

第3回環境化学物質合同大会

Joint Conference on Environmental Chemicals

第32回環境化学討論会 / 第28回日本環境毒性学会研究発表会



広島



Abstract Book

「環境化学物質研究の新たな挑戦

～研究分野の垣根を超えた連携～」



2024年7月2日（火）～5日（金）

JMSアステールプラザ（広島市）

環境水中に含有される PFAS のオンライン SPE-LC-MS/MS 手法構築に向けた検討

Attempt on online SPE-LC-MS/MS method development for PFAS in environmental waters

○高沢麻里¹, 竹峰秀祐¹, 佐々野僚一^{2,3}, 穂山浩³

(¹埼玉県環境科学国際センター, ²株式会社アイスティサイエンス, ³星薬科大学)

Mari TAKAZAWA (Center for Environmental Science in Saitama)

e-mail: takazawa.mari@pref.saitama.lg.jp

【はじめに】

ペルフルオロアルキル化合物 (per- and poly fluoroalkyl substances, PFAS) は、様々な工業製品等で使用されている合成化合物群であるが、環境汚染物質として世界的に問題視されている¹⁾。日本国内ではヒトの健康保護の観点で、3種のPFASについて水質汚濁に係る要監視項目または要調査項目として追加されている(ペルフルオロオクタンスルホン酸: PFOS, 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)。令和6年5月現在、前者2種については目標定量下限値が設定されており(合算値0.3 ng/L以下)²⁾、水試料1Lを1000倍濃縮する方法となっている。近年では、分析の効率化およびグリーンケミストリー化の観点から、全自動固相抽出装置(オンラインSPE)の利用が着目され始めている。本研究では、オンラインSPEと液体クロマトグラフ-トリプル四重極質量分析計(LC-MS/MS)を連結して、PFASの分析手法構築に向けた基礎検討を行った。

【方法】

測定にはオンラインSPE(SPL-W100, アイスティサイエンス社製)、およびLC-MS/MS(LC-40D, 8060-NX, 島津製作所社製)を用いた。分析カラムはIMカラム InertSustainSwift C18 (1.9 μm, 2.1x50 mm)を用いた。添加回収試験は、超純水1 mL (PFOS・PFOA分析用, 富士フィルム和光純薬社製)にPFASの混合標準試薬0.5 pgを添加し検水とした。混合標準試薬に含まれているPFAS類をTable1に示す。なお、本稿で取りまとめた主な化合物はPFOS・PFOA・PFHxSの3種である。その他の化合物の結果については当日発表する。検出下限値および定量下限値は、河川水1 mLに上記混合標準試薬0.1 pgを添加し、要調査項目等調査マニュアル³⁾に準じて算出した。なお、PFOAおよびPFHxSについては、用いた河川水に定量下限値相当量含まれていたため、無添加のまま試験を行った。

Table1 List of PFAS standard in this study

Standard	Group	Name
Native (47 analytes)	PFCA	PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUdA, PFDoA, PFTTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFODA
	PFSA	PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUdS, PFDoS, PFTTrDS
	Others	N-EtFOSA, N-EtFOSAA, N-MeFOSA, N-MeFOSAA, PFOSA, PFOSAA, N-EtFOSE, N-MeFOSE, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS, HFPO-DA, ADONA, 9Cl PF3ONS, 11Cl PF3OUdS, PFEESA, NFDHA, PFMPA, PFMBA, 3:3 FTCA, 5:3 FTCA, 7:3 FTCA, 8:2 FTUCA, 8:2 diPAP
Internal (21 analytes)	PFCA	¹³ C ₄ -PFBA, ¹³ C ₂ -PFHxA, ¹³ C ₄ -PFOA, ¹³ C ₅ -PFNA, ¹³ C ₂ -PFDA, ¹³ C ₂ -PFUnDA, ¹³ C ₂ -PFDoDA
	PFSA	¹⁸ O ₂ -PFHxS, ¹³ C ₄ -PFOS
	Others	d ₅ -N-EtFOSA, d ₅ -N-EtFOSAA, d ₃ -N-MeFOSA, d ₅ -N-MeFOSA, d ₃ -N-MeFOSAA, ¹³ C ₈ -PFOSA, d ₉ -N-EtFOSE, d ₇ -N-MeFOSE, ¹³ C ₂ , ² H ₂ -6:2FTOH, ¹³ C ₂ , ² H ₂ -8:2FTOH, ¹³ C ₂ -8:2FTUCA, ¹³ C ₃ -8:2PAP

【結果と考察】

(1) 添加回収試験 (n=3)

固相充填剤の選定を行った。比較した固相充填剤は6種である(C₁₈, HLB, SDB, NH₂, C₁₈+HLB, C₁₈+NH₂)。PFOSおよびPFHxSは全ての充填剤において同様の挙動が見られ、回収率は60~120%程度であった。PFOAおよびPFHxAは充填剤によって120%を大幅に超える傾向が見られ、特にC₁₈系は顕著であった。固相のコンディショニング工程で洗浄強化を試みたが、大きな改善は見られなかった。一連の検討結果から、HLBを用いて検討を進めることとした。

