

ペルフルオロドデカン酸

Perfluorododecanoic acid (PFDoA)

別名：トリコサフルオロドデカン酸

IUPAC 名：2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,12-
-tricosafuorododecanoic acid

ペルフルオロテトラデカン酸

Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA)

別名：ヘプタコサフルオロテトラデカン酸

IUPAC 名：2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,14,14,14-
heptacosafuorotetradecanoic acid

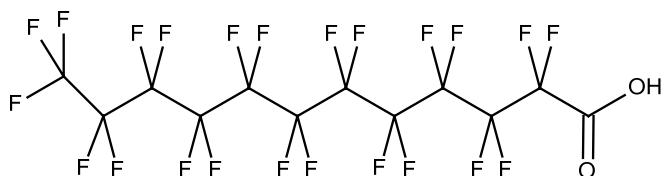
ペルフルオロヘキサデカン酸

Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA)

別名：ペルフルオロパルミチン酸

IUPAC 名：2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,12,12,13,13,
14,14,15,15,16,16,16-hentriacontafuorohexadecanoic acid

【対象物質の構造】

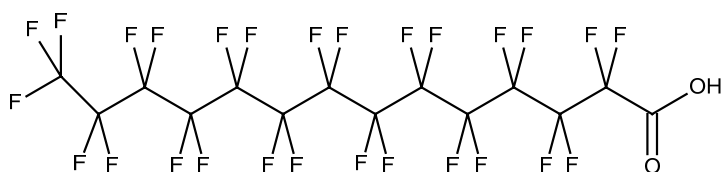


ペルフルオロドデカン酸
(PFDoA)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{10}\text{COOH}$

CAS 番号：307-55-1

分子式： $\text{C}_{12}\text{HF}_{23}\text{O}_2$

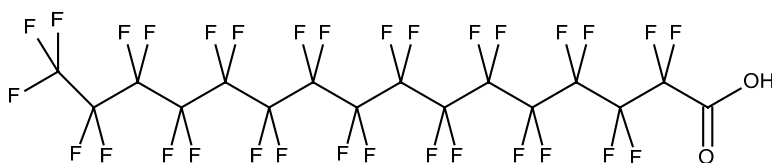


ペルフルオロテトラデカン酸
(PFTeDA)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{12}\text{COOH}$

CAS 番号：376-06-7

分子式： $\text{C}_{14}\text{HF}_{27}\text{O}_2$



ペルフルオロヘキサデカン酸
(PFHxDA)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{14}\text{COOH}$

CAS 番号：67905-19-5

分子式： $\text{C}_{16}\text{HF}_{31}\text{O}_2$

【物理化学的性状】

	分子量	沸点 (°C) ¹⁾	融点 (°C)	水溶解度 (mg/L)計算値 ³⁾	logP _{ow} 計算値 ⁴⁾
PFD _o A	614.10	271.6	108 ²⁾	$6.141 \times 10^{-7} \sim 4.81 \times 10^{-6}$	10.2
PFTeDA	714.12	300.7	130-131	$3.283 \times 10^{-9} \sim 7.1412 \times 10^{-7}$	12.1
PFHxDA	814.13	326.6	154-155	$1.567 \times 10^{-11} \sim 8.1413 \times 10^{-7}$	14.0

1) MPBPWIN v1.42, SRC PhysProp Database

2) SRC PhysProp Database

3) WSKOW v1.41, WATERNT v1.01, MEYLAN 5 (1996)

4) KOWWIN Program v1.67,

【毒性・用途等】

96 h - LC₅₀ 濃度 (mg/L) ヒメダカ (経済産業公報 平成 19 年 10 月 10 日)

PFD_oA > 0.500、PFTeDA > 0.290、PFHxDA > 0.150

共通用途：フッ素系界面活性剤 ((独) 製品評価技術基盤機構調査)

適用法令：化審法 第一種監視化学物質

第一種監視化学物質通し番号：PFD_oA 29、PFTeDA 31、PFHxDA 33

§1 分析法

(1) 分析法の概要

水質試料 1000 mL を *tert*-ブチルメチルエーテル (MTBE) で抽出する。MTBE をロータリーエバポレーターで除去後、70%メタノール水溶液に再溶解し、これを固相カートリッジに通して吸着させ、25%アンモニア水/メタノール (1/999) で固相より溶出し、内部標準物質 (perfluoro-*n*-[1,2-¹³C₂]-dodecanoic acid) 1.00 ng を添加して LC/MS/MS-SRM (ESI-Negative) にて定量する。

(2) 試薬・器具

【試薬】

標準試薬：PFD_oA ; Lancaster 社製、96%

PFTeDA ; ABCR 社製、96%

PFHxDA ; Apollo Scientific 社製、97%

内標準試薬：perfluoro-*n*-[1,2-¹³C₂]-dodecanoic acid、WELLINGTON 社製、50.0 µg/mL メタノール溶液

固相カートリッジ：Oasis WAX Plus (Waters Oasis 225 mg)

メタノール、アセトニトリル、25%アンモニア水：LC/MS 用

tert-ブチルメチルエーテル：LC 用

酢酸アンモニウム、水酸化ナトリウム、塩酸、酢酸、酢酸ナトリウム：特級

精製水：Elix 純水製造装置 (ミリポア社製) で製造した逆浸透水を採水口に

LC-Pak を接続した Milli-Q 超純水装置（ミリポア社製）で処理したものの酢酸緩衝液(pH 4):25 mmol/L 氷酢酸 800 mL に 25 mmol/L 酢酸ナトリウム 200 mL を加えたもの。

【器具】

メスシリンダー (1 L, 200 mL)、メスフラスコ (50 mL, 100 mL)、分液ロート (2 L)、ポリプロピレン製遠沈管 (15 mL、管本体材質ポリプロピレン、キャップ材質高密度ポリエチレン、Techno Plastic Products AG、Switzerland 製)、ナスフラスコ (500 mL)、ロータリーエバポレーター 一式 器具類は、全てメタノールで 3 回洗浄してから使用する。

(3) 分析法

【試料の採取及び保存】

環境省「化学物質環境実態調査実施の手引き」（平成 21 年 3 月）に従う。

【試料の前処理及び試験液の調製】

試料 1.0 L を 2 L の分液ロートに採取し、試料容器を *tert*-ブチルメチルエーテル (MTBE) で数回洗浄し (MTBE 総容量 150 mL (注 1))、得られた MTBE 洗液を分液ロート内の試料水に合わせる。この試料水に 30 g の塩化ナトリウムを添加後約 10 分間振とう抽出し、十分静置してから MTBE 抽出液を 500 mL ナスフラスコに採取する。分液した水層は、MTBE 100 mL を用いて振とう抽出操作を更に 1 回行い、得られた MTBE 抽出液は、先に分液した MTBE を入れた 500 mL ナスフラスコに加える。このナスフラスコをロータリーエバポレーターにセットして、MTBE 層を少量の水が残る範囲で溜去し、ナスフラスコ内に残った対象物質を 6 mL の MTBE に再溶解して 15 mL のポリプロピレン遠沈管に移す (注 2)。この遠沈管に 6 mL の精製水を加え 3 分間振とうする。静置後水層をパストゥールで取り除き、残った MTBE 層に窒素ガスを吹き付けて濃縮し、70%メタノール水溶液 2 mL に転溶する。このメタノール水溶液を予めコンディショニングした固相カートリッジ Oasis WAX Plus に通して対象物質を吸着させる。この固相カートリッジに酢酸緩衝液 2 mL を通す。次に試料を転溶し、空になったポリプロピレン遠沈管の内部をメタノールで数回に分けて洗浄する (総量 10 mL)。このメタノール 10 mL を試料負荷した固相カートリッジに通した後、25%アンモニア水/メタノール(1/999) 4 mL で固相カートリッジより対象物質を溶出し、ポリプロピレン遠沈管に受ける (注 3)。窒素ガスを吹き付けて濃縮し、内標準液 (0.100 µg/mL PFD₂O⁻¹³C₂) を 10.0 µL 加え (添加量: 1.0 ng)、70%メタノール水溶液で 1.0 mL に定容し、試験液とする (注 4)。

