

[ノート]

## 有機フッ素化合物 (PFASs) の簡便な固相抽出-LC-MS/MS 法による 一斉分析の検討と妥当性評価

松村 益代\* 矢野 美穂 風見 眞紀子

### Studies and Validation of an Analytical Method for the Simultaneous Determination for Per-/poly-fluoroalkyl Substances by Simple Solid Phase Extraction and LC-MS/MS

Masuyo MATSUMURA\*, Miho YANO and Makiko KAZAMI

*Health Science Research Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health Science, 1819-14  
Kanno, Kanno-cho, Kakogawa 675-0003, Japan*

We have studied the simultaneous analytical method of Per-/poly-fluoroalkyl substances (PFASs) in water by simple solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS). The 10 mL sample was passed through a solid-phase extraction column and then concentrated to a final 10-fold. We have conducted a validation test to confirm the validity of the analytical method. Recovery tests of PFASs compounds spiked into mineral water samples was performed for two set points; 5 ng/L and 50 ng/L. The linearity of calibration curves, selectivity, recovery, repeatability, and intermediate precision for 15 compound of PFASs were calculated using the data of the recovery tests. The linearity of the calibration curve were obtained in the concentration range from 1 ng/L to 60 ng/L for 15 compounds of PFASs. The recovery (92% to 103%), repeatability (2.8% to 7.9%), and intermediate precision (3.1% to 13%) for 15 compound of PFASs obtained by the recovery tests satisfied the criteria in the guideline for the validation of testing method for drinking water, which has been specified by the Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan. We judged that the analytical method we have examined in the present study was applicable to the analysis of 15 compounds of PFASs in water.

#### I はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) については、令和2年4月1日より厚生労働省の定める水質管理目標設定項目となり、暫定目標値は PFOS 及び PFOA の合計濃度として 50 ng/L 以下とされた。さらに、令和3年4月1日からペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) が要検討項目となった<sup>1,2)</sup>。水道水や水道原水である河川水や地下水には

様々な有機フッ素化合物 (PFASs : Per-/poly-fluoroalkyl substances) が含まれていることが報告されている<sup>3-8)</sup>。このため、PFOS, PFOA 及び要検討項目の PFHxS だけでなく、PFOA の代替化合物のペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxA) をはじめ炭素数の異なる化合物の PFASs の濃度の把握が必要と考えられる。

PFOS, PFOA及びPFHxSの分析法として、固相抽出液体クロマトグラフ-質量分析法 (以下、通知法) が示されている<sup>1,2,9)</sup>。前回検討した直接注入-LC-MS/MSによる一斉分析では、PFASsの8化合物は分析可能であった<sup>10)</sup>が、今回は、それ以外の化合物も把握するため、固相抽

---

兵庫県立健康科学研究所 健康科学部

\* 〒675-0003 兵庫県加古川市神野町神野 1819-14

出-LC-MS/MS法の検討を行うこととした。通知法は試料を固相抽出で1,000倍濃縮した後LC-MS/MSで測定するが、高感度のLC-MS/MSを使用するため、試料量を減らした簡便な前処理の方法（簡便法）の検討を行った。その結果、前処理にかかる時間が大幅に短縮し、炭素数の多い化合物では通知法より回収率が改善された。また、通知法及び簡便法の妥当性評価を行ったところPFASsの15化合物で良好な結果が得られたので報告する。

## II 材料と方法

### 1. 分析対象化合物

PFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFASs : Per/poly-fluoroalkylsulfonic acids) 4種類及びPFOAを含むペルフルオロカルボン酸類 (PFACs : Per/poly-fluoroalkylcarboxylic acids) 11種類の計15種類を対象として分析を行った。分析対象としたPFASsをTable 1に示した。

Table 1 Target PFASs

Compound name	Abbreviation	Surrogates
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	C4
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	C6
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	C8
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	C10
Perfluorobutanoate	PFBA	C4
Perfluoropentanoate	PFPeA	C5
Perfluorohexanoate	PFHxA	C6
Perfluoroheptanoate	PFHpA	C7
Perfluorooctanoate	PFOA	C8
Perfluorononanoate	PFNA	C9
Perfluorodecanoate	PFDA	C10
Perfluoroundecanoate	PFUnDA	C11
Perfluorododecanoate	PFDoDA	C12
Perfluorotridecanoate	PFTTrDA	C13
Perfluorotetradecanoate	PFTeDA	C14

