

## 10. 水質検査における PFAS 分析法の課題と検討

柳瀬 剛士  
鶴田 朋子  
吉村 誠司

### 1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) を代表とする有機フッ素化合物 (PFAS) は、耐水性・耐油性・耐熱性・耐薬品性等の性質を有することから、これまで広範な工業用品の製造に使用されてきたが、難分解性や高い生物蓄積性を有し、ヒトの健康へ影響を及ぼす可能性が指摘されている。

日本の水道水質基準制度において、PFOS と PFOA は令和 2 年に、水質管理目標設定項目に位置づけられ、目標値として PFOS 及び PFOA の合算値で 50ng/L (暫定値) が設定され<sup>1)</sup>、令和 3 年には、ペルフルオロヘキサスルホン酸 (PFHxS) が要検討項目に追加されている<sup>2)</sup>。近年、海外においても、令和 6 年に米国環境保護庁 (USEPA) が規制を強化している<sup>3)</sup>。国内においても目標値等の見直しや検査頻度・方法等について検討が進められている<sup>4)</sup>。

PFAS の分析法については、厚生労働省の通知法<sup>5)</sup> として PFOS・PFOA・PFHxS を対象に固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法が示されている。当局の PFAS の測定は、令和 5 年度までは通知法に準拠するものであったが、分析時間と消耗品コスト、前処理装置からの汚染のリスクに対処するため、令和 6 年度より前処理に固相抽出を行わない直接注入により実施している。本報告では PFAS の規制強化の流れを受け、PFAS の通知法に採用されている固相抽出法が今後告示法に採用される可能性を踏まえ、当局で確認した水道水質の PFAS 分析における固相抽出法による前処理の課題点と対策を整理するとともに、現在 PFAS の分析方法として採用している直接注入法による分析上の利点を述べる。

### 2. 調査方法

#### 2. 1 調査対象物質及び試薬

調査対象物質を表-1 に示す。PFOA、PFOS、PFHxS 以外の PFAS 類についても分析時の精度等を把握するため、20 種の PFAS を含む混合標準原液と混合サロゲート標準原液 (PFAC-MXC 及び MPFAC-C-ES、ともに Wellington Laboratories 製) を使用した。メタノール、アセトニトリル及び酢酸アンモニウムは LC/MS 用を用いた。精製水は MilliQ 超純水製造装置 (Milli-Q Integral 10、メルク製) で製造したものを使用した。混合標準原液及び混合サロゲート標準原液をそれぞれメタノールで希釈し、100 µg/L の混合標準液及び混合サロゲート標準液とした。

#### 2. 2 分析装置と分析条件

分析装置は液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS、LC : Nexera X2、MS/MS : LCMS-8060、ともに島津製作所製) を用いた。なお、LC システム由来の PFAS と試料中の PFAS を分離するため、ミキサーとオートサンプラーの間にリテンションギャップカラムを接続した。LC と MS の条件については表-2 に示す。また、妥当性評価ガイドラインに基づいて検討を行った当局における固相抽出法及び直接注入法の PFAS 定量下限値を表-3 に示す。

表-1 調査対象物質

ペルフルオロアルキルスルホン酸類		ペルフルオロアルキルカルボン酸類	
略号	炭素数	略号	炭素数
PFBS	4	PFBA	4
PFPeS	5	PFPeA	5
PFHxS	6	PFHxA	6
PFHpS	7	PFHpA	7
PFOS	8	PFOA	8
PFNS	9	PFNA	9
PFDS	10	PFDA	10
PFDoS	12	PFuDA	11
		PFDoA	12
		PFTrDA	13
		PFTeDA	14
		PFHxDA	16

