

# 単一の抽出メソッドと Agilent 6495 トリプル 四重極 LC/MS を用いたバイオソリッド中の PFAS の多成分同時定量

## 著者

Damien Moodie, Drew Szabo, and Bradley O. Clarke  
Australian Laboratory for Emerging Contaminants,  
School of Chemistry,  
University of Melbourne,  
Victoria, Australia  
Tarun Anumol and  
Matthew Giardina  
Agilent Technologies, Inc.

## 概要

農地などの土地に使用されたパーフルオロアルキル物質およびポリフルオロアルキル物質 (PFAS) で汚染されたバイオソリッドは、残留性と潜在的毒性のために、世界の多くの地域で深刻な懸念事項となっています<sup>1</sup>。したがって、バイオソリッドマトリックス中の微量レベルの PFAS を高精度かつ正確に定量できる堅牢で高速な分析技法が、それらの環境動態と、生態系への影響や公衆衛生への影響を理解するために必要とされています。このアプリケーションノートでは、Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS システムに組み合わせた Agilent 1290 Infinity II LC を使用して、9 つのサブクラスにわたる 44 種類の PFAS をバイオソリッドから抽出・定量するための簡便で堅牢な手順の適合性を実証します。分析した PFAS には、レガシー、新規、プリカーサ PFAS が含まれていました。実際のサンプルに対するメソッドの適合性は、南オーストラリア、ビクトリア、西オーストラリアの廃水処理プラントで収集された 19 個のバイオソリッドサンプルを分析して決定しました。アジレントのソリューションにより、実際のバイオソリッドサンプルで優れた回収率と全体的な適用性を示すことができました。

## はじめに

世界の多くの地域では、脱水および安定化された処理済み下水汚泥を土地に利用し、その肥料に似た特性を活かして、埋め立てや焼却による高コストな処分を回避しようとしています。しかし、バイオソリッドと呼ばれることが多いこの物質は、PFAS で汚染されている恐れがあります。PFAS は、界面活性剤、難燃剤、防水剤、焦げ付き防止剤、汚れ防止剤として幅広く使用されている合成化合物です。PFAS はその独自の特性のために、環境中や動物の体内に残留し、遍在しています。これまでの調査から、7 個以上の長い炭素鎖を持つ PFAS は、生体内蓄積のリスクが最も高いことが示されています<sup>1</sup>。米国とドイツでは、表流水および地下水源由来の飲料水が、バイオソリッド改良剤の土地利用により PFAS に汚染されているという報告があり、深刻な懸念事項となっています。<sup>2,3</sup>

PFAS を微量レベルで高精度かつ正確に定量化できる堅牢で迅速な分析技法が、PFAS の環境動態、生態学的影響、公衆衛生への影響を理解するために必要とされています。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) を備えたタンデム四重極質量分析 (LC/MS/MS) と組み合わせた液体クロマトグラフィーは、PFAS を定量するために最も使用されている機器技術です。

このアプリケーションノートでは、Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS システムに組み合わせた Agilent 1290 Infinity II LC を使用して、9 つのサブクラスにわたる 44 種類の PFAS のバイオソリッドから抽出および定量するための簡便で堅牢な手順の適合性を説明します。分析した PFAS には、レガシー、新規、プリカーサ PFAS が含まれていました。アジレントのソリューションを用いて、実際のバイオソリッドサンプルへの回収率と適用性について評価しました。ここで説明するメソッドは、オーストラリアの 19 の場所から収集された PFAS バイオソリッドサンプルの分析に適用され、Moodie ら<sup>4</sup> によってさまざまな都市、農村、産業の廃棄物排出と処理の技術をカバーしています。

## 実験方法

### サンプル、試薬、標準

分析対象の化合物と評価に使用した定量用サロゲートを表 1 に示します。同位体標識された類似体を含む PFAS 標準は、Wellington Laboratories (オンタリオ州、カナダ) から購入しました。HPLC および農業グレードの酢酸は、Honeywell Burdick & Jackson (マスキゴン、ミシガン州、米国) から入手しました。抽出と分析に使用した LC/MS グレードのメタノールは、Merck Millipore (Bayswater、ビクトリア州) から入手しました。セラミックホモジナイザ (15 mL チューブ、100 個、部品番号 5982-9312) と充填剤 C18、および 1 級-2 級アミン (PSA) (分散 SPE 2 mL、脂肪サンプル、AOAC、部品番号 5982-5122) は Agilent Technologies から入手しました。