【空試験液の調製】

試料と同じ量の精製水を用い、【試料の前処理及び試験液の調製】の項に従って操作し、得られた試験液を空試験液とする。

【標準液の調製】

標準物質として、PFDoA、PFTeDA、PFHxDA を用いて 0.100 mg/mL 標準原液を作成する。

標準原液は、以下の方法で作成する。各標準 10.0 mg を正確に秤取り、100 mL メスフラスコに入れ、メタノールを用いて 100 mL に定容する。

【内標準液の調製】

市販ペルフルオロ-*n*-[1,2-¹³C₂]-ドデカン酸標準液 (50.0 µg/mL メタノール溶液) を 100 µL 分取し、50 mL メスフラスコに加え、70%メタノール水溶液で 50 mL に定容する (0.100 µg/mL 内標準液を作成する)。

【測定】

〔LC/MS/MS 条件〕 (注 5)

LC 機種 : Agilent 1200

カラム : Eclipse Plus C-18 (1.8 µm, 2.1×100 mm)

移動相 : A ; 10 mmol/L CH₃COONH₄/H₂O B ; CH₃CN

移動相 A 液のラインの送液ポンプと A、B 液混合部との間にカラム (XDB 1.8 µm, 2.1 × 20 mm) を接続挿入して使用 (図 1)

0 → 4 min : A=70%

4 → 20 min : A=70 → 25%

20 → 25 min : A=25%

25 → 26 min : A=25 → 10%

26 → 34 min : A=10%

34 → 35 min : A=10 → 70%

35 → 45 min : A=70%

流量 : 0.2 mL/min、カラム温度 : 40°C 注入量 : 10 µL

MS 機種 : Agilent 6410

キャピラリー電圧 (Vcap) : 2000 V (マルチモード)

ネブライザー : N₂ 50 psi、ドラインガス流量及び温度 : N₂ (10.0 L/min, 350°C)

イオン化法 : ESI(-) 測定モード : SRM

モニターイオン(*m/z*)と測定条件を次表に示す。

表 1 モニターイオン(*m/z*)と測定条件

物質名	プレカーサーイオン (<i>m/z</i>)	プロダクトイオン (<i>m/z</i>)	フラグメント電圧 (<i>m/z</i>)	コリジョンエネルギー (V)*
PFDoA	613	569	75	5
PFTeDA	713	669	100	5
PFHxDA	813	769	100	5
PFDoA- ¹³ C ₂	615	570	75	5

*コリジョンエネルギーの欄に表示されている単位 (V) は機器モニターに表示される単位であり、一般的な電圧の単位 (V) ではない。

〔検量線〕

検量線用標準液は、最終的に 70%メタノール水溶液になるように 0.0200 ~20.0 ng/mL の範囲にわたる 5 種類以上の濃度を作成する。各濃度の標準液には 1.00 ng/mL の濃度となるように内標準物質（ペルフルオロ-*n*-[1,2-¹³C₂]-ドデカン酸）を添加する。

内標準物質のみを添加した溶媒ブランクを含めて、6 種類以上の検量線用標準液 10 μL を LC/MS/MS に導入して分析する。溶媒ブランク試料からは対象物質のピークが検出されないことを確認する。分析した検量線用標準液の標準物質濃度を内標準物質の濃度で割って得られる比（x 軸）と分析して得られた標準物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割って得られる比（y 軸）を計算し、最小二乗法により、原点を通過する一次の検量線を作成する。回帰式及び寄与率(r^2)を計算し、寄与率が 0.995 以上であることを確認する。

〔定量〕

試験液 10 μL を LC/MS/MS に導入して分析する。得られた対象物質のピーク面積を内標準物質のピーク面積で割った比から、検量線を基にして、対象物質濃度を内標準物質濃度で割った比 (R)を求める。

〔濃度の算出〕

試料水中濃度 C (ng/L)は次式により算出する。

$$C = R \cdot Q / V$$

R : 検量線から求めた対象物質濃度を内標準物質濃度で割った比

Q : 試料中に添加した内標準の量 (ng)

(=添加する内標準の濃度 (ng/μL) × 添加する内標準の容量 (μL))

V : 試料水量(L)

本分析法に従った場合、以下の数値を使用する。

$Q = 1.00$ (ng) (=添加する内標準の濃度 (0.100 ng/μL)×添加する内標準の容量 (10.0 μL))、 $V = 1.00$ (L)

即ち、 $C = R$ (ng/L) である。

〔装置検出下限 (IDL)〕

本分析に用いた LC/MS/MS(Agilent LC/MS/MS 6410)の IDL を下表に示す(注 6)。

表 2 IDL の算出結果

物質名	IDL (ng/mL)	試料量 (L)	最終液量 (mL)	IDL 試料換算値 (ng/L)
PFD _o A	0.0086	1.00	1.0	0.0086
PFTeDA	0.0083	1.00	1.0	0.0083
PFHxDA	0.0078	1.00	1.0	0.0078

〔測定方法の検出下限 (MDL)及び定量下限 (MQL) 〕

本測定方法における MDL 及び MQL を次に示す (注 7)。

表 3 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	試料量 (L)	最終液量 (mL)	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
PFD _o A	1.00	1.0	0.014	0.036
PFTeDA	1.00	1.0	0.021	0.053
PFH _x DA	1.00	1.0	0.023	0.059

注 解

(注 1) 本分析法の対象物質は、 $\log P_{ow}$ (計算値) が非常に高い。このため、試料容器に残存した懸濁物質やガラス壁から対象物質を溶出する目的で溶媒洗浄操作を行う。容器内に残存した水分が抽出率を下げる可能性があるため、容器を転倒させ、容器内の水分を予め除去してから洗浄する。洗浄により得られた MTBE 洗液を水試料の抽出溶媒とする。

(注 2) ナスフラスコ内には、少量の水分が残る。このため、(注 1) と同様に、MTBE 2 mL を用いてナスフラスコ内洗浄操作を 3 回繰り返す (MTBE 総量 6 mL)。

(注 3) 固相カートリッジは、25%アンモニア水/メタノール (1/999) 10 mL とメタノール 10 mL 及び精製水 5 mL でコンディショニングしたものを使用する。

溶媒抽出後、精製水洗浄に用いたポリプロピレン遠沈管及び固相抽出に用いた器具には、対象物質が付着しやすいため、メタノールで数回洗浄 (総量 10 mL) する。このメタノールを、試料負荷した固相カートリッジに通す。また、海水試料等で、溶媒抽出後、精製水で洗浄しないと固相抽出の回収率が低下する場合がある。

