

化粧品中のポリフルオロアルキルリン酸エステル類の好気条件下における生分解生成物の挙動

雪岡 聖¹・田中 周平²・鈴木 裕識³・藤井 滋穂⁴

¹学生会員 京都大学学生 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:yukioka@eden.env.kyoto-u.ac.jp

²正会員 京都大学准教授 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:t-shuhei@eden.env.kyoto-u.ac.jp

³正会員 京都大学特定助教 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:suzuki@eden.env.kyoto-u.ac.jp

⁴正会員 京都大学教授 大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)
E-mail:fujii@eden.env.kyoto-u.ac.jp

本研究では、化粧品中のポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs) の好気条件下における生分解生成物の挙動の検討を主目的とした。PAPs は難分解性や生殖毒性が疑われているペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) の前駆体として注目されている。下水処理場の生物処理工程を模擬した生分解試験より、化粧品中の PAPs からの類縁化合物類を含めた生分解生成物の挙動を定量的に評価した。化粧品中の 10 種の diPAPs の濃度減少を一次反応式で近似した場合、その半減期は 6~111 時間であり、分子量が大きくなるにつれて、半減期が長くなる傾向が示された。8:2diPAP からのペルフルオロオクタン酸 (PFOA) のモル生成率は 4.0±0.4%であった。中間生成体と予想されるフッ素テロマーアルコール類 (FTOHs)、フッ素テロマーカルボン酸類 (FTCAs) が生分解生成物として検出された。さらに、低分子量の FTOHs (5:2sFTOH, 6:2FTOH, 7:2sFTOH) は、曝気により気相へ移行する可能性が示唆された。

Key Words: polyfluoroalkyl phosphate esters(PAPs), perfluoroalkyl carboxylic acids(PFCAs), cosmetics, biodegradation products, wastewater treatment plant

1. はじめに

ポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs) は人工有機フッ素化合物類であり、撥水性、撥油性など優れた性質を有するため様々な製品で使用されている。近年では食品加熱用包装紙¹⁾、ハウスダスト²⁾、ヒトの血清³⁾からの検出事例に加え、ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) の前駆体のひとつとして注目されている。PFCAs の代表物質であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) は、難分解性や生殖毒性などが報告され、環境や生態系への悪影響が問題視されてきた。米国環境保護庁 (U.S.EPA) は、2006 年に大手製造会社に対し、「2010/2015 PFOA Stewardship program」を提案し、2015 年までに PFOA を全廃することを求めた⁴⁾。2016年に残留性有機汚染物質検討委員会 (POPRC) は、PFOA とその関連物質に関して、世界的な製造・輸出入・使用の禁止等の必要性を評価することを求めた⁵⁾。その関連物質

のひとつとして PAPs (8:2monoPAP, 8:2diPAP, 10:2monoPAP, 10:2diPAP) が位置づけられ、リスク管理の評価に必要な情報の提供が求められている。同年に米国食品医薬品局 (U.S.FDA) は、食品加熱用包装紙に対する PAPs 関連物質の使用制限を要求した⁶⁾。

本研究グループは化粧品中に PFCAs を生成する可能性のある前駆体を使用されていることを指摘し、その一部が PAPs であると報告してきた⁷⁾。化粧品中の 3 種の diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP) の総含有量は 1,030~58,500,000 ng/g-wet であり、上記の diPAPs 以外に 14 種の diPAPs を検出した⁸⁾。これら製品中の PAPs は洗い流しにより、下水処理場へ流入する可能性が考えられる。既存研究により下水処理場の汚泥中から 5 種の diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP, 8:2/10:2diPAP, 10:2diPAP) が検出されたと報告されており⁹⁾、下水処理場の汚泥中の Σ 3diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP) の濃度は 122±42 ng/g-dry であった¹⁰⁾。下水処理場の汚泥を用

いた生分解試験において、PAPs からフッ素テロマーアルコール類 (FTOHs) を経由し、PFCAs を生成する分解経路が示された¹¹⁾。土壌分解試験において、8,2diPAP から PFOA¹²⁾、6,2diPAP から PFHxA¹³⁾ の生成が確認された。以上より、下水処理場に流入した PAPs は、PFCAs もしくは他分解生成物に変換される可能性が予想されるが、物質収支を考慮した定量的な評価はされていない。本研究では、化粧品中の PAPs の好気条件下における生分解性を評価するとともに、その生分解生成物の挙動を検討することを主目的とした。

2. 方法

(1) 研究の構成

本研究の構成を図-1 に示す。1) 標準物質 8,2diPAP (Run-A)、2) 化粧品 (Run-B) の 2 つの系で生分解試験を行った。前処理として溶存態は固相抽出、懸濁態はメタノール振とう抽出を行った。試験対象物質および分解生成物を LC-MS/MS を用いて分析し、その挙動を検討した。

(2) 生分解試験の方法

好気条件下における生分解試験の概要を図-2 に示す。標準物質 8,2diPAP を添加した系を Run-A、PAPs を含む化粧品試料を添加した系を Run-B とした。恒温恒湿装置 (LP-1PH-SB) (20°C 暗室) において、125 mL の PP 製三角フラスコに 50 mL の Milli-Q 水 (超純水装置 (Millipore) により得た超純水)、50 mL の活性汚泥混合液を加え、全量を 100 mL (MLSS, 2,000 mg/L) とした。8,2diPAP (Bis[2-(perfluorooctyl)ethyl]Phosphate, Tronto Research Chemicals) および「フルオロ (C9-15) アルコールリン酸」を成分の一部とする化粧品試料 (ファンデーション, 日本製) を添加した。なお、本研究グループは事前の調査で同製品から 21 種の PAPs を検出した⁸⁾。両試料ともメタ

