

フッ素化界面活性剤の環境拡散と生体蓄積



高柳 俊夫

はじめに

本会第54年会において、環境分析研究懇談会の講演会でTrojanowicz教授（ポーランド、ワルシャワ大学）の講演¹⁾を拝聴し、欧米におけるフッ素化界面活性剤の環境問題に関する情報を得た。図1に示す全フッ素化されたパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、パーフルオロオクタン酸（PFOA）はテフロン、^{はっすい}撥水処理に深くかかわる物質であり、フッ素系化合物に共通する全く分解されない優れた特性が活用されてきたが、環境中への拡散とその毒性から近年注目されている物質である。本稿では、その現状と詳細^{2)~5)}を紹介する。

フッ素化界面活性剤の性質と合成

炭素-フッ素結合は極性および結合エネルギーが高く（～110 kcal/mol）、フッ化アルキルは安定な物質である。フロン類はこの特性を利用しているが、大気中あるいは成層圏に拡散していくつかの物質はオゾン層破壊の原因となっているのは周知のとおりである。また、フッ化アルキルは他のハロゲン系有機溶媒とは異なった性質を示し、そのいくつかは水にも炭化水素にも溶解しない第三相を形成する。フッ化炭素の高分子はテフロンとして知られ、耐薬品性、耐酸性、耐酸化剤、耐アルカリに優れるので多方面で使用されている。フッ素化合物の撥水性、撥油性はフライパンなどのコーティング、カーペットなどの防汚処理に利用されている。この特異的な性質は、スルホ基やカルボキシル基を導入した界面活性剤においても発現する。

フッ化アルキルの合成は、1940年代末に3M社が電気化学的フッ化プロセスを商業化したことに始まる。短鎖重合により四フッ化エチレンからも合成される。フッ素化されたスルホン化合物あるいはカルボニル化合物は、最終的にスルホン酸、カルボン酸を生成する。炭素数が8のPFOSあるいはPFOAが代表的な界面活性剤である。US EPAによれば、3M社は中間物質である全フッ素化されたアルキルスルホンフルオリドを2000年には年間約300万キログラム合成している⁶⁾。米国では生産量の41%を紙や包装材の被覆に、37%を布や皮、カーペットの含浸、10%を工業用界面活性剤、3%を消化剤

Environmental Spreading of Perfluorinated Surfactants and Its Bioaccumulation.

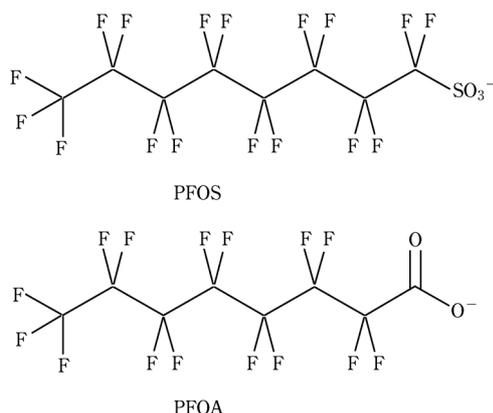


図1 PFOSとPFOAの構造

に使用している⁶⁾。フッ素化界面活性剤の用途は、消火用の水性皮膜形成泡（AFFF）、採鉱と油井、酸性霧抑止剤、アルカリ洗剤、床磨き剤、写真用フィルム、入れ歯洗浄剤、シャンプー、アリ殺虫剤など多岐にわたる。

分析法⁵⁾

フッ化アルキル類は有効な発色団を有していないので、初期の研究では中性子放射化法とX線蛍光分析が用いられたが、感度と構造解析の面で問題があった。酸水素ガス燃焼（酸素と水素の混合炎）により有機体全フッ素が定量された。¹⁹Fを検出するNMR法が提案されたが、前処理を組み合わせても検出限界は10 μg/Lであった⁷⁾。

フッ素化界面活性剤の定量法としては、PFOA類に対してジアゾメタンあるいはヨウ化メチルを用いる誘導体化-GC-ECD、GC/MS法が提案されているが、PFOS類は誘導体が不安定で揮発性も低い。蛍光検出HPLCは1～10 pgの感度でPFOA類を高感度に検出できるが、選択性に乏しくマトリックス成分の影響を強く受ける。HPLC/MS法はPFOS類を含むフッ化物質の分析に用いられ、MS/MSにより選択性、感度が1～2桁^{ひた}向上した（～ng/ml）。HPLC/ESI-MS/MS法によりヒト血清中のPFOA、PFOS、フッ化アルキルスルホンアミドが定量された⁸⁾。なお、通常の調理条件では調理器具皮膜からのPFOAの溶出は検出限界（100 pg/cm²）以下であった⁹⁾。直接吸光検出に基づくキャピラリー電気泳動法により、炭素鎖長6～12のPFOA類をppmレベルで検出しているが、感度をさらに高める必要がある¹⁰⁾。

環境拡散と生体蓄積

高感度な分析法開発に伴い、地球規模でのフッ素化界面活性剤の拡散が明らかにされた。局所的な事例では、2000年6月にカナダ、トロント市のP. B. Pearson国際空港でフッ素化界面活性剤を含む22000 Lの消火用難燃剤がエトビコーク川に流出する事件があり、PFOS、PFOAの追跡調査が進められた¹¹⁾。下流の地点では、表層水中のPFOSは流出後10日ほどで汚染直後の約1/1000まで減衰し、150日後にはPFOAがバックグラウンドレベルまで低下した。下流に生息する魚の肝組織中のPFOS濃度は、上流に生息するものよりも約4倍高い結果（～40 μg/g）が得られた。

