

海水や最終処分場浸出水に含まれる有機フッ素化合物の前処理条件の最適化

栗原 正憲 吉澤 正 清水 明

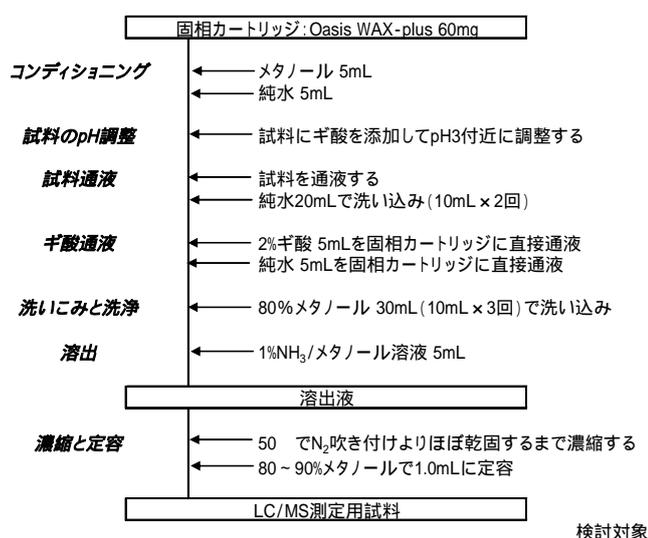
1 はじめに

前報¹⁾では、海水や最終処分場浸出水等の高塩濃度試料に含まれる有機フッ素化合物 (PFCs) の定量分析のため、塩化ナトリウムを添加した模擬海水を用いて添加回収試験を行い前処理条件の最適化を行った。

浸出水には最大で海水程度の無機塩類や数百 mg/L の有機物が含まれることがある²⁾。これらの共存物が前処理に与える影響を確認するとともに、海水や浸出水に含まれる PFCs を精度よく測定するために条件検討を引き続き行った。

2 前処理条件の検討方法

使用した試薬類の調製方法、試料の送液方法、LC/MS の諸条件は前回の検討結果¹⁾を採用した。本検討の試料は前回報告した前処理条件におおむね基づき図1に示したフローで処理した。(フロー図の印は今回の検討内容) 添加回収試料は、混合標準溶液を各 PFCs が 6ng になるように塩化ナトリウムを 3% 添加した模擬海水または海水 200mL に添加して調製した。



2・1 ギ酸通液による固相への保持力の改善

固相カートリッジにギ酸を通液することで、PFCs の吸着力が強まるとの報告がある³⁾。固相カートリッジの洗浄条件を強めることができれば、よりクリーン

アップ効果が向上し、LC/MS 測定時の共存物質の影響が軽減される。そこで、試料通液後に 2%ギ酸水溶液 5mL を通液してからメタノール通液を行い、ギ酸通液の有無による回収率の違いを確認した。

2・2 海水での添加回収試験

海水を用いて添加回収率を確認した。なお、使用した海水は本検討で最適化した前処理方法による測定で PFOA : 2.1ng/L, PFNA : 1.3ng/L, それ以外はすべて 0.5ng/L 未満である。

3 結果

3・1 ギ酸通液による固相への保持力の改善

模擬海水での試験では、100%メタノールの洗浄量が増えるにつれ PFBA ~ PFHpA で回収率が低下することを前回報告した¹⁾。

メタノール洗浄前に 2%ギ酸を通液することで、メタノール洗浄を 50mL まで行っても回収率の低下が起らないことを確認した。

3・2 海水での添加回収試験

実海水を用いて添加回収試料を調製し、3・1で述べたギ酸通液を行った後に、100%メタノール 30mL で洗浄した際の添加回収率を図2に示した。炭素数の多い PFCs の回収率が低下する傾向にあり、模擬海水とは異なる結果となっている。

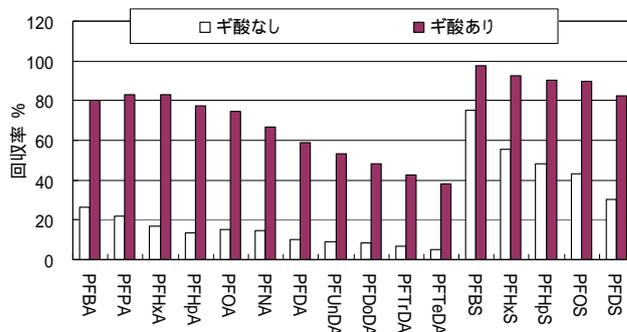


図2 硫酸イオンの影響と思われる回収率低下

海水に含まれる陰イオンのうち最も濃度の高いものは塩化物イオンであり、続いて濃度の高いものは硫酸イオンである。2 価の硫酸イオンは 1 価のイオンより

も強く固相カートリッジとのイオン交換作用に影響する可能性がある。そのため硫酸イオンの影響を疑い、模擬海水に硫酸ナトリウムを硫酸イオンが海水並みの0.24%になるように添加した試料で添加回収試験を行った。図2と同様の傾向で回収率が低下し、硫酸イオンが影響していることが確認された。

