

# 大気中イオン性及び中性PFAS捕集サンプラーの基礎評価

## Basic evaluation of air sampler for ionic and neutral PFAS analysis

○高原玲華<sup>1</sup>、国枝巧<sup>1</sup>、高柳学<sup>1</sup>、石井一行<sup>1</sup>、林田寛司<sup>1</sup>、島村紘大<sup>2</sup>、横井誠<sup>2</sup>、岩元寛司<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>ジーエルサイエンス株式会社、<sup>2</sup>フタムラ化学株式会社、<sup>3</sup>株式会社ジャパンユーティエス

### はじめに

有機フッ素化合物であるPFASは、環境汚染物質として広く知られるようになり、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）やペルフルオロオクタン酸（PFOA）だけでなく、その類縁化合物や前駆物質、分解物質を含めた多くのPFASを対象とした実態調査が望まれている。環境試料においては、水や土壌中の分析方法が検討されているが<sup>1), 2)</sup>、大気中PFASの分析事例は少ない。本発表では、過去に報告されている、カスケードインパクトと3種類の捕集剤を使用した大気中の粒子中及びガス態 PFASの同時捕集法<sup>3), 4), 5)</sup>をベースに、大気中のPFAS捕集用として設計したサンプラー（FM4）の基本性能を評価した。

### サンプラーの概略および評価方法

FM4は、Fig.1に示す通り、カスケードインパクトと複数の捕集材で構成されており、毎分20 Lで大気を吸引することで、大気中の粒子状物質とガス態のPFASを同時に捕集することができる。カスケードインパクト部では、粒子状物質捕集用の石英繊維フィルター（QFF）を使用して、粒子を10 µm以上（1 段階）、2.5 ~ 10 µm（2 段階）、1.0 ~ 2.5 µm（3 段階）の3つのサイズに分離捕集する。カスケードインパクトを通過した微粒子およびガス態PFASは、ポリウレタンフォーム（PUF）および活性炭繊維ディスク（GAIC）で捕集される。サンプラーの評価に使用したPFASは、Table 1に示すイオン性および中性PFASを選定し、以下の3項目の評価を実施した。

#### 1. 捕集材のブランク試験

3種類の捕集材をそれぞれFig. 2に示す有機溶媒で抽出し、GC-MS/MS及びLC-MS/MSで分析した。

#### 2. 捕集材への添加回収試験

捕集材にPFASの混合標準液及び内部標準液を添加して、Fig. 2に示す有機溶媒で抽出し、GC-MS/MS及びLC-MS/MSで分析した。

#### 3. サンプリング操作を伴う添加回収試験

FM4に3種類の捕集材をセットし、内部標準液を添加した後、ロウボリウムサンプラー-LVS-30（柴田化学社製）を用いて毎分20 Lの速度で24時間大気吸引した。捕集後は、Fig. 2に示す有機溶媒で抽出し、GC-MS/MS及びLC-MS/MSで分析した。

Table 1 Measurement target substance for PFAS

|           | Group                  | Compounds |
|-----------|------------------------|-----------|
| イオン性 PFAS | ペルフルオロアルキルサルホン酸        | PFSA's    |
|           | ペルフルオロアルキルカルボン酸        | PFCa's    |
|           | フルオロテトラメスルホン酸          | FTSA's    |
|           | フルオロテトラメス不飽和カルボン酸      | FTUCA's   |
|           | ペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸    | FOSAAs    |
| 中性 PFAS   | ペルフルオロオクタンスルホンアミド      | FOSA's    |
|           | ペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール | FOSA's    |
|           | フルオロテトラメスアルコール         | FTOH's    |
|           | フルオロテトラメスエーテル          | FTI's     |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | FTI's     |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | FDIA's    |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | PFBD's    |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | PFBD's    |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | PFBD's    |
|           | フッ素化エーテルアルコール          | PFBD's    |

