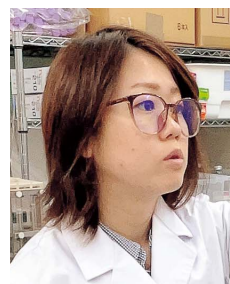


身の回りに潜在する規制・未規制物質の存在把握と微量化学物質分析技術

埼玉県環境科学国際センター 研究推進室 土壌・地下水・地盤担当 たかざわ まり 高沢 麻里

身の回りに溢れた化学物質と上手に付き合っていくには、化学物質のリスクとベネフィットについて常々理解し、取捨選択をしていく必要がある。しかしながら法規等で未規制の化学物質の多くは、分析法が未整備であるため測定実績や測定データがほとんどなく、リスク評価のインプットデータとなる基礎データが乏しい。本稿では、製品使用の過程で発生し得る PFAS 類の職業曝露と、廃棄等の過程で環境排出された PFAS のモニタリング調査、およびこれらのより高精度な分析環境を確保するための取り組みについて紹介する。



1 化学物質のリスクとベネフィット

1760 年頃、イギリスで起こった第 1 次産業革命がきっかけとなり、化学という学問が「産業化」されたと言われている¹⁾。それから250 年以上が経過した現在、我々の生活は様々な化学物質によって支えられており、無くてはならない存在となっている。身の回りに溢れた化学物質と上手に付き合っていくには、化学物質のリスクとベネフィットについて常々理解し、取捨選択をしていく必要がある。化学物質のリスクは、化学物質の毒性の大小と摂取量によって算出され、環境を経由して人の健康や生態系に悪影響を及ぼすリスクが「環境リスク」と呼ばれている^{2) 3)}。環境リスクを把握・推定するには「媒体濃度」と「その媒体の摂取量」を把握する必要がある。法令等で規制されている化学物質については、分析法が整備されており、測定実績や測定データが蓄積されている場合が多い。一方で未規制の化学物質の場合、分析法が未整備であるため測定実績や測定データがほとんどなく、リスク評価のインプットデータとなる基礎データが乏しいことが多い。今回特集されているペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、類縁体等を含めると1万種を超えていると言われている⁴⁾。そのうち分析法が確立されている物質はごく一部であり、リスク評価に活用できる測定データが限られているのが現状である。PFAS のライフサイクルにおいて、環境排出されるタイミングは大きく

分けて 1) 開発、2) 製造、3) 使用、4) 廃棄の 4 つが挙げられており⁵⁾、それぞれのタイミングで生体曝露が発生し得ると解釈できる。本稿では、製品使用の過程で発生し得る PFAS 類の職業曝露、水環境中の PFAS のモニタリング調査、およびこれらのより高精度な分析環境を確保するための取り組みについて紹介する。

2 製品使用の過程で発生し得る職業曝露 ～消防士の血清 PFAS 調査～

水性膜形成フォーム (AFFF : Aqueous Film-Forming Foam) と呼ばれるいわゆる消火剤には、PFOS や PFOA (本文に記載した略号は表 1 を参照) などを含む多くの PFAS が含まれている^{6) 7)}。2016 年 1 月、米国国防総省は、可能な限りすべての PFOS 含有 AFFF を廃絶し、適切に処分するよう義務付けたが、環境分解性が低い特性から、空港や軍事基地周辺の土壌や地下水では、現在でも汚染が報告されている⁸⁾。消防士は、消火作業中防護服を着用することで保護されているが、消火剤の経口または経皮曝露の可能性が指摘されている^{7) 9)}。本研究チームは 2018 ～ 2019 年、米国オハイオ州で勤務する男性 18 ～ 62 歳の現役消防士 46 名を対象とし (地方・郊外の消防士 10 名、主に軍事基地へ勤務する空港の消防士 36 名)、血清中 PFAS を測定した¹⁰⁾。測定対象とした PFAS は Legacy PFAS を含む

