

2 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA を含む PFAS 13 物質の分析法開発

－単一試験室による妥当性確認－

眞鍋典子¹, 橋本良美²

キーワード 有機ふっ素化合物, PFHxS, PFNA, 汚泥肥料, 液体クロマトグラフタンデム質量分析法

1. はじめに

ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物(以下,「PFAS」という.)は1万種類以上の物質が存在するとされており,撥水・撥油性,熱・化学的安定性等の性質を示すことから,コーティング剤,泡消火剤など^{1, 2)}に幅広く利用されてきた. PFASの結合は強固で,環境中において難分解性,高蓄積性であり生体への有害性が懸念されているため^{3~5)},現在は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)及び化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)でペルフルオロオクタンスルホン酸(以下,「PFOS」という.),ペルフルオロオクタン酸(以下,「PFOA」という.)及びペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下,「PFHxS」という.)の3物質が規制対象となっている^{6, 7)}. 加えて,令和7年6月にPOPs条約において,新たに長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA,炭素数9~21)が廃絶対象となり,化審法においても第一種特定化学物質に指定する方針が示された⁸⁾.

汚泥肥料中のPFOS及びPFOAの分析法は,令和3年度に室間共同試験による妥当性確認を実施し,肥料等試験法(2025)⁹⁾に収載されている. 食品分野ではPFASのうち,国際的に食品中の実態把握が必要な化合物として,PFOS及びPFOAの他にPFHxS及びペルフルオロノナン酸(以下,「PFNA」という.)を加えた4物質について調査が開始され¹⁰⁾,肥料分野においても4物質の分析法を開発する必要性が生じている.

このため,農林水産省消費・安全局農産安全管理課より,汚泥肥料中のPFHxS及びPFNAの分析法の開発を要請され,令和4年度にPFOS及びPFOAの分析法で測定が可能であることを確認したPFAS 16物質(Table 1-1, 1-2 参照)¹¹⁾のうち,PFOS及びPFOAを除く,PFAS 14物質について,肥料等試験法(2025)(8.7.a)有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法を用いた単一試験室による妥当性を確認したので,その概要を報告する.

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部(現)名古屋センター肥料検査課

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

Table 1-1 List of PFAS included in the recent study (Sulfonic acid)

Compound	Abbreviation	Carbon ^{a)}	Chemical formula
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C4	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
Perfluoropentanesulfonic acid	PFPeS	C5	CF ₃ (CF ₂) ₄ SO ₃ H
Perfluorohexanesulfonic acid	PFHxS	C6	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
Perfluoroheptanesulfonic acid	PFHpS	C7	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C8	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
Perfluorononanesulfonic acid	PFNS	C9	CF ₃ (CF ₂) ₈ SO ₃ H
Perfluorodecanesulfonic acid	PFDS	C10	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H

a) Number of carbon

Table 1-2 List of PFAS included in the recent study (Carboxylic acid)

Compound	Abbreviation	Carbon ^{a)}	Chemical formula
Perfluorobutanoic acid	PFBA	C4	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C5	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C6	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	C7	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C8	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH
Perfluorononanoic acid	PFNA	C9	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
Perfluorodecanoic acid	PFDA	C10	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
Perfluoroundecanoic acid	PFUdA	C11	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
Perfluorododecanoic acid	PFDoA	C12	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH

a) Number of carbon

2. 材料及び方法

1) 試料の収集及び調製

保有する汚泥肥料を分析し、対象の PFAS 14 物質、加えて PFOS 及び PFOA の濃度が検出下限¹¹⁾未満である汚泥肥料 4 点(主原料別に下水汚泥 1 点, し尿汚泥 2 点, 工業汚泥 1 点)を試料とした。それぞれ 40 °C で約 70 時間乾燥した後、超遠心粉碎機で目開き 500 μm のスクリーンを通過するまで粉碎し、混合して分析用試料を調製した。分析用試料は、ポリエチレン製袋に入れて輪ゴムで密閉し、直射日光を避け、常温で保存した。

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS): SHIMADZU LCMS-8045
分離用カラム: GL-Sciences InertSustain C18 HP(内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 μm)
ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18
(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 μm)
ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)
- (2) 超音波発生器: Yamato 8510
- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000
- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000
- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL

- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg
- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS (アルファベット順)
- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット
- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサー TRIO TM-2N
- (10) 目盛付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL
- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠心管 15 mL メタルフリータイプ
- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル (300 μ L), セプタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ
- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL
- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル
- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット (146 mm)
- (16) 超遠心粉碎機: Retsch ZM 200

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置 (MILLIPORE Milli-Q Integral 5) を用いて精製した超純水 (比抵抗値 18 M Ω cm 以上) を使用した. JIS K 0557 に規定する A4 の水
- (2) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用 (5000 倍濃縮) (富士フイルム和光純薬)
- (3) メタノール (器具洗浄用): 試薬特級 (富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル (溶離液用): LC-MS 用 (富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水: 試薬特級 (濃度 (NH₃) 質量分率 28 %) (富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸: 試薬特級 (濃度 (HCOOH) 質量分率 98 % 以上) (富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用 (富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液 (10 mmol/L): 酢酸アンモニウム溶液 (1 mol/L) を水で 100 倍に希釈した.
- (9) PFAS 標準液 (2000 ng/mL): PFAC-MXC (PFAS 21 物質, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液 (200 ng/mL): PFAS 標準液 (2000 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて PFAS 標準液 (200 ng/mL) を調製した.
- (11) PFAS 標準液 (100 ng/mL, 10 ng/mL 及び 1 ng/mL): PFAS 標準液 (200 ng/mL) 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線まで水を加えて PFAS 標準液 (100 ng/mL) を調製した. PFAS 標準液 (100 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えて PFAS 標準液 (10 ng/mL) を調製した. PFAS 標準液 (10 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール: 水 (1+1) を加えて PFAS 標準液 (1 ng/mL) を調製した.
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液 (50 μ g/mL): M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液 (50 μ g/mL): M8PFOA (Perfluoro-n-[¹³C₈]-octanoic acid 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液 (50 μ g/mL): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL) (WELLINGTON)
- (15) ¹³C₉-PFNA 内標準液 (50 μ g/mL): M9PFNA (Perfluoro-n-[¹³C₉]-nonanoic acid 1.2 mL)

(WELLINGTON)

(16) $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (50 $\mu\text{g/mL}$) 各 1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) を調製した。

(17) ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA 内標準液 (1 $\mu\text{g/mL}$) 各 10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し、標線までメタノールを加えて ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) を調製した。

(18) ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL): ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノール: 水 (1+1) を加えて ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した。

(19) 検量線用混合標準液 (0.1 ng/mL ~ 50 ng/mL): PFAS 標準液 (100 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し、標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた。PFAS 標準液 (10 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を添加し、標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた。PFAS 標準液 (1 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり、 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し、標線までメタノール: 水 (1+1) を加えた。最終的に段階的に 9 濃度調製し、分析に使用した。

(20) 分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL): ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した。

