

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公募区分： 環境問題対応型研究（技術実証型）

研究予定期間： 令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度

課題番号： 【1G-2102】

体系的番号： （J P M E E R F 2 0 2 1 1 G 0 2）

研究課題： 「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア迅速計測技術と環境修復材料の開発」

Research Title: Development of High-throughput Analysis and Remediation Technology of Per- and Polyfluoroalkyl Substances

研究代表者： 山下 信義

研究代表機関： 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

研究分担機関： 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター、大阪市立環境科学研究センター、株式会社竹中工務店、株式会社環境総合リサーチ、株式会社東京久栄、フタムラ化学株式会社、株式会社ジャパンユーティイーエス

研究協力機関： 南京大学、スウェーデン農業科学大学、オレブロ大学

研究領域： 統合領域

キーワード： PFAS、高度計測技術、環境修復技術、国際標準規格、人工知能網羅分析技術

令和6（2024）年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
I. 成果の概要	4
1. はじめに（研究背景等）	7
2. 研究開発目的	7
3. 研究目標	7
4. 研究開発内容	9
5. 研究成果	9
5-1. 成果の概要	9
5-2. 研究目標の達成状況	10
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	14
6. 研究成果の発表状況の概要	16
6-1. 成果の件数	16
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	16
7. 国際共同研究等の状況	17
8. 研究者略歴	18
II. 成果の詳細	19
II-1 サブテーマ1 「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」	19
[サブテーマ1要旨]	19
1. サブテーマ1研究開発目的	19
2. サブテーマ1研究目標	19
3. サブテーマ1研究開発内容	20
4. サブテーマ1結果及び考察	22
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	31
[サブテーマ2要旨]	33
1. サブテーマ2研究開発目的	33
2. サブテーマ2研究目標	34
3. サブテーマ2研究開発内容	34
4. サブテーマ2結果及び考察	35
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	44
II-3 サブテーマ3 「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」	46
[サブテーマ3要旨]	46
1. サブテーマ3研究開発目的	46
2. サブテーマ3研究目標	47
3. サブテーマ3研究開発内容	47
4. サブテーマ3結果及び考察	50
5. サブテーマ3研究目標の達成状況	60
III. 研究成果の発表状況の詳細	62
(1) 成果の件数	62
(2) 誌上発表	62
(3) 口頭発表	64
(4) 知的財産権	65
(5) 「国民との科学・技術対話」の実施	66

(6)	マスメディア等への公表・報道等	66
(7)	研究成果による受賞	66
(8)	その他の成果発表	67
Abstract	68

I. 成果の概要
 <課題情報>

公募区分：	環境問題対応型研究（技術実証型）
研究実施期間：	令和3（2021）年度 ～ 令和6（2023）年度
課題番号：	【1G-2102】
研究課題：	「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア迅速計測技術と環境修復材料の開発」
研究代表者：	山下信義（国立研究開発法人 産業技術総合研究所 上級主任研究員）
重点課題（主）：	【重点課題④】 環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用
重点課題（副）：	【重点課題⑯】 化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）：	（5-10） 土壌・水系における有機フッ素化合物に関する挙動予測手法の開発と除去技術に関する研究 （3-1） フッ素化合物 POPs を含む廃棄物の適正処理を目的とした物質等の特定、分析方法の整備及び処理要件等の確立に関する研究
研究領域：	統合領域

<キーワード>

PFOS
高度計測技術
環境修復技術
国際標準規格
人工知能網羅分析技術

<研究体制>

サブテーマ1 「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人 産業技術総合研究所	環境創生研究部門	上級主任研究員	山下信義	（全期間）
国立研究開発法人 産業技術総合研究所	環境創生研究部門	研究グループ長	谷保佐知	（全期間）
株式会社竹中工務店	技術研究所	主任研究員	山崎祐二	2023年度

株式会社竹中工務店	技術研究所	研究員	外野圭太	2023年度
株式会社環境総合リサーチ	分析ソリューション部	部長	水野貴文	2023年度

<サブテーマ1 研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名
南京大学	環境科学	教授	Wei Si (全期間)
スウェーデン農業科学大学	Aquatic Sciences and Assessment	教授	Lutz Ahrens (全期間)
オレルボ大学	MTM	助教授	Leo Yeung (全期間)

サブテーマ2 「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」

<サブテーマ2 リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人産業技術総合研究所	計量標準総合センター	研究グループ長	羽成 修康	(全期間)
国立研究開発法人産業技術総合研究所	計量標準総合センター	研究員	中村 圭介	(全期間)
フタムラ化学株式会社	機能グループ	技術チームリーダー	横井 誠	2021年4月～6月
フタムラ化学株式会社	機能グループ	主任	堀 千春	(全期間)
フタムラ化学株式会社	機能グループ	主任	島村 紘大	(全期間)
フタムラ化学株式会社	サンプラー営業グループ	部長	遠藤 頼宏	(全期間)
フタムラ化学株式会社	サンプラー営業グループ	部長	佐橋 克也	2021年7月～

サブテーマ3 「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」

<サブテーマ3 リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
大阪市立環境科学研究センター		研究副主幹	東條 俊樹	(全期間)
大阪市立環境科学研究センター		研究副主幹	浅川 大地	(全期間)

大阪市立環境科学 研究センター		研究副主幹	市原 真紀子	(全期間)
株式会社東京久栄	技術本部	部長	矢代 幸太郎	2023年
株式会社東京久栄	技術本部	部長	浄土 真佐実	2023年
株式会社東京久栄	技術本部	副課長	萩野 裕基	2023年
株式会社ジャパン ユーティエス		代表取締役	岩元 寛司	2021年4月～2022 年5月

< 研究経費（間接経費を含む） >

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	29,824千円	5,964千円	35,788千円
2022	29,294千円	6,389千円	35,683千円
2023	29,400千円	6,207千円	35,607千円
合計	88,518千円	18,560千円	107,078千円

1. はじめに（研究背景等）

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（通称、POPs条約）においてペルフルオロアルキル化合物（PFAS）は最重要課題の一つであり、全球汚染の深刻化が世界的に報告されている。2020年4月にも沖縄米軍基地より漏洩した多量の泡消火剤に含まれるペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）やペルフルオロオクタン酸（PFOA）について発がん性を含む危険性が指摘され、日米間協議にまで問題が拡大している。さらにF-53BやGenX等、今まで知られていなかった様々なPFASが環境中から次々に発見されており、適切なリスク評価・環境修復のためには三千種類近いPFAS様有害物質の全容理解を可能にする技術開発が急務とされている。PFASの網羅分析において飛行時間型質量分析計（TOFMS）を用いた分析法開発は重要であるが、TOFMSから得られる巨大データ全てを人力で解析する事は難しい。これを解決するため、産総研の開発する高精度TOFMS技術と中国と共同開発した人工知能を融合させた人工知能網羅分析技術（AI-TOFMS）により117種類の大気中PFAS類の一斉分析に世界で初めて成功した。また既存技術では測定の困難な4:2FTOH等の高揮発性フルオロテロマーアルコール（8:2FTOHはPFOS/PFOA前駆物質）について、効率的捕集が可能な機能性活性炭材料の新規開発に企業と共同で成功した。これらの研究成果を技術実証・社会実装するために「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」を行い、大阪市が行う「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」において検証・実用化を確認する。

2. 研究開発目的

本研究では2020年に発表したAI-TOFMSを深化、さらなる技術開発を行う事で、数十分で1500種類のPFAS類の迅速一斉分析を2022年までに可能とする。また既存技術では困難な揮発性フルオロテロマーアルコール（PFOS/PFOA前駆物質）の捕集に最適化した機能性活性炭材料を企業連携により開発しており、これを用いたガス・粒子中の揮発性・不揮発性PFASの一斉同時捕集が可能な新型大気サンプラー（FM4）を開発する。谷保が2019年に確立した国際標準規格ISO 21675は39種類の水PFASの一斉測定が可能であり、これと新型大気サンプラーを組み合わせることで、大気ガス・粒子・水試料中に含まれる多様なPFASを捕集・測定可能な新技術を開発する。水試料分析についてはISO 21675がUNEP国連環境計画レベルの国際標準技術となっているが、大気試料分析等については現時点で信頼性の高い標準分析法がないため、本研究で開発する新型大気サンプラー等新技術の国際標準化を目指す。また、本技術を土壤・廃棄物・市中製品へも適用するために最適な試料前処理技術を検討する。上で開発した機能性活性炭は従来の天然材料とは異なり、有害物質の吸着・脱離がコントロールできるため使い捨てではなくリユースが可能であり、泡消火剤等、PFOS環境漏洩土壤・地下水・飲料水などの連続処理を実現する。これらの新技術を用いて大阪市が行う「PFAS全国汚染実態調査」において検証・実用化を確認する。これらの「技術実証」研究は④環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用、⑮化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究に直結する成果が期待できる。最終的にPOPs条約有効性評価のための国内データベースの拡充と日本発科学技術のISO国際標準化を目指す。

3. 研究目標

全体目標	39種類のPFAS一斉分析国際規格であるISO21675、日本・中国共同で開発中の人工知能網羅分析技術（AI-TOFMS）、揮発性フルオロテロマーアルコールの高感度分析を可能にした機能性活性炭GAIAC等の新技術シーズを深化させることで、イオン性・中性ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）や未知のPFAS関連物質のマルチメディア迅速計測技術と環境修復材料を開発する。一般環境・市中製品・廃棄物中に存在する約1,500種類のPFASを数十分で同定・定量可能な革新的技術を開発し、大阪市の行う「PFAS汚染全国調査」で検証・実用化することで最新の国内汚染状況をアップデートし、POPs条約有効性評価・対策立案に貢献する。並行して土壤・河川水・地下水・飲料水中に漏洩したPFASの環境修復材料を新機能を付加した活性炭材料を用いて開発し、有効性を検証する。以上により大気・水・土壤・廃棄物・
------	--

	市中製品中のPFAS等の分析方法の整備と処理要件の確立に直結、有機フッ素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得、既に端緒についている先端技術シーズの社会実装として即効性の高い研究を行う。
--	---

サブテーマ 1	「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」
サブテーマ 1 実施機関	産業技術総合研究所環境創生研究部門、株式会社竹中工務店、株式会社環境総合リサーチ
サブテーマ 1 目標	2020年に開発したAI-TOFMS技術のプロトタイプについて、現時点で最も正確な測定値が得られる高分解能質量分析計やタンデム質量分析計との比較、既存技術やISO21675・EPA法との相互比較性を確認する。またサブテーマ3で得られた実環境データをAI-TOFMSにフィードバックし、ディープラーニングを併用する事で分析精度を向上させる。最終的には一般環境・市中製品・廃棄物中に存在する約1,500種類のPFASを数十分で同定・定量可能な革新的技術として完成させる。また本技術は研究期間終了までにISO国際標準規格として提案を試みる。本研究は行政ニーズ(3-1)新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあってそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備に直結する研究成果が期待できる。また、アメリカEPA・ノルウェー大気研究所・産総研共同で開催した「PFAS in the air」キックオフ会議(2019年1月、5月)等の国際連携、ISO21675開発に参加した世界18カ国38機関のPFASエキスパート、中国・インド・韓国の共同研究機関から派遣される博士課程研究生の本研究への参加が確約されているため、国際規格であるISO標準規格提案の可能性は高く、行政ニーズ(3-1)の、分析方法や処理技術等について、国際条約下のガイドラインに本研究成果を情報提供・反映する事ができる。

サブテーマ 2	「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」
サブテーマ 2 実施機関	産業技術総合研究所計量標準総合センター、フタムラ化学株式会社
サブテーマ 2 目標	4:2FTOH等の高揮発性フルオロテロマーアルコールの捕集を可能にした機能性活性炭GAIACと関係する三件の特許の新技術シーズを深化させることで、イオン性・中性PFASや未知の関連物質のマルチメディア迅速計測技術に必要な装置である「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発する。同様に「フルオロテロマーアルコールなど水試料中の揮発性PFAS」と「PFOS/PFOA等イオン性のPFAS」の同時捕集を可能にする新技術・製品を開発する。開発した製品はサブテーマ1, 3で検証し、国際普及を目指す。また化学分析用のGAIACを改良する事で環境漏洩したPFASの回収処理が可能な環境修復材料を開発する。特に、天然材料起源の活性炭とは異なり、特殊な人工樹脂から生成したGAIACは、PFAS吸着だけではなく脱離も容易であるため、既存技術での使い捨てではなく、飲料水の連続処理など、プラントレベルの環境修復事業にも適用できる。本研究では、泡消火剤などのPFAS漏洩現場において、開発した製品の環境修復性能を評価し、実用化の目途をつける。さらに、深化させた活性炭材料を他のPOPs化合物にも適用し、得られた結果を関連標準物質の参照値と比較することで、その機能の拡張性評価も行う。以上により、行政ニーズ(3-1)新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあってそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、また、その関連物質のうち、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備や、物質の性質から考えられる処理要件等の確立を行うこと、に直結する研究成果を得る。

サブテーマ3	「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」
サブテーマ3 実施機関	大阪市立環境科学研究センター、株式会社東京久栄、株式会社ジャパンユーティエス
サブテーマ3 目標	サブテーマ1と2で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のために、全国PFAS汚染調査を行う。特に緊急対応が必要なPFAS含有泡消火剤汚染など、未知・既知の高濃度直接汚染源の程度を明らかにし、日本が国際会議の場で要求されるPOPs条約有効性評価のエビデンスや対策立案にも繋がる全国PFAS汚染データベースを構築する。具体的には、地方環境研究所のネットワークを利用し、公共用水域における水質試料の提供を受け、全国域での環境実態調査（夏季、冬季：10地域、各2試料以上）を行う。さらに、高揮発性フルオロテロマーアルコールが捕集可能な「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、全国5か所で定点大気捕集を行い、大気粒子に含まれるイオン性PFASと、ガスとして存在する揮発性PFASの存在割合・存在形態を定量的に解析する。特に高揮発性PFASである4:2FTOHの大気中測定データは本邦初に近いため、PFOS/PFOAの前駆体である8:2FTOH等との比較を定点測定地域間で比較する事で、複雑なPFAS「群」の環境挙動理解に必須の、環境内構造変換(8:2FTOH → PFOA等)も含めた国内PFAS汚染状況解析が可能になる。また環境コンサルタントを行う中小企業の参画により、調査に用いた新技術を国内研究機関に広く普及させる。以上により行政ニーズ(5-10)有機フッ素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得ること、に直結する成果が得られる。

4. 研究開発内容

本研究では2020年に発表したAI-TOFMSを深化、さらなる技術開発を行う事で、目標である「数十分で1500種類のPFAS類の迅速一斉分析」はるかに超え、3000種類以上のPFASの予見的測定を実現できた。また既存技術では困難な揮発性フルオロテロマーアルコール（PFOS/PFOA前駆物質）の捕集に最適化した機能性活性炭材料を企業連携により開発していたが、ソニーグループと共同でさらなる新機能性材料であるPFAS対策技術用トリポラスを開発した。これらを用いてガス・粒子中の揮発性・不揮発性PFASの一斉同時捕集が可能な新型大気サンプラーも開発した。谷保が2019年に確立した国際標準規格ISO 21675は39種類の水PFASの一斉測定が可能であり、これと新型大気サンプラーを組み合わせることで、大気ガス・粒子・水試料中に含まれる多様なPFASを捕集・測定可能な新技術も開発した。水試料分析についてはISO 21675がUNEP国連環境計画レベルの国際標準技術となっているが、大気試料分析等については現時点で信頼性の高い標準分析法がないため、本研究で開発する新型大気サンプラー等新技術の国際標準化を目指した。また、本技術を土壌・廃棄物・市中製品へも適用するために最適な試料前処理技術を当初予定のメンバーに加え、株式会社竹中工務店、株式会社環境総合リサーチにも参画頂き、実際の地下水及び自動車工場排水を用いて検討した。上で開発した機能性活性炭は従来材料とは異なり、有害物質の吸着・脱離がコントロールできるため使い捨てではなくリユースが可能であり、泡消火剤等、PFOS環境漏洩土壌・地下水・飲料水などの連続処理を実現した。これらの新技術を用いて大阪が行う「PFAS全国汚染実態調査」において検証・実用化を確認した。これらの「技術実証」研究は④環境問題の解決に資する新たな技術シーズの発掘・活用、⑮化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究に直結する成果となった。最終的にPOPs条約有効性評価のための国内データベースの拡充と日本発科学技術のISO国際標準化を行った。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

PFASの高度分析技術開発を目的としたサブテーマ1では、2020年に発表した人工知能網羅分析技術

(AI-TOFMS)を深化、さらなる技術開発を行う事で、3000種類以上のPFAS類の迅速一斉分析を実現した。また高分解能質量分析計を用いて開発した39種類の揮発性PFASの測定技術とISO2167を組み合わせることで、合計73種類の個別PFASの一斉分析技術の確立にも成功した(成果7)。開発した大気中PFASマスマバランス解析技術について、ISO/TC146(大気)の新規提案草案をドイツ標準化組織と打ち合わせ、ドイツ技術と合わせて共同提案計画に合意した。ISO/TC147(水質)では吸着体有機フッ素(AOF)分析法をISO/TC147/SC 2 N 2112として提案済みである。さらに抽出体有機フッ素(EOF)の標準分析法の規格化についてスウェーデン規格協会の連携に合意した(成果17)。

サブテーマ1の要素研究であるサブテーマ2では、大気中PFASのガス・粒子同時サンプラーを改良し、サンプラーの国際普及を目指し、国内21台、国外3台の販売に成功した。また、PFAS処理材料開発としては、水試料からのPFAS回収処理が可能な活性炭材料を開発・選定し、その処理技術も含めた技術の特許申請を行った(成果30, 31, 32)。さらに開発した活性炭材料と処理技術を組み合わせ、実用化スケールの水試料にまで適用範囲を拡大し、PFASの処理効果や繰り返し性能を検証した。また繰り返し性能が減少したPFAS吸着活性炭材料の燃焼処理での分解(99.999%以上)や、活性炭材料で回収した一部PFASのフッ化カルシウムとしての資源回収(90%以上)も確認した(成果19, 20, 21, 22)。

サブテーマ1および2の応用研究であるサブテーマ3では、開発した新技術を用いてPFAS汚染状況の全国調査を行った。水質について、北海道、岩手県、埼玉県、東京都、愛知県、大阪府、奈良県、兵庫県、広島県、福岡県、秋田県、山形県、神奈川県、長野県、静岡県、愛媛県、高知県、佐賀県、熊本県、大分県の調査を実施した。多種類のPFASが検出されたことや地域差も確認されたことから、PFOS及びPFOA規制のみでは詳細が不明であった全国河川水中のPFAS存在実態の一端を明らかにすることができた。大気については、HV(既存技術)とFM4(新技術)の比較試験を実施した。東京都、愛知県、大阪府、兵庫県、福岡県、北海道、岩手県、埼玉県、奈良県、広島県で調査を実施し、ろ紙、PUF、ACFに捕集されるPFASを個別に定量することでガス態と粒子態の分配割合を明らかにした。2年間の全国調査結果からイオン性PFASsや中性PFASsの濃度や組成には地域特性が見られ、地域によって異なる汚染源が存在すると推察された(成果9, 13, 14, 15, 16, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29)。

当初目標以外の研究成果として、サブテーマ2の達成目標70%を十分埋め合わせたPFAS対策技術用トリポーラスの開発や、株式会社竹中工務店・株式会社環境総合センターのPFAS環境修復材料実用化等を達成した。特に環境省令和5年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」や2024年度推進費課題「5-2401 環境中PFASの包括的評価を目指した総PFASスクリーニング測定技術の開発(環境省推薦課題)」等、新規・継続事業に本研究成果が採用されている。

5-2. 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・・・ 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア迅速計測技術と環境修復材料の開発」

全体目標	全体の達成状況
39種類のPFAS一斉分析国際規格であるISO21675、日本・中国共同で開発中の人工知能網羅分析技術(AI-TOFMS)、揮発性フルオロテロマーアルコールの高感度分析を可能にした機能性活性炭GAIAC等の新技術シーズを深化させることで、イオン性・中性ペルフルオロアルキル化合物(PFAS)や未知のPFAS関連物質のマルチメディア迅速計測技術と環境修復材料を開発する。一般環境・市中製品・廃棄物中に存在する約1,500種類のPFASを数十分で同定・定量可能な革新的技術を開発し、大阪市の行う「PFAS汚染全国調査」で検証・実用化することで最新の国内汚染状況をアップデートし、POPs条約有効性評価・対策立案に貢献する。並行して土壌・河川水・地下水・飲料水中に漏洩したPFASの環境修復材料を新機能を付加した活性炭材料を用いて開発し、有効性を検証する。以上により大気・水・土壌・廃棄物・市中製品中のPFAS等の分析方法の整備と処理要件の確立に直結、有機フッ	主研究であるサブテーマ1では当初予定した1500種類のPFAS分析技術の開発を大幅に更新し、3000種類以上のPFASの分析を可能にする人工知能網羅分析技術を開発した。また大気中73種類のPFASの精密分析を可能にし(成果2, 7)、ドイツと共同で国際標準規格提案に合意した(成果17)。さらに「総PFAS」分析技術にかかわる国際標準規格も準備中である(成果17)。要素研究であるサブテーマ2では、大気中PFASサンプラーの開発と国内外販売を達成した。また2種類以上のPFAS処理材料を開発し実際の地下水・排水試料とプラントレベルで検証した(成果19. 20. 21, 22)。応用研究であるサブテーマ3では、新技術を用いた全国調査を行った。特にコロナ禍では非常に困難な、全国都道府県研究所の協力を得ることに尽力し、最終的にISO21675国際規格を用いた全国PFAS汚染状況データベースの確立に成功した(成

<p>素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得、既に端緒についている先端技術シーズの社会実装として即効性の高い研究を行う。</p>	<p>果9, 13, 14, 15, 16, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29)。 特に、本事業では研究開始直後よりコロナ禍が本格化し、対面での共同実験が不可能になるだけでなく、予定していた留学生受け入れの停止、産総研に事業提案を要請した企業分担者がメンタルヘルス案件により脱退するなど、通常であれば事業中止を検討すべき事態となった。しかし、本事業内容に賛同する国内外の専門家の協力を有効活用する事で、当初の研究計画をわずかに変更するだけで3年間の事業完遂を実現するだけでなく、本事業を進化させた新規提案を環境省担当より推薦いただき、2024年度課題「5-2401 環境中PFASの包括的評価を目指した総PFAS スクリーニング測定技術の開発」として採択にもつながった。さらに、環境省令和5年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」において「エネルギー利用に向けた靱殻のマテリアルフロー最適化による機能性材料開発及び実証」の事業にも採択され、環境に配慮した循環型社会の実現および、焼却廃棄や埋立により発生する大気汚染物質や温室効果ガスの低減に寄与する基礎技術として検討されている。 また、サブテーマ3で予定していた国内PFAS技術の底上げのために「PFAS対策技術コンソーシアム」を2021年6月に設立し、国内産官学の入会を募ったところ、短期間で参加団体46機関、会員86名の「国内PFAS問題を解決する意欲を有する産業界・政府・研究者」を一堂に集めることに成功した。特に、初年度参加企業の停滞・マンパワー不足を改善するために、株式会社竹中工務店、株式会社環境総合リサーチ、株式会社東京久栄等、PFAS対策事業を実際の現場で行っているコンソーシアム会員企業に新たに研究分担者として参画頂いた事で、コロナ禍で達成が危ぶまれたほとんどの研究項目の目標を達成するだけでなく、想定以上の研究成果につながった。</p>
---	--

< 【サブテーマ1】 達成状況 > 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」

サブテーマ1 目標	サブテーマ1 の達成状況
<p>2020年に開発したAI-TOFMS技術のプロトタイプについて、現時点で最も正確な測定値が得られる高分解能質量分析計やタンデム質量分析計との比較、既存技術やISO21675・EPA法との相互比較性を確認する。またサブテーマ3で得られた実環境データをAI-TOFMSにフィードバックし、ディープラーニングを併用する事で分析精度を向上させる。最終的には一般環境・市中製品・廃棄物中に存在する約1,500種類のPFASを数十分で同定・定量可能な革新的技術として完成させる。また本技術は研究期間終了までにISO国際標準規格として提案を試みる。本研究は行政ニーズ(3-1) 新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市</p>	<p>1. AI-TOFMS技術のプロトタイプについて、高分解能質量分析計やタンデム質量分析計との比較、既存技術やISO21675・EPA法との相互比較性を確認した(図1-5) 2. サブテーマ3で得られた実環境データをAI-TOFMSにフィードバックし、ディープラーニングを併用する事で分析精度を向上させた(図1-7, 8) 3. SWATH-Fと人工知能網羅分析技術により3000種類以上のPFASの予見的測定が可能となり、目標である約1,500種類のPFASを大きく超える成果を得た。(図1-9) 4. 成果2と成果7で開発した大気中PFASマスバランス解析技術について、ISO/TC146(大気)の新規</p>

<p>中であってそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備に直結する研究成果が期待できる。また、アメリカEPA・ノルウェー大気研究所・産総研共同で開催した「PFAS in the air」キックオフ会議(2019年1月、5月)等の国際連携、ISO21675開発に参加した世界18カ国38機関のPFASエキスパート、中国・インド・韓国の共同研究機関から派遣される博士課程研究生の本研究への参加が確約されているため、国際規格であるISO標準規格提案の可能性は高く、行政ニーズ(3-1)の、分析方法や処理技術等について、国際条約下のガイドラインに本研究成果を情報提供・反映する事ができる。</p>	<p>提案草案をドイツ標準化組織と打ち合わせ、ドイツ技術と合わせて共同提案計画を進めている。ISO/TC147(水質)では吸着体有機フッ素(AOF)分析法をISO/TC 147/SC 2 N 2112として提案済み。さらに抽出体有機フッ素(EOF)の標準分析法の規格化をスウェーデン規格協会と連携して進めている。(図1-10)</p> <p>5. 当初目標以外の研究成果はPFAS対策技術用トリポーラスの開発(図1-11)や、サブテーマ2の達成目標70%を十分理め合わせた株式会社竹中工務店・株式会社環境総合センターのPFAS環境修復材料実用化(図1-14, 15, 16, 17, 18)等、多数。特に環境省令和5年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」や2024年度推進費課題「5-2401 環境中PFAS の包括的評価を目指した総PFAS スクリーニング測定技術の開発(環境省推薦課題)」等、新規・継続事業に本研究成果が採用されている。</p>
--	--

< 【サブテーマ2】達成状況> 3. 目標どおりの成果をあげた

「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
<p>4:2FTOH等の高揮発性フルオロテロマーアルコールの捕集を可能にした機能性活性炭GAIACと関係する三件の特許の新技术シーズを深化させることで、イオン性・中性PFASや未知の関連物質のマルチメディア迅速計測技術に必要な装置である「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発する。同様に「フルオロテロマーアルコールなど水試料中の揮発性PFAS」と「PFOS/PFOA等イオン性のPFAS」の同時捕集を可能にする新技术・製品を開発する。開発した製品はサブテーマ1, 3で検証し、国際普及を目指す。また化学分析用のGAIACを改良する事で環境漏洩したPFASの回収処理が可能な環境修復材料を開発する。特に、天然材料起源の活性炭とは異なり、特殊な人工樹脂から生成したGAIACは、PFAS吸着だけではなく脱離も容易であるため、既存技術での使い捨てではなく、飲料水の連続処理など、プラントレベルの環境修復事業にも適用できる。本研究では、泡消火剤などのPFAS漏洩現場において、開発した製品の環境修復性能を評価し、実用化の目途をつける。さらに、深化させた活性炭材料を他のPOPs化合物にも適用し、得られた結果を関連標準物質の参照値と比較することで、その機能の拡張性評価も行う。以上により、行政ニーズ(3-1) 新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあつてそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、また、その関連物質のうち、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備や、物質の性質から考えられる処理要件等の確立を行うこと、に直結する</p>	<p>掲げた目標に対して70%程度の達成状況であった。各目標に関する概要は以下の通り。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 大気中PFASのガス・粒子同時サンプラーの開発後に、ユーザーコメントを反映させることで、雨傘、台座、虫防止網をオプション品として開発した(達成度100%)。 2. パージアンドトラップ法に基づく水試料中の揮発性PFASとイオン性PFASの同時捕集を可能にする製品のプロトタイプを開発した。装置のブランク確認や添加回収試験による対象PFASの適用性評価までを実施したが、実試料への適用可否の検証が不十分であった(達成度70%)。 3. 大気サンプラーの国際普及を目指し、国内21台、国外3台を販売した。水試料用の製品はプロトタイプの開発までで、サブテーマ間での検証には至らなかった(達成度50%)。 4. 水試料からのPFAS回収処理が可能な活性炭材料を開発・選定し、その処理技術も含めた技術の特許申請を行った(達成度100%)。 5. 開発した活性炭材料と処理技術を組み合わせ、実用化スケールの水試料にまで適用範囲を拡大し、処理効果や繰り返し性能を検証した(達成度100%)。 6. 既存POPsであるPCBに適用し、従来法と比較し、概ね一致した結果を得たため、拡張性を確認できた(達成度100%)。 <p>上記に加えて、繰り返し性能が減少したPFAS吸着活性炭材料の燃焼処理での分解(99.999%以上)や、活性炭材料で回収した一部PFASのフッ化カルシウムとしての資源回収(90%以上)も検証した。</p>

