

令和 4 年 4 月 25 日現在

機関番号：14301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K23364

研究課題名（和文）標準物質の有無に依存しないPFASsの網羅的半定量法の開発

研究課題名（英文）Development of a comprehensive semi-quantitative method that does not depend on the presence or absence of standard substances of PFASs

研究代表者

雪岡 聖 (Yukioka, Satoru)

京都大学・地球環境学堂・研究員

研究者番号：30883699

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、標準物質の有無に依存しないPFASs網羅的半定量法の開発を目的とした。2020年11月に沖縄県の消火活動訓練施設周辺の比謝川流域における河川水および湧水を採取した。本研究では、本試料を対象に以下の2つの検討を実施した。1. LC-MS/MSを用いた消火剤関連PFASsのスクリーニング分析法の検討、2. LC/IM-QTOF-MSを用いた組成式によるSuspect screening分析を実施した。その結果、既知物質の定量情報を得るとともに、精密質量分析装置を用いたscreening分析により、対象とすべき候補物質として81物質を抽出し、その一定性の有効性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

当該分野において、これまで約30種類のPFASsのみを対象に汚染実態を議論してきたのに対し、本研究では80種類以上のPFASsを対象とした網羅的汚染解析に挑戦した。さらに、本法は他汚染物質にも適用可能であり、管理・評価対象となる汚染物質が増加傾向にある現状を打開することができる。これらは、環境残留性有機汚染物質の全体像の解明への新たな道筋を示すことができ、今後の化学物質管理・評価の発展につながる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to develop an exhaustive semi-quantitative method for PFASs independent of the presence or absence of standards. River water and spring water samples in the Hija River basin around a firefighting training facility in Okinawa Prefecture were collected in November 2020. In this study, the following two studies were conducted on this sample: 1. screening analysis method for fire-extinguisher-related PFASs using LC-MS/MS, and 2. suspect screening analysis using LC/IM-QTOF-MS with composition formula. As a result, quantitative information on known substances was obtained, and 81 substances were extracted as candidates to be targeted by screening analysis using accurate mass spectrometry, showing the validity of its constancy.

研究分野：環境鑑識学

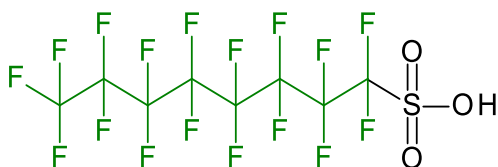
キーワード：ペルおよびポリフルオロアルキル物質 網羅的半定量法 精密質量分析

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

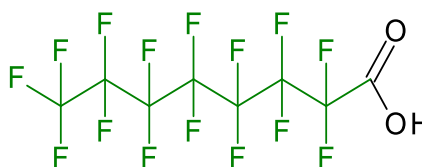
1. 研究開始当初の背景

環境残留性に加え、遺伝子損傷性を有するペルおよびポリフルオロアルキル物質(以下、PFASs)は4,000種類以上存在し、地球規模で汚染が拡散している。火災事故をより効率的に鎮火するために、撥水性・耐熱性を有する界面活性剤としてPFASsが泡消火剤中に使用されている。特に航空関連施設周辺水域からのPFASsの検出事例が多く報告され、国際的な課題となっている。国内では、沖縄の消火活動訓練施設周辺に位置する浄水源から規制対象であるペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)(図1)が検出され、ヒトへの健康影響も懸念されている。精密質量分析により浄水源から規制物質と同様の化学構造を有する116種類のPFASsの存在が明らかとなっている(Yukioka et al., 2020)。しかし、その内、約6割は標準物質がなく、存在量を把握するための評価手法が未整備であり、その汚染の全容が不明慮である。

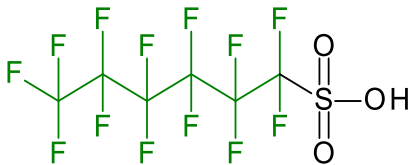
(A) ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)



(B) ペルフルオロオクタン酸(PFOA)



(C) ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)



(D) ペルフルオロヘキサンスルホアミド(FHxSA)

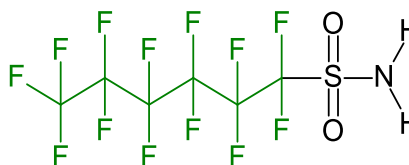


図1 ペルおよびポリフルオロアルキル物質(PFASs)の化学構造

2. 研究の目的

本研究では、標準物質の有無に依存しないPFASs網羅的半定量法の開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、2020年11月9日~11日に沖縄県の消火活動訓練施設周辺で調査を実施した。比謝川流域における河川水(7地点)および湧水(5地点)を採取した。長田川、比謝川下流、比謝川ポンプ場周辺、屋良ムルチ、大工廻川、比謝川上流、長浜ダム、ヌルガー、屋良ヒージャーガー、比謝川ポンプ場周辺湧水、ウブガー、シリーガーを対象とした。ガラス繊維ろ紙でろ過した溶存態試料を対象にWAXカートリッジを用いて、固相抽出を行った。カートリッジから0.1%水酸化アンモニウムを含むメタノールで溶出した試料を最終液とし、LC-MS/MSを用いて、15種のPFAAsの分析を行った。標準サロゲート物質を用いた添加回収試験の結果、50±9~130±16%(変動係数30%未満)であった。

