

環境中の有機フッ素化合物評価技術

大分ラボラトリー 古川 幸 / 千葉ラボラトリー 小俣 美郁子

有機フッ素化合物の一部であるペルおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS）は撥水・撥油性、熱・化学的な安定性を示し、撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体製造の添加剤などの幅広い用途で使用されている。しかし、その残存性、蓄積性から環境や生態系への影響が懸念されており、PFAS のなかでも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ノ酸（PFOA）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）はさらに厳しい管理と規制が検討されている。

当社では、水、土壌中の PFOS、PFOA および PFHxS に加え、各種材料中の多成分の PFAS 分析を受託してきた。本稿では PFAS の規制動向、ならびに PFOS、PFOA および PFHxS の定量分析について紹介する。

1 はじめに

ペルおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS：Per- and Polyfluoroalkyl Substances）には炭素鎖の長さが異なる多くの同族体が存在するが、いずれも撥水・撥油性を示し、熱・化学的な安定性を有することから撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体製造の添加剤などの幅広い用途で使用されている。

PFAS の中でもペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS：Perfluorooctanesulfonic acid）は、半導体用反射防止剤・レジスト、金属めっき処理剤、泡消火薬剤などに、ペルフルオロオクタノ酸（PFOA：Perfluorooctanoic acid）はフッ素ポリマー加工助剤、界面活性剤などに主に使われてきた。ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS：Perfluorohexanesulfonic acid）は PFOS および 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。これらの物質は自然環境中では極めて分解されにくいいため、その残存性、蓄積性から環境や生態系への影響が注目されている。環境省の化学物質環境実態調査において、PFOS、PFOA および PFHxS は水、底質、生物、大気から検出されている¹⁾。

当社では、水、土壌中の PFOS、PFOA および PFHxS に加え、各種材料中の多成分の PFAS 分析を受託している。以下、PFAS の規制、PFOS、PFOA および PFHxS の定量分析について紹介する。

2 PFAS の規制

2.1 海外の規制

欧州においては、欧州化学物質庁（ECHA：European Chemicals Agency）が REACH（Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals）規則の中で

製品中の PFAS 規制を行っており、PFOA、炭素数 9 から 14 のペルフルオロカルボン酸（C9-C14 PFCA：C9-C14 Perfluorocarboxylic acids）、PFHxS、ヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー酸（HFPO-DA：Hexafluoropropylene oxide-dimer acid）、ペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS：Perfluorobutanesulfonic acid）およびペルフルオロヘプタン酸（PFHpA：Perfluoroheptanoic acid）が高懸念物質（SVHC：Substances of Very High Concern）に指定されている。C9-C14 PFCA は 2023 年 2 月に制限物質となり、ペルフルオロヘキサン酸（PFHxA：Perfluorohexanoic acid）および総 PFAS にも制限が提案されている²⁾。

米国においては、環境保護庁（EPA：Environmental Protection Agency）が 2024 年 4 月 10 日、飲料水中の PFOA、PFOS、PFHxS、ペルフルオロノナン酸（PFNA：Perfluorononanoic acid）、HFPO-DA、PFAS 混合物（Mixtures containing two or more of PFHxS, PFNA, HFPO-DA, PFBS）に関する最終的な National Primary Drinking Water Regulations（NPDWR）を発表し、法的強制力のない最大汚染レベル目標（MCLGs：Maximum Contaminant Level Goals）と法的強制力のある最大汚染レベル（MCLs：Maximum Contaminant Levels）³⁾を示した（表 1）。

2.2 国内の規制

国際的な条約である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）では、PFOS とその塩は製造・使用、輸出入が制限される化学物質、PFOA とその塩および PFOA 関連物質、PFHxS とその塩および PFHxS 関連物質は、製造・使用、輸出入が原則禁止される化学物質とされた。この条約を受けて

表1 National Primary Drinking Water Regulations

単位：ppt

	PFOS	PFOA	PFHxS	PFNA	HFPO-DA	Mixtures [※]
Final MCLG	0	0	10	10	10	1 (unitless)
Final MCL ^{※※}	4.0	4.0	10	10	10	1 (unitless)

※ Mixtures containing two or more of PFHxS, PFNA, HFPO-DA, and PFBS

$$\text{Hazard Index (unitless)} = \frac{\text{PFHxSppt}}{10\text{ppt}} + \frac{\text{PFNAppt}}{10\text{ppt}} + \frac{\text{HFPO-DAppt}}{10\text{ppt}} + \frac{\text{PFBSppt}}{2000\text{ppt}}$$