研究成果を得る。	
----------	--

< 【サブテーマ3】 達成状況 > 2. 目標を上回る成果をあげた

「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」

サブテーマ3 目標	サブテーマ3 の達成状況
<p>サブテーマ1と2で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のために、全国PFAS汚染調査を行う。特に緊急対応が必要なPFAS含有泡消火剤汚染など、未知・既知の高濃度直接汚染源の程度を明らかにし、日本が国際会議の場で要求されるPOPs条約有効性評価のエビデンスや対策立案にも繋がる全国PFAS汚染データベースを構築する。具体的には、地方環境研究所のネットワークを利用し、公共用水域における水質試料の提供を受け、全国域での環境実態調査（夏季、冬季：10地域、各2試料以上）を行う。さらに、高揮発性フルオロテロマーアルコールが捕集可能な「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、全国5か所で定点大気捕集を行い、大気粒子に含まれるイオン性PFASと、ガスとして存在する揮発性PFASの存在割合・存在形態を定量的に解析する。特に高揮発性PFASである4:2FTOHの大気中測定データは本邦初に近いため、PFOS/PFOAの前駆体である8:2FTOH等との比較を定点測定地域間で比較する事で、複雑なPFAS「群」の環境挙動理解に必須の、環境内構造変換(8:2FTOH → PFOA等)も含めた国内PFAS汚染状況解析が可能になる。また環境コンサルタントを行う中小企業の参画により、調査に用いた新技術を国内研究機関に広く普及させる。以上により行政ニーズ(5-10)有機フッ素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得ること、に直結する成果が得られる。</p>	<p>新技術(GAIAC)の検証と既存技術(SPE他)を併用したPFAS汚染全国調査を行った。</p> <p>【水質：計画以上の進展】 大阪市内河川20地点調査を実施。サブテーマ1とのLC-MS/MSクロスチェックの結果、良好な結果が得られた。(図3-4～3-8) また、10都道府県(北海道、岩手県、埼玉県、東京都、愛知県、大阪府、奈良県、兵庫県、広島県、福岡県)、夏季および冬季、各2地点の調査を実施。多くの種類のPFASが検出されたことや地域差も確認されたことから、PFOS及びPFOA規制のみでは詳細が不明であった全国河川水中のPFAS存在実態の一端を明らかにすることができた。(図3-9, 3-10) さらに、10都道府県(秋田県、山形県、神奈川県、長野県、静岡県、愛媛県、高知県、佐賀県、熊本県、大分県)、夏季、各2地点(1県のみ1地点)の調査を実施。迅速な検索や抽出が可能な全国データベースを作成した(図3-9, 3-10)</p> <p>【大気：計画通り進展】 HV(既存技術)とFM4(新技術)の比較試験を実施(夏季および冬季：それぞれ3回調査)。サブテーマ1とのLC-MS/MS、GC-MS/MSクロスチェック実施、良好な結果が得られた。これまで国内においてほぼ報告例のなかった高揮発性PFASである4:2FTOHを検出した。(図3-11, 3-12) 全国5か所の調査地域(東京都、愛知県、大阪府、兵庫県、福岡県)、四季、各3回調査を実施。ろ紙、PUF、ACFに捕集されるPFASを個別に定量することでガス態と粒子態の分配割合を明らかにした。また、いずれの季節においてもC4(PFBA)からC9(PFNA)への炭素鎖長が長くなるにつれて分配係数(Kp)は高くなり、炭素鎖長が長いほど粒子態の存在割合が高いことも明らかになった。(図3-13, 3-14) 全国5か所の調査地域(北海道、岩手県、埼玉県、奈良県、広島県)、二期、各3回調査を実施。2年間の全国調査結果からイオン性PFASsや中性PFASsの濃度や組成には地域特性が見られ、地域によって異なる汚染源が存在すると推察された。(図3-13) さらに、株式会社東京久栄にISO21675の技術移転を行い、本技術の民間事業者への啓蒙活動を行った。(図3-15)</p>

5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

＜得られた研究成果の学術的意義＞

サブテーマ1では当初予定した1500種類のPFAS分析技術の開発を大幅に更新し、3000種類以上のPFASの分析を可能にする人工知能網羅分析技術を開発した。特に、機能性活性炭を装備した「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発し、サブテーマ3で実施する「PFAS汚染全国調査」で検証、得られた実環境測定データをAI-TOFMS（プロトタイプ）にフィードバックし、機械学習を併用する事で本技術で測定できるPFAS類の特性を明らかにし、精度・信頼性を向上させた。最終的にSWATH技術を改良した「SWATH-F」と人工知能を組み合わせることで、数千種類のPFASを短時間で測定可能な技術として完成し、目標である1500種類のPFAS測定をはるかに超える新技術となった。

また、小数点以下5桁の高分解能質量分析が可能なOrbitrap高分解能質量分析により、36種類の大气中揮発性PFASの超高感度分析技術を開発した。結果として、大気中73種類のPFASの精密分析を可能にし（成果2,7）、ドイツと共同で国際標準規格提案に合意した（成果17）。さらに「総PFAS」分析技術にかかわる国際標準規格も準備中である（成果17）。また、産総研が2007年に開発した超高感度燃焼イオンクロマトグラフ（CIC-F）と機能性活性炭を組み合わせたISO国際標準分析法を2022年5月に新規提案した。CIC-Fを用いたマスバランス解析技術は、水試料、底質、生物試料について実績があるが、大気試料については現在まで測定が不可能であった。そのため、粒子・ガス一斉捕集装置とCIC-F、その他の高度分析装置を併用することで、大気試料中のPFASについて、マスバランス解析技術を初めて可能にし、IF 10.58の国際誌に報告した（成果2）。本技術により、環境中の全てのPFASのマスバランス解析が世界で初めて可能になり、今後のPFASインベントリー評価の標準技術になると期待される

これらの研究成果は今後のPFAS対策の鍵となる「国際標準規格」を日本主導で開発できることを示している。

応用研究であるサブテーマ3では、新技術を用いた全国調査を行った。特にコロナ禍では非常に困難な、全国都道府県研究所の協力を得ることに尽力し、最終的にISO21675国際規格を用いた全国PFAS汚染状況データベースの確立に成功した。

さらに、ソニーグループとの共同研究成果であるTriporous（トリポーラス）について、PFAS対策へ有効利用できないか検討を行った。その成果の詳細はサブテーマ1の成果報告に記すが、本研究成果をもとに、環境省令和5年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」において「エネルギー利用に向けた靱殻のマテリアルフロー最適化による機能性材料開発及び実証」として採択され、環境に配慮した循環型社会の実現および、焼却廃棄や埋立により発生する大気汚染物質や温室効果ガスの低減に寄与する基礎技術として検討されている。

＜行政等に既に貢献した成果＞

- ・環境省の「PFASに対する総合戦略検討専門家会議」において、委員である谷保より本事業成果を担当部署に周知しており、これに対応した新規プロジェクトを提案し、2024年度推進費課題「5-2401 環境中PFAS の包括的評価を目指した総PFAS スクリーニング測定技術の開発（環境省推薦課題）」として採択された。

- ・環境省水・大気環境局総務課（現 環境管理課）の依頼により、「PFAS対策技術コンソーシアム」に賛助会員として環境省PFAS担当部署より27名に入会を頂いた。また、本研究成果を用いた沖縄他泡消火剤起源PFAS汚染対策について、産総研において担当者打ち合わせを行った。

- ・農林水産省と経済産業省化学物質管理課からも「PFAS対策技術コンソーシアム」に入会いただき、密接な打ち合わせを継続している。

＜行政等に貢献することが見込まれる成果＞

本事業の実質的な継続課題である、2024年度推進費課題「5-2401 環境中PFAS の包括的評価を目指した総PFAS スクリーニング測定技術の開発（環境省推薦課題）」が採択されており、この事業では世界中の研究者が注目している「総PFAS」について高度分析技術の開発と国際規格化を予定している。本研究によりREACH/RoHS/ECHA対応等、現時点では欧州の後塵を拝している国内PFAS対策を塗り替え、国際的化学品管理ルールについて日本が主導的に提案できる成果が期待できる。

6. 研究成果の発表状況の概要

6-1. 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	9
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	7
口頭発表（学会等・査読なし）：	13
知的財産権：	3
「国民との科学・技術対話」の実施：	3
マスコミ等への公表・報道等：	1
研究成果による受賞：	2
その他の成果発表：	3

6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
1	Sachi Taniyasu, Leo W.Y. Yeung, Huiju Lin, Eriko Yamazaki, Heesoo Eun, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, Quality assurance and quality control of solid phase extraction for PFAS in water and novel analytical techniques for PFAS analysis, <i>Chemosphere</i> , 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132440
2	Huiju Lin, Sachi Taniyasu, Eriko Yamazaki, Rongben Wu, Paul K.S. Lam, Heesoo Eun, Nobuyoshi Yamashita, Fluorine Mass Balance Analysis and Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. <i>Journal of Hazardous Materials</i> , 2022. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025
3	Heesoo Eun, Eriko Yamazaki, Yu Pan, Sachi Taniyasu, Kosuke Noborio, Nobuyoshi Yamashita, Evaluating the Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Rice Paddy Lysimeter with an Andosol. <i>Int. J. Environ. Res. Public Health</i> 2022, 19(16), 10379

4	Heesoo Eun, Kodai Shimamura, Eriko Yamazaki, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Removal of perfluoroalkyl substances from water by activated carbons: Adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, Environmental Monitoring and Contaminants Research, 2022 Volume 2 Pages 88-93, https://doi.org/10.5985/emcr.20220010
5	Eriko Yamazaki, Heesoo Eun, Sachi Taniyasu, Toshihiro Sakamoto, Nobuyasu Hanari, Hideyuki Inui, Rongben Wu, Huiju Lin, Paul K.S. Lam, Jerzy Falandysz, and Nobuyoshi Yamashita, Residue Distribution and Daily Exposure of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Indica and Japonica Rice. Environ. Sci. Technol., 2023. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.2c08767
6	Eriko Yamazaki, Dipa Lalwani, Yuefei Ruan, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nirmal J. I. Kumar, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in road dust from India. Science of The Total Environment, 2023, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164538
7	谷保佐知, 山崎絵理子, 羽成修康, 山本五秋, 山下信義, GC-Orbitrap-HRMSを用いた日本及び中国環境大気中の揮発性ペル及びポリフルオロアルキル化合物分析法の開発, 分析化学, 2023年 Vol. 72, No. 7-8, pp. 307-316, https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.72.307
8	山崎絵理子, 谷保佐知, 羽成修康, 三木芳恵, 金子蒼平, 山下信義, 液状活性炭注入による黒ボク土中PFAS安定化技術のISO21675を用いた評価, 分析化学, 2024年 73巻 1.2号 pp. 31-37, https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.73.31
9	市原真紀子, 浅川大地, 東條俊樹, 谷保佐知, 山下信義, ISO 21675に基づくPFAS水質分析におけるサロゲート回収率低下要因の検討及び大阪市内河川調査, 環境化学, 2024, 34巻 pp48-60
15	Daichi Asakawa, Toshiki Tojo, Makiko Ichihara, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nobuyoshi Yamashita: Atmospheric concentrations and phase distributions of ionic per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in five regions of Japan, 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2023), Maastricht

※この欄の成果番号は「Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細」と共通です。

7. 国際共同研究等の状況

<国際共同研究等の概要>

下記三件の国際共同研究を行った。

- The Knowledge Foundation (KKS) (20190105), Simplified strategies for comprehensive characterization of perfluorinated alkyl substances (PFAS) together with cost-effective methods of water purification, Leo Yeung博士、オレブロ大学・スウェーデン、2019年～2024年（世界最先端のPFAS処理技術に関する共同研究）

- Swedish Research Council FORMAS (2020-0203), Innovative method for evaluating contamination of the total amount of highly fluorinated substances in water samples, Leo Yeung博士、オレブロ大学・スウェーデン、2020年～2024年（世界最先端のPFAS計測技術(マスバランス解析)に関する共同研究)

- Scandinavia-Japan Sasakawa Foundation (GA22-SWE-0075), Development of novel approach to determine contamination of fluorinated chemicals in environment, Leo Yeung博士、オレブロ大学・スウェーデン、2022年6月～2023年3月（世界最先端のPFAS計測技術に関する共同研究）

<相手機関・国・地域名>

機関名	国・地域名（本部所在地等）
-----	---------------

オレブロ大学	スウェーデン・オレブロ
--------	-------------

8. 研究者略歴

＜研究代表者略歴＞

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
山下信義	愛媛大学連合農学研究科博士課程修了、農学博士、現在、国立研究開発法人産業技術総合研究所 環境創生研究部門 上級主任研究員 新規POPs等検討委員会委員、PFAS対策技術コンソーシアム会長 専門は精密環境分析化学

＜研究分担者（サブテーマリーダー）略歴＞

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
2) 羽成修康	筑波大学博士課程農学研究科修了、農学博士、現在、産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ 研究グループ長 専門は分析化学	全期間
3) 東條俊樹	愛媛大学大学院 連合農学研究科博士課程修了、博士（農学）、現在、大阪市立環境科学研究センター 研究副主幹 専門は環境中の有機汚染物質の調査研究	全期間

II. 成果の詳細

II-1 サブテーマ1「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」

[サブテーマ1 要旨]

サブテーマ1ではAI-TOFMS技術(プロトタイプ)について、現時点で最も正確な測定値が得られるOrbitrap高分解能質量分析計とPFAS分析に一般的に使われるタンデム質量分析計との比較試験を行い、既存技術やISO 21675、EPA法との相互比較性を確認し、実用化のための標準操作手順を確定した。

機能性活性炭を用いた「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」等を用いてサブテーマ3で実施する「PFAS汚染全国調査」により得られた実環境測定データをAI-TOFMS(プロトタイプ)にフィードバックし、機械学習を併用する事で本技術で測定できるPFAS類の特性を明らかにし、精度・信頼性を向上させた。これにより、数千種類のPFAS分析を可能にするだけでなく、実際の環境試料を分析し、検出される化合物を解析した結果、水試料について最大400種類、大気試料は最大100種類しか検出されないことを確認した。この結果は、市販の製品で5000種類以上のPFASが使用されていたとしても、水または大気中に残留するPFASは最大500種類程度にすぎないことを示しており、今後のPFAS対策の実効性を高める上で大きな進歩が得られた。

さらに、予想していなかった研究成果として、ソニーグループ株式会社と共同で、PFAS分析用トリポラスの開発に成功し、2020年に開発した機能性活性炭繊維(GAIAC)に続き、二つ目のPFAS処理材料の新規開発に成功した。またサブテーマ間連携として、サブテーマ2で予定していた水試料中揮発性PFAS分析技術をサブテーマ1で開発し、サブテーマ3で検証した。また、サブテーマ3で予定していた「新技術普及のための産業界連携体制の確立」について、産業界だけではなく、産学官連携も可能な産総研コンソーシアム、「PFAS対策技術コンソーシアム」として2021年6月に設立した。これらの変更はいずれも、サブテーマ参加機関の民間企業で実現が困難なことが明らかになった課題をサブテーマ1に吸収しただけでなく、当初予定を大きく超える成果を得ることができた。

1. サブテーマ1 研究開発目的

PFASは1950年代より様々な工業製品・産業に使用されており、決して新しい化学物質ではない。その環境汚染はPCBと同様に過去半世紀以上、世界規模で進行している化合物である。

社会的に注目されるきっかけとなったのは、米国3M社の依頼でKannan博士が行った調査により、極域のアザラシ、白熊など野生動物の血液より代表的PFASの一つであるPFOSが高濃度で検出されたため、PFOSを含む主要製品のの一つ「スコッチガード」の生産使用中止が2000年に報道されたことが契機となった。2009年には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)にPFOSが登録され、世界的な使用量削減が進められることとなった。PFOSに加え、PFOAは2019年に、PFHxSは2022年にPOPs条約に追加され、現在では長鎖化合物等、様々な関連化合物の安全性評価が世界的に進められている。

現在ではPFAS問題は単一化合物の問題ではなく、各国の登録物質としても数千種類、世界中の質量分析スペクトルライブラリーを検索すると、理論上700万種類以上の化学物質がOECDのPFAS定義(2021年)に該当すると考えられている。さらに、フルオロテトラマーアルコールなど揮発性の化合物が環境中で分解し、PFOAに変化する事が報告されており、PFAS問題の本質である「物理化学的多様性」と「環境内構造変換」の理解なしではいかなる対策技術も有効性に疑問が残る。

従って、現在のPFAS調査技術の問題点として、サブテーマ1で解決すべき課題は「数千から数百万種類が想定される全てのPFAS」をいかなる技術を用いて正確に測定するかであるといえる。

本研究は行政ニーズ(3-1) 新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあってそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備に直結する研究成果が期待できる。

2. サブテーマ1 研究目標

サブテーマ1	「ペルフルオロアルキル化合物「群」のマルチメディア人工知能解析技術開発と国際標準化」
サブテーマ1 実施機関	産業技術総合研究所環境創生研究部門、株式会社竹中工務店、株式会社環境総合リサーチ
サブテーマ1 目標	2020年に開発したAI-TOFMS技術のプロトタイプについて、現時点で最も正確な測定値が得られる高分解能質量分析計やタンデム質量分析計との比較、既存技術やISO21675・EPA法との相互比較性を確認する。またサブテーマ3で得られた実環境データをAI-TOFMSにフィードバックし、ディープラーニングを併用する事で分析精度を向上させる。最終的には一般環境・市中製品・廃棄物中に存在する約1,500種類のPFASを数十分で同定・定量可能な革新的技術として完成させる。また本技術は研究期間終了までにISO国際標準規格として提案を試みる。本研究は行政ニーズ(3-1) 新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあってそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備に直結する研究成果が期待できる。また、アメリカEPA・ノルウェー大気研究所・産総研共同で開催した「PFAS in the air」キックオフ会議(2019年1月、5月)等の国際連携、ISO21675開発に参加した世界18カ国38機関のPFASエキスパート、中国・インド・韓国の共同研究機関から派遣される博士課程研究生の本研究への参加が確約されているため、国際規格であるISO標準規格提案の可能性は高く、行政ニーズ(3-1)の、分析方法や処理技術等について、国際条約下のガイドラインに本研究成果を情報提供・反映する事ができる。

3. サブテーマ1 研究開発内容

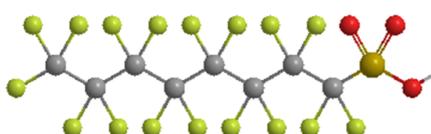
PFASは1950年代より様々な工業製品・産業に使用されており、決して新しい化学物質ではない。その環境汚染はPCBと同様に過去四半世紀以上、世界規模で進行している化合物である。

社会的に注目されるきっかけとなったのは、米国3M社の依頼でKannan博士が行った調査により、極域のアザラシ、白熊など野生動物の血液より代表的PFASの一つであるPFOSが高濃度で検出されたため、PFOSを含む主要製品の「スコッチガード」の生産使用中止が2000年に報道されたことが契機となった。2009年には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)にPFOSが登録され、世界的な使用量削減が進められることとなった(図1-1)。

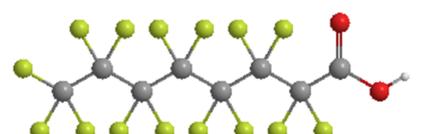
Legacy PFAS (Poly- and per- fluoroalkyl substances)



PFOS (Perfluorooctane sulfonate)



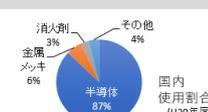
PFOA (Perfluorooctanoic acid)



優れた物理的・化学的特性

1950年代から工業製品等に多用途に製造・使用

撥水撥油剤・界面活性剤等として多用途に利用



国内使用割合 (H20年戻)



極域野生生物から検出(2000年)

環境残留性・生物蓄積性の高さ・長距離移動性等が懸念

毒性

遺伝子傷害性・生殖毒性・催奇形性等

➔ PFOS・PFOSF (PFOSの工業原料) : 国内外の化学物質規制に追加

- 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法) 第一種特定化学物質 (2010年施行)

- 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) 付属書B(制限) (2009年採択、2010年施行)

図1-1 PFASとは何か

PFOSのPOPs条約追加は、単なる一化合物の規制開始という意味だけではなく、実はPFOSの原材料であるPFOSF (PFOSのフッ化物)の生産使用禁止が同時に決定された事が重要である。PFASの基本構造であるフッ素化アルキル基の製造にはアルキル基の電解フッ素化反応とテロマリゼーション反応の2種類が主に使われ、それぞれ3M社とDuPont社が開発した技術であるが、PFOSFからPFOSが生成できるなら同様な原材料から様々なフッ素化アルキル基が合成されることは自明であり、欧米ではこの認識から様々なPFOS関連物質としてのPFASの研究が過去25年近く蓄積されている。PFOSに加え、PFOAは2019年に、PFHxSは2022年にPOPs条約に追加され、現在では長鎖化合物等、様々な関連化合物の安全性評価が世界的に進められている(図1-2)。

Legacy and emerging PFAS (Poly- and per- fluoroalkyl substances)



PFASs Perfluoroalkyl sulfonic acids e.g.: PFOS (n = 8), PFHxS (n = 6) R_F-SO_3H	FASAs Perfluoroalkyl sulfonamides $R_F-SO_2NH_2$	N-MeFASAs N-methyl perfluoroalkyl sulfonamides $R_F-SO_2NH-CH_3$	N-MeFASAAAs N-methyl perfluoroalkyl sulfonamide acetic acids $R_F-SO_2N(CH_3)-CH_2COOH$	FTSAs Fluorotelomer sulfonic acids $R_F-(CH_2)_x-SO_3H$
PFCAs perfluoroalkyl carboxylic acids e.g.: PFOA (n = 7) R_F-COOH	FTUCAs Fluorotelomer unsaturated carboxylic acids $R_F-CF=CHCOOH$	diPAPs Fluorotelomer phosphate diesters $R_F-(CH_2)_2-O-P(O)(OH)-O-(CH_2)_2-R_F$	FTOHs Fluorotelomer alcohols $R_F-(CH_2)_x-OH$	$R_F-F(CF_2)_n^-$ more and more...

- 多様な関連物質(PFAS) **環境内構造変換** → 残留性・蓄積性の高いPFOS・PFOAに変換
- PFOA、PFHxSとそれらの塩および関連物質がPOPs条約への追加が採択 (それぞれ2019年、2022年)
- 長鎖PFCAs (炭素数：9~21) がPOPs条約に追加が検討
- ドイツなど5か国から欧州化学品庁 (ECHA) にPFAS規制案が提出 (2023年1月) 全てのPFASを対象としたEUで提案された中でも最も広範な規制案

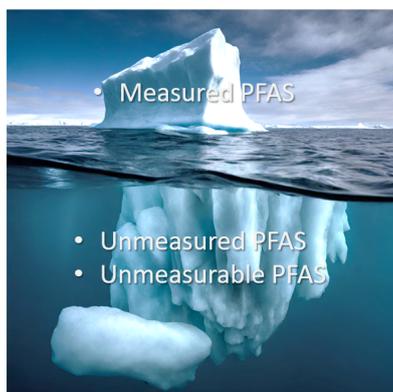
図1-2 PFAS関連物質と国際的化学品規制

現在ではPFAS問題は単一化合物の問題ではなく、各国の登録物質としても数千種類、世界中の質量分析スペクトルライブラリーを検索すると、理論上700万種類以上の化学物質がOECDのPFAS定義(2021年)に該当すると考えられている。従って、過去の有害化学物質問題で研究対象となった、PCB(208種類)、ダイオキシン類(PCDD + PCDFで210種類)、内分泌かく乱物質(PCB、ダイオキシン類、有機塩素系農薬、ビスフェノール8種類、ノニルフェノール13種類、有機スズ20種類前後他)などと比較しても、けた違いの数の対象物質が研究対象となる。さらに、フルオロテロマーアルコールなど揮発性の化合物が環境中で分解し、PFOAに変化する事が報告されており、PFAS問題の本質である「物理化学的多様性」と「環境内構造変換」の理解なしでは如何なる対策技術も有効性に疑問が残る。

PFAS対策の課題



- 様々なPFAS定義
→ 測定・管理対象とすべきPFASが定まっていない
- 理論上700万種以上のPFAS (OECDのPFAS定義(2021)に該当するPubChem上の化合物数)
→ 既存のターゲット測定だけでは管理が不可能



ターゲット測定で測定可能なPFAS
 PFOS, PFOA, PFHxA, PFNA...など
 ISO 21675は30化合物、EPA 1633が40化合物が対象。
 GC測定を組み合わせてもおおよそ70化合物程度。
 (LC-MS/MSやGC-MS/MSによる測定)

既存のターゲット測定で対象としていない/測定できないPFAS

- ◆ 研究の進捗と共に残留性・蓄積性や有害性などが指摘される**新たなPFAS**が報告
- ◆ 国際的にコンセンサスのとれた新たなPFASの**測定方法の確立・普及**が急務
- ◆ 個別のPFAS測定のみでは総合的にPFASを管理することは困難なため **グループで管理**する手法が必要

図1-3 数千から数百万種類が想定される全てのPFASをいかなる技術を用いて正確に測定するか

従って、現在のPFAS調査技術の問題点1として、サブテーマ1で解決すべき課題は「数千から数百万種類が想定される全てのPFAS」をいかなる技術を用いて正確に測定するかである(図1-3)。

現在のPFAS調査技術の問題点1として、5000種類以上のPFAS関連物質が世界中で使用されているが、全てを調査することは不可能に近く、膨大な数量の前駆物質と有害な分解産物との因果関係把握が困難なことが指摘されている。

この解決法として、人工知能網羅分析技術を中国・南京大学と協力して開発し、実環境試料を用いて検証した。飛行時間型質量分析計(TOFMS)を用いた網羅分析は過去10年程度研究されており、定性的な多成分分析の実績はあるが、定量性・測定感度に限界がある。特に1分析が100 GBにもなる巨大なマススペクトルデータを人力だけで解析するのは難しい。南京大学と開発した、人工知能・機械学習を用いた自動解析により、117種類の大气中PFASの一斉分析と未知の関連物質(new PFAS)の測定を2020年に実現した(Environ. Sci. Technol., 2020, 54, 6, 3103-3113)。この研究成果をもとに、AI-TOFMS技術(プロトタイプ)について、現時点で最も正確な測定値が得られる高分解能質量分析計とPFAS分析に一般的に使われるタンデム質量分析計との比較試験を行った。また既存技術やISO 21675・EPA法との相互比較性を確認し、実用化のための標準操作手順を作成した。

さらに、機能性活性炭を装備した「大气中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発し、サブテーマ3で実施する「PFAS汚染全国調査」で検証、得られた実環境測定データをAI-TOFMS(プロトタイプ)にフィードバックし、機械学習を併用する事で本技術で測定できるPFAS類の特性を明らかにし、精度・信頼性を向上させた。最終的にSWATH技術を改良した「SWATH-F」と人工知能を組み合わせることで、数千種類のPFASを短時間で測定可能な技術として完成し、目標である1500種類のPFAS測定をはるかに超える新技術となった。

