事　務　連　絡
令和５年７月31日

都道府県・政令市土壌環境保全担当部局　御中

環境省水・大気環境局環境管理課

土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSの暫定測定方法について

ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下「PFOS」という。）及びペルフルオロオクタン酸（以下「PFOA」という。）については、国際的に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（以下「POPs条約」という。）において規制対象物質に定められるとともに、我が国においても化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（昭和48年法律第117号。以下「化審法」という。）における第一種特定化学物質に指定され、既に製造・輸入等が原則禁止されています。また、水道水の水質について、厚生労働省が令和２年４月１日に水質管理目標設定項目としての目標値（暫定）を50 ng/L（PFOS及びPFOAの合算値）に設定するとともに、水環境については、当省が「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）」（令和２年５月28日付け環水大水発第2005281号・環水大土発第2005282号環境省水・大気環境局長通知）において、要監視項目としての指針値（暫定）を50 ng/L（PFOS及びPFOAの合算値）に設定したところです。

また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（以下「PFHxS」という。）についても、既にPOPs条約の規制対象物質として決定されており、これを踏まえ、令和４年11月に厚生労働省・経済産業省・当省が開催した合同審議会において、化審法の第一種特定化学物質に指定することが適当であるとされ、今後、法制化に向けた対応が進められる予定です。

今般、こうした背景を踏まえ、土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxS（以下「PFOS等」という。）に係る測定方法について、下記のとおり取りまとめました。

なお、本測定方法は暫定的な手法であり、今後の継続的な知見の集積や測定方法の検討結果を踏まえて必要に応じて見直す予定である旨申し添えます。

記

１．基本的な考え方

水環境中のPFOS及びPFOAについては、当省から要監視項目としての指針値（暫定）

と併せて測定方法を示しており、また、PFHxS については、「ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）について」（令和３年３月 26 日付け環水大水発第 2103262 号環境省水・大気環境局水環境課長通知）において、水環境に係る要調査項目に位置づけています。一方で、土壌中の PFOS 等については、これまで、当省として測定方法を示していなかったところですが、今般、「土壌の汚染に係る環境基準について」（平成３年環境庁告示第 46 号）に規定する測定方法を参考に、PFOS 等の土壌溶出量の暫定測定方法（別紙）を取りまとめました。

２．留意事項等

（１）暫定測定方法の精度について

本暫定測定方法は、限られた試料数・土質の土壌を用いて精度の検証を行ったものであり、現時点において、様々な土質の場合において一様に同等の精度が得られることは確認されていません。測定の精度等について疑義が生じた場合には、必要に応じて下記【連絡先】宛てに情報提供をお願いいたします。

（２）試料の採取・取扱いについて

本暫定測定方法を用いる場合の試料の採取・取扱いについては、既存の他の有害物質に係る場合に準じて行うことを想定していますが、PFOS 等について個別に留意すべき事項については、現時点で十分に明らかになっていないところです。試料へのコンタミネーションや試料採取・分析操作上のブランク管理について、PFOS 等に固有と考えられる事象等を把握した場合には、下記【連絡先】宛てに情報提供をお願いいたします。

（３）土壌含有量試験について

土壌中の PFOS 等の挙動に関しては科学的知見が十分に得られていないところですが、「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物）」（平成 20 年３月環境省水・大気環境局水環境課）に規定する底質試料における測定方法を参考に、PFOS 等の土壌含有量（全量分析）の暫定測定方法についても参考として取りまとめました。

なお、土壌含有量（全量分析）の暫定測定方法を用いる場合においても、２．（１）及び（２）の事項に留意をお願いいたします。

【連絡先】
環境省 水・大気環境局 環境管理課
PFAS 対応チーム（土壌担当）
ＴＥＬ：03-5521-8322
E-mail：mizu-dojo@env.go.jp

別紙

土壌中の PFOS、PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法（溶出量試験）

１．対象項目及び適用範囲

この方法は土壌中のペルフルオロオクタンスルホン酸（CAS No.1763-23-1、PFOS)、ペルフルオロオクタン酸（CAS No.335-67-1、PFOA）及びペルフルオロヘキサンスルホン酸（CAS No. 355-46-4、PFHxS）（以下、PFOS、PFOA 及び PFHxS を「PFOS 等」という。）の測定（溶出量試験）に用いるものとする。

