

# 令和4年度環境測定分析 統一精度管理調査 模擬水質試料

1. PFOS
2. PFOA
3. PFHxS

各説明項目の後ろに括弧で本編の関連ページ、または引用した資料を記載しました。

# 目次

- 1. 調査結果の概要 . . . . . 3
- 2. 個別の結果について
- 2. 1 PFOS . . . . . 12
- 2. 2 PFOA . . . . . 20
- 2. 3 PFH<sub>x</sub>S . . . . . 30
- 3. まとめ . . . . . 39

# 1. 調査結果の概要

# 1.1 調査対象(本編3、6頁)

- **共通試料3: 模擬水質試料(本編3頁)**

詳細項目3項目(PFOS、PFOA及びPFH<sub>x</sub>S)のメタノール溶液。分析機関は配布試料を水で10000倍希釈し、測定用試料とした。

- **高等精度管理調査(本編6頁): 3回の併行測定が必須**

- **分析対象項目(本編3頁)**

- (1) PFOS
- (2) PFOA
- (3) PFH<sub>x</sub>S

## 1.2 試料(本編4頁)

区分		分析対象項目等	添加濃度	備考
共通試料3	模擬水質試料	PFOS (直鎖体) (分岐異性体) PFOA (直鎖体) (分岐異性体) PFHxS (直鎖体) (分岐異性体)	0.928 ng/L (0.732 ng/L) (0.196 ng/L) 1.44 ng/L (1.14 ng/L) (0.302 ng/L) 0.913 ng/L (0.741 ng/L) (0.172 ng/L)	詳細項目 10000倍希釈後の 濃度を示す。

直鎖体、分岐異性体は、全体濃度に対する割合から算出した濃度を括弧内に示す。

# 1.3 分析方法(本編5頁)

分析方法	PFOS、PFOA	PFHxS
固相抽出-高速液体クロマトグラフ質量分析法 (固相抽出-LC/MS)	○	
固相抽出-高速液体クロマトグラフ タンデム質量分析法(固相抽出-LC/MS/MS)	○	○1

○:「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(通知)」  
付表1の方法

○1: PFHxSは環境基準健康項目専門委員会(第19回)資料3別紙6 ペルフルオロ  
ヘキサンスルホン酸(PFHxS)の分析法

## 1.4 回答数等(本編12頁)

分析項目	回答数	棄却数			棄却率* (%)
		ND等	Grubbs	計	
PFOS	118	0	7	7	5.93
PFOA	117	0	4	4	3.42
PFHxS	70	0	4	4	5.71

\*:棄却率=(棄却数÷回答数)×100

## 1.5 棄却限界値と平均値(本編12頁)

分析項目	Grubbsの検定		(参考)
	下限値 (ng/L)	上限値 (ng/L)	外れ値等棄却後の 平均値(ng/L)
PFOS	0.505	1.58	1.04
PFOA	0.717	1.90	1.31
PFHxS	0.574	1.30	0.935

# 1.6 空間精度等(本編14頁)

分析項目	回答数	平均値 (ng/L)	空間精度		最小値 (ng/L)	最大値 (ng/L)	中央値 (ng/L)	添加濃度 (ng/L)	指針値 (暫定) (ng/L)
			SD (ng/L)	CV%					
PFOS	111	1.04	0.157	15.1	0.676	1.49	1.01	0.928	50*
PFOS(直鎖体)	104	0.808	0.128	15.8	0.499	1.14	0.784	0.732	—
PFOS(分岐異性体)	95	0.239	0.0536	22.5	0.0753	0.365	0.238	0.196	—
PFOA	113	1.31	0.173	13.2	0.758	1.88	1.30	1.44	50*
PFOA(直鎖体)	105	1.13	0.138	12.2	0.841	1.56	1.13	1.14	—
PFOA(分岐異性体)	91	0.172	0.0624	36.3	0.0633	0.359	0.162	0.302	—
PFHxS	66	0.935	0.112	11.9	0.660	1.22	0.932	0.913	—
PFHxS(直鎖体)	61	0.770	0.106	13.8	0.453	1.10	0.763	0.741	—
PFHxS(分岐異性体)	59	0.162	0.034	21.0	0.0737	0.26	0.158	0.172	—

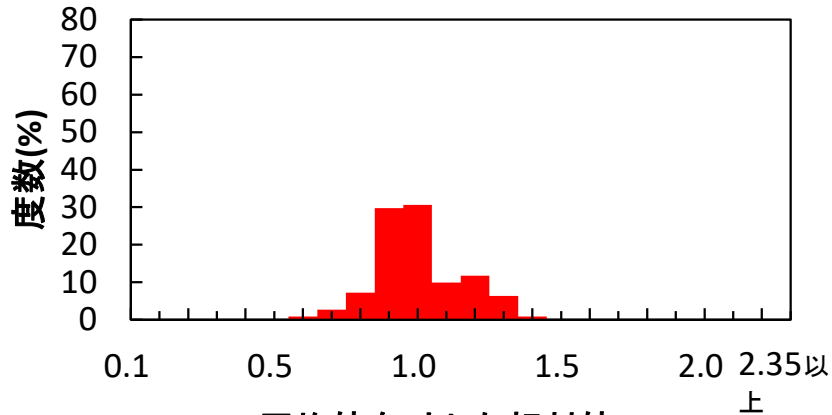
\* :PFOS及びPFOAの合算

Grubbsの検定による棄却後のもの。分析結果が「ND等」であるものは含まない。また、直鎖体及び分岐異性体については参考値である。



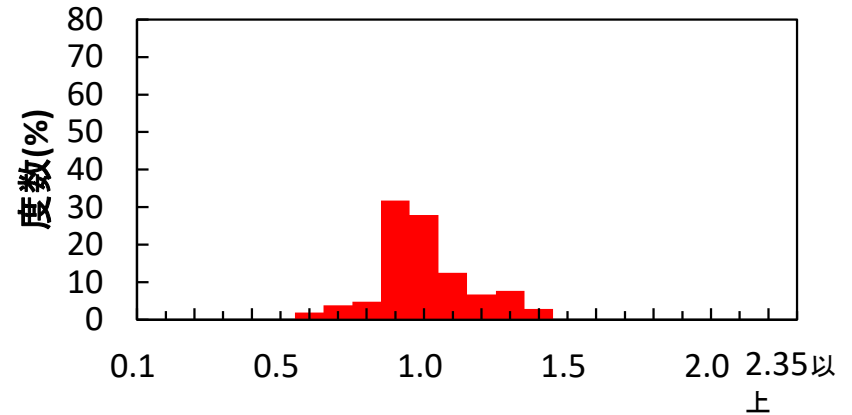
# 1.7 ヒストグラム1(本編16頁)

