

高分解能 GC/Q-TOF を用いた土壌および エンバク中の PFAS などの環境汚染物質の 分析

著者

Luann Wong, Gabrielle Black,
and Thomas Young
Department of Civil and
Environmental Engineering,
University of California, Davis

Sofia Nieto, Matthew
Giardina, Matthew Curtis, and
Tarun Anumol
Agilent Technologies, Inc.

概要

土壌はペル/ポリフルオロアルキル化合物 (PFAS)¹ の主要な環境リポジトリの 1 つで、土壌に含まれる PFAS が、地下水や食品の汚染につながる可能性があります。現在の PFAS メソッドでカバーされる PFAS は通常、40 ~ 80 種類にとどまり、マスバランス研究によると、多くの環境サンプルで PFAS の存在が大幅に過小評価されています。^{2,3} さらに、液体クロマトグラフィー / 質量分析法 (LC/MS) は、PFAS の一部の揮発性クラスの分析において、かなりの制約を課されているため、ここでは、ガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (GC/MS) を重要な相補的技術として考慮する必要があります。

この研究では、Agilent 7250 ガスクロマトグラフィー / 四重極飛行時間型質量分析計 (GC/Q-TOF) を用いた、土壌および植物中の PFAS の抽出と分析に対するさまざまなアプローチを解説します。PFAS をはじめとする環境汚染物質は、これらの汚染物質の精密質量パーソナル化合物データベースライブラリ (PCDL) をベースにしたターゲットスクリーニング手法により検出されました。また、土壌と植物サンプルからは、ポリ塩化ビフェニル (PCB)、ポリ臭化ジフェニルエーテル (PBDE)、難燃剤など、広範な汚染物質も同定されました。その際、ノンターゲットスクリーニングと大規模なユニットマス NIST23 ライブラリが用いられました。

はじめに

PFAS は生体内蓄積の可能性がある残留性合成有機汚染物質です。⁴ 米国環境保護庁 (EPA) が精査した PFAS 物質のリストには、現在、どこにでもあるフルオロテロマーアルコール (FTOH) などの揮発性 PFAS から、最も頻繁に検出されるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) やペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) を含む長鎖 PFAS まで、構造に基づく 8,000 種類近くの PFAS 化学物質が記載されています。⁵ 長鎖 PFAS が段階的に生産中止の方向へ進んでいく一方で、より揮発性の高い PFAS の方が毒性が低いという想定で、鎖長の短い PFAS の生産が増えています。6:2 FTOH など鎖長の短い PFAS を、確立されたメソッドを用いた LC/MS で検出することはさらに難しく、最近の研究では、このような PFAS も同じくらいの毒性を持つことが指摘されています。^{6,7}

土壌は PFAS だけではなく、他の多くの残留性環境汚染物質もため込むため、地下水、大気、生物の汚染の一因となる可能性があります。したがって、このような汚染物質の発生源や移動をよりよく理解するために、Agilent 7250 GC/Q-TOF を用いて、土壌と植物抽出物の両方を分析しました。

PFAS 検出の感度を最大化するため、PFAS 精密質量ライブラリをベースにしたターゲットスクリーニングアプローチを使用しました。この研究で使用した PFAS PCDL には、リテンションタイム (RT) およびリテンションインデックス (RI) とともに、150 を超える電子イオン化 (EI) PFAS スペクトルが含まれていますが、これについては別のアプリケーションノートで説明されています。⁸

PFAS のほか、多くの残留性汚染物質を土壌と植物の両方で同定しましたが、そこではターゲットとノンターゲットの両方のスクリーニングワークフローを使用しました。このような汚染物質には、農薬、多環芳香族炭化水素 (PAH)、PCB、PBDE、難燃剤などが含まれます。

実験手法

サンプル収集

土壌とエンバクは、カリフォルニア州にある、以前からバイオソリッドを受け入れてきた 2 つの畑 (F1 と F2) でサンプリングしました。土壌サンプルはバイオソリッドの使用前に採取しました (使用前ということで PreA とラベリングしました)。また、USDA オーガニック認証された (Org) 畑でも、その一面に堆肥 (Comp) および堆肥と石灰 (C&L) を撒く前にサンプリングを行いました。堆肥も採取しました。土壌は収穫時にもサンプリングしました (Hvst)。エンバクは土壌サンプルと同じ地域で採取しました。

サンプル前処理

土壌と植物のサンプルについては、液体注入のために塩化メチレンで抽出 (DCM)、またはヘッドスペース固相マイクロ抽出 (HS-SPME) を行いました。DCM 抽出では、土壌を 2 g 計量して 50 mL のガラス製遠心分離チューブに入れ、5 mL の DCM を加えました。サンプルの入った 50 mL 遠心分離チューブを、振動する Heidolph Multi Reax 試験管シェーカーを使い、スピードを 5 に設定して 5 分間ボルテックスし、3,000 rpm で 5 分間遠心分離しました。抽出物の上澄み約 0.5 mL を 2 mL のオートサンプリャルに移しました。茎、葉、種子、種子のさやを含む植物サンプルは、全体を 2 ~ 5 mm の切片に切断しました。その後、土壌と同じ方法で、植物サンプル 2 g を塩化メチレンで抽出しました。それぞれのセットのメソッドブランクサンプルも作成しました。

HS-SPME では、土壌 (2 g) と細かく刻んだ植物 (1 g) を 20 mL のヘッドスペースバイアルに移し、土壌のバイアルに 2 mL、植物のバイアルに 3 mL の脱イオン水を加えました。

SPME の条件

HS-SPME には Agilent PAL 3 CTC オートサンブラを使用しました。4 種類のファイバ (Agilent 100 μ m PDMS、95 μ m CWR/PDMS、65 μ m DVB/PDMS、80 μ m DVB/CWR/PDMS。部品番号 5191-5878) の試験を行い、SPME の条件を最適化しました。ファイバのコンディショニングは 300 °C で 5 分間行いました。サンプルを 10 分間平衡化し、SPME ファイバをバイアルのヘッドスペースに挿入しました。抽出を 50 °C で 35 分間、300 rpm (10 秒オン、2 秒オフのサイクルにプログラミング) で行い、GC インレットへのデソープションを 250 °C で 7 分間行いました。GC 注入口には、SPME 分析用の内径 0.75 mm のライナと、耐摩耗性 Merlin マイクロシールセプタを装着しました。

データ取り込み

GC/MS 分析には Agilent 7250 GC/Q-TOF システムを使用しました。すべてのデータ取り込みは、フルスペクトル取り込みモードで行いました。データの取り込みには、2 種類の GC カラムを使用しました。DB-624 は中極性 GC カラムで、GC で検査できる PFAS 化合物に対して最高のリテンションと分離を得られました。PFAS PCDL を使用した PFAS スクリーニングでは、このカラムを使用しました。また、NIST23 ライブラリで EI スペクトルを持つすべての化合物の RI 情報を利用するために、無極性の DB-5ms カラムも使用しました。表 1 にデータ取り込みパラメータの一覧を示します。

