

＜報文＞

## 処分場浸出水中の有機フッ素化合物分析に係る マトリックスの影響低減のための固相カートリッジの検討\*

亀岡寛史\*\*・矢吹芳教\*\*

キーワード ①有機フッ素化合物 ②PFOA ③PFOS ④固相カートリッジ ⑤浸出水

### 要 旨

有機フッ素化合物（PFASs）は製造及び使用量は激減しているが、その一部は廃棄物となり最終処分場に埋め立てられている。そのため、処分場浸出水中の濃度実態を把握することは重要だが、従来の方法では夾雑物（マトリックス）を多く含んでいる浸出水の高感度分析が困難であった。そこで、PFASs分析に使用される代表的な逆相-弱陰イオン交換系の固相カートリッジによるマトリックス除去特性を比較した。その結果、Oasis WAX for PFAS analysisの最終溶出液中の色素成分が最も低減されており、顕著なマトリックスの影響も確認されなかったことから、浸出水中のPFASsの分析に用いることでマトリックスによる影響を低減できることが示唆された。

### 1. はじめに

有機フッ素化合物（PFASs）の一種であるペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）は化学的安定性が高いため、泡消火剤やフッ素系界面活性剤等の様々な製品に使用されてきた<sup>1)</sup>。しかし、有害性、難分解性、生物蓄積性及び長距離移動性を有することから、PFOSは2009年に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）」の付属書B（制限）、PFOAは2019年に付属書A（廃絶）に指定された<sup>2)</sup>。POPs条約及び「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）」による規制及び制限により、PFOS及びPFOAの製造・使用量は激減しているが、製造及び使用された後に廃棄物となったものは最終処分場に埋め立てられている。処分場に埋め立てられたPFASsは、浸出水に含有された形で水処理施設を経て、一部は環境中に放出される。

日本国内において、環境水中のPFASsの調査は数多く見られ、PFOSが不検出～4,100ng/L、PFOAが160～28,000ng/Lであることが報告されている<sup>3)</sup>。また、PFOS及びPFOAの公共用水域の要監視項目の指針値（暫定指針値）は、PFOS及びPFOAの合計値で50ng/Lと定められている<sup>4)</sup>。一方、浸出水の濃度実態に関する報告は環境水の調査に比べて限られている。吉澤ら<sup>5)</sup>は千葉県内の一般廃棄物最終処分場（一廃処分場）でPFASs濃度が26.3～2,650ng/Lであった

ことを報告している。また、日本国内の産業廃棄物最終処分場（産廃処分場）及び一廃処分場において、浸出水中のPFASs濃度が<3.0～27,000ng/L<sup>6)</sup>であり、これは海外の処分場と比較して1オーダー程度低い値であった<sup>6)・7)</sup>。

処分場浸出水の中には有機物濃度が高いなど、分析を妨害する成分が多く含まれているため、それによるイオン化抑制や促進効果を受け、定量下限値が高くなるという問題点が指摘されている<sup>8)・9)</sup>。そのため、現状の分析法では試料の性状によっては数十ng/Lオーダーの定量下限値の達成が困難である。

そこで本報では、PFOS及びPFOA等の有機フッ素化合物の分析に使用する固相カートリッジによるマトリックス除去特性の比較検討を実施したので、その結果について報告する。

### 2. 方法

#### 2.1 固相カートリッジの種類

Presep PFC-II（富士フィルム和光純薬（株））（以下、「PFC-II」と記す。）、Oasis WAX（Waters）（以下、「WAX」と記す。）及びOasis WAX for PFAS analysis（Waters）（以下、「WAX for PFAS」と記す。）の各逆相-弱陰イオン交換系の固相カートリッジを使用した。

\*Study of solid-phase cartridges for reducing the influence of the matrix related to the analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in landfill leachates

\*\*Hiroshi KAMEOKA, Yoshinori YABUKI（地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所）Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefecture

## 2. 2 試料及び分析方法

マトリックスを多く含む試料として、大阪府内の管理型産廃処分場の浸出水を検討に使用した。処分場浸出水中のPFASsの分析は既報の方法<sup>9)</sup>に基づき、各固相カートリッジによるマトリックスの除去を目視による色素の濃さから評価した。また、それぞれの固相カートリッジにより得られた最終溶液に各サロゲート5ngを添加し、LC-MS/MSで定量し、回収率を求めることにより浸出水由来のマトリックスの影響を評価した(図1)。

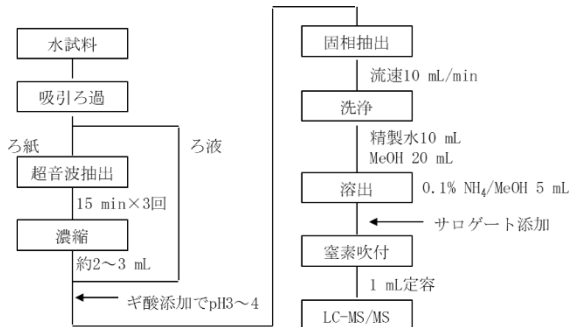


図1 浸出水由来マトリックス評価のための前処理フロー

浸出水各1mL, 10mL及び100mLに超純水を加えて合計100mL (各n=3) とした試料を吸引ろ過した。ろ紙はメタノールを加えて超音波抽出を15分行った。この操作を3回繰り返して、2~3mLに濃縮後、ろ液と混合させてギ酸でpH3~4程度に調整した。pHを調整した試料を各固相カートリッジに10mL/minで通水させ、その後、固相カートリッジを超純水10mL, メタノール20mLで洗浄した。洗浄後、0.1%アンモニア/メタノール5mLで溶出した。溶出液にサロゲート(表1)を添加し、窒素吹付により濃縮後、メタノールで1mLに定容した。その後、LC-MS/MSで測定した。測定条件の詳細を表2に示した。

表1 サロゲートの種類

<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	Perfluorobutanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	Perfluoropentanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	Perfluorohexanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	Perfluorooctanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	Perfluorononanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	Perfluorodecanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUdA	Perfluoroundecanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA	Perfluorododecanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid

## 3. 結果と考察

### 3.1 溶出液中のマトリックス

分析に供した浸出水のTOC, COD及びBODは、それぞれ190mg/L, 160mg/L及び70mg/Lであった。既報<sup>10)</sup>によると、産廃処分場浸出水にはTOCの40%程度がフルボ酸及びフミン酸等の腐植物質であり、それらは褐色を呈していることから、今回の実験に用いた浸出水にも腐植物質が多く含まれていると推察された。処分場浸出水1mL, 10mL及び100mLをPFC-II, WAX及びWAX for PFASの各固相カートリッジを使用して前処理を行うと、目視による判断であるがWAX for PFAS, WAX及びPFC-IIの順に最終溶出液中の色素成分(フルボ酸及びフミン酸等の腐植物質と推察される)が濃くなった(図2)。

浸出水100mLをPFC-II及びWAXで前処理すると、最終溶出液が茶褐色に呈色していたが、WAX for PFASではほぼ無色透明になることが確認された。情報が少ないため各固相カートリッジの充填剤の詳細な構造等は不明だが、使用する固相カートリッジの種類によって、マトリックスの除去程度に大きな違いがあり、WAX for PFASが褐色の色素成分とPFASsを分離できることが示唆された。

表2 LC/LC/MS条件

LC条件	装置: AB Sciex ExionLC AC 注入量: 1 µL 流量: 0.2 mL/min 分離カラム: XBridge C18 3.5 µm (2.1×100 mm) Waters製 リテンションギャップカラム: XBridge C18 3.5 µm (2.1×50 mm) Waters製 カラム槽温度: 40°C 溶離液: (A) 10 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液 (B) アセトニトリル グラジエント: 0→10 min B:30→90% 10→15 min B:90% 15→15.1 min B:90→30% 15.1→20 min B:30%
MS条件	装置: AB Sciex Triple Quad 45000 イオン化法: ESI ネガティブ スキャンタイプ: MRM モニターイオン: m/z <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFBA 217 > 172 <sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA 268 > 223 <sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA 318 > 273 <sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA 367 > 322 <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA 421 > 376 <sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA 472 > 427 <sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA 519 > 474 <sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUdA 570 > 525 <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDoA 615 > 570 <sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA 715 > 670 <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS 302 > 80 <sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS 402 > 80 <sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS 507 > 80

