

S3-01 PFOS、PFOAの土壌含有試験のための抽出条件の検討

○関友博・辻村映彦・Rosamond Tshumah-Mutingwende
ユーロフィン日本環境株式会社



1. 米国におけるPFOSおよびPFOAに関する環境法令と測定方法

水質

- EPA Method 533（飲料水）
固相抽出-HPLC/MS/MS法（同位体希釈法）
- EPA Method 537.1（飲料水）
固相抽出-HPLC/MS/MS法（サロゲート添加内標準法）
- ASTM D7979 -20（地下水、表層水、排水）
ダイレクト注入-HPLC/MS/MS法（サロゲート添加内標準法）

土壌

- ASTM D7968 -17a（土壌）
溶媒抽出-HPLC/MS/MS法（水：メタノール=50:50をアンモニアでpH9～pH10に調整したもので抽出）
- Method 1633（水質、Solid（土壌、下水汚泥、底質）、生体）
溶媒抽出-HPLC/MS/MS法（サロゲート添加内標準法、Solid試料は0.3 %-アンモニア添加メタノールで抽出）

PFAsに関する規制について先行している米国においても、測定方法は飲料水に係るものが中心であった。

そのような状況中で、“**社会的な強い要請を受け、正式に使用可能なドラフト版**”という異例な扱いで米環境保護庁（EPA）が **Method 1633** を令和3年8月に発行し、その中で**土壌の測定方法についても規定**された。

米国で規定されている土壌の方法（ASTM D7968、Method 1633）に共通するのは、**抽出溶媒としてアンモニアを添加したアルカリ性のメタノールを使用**することである。

PFOS、PFOAを含めたPFAsは酸性の有機化合物であり、水への溶解性や固体への吸着性が高いことから、**pHが抽出効率に大きく影響**することが推測される。

2. 研究用試料の調整

研究用の試料として、濃度レベルが想定される下限値の10倍程度となるよう汚染土壌を作成した。それを検体として用いて、各種抽出条件により土壌含有量試験を行った。

土壌には、関東地域に広く分布する弱酸性の土壌である関東ローム層を選定し、その代表として市販の赤玉土を用いた。

PFAsはPFOS、PFOA、PFHxS、PFHxAの原体標準品を用い、高濃度のメタノール溶液を調製し、それを精製水に添加して、各成分が2 µg/L含まれる汚染水を調製した。

赤玉土150 gを500 mLポリプロピレン容器に入れ、調製した汚染水150 mLを加えた後、右の写真に示すように、ポットミルの回転架台を用いて15 rpmで回転させながら20時間浸漬した。その後、遠心分離により水層を分離し、得られた土壌を風乾および摩砕したものを汚染土壌として用いた。

