

直接注入 - LC/MS/MS 法による河川水中の有機フッ素化合物の 一斉分析の検討

石渡 慶秀¹、山野 速星²、中嶋 尚隆¹、遠藤 ひとみ²

(1 環境保健研究所 環境科学課・現 環境保全部環境規制課 2 同 環境科学課)

要旨 有機フッ素化合物 (PFAS) の検査において、前処理の固相抽出が多検体処理を行う上でのボトルネックとなっている。このため、固相抽出操作を必要としない直接注入-LC/MS/MS 法を検討し、河川水での実測定を行った。その結果、サロゲートの回収率は良好であり、PFOS が 2ng/L、PFOA が 10ng/L、PFHxS が 10ng/L までの低濃度で定量を行うことができた。

Key Words : PFAS, 直接注入, 河川水

1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびペルフルオロオクタン酸 (PFOA) をはじめとする有機フッ素化合物 (PFAS) の分析方法については、2020 年に環境省より PFOS および PFOA を対象とした通知¹⁾が発出されている。この通知の方法 (以下、「通知法」) は、検体を固相カートリッジに通水し、検体の濃縮と夾雑物の除去を行い、得られた溶出液を LC/MS または LC/MS/MS で測定するものとなっている。当所においては、通知法と同様の前処理方法で 2008 年度から PFAS の調査を継続して行っているが、固相抽出に時間を要し、また同時に多くの検体を処理できないことが検査における課題となっている。

近年では、LC/MS/MS の性能の向上により、測定の感度がより高くなってきていることから、水道水の分析においては前処理を行わない直接注入-LC/MS 法が報告されている。²⁾³⁾ 一方で、環境水を対象とした報告例はほとんどない。そこで本研究では、市内河川水を用いた直接注入-LC/MS/MS 法 (以下、「直接注入法」) について、環境基準に係る要監視項目である PFOS および PFOA の指針値 (合算値) の 50ng/L 以下まで定量可能とするための条件 (LC/MS/MS への注入量、事前のろ過、メタノールの添加等) を検討するとともに、環境水におけるマトリクス効果などによる妨害の有無を確認した。

2. 材料および方法

2.1 対象物質

対象物質は、混合標準溶液 PFAC-MXB (Wellington Laboratories) に含まれる PFOS、PFOA および PFHxS の計 3 物質とした。

2.2 試薬および器具

酢酸アンモニウムは特級 (富士フイルム和光純薬)、メタノール、アセトニトリルは LC/MS 用 (富士フイルム和光純薬) を用いた。水は超純水製造装置 Milli-Q (メルクミリポア) により精製した超純水を使用した。バイアルは PP 製、バイアルキャップはセプタムレス PE 製キャップを用いた。

2.3 標準液

標準原液は混合標準溶液 PFAC-MXB 17 種 (各 2 μ g/mL メタノール溶液) (Wellington Laboratories) に内部標準物質としてラベル化体混合液 MPFAC-MXA 9 種 (各 2 μ g/mL メタノール溶液) (Wellington Laboratories) を混合し、内部標準物質が 2 μ g/L となるように 70%メタノール/水混液で希釈定容し、検量線用標準液の濃度 (μ g/L) を 0.001、0.005、0.01、0.02、0.1 とした。

2.4 測定装置および測定条件

測定は LC/MS/MS (Waters ACQUITY UPLC H-Class PLUS / Xevo TQ-S micro) により行い、分離カラムは ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μ m 2.1 \times 100mm)

(Waters)を使用し、リテンションギャップカラムとして ACQUITY UPLC BEH C18 (1.7 μ m 3 \times 50mm) (Waters)を使用し、10mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルでグラジエント分析を行った。測定条件は高尾らの報告⁴⁾と同様とした。

2.5 注入量の検討

直接注入法の場合、濃縮工程を行わないことに加え、ガラス容器やバイアルへの吸着を防止するため、検体にメタノールを一定量添加し、低濃度を測定することが重要である。そこで、低濃度の検量線用標準液を作成し、注入量の検討および定量下限値の確認を行った。

2.6 添加回収試験

水を用いてメタノールによる希釈の方法を検討し、サロゲートの添加回収試験を行った。サロゲートには内部標準物質と同様、ラベル化体混合液 MPFAC-MXA9 種 (各 2 μ g/mL メタノール溶液) を使用した。

仲門らの報告²⁾を参考に、水 2.5mL に内部標準液 (10 μ g/L) 1mL を添加し、メタノールを加えて 5mL に定容した。

また、懸濁物質による分析カラムの閉塞リスクがあるため、松村らの報告⁵⁾を参考に、この試料を事前にメタノールで洗浄し乾燥させたメンブレンフィルター DISMIC Cellulose Acetate 0.20 μ m (ADVANTEC) でろ過し、最初の 4mL を捨てた後のろ液を試験溶液とした。

