

短報 (Short Report)

**PFOS および PFOA 代替品の新規モニタリング手法の開発と簡易モニタリング**

中山駿一, 長谷川敦子\*, 黒澤のりあ  
(調査研究部, \*元調査研究部)

Development of new monitoring methods and simplified monitoring of PFOS and PFOA substitutes

Shunichi NAKAYAMA, Atsuko HASEGAWA\*, Noria KUROSAWA

(Research Division, \*Former Research Division)

キーワード : PFOS, PFOA, GenX, F-53B

1 はじめに

PFOS を含む有機フッ素化合物 (PFAS) は、疎水性かつ疎油性という特徴から様々な用途で使われてきたが、有害性等が明らかとなり、地球規模で残留性や蓄積性についても問題となっている。近年の PFAS 研究の進展により、これまで使用されていた PFAS の代替品として現在使用されている PFAS についても新たな環境汚染物質となる可能性が指摘されている。これらは、欧米を中心に河川水や飲料水、大気での検出事例が報告されており、東アジアにおいても早急に環境中の残留実態を把握することが重要と考えられる。その一方で、日本ではこれらの公定分析法は未だ確立されておらず、まずは分析方法及びサンプリング法の検討が急務となっている。

そこで、PFOA の代替品であるヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー酸 (HFPO-DA, GenX) およびドデカフルオロ-3H-4,8-ジオキサノエート (ADONA), PFOS の代替品である9-クロロヘキサデカフルオロ-3-オキサノナン-1-スルホネート (F-53B major) 及び11-クロロエイコサフルオロ-3-オキサウンデカン-1-スルホン酸 (F-53B minor) の分析法を検討し大気試料と水試料への分析法およびサンプリング法についても検討するとともに、簡易的なモニタリングを行うこととした。

2 調査方法

2. 1 試薬等

PFOS, PFOA については、Wellington Laboratories, Inc. 製の 10µg/mL 混合標準液を用いた。GenX, ADONA, F-53B major および F-53B minor は、Wellington Laboratories, Inc. 製の 2 µg/mL 混合標準液を用いた。分析における補正のためのサロゲート内標準物質は PFOS の 4 か所の炭素を <sup>13</sup>C で置換された安定同位体置換物質の <sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS と PFOA の 2 か所の炭素を <sup>13</sup>C で置換された <sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA が各 2 µg/mL で混合されている Wellington Laboratories, Inc. 製の混合標準液を用いた。抽出溶媒及び移動相溶媒に使用したメタノール並びに超純水は富士フイルム和光純薬工業(株)製の PFOS・PFOA 分析用を使用した。28%アンモニア水は富士フイルム和光純薬の試薬特級を使用した。移動相溶媒に使用した酢酸アンモニウムは関東化学製特級を使用した。大気の捕集には、ADVANTEC TOYO 製の石英繊維ろ紙 QR100, WATERS 製 Sep-Pak PS-Air(PS-Air), WATERS 製 Sep-Pak AC2(AC2)及びメルク製 ORBO™1500 前処理済みスモール PUF/Amberlite® XAD®-2/PUF カートリッジ (ORBO1500) を用いた。ミニポンプは、2022 年度はムラタ計測器サービス製 MODEL MCAS-DC, 2023 年度は自作のポンプを用いた。水質の捕集材は、富士フイルム和光純薬(株)製 Presep®PFC-II (PFC-II) を用いた。

## 2. 2 サンプリング方法

### 2. 2. 1 大気

2021年度は既報<sup>1)</sup>を模して、ミニポンプによる捕集を行った。石英繊維ろ紙は47 mmのものを用い、ポリウレタンフォームの代わりにPS-Airを、活性炭フィルターの代わりにAC2を用いた。石英繊維ろ紙、PS-Air、AC2の順番に連結し、ミニポンプを使って1.5 L/minで24 hサンプリングを行った。また、捕集の前に、石英ろ紙は600℃で24 h加熱後冷却し、その他の捕集材はメタノール10 mLで洗浄したのち、2000 rpmで10 min遠心機にかけ、PS-Airにはサロゲートを10 pgとなるように加えたものを使用した。測定は平塚市内の神奈川県環境科学センター屋上にて2022年2月9日に行った。

