

PFAS 多項目の低コスト・迅速測定法の開発

○町田瑞希¹・関友博¹・野島智也¹・Rosamond Tshumah-Mutingwende¹

¹ユーロフィン日本環境

1. 背景および目的

筆者らの試験所では、PFOS、PFOA、PFHxS、PFHxA の 4 項目を低コストで迅速に測定できる独自法¹⁾（以降は迅速測定法と表記）を日常的に運用している。迅速測定法は、国内で広く採用されている通知法（令和 2 年環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号 付表 1 の方法）の対象項目について短納期、低コストでのスクリーニングが可能な分析法である。これまで測定依頼の対象項目は国内で規制されている PFOS、PFOA 及び要検討項目である PFHxS が中心であったが、POPs 条約（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約）において炭素数 9 以上の長鎖 PFAS を附属書 A に追加することが昨年勧告されたことや、環境省により要調査項目等調査マニュアルにおける PFAS の測定対象項目の拡大が検討されていることから、今後測定すべき項目数が増加することが予想される。さらに、毒性が確認されている規制対象項目が将来的に生成されるリスクを把握するために、前駆体も含めて分析することが PFAS 汚染の対策を行う上で必要となる可能性が高い。以上の理由から、標準物質が入手しやすいことを前提に、ISO 21675 で対象となっている項目と米環境保護局（EPA）Method 1633 で対象となっている項目を網羅した、計 44 項目を測定可能な多項目迅速測定法の検討を行ったためここに報告する。

2. 実験手法

2.1 測定条件の設定

公的な規格をベースとした試験方法とすることを目標に、測定手順は ISO 21675 Annex F を参考にし、EPA Method 1633 の対象とする項目も測定できる条件を検討した。

1) 測定対象項目

測定対象とする項目は以下に示す A 群と B 群に分類し以降の実験を実施した。内部標準物質はコストを考慮し、購入単価の安い ISO 21675 用試薬（商品名 ISO 21675-LSS Wellington Laboratories 製）を用いることとし、ISO 21675 の測定対象に含まれない測定対象 B 群においては EPA Method 1633 を参考に、構造が類似する物質を対応する内部標準物質として表 1 の通りに決定した。

・測定対象 A 群（ISO 21675 の測定対象項目）

PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDaA、PFTrA、PFTeA
PFHxDA、PFocDA、HFPO-DA、ADONA 9Cl-PF3ONS、PFBS、PFHxS、PFHpS、PFOS、PFDS、
6:2FTS、8:2FTS、N-EtFOSAA、N-MeFOSAA、N-EtFOSA、N-MeFOSA、PFOSA、FOUEA、
8:2 diPAP

・測定対象 B 群（EPA Method 1633 の測定対象であり、ISO 21675 の測定対象に含まれない項目）

5:3FTCA、7:3FTCA、PFMPA、PFMBA、NFDHA、11Cl-PF3OUdS、PFEESA、
3:3FTCA、PFPeS、PFNS、PFDoS、4:2FTS、N-MeFOSE、N-EtFOSE

Development of a low-cost, rapid method to measure multiple PFAS compounds

Mizuki Machida¹, Tomohiro Seki¹, Tomoya Nojima¹ and Rosamond Tshumah-Mutingwende¹ (¹Eurofins Nihon Kankyo)

連絡先：〒236-0003 横浜市金沢区幸浦 2-1-13 ユーロフィン日本環境（株） 町田瑞希

TEL 045-330-0146 FAX 045-780-3849 E-mail mizuki.machida@etjp.eurofinsasia.com

表 1 内部標準物質の対応（測定対象 B 群）

物質名	内部標準物質	物質名	内部標準物質	物質名	内部標準物質
PFPeS	$^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$	NFDHA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFHxA}$	NEtFOSE	$\text{d}_5\text{-N-EtFOSA}$
PFNS	$^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$	PFEESA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFHxA}$	3:3FTCA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}$
4:2FTS	$^{13}\text{C}_2\text{-6:2 FTSA}$	PFMBA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}$	5:3FTCA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFHxA}$
PFD0DS	$^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$	PFMPA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFPeA}$	7:3FTCA	$^{13}\text{C}_5\text{-PFHxA}$
11Cl-PF3OUdS	$^{13}\text{C}_3\text{-HFPO-DA}$	NMeFOSE	$\text{d}_3\text{-N-MeFOSA}$		