２．分析法の概略

「土壌の汚染に係る環境基準について」（平成 3 年環境庁告示第 46 号、以下「告示 46 号」という。）に規定された手順により土壌を風乾した上で溶出検液を作成する。その検液の一定の量を量り取り、安定同位体で標識化した対象物質をサロゲートとして添加した上で、固相抽出法により濃縮し、高速液体クロマトグラフ・タンデム質量分析計（以下「HPLC-MS/MS」という。）により測定する。[1)、2)]

なお、土壌中の有害物質の測定方法において目標とする定量下限値は、当該有害物質に係る基準値の十分の一程度とすることが一般的であるが [3)]、PFOS 等については土壌中の基準が設定されていないため、本暫定測定方法においては、PFOS 等の公共用水域水質の測定方法における定量下限値を参考に、物質毎に 0.2 ng/L を定量下限値の目安とした。

３．試薬及び器具

3-1. 試薬

(1) 精製水

日本産業規格 K0557 に定めるもの。（注１）

(2) メタノール

日本産業規格 K8891 に定めるもの。（注２）

(3)アセトニトリル

日本産業規格 K8039 に定めるもの。（注２）

(4) 酢酸アンモニウム

日本産業規格 K8359 に定めるもの。（注２）

(5) 酢酸アンモニウム水溶液（10 mmol/L）

酢酸アンモニウム約 0.77 g を水 1 L に溶かしたもの。（注３）

(6) 25 %アンモニア水

日本産業規格 K 8085 に定めるもの。

(7) 0.1 %アンモニア-メタノール

25 %アンモニア水 0.4 mL をメタノールで希釈して 100 mL としたもの。

(8) 0.3 %アンモニア-メタノール

25 %アンモニア水 1.2 mL をメタノールで希釈して 100 mL としたもの。

(9) 1 %アンモニア-メタノール

25 %アンモニア水 4 mL をメタノールで希釈して 100 mL としたもの。

(10) PFOS 標準原液（50 μg/mL）

PFOS カリウム塩（PFOSK）又はナトリウム塩（PFOSNa）標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５）

(11) PFOA 標準原液（50 μg/mL）

PFOA 標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５）

(12) PFHxS 標準原液（50 μg/mL）

PFHxS カリウム塩（PFHxSK）又はナトリウム塩（PFHxSNa）標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５）

(13) 混合標準液（PFOSK 又は PFOSNa 0.5 μg/mL、PFOA 0.5 μg/mL、 PFHxSK 又は PFHxSNa 0.5 μg/mL）

全量フラスコ 100 mL に PFOS 標準原液 1 mL、PFOA 標準原液 1 mL、及び PFHxS 標準原液 1 mL を採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注５）

(14) ペルフルオロオクタンスルホン酸-$^{13}C_4$ナトリウム塩（PFOSNa-$^{13}C_4$）原液（50 μg/mL）

ペルフルオロオクタンスルホン酸-$^{13}C_4$（以下「PFOS-$^{13}C_4$」という。）ナトリウム塩標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５、注６）

(15) ペルフルオロオクタン酸-$^{13}C_4$ （PFOA-$^{13}C_4$）原液（50 μg/mL）

ペルフルオロオクタン酸-$^{13}C_4$（以下「PFOA-$^{13}C_4$」という。）標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５、注７）

(16) ペルフルオロヘキサンスルホン酸-$^{18}O_2$（PFHxS-$^{18}O_2$）原液（50 μg/mL）

ペルフルオロヘキサンスルホン酸-$^{18}O_2$（以下「PFHxS-$^{18}O_2$」という。）標準品 10 mg を全量フラスコ 200 mL に採り、メタノールを標線まで加えたもの。（注４、注５、注８）

(17) サロゲート内標準物質混合液（PFOSNa-$^{13}C_4$ 10 ng/mL、 PFOA-$^{13}C_4$ 10 ng/mL、PFHxS-$^{18}O_2$ 10 ng/mL）

PFOSNa-$^{13}C_4$ 原液、 PFOA-$^{13}C_4$ 原液、 PFHxS-$^{18}O_2$ 原液を混合し、メタノールで 5,000 倍に薄めたもの。

