

# 水中のPFAS分析における前処理や測定時のポイント

高原 玲華, 高柳 学, 太田 茂徳

## 1 はじめに

PFAS（ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物）は、耐熱性、耐水性、耐薬品性に優れており、化学的に非常に安定した特性を持っているため、焦げ付き防止の調理器具、撥水剤、防水剤、消火剤など様々な用途に使われている。しかし、自然環境下に放出されてしまうと、その難分解性により長期間分解されず環境中に残存し、生物蓄積性も高いと推察されていることから、POPs（残留性有機汚染物質）として認知されるようになった。

近年では、国内外で規制の対象となり、大気・水・土壌・食品・汚泥肥料等、様々な分野で調査が行われている。日本においては、水道水質分野における水質管理目標設定項目としてPFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）、PFOA（ペルフルオロオクタン酸）が2020年に要検討項目から格上げされたのに加え、PFHxS（ペルフルオロヘキサンスルホン酸）が2021年に要検討項目として新たに追加されている。環境水質分野においても、要監視項目としてPFOS、PFOAが位置付けられているところである。なお、PFASは構造が多様であることも特徴であり、イオン性のもの（PFOS、PFOA等）、中性で半揮発性のもの（MeFOSA、MeFOSE等）、中性

で揮発性のもの（4:2FTOH、6:2FTS等）をはじめ、4000種以上のPFASが確認されており、これからもより多くのPFASが測定対象として議論されていくと考えられる。

PFASは、測定濃度がほかの化合物に比べて低いことから、固相抽出カラムを用いた分析方法が提案されている。また、PFASは利便性が良いことから分析装置の部材などに使用されているため、一連の分析操作時による汚染に注意が必要である。

本技術紹介では、水中PFAS分析における固相抽出カラムを用いた前処理方法と操作時の注意点および操作ブランクを低減するための手法について紹介する。

## 2 水中PFAS分析の前処理と分析例

### 2-1 PFAS分析に用いられる固相抽出カラム

国内外における、水中PFAS分析の前処理方法と分析方法を確認すると、固相抽出法により水中から抽出した後、LC-MS/MSで分析する例がほとんどである。アニオン性PFASの多くは、その構造から陰イオン交換相互作用も、疎水性相互作用も適用可能であるため、使用できる固相抽出カラムは、弱陰イオン交換固相抽出カラムもしくは逆相固相抽出カラムである（図1）。

水中PFAS分析の固相抽出操作例を『水質管理目標設

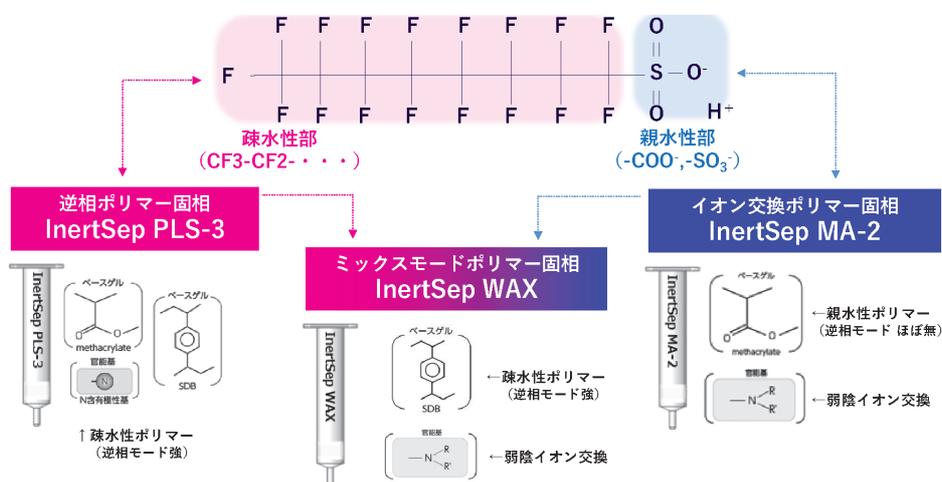


図1 アニオン性PFASの構造からみた固相抽出カラムの選択

定項目の検査方法 目標 31』<sup>1)</sup>を参考にした、弱陰イオン交換ポリマー固相抽出カラムの前処理フローと『上水試験方法 2020 年版 Ⅲ. 有機物編』<sup>2)</sup>を参考にした、逆相ポリマー固相抽出カラムの前処理フロー (図 2, 3) を用いて説明する。