21種とした(表1)。血清中濃度の測定結果を図1に示す。全検体で検出されなかったPFASは8種であった(PFHpA, PFDoDA, PFPrS, PFNS, PFDS, PFDoS, PFOSA, N-EtFOSAA)。検出された13種のうち、血清濃度の中央値が高かったのはPFOS, PFHxS, PFOAの順であった(図1赤字)。被験者同士の比較では、地方・郊外の消防士より軍事基地へ勤務する空港の消防士の方が21～62%高濃度であった。2015～2016年に実施された米国全国国民健康・栄養調査(NHANES: National Health and Nutrition Examination Survey)のデータと比較すると、PFNAを除く血清PFAS濃度は、米国一般人口よりも消防士の方が18～74%高濃度であった。本研究の調査で、消防士の職業曝露の実態が明らかとなった。

3 環境モニタリング ～埼玉県内の環境水中PFAS調査～

埼玉県で取り組んでいる環境モニタリングについて紹介する。埼玉県では水質汚濁防止法第16条の規定に基づき、埼玉県公共用水域および地下水の測定計画を策定し、埼玉県の区域に属する公共用水域および地下水質の測定を行っている。PFOSおよびPFOAを、公共用水域では令和3年度より、地下水では令和6年度より測定項目として新たに追加し、実態把握を進めている。そのうち令和3年度から令和5年度に実施された環境水中のPFOSおよびPFOAの合算濃度のヒストグラムを図2に示す¹¹⁾。

表1 分析対象としたPFAS類の略語一覧

略語	名称	略語	名称
PFBA	ペルフルオロブタン酸	PFPrS	ペルフルオロプロパンスルホン酸
PFPeA	ペルフルオロペンタン酸	PFBS	ペルフルオロブタンスルホン酸
PFHxA	ペルフルオロヘキサン酸	PFPeS	ペルフルオロペンタンスルホン酸
PFHpA	ペルフルオロヘプタン酸	PFHxS	ペルフルオロヘキサンスルホン酸
PFOA	ペルフルオロオクタン酸	PFHpS	ペルフルオロヘプタンスルホン酸
PFNA	ペルフルオロノナン酸	PFOS	ペルフルオロオクタンスルホン酸
PFDA	ペルフルオロデカン酸	PFNS	ペルフルオロノナンスルホン酸
PFUnDA	ペルフルオロウンデカン酸	PFDS	ペルフルオロデカンスルホン酸
PFDoDA	ペルフルオロドデカン酸	PFDoS	ペルフルオロドデカンスルホン酸
PFOSA	ペルフルオロオクタンスルホンアミド	N-MeFOSAA	N-メチルペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸
		N-EtFOSAA	N-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミド酢酸

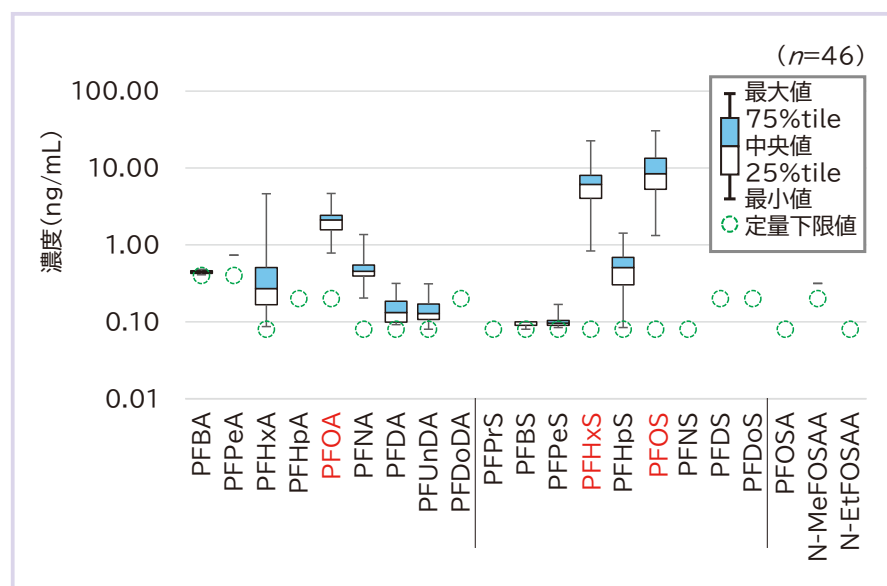


図1 米国消防士の血清中PFAS濃度 (n=46)

