

Application News

EPA Method 537.1に準拠した飲料水中の有機フッ素化合物 (PFAS) の分析

東 祐衣、岩佐 奈実

ユーザーベネフィット

- ◆ EPA Method 537.1に基づき、水道水中のPFAS18成分をEPAのFinal MCLs相当の濃度で精度よく分析可能です。
- ◆ 「LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS」を用いることで、分析系の立ち上げなどにかかわる労力を最小限に抑え、すぐにPFAS分析に着手することが可能です。

■はじめに

有機フッ素化合物 (Perfluoro and Polyfluoro Alkyl Substances, PFAS) は、撥水性や耐熱性・耐薬品性など有用な特徴を持ち、幅広い消費生活用製品などに使用されています。一方で、非常に安定性が高いため分解されにくく、環境中での残留性や生物への毒性の懸念などから、一部のPFASは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) の対象物質に指定されており、対象物質の製造や使用は制限されています。近年PFASに関する規制強化や実態調査が進められており、分析方法の標準化が求められています。

米国環境保護庁 (EPA) にて、2024年4月に飲料水中PFASのFinal Maximum Contaminant Levels (Final MCLs) が発表されました¹⁾。Final MCLsの値は、PFOA : 4 ng/L、PFOS : 4 ng/L、PFHxS : 10 ng/L、PFNA : 10 ng/L、HFPO-DA : 10 ng/Lと定められました。日本では、水質管理目標設定項目の検査方法 (目標31)²⁾においてPFOAおよびPFOSの合計で0.00005 mg/L (50 ng/L) という暫定目標値が定められていますが、この値と比較しても非常に低濃度での管理が求められています。

本稿では、2018年にEPAから公開されたEPA Method 537.1³⁾に基づき、飲料水中のPFAS18成分をターゲット化合物として、「LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS」を用いた一斉分析の結果をご紹介します。

■測定対象化合物

測定対象化合物には、EPA Method 537.1に記載のターゲット化合物18種、内部標準物質 (IS) 3種、サロゲート化合物 4種としました。測定対象化合物を表1に示します。

表1 測定対象化合物

Acronym	Compound
Analytes	
HFPO-DA	Hexafluoropropylene oxide dimer acid
NEtFOSAA	N-ethyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid
NMeFOSAA	N-methyl perfluorooctanesulfonamidoacetic acid
PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid
PFDA	Perfluorodecanoic acid
PFDoA	Perfluorododecanoic acid
PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
PFHxA	Perfluorohexanoic acid
PFNA	Perfluorononanoic acid
PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid
PFOA	Perfluorooctanoic acid
PFTA	Perfluorotetradecanoic acid
PFTrDA	Perfluorotridecanoic acid
PFUnA	Perfluoroundecanoic acid
11Cl-PF3OUdS	11-chloroeicosafluoro-3-oxaundecane-1-sulfonic acid
9Cl-PF3ONS	9-chlorohexadecafluoro-3-oxanone-1-sulfonic acid
ADONA	4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid
Internal Standards	
¹³ C ₂ -PFOA	Perfluoro-[1,2- ¹³ C ₂]octanoic acid
¹³ C ₄ -PFOS	Sodium perfluoro-1-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octanesulfonate
d ₃ -NMeFOSAA	N-deuteriomethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid
Surrogates	
¹³ C ₂ -PFHxA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]hexanoic acid
¹³ C ₂ -PFDA	Perfluoro-n-[1,2- ¹³ C ₂]decanoic acid
d ₅ -NEtFOSAA	N-deuterioethylperfluoro-1-octanesulfonamidoacetic acid
¹³ C ₃ -HFPO-DA	Tetrafluoro-2-heptafluoropropoxy- ¹³ C ₃ -propanoic acid

■前処理

試料の前処理はEPA Method 537.1に準拠しました。

試料水に混合サロゲート標準溶液 10 μLおよびTrizma 1.25 gを加え、スチレンジピニルベンゼンポリマーを使用した固相カラムを用いて固相抽出を行いました。試料水の通液では、固相抽出送液装置としてPFAS抽出用吸引送液キットを用いたジーエルサイエンス社製のアクアローダーAL898を使用しました。固相カラムからの溶出液を完全乾固した後、96%のメタノール 1 mLで溶解させ、ISを添加してLC/MS/MSにより分析しました。前処理フローを図1に示します。

