

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：82405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340088

研究課題名(和文)水環境におけるPFOS、PFOAの前駆物質の生分解挙動に関する研究

研究課題名(英文) Research on biodegradation behavior of precursors of PFOS and PFOA in the aquatic environment

研究代表者

茂木 守 (Motegi, Mamoru)

埼玉県環境科学国際センター・化学物質担当・担当部長

研究者番号：10415391

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：埼玉県内の河川水のPFOS、PFOA濃度は、減少傾向を示した。河川水、底質を用いた好氣的生分解試験により、市販品中のテロマーアルコール類(8:2FTOH、10:2FTOH)がPFOAやPFDAに転換した。また、「10:2FTOHからPFDA」の生成速度は、「8:2FTOHからPFOA」よりも遅いことがわかった。336日間の好氣的長期生分解試験では、ペルフルオロオクタンスルホン酸アミドエタノール(N-EtFOSE)の初期添加量の73%がPFOS、3%がPFOAに転換した。水環境において、これらの前駆物質はPFOS、PFOAの重要な汚染源になることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Concentrations of both perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) showed decreasing tendencies in river waters in Saitama Prefecture. Fluorotelomer alcohols (8:2FTOH and 10:2FTOH) in a commercial product mainly biotransformed to PFOA and perfluorodecanoic acid (PFDA) in an aerobic water/sediment system by a shake flask batch test. The biotransformation rate from 10:2FTOH to PFDA was slower than that from 8:2FTOH to PFOA. After 336 days of aerobic water/sediment incubation, 73% of PFOS and 3% of PFOA were produced by biotransformation of N-Ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (N-EtFOSE). The results suggest that these precursors can be considerable pollution sources of PFOS and PFOA in the aquatic environment.

研究分野：環境化学

キーワード：有機フッ素化合物 PFOS PFOA 前駆物質 生分解 河川水 底質

1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物であるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタノ酸 (PFOA) は、ヒトの血清から ppb オーダーで検出されており、生物に対して発癌性、神経障害、生殖障害などの有害性が指摘されている。これらの物質は通常的环境中では分解しないため、生物への影響が懸念されている。PFOS は 2009 年 5 月に POPs 条約の新規規制対象物質として追加され、製造、輸入、使用が原則禁止されているが、現在も河川水等から検出されている。

PFOS、PFOA の末端がアルコールアミドやアルコールなどで修飾された化合物 (以下「前駆物質」という) は、繊維製品の防汚剤、紙のコーティング剤、殺蟻剤など様々な用途で広く使用されている。これらの前駆物質は環境中で生分解され、最終的に PFOS や PFOA などの形で安定すると考えられている (図 1)。

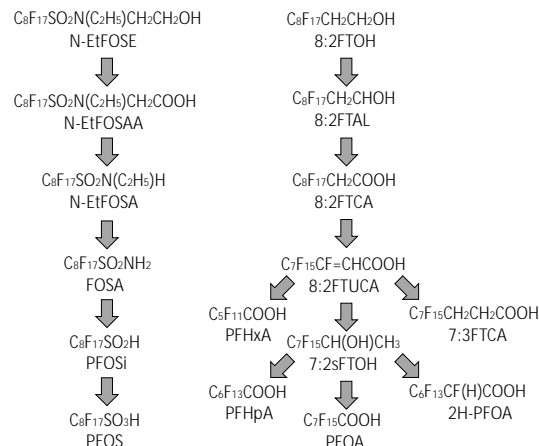


図 1 PFOS、PFOA の前駆物質の生分解例

現在、前駆物質に対する法的な規制はないが、今後環境保全上問題になる可能性があるため、それらの生分解挙動に関するデータは、PFOS、PFOA による環境汚染防止対策の構築に有用である。

PFOS の前駆物質のうち、繊維製品の撥水撥油剤として使用される N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール (N-EtFOSE) や N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール (N-MeFOSE) は、約 1 ヶ月の水環境中の好氣的生分解作用により、いくつかの中間体を経て 7~15% が PFOS に転換する。しかし、これより長期間の生分解作用で PFOS 生成割合がどこまで増加するか明らかになっていない。一方、PFOA の前駆物質のうち、市販の防水スプレーなどに使用されている 8:2 フッ素テロマーアルコール (8:2FTOH) は、水環境中の好氣的生分解作用によって主に PFOA に変化するが、フッ化アルキル基が PFOA よりも短いペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA) も生成すると考えられている。通常、これらの生分解試験では、前駆物質の標準品が用いられているが、様々な化学物質の混合物である市販品を用いて水環境中の前駆物質の生分解挙動を明らかにする

