



キーワード

土壌や下水汚泥中の迅速な PFAS スクリーニング

概要

簡単、迅速、費用対効果の高い合計パラメーター法 EOF-フッ素系有機化合物の抽出と contrAA 800 を用いた分子吸収分光法 (MAS) による検出

対象とする読者

環境分析分野の政府および民間の研究センターおよび研究所、委託研究所、排水処理施設

EOF (抽出性有機結合フッ素) の総量としての土壌や下水汚泥中の PFAS の定量

はじめに

PFAS は、パーフルオロアルキル化およびポリフルオロアルキル化された難分解性の物質で、日常生活で使用されてきました (例えば、繊維や紙の撥水コーティング、調理器具等)。様々な用途に使用されているため、PFAS は現在、多くの環境試料から検出されています。地表水や汚染された土壌のモニタリングの他、廃水処理場での管理にも関心が高まっています。

PFAS は、下水処理場での通常の生物処理に非常に耐性があるため、特別な処理をせずに廃水から除去することができないため、廃水処理場の排水や下水汚泥に多く含まれています。さらに、廃水処理プラントでの生物学的処理プロセスでは、難分解性のパーフルオロアルキル酸 (PFOS や PFOA などの FAA) に加えて、ポリフルオロアルキル前駆体化合物から他の未知のパーフルオロ化合物およびポリフルオロ化合物が生成される可能性があります。

個々の物質の測定は、高価で非常に時間がかかる一方、未知の化合物に対しては機能しません。フッ素化合物を迅速で簡単に検出できる総量測定は、下水処理場の負荷の増加を迅速に検出し PFAS で汚染された排水が環境に流入

するのを防ぐのに役立ちます。土壌関連の利用では、ドイツの下水汚泥は 100 µg/kg を超える PFAS の含有が認められていません^[1]。

抽出性有機フッ素化合物 (EOF) は、抽出後に分子吸光分析 (MAS) で定量的に検出することができます。MAS は、フッ化ガリウム (I) (GaF) 分子の生成を利用したフッ素の検出に基づいており、この分子は連続光源高分解能グラファイトファーネス原子吸光分析装置 contrAA 800 により検出されます。特に優れているのは、この方法の検出限界が非常に低いことです。EOF はその検出強度により、水系環境試料中の吸着性有機結合フッ素 (AOF) の代替法として、また応用の可能性を広げています。

サンプルと測定条件

サンプル

- 2つの下水汚泥サンプル (乾燥、粉碎済み)
- NCS DC 73325 標準土壌

試薬

- 硝酸 (65%)
- 0.05 % TritonX-100
- Pd/Mg/Zr 修飾剤 (1 g/L Pd, 0.5 g/L Mg, 0.02 g/L Zr)
- カルシウム修飾剤 (ICP 標準液, 1 g/L)
- ガリウム溶液 (ICP 標準液, 1 g/L)
- 酢酸ナトリウム (分析ごと)
- ジルコニウム原液 (ICP 標準, 塩酸酸性, 1 g/L)
- 認証フッ素原液 (1.000 g/L F ICP 標準溶液 NaF)
- メタノール (LC 用)
- アセトン (100%)
- 酢酸 (100%)
- 4-フルオロ安息香酸 (98%)
- ノナフルオロブタン-1-スルホン酸 (PFBS)
- ロメフロキサシン塩酸塩 (LF)

