

# 有機フッ素化合物の分析で 気をつけること

高原 玲華, 高柳 学

## 1 はじめに

近年、分析技術には高精度化や高感度化がより求められ、その要求に応じて分析装置も急速に進化している。しかし、分析機器の高感度化により、以前は検出できなかったレベルの汚染が検出可能となり、分析操作中に発生するコンタミネーションやキャリーオーバーの影響がこれまで以上に大きな課題となっている。

今回のテーマでは、有機フッ素化合物の中でも、PFAS（ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物）に焦点をあてる。

PFASは機器分析においてコンタミネーションリスクが高く、分析需要の高まりとともに汚染対策が不可避の課題となっている。成分数が多く物性も多様なため、汚染の原因特定に時間がかかり、環境中に広く存在することから対応が難しい場合も多い。

汚染が発生した場合、無計画に対策を講じるのではなく、冷静で体系的な対応が求められる。そのためには、事前に機材、試薬、実験環境などの要素を慎重に検討し、最適化された手順を構築する必要がある。加えて、表面的な情報に頼るのではなく、ブランク試料の管理や汚染リスクの評価など、実験の精度を確保するための基本的な作業を徹底することが求められる。

本稿では、これらの課題を解決するための考え方を整理し、PFAS分析における汚染対策の必要性を再確認するとともに、読者の思考整理に役立つ情報を提供することを目的とする。

## 2 PFASの概要と規制動向<sup>1)</sup>

PFASは耐熱性、耐水性、耐薬品性に優れ、化学的に非常に安定しているため、調理器具の焦げ付き防止コーティング、撥水剤、防水材、消火剤など、幅広い用途で使用されている。しかし、環境中に放出されると分解されにくく、生体濃縮が進みやすいことから、有害性が懸念されている。これらの特性により、POPs（残留性有機汚染物質）として国際的に問題視され、規制の対象と

して認知されるようになった。以降、世界中の規制当局でPFASの監視および規制の強化が進められており、規制対象成分も科学的知見の進展に基づき随時見直しが行われている。以下では、2024年12月現在における国内のPFAS規制動向について整理する。

### 2・1 POPs条約

PFOS（perfluorooctanesulfonic acid）およびその塩類は残留性の性質を有することから、2009年5月に付属書B（制限）へ追加された。続いて、PFOA（perfluorooctanoic acid）とその塩およびPFOA関連物質が2019年5月に付属書A（廃絶）へ追加され、さらにPFHxS（perfluorohexanesulfonic acid）とその塩およびこれらの関連物質が2022年6月に付属書A（廃絶）へ追加された。2024年9月に開催された残留性有機汚染物質検討委員会（POPRC）の第20回会合では、長鎖ペルフルオロカルボン酸（炭素数9～21の長鎖PFCA）とその塩および関連物質について、付属書A（廃絶）への追加を締約国会議に勧告することが決定された<sup>2)</sup>。これらの物質は、フッ素ポリマーの加工助剤や界面活性剤などに主に使用されている。

### 2・2 国内の動向

POPs条約の対象物質であるPFOS、PFOA、PFHxSは、第一種特定化学物質に指定され、製造や輸入などが原則禁止されている。水道水では、2020年4月にPFOSおよびPFOAが水質管理目標設定項目とされ、目標値として50 ng/L（合算）が定められた。現在「PFOS・PFOAに係る水質の目標値等の専門家会議」において、水道水質基準への移行が議論されている。環境水については、2020年5月に要調査項目として追加され、暫定指針値として50 ng/Lが設定されている。

食品に関しては、内閣府食品安全委員会が2024年6月にPFOSおよびPFOAに関する科学的知見を基に、食品健康影響指針値としてTID（耐容一日摂取量）20 ng/kg体重/日を設定することが妥当であると判断した<sup>3)</sup>。

農作物について指針値などは示されていないが、自治

What to Watch Out for in Organofluorine Compound Analysis.