(注 4) 試験液のメタノール比率の違いにより対象物質のピーク感度変動するので、試験液は検量線作成時のメタノール比率に合わせている。

(注 5) LC/MS/MS の条件は、本測定に使用した機種特有のものである。本分析法に用いる LC/MS/MS については、LC/MS 用メタノール 10.0 μ L を繰り返し注入し、対象物質のピークが出現しなくなるまでコンディショニングする。LC/MS 分離用カラムについては、他の C18 系 (XDB C-18 等) でも分析可能である。

また、A 液のラインに接続したカラム (XDB1.8 μ m, 2.1 $\times$ 20 mm) は、A 液 (酢酸アンモニウム水溶液) 中の測定妨害物質及び A 送液ラインか

らの装置に起因する妨害物質の混入を取り除くことを目的としている（図 1）。通常の LC/MS の使用方法では、A 液は、測定中 B 液と混合されて LC/MS の分離用カラム (Eclipse Plus C-18 (1.8 μm , 2.1 $\times$ 100 mm)) を流れており、A 液リッチの時間帯において A 液中に存在する測定妨害物質はこの測定物質分離用カラムに吸着されている。このカラムに吸着された測定妨害物質が、移動相グラジエント時（有機溶媒リッチ）に溶出する。これが、本来の試料のピークよりブロードなピーク、複数のピークの出現（ピーク割れ）等及びベースラインの乱れの原因となる。これを防ぐため本分析法では、A ラインと有機溶媒系の B ラインが混合する直前にこの妨害物質除去用カラム (XDB 1.8 μm , 2.1 $\times$ 20 mm) を挿入している。A 液中のコンタミは、オートサンプラーによる複数の検体の連続測定中、A ラインに挿入されたカラムに吸着されたままの状態となる。これにより、A 液中に混入したコンタミの影響を受けることなく連続測定が可能である。この妨害物質除去用カラムを挿入しなくとも、LC/MS 用メタノール 10.0 μL を繰り返し注入した際、測定を妨害するピークが出現せずベースラインも安定していればこの措置は必要ない。また、B ラインを流れている LC/MS 用有機溶媒（アセトニトリル）は、品質も安定しており B ライン中に妨害物質除去用カラムを挿入する必要はなかった。この妨害物質除去用カラムおよび LC/MS 分離用のカラムについては、低圧のグラジエント他機種では、粒径の大きめな C18 系カラム（粒径 5 μm 程度）を使用すると良い。

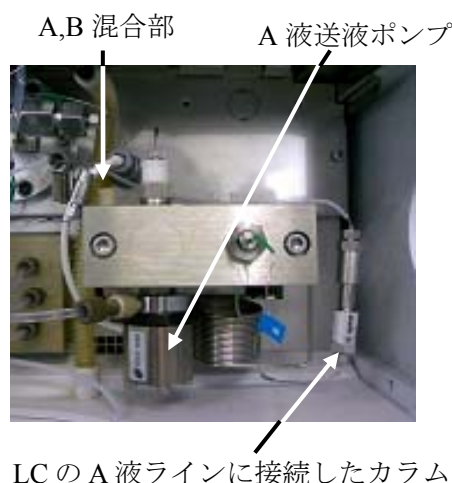


図 1 LC の A 液ラインに接続したカラム設置状況

(注 6) IDL)は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月) に従って、表 4 のとおり算出した。

表 4 IDL の算出結果
(Agilent 1200 シリーズ LC/MS/MS 6410)

物質名	PFD _o DA	PFT _e DA	PFH _x DA
試料量 (L)	1.00	1.00	1.00
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0
注入量濃度 (ng/mL)	0.020	0.020	0.020
装置注入量 (μL)	10.0	10.0	10.0
結果 1 (ng/mL)	0.020	0.018	0.018
結果 2 (ng/mL)	0.025	0.017	0.021
結果 3 (ng/mL)	0.022	0.018	0.023
結果 4 (ng/mL)	0.018	0.020	0.024
結果 5 (ng/mL)	0.022	0.023	0.023
結果 6 (ng/mL)	0.022	0.021	0.022
結果 7 (ng/mL)	0.020	0.021	0.023
平均 (ng/mL)	0.0213	0.0197	0.0220
標準偏差	0.00221	0.00214	0.00200
IDL (ng/mL)*	0.0086	0.0083	0.0078
IDL 試料濃度換算 (ng/L)	0.0086	0.0083	0.0078
S/N	8.0	22.0	25
CV (%)	10.4	10.8	9.1

*IDL = $t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$

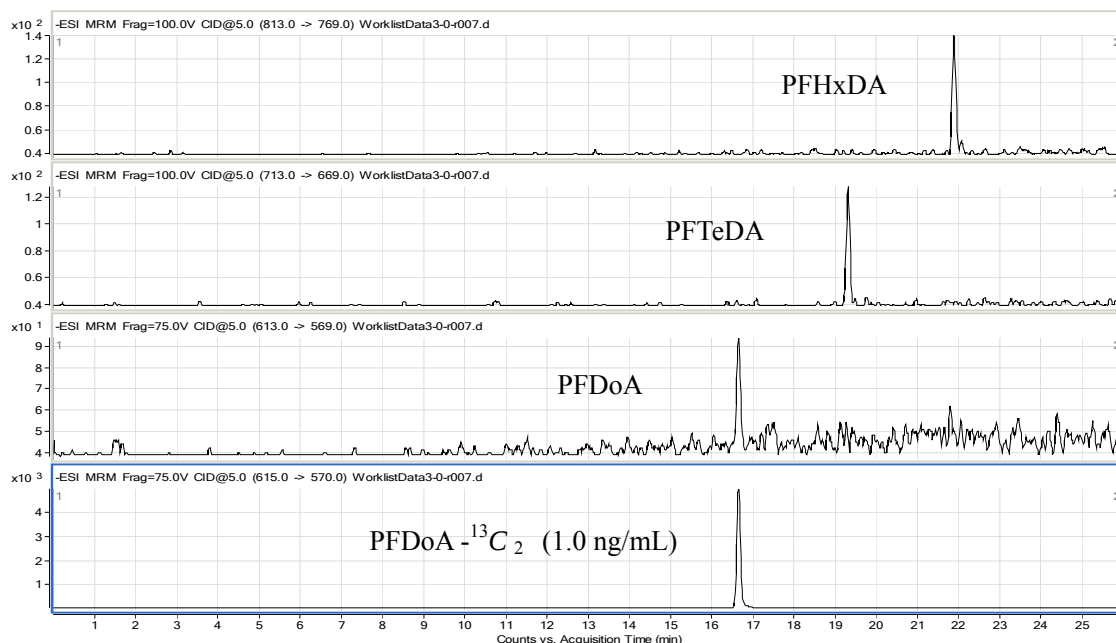


図 2 IDL 測定用クロマトグラム(0.02 ng/mL)