また、小数点以下5桁の高分解能質量分析が可能なOrbitrap高分解能質量分析により、36種類の大气中揮発性PFASの超高感度分析技術を開発した。

現在のPFAS調査技術の問題点2として、水試料についてはISO 21675で39種類のPFAS一斉分析が可能になったが大气試料等、他の媒体についてはいまだに標準分析法が存在しないことがあげられる。そのため、産総研が2007年に開発した超高感度燃焼イオンクロマトグラフ(CIC-F)と機能性活性炭を組み合わせたISO国際標準分析法を2022年5月に新規提案した。CIC-Fを用いたマスバランス解析技術は、水試料、底質、生物試料について実績があるが、大气試料については現在まで測定が不可能であった。そのため、粒子・ガス一斉捕集装置とCIC-F、その他の高度分析装置を併用することで、大气試料中のPFASについて、マスバランス解析技術を初めて可能にし、IF 10.58の国際誌に報告した(成果2)。本技術により、環境中の全てのPFASのマスバランス解析が世界で初めて可能になり、今後のPFASインベントリ評価の標準技術になると期待される。

また計画以上の成果として、活性炭系材料のPFAS吸着特性を明らかにする過程で、PFAS分析及び環境修復用トリポーラスを新規開発した。トリポーラスはソニーグループ株式会社が、世界展開している環境調和型材料である「もみ殻活性炭」であり、これをPFAS分析・処理用吸着剤としてして性能評価した。

研究計画と異なる点は二点ある。一つはサブテーマ2で予定していた水試料中揮発性PFAS分析技術をサブテーマ1で開発し、サブテーマ3で検証したことである。もう一つはサブテーマ3で予定していた「新技術普及のための産業界連携体制の確立」について、産業界だけではなく、産学官連携も可能な産総研コンソーシアム、「PFAS対策技術コンソーシアム」として2021年6月に設立した。これらの変更はいずれも、サブテーマ参加機関の民間企業で実現が困難なことが明らかになった課題をサブテーマ1に吸収しただけでなく、当初予定を大きく超える成果を得ることができた。

4. サブテーマ1結果及び考察

PFAS分析技術は、時間はかかるが個々のPFAS化合物について高感度で正確な測定ができる「PFAS個別化合物の精密測定技術」、燃焼イオンクロマトグラフ技術のようなPFAS関連物質全体をバルクで測定する「総PFAS測定技術」、短時間で膨大なPFASの検索が可能な「人工知能網羅分析」の3つに分けられる。

飛行時間型質量分析計などを用いる網羅分析技術は図1-4に示すように、質量数による同定、組成式による同定、より選択的なMS/MSスペクトルなどによる確認、ライブラリーサーチなどによる確認、最終的に標準物質による確認という、5段階の煩雑で時間のかかるデータ解析が必要であり、特に1分析が100 GBにもなる巨大なマススペクトルデータを人力だけで解析するのは難しい。南京大学と開発した、人工知能・機械学習を用いた自動解析により、117種類の大气中PFASの一斉分析と未知の関連

この新技術を用いて、Orbitrap 高分解能質量分析技術を用い、中国と日本の一般大気分析を行った（図 1-6）。

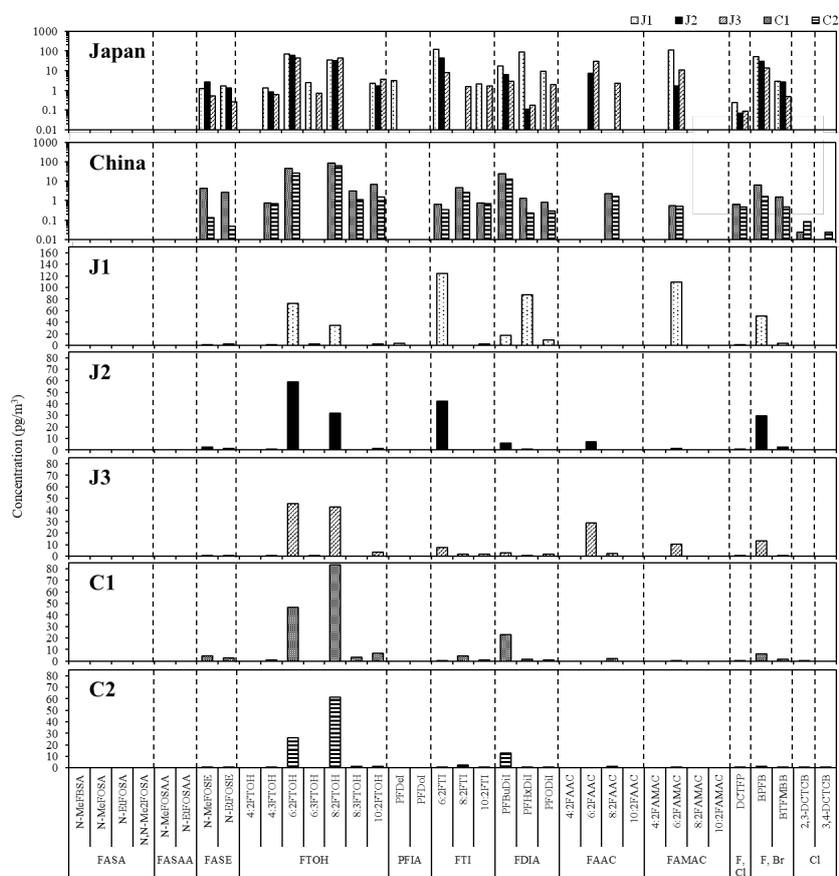


図 1-6 Orbitrap 高分解能質量分析計を用いた日本と中国大気中の揮発性 PFAS の国際比較 (成果 7)

その結果、FTI、FDIA、FAAC、FAMAC などの新しいタイプのフッ素化合物を 0.8 pg/m³ 以上の感度で測定に成功した。特に 6:2FAAC は日本大気からのみ、DCTCB は中国大気からのみ検出され発生源の違いを明確にできた。中国では 8:2FTOH が最も高濃度に検出されたが、日本では 6:2FTOH やそれ以外のヨウ素または臭素置換の PFAS の濃度が高い傾向にあった。本技術は実環境大気中の揮発性 PFAS を GC Orbitrap 高分解能質量分析計で測定した初めての報告である。

さらに、機能性活性炭を装備した「大気中 PFAS のガス・粒子同時サンプラー」を用いてサブテーマ 3 で実施する「PFAS 汚染全国調査」により得られた実環境測定データを AI-TOFMS (プロトタイプ) にフィードバックし、機械学習を併用する事で本技術で測定できる PFAS 類の特性を明らかにし、精度・信頼性を向上させた。具体的には、日本と中国で採集した実際の環境試料抽出液について、産総研の OrbiTrap 高分解能網羅分析技術と南京大学の AI-TOFMS 解析を共同で行った。

Air quality Non-targeted analysis of PFAS

Evaluation of non-targeted analysis of PFAS using GC-Orbitrap-HRMS in ambient air samples

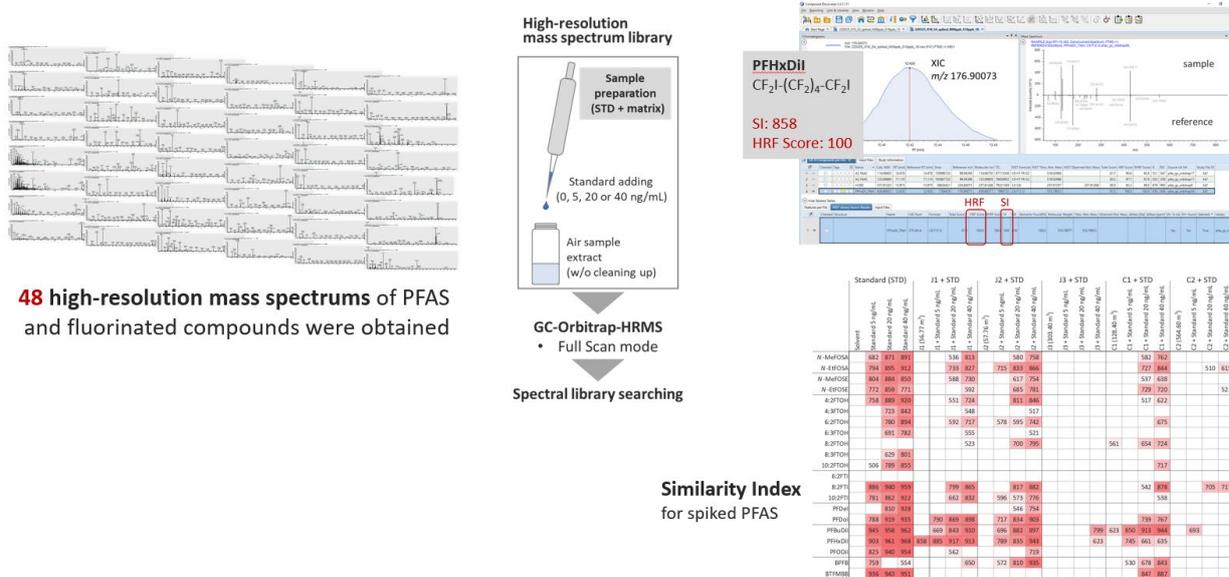


図 1-7 日本と中国で採集した実際の環境試料抽出液の OrbiTrap 高分解能網羅分析解析結果

産総研と南京大学の共同研究の結果、市場で使われている 5000 種類近い PFAS の化学構造から、質量分析で生成する可能性のあるマスフラグメント (CF, CF 他) を特定し、その膨大な組み合わせから測定する条件を設定することで、数千種類の潜在的 PFAS の予見的測定が可能となった。最終的に SWATH 技術を改良した「SWATH-F」と人工知能を組み合わせることで、「数千種類の PFAS」を短時間で測定可能な技術(PFAS-AI)として完成し、目標である 1500 種類の PFAS 測定をはるかに超える新技術となった。

本技術は著作権上公開できないが、SWATH-F と人工知能により開発した「PFAS-AI」による「PFAS 宇宙」解析への挑戦として、中国や欧州で進められている「PFAS 宇宙」解析への挑戦プロジェクトの基礎技術である。

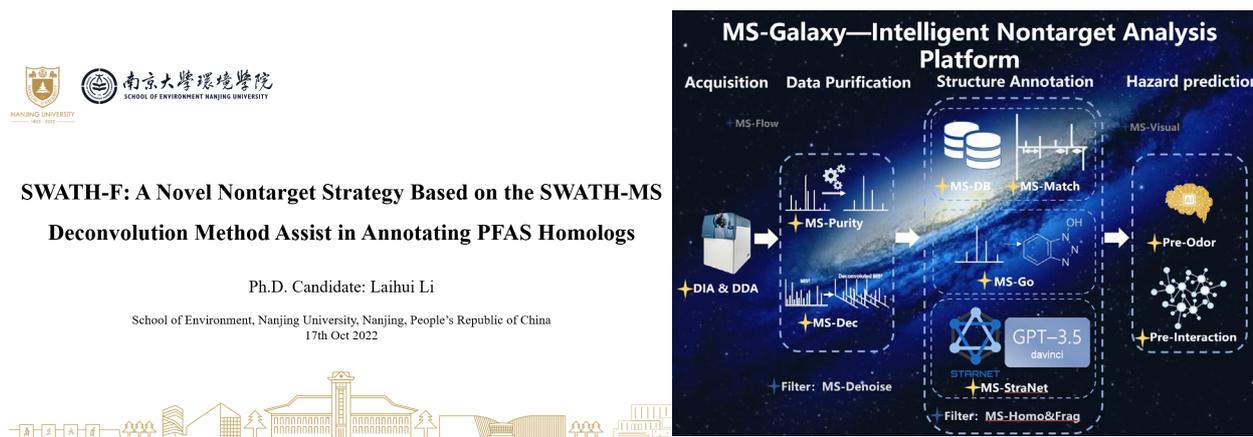


図 1-8 SWATH-F と機械学習により開発した「PFAS-AI」による「PFAS 宇宙」解析への挑戦

これらの新技術を用いて実際の環境試料分析、検出される化合物を解析した結果、水試料について最大 400 種類、大気試料は最大 100 種類しか検出されないことを確認した。この結果は、市販の製品で 5000 種類以上の PFAS が使用されていたとしても、水または大気中に残留する PFAS は最大 500 種類程度に

すぎない(工業生産に直接使用される化学物質は除く)ことを示しており、今後の PFAS 対策の実効性を高める上で大きな進歩が得られた。

Discovery of novel PFASs in waterproof products from Japan via two-layer homolog network and retrospective database mining

Zhaoyu Jiao, Sachi Taniyasu, Nanyang Yu, Xuebing Wang, Nobuyoshi Yamashita, and Si Wei

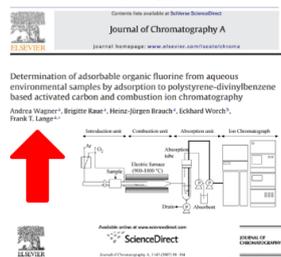
図 1-9 PFAS-AI を用いた日本製撥水製品中の未知の PFAS の発見(投稿中)

PFAS-AI を用いて国内製品中の PFAS 分析を行った結果、10 種類前後の未知の PFAS を発見した(図 1-9)。

現在の PFAS 調査技術の問題点 2 として、水試料については ISO 21675 で 39 種類の PFAS 一斉分析が可能になったが大気試料等、他の媒体についてはいまだに標準分析法が存在しないことがあげられる。そのため、産総研が 2007 年に開発した超高感度燃焼イオンクロマトグラフ (CIC-F) と機能性活性炭を組み合わせた ISO 国際標準分析法を 2022 年 5 月に新規提案した。CIC-F を用いたマスバランス解析技術は、水試料、底質、生物試料について実績があるが、大気試料については現在まで測定が不可能であった。そのため、粒子・ガス一斉捕集装置と CIC-F、その他の高度分析装置を併用することで、大気試料中の PFAS について、マスバランス解析技術を初めて可能にし、IF 10.58 の国際誌に報告した。

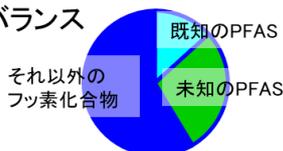
本技術により、環境中の全ての PFAS のマスバランス解析が可能になり、今後の PFAS インベントリ評価の標準技術になると期待される。特に、5000 種類を超える PFAS の個別分析の限界は専門家には周知されているため、特定の化学構造を持つグループとして PFAS 全体のインベントリを把握するアプローチ (バルク分析/マスバランス解析技術) が急速に進んでいる。マスバランス解析技術とは、総フッ素、無機フッ素、有機フッ素の超高感度分析と PFAS の個別分析を併用することで、フッ素化合物全体に占める個々の PFAS の寄与率を指標として環境挙動・汚染状況を評価できる、産総研が 2007 年に開発した技術であり、5000 種類以上の PFAS の個別分析を行わなくても PFAS 全体のインベントリ評価が可能となる。ISO 25101, ISO 21675 に続く、3 つ目の PFAS 国際標準分析法として提案された総フッ素分析法の ISO 国際規格 (ISO/TC 147/SC 2 N 2112) でも産総研開発技術が使われるため、PFAS 研究分野での日本の発言力強化に直結する成果が得られた。

水試料・血液中PFASのマスバランス解析技術が2007年に開発され、土壌などにも応用されている。

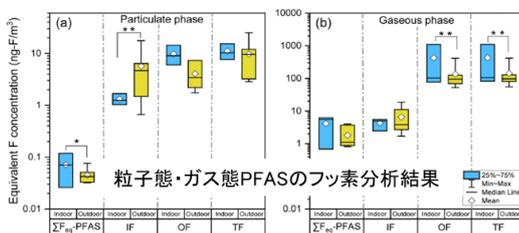


Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water
Yoshi Miyake¹, Nobuyoshi Yamashita^{1*}, Fumitaka Bando^{1,2}, Masaki No^{1,2}, Sachi Tanijama¹, Paul K.S. Lam^{3,4}, Kazuhichiro Kanou^{1,2,5}

水中・土壌中PFASマスバランス



2022年に大気試料中PFASのマスバランス解析技術を新たに開発し、IF: 10.58の国際誌に掲載した。

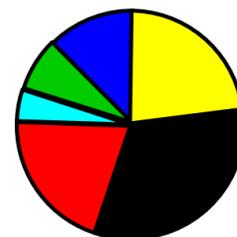


粒子態・ガス態PFASのフッ素分析結果

大気中PFASマスバランス



環境中の全てのPFASマスバランス



本技術により、水・大気・土壌・生物中に存在する、揮発性・不揮発性の全てのPFASが、全てのフッ素化合物に占める寄与率の解析が可能になった。今後のPFASインベントリー評価の標準技術になると期待される。

図 1-10 CIC-F を用いた大気中マスバランス解析技術と環境中の全ての PFAS マスバランスの理解 (成果 2)

本技術を元に、大気中 PFAS 測定法の国際規格、ISO/TC146(大気)の新規提案技術としての規格案草稿を作成し、2024 年 1 月にドイツ環境省に訪問、打ち合わせを行った。その結果、ドイツで開発している大気中 PFAS 捕集技術と比較検討する事で ISO 新規提案を日本とドイツで協調して進めることとなった。

計画以上の成果として、大気中 PFAS 測定技術を開発するために、活性炭系材料の PFAS 吸着特性を評価する過程で、PFAS 分析及び環境修復用 Triporous(トリポーラス)を新規開発した。トリポーラスはソニーグループ株式会社が、世界展開している環境調和型材料である「もみ殻活性炭」であり、これを PFAS 分析・処理用吸着剤として ISO21675 を用いて性能評価した。

トリポーラスについては、従来は環境負荷物質として邪魔者扱いされていた「もみ殻」を用い、高性能活性炭であるトリポーラスを開発し世界ブランドとして展開を検討していたが、衣料品用途以外の展開に苦慮しており、「PFAS 対策技術コンソーシアム」へのソニーグループ入会を契機として PFAS 対策へ有効利用できないか検討を行った。本研究成果をもとに、環境省令和 5 年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」において「エネルギー利用に向けた穀物のマテリアルフロー最適化による機能性材料開発及び実証」として採択され、環境に配慮した循環型社会の実現および、焼却廃棄や埋立により発生する大気汚染物質や温室効果ガスの低減に寄与する基礎技術として検討されている。

国外で実用化されているPFAS環境修復技術をコンソーシアム会員に紹介した結果、半年で特許申請が発出。既に20件以上の国内提案技術が開発されている。

日本人は誰かが実現可能な事を証明すると、類似技術を開発・改良する能力が高い。PFAS対策技術コンソーシアムの活動により国内PFAS対策が軌道に乗りつつある。

日本製吸着剤のほとんどはPFOS, PFOA, PFHxSの3物質だけなら使用可能

ただし短鎖・長鎖・前駆体などの吸着性能は製品ごとに大きく変動するため、目的ごとに使い分けの必要がある。

Triporous™-PFAS (ソニーグループ製) はISO21675で25種類のPFAS吸着性能を証明した初めての日本製吸着剤(14種類の市販吸着剤と3種類のTriporous™製品評価試験から得られた唯一の高性能吸着剤)。

PFAS計測・処理にかかわる様々な技術を客観的に証明する国際標準分析規格としてのISO21675の価値が証明された。



図 1-11 PFAS 対策技術コンソーシアムの協力の下、ISO21675 により性能評価したトリポーラス新規事業の開拓(右図はソニーグループホームページ(<https://www.sony.com/ja/SonyInfo/triporous/>)より)

本研究成果については、多面的な研究展開が進んでいる。2019 年に公表された、稲作環境における PFAS の挙動から(図 1-12)、従来は廃棄やたい肥として環境負荷にもつながっていた、もみ殻から PFAS 対策に必要な吸着剤製品(トリポーラス)を開発することは、高度に環境調和型の PFAS 対策技術の創出につながり、欧州グリーンディール政策にも合致し、ソニーグループの世界販売能力と合わせて、本研究成果の社会実装を約束するものと期待される。

事実、オレルゴ大学・産総研・ソニーグループと共同で申請した FORMAS プロジェクト(スウェーデン政府事業)は Outstanding 評価(35 評点中 34 点)で採択され、多数の関連プロジェクトが進められている。

Accumulation of perfluoroalkyl substances in lysimeter-grown rice in Japan using tap water and simulated contaminated water

Eriko Yamazaki ^{a,b}, Sachi Taniyasu ^b, Kosuke Noborio ^c, Heesoo Eun ^d, Pooja Thaker ^{b,c}, Nirmal J.I. Kumar ^e, Xinhong Wang ^d, Nobuyoshi Yamashita ^{b,*}

^a College of the Environment & Ecology, Xiamen University, Xiamen, 361102, China

^b National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan

^c Department of Agriculture, Meiji University, 1-1-1 Higashi-Mita, Kawasaki, Kanagawa, 214-8571, Japan

^d Chemical Analysis Research Center, National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kamondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, Japan

^e Institute of Science & Technology for Advanced Studies & Research (ISTAR), Sardar Patel Centre for Science and Technology, Vallabh Vidyanagar, Anand, Gujarat, 388-120, India

HIGHLIGHTS

- Lysimeter-grown rice was irrigated with tap water alone or added contamination.
- PFASs were analyzed for rice plant.
- PFOS and PFOA were not detected in white rice.
- PFASs were accumulated in unhulled rice, rice bran, straw and roots.
- FOSA had the highest transfer factor from soil to rice, similar to N and P.

GRAPHICAL ABSTRACT

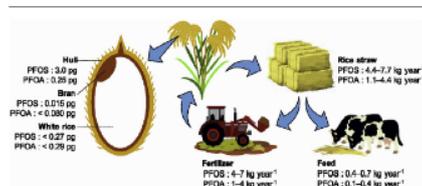


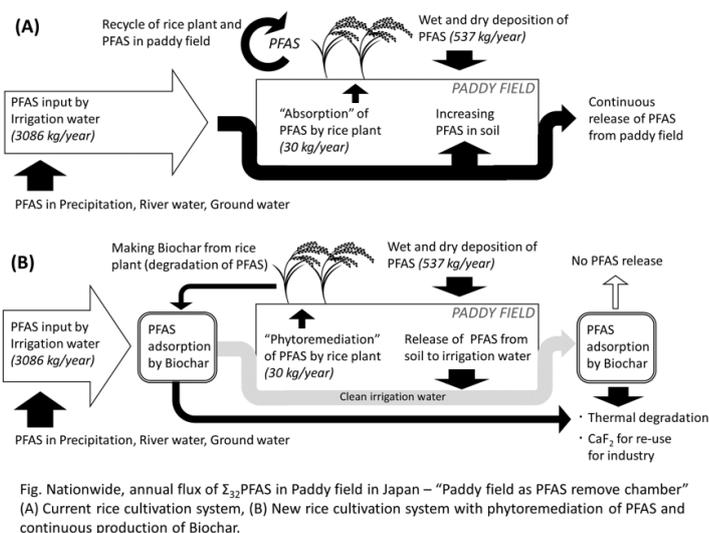
図 1-12 稲作環境における PFAS の挙動 (Chemosphere, 2019, 231, 502-509)

特に、図 1-13 は、局地的環境修復だけではなく、アジア全域に存在する PFAS について、アジア文化の根本でもある「稲作」によって環境中より取り除く技術と評価法を解説したものである。

このアイデアは、特定地域の PFAS を特定技術を用いて回収・分解するローカルな PFAS 環境修復技術の概念を塗り替え、地球規模で PFAS を環境から除去できる提案を国際誌に投稿済みである。これは世界に大きく後れを取っている日本の PFAS 対策技術が、アジアにおける PFAS 対策の基幹技術となり得ることは、今後の国際的 PFAS 安全管理において、日本の研究力の発信と国際的発言力強化に直結する。

Biochar from paddy field, a solution to reduce PFAS pollution in the environment.

Nobuyoshi Yamashita^{1*}, Leo Yeung², Eriko Yamazaki³, Sachi Taniyasu¹, Nobuyasu Hanari³



PFAS環境調査・リスク評価など、対策の初期段階で足踏みするのではなく、「広域環境からPFASを取り除く」、具体的技術を提案した。

特に、アジア経済・文化の基幹である「稲作農業」を有効利用する事で、PFAS汚染の拡大を防ぎ、効率的なPFAS環境修復を可能にする技術を、ソニーグループ製もみ殻活性炭であるTriporous-PFASとPhytoremediation(植物を用いた環境修復)の組み合わせで実現した。

本成果により欧州に大きく後れを取っている日本のPFAS対策技術が、アジアにおけるPFAS対策技術の基幹技術として世界に注目される契機となる。

図 1-13 稲作起源の生物炭を用いたアジア環境中 PFAS の効率的除去 (投稿中)

研究計画と異なる点は二点ある。一つはサブテーマ 2 で予定していた水試料中揮発性 PFAS 分析技術をサブテーマ 1 で開発し、サブテーマ 3 で検証したことである。もう一つはサブテーマ 3 で予定していた「新技術普及のための産業界連携体制の確立」について、産業界だけではなく、産学官連携も可能な産総研コンソーシアム、「PFAS 対策技術コンソーシアム」として 2021 年 6 月に設立した。これらの変更はいずれも、サブテーマ参加機関の民間企業で実現が困難なことが明らかになった課題をサブテーマ 1 に吸収しただけでなく、当初の計画を大きく超える成果を得ることができた。

特に、主にサブテーマ 2 で予定していた「PFAS 環境修復材料の開発」について、70%程度の成果にとどまったため、サブテーマ 1 の予想以上の研究成果であるトリポーラスを用いた PFAS 環境修復技術の開発を、2023 年度に参画した、株式会社竹中工務店と株式会社環境総合リサーチで行った。その結果の概略を以下に示す。

トリポーラスを用いた PFAS 処理技術の検討-1

特に、主にサブテーマ 2 で予定していた「PFAS 環境修復材料の開発」について、70%程度の成果にとどまったため、サブテーマ 1 の予想以上の研究成果であるトリポーラスを用いた PFAS 環境修復技術の開発を、2023 年度に参画した株式会社竹中工務店と株式会社環境総合リサーチで行った。その結果の概略を以下に示す。

まず、一般的に PFAS 吸着に使用されている Filtrasorb400 とトリポーラスについて PFAS 汚染地下水を用いた吸着性能比較試験を行った(図 1-14)。その結果トリポーラスの使用により従来活性炭よりも大幅に吸着効果の向上が認められた。

次に適用濃度レベルを評価した結果、活性炭添加量 2.5 g/L で地下水中 PFAS のほとんどが吸着できた(図 1-15)。

次に土壌中 PFAS の安定化効果を評価した結果、試験試料 1 リットル当たり 5 g のトリポーラスの添加により、土壌中の PFAS の溶出が防止できることが判明した(図 1-16)。

j

環境修復材料を用いたPFAS含有地下水の吸着試験

■実験条件

振とう速度・時間：150rpm、1時間
 使用地下水：某所より採取
 使用吸着材

Triporous TP-AC010 (Sony製)

※もみ殻系活性炭

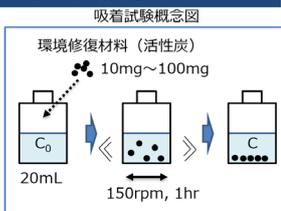
※粒径D₅₀ 60μm

Filtrisorb400 (Calgon Carbon製)

※石炭系活性炭

※粒径：0.55-0.75mm程度

■PFAS分析方法：ISO 21675:2019

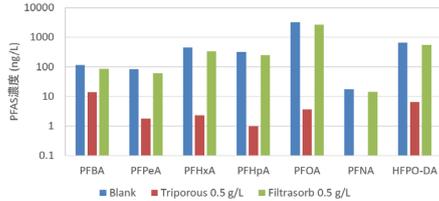


種類	濃度 (ng/L)
PFBA	110
PFPeA	83
PFHxA	440
PFHpA	310
PFOA	3100
PFNA	15
HFPO-DA	540

※PFBS, PFHS, PFHs, PFOS, PFDS, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, 6-2FTSA, 8-2FTSA, 8-2FTSA, 8-2FTSA, 8-2FTSA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFTeDA, PFHxDA, PFQnDA, 8-2FTUCA, 8-2diPAP, DONIAは定量下限以下

