

スケールダウン化した PFOS・PFOA の分析について

公益財団法人島根県環境保健公社

○下前 さおり、園山 雅幸

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は有機ふっ素化合物の一種である。現在は水質管理目標設定項目として位置付けられているが、令和 8 年 4 月より水質基準項目に格上げされる予定である。検査方法は水質管理目標設定項目の検査方法(平成 15 年 10 月 10 日付け健水発第 1010001 号)¹⁾ に示されているが、コンタミネーションに留意する必要があることや、前処理に時間を要することが効率的な検査を行う上での課題となっている。そこで、前処理をスケールダウンし、使用器具や工程を最小限にすることで、前処理時間の短縮と省力化に繋がるよう検討を行った。

2. 方法

2-1. 試薬及び器具

- ・超純水 (PFAS 分析用)
- ・アンモニア水 (特級)
- ・メタノール (PFAS 分析用)
- ・アセトニトリル (LC/MS 用)
- ・3 種有機ふっ素化合物混合標準液 (PFHxS, PFOS, PFOA 各 2 µg/mL メタノール溶液)
- ・3 種有機ふっ素化合物混合内部標準液 (PFHxS-¹³C₆, PFOS-¹³C₈, PFOA-¹³C₈ 各 2 µg/mL メタノール溶液)
- ・固相カラム (Oasis WAX 6 cc, 150 mg)

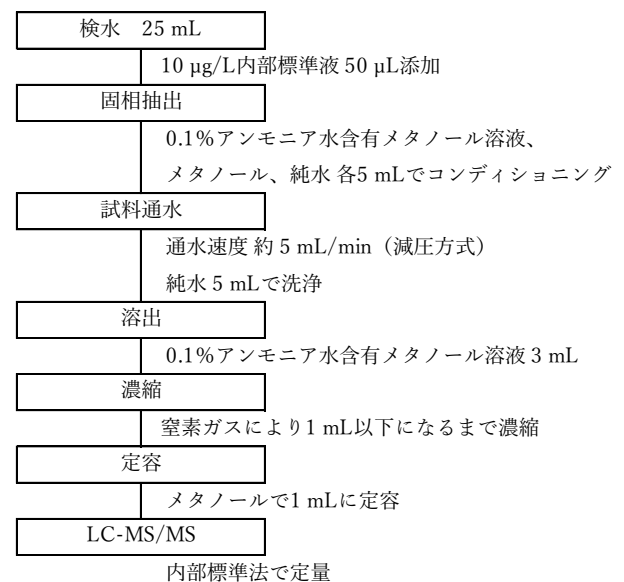


図 1 検査フロー

2-2. 前処理条件

検査フローを図 1 に示す。通知法では検水 500 mL を 0.5 mL に 1,000 倍濃縮する方法が記載されているが、当団体では固相抽出から濃縮までの工程に 2~3 時間程度を要しており、前処理に多くの時間と労力がかかっている。そこで、測定感度や空試験のデータを参考に検水 25 mL を 1 mL に 25 倍濃縮する方法とした。さらに、通知法では 0.1% アンモニア水含有メタノール溶液 5 mL で固相カラムから溶出することになっているが、濃縮時間短縮のため同溶出液 3 mL で溶出することとした。

上述の方法で良好な回収率が得られるかを判断するために、超純水に当団体の定量下限値である各成分 1 ng/L (測定溶液濃度として各成分 25 ng/L) となるように混合標準液を添加し、回収試験を行い評価した。

2－3．測定条件

通知法では、移動相、流量等の測定条件は最適条件にしたものの記述があるため、ピーク形状、測定感度、コンタミネーションに留意しながら、分離条件の最適化及び注入量の検討を行った。検討の結果、表 1 に示す測定条件とした。

分離カラムについては、通知法に記載の条件のものを使用した。移動相及び LC システム由来の目的成分とサンプル由来の目的成分を分離するためにディレイカラムを使用した。

表 1 LC-MS/MS の測定条件

分析機器	
LC	Agilent Technologies 1260
MS	Agilent Technologies Ultivo
分析条件	
分析カラム	L-column2 ODS (2 µm, 2.1×75 mm)
カラム温度	40 °C
ディレイカラム	Eclipse Plus C18 (3.5 µm, 4.6×5.0 mm)
移動相	A : 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル
グラジエント条件	B 20% (1min) →90% (2.5min-5.5min) →20% (5.51min-10.5min)
流速	0.4 mL/min
注入量	10 µL
イオン化条件	ESI-Negative
モニターイオン (m/z)	PFOS : 499>80 (定量), 499>99 (確認) PFOA : 413>169 (定量), 413>369 (確認)
分析時間	10.5min

