

揮発性メチルシロキサンの水分析法開発、国際標準化、及び環境調査への適用

堀井 勇一（埼玉県環境科学国際センター）

1. 背景

揮発性メチルシロキサン（Volatile methylsiloxane: VMS）とは、シリコン化合物の一群である。これらは、主にシリコンポリマーの中間原料や化粧品等に使用され、シリコン工業の主軸となる化学物質である。一方で、主要なVMSであるオクタメチルシクロテトラシロキサン（D4）、デカメチルシクロペンタシロキサン（D5）、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン（D6）は、難分解性、生物蓄積性、および生態毒性を有するとの指摘があり、いわゆるPBT（Persistent, Bioaccumulative, and Toxic）物質として環境や生態系への悪影響が懸念されている。VMSの化学物質管理の動向に目を向けると、欧州での管理が最も厳しく、2020年に0.1%を超えてD4/D5を含む洗い流すタイプの化粧品の上市が禁止された。さらに現在は、規制対象となるVMSや化粧品の拡大が検討されている。わが国では、D4およびD6が「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」の監視化学物質として登録されている。化学物質の適正管理には、環境への影響評価が必要である。そのためには、VMSの環境排出量や環境中濃度を把握するための分析法が不可欠であったことから、その開発に取り組んだ。

2. 分析法開発

VMSは高い揮発性（D4-D6の蒸気圧：4.6-132 Pa, 25℃）および有機相との高い親和性（オクタノール-水分配係数：6.98-8.87, 25℃）という他のPBT物質にはない物理化学特性を示す。これらの物性から、通常の固相抽出法では、試料処理中にVMSが揮散・損失してしまう恐れがあり、また、ヘッドスペースGC/MS法では、とくに懸濁物質の多い試料に対して、粒子に吸着しているVMSの回収率向上が課題であった。そこで、これらの課題を解決すべく、従来のパージ・トラップ法を改良し、試料水にパージ、熱、超音波を同時に加えることで、水試料に含まれるVMSを強力に追い出し、懸濁物質から効率よく抽出できる改良型パージ・トラップ抽出方法を開発した¹⁾。具体的には、まず水試料（600 mL）を1 Lのガス洗浄ビンに静かに移し、サロゲート物質（分析における損失等を補正するための化合物）を水中で添加する。次いで、ガス洗浄ビンに捕集用の固相カートリッジ（Sep-Pak Plus PS-2, Waters社）を取り付け、吸引ポンプで試料をパージ（1 L min⁻¹の流速で120分）する。最後に、固相カートリッジに捕集したVMSを少量の有機溶媒で溶出し、GC/MS分析に供試する。GC/MS条件の

最適化や器具・部品の指定による汚染防止の詳細については、既報²⁾を参照されたい。この分析法の検出下限値は数 ng L⁻¹となり、従来法と比較して10倍ほどの感度向上を達成した。

3. 国際規格化（社会実装）

開発した分析方法を世界中で統一的な測定を行うための標準法とするため、日本主導でISO/TC147（水質の技術委員会）へ新規提案を行った。妥当性評価の国際的な比較試験では、8か国、19機関の参加を得て分析法の精度管理データを取得した。国内外の作業部会や多段階の国際投票における意思決定プロセスを経る3年間の期間をかけて、ISO 20596-1:2018³⁾として国際規格化を達成した。

本分析法は、環境省の化学物質実態調査（エコ調査）の方法⁴⁾として、全国の河川、海域におけるVMSの存在実態解明に利用されている。また、この分析法は、底質や生物中VMSの濃度測定にも応用可能であり、抽出液の精製法として、同じくエコ調査で利用された。

本方法が規格化されたことにより、国内はもとより、世界中で統一的な測定を可能とする。これは、水環境中への排出量や環境中濃度の正確な把握、比較検討に繋がるものであり、VMSが環境に与える影響等を正しく評価し、排出抑制等の必要な対策を講じることに貢献できるものと期待される。

謝辞

この度は、栄誉ある技術賞を授与いただき、日本水環境学会関係者の皆様に、心よりお礼申しあげる。また、本研究の実施には多くの方々にご協力いただいた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Horii, Y., Minomo, K., Ohtsuka, N., Motegi, M., Nojiri, K., Kannan, K., 2017. Distribution characteristics of volatile methylsiloxanes in Tokyo Bay watershed in Japan: Analysis of surface waters by purge and trap method. *Science of the Total Environment* 586, 56-65.
- 2) 堀井勇一, 糞毛康太郎, 大塚宜寿, 茂木守, 竹峰秀祐, 山下信義, 2018. 大気中揮発性メチルシロキサン類分析法の開発と環境モニタリングへの適用. *分析化学* 67(6), 313-322.
- 3) ISO, 2018. Water quality - Determination of cyclic volatile methylsiloxanes in water - Part 1: Method using purge and trap with gas chromatography - mass spectrometry (GC-MS). ISO 20596-1:2018. Geneva, Switzerland.
- 4) 環境省, 2020. 化学物質分析法開発調査報告書（平成30年度）, 203-260.