

# オンライン固相自動抽出装置を 用いたPFAS自動分析

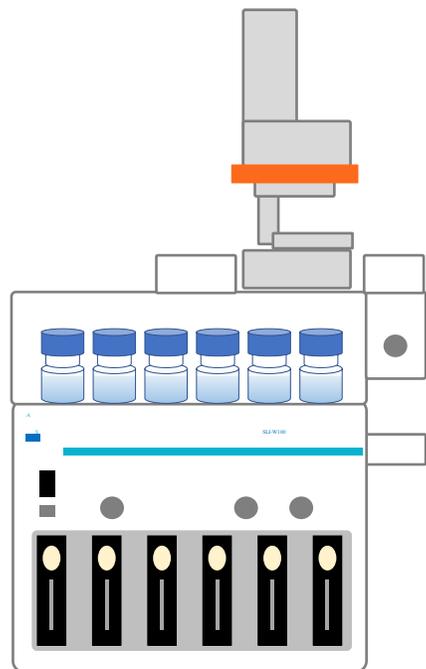


埼玉県環境科学国際センター  
化学物質・環境放射能担当

竹峰 秀祐

# はじめに

- 2023年からアイスティサイエンスと埼玉県環境科学国際センターで共同研究を開始
- PFASs（PFOS、PFOA、PFHxS+その他PFASs）の自動分析法を開発中



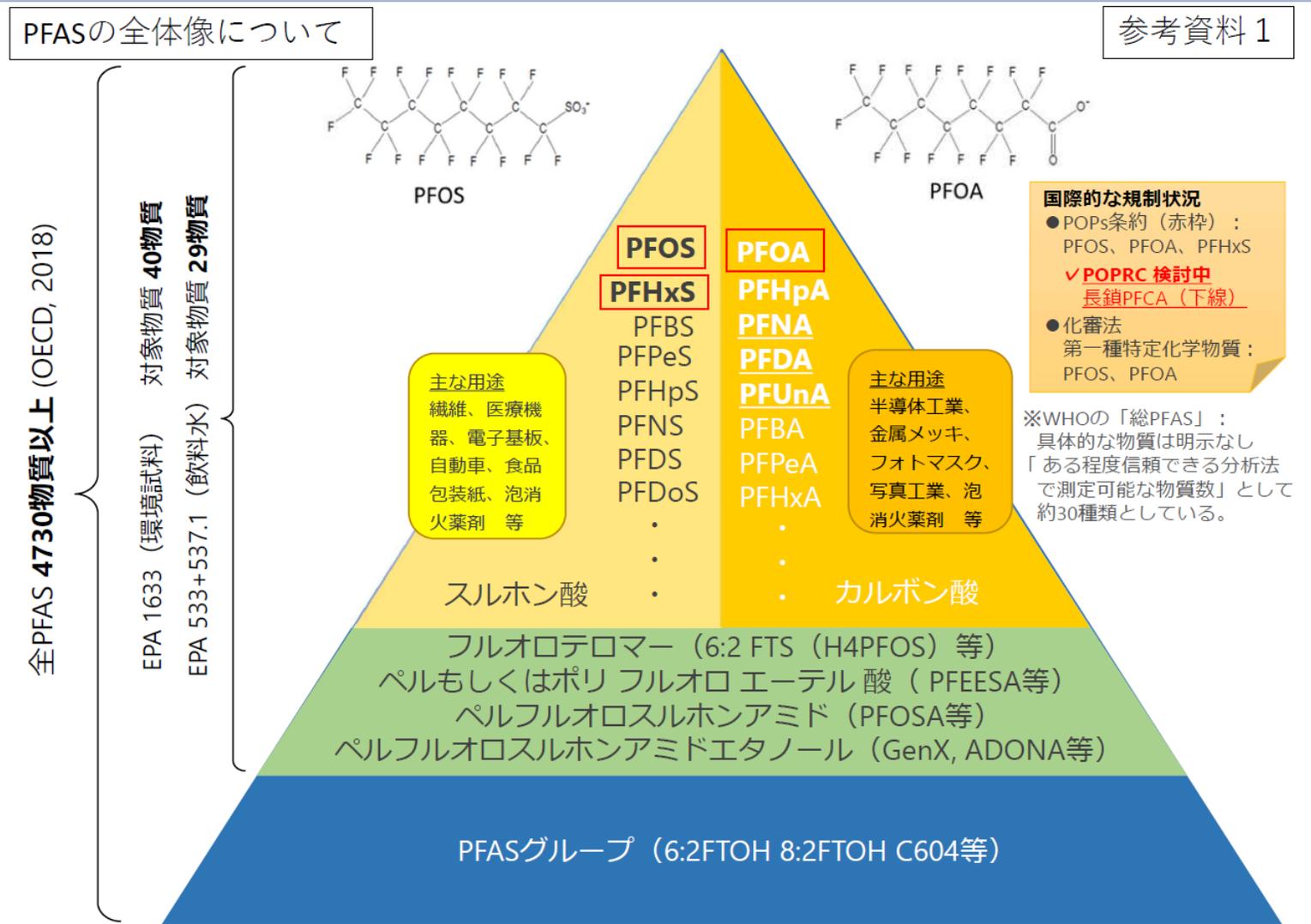
閉鎖系での操作 ▶ 高感度化（操作ブランクの抑制）

前処理・分析を自動化 ▶ 省人化・ハイスループット化

分析の小スケール化 ▶ グリーンケミストリー化  
（消耗品使用の削減等）

# Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl substances (PFASs)

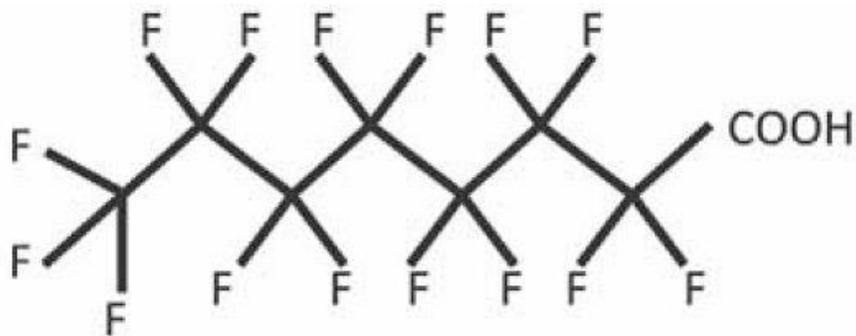
- PFASsは、Perfluoroalkyl ( $C_nF_{2n+1}-$ ) を部分構造として持つ化合物の総称、ただし様々な定義がある。