実際のサンプルの分析メソッドの適合性を判断するために、19 個のバイオソリッドサンプルが南オーストラリア、ビクトリア、西オーストラリアの廃水処理プラントで収集され、さまざまな処理アプローチおよび、人口規模、産業の影響について評価を行いました。

### サンプル前処理

サンプルをホモジナイズし、凍結乾燥して細かく粉砕しました。50 mL ポリプロピレン遠心分離管内で 0.5 ~ 1 g の粉砕サンプルに 25 ng の同位体標識 PFAS を添加した後に、4.65 mL の 10 mM NaOH メタノール溶液を添加しました。次にサンプルを 30 分間超音波処理し、一晚 (12 時間) 振とうしました。抽出物を 100  $\mu$ L の氷酢酸で中和し、氷上で冷却しました。冷却後、100 mg の C18 と 50 mg の PSA を添加し、干渉している化合物を除去しました。抽出物を約 1 分間攪拌し、遠心分離しました (10,000 rpm、10 °C で 10 分間)。この手順を 2 回繰り返しました。抽出物は、0.45 mm Agilent Captiva ポリエーテルスルホン (PES) シリンジフィルタ (Prem PES 0.45  $\mu$ m、25 mm、100 個、部品番号 5190-5099) を使用して、ポリエチレンスナップキャップ 11 mm (100 個、部品番号 5182-0542) 付きポリプロピレンクロマトグラフィーバイアル (1 mL、100 個、部品番号 5182-0567) にろ過しました。シリンジフィルタは、LC/MS グレードのメタノールで事前にすすぎました。

実際のバイオソリッドサンプルは 12 回のバッチで抽出しました。各バッチには、回収率を決定するために 2 ng/g の乾燥重量 (dw) でスパイクしたブランクおよびコントロールサンプル (酸洗浄砂マトリックス) が含まれています。サンプルは 3 回ずつ分析しました。