表-2 分析条件

LC条件			
分析装置	(株)島津製作所 Nexera		
リテンションギャップカラム	ACQUITY UPLC BEH C18 (3.0 mm X 50 mm, 1.7 µm, 日本ウォーターズ)		
分析カラム	ACQUITY UPLC BEH C18 (2.1 mm X 100 mm, 1.7 µm, 日本ウォーターズ)		
移動相	A : アセトニトリル B : 10mM酢酸アンモニウム		
グラジエント条件	A : B = 10 : 90 (0-2.5分) - 25:75 (4.5分) - 30 : 70 (6.5分) - 40 : 60 (8.5分) - 60 : 40 (11.5分) - 95 : 5 (15.0-22.0分) - 10 : 90 (22.1-29.0分)		
オープン温度	40℃		
流速	0.3mL/min		
MS条件			
分析装置	(株)島津製作所 LCMS-8060	インターフェイス温度	290℃
イオン化法	ESI (-)	脱溶媒温度	510℃
ネブライザーガス流量	2.4 L/min	DL温度	190℃
ドラインガス流量	5.0 L/min	ヒートブロック温度	370℃
ヒーティングガス流量	8.0 L/min	コリジョンダイノード電圧	10 kV
インターフェイス電圧	-0.3 kV	CIDガス圧力	280 kPa

### 2. 3 固相抽出法

固相抽出法の分析フローは図-1 に示したとおりである。固相抽出には全自動固相抽出装置(AquaTrace ASPE799、ジーエルサイエンス製)を用いた。

0.1%アンモニア水・メタノール 4 mL、メタノール 20mL、精製水 10mL でコンディショニングを行った固相抽出カラム(Waters 製 OASIS WAX Plus)に、試料 500mL あたりサロゲート標準液 25 $\mu$ L を添加したものを 400mL 通水した。次に、固相カラムを窒素ガスで乾燥後、0.1%アンモニア水・メタノール 5mL で溶出し、窒素ガスでそれぞれ 0.5mL 以下になるよう濃縮した。濃縮後、メタノールで 1 mL までメスアップし、3,000rpm で 10 分遠心分離を行い、上澄みを LCMS 用のバイアルに入れ、LCMS で測定した。濃縮倍率は 400 倍である。

### 2. 4 直接注入法

直接注入法の分析フローは図-2 に示したとおりである。試料は 1 検体当たり 15mL をポリプロピレン製チューブ 2 本に採水した。2 本の試料水それぞれに対し、メタノールとサロゲート物質を添加し、検液溶媒組成が一方はメタノール 10%水溶液、他方はメタノール 55%水溶液となるよう調製した。メタノール 10%水溶液試料は炭素数 4 ~ 7 の調査対象 PFAS の定量に使い、炭素数 8 以上の調査対象 PFAS の定量はメタノール 55%水溶液試料を用いて行った。濁質を含む試料は、試料水にメタノールとサロゲート物質を添加した後、3,000rpm で 20 分間遠心した上清を測定に用いた。

表-3. PFAS 定量下限値

化合物名	固相抽出法 定量下限値 [ng/L]	直接注入法 定量下限値 [ng/L]
PFBS	1	1
PFPeS	0.4	1
PFHxS	0.4	1
PFHpS	0.4	2
PFOS	0.4	1
PFNS	0.4	2
PFDS	0.4	2
PFDoS	0.4	2
PFBA	2	2
PFPeA	1	1
PFHxA	2	1
PFHpA	0.4	1
PFOA	2	2
PFNA	0.4	2
PFDA	0.4	2
PFUdA	0.4	2
PFDoA	0.4	2
PFTTrDA	0.4	2
PFTeDA	0.4	2
PFHxDA	0.4	2

