

大気用 PFAS サンプラー FM4

テクニカルガイド

— ペルおよびポリフルオロアルキル化合物分析 —



大気用PFASサンプラー「FM4」テクニカルガイド

— ペルおよびポリフルオロアルキル化合物分析 —

目次

1. 概要	3
2. 参照規格および参考文献	3
3. 分析対象化合物	3
4. FM4 の概略	4
5. サンプリング前の各捕集材の洗浄および前処理方法	4
5.1. サンプラー本体 (FM4)	4
5.2. 石英繊維フィルター (QFF) : ϕ 31 mm および ϕ 47 mm	4
5.3. ポリウレタンフォーム (PUF)	5
5.4. 活性炭繊維フィルター (GAIAC)	5
6. 抽出方法	6
6.1. 石英繊維フィルター (QFF) : ϕ 31 mm および ϕ 47 mm	6
6.2. ポリウレタンフォーム (PUF)	7
6.3. 活性炭繊維フィルター (GAIAC)	9
7. 分析方法	11
7.1. LC - MS / MS によるイオン性 PFAS 分析例	11
7.2. GC - MS/MS による中性 PFAS の分析例	14
7.3. QA / QC の例	17
8. 製品データ	18
8.1. 定量下限値 (MQL)	18
8.2. ブランク試験	21
8.3. 添加回収試験	23
8.3.1. 捕集材への添加回収試験	23
8.3.2. サンプリング操作を伴う添加回収試験	25
8.3.3. 実環境大気の実例	26
9. まとめ	33
引用文献	33

1. 概要

この文書は、大気中の粒子態およびガス態で存在するペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) を大気サンプラー (FM4) を用いて同時に捕集し、ガスクロマトグラフタンデム質量分析計 (GC-MS / MS) および液体クロマトグラフタンデム質量分析計 (LC-MS / MS) で分析する方法を示している。

この方法では、「3. 分析対象化合物」に示す PFAS を対象とした。主に直鎖状で (一部環状 PFAS も含む)、イオン性および中性の PFAS を幅広く選定したが、これ以外の PFAS においても、添加回収率を確認することで対象とすることができる。定量下限濃度は使用する装置の感度とサンプルのマトリックスおよび各分析機関のブランクレベル等により異なる。また、製品データとして本分析方法を用いた実環境試料への適用例も併せて示す。

2. 参照規格および参考文献

標準物質、前処理方法、GC-MS / MS および LC-MS / MS の詳細パラメータに関する情報は、ISO 25101 ¹⁾、ISO 21675 ²⁾、および引用文献 ³⁾を参考にし、最適化した。

3. 分析対象化合物

分析対象の PFAS を表 1 に示す。

表 1. 分析対象 PFAS リスト

グループ		化合物	
イオン性 PFAS	ペルフルオロアルキルスルホン酸	PFASs	PFEtS、PFPrS、PFBS、PFHxS、PFOS、PFDS
	ペルフルオロアルキルカルボン酸	PFCAAs	PFPrA (C3) ~ PFTeDA (C14)、PFHxDA、PFOcDA
	フルオロテロマースルホン酸	FTSAs	6:2 FTSA、8:2 FTSA
	フルオロテロマー不飽和カルボン酸	FTUCAs	8:2 FTUCA、10:2 FTUCA
	ペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸	FOSAAs	N-MeFOSAA、N-EtFOSAA
中性 PFAS	ペルフルオロオクタンスルホンアミド	FOSAAs	FOSA、N-MeFOSA、N-EtFOSA
	ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール	FOSEs	N-MeFOSE、N-EtFOSE
	フルオロテロマーアルコール	FTOHs	4:2 FTOH、4:3 FTOH、6:2 FTOH、6:3 FTOH、8:2 FTOH、8:3 FTOH、10:2 FTOH
	フルオロテロマーヨージド	FTIs	6:2 FTI、8:2 FTI、10:2 FTI)
	フッ素化ヨードアルカン	FIAAs	PFDoI
	フッ素化ジヨードアルカン	FDIAAs	PFBuDil、PFHxDil、PFODil
	フッ素臭素含有化合物		BTfBB (C8H3BrF6)、BPfB (C6BrF5)

4. FM4 の概略

FM4 は、大気中の粒子状物質とガス態の両方の PFAS を同時に捕集することができる。FM4 の概略図を図 1 に示す。（「FM4」は、参考文献^{3), 4), 5)}に「NS20」として記載されている）

FM4 は、流量 20 L/min で、粒子を 10 μm 以上（第 1 段目）、2.5 ~ 10 μm（第 2 段目）、1.0 ~ 2.5 μm（第 3 段目）の 3 つのサイズに分離捕集できる。また、オプションとして第 4 段目（1.0 μm 未満）を追加することができる。しかし、第 4 段目はろ過捕集となるため、サンプリング中の粒子とガス（前駆体）との相互作用に注意する必要がある。

捕集材には、粒子状物質捕集用の石英繊維フィルター（QFF）、続いてガス態捕集用のポリウレタンフォーム（PUF）および繊維状活性炭フィルター（活性炭繊維フィルター-GAIAC）を使用する。

粒子重量を測定する場合は、サンプリングの前後にマイクロ天秤で QFF を計量する。インパクターのノズルは 4 つ穴で構成されており、QFF は最大 4 分割にすることが可能で、抽出溶媒を変えるなどで、PFAS 以外の物質の分析に応用することができる。

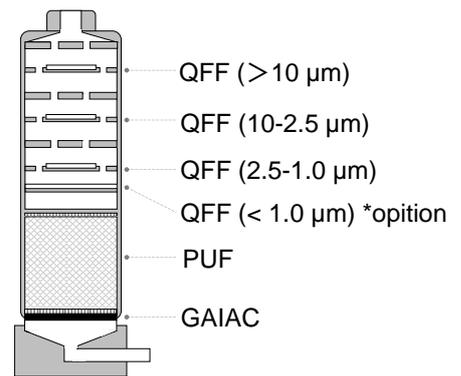


図 1. FM4 の概略図

5. サンプリング前の各捕集材の洗浄および前処理方法

FM4 サンプラー本体、FM4 に使用する 3 つの捕集材（QFF、PUF、GAIAC）は、サンプリング前に洗浄等の前処理を行う。洗浄および前処理方法は、次の手順に従う。

5.1. サンプラー本体（FM4）

1. 各パーツを解体し、ベースを含む金属製のパーツのみ（O リングおよびポリプロピレン（PP）リング以外）を 50%メタノール溶液に浸す。
2. 浸した金属製パーツを 30 分間超音波洗浄する。
3. 超音波後、各金属製パーツを取り出し、メタノールですすぐ。
4. O リングおよび PP リングは、超純水で濡らした紙ワイパーで拭き取る。
5. 各パーツを汚染の恐れのない室内環境下で乾燥させる。

5.2. 石英繊維フィルター（QFF）：φ31 mm およびφ47 mm

1. 350°Cで 3 時間焼き出す。
2. 使用開始までドライチャンバーに保管する。

5.3. ポリウレタンフォーム (PUF)

1. 超純水に約 30 分間浸した後、溶媒を捨てる。
2. 1.の手順を合計 2 回繰り返す。
3. 1,2 の手順をメタノール、酢酸エチル、ジクロロメタンの順に行う。
4. 真空オーブンで乾燥させる (最高温度: 80°C)。チャンバー内のガスは、ガスフィルター等で精製した清浄な窒素または空気で置換する。

5.4. 活性炭繊維フィルター (GAIAC)

1. 超純水に浸し、約 30 分間ゆっくり振とう (約 90 rpm) させ、溶媒を捨てる。
2. 1.の手順を合計 2 回繰り返す。
3. 1,2 の手順をメタノール、酢酸エチル、ジクロロメタンの順に行う。なお、GAIAC は壊れやすいため、強く握ったりしないよう注意する。超音波処理は行わない。
5. 真空オーブンで乾燥させる (最高温度: 80°C)。チャンバー内のガスは、ガスフィルター等で精製した清浄な窒素または空気で置換する。

6. 抽出方法

サンプリング後、各捕集材は下記の方法により抽出を行う。

6.1. 石英繊維フィルター (QFF) : ϕ 31 mm および ϕ 47 mm



図 2. QFF 抽出フロー図

※ 以下操作ではすべて 15 mL のポリプロピレン (PP) チューブを使用する。

1. QFF を PP チューブ (A) に入れ、メタノール (MeOH) 4 mL を加える。
2. 室温 (20 ~ 25°C) で 30 分間振とう (250 rpm) する。
3. 30 秒間ボルテックスで攪拌した後、遠心分離 (3000 rpm, 15 分) する。
4. 上澄み液を PP チューブ (B) に移す。
5. MeOH 4 mL を追加し、2. ~ 4. の手順をさらに 2 回繰り返す。(PP チューブ (B) 内の最終抽出液量は約 12 mL)
6. PP チューブ (B) 内の抽出液を、窒素ガスを吹き付けて 40°C で 1 mL まで濃縮し、得られた抽出液 (Fr1) を LC-MS / MS で分析する。

※ 抽出液に、フィルターの粒子などがみられる場合は、遠心分離させ上澄み液を試験液とする。

竹峰らの研究結果により⁶⁾、中性 PFAS は QFF では捕集されないことが示されているため、QFF の分析対象物質はイオン性 PFAS のみとする。

6.2. ポリウレタンフォーム (PUF)

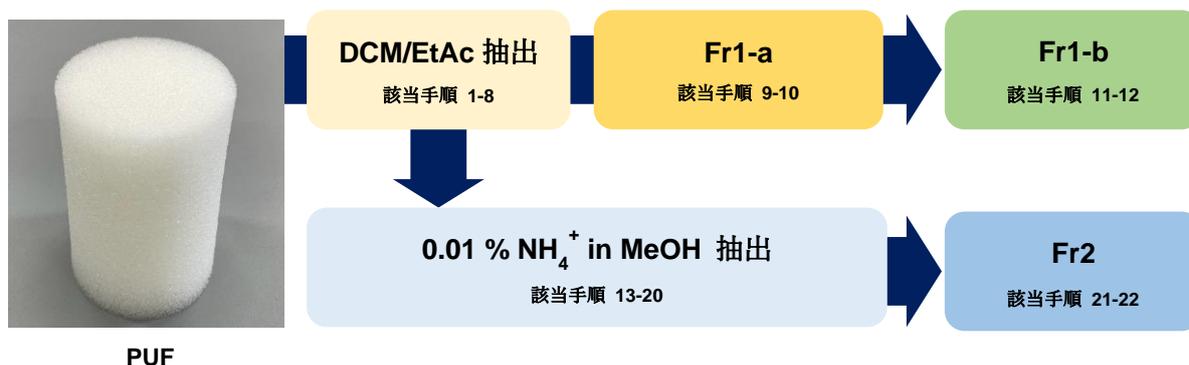


図 3. PUF 抽出フロー図

1. ストップバルブ (閉) に接続した 20 mL 容量の PP シリンジに PUF を詰めた後、50%ジクロロメタン (DCM) / 酢酸エチル (EtAc) 15mL を加え、1 時間浸す。
2. ストップバルブを開き、毎秒 1 滴程度の速さで抽出液を滴下させ、PP チューブ (A) に受ける。
3. 自然落下しなくなったら、プランジャーを押して抽出液を押し出す。
4. 10 mL の 50%DCM / EtAc を PP シリンジに加える。
5. 毎秒 1 滴程度の速さで抽出液を滴下させ、PP チューブ (B) に受ける。
6. プランジャーを押して抽出液を押し出す。
7. 5 mL の 50%DCM / EtAc を PP シリンジに加える。
8. 5.6.と同様の手順で抽出を行い、約 15 mL×2 本 (PP チューブ (A) 及び (B)) の抽出液を得る。



9. 2 本の抽出液それぞれに窒素ガスを吹き付けて約 7 mL まで濃縮 (下記※参照) し、PP チューブ (B) から PP チューブ (A) に全量移す。その際、PP チューブ (B) の内壁はパスツールピペットを用いて少量の 50%DCM / EtAc (300 ~ 350 μ L) で 3 回洗いこみ、この洗浄液も PP チューブ (A) に合わせる。

※ 中性 PFAS の揮発を防ぐため、PP チューブの温度が上がり過ぎないように注意する。「8. 製品データ」に記載のデータ取得時は、図 5 のように紙ワイパーを詰めた試験管の中に PP チューブをセットし、抽出液に過度な温度がかからないようにした (アルミブロックの温度は 35°C に設定した)。