ことは重要である。我々の調査では、近年、埼玉県内の河川水、下水処理場の流入水、市販品から、8:2FTOH よりもフッ化アルキル基が長い 10:2 フッ素テロマーアルコール (10:2FTOH) が検出されている。この物質は水環境中の生分解作用により、主にペルフルオロデカン酸 (PFDA)、一部は PFOA に変化すると推測されるが、水環境中における 10:2FTOH の生分解挙動は明らかにされていない。

このように前駆物質は、水環境における PFOS、PFOA 汚染の一因と考えられるが、水環境中の生分解挙動についてはまだ不明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究の目的は以下のとおりである。

- (1) 埼玉県内の河川水について PFOS、PFOA 及びそれらの前駆物質や類縁物質 (以下、これらの物質をまとめて「PFCs」という) の濃度を測定し、過去データとの比較により汚染の動向を把握する。
- (2) PFOS の前駆物質である N-EtFOSE について、河川水、底質を用いた約 1 年間の長期生分解試験を好気条件下で行い、PFCs 濃度を測定することで、最終的な PFOS 生成割合等を把握する。
- (3) PFOA の前駆物質である 8:2FTOH、及び PFDA の前駆物質である 10:2FTOH を含む市販品 (防水スプレー) について、河川水、底質を用いた生分解試験を行い、PFOA、PFDA 及びそれらの前駆物質、類縁物質を測定することで、前駆物質の分解特性及び PFOA 等の生成割合を明らかにする。
- (4) PFDA の前駆物質である 10:2FTOH の標準品について、河川水、底質を用いた生分解試験を行い、分解特性 (中間物質の消長、PFDA や PFOA の生成割合など) を把握する。
- (5) 以上の事項を達成することで、PFOS、PFOA の前駆物質による水環境中の PFOS、PFOA 汚染への寄与を評価する。

3. 研究の方法

(1) 対象物質

本研究当初の対象物質は、PFOS とその前駆物質 (10 種類)、PFOA とその前駆物質 (5 種類)、PFDA とその前駆物質 (4 種類)、及び PFOA と PFDA の類縁物質 (8 種類) とした (表 1)。

(2) 分析方法

対象物質の分析は、我々がこれまでに開発した分析方法またはこれに準じた方法を用いた。対象物質のうち、8:2FTOH、10:2FTOH、7:2sFTOH はガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) で、それ以外の物質は高速液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS/MS) で分析した。

(3) 研究内容

埼玉県内の河川水の PFCs 濃度

2015 年 4 月に埼玉県内の 35 河川 38 環境基準点の河川水を約 500 mL ずつ採取し、抽出、前処理後、GC/MS と LC/MS/MS で PFCs

表1 対象物質

分類	物質	示性式
PFOS及びその前駆物質(10種類)	PFOS	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H
	PFOSi	C ₈ F ₁₇ SO ₂ H
	FOSA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂
	N-MeFOSA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃)
	N-EtFOSA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(C ₂ H ₅)
	FOSAA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃ COOH)
	N-MeFOSAA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(CH ₃)(CH ₃ COOH)
	N-EtFOSAA	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH(C ₂ H ₅)(CH ₃ COOH)
	N-MeFOSE	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(CH ₃)(C ₂ H ₄ OH)
N-EtFOSE	C ₈ F ₁₇ SO ₂ N(C ₂ H ₅)(C ₂ H ₄ OH)	
PFOA及びその前駆物質(5種類)	PFOA	C ₇ F ₁₅ COOH
	7:2sFTOH	C ₇ F ₁₅ CH(CH ₃)OH
	8:2FTUCA	C ₇ F ₁₅ CFCHCOOH
	8:2FTCA	C ₈ F ₁₇ CH ₂ COOH
	8:2FTOH	C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ OH
PFDA及びその前駆物質(4種類)	PFDA	C ₉ F ₁₉ COOH
	10:2FTUCA	C ₉ F ₁₉ CFCHCOOH
	10:2FTCA	C ₁₀ F ₂₁ CH ₂ COOH
	10:2FTOH	C ₁₀ F ₂₁ CH ₂ CH ₂ OH
PFOA, PFDAの類縁物質(8種類)	PFBA	C ₃ F ₇ COOH
	PFPeA	C ₄ F ₉ COOH
	PFHxA	C ₅ F ₁₁ COOH
	PFHpA	C ₆ F ₁₃ COOH
	PFNA	C ₈ F ₁₇ COOH
	7:3FTCA	C ₇ F ₁₅ C ₂ H ₄ COOH
	5:3FTCA	C ₅ F ₁₁ C ₂ H ₄ COOH
	3:3FTCA	C ₃ F ₇ C ₂ H ₄ COOH