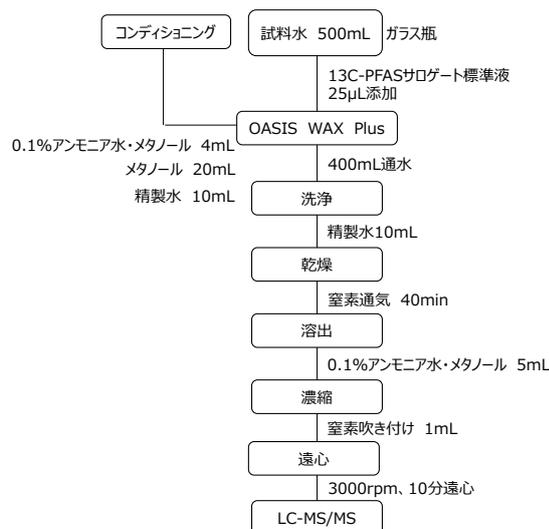


図-1 固相抽出分析フロー

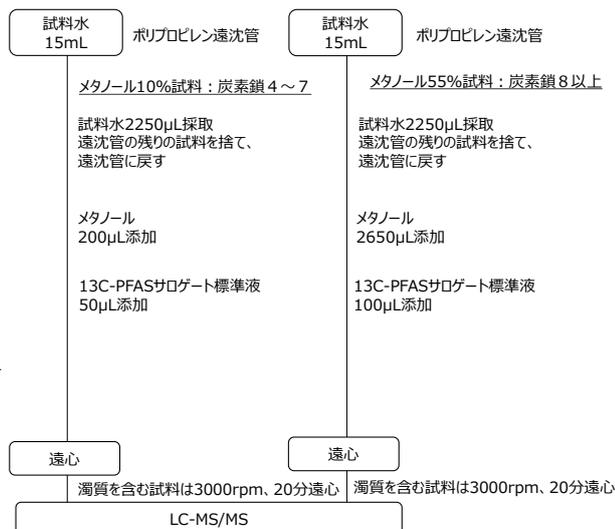


図-2 直接注入分析フロー

### 2. 5 固相抽出法における PFAS ブランクの確認

PFAS 分析の固相抽出操作には分析操作の簡略化及び作業者による測定誤差を軽減するために全自動固相抽出装置を使用している。一方、PFAS 類は様々な製品に使用されているため前処理過程で汚染を受ける可能性が高い物質である。そこで当局で使用している全自動固相抽出装置(3台)による前処理操作において、PFAS 汚染がないか精製水にサロゲートを添加したものをブランク試料として確認した。なお、ブランク試料の濃縮操作前に固相抽出装置のラインはメタノール溶液 30mL を 10mL/min の通水速度で洗浄を行った。

### 2. 6 固相抽出法における回収検量線の検討

混合標準液をメタノールでメスフラスコを用いて段階的に希釈することで標準試料 160~8000ng/L で調製(最終 400 倍濃縮を想定)のうえ、サロゲート溶液を添加したものを測定し、検量線を作成した(以降、直接検量線)。同時に設定濃度 0.4~20ng/L の試料について、固相抽出操作によって 400 倍濃縮した標準試

料を用いて検量線を作成した(以降、回収検量線)。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 固相抽出法におけるブランク確認

全自動固相抽出装置を用いて精製水を前処理したときのブランク試料中のPFAS濃度を図-3に示す。結果、装置A～Cの全てのブランク試料において、PFOAが検出された(本市定量下限値未満)。固相抽出装置の部品には一部ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を含む素材が使用されているため、それが原因であると考えられた。

#### 3.2 固相抽出法における回収検量線の検討

通知法では固相抽出により前処理された未知試料(検査対象試料)を直接検量線にて定量するため、前述のブランクに含まれるPFAS類が定量結果に加算されてしまう可能性がある。そこで、検量線による定量結果の影響を検討するため、固相抽出操作により作製した回収検量線と前処理操作なしの直接検量線を比較した。一例としてPFOAの検量線を図-4に示した。本検討においてPFOAの直接検量線と回収検量線を比較した結果、検量線の傾きについてはほぼ同じであったが、切片については回収検量線の方が高かった。これは回収検量線では固相抽出に伴うブランク中のPFOA相当分が加算しているためと考えられる。本検討結果から、直接検量線を用いて定量した場合、未知試料のPFOA定量結果が回収検量線で定量したときに比べ1ng/L程度高くなる可能性があることがわかった。このため、当局では固相抽出法によるPFAS分析の際には回収検量線を用いることとしている。