### 2. 試薬及び標準液

メタノール及びアセトニトリルは関東化学製のLC/MS用、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液は富士フィルム和光純薬製 HPLC 用、25%アンモニアは富士フィルム和光純薬製特級、精製水は超純水装置（メルク社製）を用いて精製したミリ Q 水を使用した。

標準液として PFASs 混合品（Wellinton 社製，PFAC-MBX），内部標準液として PFASs 安定同位体混合品（Wellinton 社製，MPFAC-MXA）を用いた。それぞれ 500  $\mu$ L を 10 mL のメスフラスコに採り、メタノールを

加えて定容したものを標準原液（100 ng/mL）及び内部標準原液（100 ng/mL）とした。これら原液は、使用時まで冷凍保管した。

抽出用の固相カートリッジは富士フィルム和光純薬製 Presep PFC-II，Waters 社製 Oasis Wax 6cc Cartridge 及び Oasis Wax Plus Extration Cartridge の 3 種類を使用した。

### 3. 試料の前処理

#### 3.1 通知法（試料 1,000 倍濃縮）

試料 500 mL をガラス製 500 mL 容器に採り、内部標準液（100 ng/mL）50  $\mu$ L を添加し、よく混合した。次に、固相カラムに 0.1%アンモニア・メタノール溶液 5 mL，メタノール 5 mL，ミリ Q 水 5 mL でコンディショニング後、試料を毎分 5 mL の流速で通水を行った。試料容器をミリ Q 水で洗浄し、洗液も通した。ミリ Q 水約 5 mL で固相カラムを洗浄した後、固相カラムを 3,500 rpm，10 分間遠心分離を行い、固相カラム内の水分を除去した。次に 0.1%アンモニア・メタノール溶液 5 mL で溶出した。コマ型の固相カラムは通水方向とは逆から、シリンジタイプの固相カラムは通水方向に溶出した。溶出液は 35°C で加温しながら、窒素ガスで 0.5 mL に濃縮し、分析に供した。操作ブランクとして、ミリ Q 水を用いて試料と同様の操作を行い、空試験を行った。

#### 3.2 簡便法（試料 10 倍濃縮）

高感度の Waters Xevo TQ-XS を使用し、濃縮を 10 倍にすることで前処理の簡便化を図る方法を検討した。試料 10 mL をガラス製 10 mL 共栓試験管に採り、内部標準液（2 ng/mL）50  $\mu$ L を添加してよく混合した。3.1 と同様に固相抽出を行い、溶出液は 35°C で加温しながら、窒素ガスで 1.0 mL に濃縮し、分析に供した (Fig.1)。操作ブランクとして、ミリ Q 水を用いて試料と同様の操作を行い、空試験を行った。

### 4. LC-MS/MS の分析条件

液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS/MS) として、1,000 倍濃縮試料の分析には Waters Acquity UPLC H-Class, Xevo TQD を、10 倍濃縮試料の分析には Waters Acquity UPLC H-Class, Xevo TQ-XS を使用した。Xevo TQ-XS の分析条件を Table 2 に示した。

### 5. 固相カラムの検討

PFASs の固相抽出に使用する固相カラムについて、弱陰イオン交換系の固相カラムが最も多種類の PFASs を回収できたとの報告がある<sup>3)</sup>。

Table 2 LC-MS/MS conditions (Xevo TQ-XS)

LC conditions		
Instrument	ACQUITY UPLC (Waters)	
Column	UPLC BEH C18 2.1×100mm	
Retention gap Column	UPLC BEH C18 3.0× 50mm	
Mobile Phase	A: 5 mmol/L Ammonium Acetate aq B: Acetonitrile	
gradient	B:10%(0min)-B:30%(2min)-B:50%(7min)- B:80%(14min)-B:90%(15-18min)-B:10%(21-24min)	
Flow rate	0.3 mL/min	
Column temp.	40°C	
Injection volume	20 µL	
MS conditions		
Instrument	ACQUITY TQ-XS (Waters)	
Ionization Mode	ESI-	
Source temp.	120°C	
Capillary voltage	1 kV	
Desolvation temp.	500°C	
Desolvation gas flow	1100 L/h	
Cone gas flow	100 L/h	
	Quantification ion [m/z]	Confirmation ion [m/z]
PFBS	299> 80	299> 99
PFHxS	399> 80	399> 99
PFOS	499> 80	499> 99
PFDS	599> 80	599> 99
PFBA	213>169	
PFPeA	263>219	
PFHxA	313>269	313>119
PFHpA	363>319	363>169
PFOA	413>369	413>169
PFNA	463>419	463>219
PFDA	513>469	513>219
PFUnDA	563>519	563>269
PFDoDA	613>569	613>169
PFTTrDA	663>619	663>169
PFTeDA	713>669	713>169