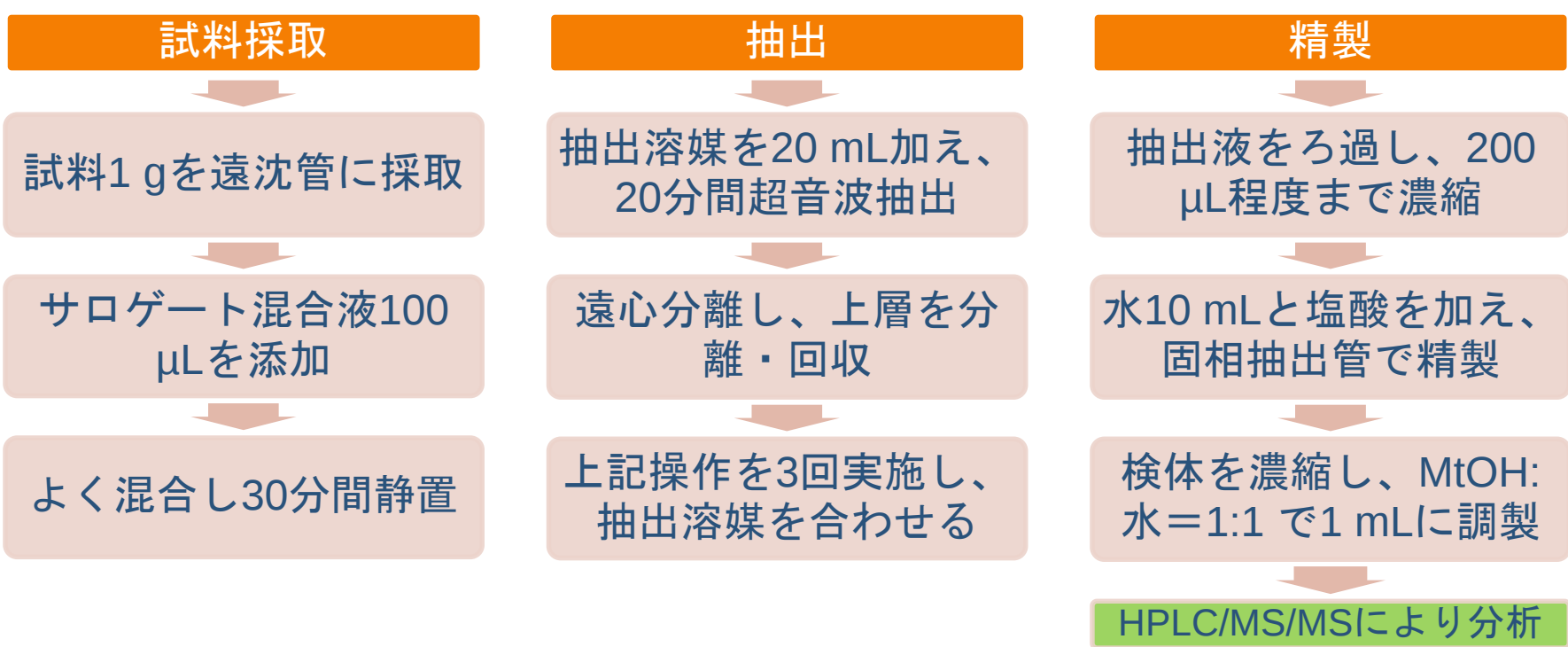


3. 試料の前処理方法

試料の抽出方法および前処理は、要調査項目等調査マニュアルの手順を参考にした。ただし、抽出については溶媒として以下の3種類のメタノール溶液を調製して用いた。

- 0.1 %-アンモニア水含有メタノール（アルカリ性）
- メタノール（pH調整を行わないもの、中性）
- 0.05 %-酢酸含有メタノール（酸性）

抽出したサンプルは同じ手順で精製し、HPLC/MS/MSによる測定を行った。



4. 試験結果

試験結果を表1に、クロマトグラムと試験結果をグラフに表したものを図1～図5に示す。今回の結果により、メタノール溶媒による抽出ではアルカリ性条件下の方が安定してより良い回収率を得られることが明確となった。

表1 各測定項目の分析結果とサロゲート回収率一覧

測定項目	アンモニア添加メタノール			メタノール			酢酸添加メタノール		
	平均値 (ng/kg)	CV %	サロゲート回収率 %	平均値 (ng/kg)	CV %	サロゲート回収率 %	平均値 (ng/kg)	CV %	サロゲート回収率 %
PFOS	1.38	2.7	85.1	1.32	6.3	16.5	1.29	4.9	20.3
PFOA	1.01	2.6	73.3	1.10	6.3	12.2	1.06	10.4	17.3
PFHxS	0.92	4.6	81.4	1.08	12.2	14.1	0.96	3.3	21.2
PFHxA	2.09	4.2	69.4	3.88	2.7	9.6	3.14	3.4	16.2

