

トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた 水道水中のPFOSおよびPFOAの直接分析

石岡 航太

ユーザーベネフィット

- ◆ ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびペルフルオロオクタノール (PFOA) を濃縮無しで分析可能です。
- ◆ 水質管理目標設定項目として定められた目標値 (50 ng/L) の1/10以下の濃度の分析が可能です。
- ◆ 水道水中のPFOS、PFOAを良好な回収率で分析可能です。

■はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタノール (PFOA) は有機フッ素化合物の一種で、化学的に安定であり、体内への残存による健康被害が懸念されています。その為、これらはストックホルム条約^{1), 2)}により、国際的に製造等が制限されています。

日本国内の水道水ではPFOS およびPFOA について水質管理目標設定項目として、これら2成分の量の和：0.00005 mg/L (50 ng/L) が目標値 (暫定) として定められました³⁾。アプリケーションニュースC224では前処理として固相抽出を用いた1000倍濃縮を紹介していますが、今回は濃縮工程を省略し、水道水を直接注入にて液体クロマトグラフ質量分析計LCMS-8060NXで分析した結果をご紹介します。2成分いずれについても目標値の1/10の濃度で良好な添加回収率が得られ、精度よく分析可能であることを確認しました。

■分析条件

分析条件を表1に示しました。なお、HPLCシステム由来のPFOAと試料中のPFOAを分離するために、ミキサートオートサンプラーの間にディレイカラムを取り付けました。

表1 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Shim-pack™ Velox SP-C18 (150 mm L × 2.1 mm I.D., 2.7 μm) P/N: 227-32003-04
Delay Column	: Shim-pack XR-ODS II (75 mm × 2.0 mm I.D., 2.2 μm) P/N: 228-41623-91
Mobile phases	: A) 20 mmol/L Ammonium Acetate in H ₂ O B) Methanol
Gradient Program	: B 55 % (0.00 min) – 85 % (25.00 min) – 95 % (25.10 - 30.00 min) – 55 % (30.01 - 34.50 min)
Flow rate	: 0.25 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 50 μL
[MS conditions] (LCMS™-8060NX)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -1 kV
Focus Voltage	: -3 kV
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 10 L/min
Heating gas flow	: 10 L/min
DL temp.	: 200 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 200 °C
MRM transition (m/z)	: PFOS 498.90>79.95 PFOA 412.90>169.10 ¹³ C ₈ -PFOS (内部標準) 506.90>80.00 ¹³ C ₈ -PFOA (内部標準) 420.90>375.85

■検量線およびMRMクロマトグラム

水/メタノール = 90:10となるように1、2、5、10、20、50 ng/Lの混合標準試料を調製し、内部標準物質 (¹³C₈-PFOS、¹³C₈-PFOA) を各10 ng/Lとなるように添加しました。本試料を用いて内部標準法によりPFOSおよびPFOAの検量線を作成しました。図1に得られた検量線を示しました。いずれの成分についても良好な検量線であり、検量線の寄与率 (r²) : >0.999、各検量点の真度: 80~120%の範囲内となっていることを確認しました。

図2に示したMRMクロマトグラムから、ディレイカラムによってHPLCシステム由来のPFOAと試料由来のPFOAを分離可能であることを確認しました。また、混合標準試料について得られた各MRMクロマトグラムを図3に、繰返し分析 (n=5) による再現性確認を行った結果を表2に示しました。各成分良好なクロマトグラムに加え、併行精度 (%RSD) : <5%であることをあわせて確認しました。この結果から直接注入法においても目標値: 50 ng/Lの1/10以下の濃度を精度よく分析できることが確認できました。

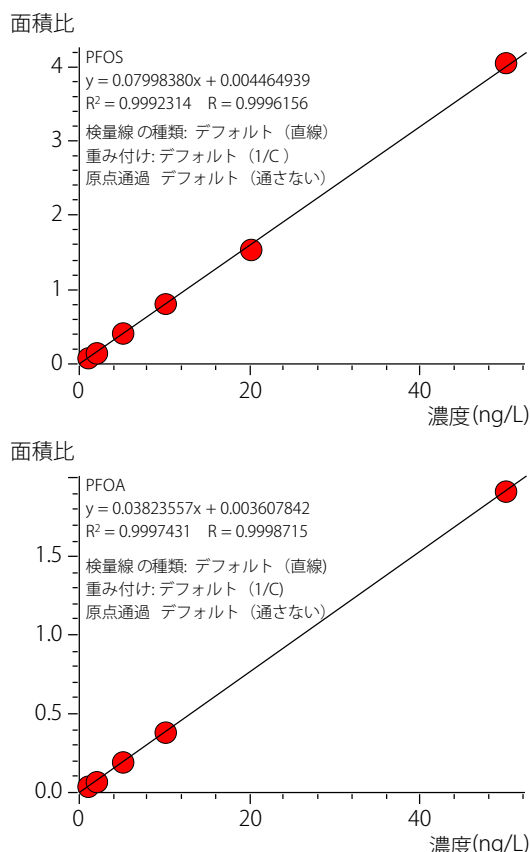


図1 PFOSおよびPFOAの検量線 (1 - 50 ng/L)