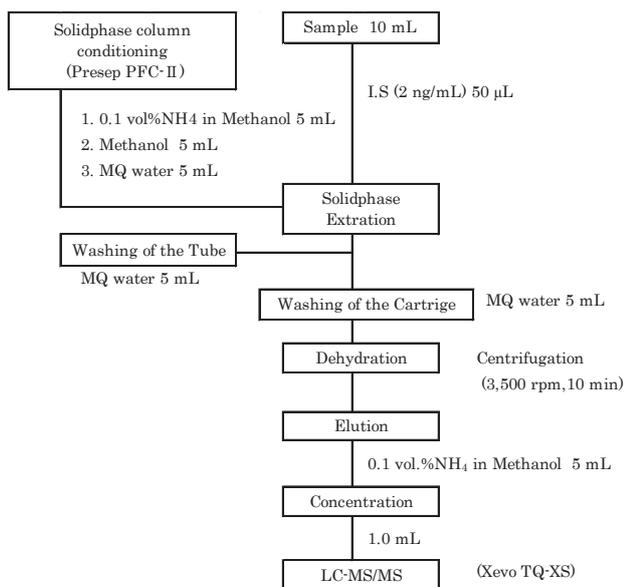


Fig.1 Scheme of the Solid-phase extraction procedure (Simple method)

よく使用されている PFASs 用の弱陰イオン交換系である Presep PFC-II (充填量 60 mg/3 mL, シリンジ)<sup>5,8)</sup>, Oasis WAX 6 cc Cartridge (充填量 150 mg / 6 mL, シリンジ)<sup>6)</sup>及び Oasis Wax plus Extration Cartridge (充填量 225 mg, コマ型)<sup>3,4,7)</sup>の 3 種類を選択し, 固相カラムの比較を行った. 分析は, 通知法に準拠した. ミリ Q 水 500 mL に PFASs 標準液 (100 ng/mL) 25 µL 及び内部標準液 (100 ng/mL) 50 µL を添加し, よく混合したものを試料とした (PFASs 濃度 : 5 ng/L). 3 種類の固相カラムを使用し, 添加回収試験を行った (添加濃度 5 ng/L, 5 試行).

### 6. 試料容器の検討

簡便法の前処理で使用する容器について, ガラス製共栓試験管 10 mL とポリプロピレン (PP) 製チューブ 15 mL を用いて比較検討を行った. 湖沼水 10 mL に PFASs 標準液 (1 ng/mL) を 50 µL 添加し, よく混合して室温に 1 時間放置した (PFASs 濃度 5 ng/L). 次に, 内部標準液 (2 ng/mL) 50 µL を添加し, 充填量の少ない Presep PFC-II を用いて Fig.1 に従い固相抽出を実施し, 回収率及び精度を求め, 試料容器による影響を検討した (3 試行).

### 7. 妥当性評価

#### 7.1 通知法

3 種類の固相カラムのうち, 充填量が少なく比較的安価な Presep PFC-II を選択し, 精製水を用いて妥当性評価 (添加濃度 5 ng/L, n=5) を行った. 精製水 500 mL に PFASs 標準液 (100 ng/mL) 25 µL, 内部標準液 (100 ng/mL : メタノール溶液) 50 µL を加えて混合し試料を調製した.

定量に用いる検量線は 1, 2, 5, 10, 20, 40 及び 60 ng/mL の 7 点で作成した (試料を 1,000 倍濃縮する場合, 試料濃度は 1, 2, 5, 10, 20, 40 及び 60 ng/L に相当する). 検量線標準試料は繰り返し測定を行い, 直線性 (決定係数,  $r^2$ ) 及び再現性 (相対精度, RSD%) を求め, 評価した (3 試行).

#### 7.2 簡便法

ミネラルウォーターを用いて妥当性評価を行った. 定量に用いる検量線は 5, 10, 20, 50, 100, 300 及び 600 pg/mL の 7 点で作成した (試料を 10 倍濃縮する場合, 試料濃度は 0.5, 1, 2, 5, 10, 30 及び 60 ng/L に相当する).

