S2-19 US EPA Method 1633による土壌中PFAS 40項目一斉分析法の立上

関友博, ○野島智也, Rosamond Tshumah-Mutingwende , 辻村映彦

ユーロフィン日本環境株式会社

BACKGROUND & METHOD

What is PFAS ?

- Per-and polyfluoroalkyl substancesの略称
- 天然には存在しない人工化合物
- フッ素多置換の炭素鎖を有する特徴的な構造（Figure 1）
- 消火剤や可塑剤など様々な用途で使用

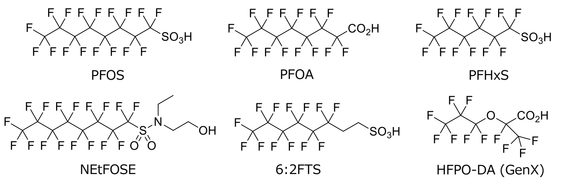

Figure 1. PFASの例

What is EPA method 1633 ?

- 米国環境保護庁が公開した環境試料中のPFAS分析法[1)]
- 対象媒体：水質、土壌、底質、下水汚泥、生物
  （今回は主に土壌について述べる）
- 前駆物質を含む40項目が対象（Table 1）

Table 1. EPA method 1633対象のPFAS 40項目

種類	内訳
ペルフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）	C4-C14の11種
ペルフルオロアルキルスルホン酸（PFSAs）	C4-C10、C12の8種
エーテルカルボン酸	HFPO-DA、ADONA、PFMPA、PFMBA、NFDHA
エーテルスルホン酸	9Cl-PF3ONS、11Cl-PF3OUdS、PFEESA
フルオロテロマーカルボン酸 [a]	3:3FTCA、5:3FTCA、7:3FTCA
フルオロテロマースルホン酸 [a]	4:2FTS、6:2FTS、8:2FTS
ペルフルオロオクタンスルホンアミド [a]	PFOSA、NMeFOSA、NEtFOSA
ペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸 [a]	NMeFOSAA、NEtFOSAA
ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール [a]	NMeFOSE、NEtFOSE

[a] PFCAsやPFSAsの前駆物質

METHODOLOGY

Sample Preparation

① 最大5 gの土壌にサロゲート（EIS）を添加し、0.3%アンモニア含有メタノールを加え振とう抽出（30分×3回）。

② 遠心分離し、上澄を活性炭精製カラム（Phenomenex, Strata GCB）に通液し精製※)。

③ 通液した抽出液に試薬水2 mLを加え、窒素吹付で11 mL～15 mL程度に濃縮後、試薬水を添加して50 mLに定容。

④ 固相抽出管（Phenomenex, Strata X-AW）に通液し濃縮。

⑤ カラムを遠心分離で脱水したのち、1%アンモニア含有メタノールでPFASを溶出。

⑥ 内標準物質（NIS）を添加し5 mLに定容、LC-MS/MSにて測定

※) 活性炭精製は、Method 1633では粉末状のLoose Carbonを使用することになっているが、ばらつきを抑えるため固相抽出管を使用した。

Criteria

○ Method 1633が要求する精度管理項目

(1) 装置感度のモニタリング：最低濃度の標準液を測定し、検出したピークのS/N比が3以上（確認用質量が無い項目は10以上）

(2) 夾雑物質の分離確認：PFOS分岐異性体のうち最も早く溶出するピークと、タウロデオキシコール酸（TDCA）のピークが1分以上離れていること

(3) 標準物質の感度変動：バッチの開始時と終了時で±30%以内

(4) 保持時間：測定物質とサロゲートの溶出時間差が0.1分以内、バッチ開始時と終了時の標準ピークの変動が0.4分以内

(5) 継続的精度管理試料（OPR）および低レベル継続的精度管理試料（LLOPR）：最低濃度標準液の4倍および2倍の濃度を使用する添加回収試験（回収率規定は項目により異なる）

(6) 装置汚染の確認：バッチの最初および最高濃度標準液の分析直後にキャリーオーバーがないこと

(7) 操作ブランク

(8) 分岐異性体の分離確認

RESULTS & DISCUSSIONS

Countermeasures and Retry

○導入時検証に洗浄した石英砂を模擬試料として操作ブランクおよび標準添加回収試験を実施し、下限値算出を試みた。

しかし…

- 精度管理項目のうち、装置感度について要求を満たせなかった。
- 操作ブランクにばらつきが見られた。

◎この2つの解決のため、以下の対応を実施。

○装置感度への対応

- PFOS、PFOAと比べて装置の部品などの劣化の影響を大きく受ける項目があると考え、ピーク強度のモニタリングをルール化し、消耗品の交換と洗浄を適切に実施することとした。