体による PFAS 濃度の実態調査を支援するため、農林水産省が 2024 年 8 月に「農作物中の PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA の分析法」として標準作業手順書を発出している<sup>4)</sup>。

また、農業環境中の PFAS 濃度を測定する方法を確立するため、農地土壌中の多種の PFAS を抽出・検出する手法の開発が進められ、2024 年にその手法が公開されている<sup>5)</sup>。このように、さまざまな試料に対する分析法の確立が着実に進んでいる。

### 3 ブランク対策のための思考整理

前項で示した国内規制に加え、世界各国では ng/L オーダーの低濃度域での規制が設定されており、これらの規制値を遵守するための適切な対策が求められている。このような背景から、PFAS 分析では、分析結果の信頼性を保証するためにコンタミネーション対策が極めて重要視されている。PFAS は実験室内で使用される多くの器具や部品にも含まれている。たとえば、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製のシールや O リング、シリンジフィルター、撥水処理された実験台、個人防護

具などが挙げられる。これらからのコンタミネーションは、適切な準備や操作を怠ると測定値に影響を及ぼす可能性が高い。しかし、すべての潜在的なブランク要因に対応することは時間やコストの面で非現実的である。そのため、ブランク対策では汚染原因の可能性を体系的に整理し、個別に対応することが必要である。

本稿では、PFAS 分析におけるコンタミネーションを防ぐための具体的な注意点を①作業開始前の心得、②試薬の調製・保管工程での注意点、③器具類の取り扱いにおける注意点、④使用する溶媒の選定、⑤固相抽出と LC-MS/MS 操作時の注意点の 5 項目に分けて解説する。

#### 3・1 作業開始前の心得

PFAS 分析では、EPA や ISO が提供するガイドラインが基本的な参考資料として役立つ（図 1）。また、Michigan PFAS Action Response Team (MPART)<sup>6)</sup> や Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC)<sup>7)</sup> の技術的および規制に関する文書も、精度向上に大いに寄与する。これらの資料は、過去の知見や研究成果に基づいており、PFAS 分析の基盤として非常に有用である。

Method	ISO21675: 2019	EPA Method 533	EPA Method 537.1	EPA Draft Method 8327	EPA Draft Method 8328	EPA Draft Method 8329	EPA Method 1633
PFAS対象成分数	30	25	14	24	25	24	40
測定装置	LC/MS/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS	LC/MS/MS
試料	飲料水 環境水（淡水及び海水） 2g/L未満の固体微粒子（SPM）を含む排水	飲料水	飲料水	地表水 地下水 廃水（マトリックス）	地表水 地下水 排水（固形物）	土壌	水（飲料水以外） 固体 バイオンソリッド 組織サンプル

図 1 ISO や EPA のガイドライン



図 2 PFAS ブランク対策のイメージ

PFASは環境中に広く分布しているため、ブランクを完全にゼロにすることは現実的ではない。大切な点はブランクを適切にコントロールし、高濃度汚染をラボ内に持ち込まないことや、使用する場所や器具のブランク状況を正確に把握することである。作業室や器具からの汚染が測定値に影響しないことを確認するため、事前にブランク試験を実施し、コンタミネーションの発生状況を把握しておくことが求められる。ブランクおよびコンタミネーション対策の基本的なイメージを図2に示す。

実験室内では、PFASの混入リスクが低い実験衣、手袋、マスクを着用する。また、不用意に機材を外部から持ち込むことを避け、手順書に従った事前準備を徹底する。作業中に機材が不足した場合でも、他の実験室から機材を持ち込むことは極力避けるべきである。しばらく使っていない作業室の机などは作業前にはメタノール等で拭いてから使用する。大気中PFASのブランク影響を減らすために、アルミホイルを利用する場合もある。アルミホイルは、机上に敷いて作業できるだけでなく、大気中のPFASが直接器具類に接触するのを防ぐことができるため、有用である。ただし、アルミホイルからガラス製品へPFASが移行する可能性について、EPA Method 537.1で言及しているため<sup>8)</sup>、使用に耐えうるアルミホイルかどうかを事前に確認することが求められる。さらに、実験衣や着衣には防水加工や柔軟剤を使用したものを避ける。日焼け止めや虫よけなどのパーソナルケア製品にはフッ素化合物が含まれている可能性があるため、使用時には十分注意する。サンプルへの人的接触を最小限に抑えることも重要であり、適切な手袋を着用することでコンタミネーションリスクを効果的に低減できる。手袋は作業内容に応じて適宜交換し、常に清潔な状態を保つよう心がける。

