

LC/MS/MS による環境水中の PFCs の迅速一斉分析法の検討 前処理編

谷澤春奈¹, 大関由利子², 佐々野僚一¹

(¹株式会社アイスティサイエンス, ²アプライドバイオシステムズジャパン株式会社)

【はじめに】

人工有機フッ素化合物である PFOS (パーフルオロオクタンスルホン酸) は、コーティング剤や撥水剤、ワックス、テフロン加工原料、半導体分野など、我々の生活の中で広く使用されている。しかしその用途の多さの反面、難分解性と高残留性から環境や人体への影響が懸念されており、近年 POPs 候補物質として世界的な使用量削減と適切な管理が急務となっている。PFOS をはじめ、炭素数の異なる PFOS 関連物質の分析の必要性も高まっている中で、今回 PFOS と PFOA (パーフルオロオクタンスルホン酸) およびその関連物質について、LC/MS/MS と固相ミニカラムを用いた一斉分析法の検討を行い、特に固相における挙動についていくつかの知見が得られたので報告する。

【方法】

装置および分析条件については、Table1 に示した。標準品は、PFCs 標準混合溶液である PFC-MXA 2ppm/メタノール (PFOA および炭素数の異なる PFOA 関連物質計 11 種) と PFS-MXA (PFOS および炭素数の異なる PFOS 関連物質計 5 種) 各 2ppm/メタノール (関東化学株式会社、ウリソノホケリ社製) を用いた。

Table 1 LC/MS/MS 分析条件

装置	MS: API3200 Q TRAP (Applied Biosystems) LC: Prominence HT (SHIMADZU)
カラム	Shim-pack XR-ODS (粒径 2.1 μm, φ2.0×100mm) (SHIMADZU)
移動相	A液 10mM酢酸アンモニウム水溶液 B液 アセトニトリル
分析時間	15min
グラジエント条件	Bconc. 40% 100% (10min) 40% (0.1min) 40% (5min)
流速	0.2mL/min, 注入量 10 μL
イオン化モード	ESI (-)
測定モード	MRM (Multiple Reaction Monitoring)

固相ミニカラムは、SAIKA-SPE PLS3-20mg、SAIKA-SPE C18-50mg、SAIKA-SPE PSA-30mg、SAIKA-SPE NH2-30mg (アイスティサイエンス社製)、比較用として Oasis WAX-60mg (Waters 社製) を用いた。

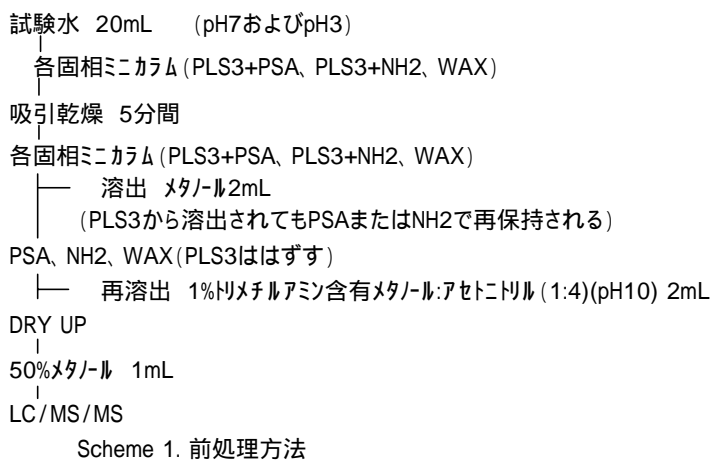
まず PFOS や PFOA およびその関連物質の上記固相充填剤における挙動を確認するため、以下の検討を行った。

保持カラムの選定

PFOS や PFOA およびその関連物質を保持するカラムとして、疎水性相互作用 (PLS3、C18) および疎水性相互作用 + 弱陰イオン交換作用 (PLS3 + PSA、PLS3 + NH2、WAX) の比較を行った。

溶出溶媒の検討

保持カラムからの溶出溶媒として、メタノール、アセトニトリル (1:9)、アセトニトリル (2:8)、メタノールを比較した。また陰イオン交換作用を持つ PSA や NH2、WAX からの溶出



Scheme 1. 前処理方法

溶媒として、1%ギ酸含有メノール:アセトリル(1:4)(pH2)、1%トリメチルアミン含有メノール:アセトリル(1:4)(pH10)の検討も行った。

保持条件の検討

試料負荷条件(カラムへの保持条件)を中性(pH7)および酸性(pH3)で比較を行った。

上記の検討内容箇所()を Scheme1 に示した。

【結果と考察】

保持カラムの選定として、PLS3 や C18 のような疎水性相互作用だけでは PFOS および PFOA 関連物質である炭素鎖の短い(極性が高い)ものが保持できない傾向にあったため、疎水性相互作用に弱陰イオン交換作用を追加し、PLS3 + PSA や PLS3 + NH2 として固相を連結して用いることとした。また両方の作用を兼ね備えた WAX を用いて比較も行った(Table1.)