化粧品中の PAPs の好気条件下における生分解生成物の挙動の検討

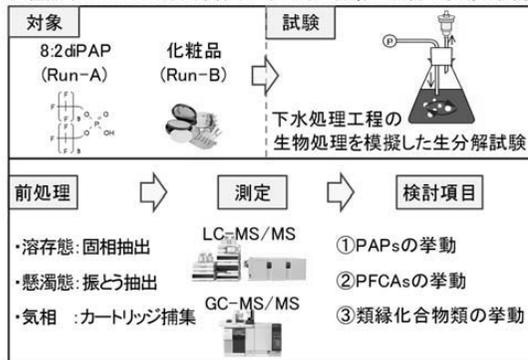


図-1 本研究の構成

ノールで調整し、添加前は Vortex を用いて均一化した。8,2diPAP は 10 µg/L、化粧品試料は 1 mg/L になるように調整し、メタノールの影響を防ぐため、メタノールの添加量は 0.1% (v/v) とした。一定期間中 (0, 0.2, 0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48 時間) 水槽用ポンプで曝気し、試料を混合させた。三角フラスコの上部にシリコーンゴムを設置することで、閉じた系を作り、ヘッドスペースの上部に気相捕集用の Oasis[®]HLB (Waters) カートリッジを設置した。生分解試験後は、前処理を直ちに行った。

(3) 前処理の方法

前処理、分析に用いる実験器具は、コンタミネーションによる測定誤差を防ぐために、Milli-Q 水により洗浄し、メタノールでリンスしてから使用した。

試料は遠心分離機 (2,300 g, 5 分間) を用いて溶存態と懸濁態に分離した後、添加回収試験用の標準物質を各試料に添加した。溶存態試料の前処理は、0.1% NH₄OH を含むメタノール 10 mL、メタノール 10 mL、Milli-Q 水 20 mL でプレコンディショニングをした Oasis[®]WAX (Waters) カートリッジをコンセントレータに設置し、約 100 mL の溶存態試料を通水した。遠心分離機に 760 g で 4 分間かけ、脱水させた後、メタノール 2 mL、0.1% NH₄OH を含むメタノール 3 mL の順に溶出した。クリーンアップとして、0.2 µm シリンジフィルターでろ過し、ENVI-carb (250 mg, Supelco) に通液後、窒素バージで最終 1 mL まで濃縮し、検液とした。懸濁態試料は凍結乾燥機 (EYELA) で乾燥させた。15 mL 遠沈管に乾燥後の試料全量と約 5 mL のメタノールを供試し、振とう (100 rpm, 30 分間) させた。遠心分離機に 1,700 g で 5 分間かけた後に、上述と同様のクリーンアップを行い、同操作を合計 3 回繰り返した。最終的に窒素バージで 1 mL まで濃縮し、検液とした。生分解試験のヘッドスペースの気相試料は、メタノール 10 mL、Milli-Q 水 20 mL でプレコンディショニングをした HLB カートリッジを用いて捕集した。メタノール 5 mL で溶出した後、窒素バージで最終 1 mL まで濃縮し、検液とした。

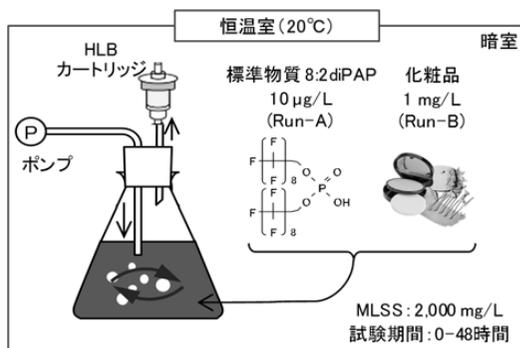


図-2 生分解試験の概要

(4) 分析対象物質

分析対象とした物質を表-1に示す。供試物質として3種のPAPs (Wellington Laboratories) を対象とした。他分析対象物質として12種のPFCAs, 13種のフッ素テロマー化合物類 (5種のFTOHs, 5種のFTCAs, 3種のFTUCAs) を使用した。サロゲート試薬として3種の安定同位体標識MPFCAs (Wellington Laboratories) を使用した。

(5) LC-MS/MS, GC-MS/MSの測定条件

3種のPAPs, 12種のPFCAsおよび8種のフッ素テロマーカルボン酸類 (FTCAs, FTUCAs) の測定にはLC-MS/MS (Agilent) を用いた。測定条件は既報^{7), 14)}に従った。標準物質のない上記のPAPs以外のPAPsの分析は標準物質のある3種のPAPsのMRM条件を参考にした。5種のFTOHsの測定にはGC-MS/MS (Agilent) を用い、測定条件は既報¹⁴⁾に従った。

(6) 実濃度算出の方法

分析対象物質の定量は絶対検量線法により行い、検量線は0.05-10ng/mLに調整した標準溶液6点で作成した。検量線のR²値は0.995以上であった。本装置の検出下限値 (IDL), 定量下限値 (IQL) は、表-1に示した通りである。IDLは0.01-0.56 ng/mL, IQLは0.02-1.87 ng/mLであった。S/N比が10程度であった標準溶液を繰り返し測定し (n=5), 得られた測定値から標準偏差を求め、その3倍をIDL, 10倍をIQLとした。定量結果から式1より最終濃度を求めた。IDL以下の値は1/2IDLとし、IDL以