#### 3.3 固相抽出法の課題点と対策

当局における、固相抽出法によるPFAS分析の課題と対策を表-4に示す。固相抽出操作時のPFASのブランク値に関する問題については、装置メーカーから様々な解決に向けた提案がなされているが、装置の改造や買い替えなどPFAS専用品を準備する必要があるためコスト面からすぐに対応することは難しい。このため、既存の固相抽出装置を用いる場合は、検査機関ごとの汚染対策が必要となる。

また、固相抽出操作により原水や浄水の濃縮試料から白い析出物が析出することを確認している。この析出物を含んだままの試料をLC-MS/MSに注入すると分析カラムの詰まりや装置の故障原因となってしまう。当局では固相抽出後の試料については遠心分離により析出物を沈降させ、その上澄みを試料としてきた。

固相抽出時の測定対象PFASの回収率低下についても指摘されているが、固相抽出前の試料にサロゲートを添加することで、回収率を補正することが可能と考えられる。

### 4. 固相抽出法と直接注入法の比較

当局では令和5年度までは固相抽出法によりPFASを分析していたが、前述の前処理等の課題や分析時間、消耗品コストの問題から、現在は直接注入法を確立し、採用している<sup>6)</sup>。固相抽出法と直接注入法の利点と課題を表-5にまとめた。直接注入法の場合、固相抽出操作に比べ、採水量も少なく煩雑な前処理操作がないため、環境や固相抽出装置由来の汚染の影響を低減することができ、分析操作時間も短縮することができる。また、コスト面でも固相抽出に使用していた固相カラムや固相抽出装置の洗浄溶媒が必要ない。一方、直接注入法の課題として、低濃度範囲での分析が求められることからLC-MS/MSの測定感度の確保が挙げられるが、汚染のリスクや分析時間、消耗品コスト等の観点から、直接注入法はPFASの分析方法として有用であると考えられる。

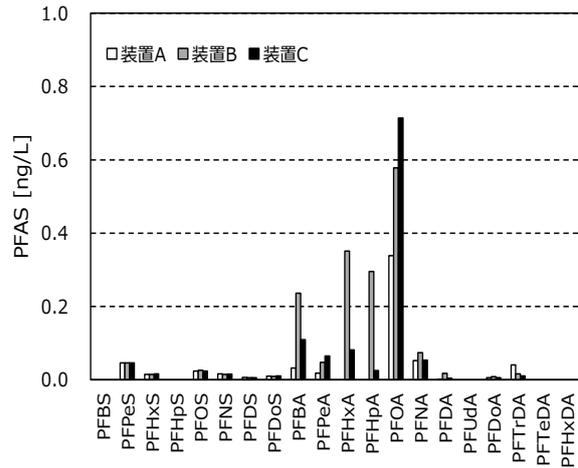


図-3 固相抽出によるブランク中のPFAS濃度

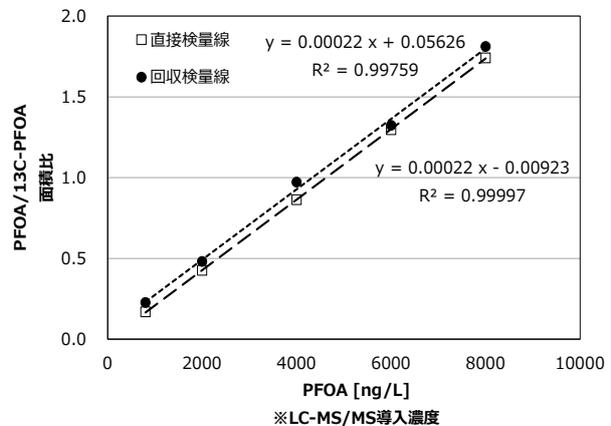


図-4 直接検量線と回収検量線

表-4 固相抽出法の課題と当局における対策

課題	対策
固相抽出操作によるブランクの影響	・メタノールによる固相抽出装置のライン洗浄 ・回収検量線の採用
溶出時の白色塩の析出	遠心分離により上澄みを採取
固相抽出操作による測定対象PFASの回収率の低下	固相抽出前にサロゲートを添加し、回収率補正 ※サロゲートがない炭素鎖のPFASは別のPFASのサロゲートで補正

