

沖縄県内の河川魚類中からの PFOS 前駆体とみられるポリフルオロアルキル化合物の定性分析

京都大学 (現: 土木研究所) ○鈴木裕識

京都大学大学院地球環境学 田中周平、雪岡聖、藤井滋穂 京都大学大学院工学研究科 北尾良太

Qualitative Analysis of Polyfluoroalkyl Substances as Likely Precursors of Perfluorooctane Sulfonate in River Fish in Okinawa by Yuji SUZUKI (Kyoto Univ. and Public Works Research Inst.), Shuhei TANAKA, Ryota KITAO, Satoru YUKIOKA and Shigeo FUJII (Kyoto Univ.)

1. 背景と目的

2016年1月に沖縄県嘉手納基地周辺の河川水中からペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) が最大濃度 1,320 ng/L で検出されたとの報道があった。PFOS は 2009 年からストックホルム条約により使用が制限され、直接的な排出の可能性は低い。本研究グループで過年度に実施した調査では、国内で水揚げされた魚介類中からペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) と同程度以上の PFAAs 生成ポテンシャル濃度が検出され¹⁾、魚類中に PFAAs の前駆体が蓄積している可能性が示唆された。そこで本研究では、沖縄で PFOS の汚染が報告された地域の河川を対象に魚類を調査し、PFOS を生成するポリフルオロアルキル化合物の存在実態の把握を試みた。

2. 方法

2016年6月に沖縄本島の比謝川においてソードテール ($n=3$)、パールダニオ ($n=2$)、グッピー ($n=4$)、ティラピア ($n=6$) を採取した。試料は均一化、凍結乾燥を施し、既報²⁾に従って、MTBE によるイオンペア抽出を行った後、0.2 μm フィルター、ENVI-CarbTM (Sigma-Aldrich) に通液しクリーンアップした。測定には HPLC-MS/MS (Agilent) を用いた。分析対象は 15 種の PFAAs (炭素数 4-14、16 の 12 種のペルフルオロアルキルカルボン酸類 (PFCAs)、炭素数 4,6,8 の 3 種のペルフルオロアルキルスルホン酸類 (PFASs)) と、PFAAs の前駆体として報告例がある 14 種のポリフルオロアルキル化合物類と

した。また、PFOS の前駆体であると考えられるポリフルオロ化合物類のうち標準品が手元にない化合物を対象に、既往文献から MRM 分析条件の情報を収集^{3), 4)}し、その条件を分析対象の有機フッ素化合物類が高含有量で検出された試料に適用した。

3. 結果および考察

3.1 魚類中の含有量

対象とした 29 種の有機フッ素化合物類の分析結果を図 1 に示す。なお、魚の種による含有量の顕著な差はみられなかった。分析した 15 試料の平均値と比較すると、PFAAs では、対象 15 種のうち PFOS (64 ng/g-wet) が最も高含有量で検出され、次いで PFHxA が 44 ng/g-wet で検出された。PFOS については、環境省が 2015 年に調査した国内 17 都道府県の魚類の含有量の中央値 (0.09 ng/g-wet)⁵⁾ と比べ約 710 倍、昨年度の本研究グループで実施した国内 17 都道府県の魚介類調査結果¹⁾ と比べ約 180 倍高く、比謝川の河川魚類が高度に汚染されていることが示された。その他では PFDODA (C12)、PFUnDA (C11)、PFTrDA (C13)、PFTeDA (C14)、PFDA (C10) から、それぞれ、29 ng/g-wet、24 ng/g-wet、19 ng/g-wet、14 ng/g-wet、6 ng/g-wet で検出され、長鎖、あるいは、脂溶性の高い化合物の含有量が高い傾向にあった。一方で、ポリフルオロ化合物類では *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (*N*-EtFOSE) が 584 ng/g-wet、1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctanesulfonic acid (6:2FTS)

