

Point

PFAS規制の強化を背景に、人に対する健康影響評価のための新たな分析法の確立が求められています。多項目一斉分析と併せて、当社開発の分析法により代表的なPFASを対象に血液成分中の存在比率を調べ、新たな分析法確立につながる知見が得られましたので、ご紹介いたします。

PFAS一斉分析による血液成分中の存在比率

環境創造研究所 化学部門 環境化学部 山本 潤、水谷 太、羽山 真介、山口 夏純

はじめに

有機フッ素化合物(PFAS)は、OECD(経済協力開発機構)によると4,730種の存在が確認されています¹⁾。その有用性の一方で環境への影響が懸念されており、欧米では以前からPFAS規制への取り組みが積極的に行われています。USEPA(米国環境保護庁)では40項目(Method 1633)、国際標準化機構(ISO)では30項目(ISO 21675)を対象とした分析マニュアルを公表しており、今後は、PFOS、PFOA、PFHxS以外の化合物についても環境実態調査、健康影響評価の必要性が高まることが予想されています。

[PFAS]

パーフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物とよばれる有機フッ素化合物群の略称。PFOS、PFOAおよびPFHxSを含み、フッ素ポリマー加工助剤、消火剤、界面活性剤、めっき等に使用されている。安定した構造であるため環境中で分解されにくく、環境残留性、生物蓄積性が高い。

<欧米の近年の動向> PFAS規制の強化

WHOのがん専門機関であるIARC(国際がん研究機関)は、PFASのヒトに対する発がん性を評価(2023年12月1日)。

- PFOAについて「グループ2B(発がん性の可能性がある)」から「グループ1(発がん性がある)」に引き上げた。
- PFOSについて「グループ2B」に初めて位置づけた。

USEPAは、PFASに関して強制力のある飲料水基準を初めて定めた(2024年4月10日)。

- PFOSおよびPFOAで各4ng/L(ng(ナノグラム)は10億分の1グラム)と極めて低い基準を設定した。
- PFNA、PFHxSおよびHFPO-DA(別名GenX)の3物質についても各10 ng/L、それらにPFBSを加えた4物質のうち2物質以上の混合物についても基準値を設定した。

国内でもPFAS管理の在り方や、環境モニタリングおよび分析法の確立、最近の動向を受けて、健康影響に関する研究が推進、強化されると考えられます。しかし、国内では一部の化合物の濃度分析は行われているものの、健康影響評価の知見はまだ十分とはいえません。基準のあるPFOSやPFOAが高濃度で検出される地域については迅速な原因究明および対策が求められる一方で、リスクが明確でない、現在は規制対象外となっている化合物の状況把握については、PFASの種類之多さと分析法が未整備であること等から対応が難しい状況となっていました。

PFAS分析法の検討

PFASは、その多様な特性から化合物ごといくつかの測定法があります。最も一般的なLC-MS/MS(高速液体クロマトグラフタンデム質量分析計)を用いて、PFOS、PFOAおよびPFHxSを含む40種類以上のPFASについて環境水および血液を対象とした多項目一斉分析を行い、分析手法の妥当性についての評価を行いました。さらに、代表的なPFASについて当社で開発した分析法で血液成分ごとに測定し、血液成分中の存在比率を明らかにすることで、新たな分析法確立のための取り組みを行いました。

(1)多項目一斉分析

複数項目で前処理から測定までを同時に行う一斉分析により時間やコストを抑えることができます。PFAS44項目(USEPA40項目とISO30項目を網羅)について標準溶液の一斉分析をした結果のクロマトグラムを図1に示します。

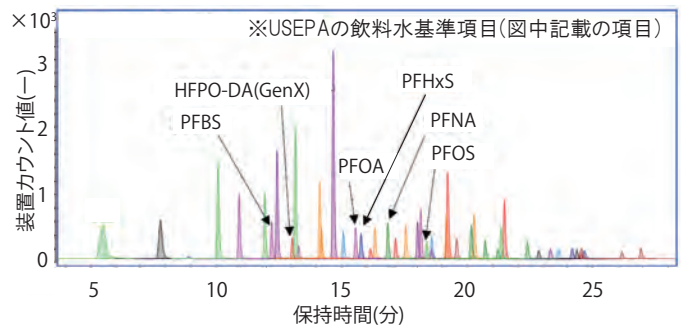


図1 PFAS44項目の一斉分析

(2)環境水中のPFAS分析

USEPAの公表したMethod 1633に準拠し、固相カートリッジを用いた水質試料中のPFAS一斉分析を行いました。前処理のフローを図2に示します。分析法の検証を行うため、標準溶液を用いて河川水や海水、懸濁物(SS)量の多い試料について添加回収試験(対象物質を添加した添加試料と無添加試料の差を添加量と比較)を行いました。その結果、懸濁物量や海水中の塩分等による影響もなく、良好な試験結果が得られました(回収率76%~106%)。

(3)血清中のPFAS分析

PFASは生体内に蓄積するため、血液中濃度を調べることで、ばく露レベルを調べることができます。前述の環境水の一斉分析を応用して、職業ばく露のない日本人の血

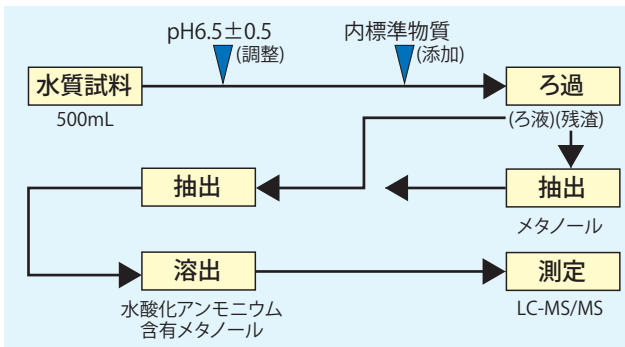


図2 PFAS一斉分析の前処理フロー(環境水中)