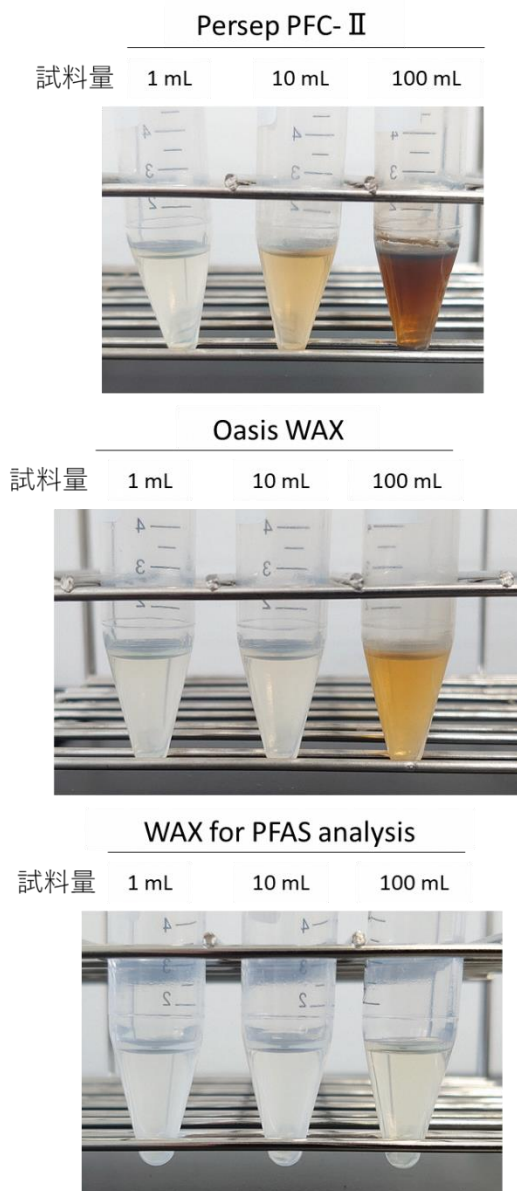


図2 各固相カートリッジのマトリックスの除去

### 3.2 マトリックスの影響

前述の方法に従い、各固相カートリッジを用いて前処理を行い、最終溶出液にサロゲートを添加して、その回収率を求めると表3のとおりになった。PFC-IIでは試料量1mL及び10mLにおいて、すべてのサロゲートの回収率が約90%であり、試料由来のマトリックスの影響は確認されなかった。なお、試料量100mLをPFC-IIで前処理した最終溶出液は呈色が強かったため、液中の着色成分の分析装置への負荷を考慮して、測定を実施しなかった。一方、WAXは試料量1mL及び10mLですべてのサロゲートの回収率も約90%であり、試料由来のマトリックスの影響が小さかったが、試料量を100mLにすると炭素数の少ないPFBAの回収率が約40%に低下し、マトリックスの影響がみられた。WAX for PFASでは試料量1mL、10mL及び100mLにおいて各サロゲートの回収率が約90%であった。炭素数の少

ないPFBA及びPFBSの回収率は、試料量100mLで約70%と他のPFASsに比べて低い回収率であったものの、WAXやPFC-IIと比較して、良好な値が得られた。

これらの結果から、浸出水の試料量が1mL及び10mLの場合にはPFC-II、WAX及びWAX for PFASのいずれの固相カートリッジにおいても浸出水由来のマトリックスの顕著な影響はみられなかった。一方、試料量を100mLに増やすと炭素数の少ないPFASsで浸出水由来のマトリックスの影響を受けることが明らかとなった。

