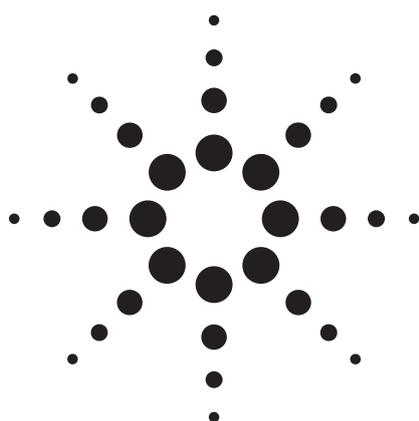


# LC/Q-TOFを用いた環境関連化合物の分析

## 第2部：フルオロテロマー不飽和酸



### アプリケーション

### 環境

### 著者

Jim Lau, Chin-Kai Meng, and Jennifer Gushue  
Agilent Technologies, Inc.  
2850 Centerville Road  
Wilmington, DE 19808  
USA

Robert J. Letcher and Shaogang Chu  
Wildlife and Landscape Science Directorate  
Science and Technology Branch  
Environment Canada  
National Wildlife Research Centre  
Carleton University  
Ottawa, Ontario, K1A 0H3  
Canada

### 概要

ペルフルオロアルキル化合物(PFAS)は、化学的に不活性で、熱に耐性があり、水や油をはじく性質を持つことから、各種の製品に広く使われています。PFASは野生生物における残留および生物濃縮の傾向が強く、こうした性質が懸念を生んでいます。製造プロセスや分解プロセスが異なるため、環境中に存在するPFASの鎖長や官能基はさまざまです。各種のマトリックス中に存在する多数のペルフルオロアルキル化合物をスクリーニング、同定、定量するには、LC/四重極-TOF質量分析計(LC/Q-TOF)が最適な手法です。

本LC/Q-TOFアプリケーションでは、良好な質量精度(3 ppmを大幅に下回る)と分解能(> 13,500)が得られています。ブラインドテスト用肝臓抽出分の分析では、分析したPFASについて、良好な定量結果が得られました。

### はじめに

カナダ環境省(Environment Canada)は、野生生物組織、水、堆積物、空気などの環境マトリックスに含まれる各種化合物の危険性と環境への影響を評価する責任を負っています[1、2]。ペルフルオロアルキル化合物(PFAS)と分類される多くの化合物は、化学的に不活性で、熱に耐性があり、水や油をはじく性質を持つことから、各種の製品に広く使われています。市販されているPFAS製品には、潤滑剤、接着剤、汚れや土の付着防止剤、紙加工剤、消火用泡などがあります。一部のPFASは、ユニークな化学的および生物学的安定性を持ち、野生生物体内において高い残留性と生物濃縮性を示します。近年、北極の各地に生息する海生哺乳類、海鳥、魚類の組織で多くのPFASが検出されていることから、特に環境面での懸念が高まっています。たとえば、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)  $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}]$  やC8~C15鎖長のペルフルオロカルボン酸(PFCA)は、ホッキョクグマ体内において、有機塩素系化合物(OC)と同程度、もしくはそれ以上の残留性を示すことが報告されています[3-5]。

PFASの多くは、電解フッ素化(ペルフルオロアルキルスルホンアミドアルコールをPFOSに分解)およびテロメリゼーション(フルオロテロマーアルコール(FTOH)をPFOAに変換)という2つの製造プロセスから生じます。テロマーの分解過程は、次のとおりです：



8:2フルオロテロマーアルコール (8:2 FTOH) から：

- 主要生成物： 8:2フルオロテロマーアルデヒド (8:2 FTAL)、8:2フルオロテロマーカルボン酸 (8:2 FTCA)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) [ $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$ ]
- 微量生成物： 8:2フルオロテロマー不飽和カルボン酸 (8:2 FTUCA,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{COOH}$ )、ペルフルオロノナン酸 (PFNA)

その後、8:2 FTCAと8:2 FTUCA (上記からの分解産物) から：

- 主要生成物：PFOA
- 微量生成物：PFNA

本アプリケーションでは、フルオロテロマー不飽和カルボン酸 (FTUCA-テロマーアルコールの代謝物) を用いて、LC/Q-TOFの質量精度、分解能、定量性能を検証しています。

## 実験手法

### サンプル

本研究では、以下に示す分析対象化合物1、100、250 ppbを含む3種類の標準溶液を分析しました。各50 ppbの3つの内部標準 (ISTD) も、3種類の標準溶液に加えしました。4つ目のサンプルとして、3つの分析対象化合物を含むブライントテスト用肝臓抽出物を分析しました。