PFOSは揮発性が低いにもかかわらず、北極海に生息するアザラシの血中には3~50 ng/mlで検出された。より汚染されたバルト海に生息するアザラシの血中には14~230 ng/mlで検出されている³⁾。ミッドウェー環礁に生息するクロアシアホウドリの血清中には3~26 ng/mlのPFOSが検出され、北米の五大湖に生息する鵜やセグロカモメにはそれよりも~10倍高く検出されている³⁾。また、すでにほとんどのヒト血清中で、PFOSは6.7~81.5 ng/mlの範囲で、PFOAは0~21.4 ng/mlの範囲で検出されている⁸⁾。

PFOSは、食物連鎖の中で生物濃縮されることが示された⁵⁾。ミンク、白頭ワシの摂取量-排泄量から、生物濃縮係数18が得られており、PCBやダイオキシン類(PCDD/DF)に匹敵することが示された。PFOAは生体濃縮されないが、ヒト血中での半減期は4.37年と見積もられ、生体内に蓄積されることが問題である⁴⁾。

PFOSの摂取は肝臓大と血中コレステロールの減少を引き起こし、子犬へのPFOSの投与から、無毒性量(NOEL)最低影響量(LOAEL)はそれぞれ0.1, 0.4 mg/kg/dayが得られている²⁾。フッ素原子の疎水性と疎油性から、フッ素化界面活性剤は脂質に蓄積されず、血中タンパクに結合した後に肝臓や胆嚢に蓄積される。PFOSが胆汁酸と認識され、コレステロールから胆汁酸を合成する腸肝循環に影響すると考えられている²⁾。また、PFOAは脂質酸化に関与する酵素ペルオキシソームを高め、がんの発達を促進すると考えられている¹²⁾。

おわりに

豊かな生活を実現するために新しい化学物質を創生してきたのが人類の歴史であり、物質創生により学問、社会が進展するという考え方が一般的であったと感じられる。しかし、資源とエネルギーの有限性は近年の人口爆発によりさらに現実味を帯び、持続可能な社会の早期実現は切に望まれている。種々の化

学物質においても、古くは公害問題から最近では環境ホルモン、アスベストまで、社会はリスク管理を要請している。本稿の例で見たように、分析化学者は測定以外の面でも貢献できると思う。

文 献

- 1) M. Trojanowicz: 日本分析化学会第54年会講演要旨集, p. 71 (2005).
- 2) R. Renner: *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154A (2001).
- 3) J. P. Giesy, K. C. Kannan: *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 146A (2002).
- 4) R. Renner: *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 201A (2003).
- 5) M. M. Schultz, D. F. Barofsky, J. A. Field: *Environ. Eng. Sci.*, **20**, 487 (2003).
- 6) U. S. EPA, Perfluorooctyl sulfonates: Proposed significant new use rule, Fed. Reg., 65, 62319-62333 (2000).
- 7) C. A. Moody, W.-C. Kwan, J. W. Martin, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: *Anal. Chem.*, **73**, 2200 (2001).
- 8) K. J. Hansen, L. A. Clemen, M. Ellefson, H. O. Johnson: *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 766 (2001).
- 9) C. R. Powley, M. J. Michalczyk, M. A. Kaiser, L. W. Buxton: *Analyst*, **130**, 1299 (2005).
- 10) L. Wojcik, B. Szostek, W. Maruszak, M. Trojanowicz: *Electrophoresis*, **26**, 1080 (2005).
- 11) C. A. Moody, J. W. Martin, W.-C. Kwan, D. C. G. Muir, S. A. Mabury: *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 545 (2002).
- 12) B. L. Upham, N. D. Deocampo, B. Wurl, J. E. Trosko: *Int. J. Cancer*, **78**, 491 (1998).



高柳俊夫 (Toshio TAKAYANAGI)

岡山大学大学院自然科学研究科(〒700-8530 岡山市津島中3-1-1)。東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士(工学)。<現在の研究テーマ>キャピラリー電気泳動法を用いる溶液内反応の解析とその応用。<主な著書>“分析化学実験”(分担執筆)(東京化学同人)。<趣味>旅行、ドライブ。

E-mail: takayana@cc.okayama-u.ac.jp

原 稿 募 集

話題欄の原稿を募集しています

内容: 読者に分析化学・分析技術及びその関連分野の話題を提供するもので、分析に関係ある技術、化合物、装置、公的な基準や標準に関すること、又それらに関連する提案、時評的な記事などを分かりやすく述べたもの。

但し、他誌に未発表のものに限ります。

執筆上の注意: 1) 広い読者層を対象とするので、用語、略語などは分かりやすく記述すること。2) 啓蒙的であること。3) 図表は適宜用いてもよい。4) 図表を含めて4000字以内(原則として

図・表は1枚500字に換算)とする。

なお、執筆者自身の研究紹介の場とすることのないよう御留意ください。

◇採用の可否は編集委員会にご一任ください。採用分については規定の原稿料をお支払いします。原稿の送付先及び問い合わせは下記へ。

〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2

五反田サンハイツ 304号

(株)日本分析化学会「ぶんせき」編集委員会

[電話: 03-3490-3537]