

食品および血清中における液液抽出と固相抽出法を組み合わせた簡便・迅速・高感度なPFAS多成分一斉分析法

はじめに

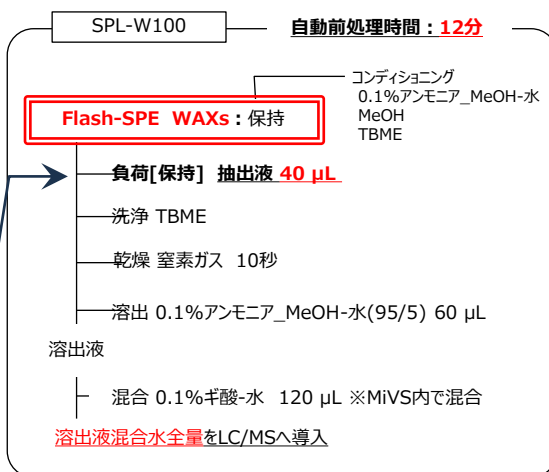
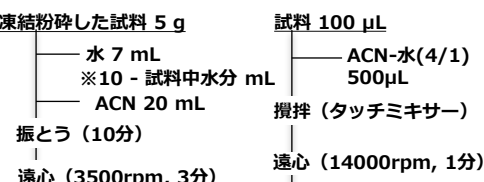
食品および血清中のPFAS分析では、夾雑成分が多く、前処理に多大な時間と労力を要します。また、分析対象成分の増加に伴い、前処理の複雑さはさらに増えています。本アプリケーションでは、まず高濃度の極性の高いイオン性夾雑物を液液抽出により除去することで、固相への負荷を軽減しました。次に、陰イオン交換による固相抽出によりPFASを保持・濃縮しつつ、非イオン性の夾雑成分を除去することで感度と精製度を向上させました。さらに、固相抽出からLC/MS測定までを自動化したオンラインSPE-LC/MSシステムを用いることで、迅速かつ簡便で高感度な多成分一斉分析法を紹介します。

実験方法

【アジの場合】

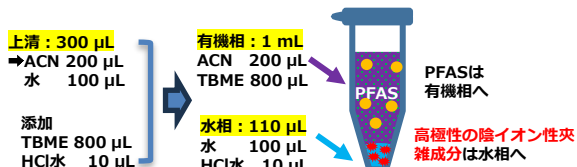
【牛乳 / 血清の場合】

オンラインSPE-LC/MSシステム



■ 液液分配による高極性イオン夾雑成分の除去

【液液分配のポイント①】



【液液分配のポイント②】

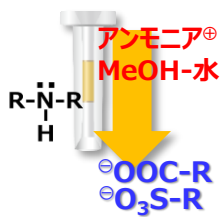
HClの添加によりカルボキシ基の垂離を抑制し、非解離にすることで親水性PFASも有機相へ移行



■ イオン交換による固相抽出

負荷[保持] & 洗浄

溶出



ACN-TBME中の陰イオン性のPFASを陽イオンの固相WAXsにイオン交換で保持。

アルカリ性により固相WAXsを非イオン化して、目的物質を溶出。

液液分配の効果: 陰イオン交換による吸着は硝酸イオンなどの陰イオン性夾雑成分の影響を受けて目的物質の保持量の減少が懸念されるが、予め液液分配により除去することにより、保持力を損なわずに回収できた。



SPL-W100 for SPE-LC system

Sample



Information

第33回環境化学討論会

「食品および血清中PFASにおける液液抽出と固相抽出法を組み合わせた迅速かつ簡便で高感度な多成分一斉分析法の開発」

佐々野 一¹, 殷熙 洙²
¹株式会社アイステサイエンス, ²農研機構

Key Word

PFAS
固相抽出
オンラインSPE-LC/
MS/MS

AiSTI SCIENCE

Product

SPL-W100
Flash-SPE WAXs



株式会社アイステサイエンス

www.aisti.co.jp

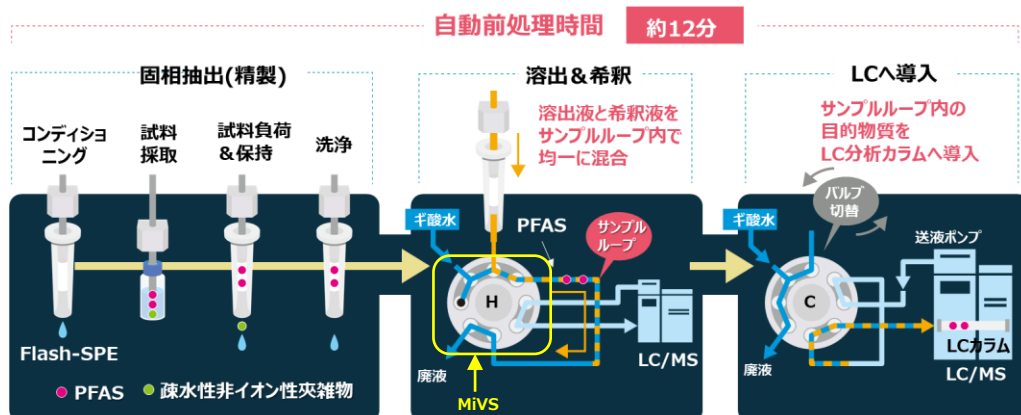
お問い合わせ先

TEL. 073-475-0033

E-Mail: as@aisti.co.jp

オンラインSPE-LC/MSシステム

本システムは専用固相カートリッジFlash-SPEや混合注入バルブシステム【MIVS】を使用することで「試料の少量化」、「前処理時間の短縮」及び「オンライン化」を実現しました。また前処理(固相抽出)と機器測定をオーバーラップすることでより効率的に分析を行うことができ、ハイスループットを成した。