上かつIQL以下の値は1/2IQLとして算出した。

3. 結果および考察

(1) 汚泥試料における各物質の回収率

汚泥試料の溶存態と懸濁態における各物質の回収率を表-2に示す。溶存態の回収率はMPFCAsで71~113%, FTUCAsで59~91%であった。FTCAsの回収率は10:2FTCA (回収率11%)を除くと44~71%であった。懸濁態の回収率はMPFCAs, FTUCAs, FTCAsで65~104%であり、FTOHsで22~68%であった。多項目の同時分析を主眼とし、従来のPFCAsの前処理方法でのPAPsおよびFTOHsの分析を試みたこともあり、PAPsに関しては溶存態で9~19%の回収率、懸濁態で21~37%の低い回収率となった。溶存態に関して、diPAPsは長鎖のPFCAsと同様に疎水性が高いため、使用したWAXカートリッジでは捕集しきれなかったことが予想された。懸濁態に関しては、既存研究においてもdiPAPsの回収率は23~60%であったと報告されている¹⁵⁾。また溶存態のFTOHsに関しては本添加回収試験では回収率を得ることができなかった。既存研究において、汚泥試料に対し8:2FTOH用の前処理を施した際の存在比率は溶存態8%, 懸濁態92%であり¹⁶⁾。大部分が懸濁態に存在していたことから、溶存態へのFTOHの移行量は小さいと判断し、本研究では仮に回収率を100%として以降の検討を進めた。

$$C = C_a / (R/100) \times (M/V) \quad (式1)$$

C: 実濃度 (ng/L)

C_a: LC-MS/MSによる検出濃度 (ng/mL)

R: 回収率 (%)

M: 試料量 (mL, g)

V: 定容量 (mL)

表-1 分析対象物質のMRM条件およびIDL, IQL

分類	物質	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)	※IDL (ng/mL)	※※IQL (ng/mL)
PAPs	6:2diPAP	789	443	15	0.03	0.09
	6:2/8:2diPAP	889	443	25	0.02	0.05
	8:2diPAP	989	543	25	0.02	0.06
PFCAs	PFBA	213	169	2	0.01	0.04
	PFPeA	264	219	2	0.02	0.06
	PFHxA	313	269	2	0.01	0.03
	PFHpA	363	319	2	0.01	0.04
	PFOA	413	369	2	0.02	0.06
	PFNA	463	419	5	0.01	0.02
	PFDA	513	469	5	0.01	0.03
	PFUnDA	563	519	5	0.01	0.03
	PFDoDA	613	569	5	0.02	0.07
	PFTeDA	663	619	10	0.01	0.04
	PFTeDA	713	669	10	0.01	0.02
	PFHxDA	813	769	10	0.01	0.04
	FTOHs	6:2FTOH	344	127	5	0.17
8:2FTOH		444	127	5	0.24	0.80
10:2FTOH		544	127	10	0.19	0.64
5:2sFTOH		299	163	1	0.44	1.45
7:2sFTOH		399	263	1	0.40	1.34
FTCAs	6:2FTCA	377	293	10	0.12	0.41
	8:2FTCA	477	393	10	0.56	1.87
	10:2FTCA	577	493	10	0.25	0.83
	5:3FTCA	341	237	10	0.06	0.20
	7:3FTCA	441	337	10	0.06	0.20
FTUCAs	6:2FTUCA	357	293	10	0.12	0.41
	8:2FTUCA	457	393	10	0.05	0.17
	10:2FTUCA	557	493	10	0.03	0.09

※IDL: 装置検出下限値, ※※IQL: 装置定量下限値

表-2 汚泥試料における各物質の回収率

分類	物質	溶存態 n=3	懸濁態 n=3
PAPs	6:2diPAP	19±5	37±13
	6:2/8:2diPAP	12±4	28±3
	8:2diPAP	9±4	21±12
MPFCAs	MPFHxA	113±18	100±8
	MPFOA	112±14	104±8
	MPFDA	71±22	86±10
FTOHs	6:2FTOH	-	59±13
	8:2FTOH	-	59±4
	10:2FTOH	-	57±28
	5:2sFTOH	-	68±17
	7:2sFTOH	-	22±9
FTCAs	6:2FTCA	67±9	91±3
	8:2FTCA	44±8	80±4
	10:2FTCA	11±2	65±14
	5:3FTCA	71±7	67±8
	7:3FTCA	59±6	75±7
FTUCAs	6:2FTUCA	71±7	67±8
	8:2FTUCA	59±6	75±7
	10:2FTUCA	91±7	97±9

※平均値±標準偏差: %

溶存態のFTOHs回収率は100%として算出した

(2) ポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs) の分解の経時変化

標準物質 8:2diPAP の形態別の存在比率の経時変化 (Run-A) を図-3 に示す。実験開始時から 1 時間後までの懸濁態中の 8:2diPAP の存在比率は、41%、67%、78%、87%と増加傾向を示し、8:2diPAP が汚泥中の懸濁態への移行している可能性が示唆された。また 1 時間以降は、80%以上が懸濁態に存在していた。8:2diPAP の残存率の経時変化 (Run-A) を図-4 に示す。経過時間 1~24 時間までは 100%から 66%に分解が早く進み、24~48 時間にかけては 66%から 56%と緩やかな分解速度となった。式 2 を用いて、 t 時間後における 8:2diPAP の残存率を算出し

$$S_t = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (\text{式2})$$

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (\text{式3})$$

S_t : t 時間後の残存率 (%)

