

LCMS-8060RXを用いた 土壌中のPFAS分析における堅牢性評価

東 祐衣、岩佐 奈実

ユーザーベネフィット

- ◆ CoreSpray技術の搭載により安定性・頑健性が向上したLCMS RXシリーズは土壌マトリックス中の低濃度PFASを500回連続で測定しても良好な面積値再現性を維持します。
- ◆ 土壌マトリックス試料を20回分析ごとに測定したQCサンプルの回収率は全て80%~120%と良好な結果を示しました。

■はじめに

ペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質 (PFAS) は、汎用性が高く、幅広い用途で使用されていますが、非常に安定で分解しづらい構造のため、環境中に蓄積しやすく、人体への影響が懸念されています。そのため、アメリカ合衆国の環境保護庁 (EPA) や欧州化学品庁 (ECHA) などで、近年PFASに関する規制を強化するための取り組みが行われています。また、PFASは水や土壌から農畜水産物や飲料水などを介してヒトの体内にも蓄積し、健康に悪影響を及ぼす可能性が指摘されています¹⁾。そのため、水と比べてマトリックスの複雑な土壌中においてもPFAS成分を高感度かつ安定的に分析する手法が重要になります。

本稿では、土壌マトリックス試料にPFAS30成分 (表1) を添加して500回連続分析した堅牢性試験結果をご紹介します。LCMS-8060RXを用いることで、土壌マトリックスに添加した低濃度PFASの堅牢性試験において良好な結果を示しました。

表1 ターゲット化合物一覧

Compound	Type	Compound	Type
PFBA	Target	13C4-PFBA	ISTD
PFPeA	Target	13C5-PFPeA	ISTD
PFBS	Target	13C3-PFBS	ISTD
PFHxA	Target	13C5-PFHxA	ISTD
HFPO-DA	Target	13C3-HFPO-DA	ISTD
PFHpA	Target	13C4-PFHpA	ISTD
DONA	Target	13C2-6:2FTSA	ISTD
6:2FTSA	Target	13C8-PFOA	ISTD
PFOA	Target	13C3-PFHxS	ISTD
PFHxS	Target	13C2-8:2 FTUCA	ISTD
8:2 FTUCA	Target	13C9-PFNA	ISTD
PFNA	Target	13C2-8:2FTSA	ISTD
PFHpS	Target	D3-NMeFOSAA	ISTD
8:2FTSA	Target	13C6-PFDA	ISTD
NMeFOSAA	Target	D5-NEtFOSAA	ISTD
PFDA	Target	13C8-PFOS	ISTD
NEtFOSAA	Target	13C7-PFUnA	ISTD
PFOS	Target	13C2-PFDoA	ISTD
PFUnA	Target	13C8-FOSA	ISTD
9Cl-PF3ONS	Target	13C2-PFTeDA	ISTD
PFDoA	Target	D3-NMeFOSA	ISTD
FOSA	Target	13C4-8:2 diPAP	ISTD
PFDS	Target	13C2-PFHxDA	ISTD
PFTeDA	Target	D5-NEtFOSA	ISTD
PFTeDA	Target		
NMeFOSA	Target		
8:2 diPAP	Target		
PFHxDA	Target		
NEtFOSA	Target		
PFOcDA	Target		

■ LCMS-8060RX

分析には、トリプル四重極質量分析計LCMS-8060RX (図1) を使用しました。LCMS-TQ RX シリーズは従来機からの特長であるUF Technologyにより高感度と高速性はそのままに、新たにCoreSpray技術を搭載することで、従来機よりもネブライザーフローの均一性が向上し、より安定性の高い測定を可能にしました。



図1 LCMS™-8060RX

■ 分析条件

HPLC条件とMS条件を表2に示します。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2 分析条件

UHPLC (Nexera™-X3 System)	
Analytical	: Shim-pack Scepter™ C18-120
Column	: (100 mm × 2.1 mm I.D., 1.9 μm, P/N: 227-31012-05)
Solvent Delay	: Delay column for PFAS
Column	: (GL Science, P/N 5020-90005)
Mobile phase A	: 2 mM Ammonium Acetate in reagent water
Mobile phase B	: Methanol
Gradient Program	: B 1% – 50% (2.0 min) – 100% (11.0 – 15.0 min) – 1% (15.1–20.0 min)
Flow rate	: 0.3 mL/min
Column temp.	: 40 °C
Injection volume	: 5 μL
Run Time	: 20 min
MS (LCMS-8060RX)	
Ionization	: ESI (Negative mode)
Mode	: MRM
Nebulizing gas	: 3 L/min
Drying gas flow	: 5 L/min
Heating gas flow	: 15 L/min
DL temp.	: 200 °C
Block heater	: 300 °C
temp.	
Interface temp.	: 250 °C
Probe position	: +3 mm
MRM transition	: 表3参照

