

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
(19KA2001)

令和2年度研究分担報告書

有害物質の摂取量推定に不可欠な分析法開発に関する研究
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、有機フッ素化合物（PFCs）を対象として、食品からのヒト曝露に関する調査研究を実施する。これまで、国際的な情報収集と分析対象PFCsの算定などを実施してきた。今年度、新たに「ワクチン免疫応答とPFASの関連性」及び「PFAS食品分析の学術的論文の総括」を調査検討した。また、液体クロマトグラフィータンデム質量分析法（LC-MS/MS）を用いた、国内市販の飲料食品についてモニタリング調査した結果、いずれも厚生労働省の示す水質管理目標設定項目のPFOS及びPFOA合算値50 ng/L（暫定目標）よりも低いことが予想された。次に、食品モニタリングに展開するため、PFBA及びGenXを追加した26種類PFASの同時分析を構築することとした。一方で、装置内バックグラウンドをDelay Columnで低減させ、さらに、前処理での汚染除去を試みた。本方法では、試料5gを定量限界値0.1 ng/gとして評価可能と考える。今後は、本方法を用いて、各種食品の添加回収実験を行い、様々な食材について、モニタリング調査を実施する。

A. 研究目的

2020年9月、欧州食品安全機関（European Food Safety Authority, EFSA）は新たな安全性の閾値（Safety threshold）をもとに Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) の Tolerable weekly intake (TWI) を 4.4 ng/kg 体重/週として、食品中の PFAS 存在量から生じるヒトの健康へのリスクに関する科学的意見を発表した¹⁾。本内容のなかで、EFSA は 4 つの PFAS を取り上げパーフルオロオクタン酸 (PFOA) , パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) , パーフルオロノナン酸 (PFNA) , パーフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) に拡大している。それに加え、Multiple chemicals を対象とする Mixtures methodology も議論の対象としている²⁾。また、幼児及び小児の PFAS ばく露によるワクチン接種に対する免疫応答低下を新たに重要視し、TWI 設定に至ったことを明記し、(2018 年の TWI 設定では血中コレステロ

ール値低下とは異なるリスクファクター) 今回の TWI の根拠としている。

PFAS は想定される食品への汚染が環境水、土壌による食品や容器包装から汚染、生産工程などを示唆している。各産業界も PFAS の食品関係の容器包装使用を制限する発表もされている³⁾。

一方で、国内では、2019年に POPs 条約で、PFOA が附属書 A に記載されたことを受け、PFOS も同じく化審法の第一種特定化学物質に指定する調整を進めている（2021年4月以降）。自然界に残留している PFAS については、農林水産省が「優先的にリスク管理を行う対象に位置付けている危害要因」として PFOA, PFOS, PFHxS, PFNA を取り上げて調査を実施する予定である。厚生労働省も 2020年4月、水質管理目標設定項目に、暫定目標値を PFOS と PFOA の合算値で 50 ng/L と定めた。今後も更なる調査や評価基準などの法的規制も行われること

が予想される。

そこで、本研究では、EFSAのTWI設定に関連する免疫応答低下に関する学術的論文の総括、近年(2019年~2020年12月)までのPFAS食品分析の学術的論文の総括、国内で入手可能な飲料水のPFAS実態調査、食品の試料を対象とするPFAS分析の見直しと基礎的検討を報告する。

B. 研究方法

論文調査：立命館大学情報管理システムにおけるものを用いた。

標準品：今回、分析対象としたPFCsの略名、構造式などを表1に示す。

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

標準溶液の調製方法：本標準品はメタノールを用いて、1000 µg/mL (ppm)の標準原液に調製した。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：富士フィルム和光純薬社製Presep® PFC-II (60 mg/3 mL)、Waters社製Oasis WAX (6 mL/120 mg)

LC装置：Waters社製Acquity H Class

MS装置：Waters社製Xevo TQD

LC-MS/MS条件は、表2にまとめた。また、前処理については、図1に示す。今回用いた試料量は35 mLとした。試料は国内で入手可能な飲料水などを用いた。

さらに、改良した食品用分析の前処理については、図2に示す。

C. 研究結果

C.1. ワクチン免疫応答とPFASの関連性

今回、代表的な研究論文をもとに検討をすることとした。Harvard T.H. Chan School of Public HealthからのPFASばく露要因(Pathways of Human Exposure to PFAS)と健康影響(Present Understanding of Health Effects)として、2019年レビューが報告された⁴⁾。本内容では、PFASのばく露実態や健康影響がまとめられており、その中でも免疫応答に関する関連性に注目している。2017年に報告されている小児を対象としたSystematic Review of the Epidemiologic Literatureにおいても、免疫系、アレルギー、感染症、喘息の関連性を示唆し、ワクチンに対する抗体の影響を詳しく論じている⁵⁾。いずれも、初めの報告としてGrandjeanら(University of Southern DenmarkとHarvard T.H. Chan School of Public Health共同)がPFASばく露と小児ワクチン抗体濃度の関連性を報告し、5歳(追加免疫の前)及び7歳(追加免疫の後)の定期接種による液性免疫応答の低下に関して発表している⁶⁾。しかしながら、本研究は、様々な残留性有機汚染物質の関与も疑われ(例えば、メチル水銀)、暫定的な結果と位置付けられる。Granumらは、コホート研究(Norwegian Mother and Child Cohort Study)で、出産時の母体血中PFAS濃度と小児の風疹ワクチンに対する抗体値が負の関係性があることを報告した⁷⁾。さらに、Steinらは、米国NHANESデータ(1999~2000年及び2003~2004年：12~19歳)をもとに、血中PFOS及びPFOAの高濃度群では、風疹と流行性耳下腺炎の抗体値が低下していることを報告している⁸⁾。つまり、この3つの論文は、PFASばく露(血中濃度が高い場合)は、ワクチンに対する免疫応答(血中抗体の濃度)低下を示している。その後、2020年、西ア

フリカ（ギニア・ビサウ）の小児（9か月及び2歳）を対象とした研究でも妊娠中の母体血 PFAS（高濃度）と麻疹の抗体価（低い）は関連性あることを報告している⁹⁾。また、同じく2020年に、母乳（Breastfed children, n=80）と人工栄養（Formula-fed children, n=21）の1歳児群をワクチンに対する影響に加え、多角的に検討した報告がある¹⁰⁾。その研究では、各種残留性有機汚染物質を測定した結果、血中 PCB, DDE, HCB, 水銀, カドミウム, 鉛などが母乳群で高い傾向を示したうえで、明らかに PFOA 濃度と、負の関係性でインフルエンザ Hib ($r = -0.32, p = 0.001$), 破傷風 IgG₁ ($r = -0.25, p = 0.01$) 及びジフテリア抗体 ($r = -0.23, p = 0.02$) を示した。一方で、PFOS とは、インフルエンザ Hib ($r = -0.05, p = 0.66$), 破傷風 IgG₁ ($r = -0.07, p = 0.52$) 及びジフテリア抗体 ($r = -0.02, p = 0.84$) とその関連性はないと結論付けている。また、他の要因として、性差も考慮すること（風疹の免疫応答と PFOS 及び PFOA 性差別濃度）も重要であることも示している¹¹⁾。Structural equation model 統計手法を用いて、7歳児464名の PFAS ばく露（PFOS, PFOA, PFHxS 濃度）と流行性耳下腺炎及び風疹のワクチン効果を解析した結果、僅かながら関連性が観察された¹²⁾。その一方で、健常人のインフルエンザワクチン（FluMist）と血清中 PFAS（PFOS, PFOA, PFHxS 及び PFNA 濃度）を比較検討した結果、その関連性は見出すことができなかった¹³⁾。同様に、インフルエンザワクチンの効果と血清中 PFAS（PFOS 及び PFOA 濃度）との関連性が観察できなかった報告もある¹⁴⁾。成人の流行性耳下腺炎及び風疹のワクチンとの間には、僅かに関連性が観察され、炭素鎖が長い PFAS でその傾向があったことも発表されている¹⁵⁾。それらの論文を表3にまとめる。以上から、PFAS ばく露とワクチン接種による免疫応答の関連性は、様々見解があるので、現段階では明確な結論は難しい。その

理由は以下の通りとである。

- ・関連性を強く疑う論文は、University of Southern Denmark 及び Harvard T.H. Chan School of Public Health からの共同研究に基づくものが多い。また、米国の NHANES データが汎用されている。つまり、他国（米国以外の国など）を含めたデータ解析が少ない。