2) 測定方法

ISO 21675 AnnexF をベースとした。測定手順のフローを図 1 に示す。なお、使用するシリンジフィルターは使用前にメタノール洗浄を行った。



図 1 測定手順

3) 検量線と測定範囲

検量線用標準液として測定対象 A 群は ISO21675-LSS (Wellington Laboratories 製)、測定対象 B 群は PFAC-MXF, G, H, I, J (Wellington Laboratories 製) を用いた。表 2-1 及び表 2-2 に調製した標準溶液の濃度を示す。測定対象 B 群は ISO 21675 の測定範囲外であるため、半定量項目に設定し、コスト削減と効率化のため 3 点検量とした。

表 2-1 検量線範囲（測定対象 A 群）

番号	濃度 (ng/mL)
CS0	0.025
CS1	0.05
CS2	0.1
CS3	0.5
CS4	2
CS5	10

表 2-2 検量線範囲（測定対象 B 群）

物質名	PFMBA	NFDHA	11Cl-PF3OUdS	PFEESA	3:3FTCA	PFPeS	PFNS	PFD0S	4:2FTS	N-MeFOSE	N-EtFOSE	5:3FTCA	7:3FTCA	PFMPA
CS1 (ng/mL)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.8	0.2	0.2	0.2	0.8	2	2	4	4	0.4
CS2 (ng/mL)	1	1	1	1	2	0.5	0.5	0.5	2	5	5	10	10	1
CS3 (ng/mL)	5	5	5	5	10	2.5	2.5	2.5	10	25	25	50	50	5

2.2 導入検証試験の基準

試験法として導入するにあたり、以下の基準を設け導入検証試験を実施した。

1) 測定範囲

相関係数が 0.995 以上であり、各検量点の誤差率が $\pm 20\%$ （最低点は $\pm 30\%$ ）と定め、基準を満たす濃度範囲を測定範囲とすることとした。

2) ブランク試験

精製水をサンプルとして用い、検出されたブランクのピーク面積が検量線最低点以下であることを確認した。
($n=7$)

3) 添加回収試験

精製水に検量線用標準を添加し、物質の回収率が $70\% \sim 125\%$ であり、相対標準偏差（RSD） $\leq 30\%$ である場合、本法にて測定可能と判断した。また結果をもとに測定方法の定量下限値（MQL）を以下の式より算出した。MQL=3.3 $\times$ s（s は標準偏差）²⁾ MQL を基準に、下限値を下記の通り設定した。

MQL $\leq$ 検量線最低点の場合：検量線最低点を下限値とした。

MQL $>$ 検量線最低点の場合：MQL を下限値とした。

4) 内部標準物質の回収率

スクリーニング試験であることから、3) 添加回収試験に合格することを前提に、内部標準物質の回収率は $50\% \sim 200\%$ の範囲内で測定可能とした。

3. 実験結果および考察

3.1 測定範囲

測定結果を表 3—1、表 3—2 に示す。PFDoA、NMeFOSAA、8:2FTUCA、8:2FTS は検量線最低点の誤差率が 30% を超過したため、検量線最低点をそれぞれ CS1、CS1、CS1、CS2 とした。それ以外は CS0 から各検量点の誤差率の基準を満たすことを確認した。また今回採用した測定範囲においては相関係数も基準を満たすことを確認した。

表 3—1 検量点と誤差率（測定対象 A 群）

	CS0	CS1	CS2	CS4	CS6	CS8	r
PFBA	106 %	94 %	103 %	101 %	96 %	101 %	0.9998
PFPeA	94 %	99 %	104 %	108 %	95 %	101 %	0.9996
PFHxA	90 %	99 %	111 %	106 %	93 %	101 %	0.9995
PFHpA	100 %	99 %	98 %	107 %	96 %	100 %	0.9998
PFOA	102 %	88 %	116 %	96 %	97 %	101 %	0.9997
PFNA	93 %	120 %	94 %	95 %	97 %	101 %	0.9998
PFDA	90 %	106 %	109 %	99 %	95 %	101 %	0.9997
PFUnDA	112 %	99 %	100 %	93 %	94 %	102 %	0.9995
PFDoA		102 %	102 %	99 %	96 %	101 %	0.9999
PFTTrA	94 %	114 %	110 %	92 %	88 %	103 %	0.9982
PFTeA	87 %	114 %	105 %	102 %	90 %	102 %	0.999
PFBS	100 %	100 %	106 %	96 %	97 %	101 %	0.9999
PFHxS	97 %	106 %	102 %	100 %	94 %	101 %	0.9996
PFHpS	100 %	102 %	99 %	102 %	96 %	101 %	0.9999
PFOS	107 %	105 %	102 %	94 %	91 %	102 %	0.9991
PFDS	106 %	102 %	100 %	94 %	96 %	101 %	0.9998
PFOSA	91 %	108 %	102 %	101 %	98 %	100 %	1.00000
NMeFOSA	89 %	100 %	106 %	107 %	99 %	100 %	0.9999
NEtFOSA	91 %	109 %	106 %	101 %	91 %	102 %	0.9991
NMeFOSAA		92 %	112 %	99 %	95 %	101 %	0.9997
NEtFOSAA	116 %	82 %	101 %	107 %	94 %	101 %	0.9994
HFPO-DA	89 %	97 %	104 %	104 %	108 %	98 %	0.9993
ADONA	97 %	101 %	103 %	102 %	98 %	100 %	0.9999
9CI-PF3ONS	95 %	106 %	103 %	96 %	100 %	100 %	0.9999
PFHxDA	113 %	106 %	91 %	96 %	92 %	102 %	0.9993
PFOcDA	118 %	109 %	95 %	93 %	82 %	104 %	0.9966
8:2FTUCA		84 %	115 %	101 %	100 %	100 %	0.9999
8:2diPAP	110 %	111 %	88 %	95 %	96 %	101 %	0.9996
6:2FTS	106 %	114 %	97 %	91 %	89 %	103 %	0.9985
8:2FTS			100 %	95 %	106 %	99 %	0.9996