### 分析対象化合物：

FHUEA (C8, 6:2 FTUCA)	2H-ペルフルオロ-2-オクテン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$
FOUEA (C10, 8:2 FTUCA)	2H-ペルフルオロ-2-デセン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$
FDUEA (C12, 10:2 FTUCA)	2H-ペルフルオロ-2-ドデセン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{CH}-\text{COOH}$

### ISTDs:

MFHUEA	2H-ペルフルオロ-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-2-オクテン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$
MFOUEA	2H-ペルフルオロ-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-2-デセン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$
MFUEA	2H-ペルフルオロ-[1,2- $^{13}\text{C}_2$ ]-2-ドデセン酸 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{CF}=\text{C}^{13}\text{H}-\text{C}^{13}\text{OOH}$

## 機器パラメータ

すべてのサンプル分析は、Agilent 1200 SL Rapid Resolution LCとAgilent 6520 Q-TOFを組み合わせた装置で実施しました。

すべてのサンプル分析は、Q-TOFオートチューン後に実施しました。すべてのサンプルについて、6520 Q-TOF機器パラメータに一切の変更を加えず、質量精度、感度、分解能を測定しました。ただし、イオン源条件については、スプレーチャンバの種類、LC流量、サンプルの熱安定性に合わせて調節しました。

移動相A	3 mM $\text{NH}_4\text{OAc}$
移動相B	MeOH
LCカラム	ZORBAX XDBC18 2.1 mm × 50 mm、 粒子径3.5- $\mu\text{m}$
流量	0.5 mL/min
注入量	10 $\mu\text{L}$
MS	2.5 スキャン/秒、50~1,100 m/z
リファレンス	m/z 113、1034
陰イオン	
Q-TOFパラメータ	オートチューンで設定
乾燥ガス	12 L/分 $\text{N}_2$ (300 °C)
ネブライザ圧力	50 psi
ESI (-)	3 KV
フラグメンター	275 V

## 結果と考察

表1に、本研究で分析した6種類の化合物の質量精度と分解能を示しています。各化合物の精度は3 ppm未満で、分解能は13,500を上回りました。表2には、定量イオンと分析結果を示しています。定量イオンは分子イオンではなく、衝突誘起解離 (CID) により生じたフラグメントイオンです。フラグメントイオンは、脱プロトン化分子イオンから「 $\text{FCOOH}$ 」 ( $[\text{M}-\text{H}]^- - 64$ ) が脱離したフラグメントです。キャリブレーション範囲は1~250 ppb (すなわち、カラム上で10 pg~2.5 ng) です。1 ppbにおける3つのFTUCA標準溶液で良好なS/N比 (スムージングなし) が得られています (図1参照)。

ブライントテスト用肝臓抽出物に含まれる3種類の標準物質を未知の濃度で混合したサンプルをQ-TOFで定量しました。3つの分析対象物すべてについて、良好な定量結果が得られました。

化合物	測定値	添加値
FOUEA	4.0 ppb	5 ppb
FHUEA	2.7 ppb	5 ppb
FDUEA	6.7 ppb	5 ppb

ISTDレスポンスを比較したところ、肝臓抽出物の分析においてイオンサプレッション（マトリックス効果）が観察されました。FTOHおよびペルフルオロスルホンアミドの分析においては、エレクトロスプレーイオン化（ESI）よりも、大気圧光イオン化（APPI）を用いたLC/QQQが効果的な手法であることが明らかになっています[6]。

表1. 本研究で分析した6種類のFTUCAの質量精度と分解能

	化学式	質量精度 (ppm)	分解能
FHUEA	$C_8H_2F_{12}O_2$	- 0.98	13692
MFHUEA	$[^{13}C]_2C_6H_2F_{12}O_2$	- 0.39	13789
FOUEA	$C_{10}H_2F_{16}O_2$	- 0.19	14018
MFOUEA	$[^{13}C]_2C_8H_2F_{16}O_2$	- 2.08	13564
FDUEA	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	- 0.62	15399
MFDUEA	$[^{13}C]_2C_{10}H_2F_{20}O_2$	- 1.33	14322

表2. FTUCAの定量イオンと直線性  
(定量イオンは分子イオンから失われた「FCOOH」フラグメント)

	化学式	[M-H] <sup>-</sup>	定量イオン ([M-H] <sup>-</sup> - 64)	R <sup>2</sup> (1-250 ppb)
FHUEA	$C_8H_2F_{12}O_2$	357	293	0.9992
MFHUEA	$[^{13}C]_2C_6H_2F_{12}O_2$	359	294	-
FOUEA	$C_{10}H_2F_{16}O_2$	457	393	0.9998
MFOUEA	$[^{13}C]_2C_8H_2F_{16}O_2$	459	394	-
FDUEA	$C_{12}H_2F_{20}O_2$	557	493	0.9972
MFDUEA	$[^{13}C]_2C_{10}H_2F_{20}O_2$	559	494	-