(18) 検量線標準液

上記の混合標準液(13) 及びサロゲート内標準物質混合液(17)を混合、希釈し、装置の

測定感度に応じた複数点の濃度の標準液を調製する。サロゲート内標準物質の濃度は 1 μg/L とし、各標準物質の最低濃度は、0.1 μg/L とするのが一般的であるが、目標とする下限値が達成できるのであればその限りではない。上限は装置の性能により検量線が適正に作成できる範囲を定める。一般的に 1 次校正（直線校正）であれば 6 点、2 次校正であれば 7 点の標準液を調製する。

（注 1）測定対象となる PFOS 等 の保持時間に相当する位置に測定対象物質以外のピークが可能な限り少ないものを選択する。

（注 2）測定対象となる PFOS 等 の保持時間に相当する位置に測定対象物質以外のピークが可能な限り少ないもの（例えば、PFOS・PFOA 用、LC/MS 用、HPLC 用等）を選択する。

（注 3）市販の酢酸アンモニウム溶液を希釈して調製してもよい。

（注 4）市販の標準液を用いてもよい。トレーサビリティの観点から、国際認証の取れた市販の標準液を使用することを推奨する。市販品を使用する場合はその濃度に応じた調製方法を手順書等に定めて使用すること。

（注 5）市販の混合標準液を用いてもよい。トレーサビリティの観点から、国際認証のとれた市販の混合標準液を使用することを推奨する。市販品を使用する場合はその濃度に応じた調製方法を手順書等に定めて使用すること。

（注 6）PFOS-$^{13}C_4$ の代わりに PFOS-$^{13}C_2$ 又は PFOS-$^{13}C_8$ を用いてよい。

（注 7）PFOA-$^{13}C_4$ の代わりに PFOA-$^{13}C_8$ を用いてよい。

（注 8）PFHxS-$^{18}O_2$ の代わりに PFHxS-$^{13}C_3$、PFHxS-$^{13}C_6$ を用いてよい。

3-2. 器具

(1) ポリプロピレン（PP）又は高密度ポリエチレン（HDPE）容器（500 mL 又は 1,000 mL）

溶出検液の作成に使用する。あらかじめメタノール等で洗浄して使用する。また、目的成分の吸着がないことやブランクの溶出がないことをあらかじめ確認したものを使用する。

(2) 溶出液捕集容器

試験管、遠沈管等、ガラス製又はポリプロピレン製で、10 mL～15 mL 程度のもの。固相抽出管からの溶出液を捕集し、濃縮を行う際に使用する。あらかじめメタノール等で洗浄し、目的成分のブランクの溶出がないことを確認しておく。

(3) メンブランフィルター

孔径 0.45 μm で直径 90 mm のもの。告示 46 号に適合したものを用いる。ただし、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のろ紙の使用は避けるとともに、材質によっては吸着を起こすものがあるため、あらかじめ問題がないことを確認して使用する。

(4) 固相抽出管

弱イオン交換樹脂と逆相ポリマーのハイブリッドの樹脂を充填したもので、pKa が 8 以上のもの又はこれと同等の性能を有するもの。(注 9)

(5) pH 試験紙

pH 6.0～7.0 の付近を pH 0.5 単位程度の精度で測定できるもの。固相抽出管に試料を添加する際に pH を確認するために用いる。

(6) HPLC-MS/MS 用バイアル及びキャップ

ポリプロピレン製又はガラス製のもの。目的成分の吸着及び汚染がないことを確認して使用する。

(注 9) "WAX"という名称を冠したものが数社より販売されている。固相抽出管の充填剤については JIS K 0450-70-10 付属書 A [6]で例示されているもの、又は「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物)」(平成 20 年 3 月環境省水・大気環境局水環境課）[4]（以下「要調査項目等調査マニュアル」という。）で使用されているものも適用可能である。ただし、それぞれの充填剤に応じたコンディショニング及び溶出条件を定め、回収率、測定方法の下限値などが問題のないことを確認してから使用する。

4．装置

(1) HPLC-MS/MS

以下に示す性能を有するもの、又は同等の分離性能を有するもの。

a) HPLC

分離カラムは目的成分を適切に分離できる性能を有するもので、内径 1.8 mm～6 mm、長さ 50 mm～300 mm のステンレス鋼製で、以下の充填剤を充填したもの。カラム保護のために適切なガードカラムを組み合わせて使用してもよい。また、移動相又は装置に使用されている材質由来で目的成分の妨害が発生する場合、試料注入部より前の送液部にディレイカラムを付けることにより、該当の妨害成分の溶出時間を影響のない程度まで遅らせることができる。