2.7 河川水の測定

当所の水道水および河川水でも同様の測定を行った。河川水については、淡水である鹿島川および村田川の 7 地点の検査を実施した。調査地点を図 1 に示す。本市の河川は東京湾に流入するものと北部の印旛沼に流入するものに分けられるが、東京湾へ流入する河川 (汽水域) については、塩化物イオンの濃度が高く、LC/MS/MS に試料を導入した際にマトリクス効果によるイオン化の障害で感度が得られないことが想定されることや、カラム内での塩析出による閉塞のリスクが懸念されるため、調査地点として選定しなかった。

濃度値の算出は、水の測定によって得られたブランク値を差し引いた値に、希釈倍率 2 を乗じた値となる。このため、定量下限値は 2 倍となる。

なお、PFOS および PFOA の分岐異性体については、国の通知¹⁾の別添留意事項に基づき、直鎖体と分岐異性体の感度は同等であると仮定して、直鎖体の標準品で作成した検量線により分岐異性体を定量した。

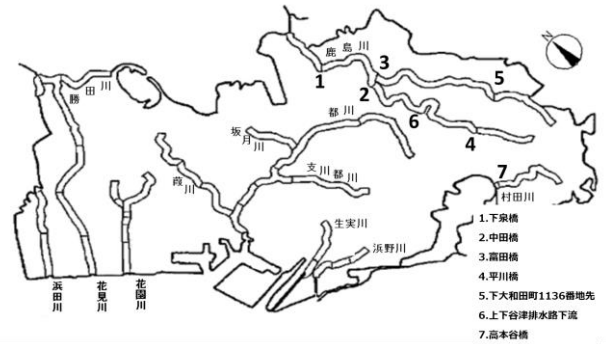


図 1 調査地点

3. 結果

3.1 注入量の検討

0.001 μ g/L の検量線用標準液を用いて、注入量を 10 \sim 40 μ L と 10 μ L ずつ変化させて 4 段階で測定し、ピークの形状と S/N 比を確認した (表 1)。

表 1 注入量ごとの S/N 比の比較

注入量	PFOS	PFOA	PFHxS
10 μ L	10	7	15
20 μ L	30	16	45
30 μ L	39	17	42
40 μ L	38	25	73

(S/N比)

いずれの物質も注入量が 10 μ L だと S/N 比が 10 前後と低かったが、注入量を上げることで S/N 比が向上した。なお、30 から 40 μ L に増やしても PFOS の S/N 比は向上しなかったため、注入量を 30 μ L として以降の操作を行うこととした。なお、ピークの形状は図 2 に示すとおり、40 μ L まで増やしても大きな変化はなかった。

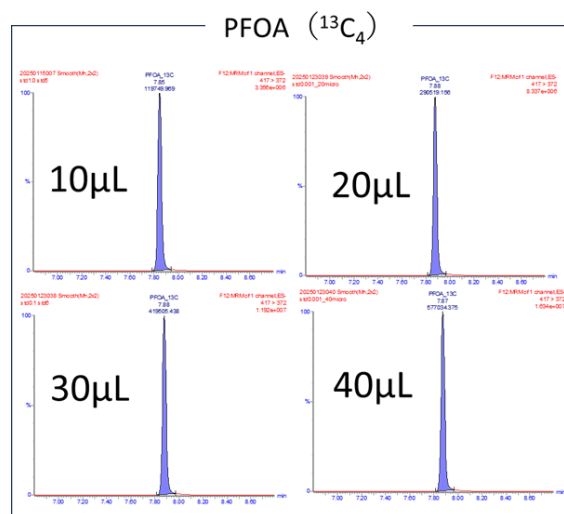


図 2 サンプル注入量に対するサロゲートの形状変化

同じく 0.001 $\mu\text{g/L}$ の検量線用標準液で 7 回測定を行い、得られた分析値から標準偏差 (SD) を求め、検出下限値 (3 \times SD) および定量下限値 (10 \times SD) を算出した (表 2)。

表 2 検出下限値および定量下限値

対象物質	PFOS	PFOA	PFHxS
平均値	0.0011	0.0011	0.0012
標準偏差	0.0001	0.0001	0.0004
検出下限値	0.0003	0.0004	0.0012
定量下限値	0.0010	0.0015	0.0040
変動係数 (%)	9	13	35

0.001 $\mu\text{g/L}$ 、30 μl 注入、7回測定(単位： $\mu\text{g/L}$)

PFOS、PFOA それぞれの定量下限値は、0.001 $\mu\text{g/L}$ 、0.0015 $\mu\text{g/L}$ となり、PFOS および PFOA の指針値 50ng/L (0.05 $\mu\text{g/L}$) を定量するのに十分な感度があることを確認できた。この結果より、PFOS の最低検量点を 0.001 $\mu\text{g/L}$ 、PFOA および PFHxS の最低検量点を 0.005 $\mu\text{g/L}$ として、以降の測定を実施した。

