

土壌等の有機フッ素化合物の抽出方法の検討について

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 ○内山 善基
 大阪産業大学新産業研究開発センター 正会員 谷口 省吾
 大阪産業大学工学部都市創造工学科 正会員 尾崎 博明

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)は、消火剤や撥水剤、防汚剤など様々な用途に使用されてきたが、難分解性の化合物であることから近年、世界中で広く検出され、環境中の有機フッ素化合物による汚染が危惧されている。2009 年 5 月にストックホルム条約(POPs 条約)にて、国際的に PFOS や PFOA などの有機フッ素化合物を中心に規制の対象となり、日本では 2010 年 4 月 1 日に化学物質審査規制法(化審法)にて、PFOS は第一種特定化学物質に指定され、製造、販売、使用が原則禁止されたことから、廃棄物処理になる汚染土壌、底質など固形物の処理技術の確立が急がれる。PFOS をはじめとする有機フッ素化合物による地下水汚染があることから、地下水と接する土壌についても汚染が存在すると考えられる。また、土壌中の有機フッ素化合物の測定が報告されており今後、土壌中の汚染は顕在化することが考えられる。そのため、土壌中の有機フッ素化合物濃度を測定するためには、土壌から、有機フッ素化合物を効率よく抽出する際には、抽出法や抽出条件が重要になると考えられる。

そこで本研究では、土壌中の表1に示す有機フッ素化合物を対象に高速溶媒抽出装置(ASE)を用いた抽出法と超音波抽出による抽出法の検討を行い、ASE については抽出温度の比較を行った。

表 1 対象物質

分類	対象物質	分子量
ペルフルオロスルホン酸類	PFOS (Perfluoro-1-octanesulfonate)	500.1
ペルフルオロカルボン酸類	PFOA (Perfluoro-n-octanoic acid)	414.1
	PFNA (Perfluoro-n-nonanoic acid)	464.1
フッ素テロマーアルコール類 (FTOHs)	4: 2FTOH (1H,1H,2H,2H-Perfluorohexan-1-ol)	264.1
	6: 2FTOH (1H,1H,2H,2H-Perfluorooctan-1-ol)	364.1
	8: 2FTOH (1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol)	464.1

2. 実験方法

(1) ASE 法

表 1 に示す対象物質 6 種類をメタノールに溶解させ、土壌 20g に土壌中濃度が 5mg/kg になるように添加した土壌試料を金属セルに入れ、高速溶媒抽出装置(Accelerated Solvent Extracta :ASE:日本ダイオネクス株式会社)を用いてメタノールで抽出を行った。ASE の抽出条件を表 2 に示す。抽出温度は 50,100,150℃の 3 条件で行った。抽出液はメタノールで定容し、PFOS,PFOA,PFNA については LC/MS/MS (3200 QTRAP:エービー・サイエックス株式会社)を用いて分析を行い、FTOHs については、GC/MS/MS (Agilent 7000:アジレントテクノロジー株式会社)により分析を行った。

表 2 抽出条件

機器	ASE-300 日本ダイオネクス株式会社
抽出温度	50℃・100℃・150℃
抽出圧力	1500psi
抽出溶媒	メタノール
昇温時間	5 分
設定温圧保持時間	3 分
フラッシュ容積	50%
ガスパージ時間	90 秒
静置サイクル数	3 回

(2) 超音波抽出法

(1)で作成した土壌試料をポリ容器に入れ、メタノールを土壌が浸るまで加え、超音波にて抽出を行った。抽出時間は 10 分とし、これを 3 回繰り返した。抽出液は定容し、(1)と同様に分析を行った。

キーワード 土壌汚染, 有機フッ素化合物, ASE, 超音波抽出法

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1(7205 号室) 大阪産業大学 Email: s10mk01@sub.osaka-sandai.ac.jp

3. 結果と考察

超音波抽出法および ASE 法による 50℃, 100℃, 150℃の時の結果を図 1 に示す. 結果はそれぞれ 3 回抽出した結果の平均値である.

(1) 超音波抽出法と ASE 法の比較

超音波抽出法では PFOS は 20%, PFOA は 20%, PFNA は 15%であり, 4:2FTOH は 30%, 6:2FTOH は 50%, 8:2FTOH については 32%の回収率である. 超音波による抽出では, 土壌から最大で 50%しか抽出されていない. ASE 法は, 回収率が低い場合でも 60%以上が抽出された. したがって超音波抽出法は ASE 法と比較して回収率が低くなると考えられる.