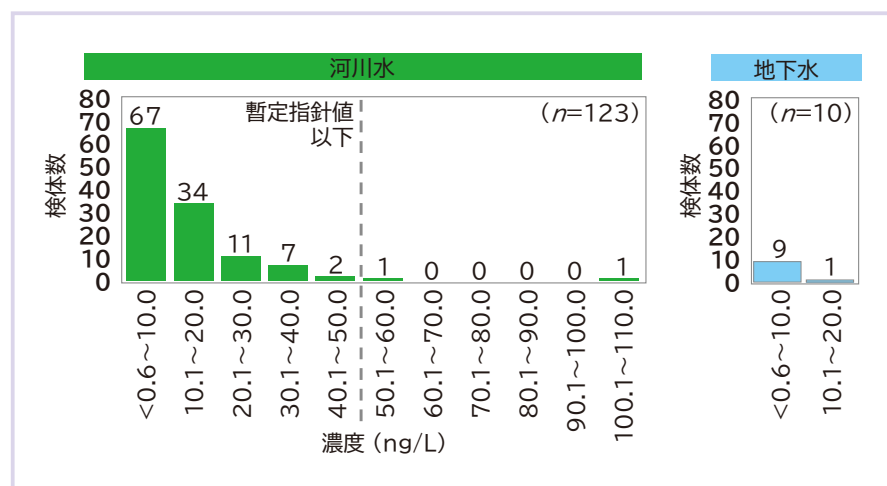


図2 埼玉県内の公共用水域および地下水に含有されるPFOSおよびPFOAの合算濃度

なお、公共用水域の検体数については、令和3年度および4年度は各48検体、令和5年度は27検体についてとりまとめた。地下水については令和6年度の測定計画を策定するにあたり、令和5年度に試験的に実施した地下水調査の結果を示した。公共用水域の延べ123検体における水質の濃度範囲は<0.6～110 ng/Lであった。環境省告示¹²⁾に示されている暫定指針値（PFOSおよびPFOAの合算値で50 ng/L）を超過した検体は2検体で、60 ng/L（令和3年）および110 ng/L（令和4年）であった。調査した検体のうち約98%は暫定指針値以下であることが明らかとなった。令和5年度に測定した地下水は10検体で、うち90%は10 ng/L以下であった。なお、指針値を超過した地点はなかった。令和6年度も例年通り水質測定計画が策定されており、引き続き埼玉県内の水環境中のモニタリングを続けていく。

4 より高精度な分析環境のために

当センターでは、社会実装の一環として民間企業と連携し、PFAS標準品専用の高気密瓶開発を進めている。微量有機化学物質分析では、使用される標準試薬（アンプル等）を開封し、有機溶媒等を用いて任意の濃度へ調製後、

次回の使用まで冷蔵庫または冷凍庫で保管されるのが一般的である。標準試薬はいわば定量分析のものさしの役割を果たすため、保管中に変質（分解）・吸着・揮発等が起こらない環境で保管する必要がある。従来の高気密瓶はキャップの部材にはポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が使用されていることから、PFAS試薬の汚染源または吸着活性点となるおそれがある。そのため、PTFEを使用しない高気密瓶の開発が望まれていた。そこで当センターでは、共同研究先であるガラス加工会社（有）ラブディポットと試作品を作製し、揮発や変質等に関する評価データを取得した。評価対象としたPFASは25種で、標準試薬を1, 10, 100 ng/mLに、内部標準は50 ng/mLにメタノールで調製し、-30℃の冷凍庫内で保管した。これらの試料を0, 1, 3, 5, 7, 30, 90日後に取り出し、評価に用いた。評価方法は2通りで、重量分析および濃度分析である。なお、濃度分析については、各試料を分析の直前に10倍希釈したのち測定した。重量分析においては、0日目の重量を起点として、90日間で±0.03%の誤差であった。この結果から、標準品の保管において十分な気密性が確認された。濃度分析における評価データを図3に示す。なおPFDAについては、モニターしていたMSトランジションが不適切で