(注 7) MDL 及び MQL は、「化学物質環境実態調査実施の手引き」(平成 21 年 3 月)に従って、表 5 のとおり算出した。

表 5 MDL 及び MQL の算出結果

物質名	PFDODA	PFTeDA	PFHxDA
試料(河川水)量 (L)	1.00	1.00	1.00
標準添加量 (ng)	0.050	0.050	0.050
試料換算濃度 (ng/L)	0.050	0.050	0.050
最終液量 (mL)	1.0	1.0	1.0
注入量濃度 (ng/mL)	0.050	0.050	0.050
装置注入量 (μl)	10.0	10.0	10.0
操作ブランク平均 (ng/L) ^{*1}	<0.014	<0.021	<0.023
無添加平均 (ng/L) ^{*2}	<0.014	<0.021	<0.023
結果 1 (ng/L)	0.0471	0.0588	0.0528
結果 2 (ng/L)	0.0406	0.0439	0.0475
結果 3 (ng/L)	0.0450	0.0476	0.0384
結果 4 (ng/L)	0.0457	0.0533	0.0457
結果 5 (ng/L)	0.0375	0.0459	0.0375
結果 6 (ng/L)	0.0398	0.0451	0.0398
結果 7 (ng/L)	0.0402	0.0506	0.0380
平均 (ng/L)	0.04227	0.04931	0.04281
標準偏差	0.00362	0.00531	0.00592
MDL (ng/L) ^{*3}	0.014	0.021	0.023
MQL (ng/L) ^{*4}	0.036	0.053	0.059
S/N	12	30	69
CV (%)	8.6	10.8	13.8

*1 操作ブランク：試料マトリックスのみがない状態で他は同様の操作を行い測定した値 (n=3)

*2 無添加：MDL 算出用試料に標準を添加してない状態で含まれる濃度 (n=3)