### 3.2 試薬の調製・保管工程での注意点

PFAS分析用の試薬は、各試薬メーカーから入手可能であり、ほとんどのメーカーの製品には標準品の分析証明書(Certificate of Analysis)が添付されている。これらの分析証明書は、Lotや純度の記録となるため、きちんと保管し、必要に応じて参照できるようにすること。標準試薬の保管方法については、各ガイドラインの指示に従うことが求められる。PFASは安定性の高い成分であるが、保管中における汚染、揮発、吸着、析出、溶媒の蒸発などにより、濃度が変化するリスクがある。特に、検量線用の試薬の希釈調製については、必要に応じてその都度調製することが望ましい。標準液や標準原液の保管については、アンプル封入にて保管する方法が推奨される。アンプル封入が難しい場合には、濃度変化の影響を受けにくい高気密バイアルを使用することが有効である(図3)。



図3 PFAS専用高気密バイアル(10 mL用, 1.5 mL用)

### 3.3 器具類の取り扱いにおける注意点

PFAS分析の作業においては、器具が汚染源とならないように十分注意する必要がある。可能であればPFAS分析専用の器具を確保し、他の試験工程と共用しないことをお勧めしたい。

図1に記載されている各ガイドラインでは、器具の材質に関する具体的な指針が示されている。標準液や試料と接触する部分には、PTFEを含む容器を使用しないことが求められる。使用する器具にPFASが含まれていないかを確認するためには、安全データシート(SDS)を入手し、「PFAS」「フルオロ」「ハロ」などの用語が記載されていないかを確認する。樹脂製の機材については、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン(PP)、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、シリコンなどが使用可能であるとされている。ただし、SDSにフッ素化合物が原料として記載されていない樹脂製品の場合でも、製造工程において樹脂の型をはがす剥離剤としてフッ素化合物が使用されていることがあるため、事前の確認試験を実施する必要がある。サンプル処理後の試料容器については、可能な限り廃棄する。再利用する場合には、吸着しているPFAS関連物質や容器に付着した汚れ、粒子を十分に洗浄する。容器の洗浄においては、メタノールで浸漬洗浄を行い、PFASフリーの洗剤を使用した後、精製水で十分にすすぐこと。洗浄後は、清浄な環境下で保管し、使用直前にPFAS汚染のないメタノールですすいでから使用する。なお、洗剤の使用にあたっては注意が必要である。陰イオン性界面活性剤は、PFOS分析で使用されるLC-MS/MSの負イオンモードにおいて、類似したプロダクトイオンを生成し、干渉を引き起こす可能性が示唆されている<sup>9)</sup>。

これらの洗浄手順については、作業者間でばらつきが生じる可能性があるため、SOP(標準作業手順書)に詳細を記載し、作業手順を標準化することが求められる。さらに、定期的にブランクチェックを行うことで、洗浄工程や器具の汚染状況を確認し、管理の適正化を図るようにする。

### 3.4 使用する溶媒の選定

PFAS分析において、使用する溶媒や精製水の管理は



図4 PFOS・PFOA分析用超純水

特に慎重な取り扱いが求められる。精製水は、器具類の洗浄など多くの用途で使用されるため、ラボ内に設置された精製水製造装置を使用するのが一般的である。使用に際しては、精製水自体がPFASで汚染されていないことを事前に確認し、適切に管理する。精製水製造装置でブランクが確認された場合には、PFAS分析用として市販されている精製水を必要に応じて使用することが望ましい(図4)。こういった製品は、予期せぬブランクが発生した際の確認作業に重宝することから、2~3本を常備しておくことを推奨する。

