

化粧品由来のポリフルオロアルキリン酸エステル類の 下水処理場における挙動および流入負荷量の推定

雪 岡 聖^{1),*}
Zeng Chenghui²⁾

田 中 周 平¹⁾
北 尾 亮 太²⁾
藤 井 滋 穂¹⁾

鈴 木 裕 識¹⁾
仲 田 雅 俊¹⁾

Behavior of Polyfluoroalkyl Phosphate Esters in Wastewater Treatment Plants and Estimation of Inflow Load Contributed by Cosmetics

Satoru YUKIOKA^{1),*}, Shuhei TANAKA¹⁾, Yuji SUZUKI¹⁾, Chenghui ZENG²⁾,
Ryota KITAO²⁾, Masatoshi NAKADA¹⁾ and Shigeo FUJII¹⁾

¹⁾ Graduate School of Global Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

²⁾ Graduate School of Engineering, Kyoto University, Yoshida honmachi, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

Abstract

The main objectives of this study were to investigate 1) the occurrence of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in cosmetics and 2) the behavior of PAPs in wastewater treatment plants (WWTPs) and 3) to estimate of the inflow load contributed by cosmetics. Cosmetic samples ($n=23$) were purchased in Japan and other countries, and field surveys in WWTPs ($n=5$) were conducted in August 2016. The total concentration of three types of diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP) detected in cosmetics were in the range of 1,030 to 58,500,000 ng g-wet⁻¹. Fourteen diPAPs were detected in cosmetic samples by liquid chromatography mass spectrometry (LC-MS/MS). The concentrations of the three diPAPs were 479 ng L⁻¹ in primary sedimentation tank sludge, 123 ng L⁻¹ in biological reaction tank effluent, and 269 ng L⁻¹ in return sludge. The total mass of the three diPAPs decreased in the biological reaction tank. The inflow load contributed by cosmetics was estimated from information on amount to use and population. The inflow load of $\Sigma 3$ diPAPs ranged from 67 to 1,180 mg day⁻¹, which contributed 14 $\pm$ 2% of the total load. The findings reported in this study suggested that special attention should be paid to the above kinds of new emerging pollutants.

Keywords: Polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs); Cosmetics; Waste water treatment plant; Inflow load

1. はじめに

本研究で対象としたポリフルオロアルキリン酸エステル類 (PAPs) は、撥水性、撥油性など優れた性質を有し、食品加熱用の包装紙など様々な製品で使用されている (Fig. 1)。PAPs は難分解性や内分泌攪乱作用が報告さ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おり、ハウスダスト¹⁾ やヒトの血清中²⁾ から検出されたという報告例もある (Fig. 1)。PFCAs の代表物質であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA) に関して、2014 年に国際がん研究機関 (IARC) は、PFOA がグループ 2B (ヒトに対する発癌性が疑われる) に分類されると報告した³⁾。PFOA とその塩及び PFOA 関連物質に関して、2016 年に残留性有機汚染物質検討委員会 (POPRC) は、世界的な製造・輸出入・使用

の禁止等 (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) の附属書 A, B 又は C への追加) の必要性を評価することを求めた⁴⁾。PFOA 関連物質のひとつとして、8:2monoPAP, 8:2diPAP, 10:2monoPAP,

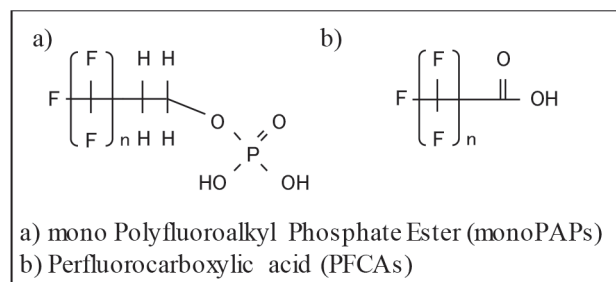


Fig. 1 Chemical structure of PAPs and PFCAs.

1) 京都大学大学院地球環境学堂 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

2) 京都大学大学院工学研究科 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

* 連絡先: yukioka@eden.env.kyoto-u.ac.jp

10:2diPAP が位置づけられている。n:2 という数字は炭素数が n のペルフルオロアルキル基と 2 のアルキル基の組み合わせを表している。同年に米国食品医薬品局 (U.S.FDA.) は、PAPs のアミン類 (ペルフルオロアルキルリン酸 DEA) の食品加熱用の包装紙への添加剤としての使用を禁止した⁵⁾。

化粧品中の PAPs は、化粧崩れ防止の目的として使用されている。本研究グループは、「フルオロ（C9-I5）アルコールリン酸」を成分とする化粧品中に 7 種の PAPs（6:2monoPAP, 8:2monoPAP, 10:2monoPAP, 6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP, 8:2/10:2diPAP）の存在の可能性を示し、PFCA s を生成する可能性がある⁶⁾。さらに分解試験（ラットの生体内変化⁷⁾、土壌中の分解^{8, 9)}）において、PAP からの PFCA s の生成が確認されている。化粧品中の PAPs は洗い流しにより下水処理場に流入し、その処理過程で PFCA s を生成する可能性が予想されるが、その挙動や製品由来の流入負荷量に関する情報はほとんどない。本研究では、化粧品由来の PAPs の下水処理場における挙動を把握するとともに、その流入負荷量を推定することを主目的とした。

2. 方法

本研究の構成を **Fig. 2** に示す。1) 化粧品中の PAPs の存在実態の把握, 2) 下水処理場における PAPs の挙動の検討, LC-MS/MS を用いて PAPs 関連物質群のスクリーニング分析を行った。さらに化粧品の使用量および下水処理人口をもとに, 3) 化粧品由来の PAPs の流入負荷量の推定を行った。

2.1 調査の方法

(1) 化粧品中の PAPs の存在実態の調査

2015年12月～2016年3月に市場を調査し、リキッド・パウダーファンデーション、化粧下地、日焼け止め、

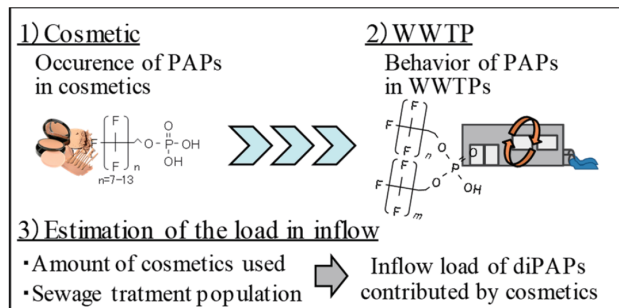


Fig. 2 Research scope of this study.