*3 $MDL = t(n-1, 0.05) \times \sigma_{n-1} \times 2$, $t=1.943$

*4 $MQL = \sigma_{n-1} \times 10$

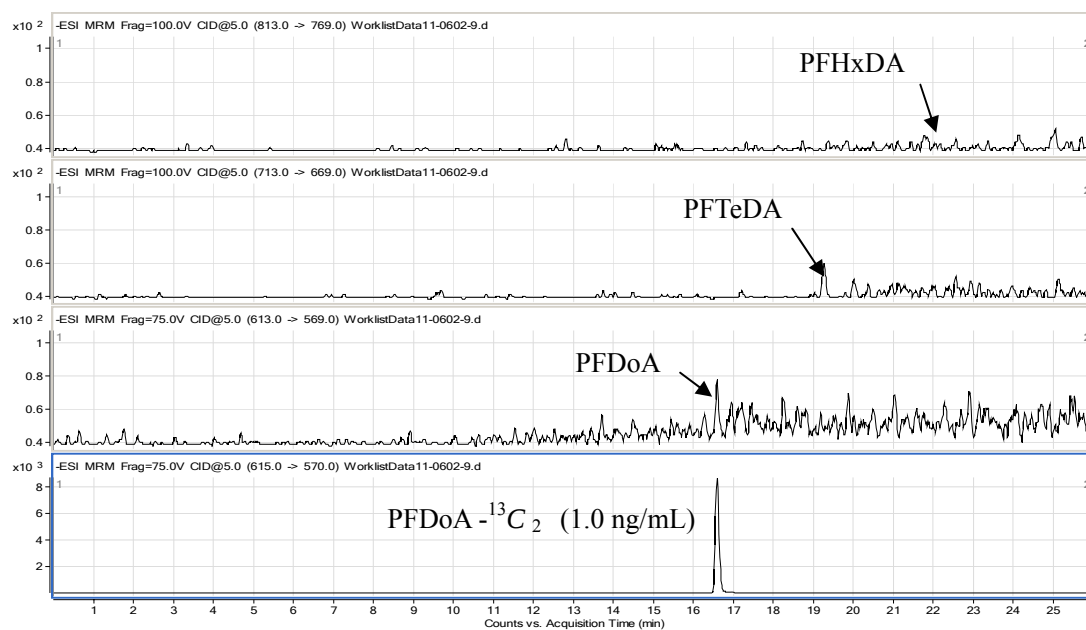


図3 MDL 測定用クロマトグラム（無添加河川水）

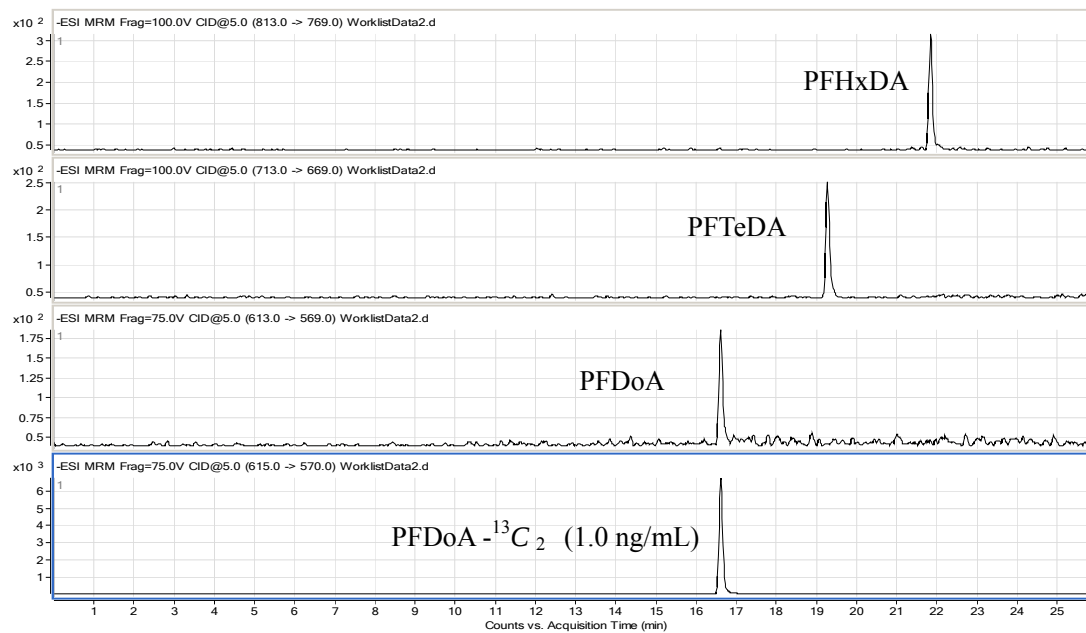


図4 MDL 測定用クロマトグラム（0.05 ng/L 添加河川水）

§2 解説

【分析法】

〔フローチャート〕

分析法のフローチャートを図5に示す。

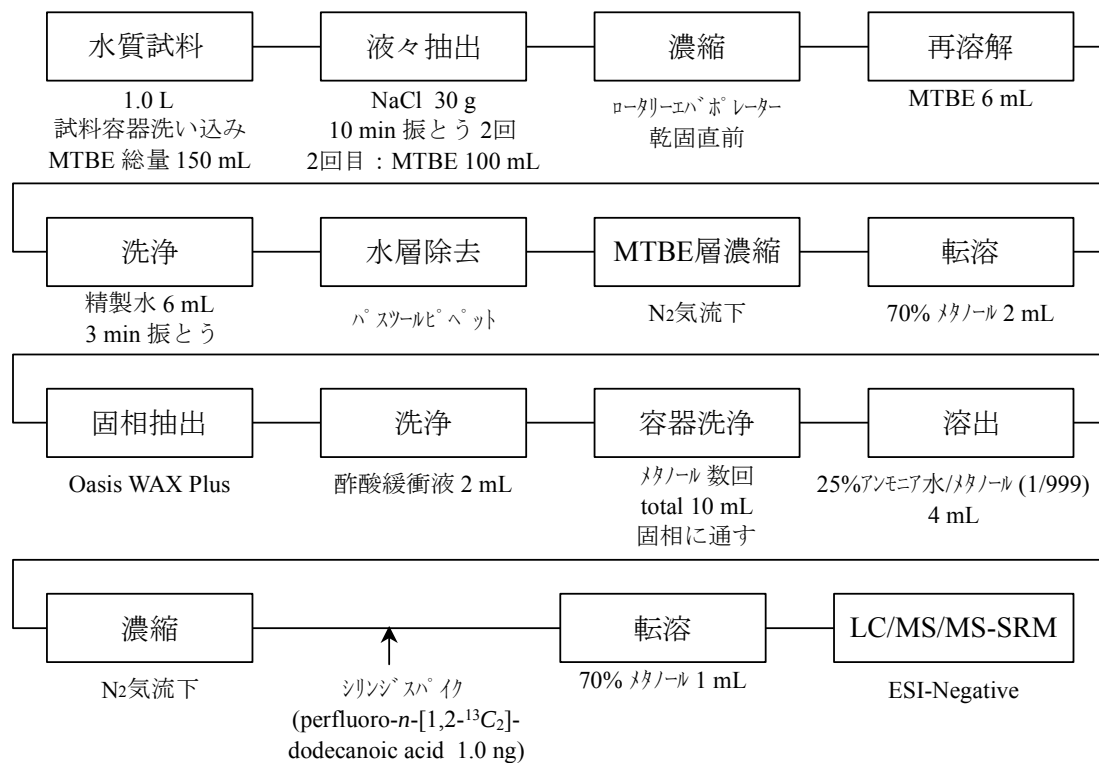


図5 分析法のフローチャート

〔検量線〕

検量線例を図 6 から図 11 に示す。検量線の縦軸は、面積比（対象物質／内標準物質）、横軸は、濃度比（対象物質／内標準物質）であり内標準物質濃度は、1.0 ng/mL である。横軸は、対象物質濃度 (ng/mL) に一致する。

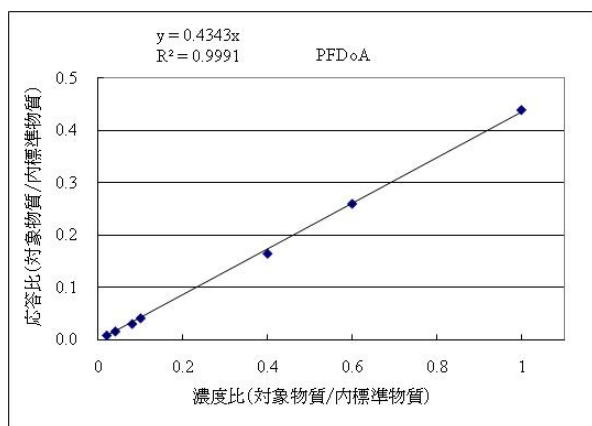


図 6 検量線例 PFD0A
(対象物質濃度範囲 0.02～1.0 ng/mL)

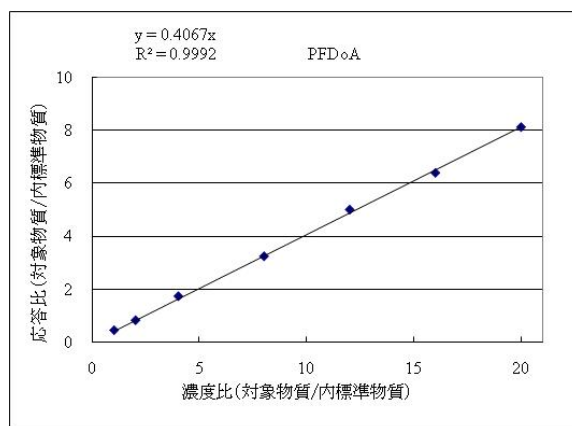


図 7 検量線例 PFD0A
(対象物質濃度範囲 1.0～20.0 ng/mL)

表 6 検量線作成用データ(PFD0A)

標準試料濃度 (単位：ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	濃度比
	調査物質 (As) 【PFD0A】 (m/z = 613 > 569)	内標準物質 (Ais) 【PFD0A- ¹³ C ₂ 】 (m/z = 615 > 570)		
0.02	265	32506	0.00816	0.02
0.04	492	31179	0.01578	0.04
0.08	984	32712	0.03007	0.08
0.1	1288	31359	0.04106	0.10
0.4	5165	31406	0.16446	0.40
0.6	8289	31899	0.25985	0.60
1.0	13464	30659	0.43916	1.00
2.0	27902	34130	0.81751	2.00
4.0	55825	32322	1.72715	4.00
8.0	102959	31789	3.23883	8.00
12.0	158141	31596	5.00510	12.00
16.0	202617	31674	6.39695	16.00
20.0	267012	32841	8.13046	20.00

※内標準物質濃度：1.0 ng/mL (Crs)

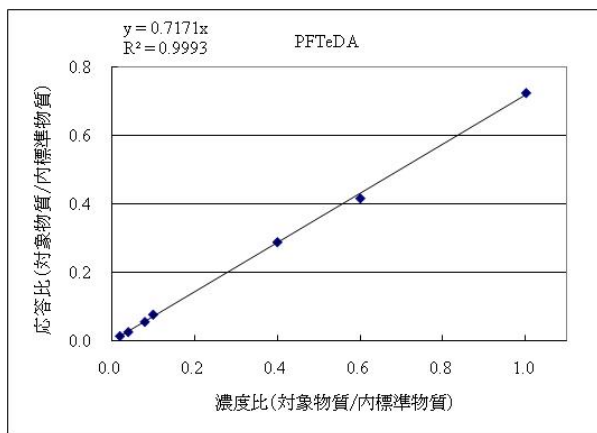


図 8 検量線例 PFTeDA
(対象物質濃度範囲 0.02～1.0 ng/mL)

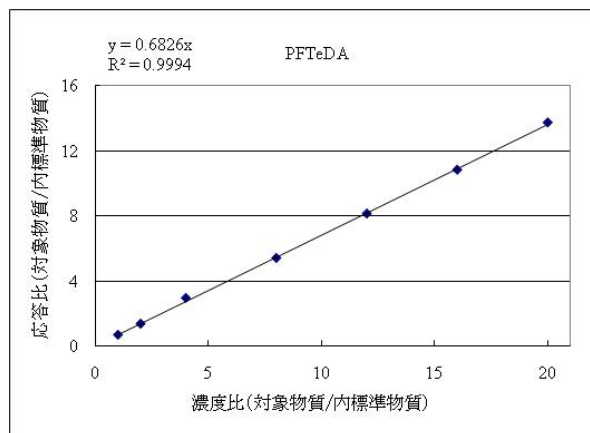


図 9 検量線例 PFTeDA
(対象物質濃度範囲 1.0～20.0 ng/mL)

表 7 検量線作成用データ(PFTeDA)

