

Miura Technical Report

ラピアナ
RAPIANA®
PFAS 分析用前処理カラム

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

【既報】第4回環境化学物質合同大会(2025)

44種類のPFASを対象とした水試料における迅速分析法

Rapid Analytical Method for 44 PFAS in Water Samples

○上田祐子, 川邊友理子, 巻田優花, 中村裕史, 松田壮一

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所 (〒799-2430 愛媛県松山市北条辻 864-1)

【はじめに】

PFAS は、撥水性や撥油性等の優れた特徴から、工業用品や日用品に広く使用されてきたが、近年、環境中での難分解性や生物蓄積性、人および動植物に対する慢性毒性等から問題視されている。なかでもPFOSやPFOAは、国内で規制やリスク管理に関する取り組みが進められ、全国の水道施設における検出状況を把握するための調査が行われている。また、PFASは環境水、飲料水、土壌、食品など、様々な媒体に存在することが確認されており、環境中でのPFASの拡散状況を把握するためには、多項目のPFASを対象とした包括的な調査が求められる。EPA Method 1633A¹⁾およびISO 21675²⁾では、40種および30種の化合物が対象とされているが、これらのPFASには、イオン性のものや疎水性のもの、揮発性のものなど、多種多様な性質を持つ化合物が含まれ、一部の化合物では、分析操作による損失が報告されている³⁾。この要因として、LC-MS/MS測定時のマトリックスによる影響も考えられるが、前処理操作において、水試料の固相抽出カラムへの膨大な通液時間や固相抽出

カラム溶出液の窒素濃縮操作による損失が考えられる。

そこで、本研究ではこれらの課題を解決するため、試料の通液を高流速にすることで通液時間の短縮を実現し、固相抽出カラムからの溶出量を少なくすることで溶出液の濃縮時間を短縮した迅速分析法を開発した⁴⁾。EPA Method 1633A およびISO 21675において対象とされている44種のPFAS成分において、水道水、河川水および海水を用いて検証を行ったので報告する。

【方法】

水試料は、精製水、水道水、河川水および海水(いずれも愛媛県松山市内で採水)を用いた。試料は500 mLとし、pHが5-6付近になるよう酢酸を用いて調整した。固相抽出カラムは、ラピアナ®PFASカラム(三浦工業製)を用い、1%アンモニア-メタノール、メタノール、精製水の順でコンディショニングを行い、精製水3 mLを添加した。試料の通液には、吸引マニホールド(ゲージ圧:約-67 kPa/20 inHg)を用いた。試料容器の洗い込みには、0.1%アンモニア-メタノールおよびメタノールを用いた。

試料通液後、試料リザーバーに精製水 20 mL と酢酸 20 μ L を添加し、試料容器の内壁を洗浄した洗浄液で試料リザーバーの内壁を洗浄しながら添加した。洗浄液は混合した後、固相抽出カラムに通液した。固相抽出カラムは、遠心分離 (2,330 \times g, 5 min) にて脱水を行い、1%アンモニア-メタノール 1.5 mL にて溶出した。なお、溶出液は分析に用いた試料リザーバーの内壁を洗浄しながら、固相抽出カラムに添加した。測定液に酢酸を添加して、LC-MS/MS 測定を行った (Figure 1)。

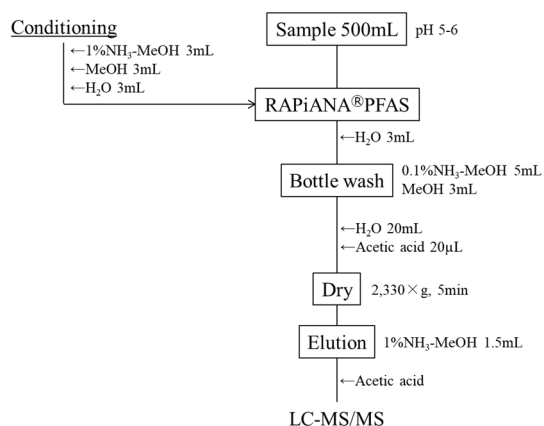


Figure 1. Sample Preparation Process Flow

Figure 1. Sample Preparation Process Flow

【結果と考察】

本研究により開発した迅速分析法を検証するため、PFAS 成分の容器への吸着について検討を行った。44 種の PFAS 成分のうち、一部の成分で分析中の容器やリザーバーへの吸着が懸念されている⁵⁾。

