

令和4年度厚生労働科学研究費補助金

(健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書

水道水及び原水における化学物質等の実態を踏まえた水質管理の

向上に資する研究

－水質分析法に関する研究－

研究分担者	小林憲弘 高木総吉	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部
研究協力者	五十嵐良明 土屋裕子 村田楓果 吉田 仁 安達史恵 小池真生子 赤木 航 鈴木俊也 木下輝昭 栗田 翔 山崎貴子 小田智子 上村 仁 仲野富美 橋本博之 神力絢子 大西健太 峯岸俊貴 大窪かおり 坂本晃子 北原健一 小嶋 隼 竹内謙太郎 金井正和 古口健太郎 林 幸範	国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 国立医薬品食品衛生研究所 生活衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 地独) 大阪健康安全基盤研究所 衛生化学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 東京都健康安全研究センター 薬事環境科学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 神奈川県衛生研究所 理化学部 千葉県衛生研究所 千葉県衛生研究所 埼玉県衛生研究所 埼玉県衛生研究所 佐賀県衛生薬業センター 佐賀県衛生薬業センター 佐賀県衛生薬業センター 埼玉県水質管理センター 埼玉県水質管理センター 川崎市上下水道局 川崎市上下水道局 横須賀市上下水道局

平林達也	大阪市水道局
山本 剛	米子市水道局
粕谷智浩	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
松澤 悠	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
山口和彦	一財) 千葉県薬剤師会検査センター 技術検査部
中村弘揮	一財) 岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部
岩間紀知	一財) 岐阜県公衆衛生検査センター 検査分析部
古川浩司	一財) 三重県環境保全事業団 調査部
門上希和夫	北九州市立大学 環境技術研究所

研究要旨

水質分析法に関する研究として、水質分析をより簡便・迅速かつ高精度に分析できる新規分析法を開発するとともに、平常時および異常発生時の簡便かつ網羅的な水質スクリーニングを行うことができる分析手法について検討した。また、これらの分析法の妥当性評価を行うとともに、水道事業体、地方衛生・環境研究所および保健所に普及させることで、水質検査に関わる機関の分析技術の向上と水質監視体制の強化を図ることを目的とした。

今年度は、液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計 (LC-QTOFMS) を用いたスクリーニング分析法の前処理方法の妥当性を検証した。その結果、スクリーニング分析法で測定対象とした農薬類 217 種の約 84% (183/217, 水道水試料) および約 91% (196/217, 河川水試料) の回収率が 70~130%の範囲内かつ併行精度 30%以内に収まった。本前処理法は、多数の農薬類を精度良く一斉に回収できる方法であることが明らかとなった。ただし、一部の分解性の高い、あるいは水溶性が高い農薬類において回収率が良好でなかったことから、これらの農薬類の適用には留意する必要があることがわかった。

次に、LC-QTOFMS スクリーニング分析法において、機器分析で取得したデータを解析する際に発生する個人差の影響を明らかにすることを目的にバリデーション試験を実施した。バリデーション試験には 5 名が参加し、それぞれが河川水試料由来の同一のデータを用いてデータベースに登録された農薬類の検出・不検出を判定した。その結果、定量下限値付近の農薬類は、個人により検出・不検出の判断が分かれる傾向がみられた。そのため、定量下限値を適切に設定することで個人による判定の違いを少なくすることが可能であることがわかった。

また近年、非常に大きな関心となっている PFAS のスクリーニング分析法の検討を行った。広く普及している高速液体クロマトグラフ-トリプル四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) を用い、LC 条件、MS 条件の検討および検量線の作成を行った。その結果、PFAS の同定に必要な保持時間、マススペクトルの情報、定量に必要な検量線情報をデータベース化することができた。

A. 研究目的

世界で使用されている化学物質の数は70,000~100,000物質に上ると推定されているが、水道水および環境水中の濃度が測定されている物質は非常に限られている。日本では水質基準項目が51項目、環境基準項目と要監視項目がわずかに53項目のみがモニタリングされているだけであり(厚生労働省, 2015)、環境や水道水の安全性評価、特に汚染事故や災害時の2次被害などの防止には不十分である。このような事態に対応するには、可能な限り多数の物質をできる限り早く分析することが求められる。しかし、従来の個別分析法でこれらに対応しようとするれば、多数の分析法を用いる必要があり、長時間、高コスト、大量の資源の使用と廃棄物の発生等の問題がある。この問題を解決する手段として、迅速かつ網羅的に濃度把握が可能な高効率なスクリーニング分析が、非常に有効な手法である。

昨年度に我々はスクリーニング分析用に液体クロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計(LC-QTOFMS)を用いたスクリーニング分析法を開発するため、定量精度を実試料により検証した(水質分析法分科会, 2021)。その結果、実試料から同定された74種の農薬類の約86%が0.5倍以上2倍以内の定量誤差で分析可能であることを明らかにした。

今年度は、スクリーニング分析法の前処理方法について、対象とする農薬類の妥当性を検証した。さらに、スクリーニング分析において、解析時における個人差の影響を明らかにすることを目的にバリデーション試験を実施した。

また近年、非常に大きな関心となっているPFASは標準品が高価である。現在水道水で検査対象となっているPFOS、PFOAおよびPFHxS以外のPFASについてもモニタリングを実施する場合、そのコストは非常に高いため、スクリーニング分析法の適用がそのコスト削減に繋がると考えられる。しかし、農薬

のスクリーニング分析法として開発している方法(水質分析法分科会, 2021)で使用するLC-QTOFMSはあまり普及していないのが現状である。高速液体クロマトグラフ-トリプル四重極型質量分析計(LC-MS/MS)は水道事業者や登録検査機関にも普及している。スクリーニング分析時に化合物を同定するのに必要な情報は保持時間とマススペクトルである(高木ら, 2022)が、通常の検査ではMRM測定を実施しており、モニターしているイオンが少ない。そのため、化合物の同定に使用する情報量としては少ないのが実情である。一方、LC-MS/MSはMRM測定だけでなく、プロダクトイオンスキャンを行うことができる。このプロダクトイオンスキャンにより、同定に必要なマススペクトルを得ることが可能である。そこで、LC-MS/MSを用いたPFASのスクリーニング分析法用のデータベース構築を目的にLC条件とMS/MS条件の検討、および検量線の作成を行った。

B. 研究方法

1. LC-QTOFMSによる農薬類スクリーニング分析法における前処理の評価

1.1 対象物質

令和3年度に構築したデータベースに登録されている対象農薬リスト掲載農薬類86種、要検討農薬類11種、その他農薬類69種、除外農薬類10種、農薬類の代謝産物22種、構造異性体1種および水道水質分野において厚生労働省がリストアップしていない農薬類18種の計217物質を対象物質とした(水質分析法分科会, 2021)。その内訳は、殺虫剤74種、殺菌剤37種、除草剤77種、植物成長調整剤6種、代謝産物22種および異性体1種であった。

1.2 分析法

1.2.1 試薬

農薬類の混合標準液として、富士フィルム

和光純薬製 66 種農薬混合標準液水質-1-2, 15 種農薬混合標準液水質-2, 28 種農薬混合標準液水質-3, 63 種農薬混合標準液水質-4, 48 種農薬混合標準液水質-5, 農薬混合標準液水質-6, 29 種農薬混合標準液水質-9 を使用した。また標準品は、富士フィルム和光純薬、関東化学、林純薬、シグマアルドリッチ、Accu Standard, CHEM SERVICE および Toront Research Chemicals 社製を使用した。標準品をアセトニトリルもしくはメタノールで 500~1000 mg/L に調製したものを標準原液とした。

内部標準物質 (IS) として Methamidophos- d_6 (CDN Isotopoe Inc.), Methomyl- d_3 (林純薬), Carbendazim- d_4 (CDN Isotopoe Inc.), Primidicarb- d_6 (シグマアルドリッチ), Imazalil- d_3 (林純薬) および Ethofenprox- d_3 (林純薬) を使用した。標準品をメタノールで 250~1000 mg/L に調製したものを内部標準原液とし、各内部標準原液を混合してメタノールで 4 mg/L に調製したものを混合内部標準液とした。