※※法的強制力あり

国内においても、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、PFOS は 2010 年に、PFOA は 2021 年に、PFHxS は 2023 年にそれぞれ第一種特定化学物質に指定されている。

水道水については、厚生労働省により 2020 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 50 ng/L（PFOS および PFOA の合算値）と設定され、環境水については、環境省により 2020 年 5 月 28 日に要監視項目としての指針値（暫定）が同じく 50 ng/L（PFOS および PFOA の合算値）と設定された。

現在、国内においては、PFOS および PFOA のみ水質管理目標や水質の暫定指針値が示されているが、諸外国の PFAS 規制の動向を受け、国内でも他の物質の追加が検討されている。

3 PFOS, PFOA および PFHxS の定量法の紹介

3.1 水

水中の PFOS, PFOA 定量の国内における公定法は、「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（通知）」（令和 2 年 5 月 28 日付け環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号環境省水・大気環境局長通知）付表 1 に示されており、PFHxS の定量法は環境基準健康項目専門委員会（第 19 回）の資料 3 別紙 6 に示されている。これらの方法は、いずれも固相抽出と高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS）または高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（LC-MS/MS）による測定法が採用されている。図 1 に試験フローを記載した。水試料中の PFOS, PFOA および PFHxS はガラス表面に吸着する可能性があるため、採水にはポリプロピレン製などの樹脂製容器を用いる。さらに、採水容器はもちろん、試験器具全般においてフッ素樹脂製品の使用は避け、使用前にはメタノールでの十分な洗浄が必要である。

分析事例として、超純水 1 L に PFOS, PFOA および PFHxS 標準物質 0.1 ng を添加し、図 1 の試験フローに従って前処理・測定を行った際の回収率を表 2 に示した。3 成分とも 80 % 以上の良好な回収率が得られている。



図1 水試料の試験フロー



図2 土壌溶出量試験の試験フロー

表2 超純水への添加回収試験結果[※]

単位：%

	PFOS	PFOA	PFHxS
回収率	92	89	104

※超純水 1 L に標準物質を 0.1 ng 添加し、試験 6 回の回収率平均値を示した。

3.2 土壌

土壌中の PFOS, PFOA および PFHxS の定量法に関しては、2023 年 7 月 31 日に環境省から「土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法（溶出量試験）」および「土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法（含有量試験（全量分析））」が示されている。

溶出量試験は「土壌の汚染に係る環境基準について」（平成 3 年環境庁告示第 46 号）に規定された手順により風乾した土壌より溶出液を調製し、水試料と同様に固相抽出と LC-MS/MS による測定を行う。図 2 に試験フローを記載した。