弱陰イオン交換固相抽出カラムには、疎水性相互作用を持つミックスモード型イオン交換タイプと、疎水性相互作用を持たない (もしくは微弱にしか作用しない) 弱陰イオン交換タイプが存在する。図 2 に示した InertSep MA-2 は、メタクリレート母体に 3 級アミンを導入したポリマー固相抽出カラムである。メタクリレート母体の固相は疎水性相互作用が非常に弱いため、3 級アミンによる陰イオン交換作用を主な相互作用として保持できる。分析時に妨害成分の影響を受けにくく、溶出効率も高いことから、順方向溶出による操作性の良い前処理操作法が構築できる。また、中性域の試料水であれば試料水の pH 調整が不要という操作上の利点も期待できる。本法を用いることで、少なくともイオン性 PFAS 21 成

分の回収率が 80~120 % 以内であることが確認できている。

次に、疎水性相互作用を持つミックスモード型イオン交換固相抽出カラムに InertSep WAX (粒子径: 30 μm) および InertSep WAX FF (粒子径: 70 μm) がある。ミックスモード型イオン交換固相抽出カラムは、EPA Method 533<sup>3)</sup>や ISO 21675<sup>4)</sup>で用いられており、アニオン性 PFAS に加え中性 PFAS についての保持も可能となる。InertSep WAX FF を用いてアニオン性 PFAS と中性 PFAS 40 成分の添加回収試験を行ったところ、回収率が 70~120 % 以内であることが確認できている。

試料水中に妨害成分が多く存在する場合や、試料水の塩濃度が高い場合は、純粋な弱陰イオン交換のみでは PFAS の保持が弱くなるため、ミックスモード型イオン交換固相抽出カラムを用いることを推奨する。

次に、図 3 で示した逆相ポリマー固相抽出カラムを用いた固相抽出法について述べる。使用した逆相ポリマー固相は InertSep PLS-3 で、スチレン-ジビニルベンゼン母体に N 含有官能基を導入したものである。本法を用いると、妨害成分に影響されにくい回収率が安定して得られ、かつ PFOS, PFOA 以外の PFAS 成分である、炭素数が 7 個の PFHpA, 9 個の PFNA, 10 個の PFDA, 11 個の PFUnDA の 4 成分が前処理可能であることが確認されている。なお、PFOS, PFOA のようなアニオン性 PFAS を対象成分とする場合は、試料水の pH を酸性条件にすることで対象成分の解離を抑えてから試料負荷操作を行うことが一般的であり、最適な条件を事前に確認したほうが良い。