実海水を用いた添加回収試験における、洗浄メタノールの濃度と回収率との関係を図3に示した。(洗浄量30mL)メタノール濃度が60%以下では洗い込みが不十分となり、100%では硫酸イオンの影響により回収率が低下している。測定対象としているPFCsすべてで安定した回収率を実現するには80%程度のメタノールで洗浄する必要があることがわかった。

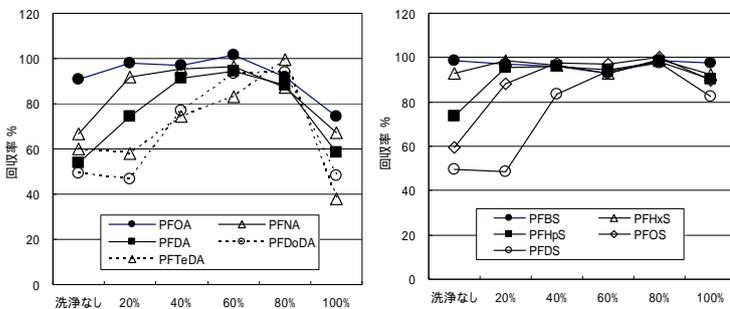


図3 海水における洗浄メタノール濃度と回収率の関係

最適化した前処理方法による海水での添加回収率を図4に示した。

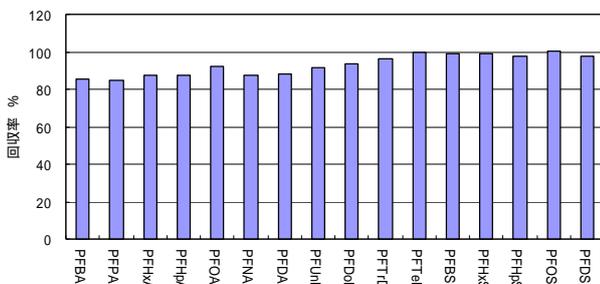


図4 最適化した前処理方法による海水の添加回収率

4 MDL

海水 200mL に PFCs を 0.5ng 添加し、図1に示した手順に基づき9回繰り返し測定した際の標準偏差σから次式⁴⁾に基づいてMDL値を算出したところ0.28~0.91ng/Lの範囲であった。

$$MDL = t(n-1,0.05) \times \sigma \times 2$$

t(n-1,0.05): 危険率5%, 自由度 n-1 の t 値(片側)

5 有機酸類, アミン類の影響 (参考)

前回の検討¹⁾ではフタル酸が共存する試料でPFBAの回収率低下が顕著であった。最終処分場の浸出水には、有機物の分解により発生した有機酸類やアミン類が含まれると考えられ、同様の妨害作用を引き起こす恐れがある。そこで海水程度の塩濃度になるように塩(NaCl-3%, Na₂SO₄ : SO₄-0.24%)を添加し、さらに有機酸, アミン類を添加して回収率の変化を確認した。

フタル酸のみに特徴的なPFBAの吸着阻害が見られ、その他の添加物では回収率は80%以上であった。

表1 添加物濃度とPFBA回収率の関係

添加物	mol/L	mg/L	PFBA回収率
なし			94%
フタル酸	0.0005	80	56%
フタル酸	0.001	160	44%
フタル酸	0.002	330	38%
グリコール酸	0.002	150	89%
乳酸	0.002	180	89%
こはく酸	0.002	240	88%
りんご酸	0.002	270	92%
酒石酸	0.002	300	86%
クエン酸	0.002	380	86%
酢酸	0.004	240	88%
ジメチルアミン	0.002	90	93%
トリメチルアミン	0.002	120	95%
モノエタノールアミン	0.002	120	101%

6 まとめ

ギ酸によりPFCsと固相カートリッジの吸着を強め、破過量を軽減することができた。さらに洗浄に80%程度のメタノールを使用することで、海水を用いた添加回収率はPFBA~PFTeDA, PFBS, PFHxS~PFOS, PFDSで80%以上であった。

また、海水 200mL を本検討により最適化した前処理手順で処理した場合のMDLは0.28~0.91ng/Lであった。

参考文献

- 1) 栗原正憲, 吉澤正, 清水明, 宇野健一: 海水中PFCsの前処理, 測定条件の検討, 千葉県環境研究センター年報, p185-192(2009)
- 2) 栗原正憲, 大石修: 最終処分場浸出水の成分濃度の時系列変化と降水量との関係, 第18回廃棄物学会研究発表会講演論文集, p707-709(2007)
- 3) 日本ウォーターズ, オンラインライブセミナー, 2008
- 4) 環境省総合環境政策局 環境保健部環境安全課, 化学物質環境実態調査実施の手引き(平成17年度版)