■分析条件

HPLC条件とMS条件を表2に示します。

「LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS」を用いて測定を行いました。本メソッドパッケージでは、EPA Method 533およびEPA Method 537.1向けの「Ready to Use」の分析メソッドや分析における注意点が記載されており、今回はEPA Method 537.1向けのメソッドを使用しました。

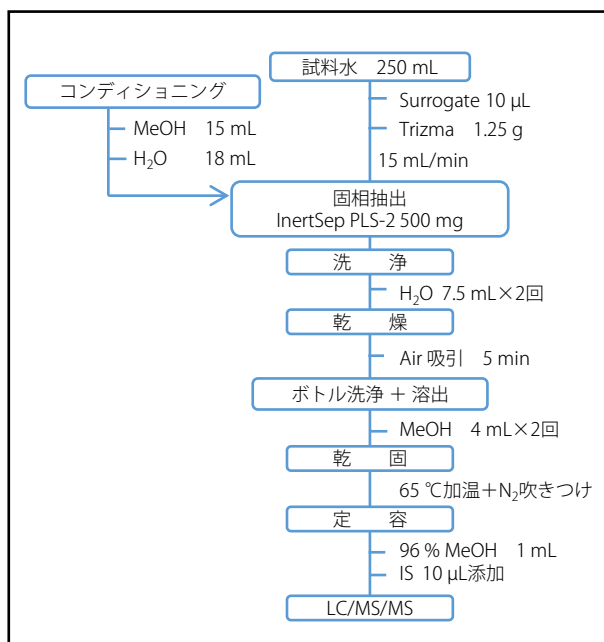


図1 前処理フロー

表2 分析条件

HPLC (Nexera™-X3)		MS (LCMS-8060RX)	
Analytical Column	: Shim-pack Velox™ SP-C18 (50 mm × 2.1 mm I.D., 2.7 μm, P/N: 227-32003-02)	Ionization Mode	: ESI (Negative mode)
Solvent Delay Column	: Shim-pack™ GIST C18 (50 mm × 3.0 mm I.D., 5 μm, P/N 227-30015-03)	Mode	: MRM
Mobile phase A	: 5 mM Ammonium Acetate in reagent water	Nebulizing gas	: 3 L/min
Mobile phase B	: Methanol	Drying gas flow	: 5 L/min
Gradient	: B 5 % – 40 % (1 min) – 95 % (8 min) – 100 % (8.1-13.0 min)	Heating gas flow	: 15 L/min
Program	: – 5 % (13.1-18.0 min)	DL temp.	: 150 °C
Flow rate	: 0.25 mL/min	Block heater temp.	: 250 °C
Column temp.	: 45 °C	Interface temp.	: 100 °C
Injection volume	: 2 μL	Probe position	: +1.5 mm
Run Time	: 18 min		

標準試料の測定

標準溶液については、PFAS18成分の混合標準溶液 (Cat.No. EPA-537APDS, Wellington Laboratories)、サロゲート標準溶液 (Cat.No. EPA-537SS-R1, Wellington Laboratories)、内部標準溶液 (Cat.No. EPA-537IS, Wellington Laboratories) を96 %メタノールで希釈し、溶液濃度で0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5, 5, 10, 25 μg/Lの濃度に調製しました。内部標準物質およびサロゲートの添加量はEPA Method 537.1に従いました。調製した検量線試料は各濃度n=5で測定しました。

今回ターゲット化合物としたPFAS18成分の検量線の最低濃度 (溶液濃度 0.05 μg/L) におけるMRMクロマトグラムを図2に示します。各成分良好なクロマトグラムであることを確認しました。

検量線の相関係数Rおよび検量線最下点濃度 (0.05 μg/L) における面積値再現性を表3に示します。検量線の相関係数Rについては、すべての化合物において相関係数R > 0.997であり、良好な直線性が得られました。さらに、検量線最下点濃度 (0.05 μg/L) において、面積値%RSD < 11 %と、良好な再現性が確認できました (表3)。

各検量点濃度における真度を図3に示します。すべての検量点濃度において設定濃度との誤差は±30 %以内となり、良好な結果が得られました。PFOA、PFOSを例として検量線を図4に示します。

