

厚生労働行政推進調査事業費補助金（食品の安全確保推進研究事業）

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価とその手法開発に関する研究

（H29-食品-指定-010）

平成29年度研究分担報告書

研究分担課題：有害物質（有機フッ素化合物）摂取量推定に不可欠な分析法開発

研究分担者 井之上 浩一

要旨 本研究では、有害物質として、有機フッ素化合物（PFCs）を対象にその摂取量推定を検討することとした。PFCsは、フッ素を構造に多数含み、撥水・撥油性を示し、様々な生活用品に利用されている。また、近年では食品からの曝露と疾患との関連性も危惧されており、早急なモニタリング調査が望まれている。そこで、液体クロマトグラフィータンデム質量分析法（LC-MS/MS）による分析法開発を実施した。昨年度、設定及び入手可能な標準品を参考にLC-MS/MS分析を検討した結果、ESI-ネガティブモード及びC₈系分離カラムを用いることで、良好な一斉測定が可能であった。本手法を用いて、食品分析へ応用することとした。昨年度の国際的食品モニタリング調査より、魚介試料の代表として、マグロを用いて検討することとした。また、目標定量限界値を0.1 ng/gとし、試料量を10 gに対して、濃縮して100 μLまで可能であった。試料からの抽出にはアセトニトリル、脱脂にはヘキサンを用いた。その後、本試験溶液の精製には、Presep PFC- が有効であることが分かった。本カートリッジを用いて検討した結果、炭素鎖C₂もしくはC₃以下では殆ど保持されない、また、長い場合C₁₂以上になると溶出が困難であることが判明した。これらの検討より、食品からの前処理を構築することとした。

A. 研究目的

有機フッ素化合物（Perfluorocompounds: PFCs）は、その一部に残留性有機汚染物質（POPs）の減少を目的とする製造・使用・輸出入の制限を有する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）へ掲載され、日本においても、化学物質の審査および製造などの規制に関する法律（化審法）の第一種特定化学物質、特定化学物質の環境への排出量の把握および管理の改善の促進に関する法律（PRTR 法）の第一種指定化学物質に指定されている。その一方で、国際レベルでは、食品に残留し、ヒト曝露の一因になっている事が危惧されている。特に近年米国ハーバード大学より報告された事例では、PFCsのヒト曝露は、明らかな食品摂取（特に魚介類、ポップコーン

など）から、血液レベルを上昇させ、2型糖尿病と関連することを示唆している（図1）¹⁾。また、妊娠初期のPFCs曝露は、母体および胎児の甲状腺機能に影響を与えることも報告している²⁾。いずれも、2018年に発表された研究内容であり、今後も食品の曝露と具体的な疾患や生体機能への影響が議論されていくものと思われる。一方で、日本国内では、環境汚染モニタリングや野生生物などの実態調査が主課題となっている。そのなか、北海道大学の研究チームが、国内の妊娠におけるPFCs曝露において、4歳児まで調査した結果、感染性疾患との関連性を明らかにした（図2）³⁾。つまり、今後のPFCs関連は、曝露実態とヒト疾患の具体的な要因となり得るかを議論し、解明していくことに焦点をあてている。そのために

は、具体的にリスクの高い妊娠期にどのような食事スタイルを推奨するのか、PFCsを極力曝露しない食材・食品は何かなどを具体的な分析評価のもと、示す必要性がある。そこで、本研究では、PFCsの食品曝露に関する傾向を立証するため、それに不可欠な分析法の開発を検討することとした。

現在までに報告されているPFCsの分析法を総括するとその殆どが液体クロマトグラフィータンデム質量分析法(LC-MS/MS)によるエレクトロスプレーイオン化法(ESI)のネガティブモードを利用している。例えば、近年の報告では、対象試料からアセトニトリル抽出し、C₁₈系の固相抽出により精製を行い、逆相系カラムによるLC-MS/MS分析を実施している⁴⁾。そこで、本研究では、既報を参考として、LC-MS/MSを用いた食品試料(魚介類など)からの分析法開発を検討することとした。

B. 研究方法

標準品:今回、分析対象としたPFCsの略名、構造式、分子量、入手試薬メーカーおよび純度を表1に示す。また、その際に用いた内標準物質も示す。

試薬:本実験に用いた試薬は、アセトニトリル(和光純薬社製)、メタノール(和光純薬社製)、*n*-ヘキサン(和光純薬社製)、ギ酸(和光純薬社製)、アンモニア水(和光純薬社製)、酢酸アンモニウム(和光純薬社製)である。

標準溶液の調製方法:PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUdA、PFDoA、PFTTrDA、PFTeDA、PFHxS、PFOSはメタノールを用いて、1000 μg/mL(ppm)の標準原液に調製した。PFBS、PFHpS、ipPFNS、PFDS、PFDoS、NaDONA、F-53は、50 ppmの標準原液とした。また、ipPFNAは45 ppmに調製した。検量線用標準溶液は、各標準原液からメタノールで希釈し、100

ng/mL(ppb)の混合液を調整した。その後、本溶液を段階的に希釈し、検量線用標準溶液を調製した。

遠心分離機:日立社製 CF15RN
ホモジナイザー:SPEC社製 2010 Geno/Grinder
固相抽出カラム:和光純薬社製 Presep[®] PFC-(60 mg/3 mL)
LC装置:Waters社製 Acquity H Class
MS装置:Waters社製 Xevo TQD

移動相には、20 mM 酢酸アンモニウム水溶液(A)/アセトニトリル(B)を使用し、A/B:80/20(2 min)から5/95(20 min)のグラジエントモードで送液した。