マニキュアなど化粧品を日本、タイ王国およびイタリア共和国の3ヶ国で計23製品を購入することで、国外の化粧品を含めてより詳細な存在実態の把握を試みた。「フルオロ (C9-15) アルコールリン酸」, 「フルオロ (C8-18) アルコールリン酸」, 「パーフルオロアルキルリン酸DEA」 (**Fig. 3**) と成分表示に記載のある化粧品を選択した。日本製 (JPN), タイ製 (THA), インドネシア製 (IDN) およびフランス製 (FRA) の製品とした。

(2) 下水処理場における PAPs の存在実態の調査

2016年8月にX県に位置する5ヶ所の下水処理場を対象とし調査を実施した。下水処理場の概要をTable 1に示す。A, B, C, D処理場はいずれもX県流域下水処理場であり、排除方式は分流式である。E処理場はY市公共下水道であり、分流式（一部合流式）である。E処理場では凝集剤添加担体利用循環式消化脱窒法、その他の処理場では凝集剤添加多段硝化脱窒法が用いられている。対象とした下水試料は流入水、最初沈殿流出水、最初沈殿汚泥、生物反応槽流出水、最終沈殿流出水、返送汚泥、放流水とした。各処理工程での挙動を把握するため同一系内でスポット採水した。下水処理場内の流量などの情報は各処理場関係者に提供して頂いた。

2.2 測定の方法

2.2.1 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、純水・超純水装置 (Millipore) により得た超純水 (Milli-Q 水) により洗浄

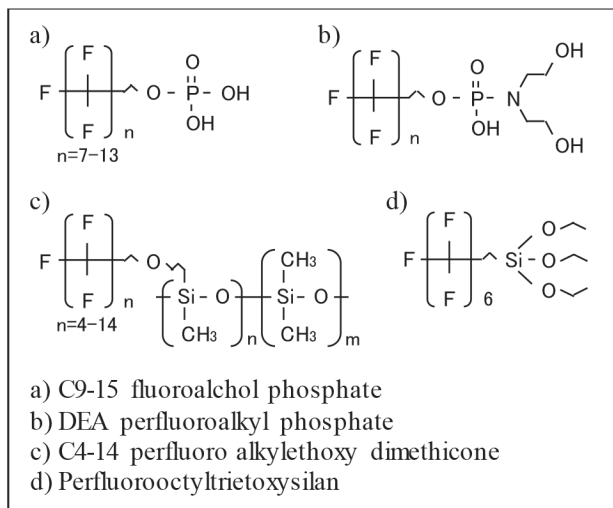


Fig. 3 Chemical structure of cosmetics ingredients.

Table 1 Information of wastewater treatment plants.

Wastewater treatment plan	X prefectural sewerage management				Y municipal sewerage system
	A	B	C	D	E
Collected area (ha)	16,900	2,440	9,130	2,140	1,470
Treatment Capacity (m ³ day ⁻¹)	243,000	16,400	121,000	52,500	88,400
Treatment process	Nitrified Liquor recycle Single-Sludge Nitrification/Denitrification Process				Activated sludge Process
Sewer system	Separate sewer system				Separate sewer system ^{a)}

a) A part of combined sewer system

し、メタノールでリンスしてから使用した。前処理で用いた試薬はすべて和光純製で、メタノールはLC-MS用を用いた。

(1) 化粧品試料

化粧品試料の前処理方法は概ね既報の手法⁶⁾に従い、一部改良して行った。各化粧品試料を100 mg秤量し、15 mL ポリプロピレン (PP) 製の遠沈管に挿入し、メタノール 10 mL を加えて、3 時間振とうさせた (EYELA)。試料を均一化したと同時に、抽出液 1 mL を別の 15 mL 遠沈管に供試し、分析する試料を 10 mg とした。試料入りの遠沈管に 0.5 M Tetrabutylammonium hydrogen sulfate (水酸化ナトリウム水溶液を用いて、pH を 10 に調整した)、0.25 M 炭酸ナトリウム緩衝液を各 1 mL 添加した。Methyl tert-butyl ether (MTBE) を 3 mL 加えた後、遠心分離機に 3,000 rpm で 5 分間かけた。次に約 3 mL の上澄みの MTBE 層を別の遠沈管に分取し、同操作を繰り返し行った。分取した約 6 mL の MTBE に窒素パージをし、乾固しないようにメタノールを 3 mL 添加した。同操作を 3 回繰り返し、MTBE から 5 mL のメタノールに置換した。クリーンアップとして 0.2 μ m シリンジフィルター (Agilent) でろ過し、ENVI-CarbTM (250 mg, Supelco) に通液し、最終的に 5 mL に定容し検液とした。

(2) 下水試料

流入水、最初沈殿流出水、最終沈殿流出水はガラス繊維ろ紙 (Whatman: 保留粒子径 1 μ m)、最初沈殿汚泥、生物反応槽流出水、返送汚泥は遠心分離機を用いて溶存態試料と懸濁態試料に分け、最終沈殿流出水、放流水は溶存態試料のみとした。