■ 標準試料の測定

標準試料は溶液濃度0.01~10 µg/Lに調製し、各濃度n=3で測定しました。PFOAとPFOSの検量線を図2に示します。また0.05 µg/LのMRMクロマトグラムを図3に示します。約12分ですべての化合物を分離することができ、ピーク形状も良好でした。各ターゲット化合物の測定に使用した定量イオンと検量線範囲、相関係数Rを表3に示します。ほとんどの化合物で溶液濃度0.01~10 µg/Lの範囲において検量線の相関係数R>0.996、また全ての濃度で真度70~130 %、%RSD<20と良好な結果を示しました。

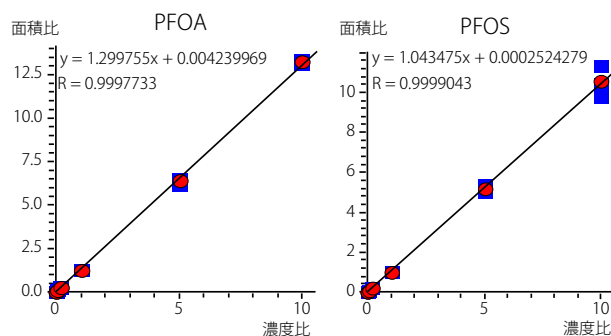


図2 PFOAとPFOSの検量線

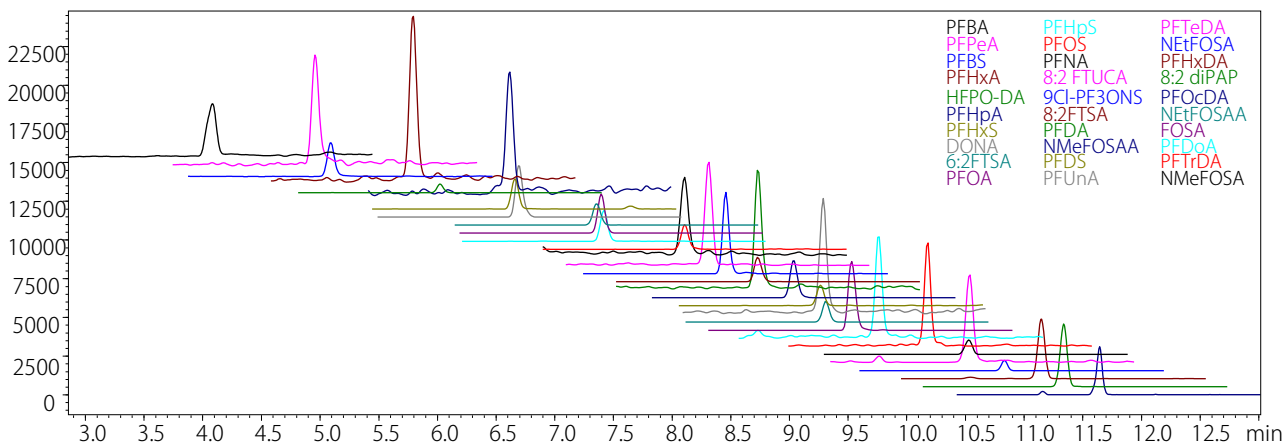


図3 溶液濃度0.05 µg/LのMRMクロマトグラム

表3 ターゲット化合物の定量イオン・確認イオンと検量線範囲、相関係数一覧

#	Compound	m/z	検量線範囲 (µg/L)	相関係数 R
1	PFBA	213.00>169.00	0.01-10	0.99942
2	PFPeA	263.00>219.00	0.01-10	0.99947
3	PFBS	298.95>79.95	0.01-10	0.99951
4	PFHxA	312.95>269.00	0.01-10	0.99972
5	HFPO-DA	285.00>169.00	0.01-10	0.99997
6	PFHpA	362.95>319.00	0.01-10	0.99963
7	DONA	376.95>251.00	0.01-10	0.99961
8	6:2FTSA	426.95>406.95	0.05-5	0.99663
9	PFOA	412.95>369.00	0.01-10	0.99978
10	PFHxS	398.95>79.95	0.01-10	0.99949
11	8:2 FTUCA	456.95>393.00	0.01-10	0.99922
12	PFNA	462.95>418.95	0.01-10	0.99922
13	PFHpS	448.95>79.95	0.01-10	0.99950
14	8:2FTSA	526.95>506.95	0.01-5	0.99815
15	NMeFOSAA	569.95>418.95	0.01-10	0.99992
16	PFDA	512.95>468.95	0.01-10	0.99914