PFAS汚染地下水の吸着試験 ①活性炭の違いによる影響

■PFAS濃度の変化



■除去率(%)

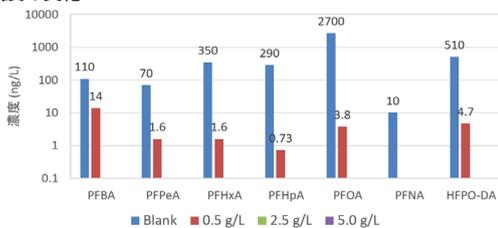
	Triporous TP-AC010 0.5 g/L地下水	Filtrisorb400 0.5 g/L地下水
PFBA	87.8%	26.5%
PFPeA	97.9%	29.8%
PFHxA	99.5%	25.8%
PFHpA	99.7%	22.2%
PFOA	99.9%	18.5%
PFNA	100%	17.1%
HFPO-DA	99.0%	18.2%

Triporous活性炭で高いPFAS除去率を示す

図 1-14 PFAS汚染地下水Filtrisorb400とトリポーラスの吸着性能比較試験

PFAS汚染地下水の吸着試験 ②添加量の影響

■PFAS濃度の変化



■除去率(%)

	Triporous TP-AC010 0.5 g/L地下水	Triporous TP-AC010 2.5 g/L地下水	Triporous TP-AC010 5.0 g/L地下水
PFBA	87.3%	>95.5%	>95.5%
PFPeA	97.7%	>99.3%	>99.3%
PFHxA	99.5%	>99.9%	>99.9%
PFHpA	99.7%	>99.8%	>99.8%
PFOA	99.86%	>99.98%	>99.98%
PFNA	>94.8%	>94.8%	>94.8%
8-2diPAP	>95.2%	>95.2%	>95.2%
HFPO-DA	99.1%	>99.6%	>99.6%

活性炭添加量2.5 g/L-地下水で全てのPFASが定量下限以下まで除去された

図 1-15 PFAS汚染地下水浄化のためのトリポーラスの有効量

環境修復材料を用いたPFAS含有土壌の安定化試験

■実験条件

攪拌速度・時間：65rpm、10分

使用土壌：某所より採取

使用吸着材

Triporous PS (Sony製)

※もみ殻系活性炭

※粒径 2~4μm

分散材

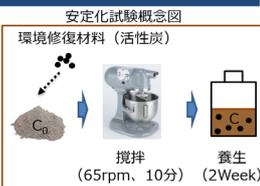
ポリアクリル酸Na 0.75 g/L-土壌

■PFAS分析方法

土壌含有量：農水R3法準用

土壌溶出量：前処理(環境庁告示46号)

溶出液分析：ISO21675

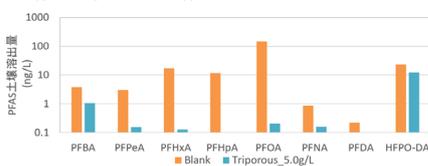


種類	濃度 (ng/L)
PFBA	3.4
PFPeA	3.1
PFHxA	13
PFHpA	9.8
PFOA	120
PFNA	0.92
PFDA	0.31
HFPO-DA	14

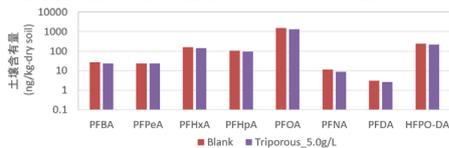
※PFBS, PFHS, PFHs, PFOS, PFDS, FOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, 6-2FTSA, 8-2FTSA, 8-2FTSA, 8-2FTSA, PFUnDA, PFDoDA, PFTeDA, PFTeDA, PFHxDA, PFQnDA, 8-2FTUCA, 8-2diPAP, DONIAは定量下限以下

PFAS汚染土壌の安定化試験 ②土壌溶出量、土壌含有量

■PFAS土壌溶出量 (≒地下水へ溶け出す形態のPFAS量)



■PFAS土壌含有量の変化 (≒土壌に含まれるPFAS総量)



環境修復材料は土壌中PFASを地下水へ溶出しにくい形態に安定化しリスク低減

図 1-16 トリポーラスによるPFAS汚染土壌の安定化試験

験)

実際の自動車部品製造工場からの排水を用いてトリポラスによるPFAS除去効果を実証した(図1-17)。その結果ほとんどのPFASはトリポラスを使用することで従来活性炭よりも除去効果が高かった(図1-18)。

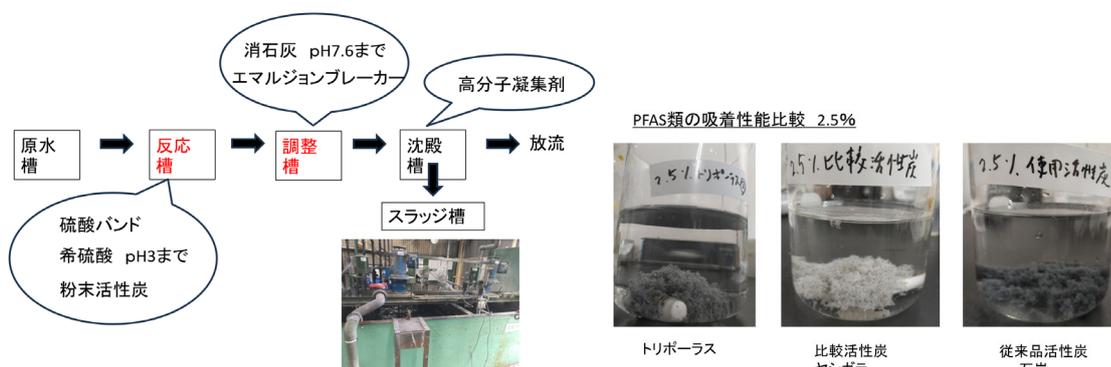


図 1-17 実際の自動車部品製造工場排水処理工程でのトリポラス評価試験

PFAS類の吸着性能比較

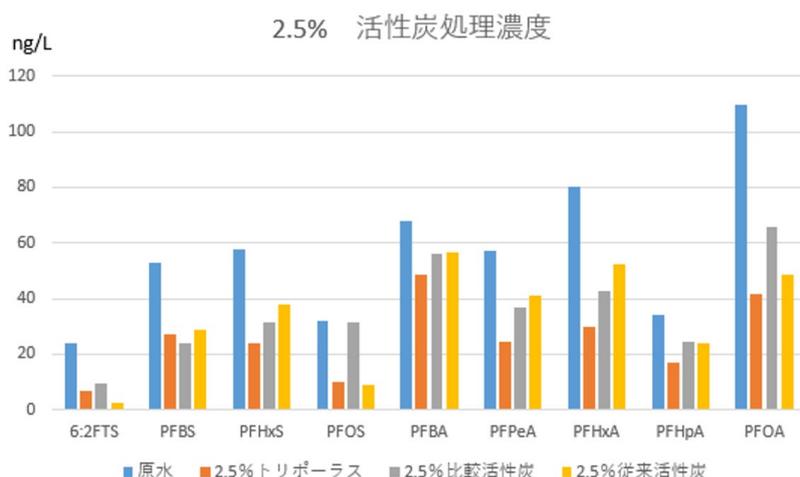


図 1-18 実際の自動車部品製造工場排水原水中PFASのトリポラスによる除去効果

5. サブテーマ 1 研究目標の達成状況

サブテーマ 1 の達成状況は以下の通り

- 1) AI-TOFMS技術のプロトタイプについて、高分解能質量分析計やタンデム質量分析計との比較、既存技術やISO21675・EPA法との相互比較性を確認した (達成度100%)
- 2) サブテーマ3で得られた実環境データをAI-TOFMSにフィードバックし、ディープラーニングを併用する事で分析精度を向上させた (達成度100%)
- 3) SWATH-Fと人工知能網羅分析技術により3000種類以上のPFASの予見的測定が可能となり、目標である約1,500種類のPFASを大きく超える成果を得た。(測定可能数3000種類として目標数の2倍で達成度200%)
- 4) 成果2と成果7で開発した大気中PFASマスバランス解析技術について、ISO/TC146(大気)の新規提案草案をドイツ標準化組織と打ち合わせ、ドイツ技術と合わせて共同提案計画を進めている。ISO/TC147(水質)では吸着体有機フッ素(AOF)分析法をISO/TC 147/SC 2 N 2112として提案済み。さらに抽出体有機フッ素(EOF)の標準分析法の規格化をスウェーデン規格協会と連携して進めている。(1件の規格提案が目標のため、3件で達成度300%)
- 5) 当初目標以外の研究成果として、ソニーグループと行ったPFAS対策技術用トリポラスの開発や、株式会社竹中工務店・株式会社環境総合センターのPFAS環境修復材料実用化等、サブテーマ

2の達成目標70%を十分埋め合わせ、想定以上の研究成果につながった。特に環境省令和5年度「地域共創・セクター横断型カーボンニュートラル技術開発・実証事業」や2024年度推進費課題「5-2401 環境中PFAS の包括的評価を目指した総PFAS スクリーニング測定技術の開発(環境省推薦課題)」等、新規・継続事業に本研究成果が採用されている。

II-2 サブテーマ2「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」

[サブテーマ2 要旨]

サブテーマ2では、機能性活性炭GAIACを用いた「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、ユーザーのコメントを受けた改良を行い、3つのオプション品を加えただけでなく、現状品との性能比較を実施できたことから、十分目標を達成したと考える。また、新たに機能を付加した新材料を用い「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーを開発し、これについて特許化と製品化を行うことが目標であった。新型サンプラーのプロトタイプを開発し、それを用いた水試料中の中性PFASの最適条件を設定し、イオン性PFASではISO 21675:2019を適用することで、添加回収試験ではあるが超純水試料でのデータ取得が可能となった。また、当該研究課題以前に申請した特許ではあるが、得られたデータを用いて内容補正を実施できた。一方で、実環境試料への適用可否が判断できなかったために製品化には至らなかった。よって、目標にはやや及ばないが一定の成果を挙げられたと考えられた)。さらに、「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」および「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーをサブテーマ1,3と共有し、普及を目指すことを目標とした。すでに販売されている「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」では、各年度で目標販売台数（国内5台、国外2台。研究期間中に国内計15台、国外6台）に対して、国内21台、国外3台と、目標にはやや及ばないが一定の成果を挙げられたと考えられる。一方で、新型サンプラーはプロトタイプまでの開発であったため、サブテーマ間の共有ができなかったが、GAIACの新たな特性を把握することができ、今後の製品開発の応用データを取得することができた。

新材料を用いた環境修復性能を実験室内で確認するための技術開発では、GAIACに吸着させたPFASを超高温水で洗浄し、得られた試験液をHPLC-UV、LC-MS/MSやGC-MS/MSで評価することで、実験室ステージやパイロットステージではあるが、繰り返し使用が可能なGAIACを用いたPFAS処理技術を開発することができた。活性炭評価で一般的な比表面積やイオン交換能だけでなく、サイズ排除効果などを加えることで、吸脱着性能の指標化を一定程度可能にでき、それに基づいた技術の特許申請を3件行った。

PFASの漏洩現場を想定した環境修復を可能とする吸着剤の評価および実用化では、パイロットステージで、水道水を洗浄水として利用することが困難であることが明らかとなったため、イオン交換樹脂・RO膜での処理水を洗浄水として利用できることを明らかにした。漏洩現場の想定濃度を多くの対象PFASで準備することは困難であったため、PFOSとPFOAのみであったが、実用化スケールでの処理が可能であることを確認し、実用化の目途をつけることができた。加えて、PFASを含有したGAIAC廃棄物を、燃焼炉で焼却処理することで、分解率99.999%以上を実現し、さらには、フッ素の回収技術として水酸化カルシウムとの高温炉内での反応によりフッ化カルシウムとしての回収が試薬レベルだけでなく、PFASを含有したGAIACでも可能であることを明らかにした。

1. サブテーマ2 研究開発目的

サブテーマ2では、以下列挙した項目ごとに研究開発を行った。

- ・イオン性・中性PFASや未知の関連物質のマルチメディア迅速計測技術に必要な装置である「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発すること。
- ・「フルオロテロマーアルコールなど水試料中の揮発性PFAS」と「PFOS/PFOA等イオン性のPFAS」の同時捕集を可能にする新技術・製品を開発すること。
- ・開発した製品はサブテーマ1,3で検証し、国際普及を目指すこと。
- ・化学分析用のGAIACを改良する事で環境漏洩したPFASの回収処理が可能な環境修復材料を開発すること。（既存技術での使い捨てではなく、飲料水の連続処理など、プラントレベルの環境修復事業にも適用できることを踏まえて）。
- ・泡消火剤などのPFAS漏洩現場において、開発した製品の環境修復性能を評価し、実用化の目途をつけること。
- ・深化させた活性炭材料を他のPOPs化合物にも適用し、得られた結果を関連標準物質の参照値と比較す

ることで、その機能の拡張性評価も行うこと。

2. サブテーマ2 研究目標

サブテーマ2	「機能性を付加した活性炭材料によるペルフルオロアルキル化合物「群」の捕集および環境修復材料の開発」
サブテーマ2 実施機関	産業技術総合研究所計量標準総合センター、フタムラ化学株式会社
サブテーマ2 目標	4:2FTOH等の高揮発性フルオロテロマーアルコールの捕集を可能にした機能性活性炭GAIACと関係する三件の特許の新技術シーズを深化させることで、イオン性・中性PFASや未知の関連物質のマルチメディア迅速計測技術に必要な装置である「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発する。同様に「フルオロテロマーアルコールなど水試料中の揮発性PFAS」と「PFOS/PFOA等イオン性のPFAS」の同時捕集を可能にする新技術・製品を開発する。開発した製品はサブテーマ1, 3で検証し、国際普及を目指す。また化学分析用のGAIACを改良する事で環境漏洩したPFASの回収処理が可能な環境修復材料を開発する。特に、天然材料起源の活性炭とは異なり、特殊な人工樹脂から生成したGAIACは、PFAS吸着だけではなく脱離も容易であるため、既存技術での使い捨てではなく、飲料水の連続処理など、プラントレベルの環境修復事業にも適用できる。本研究では、泡消火剤などのPFAS漏洩現場において、開発した製品の環境修復性能を評価し、実用化の目途をつける。さらに、深化させた活性炭材料を他のPOPs化合物にも適用し、得られた結果を関連標準物質の参照値と比較することで、その機能の拡張性評価も行う。以上により、行政ニーズ(3-1) 新規又は次期フッ素系化合物 POPs 及び関連物質で、市中にあつてそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、また、その関連物質のうち、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備や、物質の性質から考えられる処理要件等の確立を行うこと、に直結する研究成果を得る。

3. サブテーマ2 研究開発内容

サブテーマ2では、上述の研究目標に記載の通り、多くの研究開発内容が盛り込まれている。ここでは、以下列挙した項目ごとに研究開発内容を説明する。

- 1) イオン性・中性PFASや未知の関連物質のマルチメディア迅速計測技術に必要な装置である「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を開発すること。
- 2) 「フルオロテロマーアルコールなど水試料中の揮発性PFAS」と「PFOS/PFOA等イオン性のPFAS」の同時捕集を可能にする新技術・製品を開発すること。
- 3) 開発した製品はサブテーマ1, 3で検証し、国際普及を目指すこと。
- 4) 化学分析用のGAIACを改良する事で環境漏洩したPFASの回収処理が可能な環境修復材料を開発すること。（既存技術での使い捨てではなく、飲料水の連続処理など、プラントレベルの環境修復事業にも適用できることを踏まえて）。
- 5) 泡消火剤などのPFAS漏洩現場において、開発した製品の環境修復性能を評価し、実用化の目途をつけること。
- 6) 深化させた活性炭材料を他のPOPs化合物にも適用し、得られた結果を関連標準物質の参照値と比較することで、その機能の拡張性評価も行うこと。

1) では、研究計画に基づき、4:2FTOH等、高揮発性フルオロテロマーアルコールの高感度分析を可能にした機能性活性炭GAIACを用いた「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」（2020年度に販売開始）について、ユーザーのコメントを受けた改良を行うこととした。

2) では、研究計画に基づき、新たに機能を付加した新材料を用い「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーを開発し、これについて特許化と製品化を行うこととした。

3) では、「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」および「水試料中のイオン性・中性PFASの全分

析」を可能にする新型サンプラーをサブテーマ1,3と共有し、普及を目指した。「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」はすでに販売開始されているため、各年度で目標販売台数を設定した（国内5台、国外2台。研究期間中に国内計15台、国外6台）。

4)では、研究計画に基づき、新材料を用いた環境修復性能を実験室内で確認することとした。機能性活性炭GAIACは天然材料起源の活性炭とは異なり、吸着したPFASの脱離・再利用が可能なことから、PFAS環境漏洩現場での化学物質吸着・脱離回収を連続ラインで行うための技術開発を目指した。5)では、研究計画に基づき、事業所から環境への排出抑制を可能とする吸着剤およびPFASの漏洩現場において、環境修復を可能とする吸着剤の評価および実用化の目途をつけることとした。また、機能性活性炭GAIACは既存の活性炭とは大きく異なり、吸着したPFASの脱離・再利用が可能であるが、製品寿命により、最終的には吸着剤自体の廃棄処理が必要である。そのため廃棄物として安全に処理を行うと同時に、産業資源であるフッ素の回収も可能な技術を開発することとした。予備試験により「加熱回収による再利用」と「電気化学的高温処理による分解」の有効性が確認されているため、これらを中心に最終処理・フッ素回収技術を可能にする方法を総合的に検証した。

6)では、研究計画には記載がなかったが、他化合物への適用から、活性炭材料の機能に関する拡張性を評価することとした。

以上により、行政ニーズ(3-1)新規又は次期フッ素系化合物POPsおよび関連物質で、市中にあつてそれらを含む廃棄物や使用済み製品等を特定するとともに更に特に含まれる関連物質を特定すること、また、その関連物質のうち、分析方法が確立されていないものの分析方法又はそれらも含めた網羅的な分析方法の整備や、物質の性質から考えられる処理要件等の確立を行うこと、に直結する研究成果を得ることを目指した。

4. サブテーマ2結果及び考察

1)得られたユーザーコメントは、「台座」「雨傘」「虫防止網」の追加であった。台座により大気捕集中の直立安定性が増すこと、雨傘により雨天時サンプリングの適用性を高めること、虫防止網により捕集精度を安定化させることが改良内容の概要であった。追加項目すべてにおいて設計図面をおこし、プロトタイプを作成、現状品の改良版(図2-1)とした。なお、雨傘・虫防止網の追加による粒子捕集能(特に $>10\ \mu\text{m}$ の粒子)の変化に関しては、実験データを取得して現状品と改良版とでその結果を比較した。結果として、その差が30%以内であったことから、差異なしと結論づけた。



図2-1 改良版「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」

2) 「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーの開発では、パーミアンドトラップ法の原理に基づいた製品開発を行った。概念図を図2-2に示す。

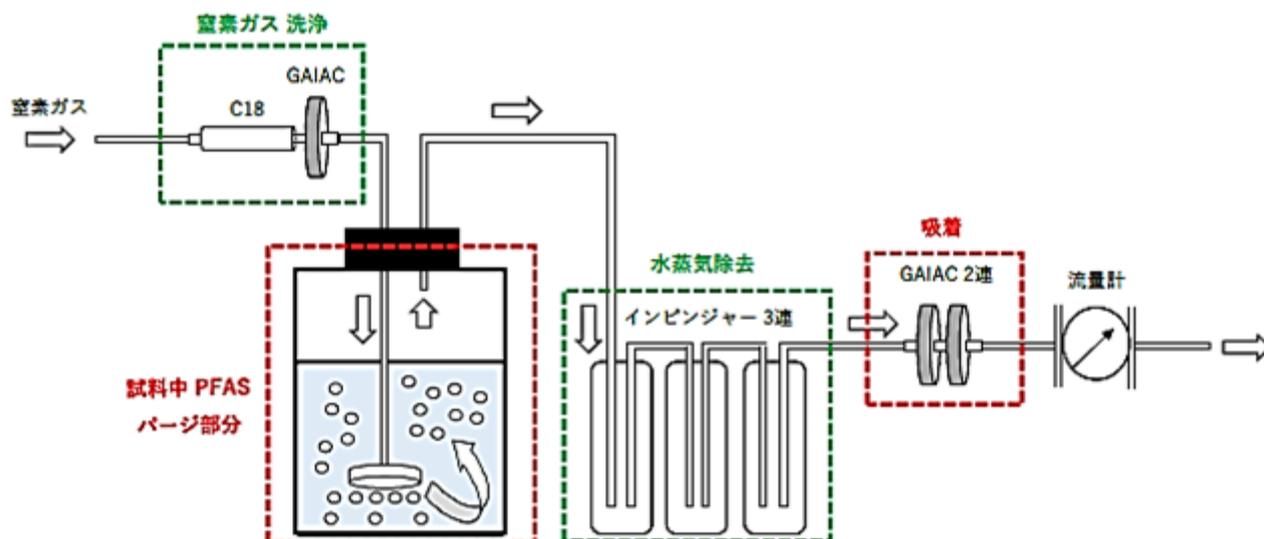


図2-2 本研究課題での新型サンプラー概念図

水試料をパーミアンドトラップ装置の受器に入れ、中性PFASはパーミアンドトラップ法の原理に基づき、パーミアンガスの循環により気化させた後にトラップ管としてディスクハウジングにパッケージした機能性活性炭GAIACに吸着・捕集した。イオン性PFASは受器に残った水試料をSPE法（ISO 21675：2019を参照）により評価した。受器やパーミアンガス発生部は通常ガラス製であるため、当該課題ではポリプロピレン製の受器を準備し、パーミアンガス発生部を高密度ポリエチレン製に変更した。これらの変更により、PFASの受器への吸着を抑制できただけでなく、中性PFASの効率的な気化が実現した。また、条件検討により温度、パーミアンガス流量、パーミアン時間や受器の超音波アシストありなしなどの評価を行い、最適条件を決定した（表2-1）。

表2-1 本研究課題でのパーミアンドトラップ法の最適条件

温度	パーミアンガス流量	パーミアン時間	超音波アシスト
40℃	2 mL/min	45分	あり

次に、決定した最適条件を用いて、中性PFAS 15種に関する添加回収試験を実施した。複数回 ($n=3$) 実施した結果を表2-2に示す。結果として、評価対象PFASに関して67%~97%の回収率が得られており、実環境試料への適用可能性が十分と考えられた。ただし、プロトタイプの開発や条件検討に想定以上の時間を要したため、実環境試料への適用可否の確認が困難となり、サブテーマ1, 3での検証はできなかった。一方で、ディスクハウジングにパッケージしたGAIACでの中性PFASの捕集は実現可能であることが添加回収試験から明らかとなったが、GAIACの処理バッチによっては6:2FTOHやPFBAのブランクが高めの事例も確認されたため、効果的な洗浄方法を検討している。

表2-2 パーミアンドトラップ法での中性PFASの添加回収試験結果 ($n=3$)

中性PFAS	回収率 (%)	備考 (同位体標識体の回収率 (%))
6:2FTI	73±4	
8:2FTI	78±4	

10:2FTI	86±12		
PFBuDiI	74±6		
PFHxDiI	70±8		
PFODiI	73±6		
4:2FTOH	81±3	d_4 -4:2FTOH	72±2
4:3FTOH	86±2		
6:2FTOH	97±6	d_2 - ¹³ C ₂ -6:2FTOH	73±4
6:3FTOH	90±1		
8:2FTOH	93±2	d_2 - ¹³ C ₂ -8:2FTOH	80±3
8:3FTOH	94±5		
10:2FTOH	92±4	d_2 - ¹³ C ₂ -10:2FTOH	87±1
N-MeFOSA	81±3	d_5 -N-MeFOSA	67±5
N-EtFOSA	70±8		

3) 機能性活性炭GAIACを用いた「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」(2020年度に販売開始)について、販売代理店であるジーエルサイエンスのホームページ上にサンプラーの仕様を掲載するだけでなく、添加回収試験および実環境試料の分析データを掲載したアプリケーションノートを提供した。また、英語版のアプリケーションノートを掲載するだけでなく、国外商業誌(文献44)にも製品情報を掲載し、国内外研究機関への販売促進を行った。結果として、販売台数は国内21台(目標達成)、国外3台(目標の半分)であった。一方、水試料用の新型サンプラーに関しては、上述の通りにプロトタイプ作成までしか実施できなかったため、製品化には至らず、数値目標を設定することが困難であった。なお、関連特許は本課題開始前にパージアンドトラップ法に関する内容で出願済であることから、当該課題の成果とは位置づけられない。ただし、本課題開始後、当該課題の実施の権利範囲に入るように、補正で請求項に追加するよう修正している。

4) 新規機能性活性炭の環境修復性能においては、物理化学的性質の異なる複数種類のGAIACを新規で開発し、それらを比較・評価した。また、実用化を踏まえるために、処理水量を段階的に評価する計画とした(表2-3)。各ステージで重点確認項目(特に対象物質)を設定し、実験を行った。

表2-3 環境修復性能評価の概要

ステージ	処理水量(L)	確認項目	対象物質数(化合物名または呼称)
実験室	0.1	評価手法の比較	2(TFAとPFOA)
パイロット	5	多成分PFASへの適用	26(イオン性・中性)
実用化*	50	水道水での評価	2(PFOSとPFOA)

*実用化は5)で詳述。

環境修復材料には、環境水等の実環境試料からPFASを除去する機能(吸着能)と環境試料から取り除いたPFASを回収する機能(脱着能)が要求される。そこで実験室ステージでは、代表的なPFASとして選定したトリフルオロ酢酸(TFA)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA)について、HPLC法により吸着および脱着性能を評価した。この際、PFAS脱着法として、超高温水またはアルカリ液を用いた洗浄法、または真空加熱による脱着法をそれぞれ採用し、これら方法についてPFASの脱着性能を比較した。また、複数の機能性活性炭GAIACのなかでも、環境修復材料としてより効果的な材料を判別するため、物理化学的特性(サイズ排除効果・イオン交換能・疎水性吸着能)を環境修復性能の評価項目に加えて、HPLC-UVでの判断基準として考慮した。開発した材料について、TFAとPFOAの吸着・脱着性能を評価した結果を表2-4に示す。脱着法として超高温水・アルカリ液・真空加熱を用いた際の脱着性能を比較するため、TFAとPFOAを既知量吸着させた材料からの回収率を評価したところ、超高温水洗浄により、材料に吸着した両物質を0.5時間程度でほぼ100%回収できることが明らかとなった。PFOAにおいて、真空加熱では24時間程度で50%程度の回収率であり、アルカリ液では0.5時間程度で60%程度回収できたことか

ら、脱着性能（回収する機能）としては、超高温水>アルカリ液>真空加熱の順であることが明らかとなった。

表2-4 検討材料の各試験法による脱着率

洗浄法	材料A'	材料B'	材料C'
超高温水	58%(0.5時間)	64% (0.5時間)	109% (0.5時間)
アルカリ液	-	-	64% (0.5時間)* 93% (0.5時間)**
真空加熱	-	-	45% (20時間)* 82% (20時間)** 62% (3時間)**

*はPFOA、**はTFAの実験データを示す。超高温水の結果はTFAとPFOAの混合物としての実験データである。フィルター状のGAIAC (9 mmφ、5枚、約0.05 g) を使用し、吸着条件は流速0.5 mL/min、脱着条件は、超高温水では温度150 °Cで流速3.0 mL/min、アルカリ液では温度70 °Cで0.01 mol/L水酸化ナトリウム水溶液を流速3.0 mL/min、真空加熱では温度150 °Cで真空度-90 kPa~-70 kPaとした。

物理化学的特性について3種類の機能性活性炭間では、イオン交換能や疎水性吸着能に有意な差はなかったが、比表面積・全細孔容積には差異が認められ、これらの値が小さい材料ほど脱着性能が優れていることが示唆された（表2-5）。