本研究では、半定量法の開発に向けた消火剤関連PFASsのスクリーニング分析法の検討を実施した。精密質量分析装置を用いた網羅的半定量法の検討を効率よく行うために、第一に、検出される可能性の高い消火剤関連PFASsを対象に、LC-MS/MSを用いてスクリーニング分析条件を検討した。本研究では、市販されている14種類のPFASs標準物質の情報をもとに、予想したMRM条件を表4に示す。本研究では、30種類の消火剤関連PFASs(FTSs, FASAs, FASAAs, N-MeFASAAs, N-EtFASAAs, N-MeFASe, N-AP-FASAs, N-TAmP-FASA, N-CMAmP-FASA, ClPFASs)のペルフルオロアルキル鎖長が4, 6, 8の物質を対象とした。

本研究では、液体クロマトグラフィーイオンモビリティ四重極飛行時間型質量分析装置(LC/IM-QTOF-MS)を用いて、組成式によるSuspect screening分析を実施した。具体的にNORMAN Suspect List ExchangeのNo.25およびNo.46を用いて、4,455種類のPFASsグループ(一部、重複を含む)の中の3,236種類の組成式からスクリーニング解析を行った(Yukioka et al, 2020)。分析条件はNegativeのESIとし、Mass範囲はm/z=50~1,700として、[M-H]としてPeak pickingを行った結果、296種類のCompound groupsが検出された。次に、より確からしいPFASsを明らかにするために、Data-cleaningを行う必要がある。

4. 研究成果

消火活動訓練施設周辺ではない比謝川上流および長浜ダムの PFOS の濃度は 17 ng/L, 13 ng/L であり、PFOA の濃度は 9 ng/L, 5 ng/L であった。一方、消火活動訓練施設からの排水の影響を受けている可能性が考えられる河川水の PFOS の濃度は 177~504 ng/L であり、PFOA の濃度は 16~54 ng/L であった。また、消火活動訓練施設周辺の湧水は PFOS の濃度は 537~2,200 ng/L であり、PFOA 濃度は 87~230 ng/L であった。

本研究では、精密質量分析装置を用いた網羅的半定量法の検討を効率よく行うために、まず第一に、検出される可能性の高い消火剤関連 PFASs を対象に、LC-MS/MS を用いてスクリーニング分析条件を検討した。本研究では、市販されている PFASs 標準物質の情報をもとに、10 種類のペルフルオロアルキル鎖長が 4, 6, 8 の消火剤関連 PFASs をリスト化し、MRM 条件を予想し、分析を行った (表 1)。主に FASAs が検出され、ペルフルオロアルキル基の炭素鎖長が C4 の FBSA, C6 の FHxSA, C8 の FOSA が検出された。また、N-AP-FHxSA と予想されるピークの保持時間が 6.7min で確認され、標準物質の結果とおおよそ同じ保持時間であった。以上より、LC-MS/MS の MRM 分析によりスクリーニングを行った結果、一部の PFASs の存在は確認されたが、いずれにしても検出された物質数が限られているため、精密質量分析によるスクリーニング分析が必要である。