10. PP チューブ (A) の濃縮を再開して 50%DCM / EtAc で 1 mL に定容した抽出液 (Fr1-a) を GC-MS / MS で分析する。
11. 抽出液 Fr1-a (PP チューブ (A)) を PP チューブ (C) に 500 μ L 分取し、窒素ガスを吹き付けて 40°C で乾固させる。
12. 乾固後、500 μ L の MeOH を加え、ボルテックスで攪拌し均一化させた抽出液 (Fr1-b) を、LC-MS / MS で分析する。

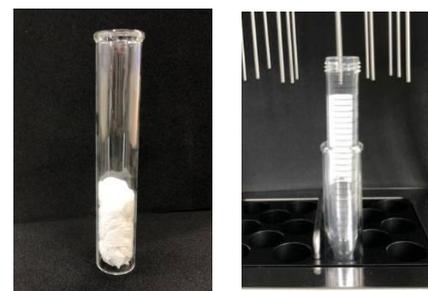


図 5. 中性 PFAS における窒素濃縮時のチューブ設置例

13. 50%DCM / EtAc 抽出済みの PUF が入っている 20 mL PP シリンジ (ストップコックバルブは閉) に、0.01%アンモニウムメタノール (0.01% NH_4^+ in MeOH) 15 mL を加え、1 時間浸す。
 14. ストップコックバルブを開き、毎秒 1 滴の速さで抽出液を滴下させ、PP チューブ (D) に受ける。
 15. プランジャーを押して抽出液を押し出す。
 16. 0.01% NH_4^+ in MeOH 10 mL を加える。
 17. 毎秒 1 滴の速さで抽出液を滴下させ、PP チューブ (E) に受ける。
 18. プランジャーを押して抽出液を押し出す。
 19. 0.01% NH_4^+ in MeOH 5 mL を加える。
 20. 17.18.と同様の手順で抽出を行い、約 15 mL \times 2 本 (PP チューブ (D) 及び (E)) の抽出液を得る。
 21. 2 本の抽出液それぞれに、窒素ガスを吹き付けて 40°Cで約 7 mL まで濃縮し、パスツールピペットを用いて PP チューブ (E) から PP チューブ (D) に全量移す。その際、PP チューブ (E) の内壁はパスツールピペットを用いて少量 (300 ~ 350 μL) の MeOH で3回洗いこみ、これも PP チューブ (D) に移す。
 22. PP チューブ (D) の濃縮を再開して MeOH で 1 mL に定容した濃縮液 (Fr2) を LC-MS / MS で分析する。
- ※ 抽出液に、粒子が見られる場合は、遠心分離させ上澄み液を試験液とする。

6.3. 活性炭繊維フィルター (GAIAC)

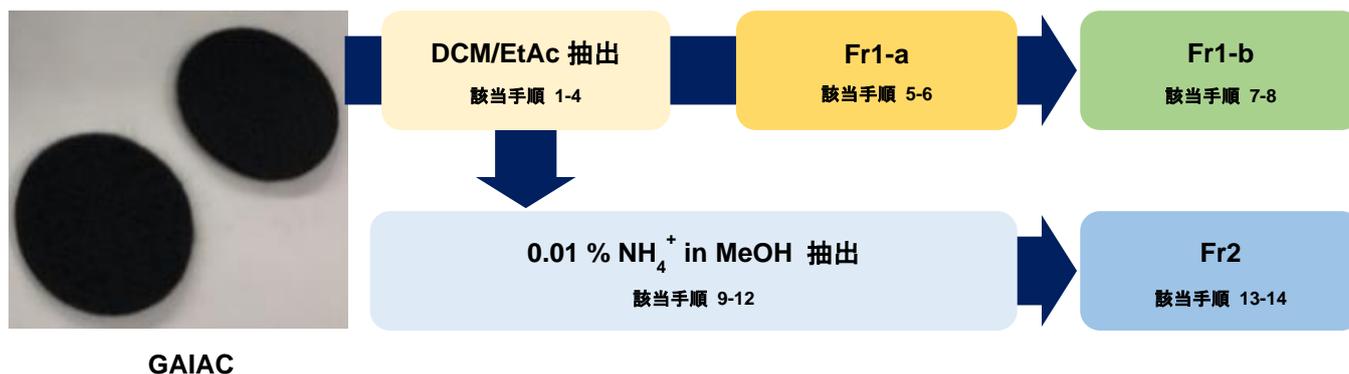


図 6. GAIAC 抽出フロー図

1. GAIAC (必要に応じて上下の GAIAC を別々に抽出可能) を 15 mL PP チューブ (A) に入れ、10 mL の 50%DCM / EtAc を加え、1 時間浸す。
 2. 室温 (20 ~ 25°C) で 30 分間振とう (250 rpm) し、抽出液を PP チューブ (B) に移す。
 3. 10 mL の 50%DCM / EtAc を PP チューブ (A) に加え、2.の手順を繰り返す。その際、PP チューブ (B) に移しきれない抽出液は、PP チューブ (C) に移す。
 4. 3.の手順をさらに 1 回繰り返す。その際、PP チューブ (A) の GAIAC をピンセットで絞った後、一旦取り出し、残存した抽出液をすべて PP チューブ (C) に移す。移した後、GAIAC は PP チューブ (A) に戻す。本操作により、約 15 mL×2 本 (PP チューブ (B) 及び (C)) の抽出液を得る。
 5. 2 本の抽出液それぞれに窒素ガスを吹き付けて、約 7 mL まで濃縮 (下記※参照) し、PP チューブ (C) から PP チューブ (B) に全量移す。その際、PP チューブ (C) の内壁はパスツールピペットを用いて少量 (300 ~ 350 μ L) の 50%DCM / EtAc で 3 回洗いこみ、これも PP チューブ (B) に加える。
- ※ 中性 PFAS の濃縮は図 5 ように、紙ワイパーなどを詰めた試験管の中に PP チューブをセットし、試験管に過度な温度がかからないようにする (アルミブロックの温度は 35°C) 。
6. PP チューブ (B) の濃縮を再開して 50%DCM / EtAc で 1 mL に定容した抽出液 (Fr1-a) を GC-MS / MS で分析する。
 7. 抽出液 Fr1-a (PP チューブ (B)) から PP チューブ (D) に 500 μ L 分取し、窒素ガスを吹き付けて 40°C で乾固させる。
 8. 乾固後、500 μ L の MeOH を加え、ボルテックスで攪拌し均一化させた抽出液 (Fr1-b) を、LC-MS / MS で分析する。
 9. 50%DCM / EtAc 抽出済みの GAIAC が入っている PP チューブ (A) に 0.01% NH_4^+ in MeOH 10 mL を加えて 1 時間浸す。
 10. 室温 (20 ~ 25°C) で 30 分間振とう (250 rpm) し、溶媒を PP チューブ (E) に移す。
 11. 0.01% NH_4^+ in MeOH 10 mL を PP チューブ (A) に追加し、10.の手順を繰り返す。その際、PP チューブ (E) に移しきれない抽出液は PP チューブ (F) に移す。
 12. 11.の手順をさらに 1 回繰り返す、約 15 mL×2 本 (PP チューブ (E) 及び (F)) の抽出液を得る。



図 7. GAIAC の抽出操作

13. 2本の抽出液それぞれに、窒素ガスを吹き付けて40°Cで約7 mLまで濃縮し、PPチューブ(F)からPPチューブ(E)に全量移す。その際、PPチューブ(F)の内壁はパスツールピペットを用いて少量(300～350 μ L)のMeOHで3回洗いこみ、PPチューブ(E)に移す。
 14. PPチューブ(E)の濃縮を再開してMeOHで1 mLに定容した濃縮液(Fr2)をLC-MS / MSで分析する。
- ※ 繊維等の粒子が見られる場合は、遠心分離させ上澄み液を試験液とする。

7. 分析方法

7.1. LC – MS / MS によるイオン性 PFAS 分析例

イオン性の PFAS と一部の中性の PFAS (FOSAs) は LC - MS / MS を用いて分析する。LC および MS の分析条件設定を表 2、表 3 及び表 4 に、クロマトグラムを図 8 に示す

表 2. LC システムの条件設定例

System	Nexera (Shimadzu Corporation)						
Column	InertSustain AQ-C18 (GL Sciences Inc.) 1.9 µm, 2.1 mm I.D. × 100 mm						
Guard Column	InertSustain AQ-C18 (GL Sciences Inc.) 1.9 µm, 2.1 mm I.D. × 100 mm						
Delay Column	Delay Column for PFAS 3.0 × 30 mm (GL Science Inc.)						
Mobile Phase (A)	10 mmol/L aqueous ammonium acetate solution						
Mobile Phase (B)	Acetonitrile						
Column Temperature	40° C						
Gradient	Time(min)	0	1.5	10	11	11.1	15
	A %	80	80	0	0	80	80
	B %	20	20	100	100	20	20
Flow Rate	0.3 mL/min						
Injection Volume	5 µL						
Sample Cooler	10° C						

表 3. MS/MS システムの条件設定例

System	4000 QTRAP (SCIEX)	Collision Gas (CAD)	12
Ion Source	ESI	Ion Spray Voltage (IS)	-4500
Mode	MRM	Temperature (TEM)	400° C
Polarity	Negative	Ion Source Gas1	50
Curtain Gas (CUR)	20	Ion Source Gas2	30

表 4. MRM トランジションとコリジョンエネルギー (CE) の例

No.	Compounds	Compounds	R.T.	Transition 1	CE	Transition 2	CE
1	2,2,3,3,3-Pentafluoropropionic acid	PFPrA	1.24	163.0>119.0	-16		
2	Perfluorobutanoic acid	PFBA	2.14	213.0>169.0	-14		
3	Sodium prefluoro-1-propanesulfonate	PFPrS	3.95	249.0>80.0	-52	249.0>99.0	-34
4	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	4.02	263.0>219.0	-11		
5	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	4.73	313.0>269.0	-15	313.0>119.0	-30
6	Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	4.84	299.0>80.0	-59	299.0>99.0	-44
7	Hexafluoropropylene oxide dimer acid	HFPO-DA (GenX)	4.96	329.0>169.0	-16	329.0>285.0	-8
8	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	5.29	363.0>319.0	-14	363.0>169.0	-26
9	4,8-Dioxa-3H-perfluorononanoic acid	ADONA(DONA)	5.44	377.0>251.0	-14	377.0>85.0	-56
10	6:2 Fluorotelomer sulfonic acid	6:2FTS	5.5	427.0>407.0	-34	427.0>81.0	-74
11	Perfluorooctanoic acid	PFOA	5.69	413.0>369.0	-14	413.0>169.0	-26
12	Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	5.86	399.0>80.0	-80	399.0>99.0	-80
13	8:2 Fluorotelomer unsaturated carboxylic acid	FOUEA (8:2 FTUCA*)	5.9	457.0>393.0	-16	457.0>343.0	-56
14	Perfluorononanoic acid	PFNA	6.07	463.0>419.0	-16	463.0>219.0	-26
15	8:2 Fluorotelomer sulfonic acid	8:2FTS	6.25	527.0>507.0	-40	527.0>81.0	-82
16	Perfluoroheptanesulfonic Acid	PFHpS	6.29	449.0>80.0	-104	449.0>99.0	-70
17	Perfluorodecanoic acid	PFDA	6.43	513.0>469.0	-19	513.0>219.0	-27
18	N-methylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-MeFOSAA	6.56	570.0>419.0	-30	570.0>483.0	-24
19	Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	6.65	499.0>80.0	-97	499.0>99.0	-77
20	2H-perfluoro-2-dodecenoic acid	10:2FTUCA (FDUEA)	6.66	557.0>493.0	-20	557.0>243.0	-52
21	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid	N-EtFOSAA	6.78	584.0>419.0	-30	584.0>526.0	-28
22	Perfluoroundecanoic acid	PFUnA	6.81	563.0>519.0	-19	563.0>269.0	-28
23	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	6.95	531.0>351.0	-40	531.0>83.0	-56
24	Perfluorododecanoic acid	PFDoA	7.16	613.0>569.0	-17	613.0>269.0	-29
25	Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	7.38	599.0>80.0	-94	599.0>99.0	-91
26	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	7.52	663.0>619.0	-19	663.0>269.0	-32
27	Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA(PFTeA)	7.84	713.0>669.0	-19	713.0>319.0	-36
28	Perfluorooctanesulfonamide	FOSA	8.47	498.0>78.0	-85	498.0>169.0	-40
29	Perfluoro-n-hexadecanoic acid	PFHxDA	8.52	813.0>769.0	-20	813.0>319.0	-34
30	Perfluoro-n-octadecanoic acid	PFODa (PFODA)	9.1	913.0>869.0	-20	913.0>369.0	-40
31	8:2 Polyfluoroalkyl phosphate diester	8:2 diPAP	9.5	989.0>97.0	-130	989.0>543.0	-36
32	n-methylperfluoro-1-octanesulfonamide	N-MeFOSA	9.96	512.0>169.0	-37	512.0>219.0	-34
33	N-ethylperfluoro-1-octanesulfonamide	N-EtFOSA	10.28	526.0>169.0	-37	526.0>219.0	-34