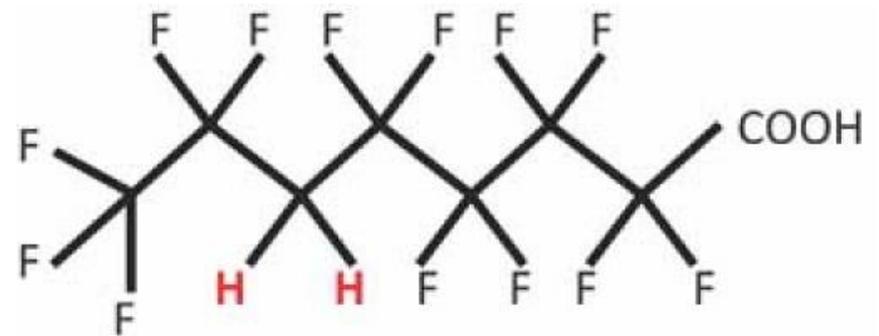
出典：ITRCのPFASホームページ図2-16(<https://pfas-1.itrcweb.org/2-3-emerging-health-and-environmental-concerns/>)を改変

# Perfluoroalkyl と Polyfluoroalkyl について

- Perfluoroalkylに官能基が接続している構造のものをperfluoroalkyl substancesという。
- Perfluoroalkyl substancesのなかで、“long-chain” perfluoroalkyl sulfonic acids ( $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ,  $n \geq 6$ , PFSA) と perfluoroalkyl carboxylic acids ( $C_nF_{2n+1}COOH$ ,  $n \geq 7$ , PFCA)が特に注目されている。



Perfluoroalkyl carboxylic acid [PFCA]

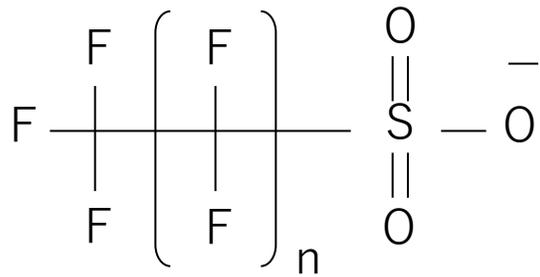


Polyfluoroalkyl carboxylic acid

# PFASsについて

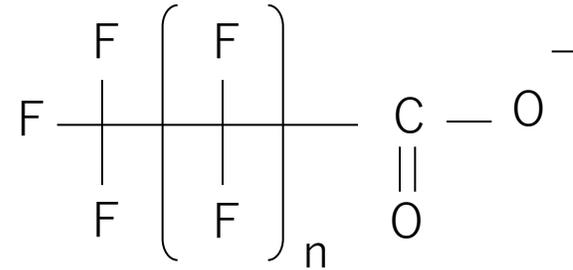
- 公共用水域の要監視項目としてPFOSおよびPFOAが設定（指針値：PFOAおよびPFOSの合算値 50 ng/※暫定）、PFHxSは要調査項目