現在、国等において PFOS 及び PFOA の位置づけを見直す検討が進められているところであり、水質管理目標設定項目から水質基準に見直された場合、検査法として現在の通知法である固相抽出法が告示される可能性が高い。一方で、PFOS 及び PFOA 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法の質疑応答集(Q&A)<sup>7)</sup>において、「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに従い、各検査機関が自らの標準作業書に示す検査方法の妥当性を評価できれば、固相抽出を行わず液体クロマトグラフ-質量分析計に直接注入して分析してもよい」とされている。このため、「PFOS 及び PFOA それぞれについて暫定目標値の 1/10 に相当する 0.000005mg/L (5 ng/L)まで測定できる」感度の分析装置を所有していることを条件として、直接注入法も利用できる可能性がある。今後も、国の動向等を注視しつつ、PFAS 分析条件の最適化や測定精度と作業性が両立できる手法等について検討を進めていきたい。

表-5 固相抽出法と直接注入法の比較

	固相抽出法	直接注入法
ブランク汚染リスク	△ 固相抽出操作由来	○
消耗品使用量	△ 固相カラム 洗浄溶媒等	○
1検体あたり 採水容量	△ 500mL	○ 15mL×2本
前処理操作	△ 5~6時間程度	○ 1~2時間程度

## 5. まとめ

- 1) PFAS 分析において固相抽出法により装置ブランクを確認したところ、定量下限値未満ではあったが、ピークが認められた。PFAS の定量結果への影響を確認するため、直接検量線と回収検量線を比較検討したところ、直接検量線を採用した場合、PFOA について 1 ng/L 程度高い定量結果になる可能性があることがわかった。
- 2) 当局で採用している直接注入法により、20 種類の PFAS について定量下限値 5 ng/L を十分確保できることがわかった。
- 3) 直接注入法は、固相抽出法と比べて採水量が少なく煩雑な前処理操作が不要であるため、環境や装置由来の汚染の影響を低減することができる。また、分析に要する時間が短縮されるとともに、固相カラムや固相抽出装置の洗浄溶媒も不要であるため、コスト面でもメリットがある。

## 【参考文献】

- 1) 厚生労働省：水質基準に関する省令の一部改正等について(施行通知)、令和2年3月30日付 厚生労働省大臣官房生活衛生・食品安全審議官通知
- 2) 厚生労働省：「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正における留意事項について、令和3年3月26日付 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課長通知
- 3) USEPA: Safe Drinking Water Act. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation.  
<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas> (2024年9月27日参照)
- 4) 日本水道新聞：「PFOS・PFOA 水質基準へ分類変更も 環境省 目標値等の検討に本格着手」2024年7月18日付
- 5) 環境省：水質管理目標設定項目の検査方法、平成15年10月10日付(最終改正：令和7年3月26日)
- 6) 鶴田朋子、今中壮一：直接注入-液体クロマトグラフ-質量分析法による PFASs の分析法の検討、日本水道協会雑誌、(94)4、(2025)。
- 7) 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部：PFOS 及び PFOA 固相抽出-液体クロマトグラフ-質量分析法 質疑応答集(Q&A)、令和2年3月30日公開、令和3年3月29日更新  
<https://www.nihs.go.jp/dec/section3/qa/pfas.html>

本報告は、日本水道協会関西地方支部研究発表会にて発表したものである。

(柳瀬剛士、鶴田朋子、吉村誠司：水質検査における PFAS 分析法の課題と検討、第 68 回研究発表会概要集、日本水道協会関西地方支部、52-55 (2024).)