測定条件

【装置】

SPL-W100(アイステイサイエンス)、LCMS-8045(島津製作所)

【LC条件】

Delayカラム : Inertsil ODS-3, 3 μ m, 3.0 mmID $\times$ 33 mm(UP)

分析カラム : Inertsil ODS-3, 3 μ m, 2.1 mmID $\times$ 75 mm

移動相 A液: 2mM 酢酸アンモニウム-水

B液: 2mM 酢酸アンモニウム-MeOH-アセトニトリル(1/1)

流速 : 0.3 mL/min

グラジエント : B.Conc. 30 % (0-0.25 min) $\rightarrow$ 40 % (0.5-2.5 min) $\rightarrow$ 100 % (9-12 min) $\rightarrow$ 30 % (12.5-15 min)

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C

【MS条件】

イオン化モード: ESI Negative

測定モード : MRM

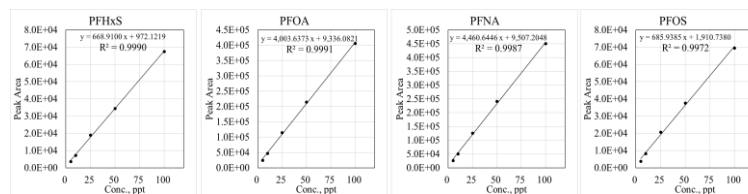


SPL-W100(アイステイサイエンス社)

LC-MS-8045(島津製作所社)

結果

本システムによる絶対検量線



添加回収試験: アジ、牛乳、血清を用いた添加回収試験を行いました。FOSA、NMePFOSA、NetPFOSAの3成分については陰イオン性を持っていないのでWAXでの保持が弱い、また疎水性の有機溶媒で負荷するためWAXに保持できていないと考えられるため回収が得られませんでした。その他の主要な成分についてはいずれの試料でも良好な回収率と再現性が得られました。

ブランク対策: 固相抽出で使用する溶媒は事前にフィルター(吸着材)を通るように前処理装置に組み込むことで、コンタミネーションを低減しました。

まとめ

本システムを用いて、除タンパク後の液液分配と固相抽出を組み合わせることで、食品や血清などの夾雑成分の多い試料に対しても迅速かつ簡便で高感度なPFASの多成分一斉分析ができました。

参考文献

佐々野ら, 第3回環境化学物質合同大会「オンラインSPE-LC/MSを用いた河川水中のPFOA分析法の開発」

表 各試料におけるPFASの回収率及び再現性 (n=5)

N o.	成分名	アジ		牛乳		血清	
		2 ppb 添加		1 ppb 添加		1 ppb 添加	
		回収率 %	RSD n=5, %	回収率 %	RSD n=5, %	回収率 %	RSD n=5, %
1	PFBA	71	7.1	82	3.4	106	5.1
2	PFMPA	69	5.9	88	4.1	91	1.8
3	PFPeA	90	3.2	89	6.3	102	9.4
4	PFMBA	73	8.4	88	3.8	91	6.3
5	PFBS	107	2.4	79	6.5	108	11.1
6	4:2 FTS	94	8.1	60	6.0	121	8.0
7	NFDHA	147	4.3	94	4.9	185	7.3
8	PFHxA	93	3.5	84	4.2	94	6.4
9	PFEESA	90	4.0	89	2.1	105	5.7
10	HFPO-DA	87	4.5	85	6.3	91	8.8
11	PFPeS	107	4.1	84	7.2	106	9.2
12	PFHxPA	94	3.8	85	3.6	95	5.7
13	PFHxS	106	4.3	92	8.6	107	6.1
14	6:2FTSA	130	4.7	81	6.3	192	5.1
15	PFOA	108	2.1	85	3.0	102	3.9
16	PFHpS	107	4.3	88	2.9	102	10.7
17	8:2 FTUCA	123	1.6	86	4.2	115	7.1
18	PFNA	101	1.6	88	4.3	102	4.7
19	FOSA ¹⁾	-	-	-	-	-	-
20	PFOS	96	3.7	80	3.8	82	5.1
21	8:2FTSA	142	8.1	80	8.1	133	10.7
22	PFDA	99	4.4	88	2.9	106	6.6
23	NMeFOSA	113	5.1	97	4.1	135	8.2
24	PFNS	80	5.3	88	3.6	96	9.7
25	N-MeFOSA ¹⁾	-	-	-	-	-	-
26	NetFOSA	51	4.9	87	7.5	93	7.4
27	PFUnA	- ²⁾	3.2	85	2.6	84	4.7
28	PFDS	93	5.6	93	4.4	98	2.6
29	N-EtFOSA ¹⁾	-	-	-	-	-	-
30	PFDoDA	63	3.9	83	3.6	77	5.2
31	PFTtDA	74	2.6	80	5.0	87	7.5
32	PFTeDA	89	4.2	80	3.7	98	5.8
33	PFHxDA	74	6.0	86	3.3	98	5.8
34	8:2 diPAP	89	2.0	87	6.7	79	8.9
35	PFOeDA	113	2.6	94	3.4	138	5.3

1) 回収が得られなかった成分

2) 未知試料からのピークにより回収率の評価不可

※安定同位体などによる補正は行わず、絶対面積値にて計算しています。