PFASs



**PFOS：炭素数8**

PFCAs



**PFOA：炭素数8**

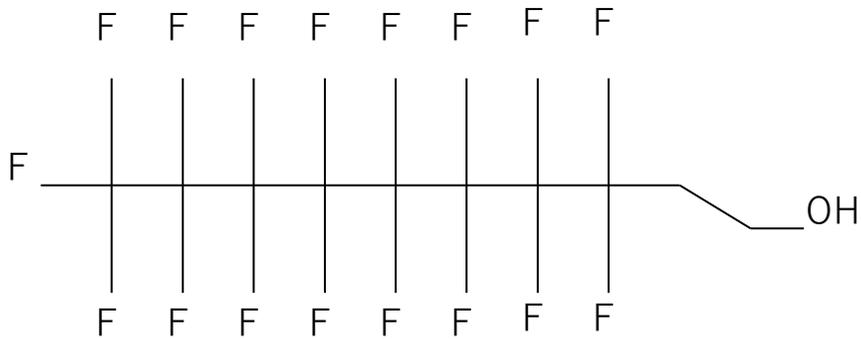
## 性質

PFASsおよびPFCASsは水溶性の物質  
飽和濃度はPFOS：570 mg/L、PFOA：9,500 mg/L

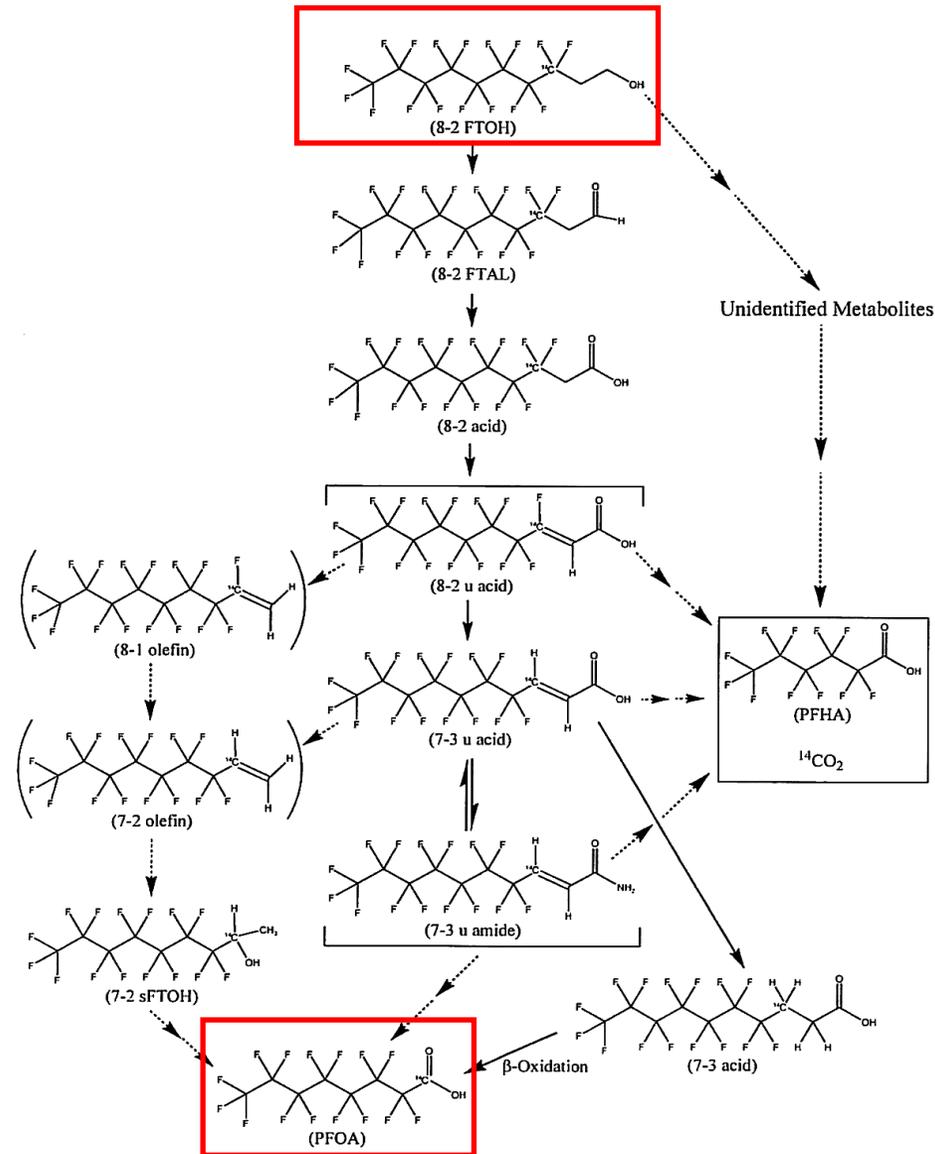
炭素数	C4	C8	C14	大
疎水性				
生物蓄積性				

# フッ素テロマーアルコール等の前駆物質

8:2FTOH



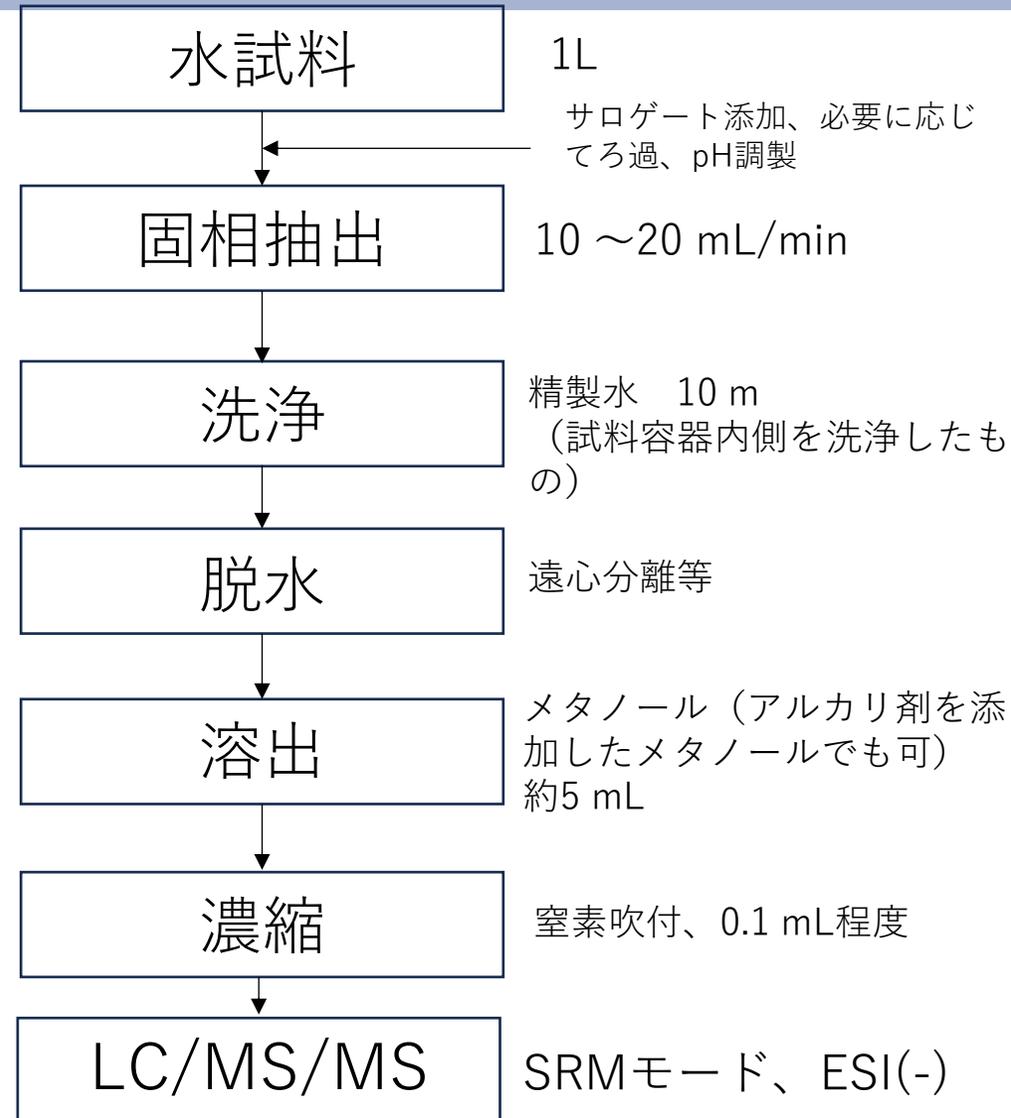
- 活性汚泥中でPFOAに分解  
(Mary Joyce A ら, 2004)
- ラット投与試験で肝臓中にPFOAが蓄積(工藤なをみ, 2006)
- 一般的な大気環境下でPFOAに分解(David Eら, 2006)



活性汚泥中の8:2FTOH代謝経路(Maryら、2004)

