

大気中 FTOHs の測定条件の検討と 大阪市域における PFOA Stewardship Program による濃度推移の検証

東條俊樹

Study on analytical methods for FTOHs in ambient air and verification of concentrations transition by PFOA Stewardship Program in Osaka city area

Toshiki TOJO

Abstract

It is suggested that fluorotelomer alcohols (FTOHs) eventually vary perfluorocarboxylic acids (PFCAs) in environment. Under EPA's "2010/15 PFOA Stewardship Program", world's major fluorocarbon resin manufacturers have promised to make efforts in 2015 to eliminate related substances with carbon chain length of more than eight including PFOA. In this study, we examined FTOHs in ambient air in 2011 and 2017 to verify the effect of the Stewardship Program.

Concentration of 6: 2 FTOH in air was 160 pg/m³ in 2011 and 8800 pg/m³ in 2017. Concentration in 2017 was significantly increased approximately 55 times that in 2011. 8: 2 FTOH concentrations in air were 410 pg/m³ and 27 pg/m³ in 2011 and 2017, and that of 10: 2 FTOH were 55 pg/m³ and 13 pg/m³, respectively. Compared to 2011, concentrations of 8: 2 FTOH and 10: 2 FTOH in 2017 decreased to about 1/15 and 1/4 respectively. In the survey of 2011, 6: 2 FTOH was not detected in Keihan area including Osaka City and 8: 2 FTOH was dominantly detected among four compounds (4: 2 FTOH, 6: 2 FTOH, 8: 2 FTOH and 10: 2 FTOH).

As a result of this study, various international efforts including the Stewardship Program by USEPA have reduced the emission to air of 8: 2FTOH and 10: 2FTOH, which are PFOA-related substances with carbon chain length of more than eight, was suggested. On the other hand, it was confirmed that 6: 2 FTOH, which is considered to be alternative substances for them, was significantly increased.

Key words: FTOHs, ambient air, HRGC/HRMS, 6:2FTOH, 8:2FTOH

I はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は、近年の多くの研究報告によって、北極や南極、そして北太平洋の真ん中のような遠隔地に生息する動物から検出されることが明らかとなり [1]、地球規模での汚染の拡散が知られるようになった。研究当初は、PFOS や PFOA は揮発性に乏しく、また適度に水溶性を有するため [2]、大気による長距離輸送が行われるとは考えられず、この様な観測結果は予想されなかった。しかしその後の研究によって、PFOS や PFOA の地球規模での移動・拡散は、揮発性および半揮発性の前駆物質が関与することによって生じるのであろうと推測されるようになった [3]。

商業的に製造される PFOA は、様々な物質がその中間体として存在すると推測されており (図 1) [4-5]、環境中に存在する揮発性前駆物質の一つにフッ素テロマーアルコール (FTOHs) が挙げられる。FTOHs は、水酸基に隣接した 2 つのフッ素化していない炭素によって特徴

づけられる第一級アルコールである。事業所で採用されているテロメリゼーション過程で生成した化合物は、炭素鎖が 2 の倍数になり、フッ素化炭素とそうでない炭素 (数) の比によって 4:2、6:2、8:2、10:2 FTOH と示される。また、それらは工業的に大量に使用されており、繊維用撥水・撥油剤などの製品中からも高頻度で検出される。

過去の調査 [6] において、大阪市を含む京阪地域は他の地域と比較して 8:2FTOH が極めて高い濃度で大気中から検出されており、大規模発生源からの影響が窺われていた。FTOHs は最終的にペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) に変化すると考えられており、環境中では微量にしか存在しないため、その検出には高感度分析が求められる。そこで FTOHs に関して、高分解能 GC/MS を用いた内部標準法による測定条件を検討した。

また、USEPA による自主的削減プログラム [7] では、世界の主要フッ素樹脂メーカーは PFOA とともに C8 より炭素数の多い類縁物質についても 2015 年に全廃することに対する努力を行うことを約束するとしており、本研究で