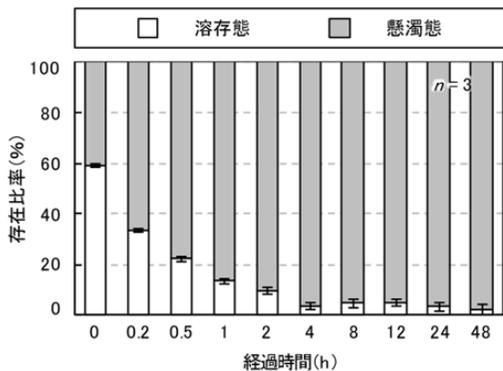
C_0 : 実験開始時の 8:2diPAP の濃度 (ng/L)

C_t : t 時間後の 8:2diPAP 濃度 (ng/L)

S_t : t 時間後の残存率 (%)

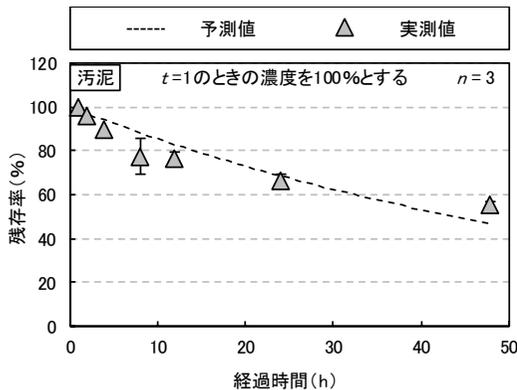
t : 経過時間 (h)

k : 反応速度定数 (h^{-1})



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-3 8:2diPAPの形態別の存在比率の経時変化 (Run-A)



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-4 汚泥中の8:2diPAPの残存率の経時変化 (Run-A)

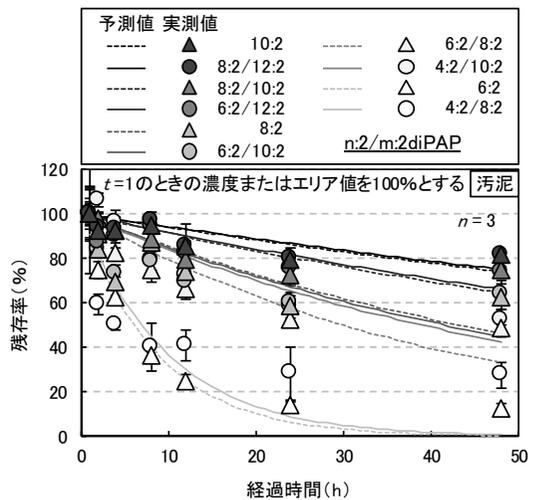
た、1 時間後 ($t=1$) の 8:2diPAP の濃度を残存率 100% とした。一次反応式を式 3 に示す。残存率の実測値と式 3 により算出した予測値の差の二乗の総和が最小になるような反応速度定数 k を算出した。一次反応式で近似した場合の決定係数 R^2 は 0.95 であった。反応速度定数 k は 0.016 h^{-1} 、半減期 $t_{1/2}$ は 44 h であった。予測式に基づいた実験開始時から 48 時間後における 8:2diPAP の残存率は 47% であった。

化粧品添加系 (Run-B) の結果を以下に述べる。本研究では、化粧品を添加した汚泥試料から主に検出された 10 種の diPAPs (4:2/8:2diPAP, 6:2diPAP, 4:2/10:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 6:2/10:2diPAP, 8:2diPAP, 6:2/12:2diPAP, 8:2/10:2diPAP, 8:2/12:2diPAP, 10:2diPAP) を評価対象とした。1 時間後における 10 種の diPAPs の懸濁態への存在比率は 75~100% であり、大部分が懸濁態に存在していた。汚泥中の 10 種の diPAPs の残存率の経時変化 (Run-B) を図-5 に示す。各化合物のパラメータは表-3 に示した通りである。Run-A と同様に 10 種の diPAPs の残存率は経過時間とともに減少し、1~24 時間までは分解が早く進み、24

表-3 化粧品中の diPAPs の生分解のパラメーター

物質	分子量	$t_{1/2}$ (h)	k (h^{-1})	R^2
10:2 diPAP	1190	111	0.006	0.80
8:2/12:2 diPAP		115	0.006	0.81
8:2/10:2 diPAP	1090	76	0.009	0.84
6:2/12:2 diPAP		80	0.009	0.83
8:2 diPAP	990	43	0.016	0.73
6:2/10:2 diPAP		42	0.017	0.75
6:2/8:2 diPAP	890	30	0.023	0.93
4:2/10:2 diPAP		39	0.018	0.93
6:2 diPAP	790	6	0.114	0.98
4:2/8:2 diPAP		7	0.100	0.86

※ $t_{1/2}$: 半減期、 k : 反応速度定数、 R^2 : 決定係数



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-5 汚泥中の10種のdiPAPsの残存率の経時変化 (Run-B)