溶存態試料の前処理に関して、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) カートリッジでコンセントレーター (Waters) に設置し、溶存態試料 (50 mL) を 5 mL min⁻¹ でカートリッジに通水させた。遠心分離機を用いて脱水させた後、メタノール 1 mL、0.1% NH₄OH を含むメタノール 1 mL の順に溶出した。化粧品試料と同様のクリーンアップを行い、窒素パージで 1 mL まで濃縮し検液とした。懸濁態試料は凍結乾燥機 (EYELA) で乾燥させた後、15 mL 遠沈管に試料 (汚泥: 0.5 g-dry) と約 5 mL のメタノールを供試し、30 分間振とうさせた。遠心分離機に 3,000 rpm で 5 分間かけた後に、同様のクリーンアップを行った。同操作を再度 2 回繰り返した後、窒素パージで 1 mL まで濃縮し検液とした。

2.2.2 試薬

標準試薬として 3 種の diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2 diPAP, 8:2diPAP) (Wellington Laboratories) および 12

種の PFCAs (C4-14, 16)、3 種のペルフルオロスルホン酸類 (PFSAAs) (C4, 6, 8) の合計 15 種のペルフルオロ化合物類 (PFCs) を使用した。サロゲート試薬として 4 種の安定同位体標識 PFCs (MPFHxA, MPFOA, PFDA, MPFOS) (Wellington Laboratories) を使用した。標準試薬はすべてメタノール 100% の溶媒で調整した。

2.2.3 分析の方法

3 種の diPAPs と 15 種の PFCs の測定は LC-MS/MS で行い、LC に 1200SL (Agilent)、MS/MS に 6410 Triple Quadrupole (Agilent) を用い、測定条件は既報に従った⁶⁾。定量は絶対検量線法により行い、0.05-10 ng mL⁻¹ に調整した標準溶液 6 点で作成した。各化合物の検量線の R² 値は 0.995 以上であった。diPAPs の本装置の分析条件および検出下限値 (IDL)、定量下限値 (IQL) を Table 2 に示す。定量結果より、回収率を考慮して PAPs と PFCs 最終濃度を求めた。IDL 以下の値は 1/2 IDL とし、IDL 以上かつ IQL 以下の値は 1/2 IQL として算出した。

3. 結果および考察

3.1 PAPs および PFCs の回収率

化粧品試料の MPFCs 回収率は 79~82% であり、変動係数は 14~29% であった。diPAPs の回収率は 23~26% であり、変動係数は 8~15% と比較的安定していた。下水試料の MPFCs の回収率は 63~113% であり、変動係数は溶存態の MPFDA (31%)、MPFOS (34%) を除いて 20% 未満であった。従来の PFCs の前処理方法での diPAPs 分析を試みたため、diPAPs の回収率は溶存態が 9~19%、懸濁態が 21~37% であり、変動係数も 9~59% と物質によって安定しなかった。既存研究においても、下水処理場の汚泥 (懸濁態) における 6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP の回収率は 23~60% であり、変動係数は 22~43% であったと報告している¹⁰⁾。下水試料の diPAPs の分析方法については更なる検討が必要であるが、本研究では PFCs と同じ試料中の diPAPs の含有量について考察を進めることに着目したため、本回収率を採用し、以降の検討を進めた。

3.2 化粧品中の PAPs の存在実態

化粧品中の 6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP の含有量を Fig. 4 に示す。Σ3 diPAPs は 1,030~58,500,000 ng g-wet⁻¹ であり、中央値が 416,000 ng g-wet⁻¹ であった。ファンデーション、化粧下地、日焼け止め中の含有量は、6:2diPAPs が 780~12,000,000 ng g-wet⁻¹、6:2/8:2 diPAPs が 226~39,900,000 ng g-wet⁻¹、8:2diPAPs が 19~6,590,000 ng g-wet⁻¹ であり、マニキュアと比較して高含有量であった。他製品に関して、Zabaleta, I. *et. al.*, によると食品包装材から 6:2diPAP が検出下限値以下

Table 2 Analyzing conditions of diPAPs by LC-MS/MS.

	MW	Precursor ion (<i>m/z</i>)	Product ion (<i>m/z</i>)	Collision Energy (mV)	IDL ^{a)} (ng mL ⁻¹)	IQL ^{b)} (ng mL ⁻¹)
6:2diPAP	790	789	443	15	0.03	0.09
6:2/8:2diPAP	890	889	443	25	0.02	0.05
8:2diPAP	990	989	543	25	0.02	0.06

a) IDL : Instrument detection limit, b) IQL : Instrument quantification limit

(*N.D.*) $\sim 17 \text{ ng g}^{-1}$, 8:2diPAPが $N.D.$ $\sim 2 \text{ ng g}^{-1}$, ポップコーンバッグから8:2diPAPが 12 ng g^{-1} で検出され¹¹⁾, 本研究における化粧品中のdiPAPsは高含有量であった。

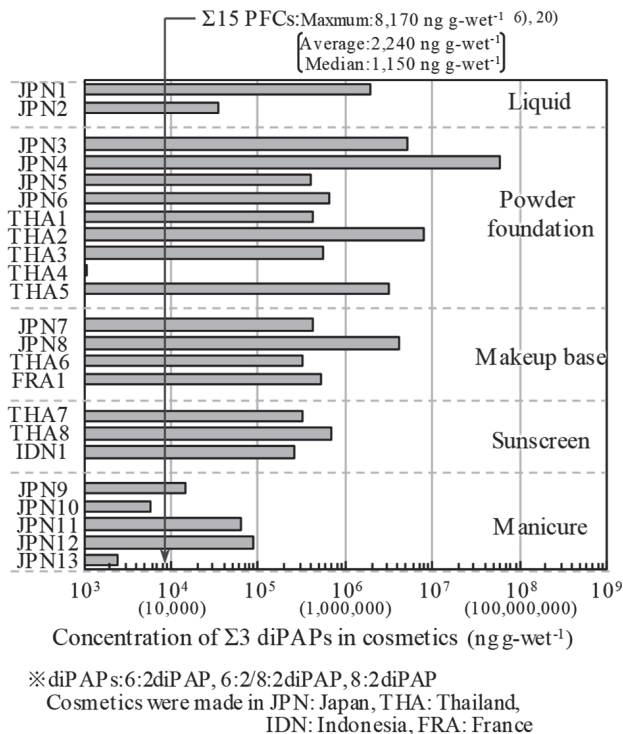


Fig. 4 Total Concentration of three kinds of diPAPs in cosmetics.