## PFOS



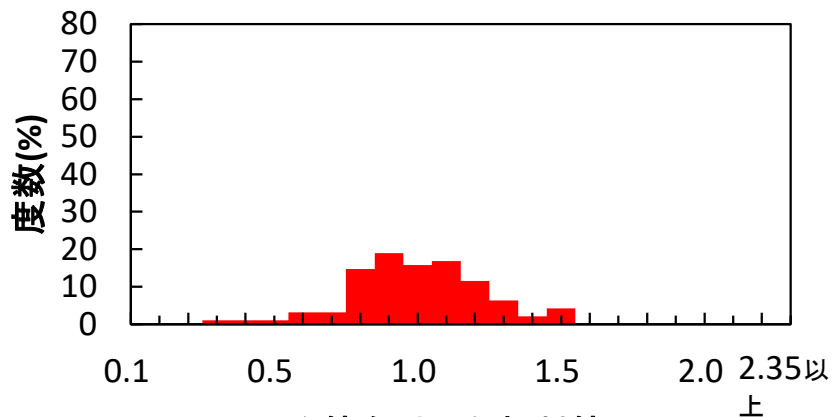
平均値を1とした相対値  
(n=111, 平均値=1.04ng/L)

## PFOS直鎖体



平均値を1とした相対値  
(n=104, 平均値=0.808ng/L)

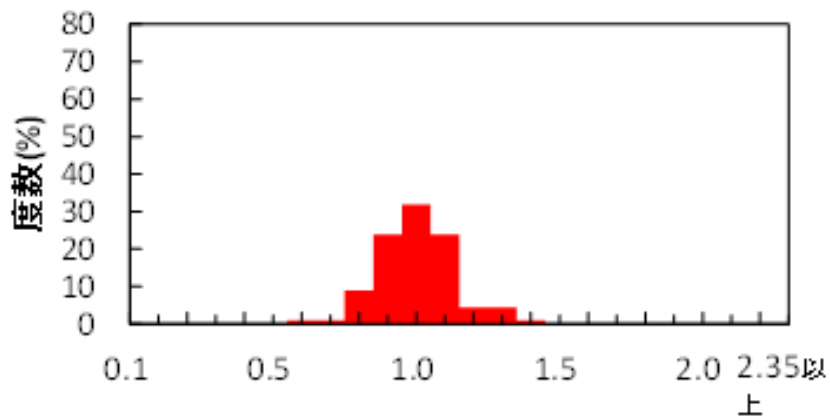
## PFOS分岐異性体



平均値を1とした相対値  
(n=95, 平均値=0.239ng/L)

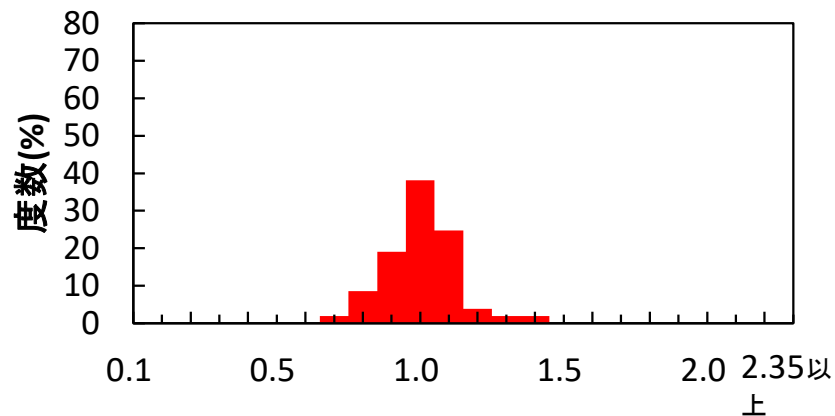
# 1.8 ヒストグラム2(本編16頁)

## PFOA



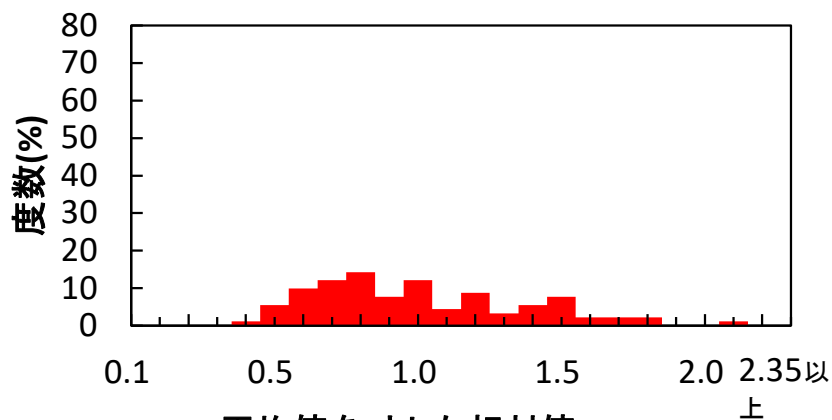
平均値を1とした相対値  
(n=113, 平均値=1.31ng/L)

## PFOA直鎖体



平均値を1とした相対値  
(n=105, 平均値=1.13ng/L)

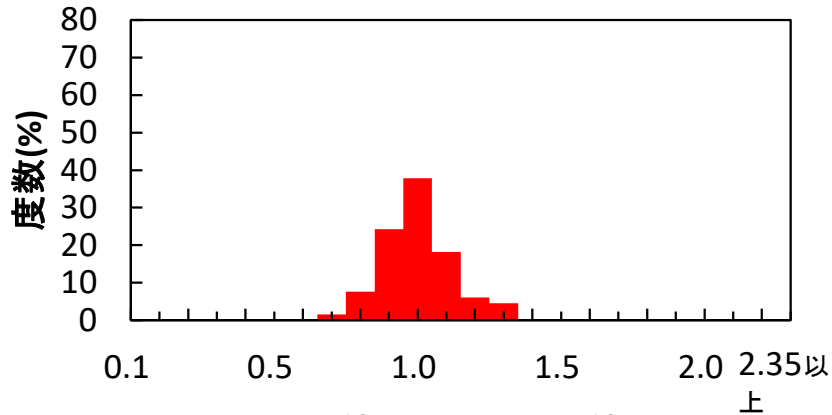
## PFOA分岐異性体



平均値を1とした相対値  
(n=91, 平均値=0.172ng/L)

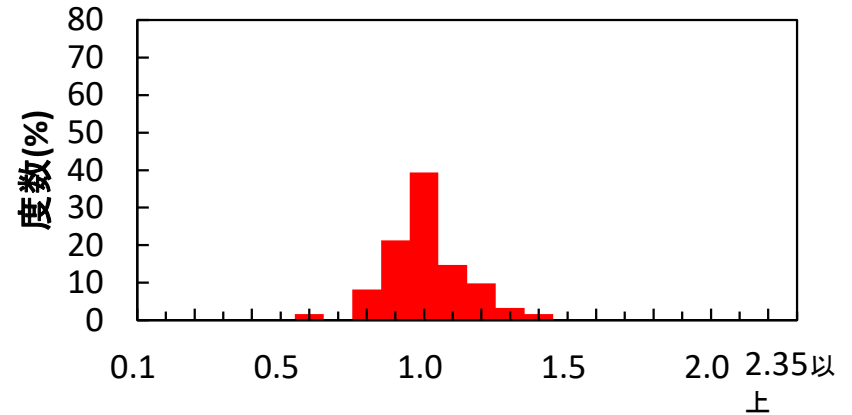
# 1.9 ヒストグラム3(本編16頁)