濃度を測定した。2013年4月に同地点で測定したPFOS、PFOAなどの有機フッ素化合物濃度と比較した。

河川水、底質を用いたN-EtFOSEの長期生分解挙動

PFOSの前駆物質であるN-EtFOSEについて、ISO/DS14952-1「表層水または表層水/底質懸濁物のフラスコ振騰バッチテスト」に準じた好氣的長期生分解試験を実施した。試験に用いた河川水と底質は埼玉県内の入間川入間大橋で採取した。50mgの底質を含む100mLの河川水を培養瓶に入れ、100ng(175pmol)のN-EtFOSEを添加し、336日間、20℃で培養した。これに、アジ化ナトリウムを添加して、滅菌した系を別に作成し、比較対象とした。これらの培養瓶を複数作成し、28日ごとにPFCsの分析を行い、生成率等を把握した。

河川水、底質を用いた市販品中フッ素テロマーアルコール類の生分解挙動

市販の防水スプレーに含まれるフッ素テロマーアルコール類(8:2FTOH、10:2FTOH)について、ISO/DS14952-1「表層水または表層水/底質懸濁物のフラスコ振騰バッチテスト」に準じた好氣的生分解試験を実施した。河川水、底質を含む培養瓶はと同様に調整し、108ng(233pmol)の8:2FTOHと34ng(60pmol)の10:2FTOHを含む市販品希釈液を添加した。これに、アジ化ナトリウムを添加して、滅菌した系を別に作成し、比較対象とした。これらの培養瓶を複数作成し、0、3、7、14、28日目にPFCsの分析を行い、生成率等を把握した。

河川水、底質を用いた10:2FTOHの生分解挙動

PFDAの前駆物質である10:2FTOHについて、

ISO/DS14952-1「表層水または表層水/底質懸濁物のフラスコ振騰バッチテスト」に準じた好氣的生分解試験を実施した。河川水、底質を含む培養瓶はと同様に調整し、100ng(177pmol)の10:2FTOHを添加した。これに、アジ化ナトリウムを添加して、滅菌した系を別に作成し、比較対象とした。これらの培養瓶を複数作成し、0、7、14、28、56、84日目にPFCsの分析を行い、生成率等を把握した。

4. 研究成果

(1) 埼玉県内の河川水のPFCs濃度

埼玉県内35河川38地点の河川水について、2015年と2013年のPFCs濃度を比較すると、PFOA幾何平均濃度は、7.7ng/Lから3.6ng/L、PFOSは3.7ng/Lから1.9ng/Lに減少した(表2)。PFOSは2009年に開催されたストックホルム条約締約国会議で残留性有機汚染物質(POPs)に登録され、その製造、輸出入、使用が規制されたことから、PFOS関連物質の使用が減少し、PFOAは米国環境保護庁(USEPA)が提唱したPFOA及び関連物質の削減プログラムにより、世界の大企業メーカーによる製造・使用量の削減が図られたため、それぞれ環境中の濃度減少につながったと考えられる。今回の調査におけるPFOA、PFOSの最高濃度はそれぞれ19ng/L、26ng/Lで、USEPAの飲料水に係る健康勧告値(PFOS+PFOA:70ng/L)を超過する河川はなかった。前駆物質の濃度と検出割合は、PFOS、PFOAよりも総じて低かった。PFOAの類縁物質であるペルフルオロペンタン酸(PFPeA)、PFHxA、ペルフルオロヘプタン酸(PFHpA)、ペルフルオロノナン酸(PFNA)の幾何平均濃度は、それぞれ1.0、2.6、1.5、2.6ng/Lで、ほぼ全ての河川水から検出された。また、PFNAが検出されたことから、PFOAよりもフッ化アルキル基が長い代替物質の使用が示唆された。