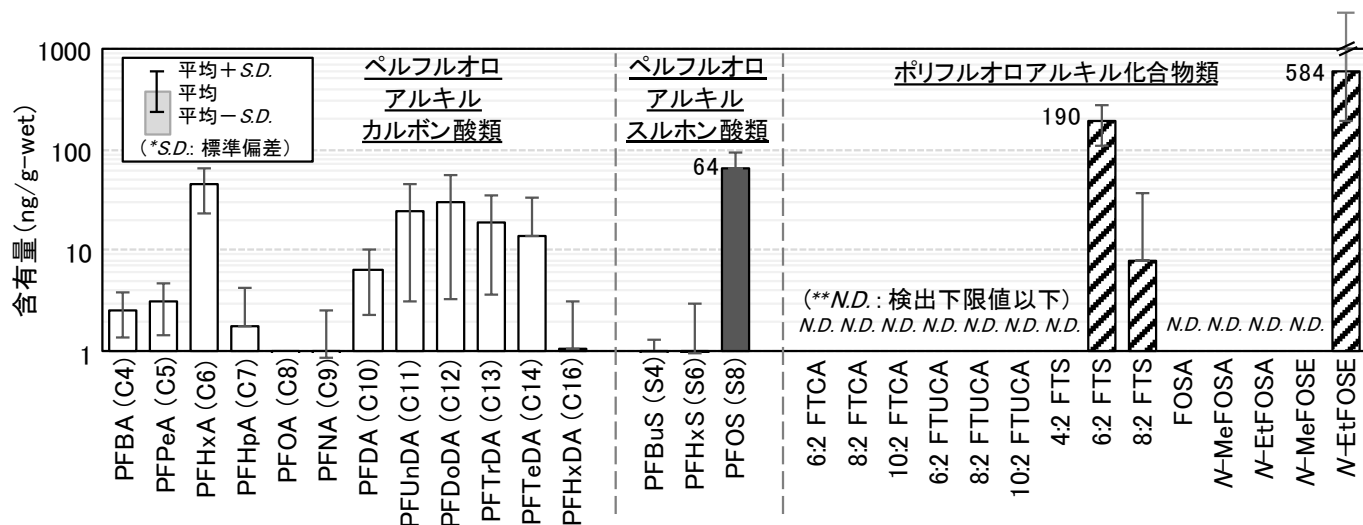


図1 比謝川で採取された魚類中の有機フッ素化合物類の含有量 ($n=15$)

が 190 ng/g-wet、1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodecane sulfonic acid (8:2 FTS) が 7.8 ng/g-wet で検出された。*N*-EtFOSE は PFOS の前駆体として知られている。また、6:2FTS や 8:2FTS が泡消火剤 (Aqueous Film Fighting Form) から生成したという研究事例があることから⁶⁾、比謝川の汚染源が泡消火剤である可能性が示唆された。

3.2 魚の体長や部位と有機フッ素化合物類含有量の関係

N-EtFOSE と PFOS の含有量比 (*N*-EtFOSE/PFOS) を魚の体長に対しプロットしたグラフを **図2** に示す。分析した 15 試料のうち 1 試料を除くと $r = -0.602$ の高い負の相関係数 ($p < 0.05$) が得られた。また、同じティラピアの内臓部とそれ以外の体部における含有量の比較を **図3** に示す。PFBS、PFHxS、PFOS の 3 種 PFSA 類が内臓中含量の方が高い傾向にあったのに対し、*N*-EtFOSE は内臓中含量が低い傾向にあった。これらの結果から、*N*-EtFOSE が魚の体内で代謝され PFOS を生成した可能性が示唆された。

3.3 PFOS 前駆体とみられるポリフルオロ化合物の探索

文献調査により得られた標準品未入手の PFOS の前駆体であると考えられるポリフルオロ化合物類の MRM 条件を有機フッ素化合物類が高含有量で検出されたティラピア試料に適用した。その結果、6 つの未知化合物のピークが得られた。特に明瞭なピーク形状が得られた Perfluorooctane sulfonamidoalkyl amine (PFOSAm、MRM 条件 583→169) と *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamido acetic acid (*N*-EtFOSAA、MRM 条件 584→83) と考えられるクロマトグラムを **図4** に示す。PFOSAm と *N*-EtFOSAA は内臓部からは検出されず、内臓を除いた体部から検出された。PFOSAm は泡消火剤の有効成分の一つである Perfluorooctane sulfonamidealkyl amine ammonium salt (PFOSAmS) の分解生成体であると考えられており³⁾、PFOS や関連する中間生成体の親化合物であると推察された。また、Ullah ら (2014) の報告では *N*-EtFOSAA が *N*-EtFOSE の分解生成体と位置づけられており⁷⁾、比謝川の魚類中で含有量の多かった *N*-EtFOSE が河川環境中で *N*-EtFOSAA を経て PFOS に変換した可能性が示唆された。

