

「PFOS および PFOA 問題と分析について」

株式会社 環境管理センター
今井 志保

1. はじめに

有機フッ素化合物はその高い利便性により、表面コーティング剤、撥水剤、界面活性剤等として世界中で広く使用されている。しかし、近年の研究により、その原材料もしくは分解物であるペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctane sulfonate : PFOS) およびペルフルオロオクタン酸 (Perfluorooctanoic acid : PFOA) が野生動物や水環境中に広範囲に存在することが報告され、その環境挙動、生物への蓄積、毒性等に国際的にも関心が寄せられている。

PFOS はペルフルオロアルキル基 (Rf 基 : $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-$) とスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) から、PFOA は Rf 基とカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) からなる有機フッ素化合物である (図 1)。親水性の官能基を有するため水に溶けやすく、生活排水および工場排水以外にも、埋設した廃棄物等から溶出し、水環境を汚染する可能性が危惧されている。また、環境中では極めて分解しにくく、生物蓄積性も高いことから、地球規模での汚染が懸念されている。このような性質から、現在、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) の対象物質として、PFOS を追加することが提案されており、世界規模での本格的な規制が検討されている。

PFOS は動物実験において、発ガン性や甲状腺ホルモンへの影響等が報告されている。また、ヒトでは、血清中での半減期が長いことが示されており、有機フッ素化合物に関連する工場労働者の膀胱がんの発生率が上昇することも示唆されている¹⁾。いまだ、PFOS のヒトへの影響は明確にされてはいないが、EU では、2006 年 12 月に発表された EU 規制の改訂に伴い、2008 年 6 月 27 日以降の指定含有量を超える PFOS を含む製品の EU 地域内への上市を禁止した²⁾。

また、PFOA も動物実験において有害影響が示されており、米国環境保護局 (EPA) の独立化学委員会が行った調査報告書には、低濃度ながら恒常的にヒトの血液から検出され、発ガン性の疑いがあることが示されている。この結果を受けて、米国の大手化学メーカーは PFOA の前駆物質である PFOS の製造中止を発表した。また、2006 年、EPA は PFOA および分解して PFOA となる有機フッ素化合物の製品における使用を 2010 年までに 95%削減し (2000 年を基準として)、2015 年までには暴露源を完全に除去するように取り組むことを、有機フッ素化合物を取り扱う大手化学メーカーに要請した。

一方、日本国内では、化審法により PFOS および PFOA を第二種監視化学物質に指定しているが、規制は行っていない。しかし、環境省が行った水質調査では国内 20ヶ所全ての地点において、これらの物質が検出されていることから、国内環境に対する PFOS および PFOA の汚染状況が注目されている。

上記のような背景を踏まえて、PFOS および PFOA に関する環境試料を対象とした分析方法、国内における環境水および大気試料からの検出事例などについて紹介する。

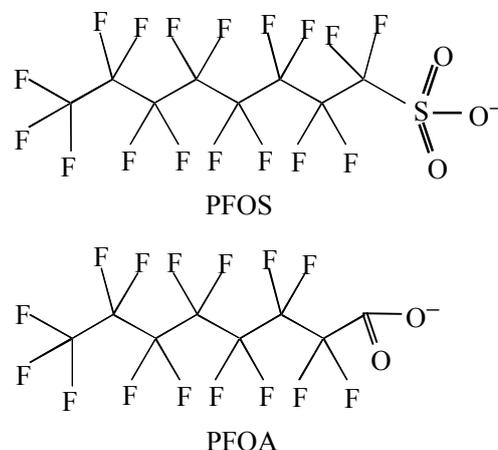


図1 PFOS および PFOA の構造式

2. 環境試料を対象とした PFOS および PFOA の分析方法

これまでに報告されている PFOS および PFOA の定量法は、分析装置として、高速液体クロマトグラフー質量分析計 (LC/MS、LC/MS/MS) を用いたものが多い。特に、微量濃度を定量する場合には、LC/MS と比較して定性能力が高く、高感度である LC/MS/MS が使用されている。