カラム:GLサイエンス社製 Inertsil C8-4HP(2.1 × 100 mm, 粒子径 3 μm,)
カラム温度:40
流速:0.2 mL/min
注入量:10 μL

MS装置:測定条件は、エレクトロスプレーイオン化法(ESI:ネガティブモード)で行った。
Capillary voltage: 2.0 kV
Extractor voltage: 3 V
RF lens voltage: 2.5 V
Source temperature: 150°C
Desolvation temperature: 400°C
Cone/desolvation gas flows: 50/800 L/hr
MS/daughter scan ranges: *m/z* 50 to 1200
Cone voltage: 15-50 V
Collision energy: 15-50 eV

食品の前処理の検討:食品試料10 gに対して、1%ギ酸アセトニトリル溶液15 mL、ヘキサン5 mLを加えて、2010 Geno/Grinder(1600 rpm、15分間)によりホモジナイズを行う。添加回収実験のときは、食品試料に50 ppbの混合標準溶液を100 μL添加し、

室温で 30 分程度馴染ませてから抽出操作を実施した。また、その際、適時、内標準物質溶液も添加している。ホモジナイズの後、試料溶液を遠心分離機で 12000 rpm で 20 分間行い、上清を別の遠心管に移した。本操作は、3 回繰り返した。その後、ヘキサン層は除き、アセトニトリル層を濃縮し、3 mL 程度とした。その溶液に 0.5%ギ酸水溶液を 20 mL 程度加えて混合した。

次に、精製過程を実施する。精製には、和光純薬社製 Presep[®] PFC- を用いた。コンディショニングには、メタノール 5 mL 及び 0.5%ギ酸水溶液 5 mL で行った。その後、上記の抽出溶液をカラムに添加した。抽出液を通過後、精製水 5 mL でカラムの洗浄を行い、溶出には 1%アンモニアメタノールもしくはアセトニトリルで行った。本溶液を濃縮乾固し、メタノール/水(50/50, v/v)100 μ L に希釈した。本溶液を遠心分離し、LC-MS/MS へ注入した。

C. 研究結果

C.1. LC-MS/MS の基礎的な検討

LC-MS/MS を利用した PFCs の分析法は様々な応用例が報告されている。2014 年、Tang らの報告では、ギ酸アンモニウムを移動相に添加し、逆相分配モードの分離カラムにより、ESI-ネガティブモードによる multiple reaction (MRM) mode による食用オイル、豚脂質の分析を行っている⁵⁾。今回、本報告を参考として、LC-MS/MS の分析法を検討した。表 1 には、それぞれの分析対象を示し、それぞれのイオン化条件を表 2 に示す。いずれも、既報⁵⁾とほぼ同じようなイオン化条件およびモニタリングイオンとなった。本条件を用いて、分離検討を行った結果、GL サイエンス社製の Inertsil C8-4HP を用いて、MRM モードによる測定が達成できた。その後、本条件を用いて、検量線と検出限界などを算出した。検量線は、図 3 に示す。また、検出限界は表 2 に示す。以上より、LC-MS/MS の基礎的な検討が実施

できた。

C.2. 食品試料からの前処理の検討

前年度の国際的食品モニタリングの報告のメタ解析の結果、各食品において、定量限界値 0.1 ng/g 程度に設定する必要がある。また、特に魚介類に注目している報告が多く、その検出率も高かった。それに加え、調理により、PFCs 濃度が上昇すること、卵、牛乳など哺乳類由来の食品の曝露評価も行う必要があることが結論で得られている。そこで、初めにマグロ試料を用いた前処理の検討を行い、それを基盤に様々な食品試料へ展開することとした。

今回検討した食品試料の前処理過程を図 4 に示す。一般的に食品からの抽出は、酸性条件下、アセトニトリルで行い、脱脂を含めて、ヘキサンを用いた。ホモジナイズ後、上精を取り、ヘキサンで脱脂した。本溶液を様々な固相抽出カートリッジで検討した。一般的に用いられる C₁₈ 系および OASIS-HLB 固相抽出カートリッジを検討した結果、いずれも回収率が 10%以下となり、良好な結果を得ることができなかった。そこで、本研究では、PFCs 専用の和光純薬社製 Presep PFC- を用いることとした。精製水を用いて、カートリッジの検討した結果、炭素鎖が短い C₂F₅COOH では全く保持されず、他の PFCs と同じ条件では不可能であった。そのうえ、殆どの国際的食品曝露の検討では、対象から外れているため、本検討においても、除外することとした。また、炭素鎖が長いもの(C₁₇F₃₅FCOOH)は逆に保持が強く、メタノールもしくはアセトニトリルでは溶出することができなかった。そこで、本分析の対象は、炭素鎖 3~12 程度とすることとした。さらに、PFOSA は、塩基性化合物であり、物理的性質が全く異なり、他の PFCs と同じような条件では前処理は困難であった。そこで、関連物質は、NaDONA および F-53B とした。上記の条件により、様々な前処理の検討を行った。そ

の結果、マグロ試料からの添加回収について、以下のような結果を得られた。

「マグロ試料からの回収率の結果」

PFBA (C₃F₇COOH): 不検出

PFHxA (C₅F₁₁COOH): 121.0 ± 8.3%

PFOA (C₇F₁₅COOH): 106.9 ± 11.2%

PFUdA (C₁₀F₂₁COOH): 123.7 ± 10.4%

PFTrDA (C₁₂F₂₇COOH): 123.1 ± 29.4%

PFBS (C₄F₉SO₃H): 97.5 ± 4.0%

PFHxS (C₆F₁₃SO₃H): 104.0 ± 6.8%

PFOS (C₈F₁₇SO₃H): 106.3 ± 9.0%

いずれも n=3 の繰り返し再現性

これらの予備検討の結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性があり、更なる検討が必要である。一方で、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かった。一方で、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなる。そこで、メタノールのみ溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、食品試料によるイオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