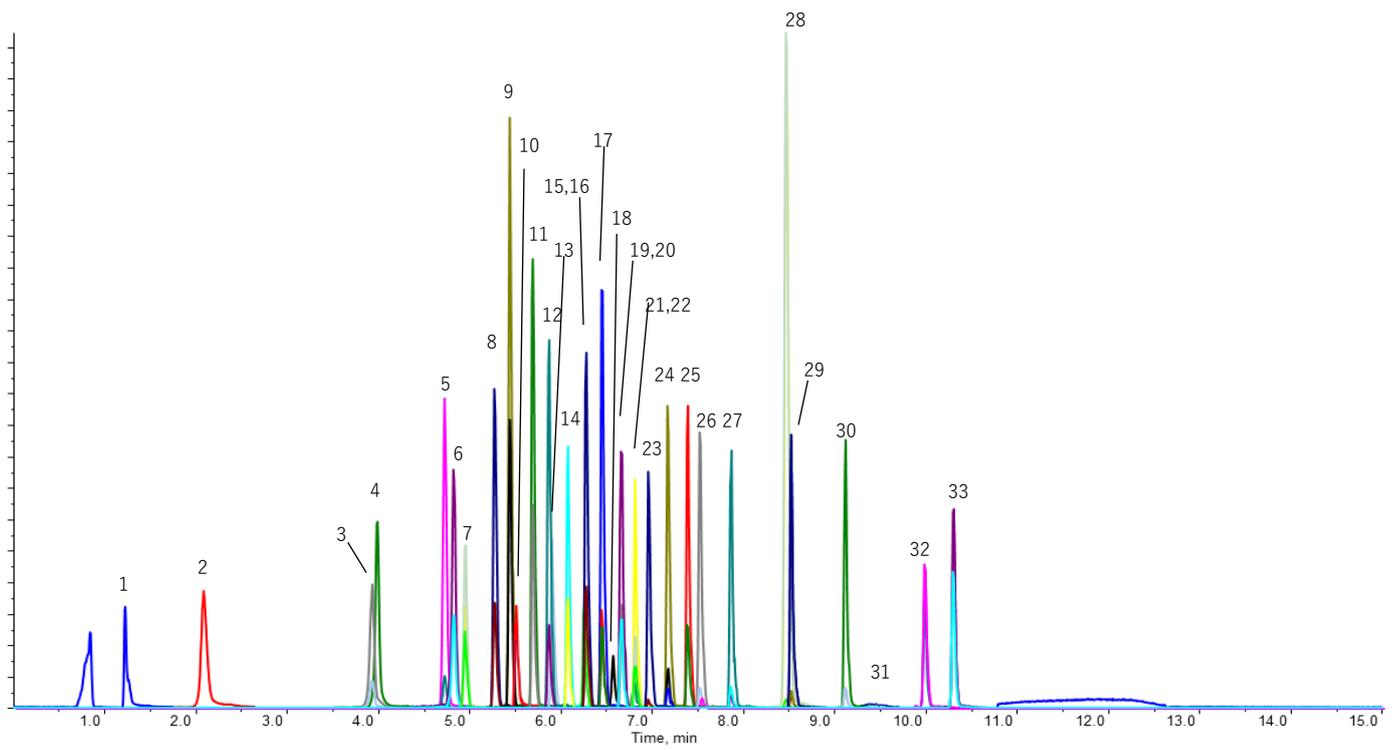


図 8. MRM クロマトグラム

7.2. GC - MS/MS による中性 PFAS の分析例

中性の PFAS は GC-MS / MS を用いて分析する。分析条件を表 5 および表 6 に、クロマトグラムを図 9 及び図 10 に示す。

表 5. GC-MS / MS の条件の例

System	8890/7010B Triple quadrupole GC/MS (Agilent Technologies, Inc)		
Column	InertCap Pure-WAX (GL Science Inc.) 0.25 mm I.D. × 30 m, df = 0.25 μm		
Injection	Splitless		
Injection Vol.	2 μL, 200°C		
Carrier Gas	He, 1.2 mL / min		
Oven Temp.	Rate (°C / min)	Temp (°C)	hold (min)
	0	40	2
	10	200	0
	20	250	20
Ion Source temp.	320°C		
Ion mode	EI		
Mode	MRM		

表 6. MRM トランジションとコリジョンエネルギー (CE) の例

N o.	Compounds	R.T. (min)	Transition 1			Transition 2		
			Q1	Q3	CE	Q1	Q3	CE
1	BTFBB	5.00	292	213	26	294	213	18
2	6:2FTI	5.13	474	263	28	327	181	16
3	BPFBB	5.60	248	167	24	248	117	22
4	8:2FTI	6.53	574	427	8	547	313	20
5	4:2 FTOH	6.90	196	127	10	196	77	26
6	PFDol	7.25	219	69	28	169	69	16
7	6:2 FTOH	7.86	296	77	26	344	95	24
8	4:3 FTOH	7.99	195	175	8	195	95	24
9	10:2FTI	8.13	527	481	8	527	145	10
10	6:3 FTOH	8.90	295	275	8	295	181	24
11	8:2 FTOH	9.02	396	127	12	131	69	22
12	PFBuDil	9.05	327	181	8	327	69	60
13	PFHxDil	9.75	177	127	28	281	181	22
14	8:3 FTOH	9.98	395	95	12	131	69	20
15	10:2 FTOH	10.28	505	669	60	131	69	60
16	PFODil	10.38	527	127	14	381	69	60
17	<i>N</i> -EtFOSA	14.61	448	69	60	131	69	28
18	<i>N</i> -MeFOSA	15.19	448	428	12	131	69	28
19	<i>N</i> -MeFOSE	16.59	526	462	18	462	93	28
20	<i>N</i> -EtFOSE	16.69	540	69	54	540	448	20

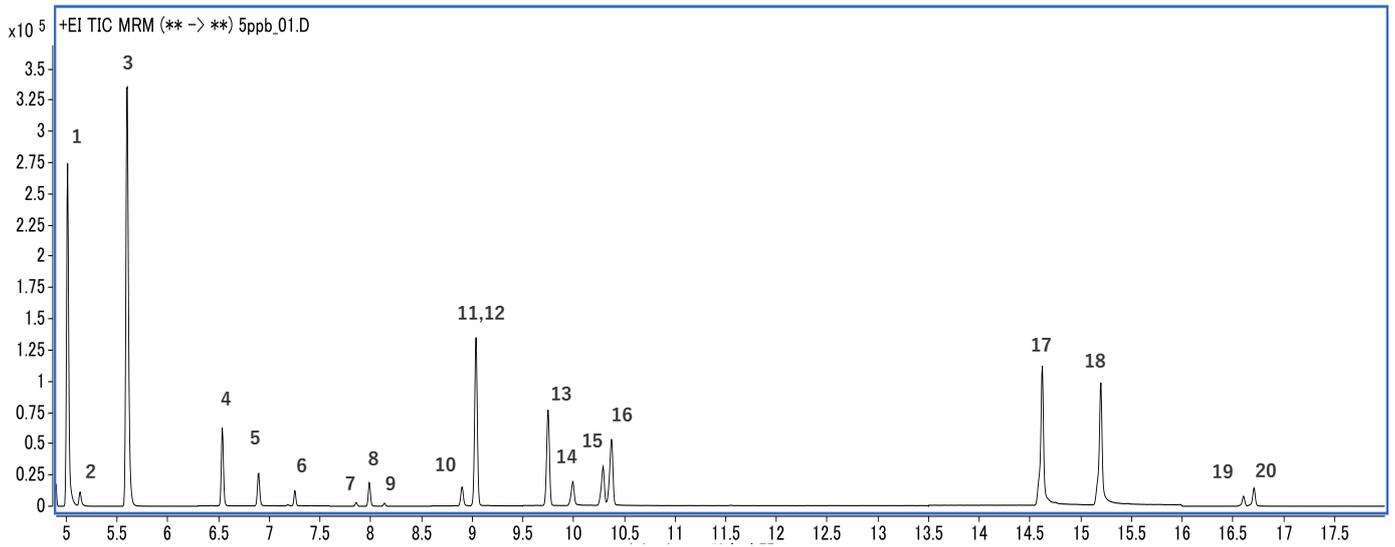


図 9. MRM クロマトグラム

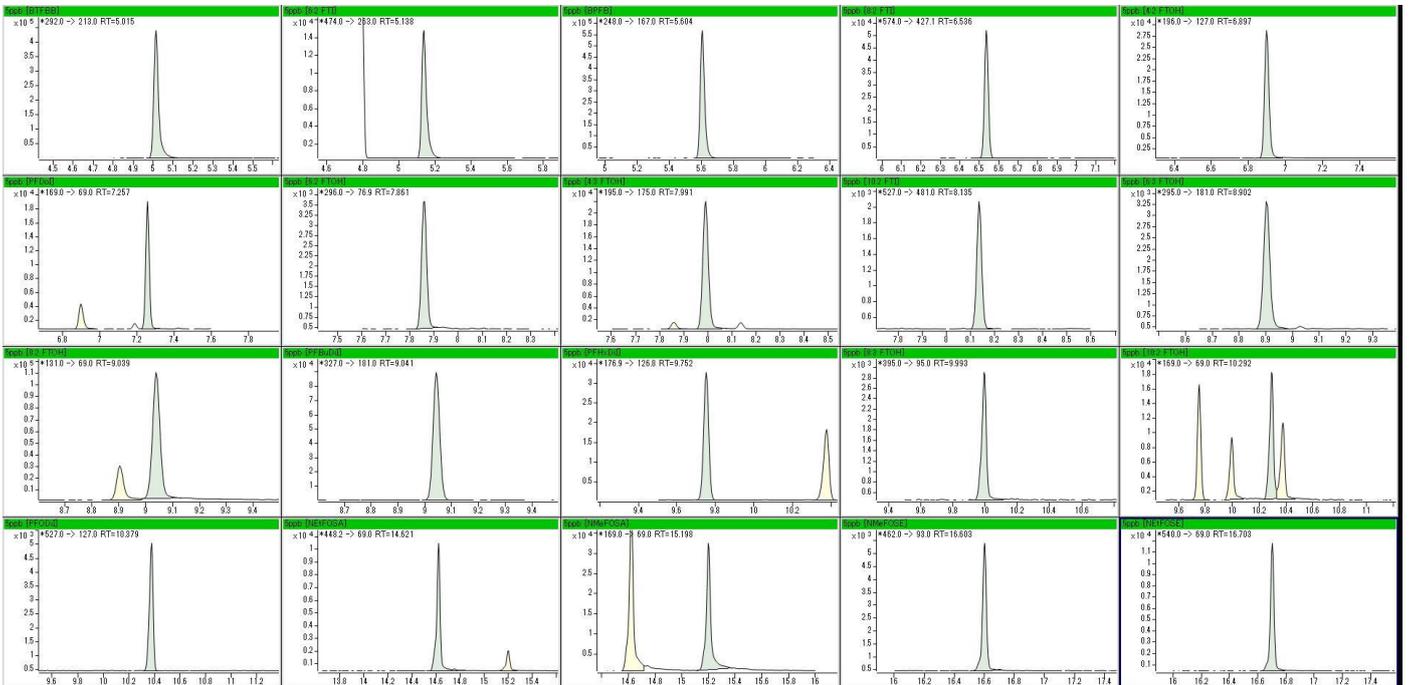


図 10. MRM クロマトグラム

7.3. QA / QC の例

PFAS の定量には絶対検量線法を用いる。標準液は、LC - MS/MS では、標準液の濃度をそれぞれ 2、10、50、200、1000、5000 (pg / mL) に調製、GC-MS/MS では、0.025、0.05、0.1、0.25、0.5、1、2、5、20、50 (ng / mL) に調製し、検量線を作成する。各検量点の真度が調製濃度に対して 20% 未満であることを確認する。装置の定量限界 (I-LOQ) は、(i) 作成された検量線を用いて理論値から ±20% 以内の測定値が得られる標準溶液の最小濃度、または (ii) S/N 10 以上の濃度とする。