2－4．妥当性評価

設定した測定条件で妥当性評価を行った。検量線は 25～250 ng/L の範囲で 4 点とし、空試験に用いるブランク水は超純水を用いた。添加回収試料として、検査室の水道水に定量下限値である各成分 1 ng/L (測定溶液濃度として各成分 25 ng/L) となるように標準液を添加したものをを用いた。これらについて、水道水質検査法の妥当性評価ガイドライン²⁾に基づき真度及び併行精度を評価した。

3．結果及び考察

3－1．前処理条件

前述したとおり、本検討では可能な限り小スケールとするために検水 25 mL を最終的に 1 mL に濃縮する方法 (25 倍濃縮) とした。さらに、濃縮時間短縮のために溶出液を 5 mL から 3 mL へ変更した。

n=5 の添加回収試験の結果、25 倍濃縮かつ 3 mL 溶出でも定量下限値である各成分 1 ng/L (測定溶液濃度として各成分 25 ng/L) において良好な真度及び併行精度が得られた (表 2)。これまで当団体では 12 検体あたり前処理に 3 時間程度を要していたが、この小スケール化により同検体数の前処理が 1 時間程度で処理可能となり、大幅な前処理時間の短縮を達成できた。

表 2 添加回収試験結果 (超純水)

添加濃度 (ng/L)	PFOS		PFOA	
	真度 (%) (80～120)*	併行精度 (%) (≤20) *	真度 (%) (80～120)*	併行精度 (%) (≤20) *
1	108.5	5.7	98.0	9.2

*水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン²⁾の目標値

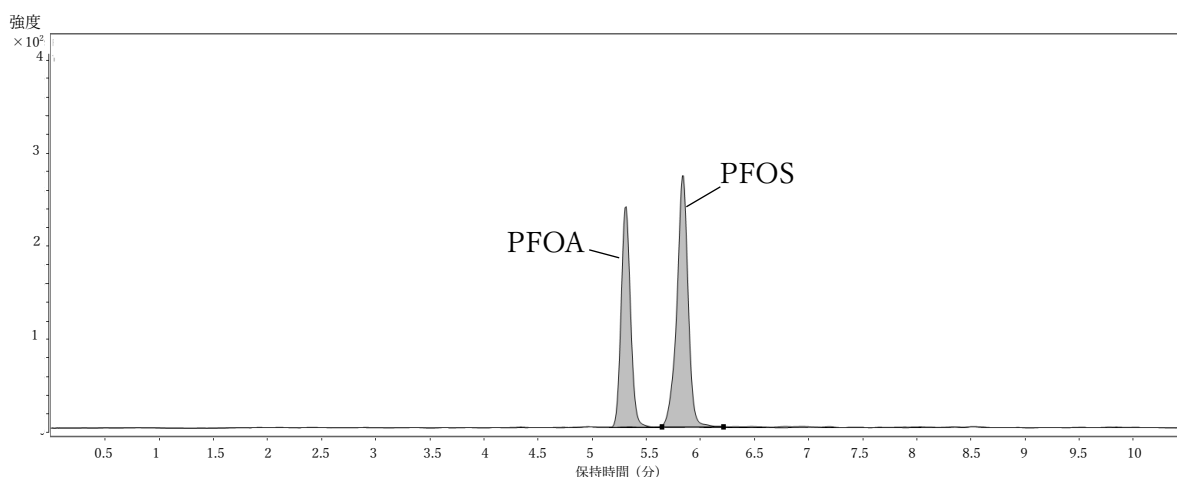


図2 PFOS・PFOA 標準液のクロマトグラム（濃度：250 ng/L 注入量：10 μ L）

3－2．測定条件

通知法で LC-MS/MS の測定条件は詳細に定められていない。そこで、前処理の濃縮率等の条件検討を行うにあたり、LC-MS/MS の測定条件の最適化を検討した。移動相に 2 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを用いる方法が感度、分離の観点から良好であった。なお、検討に使用した LC-MS/MS はハロ酢酸類の測定にも使用しており、酢酸アンモニウム水溶液の濃度が高いとハロ酢酸類の分析に影響したため、濃度を可能な限り低く設定した。

また、注入量を検討した結果、注入量 20 μ L 以上の場合、感度は上がるがピーク形状が悪くなったため、感度確保とピーク形状の観点から注入量は 10 μ L とした。

さらに、分離条件を検討した結果、流速 0.4 mL/min で表 1 に示すグラジエント条件及び分析時間（1 検体あたり 10.5 分）にて、良好なピーク形状で各成分が測定可能であった（図 2）。

3－3．妥当性評価

妥当性評価を行った結果、検量線の各濃度点の真度及び併行精度はガイドラインの目標値を達成し、決定係数 $r^2=0.999$ 以上で良好な直線性を確認した（表 3、図 3）。水道水を用いた $n=5$ の添加回収試験では、真度及び併行精度ともにガイドラインの目標値を満たす良好な結果が得られた（表 4）。