D. 考察

昨年度に引き続き、PFCs のヒト曝露調査の結果、近年では具体的な疾患の原因となり得ることが判明し、総合的な食品分析の結果に基づく、リスクアセスメントが必要であることが判明した。そこで、本研究では、既報⁵⁾に従い、LC-MS/MS による PFCs の分析法開発および食品への応用を検討することとした。昨年度の食品リスク評価および標準品の入手などの条件から 25 種類 PFCs を対象に分析法を検討した結果、いずれも良好なイオン化、分離分析、感度を得

ることができた。特に PFCs 分析の特徴としては、ESI-ネガティブイオンモードを用いて、C₈系分離カラムを用いることで有用性を見出した。それにより、良好な分離分析が達成できた。次に、食品の前処理を検討した。今回、魚介類の代表例として、マグロ試料を用いた前処理を検討し、様々な食品へ展開することとする。昨年までの食品モニタリング調査から定量限界値は 0.1 ng/g を目標値とした。また、食品分析に利用する試料量は 10 g 程度とし、濃縮倍率を 100 μL とすることが達成できるものと確定した。抽出には、一般的な酸性条件下、アセトニトリルを用いた。また、脱脂にはヘキサンを用い、3 回程度繰り返した。その後、固相抽出による精製を行うため、様々なカートリッジを検討した結果、Presep PFC- を用いることとした。固相抽出の基礎的検討として、25 種類の PFCs を用いた結果、炭素鎖が 2 および 14 では、良好な保持ができず、今回は対象から外すこととした。さらに、PFOSA は他の PFCs と物理的性質が異なり、同一条件にて、前処理を行うことが困難であった。以上の理由より、炭素鎖 C₃ ~ C₁₃ 程度を分析対象とした。また、その他の PFCs としては、NaDONA および F-53B を対象として検討した。本条件より、マグロ試料を用いた結果、カルボキシル基を有する PFCs では、炭素鎖 3 ではカートリッジに保持されない可能性が分かった。また、スルホン基を有する PFCs では、ある程度炭素が短くても保持されることが分かったが、炭素が長くなるとカートリッジより、溶出され難くなった。そこで、メタノールのみ溶出では、炭素鎖が 10 を超えるとその傾向が観察された。そこで、溶出液にアセトニトリルもしくはそれよりも溶出力の高い溶媒が必要である可能性が示唆された。また、イオン化抑制効果も予想されたため、カートリッジの洗浄に関する必要性も分かった。

E. 結論

本基礎的な検討より、下記のことことが判明した。また、今後はさらなる高精度かつ有用な多種類へ対応できる前処理を構築することが望まれた。

・LC-MS/MSにより、25種類のPFCsの一斉分析が達成できた。

・前処理においては、抽出に酸性条件下、アセトニトリルで行い、ヘキサンによる脱脂も望まれた。

・Presep PFC- を用いる場合、炭素鎖が短いもの(C₂もしくはC₃)では殆ど保持されず、逆に長いもの(C₁₃以上)では、その溶出が困難であることが分かった。

・PFOSAは物性が異なり、同一条件にて前処理を行うことが困難であった。

これらの要点より、様々な食品に対応できるPFCsの前処理法の確立が重要なこととであり、今後、更なる改良と改善を行う必要がある。

F. 研究発表

1. 論文発表
特になし

2. 学会発表
特になし

G. 知的財産権の出願，登録状況
特になし

H. 健康危機情報
特になし

I. 参考文献

1) Sun, Q., Zong, G., Valvi, D., Nielsen, F., Coull, B., Grandjean, P.: Plasma Concentrations of Perfluoroalkyl Substances and Risk of Type 2 Diabetes: A Prospective Investigation among U.S. Women. *Environ. Health Perspect.* 126,

037001. (2018).

2) Preston, E.V., Webster, T.F., Oken, E., Claus Henn, B., McClean, M.D., Rifas-Shiman, S.L., Pearce, E.N., Braverman, L.E., Calafat, A.M., Ye, X., Sagiv, S.K. Maternal Plasma per- and Polyfluoroalkyl Substance Concentrations in Early Pregnancy and Maternal and Neonatal Thyroid Function in a Prospective Birth Cohort: Project Viva (USA). *Environ. Health Perspect.* 126, 027013. (2018).

3) Goudarzi, H., Miyashita, C., Okada, E., Kashino, I., Chen, C.J., Ito, S., Araki, A., Kobayashi, S., Matsuura, H., Kishi, R. Prenatal exposure to perfluoroalkyl acids and prevalence of infectious diseases up to 4years of age. *Environ. Int.* 104, 132-138. (2017).

4) Martín, J., Rodríguez-Gómez, R., Zafra-Gómez, A., Alonso, E., Vilchez, J.L., Navalón, A. Validated method for the determination of perfluorinated compounds in placental tissue samples based on a simple extraction procedure followed by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Talanta* 150, 169-176. (2016).

5) Tang, C., Tan, J., Wang, C., Peng, X. Determination of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in cooking oil and pig adipose tissue using reversed-phase liquid-liquid extraction followed by high performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 1341, 50-56. (2014).

