

研究課題名

ハウスダスト中未同定有機ハロゲン化合物の網羅的分析

代表者

氏名：藤森 崇

所属機関・部局：京都大学大学院工学研究科

職名：助教

共同研究者

氏名	所属機関・部局	職名
拠点構成員 国末 達也	愛媛大学沿岸環境科学研究センター	教授
高橋 真	愛媛大学農学部（沿岸環境科学研究センター兼任）	教授
後藤 哲智	愛媛大学沿岸環境科学研究センター	研究員
向井 康太	京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻	M2

研究目的

ハウスダストは、住環境における臭素化難燃剤（BFRs）やその分解生成物などのシンクであり、かつ、ヒト体内への摂取に大きな寄与を有する媒体として、近年、世界的に研究が行われている。臭素系以外にも、農薬やオープン等を由来とする有機塩素化合物の混在も指摘されている。申請者らの研究グループでは、有害な有機ハロゲン化合物が含まれる難水溶性画分に着目して、認証値付きハウスダウト中のハロゲン濃度測定および放射光分析を応用した化学種同定法（X線吸収微細構造法（Fujimori et al., 2010））により、有機ハロゲンを定量した。その結果、未同定と考えられる有機ハロゲン化合物が99%以上存在している可能性が示された（Mukai et al., 2017）。

一方、愛媛大の国末らの研究グループは、廃電気・電子製品野焼きサイトの土壌やイガイに対して、未同定の有機ハロゲン化合物の網羅的分析を実施し、ミックスハロゲンの存在や天然由来の化合物の同定に関する新規

的な知見を報告してきた (Goto et al., 2017; Tue et al., 2017)。同研究では、ガスクロマトグラフ飛行時間質量分析計 (GC×GC-HRToFMS) を用いると同時に、未同定化合物を抽出同定するプログラムも独自に構築している。同手法をハウスダストに適用することで、未同定成分に係る新知見を得られる可能性がある。

本研究では、ハウスダスト中の未同定有機ハロゲン化合物の網羅的分析を行い、未知の有機ハロゲン化合物を探索・同定することを目的とする。

研究内容

試料とするハウスダストは、上述の通り認証値付き標準試料 (Organic Contaminants in House Dust, SRM2585, NIST 製) を用いる。また、難水溶性画分の試料準備は、既に前処理系を確立している京都大学の手法を利用する (Mukai et al., 2017)。本研究の核となる GC×GC-HRToFMS による機器分析は、設備利用型共同研究として愛媛大学において実施する。

研究成果

本研究では、洗浄や抽出といった前処理工程の組み合わせにより、複数の分画を作成し研究に用いた (Fig. 1)。以下で、理解補助のため各画分を同図中の A~F の記号を用いて示す。本研究の開始時点では、まずハウスダストの難水溶性画分に対して、粗抽出液 C、分子量による 2 分画 (高分子量 D、低分子量 E) の抽出液を作成した。初期検討として、GC-MS/MS によるノンターゲットスクリーニング解析を試みた。すべての検液から 100 ピーク以上の成分が検出されたが、認証値の付いた POPs を上回る強度のハロゲン化合物ピークは観測されなかった。相当強度で検出されたピークの大半は、ノンハロゲン化合物 (夾雑成分) で占められた。

一方、ハウスダストの抽出可能性画分に注目した前処理を実施し、高分子量画分 F および低分子量画分 A のハロゲン濃度を中性子放射化分析により定量した (研究成果[1-5])。その結果、どちらの画分にも塩素・臭素が多く含まれていた。特に低分子量画分 A は分子量 1000 以下を抽出しており、認証値付き POPs はこの分子量より小さい。そこで、画分 A に占め