有機溶媒については、PFAS分析用として市販されている溶媒を使用するのが安全であるが、高価な製品が多いため、ルーチンでの使用にはコスト面での負担が大きい。分析に影響がないレベルであることを確認できている、LC-MS/MS用グレードの溶媒であれば、代替品として使用可能である。目的や必要性に応じて使い分けをすると良い。

なお、使用する溶媒は、開封後に雰囲気由来のコンタミネーションの影響を受ける(図5)。そのため、開封後は速やかに使用すること、使い切れない場合は、小分けにしてパラフィルムなどで密閉するなどの工夫を行い、コンタミネーションを防ぐ現実的な対応が求められる。

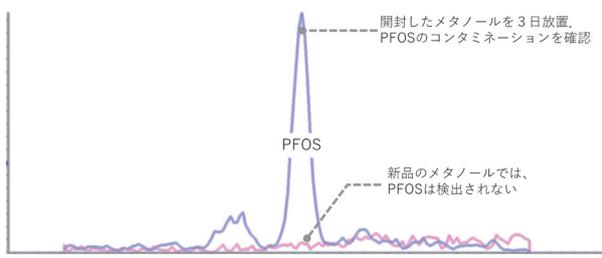


図5 メタノール溶媒開封によるPFOSコンタミネーションの影響

### 3・5 固相抽出とLC-MS/MS操作時の注意点

サンプル前処理段階(固相抽出操作を含む)で使用される器具や部材には、耐溶媒性と加工性の観点からPTFEやPFA(パーフルオロアルコキシアルカン)で製

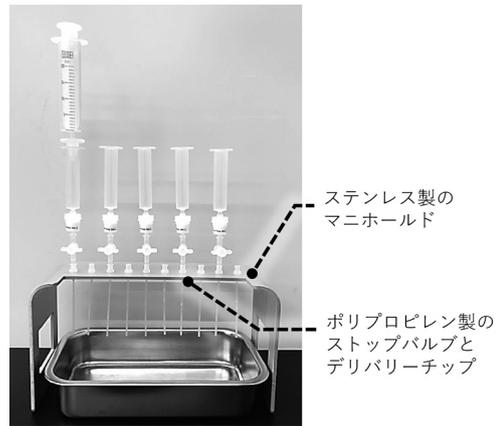


図6 PFAS前処理自然落下専用マニホールド

造されているものが多い。そのため、使用する器具の材質については、事前にカタログで調査するか、不明な場合はメーカーに問い合わせを行う。固相抽出処理においては、金属やポリプロピレン(PP)で作製された自然落下専用マニホールドも市販されているため、必要に応じてこれらを利用することが望ましい(図6)。

水道水や環境水においては、固相抽出の自動化装置を使用することもあり、その場合の注意点を記す。装置内の流路にPFASを含む部材が使用されていないかを確認し、使用前にメタノールで十分に洗浄した後、ブランク確認を行う。ブランク値が安定しない場合には、PFAS分析対応のオプション品を取り扱うメーカーに問い合わせ、PEEKやポリエチレン(PE)製の部材への代替が可能か検討する。例えば、一般的な加圧式の自動通水装置においては、PTFE素材のプランジャーヘッドを装着したガラスシリンジを使用し、試料水を固相抽出カラムまで送り出す方式が採用されている。ガラスシリンジ内に試料水を入れたくないというニーズに対応するため、加圧送液装置を用いつつ吸引方式で通水処理を可能にしたオプションも存在する(図7)。