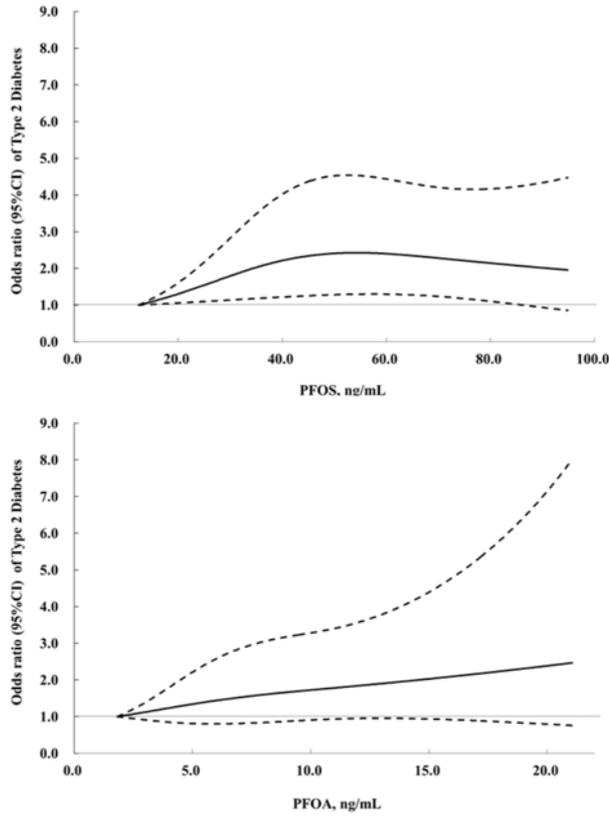


図 1. パーフルオロオクタン酸 (PFOA) およびパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) と 2 型糖尿病との関連性¹⁾

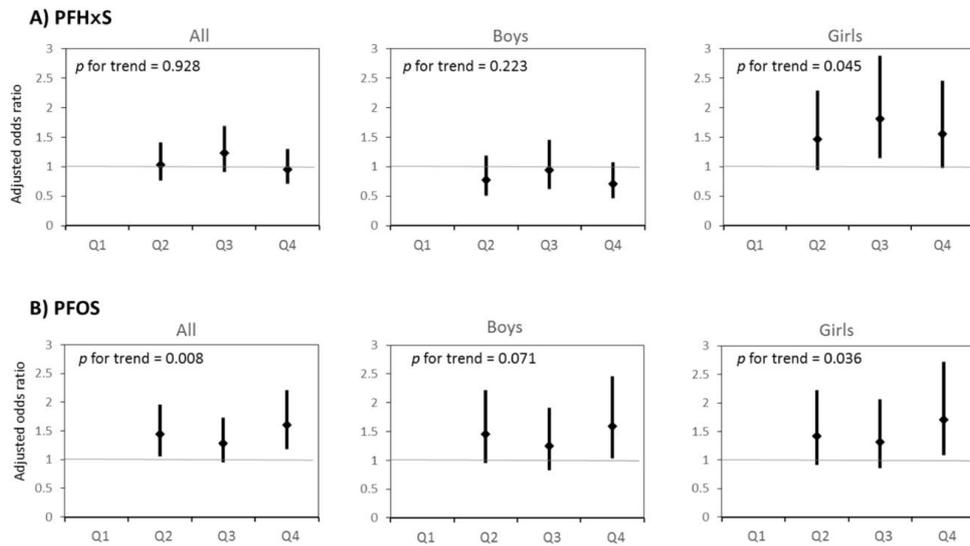
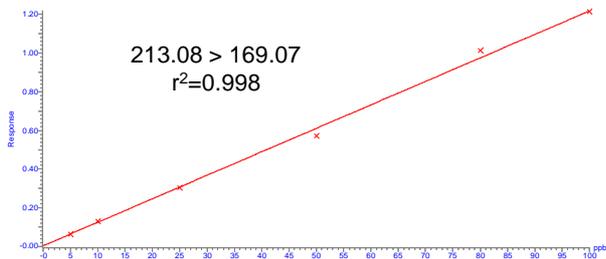
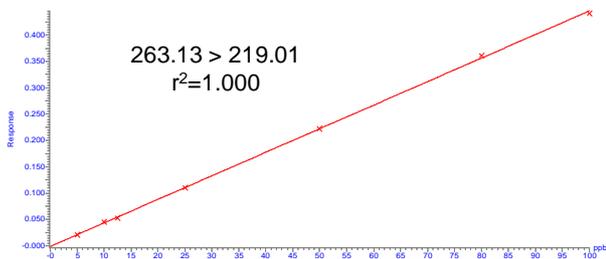


図 2. 感染性疾患と妊娠中の PFCs 血中濃度の関連性³⁾

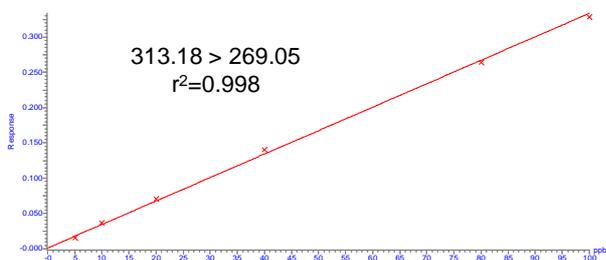
PFBA
 Compound name: PFBA
 Correlation coefficient: $r = 0.999074$, $r^2 = 0.998149$
 Calibration curve: $0.0121407 * x + 0.00408025$
 Response type: Internal Std (Ref 26), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