表 1. Agilent MassHunter に最適化された MRM パラメータと定量サロゲート\*を使用して分析された PFAS 化合物

PFAS グループ/クラス	化合物	略語	プリカーサイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	CE (V)	RT (分)	サロゲート
パーフルオロカルボン酸 (PFCA)	パーフルオロブタン酸	PFBA	213	169	6	2.68	PFBA- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>
	パーフルオロペンタン酸	PFPeA	263	219	6	4.21	PFPeA- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>
	パーフルオロヘキサン酸	PFHxA	313	269 (119)	6 (22)	4.82	PFHxA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロヘプタン酸	PFHpA	363	318.9 (168.9)	6 (18)	5.45	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>
	パーフルオロオクタタン酸	PFOA	413	368.9 (169)	6 (18)	6.11	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>
	パーフルオロノナン酸	PFNA	463	418.9 (218.9)	10 (18)	6.79	PFDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロデカン酸	PFDA	512.9	469 (268.9)	6 (18)	7.44	PFDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロウンデカン酸	PFUDA	563	518.9 (268.9)	12 (16)	8.03	PFDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロドデカン酸	PFDoDA	612.9	569 (319)	14 (22)	8.56	PFDoDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロトリデカン酸	PFTTrDA	663	618.9 (168.9)	14 (34)	9.03	PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロテトラデカン酸	PFTeDA	712.9	668.9 (168.9)	10 (38)	9.42	PFTeDA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
パーフルオロスルホン酸 (PFSA)	パーフルオロブタンスルホン酸	PFBS	299	80 (99)	44 (36)	4.35	PFBS- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロペンタンスルホン酸	PFPeS	348.9	80 (99)	40 (36)	4.89	PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>
	パーフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	399	80 (99, 119)	48 (44, 44)	5.49	PFHxS- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>
	パーフルオロヘプタンスルホン酸	PFHpS	449	80 (99)	50 (46)	6.15	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	パーフルオロオクタンスルホン酸	PFOS	498.9	80 (99)	56 (56)	6.80	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	1-ノナンスルホン酸	PFNS	548.9	80 (98.9)	76 (48)	7.44	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	パーフルオロデカンスルホン酸	PFDS	598.9	80 (98.9)	60 (60)	8.01	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	パーフルオロドデカンスルホン酸	PFDoDS	698.9	80 (98.9)	64 (60)	8.99	PFTeA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
パーフルオロリン酸 (PFPA)	パーフルオロヘキシルホスホン酸	PFHxPA	398.9	79	56	4.22	PFOPA-Cl
パーフルオロアルキルホスフィン酸 (PFPIAs)	ビス (パーフルオロヘキシル) ホスフィン酸	6:6 PFPIA	700.9	400.9 (63.1)	56 (60)	8.81	PFTeA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	パーフルオロヘキシルパーフルオロオクチルホスフィネート	6:8 PFPIA	800.9	400.9 (501, 63.1)	68 (64, 76)	9.51	8:2 diPAP- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	ビス (パーフルオロオクチル) ホスフィン酸	8:8 PFPIA	900.9	500.9, (63.1)	76 (80)	10.06	8:2 diPAP- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
パーフルオロエーテルカルボン酸/スルホン酸 (PFEC/SA)	2,2,3-トリフルオロ-3- (1,1,2,2,3,3-ヘキサフルオロ-3- (トリフルオロメトキシ) プロポキシ) プロパン酸	ADONA	377	250.9 (85)	12 (36)	5.54	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>
	9-クロロヘキサデカフルオロ-3-オキサノナン-1-スルホネート	6:2 Cl-PFESA	530.9	350.9 (98.9, 83)	28 (28, 32)	7.19	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	11-クロロエイコサフルオロ-3-オキサウンデカン-1-スルホン酸	8:2 Cl-PFESA	630.9	451 (98.9, 83)	32 (32, 42)	8.33	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
パーフルオロオクタンスルホン-アミド (FOSA) -アミドエタノール (FOSE) -アミド酢酸 (FOSSA)	パーフルオロオクチルスルホンアミド	FOSA	497.9	78	38	8.07	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	パーフルオロ-N-メチルオクタンスルホンアミド	MeFOSA	512	169 (218.9)	28 (28)	9.15	EtFOSA-D <sub>5</sub>
	N-エチルパーフルオロオクチルスルホンアミド	EtFOSA	526	169 (218.9)	32 (28)	9.52	EtFOSA-D <sub>5</sub>
	2- (N-メチルパーフルオロ-1-オクタンスルホンアミド) エタノール	MeFOSE	616	59.2	16	9.16	EtFOSE-D <sub>9</sub>
	2-[N-エチル-N- (パーフルオロオクチルスルホニル) アミ]エタノール	EtFOSE	630	59.2	44	9.51	EtFOSE-D <sub>9</sub>
	N-[ (ヘプタデカフルオロオクチル) スルホニル]グリシン	FOSAA	556	498 (78)	32 (48)	7.35	EtFOSAA-D <sub>5</sub>
	2- (N-メチルパーフルオロオクタンスルホンアミド) 酢酸	MeFOSAA	570	418.9 (512, 168.9)	20 (20, 32)	7.73	EtFOSAA-D <sub>5</sub>
	2- (N-エチルパーフルオロオクタンスルホンアミド) 酢酸	EtFOSAA	584	418.9 (526, 168.9)	20 (20, 36)	8.03	EtFOSAA-D <sub>5</sub>
SAmPAP	ビス (2-パーフルオロオクチルスルホニル-メチルアミノエチル) リン酸アンモニウム塩	diSAmPAP	1203	525.9 (168.9)	48 (72)	10.65	8:2 diPAP- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>