表1 LC-MS/MSによる消火剤関連PFASsのスクリーニング分析におけるMRM条件

分類	略号	分子量	標準物質の有無	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	極性	Collision Energy (m/z)
FTSs	4:2 FTS	328	有	327	81	Negative	45
	6:2 FTS	428	有	427	81	Negative	45
	8:2 FTS	528	有	527	81	Negative	45
FASAs	FBSA	299	有	298	78	Negative	30
	FHxSA	399	有	398	78	Negative	30
	FOSA	499	有	498	78	Negative	30
FASAAAs	FBSAA	357	無	356	298	Negative	40
	FHxSAA	457	無	456	398	Negative	40
	FOSA	557	有	556	498	Negative	40
N-MeFASAAAs	N-MeFBSAA	371	無	370	219	Negative	40
	N-MeFHxSAA	471	無	470	319	Negative	40
	N-MeFOSA	571	有	570	419	Negative	40
N-EtFASAAAs	N-EtFBSAA	385	無	384	219	Negative	40
	N-EtFHxSAA	485	無	484	319	Negative	40
	N-EtFOSA	585	有	584	419	Negative	40
N-MeFASE	N-MeFBSE	415.7	無	415.7	58.7	Negative	40
	N-MeFHxSE	515.7	無	515.7	58.7	Negative	40
	N-MeFOSE	615.7	有	615.7	58.7	Negative	40
N-AP-FASAs	N-AP-FBSA	384	無	385	85	Positive	30
	N-AP-FHxSA	484	有	485	85	Positive	30
	N-AP-FOSA	584	無	585	85	Positive	30
N-TAmP-FASA	N-TAmP-FBSA	398	無	399	60	Positive	20
	N-TAmP-FHxSA	498	有	499	60	Positive	20
	N-TAmP-FOSA	598	無	599	60	Positive	20
N-CMAmP-FASA	N-CMAmP-4:2FHxSA	470	無	471	58	Positive	20
	N-CMAmP-6:2FOSA	570	有	571	58	Positive	20
	N-CMAmP-8:2FDSA	670	無	671	58	Positive	20
Cl-PFSAAs	4Cl-PFBS	316	無	315	99	Negative	40
	6Cl-PFHxS	416	無	415	99	Negative	40
	8Cl-PFOS	516	有	515	99	Negative	40

本研究で採用した Data-cleaning の解析手順を図 2 に示す。本研究で採用したイオン化の性質上、カルボン酸の脱炭酸による出現するピークがいくつか存在するため、それらを除去した結果、145 種類の Compound groups が抽出された。その後、サンプルと比較して一定のエリア値以上でブランクサンプルから検出されたピークの除去を行った結果、120 種類の Compound groups が抽出された。その後、同定スコアが 75%以上であるサンプルが 3 サンプル以上検出された Compound groups のみ選択を行った結果、81 種類の Compound groups が抽出された。今後は、この抽出された PFASs のエリア値から半定量値を算出し、その妥当性の検証が必要である。

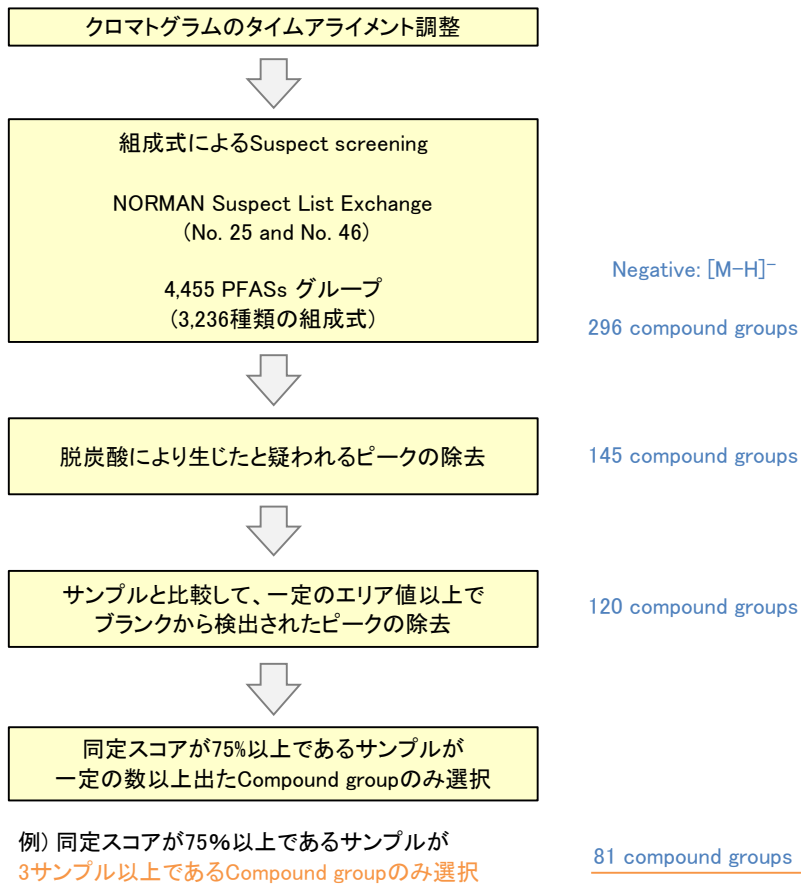


図2 Suspect screening分析による環境中のPFASsの探索におけるData-cleaningの解析手順

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 雪岡聖, 田中周平, 北地優太, 李文驕, 越後信哉
2. 発表標題 消火剤汚染が疑われる河川底質および表層土壌中のペルおよびポリフルオロアルキル物質 (PFASs) のスクリーニング分析
3. 学会等名 第56回日本水環境学会年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------