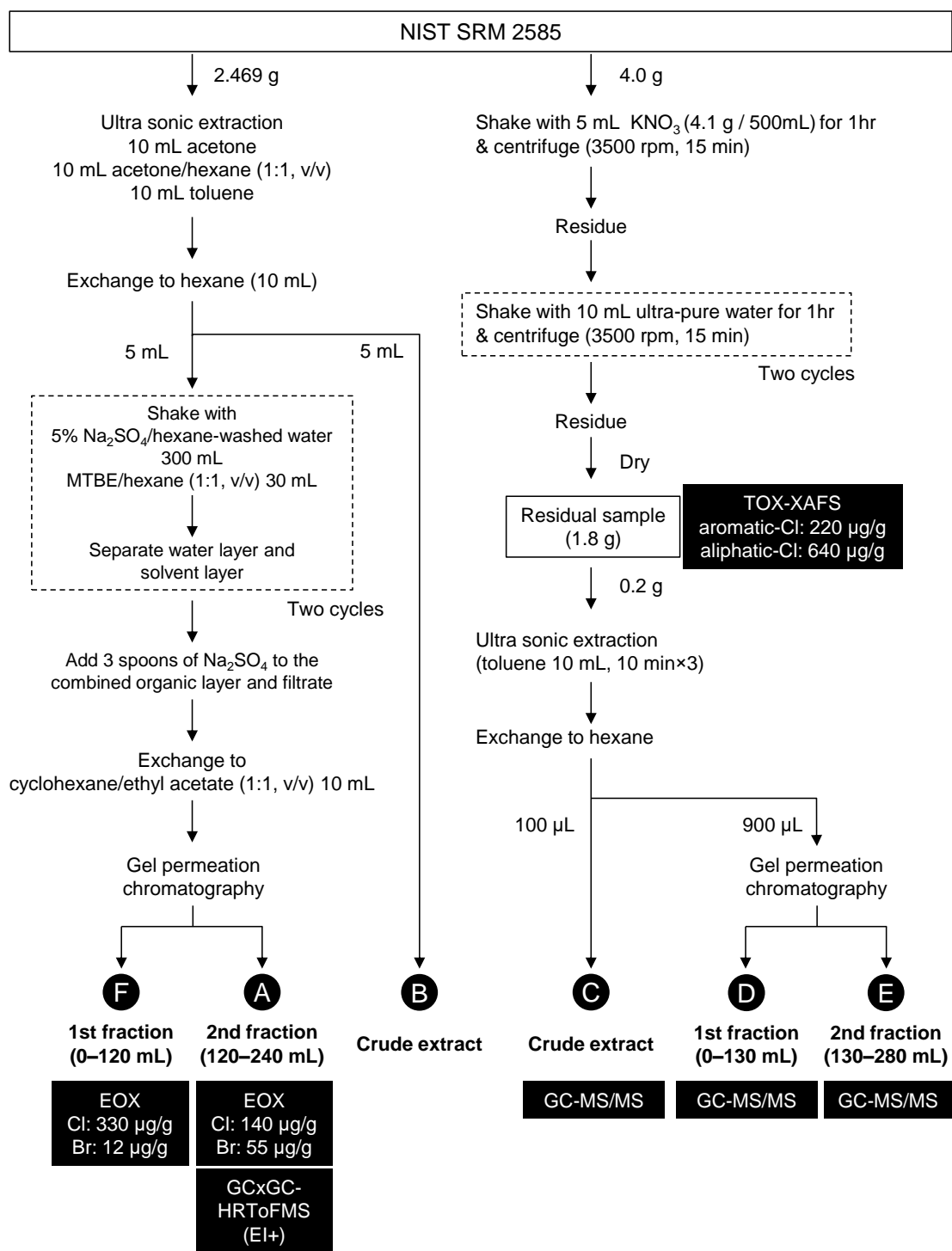


Fig. 1 Flow chart of pretreatments applied to the house dust (NIST SRM 2585).