表3 検量線の相関係数と検量線最下点濃度における面積値再現性

化合物名	保持時間 (min)	相関係数R	0.05 μg/L標準溶液 面積値%RSD(% , n=5)
PFBS	3.595	0.9975	1.4
PFHxA	4.108	0.9986	4.3
HFPO-DA	4.301	0.9986	5.8
PFHpA	4.777	0.9984	2.0
PFHxS	4.837	0.9973	9.6
ADONA	4.874	0.9983	3.0
PFOA	5.382	0.9986	2.3
PFOS	5.932	0.9984	3.9
PFNA	5.918	0.9987	7.6
9CI-PF3ONS	6.224	0.9981	4.6
PFDA	6.395	0.9988	5.5
NMeFOSAA	6.626	0.9990	3.3
PFUnA	6.813	0.9986	5.0
NEtFOSAA	6.844	0.9984	10.7
11Cl-PF3OUdS	7.023	0.9977	8.1
PFDoA	7.177	0.9987	5.7
PFTTrDA	7.503	0.9987	3.8
PFTA	7.795	0.9985	3.3

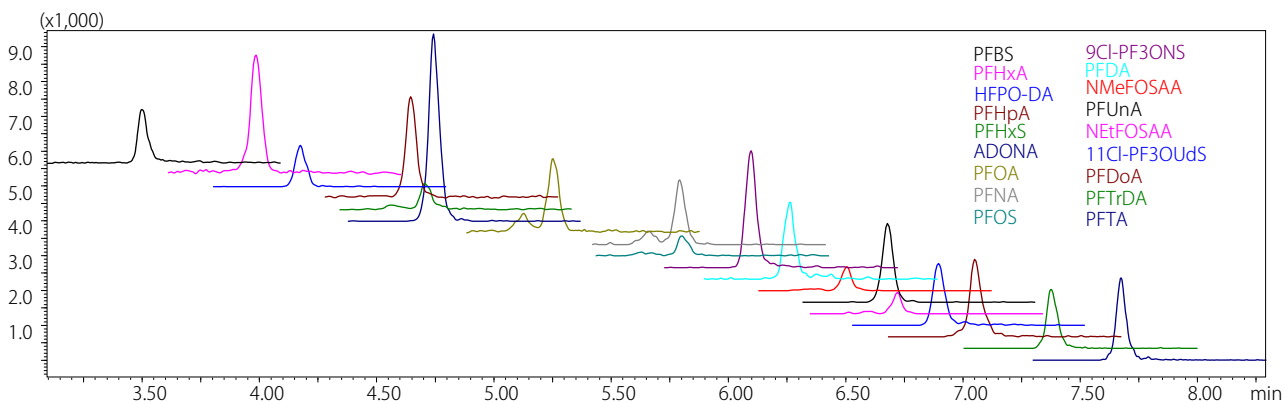


図2 検量線の最低濃度 (0.05 μg/L) におけるMRMクロマトグラム

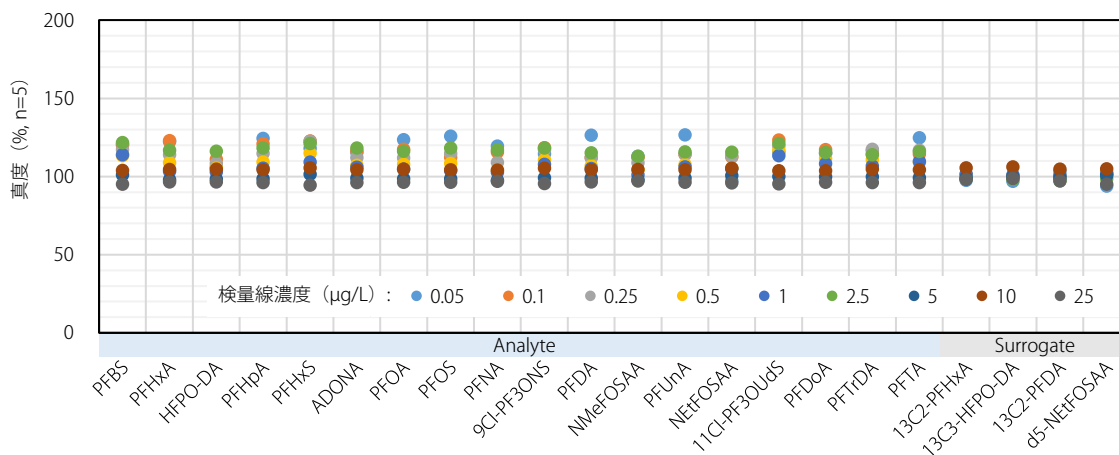


図3 検量線各濃度における真度

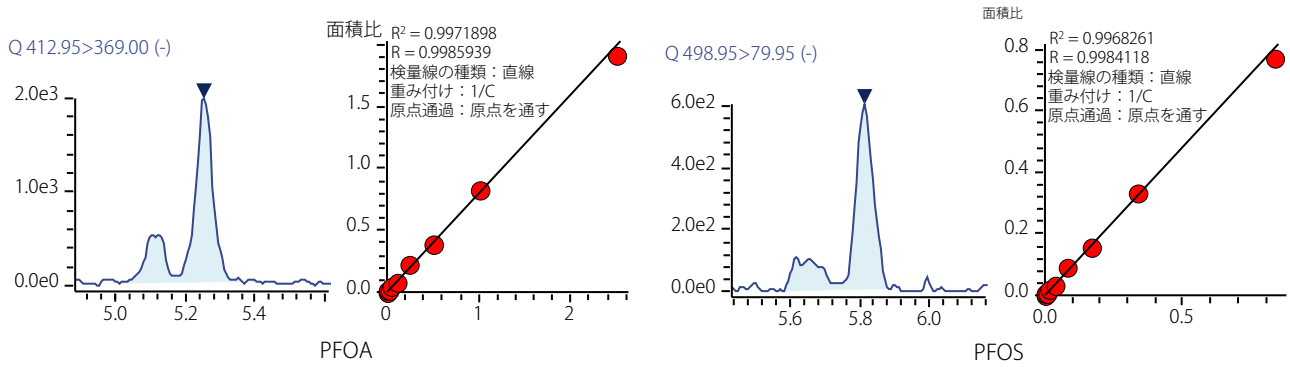