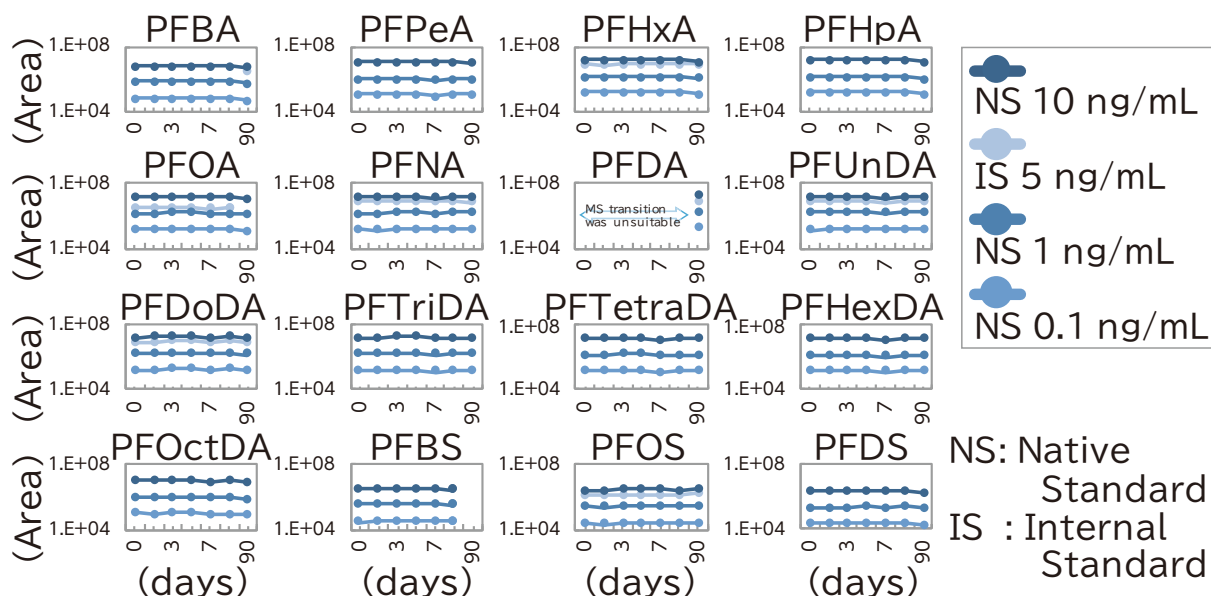


図3 PFAS標準品専用の高気密瓶で保管した標準試薬を質量分析計で測定した際のピーク面積



図4 民間企業との共同研究事業で開発したPFAS標準品専用の高気密瓶

あったため、欠測とした。全ての化合物におけるピーク面積の増減は、CV 値で 0.02-0.4 % の範囲内であった。この結果から、経時による変質や容器等への吸着等がほとんどないことが確認された。性能評価をクリアしたのち、作業の安全性や実用性を高めるため外見を再設計し、完成品とした(図 4)。

5 おわりに

化学物質のリスクとベネフィットを理解し、取捨選択できるようにするためには、「どの程度曝露する(した)のか」や「曝露したのちどのような影響があるのか」といった、リスクに係る研究を進めていく必要がある。本稿で紹介した PFAS 類の職業曝露に関する研究や環境モニタリングデータは、そういったリスク評価のための重要なインプットデータの一部となる。これらのデータセットを基に、リスク研究の計画が組み立てられるケースもあることから、データの正確性が重要であると考え。