(21) 添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL), (10 ng/mL), (2 ng/mL), (1 ng/mL): PFAS 標準液 (2000 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 20 倍に希釈し、添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL) を調製した。添加回収試験用 PFAS 標準液 (100 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 10 倍及び 50 倍に希釈し、添加回収試験用 PFAS 標準液 (10 ng/mL, 2 ng/mL) を調製した。添加回収試験用 PFAS 標準液 (10 ng/mL) の一定量をメタノールで正確に 10 倍に希釈し、添加回収用 PFAS 標準液 (1 ng/mL) を調製した。

4) 試験操作

汚泥肥料中の PFAS の分析は、肥料等試験法 (2025) の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法に準じて実施した。本分析法で測定が可能な 16 物質のうち、妥当性が確認されていない 14 物質 (PFHxS, PFNA, PFBS, PFPeS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFDA, PFUdA, PFDaA) について単一試験室による妥当性確認を実施した。なお、令和 3 年度に妥当性を確認した PFOS 及び PFOA についても併せて分析を実施したことから、上記 14 物質に加えて以降の結果に含めた (全 16 物質)。内標準物質として、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA の 4 物質を使用した。

(1) 抽出

分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり 50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に入れ、分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた。(※)メタノール 15 mL 及びギ酸 0.1 mL を加え、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理し、遠心力 1700×g で 5 分間遠心分離し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した。さら

に、(※)以下の操作を 2 回繰返し、上澄み液をねじ口試験管(B)に合わせた。ねじ口試験管(B)の目盛までメタノールを加え、抽出液とした。

(2) クリーンアップ

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール(1+100)約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水(1+1)約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり水 5 mL を加えて混合し、遠心力 $1700 \times g$ で 5 分間遠心分離した後、上澄み液を弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。ねじ口試験管をメタノール-水(1+1)約 5 mL で洗浄し、洗液を同じカラムに負荷した。その後カラムをメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、液面が充てん剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール(1+100)2 mL を加え、充てん剤の上端に達するまで流出させた。目盛付きガラス試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール(1+100)4 mL をカートリッジカラムに加えて PFAS 及び各内標準物質を溶出させた。

窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付けて 0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加えて試験管ミキサーで振り混ぜた後、更に 1 mL の目盛まで水を加えて試験管ミキサーで振り混ぜ、1.5 mL 共栓遠心沈殿管に入れた。遠心力 $10\,000 \times g$ で 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 16 物質(Table 2-2)のうち、PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA は各内標準物質を使用し、PFOS、PFHxS 以外のスルホン酸系化合物は $^{13}\text{C}_8$ -PFOS を、PFOA、PFNA 以外のカルボン酸系化合物は $^{13}\text{C}_8$ -PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出(MRM)クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け($1/x^2$)検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度(ng/mL)を求め、汚泥肥料中の各 PFAS の濃度($\mu\text{g/kg}$)を算出した。参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した。

Table 2-1 Operating conditions of LC-MS/MS

[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series

Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)

Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 μ m)

Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 μ m)

Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile

Gradient program: 0 min (20 %B) $\rightarrow$ 2 min (20 %B) $\rightarrow$ 15 min (100 %B) $\rightarrow$
15.1 min (20 %B) $\rightarrow$ 20 min (20 %B)

Flow rate: 0.3 mL/min

Column temperature: 40 °C

Injection volume: 5 μ L

[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045

Ionization: Electrospray ionization (ESI)

Mode: Negative

Probe voltage: -1 kV

DL temperature: 200 °C

Heat block temperature: 300 °C

Interface temperature: 300 °C

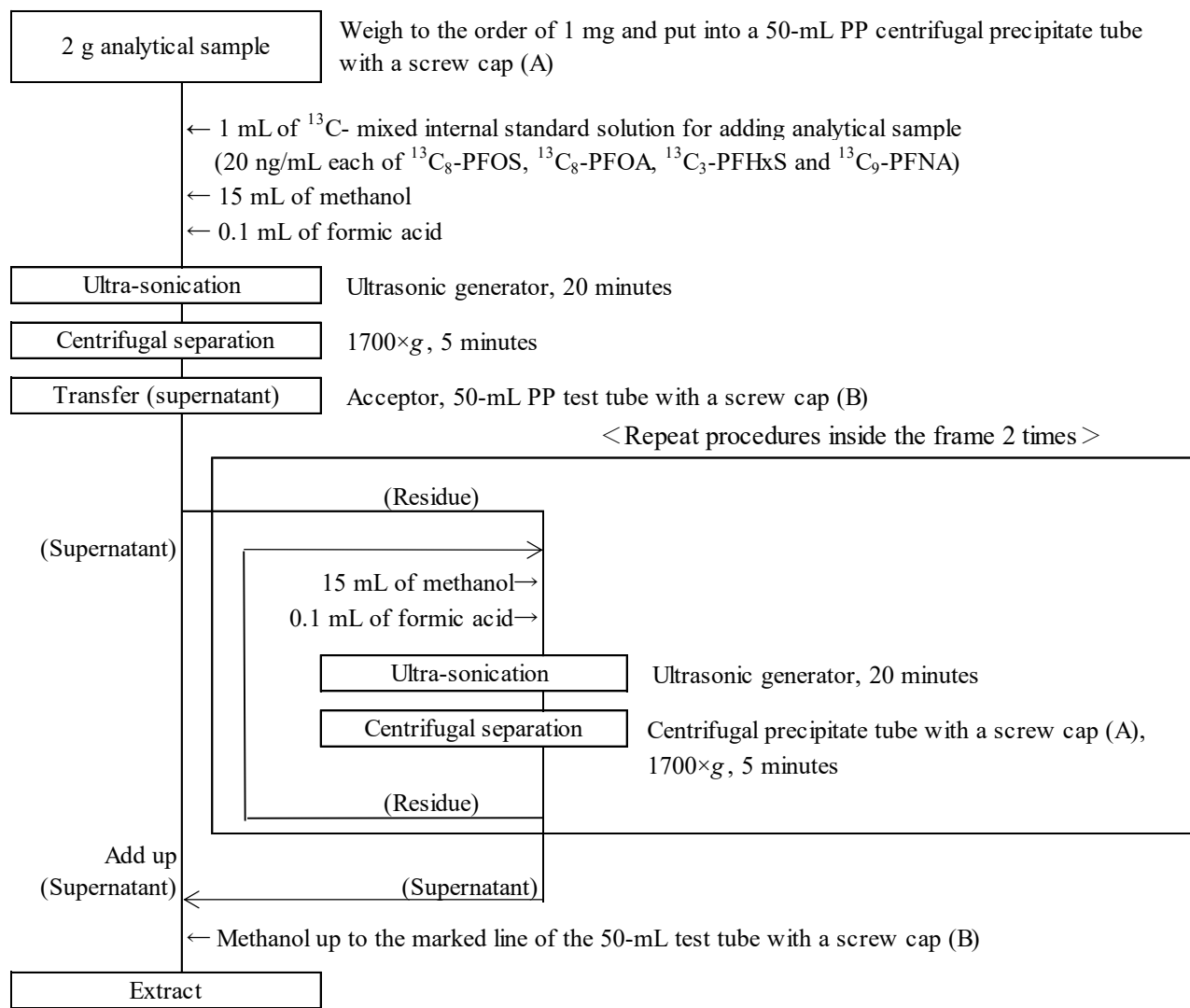
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min