## PFHxS



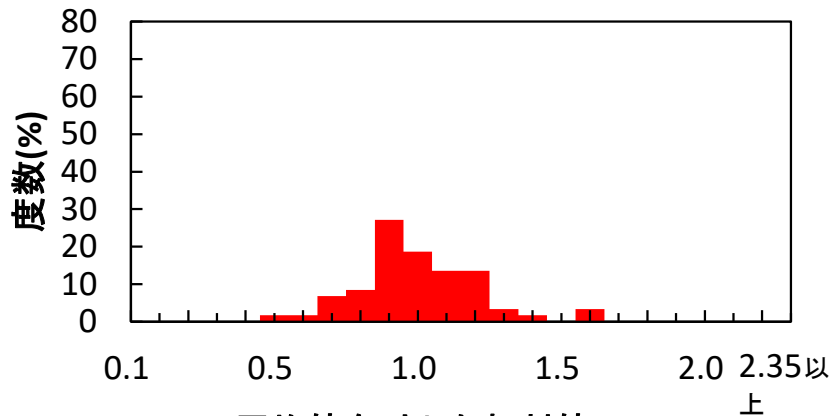
平均値を1とした相対値  
(n=66, 平均値=0.935ng/L)

## PFHxS直鎖体



平均値を1とした相対値  
(n=61, 平均値=0.77ng/L)

## PFHxS分岐異性体



平均値を1とした相対値  
(n=59, 平均値=0.162ng/L)

# 2. 個別の結果について

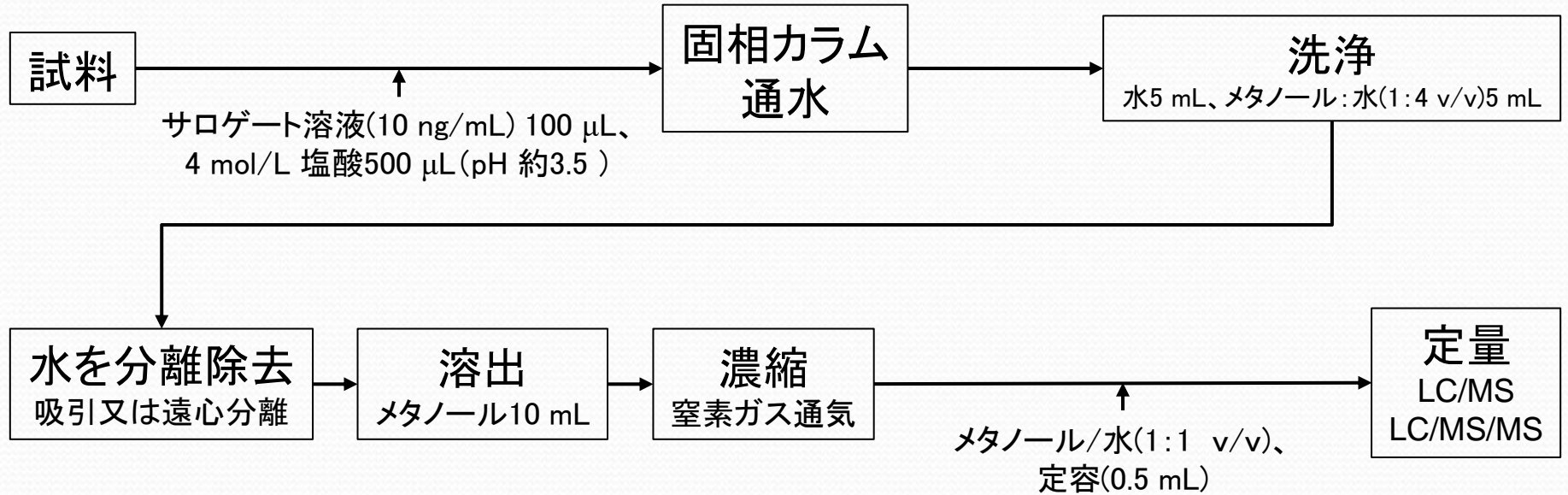
## 2.1 PFOS

2.2 PFOA

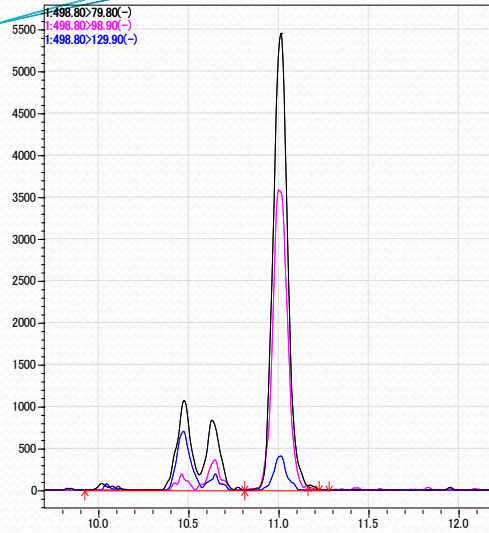
2.3 PFHxS

# 2.1.1 PFOSの分析フロー

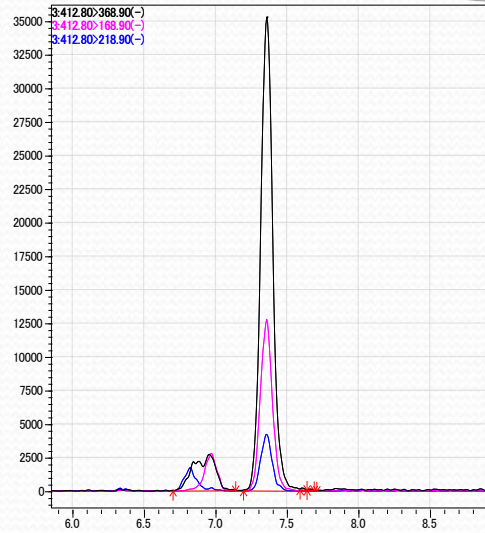
○固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法(PFOAも同じ)