表2 県内38地点の河川水中PFCs濃度と検出割合

物質	幾何平均濃度(ng/L)		検出割合	
	2013年	2015年	2013年	2015年
PFOA	7.7	3.6	37/38	37/38
8:2FTUCA	<0.5	<0.7	2/38	0/38
8:2FTCA	<3	<5	0/38	0/38
8:2FTOH	0.5	<0.4	23/38	0/38
10:2FTOH	-	<0.6	-	0/38
3:3FTCA	-	<0.1	-	0/38
5:3FTCA	-	0.3	-	16/38
7:3FTCA	-	<1	-	1/38
7:2sFTOH	-	<0.4	-	0/38
PFPeA	-	1.0	-	37/38
PFHxA	-	2.6	-	37/38
PFHpA	-	1.5	-	37/38
PFNA	-	2.6	-	36/38
PFDA	-	<0.4	-	14/38
PFOS	3.7	1.9	31/38	32/38
PFOSi	<0.2	<0.4	5/38	0/38
FOSA	0.1	<0.8	16/38	0/38
N-MeFOSA	<0.5	<0.6	0/38	0/38
N-EtFOSA	<0.3	<0.7	0/38	0/38
FOSAA	<0.4	<0.8	0/38	0/38
N-MeFOSAA	<0.4	<1	3/38	0/38
N-EtFOSAA	<0.3	<0.7	5/38	0/38
N-MeFOSE	<0.4	<0.6	0/38	0/38
N-EtFOSE	<0.7	<0.5	0/38	0/38

(2) 河川水、底質を用いた N-EtFOSE の長期生分解挙動

PFOS の前駆物質である N-EtFOSE の標準品について、河川水、底質を用いた 336 日間の好氣的長期生分解試験を実施した結果を図 2 に示した。図 2 の上段は滅菌系で、Day0 から Day336 まで 86 ~ 101% の N-EtFOSE が残存しており、加水分解や光分解により減少しないことを確認した。活性系は各回で計 74 ~ 91% の対象物質が検出された。最初に N-EtFOSE から N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸(N-EtFOSAA)へ転換し、その後ペルフルオロオクタンスルホンアミド(FOSA)などの中間生成物を経て徐々に PFOS に転換していくと推察された。PFOS の生成量は Day28 に 2.8 pmol、Day336 には 128 pmol (初期添加量の 73%) に達した。また Day28 から Day336 まで、0.4 ~ 7.9 pmol (初期添加量の 0.2 ~ 4.5%) の PFOA が確認され、N-EtFOSE から PFOA に至る生分解経路の存在が示唆された。

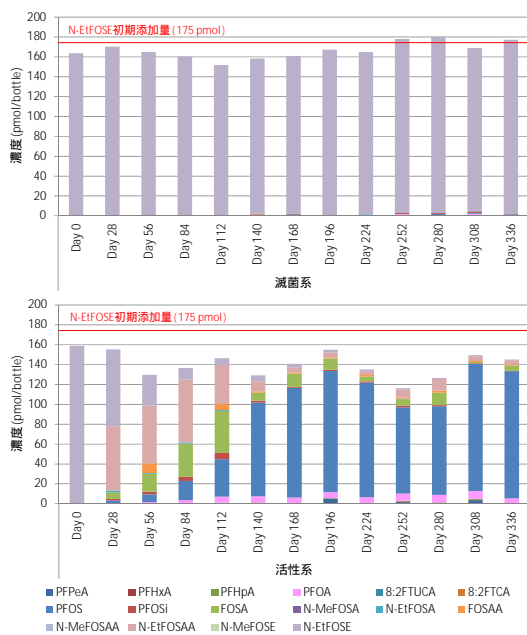


図 2 N-EtFOSE の好氣的長期生分解試験結果

(3) 河川水、底質を用いた市販品中フッ素テロマーアルコール類の生分解挙動

市販の防水スプレーに含まれるテロマーアルコール類(8:2FTOH、10:2FTOH)について、河川水、底質を用いた 28 日間の好氣的生分解試験を実施した結果を図 3 に示した。市販の防水スプレー液をメタノールで希釈し、含まれている 8:2FTOH と 10:2FTOH がそれぞれ 233 pmol、60 pmol になるように添加した。滅菌系では、濃度がばらつくものの、8:2FTOH と 10:2FTOH が残存した。活性系では 28 日目に 8:2FTOH の主な分解生成物である PFOA が 152 pmol (8:2FTOH 初期量の 65%)、10:2FTOH の主な分解生成物である PFDA が 15 pmol (10:2FTOH 初期量の 25%) 生成した。また、PFOA よりもフッ化アルキル基が短い PFHpA、PFHxA、PFPeA、ペルフルオロプロパン酸(PFBA)もそれ

