

市販製品に含有される残留性有機フッ素化合物 (PFCs) の分析

○Ye Feng¹, 頭士 泰之², 益永 茂樹¹

(¹横浜国立大学, ²国立環境研究所)

【はじめに】

優れた物理的・化学的性質を持つため、機能性材料として有機フッ素化合物 (PFCs) が 1950 年代から幅広く使用されてきた。一方で、2000 年代に入り、環境中における PFCs の汚染が報告されるようになり、近年、都市域において汚染レベルが高くなる傾向がある報告も見られる¹⁾。また、PFCs のヒト健康に対する影響も懸念されている。

PFCs 使用流通製品も汚染源の一つと考えられるが、これらに関する研究は少ない。また、製品に含まれる PFCs の分析手法に関する詳しい報告も無い。そこで本研究では、PFCs 含有製品を対象とした分析方法の検討した上で、市販製品 (日本, イギリス, スペイン) の分析を行った。さらに、環境汚染への寄与について検討した。これらを通して、市販製品中のパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) の前駆体やペルフルオロカルボン酸 (PFCA 類) などと環境汚染の繋がりが示唆された。

【方法】

分析対象物質: 32 種 PFCs (PFCA 類: PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFTeDA, PFHxDA, PFOcDA; PFSA 類: PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS; PFCA 類の反応中間物質: 6:2 FTUCA, 8:2 FTUCA, 10:2 FTUCA, 6:2 FTCA, 8:2 FTCA, 10:2 FTCA; PFOS の前駆物質: NMeFOSAA, NEtFOSAA, FOSAA, NEtFOSA, NMeFOSA, FOSA, NMeFOSE, NEtFOSE, その他の類縁物質: PFHxPA, THPFOS)。略称の説明は参考文献²⁾を参照してください。

PFCs 含有製品の分析法の開発: 六つ抽出溶媒 (メタノール, アンモニアンメタノール, エタノール, メタノール・エタノール混合液 1:1, MTBE, 酢酸エチル), 三つ固相カートリッジ (InertSep® K-solute: 多孔性珪藻土カートリッジ, Oasis® WAX: イオン交換ポリマーカートリッジ, Oasis® HLB: 逆相吸着ポリマーカートリッジ), および二つクリーンアップの方法 (充填剤との親和性の差を利用して、標的 PFCs を一旦保持し、共雑物を除去した後、溶出させる「保持法」と、保持させず、標的 PFCs とより親和性の高いメタノールに溶解したサンプル溶液をそのまま固相カートリッジに負荷し、通過・溶出させる「通過法」) について検討を行った。これらの方法について、回収率 50~120%³⁾を良好な回収率の目安として、結果の比較検討を行った。

PFCs 含有製品の調査: 数多くチェーン店を持っているホームセンター、インターネット、あるいは製造販売会社から日常生活向けの市販製品で PFC を含む可能性のあるものを購入し、サンプルとした。一部の製品は協力者から譲り受けた。製品サンプル 0.5 g を採取し、PFC 標準物質を添加し、メタノールで溶解した後、HLB 通過法で固相クリーンアップを行い、同位体標識の内部標準物質を添加し、試験液を HPLC-MS/MS で分析・定量した。

【結果と考察】

PFCs 含有製品の分析法の開発: K-solute 法では PFCA 類の反応中間物質のロスが見られた。固相クリーンアップ (WAX と HLB の両条件) で、通過法の方が保持法より、多くの物質についてより良好な回収率が得られた。保持法を用いた場合、スルホンアミド類 (FOSA, NMeFOSA, NEtFOSA), スルホンアミドアルコール類 (NMeFOSE, NEtFOSE) と PFCA 類の反応中間物質では 50%以下の回収率となった。6 種類の

Analysis of perfluorinated compounds (PFCs) contained in commercial products

○Feng YE¹, Yasuyuki ZUSHI², Shigeki MASUNAGA¹

¹Yokohama National University (79-7 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama, 240-8501 Japan. Tel: +81-(0)45-339-4371, E-mail: ye-feng-fy@ynu.jp); ²Center for Environmental Measurement, National Institute for Environmental Studies.

溶媒を液相抽出溶媒として検討を行い、メタノールを用いた HLB 通過法で一番高い回収率が得られることがわかった。種々の検討から、製品について多数の PFCs を精度良く分析するためには、メタノール溶媒で K-solute 法を用いない HLB 通過法が有望である可能性が示唆された。

PFCs 含有製品の調査: PFCA 類については 2000 年より以前に購入されたサンプルから PFOA(炭素鎖 C8) > PFHxA(C6) > PFHpA(C7) 順で高い濃度レベルを示し、2006 年以後に購入されたサンプルでは PFNA (C9) が一番高い濃度レベルで検出された。その傾向は、東京湾、下水処理水、および道路排水の研究の結果との類似性が見られた^{4,5)}。PFCA 類の反応中間物質については、2006 年以後に購入された殆どの製品から検出された。10:2FTCA > 10:2FTUCA 順で高い濃度レベルを示した一方、東京湾の研究にて低濃度で検出された。東京湾に流入する前に分解された可能性も示唆される²⁾。PFSA 類については PFOS > PFHxS > PFBS の順で主に 2000 年以前に購入された製品から検出された。PFOS の前駆物質については主に製品 Scotchgard から検出された。NMeFOSE が一番高い濃度レベルを示し、PFOS の前駆物質のうち半分以上の割合を占めた。それにくわえて、Ethyl タイプの前駆物質が日本の製品からしか検出されなかった結果と、東京湾における研究の結果⁴⁾との一致が示され、地域による使い分けが示唆された。