充填剤：シリカゲル又は合成ポリマーなどにオクタデシル基（ODS）を化学的に結合させたもので、粒子径 1 μm～5 μm のもの又はこれと同等の性能を有するもの。

b) 質量分析計（MS/MS）

エレクトロスプレーイオン化法（ESI）によるイオン化と選択的反応検出法により、5-3.(1)に例示するプリカーサーイオンとプロダクトイオンを精製、分離で

きるもの。

(2) 遠心分離機

3,000 重力加速度、20 分間の遠心分離が可能なもの。

(3) 固相抽出用濃縮装置

マニホールドタイプ、送液タイプなどが市販されている。いずれの装置も目的成分の吸着や汚染がないことを確認して使用する。PFOS 等は PTFE 素材から汚染が起こることが知られているため、PTFE 素材を使用している装置は特に注意を要する。

(4) 濃縮装置

ロータリーエバポレーター、多検体濃縮装置、窒素吹付型濃縮装置などが選択可能である。いずれの装置も目的成分の吸着や汚染がないことを確認して使用する。

PFOS 等は PTFE 素材から汚染が起こることが知られているため、PTFE 素材を使用している装置は特に注意を要する。

5．試験方法

5-1. 溶出検液の調製（注 10）

(1) 土壌試料は告示 46 号に従い、適切な環境と手順で風乾及び篩掛けの操作を行い、均質化したものを用いる。調製した土壌試料は密閉できるポリプロピレン容器中に保存する。

(2) 試料 60 g を 1,000 mL のポリプロピレン製容器に量り取る。ここに精製水 600 mL を加える。

(3) (2)の試料を 6 時間振とうし、3,000 重力加速度、20 分間の遠心分離を行った後に、孔径 0.45 μm、直径 90 mm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を 500 mL のポリプロピレン容器に受ける。この検液を分析試料とし、密栓して冷暗所で保存する。なお、この操作は告示 46 号に記載された注意事項に従って実施するものとする。

（注 10）目標とする定量下限値を得るために、溶出検液を 500 mL 程度調製し、最終液量を 1 mL とするための方法を記載した。検量線標準の最低濃度は 0.1 μg/L である。最終液量及び検量線範囲は同様の定量下限値を得られれば変更可能とするが、試料の均質性の観点から溶出検液の最低調製量は告示 46 号に従うものとする。

5-2. 溶出検液の前処理

(1) 溶出検液 500 mL 程度を正確に測り取り、検液量として記録する。(注 11)

ここに最終検液中濃度が検量線標準液に含まれるサロゲート内標準物質濃度と同じになるようにサロゲート内標準物質混合液を添加し、よく攪拌する。

(2) 固相抽出管をあらかじめ 1 %アンモニア-メタノール 15 mL 及び 0.3 M ギ酸 5 mL でコンディショニングしておく。(注 12)

コンディショニングに際しては固相抽出管の樹脂を乾燥させないよう注意する。

(3) (1)の検液を 5 mL/分の速度で固相抽出管に通過させる。全ての検液を通過させた後、試料容器の壁面を精製水で洗浄し、その洗浄液も固相抽出管を通過させる。

(4) 固相抽出管を脱水する。(注 13)

(5) 固相抽出管の下に溶出液捕集容器を設置し、0.1 %アンモニア-メタノール 5 mL で溶出を行う。

(6) 溶出された検液を窒素気流下で 0.1 mL 程度まで濃縮し、メタノール/水(1:1 v/v)を 1 mL 添加しよく攪拌する。これを HPLC-MS/MS 測定用の検液とする。

(注 11) 使用前後の保存容器の重量の差から、比重を 1 として検液量としてもよい。

(注 12) ここでは 3-2.(4) (注 9) に示した WAX 充填剤に適した条件を例として記す。他の充填剤を用いるときには、その充填剤に適した条件とすること。