ぞれ 19、6.1、4.6、4.5 pmol 生成した。これらのことから、河川環境において、市販品に含まれるフッ素テロマーアルコール類から PFOA、PFDA などが生成し、それらの生成速度は、「10:2FTOH から PFDA」よりも「8:2FTOH から PFOA」の方が速いと考えられた。これらの結果から、市販品に含まれるフッ素テロマーアルコール類が河川環境において PFOA、PFDA 等による汚染の一因になり得ることが示された。

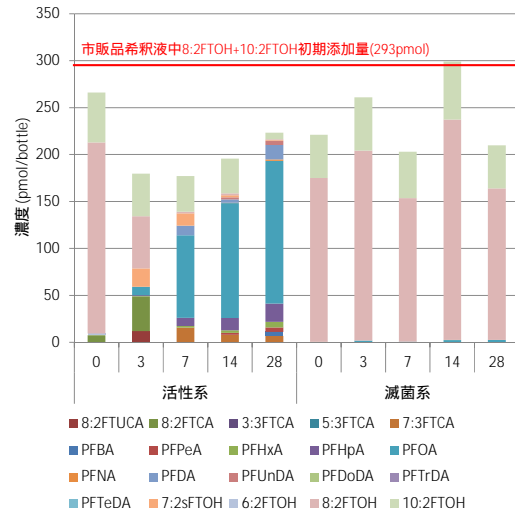


図 3 市販品希釈液の好氣的長期生分解試験結果

(4) 10:2FTOH の生分解挙動

PFDA の前駆物質である 10:2FTOH について、河川水、底質を用いた 84 日間の好氣的生分解試験を実施した結果を図 4 に示した。滅菌系では、131-165 pmol/bottle の 10:2FTOH が残存した。一方、活性系では Day 28 以降の総濃度が滅菌系よりも低く、今回の分析対象物質だけでは確認できない未知の中間生成物の存在が示唆された。Day 7 には 3 pmol/bottle の PFDA が検出され、Day 84 には 43 pmol/bottle (添加量の 24%) まで増加した。また、同時に PFNA、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeA が、それぞれ 10:2FTOH モルベースの初期添加量の 3.5、3.4、2.0、1.6、1.0% 生成した。このことから、生分解過程において一部の 10:2FTOH のフッ化アルキル基は短鎖化

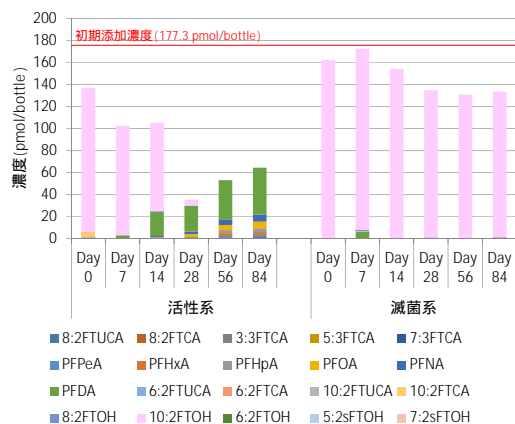


図 4 10:2FTOH の好氣的生分解試験結果

することがわかった。また PFHxA は Day 28、PFPeA は Day 56 以降に生成されたことから、フッ化アルキル基の短い物質の生成には時間がかかることが示唆された。PFDA は 84 日目の時点でも増加傾向にあり、最終的な生成割合の把握には、より長期的な生分解試験が必要である。