# 水質試料中のPFASの分析について

- 付表の方法の定量下限は0.3 ng/L
- 空（ブランク）試験の濃度を差し引きして、試料の濃度を算出
- 精確な濃度測定にはブランク管理が重要



PFOSおよびPFOAの測定方法フローチャート

環水大水発第 2005281 号、環水大土発第 2005282 号 付表1を参考に作成

# PFAS分析のポイント

- 試料・溶液の接触する器具等はPTFE製品をなるべく避ける。



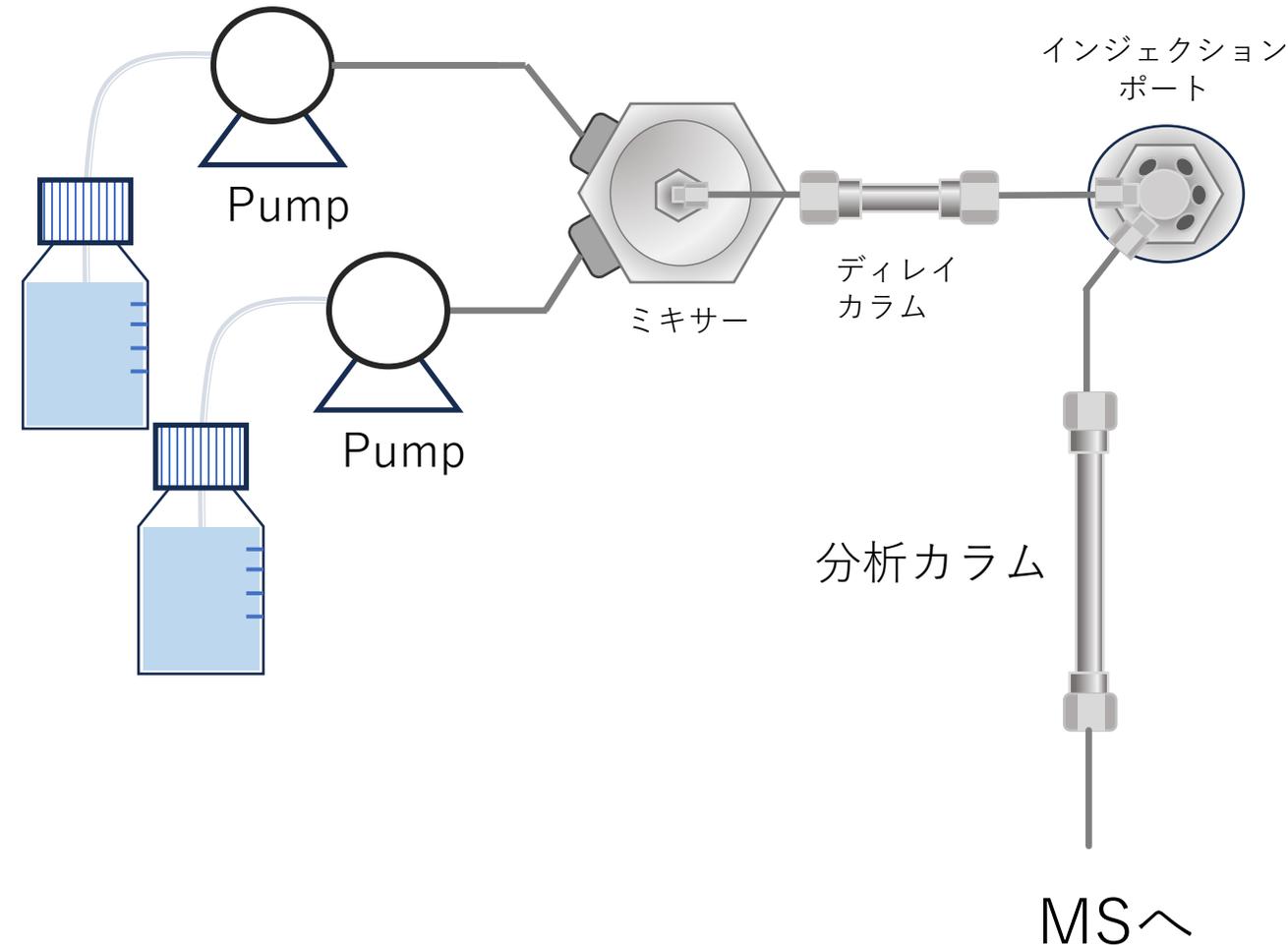
試料水通液用のPTFEチューブ  
(PFASsの吸着・コンタミネーションの原因となる)



PP注射筒を使った固相抽出

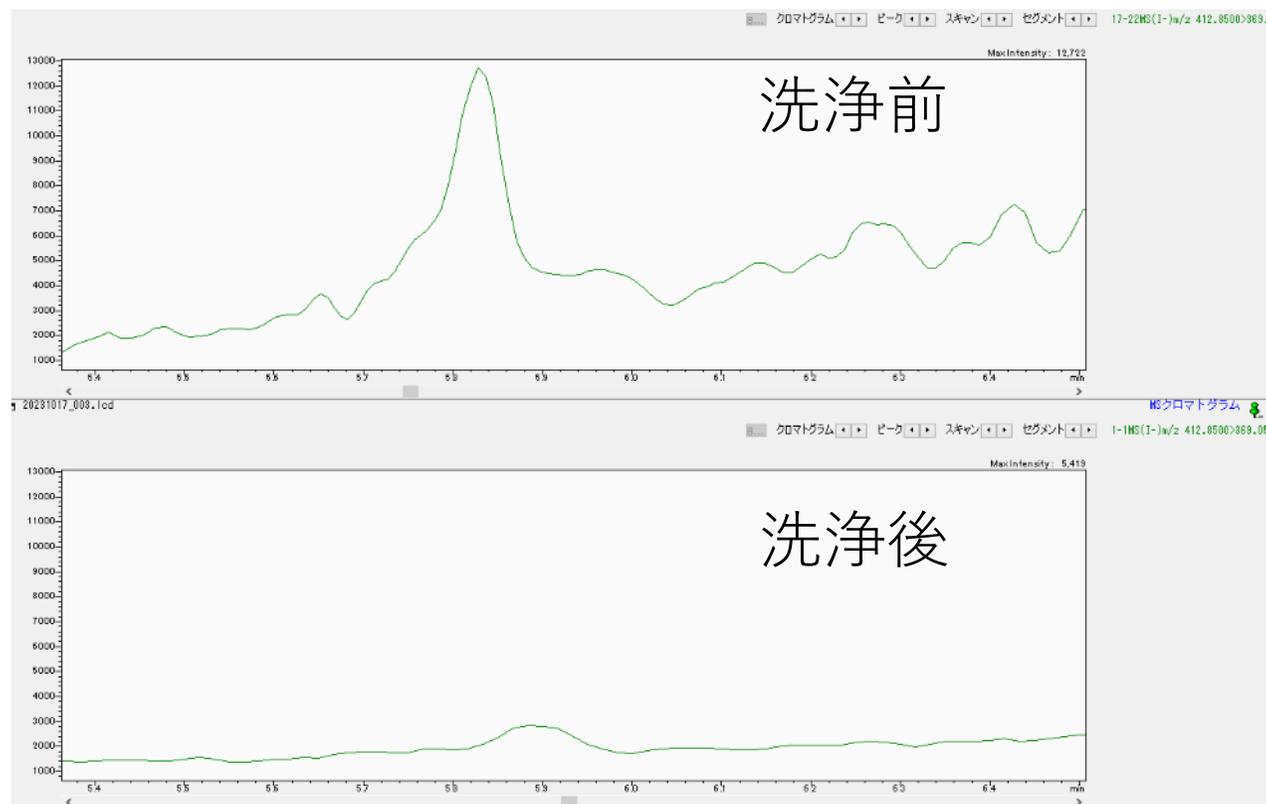
# ディレイカラム

- LCシステムから溶出するPFASsの溶出を遅らせ、システム由来のゴーストピークやバックグラウンドの影響を低減できる。
- LCミキサー後、インジェクションポート前にカラムをつなぐ。
- グラジエント分析を行うときに有効である。
- PFASsだけではなく様々な物質（界面活性剤等のコンタミネーションしやすい物質）にも適用できる。



