23.1	10.3	61.4	83.6	66.2	13.2
正規四分位数範囲	15.4	4.23	6.56	0.426	0.625	0.320	1.85
変動係数(%)	8.4	23.1	10.3	61.4	83.6	66.2	13.2
ロバスト変動係数(%)	9.5	21.4	7.3	79.7	87.2	60.0	11.2
$ z \leq 2$	26	23	22	14	12	13	21
$2 < z < 3$	0	4	1	3	1	2	4
$3 \leq z $	0	0	5	0	2	2	0

注) PFOA 分岐鎖のモニタリーオン別集計は参考データも含む