表2-5 検討材料の物理化学的特性

物理化学的性質		材料A'	材料B'	材料C'
イオン交換容量 (meq/g)	全酸性基*	0.13	0.15	0.17
	フェノール性水酸基*	0.08	0.10	0.11
	ラクトン*	0.05	0.05	0.05
	カルボキシル基*	0.00	0.00	0.00
吸着定数 (対数値)	アセトン**	-3.0	-3.2	-2.9
	2-ブタノン**	-2.5	-2.6	-2.4
	ニトロメタン**	-3.0	-3.2	-2.9
	1-ニトロプロパン**	-2.2	-2.3	-2.1
BET比表面積 (m ² /g)		1,582	1,780	1,233
平均細孔直径 (nm)		1.62	1.70	1.63
細孔直径 (モード径) (nm)		0.66	0.70	0.58
全細孔容積 (cm ³ /g)		0.64	0.73	0.50

*はイオン交換能、**は疎水性吸着能のデータを示す。イオン交換能の条件は以下のとおり（活性炭と0.05 Nの各アルカリ溶液を三角フラスコで24時間振とうし、濾過した。濾液の一部を分取し、0.1 N塩酸で逆滴定を行った。炭酸水素ナトリウム水溶液で終点pH 3.77としてカルボキシル基、炭酸ナトリウム水溶液で終点pH 4.21としてカルボキシル基+ラクトン、水酸化ナトリウム水溶液で終点pH 4.9としてカルボキシル基+ラクトン+フェノール性水酸基量を測定し、各官能基量を算出した）。疎水性吸着能のHPLC条件は、移動相70%メタノール水溶液 (v/v)、流速1.0 mL/min、カラム温度40 °C、検出波長220 nmと254 nmとした。

なおサイズ排除効果は、分子量196から約10万までで評価し、機能性活性炭間で差異が確認できたが（表2-6）、このパラメータの影響詳細については将来の精査項目としたい。

表2-6 ポリスチレンを用いた検討材料のサイズ排除効果評価結果

指標物質	活性炭細孔への侵入		
	材料A'	材料B'	材料C'

2, 4, 6-トリフェニル-1-ヘキセン (スチレン3量体、分子量312)	○ (保持時間： 182分)	○ (保持時間： 131分)	○ (保持時間： 66分)
PS std. A-300 (スチレン4量体、分子量453)	×	○	×
PS std. A-500 (分子量589)	×	△	×
PS std. A-1000 (分子量1013)	×	×	×

※HPLC条件は、移動相クロロホルム、流速0.5 mL/min、カラム温度40 °C、検出波長254 nm。

結果として、超高温水での洗浄により、繰り返し吸脱着性能を示すことが確認でき、かつ物理化学的特性から活性炭選定の指標を探ることも可能となった。これら知見をもとに、関連特許を3件（成果41-43）申請した。

続いてパイロットステージでは、得られた知見をもとに処理水量を増大するだけでなく、対象PFASも拡大し、本技術の応用研究を行った。そのため、測定装置をHPLC-UVからLC-MS/MSとGC-MS/MSに変更した。特に、対象物質の増加により、親水性の高いPFASや疎水性の高いPFASを同時に評価することになったため、機能性活性炭GAIACからの破過量の評価、破過量の試料水濃度および流量依存性の評価、並びに疎水性の高いPFASの脱着評価を行い、実際の対象PFASの脱着率を評価するパイロットステージの実験条件を決定することとした。

本研究で対象とするPFASの中で、最も炭素鎖の短いペルフルオロカルボン酸、ペルフルオロスルホン酸、およびフルオロテロマーアルコールであるペルフルオロプロパン酸 (PFPrA)、ペルフルオロエチルスルホン酸 (PFEtS)、および4:2FTOHについて同一条件で破過時間を測定したところ、GAIACからの破過時間が最も短い対象PFASは、PFPrAであることが判明した。次にPFPrAを対象として、破過時間の試料濃度依存性を評価した。その結果、PFPrA濃度が500 ng/gの試料水を用いた場合、300 μg/gの試料水と比較して、破過時間が約140倍長くなり、破過時間は試料水中のPFAS濃度に大きく依存することが判明した。また、フィルター径が8 mmφと21 mmφのGAIACフィルターについて、線速度が同じ条件でPFPrAの破過量を測定したところ、線速度が同じであれば破過量は通液流量に依存しないことが明らかとなった。さらに、対象PFASの中で最も疎水性の高い（炭素鎖の長い）ペルフルオロドデカン酸 (PFDoDA) についても、GAIACからの脱着条件を評価した。なお、PFDoDAの脱着条件検討を進める過程で、GAIACからのPFASの脱着量だけでなく、脱着処理後のGAIACへのPFAS残存量の評価も必要であることが判明した。そこで、GAIACに残存したPFASを溶媒で抽出・定量する方法を確立し、これを用いて評価を行った。150 °Cの高温高圧水による脱着操作では、PFDoDAは完全に脱着されず、試験に供したPFDoDAの47%がGAIACに残存していたのに対して、200 °Cの高温高圧水による脱着では、PFDoDAの残存率は0.2%となった。この結果より、脱着条件を200 °Cと決定した。また、その後の実験において200 °Cの超高温水中で、PFOAが1H-ペルフルオロヘプタンに分解することが判明したことから、PFDoDAも分解してフルオロアルカンに変化した可能性が考えられた。これらの結果を基に、パイロットステージにおける試料水の送液時間、試料濃度、通液流量、および脱着温度を決定し、27種類のPFASについて脱着率を評価した。

表2-7中の26種類のPFASについて、200 °Cの超高温水を用いた場合の脱着効率を評価した結果、炭素鎖長が5以上のペルフルオロスルホン酸等の疎水性が高いPFASについて、脱着率が低くなる（およそ0%）とともに、脱着操作後のGAIACへの残存率が大きくなった（21-82%）。この結果は、200 °Cの超高温水では、これらのPFASをGAIACから十分に脱着できないことを示しており、これを改善するために脱着溶媒にエタノールを添加することとした。10% (v/v)、30% (v/v)、および50% (v/v) エタノール水溶液について検討したところ、脱着溶媒を200 °Cの30% (v/v) エタノール水溶液とすることで、26種類のPFASをGAIACから十分に脱着することが可能であることが判明した。最適条件の決定後、26種類のPFASの脱着率を評価した結果を表2-7に示す。

表2-7 パイロットステージでの対象PFASの脱着率

PFAS分類	対象PFAS*	脱着率 (%)
スルホン酸類	PFEtS	100%
	PFPrS	100%
	PFBS	100%
	PFHxS	100%
	PFHpS	100%
	PFOS	100%
	PFDS	100%
	FOSA	99%
	6:2FTSA	100%
	8:2FTSA	100%
	9Cl_PF3ONS	100%
カルボン酸類	PFPrA	100%
	PFBA	100%
	PFPeA	100%
	PFHxA	100%
	PFOA	100%
	PFNA	100%
	PFDA	100%
	PFUnDA	100%
	PFDoDA	100%
	6:2FTUCA	100%
	8:2FTUCA	100%
	HFPO-DA	100%
	DONA	100%
フルオロテロマーアルコール	4:2FTOH	100%
	6:2FTOH	100%

*N-MeFOSA、N-EtFOSA、N-MeFOSAA、N-EtFOSAA、10:2FTUCA、8:2diPAP、8:2FTOH、10:2FTOHはHPLC流路内で濃度が一定にできなかったため参考情報。フィルター状のGAIAC (21 mmφ、5枚、約0.35 g) を使用し、吸着条件は流速3.12 mL/min、脱着条件は、温度200 °Cの30%(v/v)エタノール水溶液、流速3.12 mL/minとした。

上述の通り、多様な物理化学的特性のPFASに対しても、活性炭を用いたPFAS脱着効果を示された。なお、実験に供したPFAS濃度は1000 ng/kgであり、一般的な水環境と比較して漏洩現場を想定したレベルと考えられる。

5) 実用化の目途をつけるために、50 L程度の処理水に対する活性炭のPFAS脱着率を評価した。4) で使用したHPLC法では当該処理水量の適用が困難であるため、新たに大スケールのシステムを組み上げた(図2-3)。このシステムでも超高温水での洗浄が実施可能なように加熱装置を備えた。



図2-3 大スケールのシステム

大スケールのシステム運用前に、パイロットステージで水道水を用いて多成分PFASの処理実験を実施した。その結果、水道水は通常の処理場での処理後でも、水道水質基準以下で残存する微量な有機物が存在し、それらが活性炭に多成分PFASと同時に吸着することで、実際にはPFAS吸着箇所が著しく減少した。そのため、水道水を洗浄液に使用することは、脱着率に影響を与える可能性が懸念された。つまり、大スケールのシステムでの超高温水での洗浄水としては、水道水の適用が困難であることが明らかとなった。そこで、大スケールのシステムでの運用に耐えうる洗浄水を検討した。超純水では費用対効果が明らかに悪くなるため不採用とし、代案としてRO膜でろ過した後、イオン交換処理した水を試すこととした。この処理水でのパイロットステージでの処理実験は、4) で得られた結果と十分比較可能であったため、この洗浄水を処理水として採用することにした。この結果は、極低濃度のPFAS処理を実施する上では、洗浄水の選定も重要であることを示す好例であると考えられる。その後、大スケールのシステムを用いて、PFOS、PFOAに汚染された疑似的な水道水を調製し、試験試料とした上で、脱着率を評価した。結果として、90%程度の脱着率が得られたため、実用化スケールでも十分機能する処理技術であることが確認できた。なお、実用化スケールの対象PFASがPFOSとPFOAのみとなった理由は、50 Lのスケールでの試験試料の調製には、多くの試薬原体が必要となるためである。結果として、当該研究課題では、水道水質基準の暫定目標値が定められたPFOS・PFOAのみを評価したことになる。

今回のGAIACと超高温水での洗浄により、繰り返し性も備えた環境修復の処理技術が開発できた一方、機能性活性炭の性能は必ず低下するため、製品としての寿命を考慮する必要がある。そこで、製品の最終処分法として、PFASを吸着したGAIACの燃焼処理を検討した。「PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項（環境省）」に基づき、PFASの分解率を評価したが、この技術的留意事項は、泡消火剤を対象に燃焼炉で処理する内容であるため、PFASを吸着したGAIACの燃焼処理に、そのまま適用することは難しい。そこで、関連日本産業規格（JIS M8813：2006）を参考に、PFAS用に若干モディファイした条件で燃焼処理を行った。図2-4に燃焼システムの模式図を示す。また、技術的留意事項ではPFOSとPFOAのみを対象としているが、本研究課題では、それらに加えて、類似のスルホン酸類、カルボン酸類、またフルオロテロマーアルコールも考慮することで、対象PFASを拡大して評価した。

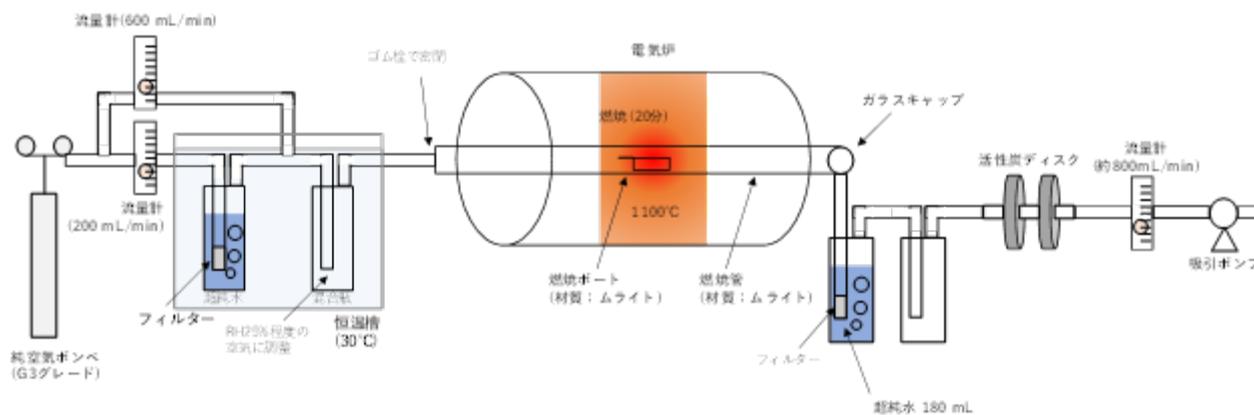


図2-4 燃焼処理システムの概要図

燃焼温度は技術的留意事項を参考に1100 °C、燃焼時間は文献（竹峰ら、2013）を参考に20分とした。本実験では、対象PFASを既知量吸着させたGAIACを燃焼炉に導入し、燃焼処理をした。燃焼時に、対象PFASが分解せず揮発した可能性を確認するため、燃焼処理後にインピンジャー内の吸収液やトラップ部を抽出し、GC-MS/MSおよびLC-MS/MSでPFAS分析を行った。さらに、樹脂製以外の配管部分（燃焼管、燃焼ポート、ガラスキャップ）についてはPFASが付着する恐れがあるため、メタノールで洗浄した上で、その洗浄液中のPFAS分析をGC-MS/MSおよびLC-MS/MSで実施した。最終的に、技術的留意事項に記載の式を用いた計算にて得られた分解率の結果を表2-8に示す。この結果より、PFASを吸着したGAIACの燃焼処理が可能となり、最終処分法を確立した。

竹峰、高田、山本、渡辺、松村、藤井、田中、近藤. 2013. 粒状活性炭に吸着されたペルフルオロオクタタン酸の加熱時の挙動. 分析化学, 62, 107-113. <https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.62.107>

表2-8 燃焼処理後のPFASの分解率 (n=3)

PFAS分類	対象PFAS	分解率 (%)
スルホン酸類	PFBS	100.0000%±0.00001
	PFOS	100.0000%±0.00001
	N-EtFOSA	99.9998%±0.00001
カルボン酸類	PFBA	99.9999%±0.00001
	PFOA	99.9996%±0.0002
	PFDODA	99.9998%±0.0001
テロマーアルコール	4:2FTOH	99.9992%±0.0001
	6:2FTOH	99.9992%±0.0001

また、PFASを吸着したGAIACからフッ素を回収する技術に関しても検討した。文献（Wangら、2015）の方法を参考に、事前に試薬だけのフッ素回収を試みた（図2-5）。

Wang, Lu, Li, Shih. 2015. Effectiveness and Mechanisms of Defluorination of Perfluorinated Alkyl Substances by Calcium Compounds during Waste Thermal Treatment. Environ. Sci. Technol., 49, 5672-5680. <https://doi.org/10.1021/es506234b>

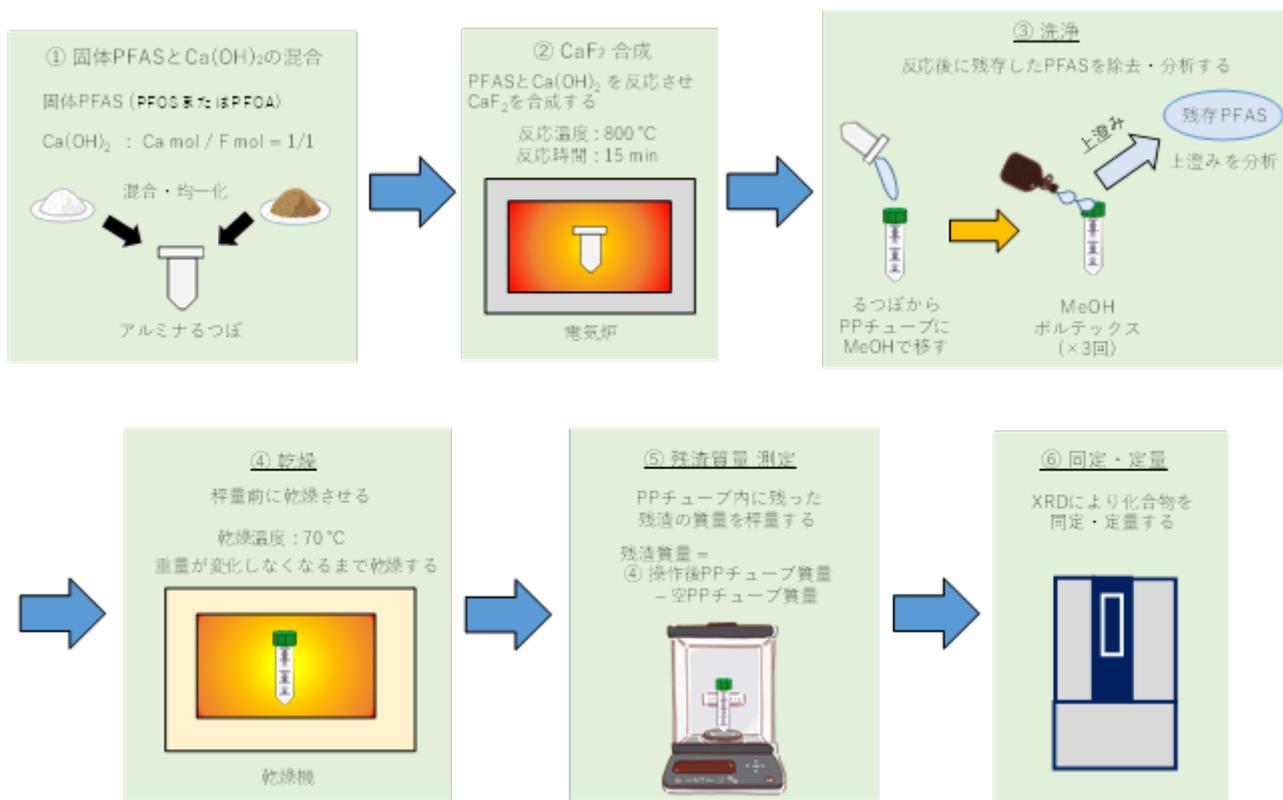


図2-5 回収実験概要図

PFOSカリウム塩とPFOAナトリウム塩に水酸化カルシウムを加えて、電気炉で強熱することでフッ化カルシウム（蛍石）としての資源回収を目指した。得られた結果は論文と同様で、PFOSカリウム塩は90%以上がフッ化カルシウムとして回収可能で、PFOAナトリウム塩は50%程度の回収であった。理由は、PFOAは120°C程度で分解や揮散が起るためであり、フッ化カルシウムへの反応が進みにくい点が考えられた。この条件を、PFASを吸着したGAIACに適用し、フッ素としての回収を試みた（図2-6）。

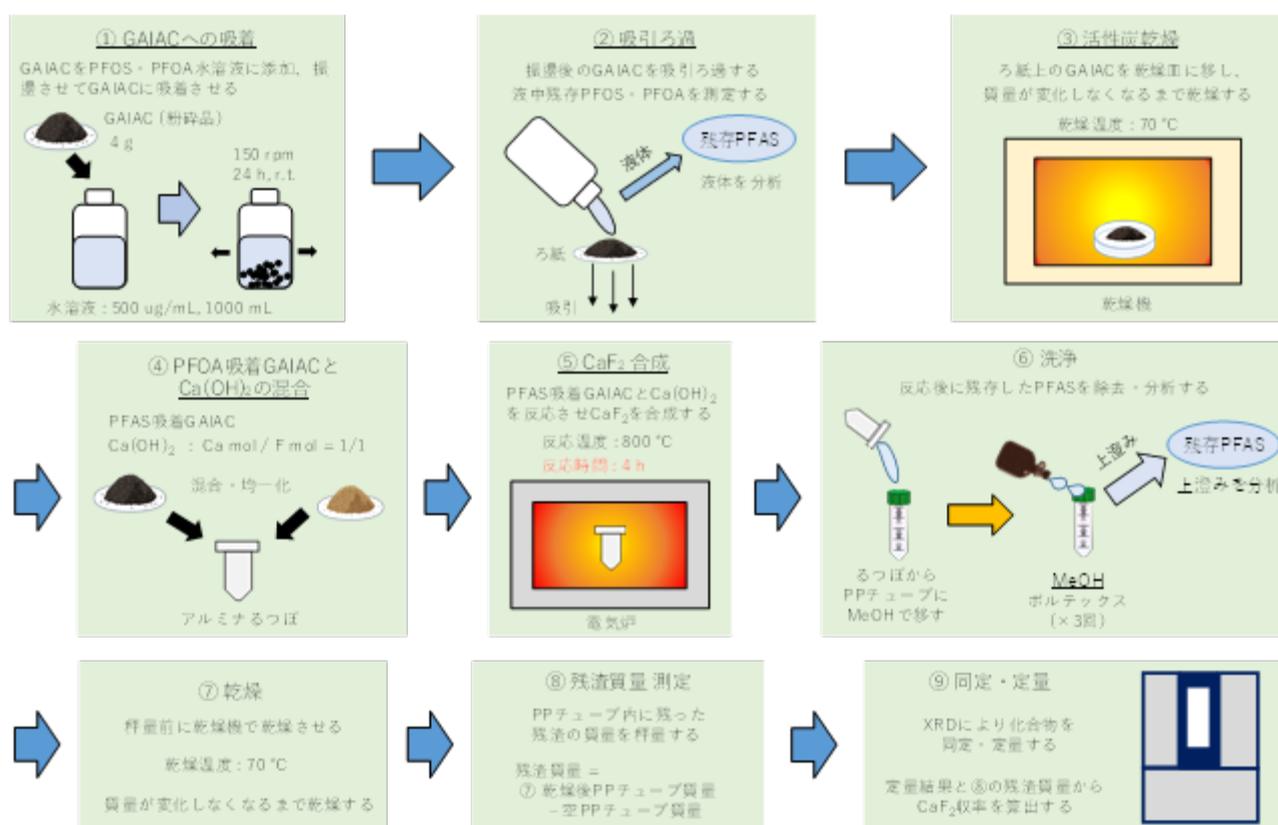


図2-6 PFASを吸着したGAIACを用いた回収実験概要図

結果として、PFOSだけでなく、試薬の実験で回収率が半分程度となったPFOAについても十分な回収（約100%）を得ることができた。試薬での実験と比較して、PFOAの回収率が著しく向上した原因としては、GAIACに吸着されることで高温条件下におけるPFOAの分解・揮発が抑制され、水酸化カルシウムと効率よく反応している点が考えられた。つまり、対象物質は限られる実験結果ではあるが、フッ素としての資源回収は実験上可能ではあった。ただし、実際のPFAS汚染濃度はppt・ppbレベル程度であるため、フッ素量としてほとんどなく、コストパフォーマンスも優れないため、目的やその効果との両にらみによる実施計画策定が必要と考えられる。なお、当該研究課題での定量法は、論文と同じXRD分析を採用した。

6) 他化合物の代表としてPCBを選択し、この適用例から活性炭材料の機能に関する拡張性を評価した。「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」を用いて、作業環境中のPCB濃度を、従来のハイボリュームエアサンプラーと比較した。結果として、同等の濃度（両者の差が30%以内）を示したことから、当該サンプラーはPFASだけでなく、POPsであるPCBへの拡張性を確認できた。また、データ確認には至っていないが、残留農薬への適用範囲拡大を図っているところでもある。当該課題の対象物質であるPFASは、水-オクタノール分配係数の範囲が広く、それら対象物質に対しての吸脱着性能を有することをこれまで述べてきた実験から確認できているため、今後はさらに幅広い対象物質のGAIACへの適用例が期待できる。

5. サブテーマ2 研究目標の達成状況

サブテーマ2では6つの研究目標があったため、それぞれについて達成状況を示す。なお、全体としては、目標にはやや及ばないが一定の成果を得られたため、達成度は70%と考えている。

1) では、機能性活性炭GAIACを用いた「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、ユーザーのコメントを受けた改良を行うことが目標であった。3つのオプション品を加えただけでなく、現状

品との性能比較を実施できたことから、十分目標を達成したと考えられた（達成度100%）。

2) では、新たに機能を付加した新材料を用い「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーを開発し、これについて特許化と製品化を行うことが目標であった。新型サンプラーのプロトタイプを開発し、それを用いた水試料中の中性PFASの最適条件を設定し、イオン性PFASではISO 21675：2019を適用することで、添加回収試験ではあるが超純水試料でのデータ取得が可能となった。また、当該研究課題以前に申請した特許ではあるが、得られたデータを用いて内容補正を実施できた。一方で、実環境試料への適用可否が判断できなかったために製品化には至らなかった。よって、目標にはやや及ばないが一定の成果を挙げられたと考えられた（達成度70%）。

3) では、「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」および「水試料中のイオン性・中性PFASの全分析」を可能にする新型サンプラーをサブテーマ1,3と共有し、普及を目指すことを目標とした。すでに販売されている「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」では、各年度で目標販売台数（国内5台、国外2台。研究期間中に国内計15台、国外6台）に対して、国内21台、国外3台と、目標にはやや及ばないが一定の成果を挙げられたと考えられた。一方で、新型サンプラーはプロトタイプまでの開発であったため、サブテーマ間の共有ができなかったが、GAIACの新たな特性を把握することができ、今後の製品開発の応用データを取得することができた。（達成度50%）。

4) では、新材料を用いた環境修復性能を実験室内で確認するための技術開発を目標とした。GAIACに吸着させたPFASを超高温水で洗浄し、得られた試験液をHPLC-UV、LC-MS/MSやGC-MS/MSで評価することで、実験室ステージやパイロットステージではあるが、繰り返し使用が可能なGAIACを用いたPFAS処理技術を開発することができた。活性炭評価で一般的な比表面積やイオン交換能だけでなく、サイズ排除効果などを加えることで、吸脱着性能の指標化を一定程度可能にでき、それに基づいた技術の特許申請を3件行った（達成度100%）。5) では、PFASの漏洩現場を想定し、環境修復を可能とする吸着剤の評価および実用化の目途をつけること、機能性活性炭GAIAC廃棄物の安全処理や、産業資源であるフッ素の回収も可能な技術を開発することを目標とした。4) のパイロットステージで、水道水を洗浄水として利用することが困難であることが明らかとなったため、イオン交換樹脂・RO膜での処理水を洗浄水として利用できることを明らかにした。漏洩現場の想定濃度を多くの対象PFASで準備することは困難であったため、PFOSとPF0Aのみであったが、実用化スケールでの処理が可能であることを確認し、実用化の目途をつけることができた。加えて、PFASを含有したGAIAC廃棄物を、燃焼炉で焼却処理することで、分解率99.999%以上を実現し、さらには、フッ素の回収技術として水酸化カルシウムとの高温炉内での反応によりフッ化カルシウムとしての回収が試薬レベルだけでなく、PFASを含有したGAIACでも可能であることを明らかにした（達成度100%）。

6) では、他化合物への適用例から、活性炭材料の機能に関する拡張性を評価することを目標とした。対象物質はPOPsの一つであるPCBで、「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」での捕集を試みたところ、従来法と概ね一致した結果を得ることができた。つまり、他の対象物質への拡張性が確認できた（達成度100%）。

II-3 サブテーマ3 「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」

[サブテーマ3 要旨]

サブテーマ3では、サブテーマ1 と2 で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のためにPFASs汚染全国調査を行うことを目標としており、これまでに①水質既存技術(SPE)を用いた水質調査と②新技術(機能性活性炭及びガス・粒子一斉捕集装置)と既存技術(ハイボリウムエアサンプラー:HV)を併用した大気調査を実施してきた。

水質既存技術(SPE)を用いた水質調査

サブテーマ1とサブテーマ3でクロスチェックを実施し、さらに前処理手法の実地研修を受けるなどサブテーマ1と共同実験を行い分析精度の向上をはかった。その中で一部PFASにおけるサロゲート回収率の低下が見られ、その要因を探ったところ、サロゲート回収率低下要因は固相抽出時の損失ではなく、LC-MS/MS分析時のイオンサプレッションが原因であることを明らかにした。

水中PFASの国際標準分析規格であるISO 21675を用いて、2022年度から2023年度にかけて全国域における水質環境実態調査を実施したところ、調査を通じて対象である30種類中20種が検出され、PFCAsが最も主要な成分であった。今回の実態調査では、公共用水域における要監視項目指針値(暫定)を超過した試料はなかったが、PFOS及びPFOA規制のみでは詳細が不明であった全国河川水中のPFAS存在実態の一端を明らかにすることができた。さらに今回のPFAS全国調査結果について、迅速な検索や抽出が可能で全国データベースを構築した。今後、発生源の特定などに大いに役立つものと考えている。