○操作ブランクへの対応

- 使用したピストン式ピペットの内部汚染が原因と判明したため、新品を購入しPFAS標準物質専用のものとした上で、他の用途に使わないよう明確に識別した。
- 高濃度のPFASを含有する試料を取り扱う機会が多いため、試験実施の前に前処理室の床や壁、作業ドラフト内をアンモニア含有メタノールで清掃することとした。

Results

- 上記の対応策を講じたのち導入検証を再度実施したところ、精度管理目標を達成し、EPA method 1633の導入に成功した。
- Figure 2に全イオンクロマトグラム（TIC）を示す。
- Figure 3にTDCAとPFOSのピーク分離を示す。

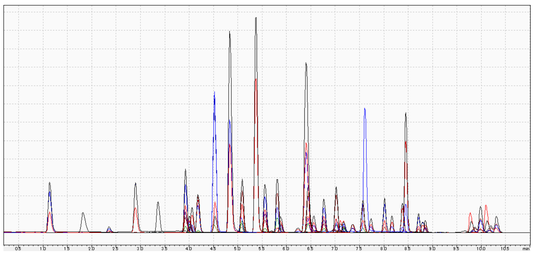

Figure 2. 40項目のPFAS TIC

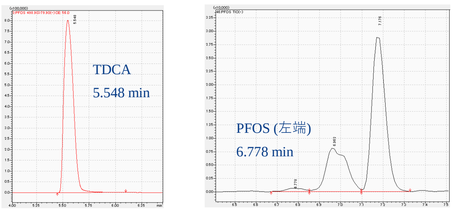

Figure 3. TDCAとPFOSの分離

Sample Analysis

- 日本の土壌のブランク並びに汚染状況の確認のため、市販の園芸土および砂をサンプルとして分析し、40 PFASの含有量を調査した。
- 分析時のブランクを上昇させる汚染源の1つとして、ハウスダストについて同じ方法を用いて分析を試みた。
- これらの分析結果のうち、検出した項目を抜粋しTable 2に示す。

Table 2. 市販の園芸土および砂、ハウスダストの分析結果 (ng/g)

項目	石英砂（試薬級）	豊浦砂	川砂	赤玉土	黒土（園芸用）	ハウスダスト
PFBA	4.4	(0.4)	(0.3)	(0.4)	1.1	N.D.
PFPeA	(0.3)	N.D.	N.D.	N.D.	0.6	N.D.
PFHxA	0.6	N.D.	N.D.	0.3	0.6	4
PFHpA	(0.1)	N.D.	N.D.	(0.1)	0.7	(1.6)
PFOA	N.D.	N.D.	N.D.	(0.1)	1.8	3.6
PFNA	N.D.	(0.1)	N.D.	(0.1)	1.3	5.1
PFDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	2.8
PFUnDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.4	(1.7)
PFDoDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.1)	2.2
PFTrDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.2)	(1.3)
PFTeDA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(0.1)	(1.3)
PFBS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.1
PFHxS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	2.4
PFOS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16
6:2FTS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	13
8:2FTS	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	9.3
HFPO-DA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	(1.3)

（）内は検出下限以上、定量下限未満

- 試薬グレードの石英砂にPFBAを検出。試薬メーカーの製造工程でテフロンが使用されている可能性がある。使用時は洗浄が必須。
- 砂2種（豊浦砂、川砂）は定量下限を超えるPFASは含まない。
- 赤玉土や黒土において一部のPFASを検出
  → 粒径の小さな土や有機質を含む土はPFASを含有している可能性
- ハウスダストは前駆物質を含め多種のPFASを含む

Next Action

- 引き続きサンプルを測定し、データを集積
- TOPA (Total Oxidizable Precursor Assay) [2)]と組み合わせた、環境中で前駆体が分解することを考慮した経時リスクの評価[3)]
- 自動抽出装置（EDGE）を用いた工程改善

Reference

1) United States Environmental Protection Agency (USEPA), 3rd Draft Method 1633, Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS, December 2022.

2) Houtz, E.F., Sedlak, D.L, 2012. Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff. Environ. Sci. Technol., 46, 9342−9349

3)Tshumah-Mutingwende, R., Nojima, T., Seki, T., Tsujimura, A., Yabuki, Y., Matsukami, H., 2023. Development and application of USEPA method 1633 and total oxidizable precursor assay for the determination of PFASs in waste-related samples, 第31回環境化学討論会／第27回日本環境毒性学会研究発表会／第25回環境ホルモン学会研究発表会 第2回環境化学物質3学会合同大会 要旨集, 664-665