Drying gas flow: 5.0 L/min

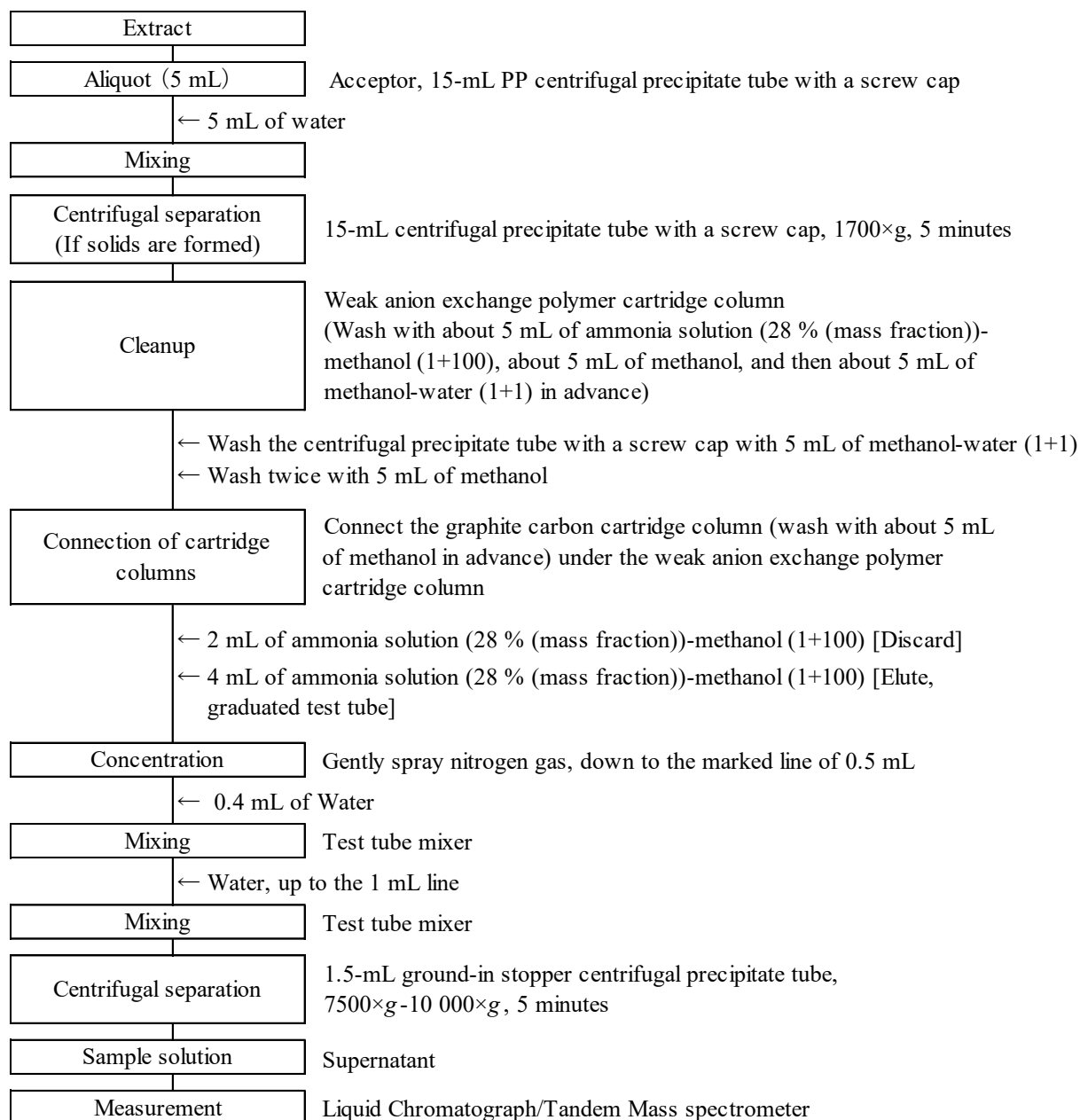
Heating gas flow: 15.0 L/min

Table 2-2 MRM parameters for detection of PFAS

Compound	For determination			For validation		
	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (eV)
¹³ C ₈ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
¹³ C ₈ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
¹³ C ₃ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
¹³ C ₉ -PFNA	472.0	427.0	11.0	472.0	223.0	17.0
PFBS	299.0	80.0	39.0	299.0	99.0	30.0
PFPeS	349.0	80.0	38.0	349.0	99.0	31.0
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
PFHpS	448.9	80.0	52.0	448.9	98.9	40.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
PFNS	549.0	80.0	62.0	549.0	99.0	45.0
PFDS	599.0	80.0	74.0	599.0	99.0	54.0
PFBA	213.0	169.0	10.0	—	—	—
PFPeA	263.0	219.0	8.0	—	—	—
PFHxA	313.0	269.0	8.0	313.0	119.0	19.0
PFHpA	363.0	319.0	10.0	363.0	169.0	17.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0
PFDA	513.0	469.0	11.0	513.0	269.0	19.0
PFUdA	563.0	519.0	8.0	563.0	269.0	18.0
PFDoA	613.0	569.0	12.0	613.0	169.0	25.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Extract procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in sludge fertilizers (Cleanup and measurement procedures)

5) 検討内容

(1) LC-MS/MS の測定条件の検討

肥料等試験法(2025)の測定条件に従って分析し、内標準物質として新たに追加した $^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$ 及び $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}$ については ^{13}C -混合内標準液(200 ng/mL)を用いてモニターイオンや測定条件の最適化を実施した。また、検量線用混合標準液(20 ng/mL)及び試料溶液(汚泥肥料)について、2. 4) (3)に従って測定して得られたクロマトグラムを確認した。

(2) 検量線の直線性の確認

検量線用混合標準液(分析対象の PFAS 16 物質を各 0.1 ng/mL～50 ng/mL 含有, $^{13}\text{C}_8\text{-PFOS}$, $^{13}\text{C}_8\text{-PFOA}$, $^{13}\text{C}_3\text{-PFHxS}$ 及び $^{13}\text{C}_9\text{-PFNA}$ を各 2 ng/mL 含有)について2回測定し、各 PFAS と内標準物質のピーク

ーク面積比を求め、各 PFAS の濃度及び求めたピーク面積比の重み付け ($1/x^2$) 検量線を作成し、その回帰式の係数、信頼区間及び決定係数を確認した。

(3) 真度の評価(添加回収試験)

真度を評価するため、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)にそれぞれ 1 $\mu\text{g/kg}$, 5 $\mu\text{g/kg}$, 50 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した。

(4) 精度の評価

併行精度及び中間精度を評価するため、汚泥肥料 2 点(主原料:下水汚泥, 工業汚泥)にそれぞれ 5 $\mu\text{g/kg}$, 50 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用い、2 点併行で日を変えて 5 回添加回収試験を実施した。

(5) 定量下限等の推定

定量下限及び検出下限の推定を行った。各 PFAS の検量線用標準液の最小濃度は 0.1 ng/mL (分析試料中各 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 相当量)であり、いずれの SN 比も 10 を超えていた。このことから、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)に 0.5 $\mu\text{g/kg}$ 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 7 点併行で分析し、併行試験の結果及び試料溶液の SN 比を基にして、定量下限及び検出下限を推定した。