～48 時間にかけては緩やかな分解速度となった。1 時間後 ($t=1$) の濃度またはクロマトグラムのエリア値を残留率 100%とし、一次反応式で近似すると、決定係数が 0.73 以上であった。10 種の diPAPs の実測値は一次反応式の前測値に比べ初期に分解が早く、経過時間が長くなるにつれて分解が遅くなる傾向が示された。最も分解速度が速かった物質は 6:2diPAP であり 48 時間で 88% が分解し、最も分解速度が遅かった物質は 10:2diPAP であり 48 時間で 19% の分解率であった。10 種の diPAPs の反応速度定数は $0.006\sim 0.100\text{ h}^{-1}$ であり、半減期は 6～111 h であった。8:2diPAPs の中間生成体として予想されている 8:2FTOH を対象とした本研究と同様の生分解試験では、その半減期が約 0.5h であった報告されており¹⁶⁾、diPAPs は FTOHs より長い半減期である可能性が示唆された。10 種の diPAPs における分子量と半減期の関係 (Run-B) を図-6 に示す。線形近似した結果、決定係数は 0.96 であり、分子量に比例して半減期が長くなる傾向が示唆され、同分子量の異性体の diPAPs の半減期も概ね一致していた。土壌分解試験においても、分子量が大きくなると、半減期が長くなる (6:2diPAP が 15 日、8:2diPAP が 114 日) 傾向が報告されている¹³⁾。

(3) ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) の生成の経時変化

標準物質 8:2diPAP 添加系における PFCAs (C4-9) のモル生成率の経時変化 (Run-A) を図-7 に示す。48 時間後におけるモル生成率 (48 時間後における生成した PFCAs のモル量/添加した 8:2diPAP のモル量) は、PFOA が $4.0\pm 0.4\%$ 、PFBA が $0.8\pm 0.3\%$ 、PFHxA が $0.5\pm 0.1\%$ 、PFHpA が $0.3\pm 0.03\%$ 、PFPeA が $0.1\pm 0.03\%$ 、PFNA が $0.1\pm 0.1\%$ であった。また 3.(2) で示した 48 時間後における 8:2diPAP の残留率の前測式から、初期添加量の 53% が分解したと仮定した場合のモル生成率は、PFOA が 8.5%、PFBA が 1.6%、PFHxA が 1.0%、PFHpA が 0.6%、PFPeA が 0.2%、PFNA が 0.1% であった。D' eon *et al.* によると、8:2diPAP を曝露さ

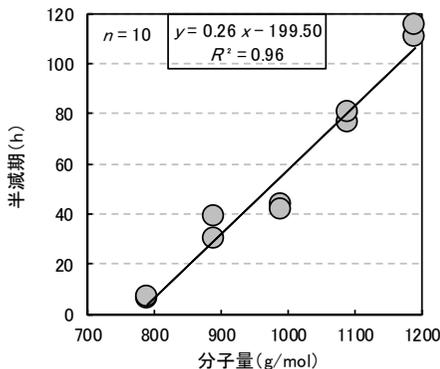
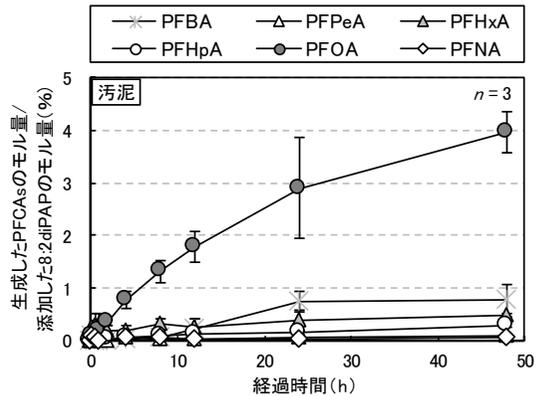


図-6 diPAPs における分子量と半減期の関係

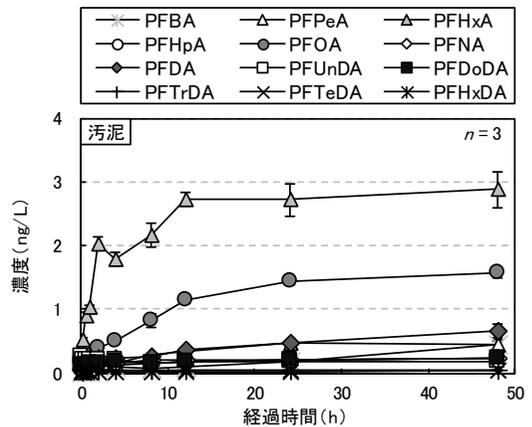
せたラット体内の主な分解生成物は PFOA が最大であり、次いで PFNA であった¹⁷⁾。既存研究において、土壌分解では PFOA が最大で 2% (112 日)¹²⁾、10% (108 日)¹³⁾ と報告されており、異なる条件においても、主な最終分解生成物は PFCAs である可能性が示された。

化粧品添加系における PFCAs (C4-14, 16) の濃度の経時変化 (Run-B) を図-8 に示す。実験開始後、特に PFHxA 濃度が上昇し、12 時間後には $2.7\pm 0.1\text{ ng/L}$ となり、以降、48 時間後では $2.9\pm 0.3\text{ ng/L}$ であった。PFOA 濃度も徐々に上昇し 48 時間後には $1.6\pm 0.1\text{ ng/L}$ となった。分子量の大きい PFCAs の初期生成の時間が遅くなる傾向が示され、それらの前駆体である diPAPs の分解が遅いことが理由として考えられる。6:2diPAP、8:2diPAPs を対象とした土壌分解試験においても、同様の挙動を示したと報告されている¹³⁾。以上より、Run-A の結果を考慮すると、8:2diPAP、n:2/8:2diPAP から PFOA が生成した可能性が考えられる。さらに 6:2diPAP、n:2/6:2diPAP から PFHxA、10:2diPAP、n:2/10:2diPAP から PFDA が生成した可能性が予想される。



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-7 汚泥中の PFCAs モル生成率の経時変化 (Run-A)

