

ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) の包括管理に向けて



三宅 祐一

1 はじめに

ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (Per- and polyfluoroalkyl substances, PFAS) は、撥水・撥油性、熱・化学的安定性などの物性を示すことから、1940年代に製造が開始されて以降、界面活性剤、半導体用反射防止剤、水成膜泡消火剤などの幅広い産業分野や消費者製品において用いられてきた。これら PFAS は安定性が高い点で多用されてきた反面、環境残留性、生体蓄積性およびヒトへの有害性があることが2000年頃から指摘され始めた。一部の PFAS については、難分解性、高蓄積性、生物や環境への有害性、長距離移動性のすべての性質を満たすことが科学的に明らかとなり、2009年にペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とその塩が残留性有機汚染物質 (POPs) に指定された。また、2019年にはペルフルオロオクタン酸 (PFOA) とその塩及び PFOA 関連物質が POPs に指定され、さらに2022年にはペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) とその塩及び PFHxS 関連物質が新たに POPs に指定にされた。現在においても、長鎖ペルフルオロカルボン酸とその塩及び関連物質について、POPs への指定に関する議論が進められている。POPs に指定されている PFAS だけでも数百種類の化合物が含まれており、液体クロマトグラフ-タンデム質量分析法 (LC-MS/MS) などで個別の化合物を同定・定量していくことに関して多くの課題がある。本稿では、数多くの関連物質を有する PFAS に関する包括的な分析方法の動向について紹介する。

2 PFAS の定義

有機フッ素化合物の一部である PFAS は、現時点では国際的に統一された定義が存在しない。2011年に Buck らが提案した定義では、「PFAS とは、分子構造中にペルフルオロアルキル基 ($-C_nF_{2n+1}$, $n \geq 1$) を有する、

高い割合でフッ素化された脂肪族化合物」とされていた¹⁾。しかし、Buck らの定義では、異性体など構造的性質の近い化合物間で、定義を満たす物質、満たさない物質が分かれてしまう事例があり、より一貫性のある論理、表現が必要であった。そこで、経済協力開発機構は、2018年に Buck らの定義を修正する形で、「一つ以上の C 原子を含む高度にフッ素化された脂肪族物質であり、すべての H 置換基 (非フッ素化類似体) がペルフルオロアルキル部分 ($-C_nF_{2n+1}$) を含むように F 原子に置き換えられているもの²⁾とし、CAS 番号が存在する 4730 種の化合物を PFAS としてリストアップした。その後、官能基に芳香環が含まれる場合などを考慮し、2021年に新たな PFAS の定義として「PFAS とは、ペルフルオロメチル基 ($R-CF_3$) またはペルフルオロメチレン基 ($R'-CF_2-R''$) を構造中に少なくとも1つ以上有する、有機フッ素化合物の総称 (R, R', R'' に H, Cl, Br, I 原子が対応する化合物は除く)³⁾を提案した。ただし、2021年の定義改訂後に具体的な化合物のリストは示されていない。また、米国環境保護庁 (USEPA) の「PFAS Master List of PFAS Substances⁴⁾では、12000種類を超える化合物が PFAS としてデータベースに登録されている。このように、PFAS は定義の仕方に違いがあるものの、数千から数万にも及ぶ対象化合物が存在することから、個別化合物の管理だけでなく PFAS をグループで包括的に管理する必要がある。

3 PFAS の包括的分析方法

化合物ごとに同定・定量を行う PFAS 個別分析法について、様々な分析方法が提案されている。これら PFAS 個別分析法では、数十種程度の PFAS を対象として、試料を弱陰イオン交換系の固相カラムを用いて抽出した後、対象化合物を LC-MS/MS で測定する流れが一般的である⁵⁾。対象化合物を個別に高感度で定量できる利点がある一方で、標準物質が存在する化合物しか評価できない欠点がある。そこで、近年、数千種以上存在する PFAS を包括的に評価するために、個別分析法と異なる視点の包括的な分析方法が提案されてきた。それぞれの包括的分析法の概要と課題について以下に示す。

3・1 吸着可能有機フッ素分析法

吸着可能有機フッ素 (adsorbable organic fluorine, AOF) 分析法は、液体試料中の活性炭に吸着可能な有機フッ素を測定する手法である。AOF 分析法については、2022年に USEPA Draft Method 1621 が提案されており、水質試料を (粒状) 活性炭カラムに通液して対象化合物を吸着させ、硝酸ナトリウム水溶液で無機フッ素化合物を除去した後、その活性炭を燃焼イオンクロマトグラフィ (combustion ion chromatography, CIC) で測定する方法である。AOF 分析法は、対象化合物 1 種ずつに

Control for Per- and Polyfluoroalkyl Substances.