は 2011 年と 2017 年の調査結果を比較することでその消長を確認することも目的の一つとした。

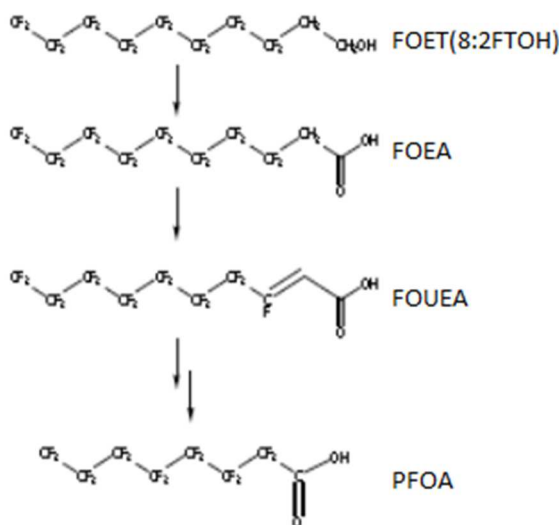


Fig.1 Possible Degradation Products of the 8:2 Telomer Alcohol

II 試料と方法

1) 測定条件の検討

測定対象物質は、関東化学および Wellington 社から市販されている FBET(4:2FTOH)、FHET(6:2FTOH)、FOET(8:2FTOH)、FDET(10:2FTOH)である。これら 4 種の FTOHs について高分解能 GC/MS (Waters 製 AutoSpec-Ultima および日本電子製 JMS-800D)により SCAN および SIM 測定を行った。SCAN および SIM 測定の分析条件を表 1 に示す。また、内部標準として用いる MFBET、MFHET、MFOET、MFDET の 4 種の Label 化試薬についても同様に SCAN および SIM 測定を実施した。

2) 大気環境調査

試料採取は、2017 年 3 月 13～14 日、14～15 日、15～16 日の連続した 3 日間、大阪市立環境科学研究所 (現大阪市立環境科学センター) 屋上において、石英繊維ろ紙(QFF)、ポリウレタンフォーム(PUF)および活性炭繊維ろ紙(ACF)を装着したハイボリウムエアサンプラー(SIBATA 社製, HV-700F)を用いて行った。流量を 700Lmin^{-1} に設定し、24 時間の捕集量がおおよそ 1000m^3 になるようにした。大気捕集後、捕集材はそれぞれアルミコーティングした PP 製のバックに入れ、抽出まで -20°C で冷凍保存した。FTOHs の捕集は、これまでの研究[8]から ACF のみで可能であることが分かっているため、今回は ACF のみを分析した。ACF の抽出は、酢酸エチルで 16 時間以上ソックスレーを用いて行った。抽出液をロータリーエバポレーターで 2～3mL 程度に濃縮した後、

窒素気流下で濃縮を行い、最終液量に調製した。機器分析は、高分解能 GC/MS (日本電子製 JMS-800D)を用いた内部標準法によって、4 種の FTOHs について定性・定量を行った。測定条件は、表 2 に示す。

III 結果と考察

1) 測定条件の検討

各分析対象物の SCAN 測定でのマスペクトルから開裂パターンを確認したところ、4:2FTOH (M.W.264)は m/z 244 のフラグメントイオンが最も強く検出され、次いで 196, 195 のイオンが順に認められた。同様に、6:2FTOH (M.W.364)では $344 > 296 > 295$ 、8:2FTOH (M.W.464)では $405 > 169 > 396$ 、そして 10:2FTOH (M.W.564)では $169 > 505 > 496$ の順でイオンが確認された。対象とする物質を高感度で測定するためには、強い強度をもつイオンをモニターする必要がある。一方、高い精度が要求される高分解能 SIM 測定では、同時に測定可能な質量範囲が制限されるため、モニターする定量イオンと確認イオンとの質量の差異を可能な限り小さく設定することが望ましい。SCAN 測定において、 m/z 169 のイオンが 10:2FTOH のフラグメントイオンの中で最も強い強度で、また 8:2FTOH においても 2 番目に強い強度で検出されたが、上記の理由から定量イオンと確認イオンは、それぞれ 4:2FTOH m/z 244, 196、6:2FTOH 344, 296、8:2FTOH 405, 396 そして 10:2FTOH 505, 496 を選択することとした。また、内部標準として用いる 4 種類の化合物についても同様の操作を行い、モニターするイオンを決定した。

高分解能 SIM 測定を行うためには、モニターする定量イオンおよび確認イオンの精密質量を決定する必要がある。精密質量の決定は、先ず SCAN 測定において選択したイオンと整数質量が同じである化学式の候補を 4:2FTOH、6:2FTOH、8:2FTOH そして 10:2FTOH それぞれについて構成する元素の質量数から求める。その後、その化学式からそれぞれの精密質量を算出し、次に、計算により求められた全ての精密質量をモニターイオンに設定して SIM 測定を行う。その際、それぞれのイオンを分離して測定できる質量分解能を設定する必要がある。 m/z 244 については化学式 $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_8\text{O}$ (m/z 244.0134)、 m/z 196 については $\text{C}_5\text{H}_3\text{F}_7$ (m/z 196.0123)もしくは $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_8\text{O}$ (m/z 196.0134)のクロマトグラムにピークが確認された。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_8\text{O}$ (m/z 196.0134)は、構造上存在しえないため、 m/z 244.0134 と 196.0123 を FBET のモニターイオンの精密質量と決定した(表 3)。他の分析対象物質にも同様の操作を実施したところ、それらについても精密質量が明らかとなり、FTOHs の高感度・高分解能測定が可能になった。

Table1 Conditions of Instrumental Analysis

Experiment:	Scan Mode	SIM Mode
Insturment (MS):	Waters(Micromass) Autospec Ultima	JEOL JMS-800D
Column:	Supelco Wax10 60m×0.32mm×1.0μm	Supelco Wax10 60m×0.32mm×0.5μm
Oven Temperature Program:	70°C(3min) - 5°C/min - 90°C(0min)	
	- 10°C/min - 130°C(0min)	
	- 20°C/min - 265°C(12.25min)	
Injector:	Splitless, 200°C	
Carrier:	He (1mL/min)	
Injection Volume:	2μL	
GC-MS Transfer Line Temperature:	200°C	
Ion Source Temperature:	230°C	
Ionization Mode:	EI+	
Electron Energy:	70eV	
Scan Range:	<i>m/z</i> 150-600	SIM
Resolution:	1000	12000~28000

Table2 Conditions of Instrumental Analysis (2)

Experiment:	SIM Mode
Insturment (MS):	JEOL JMS-800D
Column:	Supelco Wax10 60m×0.32mm×0.5μm
Oven Temperature Program:	70°C(3min) - 5°C/min - 90°C(0min)
	- 10°C/min - 130°C(0min)
	- 20°C/min - 265°C(12.25min)
Injector:	Splitless, 200°C
Carrier:	He (1mL/min)
Injection Volume:	2μL
GC-MS Transfer Line Temperature:	200°C
Ion Source Temperature:	230°C
Ionization Mode:	EI+
Electron Energy:	70eV
Scan Range:	SIM
Resolution:	10000

Table3 Example of ExactMass and the Monitoring Ions of FTOHs

Analyte	FBET(4:2FTOH)	FHET(6:2FTOH)	FOET(8:2FTOH)	FDET(10:2FTOH)
Molecular Formula (ExactMass)	C ₆ H ₅ F ₉ O 264.0197	C ₈ H ₅ F ₁₃ O 364.0133	C ₁₀ H ₅ F ₁₇ O 464.0069	C ₁₂ H ₅ F ₂₁ O 564.0005
↓	↓	↓	↓	↓
Monitoring Ions (ExactMass)	C ₆ H ₄ F ₈ O 244.0134	C ₈ H ₄ F ₁₂ O 344.0071	C ₉ H ₃ F ₁₅ 395.9995	C ₁₁ H ₃ F ₁₉ 495.9931
	C ₅ H ₃ F ₇ 196.0123	C ₇ H ₃ F ₁₁ 296.0059	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ O 462.9991	C ₁₁ H ₂ F ₂₀ 513.9837

Table4 FTOHs concentrations (pg/m³) in ambient air from Osaka city area

	4:2FTOH	6:2FTOH	8:2FTOH	10:2FTOH
2017/3/13-14	N.D.(<3)	4800	30	13
2017/3/14-15	N.D.(<3)	4500	22	14
2017/3/15-16	N.D.(<3)	17000	28	13

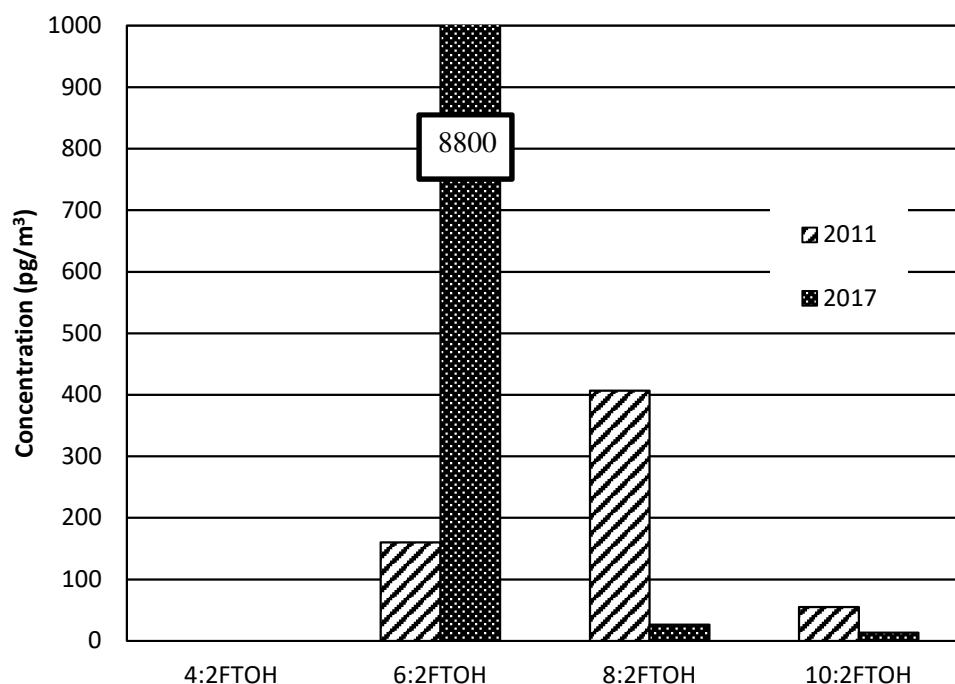


Fig.2 Comparison of FTOH concentrations in the ambient air from Osaka city area in 2011 and 2017.

2) 大気環境調査

本研究における大気中 FTOHs の濃度範囲および平均値は、全体で N.D.～17000 pg/m³(平均 8800 pg/m³)であり、各化合物毎では、4:2FTOH が 3 日間ともに N.D.(<3 pg/m³)、6:2FTOH が 4500～17000 pg/m³(平均 8800 pg/m³)、8:2FTOH が 22～30 pg/m³(平均 27 pg/m³)、そして 10:2FTOH が 13～14 pg/m³(平均 13 pg/m³)であった(表 4)。4 種の測定対象化合物の中で 6:2FTOH が連続した 3 日間を通じて最も高濃度で検出され、その濃度差も 8:2FTOH や 10:2FTOH と比較して 2 桁以上高いものであった。それぞれの化合物について日間変動を見てみると、最大値と最小値の差は 6:2FTOH で約 4 倍、8:2FTOH や 10:2FTOH は 2 倍以下であった。6:2FTOH に若干の変動が見られるものの、ダイオキシン類や PCBs などの濃度変動と比較するとその差は小さく、FTOHs はいずれの物質も連続した 3 日間を通じて大きな変化は確認できなかった。