表 1 に当社の LC/MS/MS における分析条件を、図 2 に本条件により得られた PFOS、PFOA および各物質の安定同位体標識体のクロマトグラム (標準溶液 1 $\mu\text{g/L}$) を示した。表 1 の条件以外にも、様々な装置条件により分析がおこなわれており、その多くは逆相系のカラムに、アセトニトリルやメタノールなどの有機溶媒と、酢酸やギ酸のバッファー溶液によるグラディエント条件を用いる方法がとられている。

対象となる環境試料としては、河川水および海水等の環境水、底質、汚泥、大気等などが挙げられ、環境

省から発行されている平成15年度の「化学物質分析法開発調査報告書」³⁾には、環境水、底質、大気試料についての分析法が記載されている。

環境水については、これまでの国内外の分析報告から、ppt (ng/L) オーダーでの分析が必要とされているため、前処理として濃縮操作をおこなう必要がある。前処理方法としては、逆相、または、弱イオン交換と逆相の両機能を併せ持つミックスマードの固相カートリッジを使用し、メタノール等の有機溶媒で溶出した後、乾固および定容をおこなう固相抽出法を用いる場合が多い。環境水を1000倍程度に濃縮することで、国内のほとんどの河川水からPFOSおよびPFOAを検出することが可能とされている。一方で、排出源に近接する河川水や工場排水等の高濃度の水試料については、希釈のみで分析が可能な場合もある。

表1 LC/MS/MS 分析条件

HPLC 条件	
装置	HP1100Series (Agilent)
カラム	Mightysil RP-18 (関東化学) 2.1 mm×150 mm, 5μm
移動相	A : 2 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : アセトニトリル B : 30 %-10 min-45 %(10 min)-2 min-90 %(5 min)-postrun 8 min
カラムオープン温度	40 °C
流速	0.2 mL/min
注入量	10 μL
MS/MS 条件	
装置	TSQ7000 (ThermoQuest)
イオン化モード	ESI, Negative-mode (MRM)
スプレー電圧	4.5 kV
シースガス圧	80 psi
コリジョンガス	Argon, 2.0 mTorr
モニターイオン (m/z)	PFOS 498.8→498.8 (30 eV) PFOA 412.8→367.8 (20 eV) PFOS- ¹³ C ₄ 502.8→502.8 (30 eV) PFOA- ¹³ C ₄ 416.9→372.0 (20 eV)

底質の分析法は、高速溶媒抽出装置を用いて抽出した後、固相カートリッジで濃縮を行う方法が報告されている³⁾。また、底質および家庭由来の汚泥について、超音波抽出をおこなった後、固相カートリッジを用いて、精製および濃縮を行う方法も報告されている⁴⁾。底質中のPFOSおよびPFOAについても、低濃度である場合が多く、濃縮操作は必要と考えられる。

大気試料は、ハイボリュームエアサンプラーを用いて石英ろ紙に捕集したものを、高速溶媒抽出法で抽出し、固相カートリッジを用

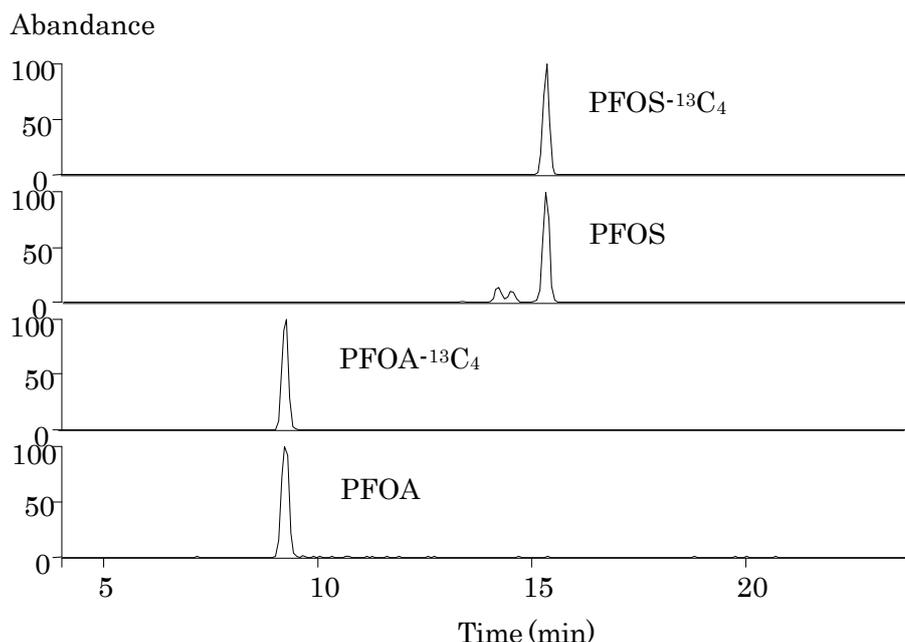


図2 PFOS、PFOA、PFOS-¹³C₄、PFOA-¹³C₄のクロマトグラム (標準溶液; 1 μg/L)