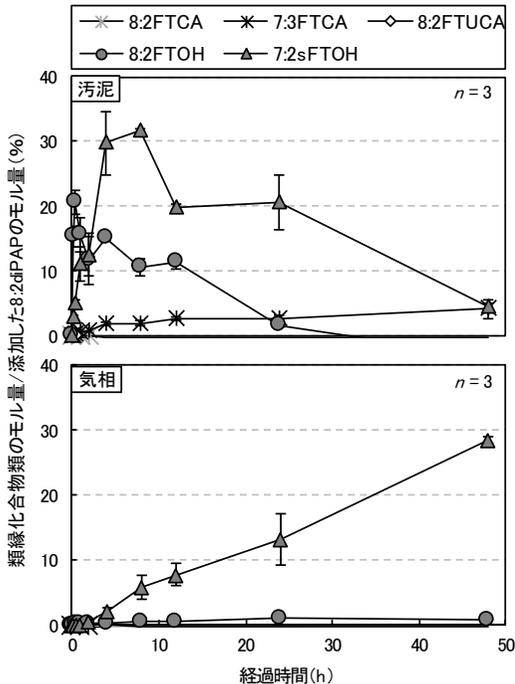


※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-8 汚泥中の PFCAs 濃度の経時変化 (Run-B)

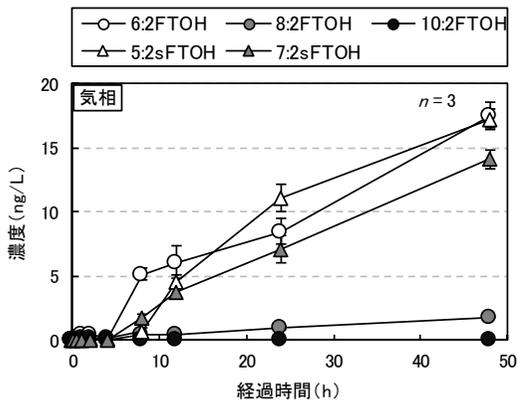
(4) 類縁化合物類の生成の経時変化

標準物質 8:2diPAP 添加系における汚泥および気相中の類縁化合物類のモル生成率の経時変化 (Run-A) を図-9 に示す。48 時間後におけるモル生成率 (類縁化合物類の濃度および中間生成体のモル量/添加した 8:2diPAP のモル量) は 7:2sFTOH が $4.5 \pm 0.5\%$, 7:3FTCA が $4.2 \pm 1.4\%$ であった。7:2sFTOH は実験開始時から 48 時間後までに一度増加し (8 時間後に 32%), その後減少する傾向を示した。一方, 7:3FTCA は 48 時間後まで増加傾向を示した。気相中の FTOHs の存在量の経時変化に関して, 48



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-9 汚泥および気相中の類縁化合物類のモル生成率の経時変化 (Run-A)



※数値は平均値、エラーバーは標準偏差を示す。

図-10 気相中のFTOHsの濃度の経時変化 (Run-B)

時間後において $29 \pm 1\%$ の 7:2sFTOH が気相へ移行した可能性が示唆された。以上より, 実験開始時から 8 時間までに生成し残存した約 30% の 7:2sFTOH は曝気により大気へ拡散した可能性が考えられる。

化粧品添加系 (Run-B) における類縁化合物類の濃度の経時変化を述べる。48 時間後において汚泥中に主に 5:3FTCA が $1.6 \pm 0.3 \text{ ng/L}$, 7:3FTCA が $2.1 \pm 0.8 \text{ ng/L}$ で存在した。5:2sFTOH や 7:2sFTOH は, 一度濃度が増加した後に減少し, 中間生成体と予想される挙動を示した。気相中の FTOHs の濃度の経時変化 (Run-B) を図-10 に示す。特に 5:2sFTOH, 6:2FTOH, 7:2sFTOH の濃度が上昇し, 48 時間後には $14 \sim 18 \text{ ng/L}$ であった。低分子量の FTOHs が気相へ移行しやすい可能性が示唆された。

既知物質から予想した標準物質のない 9:2sFTOH, 9:3FTCA の MRM 分析によるクロマトグラムを図-11 に示す。予想した条件で MRM 分析した結果, それぞれの保持時間が 12 分, 6 分あたりにピークを確認した。10:2diPAP もしくは n:2/10:2diPAP から生成した物質であると予想される。以上より, 既存の研究報告を参考にして, 8:2diPAP からの予想される分解経路を図-12 に示す。8:2diPAP から主に 8:2FTOH, 8:2FTCA, 8:2FTUCA, 7:3FTCA もしくは 7:2sFTOH を経由して PFOA を生成すると予想される。これらの分解経路は, ペルフルオロアルキル鎖長の異なる n:2diPAPs も同様の経路であると考えられる。