- ・母体中のばく露よりも、出産後の母乳もしくは人工栄養による影響により、PFAS を含めた残留性有機汚染物質の血中濃度差が観察されている。つまり、PFAS だけのばく露要因と限定することはリスクが高い。

- ・性差や地域性など、多角的要因に大きく左右されやすい。また、成人でのインフルエンザワクチンでは、PFAS による影響は低いと考えられる。

- ・PFAS とワクチンの種類による詳細な検討が求められる。

しかしながら、全般的な免疫応答低下の影響は数多く報告され、それらについては十分に懸念する必要がある^{4,5)}。2021年、Florida International University から、COVID-19 に対する健康影響は、飲料水の化学物質汚染による免疫応答低下で悪化する恐れがあることを指摘した¹⁶⁾。PFAS では、University of Southern Denmark 及び Harvard T.H. Chan School of Public Health の研究チームが、COVID-19 と血漿中 PFAS 濃度を調査した結果、パーフルオロブタン酸（PFBA; 図3）のみ、オッズ比 1.77 以上（ICU: 5.18）と重症化を高めている傾向があることを発表した^{17,18)}。PFBA は、図3のように炭素鎖が短く（C4）、比較的半減期は早く代謝されるため、あまり注目されてこなかったが、肺に集積する性質¹⁹⁾をもつことから呼吸系感染症リスク向上の可能性は否定できない。さらに、食品からも検出されている例（中国：豆・葉野菜, 200~1,000 ng/g, w/w）もあり²⁰⁾、今後はモニタリング対象とする必要

性がある。また、PFAS に類似する Hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA; GenX, PFOA を使用せずに高性能フルオロポリマーを製造するために用いられる技術に対する商標名：図 3) が肺に関連する A549 Lung Carcinoma Cell Line に影響を与える報告もあり、こちらも注目する必要がある²¹⁾。

C.2. PFAS 食品分析の学術的論文の総括

PubMed を用いて “PFAS (Per- and polyfluoroalkyl substances)” & “Food(s)” or “Exposure” の検索結果、2019～2020 年 12 月まで約 200 報が発表されている。その中から、今後の食品モニタリングに重要と考えられる報告を抽出し、本研究の指針とする。主な PFAS の食品モニタリングに関して、表 4 にまとめた²²⁻³⁸⁾。近年では、主に魚介類などのモニタリング評価が多く報告されていた。残留性有機汚染物質のばく露要因として、魚介類に注目されているため、その傾向があったものと思われる。PFOA 及び PFOS を中心に高いもので数十 ng/g (ppb) レベルである。一方で、カニや貝類がそれよりも高い傾向にある。トータル PFAS (Σ PFAS) で 100 ng/g を超えるものは殆ど見当たらなかった (サメで 85.1 ng/g が最高と考えられる³⁰⁾)。また、野菜類は炭素鎖の短い PFBA が比較的高濃度 (69 ng/g²⁴⁾) の傾向があった。それ以外には、卵からの検出も PFOA で数十 ng/g レベルと考えられる。特記するには、近年では食品用容器包装から PFAS が汚染される可能性が指摘されている²⁷⁾。例えば、2021 年 3 月に米国農業研究事業団 (USDA-ARS) より、食品包装材から PFAS ばく露に関する総説が発表し、その削減を訴えている³⁹⁾。また、本総説でも、新たな PFAS と定義される GenX (図 3) を懸念している。GenX は、近年その毒性や物性なども注目されている⁴⁰⁾。また、GenX のほかに、F-53B や ADONA などは既に本研究で調査対象としているが、韓国からの報告

で、ウミネコの卵 (2012～2018 年) において、PFOA 及び PFOS に加えて分析を実施している⁴¹⁾。以上の報告を踏まえて要約する。

- ・食品中の PFAS 濃度レベルとして、0.1～10 ng/g 程度の定量範囲をモニタリングする必要がある。
- ・ Σ PFAS として、100 ng/g を超えることはないと考えられる。
- ・容器包装などのプラスチック器具類からの汚染に気を付ける⁴²⁾。つまり、食品試料の保存・運搬などに用心する必要がある。
- ・モニタリングとして、①魚介類 (魚, 貝, エビなど) ②肉類 (牛, 豚, 鶏) ③牛乳 (チーズなどの乳製品) ④野菜 (葉物, 根菜) を中心に検討する。
- ・PFBA 及び GenX を新たにモニタリング対象とする。
- ・野菜類で炭素鎖の短いもの、魚介類・卵で炭素鎖の長いものが検出される傾向がある。

C.3. 飲料中の PFAS モニタリング

昨年度までに構築した LC-MS/MS 法を用いて、国内市販の飲料用食品の調査を進めることとした。LC-MS/MS 測定条件を表 5 に示す。また、添加回収実験の結果を表 6 に、MRM クロマトグラムを図 4 に示す。いずれも、良好な結果を得ているが、PFNA, PFHxS, PFOS などでは、実験環境からのコンタミネーションが観察され、今後の検討が求められる。今回は、定量限界値を考慮してモニタリングを実施した。本手法を用いて、国内で入手可能なボトル飲料水 (国内産：14 種類, 海外産：10 種類)、ペットボトル入りお茶 (12 種類)、ジュース (18 種類) について分析を実施した。その結果、いずれも定量限界値以下であった。また、厚生労働省の示す水質管理目標設定項目の PFOS 及び PFOA 合算値 50 ng/L (暫定目標) よりも低いことが予想された。今後も、様々な飲料食品についても更なる検討を進める必要がある。

C.4. 食品中の PFAS モニタリングを想定した分析法の改善

「PFAS 食品分析の学術的論文の総括」を踏まえて、LC-MS/MS 分析法の改良を試みることにした。分析法としては、PFBA 及び GenX を追加検討することとした。また、様々なバックグラウンドを抑え、可能な限りコンタミネーションを削減することも実施した。

図 5 に、GenX のマススペクトルを示す。ESI-Negative モードにおいて、MS スキャンで m/z 329 [M-H]⁻ と m/z 285 [M-COOH]⁻ が検出された。そこで、 m/z 329→285 及び m/z 285→169 をモニタリングイオンとして用いることにした。いずれにおいても、既に構築している一斉分析法に追加できるものと判断した。

次に、PFBA は分析装置環境からの汚染が確認され、その削減と逆相系カラムによる保持が重要な課題であった。まずは、昨年までの LC-MS/MS 用分離カラムには、InertSustain C₈ を用いていたが、PFBA の保持が困難であった。そこで、カラムを各種検討した結果、TSKgel ODS-100V を用いた条件において、いずれも分離分析することができた。その後、装置（特に移動相）からの影響によるバックグラウンドが観測され、その削減が必須となった。検討の結果、GLサイエンス社製 Delay Column for PFAS（図 6）を用いることで装置内のブランクピークを防ぐことが達成できた。次に、前処理過程におけるバックグラウンドを評価した結果、LC バイヤルのセプタム、精製水、有機溶媒、プラスチック製器具類など、多くの実験室環境から汚染されていることが分かった。そこで、いずれも、セプタムをアルミ箔に変更、精製水の活性炭による精製、各種プラスチック器具の利用削減、メタノール洗浄などを実施し、定量値 1 ng/mL ピーク強度以下に低減させる努力を実施した。現段階でのバックグラウンドのピーク強度を図 7

に示す。今回、定量限界の検出値を 1ng/mL 標準液濃度として、装置バックグラウンド (Instrumental background) はすべての PFAS において削減することが達成できた。一方で、前処理バックグラウンド (Experimental background; 試料を用いず、図 2 の操作を実施したときの場合) については、PFBA 及び PFPeA で定量限界濃度 (1ng/mL) に対して 1/2 程度、PFHXA, PFHpA 及び PFNA において、1/5 程度まで削減することが達成できた。今後は更なる検討を追加して、定量限界値 (検出値: 1 ng/mL, 試料あたりの濃度: 0.1 ng/g) の 1/2~1/5 程度の削減を目指すこととする。

D. 考察

今年度は、「ワクチン免疫応答と PFAS の関連性」及び「PFAS 食品分析の学術的論文の総括」を実施した。そこから、早急に PFAS のばく露評価を実施し、特に小児の栄養摂取からの評価を実施しなければならないと判断できる。また、一般的な食事（日本人の場合）として、魚介類（炭素鎖の長い PFAS）及び野菜類（炭素鎖の短い PFAS）が注目されるものと思われる。さらに、近年注目される地産地消のように、その地域差による汚染実態の解明も求められる。