含有量試験は、溶出量試験と同様に平成 3 年環告 46 号に規定された手順により風乾した土壌から PFOS, PFOA および

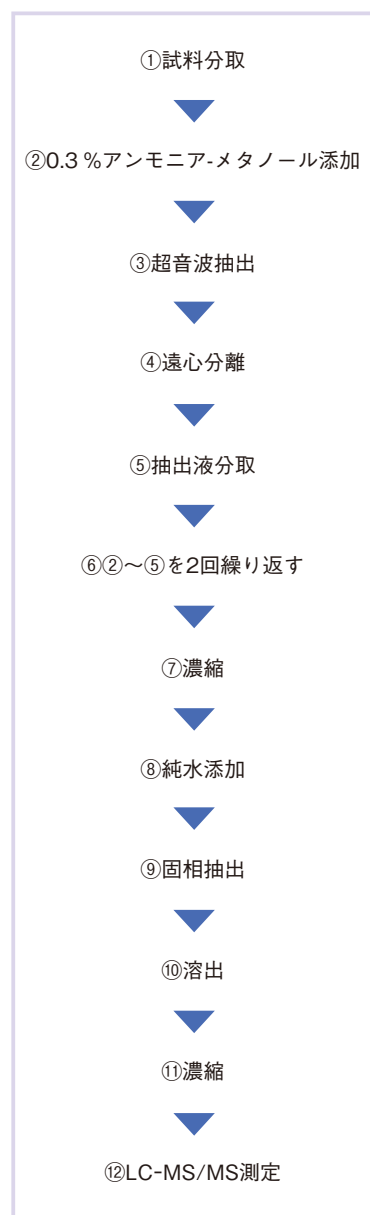


図3 土壌含有量試験の試験フロー

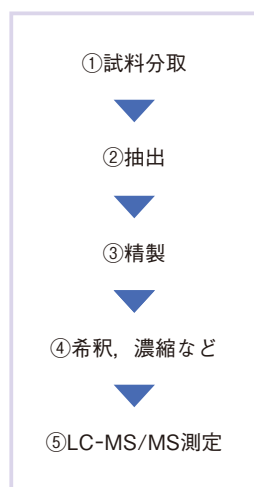


図4 食品試料の試験フロー

PFHxSを0.3%アンモニア含有メタノールにより超音波抽出し、抽出液を濃縮後、精製水を加え固相抽出し、LC-MS/MSによる測定を行う。図3に試験フローを記載した。

溶出量試験の溶出液作成時や、含有量試験の抽出操作に使用する容器は、水試料と同じく、あらかじめメタノール洗浄したポリプロピレン製などの樹脂製容器を用い、フッ素樹脂製品の使用は避ける。固相抽出以降の前処理操作における注意点も水試料と同様である。

園芸用の赤土60gにPFOS、PFOAおよびPFHxSの標準物質を1ng添加し、図2の試験フローに従って溶出量試験を行った際の回収率を表3に、園芸用の赤土5gにPFOS、PFOAおよびPFHxSの標準物質を1ng添加し、図3の試験フローに従って含有量試験を行った際の回収率を表4に示した。溶出量試験および含有量試験のいずれも80%以上の良好な回収率が得られた。

3.3 食品

海外におけるPFASに関するリスク評価の高まりに伴い、環境のみならず食品中PFAS残留濃度についても注目されるようになった。欧州では2022年から2025年にかけて食品および飼料中のPFASのモニタリングを実施しており、国内においても食品安全委員会にて健康影響について評価が開始された⁴⁾。食品に関する分析法を定めたガイドラインは示されていないが、対象試料に合わせて抽出溶媒を選択し、環境試料と同様の前処理を行うことで分析できる。

食用魚肉1gにPFOS、PFOAおよびPFHxSの標準物質を10ng添加し、図4の試験フローに従って前処理・測定を行った際の回収率を表5に示した。いずれも70%以上の良好な回収率が得られた。この値はアメリカ食品医薬品局（FDA：Food and Drug Administration）が食品等の試験法バリデーションのガイドラインに定めた回収率許容範囲60～115%を満たしている。