表3 サロゲートの回収率

(a) Presep PFC-II

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値
<sup>12</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	89%	94%	96%	93%	89%	84%	89%	87%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	89%	89%	89%	89%	88%	90%	92%	90%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	86%	87%	87%	87%	90%	86%	86%	88%
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	90%	91%	85%	89%	92%	89%	90%	90%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	86%	81%	87%	85%	93%	86%	92%	90%
<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	88%	89%	89%	88%	94%	83%	95%	91%
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	87%	90%	87%	88%	96%	89%	91%	92%
<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUDA	95%	91%	91%	92%	96%	90%	98%	94%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDOA	89%	86%	83%	86%	91%	84%	93%	89%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA	86%	91%	89%	89%	96%	84%	85%	88%
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	82%	90%	81%	84%	87%	101%	98%	95%
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	87%	87%	88%	88%	97%	95%	94%	95%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	85%	90%	83%	86%	93%	87%	90%	90%

(b) Oasis WAX

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値	100 mL ①	100 mL ②	100 mL ③	平均値
<sup>12</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	96%	91%	93%	94%	88%	91%	86%	88%	40%	44%	45%	43%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	93%	95%	91%	93%	94%	101%	94%	96%	68%	73%	82%	75%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	98%	95%	101%	98%	94%	97%	92%	95%	74%	71%	79%	75%
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	93%	96%	95%	95%	92%	99%	93%	95%	85%	88%	94%	89%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	97%	94%	95%	96%	94%	95%	95%	95%	78%	85%	92%	85%
<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	94%	96%	100%	97%	96%	94%	100%	96%	95%	95%	100%	97%
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	96%	97%	100%	97%	96%	106%	95%	99%	88%	97%	104%	96%
<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUDA	98%	91%	97%	95%	92%	97%	104%	97%	90%	103%	98%	97%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDOA	100%	98%	98%	99%	88%	105%	94%	96%	92%	103%	109%	101%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA	98%	93%	98%	96%	89%	99%	96%	95%	82%	96%	102%	93%
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	85%	91%	95%	90%	85%	89%	94%	89%	79%	81%	91%	84%
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	88%	90%	91%	90%	102%	97%	93%	97%	87%	98%	106%	97%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	91%	93%	99%	94%	99%	104%	95%	99%	104%	103%	108%	105%

(c) Oasis WAX for PFAS analysis

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値	100 mL ①	100 mL ②	100 mL ③	平均値
<sup>12</sup> C <sub>4</sub> -PFBA	86%	83%	91%	87%	91%	89%	91%	90%	75%	73%	78%	76%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFPeA	87%	89%	91%	89%	94%	94%	87%	92%	87%	96%	99%	94%
<sup>13</sup> C <sub>5</sub> -PFHxA	86%	86%	90%	87%	92%	89%	87%	89%	78%	73%	85%	79%
<sup>13</sup> C <sub>4</sub> -PFHpA	85%	88%	83%	85%	90%	90%	87%	89%	92%	94%	100%	95%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOA	85%	84%	87%	86%	92%	89%	85%	89%	82%	83%	92%	85%
<sup>13</sup> C <sub>9</sub> -PFNA	89%	91%	91%	90%	95%	90%	88%	91%	82%	87%	96%	89%
<sup>13</sup> C <sub>6</sub> -PFDA	94%	91%	97%	94%	87%	92%	89%	89%	86%	90%	101%	92%
<sup>13</sup> C <sub>7</sub> -PFUDA	112%	107%	112%	110%	98%	94%	85%	92%	85%	89%	93%	89%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFDOA	91%	94%	96%	94%	95%	89%	85%	90%	80%	87%	94%	87%
<sup>13</sup> C <sub>2</sub> -PFTeDA	100%	92%	102%	98%	95%	95%	93%	94%	87%	95%	102%	95%
<sup>12</sup> C <sub>3</sub> -PFBS	80%	84%	95%	86%	83%	87%	86%	85%	59%	73%	80%	71%
<sup>13</sup> C <sub>3</sub> -PFHxS	87%	85%	91%	88%	89%	91%	86%	89%	84%	89%	99%	91%
<sup>13</sup> C <sub>8</sub> -PFOS	85%	86%	93%	88%	90%	93%	91%	91%	84%	90%	96%	90%