化粧品中のPFCsの含有量は $\Sigma 15$ PFCsが $417 \sim 8,170 \text{ ng g-wet}^{-1}$ であった。その内訳としてPFHxAが $39 \sim 2,170 \text{ ng g-wet}^{-1}$, PFOAが $6 \sim 1,960 \text{ ng g-wet}^{-1}$, PFOSが $4 \sim 28 \text{ ng g-wet}^{-1}$ であった(日本製の製品に関しては、既報⁶⁾の値を引用)。Fujii *et. al.*, によるとPAPsで表面処理した顔料(PAPs: 5, 顔料: 95 (Wt %))中の Σ PFCAs (C6-14)の含有量は、 $2,500 \sim 35,000 \text{ ng g}^{-1}$ であり¹²⁾, PAPsはPFCAと比較して高含有量である傾向が示された。

3.3 下水処理場におけるPAPsの挙動

5地点の下水処理場において、3種のdiPAPsは流入水、最初沈殿汚泥、生物反応槽流出水、返送汚泥からすべて検出され、最終沈殿流出水、放流水からはほとんど検出されなかった。溶存態に関して、diPAPsは長鎖のPFCsと同様にほとんど検出されず、検出下限値以上を示したのは6:2diPAPのみ(35試料中17試料)であり、6:2diPAP, 8:2diPAPは検出されなかった。懸濁態に関して、3種のdiPAPsは全試料において定量下限値以上であり、大部分は懸濁態に存在している可能性が示唆された。

下水処理場の処理工程別における3種のdiPAPsの濃度をFig. 5に示す。 $\Sigma 3$ diPAPsの濃度は、流入水が $32 \pm 8 \text{ ng L}^{-1}$, 最初沈殿汚泥が $479 \pm 361 \text{ ng L}^{-1}$, 最初沈殿流出水が $37 \pm 24 \text{ ng L}^{-1}$, 生物反応槽流出液が $123 \pm 31 \text{ ng L}^{-1}$, 最終沈殿流出水が $5 \pm 1 \text{ ng L}^{-1}$, 返送汚泥が $269 \pm 12 \text{ ng L}^{-1}$, 放流水が $5 \pm 0 \text{ ng L}^{-1}$ であった。A～D処理場において3種のdiPAPsは汚泥中に高濃度に存在していた。E処理場の汚泥中のdiPAPsの濃度はA～D処理場

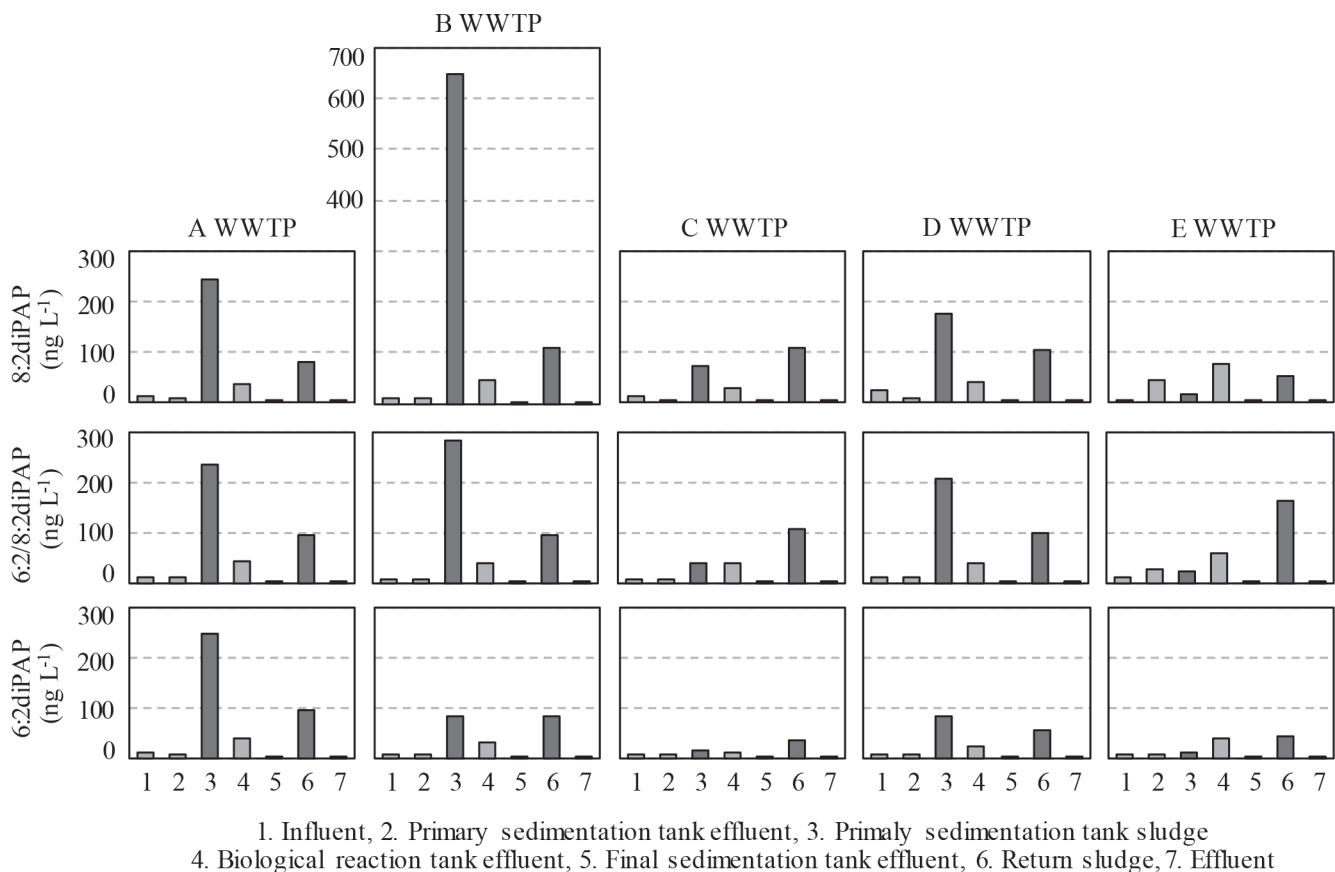


Fig. 5 Concentrations of 3 diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP) in wastewater treatment plants.