# 2.1.2 PFOS及びPFOAのクロマトグラム の例

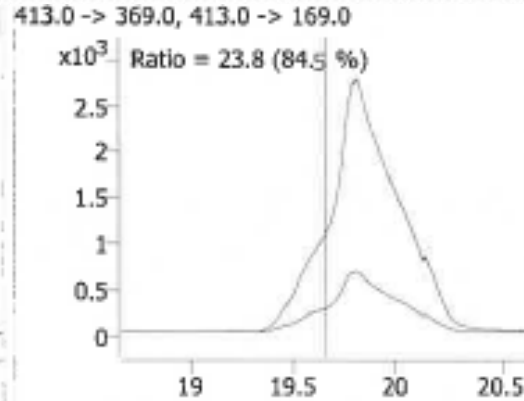
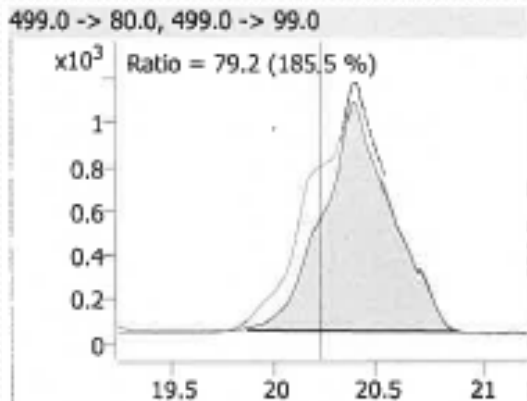


PFOS



PFOA

直鎖体と分岐異性体の  
分離が良好  
使用カラム: ODS



直鎖体と分岐異性体の  
分離が不十分  
使用カラム: ODS

## 2.1.3 外れ値の原因(PFOS) (本編95、96頁)

### ○Grubbsで小さい値 … 1回答

- ・標準原液に問題の可能性

### ○Grubbsで大きい値 … 6回答

- ・標準原液調製誤り … 1回答
- ・計算誤り … 2回答

## 2.1.4 要因別の解析1 (PFOS) (本編96、97頁)

### ○分析方法

・1回答を除くすべての機関において、固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)により分析された

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	-	-	-	-
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)	110	1.04	0.157	15.1
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0.935	-	-



## 2.1.5 要因別の解析2(PFOS)(本編97頁)

### ○質量数( $m/z$ )-PFOS(定量用)

・平均値: 「499>80」 > 「499>99」

499>80の方が直鎖体に対する分岐異性体の感度が高く、定量値が高い傾向であったが、水準間に明確な差はなかった。

→試料中の含有濃度は直鎖体の方が高濃度であったため、直鎖体と分岐鎖異性体の定量値を合算した濃度の差には大きな影響を与えなかった

→分岐異性体が含まれる標準品を用いて定量した機関もあった

質量数-PFOS(定量用)( $m/z$ )	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 499>80	105	1.04	0.154	14.7
2. 499>99	5	1.00	0.238	23.8
3. 499	1	0.935	-	-

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

## 2.1.6 要因別の解析3(PFOS)(本編97頁)

### ○標準物質・標準原液－標準液の種類

・平均値、 空間精度CVいずれも

直鎖体 < 直鎖体と分岐異性体の混合物

直鎖体だけの標準液を用いた回答の方が平均値が添加濃度に近く、空間精度CVが小さい

→直鎖体の濃度のみしか規定されておらず、分岐異性体の検量線を作成して分岐異性体を定量することができない。直鎖体だけの標準液と比較して定量精度に有利な点があるわけではないと考えられる

標準物質・標準原液－標準液の種類	回答数	平均値 (ng/L)	空間精度 SD(ng/L)	空間精度 CV%
1. 直鎖体	83	1.02	0.119	11.6
2. 直鎖体と分岐異性体の混合物	28	1.10	0.230	21.0

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

平均値の差: 1と2 精度の違い: 1と2

## 2.1.7 過去の結果との比較(PFOS)(本編98頁)

### ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

今年度の調査は、過去2回の調査と比較して回答数が約3倍と大きく増加しており、環境中の有機フッ素化合物の存在実態に対する社会的な関心の高まりが伺える。

平成22年の調査は直鎖体のみを対象としたが、平成23年度の調査では分岐異性体も対象としており、添加濃度も今年度の調査と類似している。

今年度の調査は、過去2回の調査結果と比べて室間精度CVが最も小さい結果であったことから、参加機関の分析技術は過去よりも向上しているものと考えられる。

また、平成22年度の調査ではイオン検出方法としてSIMあるいはScanを用いた機関が全体の1/5程度あったが、平成23年度の調査ではScanは0機関、SIMも3機関のみに減少し、今年度の調査ではSIMを用いた機関はなく、飛行時間型質量分析法を用いた1機関を除き全てSRM(MRM)による定量であった。一般的にSIM・Scanと比べてSRM(MRM)の方がバックグラウンドノイズを低く抑えることができ、より高精度な定量が可能である。有意差は見られなかったものの、平成23年度の調査ではSRM(MRM)の方がSIMよりも室間精度CVが良好であったことから、イオン検出方法の違いによる影響もあるのではないかと考えられる。

実施年度	試料	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度		添加濃度 (ng/L)
				SD	CV%	
H22年度	模擬水質	36	6.02	1.44	23.9	5.74
H23年度	模擬水質	39	1.39	0.300	21.5	1.39
R04年度	模擬水質	111	1.04	0.157	15.1	0.928

# 2. 個別の結果について

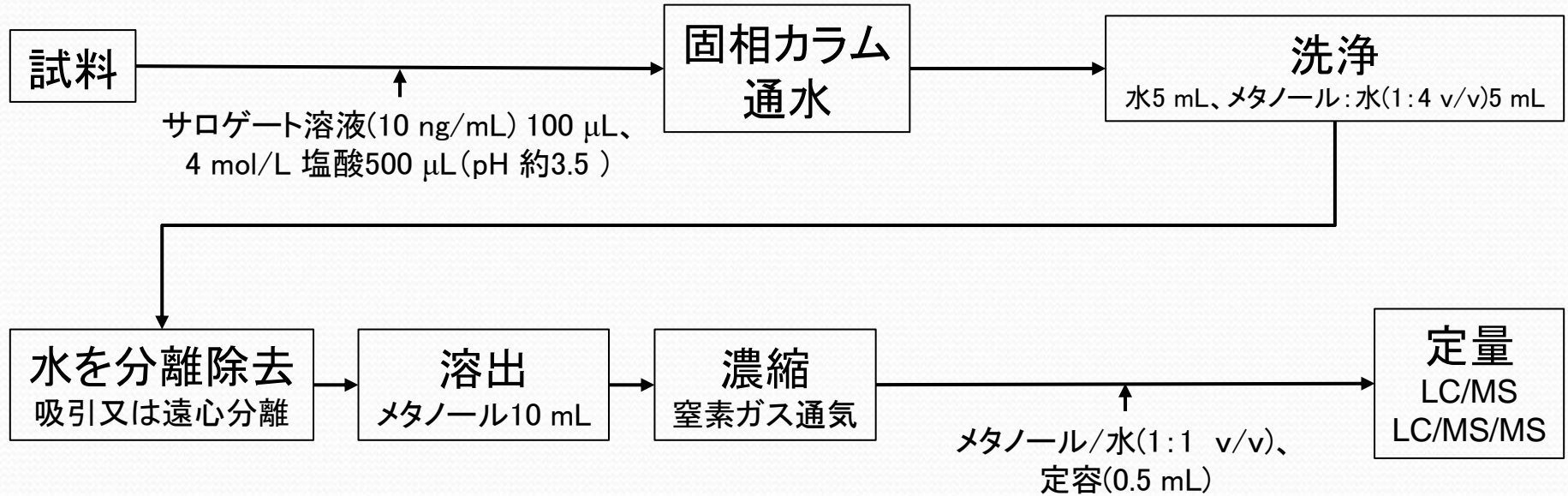
2.1 PFOS

**2.2 PFOA**

2.3 PFHxS

## 2.2.1 PFOAの分析フロー

### ○固相抽出による液体クロマトグラフ質量分析法



## 2.2.2 外れ値の原因(PFOA) (本編100、101頁)

### ○Grubbsで大きい値 … 4回答

- 分析方法が不適切 … 1回答
- 計算誤り … 1回答

## 2.2.3 要因別の解析1 (PFOA) (本編102頁)

### ○分析方法

・1回答を除くすべての機関において、固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法により分析された

