

神戸沿岸海域における有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化

○八木正博、山路章、渋谷一郎 (神戸市環境研)

Transition of of concentration and composition of PFCs in coastal Sea Water in Kobe, by Masahiro YAGI, Akira YAMAJI and Ichiro SHIBUTANI (Kobe Inst. Health.)

1. はじめに

演者らは、関西地域でのパーフルオロオクタン酸(PFOA)及びパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)の汚染を総括的に把握することを目的に、海域を調査対象とし、PFOA及びPFOS濃度の水平分布、深度分布、経年変化を調べ報告してきた^{1,2)}。また、主たる発生源と考えられる、フッ素樹脂製造メーカーは「2015年までにPFOA、PFOSを発生する前駆体物質及びこれらより炭素数の多い類縁物質を全廃する。」ことを情報発信している。最近の調査結果によると、PFOA濃度は減少し、炭素数が6つのPFHxA(パーフルオロヘキサ酸)が増加している傾向が見られるなど、PFOAの代替として、炭素数が少ない同族物質へ製造が移行しているようである。しかし、その時期及びその変化の状況については環境データからは明らかになっていない。そこで冷凍保存海水を用いて有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化を明らかにしたので報告する。

2. 方法

(1) 試料

試料は神戸市環境局が毎月1回海域調査のために採水している試料の一部を冷凍保存し、適宜、解凍して用いた。2004年5月～2009年5月までの3ヶ月ごとの調査地点76の表層水(海面下0.5mと2mの等量混合水)を用いた。

(2) 分析方法

環境省化学物質分析法開発調査報告書での方法³⁾を参考にし、一部改良した方法を用いた(表1)。すなわち、試料100mLを固相カートリッジ(Precep PFC)に通水し、パーフルオロアルキルカルボン酸(PFAC)のうち、炭素数が4～14、16及び18のもの13種、及びパーフルオロアルキルスルホン酸(PFAS)のうち、炭素数が4、6、8及び10のもの4種、計17種を同時に濃縮した。そして固相からの溶出液をLC/MS/MSで同時定量した。なお、様々な汚染を受け易いと考えられるため、さらに可能な限り操作の簡略化等を図った。すなわち、固相からの溶出液は濃縮しない、固相抽出においてはチューブ等にテフロンが使われていないペリスティックポンプを用いる、妨害物質の影響を除くためSIR法ではなくSRM法を採用する、定量性を高めるためシリジスパイクやサンプルスパイクを用いる、などの

表1 試験溶液の調製方法及びLC/MS/MS条件

器具はすべて使用直前にMeOH, milliQ水で洗浄する。

[残り,100mL容] 試料 100mL
 ↓ pH3に調整-ギ酸約50uL
 サロゲート:MPFAC-MIX9 0.1ng/uL 20uL milliQ 50uL, 海水 100uL
 標準添加分:PFAC-MIX17 0.1ng/uL 60uL
 100mL全量を固相に通す

固相抽出
 固相: Presep PFC
 コンディショニング: 0.1%NH3/MEOH10ml
 + MEOH 5ml
 + milliQ 水 5ml

[ペリスティックポンプ]
 固相をセットしてからスタート
 負荷: 試料 100ml
 洗込: 精製水 20ml及び70%MeOH 20ml
 固相をペリスタから取り外す
 洗浄: milliQ Water 10ml
 脱水: 通気(シリジ)で空気10mlのみ)

[共栓遠心管, 10ml容]
 溶出: フォワードフラッシュ: 0.1%NH3/MeOH 2ml
 中和: 70w/v%CH3COOH 10uL
 濃縮無し
 ンスアップ: 2ml (MeOHで)
 内標: PFOA-13C8 0.1ng/uL 20uL
 移し変え約1.5mL: LC-MS用PFAイリピンに移す

[LC-MS用PFAイリピン, 1.5ml容]