表 1. データ取り込みパラメータ

	Agilent DB-5ms	Agilent DB-624
MS	Agilent 7250 GC/Q-TOF	
GC	Agilent 8890 GC	
注入口	マルチモード注入口、Agilent ウルトライナート 4 mm ライナ、シングルテーパライナ (ウール入り)	
注入口温度	70 °C で 0.01 分間、 300 °C /min で 250 °C まで昇温	
注入力	1 µL	
カラム	Agilent J&W DB-5ms ウルトライナート (UI)、 30 m × 0.25 mm、0.25 µm	Agilent DB-624 ウルトライナート、 30 m × 0.25 mm、1.4 µm
オープン温度 プログラム	35 °C で 2 分間、 7 °C /min で 210 °C まで昇温、 20 °C /min で 300 °C まで昇温、 4 分間保持	30 °C で 2 分間、 3 °C /min で 75 °C まで昇温、 2 °C /min で 110 °C まで昇温、 10 °C /min で 210 °C まで昇温、 20 °C /min で 240 °C まで昇温、 2 分間保持
カラム流量	1.2 mL/min 定流量モード	1 mL/min 定流量モード
キャリアガス	ヘリウム	
トランスファライン温度	250 °C	
四重極温度	150 °C	
イオン源温度	200 °C	
イオン化エネルギー	70 eV	
イオン化電流	タイムセグメントにより変動 (0.01 ~ 5 µA)	
スペクトル採取レート	5 Hz	
質量範囲 (チューニング)	50 ~ 1,200 m/z	

データ処理

ノンターゲットワークフローは Agilent MassHunter Unknowns Analysis ソフトウェア (バージョン 12.1) で実行しましたが、ここでは SureMass クロマトグラフィーデコンボリューションと NIST23 EI ライブラリ検索も行われました。化合物の同定の確認には、RI と精密質量情報を使用しました。サスペクト化合物のスクリーニングは、MassHunter 定量分析ソフトウェア (バージョン 12.1) の GC/Q-TOF Screener ツールと、農業および PFAS 用の精密質量ライブラリを使用して行いました。

結果と考察

PFAS の特徴的な EI フラグメンテーション

複雑なマトリックスでの PFAS スクリーニングで効果の見込まれるアプローチに、サスペクト化合物のスクリーニングがあります。これは、このアプローチにより、感度や特異性の高い検出が可能になるからです。高分離能の精密質量 GC/MS を使用する場合、理論上、無限となりうる多数のターゲット化合物のスクリーニングに精密質量ライブラリを使用することにより、このアプローチが大幅に容易になります。したがって、この実験では、土壌と植物のサンプルでの PFAS スクリーニングに、あらかじめ作成しておいた 100 種類を超える揮発性および半揮発性 PFAS 化合物の精密質量 GC/MS PCDL⁶ を使用しました。PCDL の PFAS 化合物クラスには、ヨウ化ペルフルオロアルキル (PFAI)、ヨウ化フルオロテロマー (FTI)、フルオロテロマーアルコール (FTOH)、フルオロテロマーオレフィン (FTO)、フルオロテロマーアクリレート (FTAC)、フルオロテロマーメタクリレート (FTMAC)、フルオロテロマーカルボン酸 (FTCA)、フルオロテロマー不飽和カルボン酸 (FTUCA)、ペルフルオロアルカンシルホンアミド (FASA) などが含まれますが、その多くは GC/MS 分析に適しています。PFAS PCDL には、化学イオン化と比べてより普遍的な技術である電子イオン化 (EI) モードを選択しました。EI はより広い範囲の PFAS 化合物クラスをカバーし、ユーザーは 1 つのデータファイルで他の汚染物質を簡単にスクリーニングできます。EI では、多くの PFAS 化合物をかなり細かくフラグメント化できるにもかかわらず、その大半は GC/Q-TOF サスペクト化合物のスクリーニングアルゴリズム、または手作業で、ターゲットイオンもしくは確認イオンとして選択可能なフラグメントイオンを持っています。各種 PFAS 化合物クラスについて、最も典型的でわかりやすいフラグメントの一部を表 2 に示します。

表 2. EI における揮発性 PFAS の特徴的なフラグメント

特徴的なフラグメント	ニュートラルロス (<i>m/z</i>)	PFAS クラス：それぞれの PFAS クラスで観察されたベースイオン（最大イオン）とそれに対する割合 %							
		FTOH	PFAI	FTI	FTAC	FTMAC	FTO	PFAL	FASA
[M] ⁺	0	-	40	100	30	90	-	-	-
[M-I] ⁺	126.9045	-	100	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-HF] ⁺	38.0168	100	-	-	-	-	-	-	-
[M-CHO-F] ⁺	48.011	-	-	-	-	-	-	90	-
[M-H ₂ O-F-HF-C ₂ H ₂] ⁺	83.0308	80	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-2F] ⁺	56.0074	70	-	-	-	-	-	-	-
[M-C ₂ F ₃] ⁺	118.992	-	-	50	-	-	-	-	-
[M-HF-I] ⁺	146.9107	-	-	50	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-CF ₃] ⁺	87.0058	30	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-2F-CF ₃] ⁺	126.0026	30	-	-	-	-	-	-	-
[M-F] ⁺	18.9984	6	-	-	10	5	5	-	1
[M-CHO-2F] ⁺	66.9995	-	-	-	-	-	-	25	-
[M-SO ₂ -CH ₃] ⁺	78.9854	-	-	-	-	-	-	-	25
[M-H ₂ O-CF ₃] ⁺	68.0074	25	-	-	-	-	-	-	-
[M-HF] ⁺	20.0062	20	-	-	-	-	-	-	-
[M-2F-CF ₃] ⁺	106.992	-	-	-	-	-	20	-	-
[M-H] ⁺	1.0078	15	-	1	-	-	-	-	-
[M-CH ₃] ⁺	15.0235	-	-	-	-	10	-	-	5
[M-H-HF] ⁺	21.0141	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-F-2HF] ⁺	59.0109	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-H ₂ O-F] ⁺	37.009	15	-	-	-	-	-	-	-
[M-CF ₃ -HF] ⁺	89.0014	-	-	10	-	-	5	-	-
[M-F-HF] ⁺	39.0046	-	-	-	-	-	10	-	-
[M-NH ₂ SO ₂] ⁺	79.9806	-	-	-	-	-	-	-	10
[M-C ₂ H ₃ -2F] ⁺	65.0203	-	-	-	-	-	10	-	-
[M-CHO] ⁺	29.0027	-	-	-	-	-	-	5	-
[M-SO ₂ -H] ⁺	64.9697	-	-	-	-	-	-	-	5
[M-SO ₂ -F] ⁺	82.9603	-	-	-	-	-	-	-	5
[M-SO ₂ -CF ₃ -HF] ⁺	152.9633	-	-	-	-	-	-	-	5

土壌分析用 SPME ファイバの選択

4 種類の SPME ファイバ (PDMS、CWR/PDMS、DVB/PDMS、DVB/CWR/PDMS) について、土壌からの揮発性化合物 (PFAS を含む) の抽出能力を評価しました。試験は、同じ場所でサンプリングした土壌 (2 g) を 2 mL の水と混合したものを使用し、同じ SPME 条件下で行いました。試験したファイバそれぞれで生成されたトータルイオンクロマトグラム (TIC) を図 1 に示します。DVB/PDMS ファイバと DVB/CWR/PDMS ファイバの両方とも、かなりの数のピークを生成し、幅広い化合物の抽出能力を有することが分かりました。

また、各ファイバについて、同定可能なピークの数についても評価しました (表 3)。DVB/PDMS と DVB/CWR/PDMS のライブラリヒット数はほぼ同じですが、DVB/CWR/PDMS がわずかに上回っていたためさらなる分析にはこちらを選択しました。

表 3. SPME ファイバの性能。SureMass デコンボリューションアルゴリズムで生成された成分の数と NIST23 ライブラリヒットの数 (ライブラリー致スコアのカットオフは 75) が表示されています。

ファイバの種類	成分数	ヒット数
PDMS	422	228
CWR-PDMS	514	419
DVB-PDMS	687	560
DVB-CWR-PDMS	683	570