装置の安定性をチェックするために、1000 pg / mL に調製された混合標準液を分析バッチごとに分析する。標準液を分析した際の濃度が、対応する理論値の ±20% 以内でなかった場合は、検量線を新たに作成する。捕集材ブランク (操作ブランク) と捕集材からの回収率 (操作回収率) は、サンプルの全バッチで確認する。

また、対象化合物は限定的になるが、内部標準法での定量も可能であり、サンプリングや抽出過程における損失を補正することができる。内標準物質を添加するタイミングは目的に応じて決定できる (表 7 参照)。内標準物質の例を表 8 に示すが、主成分が同一であれば ¹³C の数及び位置に限らず使用できる。

表 7. 内標準物質を添加するタイミングと目的

添加するタイミング	目的
サンプリング開始前 (図 10 参照)	⇒ サンプリングによる損失を補正できる
● イオン性 PFAS : 第一段目 QFF	
● 中性 PFAS : PUF	
抽出直前の捕集材	⇒ 抽出操作による損失を補正できる

表 8. 内標準物質の例

内標準物質	対象物質	内標準物質	対象物質
¹³ C ₃ -PFBS	PFBS	¹³ C ₂ -8:2 FTSA	8:2 FTSA
¹³ C ₃ -PFHxS	PFHxS	¹³ C ₄ -8:2 diPAP	8:2 diPAP
¹³ C ₈ -PFOS	PFOS	¹³ C ₃ -HFPO-DA	HFPO-DA
¹³ C ₄ -PFBA	PFBA	d ₃ -N-MeFOSAA	N-MeFOSAA
¹³ C ₅ -PFHxA	PFHxA	d ₅ -N-MeFOSAA	N-MeFOSAA
¹³ C ₄ -PFHpA	PFHpA	d ₃ -N-MeFOSA	N-MeFOSA
¹³ C ₈ -PFOA	PFOA	d ₅ -N-EtFOSA	N-EtFOSA
¹³ C ₉ -PFNA	PFNA	d ₇ -N-MeFOSE	N-MeFOSE
¹³ C ₆ -PFDA	PFDA	d ₉ -N-EtFOSE	N-EtFOSE
¹³ C ₇ -PFUnDA	PFUnDA	d ₄ -4:2 FTOH	4:2 FTOH
¹³ C ₂ -PFD ₀ DA	PFD ₀ DA	d ₂ - ¹³ C ₂ -6:2 FTOH	6:2 FTOH
¹³ C ₂ -PFTeDA	PFTeDA	d ₂ - ¹³ C ₂ -8:2 FTOH	8:2 FTOH
¹³ C ₂ -6:2 FTSA	6:2 FTSA	d ₂ - ¹³ C ₂ -10:2 FTOH	10:2 FTOH

8. 製品データ

捕集材から抽出される PFAS の回収率、捕集材のブランク、実環境試料モニタリングの例を示す。本章におけるデータは、GCMS-TQ8050 (Shimadzu Corporation) および Agilent 1290 Infinity と Triple Quad 4500 (SCIEX) によって構成された LC-MS / MS システムを使用した。

8.1. 定量下限値 (MQL)

捕集部材のブランクテストおよび実環境試料分析における各成分の定量下限値 (MQL) を表 9 および表 10 に示す。捕集部材のブランク値は各部材あたりの絶対量 (pg) で、実環境試料濃度は気体体積当たりの相対濃度 (pg / m³) として表示した。

表 9. ブランクテストにおける定量下限値 (MQL)

対象物質	MQL (pg)	対象物質	MQL (pg)	対象物質	MQL (pg)
PFEtS	2	PFTeDA	2	4:2 FTOH	250
PFPrS	10	PFHxDA	2	4:3 FTOH	5000
PFBS	2	PF0cDA	2	6:2 FTOH	250
PFHxS	2	6:2 FTSA	2	6:3 FTOH	2000
PFOS	2	8:2 FTSA	2	8:2 FTOH	250
PFDS	10	8:2 FTUCA	10	8:3 FTOH	500
PFPrA	200	10:2 FTUCA	2	10:2 FTOH	1000
PFBA	50	8:2diPAP	2	6:2 FTI	25
PFPeA	10	HFPDA	10	8:2 FTI	50
PFHxA	2	<i>N</i> -MeFOSAA	2	10:2 FTI	2000
PFHxA	2	<i>N</i> -EtFOSAA	2	PFDoI	1000
PFOA	2	FOSA	2	PFBuDil	100
PFNA	2	<i>N</i> -MeFOSA	2000	PFHxDil	250
PFDA	10	<i>N</i> -EtFOSA	500	PFODil	1000
PFUnDA	10	<i>N</i> -MeFOSE	250	BTfBB	25
PFDoDA	2	<i>N</i> -EtFOSE	100	BPfB	50
PFTTrDA	2				

表 10. 実環境サンプリングにおけるメソッド定量下限値 (MQL) (pg / m³)

対象物質	24 時間サンプリング			48 時間サンプリング			72 時間サンプリング		
	(n = 2)			(n = 2)			(n = 2)		
	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean	Max.	Min.	Mean
PFEtS	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFPrS	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFBS	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFHxS	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFOS	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFDS	0.33	0.07	0.20	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFPrA	1.74	6.94	4.34	3.47	0.87	2.17	2.31	0.58	1.45
PFBA	1.74	0.35	1.05	0.87	0.17	0.52	0.58	0.12	0.35
PFPeA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFHxA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFHpA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFOA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFNA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFDA	0.07	0.35	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFUnDA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFDoDA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFTTrDA	0.07	0.35	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
PFTeDA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFHxDA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
PFOcDA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
6:2 FTSA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
8:2 FTSA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
8:2 FTUCA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
10:2 FTUCA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
8:2diPAP	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
HFPDA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
N-MeFOSAA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02
N-EtFOSAA	0.35	0.07	0.21	0.17	0.03	0.10	0.12	0.02	0.07
FOSA	0.07	0.07	0.07	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02

表 10. 続き

対象物質	24 時間サンプリング (n = 2)			48 時間サンプリング (n = 2)			72 時間サンプリング (n = 2)		
	Max. (pg)	Min. (pg)	Mean (pg)	Max. (pg)	Min. (pg)	Mean (pg)	Max. (pg)	Min. (pg)	Mean (pg)
N-MeFOSA	69.44	69.44	69.44	34.72	34.72	34.72	23.15	23.15	23.15
N-EtFOSA	17.36	8.68	13.02	4.34	4.34	4.34	2.89	2.89	2.89
N-MeFOSE	8.68	8.68	8.68	4.34	4.34	4.34	2.89	2.89	2.89
N-EtFOSE	3.47	1.74	2.61	0.87	0.87	0.87	0.58	0.58	0.58
4:2 FTOH	8.68	8.68	8.68	4.34	4.34	4.34	2.89	2.89	2.89
4:3 FTOH	347.22	173.61	260.42	86.81	86.81	86.81	57.87	57.87	57.87
6:2 FTOH	17.36	8.68	13.02	8.68	8.68	8.68	5.79	5.79	5.79
6:3 FTOH	69.44	34.72	52.08	17.36	17.36	17.36	11.57	11.57	11.57
8:2 FTOH	34.72	17.36	26.04	17.36	17.36	17.36	11.57	11.57	11.57
8:3 FTOH	34.72	34.72	34.72	17.36	17.36	17.36	11.57	11.57	11.57
10:2 FTOH	34.72	17.36	26.04	8.68	8.68	8.68	5.79	5.79	5.79
6:2 FTI	0.87	0.87	0.87	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29	0.29
8:2 FTI	1.74	0.87	1.31	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29	0.29
10:2 FTI	69.44	17.36	43.4	34.72	34.72	34.72	23.15	23.15	23.15
PFDol	34.72	34.72	34.72	17.36	17.36	17.36	11.57	11.57	11.57
PFBuDiI	3.47	1.74	2.61	0.87	0.87	0.87	0.58	0.58	0.58
PFHxDiI	8.68	8.68	8.68	4.34	4.34	4.34	2.89	2.89	2.89
PFODiI	34.72	34.72	34.72	17.36	17.36	17.36	11.57	11.57	11.57
BTFBB	0.87	0.87	0.87	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29	0.29
BPFB	1.74	0.87	1.31	0.43	0.43	0.43	0.29	0.29	0.29

8.2. ブランク試験

各捕集材の材料ブランク量を図 11 に、トラベルブランク試験における各捕集材のブランク量を図 12 に示す。材料ブランクは、各捕集材を「5. サンプルング前の各捕集材の洗浄および前処理方法」および「6. 抽出方法」を用いて前処理および抽出を行い、分析を行った。トラベルブランク試験は、「5. サンプルング前の各捕集材の洗浄および前処理方法」で前処理し、FM4 にセットした捕集材を、大気捕集することなく「6. 抽出方法」を用いて抽出を行い、分析を行った。

材料ブランクおよびトラベルブランクともに、一部の PFCA_s、PFBS、BPFB 等を除き、MQL 以下であった。6:2 FTOH を除き、トラベルブランクは材料ブランクと同等で検出されたことから、トラベルブランクは材料由来と考えられた。これらのブランク値が実環境分析では 0.1 ~ 18.8 pg / m³ となり、実環境濃度と比較すると BPFB 以外については 10 倍 ~ 100 倍低い水準であった。BPFB に関しては 2 倍 ~ 3 倍低い程度であり、ブランク値が寄与するところが大きいと考えられた。

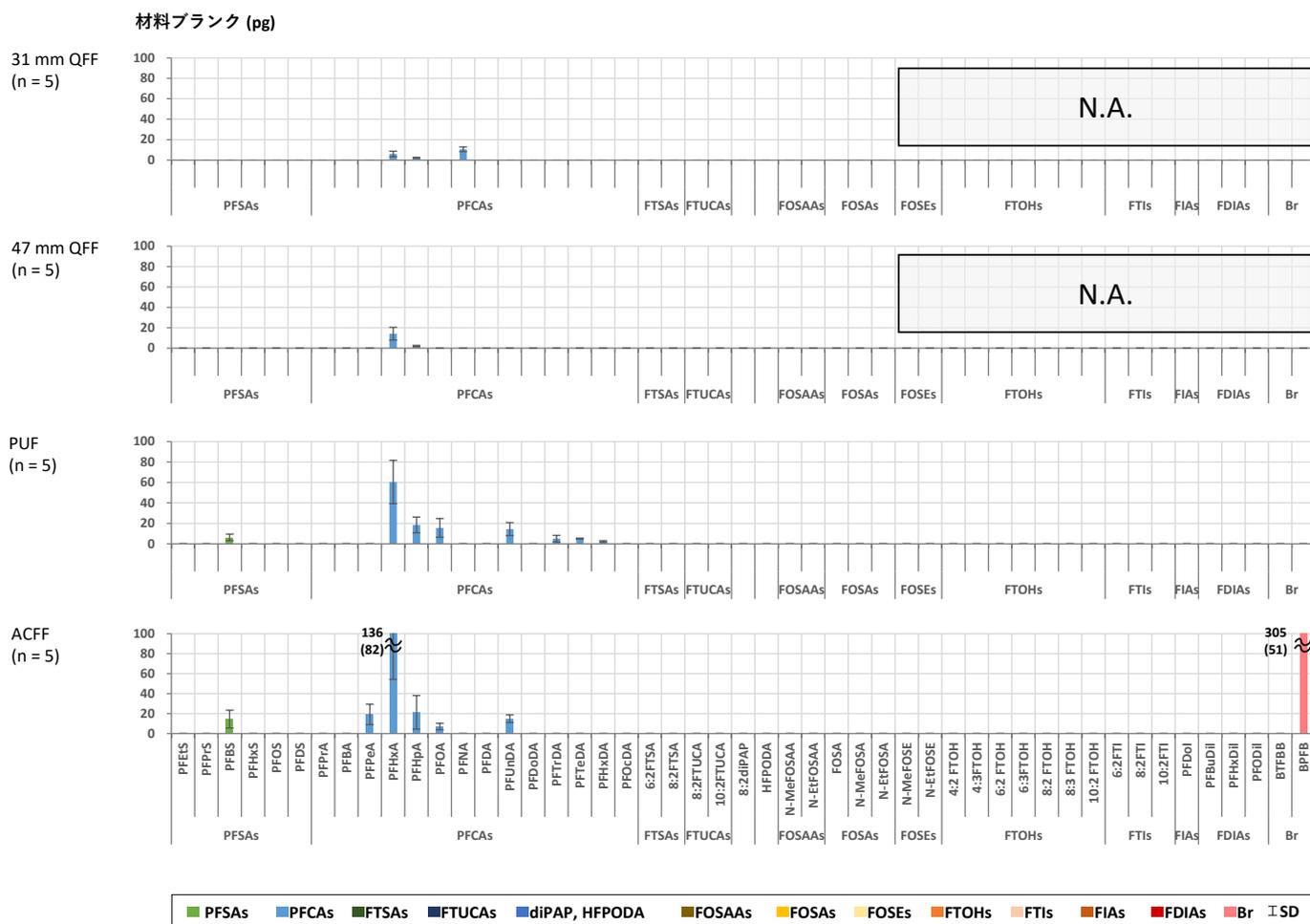
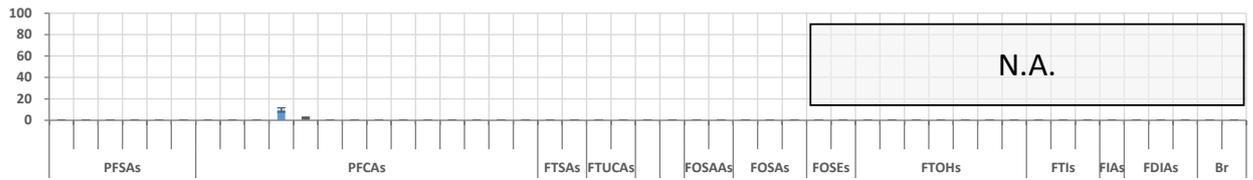