2022年度は、ORBO1500を使ったミニポンプによる捕集を行った。捕集は5 L/minで7日間行った。また、ORBO1500にはサロゲートを1 ngとなるように加えた。ORBO1500は前処理済みのため、無処理のまま使用した。なお、同一ロットの資材からブランクが検出されないことを事前に確認したが、ブランクが検出された場合は測定結果から差し引きした。サンプリングは平塚市内の神奈川県環境科学センター屋上にて2023年1月10日から一週間行った。

2023年度についても、ORBO1500を使ったミニポンプによる捕集を行い、回収率も検討した。捕集は5 L/minで一回当たり100時間行った。ORBO1500は、無処理のまま、サロゲートを1 ngとなるように加え使用した。同一ロットの資材からブランクが検出されないことを事前に確認したが、ブランクが検出された場合は測定結果から差し引きした。サンプリングは平塚市内の神奈川県環境科学センター屋上にて2023年11月20日及び12月1日に行った。

### 2. 2. 2 水質

#### 2. 2. 2. 1 河川水

2022年度はメタノールで洗浄したポリエチレ

ン容器を用い、厚木基地内を流れる蓼川の上下流2地点で2022年8月3日に採水を行った。

2023年度はメタノールで洗浄したポリエチレン容器を用い、境川に位置する3か所の下水処理場(上流からA,B,C)の上下流計6地点で2020年5月21日、6月25日、8月25日、9月29日、11月27日、12月15日および2021年3月4日に採水を行った。

#### 2. 2. 2. 2 雨水

2022年度は、環境科学センター屋上に設置した(株)小笠原計器製作所製降水時開放型捕集装置(ウエットオンリーサンプラー)US-330Hを用いて、2020年12月1日から2022年11月30日まで酸性雨測定用に捕集したものを使用した。各試料は、極力代表性を確保できるように、各試料当たり上限50mLとして各試料を季節毎に混合し、これを分析用試料とした。捕集容器は毎回捕集終了後に超純水を用いて洗浄した。

2023年度は、2022年度と同様に降水時開放型捕集装置を用いて、2023年6月5日および2023年10月10日に酸性雨測定用に捕集したものを使用した。捕集容器は毎回捕集終了後に富士フィルム和光純薬(株)製のPFOS・PFOA分析用超純水を用いて洗浄した。

## 2. 3 分析法

### 2. 3. 1 大気

2021年度は、大気を捕集した後の石英ろ紙にサロゲートを10 pgとなるように加え、メタノール10 mL中で20 min超音波抽出にかけ、2000 min<sup>-1</sup>で10 min遠心機にかけたのち、窒素ガス吹付けにより1 mLに濃縮した。これを粒子態のPFASとして分析した。また、大気を捕集した後のPS-AirとAC2にはメタノール10 mLをバックフラッシュで溶出させ、窒素ガス吹付けにより1 mLに濃縮した。これをガス態のPFASとして分析した。これらの20 μLを液体クロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(LC-QToFMS)に注入し、クロマトグ

ラムを得た。

2022年度は、大気を捕集した後のORBO1500を、高速溶媒抽出装置(ASE)を用いて1700 psi,40°Cで2回分メタノール抽出した溶液を混合し、エバポレーター及び窒素ガス吹付けにより1 mLに濃縮した。これらの5 µLを機器に注入し、クロマトグラムを得た。2023年度は、2022年度と同様に抽出及び濃縮した試料の50 µLをLC-QToFMSに注入し、クロマトグラムを得た。

### 2. 3. 2 水質

2022年度は、河川水および雨水とも、試料約1 Lにサロゲートを1 ngとなるように加え、10 mL/minでPFC-IIに通水し、0.1%アンモニア性メタノール8 mLで抽出した後、窒素ガス吹付けにより1 mLに濃縮した。これらの5 µLをLC-QToFMSに注入し、クロマトグラムを得た。

2023年度については、河川水は試料100 mL、雨水は試料1 Lにサロゲートを1 ngとなるように加え、10 mL/minでPFC-IIに通水し、0.1%アンモニア性メタノール2 mLで抽出した後、窒素ガス吹付けにより1 mLに濃縮した。これらの50 µLをLC-QToFMSに注入し、クロマトグラムを得た。

## 3 分析方法

### 3. 1 測定条件

LC-QToFMSはWATERS製WATERS ACQUITY UPLC H-Class PLUS system WATERS Xevo G2-X2 QToFを用いた。分離カラムはWATERS製ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 1.7µm, 2.1×100 mm, アイソレータカラムはWATERS製ACQUITY UPLC BEH C<sub>18</sub> 1.7µm, 3.0×30 mmをそれぞれ用いた。グラジエント条件およびMSの開裂条件は表1、表2及び表3のとおりである。