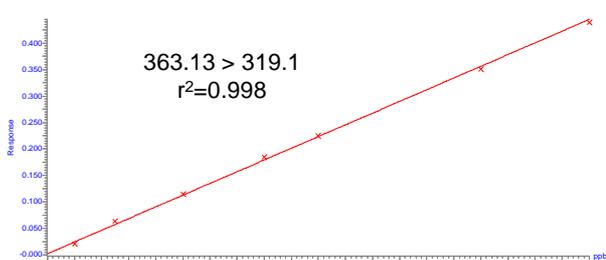
PFPeA
 Compound name: PFPeA
 Correlation coefficient: $r = 0.998825$, $r^2 = 0.999651$
 Calibration curve: $0.00446781 * x + -0.00111894$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



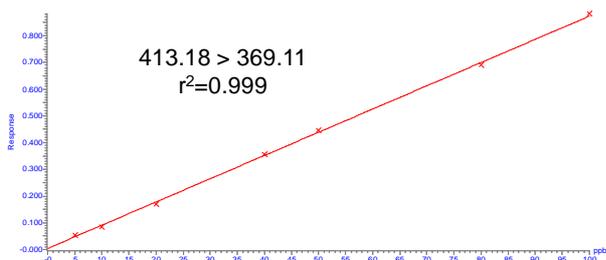
PFHxA
 Compound name: PFHxA
 Correlation coefficient: $r = 0.999230$, $r^2 = 0.998460$
 Calibration curve: $0.00333416 * x + 0.00129392$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



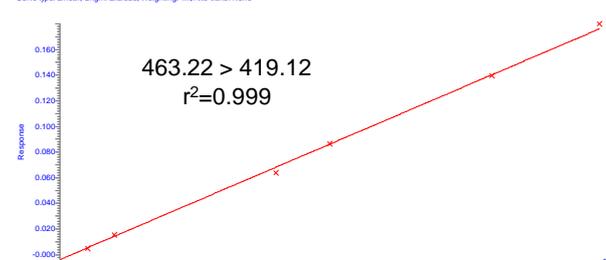
PFHpA
 Compound name: PFHpA
 Correlation coefficient: $r = 0.999054$, $r^2 = 0.998108$
 Calibration curve: $0.00442923 * x + 0.00225479$
 Response type: Internal Std (Ref 27), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



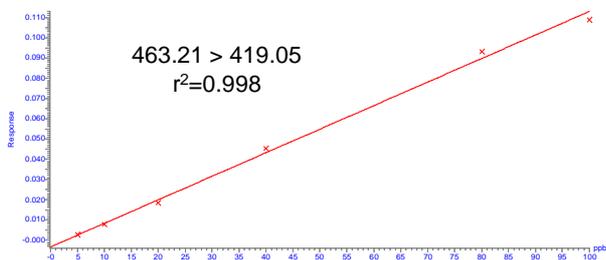
PFOA
 Compound name: PFOA
 Correlation coefficient: $r = 0.999408$, $r^2 = 0.998816$
 Calibration curve: $0.00898666 * x + 0.00418981$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFNA
 Compound name: PFNA
 Correlation coefficient: $r = 0.999321$, $r^2 = 0.998643$
 Calibration curve: $0.00778981 * x + -0.00267987$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



ipPFNA
 Compound name: ipPFNA
 Correlation coefficient: $r = 0.998757$, $r^2 = 0.997515$
 Calibration curve: $0.00118434 * x + -0.00335971$
 Response type: Internal Std (Ref 29), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFDA
 Compound name: PFDA
 Correlation coefficient: $r = 0.998938$, $r^2 = 0.997677$
 Calibration curve: $0.000471307 * x + -0.00115909$
 Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
 Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

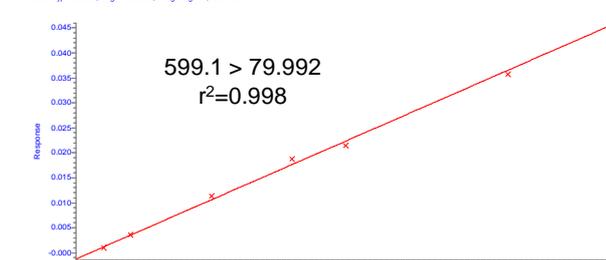
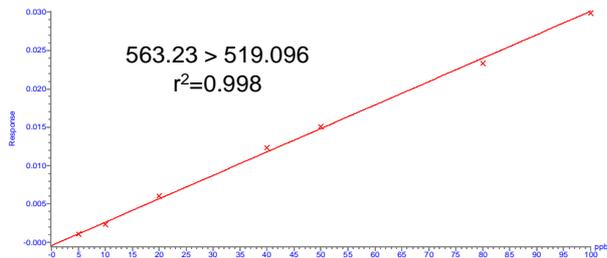


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

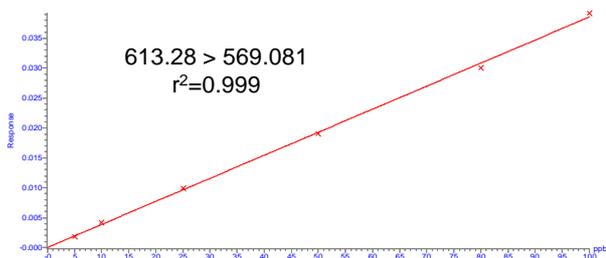
PFUdA

Compound name: PFUdA
Correlation coefficient: $r = 0.999070$, $r^2 = 0.998141$
Calibration curve: $0.000326495 * x + -0.00043817$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



