

P-144 EPA method 537.1導入時検証における問題点とその解決について

○野島智也, 駒木根直子, 辻村映彦, 関友博

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。
- 天然には存在しない人工化合物で、4730種の類縁物質が存在。
- フッ素多置換の炭素鎖を有する特徴的な構造を持つ。(Figure 1)

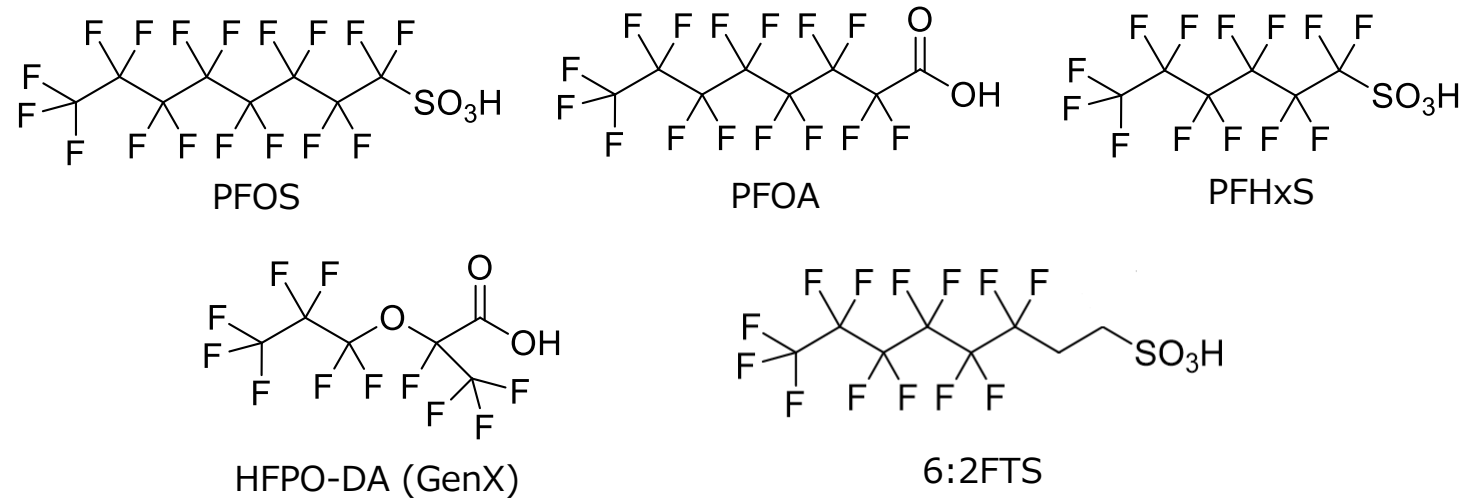


Figure 1. PFASの例

What is EPA method 537.1 ?

- 米国環境保護庁が発表した飲料水中のPFAS分析法
- サロゲートを添加する内標準法であり、PFOSやADONA等を含む18種のPFASが分析可能
- 米国および豪州において、多くの組織が環境試料まで拡張して採用し、モニタリングを行っている

Why EPA method 537.1 ?

