

## トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた水道水中の 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ン酸 (PFOA) の分析

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ン酸 (PFOA) は有機フッ素化合物の一種で、環境中で分解されにくく、体内に蓄積しやすいことが知られています。PFOS は、2009 年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」附属書 B (制限) に追加掲載され、製造・使用・輸出入が制限されています。また、PFOA は、2019 年に開催されたストックホルム条約第9回締約国会議において、附属書 A (廃絶) に追加され、特定の用途を除き廃絶することが決定されました。

令和2年3月の厚生労働省生活衛生局水道課長通知 (薬生水発0330 第1号~第4号) により、令和2年4月より PFOS および PFOA について、要検討項目から水質管理目標設定項目へ位置づけが変更されるとともに、これら2物質の量の和として 0.00005 mg/L (50 ng/L) が目標値として定められました。

今回は、水質管理目標設定項目の検査方法 (目標 31) に基づき、1000 倍濃縮した水道水を液体クロマトグラフ質量分析計 LCMS™-8050 で分析した結果をご紹介します。

K. Kawakami

### ■ 前処理

水質管理目標設定項目の検査方法 (目標 31) では、水道水試料の前処理として検水に内部標準物質 (<sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOS および <sup>13</sup>C<sub>8</sub>-PFOA) を 10 ng/L になるよう添加後、陰イオン交換固相カラムを用いた固相抽出を行います。固相カラムからの溶出液を窒素ガスにより濃縮した後、メタノールで定容して LC/MS/MS により分析します。

図1に水道水の前処理フロー図を示しました。

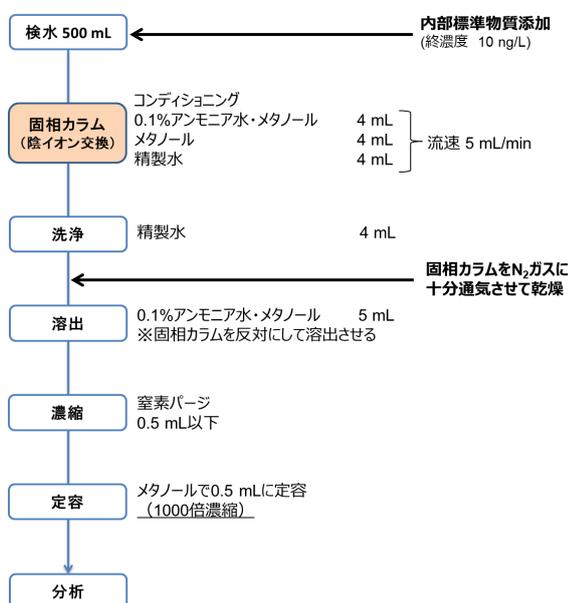


図1 水道水の前処理フロー図

### ■ PFOSおよびPFOAのMRMクロマトグラム (混合標準溶液の測定)

図2に PFOS および PFOA 各 1 ng/L、5 ng/L (1000 倍濃縮相当) を含む混合標準溶液を表1の測定条件により測定して得られた各 MRM クロマトグラムを示しました。目標値 (50 ng/L) の 1/10 以下の濃度においても十分に検出が可能であることが確認できました。

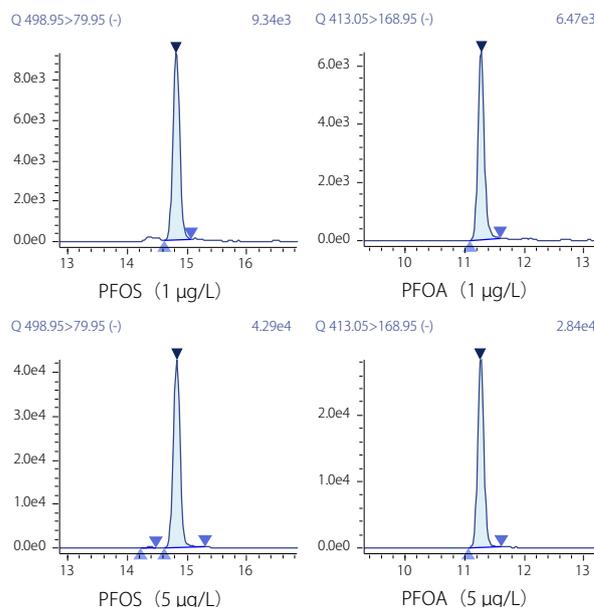


図2 PFOS および PFOA (混合標準溶液) の MRM クロマトグラム

表1 測定条件

Column	: Shim-pack™ GIST C18-AQ HP (150 mm × 2.1 mm I.D., 3 µm P/N : 227-30765-04)
Mobile phase A	: 10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液
Mobile phase B	: アセトニトリル
Time Program	: B conc. 25 % (0-1 min) – 100 % (26-30 min) – 25 % (30.01 – 33.5 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 µL
Probe Voltage	: 1 kV (ESI-Negative)
DL Temp.	: 200 °C
Block Heater Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 300 °C
Nebulizing Gas Flow	: 3 L/min
Drying Gas Flow	: 5 L/min
Heating Gas Flow	: 15 L/min
MRM Transition	: PFOS <i>m/z</i> 498.95 > 79.95 (-) PFOA <i>m/z</i> 413.05 > 168.95 (-) <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS (内部標準) <i>m/z</i> 506.90 > 80.00 (-) <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA (内部標準) <i>m/z</i> 420.90 > 375.85 (-)
Vial	: 1.0 mL ディスポバイアル (P/N : 228-31600-91)