表1 LCグラジエント条件

	Gradient Profile				
	Time [min]	0	10	15	15.01
%A (10mM Ammonium Acetate aq.)	95	↘ 5	→ 5	↗ 95	→ 95
%B (Acetonitrile)	5	↗ 95	→ 95	↘ 5	→ 5
Flow rate [mL/min]	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3

表2 MS開裂条件(代替品PFAS)

Substance	MS Setting				
	GenX	GenX IS	ADONA	F-53B major	F-54B minor
Ionization mode	ESI Negative				
m/z of Precursor [-]	251.00	286.94	376.98	530.88	630.86
m/z of Product [-]	85.02	168.99	251.00	350.95	450.93
Reference Cone Voltage [V]	20	20	20	20	20
Collision Energy [eV]	18	6	11	31	30

表3 MS開裂条件(従来品PFAS)

Substance	MS Setting				
	PFOA	PFOA IS	PFOS	PFOS IS	PFHxS
Ionization mode	ESI Negative				
m/z of Precursor [-]	412.97	420.99	498.93	506.96	398.94
m/z of Product [-]	368.98	376.00	79.96	79.96	79.96
Reference Cone Voltage [V]	20	20	20	20	20
Collision Energy [eV]	10	10	50	50	45

### 3. 2 定量方法

定量にはWATERS製MassLynxを用いた。分析の補正に用いたサロゲート内標準物質については、PFOS、F-53B majorおよびF-53B minorの補正に<sup>13</sup>C<sub>4</sub>-PFOS、PFOAおよびADONAの補正に<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFOA、GenXの補正に<sup>13</sup>C<sub>3</sub>-GenXをそれぞれ使用した。

## 4 結果

### 4. 1 検量線と相関係数

図1に各代替品の検量線と相関係数を示す。これにより、各物質共に1 ng/Lから1000 ng/Lの範囲内において、相関係数0.997以上の高い直線性が得られた。

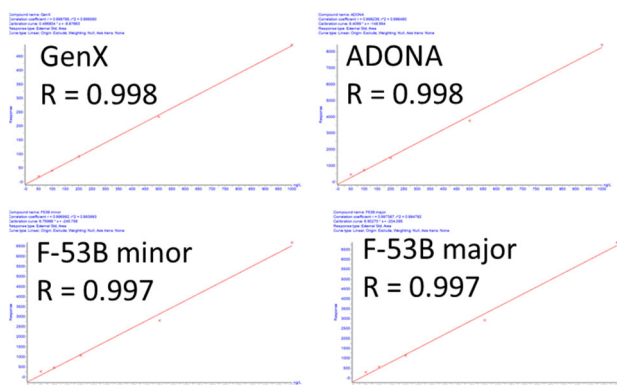


図1 各代替品の検量線と相関係数

### 4. 2 大気の結果

2021年に石英繊維ろ紙、PS-2及びAC-2を用いて捕集を行った結果を表4に示す。結果としてこの

分析法ではGenXを捕集することはできなかった。また、サロゲート回収率が低かったため参考値となるが、他のPFASの濃度は冬季における標準的な濃度となった<sup>2-4)</sup>。

2022年度にORBO1500を用いて5 L/minで7日間捕集を行った結果を表5に示す。これにより、全ての物質が検出されたことがわかった。

2023年度にORBO1500を用いて添加回収試験を行った結果を図2に示す。この方法では、F-53B majorおよびF-53B minorの方は回収率が良く、GenXおよびADONAの方が回収率は悪い結果となった。また、大気試料を分析した結果を表6に示す。2022年度の結果と異なり、GenXが全く検出されなかった。また、GenX以外の代替品は検出されたがPFOS、PFOAよりも一桁以上低い値であった。

表4 石英繊維ろ紙及び固相による大気捕集結果 (2021年度)

Atmospheric concentration(2021)					
Substance		GenX	PFOA	PFOS	PFHxS
Particle Phase	Concentration [pg/m <sup>3</sup> ]	0.0	3.0	2.9	0.5
	Surrogate Recovery [%]	42.9	28.0	26.7	-
Gas Phase	Concentration [pg/m <sup>3</sup> ]	0.0	0.4	5.0	3.3
	Surrogate Recovery [%]	28.6	20.1	43.1	-

表5 ORBO1500による大気捕集結果 (2022年度)

