

トリプル四重極型LC/MS/MSを用いた 水道水中のPFOA、PFHxS、PFOSの分析

川上 和宏、飯伏 翼

ユーザーベネフィット

- ◆ 水質管理目標設定項目である、PFOA、PFOSに加えて、要検討項目に追加されたPFHxSを目標値の1/10以下の濃度（5 ng/L）まで定量可能です。
- ◆ 水道水中で、上記いずれの成分も良好な回収率で定量可能です。

■はじめに

ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）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。

日本国内の水道水では、2021年1月に開催された令和2年度第1回水質基準逐次改正検討会において、2021年4月より、水質管理目標設定項目に含まれるPFOAおよびPFOSに次いで、PFHxSが要検討項目として定められる見込みとなりました。

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¹⁾、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。

PFOA、PFHxS、PFOSの3成分全てにおいて、PFOSおよびPFOAの目標値である0.00005 mg/L（50 ng/L）の1/10以下の濃度（5 ng/L）を精度良く分析できることが確認できました。

■前処理

水道水試料の前処理として、検水に¹³Cでラベル化された内部標準物質を5 ng/Lになるよう添加後、陰イオン交換の固相カラムを用いた固相抽出を行いました。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分析しました。

図1に水道水の前処理フローを示しました。

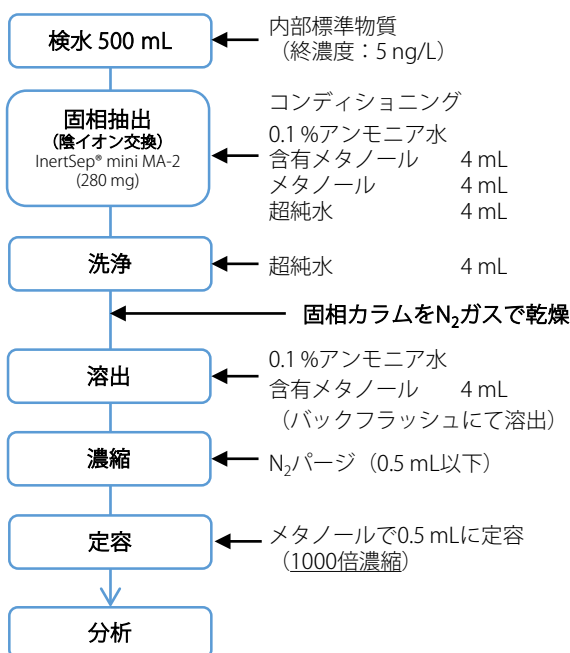


図1 前処理フロー

■分析条件

PFOA、PFHxS、PFOSは表1に示したHPLCおよびMSの分析条件に従って測定いたしました。

表1 分析条件

[HPLC conditions] (Nexera™ X3)	
Column	: Shim-pack™ GIST C18-AQ HP (150 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm) (Shimadzu GLC, P/N: 227-30765-04)
Mobile phases	: A) 10 mmol/L Ammonium acetate in H ₂ O B) Acetonitrile
Gradient Program	: B 25 % (0-1 min) – 100 % (26-30 min) – 25 % (30.01-34 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column Temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL
[MS conditions] (LCMS-8050)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Probe Voltage	: -1 kV
Nebulizing gas flow	: 3 L/min
Drying gas flow	: 5 L/min
Heating gas flow	: 15 L/min
DL Temp.	: 200 °C
Heat Block Temp.	: 300 °C
Interface Temp.	: 300 °C
MRM transition	: PFOA <i>m/z</i> 412.95>168.95 PFHxS <i>m/z</i> 398.95>79.95 PFOS <i>m/z</i> 498.95>79.95 ¹³ C ₈ -PFOA <i>m/z</i> 420.95>375.95 ¹³ C ₃ -PFHxS <i>m/z</i> 401.95>79.95 ¹³ C ₈ -PFOS <i>m/z</i> 506.95>79.95

■各成分のMRMクロマトグラム

PFOA、PFHxS、PFOS各5 ng/L（1000倍濃縮相当）を含む混合標準溶液を表1の分析条件により測定して、得られた各MRMクロマトグラムを図2に示しました。3成分とも目標値（50 ng/L）の1/10以下の濃度において十分に検出が可能であることが確認できました。