保持カラムからの溶出溶媒を検討した結果、メノールやアセトリル/メノール混液では PLS3 および C18 から目的物質は溶出されず、メノールのみ溶出する傾向が見られた。一方、弱陰イオン交換作用を持つ PSA や NH2、WAX からはメノールでは溶出されず、pH を酸性とアルカリ性でそれぞれ検討した結果、1%トリメチルアミン含有メノール:アセトリル(1:4)(pH10)で溶出されることがわかった。これは PFOS や PFOA および関連物質がそれぞれ pKa を持ち、PFOS は pKa < 1、PFOA は pKa ~ 1 であるため、イオン交換で保持された目的物質はメノールでは溶出されず、pH をアルカリ性にする事で PSA や NH2、WAX の弱陰イオン交換基が非解離になり、目的物質が溶出されたためと考えられた。

PLS3 + PSA または PLS3 + NH2 を用いた場合、試料負荷条件として、試料は酸性(pH3)で保持させるほうが炭素鎖の短い(極性が高い)ものの回収率が良好であった。試験水を pH7 で保持させた場合は炭素鎖の短いものの回収率が低く、これは疎水性相互作用で保持されず、また弱陰イオン交換作用でも十分保持されないためであると考えられた。したがって試料を酸性にすることで弱陰イオン交換基を活性化し保持力が上がり、炭素鎖の短いものの回収率が上がったと考えられた。一方、試料を酸性(pH3)で保持させた場合は、PFOS 群、PFOA 群ともに炭素鎖の長い(極性が低い)ものの回収率は低くなった(Table.1)。この現象は WAX でも同様であり、これはカラムに保持できていないのではなく、カラムから溶出しきれていないことが推測されたが、原因を追究する必要がある。

以上より、保持カラムは疎水性相互作用と弱陰イオン交換作用の組合せ、保持条件は試料水を酸性(pH3)にすることで、PFOS、PFOA およびその関連物質の分析が可能であることがわかった。今後、炭素鎖の長いものの回収率を向上させるため、溶出溶媒の再検討を行う予定である。また実試料を用いて添加回収試験を行いマトリックスによる影響や、検出感度に伴う試料の濃縮倍率等の検討などを行いたい。

Table.1 保持カラム(PLS3+PSA, PLS3+NH2, WAX)の比較、および保持条件(pH7, pH3)の比較

Compound	RT	試料水:pH7				試料水:pH3				試料水:pH3	
		PLS3 + PSA		PLS3 + NH2		PLS3 + PSA		PLS3 + NH2		WAX	
		メノール 溶出	PSA 1%トリメチルアミン含 有メノール:アセトリル(1:4)溶出	メノール 溶出	NH2 1%トリメチルアミン含 有メノール:アセトリル(1:4)溶出	メノール 溶出	PSA 1%トリメチルアミン含 有メノール:アセトリル(1:4)溶出	メノール 溶出	NH2 1%トリメチルアミン含 有メノール:アセトリル(1:4)溶出	メノール 溶出	1%トリメチルアミン 含有メノール:アセトリル(1:4) 溶出
PFBA	1.5	1	4	2	5	1	107	0	110	5	114
PFPeA	1.7	0	8	0	9	0	104	0	109	0	98
PFHxA	2.2	0	27	0	29	0	96	0	98	0	94
PFHpA	3.2	0	63	0	65	0	96	0	95	0	94
PFOA	4.3	0	91	0	92	0	91	0	94	0	89
PFNA	5.2	0	103	0	89	0	83	0	75	0	69
PFDA	6.0	0	94	0	84	0	64	0	60	0	62
PFUdA	6.8	0	90	0	88	0	46	0	54	0	60
PFDoA	7.5	0	66	0	72	0	34	0	44	0	51
PFTrDA	8.2	1	49	1	63	0	20	0	29	0	44
PFTeDA	8.8	2	39	4	64	0	6	0	12	1	41
L-PFBS	2.5	2	30	1	30	0	100	0	99	0	94
L-PFHeS	4.7	0	98	0	93	0	95	0	90	0	91
L-PFHpS	5.6	0	102	0	93	0	80	0	78	0	78
L-PFOS	6.4	0	101	0	94	0	64	0	65	0	65
L-PFDS	7.8	0	75	0	77	0	37	0	49	0	54