このように操作利便性に加え、試料水の性質に合わせた固相抽出カラムの選択も PFAS 分析においては重要なファクターとなる。

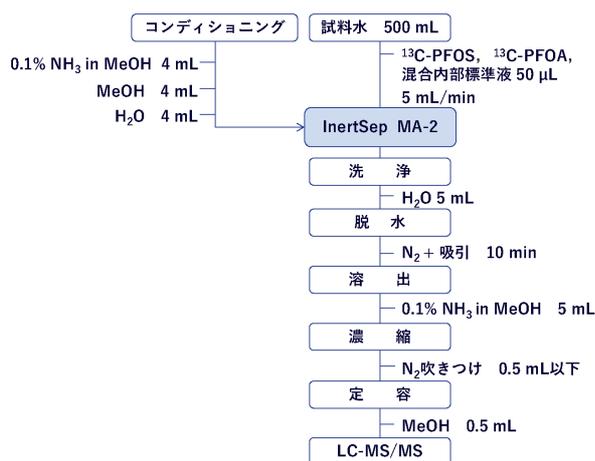


図 2 弱陰イオン交換ポリマー固相抽出カラム InertSep MA-2 を用いた水中 PFAS 分析の前処理フロー

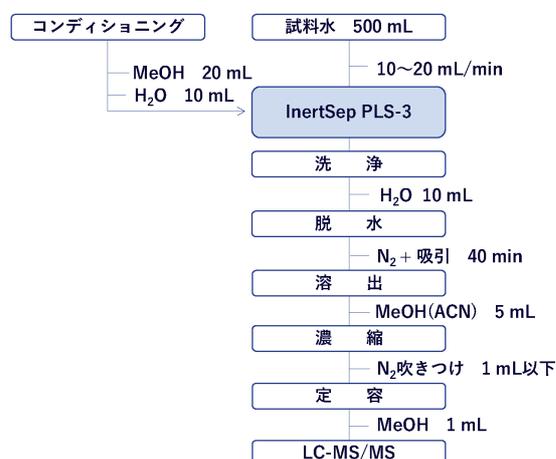


図 3 逆相ポリマー固相抽出カラム InertSep PLS-3 を用いた水中 PFAS 分析の前処理フロー

## 2.2 PFAS の固相抽出の操作における注意点

固相抽出の操作以前の問題として、使用器具などの基本的部分について述べる。使用する器具類を扱う上での最も基本的な注意点として、“標準液及び試料と触れる部分にポリテトラフルオロエチレンが使用されている容器を用いない”<sup>3)</sup>ことである。

一般的には、メタノールでつけ置き洗浄したポリエチレン製やポリプロピレン製の容器を使用することが多い。ガラス器具についても、同様に洗浄を行うことでブランクの影響を低減した上で使用できる。ただし、ガラス表面へ PFAS が吸着する可能性も指摘されているため<sup>3)</sup>、試料調製時、特に低濃度域での添加回収試験を実施するときには、注意が必要である。

固相抽出の操作において、コンディショニングや溶出操作を手動で実施する場合、自然落下マニホールドの材質を確認しておくが良い。PFAS 汚染リスクを減らせるよう、金属やポリプロピレン (PP) で作製されている

PFAS 用自然落下マニホールドを販売しているの、必要に応じて使用をお勧めする (図 4)。

次に、固相抽出カラムに試料水を流す際に、専用の自動化装置を用いる場合、配管やバルブにどのような素材が使われているのかを事前に確認し、使用前に十分なメタノール洗浄を実施した後、ブランク確認を行うことが必要である。どうしてもブランク値が低減しないブランクが落としきれない、もしくはブランク値が安定しない場合は、PFAS 分析に対応したオプション品を取り扱っているか、メーカーに問い合わせると良い。ただし、オプション品もブランクフリーを保証しているわけではないため、事前にメタノールで十分に洗浄し、確認する作業は必要である。

固相抽出自動化装置の PFAS 分析における、ブランク低減対策例を紹介する。弊社では、加圧送液装置として固相抽出送液装置アクアローダー AL898 を販売している。一般的な加圧送液装置は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製プランジャーヘッドを装着したガラスシリンジで試料水を固相抽出カラムまで送り出す方式が多い。しかし、なるべくガラスシリンジ内に試料水を入れたくないという要望を想定し、加圧送液装置を使いな