標準試料濃度 (単位：ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	濃度比
	調査物質 (As) 【PFTeDA】 (m/z = 713 > 669)	内標準物質 (Ais) 【PFDoA - ¹³ C ₂ 】 (m/z = 615 > 570)		
0.02	488	32506	0.0150	0.02
0.04	840	31179	0.0269	0.04
0.08	1851	32712	0.0566	0.08
0.1	2439	31359	0.0778	0.10
0.4	9078	31406	0.2890	0.40
0.6	13290	31899	0.4166	0.60
1.0	22194	30659	0.7239	1.00
2.0	47689	34130	1.3973	2.00
4.0	96340	32322	2.9806	4.00
8.0	172490	31789	5.4261	8.00
12.0	257228	31596	8.1412	12.00
16.0	342843	31674	10.824	16.00
20.0	450461	32841	13.716	20.00

※内標準物質濃度：1.0 ng/mL (Crs)

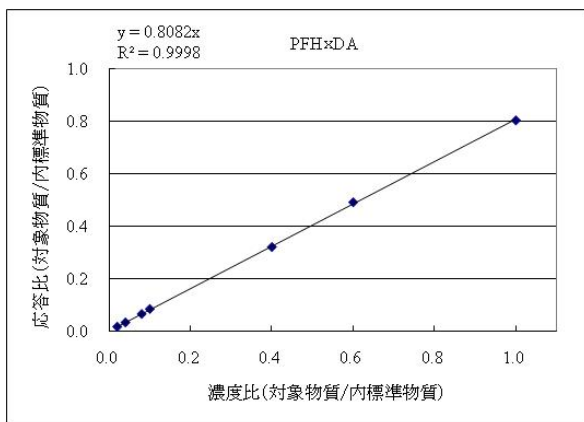


図 10 検量線例 PFHxDA
(対象物質濃度範囲 0.02～1.0 ng/mL)

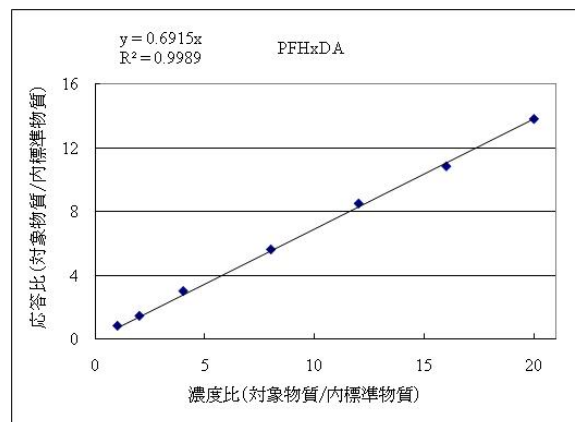


図 11 検量線例 PFHxDA
(対象物質濃度範囲 1.0～20.0 ng/mL)

表 8 検量線作成用データ(PFHxDA)

標準試料濃度 (単位：ng/mL) (Cs)	応答値		応答比 (As/Ais)	濃度比
	調査物質 (As) 【PFHxDA】 (m/z = 813 > 769)	内標準物質 (Ais) 【PFD _o A - ¹³ C ₂ 】 (m/z = 615 > 570)		
0.02	590	32506	0.0182	0.02
0.04	1079	31179	0.0346	0.04
0.08	2180	32712	0.0666	0.08
0.1	2690	31359	0.0858	0.10
0.4	10104	31406	0.3217	0.40
0.6	15694	31899	0.4920	0.60
1.0	24643	30659	0.8038	1.00
2.0	48759	34130	1.4286	2.00
4.0	96505	32322	2.9857	4.00
8.0	178231	31789	5.6067	8.00
12.0	268395	31596	8.4946	12.00
16.0	343199	31674	10.835	16.00
20.0	453594	32841	13.812	20.00

※内標準物質濃度：1.0 ng/mL (Crs)