17	NEtFOSAA	584.00>418.95	0.01-10	0.99908
18	PFOS	498.95>79.95	0.01-10	0.99991
19	PFUnA	562.95>518.95	0.01-10	0.99923
20	9Cl-PF3ONS	530.90>350.95	0.01-10	0.99938
21	PFDoA	612.95>568.95	0.01-10	0.99993
22	FOSA	497.95>77.95	0.01-10	0.99951
23	PFDS	598.90>79.95	0.01-10	0.99984
24	PFTTrDA	662.95>618.95	0.01-10	0.99982
25	PFTeDA	712.95>668.95	0.01-10	0.99973
26	NMeFOSA	511.95>169.00	0.05-10	0.99879
27	8:2 diPAP	989.00>97.00	0.01-10	0.99967
28	PFHxDA	813.00>768.80	0.01-10	0.99966
29	NEtFOSA	526.00>169.00	0.01-10	0.99960
30	PFOcDA	913.00>868.65	0.01-10	0.99956

■ 土壌マトリックスを用いた堅牢性試験

土壌サンプルは農研機構の公開する土壌の前処理手順を一部参考にして前処理しました²⁾。前処理後の土壌マトリックスに標準試料を溶液濃度で0.1 µg/Lとなるよう添加し土壌サンプルを調製しました。このサンプルは土壌マトリックスを90%以上含みます。そして、準備した土壌サンプルを500回連続で分析しました。主要5成分（HFPO-DA、PFOA、PFHxS、PFNA、PFOS）の面積値を見やすくするために正規化し、プロットした結果を図4に示します。また、500回分析前後でのMRMクロマトグラムを図5に示します。

土壌マトリックスを含むサンプルを500回分析した前後においても良好なピーク形状かつ、安定した面積値再現性を示しました。表4には測定したPFAS30成分全ての%RSDと、500回連続分析した結果から土壌マトリックス試料中の検出限界を算出した値を示します。すべての化合物において面積値再現性は%RSD<8.5と良好な結果を得ることができました。さらに、土壌サンプルを20回分析することでQCサンプルをn=3で分析しました。こちらのQCサンプルの回収率も500回の連続分析中すべての化合物で80~120%の範囲に入っていました（図6）。