新技術(機能性活性炭及びガス・粒子一斉捕集装置)と既存技術(HV)を併用した大気調査

環境省が実施している化学物質環境実態調査(通称エコ調査)で使用されているHV法と新技術のFM4法との比較試験を実施した。その結果、PFASsのFM4/HV比は概ね同等でありHV法とFM4法は一定の互換性があることが分かった。新技術であるFM4サンプラーを用いることで、これまで国内においてほぼ報告例のなかった高揮発性PFASである4:2 FTOHを検出することが可能となり、さらに炭素鎖長が短い代替物質の使用量増加が推察された。大気試料に新技術を適用することで約50種の大気中PFASsを測定可能であることが確認された。

FM4サンプラーを用いて2022年度から2023年度にかけて全国域における大気環境実態調査を実施したところ、イオン性および中性PFASs46種類中40種が検出され、FTOHs、PFCAs、PFSAsが大きい割合を占めていた。それらの濃度や組成には地域特性が見られ、地域によって異なる汚染源が存在すると推察された。また、ろ紙、PUF、ACFに捕集されるPFASを個別に定量することでガス態と粒子態の分配割合を明らかにした。いずれの季節においてもC4(PFBA)からC9(PFNA)への炭素鎖長が長くなるにつれて分配係数(Kp)は高くなり、炭素鎖長が長いほど粒子態の存在割合が高いことも明らかになった。

1. サブテーマ3 研究開発目的

サブテーマ3では、サブテーマ1と2で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のために、全国PFAS汚染調査を行う。特に緊急対応が必要なPFAS含有泡消火剤汚染など、未知・既知の高濃度直接汚染源の程度を明らかにし、日本が国際会議の場で要求されるPOPs条約有効性評価のエビデンスや対策立案にも繋がる全国PFAS汚染データベースを構築する。具体的には、地方環境研究所のネットワークを利用し、公共用水域における水質試料の提供を受け、全国域での環境実態調査(夏季、冬季:10地域、各2試料以上)を行う。さらに、高揮発性フルオロテロマーアルコールが捕集可能な「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、全国5か所で定点大気捕集を行い、大気粒子に含まれるイオン性PFASと、ガスとして存在する揮発性PFASの存在割合・存在形態を定量的に解析する。特に高揮発性PFASである4:2FTOHの大気中測定データは本邦初に近いため、PFOS/PFOAの前駆体である8:2FTOH等との比較を定点測定地域間で比較する事で、複雑なPFAS「群」の環境挙動理解に必須の、環境内構造変換(8:2FTOH→PFOA等)も含めた国内PFAS汚染状況解析が可能になる。また環境コンサルタントを行う中小企業の参画により、調査に用いた新技術を国内研究機関に広く普及させる。以上により行政ニーズ(5-10)有機フッ素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得ること、に直結する成果が得られる。

2. サブテーマ3 研究目標

サブテーマ3	「新技術を用いたペルフルオロアルキル化合物「群」汚染の全国実態調査」
サブテーマ3 実施機関	大阪市立環境科学研究センター、株式会社東京久栄、株式会社ジャパンユーティエス
サブテーマ3 目標	サブテーマ1と2で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のために、全国PFAS汚染調査を行う。特に緊急対応が必要なPFAS含有泡消火剤汚染など、未知・既知の高濃度直接汚染源の程度を明らかにし、日本が国際会議の場で要求されるPOPs条約有効性評価のエビデンスや対策立案にも繋がる全国PFAS汚染データベースを構築する。具体的には、地方環境研究所のネットワークを利用し、公共用水域における水質試料の提供を受け、全国域での環境実態調査（夏季、冬季：10地域、各2試料以上）を行う。さらに、高揮発性フルオロテロマーアルコールが捕集可能な「大気中PFASのガス・粒子同時サンプラー」について、全国5か所で定点大気捕集を行い、大気粒子に含まれるイオン性PFASと、ガスとして存在する揮発性PFASの存在割合・存在形態を定量的に解析する。特に高揮発性PFASである4:2FTOHの大気中測定データは本邦初に近いため、PFOS/PFOAの前駆体である8:2FTOH等との比較を定点測定地域間で比較する事で、複雑なPFAS「群」の環境挙動理解に必須の、環境内構造変換(8:2FTOH → PFOA等)も含めた国内PFAS汚染状況解析が可能になる。また環境コンサルタントを行う中小企業の参画により、調査に用いた新技術を国内研究機関に広く普及させる。以上により行政ニーズ(5-10)有機フッ素化合物に関する我が国の土壌・公共用水域・地下水等の環境中における包括的リスク評価・リスク管理に関する科学的根拠を得ること、に直結する成果が得られる。

3. サブテーマ3 研究開発内容

サブテーマ3では、サブテーマ1 と2 で開発した新技術の検証と既存技術との比較試験のためにPFASs汚染全国調査を行うことを目標としており、これまでに①水質既存技術(SPE)を用いた水質調査と②新技術（機能性活性炭及びガス・粒子一斉捕集装置）と既存技術（ハイボリウムエアサンプラー：HV)を併用した大気調査を実施してきた。また、サブテーマ1の産業総合研究所と大阪市立環境科学研究センターのLC/MS/MSおよびGC/MS/MSを用いてクロスチェックを実施し、さらに前処理手法の実地研修を受けるなど産業総合研究所のグループと共同実験を行い、当センターにおける分析精度の向上をはかった。それぞれの調査の詳細を以下に示す。

① 水質既存技術(SPE)を用いた水質調査

水質汚濁防止法（水濁法）に基づく公共用水域水質調査において、人の健康の保護に関する要監視項目に位置付けられているのはペルフルオロオクタンスルホン酸（perfluorooctane sulfonic acid, PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（perfluorooctanoic acid, PFOA）のみである。一方、今回サブテーマ3では、1) 水中ペルフルオロアルキル化合物（per- and poly-fluoroalkyl substances, 以後PFAS）の国際標準分析規格であるISO 21675[1]に準拠し、30種PFASsの一斉分析体制を構築した。2) その構築した分析法を用いて河川水を分析した際、一部のPFASはサロゲート回収率の低下が見られたため、その原因について検討した。続いて、3) 超純水及び河川水を用いた添加回収試験を行い、分析精度を確認後、4) 事前調査として大阪市内河川20地点を、5) 全国調査として20都道府県の公共用水域においてPFAS調査を実施した。

1) ISO 21675水中PFAS測定法

ISO 21675[1]に準拠し水中のPFAS測定を行った。測定対象物質は表3-1に示す30種PFASsである。試料水100 mLに24種混合PFASサロゲート溶液10 ng mL⁻¹を100 μL添加後、あらかじめ0.1%アンモニア/メタノール溶液、メタノール、超純水各4 mLでコンディショニングした固相抽出カートリッジOasis WAX (Waters)に通水した。固相を超純水及び25 mM酢酸buffer (pH4) 各4 mLで洗浄後、遠心分離で水分を除去した。メタノール及び0.1%アンモニア/メタノール溶液各4 mLでPFASを溶出後、窒素気流下で1 mLとし、試験液とした。

測定は液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計(LC-MS/MS (ExionLC AD/ Triple Quad 4500, Sciex製))を用い、LC及びMS条件はISO 21675に準拠した。各PFASのピーク同定および定量は、ISO 21675の規格本文に準拠し直鎖体を対象とし、内部標準法を用いてPFAS濃度を定量した。

Abbreviation	Formula	CAS-RN
PFSA (C _n = 4, 6-8, 10)		
PFCA (C _n = 4-14, 16, 18)		
FOSA	C ₈ H ₂ F ₁₇ NO ₂ S	754-91-6
<i>N</i> -MeFOSA	C ₉ H ₄ F ₁₇ NO ₂ S	31506-32-8
<i>N</i> -EtFOSA	C ₁₀ H ₆ F ₁₇ NO ₂ S	4151-50-2
<i>N</i> -MeFOSAA	C ₁₁ H ₆ F ₁₇ NO ₄ S	2355-31-9
<i>N</i> -EtFOSAA	C ₁₂ H ₈ F ₁₇ NO ₄ S	2991-50-6
6:2 FTSA	C ₈ H ₅ F ₁₃ O ₃ S	27619-97-2
8:2 FTSA	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O ₃ S	39108-34-4
6:2 PFESA (9Cl-PF3ONS)	C ₈ HClF ₁₆ O ₄ S	73606-19-6
8:2 FTUCA	C ₁₀ H ₂ F ₁₆ O ₂	70887-84-2
8:2 diPAP	C ₂₀ H ₉ F ₃₄ O ₄ P	678-41-1
HFPO-DA	C ₆ HF ₁₁ O ₃	13252-13-6
DONA	C ₇ H ₂ F ₁₂ O ₄	919005-14-4

表3-1 分析対象物質

2) サロゲート回収率低下要因の検討

河川水分析時の一部PFAS (¹³C₄-Perfluoro-*n*-butanoic acid (¹³C₄-PFBA), ¹³C₅- Perfluoro-*n*-pentanoic acid (¹³C₅-PFPeA), ¹³C₅- Perfluoro-*n*-hexanoic acid (¹³C₅-PFHxA) 及び¹³C₃-Hexafluoropropylene oxide dimer acid (¹³C₃-HFPO-DA))におけるサロゲート回収率の低下要因について検討した。固相抽出時の損失の有無を調べるため、汚染度が低いまたは高いと想定された2種の河川水を用いて異なる試料量(10, 25, 50, 100 mL; 各濃縮倍率10, 25, 50, 100倍)の併行試験(*n* = 2)を実施した。また、LC-MS/MS測定時の妨害の有無を調べるため、得られた各最終液を2-10倍に希釈し分析(*n* = 2)を行った。異なる試料量及び最終液の希釈によるサロゲート回収率の比較を行った。

3) 超純水及び河川水を用いた添加回収試験

超純水及び河川水にPFAS混合標準液を1 ng L⁻¹となるよう添加し、添加回収試験を実施した(各*n* = 5)。試料水を通水しない固相ブランク、超純水ブランク(各*n* = 2)及び標準液無添加の河川水(*n* = 5)についても分析を行い、PFAS回収率を算出した。

4) 大阪市内河川調査

2022年3月に大阪市内河川20地点についてPFAS調査を実施した(図3-1)。調査地点は公共用水域の水質測定地点に準拠した。

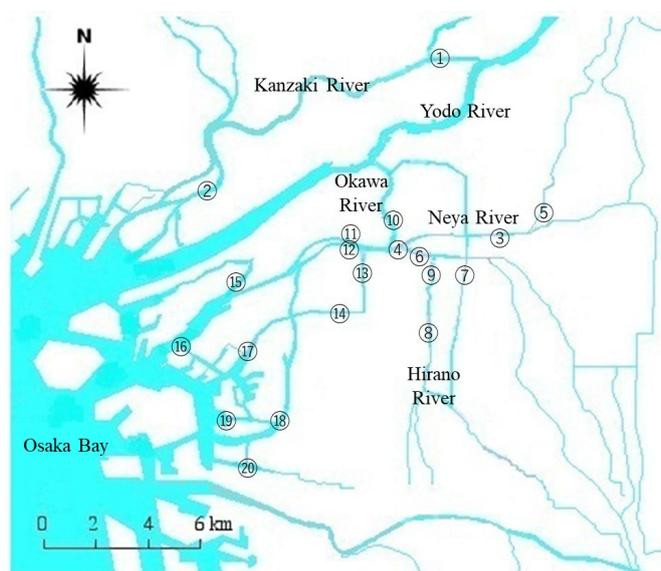


図3-1 大阪調査地点

Sampling sites of rivers in Osaka City
The sampling sites are classified by basin as follows:

- ①, ② : Kanzaki River basin,
- ③~⑨ : Neya and Hirano River basins,
- ⑩~⑫ : Okawa River basin,
- ⑬, ⑭ : Dotonbori Canal,
- ⑮~⑳ : The brackish area

5) PFAS全国実態調査（水質）

水中PFASの国際標準分析規格であるISO 21675を用いて、全国域における水質環境実態調査を実施した。調査は2022年度及び2023年度に実施し、年度ごとに10都道府県、各2試料（1県のみ1試料）について、2022年は夏季と冬季、2023年は夏季に調査を実施した。採水地点の選定に当たっては、各都道府県を代表する流量の多い河川について、同一河川の2地点あるいは異なる2河川を選定した。調査は地方環境研究所のネットワークを利用し、調査地域の地方環境研究所もしくは大阪市立環境科学研究センターが採水を実施した。調査地域は、2022年度は北海道、岩手県、埼玉県、東京都、愛知県、大阪府、奈良県、兵庫県、広島県、福岡県の10都道府県、2023年度は秋田県、山形県、神奈川県、長野県、静岡県、愛媛県、高知県、佐賀県、熊本県、大分県の10都道府県、計20都道府県である（図3-2）。なお、2022年夏季調査と2022年冬季調査は同一地点で調査を実施しているが、Hokkaidoは冬季調査時、積雪により採水が困難であったため、夏季調査とは別地点で調査を実施した。河川水試料はポリプロピレン製ビンに100 mL採水し、冷蔵便で大阪市立環境科学研究センターに送付後、分析まで冷凍保存した。

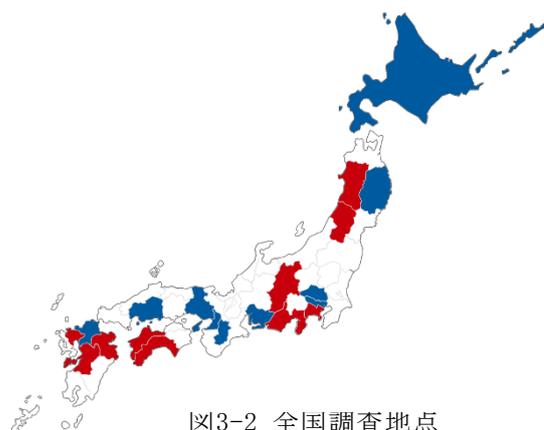


図3-2 全国調査地点

Sampling sites of PFAS in water in Japan
Blue color and red color were investigated
in 2022 and 2023, respectively.

② 新技術（機能性活性炭及びガス・粒子一斉捕集装置）と既存技術（HV）を併用した大気調査

公共用水域における一部PFASsの指針値設定により環境水中のPFASs調査事例は増えつつある。しかし、大気中のPFASsの基準値などは設定されておらず、一部で精力的な研究がおこなわれてきたものの、全国規模の実態調査はなされていない。大気への放出は環境中にPFASsが移行する主要な経路であり、より詳細な動態把握やPOPs条約有効性評価のためには大気中PFASsの実態把握が必要である。近年、ガス態と粒子態のPFASsを同時に捕集可能なサンプラー（FM4）が開発されたため、先ず1) そのサンプラーを用いたPFAS測定体制を構築し、大阪市内大気中のイオン性および中性PFASsを測定した。次に、2) 既存技術であるHV法とFM4を用いた新技術を比較することで、新技術の有用性を明らかにした。さらに2022年度から2023年度の2年間にわたり3) 全国10か所で定点大気捕集を実施した。

1) 新技術を用いた大気中PFAS測定体制の構築

大気用PFASsサンプラーとして開発された新技術・FM4法の捕集資材、マニュアル（FM4テクニカルノート[2]）はサブテーマ2から提供を受け、FM4による大気中PFASs分析体制を構築した。その後、大阪市立環境科学研究センター屋上においてFM4を用いて、比較的気温が高い時期（温候期）として2021年9月4-6日（22.1-30.4°C）、10月5-7日（20.2-29.7°C）、10月7-9日（21.9-30.3°C）に、また気温が低い時期（寒候期）として2022年1月18-20日（1.1-6.8°C）、1月20-22日（1.3-8.4°C）、2月1-3日（2.7-9.1°C）に大気を20 L/minで48h採取した。粒子態は粒径別（>10 μm、10-2.5 μm、2.5-1.0 μm、<1.0 μm）に石英繊維ろ紙に捕集し、ガス態はポリウレタンフォーム（PUF）とその後段の活性炭繊維（GAIAC™、フタムラ化学）に捕集した。

FM4テクニカルノートに準じて、各捕集材はDCM/EtOAc（1:1）混液とメタノールで逐次抽出を行い、イオン性PFASsはISO21675に準拠したLC-MS/MS測定条件で、Table 1のN-MeFOSAとN-EtFOSAを除く28種の一斉分析を行った。大気試料の測定においては、N-MeFOSAとN-EtFOSAは中性PFASsとして扱った。また、DCM/EtOAc抽出液の一部をGC-MS/MSに供して、18種類の中性PFASsを測定した（表3-2）。中性PFASs

の測定にはGC-MS/MS

(Agilent Technologies 7010 TripleQuad GC/MS)を用いて定性・定量を行った。

2) 既存技術と新技術の比較

既存の大気中PFASs測定

法としては、環境省の化学物質環境実態調査（いわゆるエコ調査）で用いられているHV法がある。HV法では、PFOAとPFOSを測定対象として（2020年度からPFHxSも追加された）、石英繊維ろ紙、PUF、活性炭素繊維ろ紙を装着したHVを用いて流量100 L/min以上で大気を捕集する。前述の温候期と寒冷期に、FM4と併行してHVを用いて大気採取を行った。試料採取後の各捕集材をアセトンでソックスレー抽出を行い、抽出液を併せて固相カートリッジ（Oasis WAX, Waters）で精製して、LC-MS/MSでイオン性PFASsの測定を行った。中性PFASsは活性炭繊維フィルターに捕集されると考え、活性炭繊維フィルターのソックスレー抽出液を分取して窒素濃縮後にGC-MS/MSで測定した。

3) 地方環境研究所のネットワークを利用した全国実態調査（大気）

全国10か所で定点大気捕集を実施した。調査地域は、2022年度は東京都、愛知県、大阪府、兵庫県、福岡県の5都府県、2023年度は北海道、岩手県、埼玉県、奈良県、広島県の5道県、計10都道府県である（図3-3）。2022年度は春、夏、秋、冬の四季に各3回の試料採取を行い、2023年度は春と夏に各3回の試料採取を行った。FM4による試料捕集と分析方法は1)と同様である。

イオン性PFASsの存在状態を把握するためにガス粒子分配係数を算出した。四季調査を実施した2022年度のPFCAs（C4-C12）濃度を対象にした。石英繊維ろ紙から検出されたPFCAsを粒子態、PUFとGAIACから検出されたPFCAsをガス態として、以下の式にて分配係数（ K_p ）を算出した。

$$K_p = C_p / (C_g \text{ SPM})$$

ここで、 C_p は粒子態の物質濃度、 C_g はガス態の物質濃度、SPMは浮遊粉じん濃度である。SPMは大気試料採取地点に最も近い一般大気環境測定局の浮遊粉じん濃度を利用した。

4. サブテーマ3 結果及び考察

① 水質既存技術(SPE)を用いた水質調査

1) サロゲート回収率低下要因の解明

比較的汚染度の低い淀川では、試料量10-50 mLの $^{13}\text{C}_4$ -PFBA回収率は約80%と良好であったのに対し、試料量100 mLでは約60%に低下した。一方、汚染度の進んだ大阪市内河川（寝屋川）では、試料量10, 25 mLの $^{13}\text{C}_3$ -Perfluoro-*n*-butanesulfonic acid ($^{13}\text{C}_3$ -PFBS), $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA及び $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA回収率は約80%と良好であったのに対し、試料量50, 100 mLでは約60%に低下した（図3-4）。図3-4では、ISO 21675及びJIS K 0450-70-10のクライテリアにおいて内部標準回収率の許容範囲とされる70-125% [3]をグレーで示した。このように、試料量の増加に伴い一部PFASにおいてサロゲート回収率の低下が見られた。そこで、淀川について試料量100 mLの最終液を希釈し分析したところ、2倍希釈以上において $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_5$ -PFPeA及び $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA回収率は約80%に改善した。また、大阪市内河川については、試料

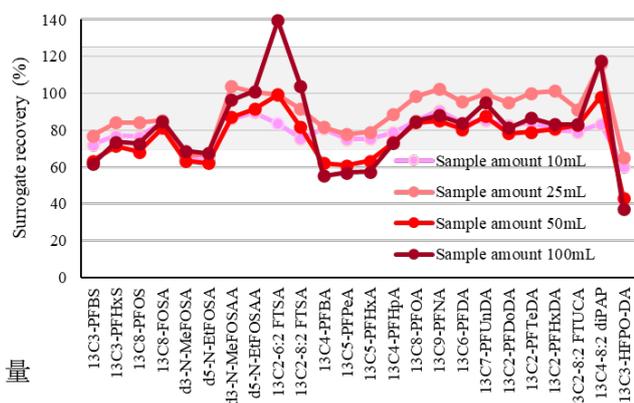
表3-2 Target analyte of neutral PFASs

Fluorotelomer alcohol (FTOHs)	4:2 FTOH, 4:3 FTOH, 6:2 FTOH, 6:3 FTOH, 8:2 FTOH, 8:3 FTOH, 10:2 FTOH
Perfluorooctanoic sulfonamide ethanol (FOSEs)	N-MeFOSE, N-EtFOSE
Perfluorooctanesulfonamide (FOSAs)	N-MeFOSA, N-EtFOSA
Fluorotelomer iodine (FTIs)	6:2 FTI, 8:2 FTI, 10:2 FTI
Fluorinated iodine alkanes (PFDoI)	PFDoI
Fluorinated diiodoalkanes (FDIAs)	PFBuDiI, PFHxDiI, PFoDiI



図3-3 全国調査地点

Fig. 3 Sampling sites of PFAS in air in Japan
Blue color and purple color were investigated in 2022 and 2023, respectively.



量

図3-4 Comparison of PFAS surrogate recoveries based on sample amounts in Neya River (advanced water pollution)
Sample amounts of 10, 25, 50, and 100 mL correspond to concentration rates of 10, 25, 50, and 100, respectively.

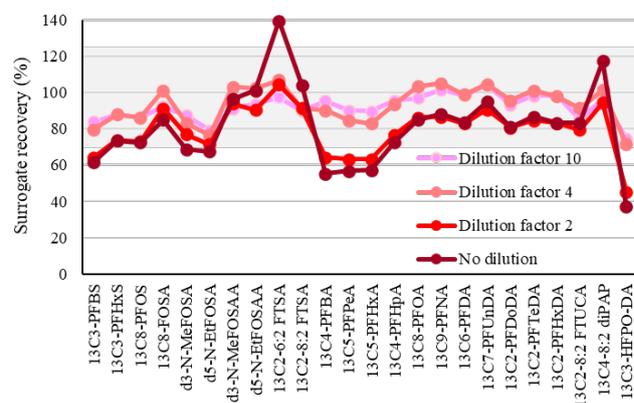


図3-5 Comparison of PFAS surrogate recoveries based on the dilution factor of the sample extracts in Neya River (advanced water pollution)
Sample amounts of 100 mL were used for the PFAS analyses.

100 mLでは4倍以上の希釈において¹³C₃-PFBS, ¹³C₄-PFBA, ¹³C₅-PFPeA及び¹³C₅-PFHxA回収率はいずれも80%以上に改善した(図3-5)。¹³C₃-HFPO-DA回収率は、最終液の無希釈及び2倍希釈では約40%であったが、4倍及び10倍希釈では約70%に改善した。このことから、サロゲート回収率低下要因は固相抽出時の損失ではなく、LC-MS/MS分析時のイオンサプレッションが主な原因であると考えられた。また、イオンサプレッションによりサロゲート回収率が低下した場合も、PFAS定量値に影響のないことが確認された。

2) 超純水及び河川水を用いた添加回収試験結果

固相ブランク及び超純水ブランクにおいて、測定対象のPFASは全て不検出であった (< 0.2 ng L⁻¹ 或いは < 0.5 ng L⁻¹) (n = 2)。超純水への添加回収試験では、測定対象PFASの回収率は88-122%、平均値102% (n = 5) であった(図3-6a))。一方、添加回収試験に用いた河川水から、測定対象30種中11種のPFAS (0.61-11.5 ng L⁻¹) が検出された (n = 5)。河川水にはPFAS混合標準溶液を試料換算濃度で各1

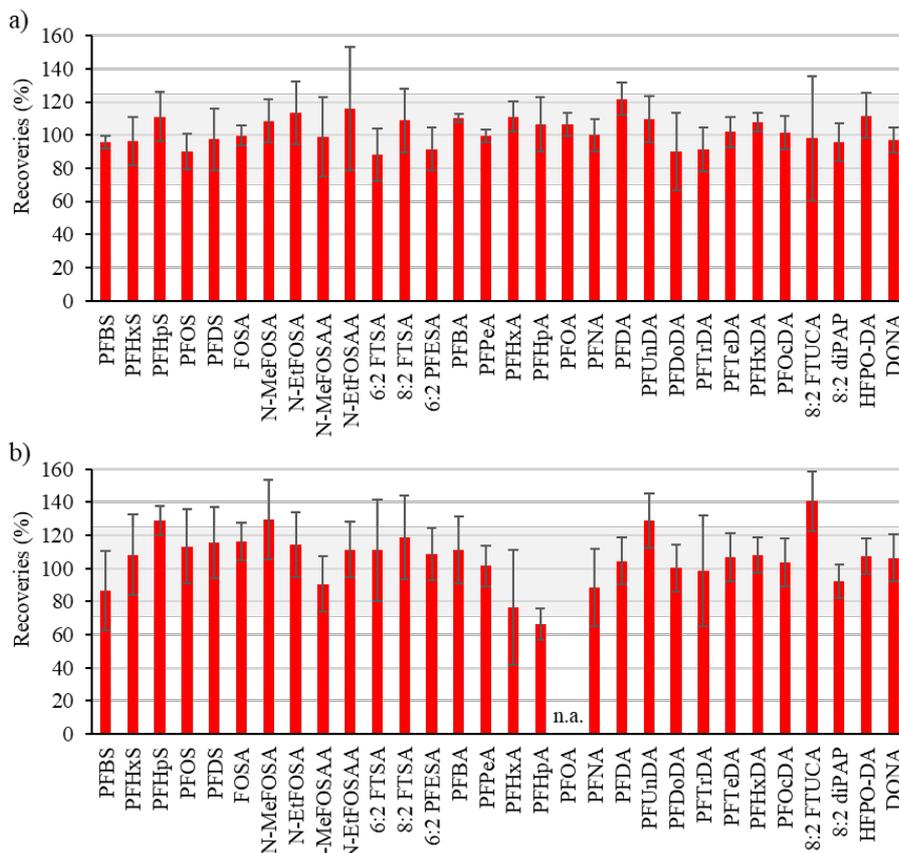


図3-6 Results of spike and recovery tests in PFAS analysis.
The sample descriptions are as follows: a) spiked ultrapure water recovery and b) spiked river recovery (excluding PFOA). The error bars indicate the standard deviation. The word “n.a.” indicates samples that were not analyzed.

ng L⁻¹となるよう添加したため、河川水から12 ng L⁻¹検出されたPFOAについては検討から除外した。PFOAを除くPFASについて、標準液の添加試料濃度から無添加試料濃度を減算し、正味のPFAS添加分について回収率を算出した（図3-6b）。PFOAを除く測定対象PFASの回収率は66-141%，平均値107%であった（ $n = 5$ ）。超純水では全てのPFASが回収率70-125%の許容範囲内であり、河川水においても30種中25種のPFASは許容範囲内の回収率が得られており、分析精度が確認された。

3) 大阪市内河川調査結果

大阪市内河川におけるPFAS調査結果を図3-7、PFAS毎の検出濃度範囲を図3-8に示す。本調査のサロゲート回収率は、最終液の希釈により一部を除き70-125%の範囲内であった。