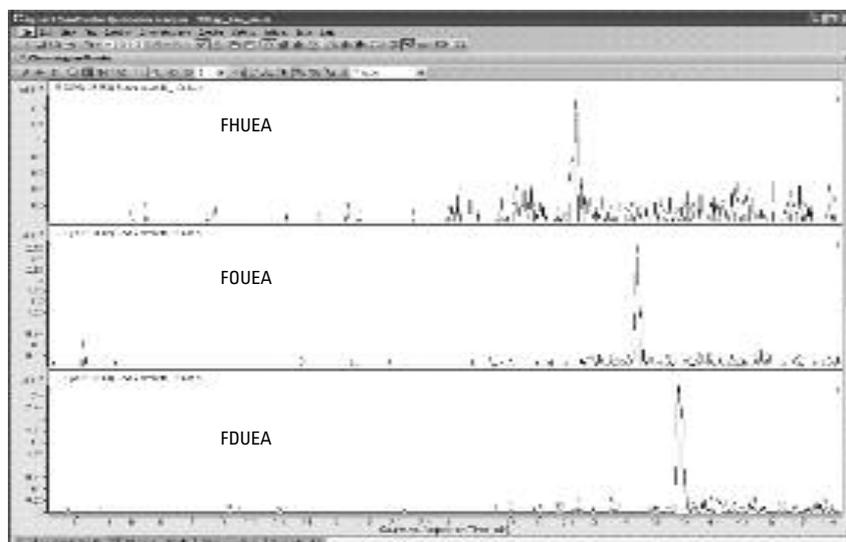


図1. 1 ppb FTUCA標準溶液の定量イオンのEIC拡大図  
(S/N > 5、スムージングしていないシグナル)

## 結論

LC/Q-TOFの顕著な特長としては、優れた質量精度、直線ダイナミックレンジ、S/N比などがあります。環境アプリケーションでは、Q-TOFを使えば、複雑なマトリックスの干渉を大幅に低減し、結果の精度を高めることができます。Q-TOFを用いた本アプリケーションでは、優れた質量精度(3 ppmをはるかに下回る)と分解能(> 13,500)が得られています。ブラインドテスト用肝臓抽出物サンプルの分析で、良好な定量結果が得られました。

## 参考文献

1. Jim Lau, Chin-Kai Meng, Jennifer Gushue, Mehran Alaei, and Vimal Balakrishnan, "LC/Q-TOFを用いた環境関連化合物の分析、第1部: 染料と色素" 資料番号 5989-9336JAJ, August 2008.
2. Jim Lau, Chin-Kai Meng, Jennifer Gushue, Mark Hewitt, and Suzanne Batchelor, "LC/Q-TOFを用いた環境関連化合物の分析、第3部: イミダクロプリドとマヌール," 資料番号 5989-9129JAJ, August 2008.
3. J. W. Martin, M. M. Smithwick, B. M. Braune, P. F. Hoekstra, D. C. G. Muir, and S. A. Mabury, "Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic," *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38, 373-380.
4. M. M. Smithwick, D. C. G. Muir, S. A. Mabury, K. R. Solomon, J. W. Martin, C. Sonne, E. W. Born, R. J. Letcher, and R. Dietz, "Perfluoroalkyl Contaminants in Liver Tissue from East Greenland Polar Bears (*Ursus maritimus*)," *Environ. Toxicol. Chem.*, 2005, 24, 981-986.
5. M. M. Smithwick, S. A. Mabury, K. R. Solomon, C. Sonne, J. W. Martin, E. W. Born, R. Dietz, A. E. Derocher, R. J. Letcher, T. J. Evans, G. W. Gabrielsen, J. Nagy, I. Stirling, M. K. Taylor, and D. C. G. Muir, "Circumpolar Study of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*)," *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39, 5517-5523.
6. S. G. Chu and R. J. Letcher, "Methodological Comparison of the Determination of Fluorotelomer Alcohols and Perfluorinated Sulfonamides in Biotic Samples by Liquid Chromatography-Atmospheric Pressure Photoionization and -Electrospray Mass Spectrometry," in preparation.

## 詳細情報

アジレント製品とサービスの詳細については、アジレントのウェブサイト [www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp) をご覧ください。

アジレントは、本文書に誤りが発見された場合、また、本文書の使用により付随的または間接的に生じる損害について一切免責とさせていただきます。

本文書に記載の情報、説明、製品仕様等は予告なしに変更されることがあります。著作権法で許されている場合を除き、書面による事前の許可なく、本文書を複製、翻案、翻訳することは禁じられています。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2008

Printed in Japan  
August 11, 2008  
5989-9132JAJ