## PFOS および PFOA の検量線 (混合標準溶液の測定)

図3にPFOSおよびPFOA 1~20 µg/L (5点) について各濃度範囲における内部標準法による検量線を示しました。

各寄与率 (R<sup>2</sup>) は、PFOS および PFOA とともに R<sup>2</sup>>0.999 となり、各検量線において良好な直線性が確認されました。

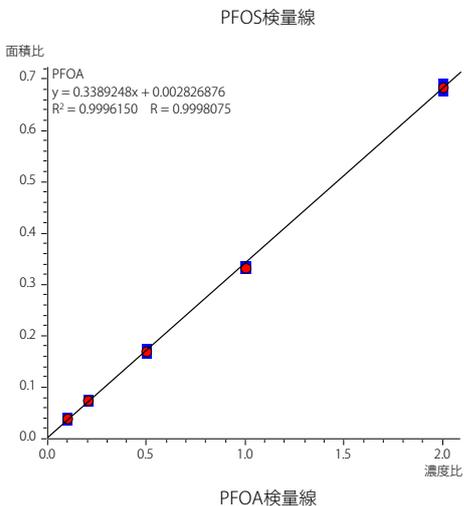
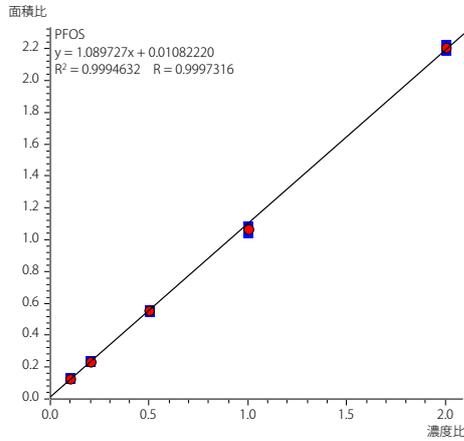


図3 PFOS および PFOA (混合標準溶液) の検量線

## 水道水の分析

水道水 (神奈川県) を用いて添加回収試験を行いました。採水した水道水に PFOS および PFOA の濃度が 5 ng/L になるよう添加した水道水添加試料を調製し、図1に示したフロー図に従って前処理を行いました。

図4に水道水および水道水添加試料をそれぞれ測定し、得られた各MRMクロマトグラムを示しました。

また、表2に定量結果をあわせて示しました。これら分析結果から、PFOSの回収率が104%、PFOAの回収率が79%、5回繰り返し再現性(濃度%RSD)の値も5%以下となることが確認されました。また、水道水測定後のコントロール試料の真度も80~120%の範囲内でした。

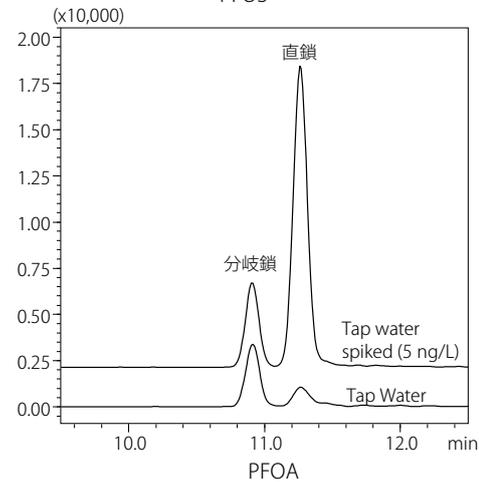
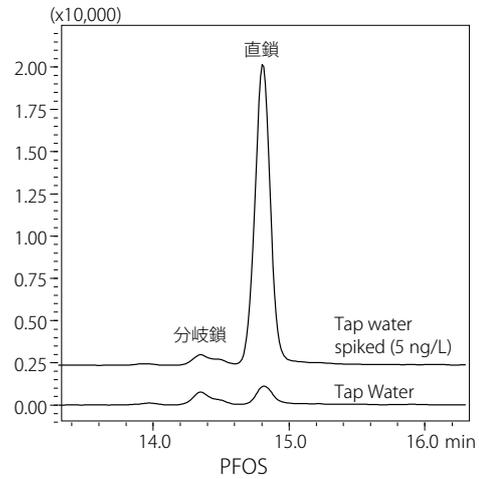


図4 水道水および水道水添加試料の各MRMクロマトグラム

## まとめ

以上の結果から、LCMS-8050を用いた水質管理目標設定項目PFOS/PFOA(目標31)による手法により、水道水質検査方法の妥当性ガイドラインを満たし、精度良く分析可能なことが確認されました。

表2 水道水添加回収試験結果

成分	水道水 定量濃度 (ng/L)	添加回収率 (N=5)	濃度%RSD (N=5)	コントロール試料 (真度) (5 µg/L)
PFOS	N.D.	104 %	1.2 %	101 %
PFOA	1.03	79 %	3.4 %	99 %

\* 水道水における定量値については、分析時に実施した精製水による空試験結果を考慮しています。

LCMS および Shim-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

初版発行：2020年7月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075) 813-1691

※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。  
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

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/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。