- 海外のグループラボが本法を一部変更してISO17025を取得
- グローバル顧客が全世界共通の調査とISO17025認定を要望



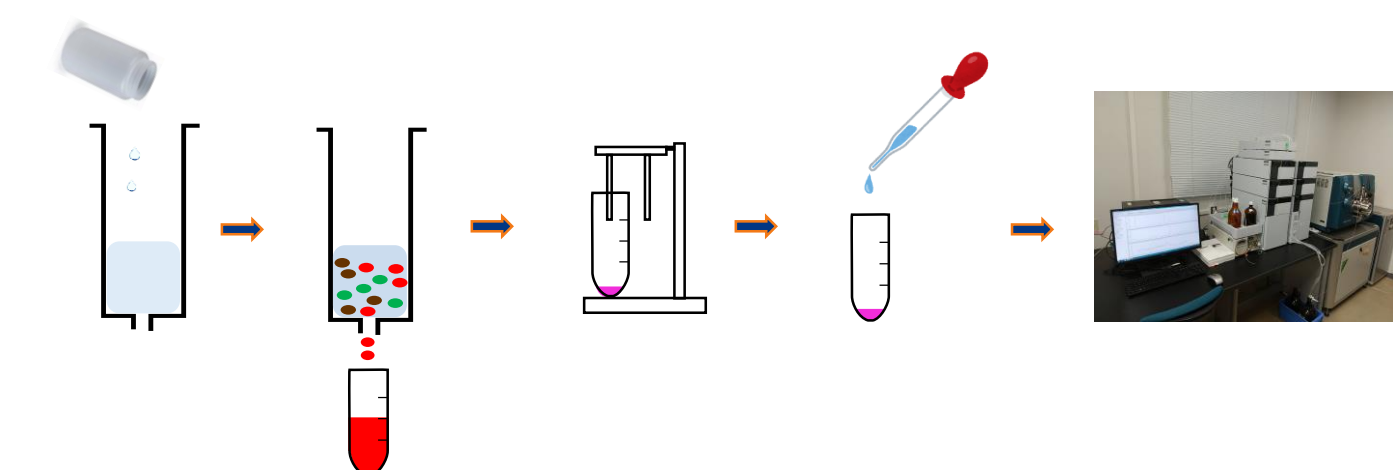
日本でもMethod 537.1を、要望の多い4種のPFASを追加した上で、ISO17025の認定範囲に含めるための導入時検証を実施した。今回導入の対象とした項目をTable 1に示す。（オレンジ色で表示した項目が追加した4項目である。）

Table 1. 新規導入対象のPFAS 22項目

Analyte	Acronym	CASRN
Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA	13252-13-6
N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NEtFOSAA	2991-50-6
N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid	NMeFOSAA	2355-31-9
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	375-73-5
Perfluorodecanoic acid	PFDA	335-76-2
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	307-55-1
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	375-85-9
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	355-46-4
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	307-24-4
Perfluorononanoic acid	PFNA	375-95-1
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	1763-23-1
Perfluorooctanoic acid	PFOA	335-67-1
Perfluorotetradecanoic acid	PFTA	376-06-7
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	72629-94-8
Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	2058-94-8
11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid	11Cl-PF3OUdS	763051-92-9
9-chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	756426-58-1
4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA	919005-14-4
Perfluorobutanoic acid	PFBA	375-22-4
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorohexane sulfonic acid	4:2FTS	757124-72-4
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorooctane sulfonic acid	6:2FTS	27619-97-2
1H,1H, 2H, 2H-Perfluorodecane sulfonic acid	8:2FTS	39108-34-4

METHODOLOGY

Sample Preparation



- ① サンプルのpHを ± 0.5 に調整し、サロゲートを添加後、通水速度 5 mL/minで固相抽出 (SPE) により濃縮する。通水後、試料容器を水、メタノールで洗浄し、この洗込液もSPEに通す。
- ② SPEの脱水後、溶出溶媒 (2%アンモニア-メタノール) を用いて試料容器を洗浄し、この洗液を用いてSPEから溶出を行う。
- ③ 溶出液をプラ製チューブに受け、窒素を吹き付けて0.1 mL程度に濃縮する。
- ④ 内標を添加し、メタノール-水 (96 : 4) で1 mLに定容する。
- ⑤ 1 μ LをHPLC/MS/MSに注入し分析する。

オリジナルの方法では追加した項目の中で一部回収率が悪いものがあったため、前処理はMethod 533の手順を採用した。Method 537.1からの変更事項は以下の2点である。

- ・試料への添加剤をTRIZMA®から酢酸アンモニウムに変更した。
- ・SPEはMethod 533で採用されている弱陰イオン交換混合モード高分子吸着剤 (Phenomenex Strata X-AW) を使用した。

(Method 537.1ではスチレンジビニルベンゼン吸着材を使用)

RESULTS & DISCUSSIONS

Results

- 添加回収試験は全ての項目で規格の要求範囲を満足し、回収率は85%~113%と良好であった。
- HPLC/MS/MSによる分析は対象成分について良好な分離を行う事ができ、ピークの左右対称性も規格の要求を満足した。(Figure 2)