PFAS グループ/クラス	化合物	略語	プリカーサイオン (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	CE (V)	RT (分)	サロゲート
フッ素テロマーカルボン酸 (FTCA)	3:3 フルオロテロマーカルボン酸	3:3 FTCA	241	177 (117.1)	4 (36)	4.18	PFPeA- <sup>13</sup> C <sub>3</sub>
	5:3 フルオロテロマーカルボン酸	5:3 FTCA	341	237 (217)	12 (28)	5.56	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>
	7:3 フルオロテロマーカルボン酸	7:3 FTCA	441	336.9 (316.9)	8 (24)	6.97	PFOA- <sup>13</sup> C <sub>8</sub>
フッ素テロマースルホン酸 (FTSA)	4:2 フルオロテロマースルホン酸	4:2 FTSA	327	307 (81) *	16 (44) *	4.76	6:2 FTSA- <sup>13</sup> C
	6:2 フルオロテロマースルホン酸	6:2 FTSA	426.9	407 (81, 80)	28 (44, 44)	6.07	6:2 FTSA- <sup>13</sup> C
	8:2 フルオロテロマースルホン酸	8:2 FTSA	526.9	507 (80)	32 (52)	7.41	6:2 FTSA- <sup>13</sup> C
	10:2 フルオロテロマースルホン酸	10:2 FTSA	627	607 (80.1)	36 (56)	8.56	PFOS- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
二置換ポリフルオロアルキルリン酸エステル (diPAP)	ビス[2-(パーフルオロヘキシル)エチル]リン酸	6:2 diPAP	789	97 (79)			PFTeA- <sup>13</sup> C <sub>2</sub>
	ビス (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル)	8:2 diPAP	989	(97.1) 79.1			8:2 diPAP- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>
	リン酸、モノ (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-ヘプタデカフルオロデシル) モノ (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-トリデカフルオロオクチル) エステル	6:2, 8:2 diPAP	889	97 (442.9, 79)	40 (20, 80)	9.95	8:2 diPAP- <sup>13</sup> C <sub>4</sub>

\* 順序と命名法は Wang, ら<sup>5</sup> および Wellington Laboratories<sup>6</sup> に基づく。

## LC/MS/MS 機器

PFAS の LC/MS/MS 分析は、Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS システムと組み合わせた Agilent 1290 Infinity II 液体クロマトグラフ (LC) を使用して実施しました。

LC パラメータを表 2 に示します。1290 Infinity II LC には、Agilent ZORBAX Eclipse Plus ガードカラム付きの Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18 カラム (3.0×50 mm、1.8 μm) を装着しました。超純水 (A) および MeOH (B) 中の 5 mM 酢酸アンモニウムを 400 μL/分でグラジエント溶出し、最初の 1.5 分の溶出は廃棄しました。注入から注入への合計分析時間は約 15 分であり、46 PFAS を 27 分で測定する既存のメソッドよりも改善されました。<sup>7</sup>本検討に使用した分析メソッドは、アジレントアプリケーションノート『Analysis of >50 Legacy and Emerging PFAS in Water Using the Agilent 6495 Triple Quadrupole LC/MS』(Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS を使用した水中の 50 種類を超えるレガシーおよび新規 PFAS 分析)<sup>8</sup>に記載されています。

システムからのバックグラウンド汚染を管理するために、Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD、4.6×50 mm、3.5 mm ディレイカラムを溶媒ミキサーとインジェクタモジュールの間に設置しました。PEEK チューブとステンレス溶剤フィルタをニードルウォッシュシステムに取り付け、エチレンテトラフルオロエチレン (ETFE) ラインとガラス/ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 溶剤フィルタと置き

換えました。注入後の吸着による汚染を減らすために、ニードル洗浄手順は、50/50 超純水/MeOH での 10 秒間の洗浄と、それに続く 90/10 超純水/MeOH を使用した 10 秒間のニードルシートバックフラッシュを行いました。

表 2. Agilent 1290 LC パラメータ

パラメータ	設定値
液体クロマトグラフシステム	1290 Infinity II LC (p/n)
ディレイカラム	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18 RRHD, 4.6 × 50 mm, 3.5 μm (p/n 959943-902)
ガードカラム	Agilent ZORBAX Eclipse Plus C18, 2.1 × 5 mm, 1.8 μm (p/n 821725-901)
分析カラム	Agilent ZORBAX Eclipse Plus RRHD C18, 3.0 × 50 mm; 1.8 μm (p/n 959757-902)
注入量	2 μL
カラム温度	30 °C
移動相	A) 超純水中の 5 mM 酢酸アンモニウム B) LC/MS グレードの MeOH 中の 5 mM 酢酸アンモニウム
流量	400 μL/分
グラジエント	時間 (分)      %B
	0.0              10
	0.5              10
	2.5              55
	9                90
	9.5              100
	11.5            100
	11.6            10
14               10	
分析時間	15 分

Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS のパラメータを表 3 に示します。質量分析計にはエレクトロスプレーイオン化 (ESI) ソースが装備されており、負イオンおよびマルチプルリアクションモニタリング (MRM) モードで操作しました。MRM パラメータ (表 1 に記載) は、Agilent MassHunter Optimizer ツールを使用して最良の応答が得られるように最適化されています。

ターゲット化合物は、Agilent MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアを用いて、リテンションタイムと 2 つのイオンランジションによって特定しました。それぞれの化合物について、1 次ランジションを定量に、2 次ランジションを定性の確認に用いました。Coggan ら<sup>9</sup> によって説明されているように、定量はサロゲート化合物の同位体希釈によって行いました。

最大残留基準値 (MRL) は、S/N 比 > 10:1 によって決定し、最低キャリブレーションポイント (0.01 ng/mL) またはメソッドブランク内の各化合物の濃度の 3 倍のどちらか高い方で定義しました。これらの基準を満たさないものの存在していたサンプルは、MRL 未満として報告し、統計概要を完了する際には、MRL の半分として割り当てました。各分析物の検出限界 (LOD) は、S/N 比 < 3:1 で定義し、表 4 に示す統計概要を計算する際はゼロとして定義しました。

表 3. 質量分析計のパラメータ

パラメータ	設定値
質量分析計	Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS
イオン化モード	ネガティブ
ドライガス温度	250 °C
ガス流量	11 L/分
ネブライザ	25 psi
シースガス温度	375 °C
シースガス流量	11 L/分
キャピラリー電圧	2,500 V
高圧 iFunnel RF 電圧	90 V
低圧 iFunnel RF 電圧	60 V

表 4. 実際のバイオソリッドサンプル中の多成分ターゲット PFAS の分析からの統計結果のまとめ (N は分析されたサンプルの数、Det は PFAS 化合物が検出されたサンプルの数、%Det は PFAS 化合物が検出されたサンプルの数に基づいて検出されたサンプルの割合)

PFAS グループ/クラス	略語	N	Det	% Det.	平均 (ng/g)	標準偏差	最小 (ng/g)	中央値 (ng/g)	最大 (ng/g)
パーフルオロカルボン酸 (PFCA)	PFBA	19	18	95	0.80	1.0	ND	<MRL	3.8
	PFPeA	19	19	100	2.0	2.3	<MRL	1.6	9.6
	PFHxA	19	19	100	2.8	3.7	<MRL	2.1	17
	PFHpA	19	19	100	0.90	1.9	<MRL	<MRL	8.5
	PFOA	19	19	100	8.3	10.4	<MRL	4.9	45
	PFNA	19	18	95	0.90	1.1	ND	0.8	4.9
	PFDA	19	19	100	14	11.2	<MRL	13.2	34
	PFUnDA	19	19	100	0.60	0.8	ND	<MRL	3.0
	PFDoDA	19	19	100	5.9	5.4	<MRL	4.0	18
	PFTTrDA	19	18	95	0.50	0.5	ND	0.3	1.8
PFTeDA	19	19	100	1.2	1.3	<MRL	0.7	4.2	
パーフルオロスルホン酸 (PFSA)	PFBS	19	12	63	2.3	3.7	ND	0.7	15
	PFPeS	19	6	32	0.20	0.6	ND	ND	2.5
	PFHxS	19	11	58	1.8	3.6	ND	<MRL	13
	PFHpS	19	7	37	0.5	1.1	ND	ND	3.9
	PFOS	19	19	100	23	44.2	0.9	7.4	190
	PFNS	18	2	11	<MRL	0.1	ND	ND	0.40
	PFDS	19	4	21	<MRL	0.4	ND	ND	1.5
	PFDoS	18	4	22	0.6	1.4	ND	ND	5.6
パーフルオロアルキルホスフィン酸 (PFPIAs)	6:6 PFPIA	17	7	41	<MRL	0.4	ND	ND	1.7
	6:8 PFPIA	17	6	35	<MRL	0.4	ND	ND	1.3
	8:8 PFPIA	17	10	59	0.5	0.5	ND	<MRL	1.4
パーフルオロエーテルカルボン酸/スルホン酸 (PFEC/SA)	ADONA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	6:2 Cl-PFESA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	8:2 Cl-PFESA	17	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND

## 結果と考察

### 回収率と代表的な LC/MS/MS の性能

図 1 に示すように、2 ng/g (乾燥重量) でのコントロールサンプルの PFAS の平均回収率は許容範囲内であり、6:8 PFPiA (67%)、8:8 PFPiA (69%)、FOSAA (44%)、3:3 FTCA (172%) を除いては 70 ~ 130% の範囲でした。これらの化合物は、実際のバイオソリッドサンプルでは頻繁に検出されませんでした。メソッドブランクは、すべての事例で検出限界未満 (<LOD) でした。

6495 トリプル四重極 LC/MS システムを装備した 1290 Infinity II LC を使用した PFAS の LC/MS/MS 分析の代表的なクロマトグラフィー性能や、機器検出限界 (IDL)、メソッド検出限界 (MDL) は、アジレントのアプリケーションノート『Analysis of >50 Legacy and Emerging PFAS in Water Using the Agilent 6495 Triple Quadrupole LC/MS』(Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS を使用した水中の 50 種類を超えるレガシーおよび新規 PFAS の分析)<sup>8</sup> に記載されています。

PFAS グループ/クラス	略語	N	Det	% Det.	平均 (ng/g)	標準偏差	最小 (ng/g)	中央値 (ng/g)	最大 (ng/g)
パーフルオロオクタンスルホ - - アミド (FOSA) - アミドエタノール (FOSE) - アミド酢酸 (FOSSA)	FOSA	17	7	41	0.5	0.9	ND	ND	3.0
	MeFOSA	17	2	12	<MRL	0.1	ND	ND	0.4
	EtFOSA	17	2	12	<MRL	0.1	ND	ND	0.30
	MeFOSE	17	14	82	3.6	6.7	ND	1.9	29
	EtFOSE	17	5	29	3.8	14	ND	ND	57
	FOSAA	17	10	59	1.2	1.6	ND	0.3	4.6
	MeFOSAA	17	13	76	6.0	14	ND	1.6	56
EtFOSAA	17	12	71	6.3	13	ND	1.6	50	
SAmPAP	diSAmPAP	17	8	47	0.7	2.3	ND	ND	9.5
フッ素テロマーカルボン酸 (FTCA)	3:3 FTCA	16	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	5:3 FTCA	17	15	88	16	21	ND	4.6	61
	7:3 FTCA	17	16	94	12	13	ND	6.9	41
フッ素テロマースルホン酸 (FTSA)	4:2 FTSA	16	0	0	<MRL	0.0	ND	ND	ND
	6:2 FTSA	17	6	35	0.4	0.9	ND	ND	3.5
	8:2 FTSA	16	5	31	0.7	1.3	ND	ND	4.0
	10:2 FTSA	17	11	65	0.7	0.7	ND	0.30	1.9
二置換ポリフルオロアルキルリン酸エステル (diPAP)	6:2 diPAP	17	16	94	47	73	ND	32	190
	8:2 diPAP	17	16	94	67	76	ND	40	240
	6:2, 8:2 diPAP	17	16	94	47	73	ND	26	300
$\sum_{11}$ PFCA		19	19	100	39	30	2.3	33	123
$\sum_8$ PFSA		19	19	100	28	50	0.9	11	220
$\sum_3$ PFPiA		17	14	82	0.8	0.8	ND	0.5	2.5
$\sum_3$ PFEC/SA		17	0	0	0.0	0.0	ND	0.0	0.0
$\sum_8$ FOSA/E/AA		17	15	88	19	44	ND	5.9	200
$\sum_1$ SAmPAP		17	8	47	0.6	2.2	ND	0.0	9.5
$\sum_3$ FTCA		17	16	94	24	31	ND	5.7	96
$\sum_4$ FTSA		17	12	71	1.5	2.0	ND	0.5	6.3
$\sum_3$ diPAP		17	16	94	140	190	ND	95	730
$\sum_{44}$ PFAS		19	19	100	260	220	4.2	280	910