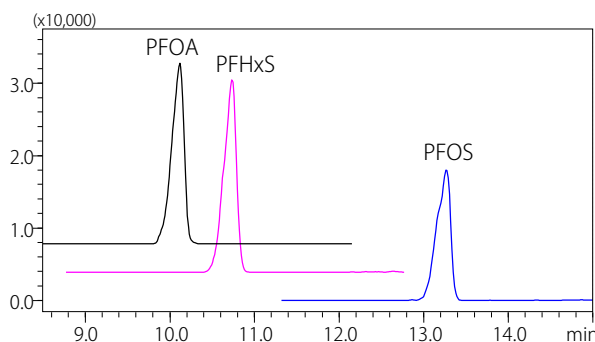
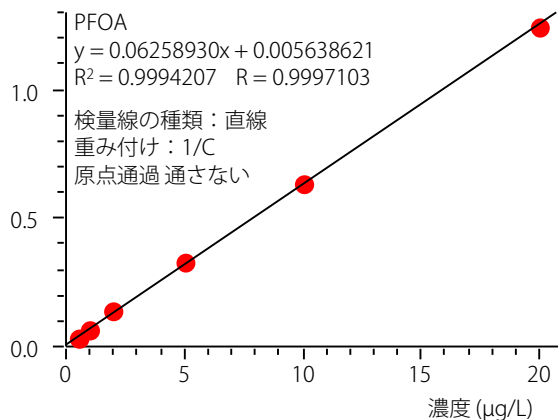


図2 各成分MRMクロマトグラム (各5 μg/L)

■ 各成分の検量線

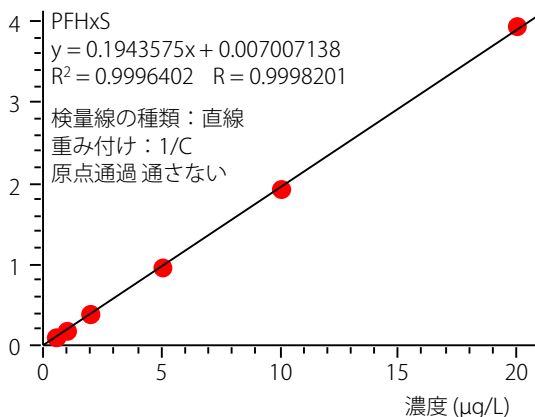
図3にPFOA、PFHxS、PFOSについて0.5~20 µg/L (6点)の濃度範囲における内部標準法による検量線を示しました。各検量線の寄与率 (r²) は、3成分ともにr²>0.999となり、各検量線において良好な直線性が確認できました。

面積比



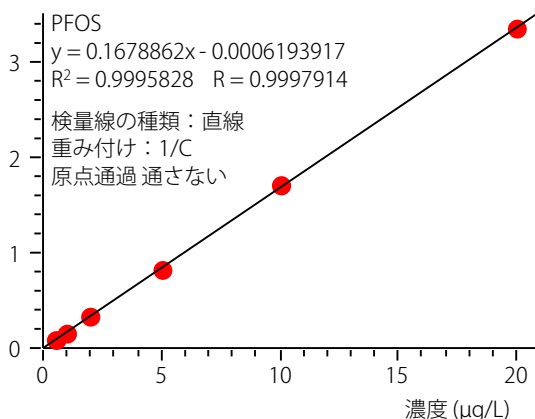
(a) PFOA検量線

面積比



(b) PFHxS検量線

面積比



(c) PFOS検量線

図3 各成分の検量線

■ 水道水への添加回収試験

水道水(京都府)を用いて添加回収試験を行いました。採水した水道水にPFOA、PFHxS、PFOSの濃度が5 ng/Lになるよう添加した水道水添加試料をそれぞれ調製し、図1に示したフローに従って前処理を行いました。

添加回収率はPFOA: 95%、PFHxS: 111%、PFOS: 106%となりました。また、併行精度(濃度%RSD)はPFOA: 3.7%、PFHxS: 2.6%、PFOS: 7.8%となりました(表2)。

添加回収率、併行精度いずれも良好な結果となり、水道水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。

表2 添加回収試験 (n=6) 結果

成分	添加回収率(%)	併行精度(%RSD)
PFOA	95	3.7
PFHxS	111	2.6
PFOS	106	7.8

■ まとめ

- LCMS-8050を用いた分析で、水質管理目標設定項目(目標31)の検査方法に従い1000倍濃縮することで、目標値の1/10以下の濃度(5 ng/L)において十分な感度が得られました。
- 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、水道水中のPFOA、PFHxS、PFOSを精度良く分析することが確認できました。

<参考文献>

- 1) 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並びに水道水質管理における留意事項について(平成15年10月10日健水発第1010001号 [最終改正令和2年3月30日薬生水発0330第1号]) 別添4 水質管理目標設定項目の検査方法

LCMS、Nexera、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。InertSepは、ジーエルサイエンス株式会社の日本における登録商標です。

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

01-00114-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