ガラスフィルター (GF) は Whatman GF/C (Cytiva) を、シリンジフィルターは Millex LG (Merck) を使用した。

1. 2. 2 標準溶液調製方法

試料水への添加用標準溶液として、混合標準液および標準原液をメタノールに混合し、それぞれ 0.5 mg/L~1.0 mg/L になるように調製した。また、混合標準液、標準原液および混合内部標準液をメタノールに混合し、0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20, 50, 100, 200, 500, 1000 μ g/L に調製したものを検量線作成用の標準溶液として使用した。

1. 2. 3 分析条件

LC-QTOFMS は Sciex 社の X500R を使用した。移動相は 5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液と 5 mmol/L 酢酸アンモニウムメタノール溶液とし、カラムは Inertsil ODS-4 HP (3 μ m, 2.1 \times 150 mm) (ジューエルサイエンス) を使用し

た。イオン化法は ESI-ポジティブ、測定モードは Sequential Window Acquisition of All Theoretical Fragment Ion Spectra (SWATH) とした。走査範囲は TOF-MS は 50~1000 Da, TOF-MS/MS は 50~1000 Da を 20 分割した。プロダクトイオン生成のためのコリジョンエネルギーは 20~50 の範囲で掃引した。分析条件を表 1 に示した。

1. 3. 試料

添加回収実験に用いる水道試料として、大阪健康安全基盤研究所 (大阪市) の給水栓水を使用した。また、河川水試料として、淀川河川水を使用した。水道水についてはアスコルビン酸ナトリウムで残留塩素を消去したものを、河川水については GF で浮遊物をろ過したものを、それぞれ添加回収実験に使用した。

1. 4. 実験方法

スクリーニング分析法の前処理の妥当性を評価するために、添加回収実験を実施した。添加濃度は河川水に含まれる農薬類濃度を勘案し、100 ng/L に設定した。水道水試料、河川水試料、標準添加水道水試料および標準添加河川水試料の試料数はそれぞれ 5 とした。水道水試料もしくは河川水試料から検出された農薬類は、標準添加試料で得られた農薬類濃度から差し引いて回収率を算出した。

試料の前処理方法は Kadokami らの方法に従い固相抽出法とした (Kadokami, 2021)。試料量は 500 mL とし、添加用標準液を 50 μ L 添加した後、リン酸緩衝液を 0.5 mL 添加した。固相は Oasis HLB Plus Short (HLB) (Waters) および Sep-Pac AC-2 Plus (AC-2) (Waters) をジクロロメタン 5 mL, メタノール 5 mL および精製水 10 mL でコンディショニングし、HLB と AC-2 を連結させた。HLB 側から流速 10 mL/min で試料を通水し、固相を精製水 10 mL で洗浄後、窒素ガスを 2 L/min で 30 分通

気させて脱水を行った。脱水後、AC-2 側からメタノール 5 mL およびジクロロメタン 3 mL で溶出し、溶出液に窒素ガスを吹き付けて 0.4 mL 以下まで濃縮した。内部混合標準液 0.05 mL およびメタノールを添加して 0.5 mL にして、フィルターでろ過したものを測定用試料とした。

標準溶液、測定用試料の順番で LC-QTOFMS により測定し、農薬類濃度は同時に測定した標準溶液により作成した検量線を用いて定量した。

2. LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法の解析における個人差の影響

2. 1 バリデーション試験

機器分析により得られたデータを解析する際、解析する人によりベースラインの取り方、化合物の同定など判断基準が異なることが考えられる。この個人差の影響を明らかにすることを目的に、バリデーション試験を実施した。

河川水試料を LC-QTOFMS で測定した 5 種のデータを参加者に配布し、参加者は同一のソフトウェアを用いて解析を実施した。各参加者はデータベースに登録された農薬類の検出・不検出を判定した。農薬類の検出の判定値（定量下限値）はデータベースに登録された検量線の最小濃度とした。また、自動解析で得られたピークやベースラインは、解析者がマニュアルで自由に変更できることとした。

参加者は、地方独立行政法人大阪健康安全基盤研究所の研究者 5 名とした。参加者全員は、業務で質量分析装置の使用経験があり、その内 4 名は、農薬類検査 3 年以上の経験者であった。一方、当該分析装置の経験者は 2 名であったため、事前に解析ソフトの使用方法に関する説明会を行った。

2. 2. 解析方法

参加者 5 名から回収した同定・定量結果に

ついて農薬類の検出数を比較した。5 名中 4 名以上が検出と判断した農薬を「判定が容易な農薬」、1~3 名が検出した農薬を「判定が困難な農薬」として分類し、判定が容易な農薬と困難な農薬の違いについて調べた。

3. PFAS のスクリーニング分析法の検討

3. 1 対象物質

対象物質はアメリカ合衆国環境保護庁 (USEPA) や欧州共同体 (EU) が取り上げている PFAS を中心に、21 種の PFAS を対象とした。

3. 2 試薬

PFAS の混合標準液として、Wellington Laboratories の PFAC-MXC を使用した。また混合内部標準溶液は、Wellington Laboratories の MPFAC-C-ES を使用した。

メタノールは富士フイルム和光純薬の LC/MS 用、超純水は富士フイルム和光純薬の PFOS・PFOA 分析用を使用した。

LC カラムはジーエルサイエンスの InertSustain AQ-C18 HP (3 μ m, 2.1 \times 150 mm), Delay カラムは Delay Column for PFAS (3.0 \times 50 mm) を使った。

3. 3 装置

LC-MS/MS は Xevo TQ-S micro (Waters), LC-QTOFMS は Sciex 社の X500R を使用した。

3. 4 分析条件の検討

3. 4. 1 LC 条件

移動相は 10 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液と有機溶媒とした。有機溶媒としてメタノールおよびアセトニトリルについて検討した。グラジエント条件は将来的により多くの PFAS をスクリーニング分析に適用すること、誤同定を防ぐことを考慮し、各 PFAS が分離される条件を検討した。

1. 4. 2 MS/MS 条件

イオン化法はESI-ネガティブ、測定モードはプロダクトイオンスキャンとした。プロダクトイオンスキャン用のプリカーサーイオンは各 PFAS の最も強いイオンとした。

各 PFAS の同定情報として必要なプロダクトイオンを得るのに最適なコリジョンエネルギー値 (CE) を検討した。

50~100 ng/mL の標準液をカラムなしで 1 μ L 注入し、プリカーサーイオンに対して CE を 5, 10, 20, 30, 40, 50 eV とした場合のプロダクトイオンの検出状況を確認した。最も多くのプロダクトイオンが検出される CE をスクリーニング分析用の CE とした。

3. 4. 3 検量線の作成

確立した LC および MS/MS の条件を用いた 1, 2, 5, 10, 20 ng/mL の標準溶液を 3 回測定し、検量線を作成した。内部標準化合物として $^{13}\text{C}_8$ -PFOS, $^{13}\text{C}_4$ -PFBA, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA および $^{13}\text{C}_6$ -PFDA を使用した。

C. 結果と考察

1. LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法における前処理の評価

水道水試料における回収率の概要を図 1, 図 2 および表 2 に示した。水道水試料における 217 種の農薬類の平均回収率は 91% であった。水道水質検査法の妥当性評価ガイドラインに記載された添加試料における農薬類の目標は、真度 (回収率) 70~130%, 併行精度 30% である。測定対象とした約 84% (183/217) の農薬が回収率 70~130% の範囲内かつ併行精度が 30% 以内となった。河川水試料における 217 種の農薬類の平均回収率は 96% となった。そして、約 90% (196/217) の農薬の回収率が 70~130% かつ併行精度 30% 以内となった。

これらの結果から、本前処理法は多数の農薬類を精度良く回収できる方法であることが明らかになった。

一方、水道水試料における回収率が良好でなかった農薬類の内、プロヘキサジオン、ヒドロキシソキサゾールは親水性が高く固相カラムを通過したため回収できなかったと考えられた ($\log\text{Pow}$; -2.9, 0.48) (薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会, 2017) (環境省, 2015)。チウラムは加水分解および塩素処理による分解が報告されているため、回収率が低下したと考えられた (松井, 2007)。また、シフルトリンは水中光分解性を有するため、回収率が低下したと考えられた (環境省, 2023)。このように、水溶性が高い農薬や分解性のある農薬については回収率が良好ではなく、これらの農薬については解析時に注意する必要があることがわかった。