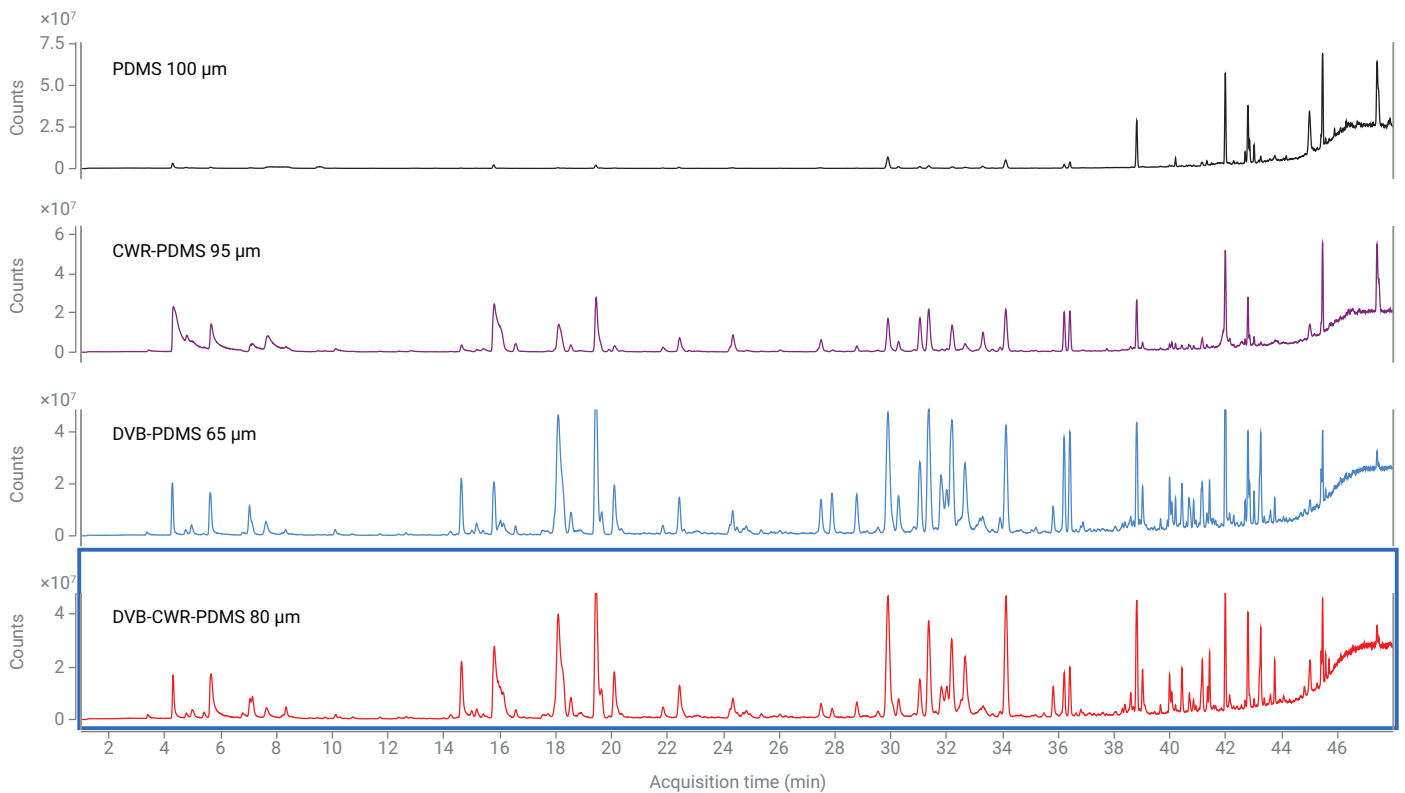


図 1. 土壌サンプルでの SPME ファイバの性能

精密質量 PFAS ライブラリ使用による土壌および植物サンプル中の揮発性 PFAS の検出

GC/Q-TOF に精密質量 PFAS PCDL を用いた PFAS 検出では、中極性 DB-624 GC カラム（詳細については表 1 参照）を使用しました。

土壌と植物のサンプルからの PFAS の同定には、GC/Q-TOF Screener を用いたターゲット手法と、Unknowns Analysis ソフトウェアを用いたノンターゲット手法の両方を使用しました。ノンターゲット分析には、再注入を行うことなく、精密質量ライブラリと、NIST のような大規模で包括的な公開ライブラリの両方を同時に汚染物質のスクリーニングに使用できるという利点があります。

ターゲットを絞り、PCDL をベースとしてサスペクト化合物をスクリーニングするアプローチは、MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアだけを用いて行われるもので、以前詳しく説明しました^{9,10}が、このアプローチには利点があります。例えば、感度に優れていますし、データ分析のメソッド設定と結果のバリデーションの柔軟性が高く、高度な自動化が可能になります。また、バリデーションでは、報告前の人間の関与が必要最低限で済みます。これにより、ターゲット分析では、ユーザーにとって、非常に効果的な時短ツールとなります。

SPME のデータを分析したところ、PFAS 化合物がいくつか検出されました。GC/Q-TOF Screener を用い、いくつかの土壌および植物のサンプルで同定された化合物の例を図 2 に示します。この化合物は揮発性 6:2 フルオロテロマーアルコールで、環境マトリックスでよく検出されるものですが、微量であるため、ノンターゲットアプローチでは見つかりませんでした。