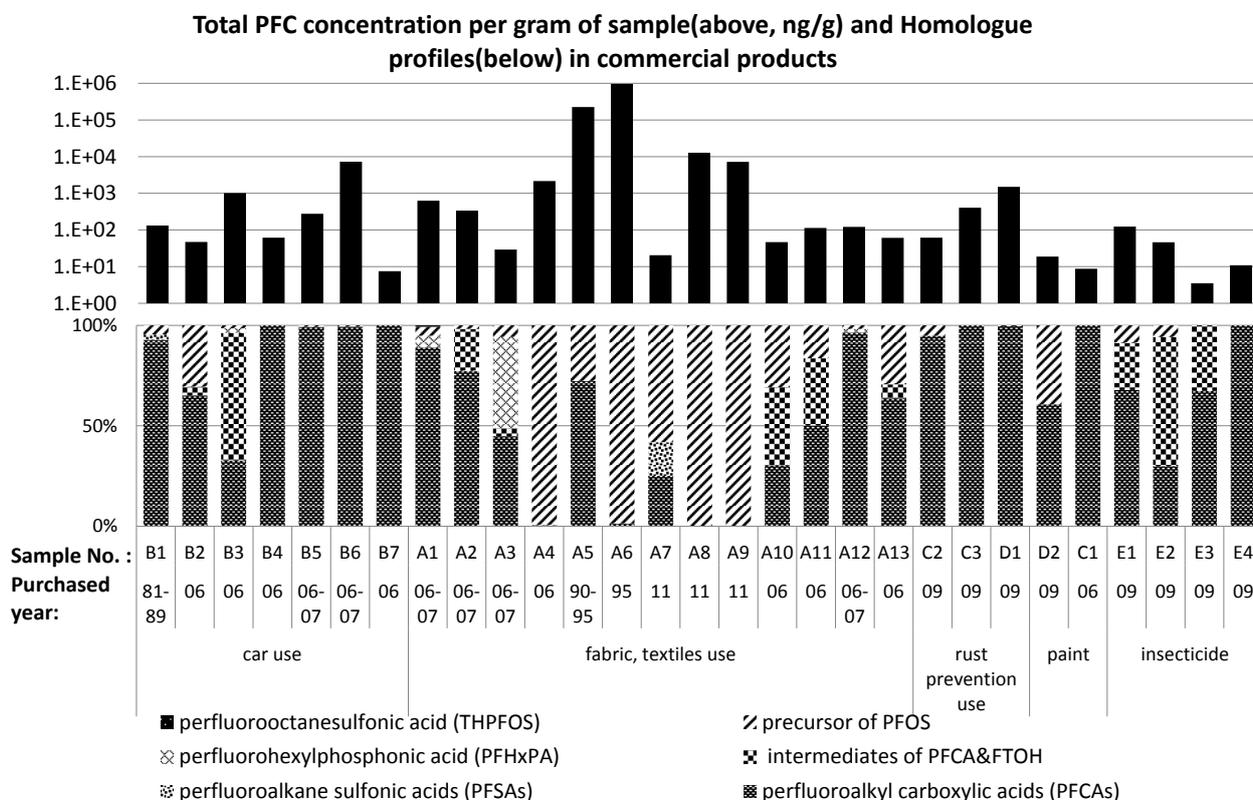


Fig. 1. PFCs concentration in commercial products (ng /g) of different purchase year and usage

【謝辞】

本研究に用いた試料の一部は京都大学 原田浩二氏から譲り受けました。ここに礼を申し上げます。

【参考文献】

- 1) 頭士泰之ら (2010) 東京湾流域河川における残留性有機フッ素化合物 (PFCs) の汚染全容調査, 第 44 回日本水環境学会年会講演集, 547.
- 2) Zushi, Y. et al. (2010) Time trends of perfluorinated compounds from the sediment core of Tokyo Bay, Japan (1950s-2004), *Environ. Pollut.*, 158, 756-763.
- 3) Yamashita N. et al. (2007) The inter-laboratory trial of PFOS and PFOA measurements in water samples (ISO/TC/14/SC2/WG56), *Organohalogen Compd.* 69, 990-993
- 4) Yasuyuki Zushi et al. (2011) Spatially Detailed Survey on Pollution by Multiple Perfluorinated Compounds in the Tokyo Bay Basin of Japan, *Environ Sci Technol.* 45: 2887-2893
- 5) Murakami, M. et al. (2009) Evaluation of wastewater and street runoff as sources of perfluorinated surfactants (PFSs), *Chemosphere.* 74(4): 487-493