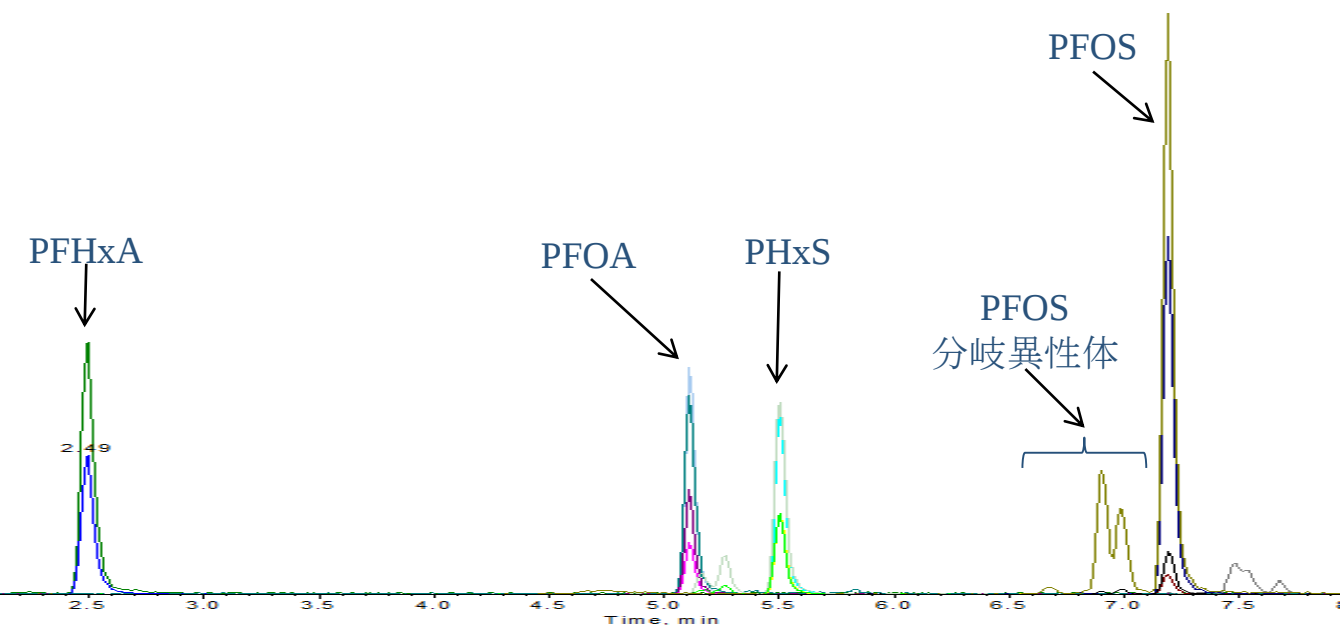


図1 分析対象項目のクロマトグラム

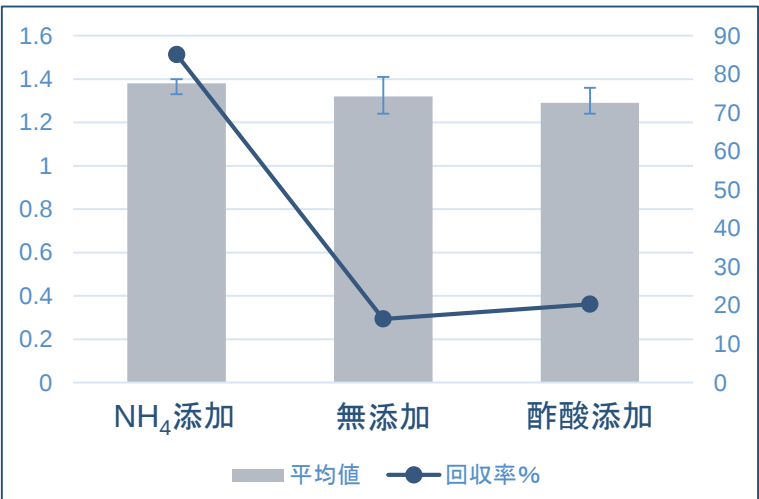


図2 PFOS試験結果

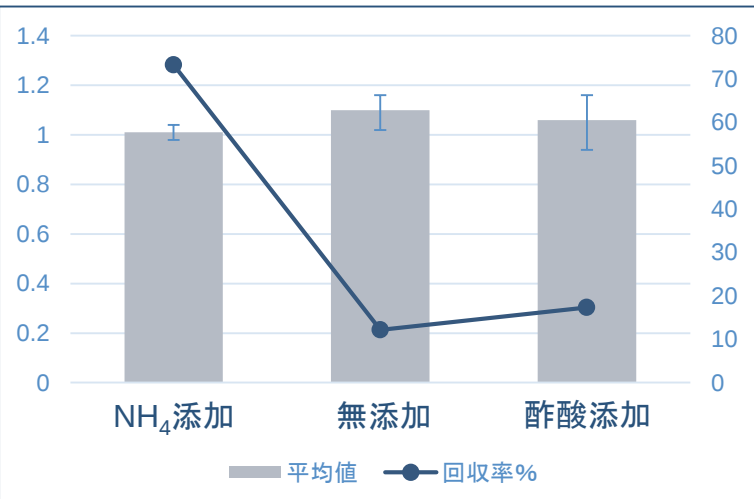


図3 PFOA試験結果

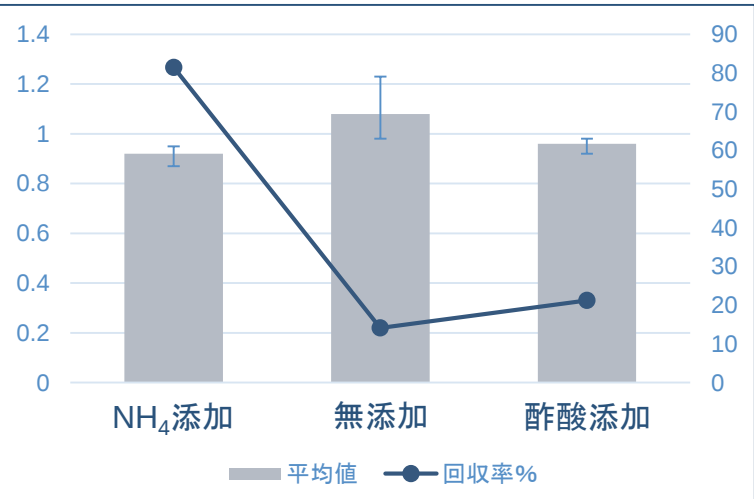


図4 PFHxS試験結果

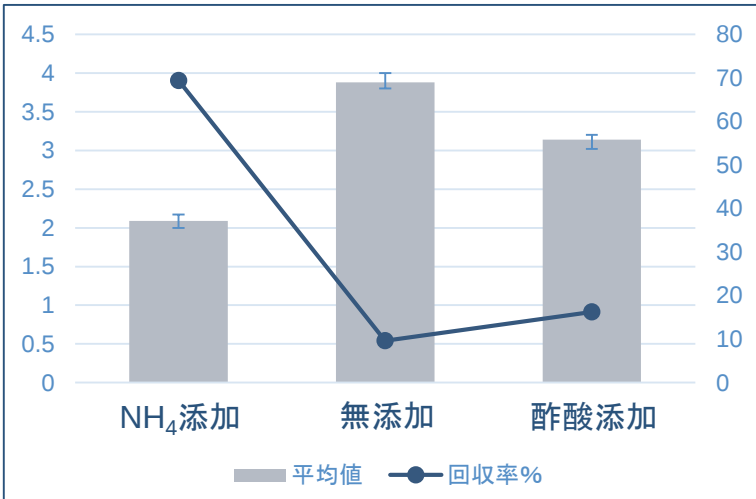


図5 PFHxA試験結果

5. 今後の検討課題

前述したように、アンモニアを添加したメタノールを用いて抽出を行う手法は、米国で新たに発行されたMethod 1633でも採用されている。Method 1633では今回測定した4成分のみではなく、40種という幅広いPFAsを対象としており、この手法が多くのPFAsの抽出について有効性が高いことが実証されている。今回の試験では0.1 %のアンモニア水を含むメタノールを使用した が、EPA Method 1633では0.3 %の濃度で使用している。EPAの分析対象物質にはアルキル基の短いPFBAなども含むためと考えられる。今回実施した手順においてもアンモニア濃度を上げることで、測定対象の中で比較的回収率が低かったPFHxAの抽出を改善できることが期待される。

