

[自主研究]

## 有機ハロゲン化合物の環境動態に関する基礎的研究

杉崎三男 細野繁雄 茂木守

### 1 目的

有機フッ素化合物、有機臭素化合物は、難燃性、撥水性、界面活性作用など有用性が高いため、広く一般に使用されている。ところが、これらの化合物は難分解性で、環境残留性が高く、最近では動物に対する有害性も指摘されている。中でも最近特に注目されているのが、撥水剤の成分として知られるパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)やパーフルオロオクタン酸(PFOA)、プラスチックに添加する難燃剤であるポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDE)である。環境省は平成13年度からこれらの化合物の調査を開始し、環境中濃度の把握に努めてきたが、埼玉県内の情報は少ない。

そのため、本研究ではPFOA、PFOS、PBDE等について、県内の環境中濃度レベルの把握や汚染要因等の解明を目的としている。しかし、これらの化合物の分析方法はまだ確立されていないため、今年度は既存の文献等による分析方法を踏まえ、測定上の問題点の解消を目的とした。

### 2 方法

#### 2.1 有機フッ素化合物

PFOS、PFOAは水溶解度が大きいこと、水質試料を対象とし、分析はSaitoら<sup>1)</sup>の方法を参考にした。まず分析に最適なLC/MSの測定条件を検討し、検量線の直線性を確認した。PFOSは一部のフッ素樹脂に使用されており、フッ素樹脂を使用したバイアル用セプタムもあることから、入手した4種類のセプタムについて、LC/MSで測定してPFOSとPFOAのブランク試験を行った。また、蒸留水がPFOAやPFOSで汚染されているという報告もあるため、試料の前処理、固相抽出装置の洗浄水、HPLCの移動相に使用する水としてMilli-Q水、SDB固相処理Milli-Q水、DDW、SDB固相処理DDW、逆浸透水(センターRO水)、局方精製水、水道水の7種類を検討した。1Lの各試験水をPresep-C Agriで固相抽出し、3mLのメタノールで溶離、濃縮後、LC/MSでPFOA、PFOSを測定した。

#### 2.2 有機臭素化合物

PBDEは水溶解度が小さいことから検出報告例のある河川底質を対象とし、県内11河川の15地点で採取した試料を既存の方法<sup>2)</sup>に準拠して処理し、既存法の適用性及び汚染レベルを把握することとした。湿試料約10gからアセトンを用い

て振とう、超音波抽出し、エタノールに転溶後、アルカリ分解、硫酸処理して、LC-Si及び必要に応じてLC-Florissilにより精製した。カラムはDB-5HT(15m×0.25mm.i.d., df=0.1μm)を使用し、1回の注入でMono~DecaBDEを測定した。

### 3 結果

#### 3.1 有機フッ素化合物

PFOA、PFOSの測定に合わせ、LC/MSのイオン源温度、脱溶媒ガス温度、脱溶媒ガス流量、コーンガス流量、コーン電圧などを調整した。特に、コーン電圧はPFOA(10V)とPFOS(60V)で、最適条件が異なった。検量線の直線性は、どちらの化合物も良好であった。両面PTFE/シリコンセプタムとパイトンセプタムからPFOSが検出され、PTFE/ラバーセプタムとアルミ/シリコンセプタムではPFOA、PFOSともに検出されなかった。水道水から2.2ng/LのPFOA、5.3ng/LのPFOSが検出された。これらの濃度は東北地方の水道水より高く、京都市の水道水と同等のレベルであった<sup>1)</sup>。水道水以外の6種類の水では、PFOSはほとんど検出されず、PFOAが0.07~0.81ng/Lの範囲で検出された。今回の検証で最もPFOAのブランクが低く、分析に適した水は局方精製水であった。

分析操作におけるPFOAとPFOSの検出下限値は0.61、0.04ng/L、定量下限値はそれぞれ1.1、0.14ng/Lであった。

#### 3.2 有機臭素化合物

汚濁性の高い試料では、保持時間、ピーク形状、内標準物質の回収率等に問題があったが、測定したほとんどの試料からTetra~DecaBDEを検出した。

### 4 今後の研究方向等

県内の河川水について、PFOA、PFOSの濃度レベルを把握すると共に、高濃度検出地点における詳細な調査を実施する。PBDEについては、DecaBDEが比較的高濃度に検出される場合があること、清浄と考えられる荒川最上流部でも検出されたことから、より正確に定量するために、試料調製及び測定条件の最適化を図る。

### 文 献

- 1) Saito et al.(2004) J. Occup. Health, 46, 49-59.
- 2) 杉山ら(2004)岡山県環境保健センター年報, 28, 23-31.