昨年度までに構築してきた LC-MS/MS 分析法では、国内で入手可能な飲料食品を対象にモニタリングを行った結果、いずれも厚生労働省の示す水質管理目標設定項目の PFOS 及び PFOA 合算値 50 ng/L (暫定目標) よりも低いことが予想された。その一方で、今回設定した定量限界値よりも低いレベルでピークも観測されており（装置もしくは前処理の汚染の可能性もある）、今後もモニタリングを進める必要がある。さらに、本分析法に PFBA 及び GenX を加え、食品分析に適合できるバックグラウンドを低減させた LC-MS/MS 分析法の開発に着手することとした。本分析法では、現在までに報告されている食品汚染から想定し、試料量 5g

から 0.1 ng/g を定量限界値と定めることとした。本方法で、測定バックグラウンド値を定量限界濃度よりも 1/2～1/5 程度削減を目指すこととする。

E. 結論

本検討より、下記のことを結論とする。また、今後は、バックグラウンドを低減させた LC-MS/MS 分析法を構築することとする。

- ・ LC-MS/MS による分析では、26 種類の PFCs の一斉分析を提案する。
- ・ 食品 5 g に対して、目標とする定量値の下限を 0.1 ng/g とする。また、前処理からのバックグラウンドを可能な限り（定量限界ピーク強度比の 1/2～1/5 程度）低減化する。
- ・ 肉、野菜、魚介類の添加回収実験を実施し、いずれのモニタリング調査を実施する。

F. 研究発表

1. 論文発表

Igarashi, Y., Takahashi, M., Tsutsumi, T., Inoue, K., Akiyama, H. Monitoring Analysis of Perfluoroalkyl Substances and F-53B in Bottled Water, Tea and Juice Samples by LC-MS/MS. *Chem. Pharm. Bull.* 3,286-290 (2021)

2. 学会発表

1) 五十嵐由樹, 堤智 昭, 穂山 浩, 井之上浩一: LC-MS/MS を用いた清涼飲料水中の有機フッ素化合物の一斉分析法の確立と実態調査 第 70 回日本薬学会関西支部大会 (滋賀), 2020 年 10 月

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) EFSA; PFAS in food: EFSA assesses risks and sets tolerable intake. <https://www.efsa.europa.eu/en/news/pfas-food-efsa-assesses-risks-and-sets-tolerable-intake> (2020)
- 2) EFSA; Mixtures methodology equips EFSA for multiple chemicals. <https://www.efsa.europa.eu/en/press/news/190325> (2019)
- 3) Safer Chemicals, Healthy Families: McDonald's announces global ban of toxic chemicals in food packaging. <https://saferchemicals.org/2021/01/13/mcdonalds-announces-global-ban-of-toxic-chemicals-in-food-packaging/> (2021)
- 4) Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. A review of the pathways of human exposure to poly- and perfluoroalkyl substances (PFASs) and present understanding of health effects. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 29, 131-147 (2019).
- 5) Rappazzo KM, Coffman E, Hines EP. Exposure to Perfluorinated Alkyl Substances and Health Outcomes in Children: A Systematic Review of the Epidemiologic Literature. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 14, 691. (2017)
- 6) Grandjean P, Andersen EW, Budtz-Jørgensen E, Nielsen F, Mølbak K, Weihe P, Heilmann C. Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA* 307, 391-397. (2012)
- 7) Granum B, Haug LS, Namork E, Stølevik SB, Thomsen C, Aaberge IS, van Loveren H, Løvik M, Nygaard UC. Pre-natal exposure to perfluoroalkyl substances may be associated with altered vaccine antibody levels and immune-related health outcomes in early childhood. *J. Immunotoxicol.* 10, 373-379. (2013)
- 8) Stein CR, McGovern KJ, Pajak AM,

- Maglione PJ, Wolff MS. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances and indicators of immune function in children aged 12-19 y: National Health and Nutrition Examination Survey. *Pediatr. Res.* 79, 348-357. (2016)
- 9) Timmermann CAG, Jensen KJ, Nielsen F, Budtz-Jørgensen E, van der Klis F, Benn CS, Grandjean P, Fisker AB. Serum Perfluoroalkyl Substances, Vaccine Responses, and Morbidity in a Cohort of Guinea-Bissau Children. *Environ. Health Perspect.* 128, 87002. (2020)
- 10) Abraham K, Mielke H, Fromme H, Völkel W, Menzel J, Peiser M, Zepp F, Willich SN, Weikert C. Internal exposure to perfluoroalkyl substances (PFASs) and biological markers in 101 healthy 1-year-old children: associations between levels of perfluorooctanoic acid (PFOA) and vaccine response. *Arch. Toxicol.* 94, 2131-2147. (2020)
- 11) Pilkerton CS, Hobbs GR, Lilly C, Knox SS. Rubella immunity and serum perfluoroalkyl substances: Sex and analytic strategy. *PLoS One* 13, e0203330. (2018)
- 12) Mogensen UB, Grandjean P, Heilmann C, Nielsen F, Weihe P, Budtz-Jørgensen E. Structural equation modeling of immunotoxicity associated with exposure to perfluorinated alkylates. *Environ. Health* 5, 47. (2015)
- 13) Stein CR, Ge Y, Wolff MS, Ye X, Calafat AM, Kraus T, Moran TM. Perfluoroalkyl substance serum concentrations and immune response to FluMist vaccination among healthy adults. *Environ. Res.* 149, 171-178 (2016)
- 14) Looker C, Luster MI, Calafat AM, Johnson VJ, Burleson GR, Burleson FG, Fletcher T. Influenza vaccine response in adults exposed to perfluorooctanoate and perfluorooctanesulfonate. *Toxicol. Sci.* 138, 76-88 (2014)
- 15) Kielsen K, Shamim Z, Ryder LP, Nielsen F, Grandjean P, Budtz-Jørgensen E, Heilmann C. Antibody response to booster vaccination with tetanus and diphtheria in adults exposed to perfluorinated alkylates. *J. Immunotoxicol.* 13, 270-273 (2016)
- 16) Quinete N, Hauser-Davis RA. Drinking water pollutants may affect the immune system: concerns regarding COVID-19 health effects. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 28, 1235-1246 (2021)
- 17) Grandjean P, Timmermann CAG, Kruse M, Nielsen F, Vinholt PJ, Boding L, Heilmann C, Mølbak K. Severity of COVID-19 at elevated exposure to perfluorinated alkylates. *PLoS One* 15, e0244815. (2020)
- 18) Grandjean P, Timmermann CAG, Kruse M, Nielsen F, Vinholt PJ, Boding L, Heilmann C, Mølbak K. Severity of COVID-19 at elevated exposure to perfluorinated alkylates. *medRxiv.* 26, 2020.10.22.20217562. (2020)
- 19) Pérez F, Nadal M, Navarro-Ortega A, Fàbrega F, Domingo JL, Barceló D, Farré M. Accumulation of perfluoroalkyl substances in human tissues. *Environ. Int.* 59, 354-362. (2013)
- 20) Zhang H, Vestergren R, Wang T, Yu J, Jiang G, Herzke D. Geographical Differences in Dietary Exposure to Perfluoroalkyl Acids between Manufacturing and Application Regions in China. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5747-5755. (2017)
- 21) Jabeen M, Fayyaz M, Irudayaraj J. Epigenetic Modifications, and Alterations in Cell Cycle and Apoptosis Pathway in A549 Lung Carcinoma Cell Line upon Exposure to Perfluoroalkyl Substances. *Toxics* 8, 112. (2020)
- 22) Taylor MD. Survey design for quantifying perfluoroalkyl acid concentrations in fish, prawns and crabs to assess human health risks. *Sci. Total. Environ.* 652, 59-65. (2019)
- 23) Mazzone M, Buffo A, Cappelli F, Pascariello S, Polesello S, Valsecchi S, Volta P, Bettinetti R. Perfluoroalkyl acids in fish of Italian deep lakes: Environmental and human risk assessment. *Sci. Total. Environ.* 653, 351-358. (2019)