当試験所では、Method 1633の導入を進めているが、並行してスクリーニング測定のための土壌の迅速測定法の確立も検討している。そのために、前述したASTM D7968法をベースにした測定方法の検討と、効率的に抽出が可能な自動抽出装置（CEM社、EDGE）による抽出の検討を実施している。この装置を用いることにより、より多くの抽出条件の比較が効率的に実施可能となる。参考に初回検討の結果を表2に示す。サロゲートの回収率とCV %は問題なかったが測定値は全体的に表1の結果の80 %程度となった。今後も実用に向けて最適な条件を検討してゆきたい。

表2 自動抽出装置を用いた測定結果

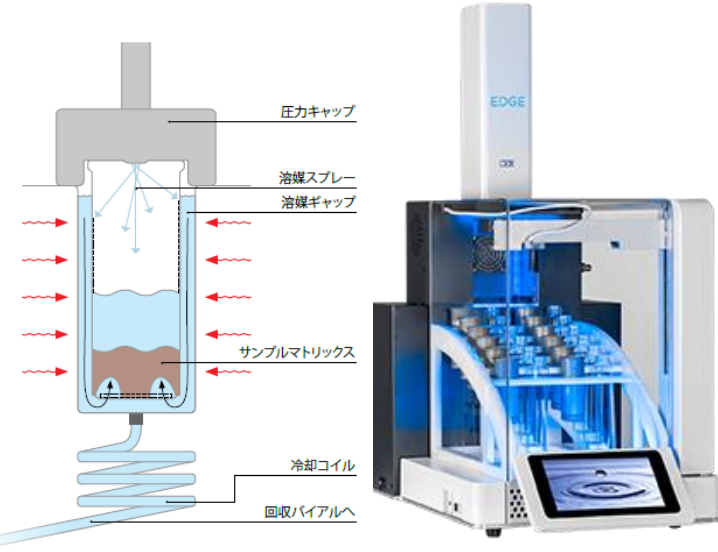


図6 自動抽出装置

測定項目	自動抽出（0.3 %-アンモニア添加メタノール 20mlで抽出）		
	平均値 (ng/kg)	CV %	サロゲート回収率 %
PFOS	1.24	3.0 %	102 %
PFOA	0.839	4.8 %	90.1 %
PFHxS	0.791	3.8 %	96.2 %
PFHxA	1.67	2.6 %	93.3 %