図 11. 捕集材 1 個あたりの材料ブランク (pg)

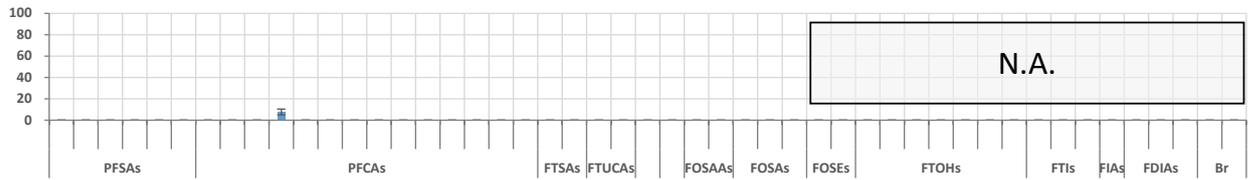
※ N.A. : Not Analyzed

トラベルブランク (pg)

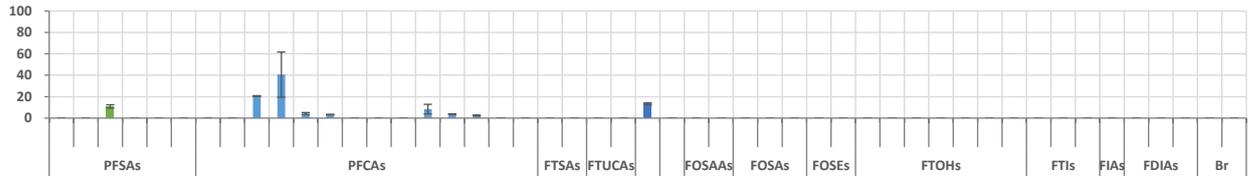
31 mm QFF
(n = 6)



47 mm QFF
(n = 2)



PUF
(n = 2)



ACFF
(n = 4)

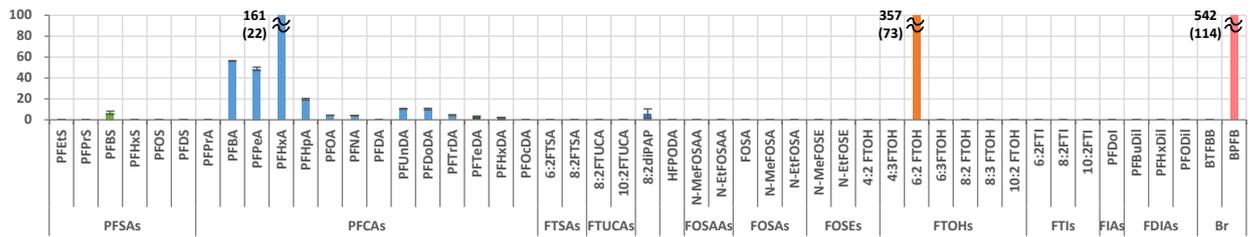


図 12. 捕集材 1 個あたりの FM4 トラベルブランク (pg)

8.3. 添加回収試験

8.3.1. 捕集材への添加回収試験

捕集材からの抽出効率を確認するため、各捕集材に既知量の標準物質（マスラベル化体および Native 体）を添加し、抽出工程における回収率を確認した。

各捕集材への標準物質の添加は下記のように行った。

1. 「5. サンプルング前の各捕集材の洗浄および前処理方法」にて前処理した各捕集材を PP チューブやシリンジに入れる。
2. 各容器内の捕集材にメタノールで調製した標準物質（イオン性 PFAS は 1 ng、中性 PFAS は 5 ng）添加する（写真参照）。
3. 「6. 抽出方法」に記載の方法で抽出する。



a) QFF / GAIAC

b) PUF

図 14. 各材料への標準物質の添加方法

図 13 にマスラベル化体標準物質の回収率を、図 15 に Native 標準物質の回収率を示す。

FTUCAs 及び FDIAs を除くほとんどの化合物及び捕集材で 70 ~ 120%の範囲であり、平均値は 88%であった。FTUCAs 及び FDIAs については 33 ~ 75%の範囲であり、平均値は 56%であった。これらは長鎖になるほど回収率が向上する傾向が見られた。

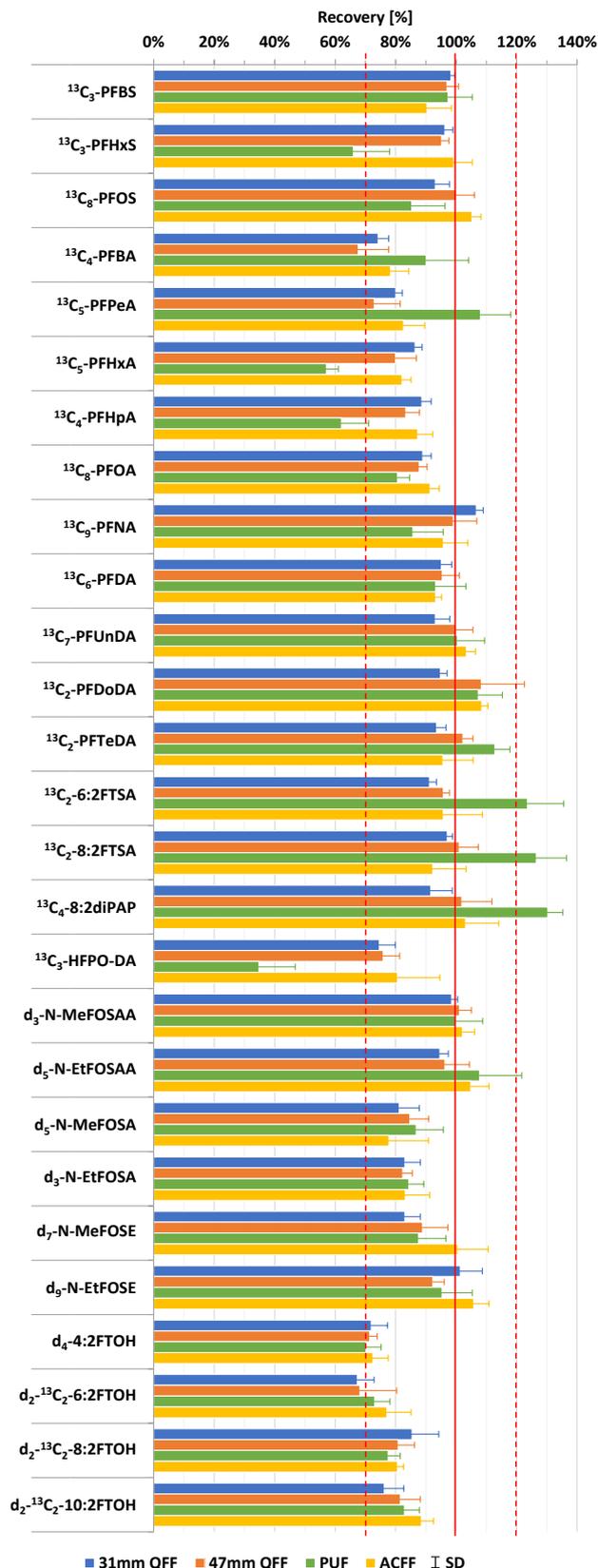


図 13. 各捕集材におけるマスラベル化体標準物質の材料回収率 (%) (n = 5)

8.3.2. サンプルング操作を伴う添加回収試験

サンプルング工程での回収率の影響を確認するため、サンプルング操作を伴う添加回収試験を実施した。

捕集材に既知量 (5 ng) のマスラベル化体標準物質を添加後、一般大気を 24 時間、48 時間、72 時間サンプルング (各 n = 6) を行い、回収率を確認した。マスラベル化体標準物質の添加は図 17 のように行った。

1. QFF の 1 段目にメタノールで調製したイオン性 PFAS のマスラベル化体標準物質を添加する。
2. PUF 上にメタノールで調製した中性 PFAS のマスラベル化体標準物質を添加する。
3. 清浄な窒素または空気による加圧、または、手動ポンプ等で (約 20 L / min) 約 1 分間吸引し、メタノールを揮発させる。その後、20 L / min でサンプルングを開始する。

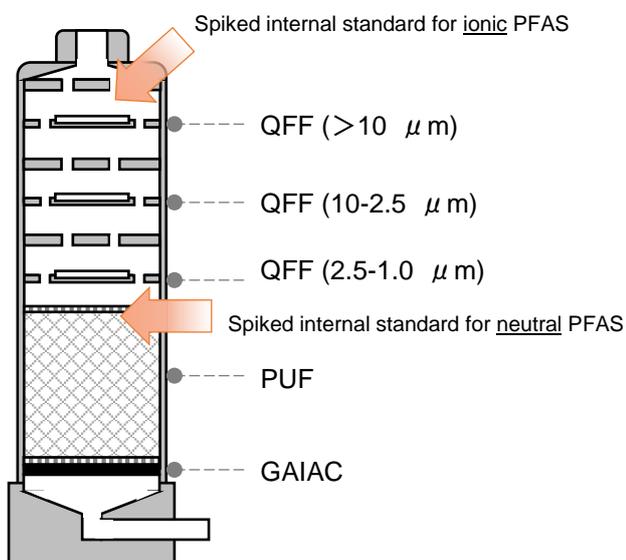


図 17. 標準物質の添加位置

図 16 にサンプルング操作を伴うマスラベル化体標準物質の回収率を示す。短鎖 PFCA 及び FOSAs を除いたほとんどの化合物で 70 ~ 120% の範囲であり、平均値は 88%であった。これらは図 13 の材料回収率と比較すると同等であり、サンプルング操作における回収率への影響はないと考え

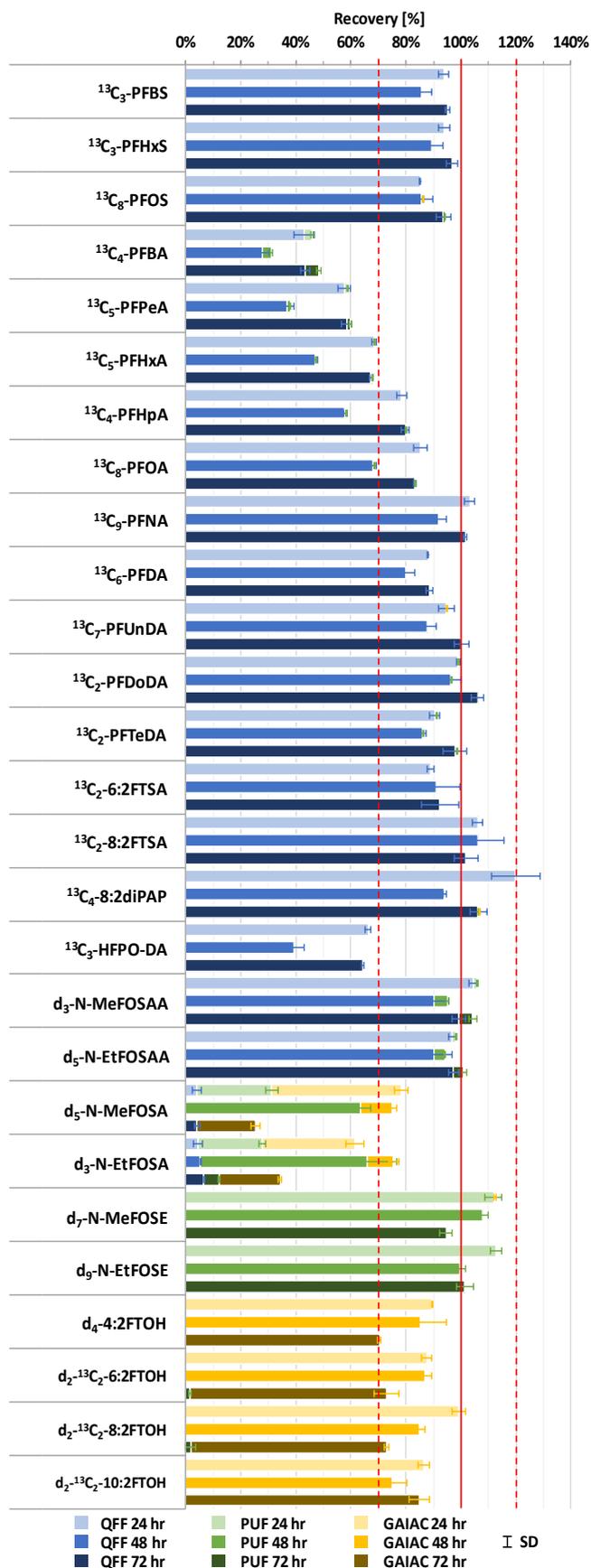


図 16. サンプルング操作を伴うマスラベル化体標準物質の回収率 (%) 24 時間、48 時間、72 時間 (各 n = 6)