(注 13) 遠心分離、窒素パージ、吸引などの方法がある。いずれの方法も汚染が発生しないことを確認した上で行う。

5-3. HPLC-MS/MS による測定

(1) 適量を HPLC-MS/MS 用バイアルに移し、HPLC-MS/MS で分析する。以下に分析条件の例を示す。(注 14)

a) HPLC 測定条件例

分離カラム：ODS 粒子径 1.9 µm、 2.1 mm×100 mm

ディレイカラム：ODS 粒子径 3.5 µm、 2.1 mm×50 mm

カラム温度：40 ℃

流速：0.3 mL/min

注入量：1 µL

検量線範囲：0.1 µg/L、0.2 µg/L、0.5 µg/L、1.0 µg/L、2.0 µg/L、5.0 µg/L、10.0 µg/L、20.0 µg/L、50.0 µg/L、100.0 µg/L の 10 段階

グラジエント条件：

時間	溶離液 A ：10 mM 酢酸アンモニウム	溶離液 B：アセトニトリル
0 min	80 %	20 %
1.5 min	80 %	20 %
10 min	0 %	100 %
11.1-15 min	80 %	20 %

b) 質量分析計（MS/MS）測定条件例

イオン化法：ESI-negative

測定イオン：

物質名	プリカーサーイオン	プロダクトイオン	
		定量用イオン	確認用イオン
PFOS	499	80	99
PFOA	413	369	169
PFHxS	399	80	99
PFOS-$^{13}C_4$	503	80	99
PFOA-$^{13}C_4$	417	372	169
PFHxS-$^{18}O_2$	403	84	103

（2）炭素鎖が直鎖状に結合した構造（以下「直鎖体」という。）の左側に炭素鎖が分岐した構造異性体（以下「分岐異性体」という。）のピークが検出される場合は、直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、同じ検量線で分岐異性体のピークを積分する。この検出値を分岐異性体の検出値とする。（注 15）

（注 14）ここで示したものは、分析法検討調査で用いた条件を例示したものである。測定条件は使用する装置及び使用するサロゲート内標準物質の種類により変わるため、要調査項目等調査マニュアル「Ⅱ．分析精度管理」で要求されている条件を満足するように、それぞれ最適化された条件を確立して測定を行う。

（注 15）PFOS 等は、直鎖体の他に、分岐異性体が存在する。これらの正確な定量を行うためには、分岐異性体を含む標準品を入手する必要があるが、現時点では PFOS 等の全ての分岐異性体の標準品を入手することは困難である。このような状況を踏まえ、PFOS 等の測定方法では、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定して、直鎖体の標準品で作成した検量線により分岐異性体を定量する要調査項目調査マニュアルの測定方法を踏襲している。

ただし、直鎖体と分岐異性体の感度は装置により異なるという報告もあること[7)]を踏まえ、測定の際は直鎖体と分岐異性体を可能な限り分離し、直鎖体が検出されるピークの測定値を直鎖体の濃度として報告するとともに、分岐異性体も合わせた合計濃度も報告することとする。

なお、試料中に含まれる PFOS 等の分岐異性体の標準品が全て入手できる場合は、これらの標準品を用いて作成した検量線により定量することは差し支えない。

5-4. 測定結果の算出

5-4-1. 測定濃度の算出

あらかじめ 3-1.(18)で調製した検量線標準液を HPLC-MS/MS に試験液と同じ量注入し、PFOS と PFOS-$^{13}C_4$、PFOA と PFOA-$^{13}C_4$、PFHxS と PFHxS-$^{18}O_2$ のピーク面積の

比と濃度の比から PFOS、PFOA と PFHxS の検量線を作成する。測定した試料についても、検出された各測定対象物質とそのサロゲート内標準物質のピークの面積比を算出し、検量線から対象物質濃度を算出する。

上記の検量線による定量に代えて、要調査項目等調査マニュアル「Ⅱ．分析精度管理、3 測定の信頼性の評価、（２）検量線（作成と直線性の確認)」に記載されている相対感度係数（RRF：Relative Response Factor）を用いた計算方法で定量を行ってもよい。

分岐異性体については、分岐異性体を含む標準物質などであらかじめ溶出位置を確認しておき、対象となるピークを定量する。(5-3.（注 15）参照)