サンプル: 土壌、F1

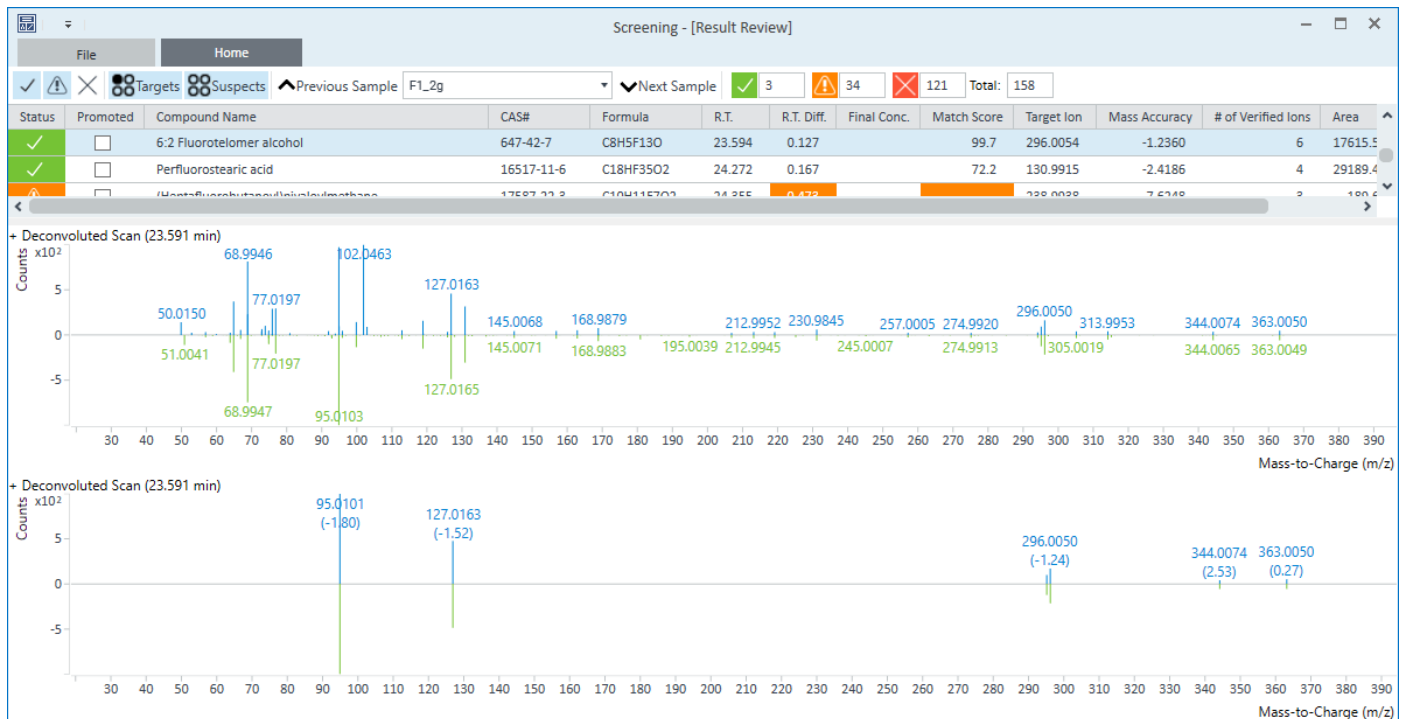


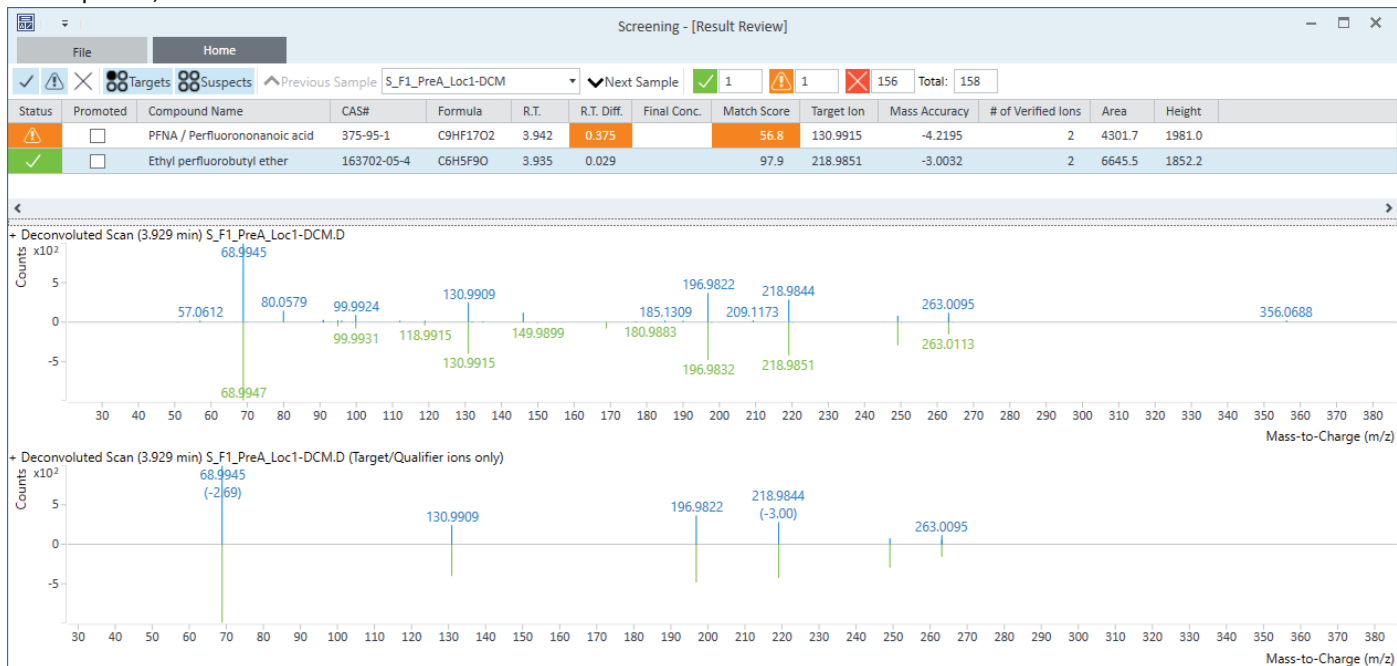
図 2. SPME および PFAS PCDL ベースのスクリーニングアプローチを使用して、土壌から検出された 6:2 FTOH。上のミラープロットは、PFAS PCDL からのスペクトルに対するデコンボリューション後の化合物のスペクトルです。下のミラープロットは、ターゲットイオンと確認イオンだけを示しています。

ノンターゲット分析を行うとき、クロマトグラフィーデコンボリューションでは、SureMass アルゴリズムが使用されます。これは高分離能 EI データ向けに最適化されていて、高速、高感度、スペクトル抽出の整合性が保証されています。サスペクト化合物のスクリーニングアプローチは最も感

度が高く、より多くの PFAS 化合物を検出できましたが、量の多い PFAS の 1 つはどちらのアプローチでも検出されました (図 3A と 3B)。

土壌と植物のサンプルで同定された PFAS 化合物はすべて、PFAS PCDL を照合することにより検出されました。

A Sample: soil, PreA F1



B Sample: soil, PreA F1

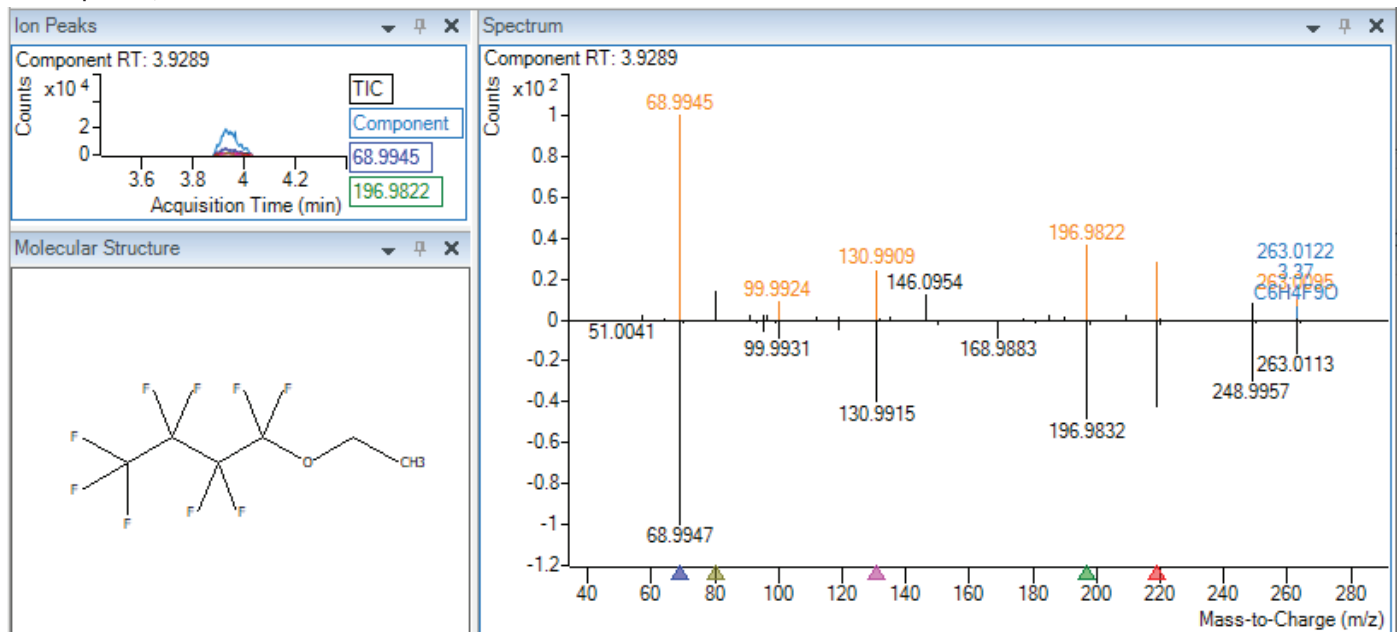


図 3. DCM 土壌抽出物から同定された PFAS (エチルパーフルオロブチルエーテル)。PFAS PCDL を、ターゲットスクリーニング (A)、および Unknowns Analysis ソフトウェアでデコンボリューションをベースとしたアンターゲットアプローチ (B) の両方で使用しました。