る認証値付き POPs 由来のハロゲンが占める割合を算出したところ、塩素で 8.7%、臭素で 81%であった。これは、塩素では 91%、臭素で 19%が未同定ハロゲン化合物由来のものとして存在していることを意味する。したがって、GC-MS/MS では見られなかった有機ハロゲン化合物が、既知 POPs

と同程度、あるいはそれを上回るレベルで存在していると考えられる。

最近では、同一のハウスダストに関して、塩素化パラフィン類の定量値が報告され (van Mourik et al., 2018)、そこに含まれる塩素によって、認証値付き POPs 由来の塩素を 80%程度説明し得る可能性が示された。このことから、ハウスダスト中の有機ハロゲン成分が分離困難であることが理解できる。

そこで、既知 POPs との関連で特に重要と考えられる低分子量画分 A に対して、GC×GC-HRTofMS による測定を実施した。本測定では電子イオン化 (EI) 法によってデータを測定したが、GC×GC の二次元分離であっても分離が不十分であることが明らかとなった。しかしながら、既知 POPs の二次元マッピングデータから、類似の化合物が存在している可能性が示唆された。近年、国立環境研究所の橋本・家田らによって GC×GC-HRTofMS による不活性ガスを用いたソフトイオン化 (SI) 法によって、上述した分離の困難さを解決し得ることが明らかとなってきている (家田ら, 2018)。そこで、研究課題を共有しつつ、我々の研究体制に参画してもらおうことが決定し、低分子量画分 A に対する SI 法の結果を得ることができた。データは直近 (2 月末) に得たものであり、目下解析中である。

今後の課題

本研究では、当初の計画通りハウスダストに対して GC×GC-HRTofMS (EI 法) による機器分析を実施することができた。また、測定に付随する各種分画前処理およびハロゲン濃度の定量も実施し、未同定である有機ハロゲン化合物の存在を明確にした。しかしながら、GC×GC であっても困難なクロマトグラム分離に関する問題が課題である。今後は、新たに共同研究に参画した研究者の協力のもと、高選択な検出が可能となる SI 法で得られたデータの解析を進め、具体的な有機ハロゲン化合物の網羅的な同定を実現する。

参考文献

Fujimori, T. et al. *Anal. Sci.* 26 (11), pp.1119-1125, 2010.

Goto, A. et al. *Environ. Sci. Technol.* 51 (20), pp. 11771-11779, 2017.

Mukai, K. et al. *Organohalogen Compounds* 79, pp.114-117, 2017.

Tue, N. M. et al. *Dioxin 2017*, 2017.

van Mourik et al. *Trac-Trends Anal. Chem.* 102, 32-40, 2018.

家田曜世ら. 第 27 回環境化学討論会, 2018.

成果発表リスト

太字が代表者、下線が共同研究者

受賞

1. 向井康太. 優秀発表賞, 第 27 回環境化学討論会, 2018.

論文

2. Mukai, K.; **Fujimori, T.**; Anh, H. Q.; Fukutani, S.; Oshita, K.; Takaoka, M.; Takahashi, S. “Speciation of Extractable Organohalogenes According to Molecular Size in Various Environmental Matrices” *Organohalogen Compounds* 80, pp.205-208, 2018.

学会発表

3. Mukai, K.; **Fujimori, T.**; Anh, HQ.; Fukutani, S.; Oshita, K.; Takaoka, M.; Takahashi, S. “Contributions of Known Persistent Organic Pollutants (POPs) to Extractable Organochlorine or Organobromine (EOX) in Various Environmental Matrices: with Consideration of Molecular Size” *2nd International KAMPAI Symposium & JST Mid-term Evaluation Meeting*, Lusaka, Zambia, Aug. 2018.

4. Mukai, K.; **Fujimori, T.**; Anh, HQ.; Fukutani, S.; Oshita, K.; Takaoka, M.; Takahashi, S. “Speciation of Extractable Organohalogenes According to Molecular Size in Various Environmental Matrices” *Dioxin 2018 - 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants*, Krakow, Poland, Aug. 2018.

5. 向井康太, 藤森崇, Hoang Quoc Anh, 福谷哲, 高橋真. “分子量で分画した様々な媒体における抽出可能性有機塩素・臭素” 第 27 回環境化学討論会, 沖縄, 5 月, 2018.