ミネラルウォーター 10 mL をガラス製 10 mL 共栓試験管に採り, PFOS 及び PFOA の暫定目標値 (50 ng/L),

その 1/10 (5 ng/L) 及び 1 ng/L となるように添加し、各 5 試料を調製した。1 ng/L 添加試料水の調製方法は、ミネラルウォーター 10 mL に PFASs 標準液 (0.1 ng/mL : メタノール溶液) 100  $\mu$ L, 内部標準液 (2 ng/mL : メタノール溶液) 50  $\mu$ L を加えて混合した。5 ng/L 添加試料は PFASs 標準液 (1 ng/mL) 50  $\mu$ L, 50 ng/L 添加試料は PFASs 標準液 (10 ng/mL) 50  $\mu$ L を試料 10 mL に加えてよく混合した後、内部標準液 (2 ng/mL) 50  $\mu$ L を添加し調製した。各試料を Presep PFC-II を用いて Fig.1 に従い固相抽出操作を行い、LC-MS/MS 用試料溶液とした。一定量を LC に注入し MS/MS (MRM) により各化合物のピーク面積を求め、作成した検量線から試料中の各化合物の濃度を定量し、添加濃度に対する定量濃度の割合を真度として求めた。これを 5 日間実施し、繰り返し試験における併行精度 (RSD%) 及び室内精度 (RSD%) を求めた (各 5 試行 5 日間)。

### 8. 実試料を用いた添加回収試験 (簡便法)

当所実験室内の水道水、河川水、湖沼水を対象として試料 10 mL に PFASs 標準液 (1 ng/mL) 50  $\mu$ L を添加し、よく混合して室温に 1 時間放置した (PFASs 濃度 5 ng/L)。次に、内部標準液 (2 ng/mL) 50  $\mu$ L を添加した後、Presep PFC-II を用いて固相抽出し (Fig.1), 試料溶液として分析を行い、回収率及び併行精度 (RSD%) を求めた (各 3 試行)。

## III 結果及び考察

### 1. 標準原液等の経時変化

標準原液及び内部標準原液 (100 ng/mL) を調製後、PP 製容器及びガラス製容器に分注した。調製後 1, 2, 6, 7, 10, 13, 23 及び 30 日後に、Xevo-TQD で測定を行った。PFBS (炭素数 4), PFHxS, PFOS, PFOA, PFTeDA (炭素数 14), MPFOS (PFOS の内部標準) の経時変化を Fig.2 に示した。代表的な化合物を示したが、それ以外の化合物も同様の傾向を示し、対象化合物全てにおいて 30 日間ほとんど変化は認められなかった。また、容器の差も認められなかった。

### 2. 前処理の検討

#### 2.1 固相カラムの検討

3 種類の固相カラムを用いて、PFASs 濃度 5 ng/L の試料 (精製水) を通知法で分析した結果について、回収率及び併行精度 (RSD%) を Table 3 に示した。

炭素数の多い PFTeDA の回収率は 72~82% と低く、充填量の多い Oasis Wax Plus Extration Cartridge が適

していたが、他の化合物では固相カラム 3 種類とも回収率 87%~124% と良好な結果が得られた。回収率が低かった長鎖 PFASs について、高木ら<sup>3)</sup>は固相抽出時に試料容器や通水経路に吸着すること、試料容器や通水経路をメタノールで洗い、洗液を回収することにより、回収率を向上できると報告している。試料を 1,000 倍濃縮する場合は、メタノールでの洗浄を追加する方が良いと考えられた。

通知法では、固相カラムからの溶出は通水方向とは逆からとなっているところ、シリンジタイプは通水方向に溶出させたが十分な回収率が得られた。また、溶出前に窒素ガスで固相カラムを乾燥となっているが、3,500 rpm, 10 分間遠心分離を行う操作のみでも良好な結果が得られ、窒素ガスでの乾燥の代わりとして、遠心分離による脱水で十分だと考えられた。

3 種類の固相カラムの比較の結果、ほとんど差が認められなかったため、簡便法では充填量が少なく比較的安価な Presep PFC-II を選択し検討を行った。

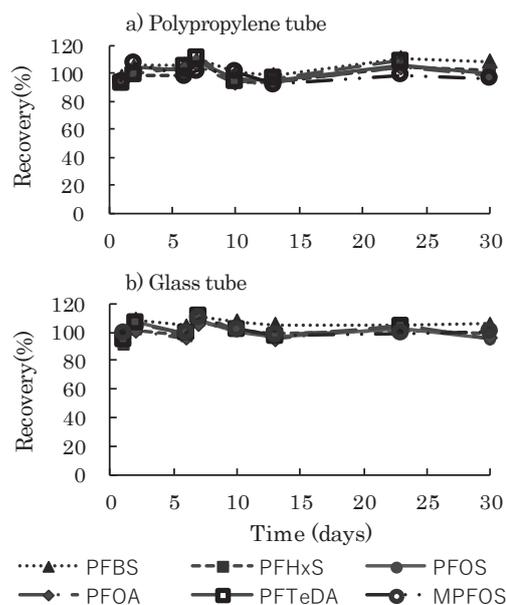


Fig.2 Time course of the area of PFASs (n=1)