2. LC-QTOFMS による農薬類スクリーニング分析法における解析の個人差の影響

実試料 (サンプル 1~5) における参加者 5 名 (A~E) が検出した農薬数を図 3 に示した。参加者 B の検出数が他の研究員より若干多いが、それ以外の検出数は類似していた。いずれのサンプルにおいて、研究員 A~E の検出数の傾向が類似していたため、各自の一定の基準で同定したと考えられた。

実試料において「判定が困難な農薬」および「判定が容易な農薬」の検出濃度の定量下限値に対する比の比較を表 3 に示した。「判定が困難な農薬」の検出濃度の定量下限値に対する比の中央値は、1.8~2.2 であった。一方、「判定が容易な農薬」の中央値は、9.4~29.6 であった。いずれのサンプルにおいても「判定が困難な農薬」の定量下限値に対する比は、「判定が容易な農薬」に比べて有意に低かった。

本バリデーション試験における定量下限値は、検量線の最小濃度と設定していたため、定量下限値付近では S/N 比が小さく、得られるマススペクトルにも夾雑物由来のイオンの妨害が強く、同定の判断が非常に難しい。そ

ここで、農薬類の定量下限値を高くすることにより、参加者間での一致率が改善されるか調べた結果を図4および図5示した。

その結果、定量下限値を高くしたことにより、定量下限値未満の農薬が増加し、「判定が容易な農薬」の数は減少した。しかし、参加者間における一致率は増加した。これらのことから、定量下限値を適切に設定することにより、個人による検出と不検出の判断の違いを小さくすることが可能であることがわかった。本バリデーション試験において、測定対象とした農薬類の約95%は、定量下限値を5倍高い濃度に設定しても目標値の1/100は測定可能であった。また、約90%の農薬類は定量下限値を10倍高い濃度に設定しても目標値の1/100を測定することが可能であった。したがって、定量下限値を分析装置の性能から求めた定量下限値ではなく、各農薬類の目標値を考慮した定量下限値に設定することにより、個人差の少ない結果が得られることが考えられた。

3. PFASのスクリーニング分析法の検討

3.1 LC条件

PFOAのようなカルボキシル基を持つPFASはメタノールによりメチルエステル化することが報告されている(Hanari, 2014)。一方、今回は対象としていないがHFPO-DAのようなエーテル結合を有するPFASはアセトニトリルにより脱炭酸反応を起こすことが報告されている(Zhang, 2021)。

どちらの有機溶媒を用いても化学反応を起こすが、メチルエステル化はその反応が緩やかであった(Hanari, 2014)。アセトニトリルはHFPO-DAに対して半日程度で90%以上を脱炭酸させている(Zhang, 2021)ので、移動相としてはメタノールを使用することとした。

次にグラジエント条件を検討した。PFBAは構造式が単純なため、プリカーサーイオンの m/z 213から得られるプロダクトイオンは

m/z 169しかなく、定性に必要な情報が非常に少ない。実試料を分析した際には短い保持時間においては様々な夾雑物が確認される。実際、生物試料を分析した場合に、PFBAと同様に m/z 213から m/z 169のフラグメントイオンを生成する化合物が存在することが報告されている(Bagma, 2022)。

そこで、PFBAが比較的高濃度で検出された実際の試料についてLC-QTOFMSを用いて測定を行い、水道水および原水中の夾雑物がPFBA分析に与える影響を調べた。

その結果、一部の試料から未知化合物1として m/z 212.892、未知化合物2として m/z 213.016のプリカーサーイオンが検出された。

(図6)未知化合物1からは m/z 168.903、未知化合物2からは m/z 169.124のプロダクトイオンを検出した(図7)。これらのイオンはPFBA標準品の m/z と異なるため、PFBAではないが、PFBAのプリカーサーイオンである m/z 212.9787とプロダクトイオンである m/z 168.989と非常に近いことがわかった。これらのフラグメンテーションはMS/MSではすべて $213 > 169$ となり、区別がつかないことがわかった。

m/z 213に対して得られたプロダクトイオンの情報を用いてMRM測定を実施した。その結果、MS/MS測定ではPFBAと同定していたピークがPFBAではないことがわかった(図8の上)。保持時間はPFBAと同じであったことからMS/MSでは区別することができず、誤同定することがわかった。そこで、保持時間によりPFBAと区別するために、LCのグラジエント条件を変更し、分析時間を長くしてMRM測定を実施した。その結果、PFBAと未知化合物のピークが分離し、区別することが可能であった(図8の下)。したがって、このグラジエント条件をスクリーニング分析のLC条件とした(表4)。

3.2 MS/MS条件

21 種 PFAS のプロダクトイオンスキャンのための CE を検討した結果、PFOA のようなカルボン酸系は CE 10 eV において最も多数のプロダクトイオンが確認された。一方、PFOS のようなスルホン酸系はフラグメンテーションしにくかったため、CE 40 eV とした (表 5)。

3. 3 検量線の作成

標準溶液を 3 回測定し、得られた検量線の例を図 8 に示した。概ね 1~50 ng/mL の範囲で直線性が得られた。しかし、プロダクトイオンの少ない PFBA や炭素数 10 以上の長鎖 PFAS では感度が低く、各検量点のばらつきが大きい結果となった (表 6)。

D. 結論

LC-QTOFMS を用いたスクリーニング分析法の前処理方法の分析精度を検証した。その結果、測定対象とした農薬類 217 種の約 84% (水道水試料) および約 91% (河川水試料) の回収率が 70~130% の範囲内かつ併行精度 30% 以内に収まった。本前処理法は、多数の農薬類を精度良く回収できる方法であることが明らかになった。

LC-QTOFMS スクリーニング分析法において、解析する際に発生する個人差の影響をバリデーション試験により調べた。その結果、定量下限値付近の農薬類は、個人により検出・不検出の判断が分かれる傾向がみられた。そのため、定量下限値を適切に設定することで解析者による判断基準の差を小さくできることが明らかとなった。

LC-MS/MS を用いたプロダクトイオンスキャンによる PFAS のスクリーニング分析法確立のため、LC 条件、MS 条件の検討および検量線の作成を行った。その結果、PFAS の同定に必要な保持時間、マススペクトルの情報、定量に必要な検量線情報をデータベース化することができた。

E. 健康危機情報

なし

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 小林憲弘. 水道事業における水質検査のあり方の見直しと今後の課題. 水環境学会誌, 45(A)(9), 316-320, 2022.
- 2) 小池真生子, 長谷川有紀, 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小泉義彦, 中島孝江, 竹中凜代, 山口進康. 大阪府内浄水場におけるフィプロニルおよびフィプロニル分解物 4 種の実態調査. 水道協会雑誌, 91(11), 2-9, 2022.
- 3) Kobayashi, N., Takagi, S., Kinoshita, T., Sakata, O., Nakano, F., Watanabe, N., Nomura, A., Kawai, N., Hiraiwa, T., Okumura, M., Furukawa, K., Kasuya, T., Iwama, N., Yonekubo, J., Takahara, R., Tanaka, S., Tsuchiya, Y., Ikarashi, Y. Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of Water and Environment Technology*, 20(6), 219-237, 2022.
<https://doi.org/10.2965/jwet.22-058>
- 4) 小林憲弘, 土屋裕子, 高木総吉, 吉田仁, 大窪かおり, 北原健一, 坂本晃子, 木下輝昭, 仲野富美, 橋本博之, 古川浩司, 粕谷智浩, 岩間紀知, 平林達也, 小嶋隼, 林幸範, 古口健太郎, 五十嵐良明. 水道水中農薬の GC/MS ターゲットスクリーニング分析のデータ解析における誤差要因の分析. *環境化学*, 33, 26-40, 2023.
<https://doi.org/10.5985/jec.33.26>
- 5) 小林憲弘, 水道水質検査における陰イオン界面活性剤 (LAS) の LC-MS/MS 分析

法の開発. 和光純薬時報, 91(1), 2-5, 2023.