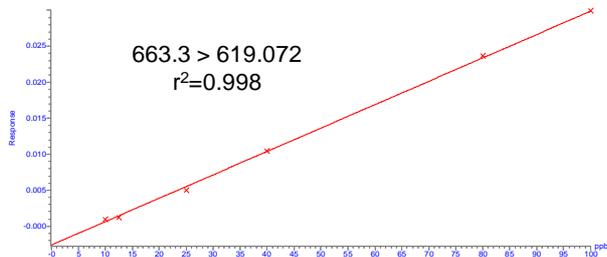
PFDaA

Compound name: PFDaA
Correlation coefficient: $r = 0.999442$, $r^2 = 0.998885$
Calibration curve: $0.000385477 * x + 1.03344e-005$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



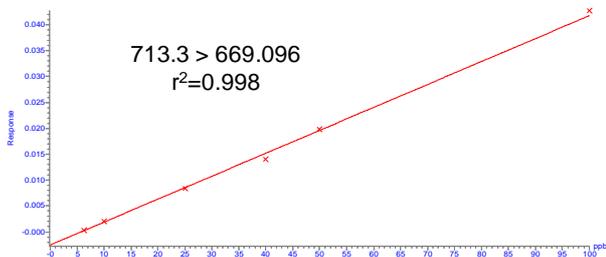
PFTrDA

Compound name: PFTrDA
Correlation coefficient: $r = 0.999001$, $r^2 = 0.998001$
Calibration curve: $0.000326495 * x + -0.00051286$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



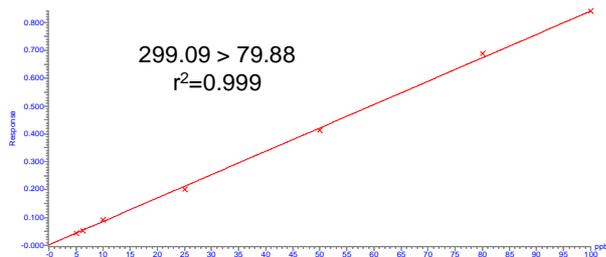
PFTeDA

Compound name: PFTeDA
Correlation coefficient: $r = 0.999161$, $r^2 = 0.998332$
Calibration curve: $0.000443427 * x + -0.00024699$
Response type: Internal Std (Ref 31), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



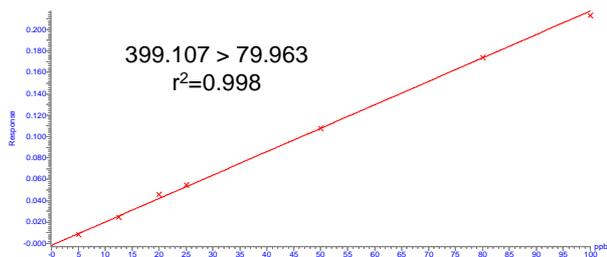
PFBS

Compound name: PFBS
Correlation coefficient: $r = 0.999481$, $r^2 = 0.998963$
Calibration curve: $0.00838528 * x + 0.00234306$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



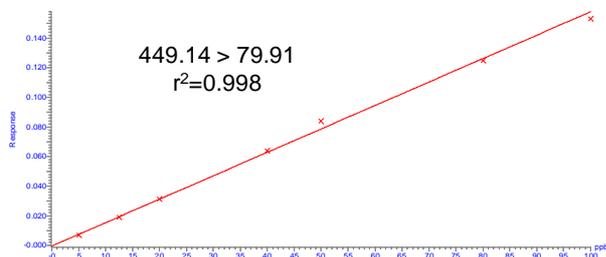
PFHxS

Compound name: PFHxS
Correlation coefficient: $r = 0.999181$, $r^2 = 0.998362$
Calibration curve: $0.00219135 * x + -0.00175884$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFHpS

Compound name: PFHpS
Correlation coefficient: $r = 0.999009$, $r^2 = 0.998019$
Calibration curve: $0.00158401 * x + -0.000465081$
Response type: Internal Std (Ref 28), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



PFOS

Compound name: PFOS
Correlation coefficient: $r = 0.999472$, $r^2 = 0.998945$
Calibration curve: $0.00415311 * x + 0.00255907$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

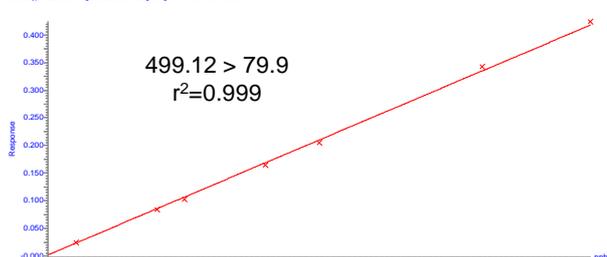
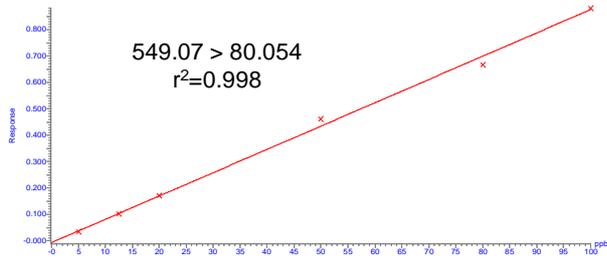


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

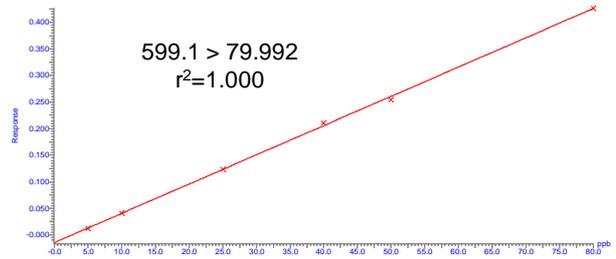
ipPFNS

Compound name: ipPFNS
Correlation coefficient: $r = 0.998877$, $r^2 = 0.997755$
Calibration curve: $0.00852012 \cdot x + -0.0063746$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