3. 結果及び考察

1) LC-MS/MS の測定条件の検討

最適化した測定条件を用いて、検量線用混合標準液 (20 ng/mL) 及び試料溶液 (汚泥肥料) について、2. 4) (3) に従って測定して得られたクロマトグラムを Figure 1-1 及び Figure 1-2 に示した。PFHxS のピークの保持時間は約 10.2 分で、試料溶液に含まれていた PFHxS の分岐異性体のピークを分離できた。PFNA のピークの保持時間は約 10.5 分で、試料溶液に含まれていた PFNA の分岐異性体のピークを分離できた。また、PFHxS, PFNA 以外の PFAS 14 物質のうち、分岐異性体のピークを持つ 8 物質についても試料溶液中の分岐異性体のピークを分離できた (Figure 1-3)。

2) 検量線の直線性

検量線用混合標準液の測定結果から、各 PFAS 濃度及び各 PFAS と内標準物質とのピーク面積比の重み付け ($1/x^2$) 検量線を作成し、その回帰式の係数、信頼区間及び決定係数を Table 3 に示した。PFAS 16 物質の検量線のパラメータは、いずれも肥料等試験法附属書 A¹²⁾ に示されている基準を満たしていた。参考として、PFHxS 又は PFNA の濃度とピーク面積比の検量線を Figure 2-1 及び Figure 2-2 にそれぞれ示した。