図 4 PFAS 対応の固相抽出用自然落下マニホールド

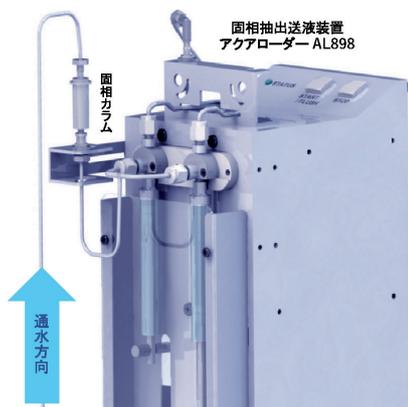


図 5 アクアローダー AL898 を用いた吸引方式による通水方法

がらも、吸引方式にて通水処理を可能としたオプション品として PFAS 抽出用吸引送液キットを取り扱っている (図 5)。

次に、固相抽出操作を全自動で行う場合の PFAS 分析のためのブランク低減対策について述べたい。まず、装置を使用する前にはメタノールを用いてサンプルライン洗浄を行うことを推奨する。また、加圧式の全自動固相抽出装置 ASPE899 に適する方法として、従来用いられているガラスシリンジのプランジャーヘッドを PTFE 製から超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 製のシリンジに変更、試料水ラインを PTFE 製から PEEK 製に変更等の改善方法がある (図 6)。

固相抽出法による前処理は、工程数が多いため、操作時間、器具類、使用溶媒量も増え、分析操作ブランク影響のリスクも高くなる。分析機器の感度に余裕があり、妥当性も確保できるのであれば、試料量の濃縮倍率を下げる手法を考えても良い。図 7 は、少充填の InertSep MA-2 を用いて、試料量 30 mL で前処理を行った例である。固相充填量を少なくしているため、全体的な溶媒や窒素の使用量が減り、作業時間も短縮され、分析操作ブランク汚染リスクも低減できる。スケールダウンをさ

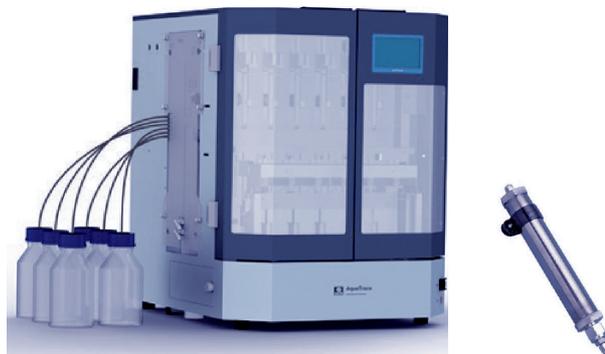


図 6 試料水ラインを PEEK に変更した全自動固相抽出装置と窒素ガス精製管

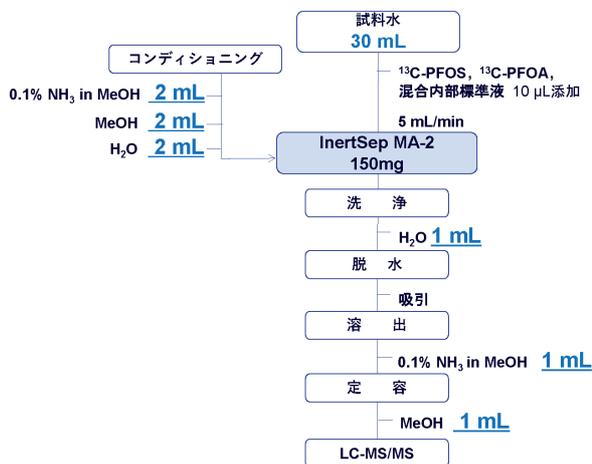


図 7 小充填固相カラムによる PFAS 前処理フロー

らに突き詰めると、感度の良い検出器を備えた装置(LC-MS/MS)を用いて、試料水を直接注入する手法で測定する手法も有効であるかもしれない。ただし、試料中に含まれる分析妨害成分(高極性から低極性まで)も共に注入されてしまうため、妨害成分による測定結果への影響やLCカラムの汚染に十分な配慮が必要である。試料中の妨害成分が一定であるとは限らないため、固相抽出法の目的をクリーンアップに切り替え、つねに安定した結果を得られるように準備したい。

### 2・3 LC-MS/MS 分析における注意点

LC-MS/MS による分析は ODS カラムによるシンプルな手法で実施される。分析する上で悩まされるのは、LC システムや移動相バックグラウンドの影響である。フッ素系樹脂製の部材や配管を LC システムに使わなければ、ブランク防止対策として有効であることは言うまでもないが、いかなる対策をしようとも、ブランクレベルをゼロにすることは現実的に困難である。