4. まとめ

本研究では、PFOS の汚染が報告されている沖縄の河川環境に生息する魚類を調査した。その結果、高い PFOS 含有量が確認された。さらに、泡消火剤が汚染の起源であることが示唆され、泡消火剤の成分として含まれていた種々の前駆体から PFOS が生成した可能性が示唆された。今後は、魚類体内中における PFOS の生成挙動の検討を進める予定である。

謝辞：本研究は科研費 (若手研究 16K21123) の助成を受けました。ここに感謝の意を表します。

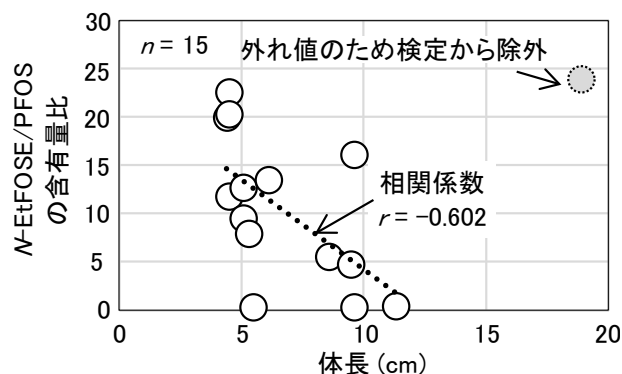


図2 分析した魚の体長と *N*-EtFOSE と PFOS の含有量比の関係

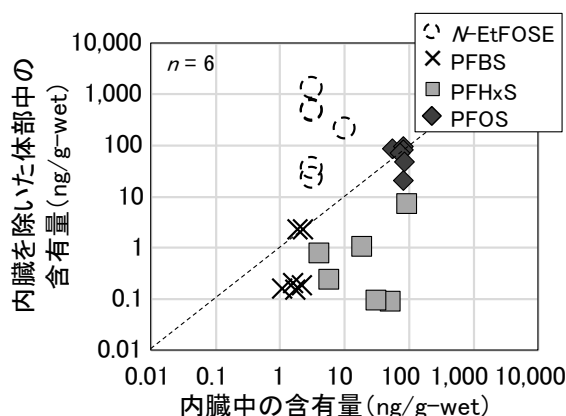


図3 ティラピアの異なる部位における濃度比較

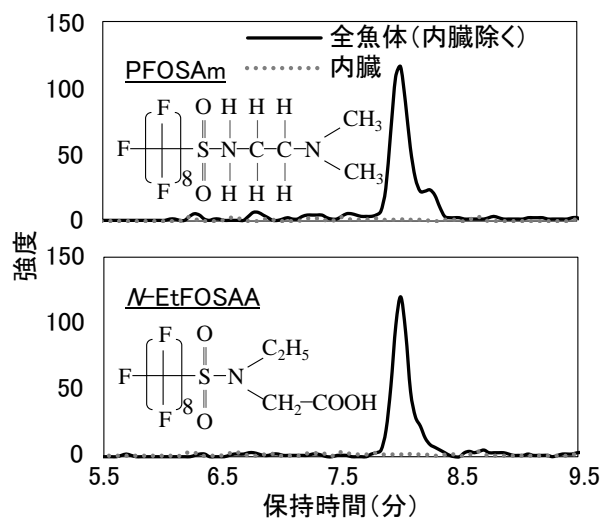


図4 比謝川のティラピアから検出された PFOSAm と *N*-EtFOSAA と考えられるクロマトグラム

参考文献：1) 鈴木ら, 水環境学会シンポジウム講演集, **19**, 195-196, 2016, 2) 鈴木ら, 水環境学会年会講演集, **50**, 112, 2016, 3) Mejia-Avenidaño ら, *Environmental Science & Technology*, **50**(18), 9923-9932, 2016, 4) Peng ら, *Environmental Science & Technology*, **48**(2), 1058-1066, 2014, 5) 環境省平成 27 年度化学物質環境実態調査調査結果報告書 6) Fang ら, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **34**(11), 2625-2628, 2015, 7) Ullah ら, *Environment international*, **65**, 63-72, 2014