# PFAS分析のポイント

- ディレイカラムでは対処できないLCからのPFASsの溶出は、溶媒で良く洗浄することで改善する。



PFOAのクロマトグラム

# 前処理の室内環境について

- 室内環境も前処理時のコンタミネーションの原因となる。



活性炭入りのフィルター（PFAS  
の操作BLの上昇の要因？）

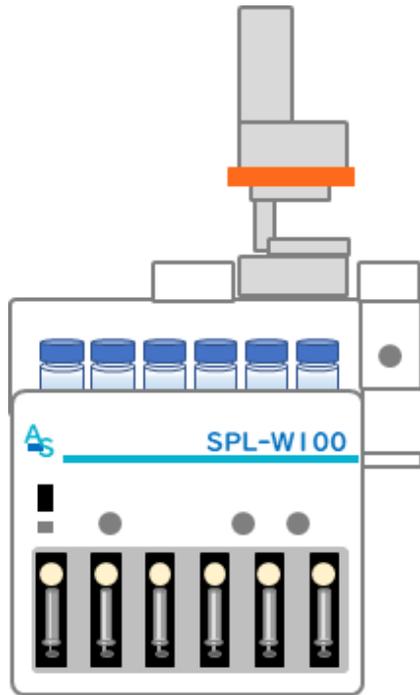
# オンライン固相自動抽出装置 (SPL-W100)



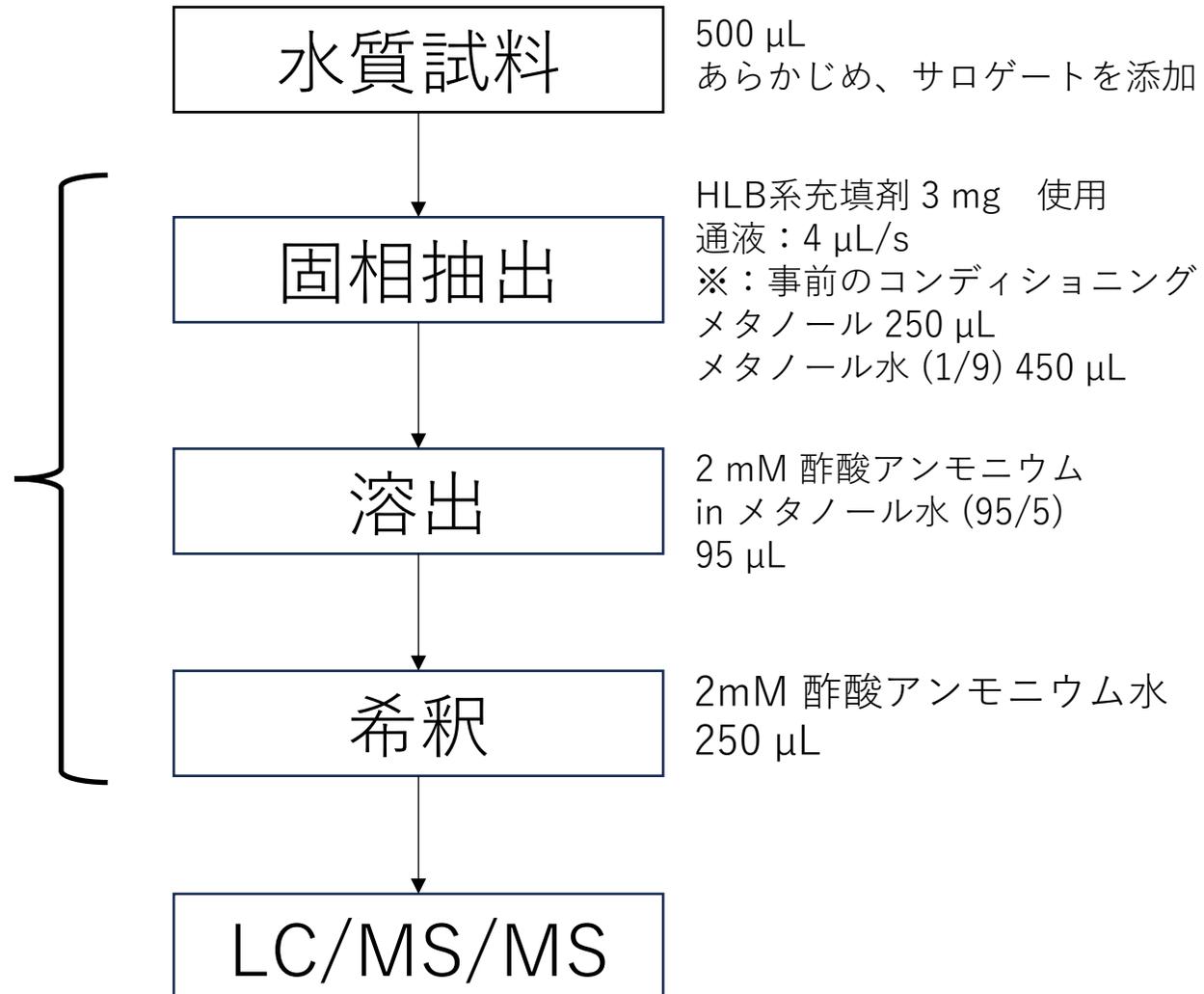
- SPL-W100は、キャスター付きの台に設置し、必要な時に移動して使用できるようにしている。