#### 2.2 試料容器の検討

試料を分取する容器の検討として、簡便法によりガラス製共栓試験管 10 mL と PP 製チューブ 15 mL の比較を行った。湖沼水 (SS 5 mg/L) を対象に PFASs 濃度 5 ng/L になるように調製し、固相抽出を実施した結果を Table 4 に示す。回収率はガラス製共栓試験管では 92~106%, PP 製チューブでは 91~107% で共に良好な結果が得られた。併行精度は 0.8~22% 及び 0.1~6.6% と PP 製チューブが良好であった。しかし、PP 製チューブは、

Table 3 Result of the validation of PFASs in purified water at 5 ng/L  
(Official method)

	Presep PFC-II 60 mg/3 mL		Oasis Wax Cartridge 150 mg/6 mL		Oasis Wax plus Extraction Cartridge 225 mg/L	
	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)
PFBS	97	3.0	124	2.1	112	1.7
PFHxS	97	4.3	99	3.3	94	0.6
PFOS	96	1.2	97	2.1	95	2.2
PFDS	99	2.1	98	3.5	97	1.4
PFBA	103	3.0	96	3.6	96	1.5
PFPeA	101	2.9	97	3.0	94	2.6
PFHxA	99	2.2	96	2.2	97	2.5
PFHpA	98	2.3	97	2.7	98	3.5
PFOA	101	3.7	98	3.6	95	2.2
PFNA	98	3.0	99	3.0	97	1.4
PFDA	98	5.4	100	2.6	95	2.5
PFUnDA	99	1.9	99	2.7	98	2.2
PFDoDA	98	2.6	98	4.8	96	1.7
PFTTrDA	83	3.0	87	4.8	94	3.2
PFTeDA	72	3.9	78	4.4	82	5.7

(n = 3)

新しい容器をメタノール洗浄後に使用したが、洗浄して繰り返し使用すると3回目には再現性が悪くなり、回収率が70%以下になるものもあった。このため、ガラス製容器を選択することとし、妥当性評価を実施した。

以上の検討結果から確立した水質中 PFASs の固相抽出・LC-MS/MS 法を Fig.1 に示した。

### 3. 妥当性評価

#### 3.1 通知法 (試料 1,000 倍濃縮)

「水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン (以下ガイドライン)」<sup>11)</sup>に基づき、検量線の妥当性評価及び添加試料の真度及び併行精度について Table 5 に示した。検量線の直線性を表す指標となる決定係数 ( $r^2$ ) は 0.994 以上と良好な結果が得られた。検量点の真度は 91~114%及び相対標準偏差は 0.24~10%とそれぞれガイドラインの目標 (80~120%及び $\leq 20\%$ ) を満たしており、良好な結果であった。

添加回収試験の妥当性評価における真度及び併行精度の目標は、有機物の項目では真度は 70~130%の範囲、併行精度は $\leq 20\%$ となっている<sup>11)</sup>。目標値の 1/10 値の 5 ng/L について 5 回の繰り返し試験 (固相カラム Presep PFC-II) を実施したところ、対象の PFASs 15 化合物の真度は 72%~103%、併行精度は 1.2%~5.4%と良好な結果が得られた。

Table 4 Recoveries of PFASs in Lake water at 5 ng/L  
(Simple method)

	Glass tube (10 mL)		Polypropylene tube (15 mL)	
	Recovery (%)	Repeatability (RSD%)	Recovery (%)	Repeatability (RSD%)
PFBS	104	0.8	98	0.9
PFHxS	100	5.0	99	6.6
PFOS	102	4.8	102	6.2
PFDS	100	3.6	92	0.1
PFBA	96	4.0	91	2.3
PFPeA	92	3.3	97	3.6
PFHxA	101	12	99	3.6
PFHpA	98	4.8	100	1.7
PFOA	99	3.1	98	2.8
PFNA	100	4.6	99	1.1
PFDA	106	6.5	99	2.9
PFUnDA	101	22	107	6.5
PFDoDA	95	10	101	5.2
PFTTrDA	102	4.5	101	4.0
PFTeDA	101	2.6	100	1.6

