



PFAS(PFOS、PFOA、PFHxS等)分析に関する US EPA method 537.1の導入と精度管理について

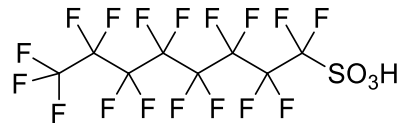
ユーロフィン日本環境株式会社

環境ラボ事業部 土壌分析グループ 有機分析チーム

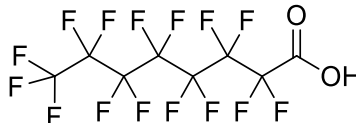
○野島智也、駒木根直子、Rosamond Tshumah-Mutingwende

Per-またはPolyfluoroalkyl Substancesの略称

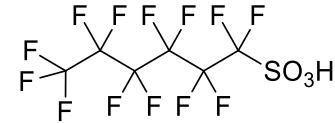
多数のフッ素で置換された炭素鎖 (C_nF_{2n}) が特徴の化合物群



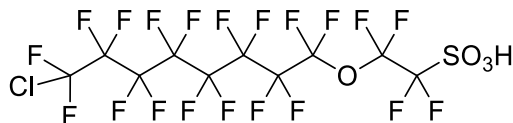
PFOS



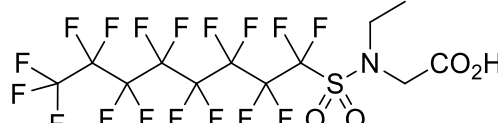
PFOA



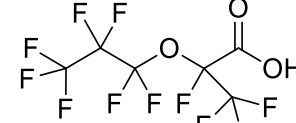
PFHxS



11Cl-PF3OUdS



NEtFOSAA



ADONA, Gen-X, F-53B

PFASの性質

難燃性
高耐熱性
撥水性・撥油性



消火剤
コーティング剤
衣類

一方で...

環境中での難分解性
生体への蓄積性



低体重児の出生
血液中の抗体抑制

■ 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)

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) : 2009年 付属書Bへ追加 (制限)

ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) : 2019年 付属書Aへ追加 (廃絶)

ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) : 2021年現在 追加検討中

■ 各国の水道水における指針値

	PFOA (ng/L)	PFOS (ng/L)	
米国	70 (合計値)		
英国	10,000	300	
ドイツ	300	300	
オーストラリア	560	70	PFOSについては PFHxSとの合算値

※安全性評価が定まっていないため、WHOの基準設定は無い

化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (化審法)

PFOS : 平成22年、第一種特定化学物質に指定

PFOA : 令和3年指定、10月22日より施行

水道水および公共用水域の暫定指針値決定

厚生労働省 生食発 0330 第 1 号 “水質基準に関する省令の一部改正等について”

環境省 環水大水発 第 2005281 号および環水大土発 第 2005282 号

“水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について”

→ 水道水、公共用水域ともに**PFOS、PFOA合算で50 ng/L (暫定)**

PFHxSの要調査項目指定



今後も種々のPFASについて規制が進んでいく見込み

■ 米国環境保護庁が作成した飲料水中のPFAS分析方法

- ・ 18種類のPFASを分析対象とする。
- ・ 国際的に広く採用されており、当社グループ企業のオーストラリアラボもEPA method 537.1準拠の分析法でISO17025を取得。
- ・ 当社もオーストラリアラボとの共同研究を視野に、537.1準拠の分析の立ち上げ、ISO17025取得を目指して導入検討中。

■ 分析方法

固相抽出-LC/MS/MS法

固相カートリッジは逆相SPEを用いる

サロゲートと内標を用いる内標準法

■ 多くの精度管理事項が要求される

- ・ 導入時検証として実施するIDC (Initial Demonstration of Capability) と、実測定の中で実施するOngoing QCがある。
- ・ バッチや検量線も要求事項が日本の要求と異なる部分がある。

IDC

§9.2.1 テクニカルグレードのPFOA標準を測定し、分岐鎖体のRTを同定

§9.2.2 §9.2.3以降の試験前に、操作ブランク (LRB) を実施

§9.2.3 試薬水に中間濃度標準を添加し、回収試験

4-7本実施し、相対標準偏差20%以内を確認

§9.2.4 §9.2.3の結果で、回収率が±30%以内であることを確認

§9.2.5 Peak Asymmetry Factor (ピーク非対称係数) の評価

§9.2.6 最低濃度標準の添加回収試験による報告下限値の決定

§9.2.7 別の供給元の標準を分析し、誤差が30%以内であることを確認

§9.2.8 検出下限値の評価 (任意)

Ongoing QC

§9.3.2 Continuing Calibration Check (CCC、継続的校正確認)