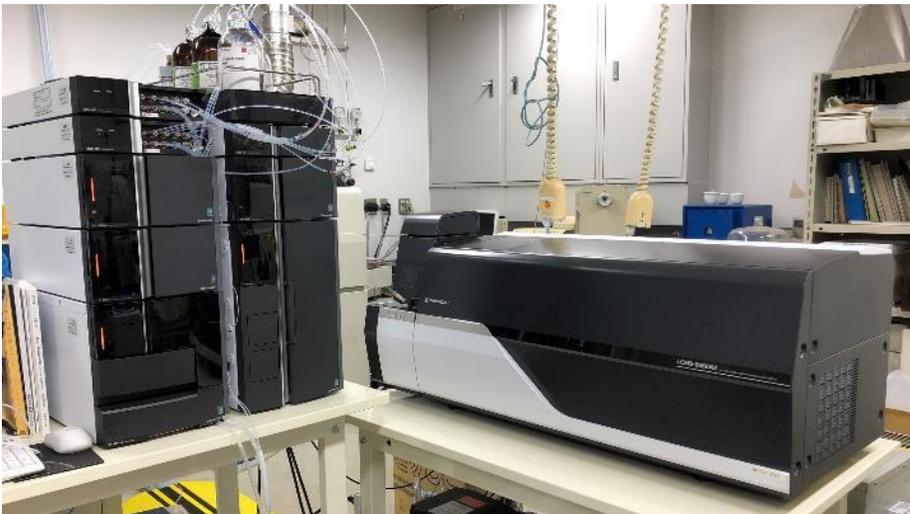
# 分析フロー



前処理→分析  
一連の動作が  
オンラインで全自動



# 分析条件



## 装置条件

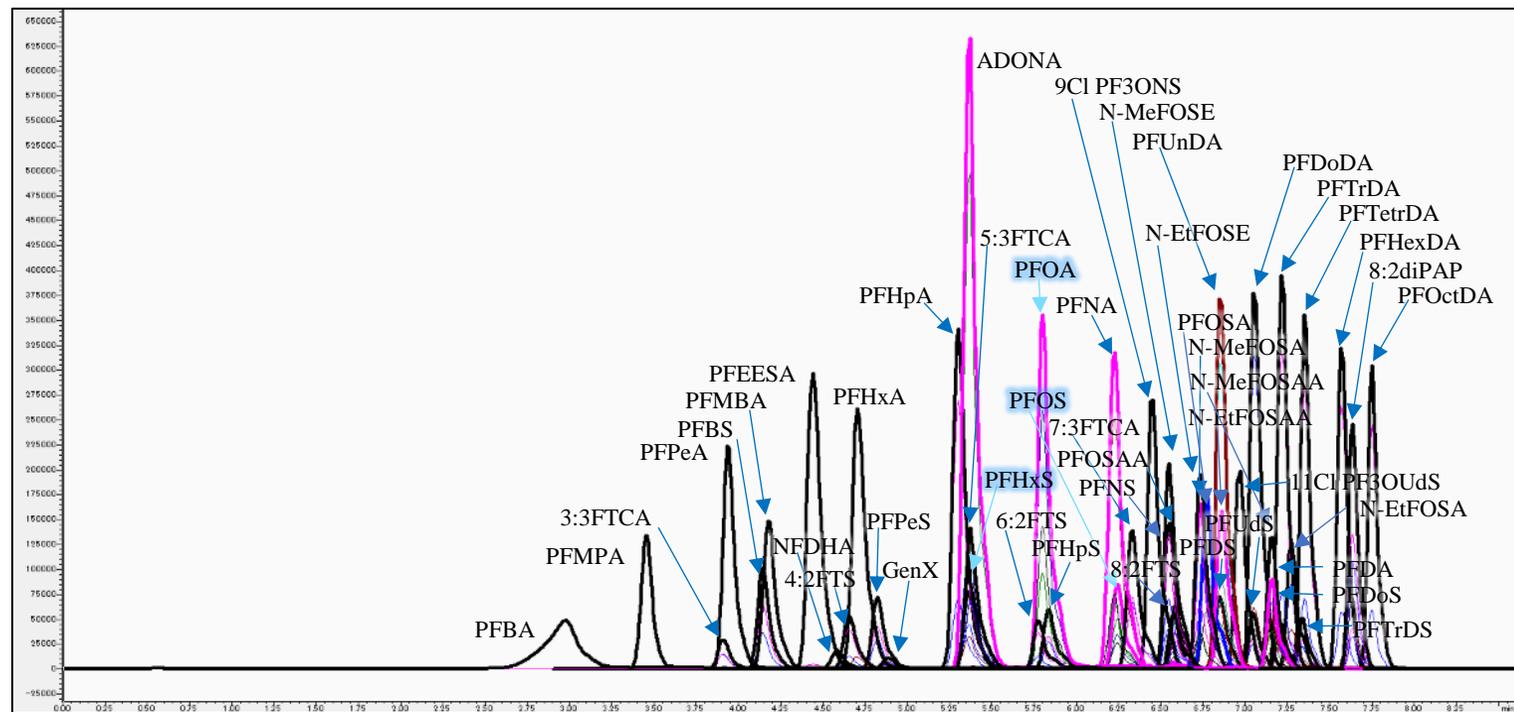
LC部	機器	Shimadzu LC-40D シリーズ						
	分析カラム	Delay Column for PFAS (3.0 x 30 mm) Inert Sustain C18 Swift (1.9 $\mu$ m, 2.1 x 50 mm)						
	移動相	A: 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B: メタノール						
	タイム プログラム	(分)	0	1	3	9	9.1	12
		A(%)	95	95	1	1	95	95
		B(%)	5	5	99	99	5	5
	その他：流量 0.3 mL/min, カラム温度 40°C							
MS部	機器	Shimadzu 8060-NX						
	イオン化モード	ESI (-)						

# 分析条件

#	物質名	Pre m/z	Pro m/z
1	PFBA	212.9	169.1
2	PFPeA	262.8	219.0
3	PFHxA	312.9	269.2
4	PFHpA	362.8	319.2
5	PFOA	412.8	369.0
6	PFNA	462.7	419.1
7	PFDA	512.2	469.2
8	PFUnDA	562.7	519.0
9	PFDoDA	612.7	569.0
10	PFTTrDA	662.7	619.0
11	PFTTetrDA	712.7	668.9
12	PFHexDA	812.7	769.0
13	PFOctDA	912.7	868.9
14	PFBS	298.7	80.0
15	PFPeS	349.1	80.0
16	PFHxS	398.7	79.9
17	PFHpS	449.1	80.0
18	PFOS	498.7	80.0
19	PFNS	549.1	98.9
20	PFDS	598.6	79.9
21	PFUDS	649.1	80.0