(2) ASE 法による温度の比較

ASE 法による抽出では 50, 100, 150℃の 3 条件で比較を行った. PFOS については, 50℃において 74%, 150℃では 119%と温度を上げるごとに回収率が高くなっている. PFNA では, 抽出温度を 100℃高くすると 30%近くの回収率が得られた. 4:2FTOH は, 50℃において 82%, 150℃では 77%, 6:2FTOH や 8:2FTOH についても, 100℃温度を上げても回収率に大きな差は見られなかった. 抽出温度を 150℃にすると, PFOS や PFOA および PFNA の回収率は高くなるが, PFOS, PFOA の装置ブランクの影響が見られた.

(3) 対象物質による回収率の違い

スルホン酸類の PFOS とカルボン酸類の PFOA, PFNA については加熱温度が上がると回収率が高くなる傾向を示した. フッ素テロマーアルコール類については, 50℃での回収率が高く, スルホン酸類やカルボン酸類と比較すると抽出は容易であった.

(4) 回収率が 100%を超える要因について

PFOS, PFOA については回収率が 100%を超えているが, 要因としては ASE 装置内にこれまでの試料に含まれていた PFOA が残留していた可能性が考えられる. 今回の実験では, 装置ブランクが高く, 100℃での回収率が 300%以上となっていることから 15 mg/kg 以下の測定は出来ないことになる. これは, PFOA が他の PFCs と比べて環境試料中の濃度が高いことから装置ブランクの値についても, 高い濃度で検出されたと考えられる. 固形試料中 PFOA の抽出を行う場合においては, 装置内の洗浄を十分に行うことや, 装置ブランクを測定することで改善されることが考えられる.

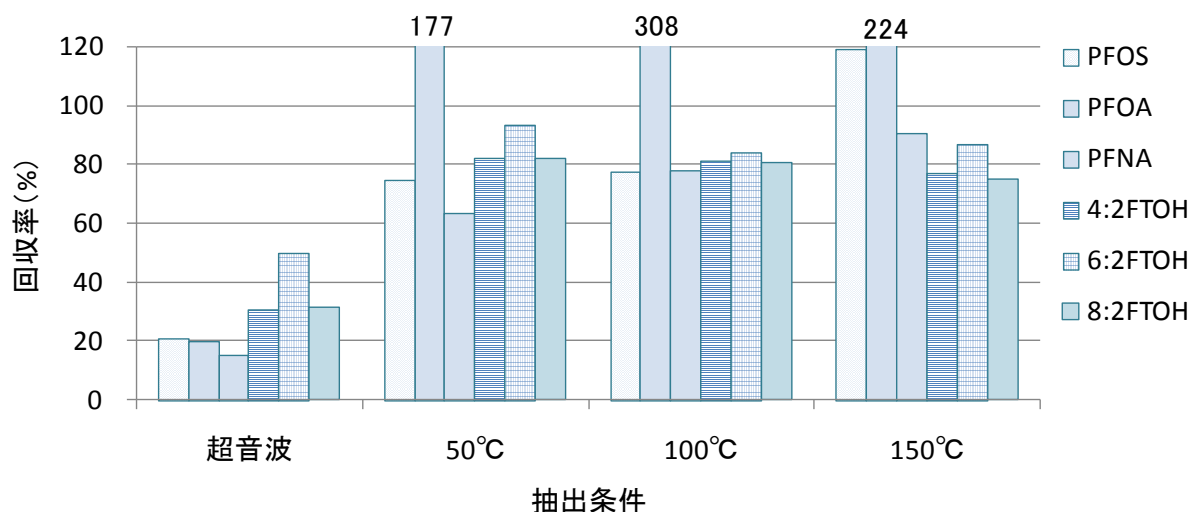


図1 異なる抽出条件における回収率 (n=3)

4. 結論

ASE 法は, 超音波抽出法より高い回収率で抽出が可能であった. カルボン酸類とスルホン酸類については, 抽出温度を上げることで高い回収率が得られたが, フッ素テロマーアルコール類については, 低温での抽出における回収率が高い. 今回対象としたスルホン酸類やカルボン酸類およびフッ素テロマーアルコール類を対象とする場合は, 100℃での抽出が適していると考えられる.

なお, 本研究は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業である「社会連帯推進事業」(平成 19 年～23 年度)の一環として行った.