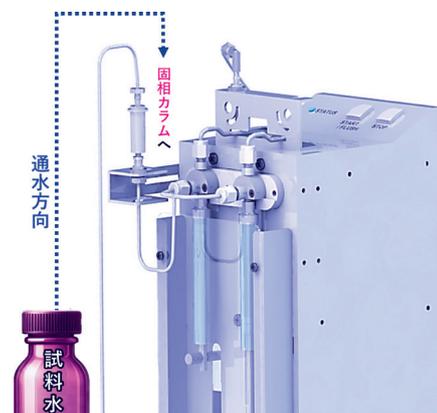


図7 シリンジポンプを用いた吸引方式による固相抽出法自動通水装置(アクアローダーAL898の場合)



図8 試料水ラインを PEEK に変更した全自動固相抽出装置 ASPE899

全自動固相抽出装置（コンディショニングから溶出液濃縮までの一連の処理）については、すべての切り替えバルブや配管類から PFAS を含む部材を完全に排除することは技術的に困難である。そのため、代替可能な部品を選定して交換し、ブランク値の低減を図りながら運用することが現実的な対応となる（図8）。PFAS 分析は微量であることから、試料水量が多くなる一方、一定速度の通水条件を確保する必要がある。そのため、自動化装置の導入は作業効率化の観点からも有力な選択肢といえる。装置のブランクが懸念される場合もあるが、逆に自動化装置を用いることで、清潔なドラフト内で作業を完結させることが可能となり、再現性の向上や作業者の出入りや接触回数を減らすメリットが得られる。これにより、ブランク値の安定にも寄与する。それぞれの装置の特性を十分に把握し、適切に活用することが望ましい。

次に、LC システムや移動相由来の PFAS 成分によるコンタミネーションの影響について述べる。LC の配管にフッ素樹脂が使用されている場合には、溶剤インレットフィルターを含め、可能な限り他の部材（PEEK やステンレス鋼 [SUS]）に交換する。脱気装置にはフッ素樹脂が使用されていることが多いため、バックグラウンドが下がらない場合には、脱気装置を一時的に外して使用する。また、PFAS 由来のブランクピークを完全に

検出下限値以下にすることは極めて困難である。どのレベルまで許容するかについては、分析目的と照らし合わせたうえで、LC システムのブランクを可能な限り低減させた状態を維持することが求められる。

その工夫の一例として、Delay カラムの使用が挙げられる。Delay カラムをグラジエントミキサーとオートサンプラーの間に設置することで、ミキサーより前のシステム（例：脱気装置など）から溶出する PFAS 由来のシステムブランクの溶出時間を遅らせることができる（図9）。この方法により、検体ピークとブランクピークとの分離が容易になり、分析結果への影響を最小限に抑えることが可能である。Delay カラムは、分析対象の PFAS ピークとシステムブランクの溶出時間に時間差を設けることで、PFAS の正確な定量を実現する。Delay カラムにはいくつかの種類があるが、活性炭型 Delay カラムは、システムブランクの溶出を遅らせる能力が高いため、高純度アクティブカーボンのような保持力の強い充填剤を用いた製品の使用が推奨される。特に、多成分 PFAS 分析を行う場合、Delay カラムの保持力の強さが重要となる。図10 に高純度アクティブカーボンを充填した Delay Column for PFAS を使用した PFAS 21 成分の分析事例を示す。このクロマトグラムに示されているように、Delay Column for PFAS は、目的成分の後にシステムブランクを溶出させるための有用なツールとなる。

オートサンプラーに設置している洗浄用溶媒は外部環境由来の汚染を受けやすい。準備する溶媒量は少量単位とし、使用のたびに交換することが推奨される。

オートサンプラー用サンプルバイアルのキャップについて、一般的に使用されるセプタムの多くには PTFE コーティングが施されており、PFOS や PFOA の汚染原因となる<sup>10)</sup>。ブランクの影響を防ぐためには、PTFE を使用しないセプタムレスキャップ、あるいはアルミディスク付きキャップを選択することが望ましい。