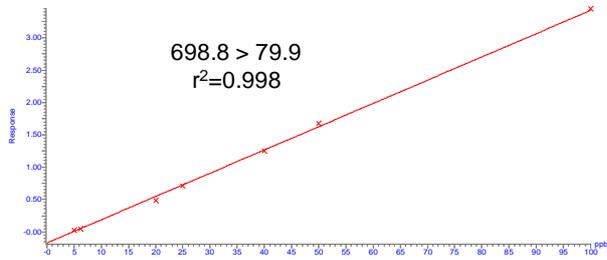
PFDS

Compound name: PFDS
Correlation coefficient: $r = 0.999792$, $r^2 = 0.999584$
Calibration curve: $0.00550557 \cdot x + -0.0143893$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



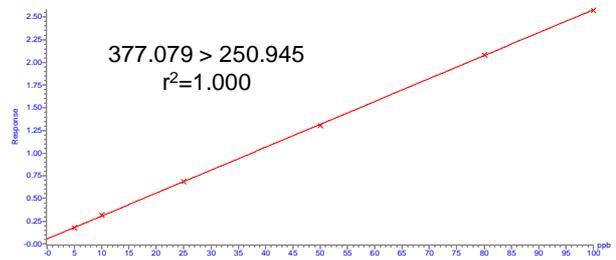
PFDoS

Compound name: PFDoS
Correlation coefficient: $r = 0.999076$, $r^2 = 0.998153$
Calibration curve: $0.0295273 \cdot x + -0.172689$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



NaDONA

Compound name: NaDONA
Correlation coefficient: $r = 0.999892$, $r^2 = 0.999764$
Calibration curve: $0.0252938 \cdot x + 0.0549149$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None



F-53B

Compound name: F-53B
Correlation coefficient: $r = 0.999193$, $r^2 = 0.998279$
Calibration curve: $0.0251041 \cdot x + 0.0133012$
Response type: Internal Std (Ref 30), Area * (IS Conc. / IS Area)
Curve type: Linear, Origin: Exclude, Weighting: 1/x, Axis trans: None