- 24) Bao J, Yu WJ, Liu Y, Wang X, Jin YH, Dong GH. Perfluoroalkyl substances in groundwater and home-produced vegetables and eggs around a fluorochemical industrial park in China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 171, 199-205. (2019)
- 25) Guo M, Zheng G, Peng J, Meng D, Wu H, Tan Z, Li F, Zhai Y. Distribution of perfluorinated alkyl substances in marine shellfish along the Chinese Bohai Sea coast. *J. Environ. Sci. Health B*, 54, 271-280. (2019)
- 26) Fair PA, Wolf B, White ND, Arnott SA, Kannan K, Karthikraj R, Vena JE. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in edible fish species from Charleston Harbor and tributaries, South Carolina, United States: Exposure and risk assessment. *Environ. Res.* 171, 266-277. (2019)
- 27) Monge Brenes AL, Curtzwiler G, Dixon P, Harrata K, Talbert J, Vorst K. PFOA and PFOS levels in microwave paper packaging between 2005 and 2018. *Food Addit. Contam. Part B Surveill.* 12, 191-198. (2019)
- 28) Zhou Y, Lian Y, Sun X, Fu L, Duan S, Shang C, Jia X, Wu Y, Wang M. Determination of 20 perfluoroalkyl substances in greenhouse vegetables with a modified one-step pretreatment approach coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS-MS). *Chemosphere*, 227, 470-479. (2019)
- 29) Catherine M, Nadège B, Charles P, Yann A. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in the marine environment: Spatial distribution and temporal profile shifts in shellfish from French coasts. *Chemosphere* 228, 640-648. (2019)
- 30) Zafeiraki E, Gebbink WA, van Leeuwen SPJ, Dassenakis E, Megalofonou P. Occurrence and tissue distribution of perfluoroalkyl substances (PFASs) in sharks and rays from the eastern Mediterranean Sea. *Environ. Pollut.* 252, 379-387. (2019)
- 31) Kedikoglou K, Costopoulou D, Vassiliadou I, Leondiadis L. Preliminary assessment of general population exposure to perfluoroalkyl substances through diet in Greece. *Environ. Res.* 177, 108617. (2019)
- 32) Fauconier G, Groffen T, Wepener V, Bervoets L. Perfluorinated compounds in the aquatic food chains of two subtropical estuaries. *Sci. Total Environ.* 719, 135047. (2020)
- 33) Vaccher V, Ingenbleek L, Adegboye A, Hossou SE, Koné AZ, Oyedele AD, Kisito CSKJ, Dembélé YK, Hu R, Adbel Malak I, Cariou R, Vénisseau A, Veyrand B, Marchand P, Eyangoh S, Verger P, Dervilly-Pinel G, Leblanc JC, Le Bizec B. Levels of persistent organic pollutants (POPs) in foods from the first regional Sub-Saharan Africa Total Diet Study. *Environ. Int.* 135, 105413. (2020)
- 34) Zheng G, Miller P, von Hippel FA, Buck CL, Carpenter DO, Salamova A. Legacy and emerging semi-volatile organic compounds in sentinel fish from an arctic formerly used defense site in Alaska. *Environ. Pollut.* 259, 113872. (2020)
- 35) Choi S, Kim JJ, Kim MH, Joo YS, Chung MS, Kho Y, Lee KW. Origin and organ-specific bioaccumulation pattern of perfluorinated alkyl substances in crabs. *Environ. Pollut.* 261, 114185. (2020)
- 36) van der Schyff V, Kwet Yive NSC, Polder A, Cole NC, Bouwman H. Perfluoroalkyl substances (PFAS) in tern eggs from St. Brandon's Atoll, Indian Ocean. *Mar. Pollut. Bull.* 154, 111061. (2020)
- 37) Berendsen BJA, Lakraoui F, Leenders L, van Leeuwen SPJ. The analysis of perfluoroalkyl substances at ppt level in milk and egg using UHPLC-MS/MS. *Food Addit. Contam. Part A* 37, 1707-1718. (2020)
- 38) Ruffle B, Vedagiri U, Bogdan D, Maier M, Schwach C, Murphy-Hagan C. Perfluoroalkyl Substances in U.S. market basket fish and shellfish. *Environ. Res.* 190, 109932. (2020)

- 39) Glenn G, Shogren R, Jin X, Orts W, Hart-Cooper W, Olson L. Per- and polyfluoroalkyl substances and their alternatives in paper food packaging. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* doi: 10.1111/1541-4337.12726. (2021)
- 40) Liberatore HK, Jackson SR, Strynar MJ, McCord JP. Solvent Suitability for HFPO-DA ("GenX" Parent Acid) in Toxicological Studies. *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7, 477-481. (2020)
- 41) Wang W, Lee J, Oh JK, Lee SJ, Choi SD, Oh JE. Per- and polyfluoroalkyl substances and their alternatives in black-tailed gull (*Larus crassirostris*) eggs from South Korea islands during 2012-2018. *J. Hazard Mater.* 411, 125036. (2021)
- 42) Curtzwiler GW, Silva P, Hall A, Ivey A, Vorst K. Significance of Perfluoroalkyl Substances (PFAS) in Food Packaging. *Integr. Environ. Assess Manag.* 17, 7-12. (2021)

表 1. 分析対象 PFCs

略称	名称	CAS	分子式	Molecular mass
PFPrA	Pentafluoropropionic acid	422-64-0	C ₂ F ₅ -COOH	164.03
PFBA	Heptafluorobutyric acid	375-22-4	C ₃ F ₇ -COOH	214.04
PFPeA	Nonafluorovaleric acid	2706-90-3	C ₄ F ₉ -COOH	264.05
PFHxA	Undecafluorohexanoic acid	307-24-4	C ₅ F ₁₁ -COOH	314.05
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid	375-85-9	C ₆ F ₁₃ -COOH	364.06
PFOA	Pentadecafluorooctanoic acid	335-67-1	C ₇ F ₁₅ -COOH	414.07
PFNA	Heptadecafluorononanoic acid	375-95-1	C ₈ F ₁₇ -COOH	464.08
ipPFNA	Perfluoro-7-methyloctanoic acid		C ₇ (CF ₃)F ₁₄ -COOH	464.08
PFDA	Nonadecafluorodecanoic acid	335-76-2	C ₉ F ₁₉ -COOH	514.08
PFUdA	Henicosfluoroundecanoic acid	2058-94-8	C ₁₀ F ₂₁ -COOH	564.09
PFDoA	Tricosfluorododecanoic acid	307-55-1	C ₁₁ F ₂₃ -COOH	614.10
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid	72629-94-8	C ₁₂ F ₂₅ -COOH	664.11
PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid	376-06-7	C ₁₃ F ₂₇ -COOH	714.11
PFHxDA	Perfluorohexadecanoic acid	67905-19-5	C ₁₅ F ₃₁ -COOH	814.13
PFBS	Perfluoro-1-butanefulfonic acid	375-73-5	C ₄ F ₉ -SO ₃ H	300.10
PFPeS	Perfluoro-1-pentanesulfonate	2706-91-4	C ₅ F ₁₁ -SO ₃ H	350.11
PFHxS	Tridecafluorohexane-1-sulfonic acid	3871-99-6	C ₆ F ₁₃ -SO ₃ H	400.12
PFHpS	Perfluoro-1-heptanesulfonic acid	375-92-8	C ₇ F ₁₅ -SO ₃ H	450.12
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid	1763-23-1	C ₈ F ₁₇ -SO ₃ H	500.13
PFNS	Perfluoro-1-nonanesulfonate	98789-57-2	C ₉ F ₁₉ -SO ₃ H	550.14
ipPFNS	Perfluoro-7-methyloctanesulfonic acid		C ₈ (CF ₃)F ₁₆ -SO ₃ H	550.14
PFDS	Perfluoro-1-decanesulfonic acid	335-77-3	C ₁₀ F ₂₁ -SO ₃ H	600.15
PFDoS	Perfluoro-1-dodecanesulfonic acid	2386-53-0	C ₁₂ F ₂₅ -SO ₃ H	700.16
ADONA	Dodecafluoro-3H-4,8-dioxanonanoate	958445-44-8	C ₆ F ₁₂ O ₂ H-COOH	400.05
GenX (HFPO-DA)	Tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy) propanoic acid	62037-80-3	C ₃ F ₇ OC ₂ F ₄ -COOH	330.05
F-53B (9CI-PF3ONS)	9-Chlorohexadecafluoro-3-oxanonane-1-sulfonate	73606-19-6	C ₈ ClF ₁₆ O-SO ₃ H	570.67