〔標準物質のマススペクトル〕

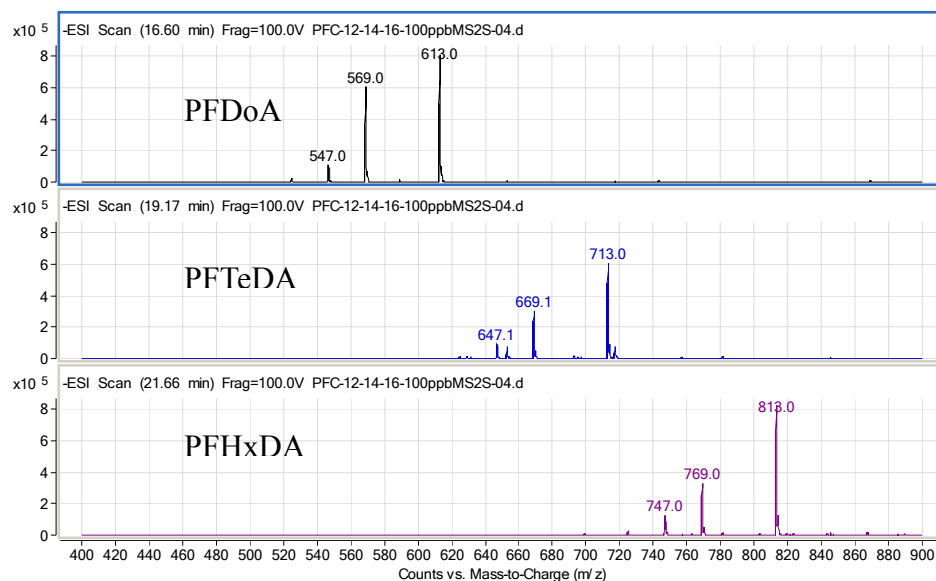


図 12 プレカーサーイオンマススペクトル

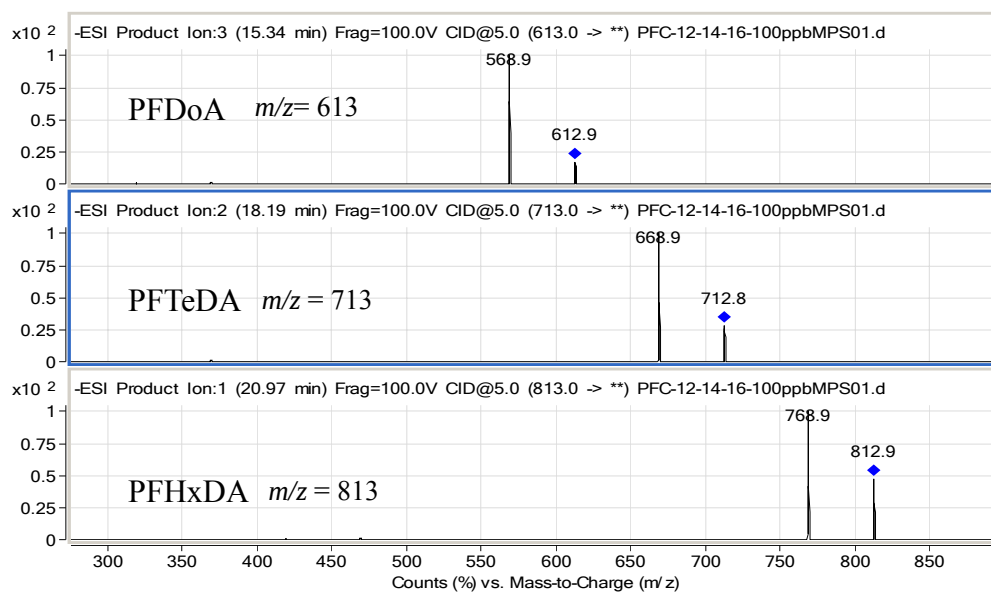


図 13 プロダクトイオンマススペクトル

〔添加回収試験〕

精製水、河川水（北上川）、海水（碇石海岸）への添加回収実験結果を表 9 に示す。

表 9 添加回収試験結果

試料	試料量 (mL)	添加量 (ng)	測定 回数	検出濃度 (ng/L)			回収率 (%)		
				PFD _o A	PFTeDA	PFH _x DA	PFD _o A	PFTeDA	PFH _x DA
精製水	1000	無添加	3	<0.014	<0.021	<0.023	-	-	-
		0.50	7	0.477	0.483	0.428	95.4	96.6	85.6
河川水	1000	無添加	3	<0.014	<0.021	<0.023	-	-	-
		0.05	7	0.0423	0.049	0.0428	84.6	98.6	85.6
		0.50	7	0.505	0.484	0.462	101	96.8	92.4
海水	1000	無添加	3	<0.014	<0.021	<0.023	-	-	-
		0.50	7	0.430	0.424	0.449	86.0	84.8	89.8

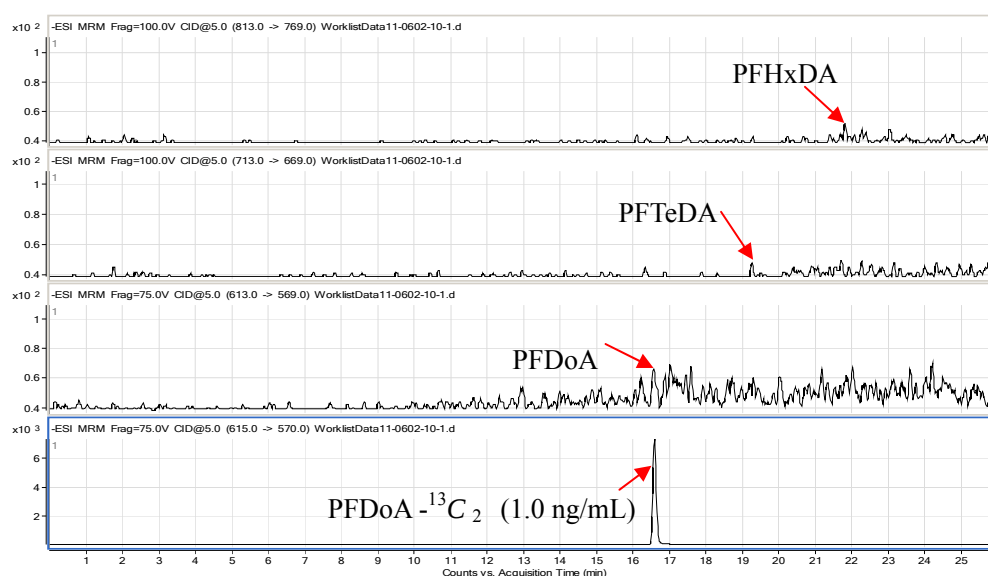


図 14 海水への添加回収試験無添加試料のクロマトグラム

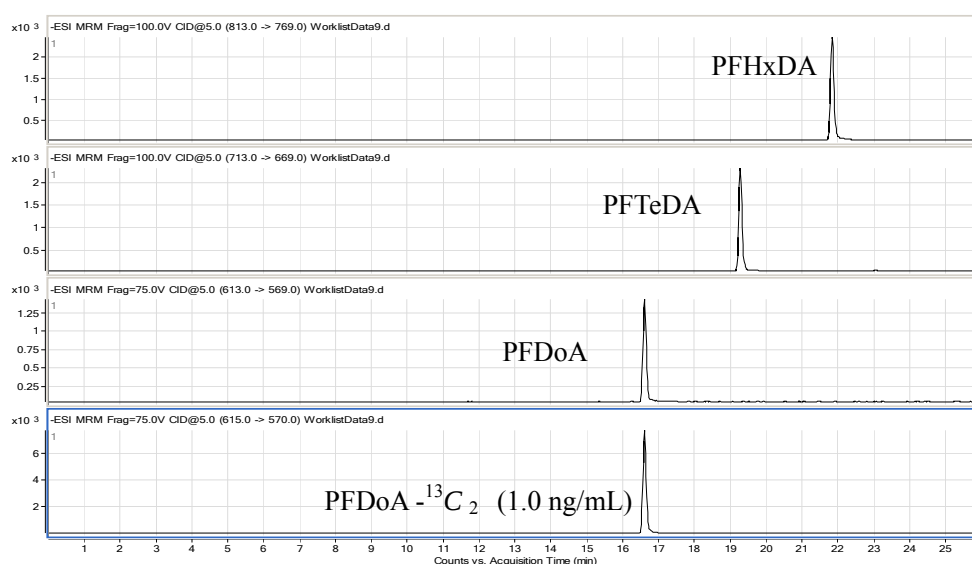


図 15 海水への添加回収試験 0.50 ng/L 添加試料のクロマトグラム

〔分解性スクリーニング試験〕

分解性スクリーニング試験結果からは、分解性は認められなかった。

表 10 分解性スクリーニング試験結果

	pH	初期濃度 (ng/mL)	1 時間後の残存率 (%)	7 日後の残存率 (%)	
				暗所	明所
PFDoA	5	0.008	100	98	-
	7	0.008	100	100	97
	9	0.008	100	100	-
PFTeDA	5	0.008	100	100	-
	7	0.008	100	98	99
	9	0.008	100	100	-
PFHxDA	5	0.008	100	102	-
	7	0.008	100	102	101
	9	0.008	100	99	-

〔保存性試験〕

保存性試験結果は、良好であった。

表 11 保存性試験結果

試料名	物質名	初期濃度 (ng/mL)	残存率 (%)		
			7 日間	14 日間	1 か月
河川水	試料	PFDoA	0.008	103	-
		PFTeDA	0.008	96	-
		PFHxDA	0.008	101	-
	粗抽出液	PFDoA	0.008	-	103
		PFTeDA	0.008	-	98
		PFHxDA	0.008	-	94
海水	試料	PFDoA	0.008	99	-
		PFTeDA	0.008	96	-
		PFHxDA	0.008	99	-
	粗抽出液	PFDoA	0.008	-	100
		PFTeDA	0.008	-	97
		PFHxDA	0.008	-	95
標準液	試料換算して いない MDL の 10 倍程度	PFDoA	0.20	-	100
		PFTeDA	0.20	-	98
		PFHxDA	0.20	-	99
	検量線 最高濃度	PFDoA	20.0	-	102
		PFTeDA	20.0	-	100
		PFHxDA	20.0	-	101