<https://labchem-wako.fujifilm.com/jp/journal/docs/jiho911.pdf>

- 6) 小林憲弘, 土屋裕子, 木下輝昭, 高木総吉, 中嶋京介, 広木孝行, 平林達也, 藤井裕美, 栗原正憲, 関川慎也, 奥村学, 古口健太郎, 樋口雄一, 大瀧翔吾, 代龍之介, 古川浩司, 松巾宗平, 松澤悠, 高原玲華, 五十嵐良明. 液体クロマトグラフ質量分析計による水道水中のメチダチオンオキシソンの分析法の検討と妥当性評価. 水道協会雑誌, 印刷中

2. 学会発表

- 1) Kobayashi, N., Tsuchiya, Y., Takagi, S., Ikarashi, Y. GC/MS target screening method for 176 agricultural chemicals in raw and drinking water samples. Nontarget Analysis for Environmental Risk Assessment. SETAC Focused Topic Meeting, Durham, USA, 2022/5/22-26.
- 2) 小林憲弘, 高木総吉, 木下輝昭, 坂田脩, 仲野富美, 渡辺直人, 野村あづみ, 河相暢幸, 平岩俊也, 奥村学, 古川浩司, 粕谷智浩, 岩間紀知, 米久保淳, 高原玲華, 田中誠也, 土屋裕子, 五十嵐良明. LC/MS/MSによる水道水中の有機フッ素化合物 21 種の一斉分析法の開発と妥当性評価, 第 30 回環境化学討論会(環境化学物質 3 学会合同大会), 富山県富山市, 2022/6/14-16.
- 3) 渡部春奈, 山岸隆博, 小林憲弘, 阿部良子, 小塩正朗, 山本裕史. 影響指向型解析を用いた公共用水域の生態影響評価と原因化学物質の探索, 第 30 回環境化学討論会(環境化学物質 3 学会合同大会), 富山県富山市, 2022/6/14-16.
- 4) 小林憲弘, 内野正, 五十嵐良明. ヒト用医薬品の環境モニタリングおよび環境

動態予測手法の構築, 第 49 回日本毒性学会学術年会シンポジウム「ヒト用医薬品の環境リスク評価研究の進展と将来展望」, 北海道札幌市, 2022/7/2.

- 5) Kobayashi, N., Takagi, S., Kinoshita, T., Sakata, O., Nakano, F., Watanabe, N., Nomura, A., Kawai, N., Hiraiwa, T., Okumura, M., Furukawa, K., Kasuya, T., Iwama, N., Yonekubo, J., Takahara, R., Tanaka, S., Tsuchiya, Y., Ikarashi, Y. Development and validation of an analytical method for simultaneous determination of perfluoroalkyl acids in drinking water by liquid chromatography/tandem mass spectrometry, Water and Environment Technology Conference Online 2022 (WET2022-online), (Online), 2022/7/9-10.
- 6) 小池真生子, 長谷川有紀, 高木総吉, 吉田仁, 安達史恵, 小泉義彦, 中島孝江, 竹中凜代, 山口進康, 大阪府内浄水場のフィプロニルおよびフィプロニル分解物の検出状況と評価, 第 59 回全国衛生化学技術協議会年会, 神奈川県川崎市, 2022/10/31-11/1.
- 7) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. LC-MS/MS を用いた水道水中の陰イオン界面活性剤(LAS)の分析法の検討, 第 57 回日本水環境学会年会, 愛媛県松山市, 2023/3/15-17.
- 8) 高木総吉, 小林憲弘, 吉田仁, 土屋裕子, 村田楓果. LC-MS/MS を用いた水道原水および水道水中 PFBA の分析における注意点, 第 57 回日本水環境学会年会, 愛媛県松山市, 2023/3/15-17.
- 9) 吉田仁, 高木総吉, 安達史恵, 小池真生子, 山口進康, 小林憲弘, 土屋裕子. LC-QTOFMS による河川水中の農薬類ターゲットスクリーニング分析法の定量精度, 第 57 回日本水環境学会年会, 愛媛県松山市, 2023/3/15-17.

- 10) 木下輝昭, 山崎貴子, 栗田翔, 小田智子, 中嶋順一, 猪又明子. 環境水中農薬類における GC/MS スクリーニングメソッドの作成及び解析, 第 57 回日本水環境学会年会, 愛媛県松山市, 2023/3/15-17.
- 11) 小林憲弘, 土屋裕子, 五十嵐良明. 水道水質検査方法におけるヘリウムガス供給問題への対応, 日本薬学会第 143 年会環境・衛生部会衛生試験法シンポジウム: 水環境における化学物質分析の最新動向, 北海道札幌市, 2023/3/26-28.
- 12) 高木総吉. 水環境中 PFAS の分析法と存在実態の現状と課題, 日本薬学会第 143 年会環境・衛生部会衛生試験法シンポジウム: 水環境における化学物質分析の最新動向, 北海道札幌市, 2023/3/26-28.
- G. 知的財産権の出願・登録状況 (予定を含む)
1. 特許取得
なし
2. 実用新案特許
なし
3. その他
なし
- H. 参考文献
- 1) Bangma, J. T., Reiner, J., Fry, R. C., Manuck, T., McCord, J. and Strynar, M. J., 2021. Identification of an Analytical Method Interference for Perfluorobutanoic Acid in Biological Samples, *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 8(12), 1085–1090.
- 2) Hanari, N., Itoh, N., Ishikawa, K., Yarita, T., Numata, M., 2014. Variation in concentration of perfluorooctanoic acid in methanol solutions during storage, *Chemosphere*, 94, 116-120.
- 3) Kadokami, K., Miyawaki, T., Iwabuchi, K., Takagi, S., Adachi F., Iida H., Watanabe, K., Kosugi Y., Suzuki T., Nagahora S., Tahara R., Orihara T. and Eguchi A. 2021. Inflow and outflow loads of 484 daily-use chemicals in wastewater treatment plants across Japan. *EMCR*, 1, 1-16.
- 4) Zhang, C., McElroy, A. C., Liberatore, H. K. Alexander, N. L. M. and Knappe, D. U., 2022. Stability of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Solvents Relevant to Environmental and Toxicological Analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 56(10), 6103–6112
- 5) 環境省, 2015. 水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準として環境大臣が定める基準の設定に関する資料.
<https://www.env.go.jp/water/sui-kaitei/kijun/rv/267hymexazol.pdf> (令和 5 年 4 月 18 日現在)
- 6) 環境省, 2023. 水質汚濁に係る農薬登録基準の設定に関する資料.
<https://www.env.go.jp/content/000117304.pdf> (令和 5 年 4 月 18 日現在)
- 7) 厚生労働省, 2015. 水質基準項目と基準値 (51 項目).
<http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/kijunchi.html> (令和 5 年 4 月 18 日現在)
- 8) 水質分析法分科会, 2021. 令和 3 年度厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業) 分担研究報告書 水道水質の評価及び管理に関する総合研究—水質分析法に関する研究—.
- 9) 高木総吉, 長谷川有紀, 小池真生子, 吉田仁, 安達史恵, 2022. GC/MS ターゲットスクリーニング分析法の水道原水および浄水への適用. *環境科学誌*, 35(2), 78-87.
- 10) 松井利夫, 2007. チウラムの分解性の検討. *全国環境研会誌*, 32(2), 7-11.
- 11) 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会, 2017. 薬事・食品衛生審議会食品衛生分