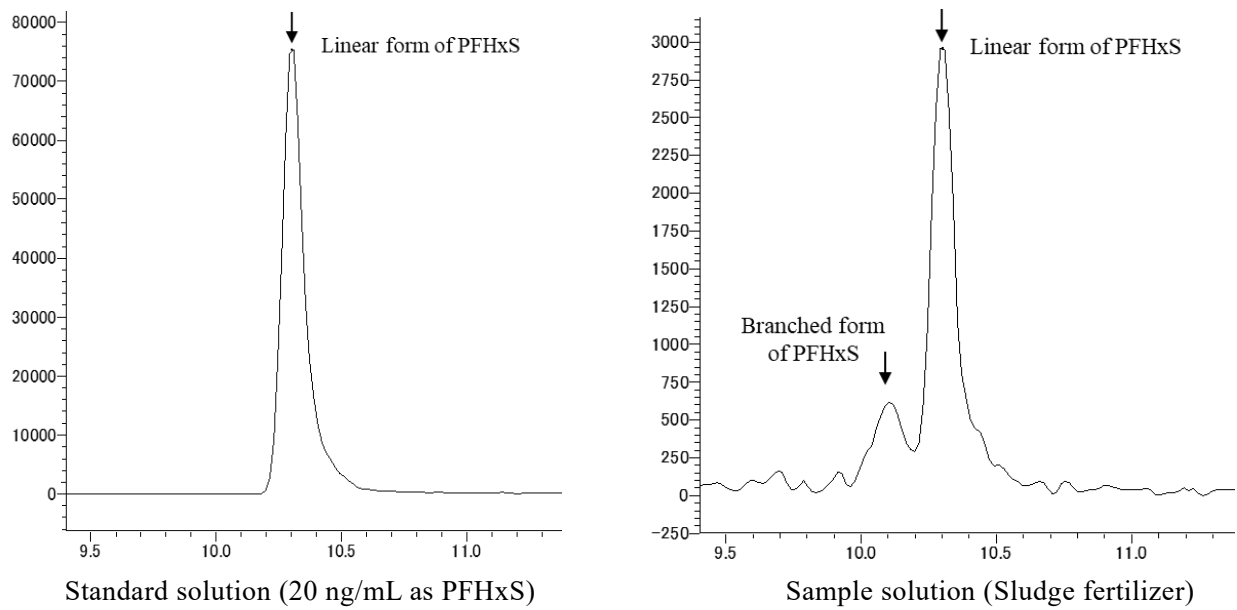


Figure 1-1 MRM chromatogram of PFHxS

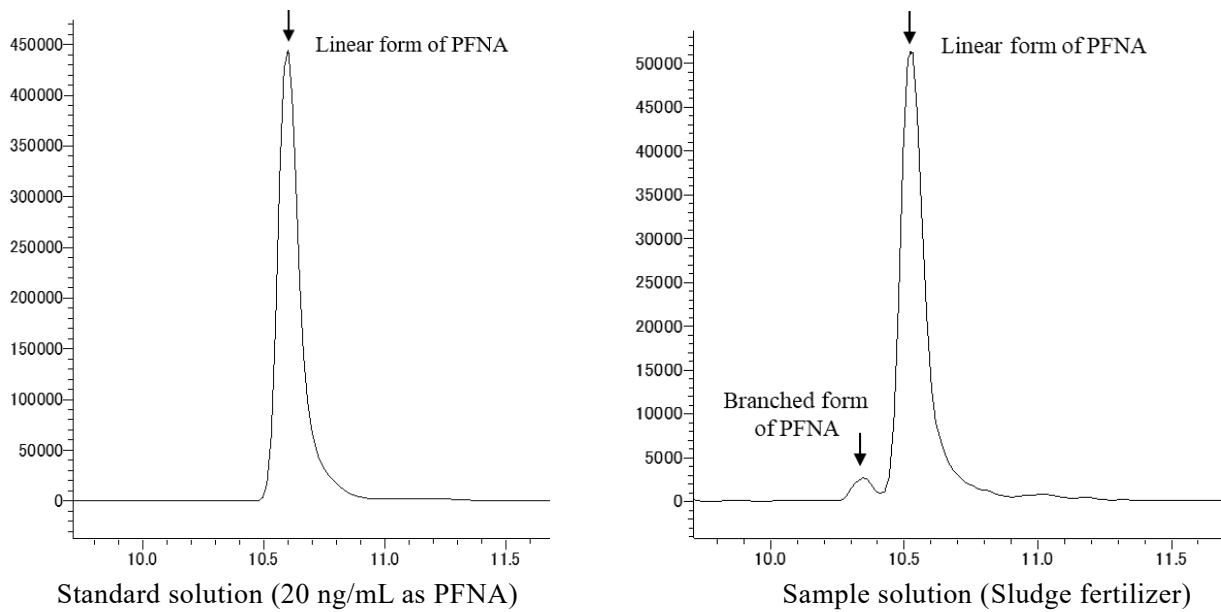


Figure 1-2 MRM chromatogram of PFNA

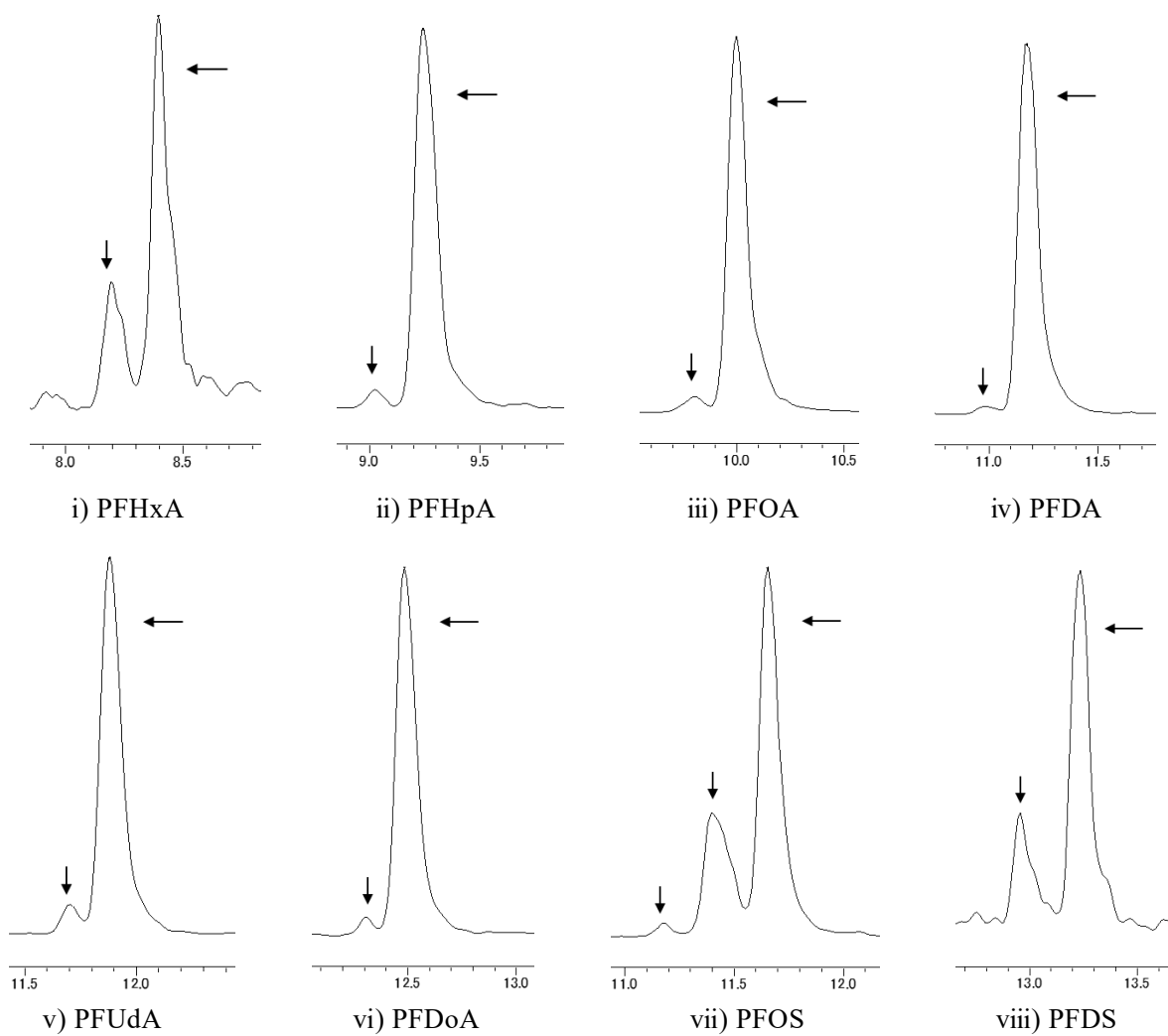


Figure 1-3 Example of MRM chromatogram of sample solution in which branched isomers are detected

← : Linear form of PFAS ↓ : Branched form of PFAS

Table 3 Calibration curve

Compound	Range (ng/mL)	Internal standard ^{a)}	Linear equation ^{b)}		Confidence interval of a ^{c)d)}		Coefficient of determination ^{e)} r^2
			Inclination b	Intercept a	Lower limit	Upper limit	
PFBS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.551	0.002	-0.012	0.016	0.997
PFPeS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.625	0.008	-0.011	0.027	0.995
PFHxS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_3$ -PFHxS	0.426	-0.005	-0.024	0.014	0.990
PFHpS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.412	-0.003	-0.015	0.009	0.996
PFOS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.528	0.004	-0.010	0.017	0.997
PFNS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.573	-0.002	-0.017	0.013	0.997
PFDS	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	0.561	-0.005	-0.021	0.010	0.996
PFBA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.442	-0.001	-0.011	0.009	0.997
PFPeA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.642	-0.004	-0.013	0.005	0.999
PFHxA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	1.057	0.000	-0.023	0.023	0.998
PFHpA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.932	-0.003	-0.021	0.015	0.998
PFOA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.739	0.002	-0.009	0.013	0.999
PFNA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_9$ -PFNA	0.289	0.001	-0.004	0.006	0.999
PFDA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.449	-0.003	-0.010	0.004	0.999
PFUdA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.391	0.001	-0.011	0.013	0.995
PFDoA	0.1 - 50	$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	0.466	-0.004	-0.023	0.014	0.992

a) Calibration standard solution contains 2 ng/mL ^{13}C -labeled mixed internal standard (PFOS, PFOA, PFHxS and PFNA)

b) Linear equation $y=bx+a$

c) 95% confidence interval

d) Recommended criteria shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A (lower limit $\leq 0 \leq$ upper limit)

e) Coefficient of determination usable as calibration curve shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A ($r^2 \geq 0.99$)

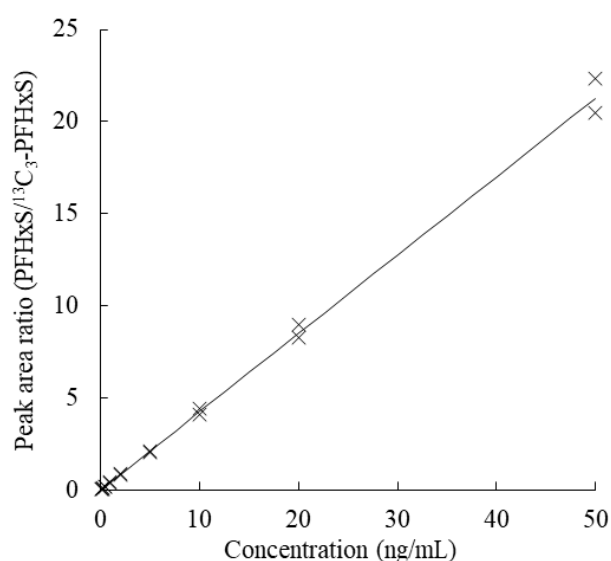


Figure 2-1 Calibration curve of PFHxS

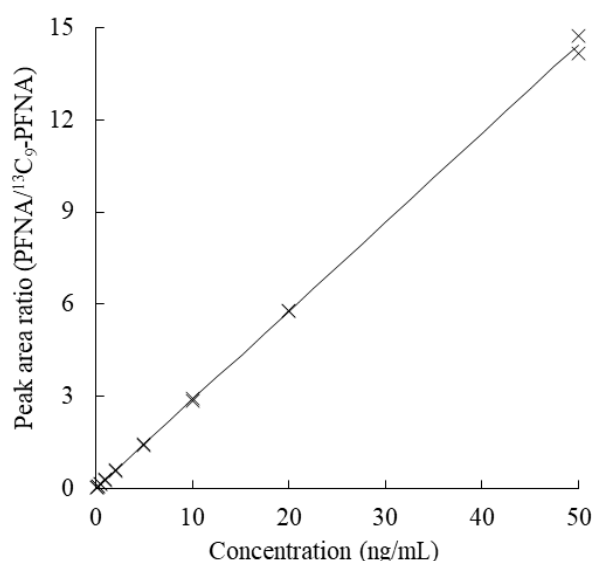


Figure 2-2 Calibration curve of PFNA

3) 添加回収試験による真度の評価

真度を評価するため、汚泥肥料(主原料:し尿汚泥)にそれぞれ 1 µg/kg, 5 µg/kg, 50 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用いて 3 点併行で添加回収試験を実施した。3 点併行分析の平均値を求め、その値の既定値に対する割合を求めて真度を評価し、その結果を Table 4-1 及び 4-2 に示した。PFAS 16 物質のうち、PFDoA を除く 15 物質について、試料中の添加濃度 1 µg/kg～50 µg/kg の範囲での回収率は 70.1 %～100.5 %と肥料等試験法附属書 A に真度の目標として示されている回収率の範囲内であった。しかし、PFDoA の試料中の添加濃度 1 µg/kg～50 µg/kg の範囲における回収率は 57.7 %～60.5 %であり、目標を満たさなかったため、以降の検討からは除外した。

