

廃棄物試料中の有機フッ素化合物の分析法の検討

兵庫県環境科学研究センター 竹峰秀祐、吉田光方子、松村千里、中野武

Investigation of Analytical Method for Perfluorinated Compounds in Waste Samples, by Shusuke TAKEMINE, Mihoko YOSHIDA, Chisato MATSUMURA, Takeshi NAKANO (Hyogo Prefectural Institute of Env. Sci.)

1. はじめに

PFOS、PFOA に代表される有機フッ素化合物(PFCs)は、様々な用途に用いられてきた。しかし、近年の研究で、生物体内において高蓄積性があることが確認されており、発がん性もあることが疑われている。また、その汚染は世界中に広がっていることが確認され¹⁾、大きな問題となっている。世界的な有機フッ素化合物への懸念の高まりを受け、PFOS はストックホルム条約の対象物質へ追加された。今後は日本でも規制の強化が見込まれ、汚染防止に向けた対策が必要となってくる。

有機フッ素化合物の汚染対策には環境への排出源に関する情報を的確に収集していくことが必須である。環境への排出源は主に有機フッ素化合物の製造工場・使用工場の排水である。また、その他の排出源としては廃棄物処分場・埋め立て地の浸出水も疑われている。USEPA の報告によれば、アラバマ州の市営廃棄物埋立地の浸出水から比較的高濃度の有機フッ素化合物が検出されている²⁾。

廃棄物処分場・埋立地の浸出水から有機フッ素化合物が検出される原因は、持ち込まれる廃棄物中に有機フッ素化合物を含有しており、それらが雨水等などを通じて浸出するものと考えられる。しかし、廃棄物試料の有機フッ素化合物の調査はほとんど進んでおらず、分析法についても検討されていない。

そこで本研究では、廃棄物中に存在する有機フッ素化合物の知見収集の一環として、廃棄物試料中の PFOS、PFOA、および鎖長の違う異性体の一斉分析法の検討を行った。

2. 実験方法

本研究での分析対象化合物を Table 1 に示す。

試料は脱水汚泥、そしてシュレッダーダストを対象として行った。

本研究では試料から対象化合物を分析する方法として、高速溶媒抽出装置(ASE)抽出法、ソックスレー抽出法、超音波抽出法を用い、それぞれの結果を比較した。

Table 1 Target compounds

Name	Acronym	Formula
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
Perfluorooctanoic acid	PFOA	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH
Perfluorononanoic acid	PFNA	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
Perfluorodecanoic acid	PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH
Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H

2.1 ASE 抽出法

試料を珪藻土ともにセルに詰め、対象化合物の安定同位体の混合品(MPFAC-MXB, Wellington 社製)各化合物 1ng をサロゲートとして添加した後、ASE にて抽出した。ASE の条件を Table2 に示す。

抽出液を窒素吹き付け濃縮で 1mL にした後、精製水で 100mL に希釈した。希釈した水を固相カートリッジ (Presep C agri(Short),和光社製)に 10mL/min で通水させた。通水終了後の固相カートリッジは窒素ガスを通気させ間隙水を取り除いた後、メタノール 2mL で溶出した。

溶出液は窒素吹き付け濃縮で 1mL にした後、シリンジスパイクとして ¹³C₈PFOA(CIL 社製)を 1ng 添加し、LC-MS を用いて分析した。LC/MS の分析条件を Table3 に示す。

Table2 ASE conditions

Instrument	: DIONEX ASE-200
Cell Size	: 33mL
Oven temp.	: 100
Pressure	: 1500psi
Static time	: 10min
solvent	: Methanol
Nitrogen purge	: 150psi for 100 sec.
Extraction cycle	: Three time