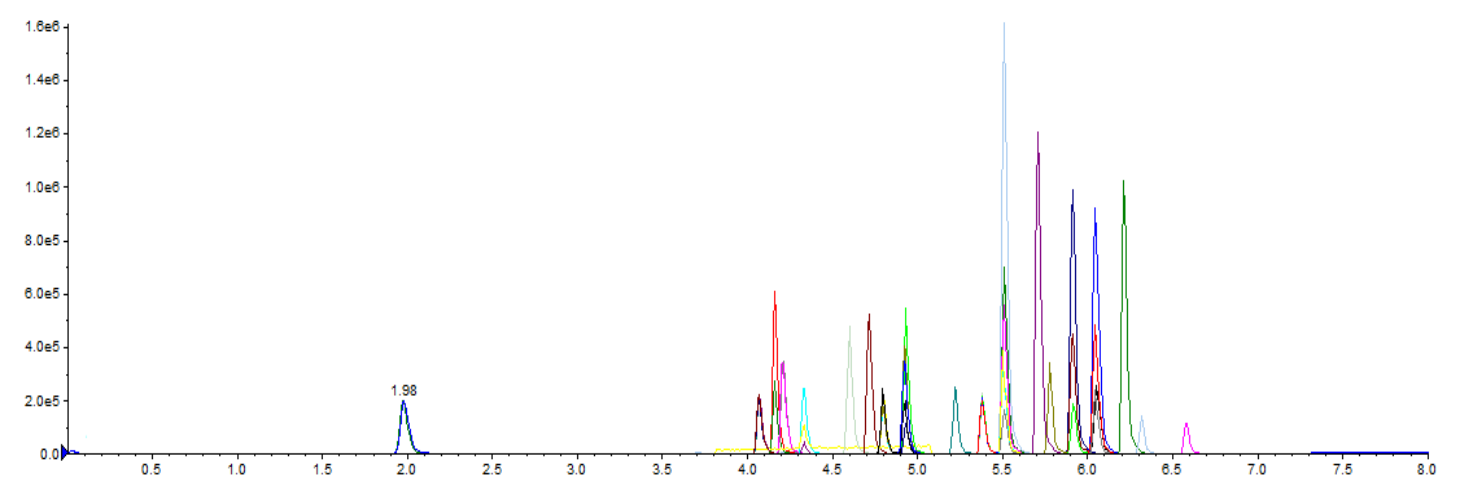


Figure 2. PFAS 22項目のTIC

- 一方、LRB (ラボ試薬ブランク) 分析の結果 PFBAと6:2FTSについて MRL (報告下限値) の標準を上回るブランクを検出した。(Figure 3)

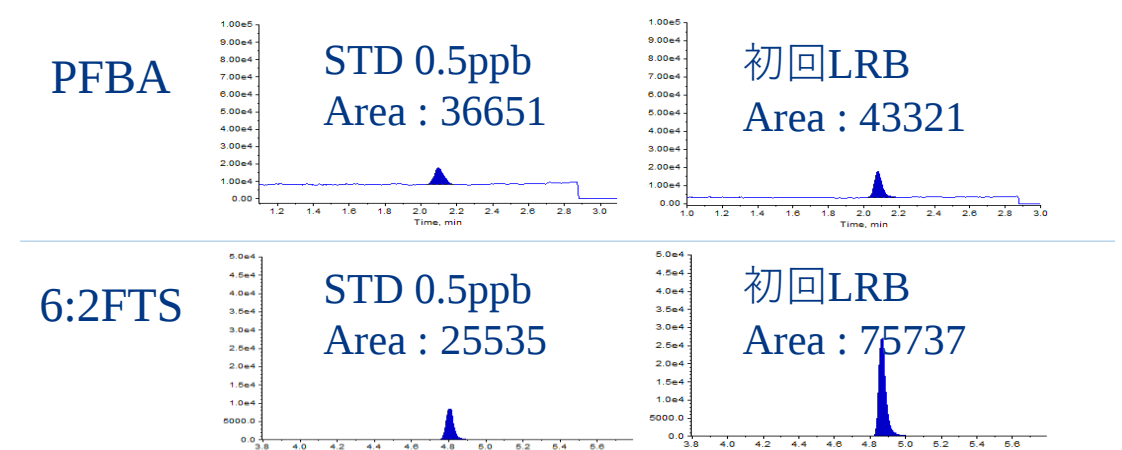


Figure 3. PFBAおよび6:2FTSの報告下限標準と初回LRB

Countermeasures and Retry

- Method 537.1において、LRBはMRLの1/3未満であることが定められているため、以下の対策によりブランクの低減を試みた。
 - ・ ニトリル手袋を着用の上、食品包装等からのコンタミに備えこまめに手を洗うこととした。
 - ・ 標準調製や内標添加に用いるマイクロピペットは新品を購入し、専用化。他のサンプル等に用いないよう管理。
 - ・ 試薬水としてMilli-Qを用いないこととし、市販の精製水 (超純水, GLサイエンス製) を使用した。
 - ・ SPE濃縮に用いるコンセントレーターの使用ポートおよびチューブは専用化し、使用履歴を管理した。
 - ・ 前処理用メタノールは開封後に時間が経つとPFBAのブランクが上昇するため、小さな容量の製品を使用時に開封、使い切りとした。
 - ・ サンプルに接触する全ての器具は可能な限りディスポーザルとし、使用前に2%アンモニア-メタノールで洗浄してから用いた。
- 以上のような対策で厳密なブランク管理を実施した結果、LRBは規格が要求するMRLの1/3を下回ることになった。(Figure 4)