表 2. LC-MS/MS 分析条件

装置	ACQUITY UPLC H-Class/Xevo TQD (Waters社製)
カラム	TSKgel ODS-100V (2.0×150 mm, 3 μm, 東ソー社製) ✓ C ₈ カラム(GLサイエンス)のPFBAの保持
移動相 (Gradient A/B)	5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (A)/メタノール (B) A/B: 55/45(0-3 min) → 2/98(14-17 min) → 55/45(17.1-20 min) ✓ 酢酸アンモニウムの濃度の低減(バックグラウンド低下) ✓ GLサイエンス社製Delay Column for PFASの使用
流速	0.2 mL/min ✓ 最大耐圧24 MPa(3481 psi)の低下
注入量	10 μL
イオン化モード	ESI ネガティブモード

表 3. ワクチン免疫応答と PFAS の関連性に関する報告

Investigation of PFAS exposure	Subjects	Immune effect regarding to vaccine	Result	Ref.
Serum PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS and PFDA	The birth cohort was formed from 656 consecutive singleton births at the National Hospital in Tórshavn, Faroe Islands, during 1997-2000	Tetanus and diphtheria antibody	Elevated exposures to PFCs were associated with reduced humoral immune response to routine childhood immunizations in children aged 5 and 7 years.	Grandjean et al. 2012 [6]
Serum PFOS, PFOA, PFNA and PFHxS	Venous blood from the mothers was collected into lithium-heparinized vacutainers 0–3 days after delivery.	Rubella and measles antibody	There was an inverse association between the level of anti-rubella antibodies in the children's serum at age 3 years and the concentrations of the four PFAS.	Granum et al. 2013 [7]
Serum PFOS and PFOA	Population consisted of 411 adults living in the mid-Ohio region of Ohio and West Virginia.	Influenza vaccine response	we did not find evidence for an association between self-reported colds or influenza and PFOA levels nor between PFOS serum concentrations.	Looker et al. 2014 [14]
Serum PFOS, PFOA and PFHxS	A cohort of 656 children was compiled from births at the National Hospital in Tórshavn in the Faroe Islands during 1997–2000.	Tetanus and diphtheria antibody	If considering both the age-5 and age-7 concentrations of the three major PFASs, the exposure showed a slightly greater loss.	Mogensen et al. 2015 [12]
Serum PFOS	NHANES survey conducted by the U.S. Centers for Disease Control and Prevention is selected of eligible participants aged 12 years and older	Rubella and mumps antibody	Increased exposure to several PFAS was associated with lower levels to mumps and rubella antibody concentrations	Stein et al. 2016 [8]
Serum PFOS, PFOA, PFNA and PFHxS	78 healthy adults to receive FluMist was selected.	Influenza vaccine response	The results of this study do not support a reduced immune response to FluMist vaccination among healthy adults in relation to serum PFAS concentration.	Stein et al. 2016 [13]
Serum PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFDoDA, PFUnDA and PFDoDA	12 healthy adult volunteers were recruited.	Tetanus and diphtheria antibody	Serum PFAS concentrations showed significant negative associations with the rate of increase in the antibody responses.	Kielsen et al. 2016 [15]
Serum PFOS and PFOA	NHANES survey conducted by the U.S. Centers for Disease Control and Prevention is selected of contained 581 adult women, 621 adult men, and 1012 youth.	Rubella antibody (Sex relationship)	Significant association between rubella titres and PFOA was found in men but not women and PFOS was not significant in either sex.	Pilkerton et al. 2018 [11]
Serum PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS, PFDoDA and PFUnDA	Randomized controlled trial (RCT) of early measles vaccination conducted in Guinea-Bissau from 2012 through 2015 was selected.	Measles antibody	The present study documents that PFAS exposure has reached West Africa and that infants show PFAS-associated increases in morbidity and decreases in measles-specific antibody concentrations before and after vaccination.	Timmermann et al. 2020 [9]
Serum PFOS, PFOA, PFNA, and PFHxS	A cross-sectional study with 101 healthy 1-year-old children was selected.	Hib, tetanus and diphtheria antibody	Correlation between adjusted antibody levels and PFOA levels revealed significant associations. In contrast, no significant associations were observed in case of PFOS.	Abraham et al. 2020 [10]

表 4. PFAS 食品分析の学術的論文の総括

Ref. No.	著者	地域	食品	主な検出値など
22	Taylor, (2019)	オーストラリア (ネルソン・ベイ)	魚介類、エビ、カニ	PFOS: Mean 8.8-17.5 ng/g (エビで最高72 ng/g) PFOA: Mean 0.73-0.84 ng/g PFHxS: Mean 0.75-12.4 ng/g (カニで最高130 ng/g)
23	Mazzoni et al., (2019)	イタリア	魚 (Alosa agone)	PFOS: 0.4~16.6 ng/g (Mean 5.0 ng/g) 他は1.0 ng/g以下
24	Bao et al., (2019)	中国 (阜新市)	地産野菜・卵	PFOS:卵 0.77-1.6 ng/g PFOA: 野菜0.21-1.5 ng/g, 卵12-32 ng/g PFBA: 野菜1.3-69 ng/g, 卵27-36 ng/g (検出値が高い)
25	Guo et al., (2019)	中国 (渤海)	貝類	一部、PFPeA, PFBS (野菜), PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS (卵) 検出 PFOS:<0.006~1.66 ng/g (比較的低い) PFOA: <0.01~62.5 ng/g (高い,高頻度)
26	Fair et al., (2019)	米国 (サウスカロライナ州)	魚	傾向として、二枚貝 (ΣPFASs: 11.8 ng/g) > ムール貝 (5.97 ng/g) > ホタテ (2.88 ng/g) > ツブ貝 (1.40 ng/g) > カキ (0.99 ng/g) PFOS: Mean 13.2-18.6 ng/g (最高: 66.3 ng/g) ΣPFAS: 12.7~33.0 ng/g (全体) 6.2~12.7 ng/g (切り身)
27	Monge Brenes et al., (2019)	米国	ポップコーンの電子レンジ用紙袋	PFOA: 15.3±3.4-30.3±7.2 ng/g PFOSは不検出、検体は2005~2018年に入手したもの
28	Zhou et al., (2019)	中国 (済寧市)	野菜類	ΣPFAS:ND-0.683 ng/g PFBA (0.02~0.371 ng/g)及びPFPeA(0.028~0.181 ng/g) が高頻度に検出 主にナス、トマト、きゅうり、葉物で検出
29	Catherine et al., (2019)	フランス (イギリス海峡・大西洋・地中海)	貝類	PFTrDA: 最大(1.36 ng/g) Mean 0.077 ng/g PFAS: 0.007-0.218 ng/g, Mean 0.066 ng/g
30	Zafeiraki et al., (2019)	ギリシャ	サメ、エイ	ΣPFAS: 0.3~85.1 ng/g (検出率, PFTrDA: 98%, PFUnDA: 91%, PFOS: 79%)
31	Kedikoglou et al., (2019)	ギリシャ	牛・豚・鶏肉、牛乳、卵、魚、野菜など	PFOA:LOQ~6.19 ng/g (検出率: 10%) 魚: 0.58~6.19 ng/g, 水道水: 0.18~3.63 ng/L PFOS:LOQ~5.80 ng/g (検出率: 28%) 魚: Mean 0.92 ng/g, 卵: Mean 0.81 ng/g フルーツでは不検出
32	Fauconier et al., (2020)	南アフリカ (アマチクル、グレートタウン)	PFOS/PFOA汚染の魚類	PFOS: 0.09~2.25 ng/g(筋肉)、1.5~27.96 ng/g (肝臓) PFOA: 0.08~0.67 ng/g (筋肉)、0.54~1.48 ng/g (肝臓)
33	Vaccher et al., (2020)	サブサハラアフリカ	トータルダイエットスタディー (528種類の脂溶性食品)	PFOS: Mean 0.28 ng/g (Max 10.44 ng/g) 検出率25% PFPA: Mean 0.06 ng/g (Max 2.6 ng/g) 検出率5% PFHpA: Mean 0.01 ng/g (Max 0.48 ng/g) 検出率2% PFOA: Max 0.13 ng/g 検出率2% PFNA: Mean 0.01 ng/g (Max 0.09 ng/g) 検出率18% PFDA: Mean 0.04 ng/g (Max 0.89 ng/g) 検出率14% PFUnA: Mean 0.03 ng/g (Max 0.54 ng/g) 検出率18% PFDoA: Mean 0.02 ng/g (Max 0.34 ng/g) 検出率14%
34	Zheng et al., (2020)	アラスカ	魚類	ΣPFAS: 3.66~15.6 ng/g (Mean 7.80±0.263 ng/g) PFOS: Mean 6.16±0.209 ng/g 検出されたPFAS: PFNA, PFDA, PFUdA, PFOA, PFHxS
35	Choi et al., (2020)	韓国	カニ	PFOA: Mean 9.42 ng/g PFUnDA Max 31.7 ng/g, PFOS Max 17.9 ng/g, PFDoDA 13 ng/g
36	van der Schyff et al., (2020)	カルガドス・カラホス諸島 (インド洋)	海鳥の卵	PFUdA: Mean 2.3 ng/g PFOS: Mean 2.0 ng/g PFNA: 0.93 ng/g PFOS, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdAの検出率100% PFOA: 0.14 ng/g
37	Berendsen et al., (2020)	オランダ	ミルク (牛・羊)、卵	GenX < LOQ
38	Ruffie et al., (2020)	米国	魚介類	ΣPFAS: 5.5~12.3 ng/g (イエローパーチ)、1.2~17.8 ng/g (ホワイトフィッシュ)、 9.9~21.6 ng/g (スケトウダラ) PFOS: LOQ~19.1 ng/g PFNA: LOQ~2.39 ng/g PFDA: LOQ~1.17 ng/g PFUnDA: LOQ~1.35 ng/g