られた。

一方で、短鎖 PFCA に関しては 31 ～ 68% の範囲であり、平均値は 52% であった。図 13 の材料回収率と比較すると 30 ～ 50% 低下しており、短鎖 PFCA はサンプリング過程で失う可能性があると考えられた。これらは、炭素数が増えると回収率が向上する傾向が見られた。

また、*N*-MeFOSA 及び *N*-EtFOSA に関しては 45% ～ 74% の範囲であり、各部材の標準偏差は 5% ～ 23% と他の化合物よりもばらつきが目立った。GAIAC からは破過していないことは確認できており、回収率が安定しない理由は吸着材内での分解等が考えられる。サンプリング温度や時間によって挙動が変わることが報告されており⁷⁾、本結果は特に温度条件の違いが結果に反映されたものと考えられた。

8.3.3. 実環境大気の実験例

実環境試料の分析に適用できることを確認するため、同一季節内に流量 20 L / min で 24 時間、48 時間、72 時間 (各 $n = 3$) で一般大気へのサンプリングを行った。再現性を確認するために、それぞれ 2 回実施した。

図 18 ～ 図 23 に一般大気における分析例を示す。実環境試料濃度は BPFB を除き、ブランク値よりも 10 ～ 100 倍以上高く、本サンプラーが実環境試料の分析に適用できることを確認できた。

また、各サンプリング時間の $n = 1$ 及び $n = 2$ において概ね類似の組成結果が得られ、良好な再現性が確認できたと考えられる。

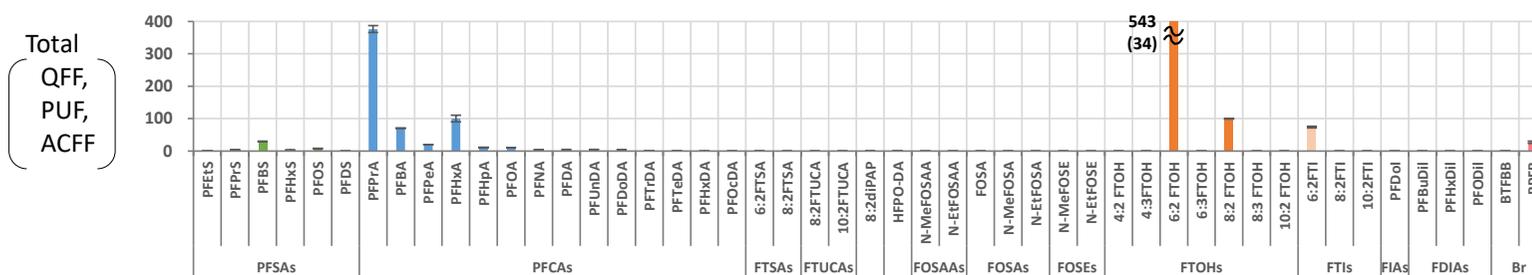
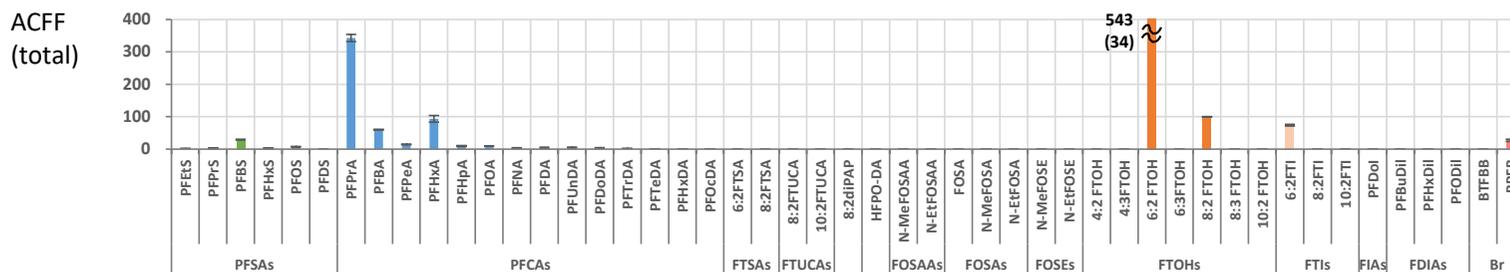
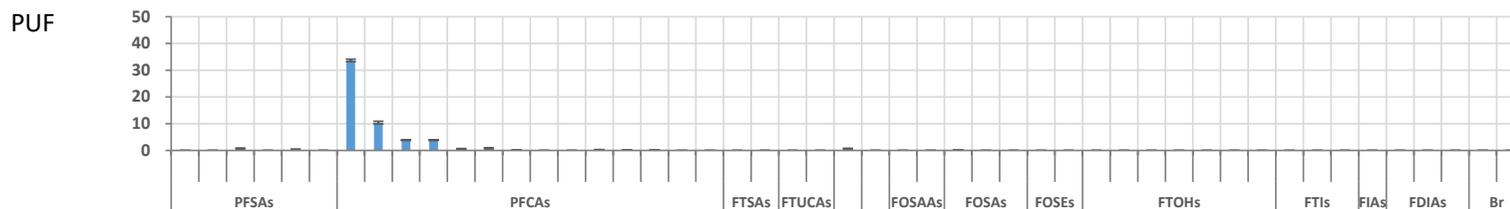
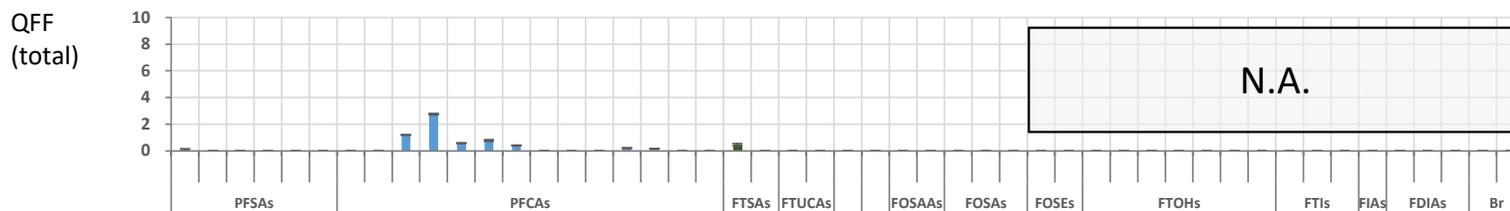
各サンプリング時間における検出された化合物の種類に着目すると、24 時間サンプリングでは 25 種類に対し、72 時間サンプリングでは 31 種類の化合物が検出され、サンプリング時間を長くすることで検出された化合物の種類が増えた。図 16 から FOSAs を除きサンプリング時間に対して回収率の変動はないことが確認できており、目的に応じて 24 ～ 72 時間の間で適宜選択が可能であることが示された。しかし、FOSAs はサンプリング時間も影響がある可能性があるため⁷⁾、その挙動には注意が必要である。

QFF ではイオン性 PFAS が捕集され、GAIAC では中性 PFAS だけでなく、イオン性 PFAS も捕集された。その割合は 40 ～ 70% であり、PFPrA が占める割合が多かった。PUF ではイオン性 PFAS のみ検出されたが、今回の測定地点では FOSAs や FOSEs の中性 PFAS が存在していなかったためと考えられる。FOSAs や FOSEs は図 16 のサンプリング回収率では大半が PUF から検出されており、実環境中に存在していれば PUF から検出されることが推測される。

以上より、本手法が粒子態及びガス態 PFAS の一斉分析が可能であることが示され、環境動態の解明等新たな科学的知見の発展に寄与できると考えられる。

〇24時間サンプリング-1 -実環境濃度- 天候：晴れ一時霧, 温度：10~24°C (Ave. 16°C), 相対湿度：61~100% (Ave. 85%)

a) 濃度 (pg/m³)



b) 組成

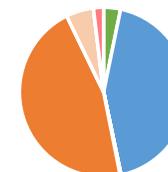
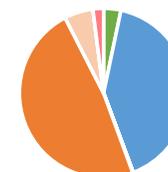
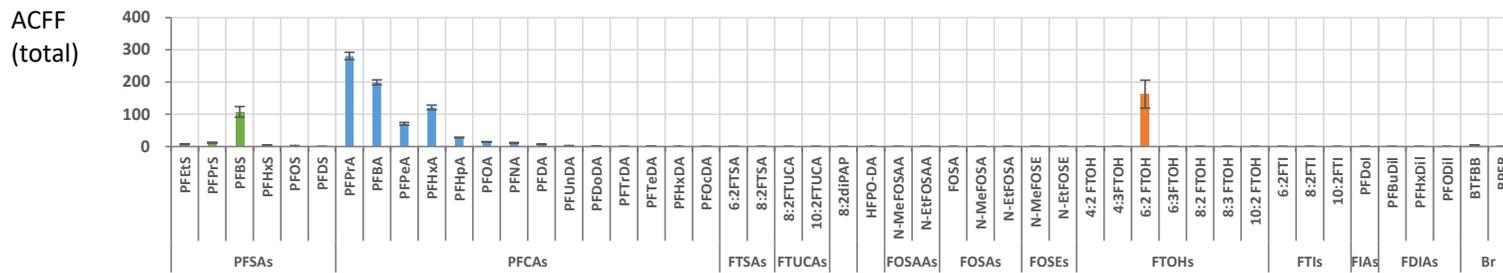
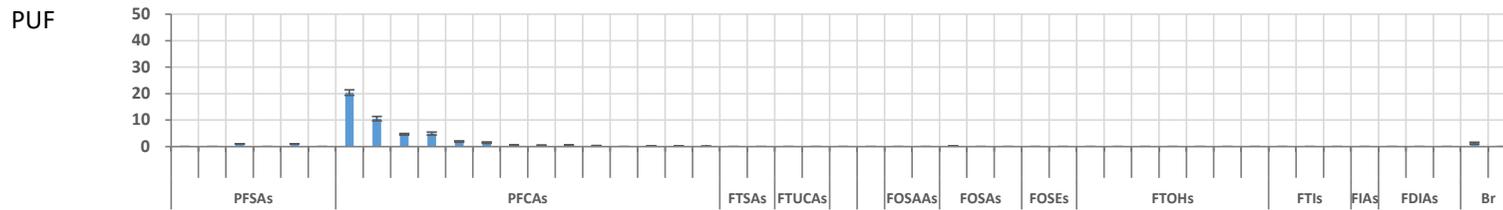
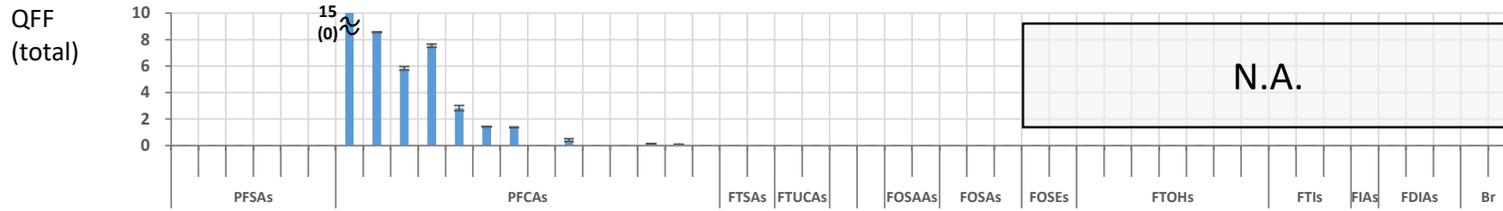