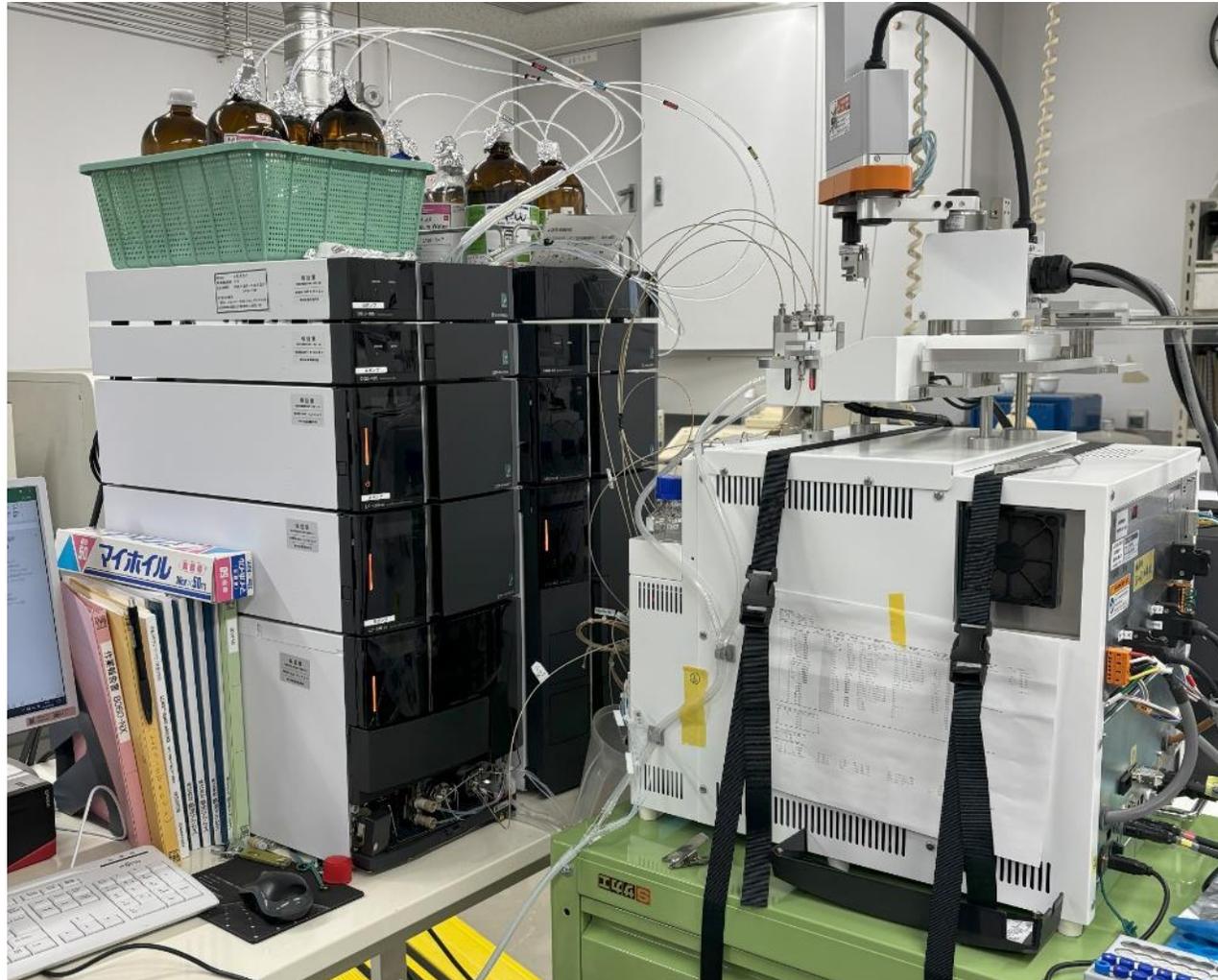
#	物質名	Pre m/z	Pro m/z
22	PFDoS	699.1	80.0
23	PFTTrDS	748.6	99.0
24	PFOSA	497.7	78.0
25	PFOSAA	556.0	497.9
26	N-MeFOSA	511.9	169.1
27	N-MeFOSAA	569.7	419.0
28	N-EtFOSA	525.8	169.2
29	N-EtFOSAA	583.8	418.7
30	N-MeFOSE	555.7	497.9
31	N-EtFOSE	569.7	419.0
32	9Cl PF <sub>3</sub> ONS	530.7	351.0
33	11Cl PF <sub>3</sub> OUdS	630.7	451.0
34	GenX	328.9	169.0
35	ADONA	376.9	251.1
36	PFMBA	278.8	85.0
37	PFMPA	228.9	85.0
38	PFEESA	314.9	135.0
39	NFDHA	294.5	201.1
40	3:3 FTCA	240.9	177.1
41	5:3 FTCA	341.0	237.2
42	7:3 FTCA	440.8	337.2

#	物質名	Pre m/z	Pro m/z
43	4:2 FTS	326.9	307.1
44	6:2 FTS	426.8	407.1
45	8:2 FTS	526.8	507.0
46	8:2 diPAP	988.7	96.9



Pre...プリカーサーイオン Pro...プロダクトイオン  
 対象としている物質群はEPA533, EPA537.1, EPA1633, ISO21675に準ずる

# 実際の動作の様子



# 検出限界と定量下限値

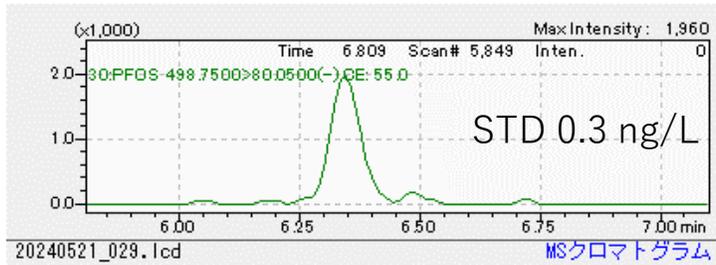
- 定量下限付近の濃度（S/N 10）程度の濃度を繰り返して分析（n=7）し、定量下限を算出（ $10\sigma$ ）。検出限界はCurrieの方法で算出。
- サロゲートの回収率も問題なし（>70%）。
- 本法の定量下限値は、付表に定める定量下限値（0.3 ng/L）をクリア。

		PFOS	PFOA	PFHxS
		河川水	河川水	河川水
設定濃度	(ng/L)	0.1	-	-
注入量	(mL)	0.5	0.5	0.5
操作ブランク濃度 (n=3)	(ng/L)	ND	<0.10	ND
結果1		0.09	0.50	0.06
結果2		0.11	0.52	0.07
結果3		0.09	0.50	0.07
結果4	(ng/L)	0.07	0.49	0.08
結果5		0.09	0.49	0.07
結果6		0.11	0.50	0.08
結果7		0.08	0.50	0.08
平均	(ng/L)	0.09	0.50	0.07
標準偏差	(ng/L)	0.02	0.01	0.01
CV	(%)	16.3	1.69	7.69
検出限界	(ng/L)	0.1	0.04	0.04
定量下限値	(ng/L)	0.2	0.10	0.10