表 5. LC-MS/MS 分析条件

化合物			プリカーサー イオン(<i>m/z</i>)	プロダクト イオン(<i>m/z</i>)	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)	I.S.
末端鎖	炭素数	略称					
R-COOH	C ₄	PFPeA	263	219	0.4	0.8	¹³ C ₅ PFHxA
	C ₅	PFHxA	313	269	0.4	0.8	¹³ C ₅ PFHxA
	C ₆	PFHpA	363	319	0.4	0.8	¹³ C ₅ PFHxA
	C ₇	PFOA	413	369	0.1	0.2	¹³ C ₆ PFOA
	C ₈	PFNA	463	419	0.8	1.6	¹³ C ₇ PFUdA
	C ₉	PFDA	513	469	0.1	0.2	¹³ C ₇ PFUdA
	C ₁₀	PFUdA	563	519	0.1	0.2	¹³ C ₇ PFUdA
R-SO ₃ H	C ₄	PFBS	299	80	0.1	0.2	¹³ C ₃ PFHxS
	C ₅	PFPeS	349	80	0.1	0.2	¹³ C ₃ PFHxS
	C ₆	PFHxS	399	80	0.1	0.2	¹³ C ₃ PFHxS
	C ₇	PFHpS	449	80	0.1	0.2	¹³ C ₃ PFHxS
	C ₈	PFOS	499	80	0.1	0.2	¹³ C ₈ PFOS
	C ₉	PFNS	549	80	0.1	0.2	¹³ C ₈ PFOS
	C ₁₀	PFDS	599	80	0.1	0.2	¹³ C ₈ PFOS
Other	C ₆	ADONA	377	251	0.1	0.2	¹³ C ₅ PFHxA
	C ₈	F-53B	531	351	0.1	0.2	¹³ C ₈ PFOS

表 6. 飲料食品を用いた添加回収実験

Analytes	Recovery value ± S.D. (%), (n=3) for bottled water			Recovery value ± S.D. (%), (n=3) for tea			Recovery value ± S.D. (%), (n=3) for juice		
	35 ng/L	70 ng/L	140 ng/L	35 ng/L	70 ng/L	140 ng/L	35 ng/L	70 ng/L	140 ng/L
PFPeA	117.7 ± 0.1	97.0 ± 0.3	110.6 ± 0.2	102.7 ± 0.2	118.4 ± 0.2	118.8 ± 0.5	100.6 ± 0.2	93.8 ± 0.2	80.4 ± 0.5
PFHxA	103.7 ± 0.1	99.5 ± 0.3	102.0 ± 0.4	109.5 ± 0.1	94.4 ± 0.1	102.2 ± 0.4	101.2 ± 0.1	99.0 ± 0.1	98.3 ± 0.3
PFHpA	95.3 ± 0.1	102.6 ± 0.1	98.7 ± 0.1	114.5 ± 0.3	94.5 ± 0.5	105.0 ± 0.4	98.2 ± 0.1	99.8 ± 0.2	95.3 ± 0.3
PFOA	95.5 ± 0.1	101.7 ± 0.2	99.4 ± 0.1	106.6 ± 0.6	93.3 ± 0.3	103.0 ± 0.2	100.6 ± 0.1	97.9 ± 0.2	94.9 ± 0.2
PFNA	92.8 ± 0.2	93.8 ± 0.4	108.0 ± 0.1	83.2 ± 0.1	84.3 ± 0.2	94.2 ± 0.3	93.2 ± 0.1	95.1 ± 0.2	86.1 ± 0.3
PFDA	100.2 ± 0.1	101.0 ± 0.2	97.7 ± 0.2	99.5 ± 0.2	91.1 ± 0.1	102.0 ± 0.3	102.3 ± 0.1	99.3 ± 0.2	85.7 ± 0.1
PFUdA	99.4 ± 0.1	99.7 ± 0.1	101.0 ± 0.4	112.4 ± 0.1	101.5 ± 0.2	97.8 ± 0.3	99.7 ± 0.1	94.1 ± 0.2	96.1 ± 0.2
PFBS	96.5 ± 0.1	100.3 ± 0.1	101.5 ± 0.4	94.0 ± 0.1	91.7 ± 0.1	96.2 ± 0.4	97.3 ± 0.1	83.7 ± 0.3	89.7 ± 0.3
PFPeS	100.5 ± 0.2	98.4 ± 0.1	98.1 ± 0.2	99.3 ± 0.1	93.7 ± 0.1	98.7 ± 0.5	95.5 ± 0.1	99.5 ± 0.2	88.6 ± 0.3
PFHxS	94.7 ± 0.1	97.5 ± 0.2	96.2 ± 0.2	89.3 ± 0.2	90.9 ± 0.2	85.8 ± 0.1	93.0 ± 0.2	88.8 ± 0.2	94.6 ± 0.3
PFHpS	98.7 ± 0.2	102.8 ± 0.1	102.0 ± 0.5	104.4 ± 0.1	98.8 ± 0.1	95.9 ± 0.3	92.9 ± 0.1	93.3 ± 0.2	97.8 ± 0.2
PFOS	100.1 ± 0.1	99.6 ± 0.1	99.9 ± 0.1	100.0 ± 0.1	99.5 ± 0.1	97.7 ± 0.5	97.4 ± 0.1	100.2 ± 0.1	93.3 ± 0.3
PFNS	93.1 ± 0.1	98.8 ± 0.1	105.0 ± 0.3	107.1 ± 0.1	114.6 ± 0.1	101.1 ± 0.4	97.4 ± 0.1	98.1 ± 0.1	99.1 ± 0.2
PFDS	98.6 ± 0.1	98.5 ± 0.2	100.6 ± 0.2	110.5 ± 0.2	111.9 ± 0.1	99.0 ± 0.6	97.2 ± 0.1	99.2 ± 0.4	98.8 ± 0.2
ADONA	98.9 ± 0.1	100.9 ± 0.1	100.7 ± 0.1	90.7 ± 0.1	81.7 ± 0.2	94.3 ± 0.4	100.2 ± 0.1	102.3 ± 0.3	96.3 ± 0.3
F-53B	98.1 ± 0.1	105.1 ± 0.1	106.7 ± 0.1	100.7 ± 0.1	103.5 ± 0.2	97.9 ± 0.3	100.0 ± 0.1	100.3 ± 0.1	98.1 ± 0.2

Presep PFC- II (60 mg/3 mL、富士フィルム和光純薬社製)