サンプル前処理 - 抽出

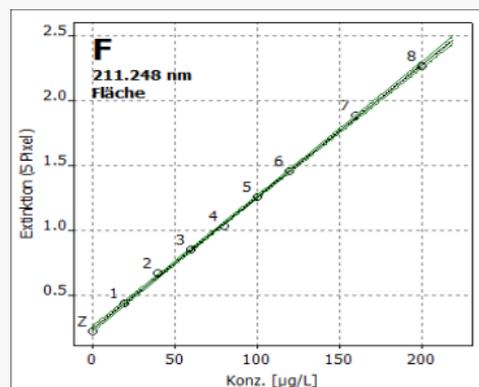
サンプル抽出液は以下のように前処理しました：サンプル約 1 g を 5 mL の酢酸 - メタノール溶液に懸濁させ、10 分間超音波処理した後、遠心分離機で分離しました。上澄みを新しいファルコンチューブに移した後、残渣をもう一度新しい抽出液 5 mL に懸濁させ、抽出工程を繰り返しました。2 回目の上澄みを移した後、3 回目の抽出を繰り返しました。1 つのサンプルから得られた 3 つの上澄みを混ぜて、穏やかなアルゴン流下で完全に乾燥させました。乾燥した抽出物を 2 mL の 1 : 1 (v/v) メタノール - 水混合物に溶解し、再度超音波処理を行い、遠心分離により未希釈の残留物を除去しました。

表1: サンプル前処理

パラメーター	仕様
サンプル重量	約 1 g
抽出溶液	メタノール中0.5%酢酸 5 mL
超音波浴、抽出工程	10分
遠心分離、抽出工程	4,500 rcfで10分
抽出工程の回数	3 回
抽出液の乾燥	アルゴン流下で完全に蒸発
再懸濁液	1:1 (v:v)メタノール水混合液2 mL

検量線

校正標準は、無機フッ素原液溶液 (100 $\mu\text{g/l}$ および 200 $\mu\text{g/l}$) を 0.5% HNO_3 で自動希釈し調製しました。表 2 は検量線溶液の濃度を示しています。検量線は図 1 に示しました。検量線と測定したブランク値から、MAS 法の検出限界はフッ素として 2.386 $\mu\text{g/L}$ と算出されました。



linear
 $R^2_{\text{adj}} = 0.9999$

図 1: GaF 分子としての F の検量線

表 2: 検量線標準の濃度 (* 100 µg/L あるいは ** 200 µg/L F 原液から調製)

標準	原液の濃度 [µg/L]	原液の容量 [µL]	分析対象物の濃度 [µg/L]
Cal. std. 0	-	0	0
Cal. std. 1	100	4*	20
Cal. std. 2	100	8*	40
Cal. std. 3	100	12*	60
Cal. std. 4	100	16*	80
Cal. std. 5	100	20*	100
Cal. std. 6	200	12**	120
Cal. std. 7	200	16**	160
Cal. std. 8	200	20**	200

装置

フッ素の定量には、グラファイトファーネス原子吸光分析装置 contrAA 800 (G/D) とオートサンプラー AS-GF を使用して、ソフトウェア ASpect CS により制御しました。まず、グラファイトチューブをジルコニウム (35µL 原液、6 回) でコーティングし、その後、カルシウム溶液 (20mg/L カルシウム溶液 25µL) と Pd/Mg/Zr 修飾剤 (15µL) でコンディショニングしました。

ガリウム溶液と反応させ、211.248 nm の一フッ化ガリウム分子 (GaF) の分子バンドを測定することにより、フッ素を定量します。それぞれのサンプルは 3 回測定しました。

表 3: 装置の仕様

パラメーター	仕様
装置	contrAA800 G/D
グラファイトチューブ種類	プラットフォーム
オートサンプラー	AS-GF
注入量	4-20 µL (標準), 20 µL (サンプル)
洗浄液	2% HNO ₃ , 0.05% TritonX-100