と比較して低い傾向を示し、処理方式による差が予想された。Loi *et. al.*, は、Hong Kong に位置する下水処理場 ($n=4$) における $\Sigma 3$ diPAPs の濃度は流入水が $7\sim 12$ ng L⁻¹, 放流水が $1\sim 7$ ng L⁻¹ と報告しており¹³⁾, 既存の研究結果と概ね一致していた。また汚泥中の $\Sigma 3$ diPAPs の乾燥重量当たりの濃度は最初沈殿汚泥が 62 ± 20 ng g-dry⁻¹, 返送汚泥が 44 ± 8 ng g-dry⁻¹, 生物反応槽流出水が 41 ± 12 ng g-dry⁻¹ であった。またその内訳として最初沈殿汚泥は 6:2diPAPs が 13 ng g-dry⁻¹, 6:2/8:2 diPAPs が 26 ng g-dry⁻¹, 8:2diPAPs が 32 ng g-dry⁻¹ であった。生物反応槽流出水は 6:2diPAPs が 12 ng g-dry⁻¹, 6:2/8:2diPAPs が 18 ng g-dry⁻¹, 8:2diPAPs が 18 ng g-dry⁻¹ であった。Hong Kong に位置する下水処理場の汚泥中に 122 ± 42 ng g-dry⁻¹¹³⁾, Ontario に位置する下水処理場の汚泥中に 30 ng g-dry⁻¹¹⁴⁾ で存在していたと報告されている。

下水試料の定量した有機フッ素化合物類中の 3 種の diPAPs の存在割合を Table 3 に示す。流入水が 25 ± 6 %, 最初沈殿流出水が 20 ± 7 %, 最初沈殿汚泥が 66 ± 20 %, 生物反応槽流出水が 45 ± 5 %, 最終沈殿流出水が 7 ± 1 %, 返送汚泥が 57 ± 8 %, 放流水が 5 ± 1 % であった。diPAPs は汚泥中に PFCs と比較して、高い割合で存在する可能性が示唆された。

下水処理工程別における diPAPs の濃度と流量を乗じて負荷量を算出し、対象物質の挙動を把握した。 $\Sigma 3$ diPAPs に関して、流入水の負荷量は $375\sim 8,840$ mg day⁻¹ であり、最初沈殿池におけるマスバランスは概ね一致し、最初沈殿流出率は $43\sim 98$ % であった。生物反応槽における diPAPs の除去率は、A 処理場を除く 4 処理場で 6:2diPAP が $4\sim 48$ %、6:2/8:2diPAP が $5\sim 63$ %、8:2 diPAP が $4\sim 49$ % であり、生物反応槽で diPAPs が分解する可能性が示唆された。最終沈殿池流出の負荷量は $60\sim 1,860$ mg day⁻¹ あり、放流水として環境中へ排出され

ずに汚泥中に蓄積する傾向が示唆された。D 処理場における 8:2diPAP と PFOA の負荷量の挙動を Fig. 6 に示す。生物反応槽前後において、8:2diPAP が $2,780$ mg day⁻¹ から $2,656$ mg day⁻¹, PFOA が 707 mg day⁻¹ から 751 mg day⁻¹ となった。また下水処理場の汚泥を用いた生分解試験により、8:2diPAP からの PFOA の生成が確認されており¹⁵⁾, 実処理場の生物処理工程において 8:2diPAP から PFOA の生成の可能性が予想された。

3.4 PAPs 関連物質群のスクリーニング

下水試料を対象に既知の PAPs から予想した MRM (multiple reaction monitoring) 条件による 28 種の diPAPs ($n:2/m:2$ diPAP, $n=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$, $m=4, 6, 8, 10, 12, 14, 16$) のスクリーニング分析を行った。A 処理場の返送汚泥からの検出した diPAPs のクロマトグラムを Fig. 7 に示す。9 種の diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2 diPAP に加え、6:2/10:2diPAP, 6:2/12:2diPAP, 8:2/10:2diPAP, 6:2/14:2diPAP, 8:2/12:2diPAP, 10:2diPAP) と予想されるピークを新たに確認した。同分子量の diPAPs の各保持時間が一致していたことから、検出されたピークは diPAPs である可能性が高いと考えられる。また Denon *et. al.*, は、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し¹⁴⁾, 本研究では新たに 4 種の diPAPs を検出した。

化粧品試料を対象に上記と同様の分析を行った結果、6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP に加え、14 種の diPAPs (4:2/6:2diPAP, 4:2/8:2diPAP, 4:2/10:2 diPAP, 4:2/12:2diPAP, 6:2/10:2diPAP, 4:2/14:2 diPAP, 6:2/12:2diPAP, 8:2/10:2diPAP, 6:2/14:2 diPAP, 8:2/12:2diPAP, 10:2diPAP, 6:2/16:2diPAP, 8:2/14:2diPAP, 10:2/12:2diPAP) と予想されるピークを新たに確認した。化粧品 ($n=23$) 中の 28 種の diPAPs の S/N (シグナル/ノイズ) を算出した結果、主に

Table 3 The contribution ratio of diPAPs in measurable perfluorinated compounds.