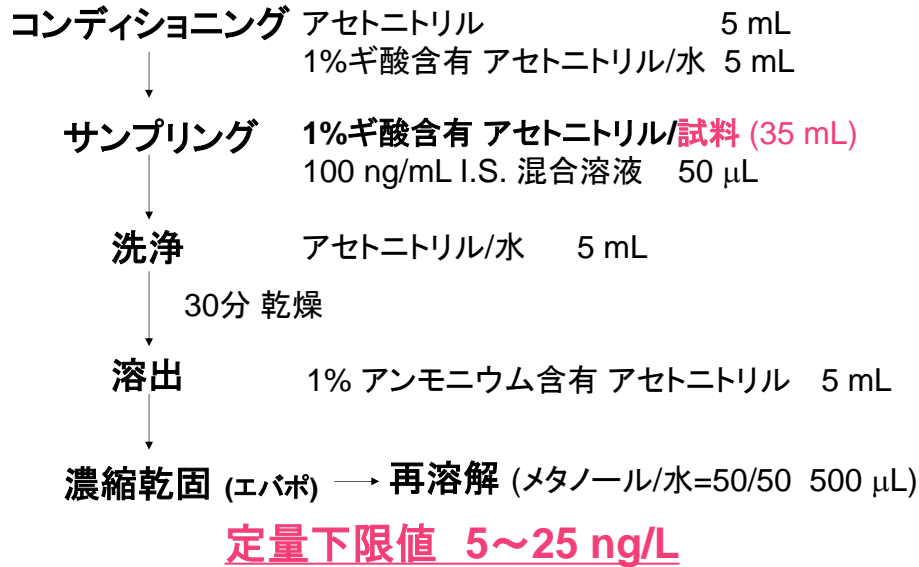


図 1. 飲料水を対象とする前処理のプロトコール

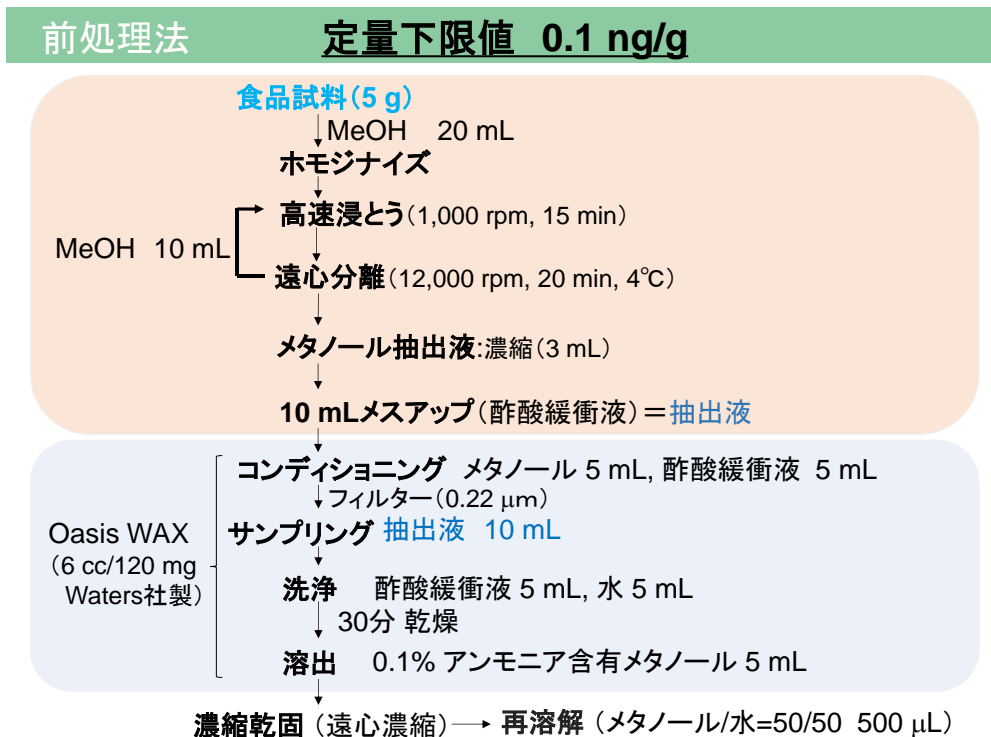


図 2. 食品を対象とする前処理のプロトコール

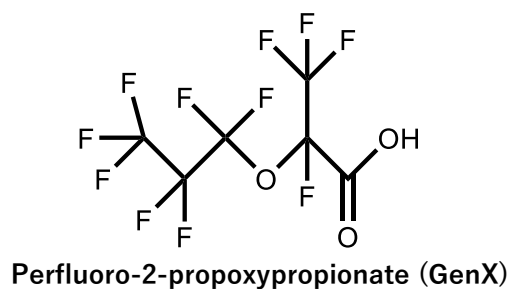
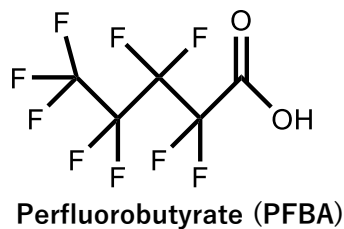


図 3. PFBA 及び GenX の化学構造式

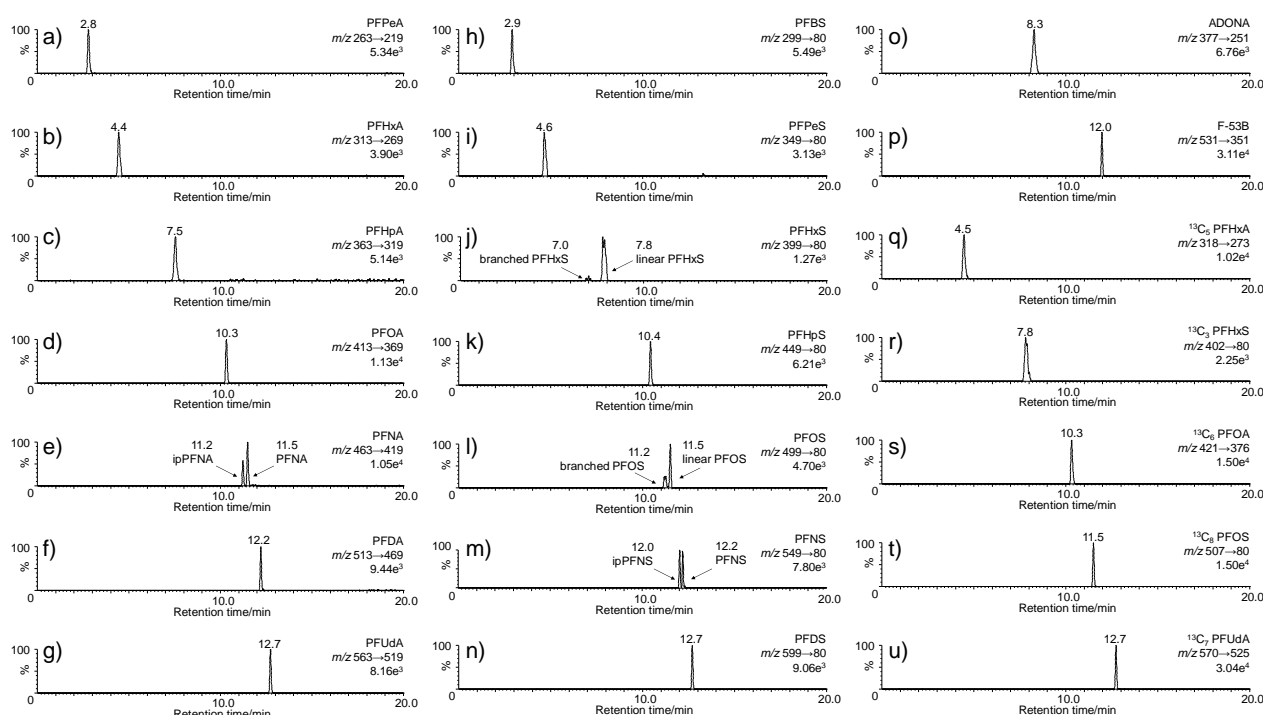


図 4. MRM クロマトグラム (飲料水による添加回収実験)

Concentration level: 140 ng/L of sample (bottled water)

- a) PFPeA in m/z 263>219
- b) PFHxA in m/z 313>269
- c) PFHpA in m/z 363>319
- d) PFOA in m/z 413>369
- e) PFNA in m/z 463>419
- f) PFDA in m/z 513>469
- g) PFUdA in m/z 563>519
- h) PFBS in m/z 299>80
- i) PFPeS in m/z 349>80
- j) PFHxS in m/z 399>80
- k) PFHpS in m/z 449>80
- l) PFOS in m/z 499>80
- m) PFNS in m/z 549>80
- n) PFDS in m/z 599>80
- o) ADONA in m/z 377>251
- p) F-53B in m/z 531>351
- q) $^{13}\text{C}_5$ -PFHxA stable isotope internal standard in m/z 318>273
- r) $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS stable isotope internal standard in m/z 402>273
- s) $^{13}\text{C}_6$ -PFOA stable isotope internal standard in m/z 421>376
- t) $^{13}\text{C}_8$ -PFOA stable isotope internal standard in m/z 507>80
- u) $^{13}\text{C}_7$ -PFUdA stable isotope internal standard in m/z 570>525