全体として、PFAS 抽出では HS-SPME アプローチが最も効果的で、より多くの揮発性 PFAS 化合物が同定されました。検出された PFAS の量 (表 4 に要約) は標準の注入に基づいて推定されたものですが、土壌と植物のサンプル中の実際の濃度は測定されていません。

土壌とエンバクに含まれるその他の汚染物質の同定

DCM 抽出物と SPME の両方について、土壌と植物のサンプルに含まれるその他の汚染物質の同定を行いました。しかし、SPME では揮発性化合物をよりうまく検出できましたが、DCM 抽出物では、PCB、PBDE、農薬、PAH、難燃剤など、さらに多くの環境汚染物質が検出されました。これは今後の議論の焦点となるでしょう。

広範な NIST23 ライブラリの RI 値を用いることで、ライブラリヒットで RI ペナルティ機能を使用して、化合物の同定における信頼性を向上させられるように、分離には DB-5ms UI カラムを使用しました。このカラム相は GC/Q-TOF 農薬 PCDL に対応しているため、農薬や PAH の GC/Q-TOF 精密質量 EI データのスクリーニングに適しています。簡単なプレスクリーニングのあと、同定した汚染物質を汚染物質クラス別にグループ化し、それぞれ個別に対応しました。

PCB と PBDE は、Unknowns Analysis と NIST23 ライブラリを用いたノンターゲットアプローチで同定しました。ユニットマスマスライブラリの検索中に、精密質量 EI データに基づいた偽陽性が発生しないようにするため、Unknowns Analysis ExactMass ツールを使用しました。このツールの詳細は、図 4A を参照してください。この図は、土壌抽出物で検出された BDE の例を示しています。

この土壌抽出物では、20 種類の PCB および PBDE が検出されました (図 4B)。この汚染物質グループ (BDE-47) が検出された唯一のエンバクは、畑 F2 で栽培されたものでした。

ただし、PCB と PBDE は沸点が高いため、SPME では検出されませんでした。

土壌抽出物で同定されたもう 1 つの顕著な汚染物質グループは農薬でしたが、このような汚染物質を迅速かつ効率的に検出するために、農薬 PCDL を用いた GC/Q-TOF Screener ワークフローを用いました。農薬 PCDL のオリジナルバージョンは RT をベースにしたもので、RI で補完し、別のクロマトグラフィーメソッドで取得したデータと PCDL を Screener ワークフローで併用できるようにしました。GC/Q-TOF Screener メソッドは、SANTE ガイドラインに従って設定しました。しかし、別のクロマトグラフィーメソッドの使用による新たな RT 誤差を考慮して、RT ウィンドウを拡張しました。

表 4. 精密質量 PFAS PCDL およびサスペクト化合物のスクリーニングアプローチを用いて、HS-SPME により土壌と植物で検出された PFAS。表示は推定量 (単位は pg オンカラム)

化合物	RT	定量イオン	土壌サンプル							植物サンプル				
			F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	堆肥 Hvst	オーガニック Hvst	オーガニック 堆肥	F1	F2	堆肥	C&L	Org
エチルパーフルオロブチルエーテル	4.4	218.9851	150.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6:1 フルオロテロマーアルコール	20.94	130.9915	-	2	-	-	-	-	-	-	2.2	-	-	-
6:2 フルオロテロマーアルコール	23.59	296.0054	-	7.5	0.3	-	-	-	6.9	2.5	-	-	-	-
N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド	43.1	93.9957	0.3	3.4	0.9	2.1	0.4	1.2	0.9	0.2	-	-	-	-

A Sample: soil, F1

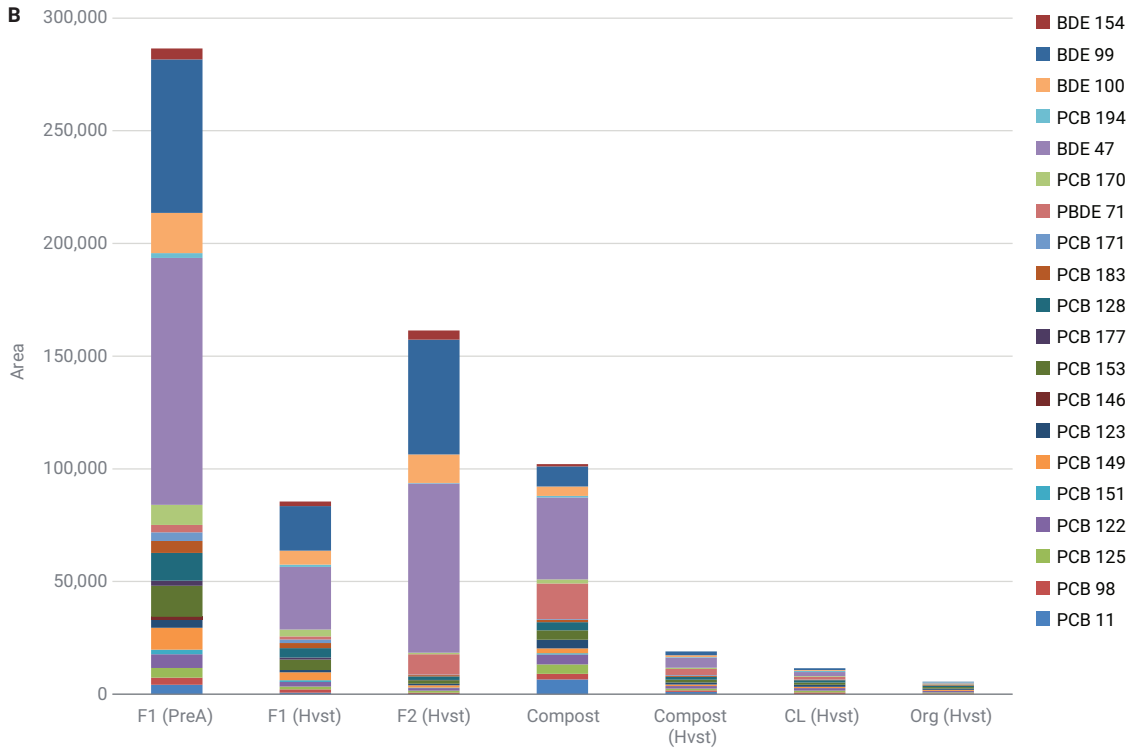
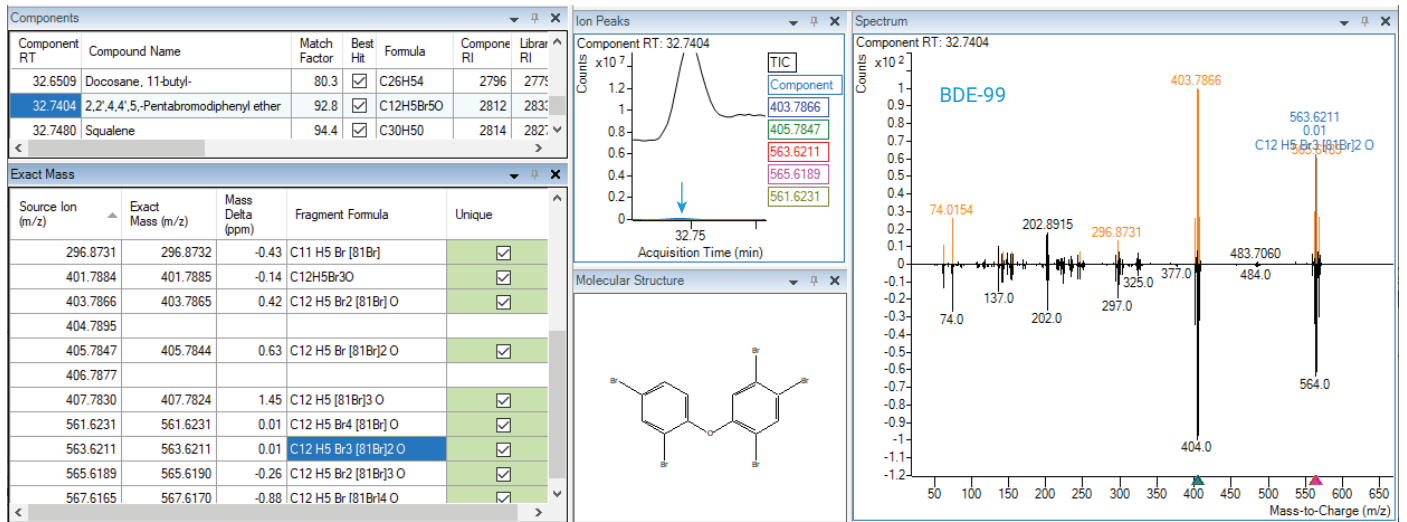