(n = 3)

Table 5 Results of the validation of calibration curve and PFASs in Purified water at 5 ng/L  
(Official method)

	Calibration curve				Sample	
	Range (ng/mL)	Linearity ( $r^2$ )	Accuracy <sup>a)</sup> (%)	Precision <sup>a)</sup> (RSD %)	Accuracy <sup>b)</sup> (%)	Repeatability <sup>b)</sup> (RSD %)
PFBS	1~60	0.994	94~110	1.5 ~ 9.1	97	3.0
PFHxS	1~60	0.998	94~109	0.55~5.3	97	4.3
PFOS	1~60	0.997	97~105	0.90~5.1	96	1.2
PFDS	1~60	0.995	91~110	1.7 ~ 6.1	99	2.1
PFBA	1~60	0.998	93~109	1.4 ~ 4.0	103	3.0
PFPeA	2~60	0.996	94~114	0.52~4.9	101	2.9
PFHxA	1~60	0.999	97~104	0.69~3.2	99	2.2
PFHpA	1~60	0.998	94~110	1.6 ~ 4.1	98	2.3
PFOA	1~60	0.997	97~106	3.2 ~ 8.2	101	3.7
PFNA	1~60	0.998	94~110	0.98~6.6	98	3.0
PFDA	1~60	0.998	95~104	1.9 ~ 10	98	5.4
PFUnDA	1~60	0.999	95~109	1.6 ~ 6.0	99	1.9
PFDoDA	1~60	0.998	96~105	1.4 ~ 7.3	98	2.6
PFTTrDA	1~60	0.998	93~106	0.91~8.0	83	3.0
PFTeDA	1~60	0.998	92~110	0.24~7.6	72	3.9

a)  $n = 3$

b)  $n = 5$

### 3.2 簡便法 (試料 10 倍濃縮)

#### 3.2.1 検量線の評価

検量線の直線性や繰り返し測定による精度について評価を行った結果を Table 6 に示した。検量線の直線性を表す指標として、決定係数 ( $r^2$ ) 0.996 以上と良好な結果が得られた。検量点の真度は 88~115 %, 相対標準偏差は 0.18~9.8%とそれぞれガイドラインの目標(80~120%及び $\leq 20\%$ )を満たしており、良好な結果であった。

#### 3.2.2 添加試料の真度の評価

ミネラルウォーターでの 5 回の繰り返し試験における添加試料の真度を Table 7 に示した。PFBA については感度が他の化合物に比べて悪く、検量線範囲は 10 pg/mL (試料相当濃度は 1 ng/L) からとなり、1 ng/L の結果は除外した。PFHxA については、試料ブランクで 0.5~0.9 ng/L 検出され、1 ng/L の精度が悪く除外した。PFHxA は操作ブランクで 0.5 ng/L 以上検出されることがあったことから、固相抽出操作での汚染には十分注意が必要であった。

添加濃度 5 ng/L 及び 50 ng/L の 15 化合物の真度は 92~101%及び 98~103%, 添加濃度 1 ng/L の 13 化合物の真度は 91~102%で、いずれの添加濃度においてもガイドラインの目標(70~130%)を満たす良好な結果が得られた。

Table 6 Results of the validation of calibration curve  
(Simple method)

	Calibration curve range (pg/mL)	Linearity ( $r^2$ )	Accuracy (%)	Precision (RSD %)
PFBS	5~600	0.999	95~109	0.50~7.6
PFHxS	5~600	0.999	88~112	0.97~4.4
PFOS	5~600	0.998	96~109	0.85~4.6
PFDS	5~600	0.998	95~110	1.8~9.7
PFBA	10~600	0.996	89~108	1.3~4.1
PFPeA	5~600	0.999	95~107	1.4~5.4
PFHxA	5~600	0.999	95~109	1.4~6.0
PFHpA	5~600	0.999	96~105	1.5~3.9
PFOA	5~600	0.998	95~111	0.77~6.4
PFNA	5~600	1.000	95~105	0.53~7.7
PFDA	5~600	1.000	96~107	0.52~3.9
PFUnDA	5~600	0.999	96~108	0.60~1.5
PFDoDA	5~600	0.999	96~104	0.76~2.8
PFTTrDA	5~600	0.999	88~115	0.18~9.8
PFTeDA	5~600	1.000	96~105	0.35~2.1

