

トリプル四重極LC/MS/MSを用いた 水道水中PFOA、PFHxS、PFOSの高精度分析

東祐衣、岩佐奈実

ユーザーベネフィット

- ◆ PFOA、PFOS、PFHxSを水質管理目標値の1/10以下の濃度（検水濃度：0.2 ng/L）まで定量可能です。
- ◆ CoreSpray技術の搭載により安定性・信頼性が向上したLCMS-8050RXを使用することで、水道水中の添加回収試験（検水濃度：1 ng/L）において良好な回収率と併行精度で定量が可能です。

■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、撥水剤や防水材料、界面活性剤など幅広い用途で使用されています。一方で化学的に安定であり、環境中で蓄積しやすいため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、PFOAおよびPFOSが水質管理目標設定項目に、PFHxSが要検討項目として定められています。

本稿では、水質管理目標設定項目の検査方法（目標31）¹⁾を参考にして1000倍濃縮した水道水中のPFOA、PFOS、PFHxSを分析した結果をご紹介します。

■前処理および分析条件

水道水試料の前処理として、検水に¹³Cでラベル化された混合内部標準液を50 μL（終濃度：10 ng/L）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す。今回はアクアト्रेस（ジーエルサイエンス株式会社）を用いてコンディショニングから濃縮までの工程を自動化しました。

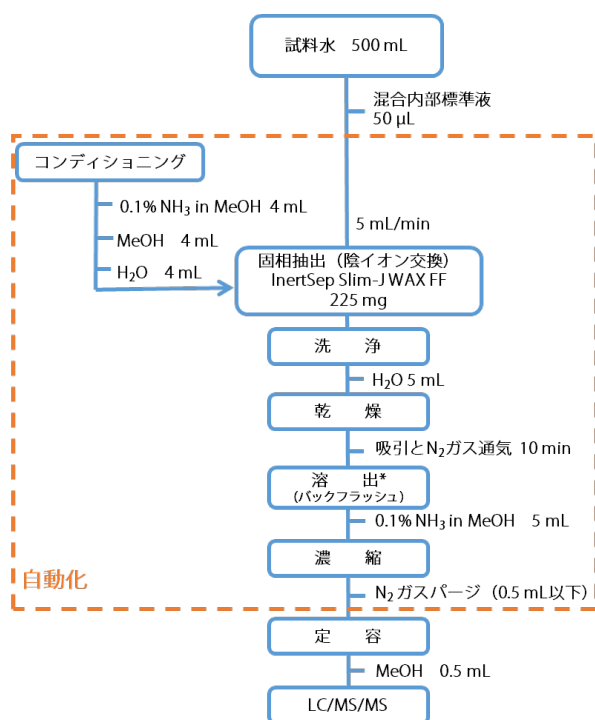


図1 前処理フロー

(*溶出時にバックフラッシュで溶出するため、固相カラムを手動で反転)

■LCMS-8050RX

分析には、トリプル四重極質量分析計LCMS-8050RX（図2）を使用しました。LCMS-8050RXは、新たにCoreSpray技術を搭載し、従来機よりもネブライザーフローの均一性が向上しました。精度の高いイオン化技術により、より安定性の高い測定を可能にしました。



図2 LCMS™-8050RX

■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しました。PFASは、システムや移動相などから溶出することがあるため注意が必要です。今回、システム由来のPFAS汚染の影響を抑えるために、ミキサーと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。また、移動相にはPFOS・PFOA分析用の試薬を使用しました。

表1 分析条件

UHPLC (Nexera™-X3 System)	
Analytical Column	Shim-pack™ GIST-HP C18-AQ (150 mm × 2.1 mm I.D., 3 μm) (P/N: 227-30765-04)
Solvent Delay Column	Shim-pack XR-ODS II (2 mm × 75 mm, 2.2 μm) (P/N 228-41623-91)
Mobile phase A	10 mM Ammonium Acetate in H ₂ O
Mobile phase B	Acetonitrile
Gradient Program	B 40 % - 70 % (13 min) - 100 % (13.01-17 min) - 40 % (17.01 - 21 min)
Flow rate	: 0.2 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 1 μL
Run Time	: 21 min
MS (LCMS-8050RX)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Mode	: MRM
Probe Voltage	: -1 kV
Nebulizing gas	: 3 L/min
Drying gas flow	: 3 L/min
Heating gas flow	: 15 L/min
DL temp.	: 150 °C
Block heater temp.	: 250 °C
Interface temp.	: 300 °C
Probe position	: +2 mm
MRM transition	: PFOA <i>m/z</i> 412.90>169.10 PFHxS <i>m/z</i> 399.00>79.95 PFOS <i>m/z</i> 498.90>79.95 ¹³ C ₈ -PFOA <i>m/z</i> 420.90>375.85 ¹³ C ₆ -PFHxS <i>m/z</i> 405.00>79.95 ¹³ C ₈ -PFOS <i>m/z</i> 506.90>80.00