〔環境試料の分析例〕

県内北上川河川水（舟田橋上流 図 3）及び三陸海岸海水（碁石海岸 図 14）からは、対象物質は検出されなかった。

【評価】

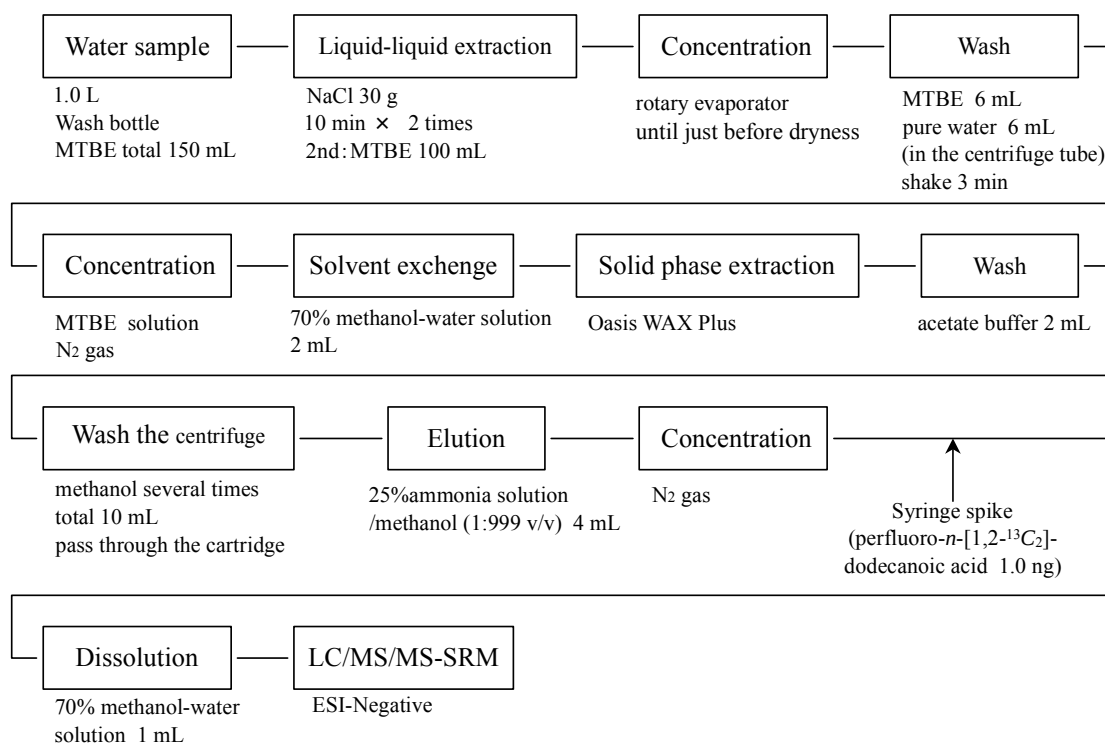
本分析法で用いた LC/MS/MS による分析対象物質の IDL は、0.0078～0.0086 ng/mL（試料換算 0.0078～0.0086 ng/L）であり 0.02～20.0 ng/mL の濃度範囲で直線性 ($r^2 > 0.998$) が確認された。また、本法における分析対象物質の MQL は、0.036～0.059 ng/L であった。河川水 1 L に対象物質をそれぞれ 0.05 ng 添加した時の回収率も良好 (84.6～98.6%) であった。以上の結果から、本法により、水中に 0.1 ng/L レベル（分析法開発目標値）で存在するペルフルオロドデカン酸、ペルフルオロテトラデカン酸、ペルフルオロヘキサデカン酸の同時定量に適用できるものと判断される。

【担当者連絡先】

所属先名称 : 岩手県環境保健研究センター
所属先住所 : 〒020-0852 盛岡市飯岡新田 1-36-1
TEL : 019-656-5666 FAX : 019-656-5667
担当者名 : 佐々木和明、八重樫香、菊池 彰
E-mail : s-kazuaki@pref.iwate.jp、ka-gashi@pref.iwate.jp、
aki-kikuti@pref.iwate.jp

**Perfluorododecanoic acid (PFDoA), Perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA)
Perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA)**

This method provides procedures for determination of perfluorododecanoic acid (PFDoA), perfluorotetradecanoic acid (PFTeDA) and perfluorohexadecanoic acid (PFHxDA) in water samples using liquid chromatography/tandem quadrupole mass spectrometry (LC/MS/MS). A measured volume of sample, approximately 1 L, is extracted with *t*-butyl methyl ether using a separatory funnel. The *t*-butyl methyl ether extract is concentrated until just before dryness using rotary evaporator. The residue in the flask is dissolved with 6 mL *t*-butyl methyl ether, moved to the polypropylene centrifuge tube, and washed with 6 mL pure water. After the layer of water is removed, *t*-butyl methyl ether solution is concentrated to dryness by N₂ gas purge, and solved with 2 mL of 70% methanol-water solution. This solution is passed through a preconditioned solid phase extraction cartridge (Oasis WAX Plus), and then the cartridge is washed with 2 mL of acetate buffer (pH=4). Next, the inside of emptying polypropylene centrifugation tube is washed by the methanol several times (total volume 10 mL). After passing this 10mL methanol through the cartridge, the adsorbed analytes in the cartridge are eluted with 4 mL of 25% ammonia solution/methanol (1:999 v/v). The eluate is concentrated to dryness by N₂ gas purge, and dissolved with 1 mL of 70% methanol-water solution. Perfluoro-*n*- [1,2-¹³C₂]-dodecanoic acid is added to the sample solution as a syringe spike, and determined by LC/MS/MS-SRM (ESI-negative). The method detection limit (MDL) and the method quantification limit (MQL) are 0.014 and 0.036 ng/L (PFDoA), 0.021 and 0.053 ng/L (PFTeDA) and 0.023 and 0.059 ng/L (PFHxDA). The averages of recoveries (n=7) from river water (added 0.05 ng) were 84.6% (PFDoA), 98.6% (PFTeDA) and 85.6% (PFHxDA). The relative standard deviation was 8.6% (PFDoA), 10.8% (PFTeDA) and 13.8% (PFHxDA). Using this method, the target compounds in river water (Kitakami river) and sea water (Goishi seacoast) were not detected.



物質名	分析法フローチャート	備考
[1] ペルフルオロドデカン酸(PFDoA) [2] ペルフルオロテトラデカン酸(PFTeDA) [3] ペルフルオロヘキサデカン酸(PFHxDA)	【水質】 <pre> graph LR A[水質試料 1.0 L 試料容器洗い込み MTBE 総量 150 mL] --> B[液々抽出 NaCl 30 g 10 min 振とう 2回 2回目 : MTBE 100 mL] B --> C[濃縮 ロータリーエバポレーター 乾固直前] C --> D[再溶解 MTBE 6 mL] D --> E[洗浄 精製水 6 mL 3 min 振とう] E --> F[水層除去 パースツールピペット] F --> G[MTBE層濃縮 N₂気流下] G --> H[転溶 70% メタノール 2 mL] H --> I[固相抽出 Oasis WAX Plus] I --> J[洗浄 酢酸緩衝液 2 mL] J --> K[容器洗浄 メタノール 数回 total 10 mL 固相に通す] K --> L[溶出 25%アモニア水/メタノール (1/999) 4 mL] L --> M[濃縮 N₂気流下] M --> N[転溶 70% メタノール 1 mL シリシスパイク (perfluoro-n-[1,2-¹³C₂]- dodecanoic acid 1.0 ng)] N --> O[LC/MS/MS-SRM ESI-Negative] </pre>	分析原理： LC/MS/MS-SRM ESI-Negative 検出下限値： 【水質】(ng/L) [1] 0.014 [2] 0.021 [3] 0.023 分析条件： 機器 LC: AgilentLC 1200 MS: Agilent 6410 カラム Eclipse Plus C-18 2.1 mm×100 mm、 1.8 μm