表 3—2 検量点と誤差率（測定対象 B 群）

	CS1	CS2	CS3	r
PFPeS	105 %	98 %	100 %	1.0000
PFNS	118 %	92 %	100 %	0.9995
PFDoS	111 %	95 %	100 %	0.9998
4:2FTS	110 %	95 %	100 %	0.9999
NMeFOSE	103 %	99 %	100 %	1.0000
NEtFOSE	94 %	103 %	100 %	1.0000
11CI-PF3OUdS	95 %	102 %	100 %	1.0000
3:3FTCA	105 %	98 %	100 %	1.0000
5:3FTCA	89 %	105 %	100 %	0.9998
7:3FTCA	94 %	103 %	100 %	0.9999
PFEESA	92 %	104 %	100 %	1.0000
PFMPA	97 %	101 %	100 %	1.0000
PFMBA	98 %	101 %	100 %	1.0000
NFDHA	87 %	106 %	100 %	0.9997

3.2 ブランク試験

検量線最低点のピーク面積よりも低いことを確認した。

3.3 添加回収試験

結果を表 4 に示す。PFOcDA の平均値が 36 % となり、基準を満たさなかった。PFOcDA は鎖長が C18 と大きく、フィルターに吸着したため回収率が低下したものと考えられる。4:2FTS の回収率の平均は 202 % となった。4:2FTS はクロマトグラム上では比較的早い時間に溶出するためマトリクスの影響を受けやすく、妨害物質の影響を受けたものと考えられる。また、これらの 2 物質に関しては内部標準物質として当該物質の同位体は含まれておらず、補正がされないことも添加回収試験が設定基準を満たさない原因と考えられる。

表 4 添加回収試験の結果

項目	回収率 平均値	RSD	MQL(ng/mL)	項目	回収率 平均値	RSD	MQL(ng/mL)
PFBA	92 %	6 %	0.02	PFDS	98 %	5 %	0.02
PFPeA	88 %	4 %	0.01	PFOSA	89 %	6 %	0.02
PFHxA	94 %	8 %	0.02	NMeFOSA	92 %	7 %	0.02
PFHpA	89 %	6 %	0.02	NEtFOSA	83 %	9 %	0.02
PFOA	89 %	7 %	0.02	NMeFOSAA	105 %	13 %	0.09
PFNA	94 %	6 %	0.02	NEtFOSAA	92 %	7 %	0.02
PFDA	86 %	10 %	0.03	HFPO-DA	89 %	8 %	0.02
PFUnDA	91 %	8 %	0.02	ADONA	87 %	7 %	0.02
PFDaA	103 %	6 %	0.04	9CI-PF3ONS	82 %	7 %	0.02
PFTra	93 %	9 %	0.03	PFHxDA	89 %	9 %	0.03
PFTeA	91 %	9 %	0.03	PFOcDA	36 %	12 %	0.01
PFBS	88 %	8 %	0.02	8:2FTUCA	108 %	6 %	0.04
PFHxS	82 %	7 %	0.02	8:2diPAP	101 %	18 %	0.06
PFHpS	97 %	6 %	0.02	6:2FTS	97 %	19 %	0.06
PFOS	90 %	6 %	0.02	8:2FTS	105 %	10 %	0.07
PFPeS	106 %	7 %	0.11	3:3FTCA	107 %	9 %	0.63
PFNS	88 %	6 %	0.08	5:3FTCA	89 %	9 %	2.73
PFDoS	101 %	4 %	0.06	7:3FTCA	86 %	10 %	2.83
4:2FTS	202 %	8 %	1.06	PFEESA	89 %	9 %	0.24
NMeFOSE	92 %	4 %	0.60	PFMPA	102 %	7 %	0.24
NEtFOSE	92 %	7 %	1.06	PFMBA	113 %	9 %	0.34
11CI-PF3OUdS	108 %	7 %	0.25	NFDHA	101 %	6 %	0.19