### 実際のバイオソリッドサンプルの分析

表 4 は、オーストラリアで収集された 19 個のバイオソリッドサンプルの各ターゲット PFAS の測定濃度、各 PFAS クラスの合計、総 PFAS 合計の統計解析結果をまとめたものです。統計解析メソッドは、Moodie ら<sup>4</sup> によって説明されています。

単一の抽出プロトコルを使用したこのメソッドは、実際のサンプル中の 44 種類の PFAS の多成分同時定量に非常に有効であることが分かりました。9 つのクラスのターゲット PFAS はすべて、19 個のバイオソリッドサンプルすべてで測定可能なレベルで検出されました。 $\Sigma_{44}$ PFAS の平均濃度は 260 ng/g (中央値 280 ng/g) で、4.2 から 910 ng/g の広い範囲でした。PFCA と PFSA が最も一般的で、すべてのサンプルで検出されました。diPAP がサンプルの 94 % で検出され、全般的に最高濃度で存在していました。PFPIa および、FOSA、SAmPAP、PFEC/SA はまれにしか検出されず、存在した場合は 3 ng/g 未満で測定され、これらを合わせた  $\Sigma_{44}$ PFAS への寄与は 1.5 % 未満でした。

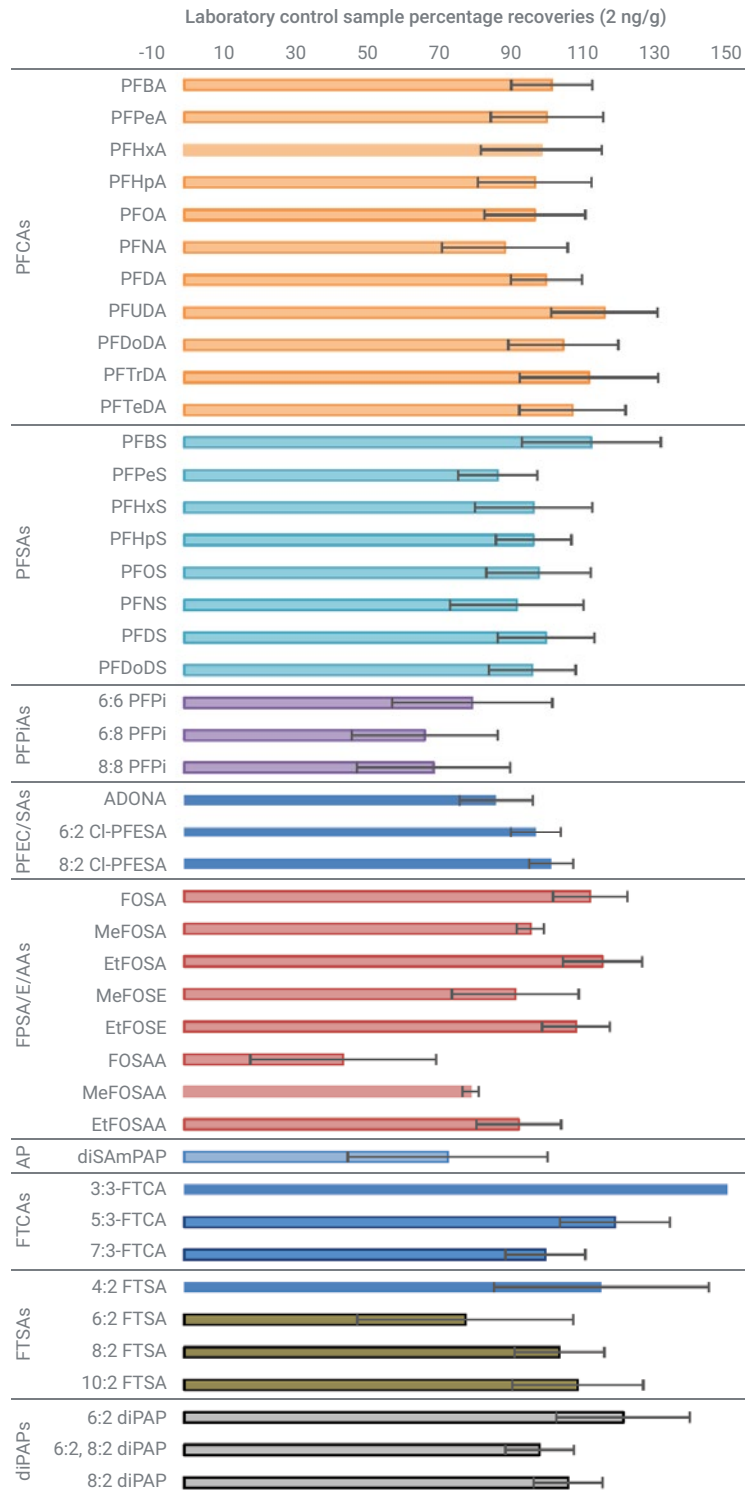


図 1. 2 ng/g dw でスパイクしたコントロールサンプルの平均回収率と標準偏差 (n = 3)



## 結論

本アプリケーションノートでは、Agilent 6495 トリプル四重極 LC/MS システムに組み合わせた Agilent 1290 Infinity II LC を使用して、9 つのサブクラスにまたがる 44 種類の PFAS をバイオソリッドから抽出および定量するためのシンプルで堅牢な手順を説明しました。このメソッドは、6:8 PFPiA (67 %)、8:8 PFPiA (69 %)、FOSAA (44 %)、3:3 FTCA (172 %) を例外として（これらは、実際のバイオソリッドサンプルでは頻繁に検出されなかった化合物です）、2 ng/g（乾燥重量）のコントロールサンプルで 70 ~ 130 % の範囲の PFAS の許容可能な回収率を実現しました。さらにこのメソッドは、実際のサンプル中の PFAS の多成分同時定量に適していることがわかりました。単一の抽出プロトコルを使用して、分析された 19 個のバイオソリッドサンプルすべてで、44 種類のターゲット PFAS すべてが測定可能なレベルで検出されました。総じて、アジレントのソリューションは、実際のバイオソリッドサンプルで優れた回収率を達成し、全体的な適用性を示しました。

## 参考文献

1. United States Environmental Protection Agency. Research on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS). Retrieved October 11, 2017. <https://www.epa.gov/chemical-research/research-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>
2. Washington, J. W. et al. Concentrations, Distribution, and Persistence of Perfluoroalkylates in Sludge-Applied Soils near Decatur, Alabama, USA *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 22, 8390–8396