いて濃縮する方法が報告されている。この方法により、粉塵とともに挙動する PFOS および PFOA を測定することが可能である³⁾。

PFOS および PFOA の定量をおこなう場合に最も注意すべき点は、コンタミネーションをどのようにして低減するかということである。有機フッ素化合物を含む製品は、日用品だけではなく、実験室においても数多く使用されている。テフロン[®]に代表されるこれらの製品は、PFOS および PFOA の分析におけるコンタミネーションの原因となる可能性があるため、分析をおこなう際には、これらの製品の使用を極力避ける必要がある。また、環境試料中の PFOS および PFOA は非常に低濃度で存在しているため、分析に用いる水についても配慮が必要である。蒸留水、mili-Q 水等に装置由来のコンタミネーションが確認される場合は、水試料等の抽出操作に用いる固相を通過させることにより、コンタミネーションを防ぐことが可能である。

3. 国内環境水中の PFOS および PFOA

ここ数年、環境水中の PFOS および PFOA に関する研究数は、飛躍的に増加している。発生源、もしくはその近辺というような特異な場合を除くと、環境水中の PFOS 濃度は 0.01~10 ng/L, PFOA は 0.1~100 ng/L のレベルにあり、PFOA の方が PFOS よりも濃度が高い場合が多い。

環境省が行った「平成 14 年度化学物質環境汚染実態調査」⁵⁾の結果、国内 20 ヶ所の河川水中の PFOS 濃度は 0.07~24 ng/L、PFOA の濃度は 0.33~100 ng/L であった。その濃度は、他の汚染物質に比べると全般的に低いが、全調査地点で検出されたことから、日本の水環境中において PFOS および PFOA が広範囲に存在していることが明らかにされた。

Saito⁶⁾らが行った国内約 85 ヶ所の河川水および沿岸水の調査においても、調査地点全てから、PFOS および PFOA が 0.2 ng/L 以上の濃度で検出された。特に、PFOA の濃度は他と比較して、近畿地方で有意に高い結果となっており、さらに詳細な検討をおこなうために、淀川と神崎川の系統的調査を行っている。その結果、大阪の安威川流域では 67,000 ng/L と非常に高濃度の PFOA が検出され、大阪国際空港周辺では 526 ng/L の PFOS が検出されたことを報告している。Saito らは、この調査結果から、PFOA については下水処理場、PFOS については空港が汚染源となっている可能性を見出している。

Harada⁷⁾らは、東京都の多摩川における PFOS 濃度についての系統的調査をおこない、多摩川上流下水処理場の下水処理水の放流口で 440 ng/L の PFOS を検出した。さらに後日、同じ場所で採取した試料から 303、350 ng/L の PFOS を検出したことから、多摩川における PFOS の高濃度汚染源の一因として、多摩川上流下水処理場をあげている。当社が行った同地点の下水処理場放流水およびその下流域の河川水中の PFOS 濃度の測定においても、Harada らの結果と同様のオーダーで検出され、多摩川では恒常的に、この下水処理施設から PFOS が排出されている可能性が示唆された。

4. 国内大気中の PFOS および PFOA

環境水と比較して国内大気中の PFOS および PFOA についての報告は少ないが、平成 16 年に環境省がおこなった全国調査の結果⁸⁾、調査地点全てにおいて PFOS および PFOA とともに検出された。PFOS については、検出下限値 0.09 pg/m³において調査を実施しており、20 地点中 20 地点、60 検体中 57 検体から検出され、濃度は 0~44 pg/m³であった。また、PFOA については、検出下限値 0.14 pg/m³において調査を実施しており、20 地点中 20 地点、60 検体中 60 検体から検出され、濃度は 0.22~5,300 pg/m³であった。