図 4. NIST23 を使用した土壌 DCM 抽出物中の PCB と PBDE。(A) 収穫時に F1 から採取された土壌サンプルで検出された BDE の例。Exact Mass 表 (左下のパネル) は、精密質量フラグメントイオンとユニットマスライブラリのヒットがどの程度、一致しているかを示しています。これにより、化合物の同定を追加確認できます。最も選択的にアバundanceが高いイオンは、 m/z がライブラリヒットの式と一致するときに、ミラープロットでハイライトされています。成分クロマトグラムの矢印は同定された成分の EIC を指し示しています。(B) PCB と PBDE が同定された土壌サンプルすべてにおける、これらのレスポンス (面積) を示した棒グラフ

DCM 抽出メソッドは植物マトリックスからの農薬回収向けに最適化されていなかったため、土壌サンプルだけを処理しました。合計 50 種類を超える農薬が土壌抽出物から検出されました (図 5 および表 5)。

堆肥および堆肥を施用した土壌では、多数の農薬が検出され、有機土壌抽出物でも、数種類の農薬が同定されました。もう 1 つ興味深かったことは、殺虫剤のフィプロニルスルフィドとフィプロニルスルホンが同じ土壌サンプルから常に見出されたことです。また、プロピコナゾール、ミクロブタニル、ジフェノコナゾールなどのコナゾール殺菌剤は、堆肥および堆肥を施用した土壌で主に検出されました。

サンプル：土壌、F1

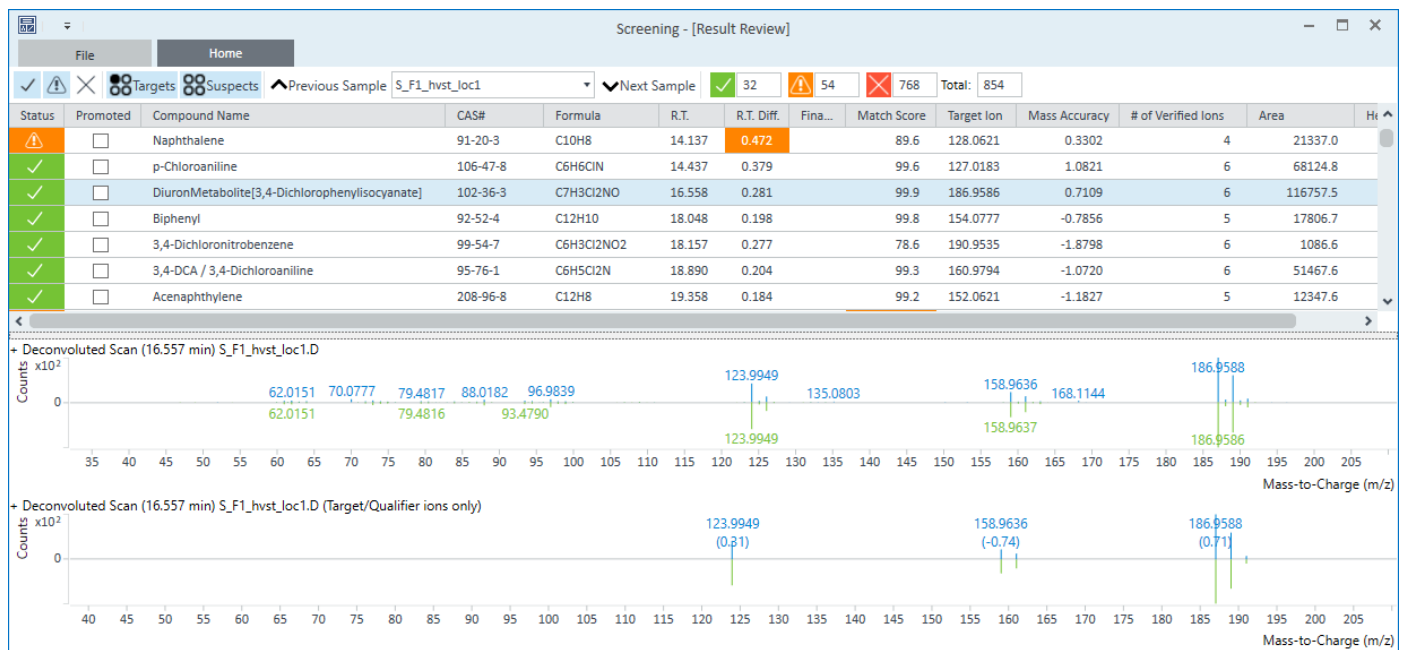


図 5. 農薬 PCDL を用いて土壌抽出物の農薬をスクリーニングしたときの MassHunter Quantitative Analysis ソフトウェアの GC/Q-TOF Screener ウィンドウ

表 5. 精密質量農薬 PCDL およびサスペクト化合物のスクリーニングアプローチを用いて、土壌抽出物から検出された農薬

化合物名	RT	RT デルタ*	ライブラリ一致スコア	F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	堆肥 Hvst	オーガニック Hvst	オーガニック堆肥
1,2,4-トリクロロベンゼン	14.62	0.17	98.1	x						
ジuron代謝物	16.56	0.28	99.9	x	x	x	x	x		x
1,2,3,5-テトラクロロベンゼン	16.98	0.32	90.7	x						
2,4,6-TCP/2,4,6-トリクロロフェノール	17.44	0.25	99.3				x	x	x	微量
ニコチン	17.56	0.05	97.9							x
ルフエヌロン	18.71	0.22	99.7			x				x
3,4-DCA/3,4-ジクロロアニリン	18.88	0.21	99.9	x	x	x				
ペンタクロロベンゼン	20.42	0.35	99.4	x	x					x
DEET/ジエチルトリアミド	21.46	0.22	82.1	微量	微量	微量	x	x	微量	x
2,3,4,5-テトラクロロアニソール	22.74	0.32	99.8	x						x
プロモキシニル	23.14	0.09	99.9	微量			x	x		
HCB/ヘキサクロロベンゼン	23.52	0.36	99.7	x	x	x	微量	x	x	x
ジクロラン	23.84	0.16	97.8		x	x				x
スウェップ (MCC)	24.27	0.10	85.6	x	x	x				
PCP/ペンタクロロフェノール	24.27	0.24	99.7				微量	x		x