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法 (LC/MS)	0	-	-	-
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分 析法(LC/MS/MS)	112	1.31	0.173	13.3
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・ 飛行時間型質量分析法	1	1.31	-	-

## 2.2.4 要因別の解析2(PFOA)(本編102頁)

### ○希釈操作(容器の種類、保存容器の素材)

・容器の種類: 室間精度CV **メスフラスコ** < **メスシリンダー**

・保存容器の素材: 室間精度CV **ポリエチレン** < **ガラス、ポリプロピレン**

平均値に有意差は見られなかった。

希釈操作-使用した容器の種類	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. メスフラスコ	75	1.32	0.154	11.7
2. メスシリンダー	28	1.32	0.229	17.4
3. ポリプロピレン容器	5	1.20	0.105	8.73
4. その他	3	1.22	0.0342	2.81

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2

希釈操作-希釈試料の保存容器の素材	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. ガラス	65	1.30	0.172	13.3
2. ポリエチレン	8	1.32	0.0505	3.81
3. ポリプロピレン	34	1.34	0.186	13.9
4. その他	5	1.15	0.152	13.3

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 1と2、2と3



## 2.2.5 要因別の解析3(PFOA)(本編102頁)

### ○測定用試験液の調製-固相カラムからの溶出

- ・アンモニア含有メタノール中のアンモニア濃度:  
室間精度CV アンモニア濃度が高くなるにつれて小さくなる傾向

→陰イオン交換樹脂や逆相-陰イオン交換ミックスマードの固相充填材を用いる場合、溶出溶媒中のアンモニアが低濃度では回収率低下することがあり、溶出溶媒調製に使用するアンモニア水の濃度低下に注意

測定用試験液の調製-固相抽出-アンモニア含有メタノール中のアンモニア濃度(mol/L)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 0.05未満	10	1.23	0.201	16.4
2. 0.05以上0.1未満	56	1.30	0.155	11.8
3. 0.1以上0.5未満	4	1.36	0.119	8.76
4. 0.5以上	5	1.19	0.0853	7.15

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

## 2.2.6 要因別の解析4(PFOA)(本編102頁)

### ○測定用試験液の調製-固相カラムからの溶出

- ・溶出溶媒量: 平均値 2 mL以上4 mL未満 < 4 mL以上6 mL未満
- ・溶出溶媒量6 mL以上の平均値は4 mL以上6 mL未満よりもやや小さく、室間精度CVは他の水準よりも小さかった

測定用試験液の調製-固相抽出-溶出溶媒量 (mL)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 2未満	1	1.13	-	-
2. 2以上4未満	6	1.15	0.138	12.0
3. 4以上6未満	89	1.33	0.176	13.3
4. 6以上	11	1.26	0.104	8.25

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:2と3

## 2.2.7 要因別の解析5(PFOA)(本編102頁)

### ○測定用試験液の調製-クリーンアップ

・クリーンアップ: 室内精度CV **行う** > **行わない**

→クリーンアップ操作を行うことにより前処理工程が増えることから、精確度がやや低下したと推察

夾雑物を含む実試料の分析時には、必要に応じてクリーンアップ操作を行うこと

測定用試験液の調製-クリーンアップ	回答数	平均値 (ng/L)	室内精度 SD(ng/L)	室内精度 CV%
1. 行う	9	1.25	0.219	17.6
2. 行わない	103	1.31	0.169	12.9

(注) 偏り(平均値の差)及び精度の違いは水準間に見られない(危険率5%)。

### ○LC測定条件(装置・注入量・カラム)

・カラムの長さ: 室内精度CV **50 mm** > **100 mm**

LC-カラム長さ(mm)	回答数	平均値 (ng/L)	室内精度 SD(ng/L)	室内精度 CV%
1. 30	1	1.20	-	-
2. 50	12	1.27	0.271	21.4
3. 75	3	1.36	0.346	25.4
4. 100	45	1.31	0.140	10.7
5. 150	52	1.32	0.165	12.5

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。

精度の違い: 2と4

## 2.2.8 要因別の解析6(PFOA)(本編102頁)

### OLC測定条件(移動相、流速、カラム槽温度)

・カラム槽温度:平均値 30°C以上40°C未満 > 40°C以上50°C未満 > 50°C

LC-カラム槽温度(°C)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 30以上40未満	4	1.52	0.240	15.8
2. 40以上50未満	105	1.30	0.169	13.0
3. 50	4	1.34	0.0544	4.05

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と2

### OLC測定条件(装置・注入量・カラム)

・サロゲート内標準物質:平均値 PFOA-<sup>13</sup>C<sub>8</sub> > PFOA-<sup>13</sup>C<sub>4</sub>

サロゲート内標準物質-PFOA	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>	82	1.32	0.176	13.3
2. PFOA- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>	24	1.23	0.128	10.5
3. PFOA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>	2	1.32	-	-

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と2

## 2.2.9 過去の結果との比較(PFOA)(本編107頁)

### ○過去の結果との比較(外れ値等棄却後の結果)

PFOAは過去に平成22年度に模擬水質について調査を実施し、平成23年度に追跡調査を行った実績がある。過去2回の調査では、分析方法が要調査項目等調査マニュアルであったことと、配布試料中に分岐異性体が含まれていなかったことが今回の調査状況と異なる。

今回の調査では、過去2回の調査時と比較して参加機関が大きく増加しており、昨今の有機フッ素化合物への関心の高さが窺えた。

平均値は、過去2回の調査では添加濃度に対して大きかったに対し、今回の調査結果では添加濃度よりも小さい値を示した。構造別に見ると、直鎖体の添加濃度1.14 ng/Lに対し、直鎖体の平均値は1.13 ng/Lであり、直鎖体の平均値は添加濃度に非常に近い値であった。一方、分岐異性体の平均値は、添加濃度0.302 ng/Lに対して0.172 ng/Lと小さく、直鎖体と分岐異性体の感度が同等でないためであると考えられた。室間精度CVは過去の結果とほぼ同等であった。