また、Sasaki⁹⁾らは、京都市内の道路 2 ヶ所（国道沿線および郊外道路）で毎月 24 時間、1 年間にわたり試料を採取し、PFOS の測定をおこなった。結果、国道沿線における PFOS 濃度は 2.32~21.8 pg/m³、郊外道路では 0~2.12 pg/m³であり、測定地域により濃度差があったことを報告している。

5. おわりに ～PFOS および PFOA 問題における今後の課題～

1990 年代末、米国 3M 社が健常人の血液から PFOS を検出して以来、PFOS および PFOA とその類縁化合物に関する研究が進められ、2007 年現在、諸外国では PFOS および PFOA の使用を規制する動きが高まっている。しかし、PFOS および PFOA は難分解性であるため、使用を禁止しても、即座に環境中における濃度が低下するわけではない。また、その毒性についても様々な作用があることが指摘されているが、未解明な部分が多い。

さらに、PFOS および PFOA はその化学的特性から、揮発しにくいことが知られている。しかし、PFOS および PFOA による汚染は地球規模で広まっており、これらの物質が使用されていないと考えられる極地方に生息する生物からも検出することが確認されている。このため、揮発性があり、環境中において分解することで最終的に PFOS となる PFOS 前駆体、および PFOA などのペルフルオロアルキル酸類等に分解するフッ素テロマーアルコールが注目されている。

PFOS 前駆体とは、PFOSA (ペルフルオクタンスルホン酸アミド)、N-EtPFOSA (N-エチルペルフルオクタンスルホン酸アミド) などの、PFOS のスルホン酸基を修飾した化学物質群である。これらの物質の最終分解物として PFOS あるいは PFOA が生成する。フッ素テロマーアルコールとは、一般的に $\text{CF}_3\text{-(CF}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ の骨格構造をもつ短鎖重合体であり、防汚、撥油、撥水剤の製造に用いられ、またそれ自身もコーティング剤として使われている物質である。これらの化合物は揮発性があるため、大気中を移動し、環境中で分解されることで PFOS および PFOA などが拡散する可能性が示唆されている。最終的に PFOS および PFOA となる有機フッ素化合物についての研究報告はそれほど多くなく、今後も毒性や環境挙動を中心に研究を進めていく必要がある。

また、ここ数年、PFOS および PFOA の代替品として、アルキル鎖長の短いペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) やペルフルオロブタン酸 (PFBA) 等が用いられている。さらに、部分的にエーテル結合等を導入し、ペルフルオロアルキル鎖を不連続にした物質の使用も増加している。これらの物質も環境中で分解し、最終的にアルキル鎖の短い有機フッ素化合物となる。一般的に、アルキル鎖長の長い有機フッ素化合物よりも短い化合物の方が生物への蓄積性は低いとされている。しかし、これらの化合物が難分解性であることは変わらず、毒性や環境影響等についても不明な部分が多い。

PFOS および PFOA についてのみならず、今後はこれらの PFOS および PFOA の前駆体や代替品についても、調査・研究をより進めていく必要があると考えられる。

5. 参考文献

- 1) Mortality of employees of a perfluorooctanesulphonyl fluoride manufacturing facility (*J. Occup. Environ. Med.*, vol.60, p.722- (2003))
- 2) EU 法データベース http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/site/en/oj/2006/l_372/l_37220061227en00320034.pdf
- 3) 岩手県環境保健研究センター、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 (平成 16 年)、 37-50
- 4) Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge (*Environ. Sci. & Technol.*, vol.39, no.11 p.3946- (2005))
- 5) 平成 15 年度 化学物質と環境 H16 年 3 月 環境省環境保健部環境安全課
- 6) Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate Concentrations in surface water of Japan (*J. Occup. Health.*, vol.46, p.49- (2004))
- 7) Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: Estimated effects on resident serum levels (*Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol.71, p.31- (2003))
- 8) 平成 17 年度 化学物質と環境 H18 年 3 月 環境省環境保健部環境安全課
- 9) Impacts of Air-borne Perfluorooctane Sulfonate on the Human Body Burden and the Ecological System (*Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol.71, p.408- (2003))