図4 PFOA (左) およびPFOS (右) のMRMクロマトグラム (溶液濃度 0.05 µg/L) および検量線

■ 超純水を用いた添加回収試験

超純水にLow (検水中濃度 1 ng/L、溶液濃度 0.25 µg/L) またはHigh (検水中濃度 4 ng/L、溶液濃度 1 µg/L) の濃度を添加した試料をそれぞれ7点準備し、図1の手順で前処理を行い、添加回収試験を行いました。超純水を用いた添加回収率および濃度の併行精度を図5に示します。

LowおよびHighの試料におけるすべての化合物について、回収率は93~109 %で良好な結果を得ることができました。また、濃度%RSD (n=7) < 10 %であり、良好な再現性が得られました。

■ 水道水への添加回収試験

採取した水道水を用いて添加回収試験を行いました。水道水に検水中濃度 4 ng/L (溶液濃度 1 µg/L) の濃度を添加した試料を2点準備し、図1の手順で前処理を実施し、それぞれLaboratory Fortified Sample Matrix (LFSM)、Laboratory Fortified Sample Matrix Duplicate (LFSMD)としました。これらの結果からRelative Percent Difference (RPD)を算出することでばらつきを評価しました。RPDの計算方法に関してはEPA Method 537.1をご参照ください。

LFSMとLFSMDの回収率とRPDの値を図6に示します。回収率は84~101 %の範囲であり、良好な結果を示しました。また%RPD<6 %であり、水道水中の添加回収試験においても良好な結果を示しました。