図 18.24 時間サンプリング (n = 3) における分析例-1

○24時間サンプリング-2 -実環境濃度- 天候：晴れ, 温度：-3~11°C (Ave. 3°C), 相対湿度：26~81% (Ave. 57%)

a) 濃度 (pg/m³)



b) 組成

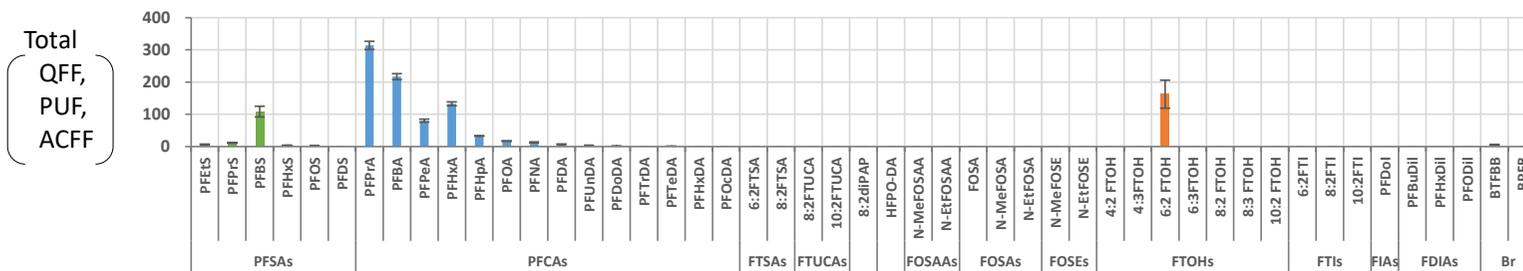
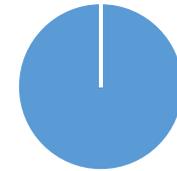
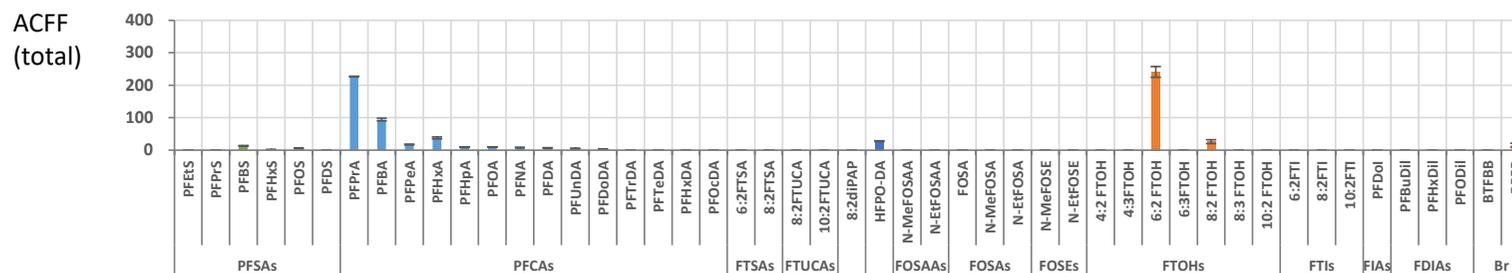
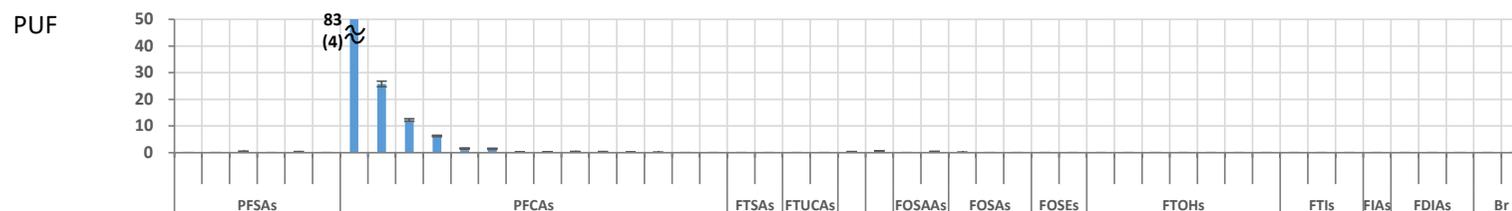
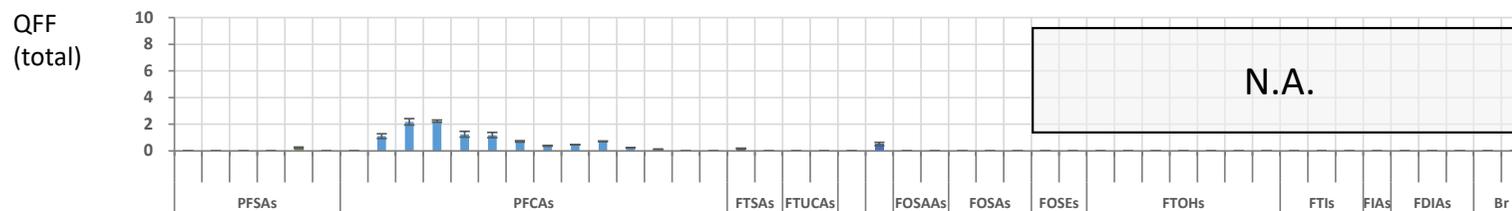


図 19.24 時間サンプリング (n = 3) における分析例-2

○48時間サンプリング-1 -実環境濃度- 天候：曇り一時雨, 温度：9~17°C (Ave. 11°C), 相対湿度：50~100% (Ave. 89%)

a) 濃度 (pg/m³)



b) 組成

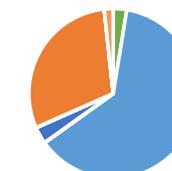
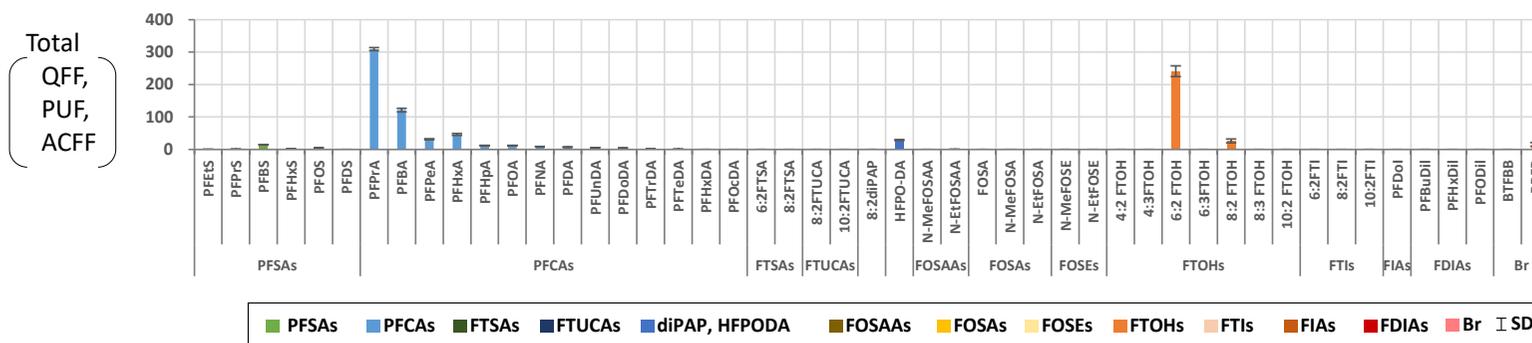
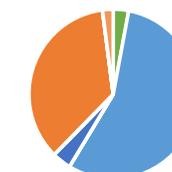
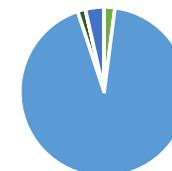
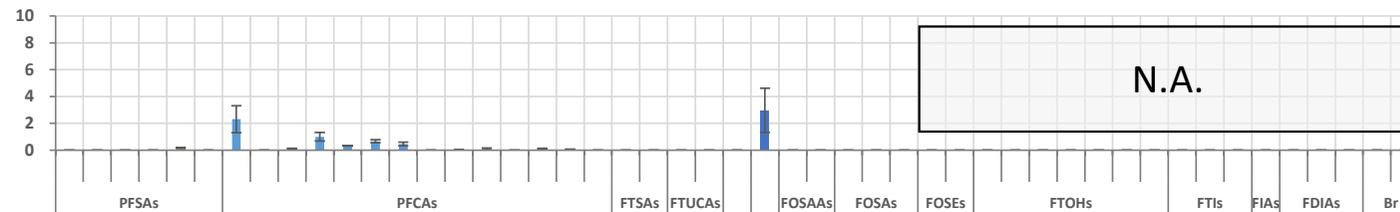


図 20. 48 時間サンプリング (n = 3) における分析例-1

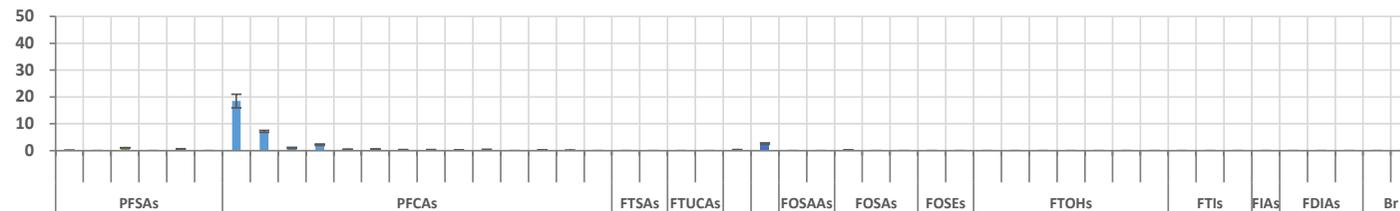
○48時間サンプリング-2 -実環境濃度- 天候：晴れ一時雨, 温度：3~14°C (Ave. 8°C), 相対湿度：51~99% (Ave. 82%)

a) 濃度 (pg/m³)

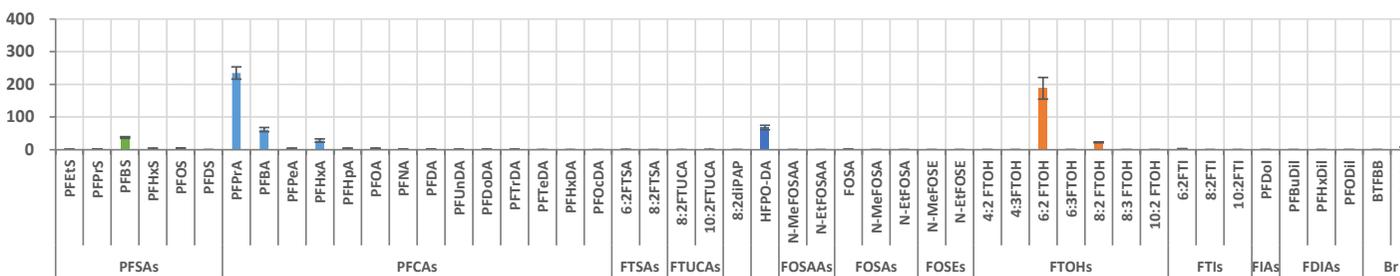
QFF
(total)