検量線又は RRF 法のいずれの方法においても、定量に際しては、対象物質及びサロゲート内標準物質について、定量用イオン及び確認用イオンが検量線作成に用いた標準物質の保持時間の±10 秒以内に出現し、かつ、確認用イオンの強度比が検量線作成に用いた標準物質における強度比の±20 %以下であれば、対象物質が存在しているとみなす。

5-4-2. 試料中濃度の計算

5-4-1 で得られた結果（ng）から、以下の式により溶出検液中の濃度を算出する。

試料中の各対象物質の濃度（ng/L）＝（a - b）×1000／試料量（mL）×M_A／M_B

a：検量線又は RRF 法により求めた各対象物質の検出量（ng）

b：空試験について検量線又は RRF 法により求めた各対象物質の検出量（ng）

M_A：各対象物質の分子量

M_B：標準原液に用いた各物質の分子量（(注 16）参照）

（注 16）PFOS 及び PFHxS については標準物質としてカリウム塩又はナトリウム塩を用いているため、標準液の濃度がいずれかの塩濃度として計算されている場合、定量値を酸濃度に換算する必要がある。例えば PFOS の分子量（M_A）は 500.13 であるが、そのナトリウム塩（M_B=PFOSNa）の分子量は 522.11 であるため、計算された濃度に“500.13／522.11”を乗じることになる。

5-5. 精度管理

要調査項目等調査マニュアル「Ⅱ．分析精度管理」に従い、標準作業手順を設定し、器具・装置の性能評価と維持管理を徹底し、その結果を記録する。

サロゲート内標準物質の回収率については、回収率が 50～120%であることを目標とし、この範囲を大きく超える場合は、再分析を行う。再分析の結果、測定値及び回収率に再現性があれば、当該測定結果については棄却するのではなく、回収率を付記した上で採用して差し支えないこととする。なお、回収率については、HPLC- MS/MS 測定の直前にサロゲート内標準とは標識化率の異なる別の内標準（IS あるいはシリンジスパイクと呼ぶ）を添加し、それとの面積比を用いて計算してもよい。

＜参考＞土壌中の PFOS、PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法（含有量試験（全量分析））

１．対象項目及び適用範囲

この方法は土壌中のペルフルオロオクタンスルホン酸（CAS No.1763-23-1、PFOS)、ペルフルオロオクタン酸（CAS No.335-67-1、PFOA）及びペルフルオロヘキサンスルホン酸（CAS No. 355-46-4、PFHxS）の測定（含有量試験（全量分析））に用いるものとする。

２．分析法の概略

「土壌の汚染に係る環境基準について」（平成 3 年環境庁告示第 46 号）に従い、適切な環境と手順で風乾及び篩掛けの操作を行い、均質化したものを試料とする。試料 5 g を量り取り、対象物質の標識化同位体標準を添加しよく攪拌してから 30 分間静置する。試料に 0.3 %-アンモニア-メタノールを添加し超音波抽出により 3 回抽出を行う。抽出液を濃縮し、固相抽出管を用いて精製し、HPLC-MS/MS により測定する。[4)、5)]

なお、土壌中の有害物質の測定方法において目標とする定量下限値は、当該有害物質に係る基準値の十分の一程度とすることが一般的であるが[3)]、PFOS 等については土壌中の基準が設定されていないため、本暫定測定方法においては、物質毎に 20 ng/kg を定量下限値の目安とした。

３．試薬及び器具

溶出量試験「３．試薬及び器具」参照。

４．装置

溶出量試験「４．装置」参照。

５．試験方法

5-1. 土壌試料からの抽出

(1) ポリプロピレン遠沈管に試料 5 g を正確に分取する。サロゲート内標準物質混合液を加えて十分に混合し、30 分間静置する。

(2) 0.3 %アンモニア-メタノール 20 mL を加えて 20 分間超音波抽出を行った後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、メタノール層を濃縮用容器に移す。（注 17）

(3) 残渣に 0.3 %アンモニア-メタノール 20 mL を加え、20 分間超音波抽出を行った後、3,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い、メタノール層を(2)と同じ濃縮用容器に合わせる。この抽出操作を、さらに 1 回繰り返し、全ての抽出液を合わせる。抽出液に微細な固形分が多く含まれている場合は、フィルターや遠心分離などを用いて濃縮前に除去する。（注 18）

(4) 抽出液を約 0.2 mL 程度まで濃縮し、精製水 10 mL、4 M 塩酸 20 µL を添加したものを精製用の検液とする。(注 19)