そのため、LC システムによるブランクをなるべく低減させた状態に環境を整えつつ、検体分析に影響を与

ないための工夫が要求される。その工夫の一つとして、Delay カラムの使用がある。Delay カラムをグラジエントミキサーとオートサンプラーの間に導入することで、ミキサーより前(デガッサーなど)から溶出するシステムブランクの溶出時間を遅らせることができる(図8)。

分析したい PFAS のピークとシステムブランクの溶出時間に時間差を設けられるため、PFAS の正確な定量が可能となる。理論上はシステムブランクの溶出が遅くなるほど有効であるため、高純度アクティブカーボンのように保持力の強い充填剤を用いた Delay カラムの使用が推奨される。特に、多成分 PFAS 分析を検討する場合は、Delay カラムの保持力の強さが重要になると考えられる。図9に高純度アクティブカーボンを充填した Delay Column for PFAS を用いた PFAS 21 成分の分析事例を記す。図9のクロマトグラムに示すように、Delay Column for PFAS は目的成分の後にシステムブランクを溶出させるためのアイテムである。

その他、PFAS の LC 分析における注意点を述べる。移動相に用いる溶媒は、当然 PFAS 分析用を用いるべきであるが、溶媒瓶を開封した瞬間から雰囲気由来の汚染が始まるため、開封して一定時間経過したものは使用しない方がよい。「PFOS, PFOA 分析用超純水」については、L 単位ではなく、数百 mL 単位で使い易い量で販売されている製品もあるので参考にしてほしい。また、オートサンプラーの洗浄液は気づかずに放置してしまうことが多いが、都度交換することが望ましい。最後に、オートサンプラー用パイアルについて説明する。一般的に使用されるキャップのセプタムは PTFE コートされているため、ブランクの影響を防ぐためには PTFE を使用しないセプタムレス、あるいはアルミディスクを用いたキャップを使用したい。