■ MRMクロマトグラム

PFOA、PFHxS、PFOS各0.2 µg/L（検水濃度0.2 ng/L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3に示しました。検査方法に記載の条件と比較して分析時間は2/3に短縮され、PFHxS、PFOSの分岐鎖との分離も良好でした。

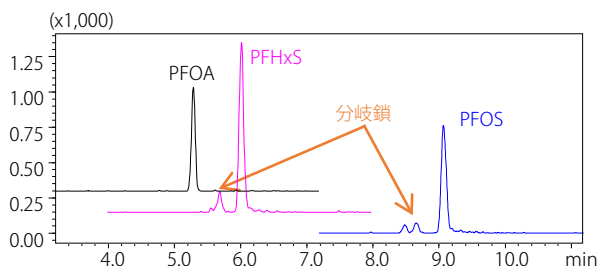


図3 各成分MRMクロマトグラム（各0.2 µg/L）

■ 各成分の検量線

図4にPFOA、PFHxS、PFOSについて0.2~20 µg/L（7点）の濃度範囲（検水濃度0.2~20 ng/L相当）における内部標準法による検量線（n=5）を示します。各検量線の相関係数は、3成分ともにR>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。また各検量点（n=5）の平均濃度の真度は80~120%、併行精度は濃度%RSD < 5%で共に妥当性ガイドラインを満たすことができました。検量線の最低点である0.2 µg/L（検水濃度0.2 ng/L相当）の面積値の併行精度（面積値%RSD）< 5%で良好な結果を示しました。

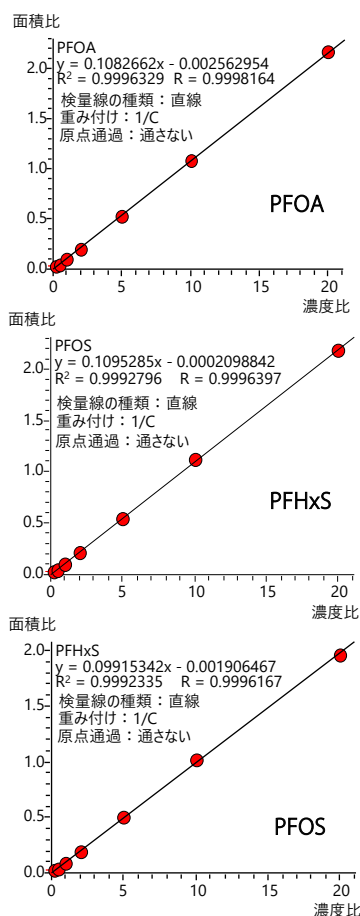


図4 各成分の検量線（0.2~20 µg/L）

■ 水道水への添加回収試験

水道水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1 ng/L、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2に示したフローに従って前処理を行い回収率と併行精度を確認しました。その結果を表2に示します。添加回収率は82~103%、併行精度は濃度%RSD < 4%と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=5）結果

成分	検水濃度 1 ng/L		検水濃度 5 ng/L	
	添加回収 (%)	併行精度 (%RSD)	添加回収 (%)	併行精度 (%RSD)
PFOA	82.4	2.5	82.8	2.2
PFHxS	102.9	2.3	94.2	0.9
PFOS	98.6	3.5	92.8	2.0

■ まとめ

LCMS-8050RXを用い、水質管理目標設定項目（目標31）の検査方法に従って1000倍濃縮することで、目標値の1/10以下の濃度（試料濃度0.2 µg/L：検水濃度0.2 ng/L）において十分な感度が得られました。また、水道水試料に対する添加回収試験では、検水濃度1 ng/Lで良好な回収率および再現性が得られました。CoreSpray技術を搭載し、より安定なイオン化とイオン導入を実現したLCMS-8050RXを用いることで、信頼性の高い分析結果が得られました。

また、検査方法に記載のLC分析条件と比較して分析時間を2/3に短縮し、アクアトレースを用いて試料の前処理を自動化することで、操作の簡便化と工数削減を達成しました。以上の結果から水道水中のPFOA、PFHxS、PFOS分析を効率化しつつ、精度良く分析することが確認できました。

<謝辞>

本アプリケーションの作成にあたり、ジーエルサイエンス株式会社様には、サンプルの前処理等多大なご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

<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5年3月31日薬生水発0331第12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またはその関係会社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
<https://www.an.shimadzu.co.jp/>

01-00741-JP 初版発行：2024年 5月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

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。本文中に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、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。