§9.3.4 内標準の強度確認

- ・ブランク、試料、QCの内標強度は、標準の平均の $\pm 50\%$ 以内
- ・直近のCCCにおける強度の70-140%

§9.3.5 サロゲートの回収率 $\pm 30\%$ 以内

§9.3.1 操作ブランク (LRB)

§9.3.3 試薬水への添加回収試験 (LFB)

§9.3.6 実試料への添加回収試験 (LFSM)

§9.3.7 実試料の二重測定 (FDまたはLFSMD)

§9.3.8 トラベルブランク (FRB)

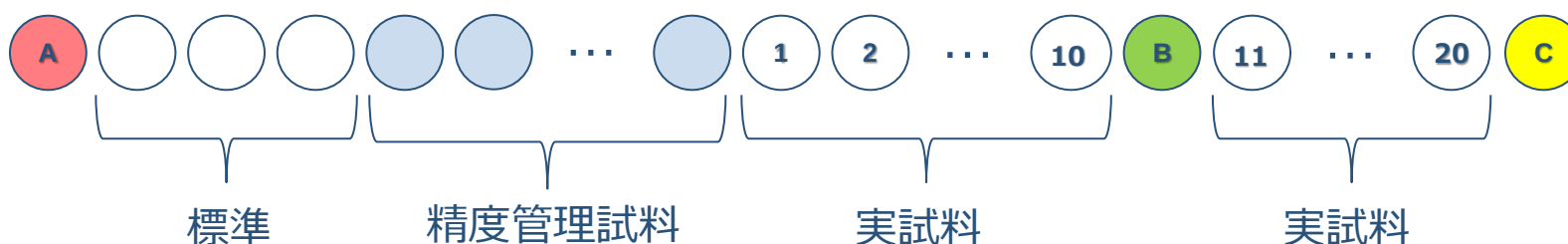
§9.3.9 Peak Asymmetry Factor

§9.3.10 一次標準液の調製時や四半期ごとに別供給の標準を測定し、誤差30%以内を確認

§10.2 LC/MS/MSの校正等

■ バッチの定義と要求される精度管理事項

開始と終了はCCC標準 実試料20検体以内で 24時間以内に測定完了



精度管理試料は、バッチごとに以下操作の実施が必須。

- ・ 操作ブランク (LRB)
- ・ 試薬水への添加回収試験 (LFB)
- ・ 実試料への添加回収試験 (LFSM)
- ・ 実試料の二重測定 (FDまたはLFSMD)

※トラベルブランク (FRB) は試料に報告下限以上の分析対象物質が含まれている場合のみ必要

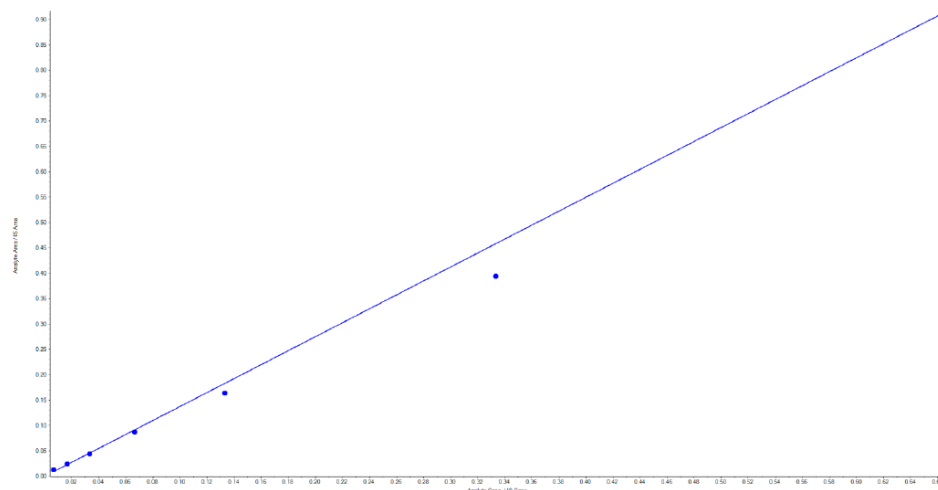
■ 検量線に対する要求は日本と比較して甘め

- 濃度範囲20倍以内に最低5点。
- 校正は直線または二次曲線。
- 原点を通過させる。
- 許容誤差は最低濃度で±50%、他の点で±30%。

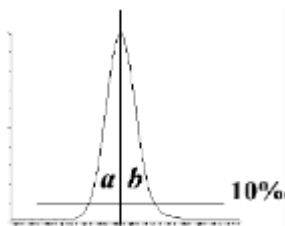
PFOS

Regression Equation: $y = 1.37x$ ($r = 0.9872$)

Expected Concentration	Number of Values	Mean Calculated Concentration	% Accuracy
0.2	1	0.27	137.2
0.5	1	0.52	104.9
1	1	0.96	95.9
2	1	1.90	95.1
4	1	3.57	89.3
10	1	8.59	85.9
20	1	18.31	91.5