Table 4-1 Result of recovery test (Sulfonic acid)

Compound	Concentration ^{a)} (µg/kg)	Mean ^{b)} (µg/kg)	Recovery rate ^{c)} (%)	Criteria ^{d)} (%)
PFBS	1	0.87	87.5	60-125
	5	4.20	83.9	60-125
	50	41.4	82.9	70-120
PFPeS	1	0.96	95.6	60-125
	5	4.54	90.8	60-125
	50	40.1	80.3	70-120
PFHxS	1	0.93	93.1	60-125
	5	4.59	91.9	60-125
	50	43.3	86.5	70-120
PFHpS	1	0.94	93.6	60-125
	5	4.50	90.1	60-125
	50	41.6	83.1	70-120
PFOS	1	0.89	88.8	60-125
	5	4.33	86.7	60-125
	50	41.2	82.4	70-120
PFNS	1	0.88	87.7	60-125
	5	4.51	90.2	60-125
	50	39.1	78.2	70-120
PFDS	1	0.72	71.8	60-125
	5	3.96	79.2	60-125
	50	35.1	70.1	70-120

a) The concentration of PFASs in the spiked sample

b) Mean value ($n=3$)

c) Recovery rate (%) = $b/a \times 100$

d) Tolerance range of recovery rate as the target of trueness shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

Table 4-2 Result of recovery test (Carboxylic acid)

Compound	Concentration ^{a)} (µg/kg)	Mean ^{b)} (µg/kg)	Recovery rate ^{c)} (%)	Criteria ^{d)} (%)
PFBA	1	0.97	97.3	60-125
	5	4.45	89.0	60-125
	50	42.3	84.6	70-120
PFPeA	1	0.90	90.1	60-125
	5	4.32	86.3	60-125
	50	42.0	84.1	70-120
PFHxA	1	0.98	97.7	60-125
	5	4.42	88.4	60-125
	50	42.9	85.7	70-120
PFHpA	1	1.01	100.5	60-125
	5	4.45	89.0	60-125
	50	42.7	85.4	70-120
PFOA	1	0.89	88.5	60-125
	5	4.48	89.7	60-125
	50	43.3	86.6	70-120
PFNA	1	0.99	99.3	60-125
	5	4.49	89.8	60-125
	50	42.5	85.0	70-120
PFDA	1	0.91	91.5	60-125
	5	4.07	81.4	60-125
	50	40.4	80.8	70-120
PFUdA	1	0.76	76.5	60-125
	5	3.69	73.8	60-125
	50	36.8	73.6	70-120
PFDoA	1	0.58	58.2	60-125
	5	2.88	57.7	60-125
	50	30.2	60.5	70-120

a) The concentration of PFASs in the spiked sample

b) Mean value ($n=3$)

c) Recovery rate (%) = $b/a \times 100$

d) Tolerance range of recovery rate as the target of trueness shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

4) 添加回収試験による中間精度及び併行精度の確認

併行精度及び中間精度を確認するため、汚泥肥料 2 点(主原料:下水汚泥, 工業汚泥)にそれぞれ 5 µg/kg, 50 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加した試料を用い, 2 点併行で日を変えて 5 回, 添加回収試験を実施した. その結果を Table 5-1 及び 5-2 に, 一元配置分散分析によって得られた併行精度及び中間精度を Table 6 に示した. 汚泥肥料中の PFHxS の平均値は 4.99 µg/kg 及び 47.8 µg/kg,

併行精度 (RSD_r) は 5.0 % 及び 3.3 %, 中間精度 ($RSD_{I(T)}$) は 6.2 % 及び 3.6 % であった. PFNA の平均値は 5.20 $\mu\text{g/kg}$ 及び 50.0 $\mu\text{g/kg}$, 併行精度 (RSD_r) は 3.4 % 及び 0.8 %, 中間精度 ($RSD_{I(T)}$) は 3.4 % 及び 1.7 % であった. 分析した PFAS 15 物質すべてで, いずれの精度も肥料等試験法附属書 A に示されている精度の許容範囲以内であった. なお, 回収率から推定された真度はいずれの化合物も目標範囲内であった.

Table 5-1 Individual result of repeatability test on different days for precision evaluation (Sulfonic acid) ($\mu\text{g/kg}$)

Compound	Sludge fertilizer sample	Test days				
		1	2	3	4	5
PFBS	Sewage sludge	5.18	4.92	4.62	5.04	4.89
		4.90	4.76	4.11	4.70	4.44
	Industrial sludge	45.3	44.9	42.5	42.4	40.7
		43.0	46.7	43.7	41.9	42.3
PFPeS	Sewage sludge	5.50	5.53	4.78	5.08	4.93
		5.52	5.18	4.13	5.06	4.34
	Industrial sludge	47.4	45.6	43.6	44.3	43.1
		47.7	46.3	43.8	44.9	44.1
PFHxS	Sewage sludge	4.45	5.13	5.09	5.16	5.19
		4.79	4.89	5.36	5.29	4.57
	Industrial sludge	47.5	49.4	48.0	47.5	46.2
		43.9	49.0	49.2	48.2	49.3
PFHpS	Sewage sludge	5.16	5.31	5.11	5.28	4.71
		5.39	4.95	4.61	4.86	4.93
	Industrial sludge	48.6	46.2	44.5	47.3	46.0
		46.2	49.7	44.3	49.1	47.3
PFOS	Sewage sludge	5.36	4.96	5.22	5.15	4.82
		5.57	4.87	4.84	4.98	4.66
	Industrial sludge	47.7	46.1	45.5	46.0	44.4
		46.0	47.6	45.9	47.2	46.7
PFNS	Sewage sludge	4.80	4.52	4.54	4.77	4.60
		4.93	4.46	5.14	4.67	4.38
	Industrial sludge	44.6	43.1	42.6	45.2	42.2
		43.0	42.8	43.4	45.3	45.8
PFDS	Sewage sludge	3.95	3.89	4.39	4.16	4.24
		4.85	4.14	4.99	4.37	4.18
	Industrial sludge	42.5	35.7	42.3	41.5	37.7
		39.0	36.6	39.7	41.5	42.5

Table 5-2 Individual result of repeatability test on different days for precision evaluation (Calboxylic acid) (µg/kg)