### 分析方法

#### LC-MS/MSによるイオン性PFASの分析

使用した分析機器、カラムおよび分析条件は、Table 2およびTable 3に、クロマトグラムはFig. 3およびFig. 4に示した。LCシステムや移動相からの汚染によるバックグラウンドの影響を低減するために、高純度活性炭繊維ディスクを充填したディレイカラム、Delay Column for PFAS（GL Sciences Inc.）をインジェクターとポンプの間に接続した。混合標準溶液及び内部標準液は、Cambridge Isotope Laboratories製、WELLINGTON LABORATORIES製を用いた。検量線は、各成分が0.1、0.5、1、5、5 ng/mLになるように調製し、内部標準溶液は、各検量線サンプルに1 ng/mLになるように調製した。オートサンプラーのバイアルには高純度ポリプロピレンバイアル（GL Sciences Inc.）を使用し、キャップは、シリコンとアルミシートの二層のセパタが組み込まれたもの（GL Sciences Inc.）を使用した。

Table 2 LC-MS/MS Conditions

| System           | Agilent1260 Infinity II Prime LC System                                          | System                 | Agilent Ultivo Triple Quadrupole LC/MS system |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------|
| Column           | InertSustain AQ-C18 (GL Sciences Inc.)<br>1.9 µm, 2.1 mm I.D. × 100 mm           | Ionization Mode        | AJS (Negative)                                |
| Delay Column     | Delay Column for PFAS 3.0 × 30 mm (GL Science Inc.)                              | Drying Gas Temp.       | 300 °C                                        |
| Mobile Phase (A) | 2 mmol/L aqueous ammonium acetate solution                                       | Drying Gas Flow Rate   | 10 L/min                                      |
| Mobile Phase (B) | Acetonitrile                                                                     | Sheath Gas Temp.       | 400 °C                                        |
| Gradient         | Time (min)<br>0 1.5 10 11.1 15<br>A % 90 70 0 0 90 90<br>B % 10 30 100 100 10 10 | Sheath Gas Flow Rate   | 12 L/min                                      |
| Flow Rate        | 0.3 mL/min                                                                       | Nozzle Voltage         | 0 V                                           |
| Injection Volume | 2 µL                                                                             | Nebulizer gas pressure | 50 psi                                        |

Table 3 Example of MRM Transition and Collision Energy (CE) of Ionic PFAS for LC-MS/MS