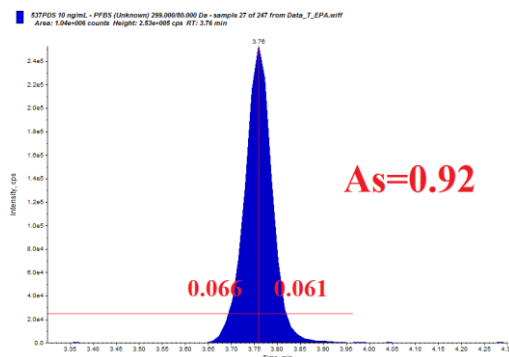


■ ピークの対称性をモニターする

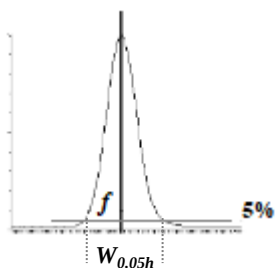


- ・最初に溶出する2物質について計算する
- ・検量線の間濃度を測定し、補助線を引く

$$As = b/a \quad 0.8 \leq As \leq 1.5$$



※ JIS K 0124 : 2011 高速液体クロマトグラフィー通則 3.22 シンメトリー係数



$$S = W_{0.05h} / 2f$$

■ 3日以上かけて分析する

- ・ 任意項目。ただし監査機関等から要求される場合がある。
- ・ 検出下限付近の濃度の標準を添加した試薬水7本以上を分析。
- ・ 前処理から分析まで、最低3日以上の間をかける。
- ・ 分析結果の標準偏差から、以下の式を用いて計算。

$$DL = s \times t(n-1, 1-\alpha = 99\%)$$

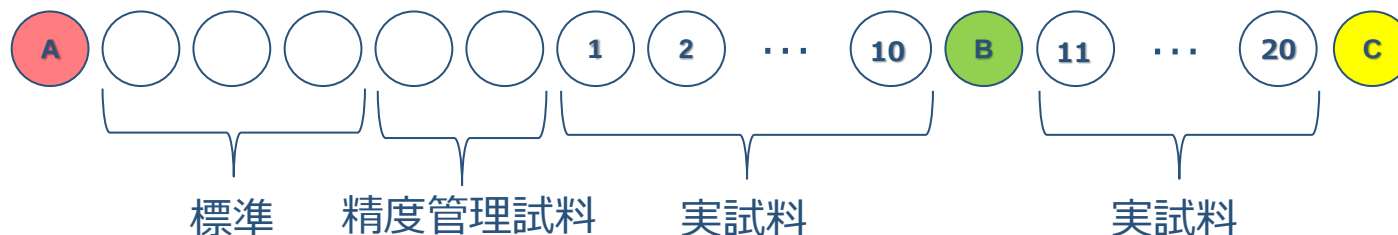
s : 標準偏差

$t(n-1, 1-\alpha = 99\%)$: $n-1$ 自由度の99%信頼水準に対する
スチューデントの t 値

n : サンプル数

■ 面積値の変化や濃度のずれを継続的にモニター

分析バッチの開始時と終了時、および実試料10検体ごとに、異なる濃度の標準を測定。



A : 検量線**最低濃度**の標準。機器の感度を確認する。

B,C : 検量線の**中濃度**および**高濃度標準**を交互に分析する。

■ 他にも要求事項が多数

- ・ 試料の採取直後にTrizma®を加え、残留塩素を除き緩衝液にする
- ・ 採取後48時間は10℃以下を保ち、ラボ受付時にも10℃以下を確認
- ・ 試料は6℃以下で保管し、採取から14日以内に前処理
- ・ 分析前にpHを 7 ± 0.5 に調整
- ・ 固相カートリッジの充填剤はスチレンジビニルベンゼン(SDVB) 0.5 gのものを使用。SDVB以外のモノマー修飾は不可
- ・ PPバイアルに詰めた後は28日以内に分析 (常温保存で良い)
- ・ 標準は常温で保存が望ましいが、冷蔵保存した場合は十分に室温に戻してからボルテックスして混和
- ・ 食品包装等からコンタミの可能性あり、手洗いとニトリル手袋着用
- ・ アルミホイルはコンタミの可能性があるので使用しない

■ 現在IDCを実施中

事前の検討試験は終了、SOPを作成しIDCデータ取得中

■ 実試料測定の中で実施するOngoing QCの実施計画

Ongoing QCの実施にあたり、以下の内容について

管理図などを用いた継続的なモニタリングを予定

- ・バックグラウンド汚染のモニタリングと記録
- ・CCCのモニタリング
- ・ピーク非対称係数のモニタリング

！ ご清聴ありがとうございました