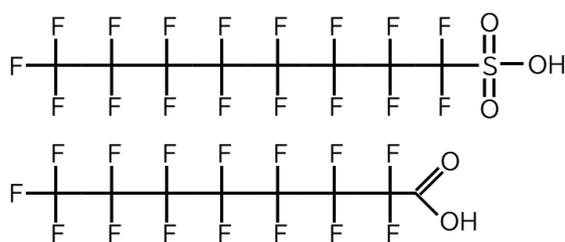


オンライン濃縮を用いた PFOS 及び PFOA の分析

水道検査課 上里 晋作

1 はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)は炭素-フッ素結合をもつ有機化合物の総称であり、撥水剤やフッ素樹脂の製造等で広く使用されてきたが、分解されにくい性質のため、環境中での残留性や生体蓄積性を有している。ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA)(図 1 参照)は有機フッ素化合物の一種であり、環境残留性や生体蓄積性により、人の健康や環境に有害な影響を及ぼす恐れが懸念されており、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)において、製造、使用、輸出入が制限されている。我が国においては令和 2 年度より、水道水中の PFOS 及び PFOA は水質管理目標設定項目に位置付けられ、暫定目標値が PFOS 及び PFOA の量の和として 50 ng/L に設定された。しかし、沖縄県においては、環境や水道水において度々暫定目標値を超える PFOS 等が検出されるなど、県民の安全・安心が懸念される状況である。



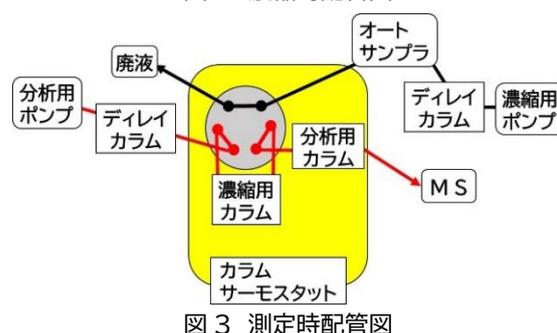
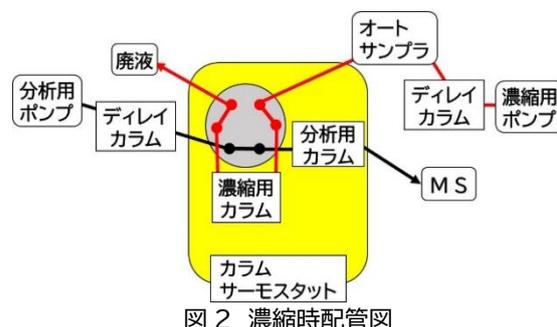
PFOS 及び PFOA の検査方法として、固相カラム抽出による濃縮後、液体クロマトグラフ—質量分析(LC/MS/MS)法が示されているが、濃縮操作においては、フッ素樹脂を使用した検査器具や装置に由来する PFCs のコンタミネーションが危惧され、その低減を図るため

の洗浄等に多大な労力と時間を費やすことになる。そこで当法人では、正確かつ迅速な検査を可能とするため、LC/MS/MS 上でオンライン濃縮処理を行う検査方法について検討し、良好な結果を得ることができたので報告する。

2 装置構成及び分析方法

2.1 装置構成

分析装置は、Agilent 1260 Infinity II 及び Agilent 6470 トリプル四重極 LC/MS (G6470AA) を使用した。オンライン濃縮の装置は、分析用ポンプ、濃縮用ポンプ、オートサンプラ(マルチサンプラ)、分析用カラム、濃縮用カラムで構成される。オンライン濃縮測定配管を図 2 及び図 3 に示す。



2.2 分析方法

試料 1.5 mL を測定用バイアルビンに分取し、内部標準液及びギ酸・メタノール溶液 150 μ L を添加後、LC/MS/MS で測定した。検量線用試料は、超純水 1.5 mL を測定用バイアルビ

ンに入れ、内部標準液及びギ酸・メタノールで 0.1 ng/L～10 ng/Lになるよう段階的に濃度を調整した検量線用標準溶液 150 μL を添加し、調製した。LC/MS/MS の測定条件の概要を表1に示す。