| No.  | Compounds                             | Precursor Ion | Production Ion |      | Collision energy(eV) |      | RT(min)                                | No.                                  | Compounds                            | Precursor Ion | Production Ion |       | Collision energy(eV) |       | RT(min) |
|------|---------------------------------------|---------------|----------------|------|----------------------|------|----------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------|----------------|-------|----------------------|-------|---------|
|      |                                       |               | M1M1           | M1M2 | M1M1                 | M1M2 |                                        |                                      |                                      |               | M1M1           | M1M2  | M1M1                 | M1M2  |         |
| 1    | PFPA                                  | 163           | 119            | 17   | 10                   | 2.46 | 17                                     | N-MeFOSA                             | 570                                  | 419           | 483            | 20    | 16                   | 8     |         |
| E-1  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFBA    | 217           | 172            | 6    | 4.61                 | E-14 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDA     | 519                                  | 474                                  | 8             | 8.07           |       |                      |       |         |
| 2    | PFBA                                  | 213           | 169            | 6    | 4.61                 | 18   | PFDA                                   | 513                                  | 469                                  | 269           | 6              | 18    | 8.08                 |       |         |
| E-2  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFPeA   | 268           | 223            | 4    | 5.41                 | E-15 | d <sub>2</sub> -N-EtFOSA               | 589                                  | 419                                  | 20            | 8.21           |       |                      |       |         |
| 3    | PFPeA                                 | 263           | 219            | 6    | 5.41                 | 19   | 10:2-FTUCA                             | 557                                  | 493                                  | 243           | 16             | 44    | 8.21                 |       |         |
| 4    | PFPS                                  | 249           | 99             | 80   | 30                   | 45   | 5.5                                    | 20                                   | N-EtFOSA                             | 584           | 419            | 483   | 20                   | 8.21  |         |
| E-3  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxA   | 318           | 273            | 4    | 6.04                 | E-16 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOS     | 507                                  | 80                                   | 58            | 8.41           |       |                      |       |         |
| 5    | PFHxA                                 | 313           | 269            | 119  | 6                    | 22   | 6.04                                   | 21                                   | PFOS                                 | 499           | 80             | 60    | 55                   | 8.41  |         |
| E-4  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFBS    | 302           | 80             | 90   | 40                   | 6.27 | E-17                                   | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFUnDA | 570                                  | 525           | 8              | 8.51  |                      |       |         |
| 6    | PFBS                                  | 299           | 80             | 99   | 40                   | 34   | 6.27                                   | 22                                   | PFUnA                                | 563           | 519            | 269   | 7                    | 16    | 8.51    |
| E-5  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -HFPO-DA | 287           | 169            | 4    | 6.29                 | 23   | SCl-PFOS                               | 531                                  | 351                                  | 83            | 28             | 32    | 8.78                 |       |         |
| 7    | HFPO-DA                               | 285           | 169            | 185  | 4                    | 16   | 6.29                                   | E-18                                 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoDA | 615           | 570            | 8     | 8.94                 |       |         |
| E-6  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHpA   | 367           | 322            | 8    | 6.6                  | 24   | PFDoA                                  | 613                                  | 569                                  | 319           | 9              | 22    | 8.95                 |       |         |
| 8    | PFHpA                                 | 363           | 319            | 169  | 6                    | 18   | 6.61                                   | 25                                   | PFDS                                 | 599           | 80             | 99    | 65                   | 60    | 9.26    |
| 9    | ADONA                                 | 377           | 251            | 85   | 8                    | 40   | 6.81                                   | 26                                   | PFTrA                                | 663           | 619            | 169   | 9                    | 29    | 9.35    |
| 10   | 6:2 FTs                               | 427           | 407            | 81   | 23                   | 44   | 6.85                                   | E-19                                 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFOSA  | 506           | 78             | 49    | 9.74                 |       |         |
| E-7  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2FTS  | 429           | 409            | 24   | 6.86                 | 27   | POSA                                   | 498                                  | 78                                   | 169           | 75             | 9.76  |                      |       |         |
| E-8  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFODA   | 421           | 376            | 8    | 7.12                 | E-20 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTrA    | 715                                  | 670                                  | 7             | 9.76           |       |                      |       |         |
| 11   | PFODA                                 | 413           | 369            | 169  | 10                   | 15   | 7.12                                   | 28                                   | PFTrA                                | 713           | 669            | 169   | 10                   | 33    | 9.77    |
| E-9  | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -FOUEA   | 450           | 394            | 16   | 7.29                 | E-21 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2diPAP | 993                                  | 545                                  | 19            | 10.42          |       |                      |       |         |
| 12   | FOUEA                                 | 457           | 393            | 343  | 12                   | 44   | 7.29                                   | 29                                   | 8:2 diPAP                            | 989           | 97             | 543   | 45                   | 28    | 10.43   |
| E-10 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxS   | 402           | 80             | 99   | 65                   | 7.43 | E-22                                   | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFHxDA | 815                                  | 770           | 12             | 10.46 |                      |       |         |
| 13   | PFHxS                                 | 399           | 80             | 99   | 53                   | 45   | 7.4                                    | 30                                   | PFHxDA                               | 813           | 769            | 219   | 12                   | 32    | 10.47   |
| E-11 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFNA    | 472           | 427            | 8    | 7.61                 | 31   | PFODA                                  | 913                                  | 869                                  | 169           | 11             | 10.46 |                      |       |         |
| 14   | PFNA                                  | 463           | 419            | 219  | 10                   | 18   | 7.61                                   | E-23                                 | d <sub>2</sub> -N-MeFOSA             | 515           | 169            | 30    | 11.03                |       |         |
| E-12 | <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2FTSA | 529           | 509            | 27   | 7.79                 | 32   | N-MeFOSA                               | 512                                  | 169                                  | 219           | 27             | 11.04 |                      |       |         |
| 15   | 8:2 FTSA                              | 527           | 507            | 81   | 28                   | 55   | 7.8                                    | E-24                                 | d <sub>2</sub> -N-EtFOSA             | 531           | 169            | 30    | 11.36                |       |         |
| 16   | PFHxS                                 | 469           | 80             | 99   | 55                   | 51   | 7.94                                   | 33                                   | N-EtFOSA                             | 526           | 219            | 169   | 23                   | 11.37 |         |
| E-13 | d <sub>2</sub> -N-MeFOSA              | 573           | 419            | 20   | 7.99                 |      |                                        |                                      |                                      |               |                |       |                      |       |         |