なお、内部標準法で定量したが、内部標準自体の回収率も PFOS- $^{13}\text{C}_8$ は 89%、PFOA- $^{13}\text{C}_8$ は 86% ($n=5$ 平均) で、ともに良好な回収率であった。

表 3 妥当性評価結果（検量線）

測定溶液 濃度として (ng/L)	PFOS		PFOA	
	真度(%) (80~120)*	併行精度(%) (≤ 20) *	真度(%) (80~120) *	併行精度(%) (≤ 20) *
25	102.2	8.5	104.0	0.5
50	99.0	5.0	98.2	5.6
100	93.8	1.3	95.6	6.0
250	93.2	7.2	95.1	4.9

*水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン²⁾の目標値

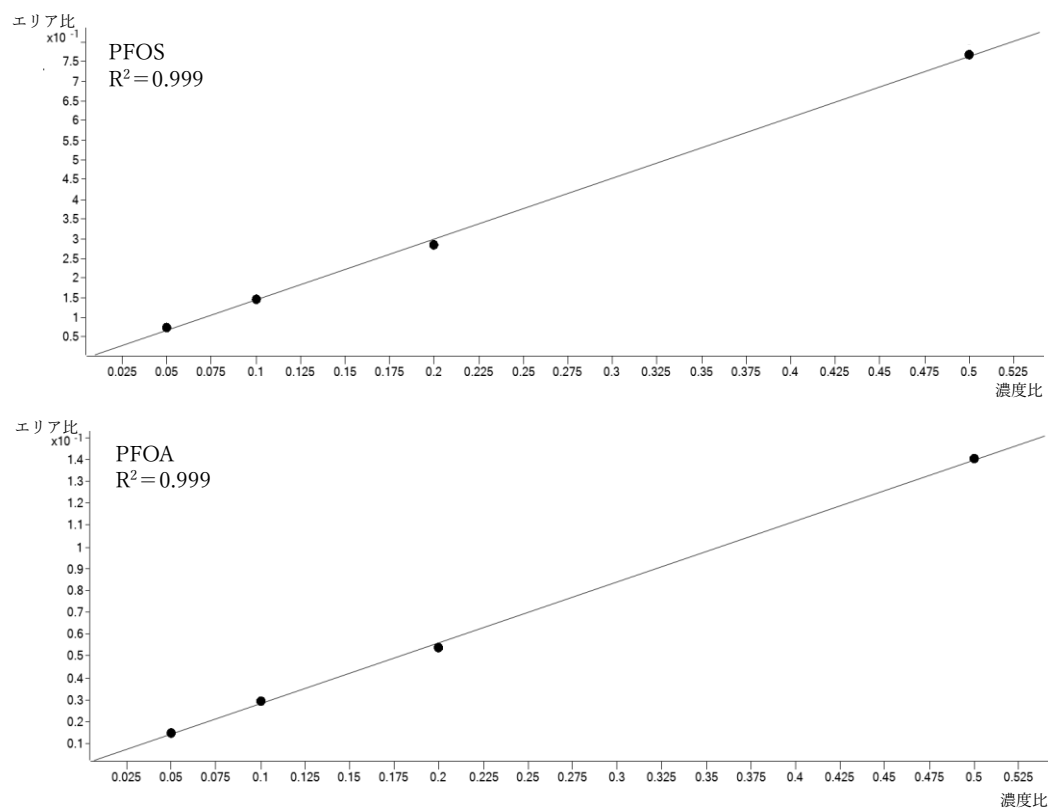


図3 PFOS・PFOA 検量線（内部標準法）（4点検量 25, 50, 100, 250 ng/L 内部標準 500 ng/L）

表4 妥当性評価結果（添加回収試験・水道水）

添加濃度 (ng/L)	PFOS		PFOA	
	真度(%) (70~130) *	併行精度(%) (≦20) *	真度(%) (70~130)*	併行精度(%) (≦20) *
1	94.4	17.0	103.0	9.4

*水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン²⁾の目標値

4. まとめ

PFOS・PFOAの分析条件について、前処理のスケールダウンを検討したところ、各成分1 ng/Lを測定できる精度を担保しつつも、大幅な前処理時間の短縮と省力化が実現できた。本法は通知法準拠ではないために適用する場合は留意が必要であるが、自主的なモニタリング等には活用できるのではないかと考えられる。

本検討では、PFOS・PFOA以外のPFAS成分については検討を行っていないため、他成分も同時分析可能となるように、今後検討を進めていく予定である。

5. 文献

- 1) 水質管理目標設定項目の検査方法(平成 15 年 10 月 10 日付け健水発第 1010001 号)(最終改正 令和 7 年 3 月 26 日)
- 2) 水道水質検査方法の妥当性評価ガイドライン(平成 24 年 9 月 6 日付け健水発 0906 第 1 号別添)(最終改正：平成 29 年 10 月 18 日付け薬生水発 1018 第 1 号)