実施年度	試料	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度		添加濃度 (ng/L)
				SD	CV%	
H22年度	模擬水質	36	9.25	1.04	11.2	8.98
H23年度	模擬水質	38	2.65	0.301	11.4	2.49
R04年度	模擬水質	113	1.31	0.173	13.2	1.44

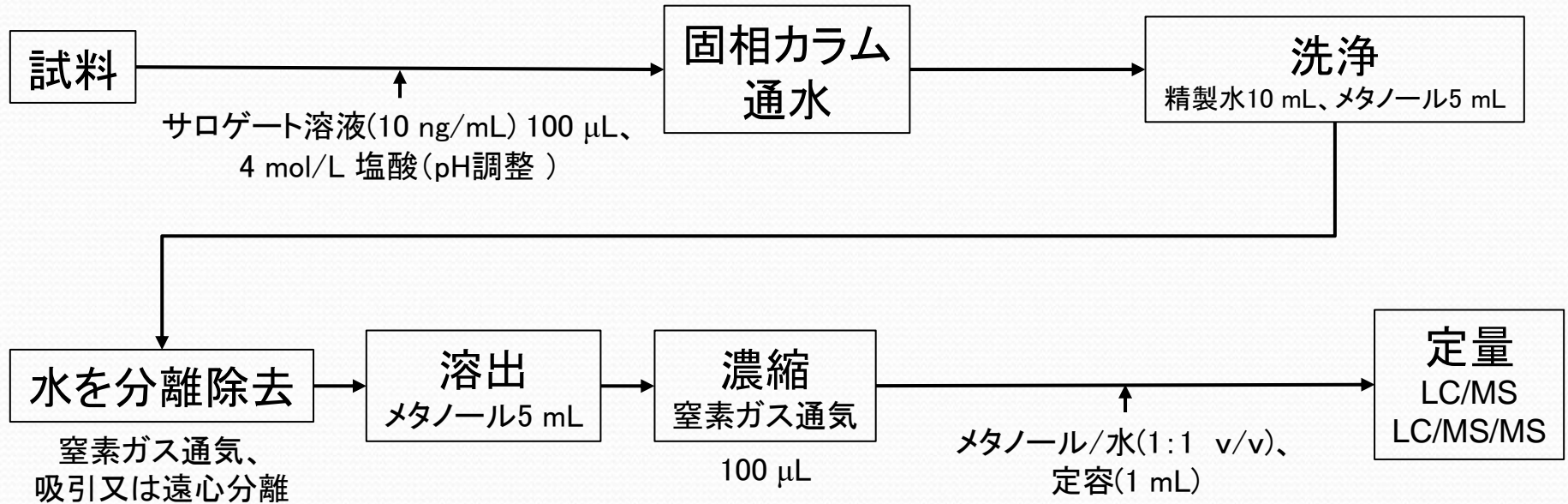
# 2. 個別の結果について

2.1 PFOS

2.2 PFOA

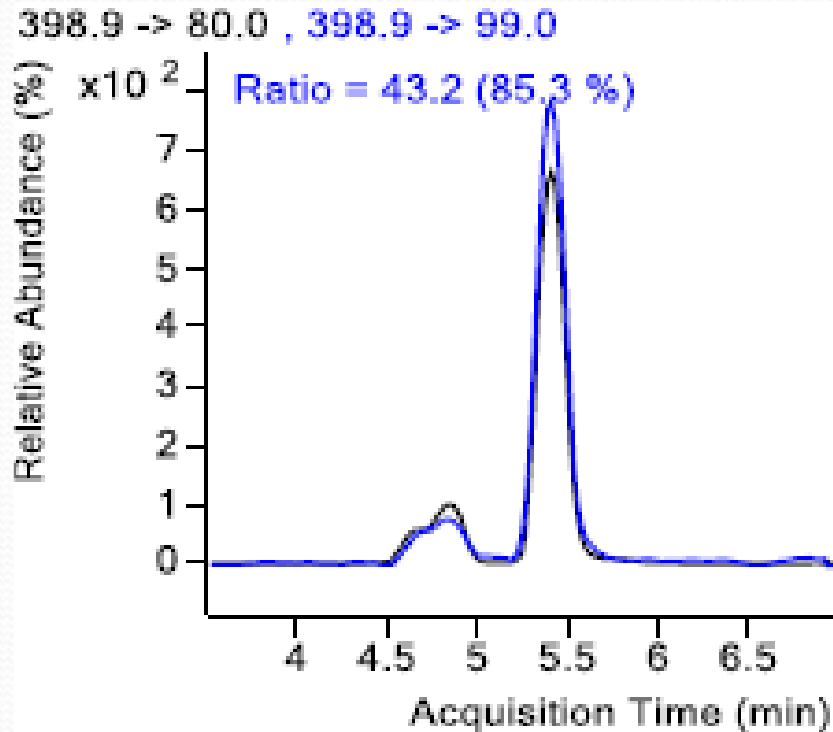
**2.3 PFHxS**

## 2.3.1 PFH<sub>x</sub>Sの分析フロー

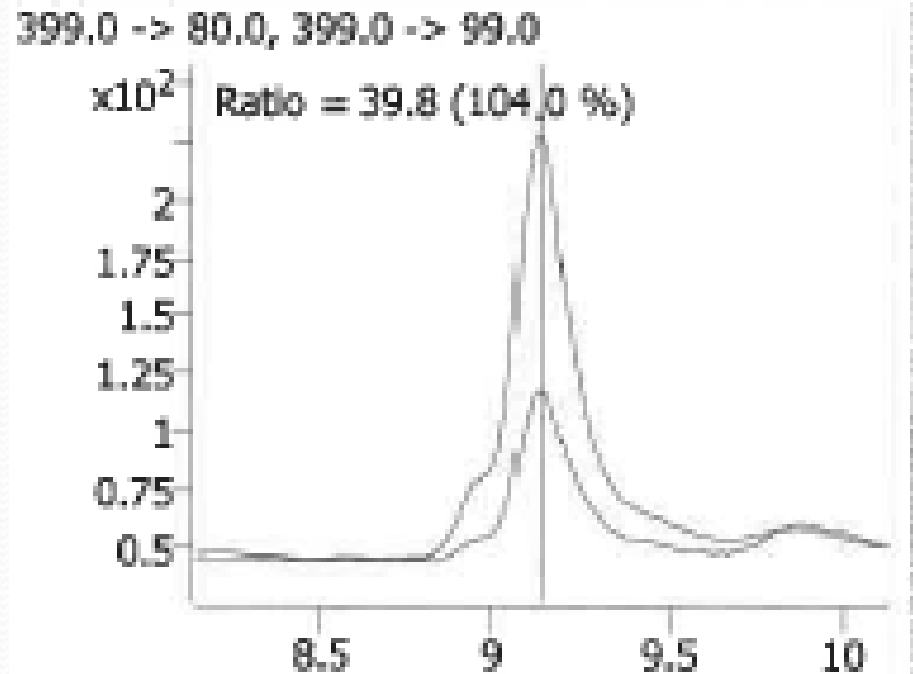


## 2.3.2 PFH<sub>x</sub>Sのクロマトグラムの例

使用カラム: ODS



直鎖体と分岐異性体の分離が良好



直鎖体と分岐異性体の分離が不十分



## 2.3.3 外れ値の原因(PFHxS)(本編109頁)

### ○Grubbsで小さい値 … 1回答

- サロゲート内標未使用のため、前処理損失補正なし
- 相対感度係数の精度が悪い

### ○Grubbsで大きい値 … 3回答

- 標準物質の調整誤り … 1回答
- 装置の内部精度管理不足 … 1回答

## 2.3.4 要因別の解析1(PFHxS)(本編110頁)

### ○分析方法

・固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)が主流であり、他の手法であっても平均値に有意差は見られなかった。