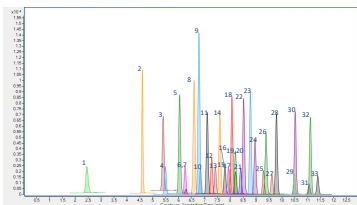


Fig. 3 MRM Chromatogram of 33 Ionic PFAS

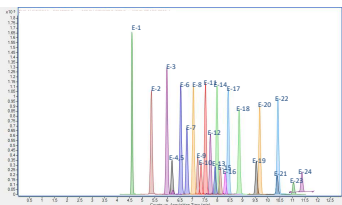


Fig. 4 MRM Chromatogram of 24 Internal Standard

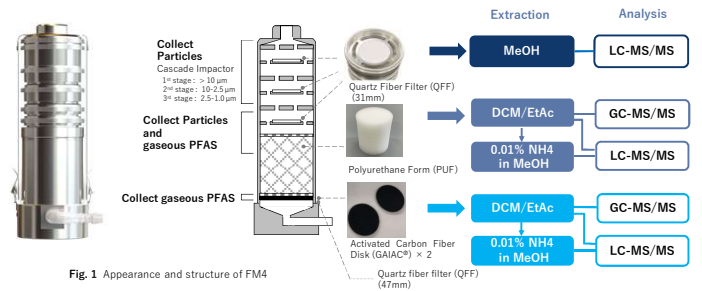


Fig. 1 Appearance and structure of FM4

Fig. 2 Extract Procedure from collector

### GC-MS/MSによる中性PFASの分析

分析カラムは、ポリエチレングリコールを液相とする高極性カラムInertCap Pure-WAX (GL Sciences Inc.)とDB-WAX (Agilent Technologies, Inc)を使用した。その他の分析条件はTable 4およびTable 5に、クロマトグラム例をFig. 5に示す。混合標準液と内部標準液は、Cambridge Isotope Laboratories製、WELLINGTON LABORATORIES製、Biosynth Carboxynth, Santa Cruz Animal Health製、Sigma-Aldrich製を用いた。検量線は、各成分が0.1、0.5、1、5、10、50 ng/mLになるよう調製し、内部標準溶液は、各検量線サンプルに10 ng/mLになるよう調製した。

Table 4 GC-MS Conditions

| System           | 8890/7010B Triple quadrupole GC/MS (Agilent Technologies, Inc)                               |
|------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Column           | InertCap Pure-WAX (GL Sciences Inc.)<br>0.25 mm I.D. × 30 m, df = 0.25 µm                    |
| Injection        | Splitless                                                                                    |
| Injection Vol.   | 2 µL, 200 °C                                                                                 |
| Carrier Gas      | He, 1.2 mL / min                                                                             |
| Column Temp.     | Rate (°C / min) Temp (°C) Hold (min)<br>0 40 2<br>5 70 0<br>3 100 0<br>20 170 0<br>20 250 20 |
| Ion Source Temp. | 320 °C                                                                                       |
| Ion mode         | EI                                                                                           |
| Mode             | MRM                                                                                          |