LC/MS/MS分析

機器	LC: Waters 2695-MS; Waters Quattro Micro			
カラム	Unison UK-C18 2.0*250,3um, 1mtakt			
カラム温度	40			
移動相	A: 10mMCH3COONH4, B: MeCN			
	0-20 min	B:20	95%	linear gr.
	20-28	B:95		
	28-38	B:20		
流量	0.2ml/min (142bar)			
イオン化	ESI-			
検出	RT, min	範囲	cone collision	M/Z
				M/Z
	PFBA C4	6.18 0.00	20 9	213.2 > 169.0
	MPFBA MCK13C4	6.15	20 9	217.2 > 172.0
	PFPeA C5	10.12	20 9	263.0 > 218.9
	L-PFBS S4	12.36	50 30	299.0 > 79.8
	PFHxA C6	12.00	20 9	313.0 > 269.0
	MPFHA MCK13C2	12.00	20 9	314.9 > 270.0
	PEHFA C7	13.43 14.40	20 10	362.8 > 318.9
	L-PFHS S6	15.22 14.00	50 50	398.9 > 79.8
	MPFHS MSH1802	15.22	60 50	402.9 > 83.9
	PFOA C8	14.64	20 11	412.8 > 368.8
	MPFOA MCK13C4	14.64	20 11	417.0 > 371.8
	I.S. MPFOA MCK13C8	14.64	20 11	420.9 > 375.9
	PFNA C9	15.80	20 11	462.9 > 418.8
	MPFNA MCK13C5	15.71 16.60	20 11	467.8 > 422.8
	L-PFOS S8	17.39 16.20	60 50	498.8 > 79.8
	MPFOS MSH13C4	17.39	60 50	502.9 > 79.8
	PFDA C10	16.84	20 11	512.9 > 468.8
	MPFDA MCK13C2	16.84	20 11	514.8 > 469.7
	PFUDA C11	17.83	20 12	563.0 > 518.7
	MPFDA MCK13C2	17.83 18.70	20 12	565.0 > 519.8
	L-PFDS S10	19.40 18.30	60 50	598.8 > 79.8
	PFDoA C12	18.85	20 12	612.9 > 568.7
	MPFDoA MCK13C2	18.85	20 12	614.8 > 569.7
	PFTdA C13	19.84	20 12	663.0 > 618.7
	PFTeDA C14	20.79	20 14	712.9 > 668.8
	PFHdA C16	22.45	20 14	813.2 > 768.8
	PFODA C18	23.78 28.00	20 16	913.1 > 868.8
SRM SPAN	0			
Seal wash	MeOH:H2O(1:1)			
Needle wash	MeOH			
[Source]	設定値	[Analyser]	MS mode	MSMS mode
Capillary電圧,kV	0.6	LM Resolution	15	13
Corn電圧,V	上表	HM Resolution	15	13
Extractor電圧	2	Ion Energy 1	1	1
RF電圧	0.2	Entrance	50	-2
Source Temp,	100	Collision	2	上表
Desorption Temp,	350	Exit	50	2
Corn Gas Flow,L/Hr.	50	LM Resolution	15	13
Desorption Gas Flow,L/H	350	HM Resolution	15	13
		Ion Energy 2	1	1
		Multiplier	650	650

注入量 10µl

方法を採用した。

3. 結果及び考察

(1) 分析方法の検討

表1の条件でPFAC及びPFASを分析したところ、検量線は0.1～10 ng/mLについて各物質共相関係数 $r^2=0.995$ 以上の直線性を示した。検出限界は2 ng/L 未満であり、試料あたり60ng/L 添加した場合の回収率は84～107%であった。トータルブランクはすべて不検出(2 ng/L 未満)であった。標準液のクロマトグラムを一例を図1に示した。

(2) PFCs 濃度の経年変化

今回の採水地点は図2に示した地点76である。この地点は2008年の水平分布の調査で神戸沿岸海域の中では最も高濃度であった地点である。この地点の76の表層水のPFCs濃度の経年変化を図3に示した。PFOAは2004年5月に最高値520ng/Lを示し、その後徐々に減少し、最近では10～30ng/L程度で推移してきた。しかし、2008年8月からはPFHxAの濃度が急上昇し、2004年頃にPFOAが示していた濃度とほぼ同じレベルに達している。この2物質の次に高濃度であったPFNAについても図3には記載したが、PFOA及びPFHxAと比較すると低濃度であることがわかる。フッ素樹脂メーカーのホームページをみるとフッ素ゴム製品については、PFOAを使用しない製造技術を確認し、2008年より代替品への切り替えを開始し、2008年12月末までに、切り替えを完了する、という記載がある。そのことがよく表れているのではないと思われる。

4. 結論

冷凍保存海水を用いて2004年5月～2009年5月の神戸沿岸海域 No.76のPFCs濃度を調査し、その経年変化を調べたところ、2004年にはPFOAが250-520ng/Lを示したが、その後徐々に濃度は減少している。しかし2008年8月からPFHxAの濃度が急上昇している。企業のPFOA削減対策、及び代替品への移行による効果であると思われるが、引き続き確認していくことが必要である。

なお、本研究の一部は環境技術開発等推進費(有機フッ素化合物の発生源、汚染実態解明、処理技術開発)の助成を受けたものである。

【参考文献】

- 1) 八木正博：第17回環境化学討論会講演要旨集 574-575(2008)神戸
- 2) 八木正博：第11回日本水環境学会シンポジウム要旨集 160-161(2008)吹田
- 3) 環境省環境安全課：化学物質と環境・平成15年度化学物質分析法開発調査報告書、37-50(2004).

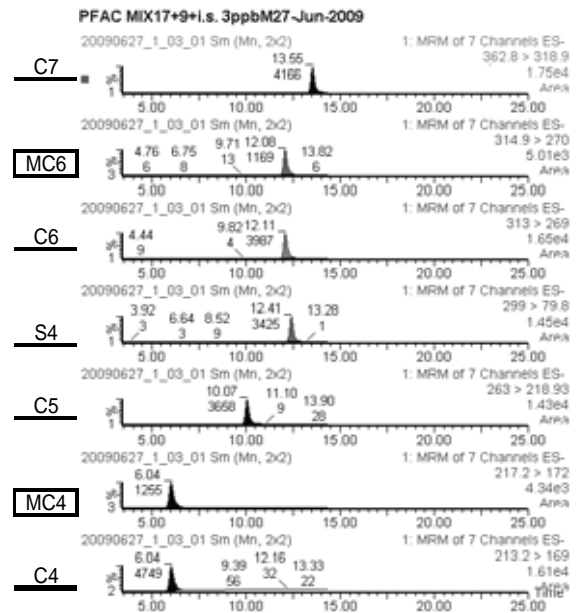


図1 PFCsのLC/MS/MSクロマトグラム例



図2 採水地点

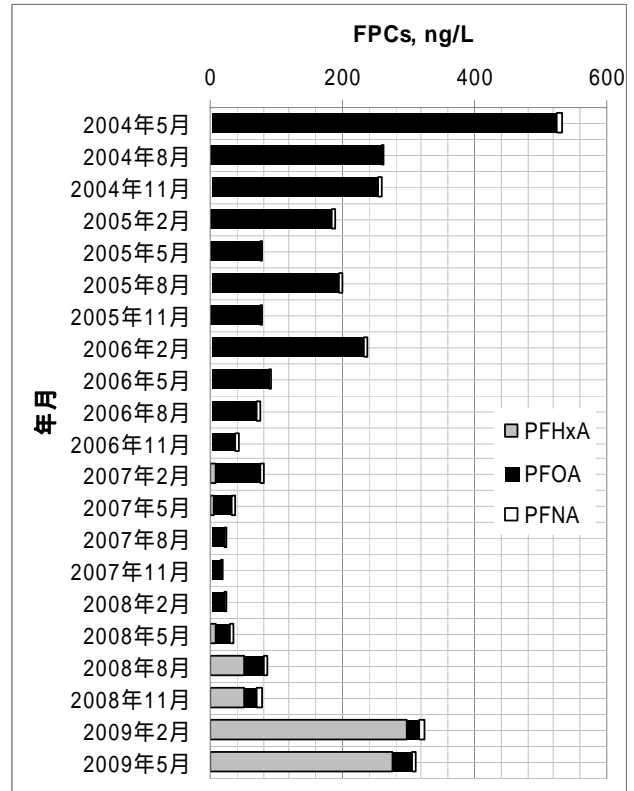


図3 冷凍保存海水を用いた神戸海域地点 No.76 表層水中の主なPFCs濃度の経年変化