表3 土壌への添加回収試験結果（溶出量試験）*

単位：%

	PFOS	PFOA	PFHxS
回収率	83	87	105

※園芸用の赤土60gに標準物質を1ng添加し、試験6回の回収率平均値を示した。

表4 土壌への添加回収試験結果（含有量試験）*

単位：%

	PFOS	PFOA	PFHxS
回収率	98	105	102

※園芸用の赤土5gに標準物質を1ng添加し、試験3回の回収率平均値を示した。

3.4 その他のPFAS分析

当社では、今回分析事例を紹介したPFOS、PFOAおよびPFHxS以外のPFASの分析も可能であり、試料に応じた前処理

表5 食用魚肉への添加回収試験結果*

単位：%

	PFOS	PFOA	PFHxS
回収率	73	96	84

※食用魚肉1gに標準物質を10ng添加し、試験1回の回収率を示した。

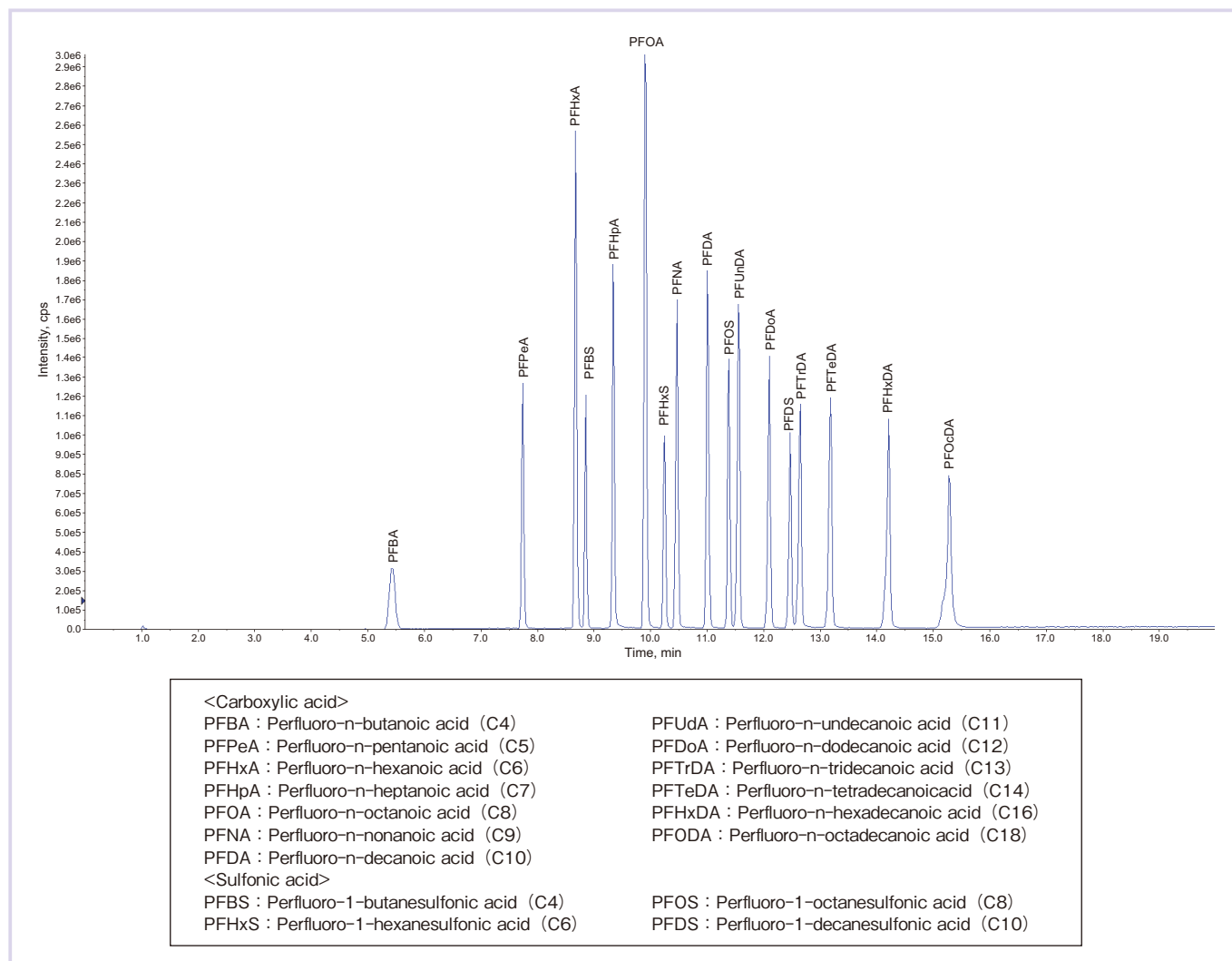


図5 PFASのLC-MS/MS測定クロマトグラム

法を行うことで様々な対象試料に対応可能である。測定例としてPFAS17種のクロマトグラムを図5に示す。

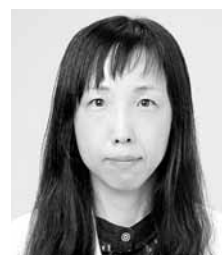
4 おわりに

PFASはその幅広い使用用途と難分解性および蓄積性により、環境や食物連鎖を通じて人の健康や動植物の生息・生育に影響を

及ぼす可能性が指摘されている。当社は土壌汚染対策法制定以前の1993年から土壌・地下水汚染問題に取り組んでおり、分析に留まらず、調査設計・試料採取から汚染対策までの一貫したワンストップサービスを展開している。PFAS問題に関してもその分析のみならず、調査から浄化対策を含めたソリューションサービスの提供を目指している。

文 献

- 1) 環境省：“化学物質と環境（平成23年～令和5年）” available from <<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html>>, (accessed 2024-05-27) .
- 2) 欧州化学物質庁 (ECHA) : “Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS)” available from <<https://echa.europa.eu/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas>>, (accessed 2024-05-27) .
- 3) 環境保護庁 (EPA) : “Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation” available from <<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>>, (accessed 2024-05-27) .
- 4) 食品安全委員会：“「有機フッ素化合物 (PFAS)」評価書 (案) に関するQ&A (2月13日)” available from <<https://www.mhlw.go.jp/content/10901000/001213121.pdf>>, (accessed 2024-05-27) .



古川 幸
(ふるかわ さち)
大分ラボトリー



小俣 美都子
(おまた みかこ)
千葉ラボトリー