( $n = 3$ )

通知法で真度が 72%だった PFTeDA(炭素数 14)は、試料量が少ない簡便法で固相抽出を行うと、真度は

101%と改善された。試料を直接固相カラムへ通水したため、吸着による損失が低減したと考えられた。

3.2.3 添加試料の併行精度及び室内精度の評価

5 試行, 5 日間の繰り返し試験における併行精度と室

内精度を Table 7 に示した。添加濃度 5 ng/L 及び 50 ng/L の 15 化合物の定量値の併行精度は、それぞれ 3.2~7.9%, 2.8~5.0% であり、添加濃度 1 ng/L では PFBA と PFHxA を除く 13 化合物の併行精度は 6.2~12% となり、ガイドラインの目標 (≦20%) を満たす良好な結果が得られた。

Table 7 Result of the validation of PFASs in Mineral water at 1 ng/L, 5 ng/L and 50 ng/L (Simple method)

Acronym	Fortified Level (ng/L)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Intermediate Precision (RSD %)	Fortified Level (ng/L)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Intermediate Precision (RSD %)	Fortified Level (ng/L)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Intermediate Precision (RSD %)
PFBS	1	92	8.2	17	5	92	5.8	11	50	98	3.9	4.8
PFHxS	1	91	10	19	5	93	4.7	13	50	101	3.4	4.3
PFOS	1	95	9.2	16	5	96	4.6	7.1	50	100	3.1	4.4
PFDS	1	92	10	16	5	97	6.1	10	50	102	5.0	6.7
PFBA	1	—	—	—	5	95	6.9	8.7	50	100	3.6	3.1
PFPeA	1	100	7.1	16	5	97	3.2	8.2	50	98	3.8	6.0
PFHxA	1	—	—	—	5	101	4.4	5.7	50	101	2.8	3.9
PFHpA	1	101	6.6	16	5	101	4.4	12	50	103	3.8	4.6
PFOA	1	102	8.0	16	5	97	3.9	9.8	50	101	3.4	4.7
PFNA	1	102	9.8	21	5	97	3.8	7.3	50	99	3.3	4.2
PFDA	1	95	6.2	16	5	98	4.6	7.9	50	100	3.6	4.2
PFUnDA	1	98	8.9	20	5	97	6.3	7.7	50	101	3.0	4.4
PFDoDA	1	94	7.4	18	5	96	7.3	9.5	50	99	4.0	3.8
PFTTrDA	1	94	12	16	5	98	6.5	8.9	50	98	4.0	3.9
PFTeDA	1	98	8.7	14	5	101	7.9	10	50	98	4.7	8.0

(n = 25)

Table 8 Recoveries of PFASs in Tap water, River water and Lake water at 5 ng/L (Simple method)

	Tap water		River water		Lake water	
	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)	Accuracy (%)	Repeatability (RSD %)
PFBS	86	3.3	98	5.1	104	0.8
PFHxS	95	0.6	95	2.4	100	5.0
PFOS	93	4.6	104	6.1	102	4.8
PFDS	96	3.8	107	2.5	100	3.6
PFBA	95	1.8	96	2.5	96	4.0
PFPeA	93	5.1	96	1.8	92	3.3
PFHxA	103	1.1	107	4.4	101	12
PFHpA	92	2.9	99	3.9	98	4.8
PFOA	90	2.0	105	2.6	99	3.1
PFNA	96	6.3	104	5.1	100	4.6
PFDA	90	1.1	99	3.3	106	6.5
PFUnDA	96	2.4	109	1.0	101	22
PFDoDA	96	1.1	104	1.9	95	10
PFTTrDA	102	4.1	93	3.7	102	4.5
PFTeDA	88	2.7	91	1.7	101	2.6

(n = 3)

また、添加濃度 5 ng/L 及び 50 ng/L の 15 化合物の室内精度はそれぞれ 5.7～13%, 3.1～8.0%, 添加濃度 1 ng/L の 13 化合物の室内精度は 14～21%とガイドラインの目標 (≦25%) を満たす良好な結果が得られた。

妥当性評価試験の結果から、簡便法の定量下限値は PFBA 及び PFHxA は 5 ng/L, 他の 13 化合物は 1 ng/L とした。PFOS 及び PFOA の検査方法に関する質疑応答集ではそれぞれについて暫定目標値の 1/10 である 5 ng/L まで確認する必要があること、PFHxS も同程度の濃度まで測定できることを確認することが望ましいとされている<sup>9)</sup>。高感度の LC-MS/MS を使用し、前処理で試料量を減らす簡便法の一斉分析は、感度及び精度ともに満足いく結果が得られ、検査法として導入が可能と考えられた。