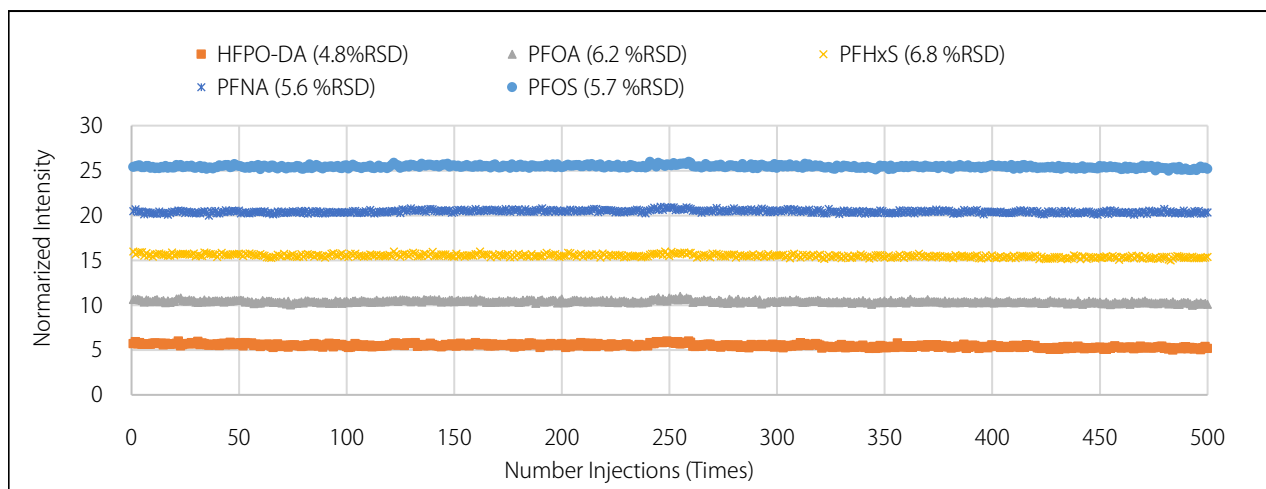


図4 土壌サンプルに0.1µg/L（溶液濃度）添加した面積値再現性（n=500）

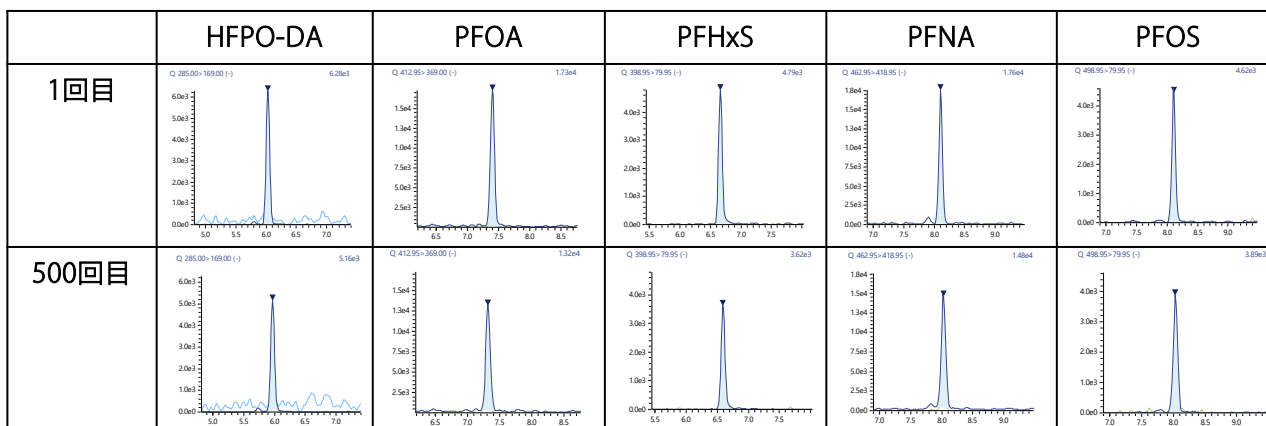


図5 土壌サンプルに0.1µg/L（溶液濃度）添加した1回目と500回目のMRMクロマトグラム

表4 土壌サンプルに0.1µg/L（溶液濃度）添加した面積値%RSDとMDL、平均回収率一覧

#	Compound	面積値%RSD (n=500)	土壌マトリックス試料中の検出下限 (µg/L) (n=500)	#	Compound	面積値%RSD (n=500)	土壌マトリックス試料中の検出下限 (µg/L) (n=500)
1	PFBA	5.4%	0.013	16	PFDA	7.0%	0.016
2	PFPeA	5.2%	0.012	17	NEtFOSAA	7.0%	0.016
3	PFBS	5.0%	0.012	18	PFOS	5.7%	0.013
4	PFHxA	5.9%	0.014	19	PFUnA	7.7%	0.018
5	HFPO-DA	4.8%	0.011	20	9Cl-PF3ONS	7.0%	0.016
6	PFHpA	5.0%	0.012	21	PFDoA	6.4%	0.015
7	DONA	4.9%	0.011	22	FOSA	6.9%	0.016
8	6:2FTSA	6.8%	0.016	23	PFDS	6.9%	0.016
9	PFOA	6.2%	0.014	24	PFTrDA	5.9%	0.014
10	PFHxS	6.8%	0.016	25	PFTeDA	5.9%	0.014
11	8:2 FTUCA	6.0%	0.014	26	NMeFOSA	6.7%	0.016
12	PFNA	5.6%	0.013	27	8:2 diPAP	7.3%	0.017
13	PFHpS	7.7%	0.018	28	PFHxDA	5.5%	0.013
14	8:2FTSA	8.5%	0.020	29	NEtFOSA	6.3%	0.015
15	NMeFOSAA	5.7%	0.013	30	PFOcDA	8.3%	0.019