Atmospheric concentration(2022)			
Substance	GenX	PFOA	PFOS
Concentration [pg/m <sup>3</sup> ]	5.4	0.1	2.8
Surrogate Recovery [%]	54.0	60.0	65.9

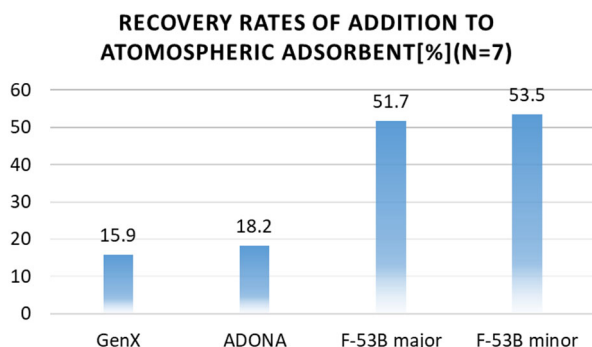


図2 ORBO1500による添加回収試験結果

表6 ORBO1500による大気捕集結果 (2023年度)

Atmospheric concentration(2023)							
Substance	GenX	PFOA	PFOS	PFHxS	ADONA	F-53B major	F-54B minor
Concentration in Nov. [pg/m <sup>3</sup> ]	0.000	0.678	0.085	0.080	0.010	0.005	0.005
Concentration in Dec. [pg/m <sup>3</sup> ]	0.000	0.767	0.106	0.067	0.014	0.006	0.005

### 4.3 水質の結果

#### 4.3.1 河川水の結果

2023年度に蓼川の河川水を分析した結果を図3に示す。これにより、下流において、PFOSの濃度が顕著に上昇することがわかったが、GenXは検出されなかった。

2024年度に境川の河川水を分析した結果を図4に示す。これにより、GenXおよびF-53Bは全く検出されなかった。ADONAのみが0.25~2.5 ng/Lの範囲で検出されたが、検出された場所や時期に関連は見られなかった。

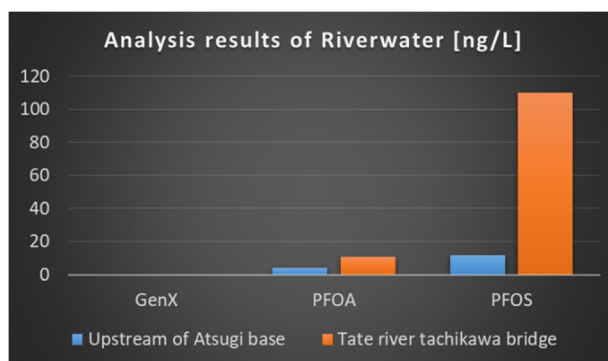


図3 蓼川河川水結果 (2023年度)

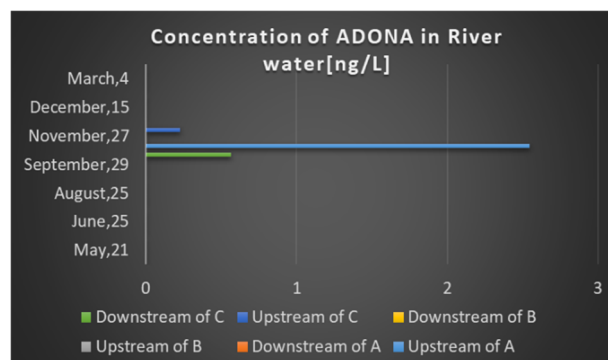


図4 境川河川水結果 (2024年度)

#### 4.3.2 雨水の結果

2022年度に雨水を分析した結果を図5に示す。これにより、全てのサンプルからGenXが検出された。季節別に比較すると、冬季が最も濃度が低く

なることがわかった。さらに、化合物ごとに濃度を比較すると、GenX、PFOS、PFOAの順で高いことがわかった。この傾向は大気中での濃度と同様の結果となった。

2023年度に雨水を分析した結果、すべてのサンプルで、どの代替品も全く検出されなかった。

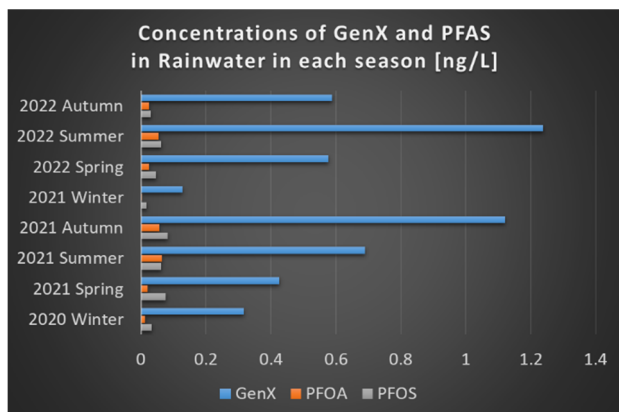


図5 雨水結果 (2022年度)