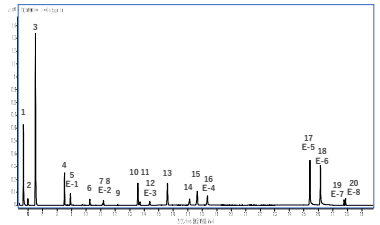


Fig. 5 MRM Chromatogram of Neutral PFAS

Table 5 Example of Instrumentation and Parameters for GC-MS/MS

| No. | Compounds | R.T.  | Transition 1 | CE | Transition 2 | CE | No. | Compounds                                                | R.T.  | Transition 1 | CE | Transition 2 | CE |
|-----|-----------|-------|--------------|----|--------------|----|-----|----------------------------------------------------------|-------|--------------|----|--------------|----|
| 1   | BTBFB     | 5.68  | 292>213      | 26 | 294>213      | 18 | 15  | PFODI                                                    | 17.66 | 527>127      | 14 | 381>69       | 60 |
| 2   | 6:2FTI    | 5.99  | 474>263      | 28 | 327>181      | 16 | 16  | 10:2 FTOH                                                | 18.36 | 505>69       | 60 | 131>69       | 60 |
| 3   | BPFP      | 6.51  | 248>167      | 24 | 248>117      | 22 | 17  | N-EtFOSA                                                 | 25.42 | 448>69       | 60 | 131>69       | 28 |
| 4   | 8:2FTI    | 8.51  | 574>427      | 8  | 547>313      | 20 | 18  | N-MeFOSA                                                 | 26.15 | 448>428      | 12 | 131>69       | 28 |
| 5   | 4:2 FTOH  | 8.91  | 195>127      | 10 | 195>77       | 26 | 19  | N-MeFOSE                                                 | 27.18 | 526>462      | 18 | 462>93       | 28 |
| 6   | PFdI      | 10.25 | 219>69       | 28 | 169>69       | 16 | 20  | N-EtFOSE                                                 | 27.88 | 540>69       | 54 | 540>448      | 20 |
| 7   | 6:2 FTOH  | 11.13 | 295>77       | 26 | 344>95       | 24 | E-1 | d <sub>2</sub> -4:2 FTOH                                 | 8.88  | 199>130      | 6  | 248>130      | 8  |
| 8   | 4:3 FTOH  | 11.20 | 195>175      | 8  | 195>95       | 24 | E-2 | d <sub>2</sub> - <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -6:2 FTOH  | 11.09 | 298>129      | 6  | 348>96       | 22 |
| 9   | 10:2FTI   | 12.17 | 527>481      | 8  | 527>145      | 10 | E-3 | d <sub>2</sub> - <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -8:2 FTOH  | 14.32 | 409>69       | 60 | 448>129      | 4  |
| 10  | 6:3 FTOH  | 13.70 | 295>275      | 8  | 295>181      | 24 | E-4 | d <sub>2</sub> - <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -10:2 FTOH | 18.30 | 515>96       | 19 | 495>69       | 28 |
| 11  | PFBuDiI   | 13.56 | 327>181      | 8  | 327>69       | 60 | E-5 | d <sub>2</sub> -N-EtFOSA                                 | 25.36 | 433>114      | 28 | 433>413      | 16 |
| 12  | 8:2 FTOH  | 14.39 | 396>127      | 12 | 131>69       | 22 | E-6 | d <sub>2</sub> -N-MeFOSA                                 | 26.08 | 450>430      | 12 | 450>380      | 18 |
| 13  | PFHxDiI   | 15.61 | 177>127      | 28 | 281>181      | 22 | E-7 | d <sub>2</sub> -N-MeFOSE                                 | 27.71 | 465>415      | 14 | 530>465      | 16 |
| 14  | 8:3 FTOH  | 17.13 | 395>95       | 12 | 131>69       | 20 | E-8 | d <sub>2</sub> -N-EtFOSE                                 | 27.81 | 449>428      | 14 | 449>378      | 20 |