そこで、精製水 500 mL を用いて、試料容器の洗浄液を通液した後の PP リザーバー (150 mL 容) に、どの成分が吸着しているか確認したところ、PFTrDA、PFTeDA、PFHxDA、PFOcDA、PFDoS および 8:2 diPAP などが、10~20% 程度吸着することが明らかとなった。これらの成分は、溶出溶媒により洗い込むことで回収可能であった。また、固相抽出カラムからの溶出は、多くの成分が溶出溶媒 1 mL で溶出していた。固相抽出カラム溶出液の窒素吹き付け操作は、 d_3 -N-MeFOSA や d_3 -N-EtFOSA の回収率が低下する³⁾ことから、溶出量を少量にすることで、これらの成分の回収率低下を抑制することが期待できる。

本法における性能を評価するため、まず、水道水を用いて回収率および再現性を検証した (n=5)。その結果、回収率は N-MeFOSA および N-EtFOSA で低い回収率となったが、それ以外の成分では、70~120% の良好な回収率となった (Figure 2)。変動係数 (CV) は 9% 未満となり、良好な再現性を示した。通液に要した時間から算出した平均流速は 31~44 mL/min となり、高流速での通液において、良好な性能を示す結果となった。また、河川水および海水について、同様の試験 (n=3) を行ったところ、44 種 PFAS 成分の回収率は 79~128% および 65~119% となり、平均流速は 14~22 mL/min および 25~31 mL/min であった。

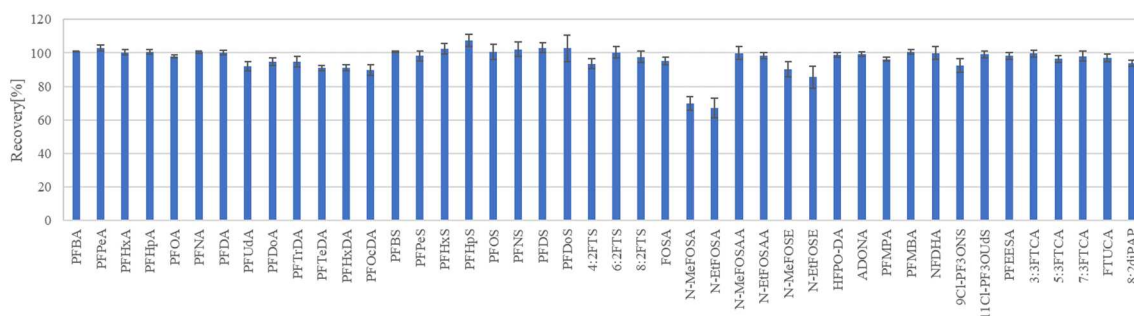


Figure 2. Recovery of 44 PFAS Compounds in Tap Water

【結論】

本研究で開発したラピアナ[®]PFAS カラムは、高流量での通液と少量の溶媒による溶出が可能であり、44 種の PFAS 成分に対して良好な回収率と高い再現性を示した。本法は、通液時間および濃縮時間の大幅な短縮が可能であり、さらに吸引マニホールドでの流量調整が不要であることから、PFAS の簡易かつ迅速分析法として有用であると言える。

【参考文献】

- 1) Method 1633, Revision A (2024): Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS, United States Environmental Protection Agency
- 2) 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)
- 3) 市原真紀子, 浅川大地, 東條俊樹, 谷保佐知, 山下信義: ISO 21675 に基づく PFAS 水質分析におけるサロゲート回収率低下要因の検討及び大阪市内河川調査, 環境化学, Vol34, pp.48-60 (2024)
- 4) 中村裕史, 滝川葵, 川嶋文人: 水試料における PFAS 分析法の課題とその対策, 第3回環境化学物質合同大会要旨, pp.529-530 (2024)
- 5) 高木総吉, 吉田仁: 水道水中におけるペルフルオロおよびポリフルオロアルキル化合物の分析法検討, 水道協会雑誌, 第90巻 第6号, 2-15 (2021)

The logo for MIURA, featuring the word "MIURA" in a bold, blue, sans-serif font. The letter "i" is lowercase and has a blue dot above it. The letter "u" is lowercase and has a blue dot below it.

グリーンテクノロジーを創成する

三浦環境科学研究所

愛媛県松山市北条辻864番地1 〒799-2430
TEL 089-960-2350 FAX 089-960-2351

三浦工業株式会社

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