分析方法等-分析方法	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 固相抽出-液体クロマトグラフ質量分析法(LC/MS)	0	-	-	-
2. 固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)	65	0.934	0.112	12.0
3. オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法	1	0.972	-	-

## 2.3.5 要因別の解析2(PFHxS)(本編110頁)

### ○固相抽出

・充てん剤の種類： 室間精度CV

スチレンジビニルベンゼン(SDB)共重合体 > 陰イオン交換樹脂

測定用試験液の調製-固相抽出-充填剤の種類 (カートリッジ)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 逆相系化合物(例ODS)	9	0.883	0.115	13.0
2. スチレンジビニルベンゼン(SDB)共重合体	18	0.914	0.149	16.3
3. 陰イオン交換樹脂	31	0.940	0.0721	7.67
4. その他	6	1.03	0.122	11.9

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 2と3

・試料液の流下速度： 室間精度CV

20 mL/min 以上が他に比べ大きかった

測定用試験液の調製-固相抽出-試料液の流下 速度(mL/min)	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 10未満	15	0.931	0.0575	6.18
2. 10以上20未満	38	0.936	0.101	10.8
3. 20以上	8	0.969	0.202	20.8

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 1と3、2と3

## 2.3.6 要因別の解析3(PFHxS)(本編110～112頁)

### ○固相抽出

・アンモニア含有メタノール中のアンモニア濃度: 空間精度CV

0.05 mol/L未満 > 0.05 mol/L以上0.1 mol/L未満

測定用試験液の調製-固相抽出-アンモニア含有メタノール中のアンモニア濃度(mol/L)	回答数	平均値 (ng/L)	空間精度 SD(ng/L)	空間精度 CV%
1. 0.05未満	6	0.923	0.170	18.4
2. 0.05以上0.1未満	32	0.940	0.0831	8.84
3. 0.1以上0.5未満	2	1.05	-	-
4. 0.5以上	5	0.935	0.0996	10.7

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 1と2

### ○試験液の保存容器の素材

・空間精度CV: ポリエチレン > ポリプロピレン

測定用試験液の調製-試験液の保存容器の素材	回答数	平均値 (ng/L)	空間精度 SD(ng/L)	空間精度 CV%
1. ガラス	33	0.918	0.118	12.9
2. ポリエチレン	4	0.940	0.229	24.3
3. ポリプロピレン	29	0.954	0.0815	8.54

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 2と3

## 2.3.7 要因別の解析4(PFHxS)(本編110頁)

### ○カラム充てん剤-種類

・充てん剤 C8 … 平均値は有意に小さかった

LC-カラム充てん剤-種類	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. ODS	62	0.941	0.108	11.5
2. C8	3	0.806	0.148	18.4
3. C30	1	0.972	-	-

(注)精度の違いは見られないが、偏り(平均値の差)は以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
平均値の差:1と2

### ○LC-移動相-B液

・室内精度は、アセトニトリルの方が有意に小さかった

LC-移動相-B液	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. アセトニトリル	61	0.931	0.104	11.1
2. メタノール	5	0.983	0.196	19.9
3. その他	0	-	-	-

(注)偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い:1と2

## 2.3.8 要因別の解析5(PFHxS)(本編110頁)

### ○標準物質・標準原液－標準液の種類

- ・標準液-直鎖体のみの方が、室間精度CVは有意に小さかった

標準物質・標準原液－標準液の種類	回答数	平均値 (ng/L)	室間精度 SD(ng/L)	室間精度 CV%
1. 直鎖体	49	0.936	0.0936	10.0
2. 直鎖体と分岐異性体の混合物	16	0.913	0.142	15.5

(注) 偏り(平均値の差)は見られないが、精度の違いは以下の水準間に見られる(危険率5%)。  
精度の違い: 1と2

# 3. まとめ

# 3.1 まとめ1(本編113頁)

## (a) 全体的な傾向

分析項目	回答数	棄却数		外れ値等棄却後の の平均値(ng/L)	室間精度 CV%
		ND等	Grubbs		
PFOS	118	0	7	1.04	15.1
PFOA	117	0	4	1.31	13.2
PFHxS	70	0	4	0.935	11.9

- ・ヒストグラムはいずれも平均値を中心とした山形分布だが、直鎖体は比較的シャープな形状であるのに対し、分岐異性体は幅が広い形状となる傾向  
→特にPFOAで顕著。分岐異性体は使用する標準品や定量方法によって定量値が変わり、特にPFOAではモニターイオンによる定量値の差が大きかった
- ・試料中の直鎖体と分岐異性体の添加濃度は、いずれも直鎖体の方が高濃度であったため、分岐異性体の定量値のばらつきによる影響はほとんどなかった
- ・分析法は、オンライン濃縮-液体クロマトグラフ-四重極・飛行時間型質量分析法を用いた1回答を除き、他は全て固相抽出-液体クロマトグラフ・タンデム質量分析法(LC/MS/MS)であった



## 3.2 まとめ2(本編113頁)

### (b) 外れ値等の棄却原因の解析

○Grubbsの検定で棄却回答の棄却原因

- ・標準原液の調製誤り
- ・濃度計算誤り
- ・標準液の直鎖・分岐異性体の濃度比を各異性体の濃度の計算に正しく反映しなかった
- ・サロゲートのピーク形状の異常、直鎖体と分岐異性体のピークを分離が不十分
- ・ピーク積分が不適切(直鎖体と分岐異性体を分離せずに定量)等

## 3.3 まとめ3(本編113頁)

### (c) 要因別の解析 1) 固相抽出

○カラム充てん剤

・逆相系

C18(ODS)

スチレンジビニルベンゼン(SDB)共重合体

・陰イオン交換樹脂

} ほぼ同数用いられた

その他 … ジビニルベンゼン-ポリメタリレート樹脂、  
逆相-弱陰イオン交換ミックスモード固相

・PFHxS … 陰イオン交換樹脂の室間精度CVがスチレンジビニルベンゼン共重合体と比べて有意に小さかった

→陰イオン交換樹脂または逆相-陰イオン交換ミックスモードの固相充填材を用いる場合、溶出溶媒中のアンモニア濃度が低過ぎると回収率が低下することがある。溶出溶媒調製に使用するアンモニア水の劣化(濃度低下)に注意