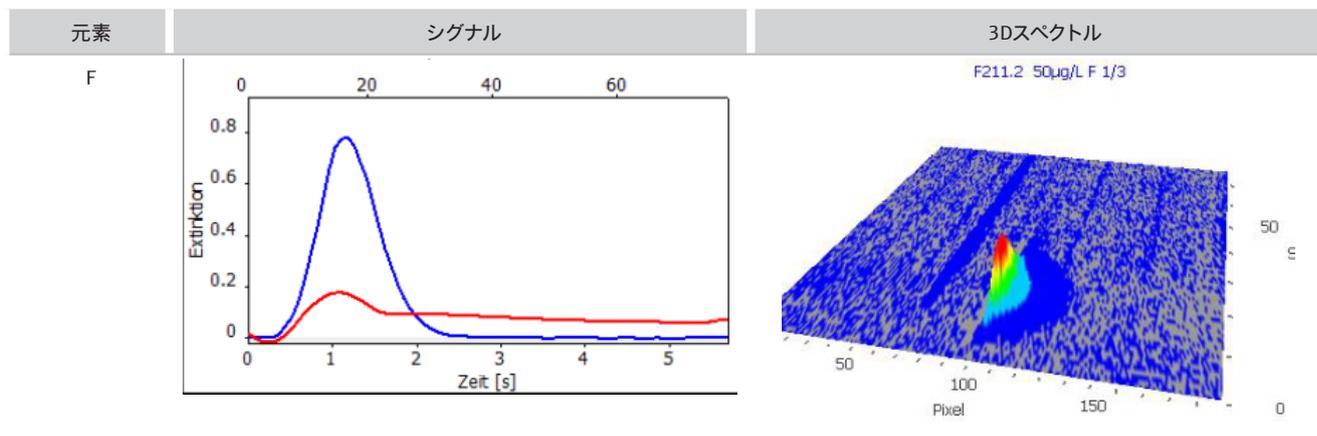
表4: メソッド設定と測定パラメーター

波長 [nm]	測定ピクセル	測定時間 [s]	修飾剤	試薬	ベースライン補正
211.248	5	6	3 µL Pd/Mg/Zr	9 µL Ga 溶液	IBC

表5: GaF分子の検出のためのファーンエスプログラム

ステップ	段階	温度 [°C]	昇温速度 [°C/s]	保持時間[s]	パーシ
1	乾燥	65	4	5	Max.
2	乾燥	80	5	25	Max.
3	乾燥	90	5	20	Max.
4	乾燥	110	5	10	Max.
5	灰化	700	50	10	Max.
6	オートゼロ	700	0	5	Stop
7	原子化	1500	1500	6	Stop
8	クリーニング	2450	500	5	Max.

表 6: 特徴的なシグナル形状と分析線近傍のスペクトル



青: 分析シグナル, 赤: バックグラウンドシグナル

結果と考察

3種類の汚泥および土壌サンプルについて、確立された方法によりEOF値を定量しました。それぞれの測定は3回行いました。得られた値、RSD、算出した元のサンプル濃度を表7に示します。

表7: さまざまな汚泥および土壌サンプル中のEOFの定量

サンプル	サンプル重量[mg]	測定値 [µg/L]	サンプル濃度 [µg/kg]
汚泥 1	1337.8	68.2	102.0
汚泥 2	1098.9	49.1	89.4
NCS DC 73325	1005.3	6.28	18.8

これらの結果は文献^[2]に記載されている既知の類似のサンプルの濃度範囲と良い相関がありました。確立した方法の信頼性を検証するために、得られた手順全体の再現性を求めました。このため、汚泥サンプル2について、抽出工程とその後のフッ素検出の工程を別々に6回繰り返しました。得られたデータは表8に示します。2.14%という低いRSD値 (6/6) を達成できました。

表 8: メソッド全体 (抽出と検出) の再現性

サンプル	サンプル重量 [mg]	測定値 [µg/L]	サンプル濃度 [µg/kg]
汚泥 2_1	1007.4	44.2	87.9
汚泥 2_2	1010.3	43.8	86.7
汚泥 2_3	1300.1	57.6	88.6
汚泥 2_4	1278.0	58.3	91.3
汚泥 2_5	998.7	46.1	92.3
汚泥 2_6	999.0	44.7	89.5
汚泥 2_平均	1098.9	49.1	89.4 ± 1.91 (2.14%)