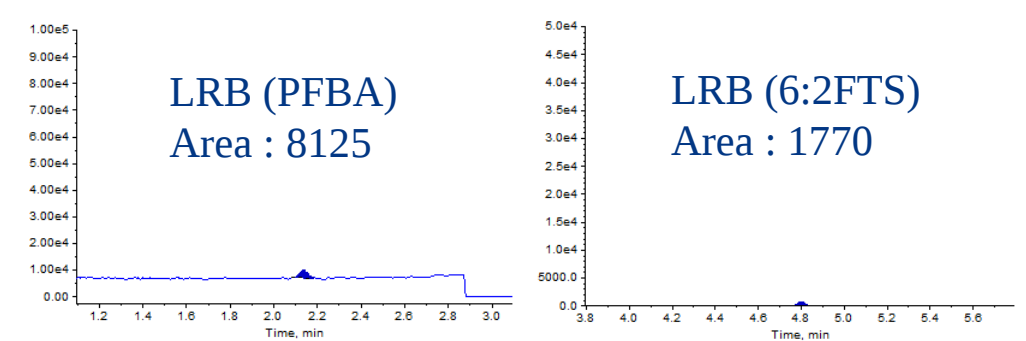


Figure 4. 対策実施後のLRB

- PFBAおよび6:2FTSの2項目について、ブランク低減には成功したが完全に排除することはできなかったため、定量下限値を他項目の2倍 (4 ng/L) に設定した。
- MRLの濃度を用いて標準添加回収試験を7回実施した。この結果から平均値 (AVG)、標準偏差 (s) および結果の予測区間 (HR_{PIR}) を算出し、予測区間の上限 (U-PIR)、下限 (L-PIR) を求めた。 (Table 2)
- PIRは式(1)により算出し、 $U-PIR \leq 150\%$ 、 $L-PIR \geq 50\%$ である事が求められるが、すべての項目でこれを満たし、導入を達成した。

$$HR_{PIR} = 3.963s, \quad PIR = \frac{AVG \pm HR_{PIR}}{(\text{理論添加濃度})} \times 100 \dots (1)$$

Table 2. PIR計算結果

項目	PFBA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA
AVG	4.2366	2.1645	2.0223	2.1717	2.3953	1.9943
s	0.0698	0.1084	0.141	0.1502	0.1146	0.1481
HR _{PIR}	0.2766	0.4296	0.5588	0.5952	0.4542	0.5869
U-PIR	108	119	115	123	131	114
L-PIR	104	97	87	94	108	85
項目	PFDoA	PFUnA	PFTTrDA	PFTA	PFBS	PFHxS
AVG	2.0135	2.0169	1.919	1.8415	1.6556	1.7724
s	0.19	0.1533	0.1154	0.0945	0.0913	0.0894
HR _{PIR}	0.753	0.6075	0.4573	0.3745	0.3618	0.3543
U-PIR	119	116	107	101	105	103
L-PIR	82	86	85	83	82	84
項目	PFOS	4:2FTS	6:2FTS	8:2FTS	NMeFOSAA	
AVG	1.8556	2.1069	4.5145	2.0679	1.8214	
s	0.1125	0.1027	0.3982	0.214	0.0687	
HR _{PIR}	0.4458	0.407	1.5781	0.8481	0.2723	
U-PIR	109	124	130	131	98	
L-PIR	85	101	108	85	84	
項目	NeiFOSAA	HFPO-DA	ADONA	9Cl-PF3ONS	11Cl-PF3OUdS	
AVG	1.8677	1.7834	1.977	1.7479	1.7051	
s	0.0916	0.1671	0.1097	0.0826	0.0553	
HR _{PIR}	0.363	0.6622	0.4347	0.3273	0.2192	
U-PIR	102	106	116	103	97	
L-PIR	84	73	92	84	84	