## 3.4 まとめ4(本編113頁)

### (c) 要因別の解析 1) 固相抽出

- ・溶出溶媒量による平均値の差が見られており、少なすぎても多すぎても精確度の低下につながるため、回収率を確認して適切な量を確保することが重要

※抽出に用いる器具類の素材にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂製のものがあるが、有機フッ素化合物の抽出時にはこれらの使用を避ける必要がある

## 3.5 まとめ5(本編114頁)

### (c) 要因別の解析 2) LC測定条件

・有機フッ素化合物は直鎖体および分岐異性体が存在、正確な定量値を得るためには異性体の分離は非常に重要

LCカラム C8 … PFOAおよびPFH<sub>x</sub>SではC8カラムで平均値が有意に小さい  
PFOSでも有意差はないが小さい  
(室間精度CVは水準間に有意差は見られなかった)

→C8カラムではピーク分離が十分でないため、正確な定量値が得られなかった可能性あり

・グラジエント分析で装置ブランクが検出される場合、LCポンプと注入口の間にリテンションギャップカラムを装着することにより、装置ブランクと測定試料中のPFOAを分離することが可能

→装着による装置内の圧力上昇に注意し、導入前に装置の耐圧を超えないことを確認

## 3.6 まとめ6(本編114頁)

### (c) 要因別の解析 3) MS/MS測定条件

- ・モニターイオンによって直鎖体と分岐異性体の感度は異なる  
→直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて分岐異性体を定量した場合、分岐異性体の定量値が異なる

PFOS ... 499>99 よりも 499>80

PFOA ... 416>369 よりも 413>169



直鎖体に対する分岐異性体の感度が高い

- 本調査ではいずれの分析対象物質も直鎖体の方が分岐異性体よりも濃度が高いため、これらを合算した濃度に対して大きな影響はなかった

※モニターイオンやその他の測定条件による分岐異性体の定量値の違いについては留意する必要がある

- ・正しい定量値を得るには純度が明確な各分岐異性体の標準物質が必要であるが、現段階では入手が困難 ⇒ 有機フッ素化合物の分析における今後の課題

## 3.7 まとめ7(本編114頁)

### (c) 要因別の解析 4) 標準物質・標準原液

- ・標準液の種類は直鎖体のみが多かったが、直鎖体と分岐異性体の混合物も一定数あり

→PFOSおよびPFH<sub>x</sub>Sでは水準間に平均値の差および精度の違いが見られた

- ・分岐異性体含有の標準品を用いた場合、検量線の作成方法や定量値の算出方法が幾つかあり、結果として定量値のばらつきが大きくなったものと考えられる

## 3.8 まとめ8(本編114頁)

### (c) 要因別の解析 5) サロゲート内標準物質

・サロゲート内標準物質の使用有無について、ほとんど「使用する」と回答

→使用有無による平均値・空間精度CVは水準間に有意差なし

→安定同位体標識物質が入手できる場合、分析の最初に試料に添加し回収率の補正が可能なサロゲート法を用いると、精確度の向上が期待できる  
特に、回収率が70%未満あるいは120%以上の回答が一定数(PFOS全回答数の14%)あったことから、分析結果を補正または回収率が適切な範囲となるように分析操作の再確認と手順の見直しができる

※陰イオン交換樹脂または逆相-弱陰イオン交換ミックスマードを用いる場合は、海水試料等試料中の無機塩類濃度が高い場合に回収率が低下する恐れがあることに留意する

## 3.9 まとめ9(本編115、116頁)

### ○総括評価・今後の課題

- ・今回の調査では、各化合物添加濃度は1 ng/L程度と低濃度であったが、過去に実施した調査結果と比べると全体的に良好な結果が得られた  
→参加機関の分析精度は向上しているものと考えられる。参加機関の装置がLC/MS/MSに切り替わったことも、一因と考えられる
- ・有機フッ素化合物は高感度な検出が可能だが、分析操作中に汚染されやすい  
→使用器具の適切な選択やメタノール等による入念な洗浄、精製水中のブランクにも注意する。
- ・逆相・陰イオン交換のどちらのメカニズムの固相抽出も可能  
→それぞれ使用溶媒やpH調整方法が異なるため、正しい方法を選択すること
- ・分析の最初に試料に添加して回収率の補正が可能なサロゲート法を用いると精確度の向上が期待できるため、サロゲート内標の使用を推奨



## 3.10 まとめ10(本編115、116頁)

### ○総括評価・今後の課題

・分岐異性体の定量は、その濃度が明記された標準品を入手することが困難であるため、直鎖体の標準品で作成した検量線を用いて定量する方法が一般的

・環境省の要監視項目の測定方法では、「分岐異性体の感度が直鎖体と同等であると仮定し、直鎖体の検量線を用いて分岐異性体を定量してよい」としている

→実際には直鎖体と分岐異性体の感度は同等ではなく、特にLC/MS/MS法において、個別の異性体や測定条件によって感度が異なる

→「全ての分岐異性体の標準物質が入手できる場合に分岐異性体の標準物質を用いて定量することは差し支えない」とされているが、入手可能な分岐異性体の標準物質は限られており、直鎖体の標準物質を用いて定量するしかない

○今回の調査では、試料中の総濃度に対して分岐異性体濃度の占める割合が低く、定量結果の平均値及び室間精度CVへの影響は大きくなかった

## 3.11 まとめ11(本編115、116頁)

### ○総括評価・今後の課題

・装置から溶出した分析対象物質が妨害となる場合があるため、LCポンプと注入口の間にはリテンションギャップカラムを装着することで、測定試料中の分析対象物質との分離が可能

→汚染や吸着によるロスに注意しながら操作を行うこと、装置のメンテナンスを実施して装置状態を良好に保つことが重要

・直鎖体及び全ての分岐異性体が測定対象のため、測定の際直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、直鎖体のピークの測定値を用いて直鎖体の濃度を把握することが望ましいが、分離が不十分なものや、ピーク形状やピーク積分に問題があるもの等があった

→定量時のクロマトグラムの目視確認や、定量結果報告前に複数人でのチェックを行う他、カラムを含めた装置全体のメンテナンスを定期的実施して装置状態を良好に保ち、分析値の信頼性を確保する

## 3.12 まとめ12(本編115、116頁)

### ○総括評価・今後の課題

◎分岐異性体の精確な定量値を得るためには、各分岐異性体の標準物質を用い、それぞれに最適化した測定条件を用いることが必要

◎環境試料中の分岐異性体存在状況について研究が進み、モニターすべき分岐異性体を絞り込むことができれば、効率的かつ効果的なモニタリングが実施できると考えられる

これらは、有機フッ素化合物分析における今後の課題と考えられる