最後、ラボの運用に関して、LC-MS/MS が PFAS 専用装置ではなく、他の分析項目と共有して使用している場合について述べる。装置を共有している場合、使用する

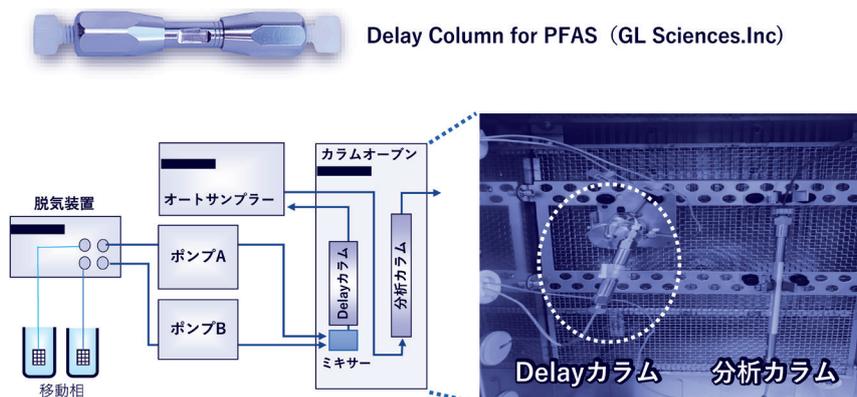


図9 デレイカラムと接続位置

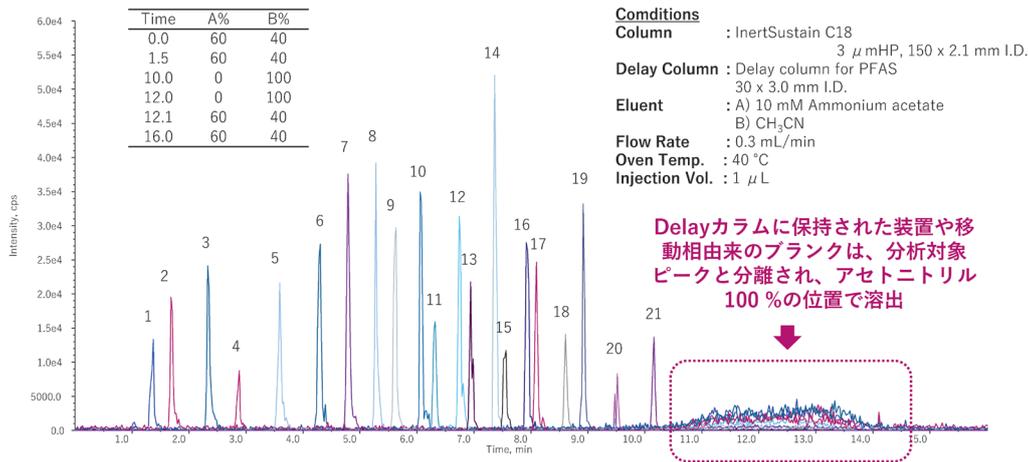


図10 ディレイカラムによるシステムブランクの低減効果

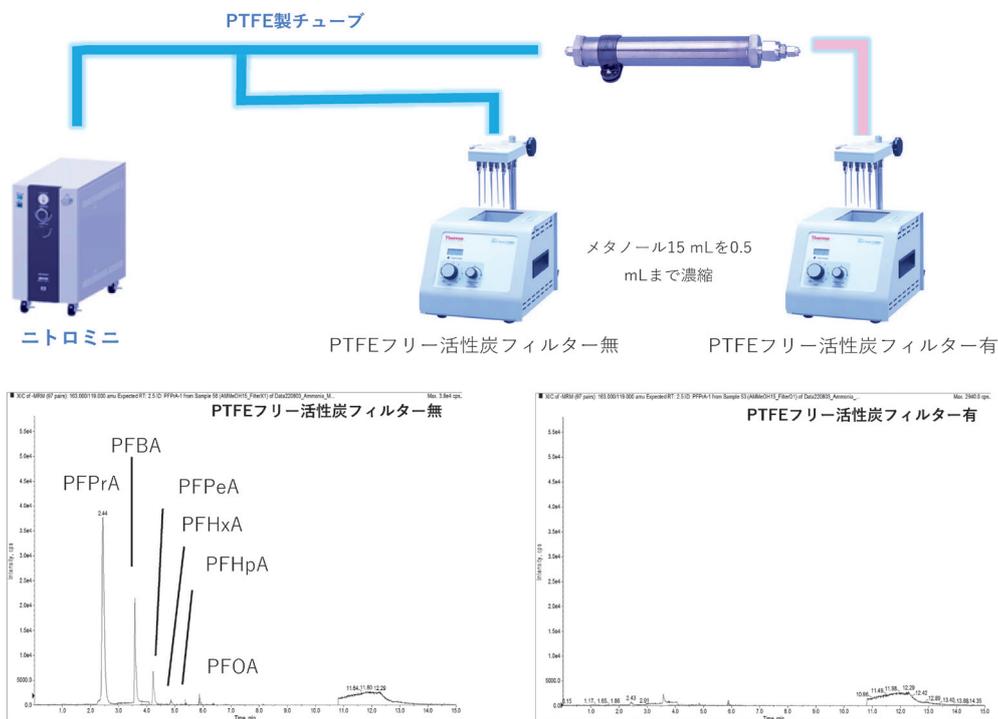


図11 固相抽出カラムからの溶出液の濃縮操作時におけるブランク影響と活性炭フィルターによるブランク除去効果

移動相や測定サンプルが頻繁に変更されるため、未知のブランクピークに悩まされることが多い。そのため、前回の分析条件（例：移動相の種類、交換された部品、注入されたサンプルの内容）を記録し、関係者と事前に情報を共有することが重要である。そのうえで、使用前には流路を十分に洗浄する必要がある。特に、正体不明なサンプル注入に起因するオートサンプラー由来のブランクピークが問題となることが多い。メタノールやアセトニトリルによる洗浄で除去できない場合は、イソプロパノールを用いた洗浄が有効な対策となることがある。分析前には必ず装置のブランクチェックを行うことが重要である。

#### 4 環境からの汚染で気を付けること

実験室の環境によっては、大気中に飛散しているPFASの汚染を気にする必要がある。大気中のPFASは粒子態とガス態に分布し、粒子態ではPFOSやPFDAなどのイオン性PFASが主に局所的な汚染源の影響を受ける。一方、ガス態ではFTOH（フッ素テロマーアルコール）などの中性PFASや短鎖イオン性PFASが多く含まれ、これらは長距離輸送され広域に分布するとされる<sup>11)</sup>。中でも、固相抽出で得られたサンプル抽出液を濃縮する操作では、一般的に試験管を加温しながら窒素を吹き付ける操作が用いられる。窒素の供給源として窒素発生器が使用される場合が多い。窒素発生器は、大気を

取り込み、PSA (pressure swing adsorption) 法や膜分離方式によって窒素を生成するため、大気中のPFASがコンタミネーションの原因となりやすい。これを防ぐために、窒素発生器と濃縮器の間にPTFEフリーの精製管を接続することで、汚染リスクを低減できる (図11)。