化合物名	RT	RT デルタ*	ライブラリ 一致スコア	F1 PreA	F1 Hvst	F2 Hvst	C&L Hvst	堆肥 Hvst	オーガニック Hvst	オーガニック堆肥
ピリメタニル	25	0.10	82.5					微量		x
クオルデン	25.1	0.03	98.5							x
ペンタクロロアニリン	25.74	0.24	99.7	x	x		x	x		x
ジチオビル	26.85	0.40	93.7	x	x	x	x	x		x
アントラキノン	27.59	0.05	99.7	x	x	x	x	x	x	x
4,4'-ジクロロベンゾフェノン	27.86	0.02	80.3	x						x
フィプロニルスルフィド	28.13	0.43	99.7			x	微量	x		x
シプロジニル	28.27	0.05	99.1				微量	x		x
ジウロン	28.28	0.31	78.1				微量	x		微量
フルオピラム	28.49	0.18	93				x	x		x
クオルベンシド	28.99	0.21	92.2	x	x	x				
クオルデン-trans (γ-クオルダン)	28.82	0.03	99.7	x	x	x	x	x	x	x
トリクロサン	28.85	0.03	99.3	x	x	x		x		x
クオルデン-cis (α-クオルダン)	29.06	0.04	99.9	x	x	x	x	x	x	x
ノナクロル-trans	29.11	0.07	99.9	x	x	x	x	x	x	x
フルトラニル	29.23	0.11	85.2					x		x
フルジオキソニル	29.27	0.18	99.6							x
ディルドリン	29.5	0.05	84.6	x	微量	微量				
p,p'-DDE	29.42	0.04	99.2	x	x	x	x	x	x	x
オキサジアゾン	29.43	0.14	97.7				x	x		x
o,p'-DDD (ミトタン)	29.52	0.07	99.9	x	x	x	微量	x	x	
フィプロニルスルホン	29.34	0.33	98.6	微量		x	微量	x		x
マイクロプタニル	29.48	0.11	98.8					x		x
p,p'-DDD	30.03	0.02	99.5	x	x	x	x	x	x	微量
ノナクロル-cis	30.03	0.04	99.9	x	x	x	微量	微量		x
カルフェントラゾン-エチル	30.32	0.13	98.8			x				
プロモキシニルオクタノエート	30.39	0.06	88.4	x			x	微量		
プロピコナゾール I	30.43	0.11	96.4				x	x	微量	x
クロリダゾン (PAC)	30.44	0.06	91.5					x		
プロピコナゾール II	30.5	0.04	96				x	x	微量	x
テブコナゾール	30.7	0.03	92.7				x	x		x
クオルベンシドスルホン	30.7	0.39	89.6		微量	微量	x	x		x
ピフェントリン	31.08	0.09	98.6	微量	x	微量	x	x	x	x
cis-ペルメトリン	32.19	0.00	99.1	x	x	x	微量	x	x	x
trans-ペルメトリン	32.28	0.01	81			x			微量	微量
ジフェノコナゾール II	34.09	0.01	88.9					微量		x

* RT デルタは RI から再計算されたものです。

「微量」はライブラリー一致ファクタが 75 未満であることを示します。

PAH は 農業 PCDL に含まれ、単一のワークフローで、農業とともにスクリーニングされました。PAH は主に土壌抽出物で検出されました。しかし、フェナントレンとフルオランテンは大半の植物サンプルでも同定されました。フェナントレンとフルオランテンがこの土壌で最も多く検出された PAH であることを考えると、これは予想外のことでありませんでした。

土壌とエンバクで同定された汚染物質のうち、目立ったものに難燃剤がありました。このような化合物の大半の精密質量スペクトルは、すでに農業 PCDL に含まれています。この汚染物質グループをより包括的に網羅するため、NIST23 ライブラリを用いた Unknowns Analysis で同定さ

れた難燃剤のうち、農業 PCDL に含まれていない数種類を Unknowns Analysis ソフトウェアから直接 Quant メソッドに追加して、残りのターゲットとともにスクリーニングしました。この汚染物質グループについては、土壌抽出物と植物抽出物の間に驚くほどよく似たレスポンスが認められました (図 7)。

土壌と植物のサンプルで難燃剤のうち、特に量の多かったものは、よく使われるリン系難燃剤であるリン酸トリブチル、Tris (2-クロロプロピル) リン酸塩、Tris (3-クロロプロピル) リン酸塩でした。

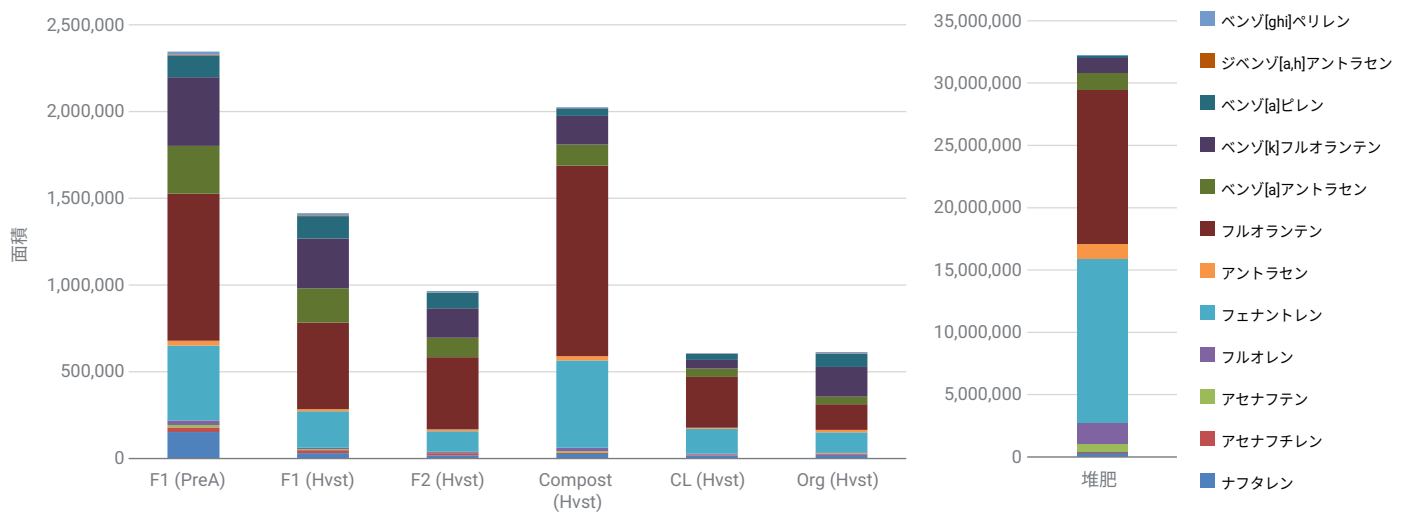


図 6. 精密質量農業 PCDL およびサスペクト化合物のスクリーニングアプローチを用いて、土壌 DCM 抽出物から検出された PAH。棒グラフは PAH のピーク面積を示しています。