科会農薬・動物用医薬品部会報告について（平成29年2月6日付け）。

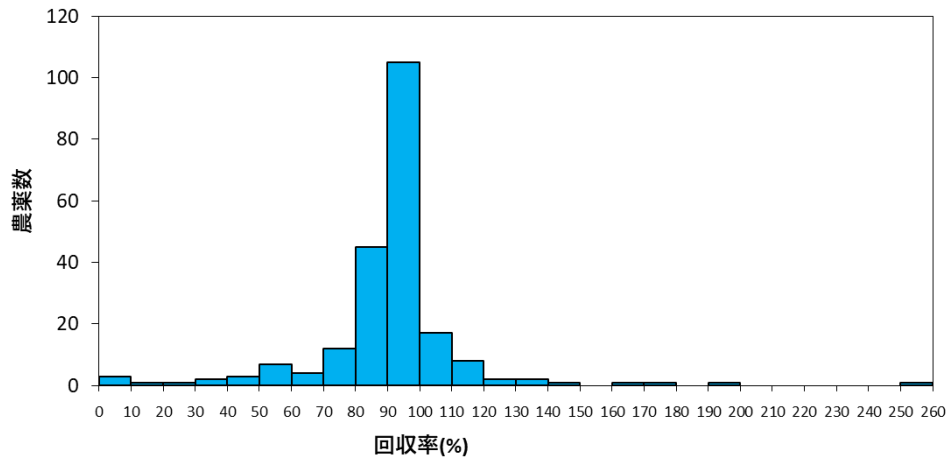


図1 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による水道水試料における農薬類の回収率の分布

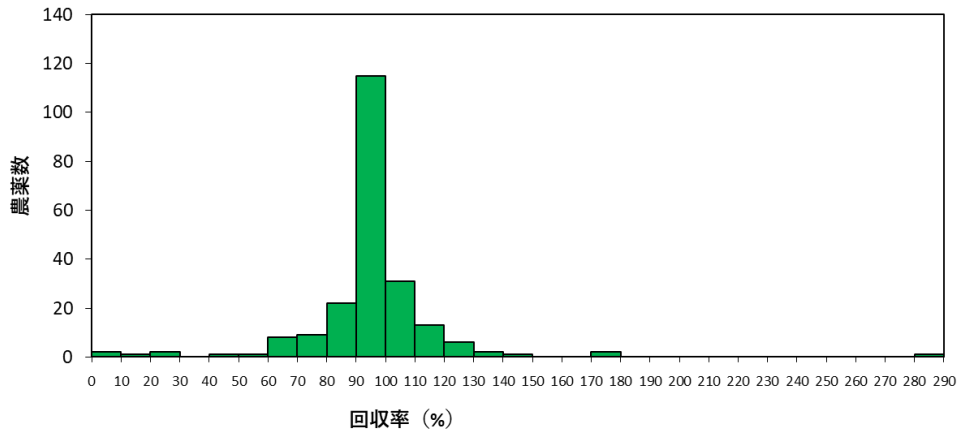


図2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法による河川水試料における農薬類の回収率の分布

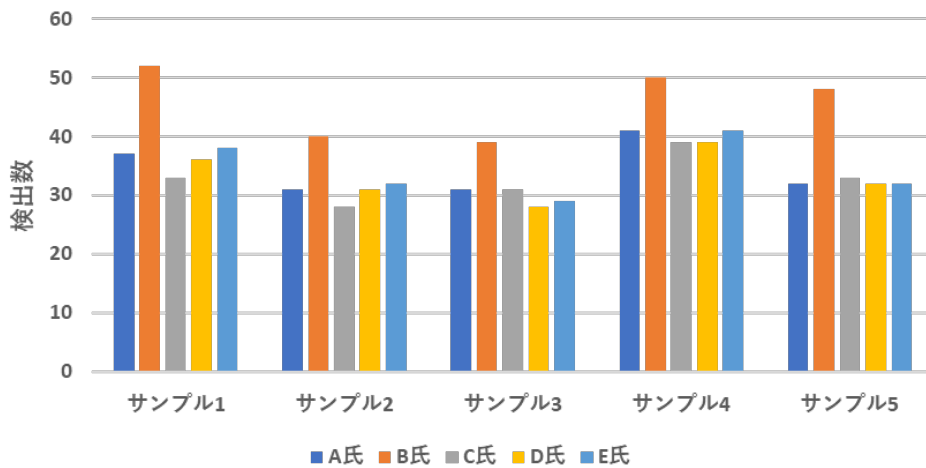


図3 バリデーション試験において参加者が検出と判定した農薬数

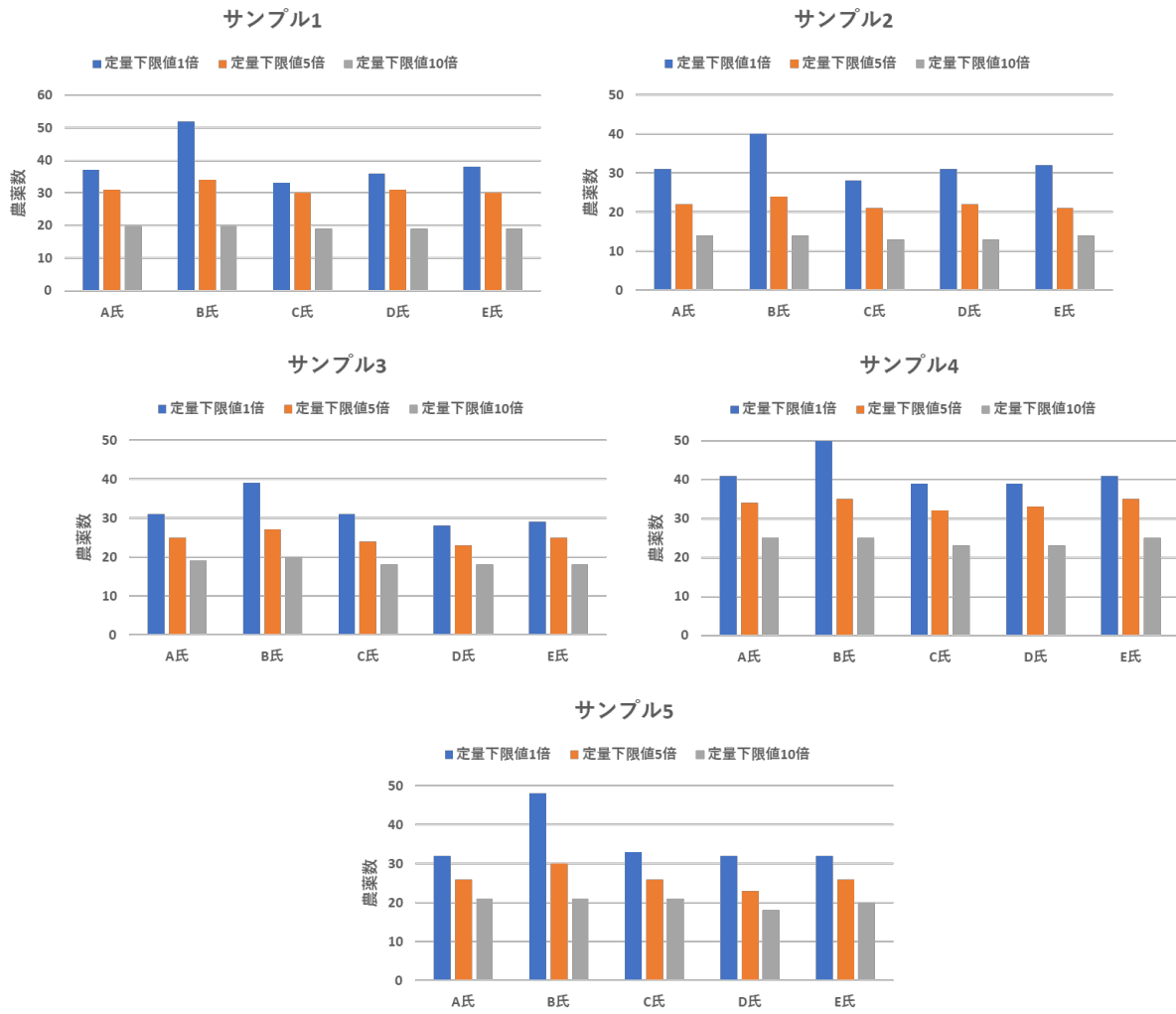