(%)	Influent	Primary sedimentation tank effluent	Primary sedimentation tank sludge	Biological reaction tank effluent	Final sedimentation tank effluent	Return sludge	Effluent
This study ^(a)	25±6	20±7	66±20	45±5	7±1	57±8	5±1
Loi <i>et. al.</i> , (2013) ¹³⁾ (b)	40±9	-	95±2	-	-	-	23±23

(a) $\Sigma 3$ diPAPs/($\Sigma 15$ PFCs+ $\Sigma 3$ diPAPs) (b) $\Sigma 3$ diPAPs/($\Sigma 9$ PFCs+ $\Sigma 3$ diPAPs)

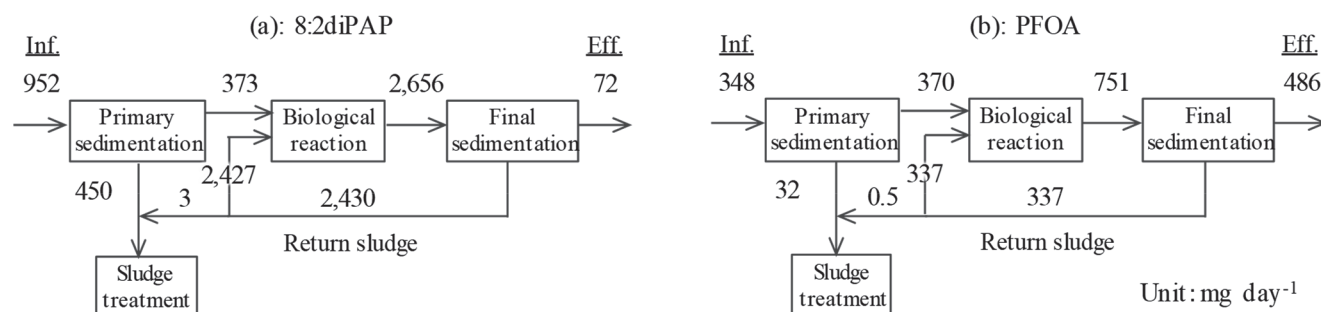


Fig. 6 The flow loads of (a): 8:2diPAP and (b): PFOA during wastewater treatment processes.

4:2/6:2diPAP, 4:2/8:2diPAP, 6:2diPAP, 4:2/10:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 4:2/12:2diPAP, 6:2/10:2diPAP, 8:2diPAP, 4:2/14:2diPAP, 6:2/12:2diPAP, 8:2/10:2diPAP, 6:2/14:2diPAP, 8:2/12:2diPAP, 10:2diPAP, 6:2/16:2diPAP, 8:2/14:2diPAP, 10:2/12:2diPAP と予想されるピーク (S/N>3) を確認した。その中でも 6:2diPAP, 6:2/8:2 diPAP, 6:2/10:2diPAP, 8:2diPAP, 8:2/10:2diPAP の S/N は 10 以上であり (23 製品中 20 製品), 「フルオロ

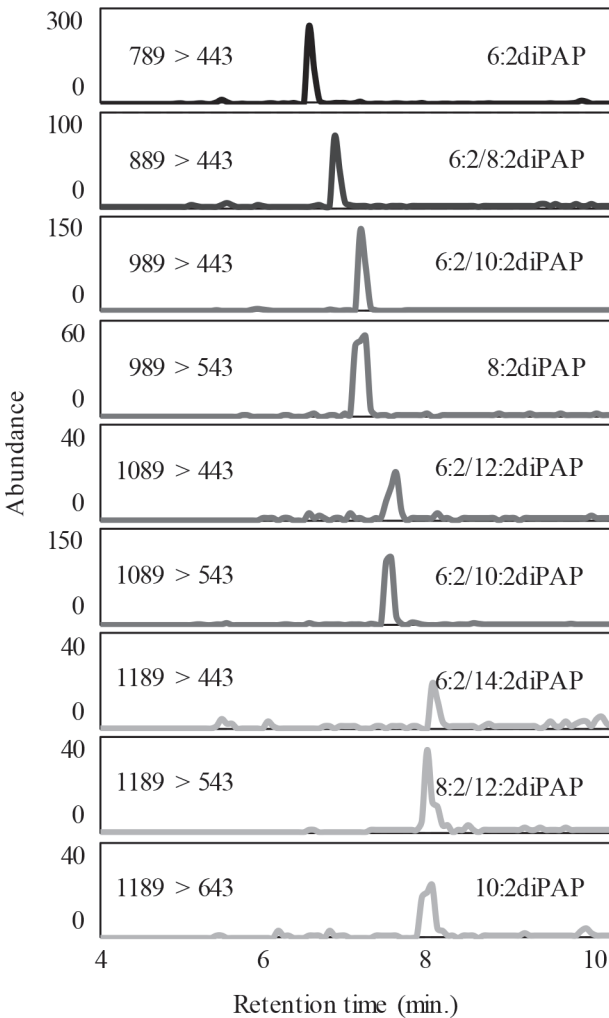


Fig. 7 Chromatograms of 9 diPAP in sludge sample.