Compound	Sludge fertilizer sample	Test days				
		1	2	3	4	5
PFBA	Sewage sludge	5.49	5.25	4.90	5.33	4.89
		5.61	5.17	4.59	5.00	5.14
	Industrial sludge	49.7	48.7	46.5	44.9	44.4
		46.5	48.3	43.9	46.6	45.1
PFPeA	Sewage sludge	5.31	5.37	5.00	5.36	4.95
		5.27	5.27	4.74	5.10	5.13
	Industrial sludge	47.6	49.0	45.9	44.9	45.2
		44.4	49.4	44.3	46.2	45.6
PFHxA	Sewage sludge	5.60	5.70	5.37	5.58	5.24
		5.67	5.48	5.01	5.28	5.45
	Industrial sludge	50.8	49.7	47.4	46.9	46.7
		47.5	50.3	44.8	48.4	46.6
PFHpA	Sewage sludge	5.52	5.32	5.07	5.29	4.96
		5.74	5.19	4.81	5.17	5.11
	Industrial sludge	51.8	49.9	47.7	47.3	47.3
		48.6	49.8	46.0	48.1	47.7
PFOA	Sewage sludge	5.37	5.47	5.02	5.38	5.13
		5.47	5.40	5.02	5.19	5.18
	Industrial sludge	50.7	50.2	49.2	48.5	48.1
		48.7	49.5	46.2	49.0	48.8
PFNA	Sewage sludge	5.04	5.06	5.34	5.33	5.28
		5.30	5.33	5.05	5.05	5.20
	Industrial sludge	51.6	50.0	49.5	50.2	49.8
		50.8	49.7	48.5	50.3	49.9
PFDA	Sewage sludge	4.71	4.32	4.76	4.71	4.72
		5.04	4.43	5.20	4.77	4.96
	Industrial sludge	45.9	43.4	46.8	44.5	44.8
		42.6	43.9	44.4	47.8	47.3
PFUdA	Sewage sludge	4.12	3.59	4.26	4.21	4.17
		4.47	3.94	5.26	4.17	4.54
	Industrial sludge	41.6	36.9	44.1	42.6	39.9
		39.2	37.1	38.6	43.3	43.8

Table 6 Statistical analysis of replicate test results for precision evaluation

Compound	Sludge fertilizer sample	Mean ^{a)} <i>m</i>	Repeatability precision			Intermediate precision		
			<i>s_r</i> ^{b)}	<i>RSD_r</i> ^{c)}	<i>CRSD_r</i> ^{d)}	<i>s_{I(T)}</i> ^{e)}	<i>RSD_{I(T)}</i> ^{f)}	<i>CRSD_{I(T)}</i> ^{g)}
		(μg/kg)	(μg/kg)	(%)	(%)	(μg/kg)	(%)	(%)
PFBS	Sewage sludge	4.76	0.26	5.5	11	0.32	6.7	18
	Industrial sludge	43.3	1.1	2.6	11	1.9	4.3	18
PFPeS	Sewage sludge	5.01	0.30	6.0	11	0.50	10.0	18
	Industrial sludge	45.1	0.43	0.9	11	1.7	3.8	18
PFHxS	Sewage sludge	4.99	0.25	5.0	11	0.31	6.2	18
	Industrial sludge	47.8	1.6	3.3	11	1.7	3.6	18
PFHpS	Sewage sludge	5.03	0.26	5.1	11	0.26	5.2	18
	Industrial sludge	46.9	1.5	3.2	11	1.9	4.0	18
PFOS	Sewage sludge	5.04	0.16	3.1	11	0.29	5.8	18
	Industrial sludge	46.3	1.1	2.4	11	1.1	2.4	18
PFNS	Sewage sludge	4.68	0.21	4.5	11	0.24	5.1	18
	Industrial sludge	43.8	1.3	3.0	11	1.3	3.0	18
PFDS	Sewage sludge	4.32	0.36	8.3	11	0.36	8.3	18
	Industrial sludge	39.9	2.1	5.2	11	2.6	6.5	18
PFBA	Sewage sludge	5.14	0.17	3.3	11	0.32	6.2	18
	Industrial sludge	46.5	1.5	3.1	11	2.0	4.3	18
PFPeA	Sewage sludge	5.15	0.13	2.6	11	0.21	4.1	18
	Industrial sludge	46.3	1.2	2.6	11	1.9	4.1	18
PFHxA	Sewage sludge	5.44	0.18	3.3	11	0.22	4.1	18
	Industrial sludge	47.9	1.4	3.0	11	1.9	4.0	18
PFHpA	Sewage sludge	5.22	0.13	2.5	11	0.28	5.4	18
	Industrial sludge	48.4	1.2	2.5	11	1.7	3.6	18
PFOA	Sewage sludge	5.26	0.075	1.4	11	0.18	3.5	18
	Industrial sludge	48.9	1.2	2.4	11	1.2	2.5	18
PFNA	Sewage sludge	5.20	0.18	3.4	11	0.18	3.4	18
	Industrial sludge	50.0	0.41	0.8	11	0.85	1.7	18
PFDA	Sewage sludge	4.76	0.19	4.1	11	0.27	5.7	18
	Industrial sludge	45.1	1.8	4.1	11	1.8	4.1	18
PFUdA	Sewage sludge	4.27	0.37	8.7	11	0.44	10.4	18
	Industrial sludge	40.7	2.3	5.5	11	2.8	6.8	18

a) Total mean value (number of test days (5) × number of replication (2))

b) Repeatability standard deviation

c) Repeatability relative standard deviation

d) The tolerance criteria* of the repeatability precision

e) Intermediate standard deviation

f) Intermediate relative standard deviation

g) The criteria* of the intermediate precision

* The criterias shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

5) 定量下限等の推定

PFAS 15 物質の検量線用標準液の最小濃度は 0.1 ng/mL (分析試料中各 0.5 µg/kg 相当量) であり、いずれの SN 比も 10 を超えていた。このことから、肥料等試験法附属書 A の手順に従って定量下限等を推定するために、汚泥肥料 (主原料: し尿汚泥) に 0.5 µg/kg 相当量の添加回収試験用 PFAS 標準液を添加して 7 点併行で分析し、併行試験の結果及び試料溶液の SN 比を基にして、PFAS 15 物質についてそれぞれ定量下限及び検出下限を推定した (Table 7)。その結果、Table 7 に示す PFAS 15 物質の定量下限は 0.2 µg/kg ~ 0.9 µg/kg と推定され、そのうち、PFHxS の定量下限は 0.6 µg/kg 程度、PFNA の定量下限は 0.3 µg/kg 程度と推定された。