図4 定量下限値の増加による農薬の検出数の変化

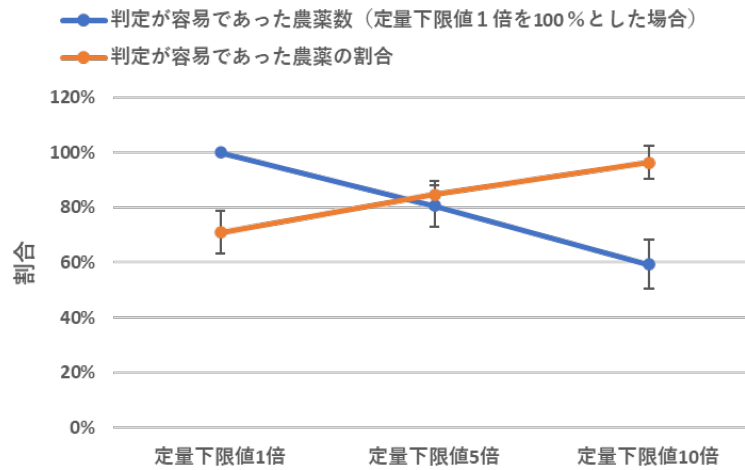


図5 定量下限値による「判定が容易な農薬」*の数およびその割合の変化
* 参加者5名の内、4名以上が検出と判定した農薬

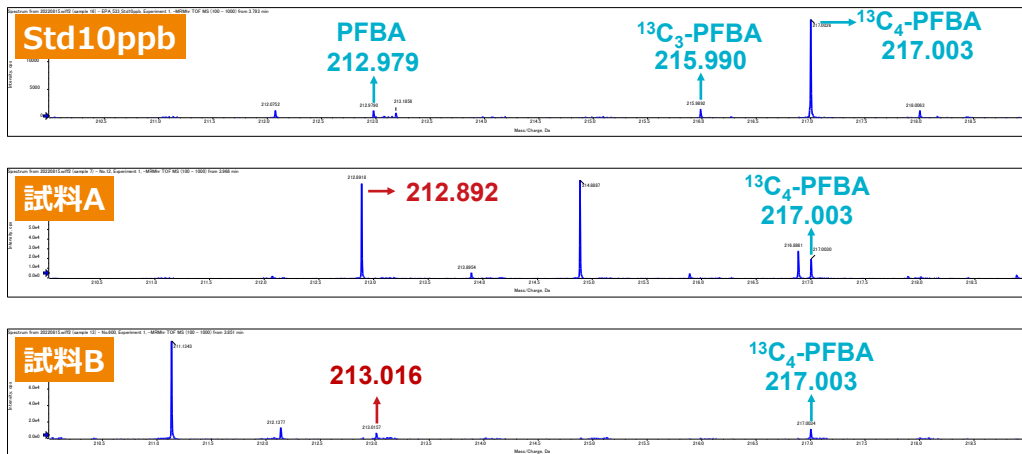


図6 標準溶液と実試料のプリカーサーイオンスキャンによるマススペクトル

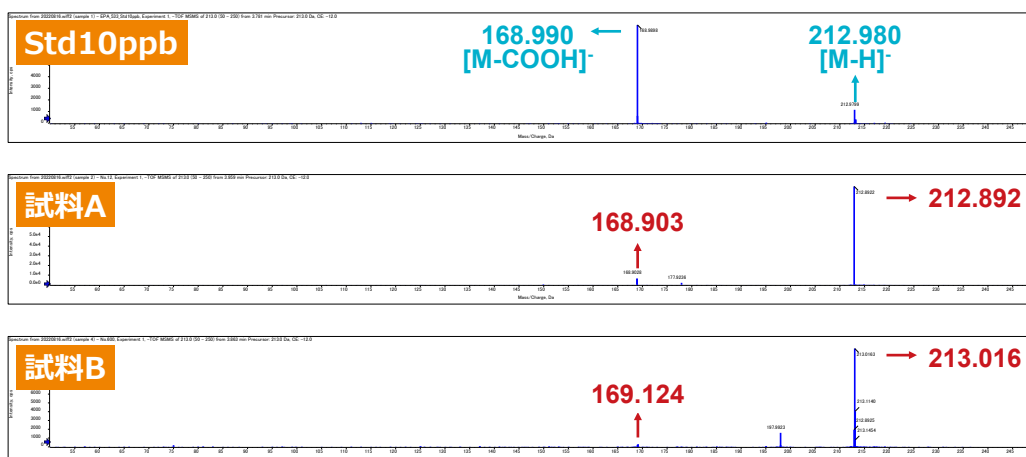


図7 標準溶液と実試料の m/z 213 のプロダクトイオンスキャンによるマススペクトル

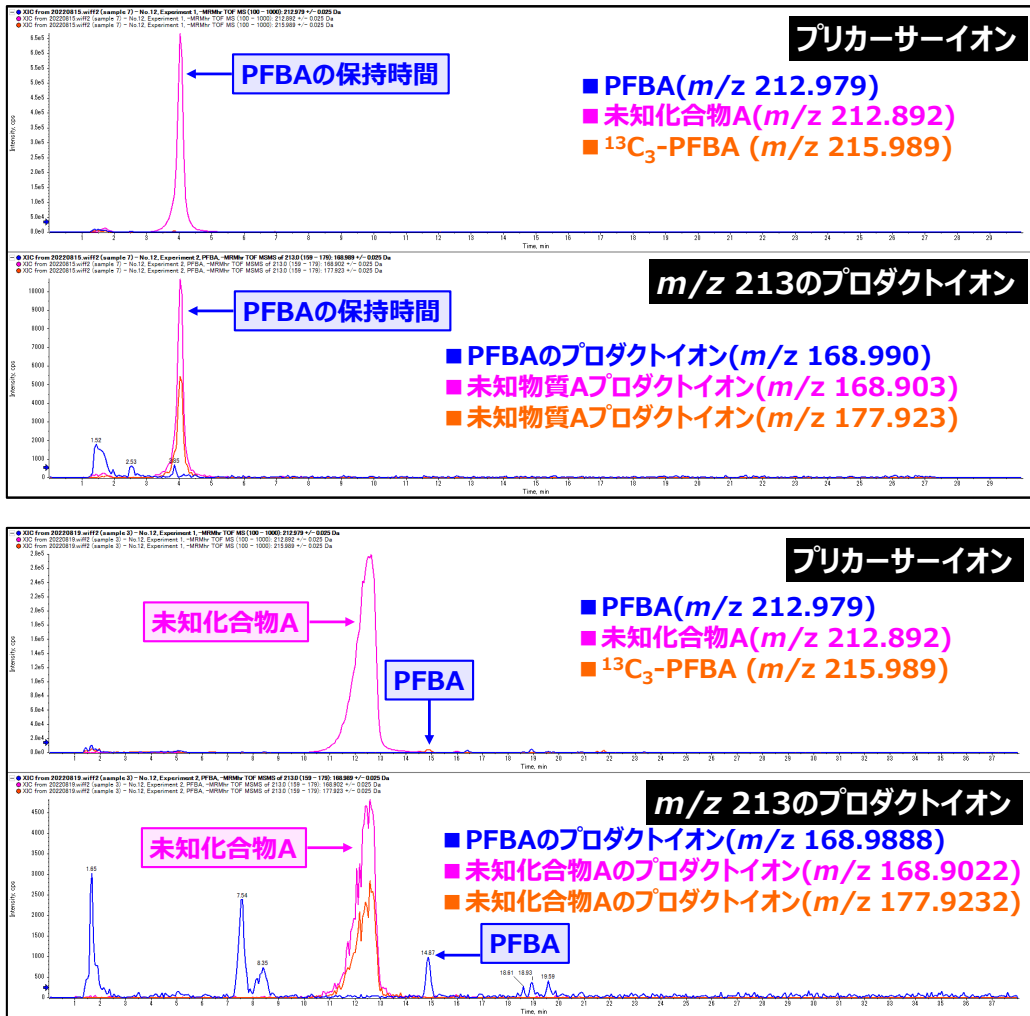


図8 実試料のMRM測定のカロマトグラム (上段: グラジエント条件変更前, 下段: グラジエント条件変更後)