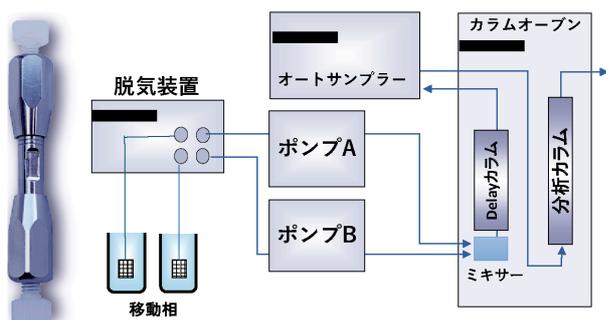


図8 Delay Column for PFAS と接続例

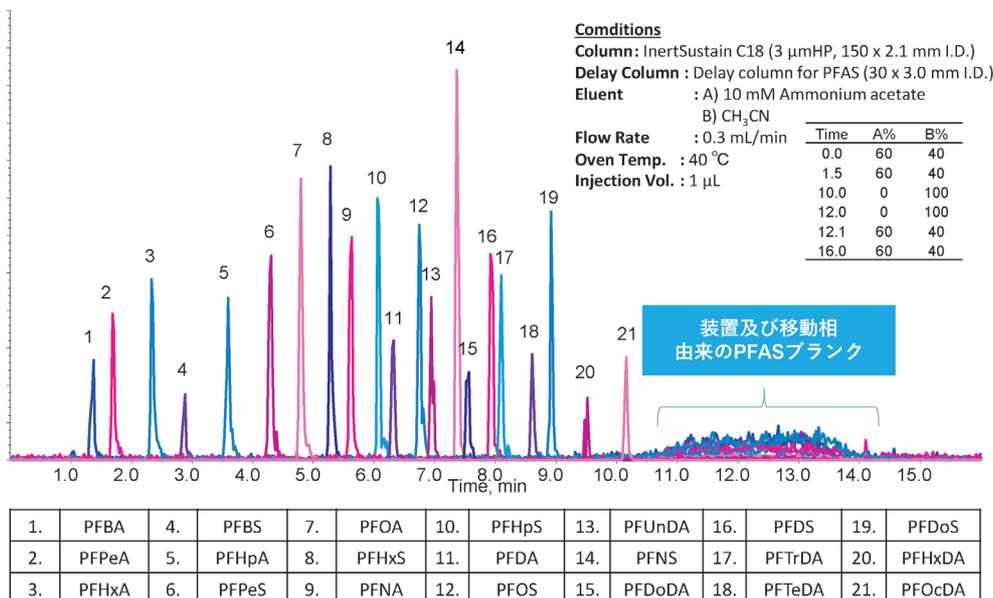


図9 Delay カラムを用いた PFAS 21 成分の分析事例

### 3 おわりに

PFAS 分析は様々な分野において測定方法が確立されてきており、世間の注目度も上がっている。しかし、定量濃度が低く、操作ブランクの影響を受けやすいことから、作業者の経験や熟練度によって結果が左右されやすい。特に環境由来のブランクについては、PFAS 製品をすべて除外することが良好な定量値を得る一番の改善策ではあると思われるが、実際に対応することは難しいと思われる。実環境に合わせた対策を行うことで、少しでもストレスを感じずに作業を行ってほしい。

本稿が水中 PFAS 分析に携わる関係者の一助になれば幸いである。

#### 文 献

- 1) 厚生労働省：平成 15 年 10 月 10 日付健水発第 1010001 号，“水質管理目標設定項目の検査方法”。
- 2) 日本水道協会：上水試験方法 2020 年版 III. 有機物編。
- 3) EPA Method 533 : Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry.
- 4) ISO 21675:2019 : Water quality — Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water — Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).



高原 玲華 (Reika TAKAHARA)  
ジーエルサイエンス株式会社 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2). 専門学校卒. 《現在の研究テーマ》水質・環境・食品分析の前処理. 《趣味》子供とイベント巡り, Youtube 鑑賞.  
E-mail : rkoh@gls.co.jp



高柳 学 (Manabu TAKAYANAGI)  
ジーエルサイエンス株式会社 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2). 東京水産大学大学院博士前期課程修了. 《現在の研究テーマ》食品・環境・水質分析の前処理. 《趣味》岩石採取・映画鑑賞.  
E-mail : takayanagi@gls.co.jp



太田 茂徳 (Shigenori Ota)  
ジーエルサイエンス株式会社 (〒358-0032 埼玉県入間市狭山ヶ原 237-2). 山口大学大学院創成科学研究科修了. 博士 (生命科学). 《現在の研究テーマ》各種生体試料の簡便前処理法の確立. 《趣味》サッカー.  
E-mail : sig-ota@gls.co.jp

会社ホームページ URL :

<https://www.gls.co.jp/>

関連製品ページ URL :

InertSep MA-2 :

[https://www.gls.co.jp/product/spe\\_columns/inertsep\\_series/01056.html](https://www.gls.co.jp/product/spe_columns/inertsep_series/01056.html)

InertSep WAX FF :

[https://www.gls.co.jp/product/spe\\_columns/inertsep\\_series/02699.html](https://www.gls.co.jp/product/spe_columns/inertsep_series/02699.html)

PFAS 用 固相抽出自然落下ラック :

[https://www.gls.co.jp/product/spe\\_accessories/other\\_manifold/02676.html](https://www.gls.co.jp/product/spe_accessories/other_manifold/02676.html)

固相抽出送液装置アクアローダー AL898 :

[https://www.gls.co.jp/product/sp\\_devices/water\\_analysis/02512.html](https://www.gls.co.jp/product/sp_devices/water_analysis/02512.html)

全自動固相抽出装置 AquaTrace ASPE899 :

[https://www.gls.co.jp/product/sp\\_devices/water\\_analysis/01296.html](https://www.gls.co.jp/product/sp_devices/water_analysis/01296.html)

Delay Column for PFAS :

[https://www.gls.co.jp/product/lc\\_columns/special\\_column/02667.html](https://www.gls.co.jp/product/lc_columns/special_column/02667.html)