大阪市域における大気中 FTOHs 濃度の推移に関して、竹峰ら[8]が 2011 年 2 月に 3 日間連続で実施した一斉調査と今回の調査(2017 年 3 月)結果を比較した(図 2)。調査地点は、2011 年と 2017 年の調査ともに大阪市立環境科学研究センター屋上である。まず、4:2FTOH はいずれの調査でも検出されなかった。次に 6:2FTOH は 2011 年では 3 日間の平均値として 160 pg/m³であったが、2017 年では 8800 pg/m³となっており、約 55 倍と著しく増加していた。続いて 8:2FTOH は 2011 年と 2017 年の平均濃度がそれぞれ 410 pg/m³と 27 pg/m³、そして 10:2FTOH は 55 pg/m³と 13 pg/m³であり、2011 年と比較して 2017 年は 8:2FTOH と 10:2FTOH それぞれ 1/15 と 1/4 程度に減少していた。2011 年よりも過去の報告[6]では、大阪市を含む京阪地域において 6:2FTOH は検出されておらず、この調査より 4 年後に竹峰らが実施した調査[8]でも 4 種の化合物の中で優先的に検出されたのは 8:2FTOH であった。本研究の結果、USEPA による自主的削減プログラムを含む様々な国際的な取り組みにより、

C8 より炭素数の多い PFOA 類縁物質である 8:2FTOH や 10:2FTOH の大気への放出が減少していることが示唆される一方で、その代替物質と考えられる 6:2FTOH が著しく増加していることが明らかとなった。

PFOS は、2009 年に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) において廃絶ないし制限などの規制対象となり、また PFOA (とその塩及び PFOA 関連物質) に関しても 2018 年 9 月に開催された POPs 検討委員会第 14 回会合 (POPRC14) において条約上の廃絶対象物質 (附属書 A) への追加を締約国会議に勧告することが決定された。さらに PFHxS についても条約対象物質としての検討が決まっており、条約対象となる関連物質が順次追加されている。最終的にそれらに変化することが疑われる化学物質に注目することは、長期的にそのリスクを管理していくことにつながり、今後もその消長を確認することが重要である。

IV まとめ

FTOHs に関して、高分解能 GC/MS を用いた内部標準法による測定条件を検討し、確立した条件を用いて大阪市域において大気環境調査を実施した。その結果、USEPA による自主的削減プログラムを含む様々な国際的な取り組みにより、大阪市域において C8 より炭素数の多い PFOA 類縁物質である 8:2FTOH や 10:2FTOH の大気への放出が減少していることが示唆される一方で、その代替物質と考えられる 6:2FTOH が著しく増加していることが明らかとなった。

謝辞 本報告は、環境省環境研究総合推進費 (5-1602) の一環として実施されたものが含まれる。

参考文献

- 1) Kurunthachalam Kannan, Jaana Koistinen, Kimberlee Beckmen, Thomas Evans, Jay F Gorzelany, *et al.*, Accumulation of perfluorooctane sulfonate in marine mammals. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 1593-1598.
- 2) Floris M. Hekster, Remi W.P.M. Laane, and Pim de Voogt, Environmental and Toxicity Effects of Perfluoroalkylated Substances. *Rev Environ Contam Toxicol*, 2003, **179**, 99-121.
- 3) Jonathan W. Martin, Derek C. G. Muir, Cheryl A. Moody, David A. Ellis, Wai Chi Kwan *et al.*, Collection of Airborne Fluorinated Organics and Analysis by Gas Chromatography/Chemical Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 584-590.
- 4) David A. Ellis, Jonathan W. Martin, Amila O. De Silva, Scott A. Mabury, Michael D. Hurley *et al.*, Degradation of Fluorotelomer Alcohols: A Likely Atmospheric Source of Perfluorinated Carboxylic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 3316-3321.
- 5) Jonathan W. Martin, Scott A. Mabury, Peter J. O'Brien, Metabolic products and pathways of fluorotelomer alcohols in isolated rat hepatocytes. *Chem. Biol. Interact.*, 2005, **155**, 165-180.
- 6) Sayoko Oono, Eriko Matsubara, Kouji H. Harada, Sokichi Takagi, Sachiko Hamada *et al.*, Survey of Airborne Polyfluorinated Telomers in Keihan Area, Japan. *Bull Environ Contam Toxicol.*, 2008, **80**, 102-106.
- 7) USEPA, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-10/documents/dupont.pdf>
- 8) 環境省、環境研究技術開発等推進費報告書「有機フッ素化合物の環境負荷メカニズムの解明とその排出抑制に関する技術開発」、2011

(WEB サイトの内容は 2019 年 8 月 1 日に確認した)