今回調査対象としたPFAS30種のうち、大阪市内河川から20種のPFASが検出された。ペルフルオロスルホン酸類（PFASs）（ $C_n = 4, 6, 7, 8, 10$ ）は、調査した全てのPFASsが検出され、そのPFASs濃度及び測定した30種類のPFAS合算値（以後、 Σ PFAS₃₀）に対する割合は3.0-31 ng L⁻¹、0.1-22%であった。ペルフルオロカルボン酸類（PFCAs）（ $C_n = 4-14, 16, 18$ ）は、13種中C₄-C₁₂の9種が検出され、C₁₃以上の長鎖PFCAsは検出下限値未満であった。そのPFCAs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は21-11,000 ng L⁻¹、51-99.6%であり、調査対象のなかで最も主要な成分であった。ペルフルオロオクタンスルホンアミド類（FOSAs; Perfluorooctanesulfonamide (FOSA), *N*-methyl-perfluorooctanesulfonamide (*N*-MeFOSA)及び*N*-ethyl-perfluorooctanesulfonamide (*N*-EtFOSA))及びペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸類（FOSAAs; *N*-methyl-perfluorooctanesulfonamideacetic acid (*N*-MeFOSAA), *N*-ethyl-perfluorooctanesulfonamideacetic acid (*N*-EtFOSAA))はPFASs前駆物質と想定されるが、5種中FOSA、*N*-EtFOSAAが検出され、そのFOSAs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は<0.2-0.7 ng L⁻¹、0-0.6%と1%未満であった。フルオロテロマーサルホン酸類（FTSAs; 6:2 Fluorotelomer sulfonic acid (6:2 FTSA), 8:2 Fluorotelomer sulfonic acid (8:2 FTSA))は調査した2種とも検出されたが、そのほとんどが6:2 FTSAであった。FTSAs濃度は<0.2-72 ng L⁻¹、 Σ PFAS₃₀に対する割合は0-35%であり、特に寝屋川及び平野川水系（同2.6-35%）がそれ以外の水系（同0-4.6%）と比べて高い割合を示した。フルオロテロマー不飽和カルボン酸類（FTUCAs; 8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid (8:2 FTUCA))は河川水中から<0.5-1.2 ng L⁻¹検出され、その Σ PFAS₃₀に対する割合は0-0.9%と1%未満であった。

上記以外のPFAS類（9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid (6:2 PFESA (9Cl-PF3ONS)), 8:2 Polyfluoroalkyl phosphate diester (8:2 diPAP)、Hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA)、4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid (DONA))はHFPO-DAのみが検出され、その濃度は0.5-43 ng L⁻¹、その Σ PFAS₃₀に対する割合は0.4-5.5%であり、全調査地点から検出された。大阪市内河川における今後のHFPO-DAの検出状況について、注視が必要である。

今回調査した Σ PFAS₃₀濃度範囲は24-11,000 ng L⁻¹であり、水系別では神崎川水系（地点1, 2; 650-11,000 ng L⁻¹）、寝屋川及び平野川水系（地点3-9; 120-210 ng L⁻¹）、道頓堀川水系（地点13, 14; 83-160 ng L⁻¹）、汽水域（地点15-20; 60-100 ng L⁻¹）、大川水系（地点10-12; 24-71 ng L⁻¹）の順に Σ PFAS₃₀濃度が高い結果であった。特に、地点2においては Σ PFAS₃₀濃度が11,000 ng L⁻¹であり、その98%はPFHxA (10,800 ng L⁻¹)が占めていた。高濃度のPFHxAの要因として、上流にフッ素樹脂メーカー事業場が位置しており、この事業場排水を受け入れる下水処理場放流水からの負荷が指摘されている[4, 5]。本研究におけるPFHxA濃度は既報[4, 5]の範囲内であり、神崎川へのPFHxAの負荷は続いていると考えられた。

寝屋川及び平野川水系は、下水処理場放流水の流入がある都市河川であり、神崎川水系の次に Σ PFAS₃₀濃度が高かった。他水域と比べてFTSAsの割合が高かったが、想定される排出源として下水処理場放流水が示唆された。

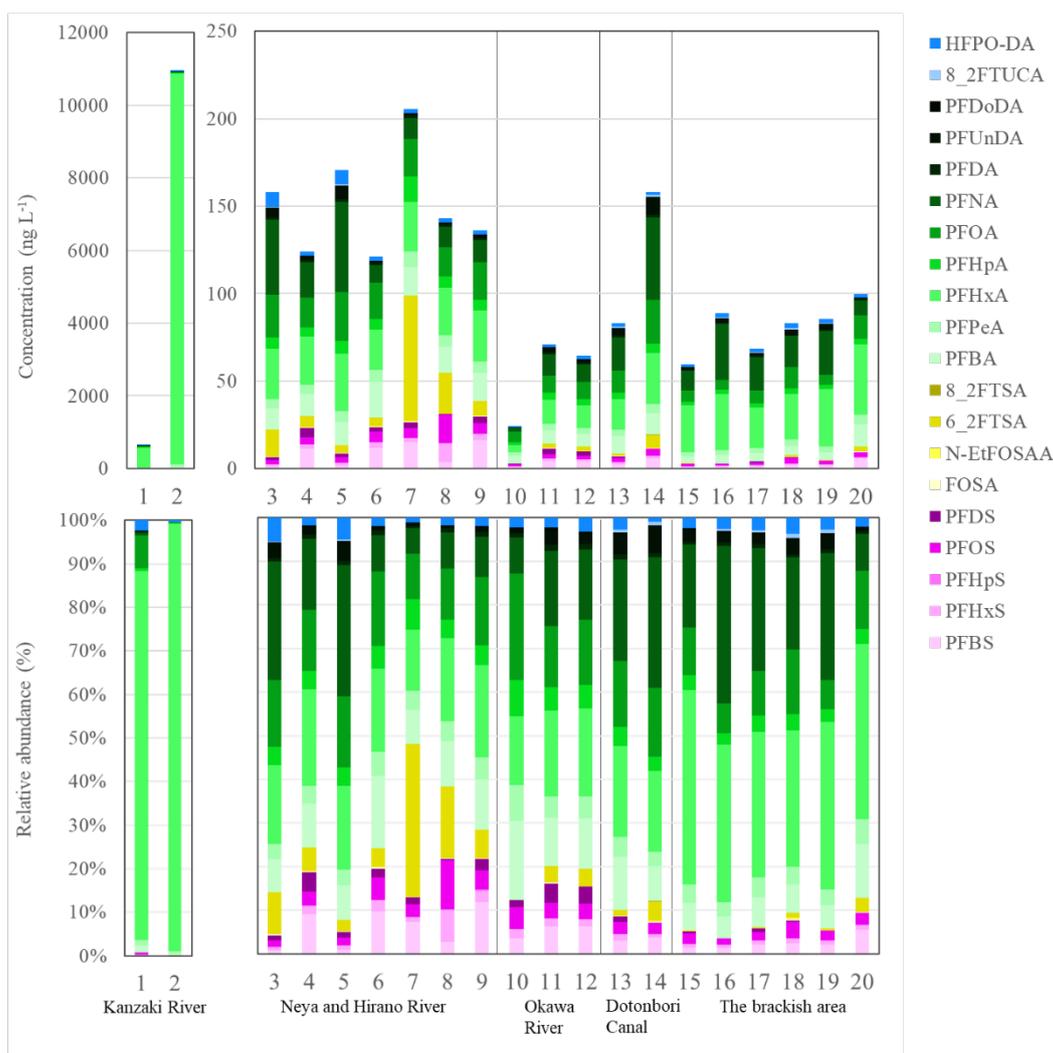


図3-7 Concentrations and relative abundance of PFAS in the rivers in Osaka City
N-MeFOSA, *N*-EtFOSA, *N*-MeFOSAA, 6:2 PFESA, PFT_rDA, PFT_eDA, PFH_xDA, PFO_cDA, 8:2 diPAP, and DONA were not detected at any of the sampling sites.

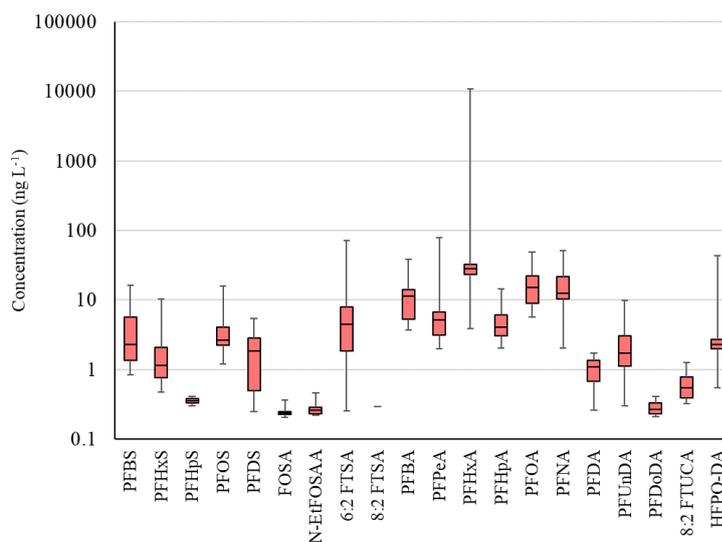


図3-8 Boxplot of PFAS in the rivers in Osaka City
N-MeFOSA, *N*-EtFOSA, *N*-MeFOSAA, 6:2 PFESA, PFT_rDA, PFT_eDA, PFH_xDA, PFO_cDA, 8:2 diPAP, and DONA were not detected at any of the sampling sites. Boxes represent the 25th, 50th, and 75th percentiles, and whiskers represent the minimum and maximum values.

5) PFAS 全国実態調査結果（水質）

2022年度及び2023年度のPFAS水質全国実態調査結果を図3-9に示す。なお、2022年夏季試料分析時、一部の試料において6:2 FTSA, 8:2 FTSA及びDONA汚染が見られた。また、2023年夏季試料分析時、一部の試料において6:2 FTSA汚染が見られた。そのため、FTSAs及びDONAは考察から除外した。

2022年夏季調査では、今回調査対象としたPFAS30種のうち16種のPFASが検出された（図3-9a））。PFASs ($C_n = 4, 6, 7, 8, 10$) は、調査した全てのPFASsが検出され、そのPFASs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 20 ng L^{-1} 、 0 - 32% であった。PFCAs ($C_n = 4$ - $14, 16, 18$) は、13種中 C_4 - C_{12} の9種が検出され、 C_{13} 以上の長鎖PFCAsは検出下限値未満であった。そのPFCAs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は 1.2 - 82 ng L^{-1} 、 67 - 100% であり、調査対象のなかで最も主要な成分であった。FOSAs及びFOSAAsはFOSAのみ検出され、検出率は15%、濃度はいずれも 0.3 ng L^{-1} 以下であった。FTUCAsは検出下限値未満であった。上記以外のPFAS類（6:2 PFESA, 8:2 diPAP, HFPO-DA）はHFPO-DAのみが検出され、検出率は50%、その濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 1.7 ng L^{-1} 、 0 - 15% であった。また、本調査では各都道府県2試料調査を実施したが、同じ都道府県において最大11倍の濃度差が見られた。

2022年冬季調査では、今回調査対象としたPFAS30種のうち17種のPFASが検出された（図3-9b））。PFASs ($C_n = 4, 6, 7, 8, 10$) は、調査した全てのPFASsが検出され、そのPFASs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 31 ng L^{-1} 、 0 - 45% であった。PFCAs ($C_n = 4$ - $14, 16, 18$) は、13種中 C_4 - C_{11} 及び C_{13} の9種が検出され、 C_{14} 以上の長鎖PFCAsは検出下限値未満であった。そのPFCAs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は 0.81 - 130 ng L^{-1} 、 55 - 100% であり、調査対象のなかで最も主要な成分であった。FOSAs及びFOSAAsはいずれも検出下限値未満であった。FTUCAsは1地点のみ検出されたが（検出率5%）、その濃度は 0.3 ng L^{-1} 以下であった。上記以外のPFAS類（6:2 PFESA, 8:2 diPAP, HFPO-DA）はHFPO-DAのみが検出され、検出率は60%、その濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 3.0 ng L^{-1} 、 0 - 8% であった。2022年冬季調査はHokkaido1を除いて2022年夏季調査と同一地点であるが、夏季調査結果と比べて季節の違いによる明確な傾向は見られなかった。

2023年夏季調査では、今回調査対象としたPFAS30種のうち14種のPFASが検出された（図3-9c））。PFASs ($C_n = 4, 6, 7, 8, 10$) は、5種中 C_7 , C_{10} 以外の3種のPFASsが検出され、そのPFASs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 3.4 ng L^{-1} 、 0 - 33% であった。PFCAs ($C_n = 4$ - $14, 16, 18$) は、13種中 C_4 - C_{12} の9種が検出され、 C_{13} 以上の長鎖PFCAsは検出下限値未満であった。そのPFCAs濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は 0.40 - 11 ng L^{-1} 、 52 - 100% であり、調査対象のなかで最も主要な成分であった。FOSAs, FOSAAs及びFTUCAsはいずれも検出下限値未満であった。上記以外のPFAS類（6:2 PFESA, 8:2 diPAP, HFPO-DA）は8:2 diPAP及びHFPO-DAが検出された。8:2 diPAPは1地点のみから検出され（検出率5%）、その濃度は 0.4 ng L^{-1} 以下であった。HFPO-DAは2地点から検出され（検出率11%）、その濃度及び Σ PFAS₃₀に対する割合は <0.2 - 1.9 ng L^{-1} 、 0 - 30% であった。

国内における環境水中の規制値として、水質汚濁防止法が挙げられる。2020年にPFOS及びPFOAが水質汚濁に係る人の健康の保護に関する要監視項目に追加され、指針値（暫定）として $0.00005 \text{ mg L}^{-1}$ 以下（PFOS及びPFOAの合計値）が定められた。2022年度及び2023年度のPFAS水質全国実態調査結果のうちPFOS及びPFOAを抜粋した結果を図3-10に示す。2022年夏季、冬季、及び2023年夏季の計59試料中、公共用水域における要監視項目指針値（暫定）を超過した試料はなかった。今回の実態調査では、上記のPFOS及びPFOA規制のみでは詳細が不明であった全国河川水中のPFAS存在実態の一端を明らかにすることができた。

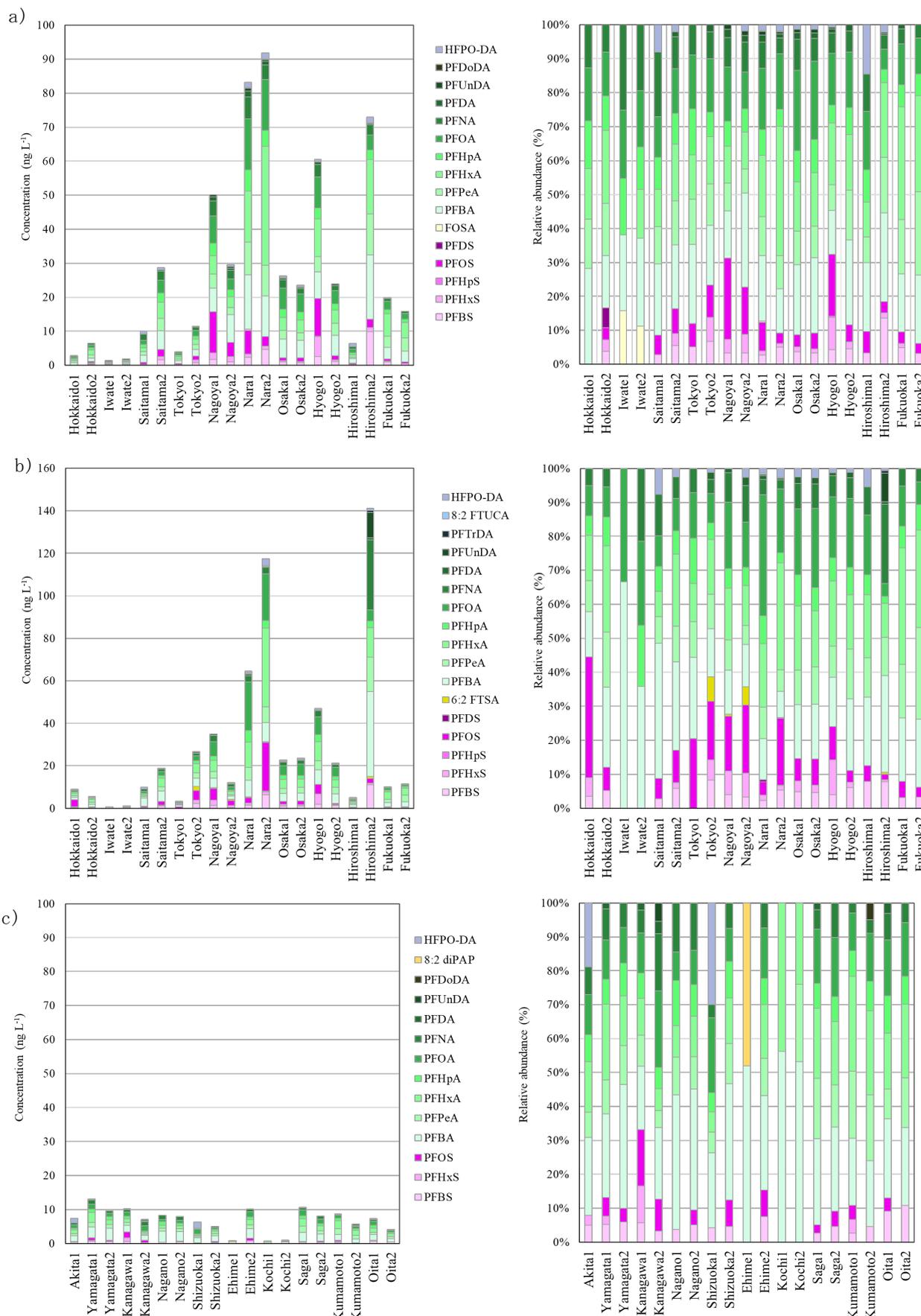


Fig. 3-9 Concentrations and relative abundance of PFAS in surface waters in Japan. The sample descriptions are as follows: a) 2022 summer results, b) 2022 winter results and c) 2023 summer results. 6:2 FTSA, 8:2 FTSA and DONA were not analyzed in some of 2022 summer sample, and 6:2 FTSA were not analyzed in some of 2023 summer samples because of contamination of those samples. In each survey, no target compounds other than those listed in the legend were detected at any of the sampling sites.

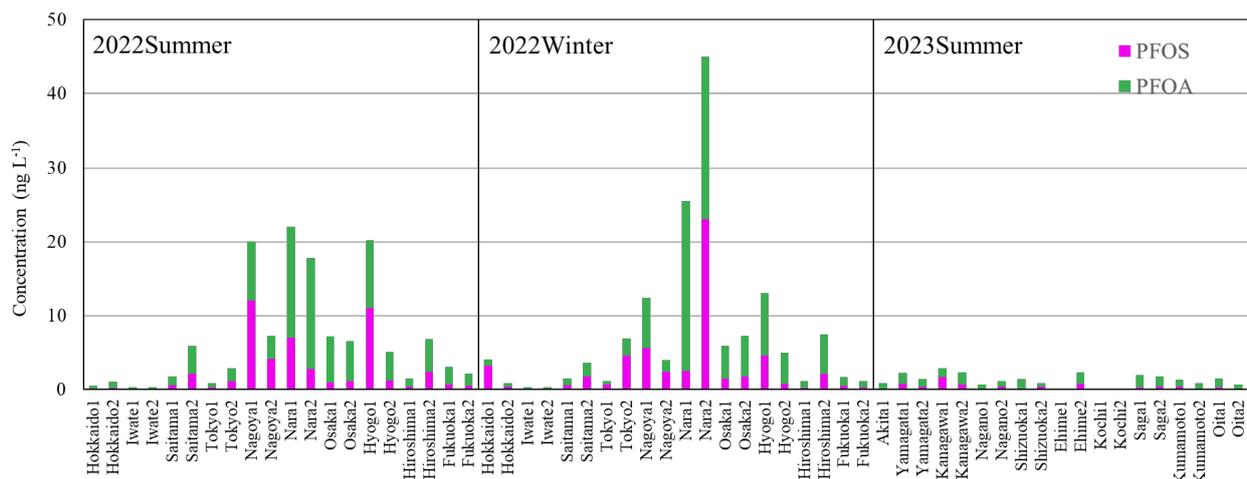


図3-10 Concentrations of PFOS and PFOA in surface waters in Japan

② 新技術（機能性活性炭及びガス・粒子一斉捕集装置）と既存技術（HV）を併用した大気調査

1) 新技術を用いた大気中 PFASs 測定体制の構築

新技術を開発した産業総合研究所での技術研修や測定条件の移管を通じて、大阪市立環境科学研究センターにおける大気中 PFASs 測定体制を構築した。その後、産業総合研究所と大阪市立環境科学研究センターの LC-MS/MS および GC-MS/MS を用いて大気試料のクロスチェックを実施した。大気中濃度が 1pg/m³ 以上の成分について比較したところ、両者の濃度比は 0.7-1.8 の範囲であり、クロスチェック結果は概ね一致した。

2021 年度の大阪市内における測定結果を図 3-11 に示す。なお、中性 PFASs については、標準試薬の調達の都合で測定対象物質を順次追加し、温候期に 6 種、寒候期に 18 種を対象にした。2021 年度の調査では、22 種類のイオン性 PFASs と 5 種の中性 PFASs が検出された。イオン性 PFASs については、PFCA_s (120-1,600 pg/m³) の方が PFSA_s (67-130 pg/m³) よりも濃度が高く、PFBA、PFHx_A、PFOA、PFBS が主要成分であった。中性 PFASs の主要成分は、PFOA 類縁物質である 6:2 FTOH や 8:2 FTOH などのテロマーアルコール類であった。中でも 6:2 FTOH は、すべての試料から検出され、且つ他の FTOHs よりも高濃度であった。2011 年 2 月と 2017 年 3 月に大阪市域において HV 法を用いた大気中 FTOHs 調査が実施されている [6]。それらの調査の結果と比較すると、この 10 年間で炭素数が 8 以上の 8:2 FTOH や 10:2 FTOH の大気への放出量は減少したが、その代替物質と考えられる 6:2 FTOH 濃度が増加していることが示唆された。さらに過去の調査では検出されなかった 4:2 FTOH が検出され、さらに炭素鎖長が短い代替物質の使用量増加が推察された。大阪市内の大気試料に新技術を適用することで、約 50 種の大気中 PFASs を測定可能であることが確認された。

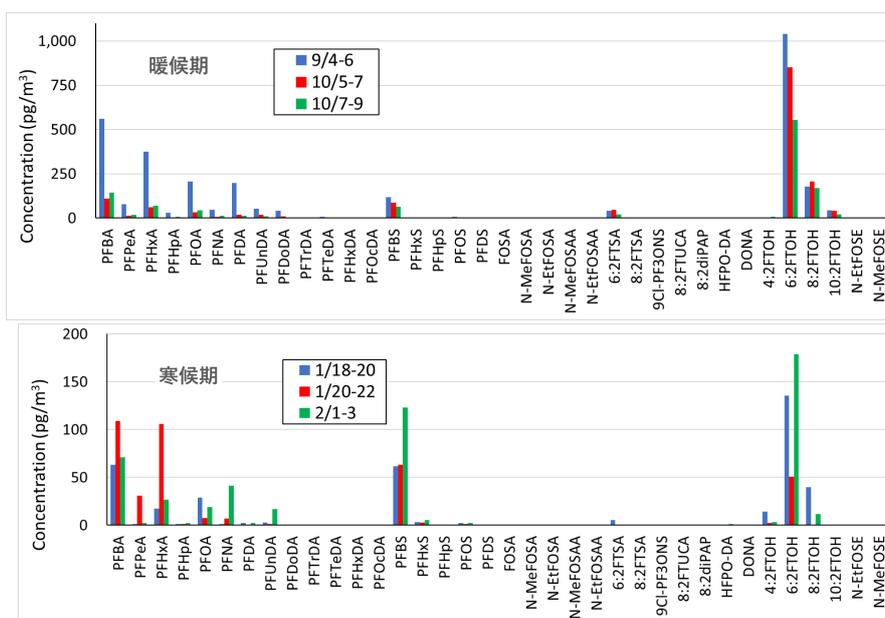


図3-11 Concentrations of PFASs in air (upper figure: Warm season, lower figure: Cold season)

2) 既存技術と新技術の比較

FM4法とHV法で測定したPFASs濃度（サロゲート補正值）の比（mean±SD, n=3）を図3-12に示す。図に示したPFASsのFM4/HV比は0.55-1.2で概ね同等であった。また、検出されたPFASsの組成も類似しており、現在環境省の調査で用いられているHV法とFM法は一定の互換性があると考えられた。また、HV法と比較してFM4法のサンプラーは可搬性が高く、試料調製時に固相カートリッジによる精製操作が不要で、LC-MS/MS測定時のイオン化抑制による測定妨害も軽減されていた。

3) PFAS全国実態調査結果（大気）

まず、各測定地点におけるイオン性PFASs濃度の季節平均値を図3-13aに示す。測定対象の28種のイオン性PFASsはすべて検出され、各試料におけるイオン性PFASsの検出物質数は20-27種であった。検出されたイオン性PFASs合計濃度は180-1200 pg/m³であり、PFBAやPFHxA、PFBSが主要なイオン性PFASsであった。それら3種の主要物質でイオン性PFASsの62-89%を占めていた。また、PFCAsの合計濃度は88-1000 pg/m³、PFASsの合計濃度は49-250 pg/m³であり、PFCAs濃度の方が高い傾向があった。PFOAとPFOSの濃度はそれぞれ4.5-60 pg/m³、1.7-6.5 pg/m³であり、化学物質環境実態調査の報告値（2019年度、PFOA：5.5-46 pg/m³、PFOS：1.3-7.8 pg/m³）に近い値であった。地域ごとの物質濃度を比較してみると、大阪府ではPFHxAや長鎖PFCAs（C9-12）、6:2 FTSAの濃度が他地域よりも高い傾向が見られた。前述したように、PFHxAは大阪府内の河川水からも比較的高濃度で検出されていることから、同一の発生源から水域と大気に移行していると推察された。長鎖PFCAsは他地域でも高濃度になることがあったが、3試料のうちの1試料で特異的に高濃度になっていたことから、何らかの汚染イベントを捉えた可能性が考えられた。

次に、中性PFASsの測定結果を図3-13bに示す。中性PFASsの測定対象物質18種のうち、10:2 FTIと4:3 FTOH、8:3 FTOH、PFDoI、N-MeFOSA、N-EtFOSAの6種を除く12種が検出された。中性PFASsの検出物質数は1-10種であり、6:2 FTOHと8:2 FTOHが中性PFASsの32-100%を占めていた。季節別にみると、春と夏の温候期に検出物質数や濃度が高くなる傾向が見られた。大阪府ではPFBuDiIの濃度が他地域よりも高い傾向が見られた。以上のように、イオン性PFASsや中性PFASsの濃度や組成には地域特性が見られ、地域によって異なる汚染源が存在すると推察された。今後、発生源のPFASs組成データや数理統計モデルによる発生源寄与推定を進めることが期待される。

PFASsの発生源推定や大気中での動態解析には存在状態の把握が必要である。FM4法では、粒子態とガス態のPFASsを分別定量できることが特徴である。そこで、PFCAs（C4-12）の存在形態を考察するためにガス粒子分配比（Kp）を算出した（図3-14）。その結果、各PFCAsの平均Kp値は1よりも小さく（0.0011-0.15）、イオン性のPFCAsであってもほぼガス態として捕集されていたことが分かった。また、いずれの季節においてもC4（PFBA）からC9（PFNA）への炭素鎖長が長くなるにつれてKpは高くなり、炭素鎖長が長いほど粒子態の存在割合が高いことも明らかになった。ただし、C9よりもC10のKp値は低く、C11よりもC12のKp値は低いという傾向も見られた（冬季を除く）。この結果は、炭素鎖長が長いPFCAsほど蒸気圧が低いという傾向と一致せず、偶数鎖長のPFCAsに変換するガス態の前駆体が存在する可能性が示唆された。

また、6:2 FTOHや8:2 FTOHは環境中でPFHxAやPFOAなどのPFCAsに変換される前駆体であることが知られている。そこで、6:2 FTOHとPFHxA、8:2 FTOHとPFOAの大気中濃度の散布図プロットを作成してみたが、それらの間に相関関係は見られなかった。大気中のFTOHsが活性炭繊維フィルターに捕集されたのちにオゾンやOHラジカルによって酸化されてPFCAsに変換される可能性もあるため、それらの相関関係や変換率などを観測するためには捕集中の酸化反応の抑制手法が必要であると考えられた。

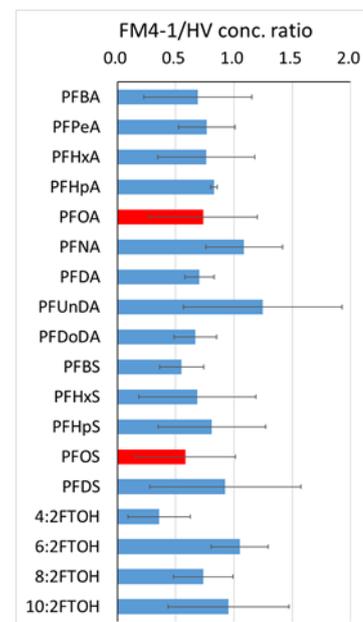


図3-12 Concentrations ratio of PFASs in air using FM4 and HV.