3.4 内部標準物質の回収率

結果を表5に示す。全ての物質について、基準である50%～200%の範囲内であることを確認した。

表5 内部標準物質の回収率

項目	回収率平均値	項目	回収率平均値	項目	回収率平均値
¹³ C ₄ -PFBA	103 %	¹³ C ₂ -PFD ₂ O ₂ A	108 %	d ₃ -N-MeFOSAA	100 %
¹³ C ₅ -PFPeA	99 %	¹³ C ₂ -PF ₂ TeA	119 %	d ₅ -N-EtFOSAA	122 %
¹³ C ₅ -PFHxA	119 %	¹³ C ₃ -PFBS	117 %	¹³ C ₃ -HFPO-DA	102 %
¹³ C ₄ -PFHpA	109 %	¹³ C ₃ -PFHxS	103 %	¹³ C ₂ -PFHxDA	91 %
¹³ C ₈ -PFOA	103 %	¹³ C ₈ -PFOS	103 %	¹³ C ₂ -8:2FTUCA	102 %
¹³ C ₉ -PFNA	103 %	¹³ C ₈ -PFOSA	104 %	¹³ C ₄ -8:2diPAP	71 %
¹³ C ₆ -PFDA	109 %	d ₃ -N-MeFOSA	96 %	¹³ C ₂ -6:2 FTS	117 %
¹³ C ₇ -PFUnDA	111 %	d ₅ -N-EtFOSA	91 %	¹³ C ₂ -8:2 FTS	111 %

5. まとめ

以上の結果より、2項目を除き当初定めた精度管理基準は満足し、測定範囲（報告下限値、報告上限値）は表6の通りとなった。基準を満たさなかったPFOcDA、4:2FTS以外の項目は、設定した測定範囲内において定量が可能であると考えている。添加回収試験の回収率基準を充足しなかった上記2項目については、測定結果を参考値として報告し、高濃度検出の有無を判断するための項目として活用を検討している。

本試験法は従来法よりも納期及びコストを低減した分析法としての位置づけであり、数値の不確かさは公的な方法に比べて大きい。そのため基準値超過の判断などを目的とした公的機関への届出等（特に計量証明）には使用できない。しかし、サンプルが高濃度であり、多検体の測定が必要な場合や、迅速な分析が必要な場合（例：ホットスポットの特定、PFAS汚染の浄化実験の条件検討など）に活用するサービスとして提供可能であると考えている。また土壌サンプルを対象とした同様の方法も開発中であり、将来的に報告する予定である。

表6 報告範囲

測定対象A群						測定対象B群		
質名	報告下限値 (ng/L)	報告上限値 (ng/L)	物質名	報告下限値 (ng/L)	報告上限値 (ng/L)	物質名	報告下限値 (ng/L)	報告上限値 (ng/L)
PFBA	50	20,000	PFDS	50	20,000	PFPeS	400	5,000
PFPeA	50		PFOSA	50		PFNS	400	5,000
PFHxA	50		NMeFOSA	50		PFD ₂ O ₂ S	400	5,000
PFHpA	50		NEtFOSA	50		4:2FTS	3,000*	20,000*
PFOA	50		NMeFOSAA	200		NMeFOSE	4,000	50,000
PFNA	50		NEtFOSAA	50		NEtFOSE	4,000	50,000
PFDA	60		HFPO-DA	50		11Cl-PF3OUdS	800	10,000
PFUnDA	50		ADONA	50		3:3FTCA	2,000	20,000
PFD ₂ O ₂ A	100		9Cl-PF3ONS	50		5:3FTCA	8,000	100,000
PFTrA	60		PFHxDA	60		7:3FTCA	8,000	100,000
PFTeA	60		PFOcDA	50*		PFEESA	800	10,000
PFBS	50		8:2FTUCA	100		PFMPA	800	10,000
PFHxS	50		8:2diPAP	200		PFMBA	900	10,000
PFHpS	50		6:2FTS	200		NFDHA	800	10,000
PFOS	50		8:2FTS	200				

*は基準を満足しなかった項目

参考文献

- 1) Tshumah-Mutingwende R., Seki T., Tsujimura A. (2021) : PFAS Screening test - An essential tool for analytical decision making, Proceedings of the 29th Symposium on Environmental Chemistry, 1 st -4 th June 2021, Osaka City, Japan.
- 2) Eurachem(2014)The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics