

機関番号：16301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20310020

研究課題名 (和文) フッ素化炭化水素類の環境動態及び環境影響評価に関する研究

研究課題名 (英文) Study on Environmental Behavior and Assessment of Organic Fluorinated Chemicals

研究代表者

森田 昌敏 (MORITA MASATOSHI)

愛媛大学・農学部・教授

研究者番号：30132864

研究成果の概要 (和文)：有機フッ素化合物の環境へのインパクトを理解する上で、どのような有機フッ素化合物がどのようなルートにより環境へ侵入しており、そして環境中でどのように存在しているか、またひとの健康への影響が考えられるかについて、主要生産品である有機フッ素ポリマーの熱分解生成物の分析化学から明らかとした。ポリ四フッ化エチレン (テフロン) の熱分解により低沸点、中沸点および微小粒子状物質が生成し、環境へのリスクが危惧される。

研究成果の概要 (英文)：Organo-fluoride polymers, major fluorine chemicals are subject to pyrolysis, and their degradation products were analyzed by thermo-gravimetry, GC/MS, LC/MS, and electron micro-analyzer with EDX. Volatile compounds with low molecular weight, medium volatile compounds and waxy compounds with micron /nano particles were identified and their potential environmental risk was considered.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,600,000	3,480,000	15,080,000
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：陸圏、水圏、大気圏影響評価、人体有害物質

1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物は、従前より知見の集積している炭素と水素からなる通常の有機化合物とは、大きな性質の違いを有している。例えば水素を全てフッ素に置き換えたパーフルオロカーボン類は、熱的に、化学的に極めて安定であること、表面張力が著しく低いこと、水にも有機溶媒にも溶けにくく、撥水性、撥油性を示すこと、酸化を受けず不燃性であることがある。また、フッ素の結合半径サイズは、ほぼOH基と同等であり、フッ素の強い電気陰性度によって、生体高分子との水素結合が維持されること、CF₃基は高い電子吸引力性を有すると共に、一方で紫外線への安定性が高いことなどの特性がある。このような

有機フッ素化合物の特徴を生かして、様々な用途への応用が図られてきた。塩素や臭素よりも、フッ素は高価であるにもかかわらず、近年におけるその生産種類数と生産量の増加は極めて著しい。一方で、有機フッ素化合物の環境動態や毒性についての研究はほとんど進んでいない。このことは、有機フッ素化合物の潜在的な環境リスクが増大してきていることを意味しよう。

有機フッ素化合物の多くは、

(1) 人為的に作られた工業製品或はゴミ焼却を含む人間活動に伴っての非意図的生成物質として環境中に現れ、自然の大きな発生源を持たない

(2) 化学的に安定で環境中に長く残留する

(3)多くのフッ素化合物は水に対する溶解度は極めて低く、脂溶性或は特異な吸収/排泄パターンから生態系上位の生物に蓄積されやすい。

(4)生物に有効な代謝メカニズムが備わっていないことが多い、などの点が指摘される。最近注目を浴びたのは、撥水剤として用いられたパーフルオロオクタン sulfon 酸 (PFOS)、パーフルオロオクタン酸 (PFOA) による環境汚染と人体蓄積である。

これらの撥水剤物質は、我国においては年間100 t 程度 (推定) しか生産されていなかったにも拘らず、環境の至る所で検出され、人体蓄積があることも明らかとなっている。また、単純なフッ素化合物の中にも強い毒性を示すものがある。フロンは毒性の低いフッ素化塩素化炭化水素として知られているが、一方で、同じような分子構造を持ちながら、毒性の強い物質がある。

有機フッ素化合物は、その特長ある物性等に着目して、有用性の面で生産・使用の急速な拡大が続いており、特に日本及び米国はその先端を走っている。一方で、その環境へのインパクトや人体への影響については十分な研究が行なわれていない。これを評価する上で、そもそも有機フッ素化合物は、環境中にどのように放出され、分布し、どのような化学変化を受けているのかを知る必要がある。特に、合計で 10 万 t 以上にもなる多量生産品であるフッ素化炭化水素及びテフロンを始めとするフッ素系ポリマーについて、環境代謝物を含めて知る必要がある。

2. 研究の目的

有機フッ素化合物 (群) のうち、最も生産量の多い物質群は、フッ素化炭化水素類及びそのポリマーである。この中には、フッ素化アルカン、フッ素化アルケン、フッ素化芳香族炭化水素類がある。またフッ素化アルケンを中間体としてポリマーが作られており、その中でもフッ素エチレンの重合体であるテフロン®は、最も生産量が多く、また耐熱性、化学的安定性などの点から、広い用途に用いられている。分子量のより小さいテロマー類については、各種の塗料や撥水配合剤として用いられている。しかし、熱分解で生成する PFIB (パーフルオロイソブテン) は、毒ガス並みの毒性を示すことが知られている。研究の第一目的とは、これらの物質の環境侵入量を明らかとすることであり、GC/MS、LC/MS、NMRによる微量分析法を確立して、個別物質群のシステムティックな分析を通してフッ素の存在形態を記述する。特に非意図的な発生として、生産使用量の多いフッ素系樹脂類の熱分解生成及びその生成物を明らかとする。

第二の目的は、環境汚染の解明である。環境

中に排出されたフッ素化炭化水素類が、水圏中にどのように分布しているかを解明する。毒性について環境残留データや生物蓄積のデータなどのデータと重ね合わせて、環境への初期インパクトアセスメントを行なう。このような研究を通じてテフロン過熱により生成すると考えられている有害成分についての知見が得られ、特にこのような身近で用いられる材料の適正な使用や廃棄の仕方についての考察を行なう。

3. 研究の方法

(1) フッ素系樹脂の熱分解生成物の解明

①熱分析装置による解析

熱天秤を用いて四フッ化エチレン樹脂をはじめとする数種の有機フッ素樹脂の熱分析を行った。

②熱分解によって生成する揮発性物質の解析

有機フッ素樹脂の熱分解生成物は、下記の装置により捕集し、GC/MS で分析した。(図 1)

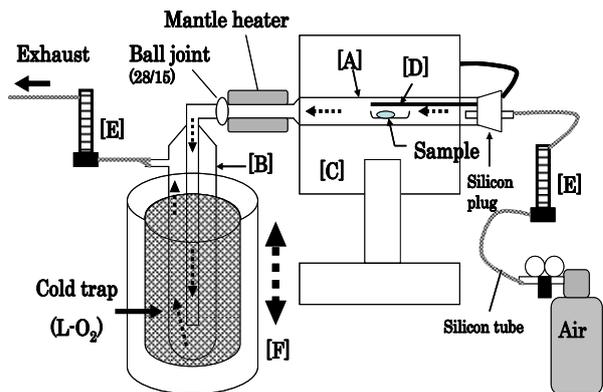


図 1 フッ素の熱分解物の生成・捕集装置 [A] quartz reactor tube, [B] quartz cold trap tube, [C] electric furnace, [D] thermocouple, [E] flowmeter, [F] Dewar vessel

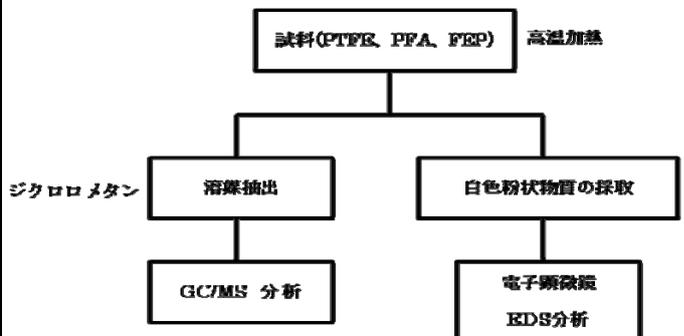


図 2 テフロン熱分解生成物 (揮発性物質と粉状物質) の分析フロー

③熱分解によって生成する微小粒子の生成の検討

有機フッ素樹脂の熱分解生成物のうち、揮発性に乏しい成分については、高温で加熱した後、ガラス壁に集め一部はジクロロメタンを用いて抽出し、GC/MS で分析し、また不溶の白色粉状物質については電子顕微鏡により形状および元素分析を EDS により行った。

(2) 環境水中の有機フッ素化合物 (PFCs) の分析および環境分布についての検討

環境試料水からの抽出・捕集には固相カートリッジを用いる固相抽出法を採用した。分析操作としては、環境試料水 1L にクリーンアップスパイクを添加し、コンディショニングした固相カートリッジに通水させ目的物質を吸着・捕集した。次にメタノールを用いて固相カートリッジから溶出させ、さらにシリンジスパイクを添加し窒素気流下で 1mL まで濃縮した。その後 LC/MS (ESI ネガティブモード) で測定した。

4. 研究成果

(1) フッ素ポリマーの熱分析の結果

熱分解は 300℃~500℃で始まることが明らかとなった。例えば熱安定性の最も高い四フッ化エチレン樹脂は図 3 に示すように 500℃を超えた温度で分解が顕著となる。この時どのような成分が発生するか重要であった。

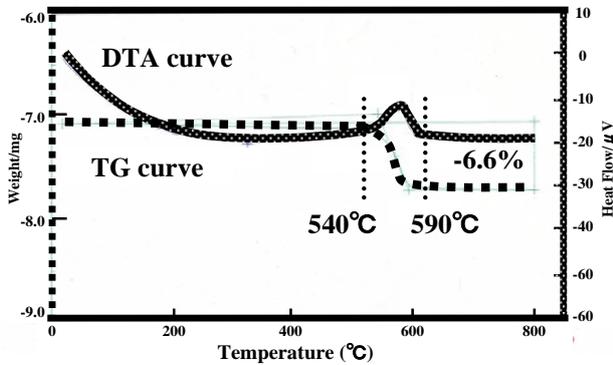


図 3 四フッ化エチレン樹脂の熱分解データ

(2) ガス状分解生成物の分析結果

液体酵素トラップで捕集した成分を低温 GC/MS で分析した結果を図 4 に示す。この領域に 13 種のピークが認められた。中でも注目されるのはピーク 10 の物質である。この物質の質量スペクトル (図 5) は、パーフルオロイソブチレン (PFIB) のスペクトルと酷似している。PFIB は毒性が極めて高く、化学兵器物質として指定されていることから標準物質の入手が困難であり、完全な同定に至っていないが高い確度でそうであると確認される。

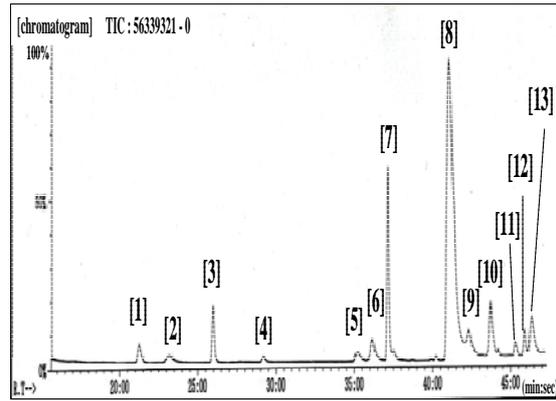


図 4 ガス状分解生成物のガスクロマトグラム

Peak	Retention time(min:sec)	Compound	Match of library (%)
[1]	21:15	trifluoro-ethane(CHF ₃)	90.3
[2]	23:09	hexafluoro-ethane(C ₂ F ₆)*	90.0
[3]	25:59	tetrafluoro-ethylene(C ₂ F ₄)	93.2
[4]	29:10	tetrafluoro-methane(CF ₄)	87.6
[5]	35:12	octafluoro-propene(C ₃ F ₈)	97.2
[6]	36:10	—	—
[7]	37:11	hexafluoro-propene(C ₃ F ₆)*	98.9
[8]	41:04	perfluoro-cyclobutane(c-C ₄ F ₈)*	90.5
[9]	42:20	decafluoro-butane(C ₄ F ₁₀)	85.8
[10]	43:45	perfluoro-isobutylene(C ₄ F ₈)	92.7
[11]	45:19	?	—
[12]	45:57	difluorodimethyl-silane(C ₂ H ₆ F ₂ Si)	89.5
[13]	46:22	perfluoro-cyclopentane(c-C ₅ F ₁₀)	78.8

表 1 ガス状分解生成物の質量分析による同定結果

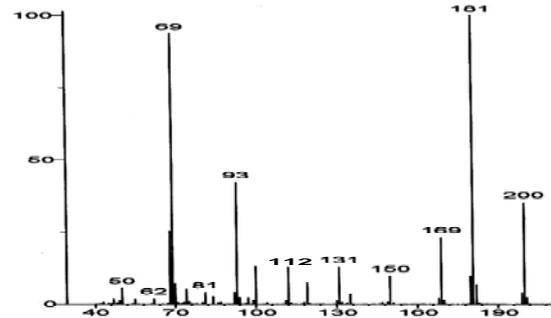


図 5 ピーク 10 のマススペクトル

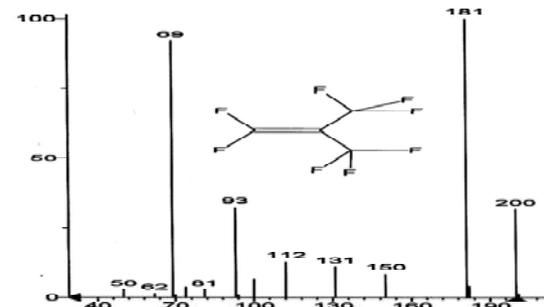


図 6 PFIB のマススペクトル

(3) 分解物の GC/MS 分析結果

四フッ化エチレン樹脂 (PTFE) を熱分解し、生成した物質をジクロロメタンに溶解し、GC/MS で分析した結果を図 7 に示す。

多くの物質のピークが認められる。中沸点領域に 3 種類の物質群が見いだされた。1 つは、パーフルオロアルケンまたはアルカン類である。2 つは、パーフルオロカルボン酸と同じ質量スペクトルを与えるピークがあり、パーフルオロカルボン酸の環境汚染にテフロンのようなフッ素樹脂の熱分解が加わっている可能性を示している。

また、ガスクロマトグラフの後半部に周期的なピークがみられ (図 8) フッ素化炭化水素のオリゴマーと思われる。このような物質が重合残として発生したか、或いは熱分解の結果として発生したかは明確ではないがフッ素樹脂が関係している可能性を示している。

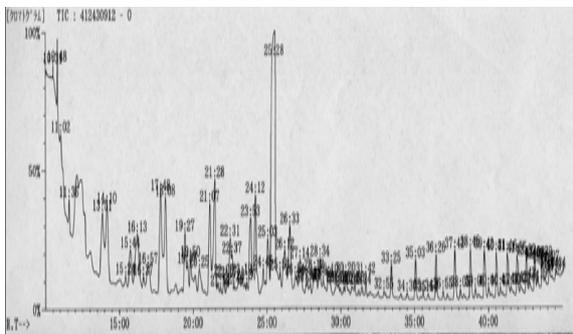


図 7 PTFE の GC/MS による分析結果

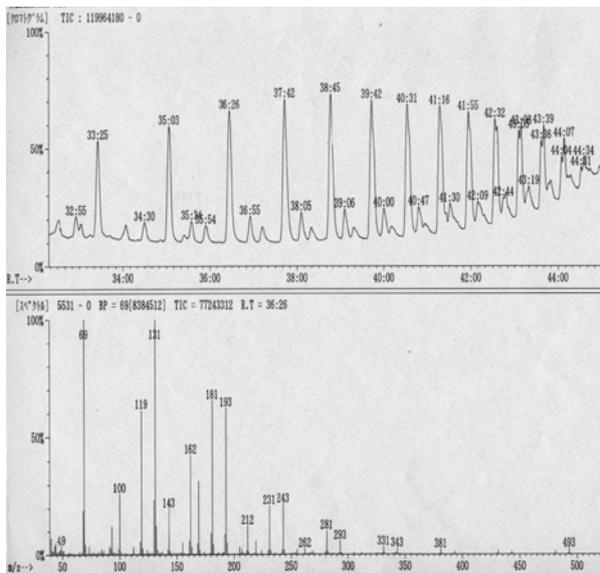


図 8 PTFE の分析結果 (拡大図)

(4) フッ素樹脂からの微小粒子の発生について

3 種のフッ素樹脂を加熱すると粒子状物質

が生成することが明らかとなった。樹脂 PFA, FEP を加熱した時に生成する粒子状物質の電子顕微鏡写真を図 9、図 10 に示す。これらの粒子状物質の EDX 分析では炭素とフッ素のみが観察されており、そのような組成を持つ (水素は観察されないが) ものと思われる。

従前ポリマーヒューム病と呼ばれる病気があり、インフルエンザ様の症状を呈することが知られている。これらの粒子状物質がその原因であることが考えられる。

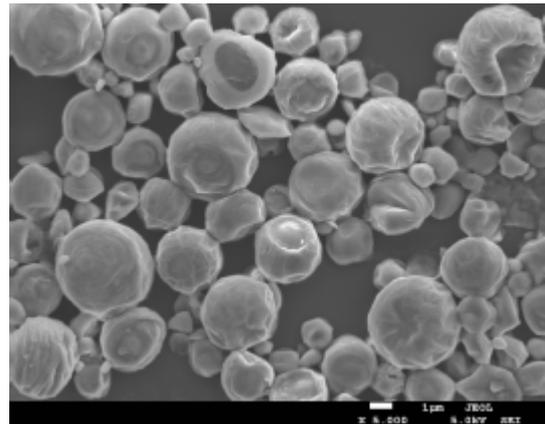
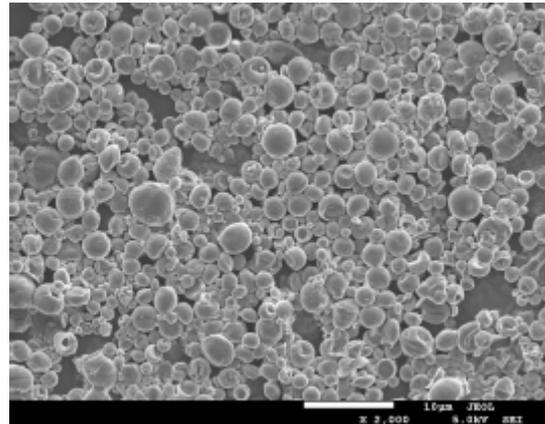
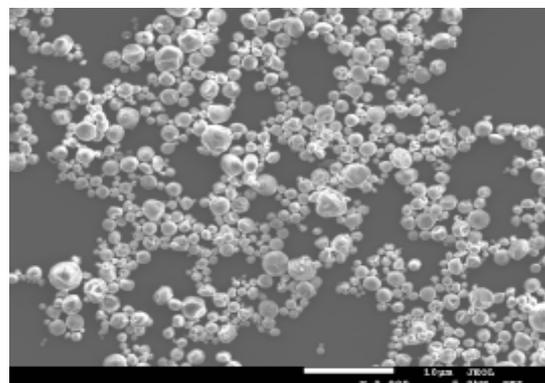


図 9 PFA 樹脂の加熱により生成する白色粉状物質の電子顕微鏡分析結果



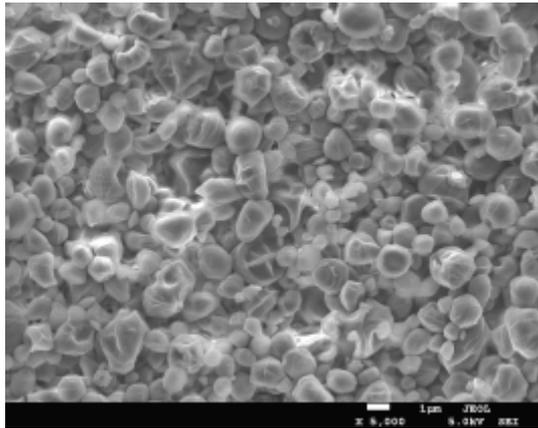


図 10 FEP の樹脂の加熱により生成する白色粉状物質の電子顕微鏡分析結果

(5) 水環境中での有機フッ素化合物についての調査

本調査は、フッ素系ポリマーの熱分解で生成した物質が環境中で見いだされるかを検討したものがあ。パーフルオロカルボン酸種は河川で広く検出されていることが明らかとなった。(図 11) このパーフルオロカルボン酸種は撥水剤として意図的に作られ使用されてきている。それに加えてテフロン熱分解生成物も含まれている可能性がある。

本研究は主として発生源の検討に重心をおかれ多様な物質が、例えば台所のフライパン加熱から発生することが明らかになった。この中には極めて毒性の高い物質も含まれていると思われる。しかし、環境中の濃度測定は、特に大気中のフッ素化合物の分析は難しく、必ずしも十分な知見が得られていない。今後分析法の開発がすすみ環境での状況を把握していくことが重要である。