### 結果と考察

- 捕集材のブランクは、一部のPFCAS、PFBS、BPFP等を除き、定量下限値以下であった。
- 捕集材への添加回収試験における回収率は、PUFの<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHxDA、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-PFHpAと<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-HFPO-DAを除き70~120%の範囲であり、これらは長鎖になるほど回収率が向上する傾向が見られた（Fig. 6）。
- サンプリング操作を伴う添加回収試験における回収率は、ほとんどの化合物で70~120%の範囲であった（Fig. 7）。これらの結果から、FM4は、大気中のイオン性および中性PFASを捕集、定量することが可能であることを確認した。

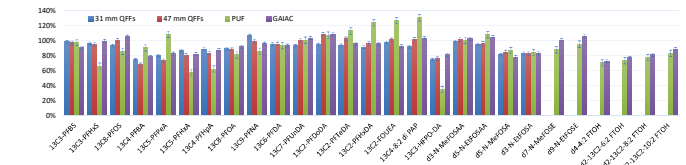


Fig. 6 Material Recovery (%) of Surrogate Standard for Each Material (n = 5)

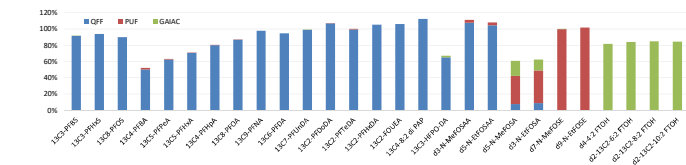


Fig. 7 Recovery (%) of Surrogate Standard Sampling for 24 Hours (n = 6)

The data shown Fig.6 and Fig.7 are the result of using the LC-MS / MS system composed of Agilent 1260 and Agilent Ultivo Triple Quadrupole, and GCMS-TQ8050 (Shimadzu).

### 謝辞

本研究の一部は、(独)環境再生保全機構の環境研究総合推進費(1G-2102)により実施した。本検討を実施するにあたり、標準物質をご提供頂いた大塚薬業株式会社の藤峰様、渋谷様、サンプリングポンプをご提供頂いた柴田化学株式会社の柿田様に深く感謝する。

### 参考文献

- ISO 21675:2019. Water Quality. Determination of Polyfluorinated Alkyl Substances (PFAS) in Water d Method Using Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS / MS).
- Yamazaki E.; Taniyasu S.; Wang X.; Yamashita N. Per- and polyfluoroalkyl substances in surface water, gas, and particle in open ocean and coastal environment. Chemosphere. 2021, 272, 129869.
- Yu, N.; Wen, H.; Wang, X.; Yamazaki, E.; Taniyasu, S.; Yamashita, N.; Yu, H.; Wei S. Non-target discovery of per- and polyfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter and gaseous phase using cryogenic air sampler. Environ. Sci. Technol. 2020, 54 (6), 3103-3113.
- Lin H.; Taniyasu S.; Yamazaki E.; Wei S.; Wang X.; Gai N.; Kim J.; Eun H.; Lam P.; Yamashita N. Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Air Particles of Asia: Levels, Seasonality, and Size-dependent Distribution. Environ. Sci. Technol. 2020, 54 (22), 14182-141191.
- Wu R.; Lin H.; Yamazaki E.; Taniyasu S.; Söregård M.; Ahrens L.; Lam P.; Eun H.; Yamashita N. Simultaneous Analysis of neutral and ionizable per- and poly fluoroalkyl substances in air. Chemosphere. 2021, 280, 130607.