(C9-15) アルコールリン酸」, 「フルオロ (C8-18) アルコールリン酸」, 「パーフルオロアルキルリン酸 DEA」の化粧品成分の主な化学物質であることが示唆された。

3.5 化粧品由来の下水流入負荷量の推定

化粧品使用量および下水処理人口から化粧品由来の diPAPs の下水流入負荷量を推定した。経済産業省の「洗剤・化粧品等 (界面活性剤) に係る排出量」によると, 化粧品, 医薬品の製品中の化学物質は成分として添加されるものであり, 事業所内での排出は少ないと考えられ, 主に製品の消費段階で環境中に排出するとしている¹⁶⁾。化粧品における水域への排出率は 100% とされ, 配分指標は人口 (人) としているため, 本研究においても下水処理人口をもとに流入負荷量の推定を行った。

A 処理場における化粧品由来の Σ3 diPAPs の流入負荷量の推定に用いた諸条件を Table 4 に示す。X 県の人口は 1,419,000 人であり (2017 年), その内女性が 716,240 人であり, 化粧品を使用する年齢と想定される 15~64 歳 (生産年齢人口) が 422,830 人であった。マニキュアや口紅と比較して, 一回の使用量が多いと予想されるファンデーションと化粧下地の結果を用いた。ファンデーション, 化粧下地の一回の使用量を 0.1 g^{17~19)} とし, ファンデーションもしくは化粧下地を毎日, 一人一製品, 一回使用すると仮定した。diPAPs を含むと予想される化粧品成分は「フルオロ (C9-15) アルコールリン酸」, 「フルオロ (C8-18) アルコールリン酸」, 「パーフルオロアルキルリン酸 DEA」とした。上記の 3 種の化粧品成分を含む化粧品は 698 製品あり²⁰⁾, Σ3 diPAPs の含有率は 0.06% (中央値) であった。3.3 で示したように, 化粧品中の Σ3 diPAPs は 1,030~58,500,000 ng g-wet⁻¹ とばらつきが大きいため, 中央値を用いて計算した。A 処理場における処理人口は 795,000 人であり, X 県全体の 56% を占めた。Table 4 の Equation (1) を用いて算出した化粧品由来の Σ3 diPAPs の流入負荷量の推定値は 1,180 mg day⁻¹ であった。8:2diPAP の土壌分解の半減期は 112 日以上であり⁹⁾, 6:2diPAP の嫌気汚泥中の生分解の半減期は 5 日と報告されており¹⁵⁾, 化粧品の使用時から下水処理場までの分解は考慮しないとした。A 処理場の Σ3 diPAPs の流入負荷量の実測値は 8,770 mg day⁻¹ であり, Table 4 の Equation (2) を用いて算出した化粧品由来の Σ3 diPAPs の流入負荷率は 13.4% であり, B~E 処理場では 10.6~15.9% であった。

Table 4 Estimation of the inflow load of diPAPs contributed by cosmetics.

Symbol	Contents	Value	Units	References
P	The number of women (15-64 years old) in X pref.	443,000	Person	X Pref. HP (2017)
A	Amount foundation used per day	0.1	g day ⁻¹	^{17, 18, 19)}
F_{PAPs}	The ratio of foundation which were contained PAPs in all of foundation	9	%	Cosmetic.info.jp ²⁰⁾
$C_{3\text{diPAPs}}$	The total Concentration of 3 diPAPs in foundation (median)	0.06	%	Measured value
P_{AWWTP}	The population ratio of A WWTP in X pref.	50.7	%	X Pref. HP(2016)
$LC_{3\text{diPAPs}}$	Estimation of the inflow load of 3 diPAPs contributed by cosmetics (A WWTP)	1,180	mg day ⁻¹	Calculated value
$LW_{3\text{diPAPs}}$	Measured the inflow load of 3 diPAPs (A WWTP)	8,770	mg day ⁻¹	Measured value
$L_{3\text{diPAPs}}$	The ratio of inflow load of 3 diPAPs contributed by cosmetics (A WWTP)	13.4	%	Calculated value

$LC_{3\text{diPAPs}}=P \times A \times (F_{\text{PAPs}}/100) \times (C_{3\text{diPAPs}}/100) \times (P_{\text{A WWTP}}/100) \times 10^3$ Equation (1)

$L_{3\text{diPAPs}}=(LC_{3\text{diPAPs}}/LW_{3\text{diPAPs}}) \times 100$ Equation (2)

上記と同様の方法で A 処理場における化粧品由来の PFOA, PFHxA の流入負荷量の推定を行った。既存の報告²¹⁾より、PFOA を含むと想定される化粧品成分は上記の 3 種の成分に加え、「パーフルオロ (C4-14) エトキシジメチコン」(Fig. 3) とした。上記の 4 種の成分を含む化粧品は 794 製品あり²⁰⁾、PFOA の含有率は 0.00005% (中央値) であった (一部、既報⁶⁾ の値を引用)。化粧品由来の PFOA の流入負荷量の推定値は 1.2 mg day⁻¹ であり、A 処理場の PFOA の流入負荷量の実測値は 3,070 mg day⁻¹ であった。以上より、化粧品由来の PFOA の流入負荷率は 0.04% であり、B ~ E 処理場では 0.03~0.07 % であった。また PFHxA に関して、既存の報告²¹⁾ から、PFHxA を含むと想定される化粧品成分は上記の 4 種の成分に加え、「パーフルオロオクチルトリエトキシシラン」(Fig. 3) とした。上記の 5 種の成分を含む化粧品は 1,243 製品であり²⁰⁾、PFHxA の含有率は 0.00006% (中央値) であった (一部、既報⁶⁾ の値を引用)。化粧品由来の PFHxA の流入負荷量の推定値は 2.2 mg day⁻¹ であり、A 処理場の PFHxA の流入負荷量の実測値は 11,400 mg day⁻¹ であった。以上より、化粧品由来の PFHxA の流入負荷率は 0.02% であり、B ~ E 処理場では 0.02~0.04 % であった。化粧品由来の PFCAs の直接的な負荷量は少ないものの、下水処理過程において PAPs から PFCAs の生成が予想されるため、化粧品は潜在的な PFCAs 汚染の原因のひとつとなる可能性が示された。

4. 結論

本研究では、化粧品由来のポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs) の下水処理場における挙動を把握するとともに、その流入負荷量の推定を主目的とし、調査を実施した。以下に、主な知見を示す。