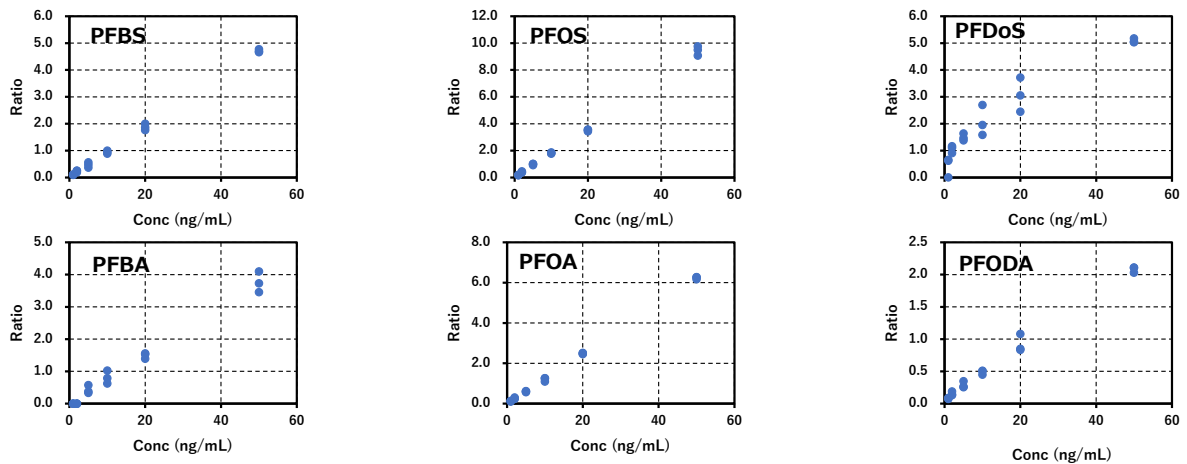


図9 PFASスクリーニング分析用の検量線の例

表1 LC-QTOFMS 測定条件

機 器	項 目	設 定
HPLC	装置	Exion LC (Sciex)
	カラム	Inertsil ODS-4 HP (3 μm, 2.1 × 150 mm) (ジューエルサイエンス)
	移動相A	5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
	移動相B	5 mmol/L 酢酸アンモニウム-メタノール溶液
	グラジエント	A:B = 95:5 (0 min) - A:B = 5:95 (30 - 40 min)
	注入量	2 μL
MS	装置	X500R (Sciex)
	イオン化方法	ESI-Positive
	測定モード	IDAおよびSWATH
	TOF-MS	50~1000 Da, 0.1s
	TOF-MS/MS	50~1000 Da×22, 0.07s
	コリジョンエネルギー	20~50 V (Ramp)

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (1/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
EPN	96	33	109	14
EPN オキソン	102	5	106	3
アシベンゾラルS メチル	78	25	94	7
アシュラム	49	133	27	19
アセタミプリド	110	24	99	5
アセフェート	99	15	110	8
アゾキシストロビン	93	14	103	3
アトラジン	91	17	99	1
アニロホス	95	7	97	3
アミトラズ	37	35	27	28
アミトラズ代謝産物 (DMPF)	52	21	62	25
アメトリン	91	7	93	2
アラクロール	97	12	99	4
イソキサチオン	99	5	97	4
イソキサチオンオキソン	93	3	98	1
イソフェンホス	96	13	97	10
イソフェンホスオキソン	99	12	104	3
イソプロカルブ (MIPC)	82	4	92	6
イソプロチオラン (IPT)	91	16	99	3
イナベンフィド	83	26	89	2
イプフェンカルバゾン	90	16	96	3
イプロジオン	5	120	76	18
イプロジオン代謝物	192	41	139	11
イプロベンホス (IBP)	94	6	97	5
イマゾスルフロン	91	22	105	4
イミシアホス	127	33	116	3
イミダクロプリド	93	11	96	7
インダノファン	91	21	97	4
ウニコナゾールP	91	6	93	3
エスプロカルブ	92	10	92	3
エチプロール	88	18	94	3
エディフェンホス (EDDP)	95	5	97	4
エトキシスルフロン	106	6	123	5

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (2/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
エトフェンブロックス	55	12	58	10
エトベンザニド	91	6	93	4
エンドタール	80	21	79	8
オキサジアゾン	109	33	115	20
オキサジアルギル	94	9	93	7
オキサジクロメホン	98	9	96	5
オリサストロビン	97	7	100	2
(5Z) -オリサストロビン	97	7	103	5
カズサホス	81	8	92	2
カフェンストロール	89	17	98	7
カルバリル (NAC)	83	21	99	7
カルプロパミド	97	11	98	3
カルボスルファン	65	7	66	4
カルボフラン	97	11	102	4
キザロホップエチル	90	11	100	12
キノクラミン (ACN)	98	7	105	5
キャブタン	75	10	78	25
クミルロン	93	7	93	3
クロチアニジン	77	28	82	7
クロマフェノジド	95	16	102	5
クロメプロップ	98	3	100	6
クロラントラニリプロール	87	29	93	2
クオルタルジメチル	131	22	118	12
クオルニトロフェン (CNP) -アミノ	69	16	71	7
クオルピリホス	82	16	83	4
クオルピリホス-オキソン	88	10	96	3
クオルピリホスメチル	85	9	95	5
シアナジン	99	8	101	7
シアノホス (CYAP)	83	14	102	16
シアントラニリプロール	107	25	95	7
ジクロフェンチオン (ECP)	96	12	118	12
シクロプロトリン	170	10	172	28
ジクロメジン	86	18	87	4

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (3/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
ジクロロプロップ	76	28	79	14
ジクロロボス (DDVP)	129	88	94	19
ジチオピル	96	5	101	4
シデュロン	96	5	97	3
シノスルフロン	108	10	123	3
ジノテフラン	86	18	99	6
シハロホップブチル	88	21	110	10
ジフェノコナゾール	85	7	88	3
シフルトリン	34	63	41	30
ジフルベンズロン	86	22	95	2
シプロコナゾール	91	6	93	3
シプロジニル	90	8	94	3
シペルメトリン	67	5	69	11
シマジン (CAT)	79	22	88	4
シメコナゾール	92	4	92	4
ジメタメトリン	99	4	100	3
(E)-ジメチルビンホス	95	7	95	2
(Z)-ジメチルビンホス	94	7	97	4
ジメテナミド	99	6	100	4
ジメトエート	110	23	97	4
シメトリン	94	6	98	3
ジメピペレート	116	14	99	18
シラフルオフエン	145	58	143	14
シンメチリン	257	14	288	14
スピネトラムJ	56	7	66	9
スピネトラムL	58	22	64	14
スルホキサフロル	95	5	88	4
セトキシジム	11	26	101	3
ダイアジノン	92	8	95	3
ダイアジノンオキソン	92	5	98	1
ダイムロン	93	12	99	4
チアクロプリド	93	9	97	5
チアジニル	88	23	94	2

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (4/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
チアメトキサム	86	4	79	6
チウラム	3	224	0	-
チオジカルブ	90	21	100	6
チオシクラム	40	28	66	14
チオベンカルブ (ベンチオカーブ)	101	7	105	7
チフルザミド	103	7	107	6
テトラクロルビンホス (CVMP)	93	7	96	3
テトラコナゾール	84	5	89	3
テニルクロール	103	7	103	3
テブコナゾール	90	4	98	2
テブフェノジド	92	19	100	4
テフリルトリオン	107	9	114	7
テルブカルブ (MBPMC)	100	17	126	7
トリクロルホン (DEP)	48	22	79	12
トリシクラゾール	111	19	101	2
トリネキサバックエチル	81	19	106	9
トリフルミゾール	78	5	91	3
トリフルラリン	93	10	99	3
トルクロホスメチル	90	8	94	2
トルクロホスメチルオキソン	98	5	99	3
トルフェンピラド	92	13	90	9
ナプロアニリド	91	14	98	2
ナプロパミド	98	7	98	4
ニテンピラム	84	23	86	8
パクロブトラゾール	91	4	93	4
バリダマイシン A	54	30	63	30
ビスピリバックナトリウム	135	54	98	5
ヒドロキシイソキサゾール (ヒメキサゾール)	29	10	19	18
ビフェノックス	90	21	97	7
ピペロホス	99	4	99	5
ピメトロジン	76	26	83	9
ピラクロニル	93	7	100	3