## 5 考察

2021年度の結果については、大気の捕集には石英繊維ろ紙、ポリマー系吸着剤のPS-Air及び活性炭吸着材のAC2を用いたが、粒子態PFASのサロゲート回収率が著しく低かったことから、石英繊維ろ紙はPFASを強く吸着してしまい、前処理によって十分に回収できなかったことが考えられる。今後、石英繊維ろ紙は分析対象物に対して吸着の少ない材質のものに置き換えて検討を行っていく必要がある。また、ガス態PFASのサロゲート回収率も同様に低かったことから、活性炭吸着材のAC2でも十分に保持することができていなかったと考えられる。AC2をさらに連結すると圧力損失が大きくなりすぎて流量が稼げないことから、ポリマー系吸着剤の中でも、圧力損失が少なく保持の良いものについてさらに検討を行っていく必要がある。

2022年度の結果については、GenXは水溶性がPFOAやPFOSよりも高く、空気中の水蒸気や雨水中に多く溶解していると考えられ、それが雨水中や湿度の高い季節の大気中から高濃度で検出された原因であると考えられる。Cousinsらは、明

らかに発生源から離れた場所の雨水中からもPFASが検出されていると報告している<sup>5)</sup>が、今回雨水中から検出された濃度はこの報告と同程度であり、発生源が近くにあるのかそうでないのかは判然としなかった。また、今回分析した河川水中からはGenXは検出されなかった。PFOAも低濃度でしか検出されておらず、元々PFOA及びその代替品の発生源が存在しなかった可能性がある。今後はPFOA濃度の高い河川水について検討を行う必要がある。

2023年度の結果については、2022年度の調査において大気中からも雨水中からも検出されていたGenXが検出されなかった。この原因は今後もモニタリングを継続していく中で検討していく必要がある。

## 6 まとめ

本研究において、ミニポンプを用いたGenX、ADONAおよびF-53Bの大気捕集法及び分析法を開発した。各物質の検量線は、共に1 ng/Lから1000 ng/Lの範囲内において、相関係数0.997以上の高い直線性が得られた。各代替品の回収率は、水質は60.6%~113.5%の良好な値が得られた (n=7)。大気は、15.9%~53.5%の値が得られた (n=7)。この方法を用いて捕集および分析を行った結果、2022年冬季は、当センター屋上の大気から5.4 pg/m<sup>3</sup>のGenXが検出された。また、2023年の大気試料を分析した結果、GenX以外の代替品は検出されたが、PFOS、PFOAよりも一桁以上低い値であった。また、2022年度より河川水及び雨水中の簡易モニタリングも実施した結果、2022年の河川水において、ADONAのみが0.25~2.5 ng/Lの範囲で検出された。ただし、検出された場所や時期に関連は見られなかった。また、2021年冬季から2022年秋季までの雨水中から0.3~1.2 ng/LのGenXが検出され、2023年の雨水サンプルを分析した結果、すべてのサンプルで、どの代替品も全く検出されなかった。

## 謝辞

本研究は環境省請負業務「POP s 及び関連物質等に関する日韓共同研究」により遂行したものである。ここに記して感謝の意を表す。

## 参考文献

- 1)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 42(1),33-37(2019)
- 2)上堀美知子, 清水武憲, 大山浩司: 大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査, 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告, 4(1),1-8(2011)
- 3)上堀美知子, 福原敬介, 山本佳世: 大気環境中における有機フッ素化合物の挙動について, 第 38 回環境保全・公害防止研究発表会 講演要旨集, 38(1), 1B1-5(2011)
- 4)清水明, 栗原正憲, 吉澤正: 環境中の有機フッ素化合物の実態, 千葉県環境研究センター報告 (平成 23 年度), 177-184(2011)
- 5)Outside the Safe Operating Space of a New Planetary Boundary for Per-and Polyfluoroalkyl Substances(PFAS), Environ.Sci.Technol.56((16),11172-11179(2022)