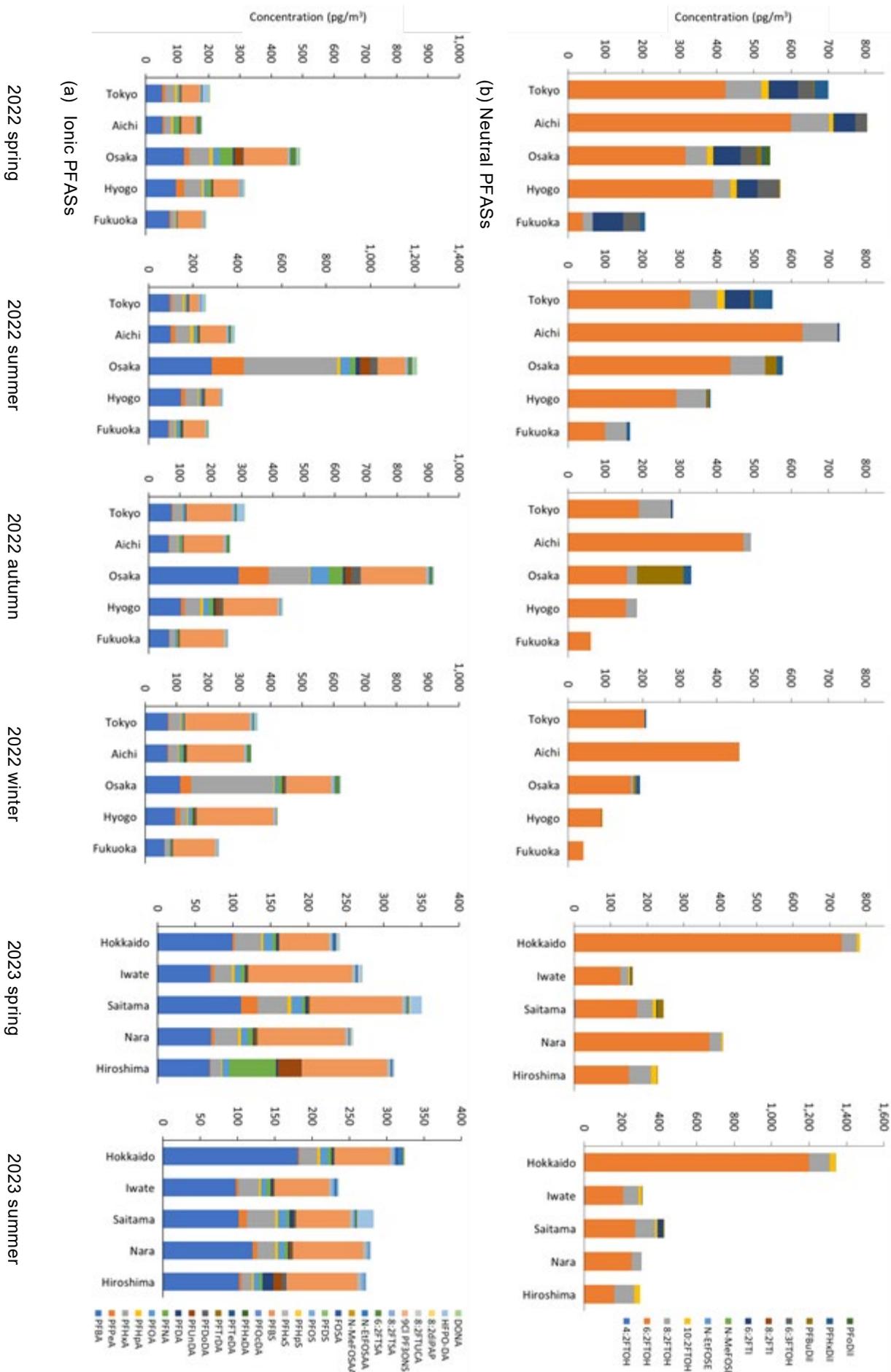


図3-13 Concentrations of (a) ionic and (b) neutral PFASs in the atmosphere

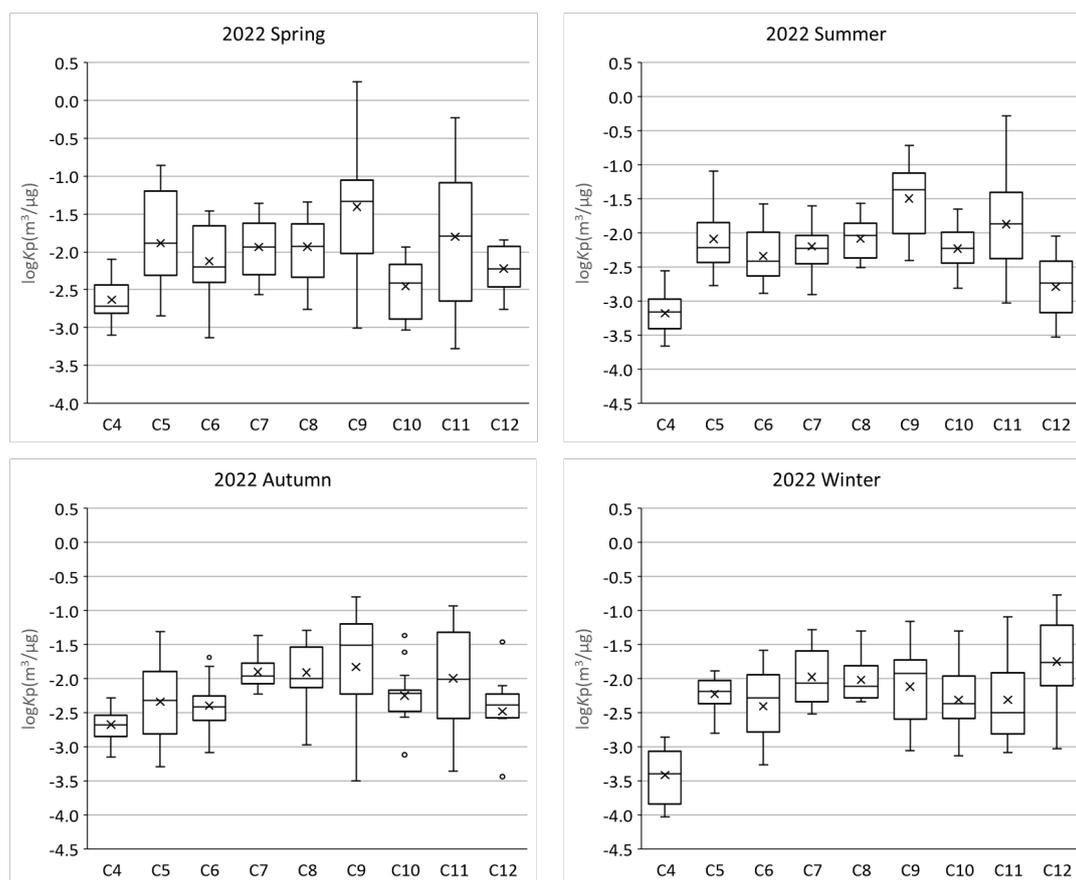


図3-14 Logarithm of the gas-particle partition coefficient (Kp) of PFCAs (C4-C12)

【参考文献】

- [1] ISO 21675: Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). (2019)
- [2] 大気用 PFASサンプラー FM4テクニカルガイド:
https://www.gls.co.jp/product/gas_sampling/air_collector/eap3f100000blyh6-att/technicalgaide.pdf
- [3] Taniyasu, S., Kannan, K., Wu, Q., Kwok, K.Y., Yeung, L.W.Y., Lam, P.K.S., Chittim, B., Kida, T., Takasuga, T., Tsuchiya, Y. and Yamashita, N.: Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations. *Anal. Chim. Acta*, **770**, 111–120 (2013)
- [4] 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**, 1–8 (2011)
- [5] Takemine, S., Matsumura, C., Yamamoto, K., Suzuki, M., Tsurukawa, M., Imaishi, H., Nakano, T. and Kondo, A.: Discharge of perfluorinated compounds from rivers and their influence on the coastal seas of Hyogo prefecture, Japan. *Environ. Pollut.*, **184**, 397–404 (2014)
- [6] 東條俊樹: 大気中FTOHsの測定条件の検討と大阪府域におけるPFOA Stewardship Programによる濃度推移の検証, *大阪市立環境科学研究センター報告*, **2**, 23–27 (2019)

【謝辞】

PFAS全国実態調査では、岩手県環境保健研究センターの伊藤朋子氏、秋田県健康環境センターの玉田将文氏、山形県環境科学研究センター、埼玉県環境科学国際センターの竹峰秀祐氏、神奈川県

環境科学センターの中山駿一氏、長野県環境保全研究所の清水健志氏、静岡県環境衛生科学研究所の竹下由布子氏、名古屋市環境科学調査センター、兵庫県環境研究センターの坂本和暢氏、奈良県景観・環境総合センターの浦西洋輔氏及び杉本恭利氏、広島県立総合技術研究所、愛媛県立衛生環境研究所、高知県衛生環境研究所、福岡県保健環境研究所の高橋浩司氏、佐賀県環境センターの武藤早紀氏及び大石寿氏、熊本県保健環境科学研究所、大分市環境部環境対策課に採水にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

5. サブテーマ3 研究目標の達成状況

<令和3年度>

3-1. 新技術(GAIAC)の検証と既存技術(SPE他)を併用したPFAS汚染全国調査を行う。

【水質：計画以上の進展】

(目標) 大阪河川、10地点

(達成状況) 大阪市内河川20地点調査を実施。サブテーマ1とのLC-MS/MSクロスチェックの結果、良好な結果が得られた。(図3-4～3-8)

【大気：計画通り進展】

(目標) 大阪市立環境科学研究所センター屋上、夏季、冬季、3回

(達成状況) HV(既存技術)とFM4(新技術)の比較試験を実施(夏季および冬季：それぞれ3回調査)。サブテーマ1とのLC-MS/MS、GC-MS/MSクロスチェック実施、良好な結果が得られた。これまで国内においてほぼ報告例のなかった高揮発性PFASである4:2FTOHを検出した。(図3-11, 3-12)

<令和4年度>

3-2. 地方環境研究所のネットワークを利用し、全国域での環境実態調査を進める。

【水質：計画通り進展】

(目標) 10都道府県、夏季および冬季、各2試料以上。未知・既知の高濃度直接汚染源の程度を明らかにする。

(達成状況) 10都道府県(北海道、岩手県、埼玉県、東京都、愛知県、大阪府、奈良県、兵庫県、広島県、福岡県)、夏季および冬季、各2地点の調査を実施。多くの種類のPFASが検出されたことや地域差も確認されたことから、PFOS及びPFOA規制のみでは詳細が不明であった全国河川水中のPFAS存在実態の一端を明らかにすることができた。(図3-9, 3-10)

【大気：計画通り進展】

(目標) 5都道府県、四季、各3試料以上。大気粒子に含まれるイオン性PFASとガスとして存在する揮発性PFASの存在割合・存在形態を定量的に解析する。

(達成状況) 全国5か所の調査地域(東京都、愛知県、大阪府、兵庫県、福岡県)、四季、各3回調査を実施。ろ紙、PUF、ACFに捕集されるPFASを個別に定量することでガス態と粒子態の分配割合を明らかにした。また、いずれの季節においてもC4(PFBA)からC9(PFNA)への炭素鎖長が長くなるにつれて分配係数(Kp)は高くなり、炭素鎖長が長いほど粒子態の存在割合が高いことも明らかになった。(図3-13, 3-14)

<令和5年度>

3-3. 前年度に続き、全国レベルの水質・大気中PFAS汚染調査を行う。

【水質：計画通り進展】

(目標) 10都道府県、夏季、各2試料以上。全国データベースを構築する。

(達成状況) 10都道府県(秋田県、山形県、神奈川県、長野県、静岡県、愛媛県、高知県、佐賀県、熊本県、大分県)、夏季、各2地点(1県のみ1地点)の調査を実施。迅速な検索や抽出が可能な全国データベースを開発する(図3-9, 3-10)

【大気：計画通り進展】

(目標) 5都道府県、二季、各3試料以上。調査に用いた新技術を国内研究機関に普及させる。

(達成状況) 全国5か所の調査地域(北海道、岩手県、埼玉県、奈良県、広島県)、二季、各3回調査を

実施。2年間の全国調査結果からイオン性PFASsや中性PFASsの濃度や組成には地域特性が見られ、地域によって異なる汚染源が存在すると推察された。（図3-13）

特に、今回の全国調査結果から、客観的に精度管理技術が確立されたIS021675の国内普及が必要不可欠であることが判明したため、株式会社東京久栄にIS021675の技術移転を行い、本技術の民間事業者への啓蒙活動を行った。図3-15は、その際に使用した「信頼性の高いPFAS微量分析に必要な検討点」の要約である。IS021675の精度管理要件を国内分析事業者が踏襲・確認し、自社技術として吸収する事で、国内環境PFAS調査の信頼性向上に大きく貢献が期待される。



信頼性の高いPFAS微量分析に必要な検討点

1. 10ng/L以上の高濃度分析と0.01ng/L以下の低濃度分析は精度管理要件が異なる。
2. 特にブランク管理は作業員、作業場所、器具、試薬の厳密な管理を日常的に徹底する必要がある。
3. NaOHの微量PFASブランクは報告されている。化学洗剤も含め日常的に使用する薬剤でも使用量が多い場合はブランク源になる可能性がある。
4. 国内生産のプラスチックペレット(樹脂製品の基本材料)の方が国外生産の大量生産ペレットよりもPFAS濃度が高い(最高330pg/g)。少品種大量生産よりも多品種少量生産工場の方が様々な薬剤を使用するためPFAS汚染の可能性が高くなる。
5. シリコン、ニトリルゴム、クロロプレンゴムでは、最高で1ng/gのPFASブランクが検出される。
6. サンプルの冷蔵保存中に試料中の前駆体が分解することでPFASが生成する可能性が指摘されている。
7. EPA1633の土壌分析は砂質土壌を使用しており、腐植質・有機体炭素の多い国内黒ボク土とは性質が大きく異なる。国内土壌へのPFAS吸着現象の理解なしで見切り発車することは、信頼性の低い測定値の量産にしかない。

図3-15 IS021675技術普及のための精度管理要件のまとめ

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

※この項目の成果番号は通し番号です。

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	9
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	0
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	7
口頭発表（学会等・査読なし）：	13
知的財産権：	3
「国民との科学・技術対話」の実施：	3
マスコミ等への公表・報道等：	1
研究成果による受賞：	2
その他の成果発表：	3

(2) 誌上発表

< 査読付き論文 >

成果番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
1	Sachi Taniyasu, Leo W.Y. Yeung, Huiju Lin, Eriko Yamazaki, Heesoo Eun, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, Quality assurance and quality control of solid phase extraction for PFAS in water and novel analytical techniques for PFAS analysis, Chemosphere, 2021. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132440
2	Huiju Lin, Sachi Taniyasu, Eriko Yamazaki, Rongben Wu, Paul K.S. Lam, Heesoo Eun, Nobuyoshi Yamashita, Fluorine Mass Balance Analysis and Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. Journal of Hazardous Materials, 2022. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025
3	Heesoo Eun, Eriko Yamazaki, Yu Pan, Sachi Taniyasu, Kosuke Noborio, Nobuyoshi Yamashita, Evaluating the Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Rice Paddy Lysimeter with an Andosol. Int. J. Environ. Res. Public Health 2022, 19(16), 10379

4	Heesoo Eun, Kodai Shimamura, Eriko Yamazaki, Sachi Taniyasu, Nobuyoshi Yamashita, Removal of perfluoroalkyl substances from water by activated carbons: Adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid, Environmental Monitoring and Contaminants Research, 2022 Volume 2 Pages 88-93, https://doi.org/10.5985/emcr.20220010
5	Eriko Yamazaki, Heesoo Eun, Sachi Taniyasu, Toshihiro Sakamoto, Nobuyasu Hanari, Hideyuki Inui, Rongben Wu, Huiju Lin, Paul K.S. Lam, Jerzy Falandysz, and Nobuyoshi Yamashita, Residue Distribution and Daily Exposure of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Indica and Japonica Rice. Environ. Sci. Technol., 2023. https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.2c08767
6	Eriko Yamazaki, Dipa Lalwani, Yuefei Ruan, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nirmal J. I. Kumar, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in road dust from India. Science of The Total Environment, 2023, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164538
7	谷保佐知, 山崎絵理子, 羽成修康, 山本五秋, 山下信義, GC-Orbitrap-HRMSを用いた日本及び中国環境大気中の揮発性ペル及びポリフルオロアルキル化合物分析法の開発, 分析化学, 2023年 Vol.72, No.7-8, pp.307-316, https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.72.307
8	山崎絵理子, 谷保佐知, 羽成修康, 三木芳恵, 金子蒼平, 山下信義, 液状活性炭注入による黒ボク土中PFAS安定化技術のISO21675を用いた評価, 分析化学, 2024年 73巻 1.2号 pp.31-37, https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.73.31

成果番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】の査読付き論文
9	市原真紀子, 浅川大地, 東條俊樹, 谷保佐知, 山下信義, ISO 21675に基づくPFAS水質分析におけるサロゲート回収率低下要因の検討及び大阪市内河川調査, 環境化学, 2024, 34巻 pp48-60

成果番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

(3) 口頭発表

<口頭発表（国際学会等・査読付き）>

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
10	Sachi Taniyasu, Heesoo Eun, Eriko Yamazaki, Nobuyasu Hanari, Itsuki Yamamoto, Nobuyoshi Yamashita, GC-Orbitrap-HRMS Method for the Accurate Analysis of Volatile Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Ambient Air from Japan and China, 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) (Dioxin 2023), Maastricht, The Netherlands, 2023/9/12
11	Eriko Yamazaki, Dipa, Lalwani, Yuefei Ruan, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nimarl, J.I. Kumar, Paul K.S. Lam, Nobuyoshi Yamashita, Survey of neutral PFASs in air using FM4 air sampler in five regions of Japan, The seventy-nine footprints of PFAS pollution in India - Nationwide distribution in road dust, 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) (Dioxin 2023), Maastricht, The Netherlands, 2023/9/11
12	Sachi Taniyasu, Heesoo Eun, Eriko Yamazaki, Nobuyasu Hanari, Itsuki Yamamoto, Nobuyoshi Yamashita, Development of a GC-Orbitrap-HRMS Method for the Analysis of Volatile PFAS in Ambient Air Samples, An international symposium of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) (FLUOROS 2023), Idstein, Germany, 2023/8/31

成果番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
13	Daichi Asakawa, Toshiki Tojo, Makiko Ichihara, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nobuyoshi Yamashita: Atmospheric concentrations of particle and gas phase per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in Osaka, Japan, 42rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2022), New Orleans
14	Tojo T, Asakawa D, Ichihara M, Taniyasu S, Hanari N, Yamashita N: Survey of neutral PFASs in ambient air using FM4 air sampler, 42rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2022), New Orleans
15	Daichi Asakawa, Toshiki Tojo, Makiko Ichihara, Sachi Taniyasu, Nobuyasu Hanari, Nobuyoshi Yamashita: Atmospheric concentrations and phase distributions of ionic per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in five regions of Japan, 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2023), Maastricht
16	Tojo T, Asakawa D, Ichihara M, Taniyasu S, Hanari N, Yamashita N: Survey of neutral PFASs in air using FM4 air sampler in five regions of Japan, 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (2023), Maastricht

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
17	谷保佐知、ペルおよびポリフルオロアルキル化合物（PFAS）測定技術の最新動向と将来展望 第62回環境化学講演会「PFAS分析技術に関する講演会」、2024年3月18日（月）14：00～14：45、大田区産業プラザ

成果番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
18	高原玲華、国技巧、高柳学、石井一行、林田寛司、島村紘大、横井誠、岩元寛司、大気中イオン性及び中性PFAS 捕集サンプラーの基礎評価、第30回環境化学討論会、2022. 6. 15、富山
19	浅野拓也、堀千春、島村紘大、遠藤頼宏、佐橋克也、中村圭介、羽成修康、PFAS汚染環境水の修復素材開発に向けた多孔質炭素材料の物性評価、第83回分析化学討論会、2023. 5. 21、富山
20	島村紘大、堀千春、浅野拓也、遠藤頼宏、佐橋克也、中村圭介、羽成修康、多孔質炭素材料からのPFAS回収に対する細孔構造の影響、第83回分析化学討論会、2023. 5. 21、富山
21	島村紘大、浅野拓也、堀千春、佐橋克也、中村圭介、羽成修康、水中の中性PFAS分析用活性炭カートリッジを用いた計測システムの開発、第31回環境化学討論会、2023. 5. 31、徳島
22	浅野拓也、島村紘大、堀千春、遠藤頼宏、佐橋克也、中村圭介、羽成修康、高温高圧水を用いた多孔質炭素材料からのペルフルオロアルキル化合物脱着法の評価、分析化学会第72年会、2023. 9. 13、熊本

成果番号	【サブテーマ3】の口頭発表（学会等・査読なし）
23	市原真紀子、浅川大地、東條俊樹、谷保佐知、山下信義、PFAS国際規格ISO21675の分析体制の構築及び大阪市内河川調査、環境化学物質3学会合同大会（第30回環境化学討論会他）、2022年6月、富山県富山市
24	浅川大地、東條俊樹、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義、大阪市域における大気サンプラー「FM4」を用いた大気中イオン性PFASsの実態調査、環境化学物質3学会合同大会（第30回環境化学討論会他）、2022年6月、富山県富山市
25	浅川大地、東條俊樹、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義、オゾンデニュウダーを用いた大気中有機化合物の実態把握、環境化学物質3学会合同大会（第30回環境化学討論会他）、2022年6月、富山県富山市
26	東條俊樹、浅川大地、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義、大阪市域における大気サンプラー「FM4」を用いた大気中中性PFASの実態調査、環境化学物質3学会合同大会（第30回環境化学討論会他）、2022年6月、富山県富山市
27	浅川大地、東條俊樹、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義、新規オゾンデニュウダーの開発と大気中有機化合物測定への利用、第39回エアロゾル科学・技術研究討論会、2022年8月、神奈川県横浜市
28	浅川大地、東條俊樹、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義：国内5地域における大気サンプラー「FM4」を用いた大気中イオン性PFASsの実態調査、第2回環境化学物質3学会合同大会（第31回環境化学討論会他）、2023年5月、徳島県徳島市
29	東條俊樹、浅川大地、市原真紀子、谷保佐知、羽成修康、山下信義：国内5地域における大気サンプラー「FM4」を用いた大気中中性PFASsの実態調査、第2回環境化学物質3学会合同大会（第31回環境化学討論会他）、2023年5月、徳島県徳島市

(4) 知的財産権

成果番号	発明者	出願者	名称	出願以降の番号	出願年月日
30	羽成修康、中村圭介、島村紘大、浅野拓也、堀千春	フタムラ化学／産業技術総合研究所	「活性炭からのペル及びポリフルオロアルキル化合物の脱離方法」	特願2023-070368	2023年4月21日
31	羽成修康、中村圭介、島村紘大、浅野拓也、堀千春	フタムラ化学／産業技術総合研究所	「ペル及びポリフルオロアルキル化合物吸脱着活性炭」	特願2023-070360	2023年4月21日
32	羽成修康、中村圭介、島村紘大、浅野拓也、堀千春	フタムラ化学／産業技術総合研究所	「ペル及びポリフルオロアルキル化合物吸脱着活性炭」	特願2023-070348	2023年4月21日

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	実施年度	【サブテーマ1】の実施状況
33	2021	PFAS対策技術コンソーシアム公開講演会（主催：PFAS対策技術コンソーシアム、2021年8月31日及び9月2日、だれでも参加可能なMS Teams公開オンラインイベントとして、質疑応答を含む）
34	2022	PFAS対策技術コンソーシアム公開講演会（主催：PFAS対策技術コンソーシアム、2022年11月21日、だれでも参加可能なMS Teams公開オンラインイベントとして、質疑応答を含む）
35	2023	PFAS対策技術コンソーシアム国際講演会「国内PFAS研究の失われた15年を取り戻し日本発PFAS対策新技术を国際普及することは可能か？」（主催：PFAS対策技術コンソーシアム、2023年10月17日から19日、ソニーシティ品川、MS Teamsオンライン及び対面イベントとして、一般参加の質疑応答を含む）、ERCAホームページに掲載

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
36	しんぶん赤旗（2023年2月19日、全国版、10頁、「PFASって？」）

成果番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

(7) 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
37	第39回富山賞、谷保佐知、2022年5月受賞
38	第30回環境化学論文賞、2023年3月受賞（成果番号4）

成果番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】のメディア報道等

	特に記載すべき事項はない。
--	---------------

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】のその他の成果発表
39	浅川大地、大阪市域における大気サンプラー「FM4」を用いた大気中PFASsの実態調査、2022(令和4)年度第1回極微量物質研究会(UTA 研)セミナー、2022年7月、東京都
40	浅川大地、Monitoring survey of PFAS in atmosphere in Japan、PFAS対策技術コンソーシアム国際講演会、2023年10月、東京都
41	浅川大地、大気中PFAS分析技術の国内大気試料への適用、第62回環境化学講演会、2024年3月、東京都

Abstract

[Research Title]

Development of High-throughput Analysis and Remediation Technology of Per- and Polyfluoroalkyl Substances

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Yamashita Nobuyoshi
(PI ORCID) :	
Principal Institution :	National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 16-1, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8569, JAPAN Tel: +81-50-3522-5851 E-mail: nob.yamashita@aist.go.jp
Cooperated by :	Osaka City Research Center of Environmental Science
Keywords :	PFAS, High-Throughput analysis, Remediation, International standard, PFAS-AI

[Abstract]

Development of High-throughput Analysis and Remediation Technology of Per- and Polyfluoroalkyl Substances were carried out in cooperation with Osaka City Research Center of Environmental Science and several industry partners. Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are used in various applications, but their spatiotemporal variations in the ambient air and their potential sources are yet to be well understood.

Herein, we developed novel technologies including a portable air sampler to collect various types of PFAS (including 29 ionic PFAS and 41 neutral PFAS) in the particulate and gaseous phases of the ambient air, non-target analytical method with artificial intelligence technology.

Thirty-eight PFAS were detected in the environmental samples collected between 2022 and 2023 at five locations in Japan. Our results revealed that PFAS profiles in the ambient air were predominated by 6:2 fluorotelomer alcohol and two short-chain PFAS (perfluorobutane sulfonic acid and perfluorobutanoic acid), with median levels of 245 pg m⁻³, 117 pg m⁻³, and 78 pg m⁻³, respectively.

Several new materials for remediation of PFAS in water and soil were also developed and tested for their performance to remove PFAS from Japanese environment.

[References]

- Taniyasu, S. et al, (2021) Quality assurance and quality control of solid phase extraction for PFAS in water and novel analytical techniques for PFAS analysis, *Chemosphere*, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132440>
- Huiju Lin, H. et al., (2022) Fluorine Mass Balance Analysis and Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *Journal of Hazardous Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129025>
- Heesoo Eun, H. et al., (2022) Evaluating the Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Rice Paddy Lysimeter with an Andosol. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 19(16), 10379
- Yamazaki, E. et al., (2023) Residue Distribution and Daily Exposure of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Indica and Japonica Rice. *Environ. Sci. Technol.*, 2023. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.2c08767>

Yamazaki, E. et al., (2023) Nobuyoshi Yamashita, Nationwide distribution of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in road dust from India. *Science of The Total Environment*, 2023, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164538>

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).