(5) 水環境における前駆物質による PFOS、PFOA 汚染の評価

河川水、底質を用いた PFOS、PFOA の前駆物質の生分解試験により、336 日間で、添加した N-EtFOSE の 73% が PFOS、3% が PFOA に、28 日間で、添加した市販品中の 8:2FTOH+10:2FTOH の 52% が PFOA に、84 日間で、添加した 10:2FTOH の 3.4% が PFOA にそれぞれ転換した。USEPA の飲料水に係る健康勧告 (PFOS+ PFOA:70 ng/L) を基準に考えると、N-EtFOSE は 92 ng/L、10:2FTOH は 2,059ng/L が基準値となる。一方、今回試験した 8:2FTOH と 10:2FTOH を 10:3 程度の割合で含む市販品では、50%以上が PFOA に転換するため、環境中へ流出した場合の影響が大きいと考えられる。

PFOS、PFOA の規制により、現在では様々な代替物質が使用されているが、それらの物質について、生分解試験による PFOS や PFOA などの生成能の把握や、今回特定できなかった PFOA、PFDA の前駆物質の生分解過程における未知生成物質の探索などが今後の課題として挙げられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y., Long term aerobic biotransformation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide-ethanol in river water/sediment system by a shake flask batch test, Organohalogen Compounds, 78, 1091-1094, 2016. 査読有

<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2016/4.1021.pdf>

茂木守、野尻喜好、細野繁雄、杉崎三男、埼玉県の前小山川におけるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 高濃度の原因となる排出源調査、全国環境研会誌、39(4)、179-184, 2014. 査読有

http://tenbou.nies.go.jp/science/institute/region/journal/JELA_3904011_2014.pdf

Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y., Behaviors of 8:2 fluorotelomer alcohol and the biotransformation compounds in sewage treatment processes, Organohalogen Compounds, 76, 301-304, 2014. 査読有

<http://www.dioxin20xx.org/pdfs/2014/719.pdf>

〔学会発表〕(計 8 件)

茂木守、野尻喜好、堀井勇一、竹峰秀祐、河川水 / 底質培養系を用いた 10:2 フッ素テロマーアルコール(10:2FTOH)の好氣的生分解挙動、第 26 回環境化学討論会、平成 29 年 6 月 8 日、静岡県コンベンションアーツセンター(静岡県静岡市)。

茂木守、野尻喜好、堀井勇一、河川水 / 底質培養系を用いた N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール(N-EtFOSE)の長期好氣的生分解挙動、第 26 回環境化学討論会、平成 29 年 6 月 7 日、静岡県コンベンションアーツセンター(静岡県静岡市)。

Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y. Long term aerobic biotransformation of N-ethyl perfluorooctane sulfonamide-ethanol in river water/sediment system by a shake flask batch test, 36th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 30 Aug. 2016, Florence, Italy.

茂木守、野尻喜好、堀井勇一

河川水 / 底質系における N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール(N-EtFOSE)の好気性長期生分解、第 25 回環境化学討論会、平成 28 年 6 月 8 日、新潟コンベンションセンター(新潟県新潟市)。

竹峰秀祐、茂木守

誘導体化を用いたフッ素テロマーアルコールの高感度分析、第 64 回質量分析総合討論会、平成 28 年 5 月 18 日、ホテル阪急エキスポパーク(大阪府吹田市)。

茂木守、野尻喜好、堀井勇一、河川水 / 底質系における N-EtFOSE の長期生分解試験の検討、第 24 回環境科学討論会、平成 27 年 6 月 25 日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)。

野尻喜好、茂木守、堀井勇一、河川水 / 底質系による市販製品中に含まれるフッ素テロマーアルコールの生分解、第 24 回環境科学討論会、平成 27 年 6 月 24 日、札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)。

Motegi, M., Nojiri, K., Horii, Y., Behaviors of 8:2 fluorotelomer alcohol and the biotransformation compounds in sewage treatment processes, 34th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, 1 Sep. 2014, Madrid, Spain.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.pref.saitama.lg.jp/cess/center/kokusai/documents/h27-7-2-gaibunkenkyuu.pdf>

<http://www.pref.saitama.lg.jp/cess/center/kokusai/documents/h26-2-7-2gaibusikin.pdf>

6. 研究組織

(1)研究代表者

茂木 守 (MOTEGI, Mamoru)

埼玉県環境科学国際センター・化学物質担当・担当部長

研究者番号： 10415391

(2)研究分担者

野尻 喜好 (NOJIRI, Kiyoshi)

埼玉県環境科学国際センター・大気環境担当・主任専門員

研究者番号： 70415389

堀井 勇一 (HORII, Yuichi)

埼玉県環境科学国際センター・化学物質担当・専門研究員

研究者番号： 30509534