溶出液にはメタノールに5%の水を含ませることでPFOSの回収効率が向上することが判明した。用いたオンラインSPEは、一般的な固相抽出で用いられている吸引または加圧式とは異なり、大気圧下での通液・溶出を行っている。試料通液後の充填剤は微量ながら水が含まれていることから、溶出液が有機溶媒100%であると、充填剤の細孔奥まで浸透しないことが示唆された。以上の検討結果を踏まえ、本研究で構築された自動前処理手順をFig. 1へ示す。本法を用いて添加回収試験(n=3)を実施したところ、回収率72~110%、変動係数(CV値)3.5~5.7%を得た。

(2) 検出下限値および定量下限値 (n=7)

検出下限値および定量下限値の算出結果をTable 2に示す。PFOSおよびPFOAにおける定量下限値の合算値は0.3 ng/Lであった。本法において、環境省が設定した環境水の中の目標定量下限値0.3 ng/Lを満たすことが確認された。

【結論】

オンラインSPEを活用したPFASの分析手法構築に向けた検討を行った。PFOS・PFOA・PFHxSを主な対象物質とし、固相抽出剤や抽出溶媒等の最適化を行った。本研究で構築された手法を用いて添加回収試験を実施したところ、回収率72~110%、CV値3.5~5.7%を得た。本法の定量下限値は0.1~0.2 ng/L、CV値1.7~16%であった。現行のオンラインSPE装置では、注入機構の関係で1 mL以上の注入は難しい。10 mL程度まで増量できれば、EPAの暫定指針値(0.004 ng/L)を満たせる可能性があることから、オンラインSPE装置の改良を進める予定である。

【参考文献】

1) S. Ullah et al., J. Chrom. A, 1218, 6388-6395 (2011), 2) 環境省, 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について, 環水大発第2005281号・環水大土発第2005282号(2020), 3) 環境省, 要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)平成20年3月(2008)

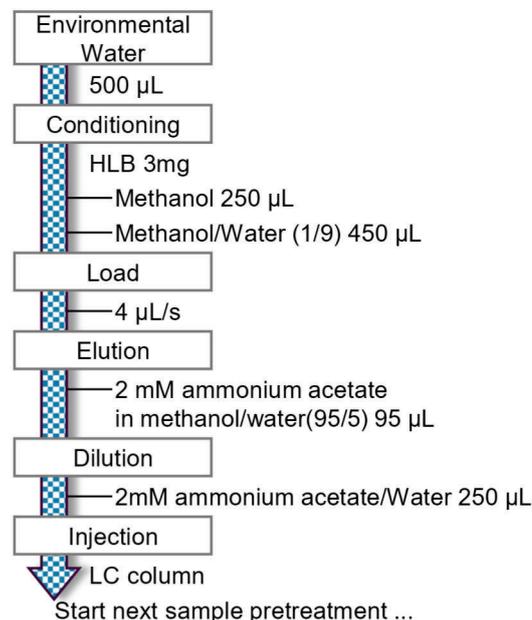


Fig.1 Pretreatment method for PFAS in environmental sample with online SPE instrument

		PFOS	PFOA	PFHxS
Sample		River water	River water	River water
Sample vol.	(mL)	1	1	1
Sample conc.	(pg/mL)	0.1	0.5	0.1
Injection vol.	(mL)	0.5	0.5	0.5
Operation blank conc. (n=3)	(pg/mL)	ND	<0.05	ND
Non-spike conc. (n=7)	(pg/mL)	ND	0.50	0.07
Result_001	(pg/mL)	0.09	0.50	0.06
Result_002	(pg/mL)	0.11	0.52	0.07
Result_003	(pg/mL)	0.09	0.50	0.07
Result_004	(pg/mL)	0.07	0.49	0.08
Result_005	(pg/mL)	0.09	0.49	0.07
Result_006	(pg/mL)	0.11	0.50	0.08
Result_007	(pg/mL)	0.08	0.50	0.08
Average	(pg/mL)	0.09	0.50	0.07
Standard deviation	(pg/mL)	0.02	0.01	0.01
CV	(%)	16.3	1.69	7.69
MDL	(pg/mL)	0.1	0.04	0.04
MQL	(pg/mL)	0.2	0.10	0.10

Table 2 Calculation of method quantification limit for PFAS in this study

環境水中に含有されるPFASの オンラインSPE-LC-MS/MS手法構築に向けた検討

Attempt on online SPE-LC-MS/MS method development for PFAS in environmental waters