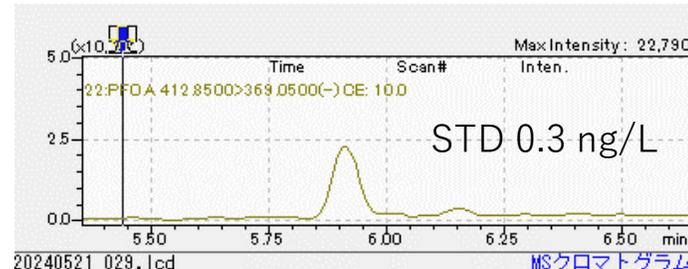
# クロマトグラム

## ●操作ブランク試験として精製水を測定

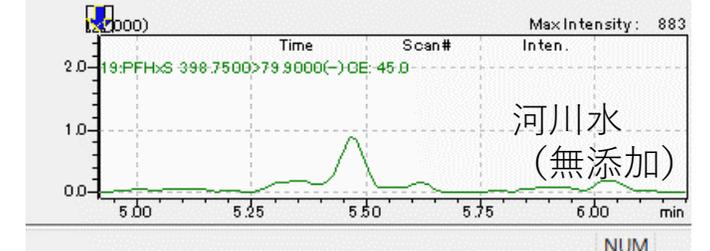
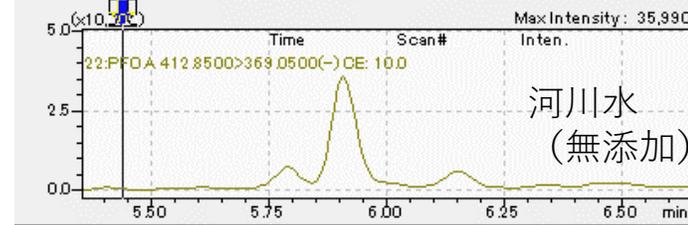
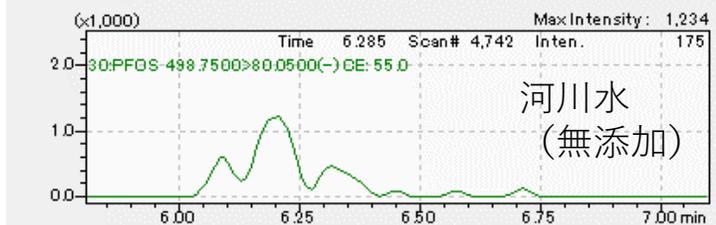
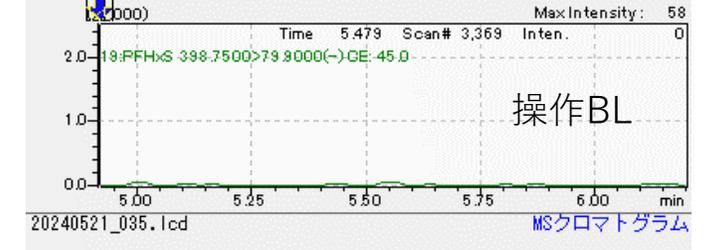
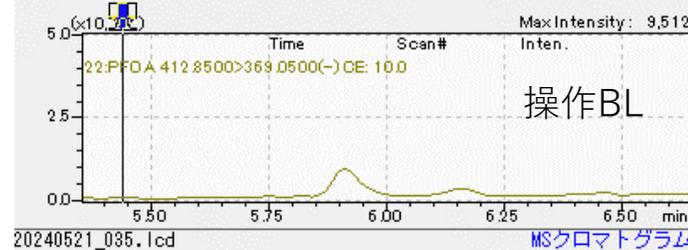
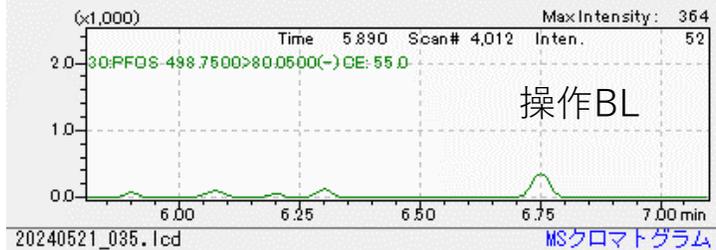
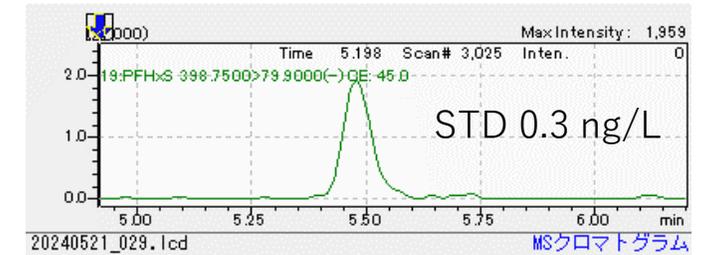
PFOS



PFOA

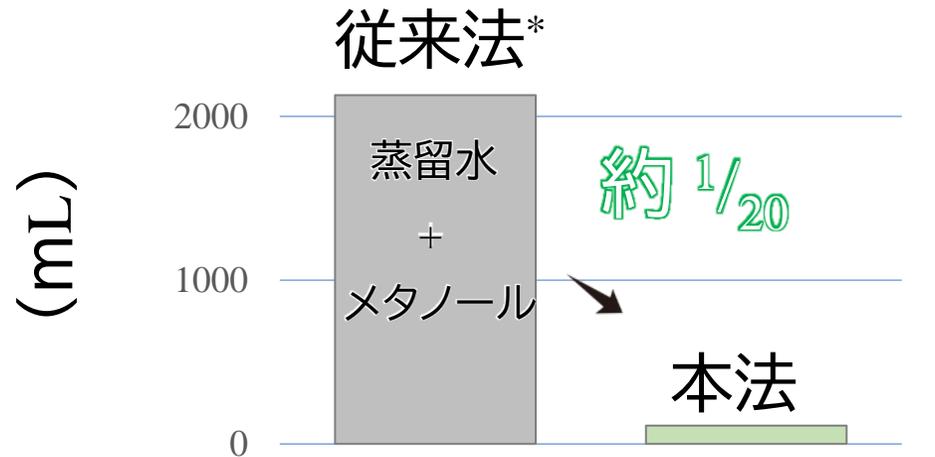


PFHxS



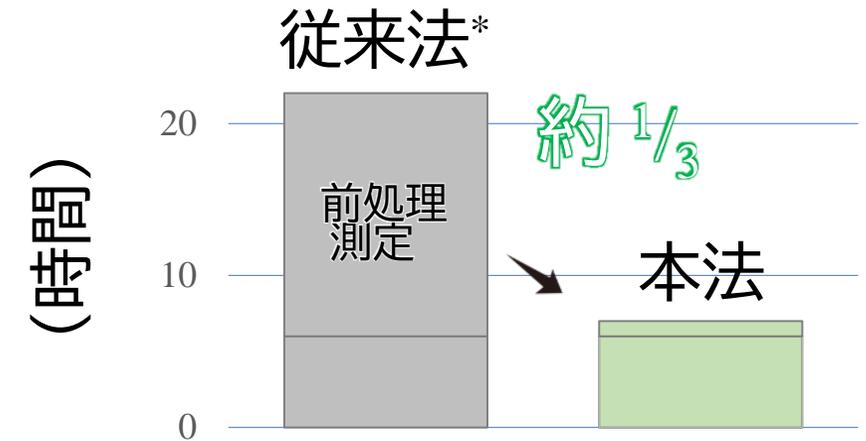
# 比較

## (A) 溶媒使用量



条件		
試料量	1000 mL	500 $\mu$ L
固相充填量	225 mg	3 mg
溶出量	5 mL	0.095 mL
定容量	1 mL	0.345 mL

## (B) 前処理 + 測定時間



条件		
試料量	1000 mL	500 $\mu$ L
濃縮倍率	1000倍	5.2倍
通液方法	送液ポンプ(5台)	全自動固相抽出装置
分析時間	12分	12分

\*従来法 環水大水発第  
2005281号, 環水大土発第  
2005282号

# まとめと感想

- SPL-W100を利用した自動固相抽出分析法は、河川水中のPFASs (PFOS、PFOA、PFHxS) の定量に利用可能  
→現在は更なる高感度化、他のPFASsへの応用を検討中
- 分析の自動化技術は、省人化、省力化、グリーンケミストリー化にも有効
- 環境分析に導入する際の一番のネックは法制度  
→最新技術も利用できるように制度を改変することも重要