現在、当センターでは限られた人材で、迅速かつ正確に測定することを目的に、分析のオートメーション化に係る研究を進めている。従来分析技術は、経験豊富な人材から継承する方式で受け継がれてきたが、人材不足等の問題があり年々難しくなっている。他方、疫学分野では、コホート研究において 5,000 ~ 10,000 検体を超える試料処理が必要となるケースも少なくない。そのため、前処理から測定までをオートメーション化することは、時間的・経済的コストを抑えることや、良質なデータの安定的取得につながり、分析化学をモダナイズする一助となることが期待される。

文 献

- 1) National Geographic Society: "Industrialization, Labor, and Life, 3", National Geographic Education, available from <<https://education.nationalgeographic.org/resource/industrialization-labor-and-life/>>, (accessed 2024-4-30) .
- 2) 環境省: "自治体のための化学物質に関するリスクコミュニケーションマニュアル" (2002) .
- 3) 磯部友彦: SCAS NEWS **2022-1**, 3 (2022) .
- 4) European Chemicals Agency: "ANNEX XV RESTRICTION REPORT" (2023) .
- 5) EUROPEAN COMMISSION: COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT (2020) .
- 6) A. Rotander, A. Karrman, L. M. Toms, M. Kay, J. F. Mueller, M. J. Gomez Ramos : *Environ Sci Technol*, **49**, 2434, (2015) .
- 7) K. A. Barzen-Hanson, S. C. Roberts, S. Choyke : *Environ Sci Technol*, **51**, 2047, (2017) .
- 8) E. M. Sunderland, X. C. Hu, C. Dassuncao, A. K. Tokranov, C. C. Wagner, J. G. Allen : *J Expo Sci Environ Epidemiol*, **29**, 131, (2019) .
- 9) A. Rotander, L. M. Toms, L. Aylward, M. Kay, J. F. Mueller : *Environ Int*, **82**, 28 (2015) .
- 10) D. B. Leary, M. Takazawa, K. Kannan, N. Khalil : *J Occup Environ Med*, **62**, 52 (2020) .
- 11) 埼玉県 環境部 水環境課: "県内河川における有機フッ素化合物 (PFOS及びPFOA) の測定結果 (令和6年2月7日)" (2024) .
- 12) 環境省: 環水大発第2005281号・環水大士発第2005282号, "水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について" (2020) .

著者略歴

2018年3月 中部大学 大学院 応用生物学研究科 修了 博士 (応用生物学)
 2018年4月 ニューヨーク州立衛生研究所 ポスドクフェロー
 2019年8月 国土交通省 土木研究所 水環境研究グループ ポスドクフェロー
 2022年4月 埼玉県 環境部 環境科学国際センター 土壌・地下水・地盤担当 技師
 2024年4月 埼玉県 環境部 環境科学国際センター 土壌・地下水・地盤担当 主任, 現職

〈受賞歴〉

2016年10月 The 9th International PCB Workshop, Special Award, Quantitative and qualitative analysis of halogenated organic compounds unintentionally generated in a wastewater treatment plant
 2017年1月 中部大学, 平成28年度中部大学学長表彰
 2022年3月 (公社) 日本水環境学会, 第56回日本水環境学会年会学生ポスター発表賞, 優秀賞, 活性汚泥を用いた回分式実験による前駆体N-EtFOSEからのPFOS生成挙動の検討
 2023年6月 (一社) 日本環境化学会, 第29回環境化学論文賞, Contamination Levels, Monthly Variations, and Predictions of Neonicotinoid Pesticides in Surface Water of Gifu- Prefecture in Japan
 2024年3月 令和5年度埼玉県環境科学国際センター表彰, 植樹帯土壌等の除草剤成分調査

〈研究領域〉

環境汚染物質の分析法開発と環境モニタリング
 GISを用いた環境汚染拡散解析