高沢麻里¹, 竹峰秀祐¹, 佐々野僚一^{2,3}, 穂山浩³

¹埼玉県環境科学国際センター, ²株式会社アイスティサイエンス, ³星薬科大学

目的

オンライン固相抽出装置(SPL-W100)を活用

PFAS分析 効率化 グリーンケミストリー化

結論

- PFASの回収率に問題なし
PFOS・PFOA・PFHxSの回収率 93~122%
- 日本国の目標定量下限値を達成 PFOS+PFOA 0.3 ng/L

試験方法

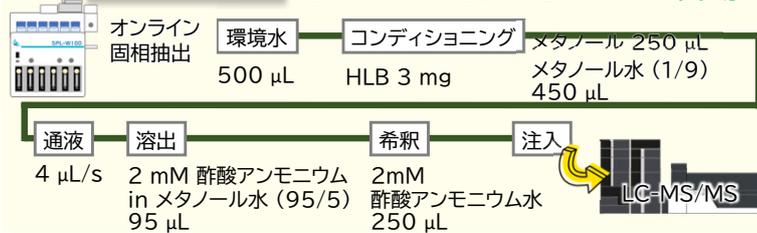
添加回収試験(n=3) 算出方法
オンライン固相抽出装置を用いて LC-MS/MSへ注入した場合の面積値 (0.004 ng/mL x 500 μL注入)

LC-MS/MSへ直接注入した場合の面積値 (0.2 ng/mL x 10 μL注入)

定量下限値(n=7) 算出方法
オンライン固相抽出装置を用いて 検量線を作製し、各試験試料を定量 (0.1 - 0.5 pg/mL x 500 μL注入)

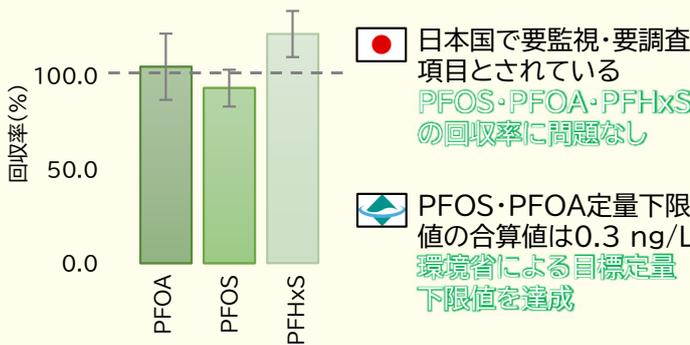
前処理方法

前処理→データ取得まで一連の流れが **全自動**



結果

- 本法における PFAS類の回収率 (n=3)



- 本法における PFOS・PFOA・PFHxSの定量下限値 (n=7)

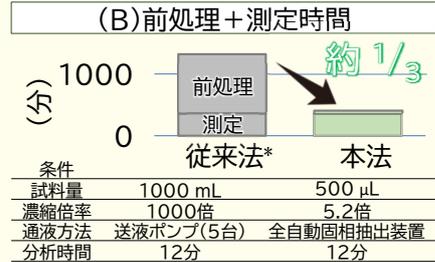
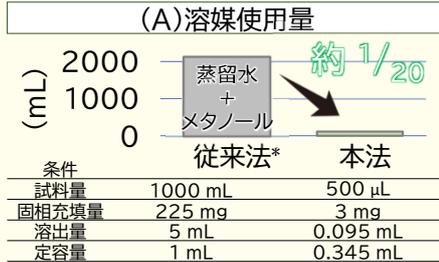
試料	PFOS	PFOA	PFHxS
	河川水	河川水	河川水
試料量 (mL)	1	1	1
試料濃度 (pg/mL)	0.1	0.5	0.1
注入量 (mL)	0.5	0.5	0.5
操作ブランク濃度 (n=3) (pg/mL)	ND	<0.05	ND
河川水無添加濃度 (n=7) (pg/mL)	ND	0.50	0.07
結果1~7平均 (pg/mL)	0.09	0.50	0.07
標準偏差 (pg/mL)	0.02	0.01	0.01
CV (%)	16.3	1.69	7.69
検出下限値 (pg/mL)	0.1	0.04	0.04
定量下限値 (pg/mL)	0.2	0.10	0.10

- 分析時間と溶媒使用量の比較 ~30検体処理することを想定した場合~

本法は

(A)小スケールのため 溶媒使用量 削減

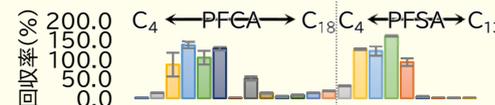
(B)前処理と測定が 同時進行のため時短



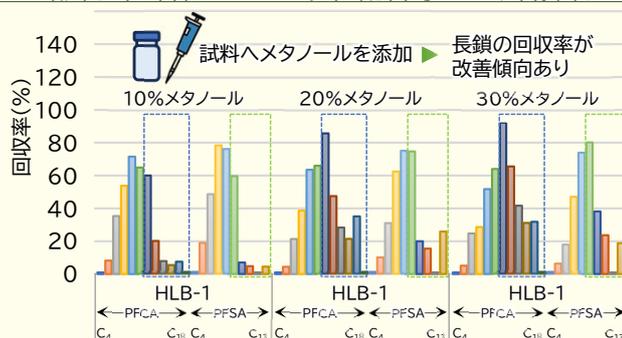
*従来法 環水大水発第2005281号, 環水大土発第2005282号

チャレンジ

本法を多成分に適用すると 短鎖(C₄~C₅) 長鎖(C₁₀~C₁₈) の回収率が不十分



(検討1) 各種パーツや装置配管等への吸着抑制



(検討2) 固相吸着材の比較