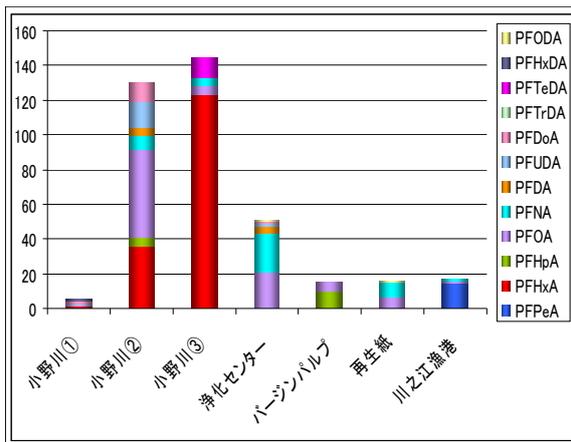


図 11 各サンプリング地点のPFCA s 濃度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① Sakurai, T., Serizawa, S., Isobe, T.,

Kobayashi, J., Kodama, K., Kume, G., Lee, J.-H., Maki, H., Imaizumi, Y., Suzuki, N., Horiguchi, T., Morita, M., Shiraiishi, H. Spatial, phase, and temporal distributions of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan

Environmental Science and Technology、査読有、44 巻、2010、4110-4115

- ② Ochi, K., Kawano, M., Matsuda, M., Morita, M.、THERMAL DEGRADATION PRODUCTS OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE (PTFE) UNDER ATMOSPHERIC CONDITION、査読有、70 巻、2008、2090-2093

〔学会発表〕(計 8 件)

- ① Sugimoto, K., Matsuda, M., Kawano, M., Morita, M.、Analysis of perfluorinated compounds in environmental water samples by LC/MS.、日韓環境化学シンポジウム、2010 年 11 月 3 日-5 日、韓国・淑明女子大学 百年記念館

- ② 杉本和勸、越智啓二、松田宗明、河野公栄、森田昌敏、環境水中の有機フッ素化合物 (PFCs) の LC/MS 分析、第 19 回環境化学討論会、2010 年 6 月 22 日、中部大学

- ③ 越智啓二、杉本和勸、河野公栄、松田宗明、森田昌敏、GS/MS および LC/MS によるフッ素樹脂熱分解生成物の同定とその分解生成機構、第 19 回環境化学討論会、2010 年 6 月 22 日、中部大学

- ④ 越智啓二、河野公栄、松田宗明、森田昌敏、フッ素樹脂の熱分解生成物に関する GC/MS, LC/MS 分析、環境ホルモン学会第 12 回研究発表会、2009 年 12 月 6 日、東京大学山の上会館

- ⑤ 越智啓二、河野公栄、松田宗明、森田昌敏、有機フッ素樹脂ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の熱分解生成物 GC/MS 分析、日本分析化学会第 58 年会、2009 年 9 月 24 日、北海道大学高等教育機能開発総合センター

- ⑥ 越智啓二、河野公栄、松田宗明、森田昌敏、フッ素樹脂の熱分解生成物に関する GC/MS, LC/MS 分析、第 18 回環境化学討論会、2009 年 6 月 8 日、つくば国際会議場

- ⑦ Ochi, K., Kawano, M., Matsuda, M., Morita, M.、THERMAL DEGRADATION PRODUCTS OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE (PTEF) UNDER ATMOSPHERIC CONDITION、28th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN-2008)、2008 年 8 月 17 日-22 日、バーミンガム (英国)

- ⑧ 越智啓二、河野公栄、松田宗明、森田昌敏、ポリテトラフルオロエチレン樹脂 (PTFE) の大気中における熱分解生成物、日本環境化学

会第 17 回環境化学討論会、2008 年 6 月 11 日
-13 日、神戸国際会議場

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森田 昌敏 (MORITA MASATOSHI)

愛媛大学・農学部・教授

研究者番号：30132864

(2) 研究分担者

河野 公栄 (KAWANO MASAHIDE)

愛媛大学・農学部・准教授

研究者番号：50116927

松田 宗明 (MATSUDA MUNEAKI)

愛媛大学・農学部・助手

研究者番号：00108408