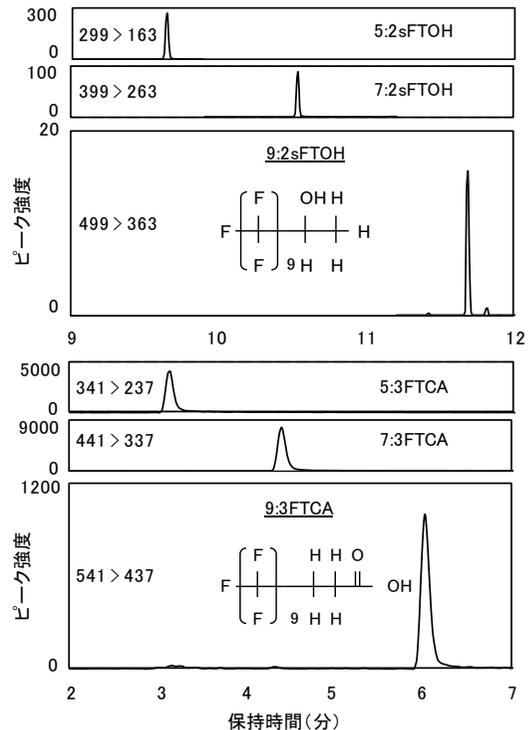


図-11 MRM 分析による 9:2sFTOH (上図: 気相), 9:3FTCA (下図: 懸濁態) のクロマトグラム

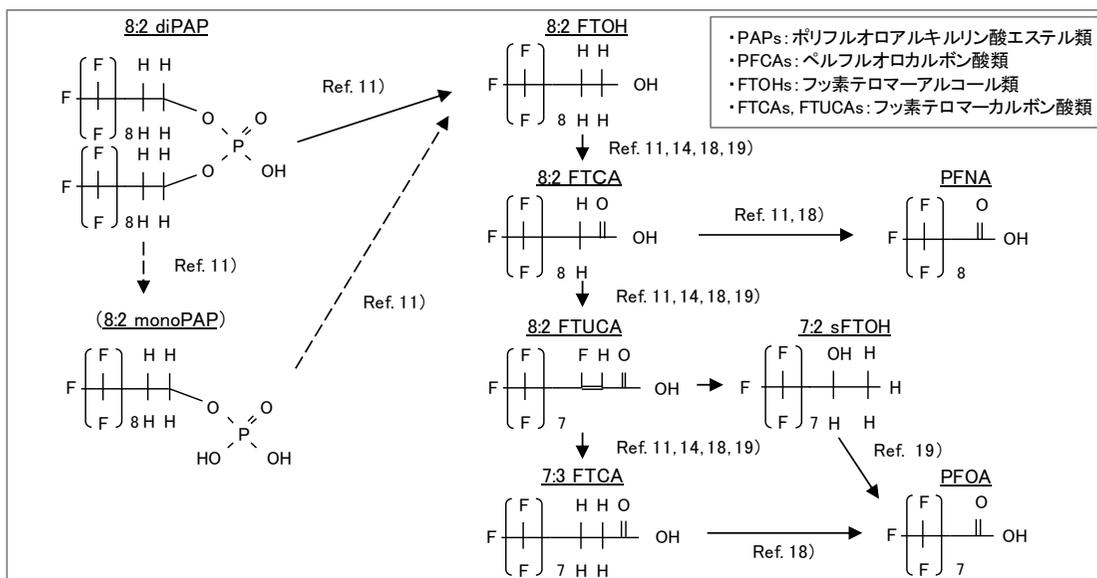


図-12 8:2diPAPの予想される分解経路^{11), 14), 18), 19)}

4. 結論

本研究では、化粧品中のポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs) を対象とした好気条件下における生分解生成物の挙動の検討を主目的とした。標準物質 8:2diPAP (Run-A) およびPAPsを含む化粧品 (Run-B) を対象に、下水処理場の生物処理工程を模擬した生分解試験を行った。ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs) に加えて、類縁化合物類を同時に分析し、生分解生成物を定量的に評価した。以下に、主な知見を示す。

- 1) 標準物質 8:2diPAP 添加系 (Run-A) において、8:2diPAPs の残存率は経過時間とともに減少し、1~24 時間までは分解が早く進み、24~48 時間にかけては緩やかな分解速度となった。一次反応式で近似した場合、その半減期は44時間であった。また、その大部分は懸濁態に存在していた。
- 2) 化粧品添加系 (Run-B) において、化粧品中の 10 種の diPAPs の残存率は経過時間ともに減少した。一次反応式で近似した場合、その半減期は6~111 時間であり、分子量が大きくなるにつれて、半減期が長くなる傾向が示唆された。
- 3) 標準物質 8:2diPAP 添加系 (Run-A) において、48 時間後における 8:2diPAP からの PFCAs (C4-9) のモル生成率は、PFOA が最大で 4.0±0.4% であった。その他の PFCAs の生成は 1.0% 未満であった。

- 4) 化粧品添加系 (Run-B) において、48 時間後における PFCAs の濃度は PFHxA が 2.9ng/L、PFOA が 1.6ng/L であった。8:2diPAP もしくは n:2/8:2diPAP から PFOA、6:2diPAP もしくは n:2/6:2diPAP から PFHxA が生成した可能性が示唆された。
- 5) 標準物質 8:2diPAP 添加系 (Run-A) において、48 時間後における 7:3FTCA のモル生成率は 4.2% であった。7:2sFTOH は実験開始時から 48 時間後までに一度増加した後、気相への移行が示唆された。
- 6) 化粧品添加系 (Run-B) において、低分子量の FTOHs (5:2sFTOH, 6:2FTOH, 7:2sFTOH) は気相へ移行する可能性が示唆された。未知物質の探索を行った結果、新たに 9:3FTCA, 9:2sFTOH が検出された。

化粧品中の PAPs は、生物処理工程により PFCAs を生成するだけでなく、様々な分解生成物に変換されている可能性が示された。その一部は FTOHs として大気へ拡散される可能性が予想された。今後の課題として、下水処理工程別の挙動を把握し、運命予測を行う必要がある。さらに、未知の分解生成物を探索するとともに、その影響評価を行うことが重要である。

謝辞：本研究では、環境研究総合推進費 (5-1653) の助成を受けました。岩手県環境保健研究センター 齋藤憲光氏、岩瀨勝己氏、アジレント・テクノロジー株式会社 清水尚登氏、林明生氏をはじめとした多くの方々の援助を受けたことを記し、ここに感謝の意を示します。