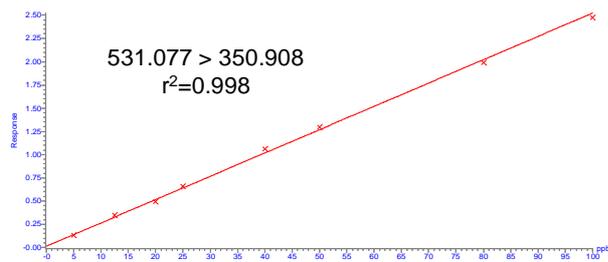


図 3. LC-MS/MS による PFCs の検量線

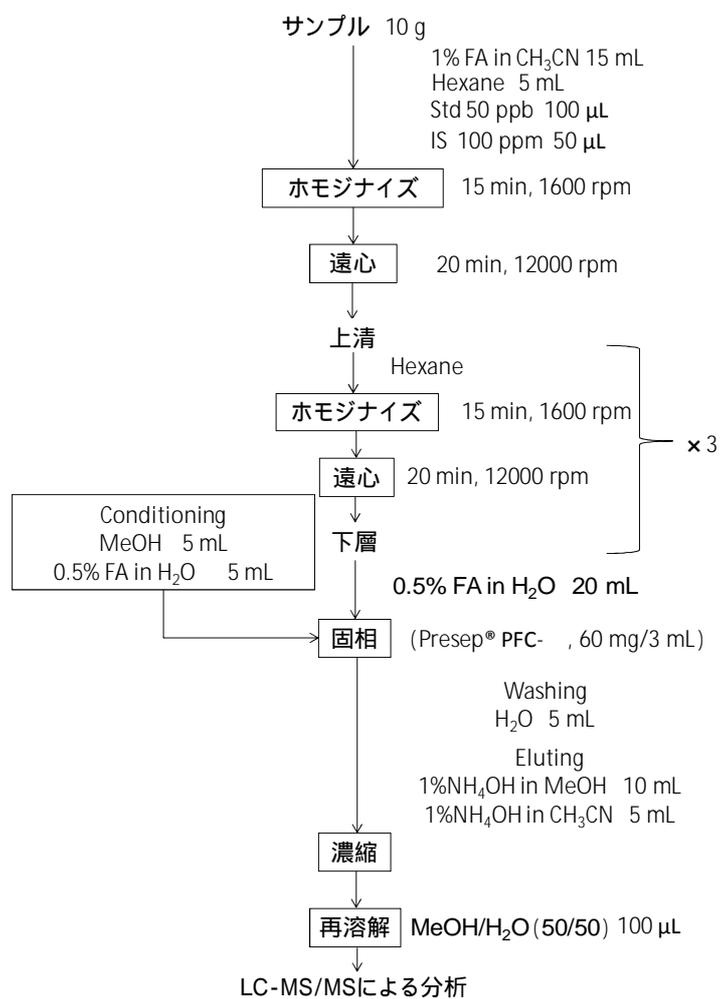


図 4. 食品からの前処理プロトコール

表 1. LC-MS/MS による分析対象の PFCs および内標準物質

	Analytes	M.W.	Brand	Purity	Internal standard material
PFBA	C ₃ F ₇ COOH	214	TCI	> 98.0%	MPFBA
PFPeA	C ₄ F ₉ COOH	264	TCI	> 98.0%	M5PFHxA
PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH	314	Wako	Unknown	M5PFHxA
PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH	364	fluorochem	Unknown	M5PFHxA
PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH	414	Wako	> 95.0%	13C PFOA
PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH	464	fluorochem	Unknown	13C PFOA
ipPFNA	C ₇ (CF ₃)F ₁₄ COOH	464	Wellington L.	Unknown	13C PFOA
PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH	514	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFUdA	C ₁₀ F ₂₁ COOH	564	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFDoA	C ₁₁ F ₂₃ COOH	614	Wako	Unknown	M7PFUdA
PFTTrDA	C ₁₂ F ₂₅ COOH	664	Aldrich	> 97%	M7PFUdA
PFTeDA	C ₁₃ F ₂₇ COOH	714	fluorochem	Unknown	M7PFUdA
PFBS	C ₄ F ₉ SO ₃ H	300	Wellington L.	Unknown	M3PFHxS
PFHxS	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	400	Aldrich	98.0%	M3PFHxS
PFHpS	C ₇ F ₁₅ SO ₃ H	450	Wellington L.	Unknown	M3PFHxS
PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	500	TCI	> 98.0%	13C PFOS
ipPFNS	C ₈ (CF ₃)F ₁₆ SO ₃ H	550	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
PFDS	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H	600	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
PFDoS	C ₁₂ F ₂₅ SO ₃ H	700	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
NaDONA	C ₆ F ₁₂ O ₂ HCO ₂ Na	400	Wellington L.	Unknown	13C PFOS
F-53B	C ₈ ClF ₁₆ OSO ₃ K	571	Wellington L.	Unknown	13C PFOS

表 2. LC-MS/MS による分析対象の PFCs の条件および検出・定量限界

Analytes	MW	Brand	Purity	Precursor Ion [M-H] ⁻	cone voltage (V)	Quantitative Ion (m/z)	Qualitative Ion (m/z)	collision energy (eV)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	Range (ppb)
PFBA	C ₈ F ₁₆ COOH	TCl	> 98.0%	213.1	20	169.1	213.1	10	0.1	0.2	5-100
PFPeA	C ₉ F ₁₈ COOH	TCl	> 98.0%	263.2	15	219.0	no	10	0.2	0.4	5-100
PFHxA	C ₁₀ F ₂₀ COOH	Wako	Unknown	313.2	20	269.1	118.8	10	0.05	0.1	5-100
PFHpA	C ₁₁ F ₂₂ COOH	fluorochem	Unknown	363.1	20	319.1	363.1	10	0.1	0.2	5-100
PFOA	C ₁₂ F ₂₄ COOH	Wako	> 95.0%	413.2	15	369.1	413.2	10	0.2	0.4	5-100
PFNA	C ₁₃ F ₂₆ COOH	fluorochem	Unknown	463.2	20	419.2	219.0	15	1.6	3.2	5-100
ipPFNA	C ₁₂ (CF ₃) ₂ F ₁₄ COOH	Wellington L.	Unknown	463.2	20	419.1	219.1	15	0.8	1.6	5-100
PFDA	C ₁₄ F ₂₈ COOH	Wako	Unknown	513.3	20	469.1	219.0	10	1.6	3.2	5-100
PRUDA	C ₁₆ F ₃₂ COOH	Wako	Unknown	563.3	25	519.1	319.2	10	0.8	1.6	5-100
PFDoA	C ₁₇ F ₃₄ COOH	Wako	Unknown	613.3	25	569.1	269.1	10	0.8	1.6	5-100
PFTDA	C ₁₈ F ₃₆ COOH	Aldrich	> 97%	663.3	30	619.1	269.2	10	0.4	0.8	5-100
PFTeDA	C ₁₈ F ₃₄ COOH	fluorochem	Unknown	713.3	25	669.1	419.2	10	1.6	3.2	5-100
PFHxDA	C ₁₈ F ₃₆ COOH	fluorochem	Unknown	813.4	30	769.1	469.2	10	0.4	0.8	5-100
PFODA	C ₁₉ F ₃₈ COOH	Wellington L.	Unknown	913.4	35	869.0	219.3	15	3.2	6.3	5-100
PFBS	C ₉ F ₁₈ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	299.1	50	79.9	98.9	30	0.2	0.4	5-100
PFHxS	C ₁₀ F ₂₀ SO ₂ H	Aldrich	98.0%	399.1	50	80.0	98.9	35	5	12.5	5-100
PFHpS	C ₁₁ F ₂₂ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	449.1	50	79.9	99.0	50	0.8	1.6	5-100
PFOS	C ₁₂ F ₂₄ SO ₂ H	TCl	> 98.0%	499.1	50	79.9	99.0	45	1.6	3.2	5-100
ipPFNS	C ₁₂ (CF ₃) ₂ F ₁₈ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	549.1	50	80.0	130.0	50	0.2	0.4	5-100
PFDS	C ₁₆ F ₃₂ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	599.1	50	80.0	99.0	45	0.8	1.6	5-100
PFDS	C ₁₆ F ₃₂ SO ₂ H	Wellington L.	Unknown	699.8	50	79.9	98.9	55	0.2	0.4	5-100
PFOSA	C ₉ F ₁₇ SO ₂ NH ₂	Aldrich	Unknown	499.1	50	78.0	no	30	0.2	0.4	5-100
NADONA	C ₉ F ₁₇ O ₂ HCO ₂ Na	Wellington L.	Unknown	377.1	40	250.9	84.8	10	0.2	0.4	5-100
F-53B	C ₈ O ₁₆ F ₁₆ OSOK	Wellington L.	Unknown	531.1	45	350.9	82.9	25	0.1	0.2	5-100