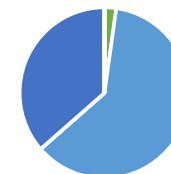
PUF



ACFF
(total)



b) 組成



Total
QFF,
PUF,
ACFF

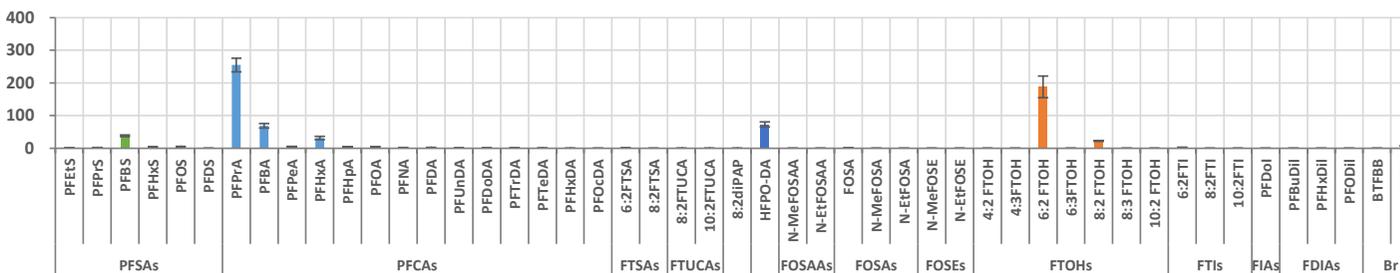
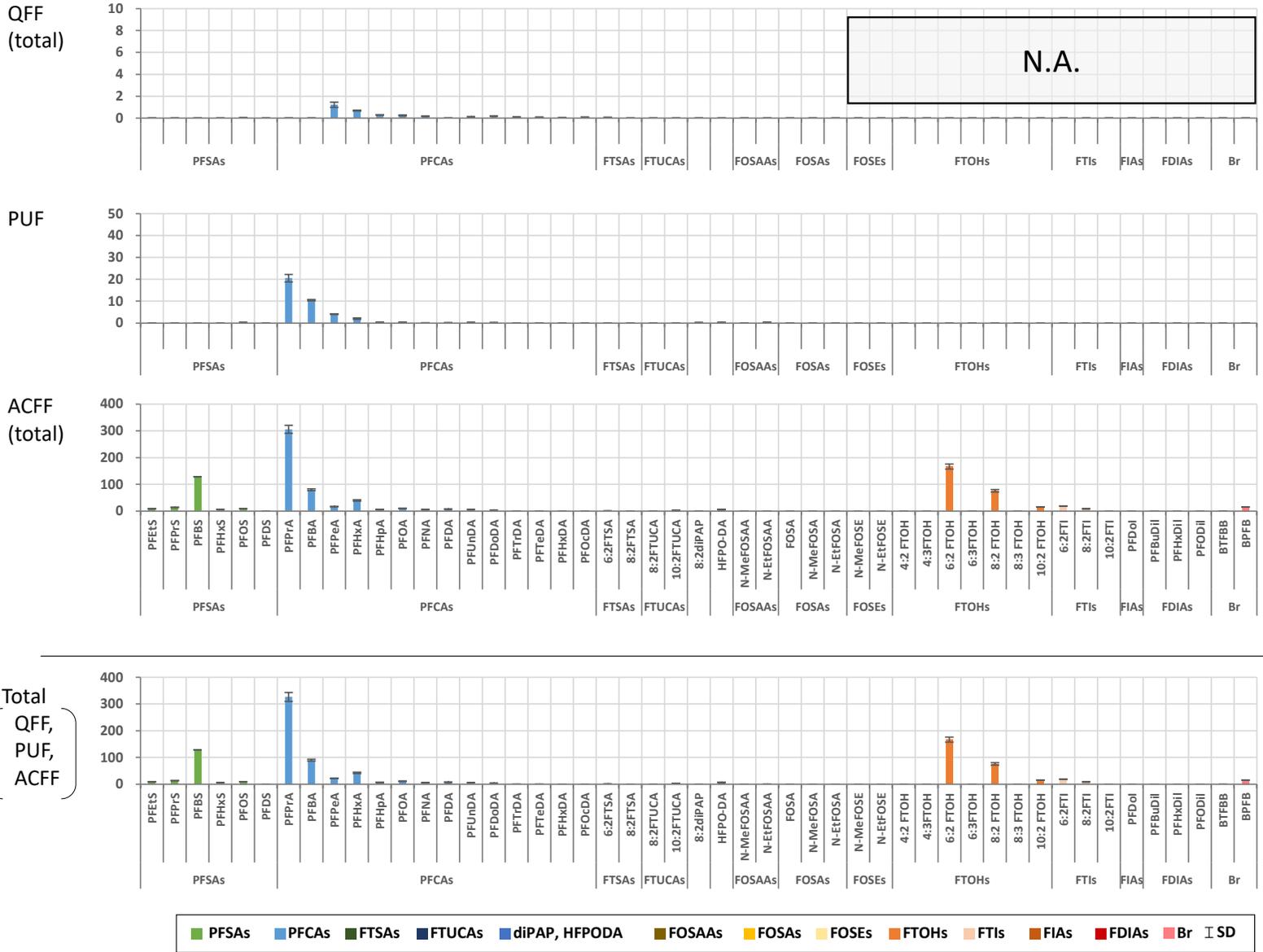


図 21. 48 時間サンプリング (n = 3) における分析例-2

○72時間サンプリング-1 -実環境濃度- 天候：曇り時々晴れ, 温度：1~17°C (Ave. 9°C), 相対湿度：33~98% (Ave. 71%)

a) 濃度 (pg/m³)



b) 組成

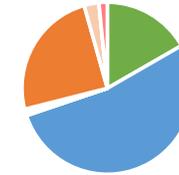
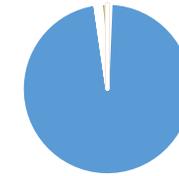
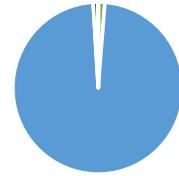
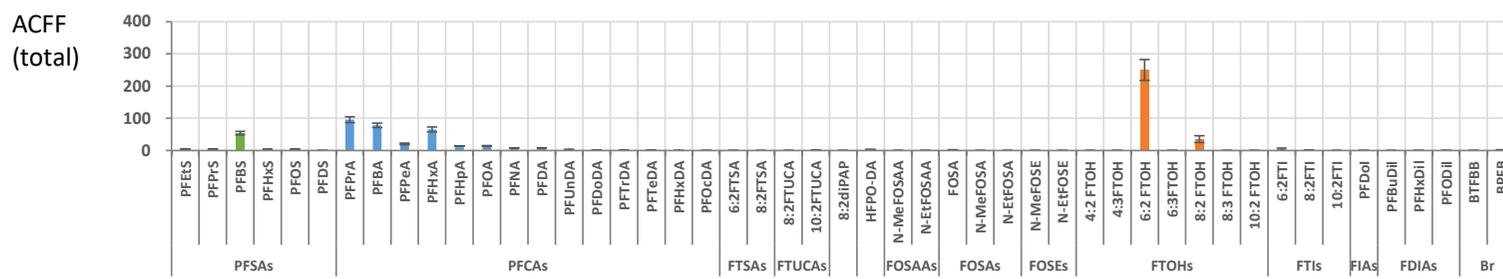
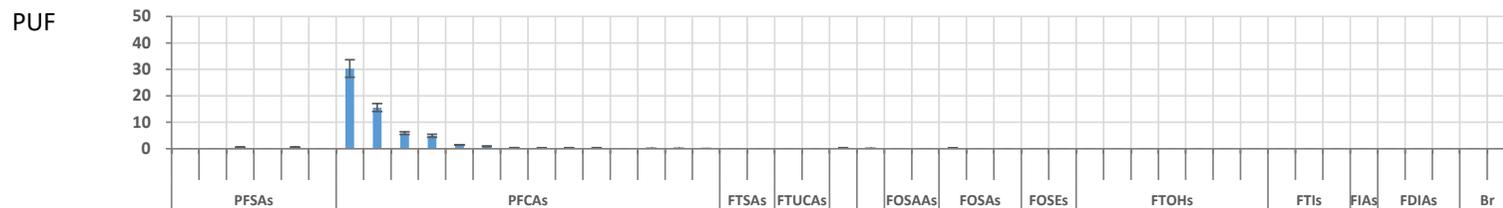
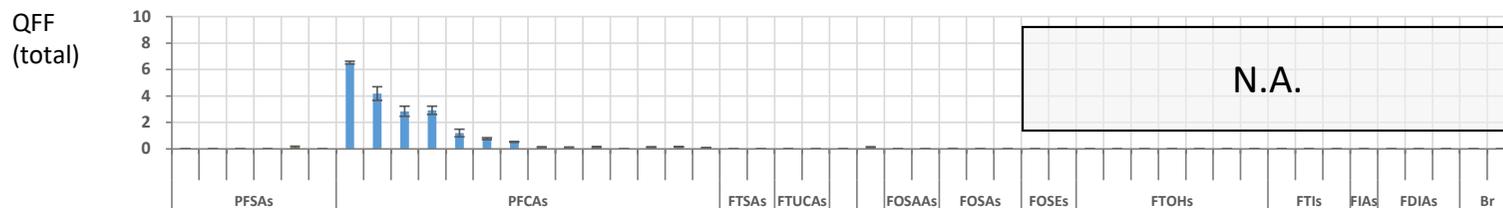


図 22. 72 時間サンプリング (n = 3) における分析例-1

〇72時間サンプリング-2 -実環境濃度- 天候：晴れ一時霧, 温度：1~15°C (Ave. 6°C), 相対湿度：37~100% (Ave. 82%)

a) 濃度 (pg/m³)



b) 組成

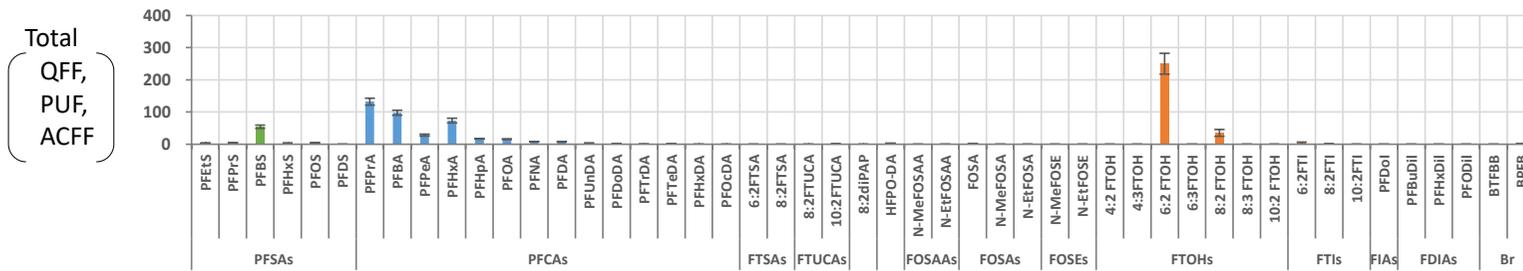
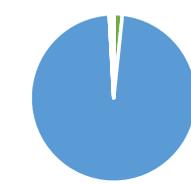
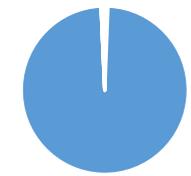


図 23. 72 時間サンプリング (n = 3) における分析例-2

9. まとめ

- 本サンプラーは流量 20 L / min、24 ～ 72 時間で適用可能であることが確認された。
- ブランク値は一部の化合物を除きほとんど検出されなかった。検出された化合物でも実環境サンプルより 10 ～ 100 倍低く、実環境サンプルの分析に適用可能であった。(BPFB を除く)
- 各捕集材で組成の違いが確認でき、粒子態及びガス態 PFAS の一斉分析が可能であることが示された。

引用文献

- 1) ISO25101:2009. Water quality. Determination of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) – Method for unfiltered samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectroscopy.
- 2) ISO 21675:2019. Water Quality. Determination of Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in Water d Method Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS / MS).
- 3) Yamazaki E.; Taniyasu S.; Wang X.; Yamashita N. Per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, gas, and particle in open ocean and coastal environment. *Chemosphere*. 2021, 272, 129869.
- 4) Yu, N.; Wen, H.; Wang, X.; Yamazaki, E.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Yu, H.; Wei S. Non-target discovery of per- and polyfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter and gaseous phase using cryogenic air sampler. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54 (6), 3103–3113.
- 5) Lin H.; Taniyasu S.; Yamazaki E.; Wei S.; Wang X.; Gai N.; Kim J.; Eun H.; Lam P.; Yamashita N. Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Air Particles of Asia: Levels, Seasonality, and Size-dependent Distribution. *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54 (22), 14182–141191.
- 6) Takemine S.; Tsurukawa M.; Matsumura C.; Yoshida M.; Yonekubo J.; Oita A.; Okada Y.; Suzuki M.; Eiho J.; Nakano T.; Ezaki T.; Perfluorinated Compounds in Atmosphere of Hyogo Prefecture, Japan. *Organohalogen Compounds*. 2010, 72, 1800-1803.
- 7) Wu R.; Lin H.; Yamazaki E.; Taniyasu S.; Söregård M.; Ahrens L.; Lam P.; Eun H.; Yamashita N. Simultaneous Analysis of neutral and ionizable per- and poly fluoroalkyl substances in air. *Chemosphere*. 2021, 280, 130607.