色素成分及びマトリックスの影響を考慮すると、今回検討した3種類の逆相-弱陰イオン交換系固相カートリッジの中で浸出水中のPFASs分析に適しているのはWAX for PFASであることが推察された。今回の方法による検出下限値 (MDL) 及び定量下限値 (MQL) を表4に示す。試料量100mLを供試することにより、ng/LのオーダーまでMQLを下げる事が可能となった。

表4 WAX for PFASのMDL及びMQL

	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
PFBA	2.5	8.2
PFPeA	1.5	5.0
PFHxA	1.7	5.7
PFHpA	2.2	7.5
PFOA	1.0	3.4
PFNA	1.4	4.5
PFDA	3.4	11
PFUdA	3.6	12
PFDaA	3.3	11
PFTTrDA	2.7	9.0
PFTeDA	2.5	8.3
PFHxDA	4.1	14
PFODA	6.9	23
PFBS	2.7	9.1
PFPeS	1.8	6.1
PFHxS	1.3	4.5
PFHpS	2.6	8.6
PFOS	2.1	7.1
PFNS	3.4	11
PFDS	3.0	9.9
PFDoS	3.7	12

#### 4. まとめ

PFC-II, WAX及びWAX for PFASの各固相カートリッジを使用して、マトリックスが多く含まれている処分場浸出水試料の前処理を行うと、PFC-II < WAX < WAX for PFASの順に最終溶出液中の色素成分が除去されていた。また、各固相カートリッジによる前処理後の最終溶液のマトリックスの影響は、試料量が1mL及び10mLでは顕著にはみられなかった。試料量が100mLではマトリックスの影響により、炭素数の少ないPFBAの回収率の減少がみられたが、WAX for PFASを用いた場合は、他の固相カートリッジと比較して、良好な値が得られた。これらの結果から、廃棄物処分場浸出水試料の分析には固相カートリッジとしてWAX for PFASを使用することで、マトリックスによる影響を低減でき、分析精度向上を図られることが示唆された。

#### 5. 謝辞

本研究は環境研究総合推進費「最終処分場からのPOPs及びその候補物質の浸出実態の把握手法及び長期的な溶出予測手法の開発に関する研究」(JPMEERF20193004)の支援により実施した。

#### 6. 引用文献

- 1) Key BD, Howell RD, Criddle CS : Fluorinated organics in the biosphere. *Environmental science & technology*, **31**, 2445-2454, 1997.
- 2) 環境省 : POPs (Persistent Organic Pollutants : 残留性有機汚染物質), <http://www.env.go.jp/chemi/pops/> (2022.1.31アクセス)
- 3) 環境省 : 化学物質と環境, <https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/index.html> (2022.2.10アクセス)
- 4) 環境省 : 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知) (令和2年5月28日, 環水大水発第2005281号, 環水大土発第2005282号)
- 5) 吉澤正, 栗原正憲, 大石修, 清水明, 杉山寛 : 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理. *水環境学会誌*, **34**, (7), 95-101, 2011
- 6) Kameoka H, Ito K, Ono J, Banno A, Matsumura C, Haga Y, Endo K, Mizutani S, Yabuki Y : Investigation of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids in leachates from industrial and municipal solid waste landfills, and their treated waters and effluents from their closest leachate treatment plants. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **24**, 287-296, 2022
- 7) Hamid H, Li LY, Grace JR : Review of the fate and transformation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in landfills. *Environmental Pollution*, **235**, 74-84, 2018
- 8) 杉浦誠一, 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 藤森一男, 高田光康, 渡邊信久, 中野武, 熊谷哲 : 廃棄物試料中のPFCsの分析法の検討. 第21回環境化学討論会, 2012
- 9) 松村千里, 羽賀雄紀 : 最終処分場の浸出水におけるPFASsおよびその前駆物質, HCBdにかかる分析法と濃度実態の整理. *廃棄物資源循環学会誌*, **32**, (1), 33-40, 2021
- 10) 矢吹芳教, 相子伸之, 豊原憲子, 森達摩, 安保正一, 松岡雅也, 竹内雅人, 北宅善昭, 山田正人, 石垣智基 : 廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解に関する研究—樹脂分画法を用いた酸化チタン光触媒の処理特性評価—. 第44回日本水環境学会年会講演集, 641, 2010.