着目した PFAS 個別分析法と異なり、吸着可能な幅広い対象化合物中の有機フッ素総量を測定することができるため、数千種以上存在する PFAS のスクリーニング法としての活用が期待される。一方で、吸着・分析可能な対象化合物は活性炭の性能に依存すること、短鎖 PFAS は活性炭に吸着しにくいことなどが課題である。また、PFAS 以外の有機フッ素化合物（フッ素系農薬・医薬品等）も活性炭に吸着し、AOF として検出される点には留意すべきである。加えて、活性炭自体のフッ素ブランクが高いことから定量下限は比較的高く、欧州の飲料水指令などの極低濃度の PFAS 管理への対応は難しい。

3.2 抽出可能有機フッ素分析法

抽出可能有機フッ素（extractable organic fluorine, EOF）分析法は、土壌や堆積物などの固体試料や液体試料中において、有機溶媒へ抽出可能な有機フッ素を測定する手法であり、2007年に著者らが開発した方法である⁶⁾。EOF 分析法では、固体試料や液体試料を溶媒抽出法や固相抽出法により抽出し、抽出できた対象化合物を CIC などで測定する。EOF 分析法における抽出操作は、無機フッ素化合物を除去し、対象の有機フッ素化合物を抽出するための重要な操作である。EOF 分析法は、AOF 分析法と同様に幅広い対象化合物中の有機フッ素総量を測定できる方法であり、低コストで比較的容易に測定可能であることから、PFAS のスクリーニング法として活用できる。近年では、フッ素のマスマランスという概念が広く適用され、EOF により有機フッ素全体を把握しながら PFAS 個別の定量結果と比較することで、個別分析だけでは評価しきれない多数の未知 PFAS を含めた PFAS 全体の管理方法として期待されている。一方で、EOF 分析法は AOF 分析法と同様の課題を有しており、化合物の種類・構造は特定できない。また EOF 分析法では、試料の性状等に応じて抽出方法を選択することは可能であるが、抽出溶媒の種類や抽出方法により抽出される対象化合物や抽出効率が異なるため、抽出方法の妥当性については検討が必要である。

3.3 全酸化可能前駆体分析法

全酸化可能前駆体分析法（total oxidizable precursor assay, TOPA）は、ペルフルオロアルキル酸（PFAA）の前駆体化合物を測定する手法である。TOPA では、酸化分解により試料中の PFAA 前駆体化合物はカルボン酸（PFCA）やスルホン酸（PFSA）などの安定な PFAA に変換され、分解後の PFAA を LC-MS/MS などで測定する。前駆体化合物は、一般的に安定なペルフルオロアルキル基と比較的不安定な非フッ素化アルキル基を持ち、酸化分解の際に非フッ素化アルキル基から酸化される。TOPA により、対象化合物以外の様々な前駆体化合物を、検出可能な対象化合物に変換することで、対象化合

物以外の PFAS（前駆化合物）の存在を明らかにできる。また、酸化分解前後で PFAA 濃度の差分を取ることで PFAA 前駆体化合物の総量を定量・評価可能であり、PFAA のみを評価対象とすれば良い点で従来の個別分析法より簡易的に測定可能である。一方で、PFAA 濃度の増加に寄与した前駆体化合物が特定できないことが問題点として挙げられる。また、分解生成物を個別に定量・評価することから、AOF や EOF 分析法と比較すると、比較的煩雑かつ高コストな手法である。さらに、TOPA は試料マトリックスの影響を受けやすく、試料の性状に応じて pH や酸化剤の量を調整する必要がある、再現性のある結果を得るのが難しい。

4 おわりに

現在、環境省では「PFAS に対する総合戦略検討専門家会議」を設置し、PFAS に関して当面对応すべき候補物質の整理、存在状況に関する調査の強化（水環境中の調査、化学物質の人への曝露モニタリング調査対象物質の検討）、調査結果を踏まえた対応（適正な管理の在り方の検討、物質群としての評価手法の検討）に関する議論を進めている。主に、特定の PFAS のみに焦点を当てた議論が行われている。個別の PFAS を分析することは重要であるが、本稿で示したような包括的な分析方法を組み合わせることで、今まで見えなかった事実が見えるようになり、PFAS 全体の管理が進むことを期待したい。

文 献

- 1) R. Buck, J. Franklin, U. Berger, J. Conder, I. Cousins, P. Voogt, A. Jensen, K. Kannan, S. Mabury, S. Leeuwen : *Integr Environ Assess Manag*, 7, 513 (2011).
- 2) OECD, Series on Risk Management No. 39, (2018).
- 3) OECD, Series on Risk Management No. 61, (2021).
- 4) USEPA, PFAS Master List of PFAS Substances, (2021).
- 5) ISO 21675: 2019, (2019).
- 6) Y. Miyake, N. Yamashita, P. Rostkowski, M. So, S. Taniyasu, P. Lam, K. Kannan : *J. Chromatogr. A*, 1143, 98 (2007).



三宅 祐一 (Yuichi MIYAKE)

横浜国立大学大学院環境情報研究院
(〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区
常盤台 79-7)。横浜国立大学大学院環境
情報学府博士後期課程修了。博士(工学)。
《現在の研究テーマ》残留性有機汚染物質
の環境汚染調査、環境動態解析、曝露・
リスク評価。《主な著書》“室内環境の事
典—快適で健康な暮らしを支える科学—”,
分担執筆,(朝倉書店),(2023)。
《趣味》国内外でのサッカー観戦。