- 1) 国内外の化粧品 (23 製品) 中の $\Sigma 3$ diPAPs の総含有量は、1,030~58,500,000 ng g-wet⁻¹ であった。その内訳は、6:2diPAPs が 780~12,000,000 ng g-wet⁻¹、6:2/8:2diPAPs が 226~39,900,000 ng g-wet⁻¹、8:2diPAPs が 19~6,590,000 ng g-wet⁻¹ であり、PFCAs と比較して高含有量であった。またファンデーション、化粧下地、日焼け止めにおいて高含有量である傾向が示された。
- 2) 下水処理場 (5 ヶ所) における $\Sigma 3$ diPAPs の濃度は、最初沈殿汚泥が 479 ng L⁻¹、返送汚泥が 269 ng L⁻¹、生物反応槽流出水が 123 ng L⁻¹ であり、汚泥中に高濃度で存在していた。流入水の $\Sigma 3$ diPAPs の負荷量は 375~8,840 mg day⁻¹ であり、処理過程において汚泥への蓄積の可能性が予想され、その負荷量は生物反応槽前後で減少傾向であった。
- 3) LC-MS/MS を用いて PAPs 関連物質群のスクリーニング分析を行った結果、新たに汚泥から 6 種の diPAPs、化粧品から 14 種の diPAPs と予想されるピークが確認された。
- 4) 化粧品由来の $\Sigma 3$ diPAPs の流入負荷量は 67~1,178 mg day⁻¹ であり、その流入負荷率は全体の 14±2% を占め、汚染源として無視できない割合であった。一方、化粧品由来の PFOA, PFHxA の直接的な流入負荷率は 0.03~0.07% であったが、生物処理工程により PAPs から PFCAs を生成する可能性があるため、化

粧品が潜在的な PFCAs の汚染源であることが示された。

今後の課題として、化粧品中の PAPs からの中間生成体を含めた PFCAs の生成を定量的に評価し、下水処理工程別の運命予測を行うことが期待される。

謝 辞

本研究では、「環境研究総合推進費 (5-1653)」の助成および「琵琶湖・淀川水質保全機構 水質保全研究助成」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、岩渕勝己氏、アジレント・テクノロジー株式会社 清水尚登氏をはじめとした関係機関の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。

(原稿受付 2017 年 6 月 1 日)

(原稿受理 2017 年 11 月 21 日)

参 考 文 献

- 1) 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.
- 2) 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.
- 3) International Agency of Research in Cancer, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risk to Humans. Volume 110: Some Chemicals Used as Solvents and in Polymer Manufacture. URL: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol110/index.php> (2017 年 2 月時点).
- 4) Stockholm Convention, Twelfth meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC.12). URL: <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=5171> (2017 年 2 月時点).
- 5) U.S. Food and Drug Administration, FDA Revokes Food Additive Approval for the Use of Long-Chain Perfluorinated Compounds as Oil and Water Repellents for Paper Used in Food Packaging. URL: <https://www.fda.gov/Food/NewsEvents/ConstituentUpdates/ucm479465.htm> (2017 年 2 月時点).
- 6) 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.
- 7) D'eon, J.C., Mabury, S.A., 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), 344-350.
- 8) 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.
- 9) Liu, C., Liu, J., 2016. Aerobic biotransformation of polyfluoroalkyl phosphate esters (PAPs) in soil. *Environmental Pollution* 212, 230-237.
- 10) 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* 61, 80-90.
- 11) Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Bilbao, D., Etxebarria, N., Prieto, A., Zuloaga, O., 2016. Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials. *Talanta* 152, 353-363.
- 12) Fujii, Y., Harada, K.H., Koizumi, A., 2013. Occurrence of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) in personal care

- products and compounding agents. *Chemosphere* 93(3), 538-544.
- 13) 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.
- 14) D'eon, J.C., Crozier, P.W., Furdui, 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.
- 15) 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.
- 16) 経済産業省, 報告書「7. 洗剤・化粧品等(界面活性剤)に係る排出量」. URL. http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/h26kohyo/05todokedegai/syousai/7.pdf (2017年2月時点).
- 17) 藏澄美仁, 堀越哲美, 土川忠浩, 松原斎樹, 1994. 日本人の体表面積に関する研究. *日本生気象学会雑誌* 31(1), 5-29.
- 18) 藤本薫喜, 渡辺孟, 湯川幸一, 坂本淳, 1968. 日本人の体表面積に関する研究 第17篇 性・年齢・体系と部位別比率. *日本衛生学雑誌* 23(5), 437-442.
- 19) 日本化粧品工業連合会, 1999. 日本化粧品工業連合会技術資料 No.106, 95-107.
- 20) 久光工房, 化粧品技術者向け技術情報提供サイト「Cosmetic.info.jp」. URL. <http://www.cosmetic-info.jp/index.php> (2017年2月時点).
- 21) 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.

[論文要旨]

本研究では1) 化粧品におけるポリフルオロアルキルリン酸エステル類(PAPs)の存在実態の把握, 2) 下水処理場におけるPAPsの挙動の検討, 3) 化粧品由来のPAPsの流入負荷量の推定を目的とした。国内外の化粧品を23製品購入し, 2016年8月に5ヶ所の下水処理場を調査した。化粧品中の $\Sigma 3$ diPAPs (6:2diPAP, 6:2/8:2diPAP, 8:2diPAP) は $1,030 \sim 58,500,000 \text{ ng g-wet}^{-1}$ であった。下水処理場における $\Sigma 3$ diPAPsの濃度は最初沈殿汚泥で 479 ng L^{-1} , 返送汚泥で 269 ng L^{-1} であり, その負荷量は生物反応槽前後で減少する傾向が示された。化粧品由来の $\Sigma 3$ diPAPsの流入負荷量は $67 \sim 1,180 \text{ mg day}^{-1}$ であり, その流入負荷率は $14 \pm 2\%$ を占め, 化粧品由来のPAPsの負荷割合が明らかになった。

キーワード: ポリフルオロアルキルリン酸エステル類 (PAPs); 化粧品; 下水処理場; 流入負荷量