Table3 LC/MS conditions

LC conditions		
Instrument	ACQUITY UPLC (waters)	
Column	UPLC BEH C18 2.1×50mm	
Retention gap Column	UPLC BEH C18 2.1×100mm	
Mobile Phase	A : 10mM Ammonium Acetate aq B : Acetonitrile	
Gradient	0.0 8.0min	B : 1 95%
	8.0 8.1	B : 95 1%
Flow rate	0.3 mL/min	
Column temp.	50	
Injection volume	5μL	
MS conditions		
Instrument	ACQUITY TQD (waters)	
Ionization Mode	ESI(-)	
Source temp	120	
Desolvation temp	300	
Capillary voltage	2 kV	
	Quantification ion [m/z]	Confirmation ion [m/z]
PFPeA	263.00 > 219.00	
PFHxA	313.00 > 269.00	313.00 > 118.90
PFHpA	363.00 > 318.90	363.00 > 169.00
PFOA	413.00 > 368.90	413.00 > 169.00
PFNA	463.00 > 418.90	463.00 > 169.00
PFDA	513.00 > 468.90	513.00 > 219.00
PFUnDA	563.00 > 518.80	563.00 > 269.00
PFDoDA	613.00 > 568.90	613.00 > 168.90
PFTTrDA	663.00 > 618.80	663.00 > 169.00
PFTTeDA	713.00 > 668.70	713.00 > 169.00
PFBS	299.00 > 79.90	299.00 > 98.90
PFHxS	399.00 > 79.90	399.00 > 98.80
PFOS	499.00 > 79.90	499.00 > 98.90
PFDS	599.00 > 79.90	599.00 > 98.90

2.2 ソックスレー抽出法

メタノールを用いて円筒ろ紙をソックスレー抽出器にて約 12 時間、予備洗浄を行った。その後、洗浄した円筒ろ紙に試料を入れ、サロゲートとして MPFAC-MXB を各化合物 1ng 添加した。そして、溶媒にメタノールを用いて約 12 時間ソックスレー抽出を行った。

抽出液は前節の抽出以降の操作を用いて LC/MS にて分析した。LC/MS の分析条件は Table 3 と同様である。

2.3 超音波抽出法

試料を試験管に採取後、10mL のメタノールを加えた。次に、試験管を 10 分程度振とうし、超音波抽出を 10 分行った後、遠心分離した。

そして、上澄み液を 1mL 分取し、シリンジスパイクとして ¹³C₈PFOA 1ng 加え、LC/MS にて分析した。LC/MS の分析条件は Table 3 と同様である。

3. 実験結果

実験結果を Fig. 1 に示す。数値は分析値からブランク値を差し引いたものである。

また、ソックスレー抽出法を用いた結果は現在実験中のため、発表時に示す

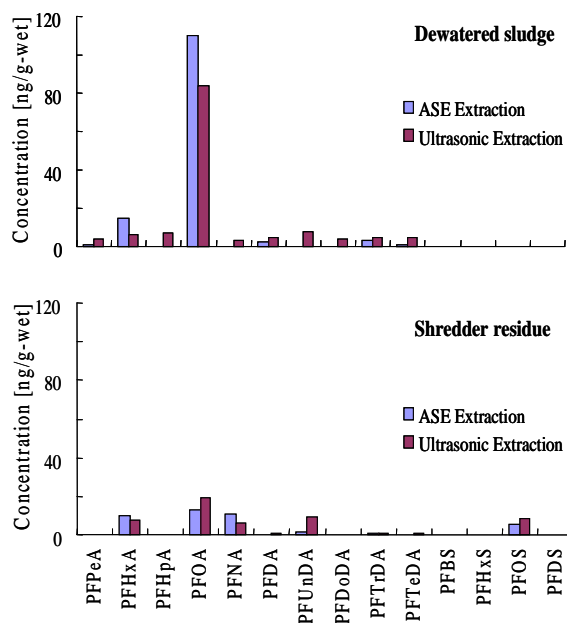


Fig.1 Concentrations of PFCs in wastes

4. 考察

今回の研究ではASE抽出法と超音波抽出法の分析結果は傾向として大きな差はなかった。

しかし、廃棄物には様々な種類や組成のものがあるため、今回の手法が適用可能かどうか今後も検討を続けていく必要がある。

[謝辞]

この研究の一部は、平成 21 年度環境省環境技術開発等推進費および平成 21 年度大阪湾圏域における海域環境の再生・創造に係る研究助成事業によって実施しました。深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Kannan K, Corsolini S, Falandysz J, Fillmann G, Kumar KS, Loganathan BG, Mohd MA, Olivero J, Van Wouwe N, Yang JH, Aldoust KM., Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries. Environ. Sci. Technol., 2004, 38(17), p4489-95.
- 2) 3M, Executive Summary: Environmental monitoring multi-city study water, sludge, sediment, POTW effluent and landfill leachate samples, 2001, U.S. EPA Administrative Record AR226-1030a111