表1 LC/MS/MS 測定条件の概要

LC 条件	
注入量	1500 μL
分析用カラム	ZORBAX Eclipse plus C18 RRHD
濃縮用カラム	Sunrise C28
分析用移動相	A:2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 グラジエントモードで測定
濃縮用移動相	A:2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B:アセトニトリル グラジエントモードで測定
分析用ポンプ流速	0.1 mL/min
濃縮用ポンプ流速	0.5 mL/min
カラムオープン温度	40 °C
MS/MS 条件	
イオンソース	Agilent Jet Stream
極性	Negative
測定モード	Dynamic MRM
乾燥ガス	300 °C 10 L/min
シースガス設定	350 °C 11 L/min
ネブライザー	45 psi
モニターイオン	(m/z)PFOS 499 → 80 PFOS- ¹³ C ₄ 503 → 80 PFOA 413 → 369 PFOA- ¹³ C ₄ 417 → 372

3 結果

水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいて行った妥当性評価の結果を表2に示す。

検量線の評価における各濃度点の真度は PFOS で 98 %～104 %、PFOA で 99 %～107 % と妥当性評価基準の 80 %～120 % を満たす結果であった。また、それぞれの各濃度点の併行精度においても妥当性評価基準 20 % を満たす結果であった。

添加試料の評価は超純水及び当法人蛇口における水道水で実施した。添加濃度を超純水で 0.1 ng/L、水道水で 1 ng/L とし、添加試料の評価を求めたところ、真度で 103 %～108 %、併行精度で 2.3 %～6.0 %、室内精度で 3.6 %～9.8 % と、検量線同様妥当性評価基準を満たす良好な結果が得られた。

表2 妥当性評価の結果

検量線の評価	濃度範囲	0.1、0.2、0.5、1、2、5、10 ng/L
	回帰式の算出方法	直線回帰(重み付けなし)
	キャリアオーバー	PFOS 0.27 % PFOA 0.13 %
	各濃度点の真度	PFOS 98 %～104 % PFOA 99 %～107 %
	各濃度点の併行精度	PFOS 1 %～10 % PFOA 0 %～4 %
添加試料の評価	添加を行った水	超純水、水道水(当センター蛇口)
	添加濃度	超純水(0.1 ng/L)、水道水(1 ng/L)
	定量下限値	PFOS 0.1 ng/L PFOA 0.1 ng/L
	選択性	クロマトグラフ上に妨害ピークなし
	真度(%)	超純水 0.1 ng/L 添加 PFOS 108 % PFOA 106 % 水道水 1 ng/L 添加 PFOS 103 % PFOA 104 %
	併行精度(RSD%)	超純水 0.1 ng/L 添加 PFOS 6.0 % PFOA 4.5 % 水道水 1 ng/L 添加 PFOS 3.6 % PFOA 2.3 %
室内精度(RSD%)	超純水 0.1 ng/L 添加 PFOS 9.8 % PFOA 7.4 % 水道水 1 ng/L 添加 PFOS 6.5 % PFOA 3.6 %	

4 まとめ

PFOS 及び PFOA の分析方法として、オンライン濃縮装置を組み込んだ液体クロマトグラフ—質量分析法を検討し、水道水質検査方法の妥当性評価ガイドラインに基づいて妥当性を評価したところ、良好な結果が得られ、妥当性を確認することができた。

本検査方法は、通知法で示された固相カラム抽出操作における検査器具や装置からの PFCs によるコンタミネーションを回避することが可能であり、定量下限値を 0.1 ng/L とする低濃度測定が可能であった。水道水中の PFOS 及び PFOA の暫定目標値が 50 ng/L (量の和として)であることから、本方法は十分に分析精度を担保するものである。

本方法を用いることで、正確かつ迅速に PFOS 及び PFOA の分析に対応することが可能となった。安全・安心な水道水の供給に寄与するため、引き続き分析の精度管理や迅速化、技術者の育成に努めていきたい。