参考文献

- 1) Trier, X., Nielsen, N. J., & Christensen, J. H. (2011). Structural isomers of polyfluorinated di- and tri-alkylated phosphate ester surfactants present in industrial blends and in microwave popcorn bags. *Environmental Science and Pollution Research*, **18**(8), 1422-1432.
- 2) Eriksson, U., & Kärrman, A. (2015). World-wide indoor exposure to polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) and other PFASs in household dust. *Environmental science & technology*, **49**(24), 14503-14511.
- 3) D'eon, J. C. and S. A. Mabury (2007). Production of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) from the biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate surfactants (PAPS): exploring routes of human contamination. *Environmental science & technology* **41**(13), 4799-4805.
- 4) EPA, US. (2006). 2010/2015 PFOA stewardship program
- 5) Stockholm Convention, Twelfth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC.12), <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=5171>
- 6) EcoWatch, January 5, (2016). FDA Bans Three Chemicals Linked to Cancer From Food Packaging
- 7) 雪岡聖, 田中周平, 鈴木裕識, 藤井滋穂, 清水尚登, 齋藤憲光. (2016). 化粧品中のペルフルオロ化合物類生成ポテンシャルの把握と前駆体の探索. *土木学会論文集 G (環境)*, **72**(7), III_87-III_94.
- 8) 雪岡聖. (2017). 化粧品由来のペルフルオロ化合物類前駆体の下水処理場における分解生成物の挙動に関する研究. *京都大学大学院工学研究科 修士論文*
- 9) D'eon, J. C., Crozier, P. W., Furdul, V. I., Reiner, E. J., Libelo, E. L., & Mabury, S. A. (2009). Observation of a commercial fluorinated material, the polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, in human sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers. *Environmental science & technology*, **43**(12), 4589-4594.
- 10) Loi, E. I., Yeung, L. W., Mabury, S. A., & Lam, P. K. (2013). Detections of commercial fluorosurfactants in Hong Kong marine environment and human blood: a pilot study. *Environmental science & technology*, **47**(9), 4677-4685.
- 11) Lee, H., D'eon, J., & Mabury, S. A. (2010). Biodegradation of polyfluoroalkyl phosphates as a source of perfluorinated acids to the environment. *Environmental science & technology*, **44**(9), 3305-3310.
- 12) Bizkarguenaga, E., Zabaleta, I., Prieto, A., Fernández, L. A., & Zuloaga, O. (2016). Uptake of 8: 2 perfluoroalkyl phosphate diester and its degradation products by carrot and lettuce from compost-amended soil. *Chemosphere*, **152**, 309-317.
- 13) Liu, C., & Liu, J. (2016). Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil. *Environmental Pollution*, **212**, 230-237.
- 14) 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, Kunacheva, C. (2011). 下水試料中に含まれる懸濁態ペルフルオロ化合物類の簡便性・再現性の高い分析方法の提案, *環境工学研究論文集*, **67**(7), III_257-III_265.
- 15) Eriksson, U., Haglund, P., & Kärrman, A. (2017). Contribution of precursor compounds to the release of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from waste water treatment plants (WWTPs). *Journal of Environmental Sciences*.
- 16) 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂. (2015). 生物処理におけるフッ素テロマーアルコール類の分解とペルフルオロカルボン酸類の生成. *環境衛生工学研究*, **29**(3), 134-137.
- 17) D'eon, J. C. and S. A. Mabury (2011). Exploring indirect sources of human exposure to perfluoroalkyl carboxylates (PFCAs): evaluating uptake, elimination, and biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in the rat. *Environmental health perspectives* **119**(3), 344.
- 18) Houtz, E. F. (2013). Oxidative Measurement of Perfluoroalkyl Acid Precursors: Implications for urban runoff management and remediation of AFFF-contaminated groundwater and soil. *University of California, Berkeley*.
- 19) Tseng, N., Wang, N., Szostek, B., & Mahendra, S. (2014). Biotransformation of 6: 2 fluorotelomer alcohol (6: 2 FTOH) by a wood-rotting fungus. *Environmental science & technology*, **48**(7), 4012-4020.

(2017. 5. 19受付)

BEHAVIOR OF BIODEGRADATION PRODUCTS FROM POLYFLUOROALKYL PHOSPHATE ESTERS IN COSMETICS UNDER AEROBIC CONDITION

Satoru YUKIOKA, Shuhei TANAKA, Yuji SUZUKI, and Shigeo FUJII,

Polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) are a group of anthropogenic organic fluorinated compounds which have been widely used in many products. Some researchers pointed out that PAPs are precursors of perfluorocarboxylic acids (PFCAs), which are endocrine disrupting compounds. Main objective of this study was to understand behavior of biodegradation products from PAPs in cosmetics under aerobic condition. For two different biodegradation tests, namely, 1) 8:2diPAPs and 2) a foundation which was labeled "C9-15 fluoroalcohol phosphate" were prepared. As a result, the concentrations of 10 diPAPs decreased during both experiments and they were approximated to first-order reactions. Their half-lives were 6~111 h, and when their molecular weights increased, their half-lives became longer. Mass of the formed PFOA was 4.0±0.4% of input mass of 8:2diPAP. Not only PFCAs but also some kinds of FTCAs, FTOHs were detected, which seemed to be intermediate products of diPAPs. It was suspected that FTOHs with lower molecular weight (5:2sFTOH, 6:2FTOH, 7:2sFTOH) were diffused into the air by aeration.