3. Yoo, H. et al. Quantitative determination of perfluorochemicals and fluorotelomer alcohols in plants from biosolid-amended fields using LC/MS/MS and GC/MS. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 7985e7990.
4. Damien Moodie, D. et al. Legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in Australian biosolids, *Chemosphere* May **2021**, 270, 129143.
5. Wang, Z. et al. A never-ending story of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *Environmental Science & Technology* **2017**, 51, 2508–2518.
6. Wellington Laboratories. Reference and Handling Guide: Perfluoroalkyl Compounds. **2018**.
7. Houde, M. et al. Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40(13), 4138–4144.
8. Coggan, T. L. et al. Analysis of >50 Legacy and Emerging PFAS in Water Using the Agilent 6495B Triple Quadrupole LC/MS. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-0919EN. May **2019**.
9. Coggan, T. L. et al. A Single Analytical Method for the Determination of 53 Legacy and Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous Matrices. *Anal. Bioanal. Chem.* **2019a**. 411, 3507e3520.

ホームページ

[www.agilent.com/chem/jp](http://www.agilent.com/chem/jp)

カスタムコンタクトセンター

**0120-477-111**

[email\\_japan@agilent.com](mailto:email_japan@agilent.com)

本製品は一般的な実験用途での使用を想定しており、医薬品医療機器等法に基づく登録を行っておりません。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。

アジレント・テクノロジー株式会社  
© Agilent Technologies, Inc. 2021  
Printed in Japan, August 10, 2021  
5994-3920JAJP  
DE44405.4964467593