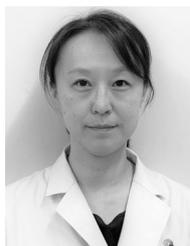
## 5 まとめ

PFAS分析の成功の鍵は、すべての分析操作や条件、ブランクのリスク、回収率や再現性に影響を与える要素を丁寧に管理し、検証することにある。これにより、信頼性の高いデータが得られ、PFASの正確な定量やリスク評価が可能となる。これらの取り組みによって、PFAS分析の課題を克服し、環境中のPFAS汚染を正確に評価するための基盤が整備されるといえる。山下ら<sup>12)</sup>は「BRR (blank, recovery, reproducibility)」という考え方について言及し、「どの機材を使えば良いか」や「分析のTips」よりも、高感度微量分析において、ブランク管理、回収率確認試験、再現性確認試験のような根底部分を徹底的に行う必要性を指摘している。分析の際には、機材や試薬、実験環境、さらに作業者の操作まで、あらゆる要素を詳細に検討し、最適化された手順を構築する重要性を強調している。分析化学では「体系的かつ慎重な思考」と「着実な実験操作」が最も重要であることを改めて認識させられるものである。本稿がPFAS分析に携わる関係者の一助になれば幸いである。

## 文 献

- 1) 環境省：“PFOS及びPFOAに関する国内外の動向について”，令和6年度第2回水質基準逐次改正検討会配布資料，資料1参考1，〈[https://www.env.go.jp/council/water\\_supply/kentoukai/kijun/0000183130\\_00009.html](https://www.env.go.jp/council/water_supply/kentoukai/kijun/0000183130_00009.html)〉，(accessed 2024. 12. 24)。
- 2) 環境省：“残留性有機汚染物質検討委員会第20回会合(POPRC20)の結果について”，環境省報道発表資料，〈[https://www.env.go.jp/press/press\\_03827.html](https://www.env.go.jp/press/press_03827.html)〉，(accessed 2024. 10. 2)。
- 3) 食品安全委員会：“食品健康影響評価の結果の通知について”，府食第430号通知，〈<https://www.fsc.go.jp/fscis/attachedFile/download?retrievalId=kya20240625001&fileId=201>〉，(accessed 2024. 6. 25)。

- 4) 農林水産省：“農産物中のPFOS, PFOA, PFHxS, PFNAの分析法(標準作業手順書)”，〈<https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/PFAS/attach/pdf/index-1.pdf>〉，(accessed 2024. 1. 23)。
- 5) 農研機構：“土壤に含まれるPFASの一斉分析暫定マニュアル～土壤採取から測定まで～”，〈[https://www.naro.go.jp/publicity\\_report/publication/pamphlet/tech-pamph/163753.html](https://www.naro.go.jp/publicity_report/publication/pamphlet/tech-pamph/163753.html)〉，(accessed 2024. 6. 30)。
- 6) Michigan Department of Environmental Quality：“GENERAL PFAS SAMPLING GUIDANCE”，〈<https://www.michigan.gov/pfasresponse/investigations/sampling-guidance>〉，(accessed 2023. 1. 23)。
- 7) Interstate Technology and Regulatory Council (ITRC)：“PFAS — Per- and Polyfluoroalkyl Substances”，〈<https://pfas-1.itrcweb.org/>〉，(accessed 2023. 1. 23)。
- 8) Environmental Protection Agency (EPA)：“Method 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS)” (2018)。
- 9) 山本敦史：*J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.*, **72**, 58 (2024)。
- 10) N. Yamashita, K. Kannan, S. Taniyasu, Y. Horii, T. Okazawa, G. Petrick, T. Gamo: *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5522 (2004)。
- 11) E. Yamazaki, S. Taniyasu, X. Wang, N. Yamashita: *Chemosphere*, **272**, 129869 (2021)。
- 12) 山下信義, 谷保佐知, 山崎絵理子, 羽成修康：土壤の物理性, 156, 41 (2024)。



高原 玲華 (TAKAHARA Reika)

ジーエルサイエンス株式会社 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2)。東京科学電子工業専門学校。《現在の研究テーマ》環境・水質分析の前処理。《趣味》子供とイベント巡り，youtube 鑑賞。  
E-mail: rkoh@gls.co.jp



高柳 学 (TAKAYANAGI Manabu)

ジーエルサイエンス株式会社 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2)。東京水産大学大学院博士前期課程。《現在の研究テーマ》食品・環境・水質分析の前処理。《趣味》岩石採取，映画鑑賞。  
E-mail: takayanagi@gls.co.jp