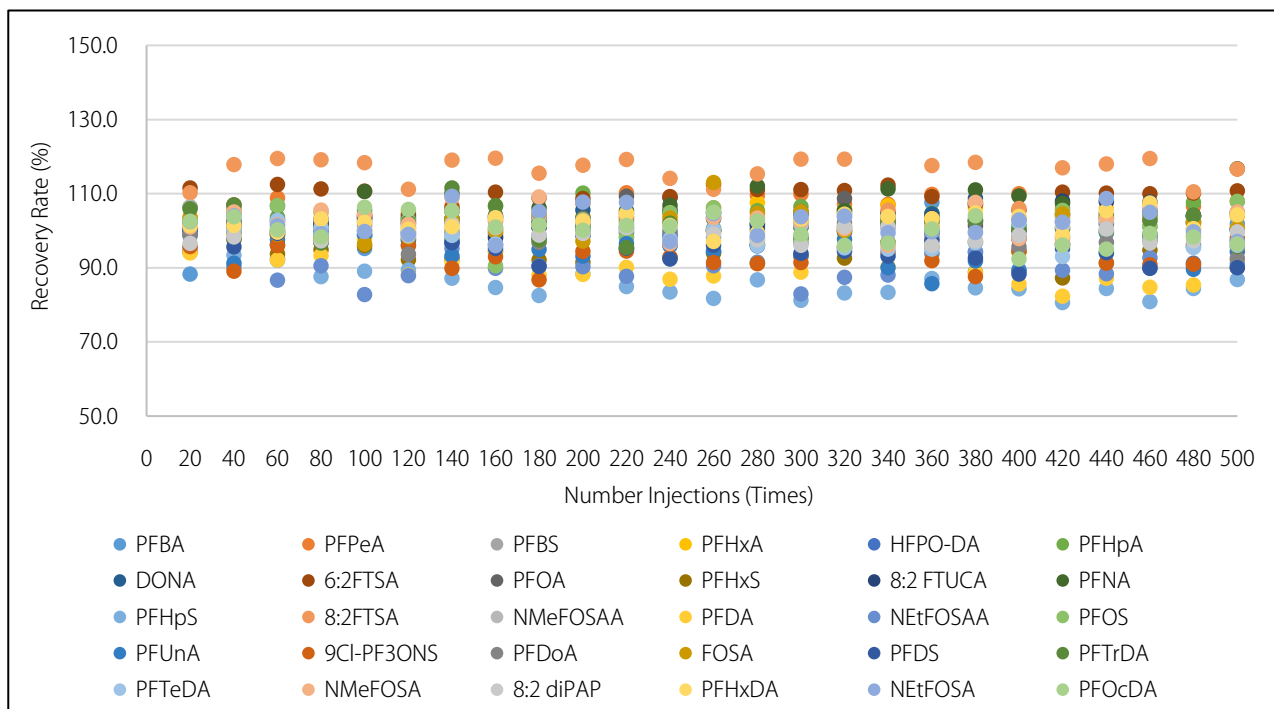


図6 溶液濃度0.1μLのQCサンプルの平均回収率 (各n=3)

■まとめ

LCMS-8060RXを用いて土壌マトリックスに低濃度添加したPFAS30成分を500回分析しても安定した面積値再現性とピーク形状、良好な回収率を得ることができました。新たにCoreSpray技術を搭載し、安定性・頑健性の向上したLCMS-8060RXを用いることで土壌マトリックスという夾雑物の多いサンプル中においても安定した分析が可能です。

<参考文献>

- 1) 農業環境（水、土壌等）からの農産物へのPFOA及びPFOS等のPFASの移行（蓄積動態）に関する基礎研究 https://www.maff.go.jp/j/syouan/seisaku/regulatory_science/shunyo_chem.html#pfas
- 2) DRAFT METHOD 202201 Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in soil [Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances \(PFAS\) in soil](#) | 農研機構

LCMS、Nexera、およびShim-pack Scepter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/>

01-00851-JP 初版発行：2025年 3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」、「®」を明記していません。

＞ 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

関連分野

＞ 環境

＞ 有機フッ素化合物
(PFAS)

＞ 土壌

＞ 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