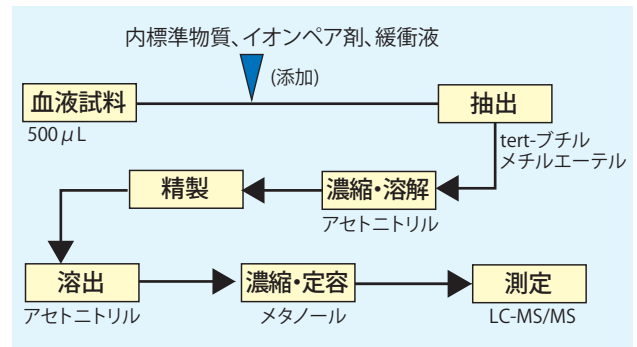


図4 PFASの前処理フロー(血液中)

液を用いて血清中のPFAS一斉分析を行いました。対象46項目のうち検出された化合物とその濃度を示します(図3)。国内で基準値のあるPFOS、PFOA、PFHxS(図中の赤棒)のほか、短鎖、長鎖のスルホン酸化合物、カルボン酸化合物、前駆体等を含めた24項目が検出されました。

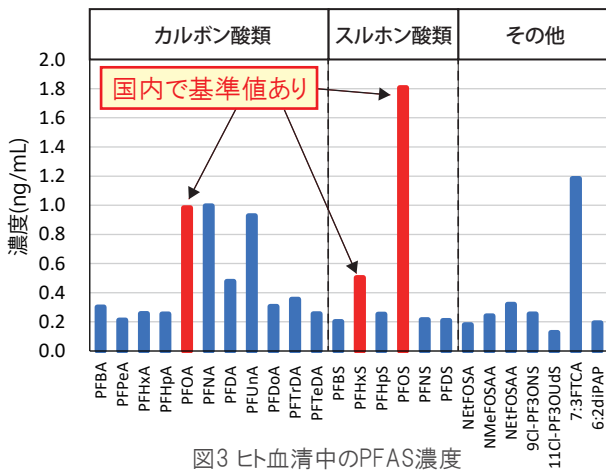


図3 ヒト血清中のPFAS濃度

(4)血液成分別の濃度比較

PFASの人への健康影響を評価するためには、血中濃度を正確に把握する必要があり、さらに血液中のどの成分にPFASが存在するか明らかにすることで、より正しい評価が可能になります。そこでPFOSに代表されるスルホン酸化合物3種類、PFOAに代表されるカルボン酸化合物9種類について全血、血清、血漿および血球の各血液成分濃度を測定し、化合物ごとに存在比率を確認しました。

環境水や血清の一斉分析で用いた固相カートリッジを用いる抽出法は、全血や血球等固形物を含む試料には向かないため、イオンペア剤を添加し、有機溶媒に抽出する方法を採用しました(図4)。対象としたPFAS 12化合物は炭素原子(C)とフッ素原子(F)で構成された骨格(炭素鎖)をもつ化合物ですが、検出率の高かった7物質においては、全血に占める血漿中のPFAS存在比率が炭素鎖が長い化合物ほど小さくなる傾向がみられ(血清についても同様の結果)、吸着等により血球へ配分されている可能性が考えられました(表1)。

表1 血漿中のPFAS存在比率

物質名	血漿/全血(%)
カルボン酸類	
PFOA	91 (86-96)
PFNA	91 (88-96)
PFDA	89 (87-91)
PFUdA	86 (80-92)
PFTTrDA	68 (56-80)
スルホン酸類	
PFHxS	94
PFOS	92 (86-96)

備考:血漿/全血(%)は「平均(最小値-最大値)」

減少傾向
炭素鎖が長い化合物ほど血漿中のPFAS存在比率が小さくなる傾向

【血液の成分】
血液は細胞成分である血球(赤血球、白血球、血小板等)と液体成分(血漿)から構成されている。全ての成分を含む血液を全血といい、血漿から血液凝固にかかわるタンパク質を除いたものを血清という。

おわりに

わが国では、環境中PFASについて、環境試料の一斉分析法開発や実態調査におけるデータの蓄積、健康リスクに関わる情報の収集に基づいた今後の取り組みや方向性が、今まさに議論されているところです。PFASのすべての化合物を個別に測定し評価することは実質的には不可能であるため、これまでとは違う新たな視点での評価法の確立への挑戦が必要とされています。

本研究内容の一部成果について、日本衛生学会学術総会(2024年3月開催)のポスターセッション「ヒト血液における血液成分別のPFAS存在比率」で報告しました。本開発は、より多くのPFASをモニタリングし、国内のPFASの実態調査や健康影響調査を行う際に有効となる方法となります。今後、土壌や大気、生物や食品等についても分析法が確立されれば、将来的な対策、施策に活かすことができると考えています。これからも、得られた知見や技術を組み合わせる新たな技術を確立し、安全、安心な社会の発展に貢献していきます。

【出典】
1)「内閣府食品安全委員会評価書」