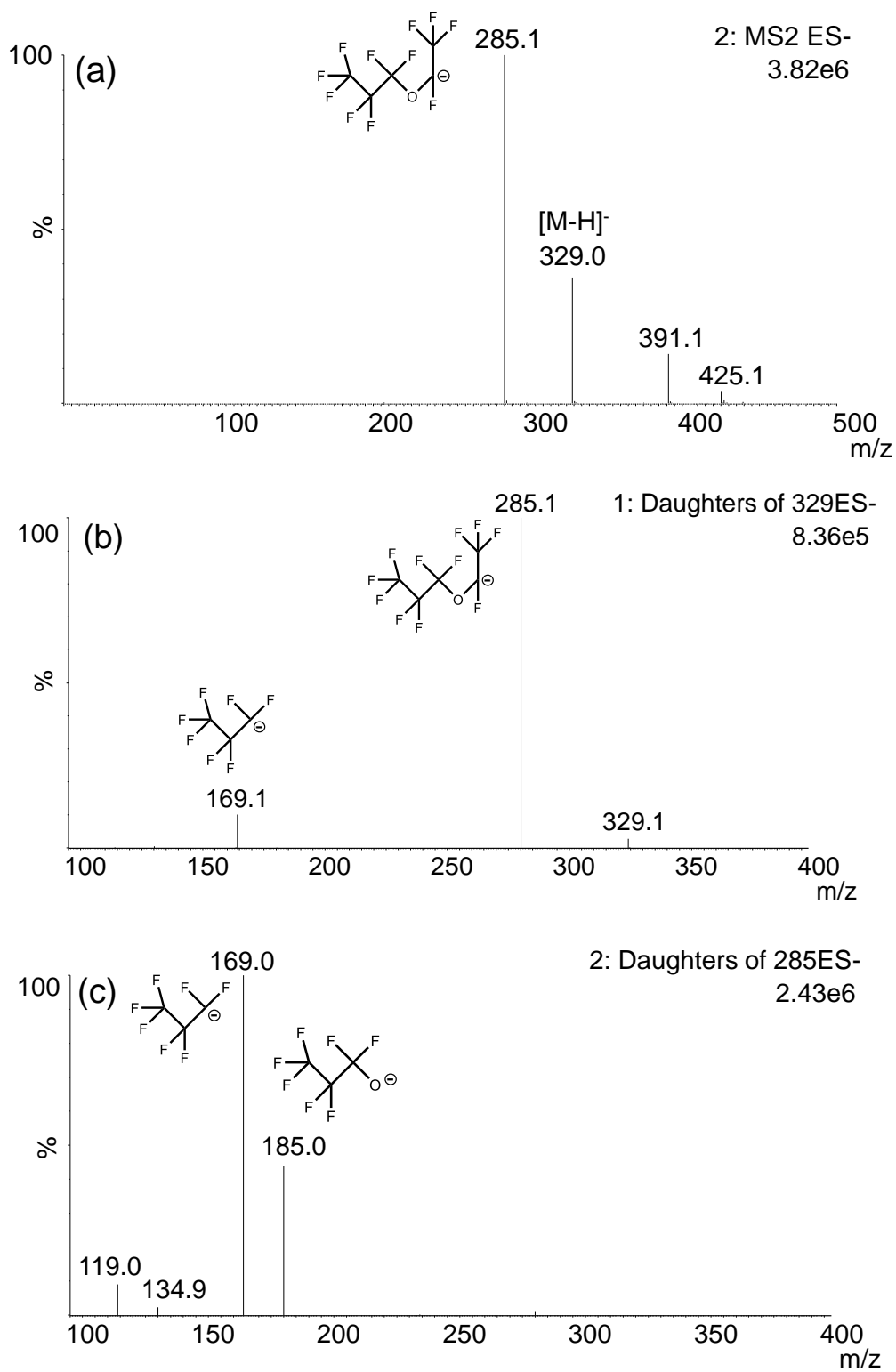


図 7. GenX のマススペクトル

ESI-Negative mode

(a) MS spectrum of GenX from m/z 100 to 500

(b) MS/MS spectrum (m/z 329) of GenX from m/z 100 to 400

(c) MS/MS spectrum (m/z 285) of GenX from m/z 100 to 400



図 6. GL サイエンス社製 Delay Column for PFAS

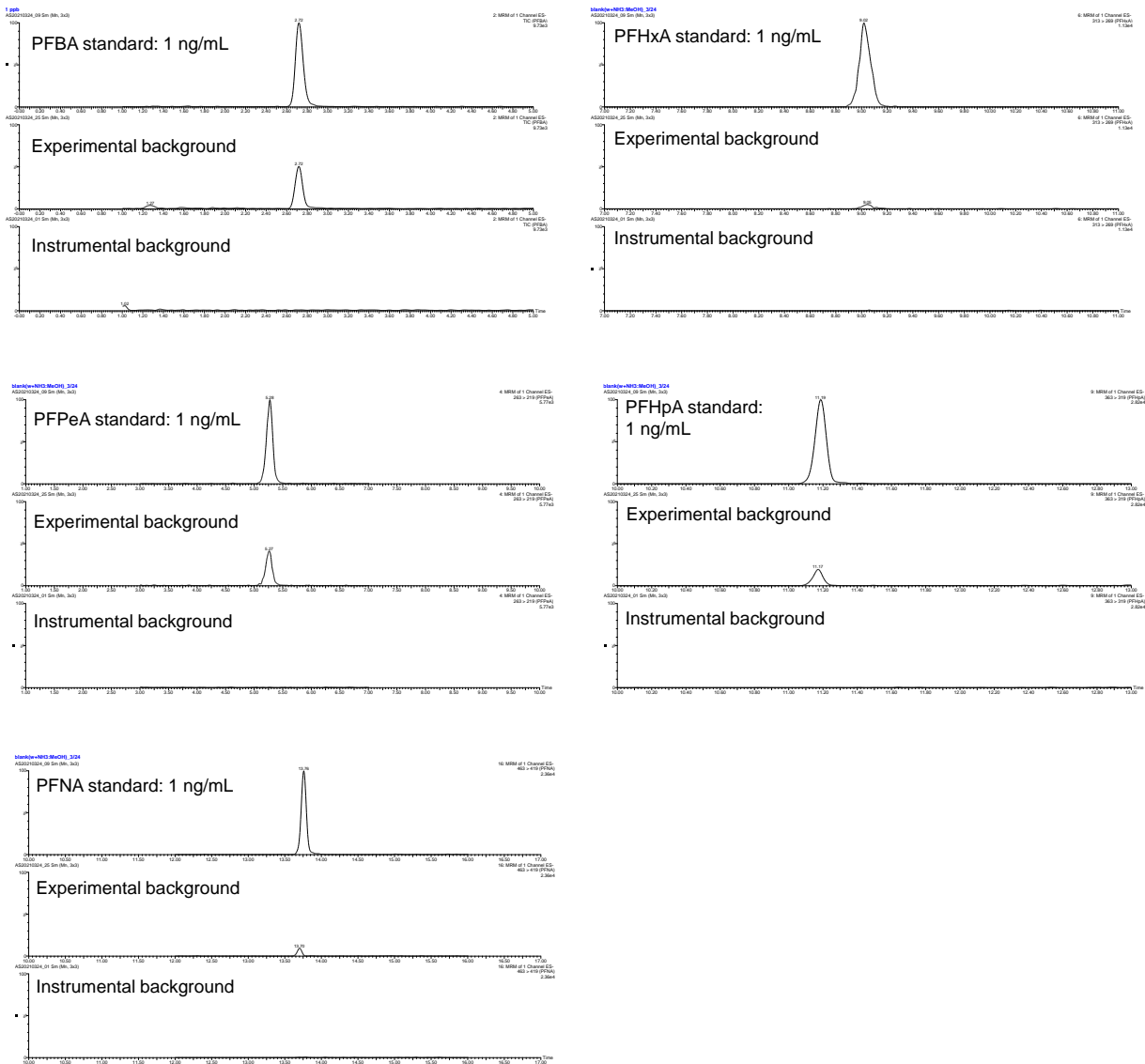


図 7. 定量限界, 前処理及び装置バックグラウンドの MRM クロマトグラム