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (5/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
ピラクロホス	87	7	93	3
ピラゾキシフェン	93	8	94	4
ピラゾスルフロンエチル	112	4	126	4
ピラゾリネート (ピラゾレート)	54	38	84	11
ピリダフェンチオン	98	8	99	3
ピリプチカルブ	93	9	98	5
ピリフルキナゾン	77	22	91	4
ピリプロキシフェン	98	13	93	2
(E)-ピリミノバックメチル	94	4	113	5
(Z)-ピリミノバックメチル	96	3	100	3
ピリミホスメチル	87	9	95	5
ピロキロン	119	33	103	5
フィプロニル-スルフィド	85	35	97	8
フィプロニル-スルホン	89	24	96	2
フィプロニル-デスルフィニル	82	29	89	9
フェントロチオン (MEP)	80	36	84	15
MEP オキソン	88	14	95	4
フェノキサスルホン	101	9	103	3
フェノキサニル	94	14	100	3
フェノブカルブ (BPMC)	92	7	97	3
(E)-フェリムゾン	71	5	96	4
(Z)-フェリムゾン	82	7	100	1
フェンチオン (MPP)	81	7	89	3
MPP オキソン	81	3	87	5
MPP オキサソンスルホキシド	110	8	114	8
MPP オキサソンスルホン	101	7	111	5
MPP スルホキシド	99	5	98	2
MPP スルホン	91	5	92	5
フェントエート (PAP)	95	11	97	3
フェントラザミド	95	16	97	10
ブタクロール	74	6	79	15
ブタミホス	92	3	93	4
ブタミホス-オキソン	93	13	98	4

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (6/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
ブプロフェジン	99	10	97	2
フラメトピル	90	7	95	4
フルアジホップ	91	13	99	3
フルピラジフロン	106	15	99	4
フルベンジアミド	85	30	95	4
プレチラクロール	102	5	99	3
プロバニル (DCPA)	90	3	91	3
プロバホス	85	6	93	4
プロパルギット (BPPS)	59	143	65	149
プロピコナゾール	94	11	97	2
プロピザミド	94	9	96	3
プロピリスルフロン	111	10	121	5
プロヘキサジオン	0	-	0	-
プロベナゾール	63	23	140	14
プロボキスル (PHC)	83	7	96	3
ブロマシル	85	4	90	7
ブロメトリン	93	5	96	1
ブロモブチド	105	9	97	4
ブロモブチド-デブromo	99	6	111	3
<i>cis</i> -ペルメトリン	84	15	82	26
<i>trans</i> -ペルメトリン	90	17	75	17
ベンシクロン	99	4	100	3
ベンスリド (SAP)	94	6	97	4
ベンスルタップ	163	15	179	24
ベンゾビスシクロン	83	19	87	4
ベンゾフェナップ	91	7	90	3
ベンダイオカルブ	98	13	95	3
ペンチオピラド	93	11	99	4
ペンディメタリン	91	22	98	16
ペントキサゾン	113	10	122	6
ペンフルフェン	99	5	100	2
ペンフルラリン (ベスロジン)	93	10	99	3
ベンフレセート	91	6	96	3

表2 LC-QTOFMS スクリーニング分析法における添加回収率および併行精度 (n=5) (7/7)

農薬名	水道水試料		河川水試料	
	回収率 (%)	併行精度 (%)	回収率 (%)	併行精度 (%)
ホキシム	85	7	92	8
ホサロン	91	9	99	3
ボスカリド	93	4	95	3
ホスチアゼート	93	4	96	3
マラオキソン	89	11	98	3
マラチオン (マラソン)	93	10	96	4
メソミル	92	9	105	12
メタミドホス	87	8	83	6
メタラキシル	95	8	96	2
メチダチオン (DMTP)	92	13	94	4
DMTP オキソン	116	22	115	2
メチルダイムロン	96	6	98	2
(E)-メトミノストロビン	95	6	96	2
メトラクロール	92	6	96	3
メトリブジン	95	7	101	5
メフェナセット	94	10	98	3
メプロニル	95	9	98	3
モノクロトホス	97	6	91	6
モリネート	76	14	88	12
リニュロン	115	7	111	7

表3 実試料において判定が困難であった農薬類および容易**であった農薬類の検出濃度の定量下限値に対する比の比較

サンプル	判定の分類	検出数	検出濃度の定量下限値に対する比				U検定
			平均	中央値	最小	最大	
1	困難*	18	3.1	1.8	1.0	9.9	$p<0.001$
	容易**	35	256	13.5	1.4	5887	
2	困難	9	2.7	2.0	1.1	5.4	$p<0.01$
	容易	31	20	9.4	1.2	120	
3	困難	14	3.7	2.2	0.9	11.5	$p<0.001$
	容易	29	304	29.6	2.5	4415	
4	困難	10	2.6	2.2	1.0	7.5	$p<0.001$
	容易	35	92.3	17.0	1.2	1423	
5	困難	18	3.7	2.2	1.0	8.9	$p<0.001$
	容易	31	67.8	24.8	1.0	378	

*参加者5名の内、1～3名が検出と判定した農薬

**参加者5名の内、4名以上が検出と判定した農薬

表4 PFASのスクリーニング分析条件

機器	項目	設定
HPLC	装置	Aquity H-Class (Waters)
	カラム	InertSustain AQ-C18 HP (3 μ m, 2.1 \times 150 mm) (ジールサイエンス)
	Delayカラム	Delay Column for PFAS (3.0 \times 50 mm) (ジールサイエンス)
	移動相A	10 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液
	移動相B	メタノール
	グラジエント	A:B = 90:10 (0-5 min) - A:B = 0:100 (35 - 38 min)
	注入量	2 μ L
MS	装置	Xevo TQ-S micro (Waters)
	イオン化方法	ESI-Negative
	測定モード	プロダクトイオンスキャン

表5 プロダクトイオンスキャン条件

化合物名	プリカーサー イオン (m/z)	CE (eV)	スキャン範囲 (m/z)	化合物名	プリカーサー イオン (m/z)	CE (eV)	スキャン範囲 (m/z)
PFBS	299	40	75-300	PFBA	213	10	160-240
PFPeS	349	40	75-350	PFPeA	263	10	200-264
PFHxS	399	40	75-400	PFHxA	313	10	110-314
PFHpS	449	40	75-450	PFHpA	363	10	110-361
PFOS	499	40	75-500	PFOA	413	10	150-414
PFNS	549	40	75-550	PFNA	463	10	150-464
PFDS	599	40	75-600	PFDA	513	10	210-514
PFDoS	699	40	75-650	PFUdA	563	10	210-564
				PFDoA	613	10	260-614
				PFTTrDA	663	10	310-664
				PFTeDA	713	10	260-714
				PFHxDA	813	10	210-814
				PFODA	913	10	510-914

表6 PFAS スクリーニング分析用検量線の妥当性評価

化合物	検量点 (ng/mL)	真度 (%)	精度 (%)
PFBS	1, 2, 5, 10, 20, 50	96~117	6.2~21.6
PFPeS	1, 2, 5, 10, 20, 50	97~116	2.8~13.3
PFHxS	1, 2, 5, 10, 20, 50	94~137	1.2~15.1
PFHpS	1, 2, 5, 10, 20, 50	96~126	1.4~15.8
PFOS	1, 2, 5, 10, 20, 50	94~117	1.9~9.6
PFNS	2, 5, 10, 20, 50	82~104	4.5~17.2
PFDS	5, 10, 20, 50	78~111	2.3~15.0
PFDoS	5, 10, 20, 50	55~115	2.1~71.1
PFBA	5, 10, 20, 50	97~103	6.1~34.6
PFPeA	1, 2, 5, 10, 20, 50	92~102	7.6~10.8
PFHxA	1, 2, 5, 10, 20, 50	94~127	0.4~6.8
PFHpA	1, 2, 5, 10, 20, 50	92~137	0.8~10.5
PFOA	1, 2, 5, 10, 20, 50	97~112	1.0~13.2
PFNA	1, 2, 5, 10, 20, 50	92~134	2.8~13.6
PFDA	2, 5, 10, 20, 50	96~126	5.3~21.8
PFUdA	1, 2, 5, 10, 20, 50	79~108	3.3~13.7
PFDoA	2, 5, 10, 20, 50	77~103	5.0~12.2
PFTrDA	2, 5, 10, 20, 50	85~105	2.9~14.3
PFTeDA	5, 10, 20, 50	87~104	3.9~17.1
PFHxDA	2, 5, 10, 20, 50	92~122	3.5~17.1
PFODA	5, 10, 20, 50	95~103	2.3~27.0