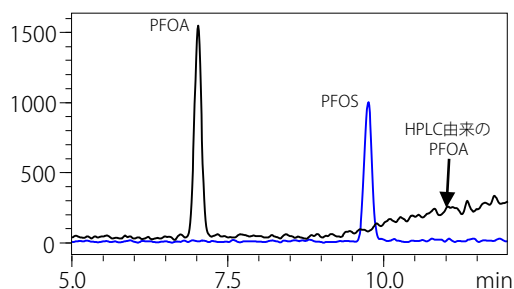


図2 MRMクロマトグラム (1 ng/L混合標準試料)

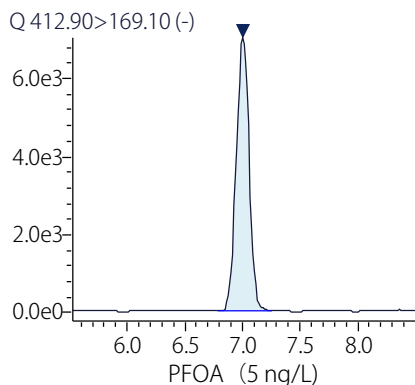
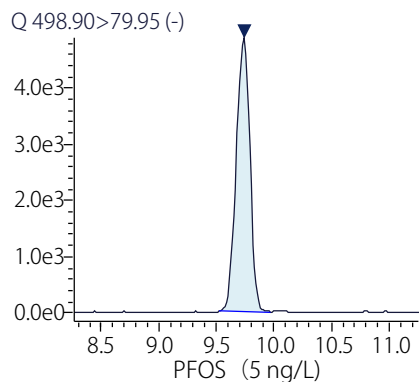


図3 PFOSおよびPFOAのMRMクロマトグラム

表2 混合標準試料の繰返し分析 (n=5) 結果

成分	1 ng/L		5 ng/L	
	真度(%)	併行精度(%RSD)	真度(%)	併行精度(%RSD)
PFOS	106.8	3.3	106.2	1.9
PFOA	101.8	2.4	100.9	2.5

■ 水道水への添加回収試験

水道水（神奈川県）を水道水/メタノール = 90 : 10となるように調製し水道水試料としました。また、水道水に対し、各成分5 ng/Lとなるように混合標準試料を添加した試料を調製し分析に供しました。なお、分岐鎖を持つ異性体が検出された場合については、異性体のピーク面積を直鎖由来のピーク面積と合算して定量しました。

得られた各MRMクロマトグラムを図4に、5 ng/Lの添加回収率を表3にそれぞれ示しました。この結果から、実試料においても精度よく分析できることを確認しました。

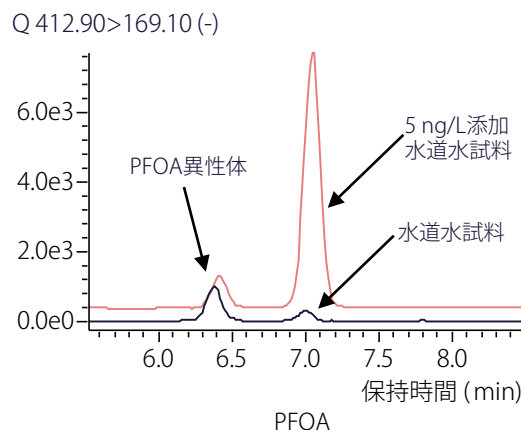
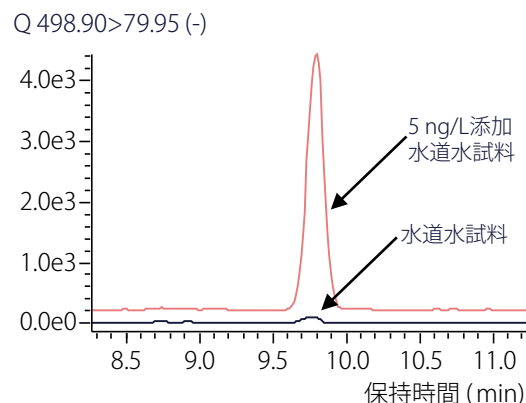


図4 水道水および添加試料のMRMクロマトグラム

表3 水道水添加試料の繰返し分析 (n=5) 結果

成分	添加回収率(%)	併行精度(%RSD)
PFOS	109.9	1.4
PFOA	109.5	3.9

■ まとめ

- LCMS-8060NXを用いた分析では水質管理目標設定項目で定められた目標値の1/10以下の濃度において十分な感度を得られることが確認できました。
- 水道水試料に対する添加回収試験では良好な回収率および再現性が得られたことから、本分析手法により水道水中のPFOSおよびPFOAを精度良く分析できることを確認しました。

<参考文献>

- 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) 附属書A (廃絶) 2019年5月現在
- 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) 附属書B (制限) 2019年5月現在
- 厚生労働省健康局長通知 「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」 (平成15年10月10日健発第1010004号 [最終改正 令和2年3月30日 生食発0330 第1号]) 別添1 水質管理目標設定項目

LCMS、Nexera、およびShima-packは、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所 分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

01-00105-JP 初版発行：2021年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

© Shimadzu Corporation, 2021