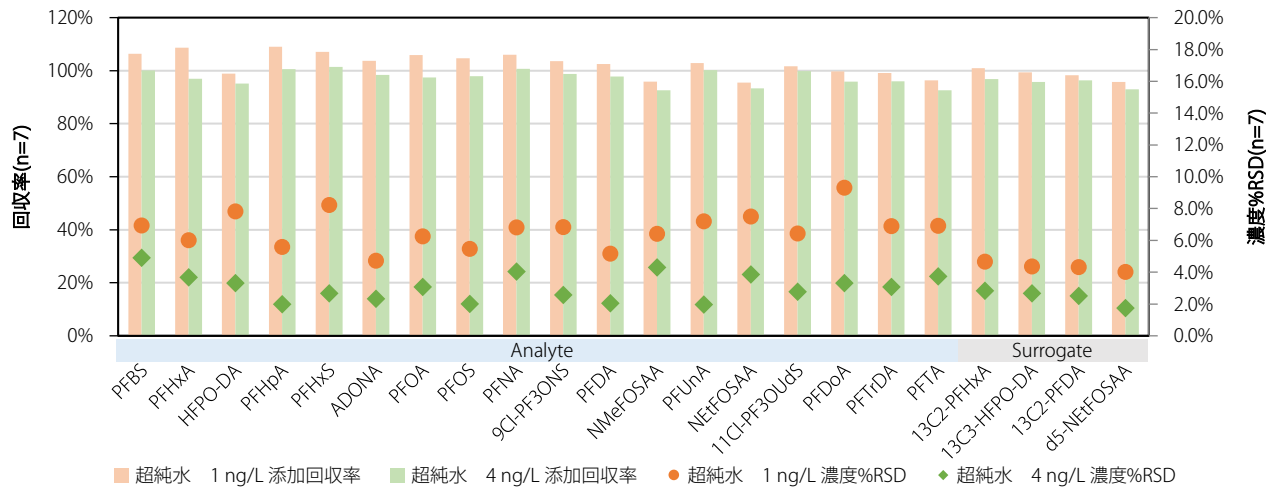


図5 超純水を用いた添加回収試験結果

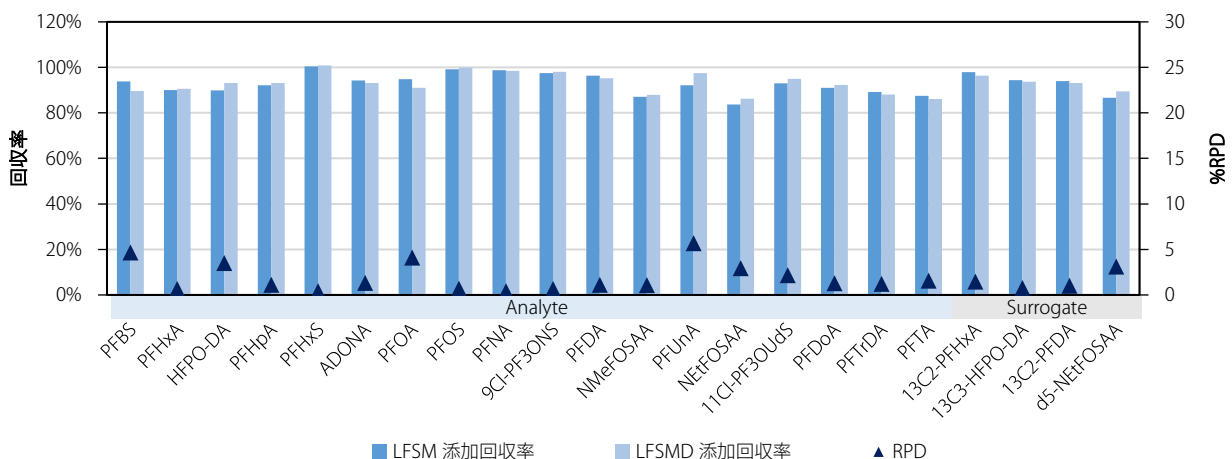


図6 水道水を用いた添加回収試験結果

■まとめ

EPA Method 537.1に準拠し、「LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS」およびLCMS-8060RXを用いて水道水中のPFAS18成分を測定しました。

EPAの発表するFinal MCLs (PFOA : 4ng/L、PFOS : 4ng/L、PFHxS : 10ng/L、PFNA : 10ng/L、HFPO-DA : 10ng/L) の1/10以下の濃度において十分な感度が得られました。

超純水を用いた添加回収試験の結果から、EPAのFinal MCLsの1/4相当の濃度 (検水中濃度 1 ng/L) を添加した場合において、良好な回収率および再現性を得ることができました。また、水道水試料に対する添加回収試験ではEPAのFinal MCLsの濃度 (検水中濃度 4 ng/L) を添加した場合において、良好な回収率および再現性が得られました。以上の結果から、EPA Method 537.1に準拠し精度良く一斉分析することができます。

また、「LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS」を用いることで、分析系の立ち上げが容易であり、高精度な分析が可能です。

<参考文献>

- 1) Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) Final PFAS National Primary Drinking Water Regulation <https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
- 2) 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
- 3) USEPA. Method 537.1, Detections of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/ Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). Version 2.0, March 2020 <https://www.epa.gov/water-research/epa-drinking-water-research-methods>

LCMS、Nexera、Shim-pack、およびShim-pack Velox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/>

01-00808-JP 初版発行：2024年 10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。

▶ アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



▶ LCMS-TQ RX シリーズ
ズ
トリプル四重極質量分析計



▶ LC/MS/MSメソッドパッケージ 飲料水中PFAS

関連分野

▶ 環境

▶ 水

▶ 価格お問い合わせ

▶ 製品お問い合わせ

▶ 技術お問い合わせ

▶ その他お問い合わせ