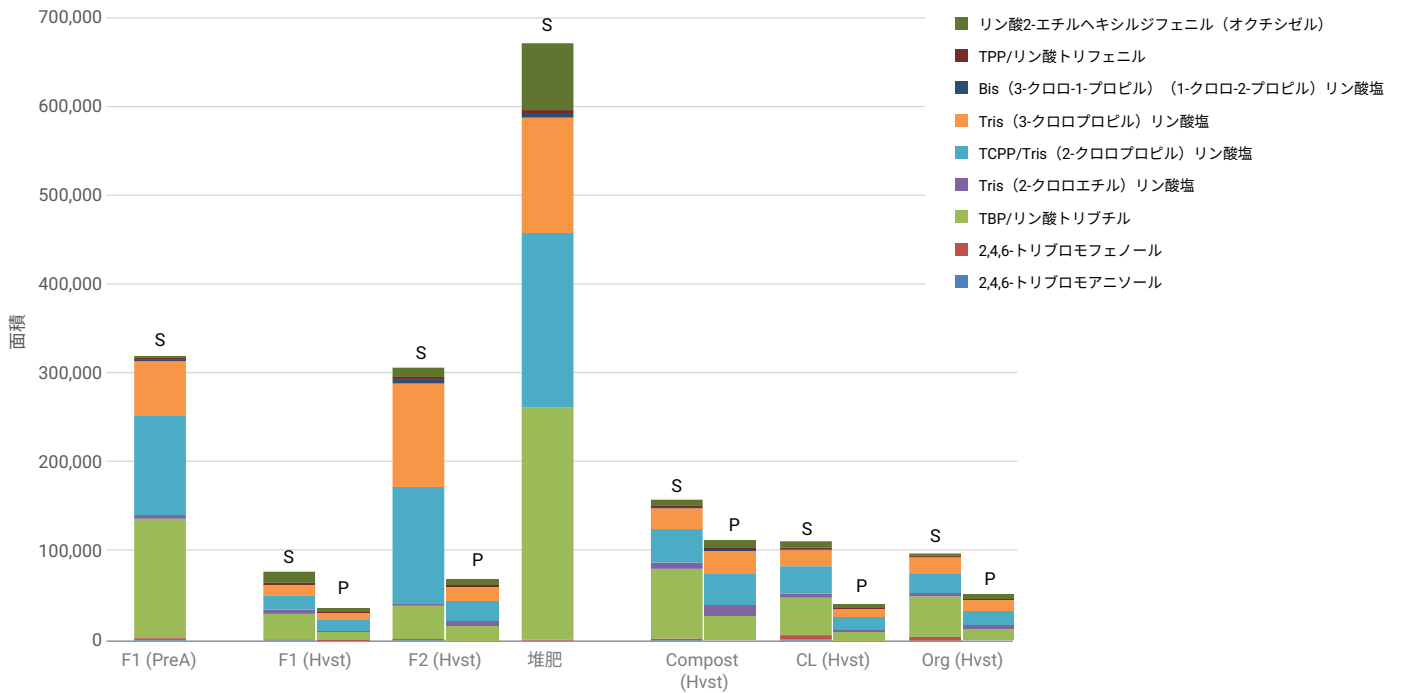


図 7. 土壌および植物の DCM 抽出物で検出された難燃剤。精密質量 PCDL と NIST23 ライブラリの両方を用いた複合スクリーニングアプローチを使用。棒グラフは土壌 (S) および植物 (P) 抽出物での難燃剤のレスポンス (面積) を示しています。

結論

環境マトリックスでの PFAS 分析は、困難な取り組みです。このアプリケーションノートでは、土壌や植物から PFAS を抽出するためのさまざまなアプローチと、データ処理ワークフローの流れを見てきました。ここで提案する、土壌および植物の揮発性 PFAS 分析における最も効率的で感度の高いアプローチは、HS-SPME に、PFAS 精密質量ライブラリと高分離能精密質量 GC/Q-TOF をベースにしたサスペクト化合物のスクリーニングを組み合わせたものです。

また、ターゲット手法、ノンターゲット手法、および複合手法を用いて、土壌抽出物と植物抽出物の両方でその他の汚染物質のスクリーニングを行い、PCB、PBDE、PAH、農薬、難燃剤など、さまざまな汚染物質を同定しました。

参考文献

1. Brusseau, M. L.; Anderson, R. H.; Guo, B. PFAS Concentrations in Soils: Background Levels versus Contaminated Sites. *Sci.Total Environ.* **2020**, Oct 20; 740, 140017. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.140017
2. Lin, H.; Taniyasu, S.; Yamazaki, E.; Wu, N.; Lam, P. K. S.; Eun, H.; Yamashita, N. Fluorine Mass Balance Analysis and Per- and Polyfluoroalkyl Substances in the Atmosphere. *J. Hazard. Mater.* **2022**, Apr 28; 435, 129025. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129025
3. Spaan, K.; Van Noordenburg, C.; Plassman, M.; Schultes, L.; Shaw, S. D.; Berge, r M.; Heide-Jørgensen, M. P.; Rosing-Asvid, A.; Granquist, S.; Dietz, R.; *et al.* Fluorine Mass Balance and Suspect Screening in Marine Mammals from the Northern Hemisphere. *Environ.Sci.Technol.* **2020**, Mar 12, 54(7), 4046–4058. DOI: 10.1021/acs.est.9b06773
4. Schildroth, S.; Rodgers, K. M.; Stynar, M.; McCord, J.; Poma, G.; Covaci, A.; Dodson, R. E. Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) and Persistent Chemical Mixtures in Dust from U.S. Colleges. *Environ.Res.* **2021**, Apr 15, 206, 112530. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112530
5. Williams, A. J; Gaines, L. G. T.; Grulke, C. M.; Lowe, C. N.; Sinclair, G. F. B.; Samano, V.; Thillainadarajah, I.; Meyer, B.; Patlewicz, G.; *et al.* Assembly and Curation of Lists of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) to Support Environmental Science Research. *Front.Environ.Sci.* **2022**, Apr 5, 10, 1–13. DOI: 10.3389/fenvs.2022.850019
6. Sunderland, E. M.; HuHu, X. C.; Dassuncao, C.; Tokranov, A. K.; Wagner, C. C.; Allen, J. G. A Review of the Pathways of Human Exposure to Poly- and Perfluoroalkyl Substances (PFASs) and Present Understanding of Health Effects. *J. Expo. Sci.Environ. Epidemiol.* **2019** Mar 29, (2), 131–147. DOI: 10.1038/s41370-018-0094-1
7. Rice, P. A.; HuAungst, J.; Cooper, J.; Bandele, O.; Kabadi, S. V. A Comparative Analysis of the Toxicological Databases for 6:2 Fluorotelomer Alcohol (6:2 FTOH) and Perfluorohexanoic Acid (PFHxA). *Food Chem.Toxicol.* **2020** Apr, 138, 111210. DOI: 10.1016/j.fct.2020.111210
8. Wong, L.; Black, G.; Young, T.; Nieto, S. Accurate Mass Library for PFAS Analysis in Environmental Samples and Workflow for Identification of Pollutants in Drinking Water Using GC/Q-TOF. *Agilent Technologies application note*, publication number 5994-6966EN, **2023**.
9. Van Gansbeke, W.; Albertsdóttir, A. D.; Polet, M.; Van Eenoo, P.; Nieto, S. Introducing Semi-Automated GC/Q-TOF Screening with the AssayMAP Bravo Sample Prep Platform for Antidoping Control. *Agilent Technologies Application Note*, publication number 5994-6702EN, **2023**.

ホームページ

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

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。

DE45375629

アジレント・テクノロジー株式会社

© Agilent Technologies, Inc. 2024

Printed in Japan, May 6, 2024

5994-7351JAJP