#### 3.2.4 実試料の添加回収試験

当所実験室内の水道水、河川水及び湖沼水に、PFASs 標準液を 5 ng/L になるように添加して、簡便法で 3 試行実施した結果を Table 8 に示した。水道水では回収率 86～103%, 併行精度 0.6～6.3%, 河川水では回収率 91～109%, 併行精度 1.0～6.1%と全て良好な結果が得られた。湖沼水では回収率 92～106%, 併行精度は 22%と若干悪かった。炭素数 12 の PFUnDA を除くと併行精度 0.8～12%と良好な結果が得られた。今回、沈殿物のある湖沼水を直接固相カラムに通水したが、良好な結果が得られたことから、予め試料をろ過する必要はなかったと考えられた。

簡便法での固相抽出法では、試料を直接固相カラムに通水することで、前処理操作による PFASs の汚染や吸着等の影響を低減できた。

## IV 結 論

水質中の PFASs について、固相抽出で 10 倍濃縮する簡便法について検討した。水道水暫定目標値の 1/10 濃度である 5 ng/L の PFASs の添加回収試験 (5 試行, 5 日間) をミネラルウォーターで実施した結果、対象の 15 化合物で真度 92～101%, 併行精度 (RSD%) 3.2～7.9%, 室内精度 (RSD%) 5.7～13%と、簡便法の妥当性が得られた。また、水道水、河川水及び湖沼水で 5 ng/L 濃度の添加回収試験を実施したところ、回収率は 86～109%, 併行精度 (RSD%) は 0.6～22%と概ね良好な結果が得られた。

固相抽出の簡便法では、前処理の操作に係る時間が大幅に短縮され、試料を直接固相カラムに通水することで、前処理操作時の PFASs の汚染や吸着等の影響を低減できた。炭素数が多い PFTrDA 及び PFTeDA の回収率も満足

できる結果が得られ、水質の PFOS, PFOA 及び PFHxS のみならず有機フッ素化合物の一斉分析法として、有効な方法と考えられた。

## 文 献

- 1) 厚生労働省健康局長：水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について、平成 15 年 10 月 10 日、健発第 1010004 号 (2003)
- 2) 厚生労働省健康局水道課長：水道基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等並びに水道水質管理における留意事項について、平成 15 年 10 月 10 日、健水発第 1010001 号 (2003)
- 3) 高木総吉, 吉田仁：水道水中におけるペルフルオロおよびポリフルオロアルキル化合物の分析法検討, 水道協会雑誌, **90**(6), 2-15 (2021)
- 4) 今井志保, 川中洋平, 土屋悦輝, 尹順子：東京都内の水道水中の有機フッ素化合物濃度および組成分布, 水環境学会誌, **35**, 57-64 (2012)
- 5) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 鈴木元治, 鶴川正寛, 中野武：兵庫県内の河川および海域の有機フッ素化合物の汚染実態について, 財団法人ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター紀要, **1**, 12-19 (2009)
- 6) 上堀美知子, 清水武憲, 大山浩司：大阪府内の水環境中における有機フッ素化合物の実態調査, 全国環境研究会誌, **36**(1), 44-50 (2011)
- 7) 津田泰三, 瀧野昭彦, 居川俊弘, 河原晶, 北川典孝, 佐貫典子, 卯田隆：琵琶湖とその周辺河川水質および琵琶湖底質における有機フッ素化合物, 環境化学, **25**(3), 139-148 (2015)
- 8) 三島聡子：神奈川県内の河川における有機フッ素化合物の実態, 神奈川県環境科学センター研究報告, **39**, 11-18 (2016)
- 9) 国立医薬品食品衛生研究所：目標 31 PFOS 及び PFOA 固相抽出—液体クロマトグラフィー質量分析法質疑応答集 (Q&A)  
<http://www.nihs.go.jp/dec/section3/qa/pfas.html>  
(2021 年 11 月 26 日確認)
- 10) 松村益代, 風見眞紀子：有機フッ素化合物 (PFASs) の直接注入-LC-MS/MS による分析法の検討, 兵庫県立健康科学研究所研究報告, **4**, 15-20 (2022)
- 11) 厚生労働省健康局水道課長：水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインについて, 健水発 0906 第 1 号 (2012)

(令和 5 年 2 月 27 日受理)