3. 2 添加回収試験

分析方法の妥当性の評価については、環境省の「化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 2 年度版)⁶⁾」を参考に、サロゲート回収率が 50~120% の範囲内であった場合に、対応する対象物質について測定可能と判断した。その結果、河川水においてもマトリクス効果によるイオン化阻害などはみられず、高い回収率となった (表 3)。

表 3 添加回収試験結果

検体	PFOS (13C)	PFOA (13C)	PFHxS (18O)
純水	106	101	102
水道水	108	106	109
河川水 (下泉橋)	111	106	107

サロゲート回収率 (単位：%)

3. 3 河川水の測定

いずれの地点においても、サロゲートは高い回収率となった。また、PFOS および PFOA の合算値が指針値を超える地点は無かったが、下大和田において 30ng/L と比較的高い値が検出された (表 4)。

このため、確認試験として通知法である固相抽出法により下大和田のサンプルを用いて試験を実施した。なお、試験方法は高尾らの報告⁴⁾と同様の方法としたが、通水量は 500mL で検量線の最低検量点は 0.01 $\mu\text{g/L}$ とした。

2 種類の分析方法の結果を比較すると、PFOS および PFOA の合算値は直接注入法の値と一致しており、直接注入法の妥当性が示された (表 5)。

4 考察

環境水においても淡水域であれば水道水と同様に ng/L レベルの低い濃度まで直接注入法による定量が可能であり、指針値よりも低い濃度まで定量することができた。また、マトリクス効果などの影響はなく、サロゲートは高い回収率となった。以上のことから、直接注入法は濃縮処理の必要がなく、迅速性と簡便性に優れるため、環境水中の PFAS のスクリーニング法として有用であると考えられた。

今後も直接注入法の試行回数を重ね、固相抽出法との整合性を確認するとともに、汽水域における検体の分析方法および他の有機フッ素化合物も加えた一斉分析法を検討することが課題である。

文 献

- 1) 環境省水・大気環境局長：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 (通知)．環水大水発第 2005281 号，環水大水発第 2005282 号，令和 2 年 5 月 28 日．
- 2) 仲門拓磨，仲宗根卓志，小島健司，他：直接注入法における長鎖有機フッ素化合物の前処理方法の検討．令和 3 年度全国会議 (水道研究発表会)，666-667，2022．
- 3) 清野さやか，大塚寛人，平岩俊也，他：直接注入-LC-MS 法による水道水中のペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) の一斉分析の検討．令和 3 年度全国会議 (水道研究発表会)，662-663，2022．
- 4) 高尾俊正，石渡慶秀，中嶋尚隆，他：千葉市の水域における有機フッ素化合物調査 (第 15 報)．千葉市環境保健研究所年報，31，67-73，2024．
- 5) 松村益代，風見 眞紀子：有機フッ素化合物 (PFASs) の直接注入 LCMS/MS による分析法の検討．兵庫県立健康科学研究所研究報告，3・4，15-20，2022．
- 6) 環境省大臣官房，環境保健部環境安全課：化学物質環境実態調査実施の手引き (令和 2 年度版)．令和 3 年 3 月．

表4 調査結果

河川名	地点名	サロゲート回収率 (単位: %)				濃度 (単位: ng/L)				
		PFOS (13C)	PFOA (13C)	PFHxS (180)	PFOS	PFOS (異性体)	PFOA	PFOA (異性体)	合算値 (PFOS, PFOA)	PFHxS
—	水道水	108	106	109	<2	<2	<10	<10	<12	<10
鹿島川	下泉橋	111	106	107	2	<2	10	<10	12	<10
	中田橋	111	104	105	<2	<2	<10	<10	<12	<10
	富田橋	112	114	105	<2	<2	<10	<10	<12	<10
	平川橋	111	109	106	<2	<2	<10	<10	<12	<10
	下大和田	99	96	93	<2	<2	28	<10	30	<10
	上下谷津排水路下流	110	102	105	<2	<2	<10	<10	<12	<10
村田川	高本谷橋	110	105	105	<2	<2	<10	<10	<12	<10

採水日は2025年2月7日 (水道水のみ2025年2月18日) (30 μL注入)

定量下限値: PFOS 2ng/L、PFOA 10ng/L、PFHxS 10ng/L

表5 固相抽出法による確認試験結果

河川名	地点名	PFOS	PFOS (異性体)	PFOA	PFOA (異性体)	合算値 (PFOS, PFOA)	PFHxS
鹿島川	下大和田	0.32	0.42	27	2.2	30	0.34

採水日は2025年2月7日 (単位: ng/L)

定量下限値: 0.02ng/L