Table 7 Result of estimation of the minimum limit of quantification

Compound	Replicate test ^{a)}						SN ratio ^{a)}		Estimation of LOQ
	Concentration ^{b)} (µg/kg)	Mean ^{c)} (µg/kg)	s_r ^{d)} (µg/kg)	Recovery (%)	LOQ ^{e)} (µg/kg)	LOD ^{f)} (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	LOD (µg/kg)	
PFBS	0.5	0.47	0.020	93.8	0.3	0.08	0.5	0.2	0.5
PFPeS	0.5	0.54	0.036	107.7	0.4	0.2	0.9	0.3	0.9
PFHxS	0.5	0.61	0.053	122.2	0.6	0.3	0.4	0.2	0.6
PFHpS	0.5	0.51	0.036	102.1	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5
PFOS	0.5	0.48	0.039	95.7	0.4	0.2	0.5	0.2	0.5 ^{g)}
PFNS	0.5	0.43	0.041	86.9	0.5	0.2	0.5	0.2	0.5
PFDS	0.5	0.43	0.070	85.5	0.7	0.3	0.5	0.2	0.7
PFBA	0.5	0.60	0.020	120.3	0.2	0.08	0.6	0.2	0.6
PFPeA	0.5	0.54	0.019	108.0	0.2	0.08	0.2	0.06	0.2
PFHxA	0.5	0.61	0.016	123.0	0.2	0.07	0.2	0.04	0.2
PFHpA	0.5	0.59	0.025	118.8	0.3	0.1	0.2	0.04	0.3
PFOA	0.5	0.58	0.034	116.9	0.4	0.2	0.2	0.04	0.4 ^{h)}
PFNA	0.5	0.55	0.024	110.6	0.3	0.1	0.2	0.05	0.3
PFDA	0.5	0.54	0.008	107.1	0.08	0.03	0.2	0.04	0.2
PFUdA	0.5	0.45	0.017	89.3	0.2	0.07	0.3	0.08	0.3

a) The Procedure shown in Testing Methods for Fertilizers (2025) Annex A

b) The concentration of PFAS in the spiked sample

c) Mean value ($n=7$)

d) Repeatability standard deviation

e) Minimum limit of quantitation

f) Minimum limit of detection

g) Estimated LOQ of PFOS in 2021 was 0.5 µg/kg

h) Estimated LOQ of PFOA in 2021 was 0.5 µg/kg

4. まとめ

肥料等試験法(2025)の 8.7.a) 有機ふっ素化合物-高速液体クロマトグラフタンデム質量分析法で測定可能な PFAS 16 物質のうち、分析法の妥当性が確認されていない 14 物質(PFHxS, PFNA, PFBS, PFPeS, PFHpS, PFNS, PFDS, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFDA, PFUdA, PFDoA)について単一試験室による妥当性確認を実施したところ、PFDoA を除く 13 物質において、次のとおり分析法として十分な性能を有していることを確認した。また、令和 3 年度に妥当性を確認した PFOS 及び PFOA についても併せて分析を実施し、当該分析法が十分な妥当性を有していることを改めて確認した。

(1) 新たに追加した内標準物質($^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA)も含めて測定条件を最適化した。クロマトグラムを確認し、PFHxS, PFNA 及び他 14 物質のピークの分離、加えて分岐異性体を持つ化合物は分岐異性体のピークを分離できることを確認した。

(2) 検量線用混合標準液(分析対象の PFAS 16 物質を各 0.1 ng/mL~50 ng/mL 含有、 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA, $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 及び $^{13}\text{C}_9$ -PFNA を各 2 ng/mL 含有)について 2 回測定し、各 PFAS 濃度と内標準物質に対するピーク面積比について一次回帰分析を用いて検量線を作成した。回帰式の切片の 95 %信頼区間に原点(0)が含まれ、決定係数 r^2 は 0.990~0.999 であり、検量線の直線性を確認した。

(3) 汚泥肥料を用いて添加回収試験により真度を評価した結果、PFHxS, PFNA 及び他 13 物質(PFDoA を除く)において、試料中各 1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~50 $\mu\text{g}/\text{kg}$ の濃度範囲で回収率は 70.1 %~100.5 %であり、いずれも肥料等試験法附属書 A に真度の目標として示されている回収率の範囲内であった。なお、PFDoA はこの目標を満たさなかったため(回収率 57.7 %~60.5 %), 以降の検討から除外した。

(4) 併行精度及び中間精度を評価するために、2 種類の汚泥肥料を用いて 2 濃度 2 点併行で日を変えて 5 回分析した結果、PFHxS, PFNA 及び他 13 物質の併行精度(RSD_r)は 0.8 %~8.7 %, 中間精度($RSD_{I(T)}$)は 1.7 %~10.4 %であり、いずれも肥料等試験法附属書 A に示されている精度の許容範囲以内であった。

(5) 当該分析法において、PFHxS 及び PFNA の定量下限はそれぞれ 0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度、0.3 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度、そして他 13 物質の定量下限は 0.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~0.9 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と推定された。

文 献

- 1) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，1~2 (2011)
< <https://www.env.go.jp/recycle/misc/pfos/tptc.pdf> >
- 2) 独立行政法人製品評価技術基盤機構，経済産業省製造産業局化学物質課，厚生労働省医薬・生活衛生局医薬品審査管理課化学物質安全対策室：製品含有化学物質のリスク評価，ペルフルオロオクタン酸(PFOA)，7~9 (2020)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 環境省：PFOS, PFOA に関する Q&A 集(2024 年 8 月時点)，1~5(2024)
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，2~3 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 9 巻，[12]ペルフルオロオクタン酸

及びその塩, 2~3 (2011)

< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h23-01/pdf/chpt1/1-2-2-12.pdf> >

6) 経済産業省: POPs 条約 < https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops.html >

7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構: 化審法データベース(第 1 種特定化学物質)

< https://www.nite.go.jp/chem/jcheck/list6.action?category=211&request_locale=ja >

8) 環境省: 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 対象物質を化審法第一種特定化学物質に指定することについて(令和 7 年度第 3 回薬事審議会化学物質安全対策部会化学物質調査会 資料 1)

< <https://www.env.go.jp/content/000323032.pdf> >

9) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2025), 771~783

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >

10) 農林水産省: 令和6年度国産農畜水産物の PFAS 含有実態調査の結果について

< <https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/PFAS/attach/pdf/index-8.pdf> >

11) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

< <http://www.famic.go.jp/ffis/fert/rrf/obj/rrf15-07.pdf> >

12) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2025) 附属書 A

< http://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025_fuzokusho_A.pdf >

**Development of Determination Method for PFAS 13 Compounds including PFHxS and
PFNA in Sludge Fertilizer
using Liquid Chromatograph/Tandem Mass Spectrometer (LC-MS/MS)
– Single Laboratory Validation –**

MANABE Noriko¹ and HASHIMOTO Yoshimi²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department
(Now) Nagoya Regional Center

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department

Using the analytical method for PFOS and PFOA in sludge fertilizer developed in 2021, we validated the determination of PFHxS, PFNA and 11 other PFAS compounds in sludge fertilizer.

We prepared 3 sludge fertilizer samples containing 1 µg/kg, 5 µg/kg, and 50 µg/kg of each PFAS compound, respectively. The results of triplicate analyses showed that the recovery rate as the target of trueness ranged from 70.1% - 100.5%. We conducted a five-day duplicate analysis using 2 sludge fertilizer samples prepared to contain 5 µg/kg and 50 µg/kg of PFAS compounds in spiked sample, respectively. The mean values, relative standard deviation of repeatability (RSD_r), and relative standard deviation of intermediate ($RSD_{I(T)}$) were 4.27 µg/kg - 50.0 µg/kg, 0.8 % - 8.7 %, 1.7 % - 10.4 %. The lower limits of quantification for these PFAS compounds were estimated 0.2 µg/kg – 0.9 µg/kg.

These results indicated that this analytical method was valid for the determination of PFHxS, PFNA, and other PFAS compounds in sludge fertilizer.

Key words PFAS, PFHxS, PFNA, sludge fertilizer, LC-MS/MS

(Research Report of Fertilizer, **19**, 19-40, 2026)