有機結合フッ素の標準物質がないため、サンプル抽出物に既知量のフッ素系有機物を添加して現在の方法の精度を確認しました。

文献^[3]で知られており、表層水試料中のフッ素の定量^[4]でも示されているように、添加物質の熱安定性が高いほど添加回収率は高くなります。4-フルオロ安息香酸 (4-FBA) やノナフルオロブタン-1-スルホン酸 (PFBS) のような熱安定性の低い物質 (沸点 4-FBA:253.687°C、PFBS:210-212°C) は個々の物質の回収率は満足できるものではありませんでした。ロメフロキサシン (沸点 524.7°C) を添加したところ、回収率は 90.2% と良好な結果でした。データは表 9 に示します。

表 9: 汚泥サンプル2の有機フッ素の添加回収率

添加物質	沸点	添加濃度 [µg/L]	添加なしの測定値 [µg/L]	添加後の測定値 [µg/L]	回収率 [%]
LF	542.7 °C	51.58	44.26	90.80	90.2

結論

contrAA 800 を用いた EOF 法により、さまざまな固体試料中の PFAS を合計パラメーターとして、非常に迅速かつ容易に定量することができます。適用されるサンプル前処理は汚泥、土壌、下水汚泥などの固体サンプルの分析に一般的に使用されています。また、繊維や織物のような他の固体試料の分析も可能です。contrAA 800 による抽出液中のフッ素の検出方法は、その場で形成した一フッ化ガリウムの分子吸収によるもので、完全自動化が可能で検出効率も優れています。下水汚泥中の EOF の測定結果は土壌中の EOF 値に比べ、著しく高い値を示しています。1 つのサンプルで再現性を確認し、約 2 % と良好な結果でした。有機フッ素化合物の回収率は 90 % でした。単元素の分析に加え、contrAA 800 を用いた EOF の定量が有機結合フッ素のスクリーニング法として有用です。結果は比較的迅速にできるので、より迅速なアクションが可能になります。また、化学的な分解や変換の過程で生成される未知の化合物も含まれる可能性があります。人、動物、自然に対する PFAS の具体的な影響毒性評価のためには、個々の物質を追加分析することが推奨されます。



図 2: contrAA 800 D と AS-GF オートサンプラー

推奨の装置構成

表 10: 装置、オプション、消耗品の概要

製品	製品番号	説明
contrAA 800 G	815-08001-2	グラファイトファーネス法用 高分解能連続光源原子吸光分析装置 (HR-CS AAS)
AS-GF オートサンプラー	-	装置に標準付属
冷却装置	-	装置に内蔵
消耗品セット G	810-60066-0	novAA / contrAA のファーネス法の消耗品セット

References

- [1] German federal environment agency: The magazine of the German federal environment agency 1/2020 Focus PFAS – Came to stay, Publication as PDF: <https://www.umweltbundesamt.de/publikationen/schwerpunkt-1-2020-PFAS>
- [2] Simon, F.; Gehrenkemper, L.; von der Au, M.; Wittwer, Ph.; Roesch, Ph.; Pfeifer, J.; Cossmer, A. and Meermann B. A fast and simple PFAS extraction method utilizing HR-CS-GFMAS for soil samples. Chemosphere. 2022, 295, 133922
- [3] Metzger, M.; Ley, P.; Sturm, M. and Meermann, B.: Screening method for extractable organically bound fluorine (EOF) in river water samples by means of high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry (HR-CD GFMAS9, Anal. Bioanal. Chem. 2019 Jul; 411 (19): 4647-4660
- [4] Analytik Jena application note: Determination of extractable organically bound fluorine (EOF) in surface waters by molecular absorption spectrometry, 12/2020

この文書は発行時のデータや事実に基づき作成されています。文章内の情報は変更されることがあります。技術的な修正やデータの修正を含め、他の文書がこの文書に優先することがあります。