(注 17) 使用する濃縮装置に用いる容器を使用する。事前に汚染がないことを確認して使用する。高濃度試料を濃縮した際には汚染が残りやすいため注意が必要である。1 %アンモニア-メタノールなどで超音波洗浄を行うと汚染を除去しやすい。

(注 18) 抽出液の濃縮時に、土壌粒子の析出が多いと再吸着による回収率の低下が懸念されるため、アルカリ性の条件下で粒子を除去する必要がある。フィルターを使用する際は、事前に吸着やブランクの溶出がないことを確認してから使用する。分析法検討調査では 0.45 µm のシリンジ接続タイプのメンブランフィルター又は 10,000 rpm による遠心分離により粒子の除去を実施したが、どちらも問題のない結果であった。

(注 19) 4 M 塩酸を添加することにより pH を 7 以下とする。試料の pH を確認し、添加量を調整する必要がある。固相抽出管として要調査項目等調査マニュアルで採用している ODS を使用する際は、pH を 3 以下とする必要がある。

5-2. 抽出検液の精製

(1) 固相抽出管をあらかじめ 1 %アンモニア-メタノール 15 mL 及び 0.3 M ギ酸 5 mL でコンディショニングしておく。(注 20)
コンディショニングに際しては固相抽出管の樹脂を乾燥させないよう注意する。

(2) 5-1.(4)の検液を 5 mL/min の速度で固相抽出管に通過させる。全ての検液を通過させた後、試料容器の壁面を精製水で洗浄し、その洗浄液も固相抽出管を通過させる。

(3) 固相抽出管を精製水 5 mL、0.1 M ギ酸：メタノール（1:1 v/v）5 mL で洗浄する。(注 20)

(4) 固相抽出管を脱水する。

(5) 固相抽出管の下に溶出液捕集容器を設置し、1 %アンモニア-メタノール 5 mL で溶出を行い、酢酸 25 µL を添加してよく攪拌する。(注 20)

(6) 溶出された検液を窒素気流下で 0.1 mL 程度まで濃縮し、メタノール/水(1:1 v/v)を 1 mL 添加しよく攪拌する。これを HPLC-MS/MS 測定用の検液とする。

(注 20) ここでは溶出量試験「3-2. 器具」(4)（注 9）に示した WAX 充填剤に適した条件を例として記す。他の充填剤を用いるときには、その充填剤に適した条件とすること。

5-3. HPLC-MS/MS による測定

溶出量試験「5-3. HPLC-MS/MS による測定」参照。

5-4. 測定結果の算出

5-4-1. 測定濃度の算出

溶出量試験「5-4-1.測定濃度の算出」参照。

5-4-2. 試料中濃度の計算

5-4-1 で得られた結果（ng）から、以下の式により溶出検液中の濃度を算出する。

試料中の各対象物質の濃度（μg/kg）＝（a - b）× 1 ／試料量（g）×M_A／M_B

a：検量線又は RRF 法により求めた各対象物質の検出量（ng）

b：空試験について検量線又は RRF 法により求めた各対象物質の検出量（ng）

M_A：各対象物質の分子量

M_B：標準原液に用いた各物質の分子量（溶出量試験「5-4-2. 試料中濃度の計算」注 16）

5-5. 精度管理

溶出量試験「5-5. 精度管理」参照。

（参考文献）

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)」（令和2年5月28日付け環水大水発第2005281号・環水大土発第2005282号環境省水・大気環境局長通知）付表1

2) 中央環境審議会水環境・土壌農薬部会 環境基準健康項目専門委員会（第19回）（令和3年2月26日）資料3別紙6「ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）について」

3)「土壌の汚染に係る環境基準及び土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の見直し等について（第3次答申)」（平成30年6月18日 中央環境審議会）

4)「要調査項目等調査マニュアル（水質、底質、水生生物)」（平成20年3月環境省水・大気環境局水環境課）

5) U.S. Environmental Protection Agency (2022) 3rd Draft Method 1633: Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS

6) 日本産業規格 K0450-70-10（2011）工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法

7) 木村久美子（2023）：PFOS及びPFOAの分岐異性体の定量方法の検討, 環境と測定技術 Vol.50, pp.21-32