

日本人の血液中パーフルオロオクタンスルホン酸濃度 Levels of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other related compounds in the blood of Japanese

益永茂樹 (横浜国大・環境情報研究院) 土井陸雄 (横浜市大・医学部)
中西準子 (産総研・化学物質リスク管理研究センター、横浜国大・環境情報研究院)
Kurunthachalam Kannan・John P. Giesy (ミシガン州立大学)

Shigeki Masunaga¹, Kurunthachalam Kannan², Rikuo Doi³, Junko Nakanishi^{1, 4}
and John P. Giesy²

¹) Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National
University. ²) National Food Safety and Toxicology Center, Michigan State
University. ³) Department of Hygiene, School of Medicine, Yokohama City
University. ⁴) Research Center for Chemical Risk Management, National
Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. 緒言

有機フッ素化合物は広く使用されているにもかかわらず汚染状況は明らかになって来なかった。近年になり、Olsen *et al.*¹⁾はフッ素化合物製造工場従業員の血清中にパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とパーフルオロオクタン酸 (PFOA) を検出した。また、Hansen *et al.*²⁾は米国の一般人血清中の PFOS、PFOA、パーフルオロオクタンスルホンアミド (PFOSA) 及びパーフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHS) 濃度を報告した。さらに、世界各地の野生生物におけるこれらの化合物の濃度も報告された^{3, 4, 5)}。これらの報告から、4 種のうち PFOS が最も高い濃度で存在し、人ばかりでなく野生生物にまで汚染が広がっていることが示された。これらのフッ素化合物は界面活性剤や防汚剤の原料として利用されており、日常製品としても使用されている。悪影響が生じている可能性は低いものの、その曝露原因には不明な点が多い。また、PFOS の最大の生産会社 (米国) は、生物の汚染の判明を受けて最近その生産を中止した。米国ではフッ素系界面活性剤や防汚剤の生産は PFOS 誘導体を中心であるのに対し、日本では PFOA 誘導体である。そこで、本研究では、これまでほとんど報告例のない日本人の血液中 PFOS、PFOSA、PFOA 濃度を測定し、米国の報告との比較を試みた。

2. 調査方法

人の血液採取を含む調査計画は横浜市立大学医学部の倫理委員会において承認を得た。

血液試料：横浜国大と横浜市大から血液提供者を募った。従って、提供者のほとんどは両大学の学生と職員である。2001 年 3 月 6 日に神奈川県予防医学協会において腕の静脈から 10ml の血液を Vacutainer (Becton Dickinson 社製) に採取した。血液は無処理のまま分析まで冷蔵した。

分析方法：分析は Hansen *et al.*²⁾に従った。全血 1ml に 5 µl の内部標準、1 ml の 0.5 M テトラブチルアンモニウム溶液 (pH 10)、2 ml の 0.25 M 炭酸ナトリウム緩衝液、及び 5 ml のメチル-t-ブチルエーテル (MTBE) を加え 20 分間攪拌した。遠心分離により MTBE 層を分離し、さらに MTBE で 2 回抽出した。抽出液を合わせ窒素気流下で濃縮した。メタノール 0.5ml を加え 30 秒間攪拌し、0.2 µm のフィルターでろ過して分析試料とした。10 µl の試料を C₁₈ カラム付きの LC-MS/MS (Agilent HP1100-Micromass Quattro II) で分析した。移動相は 2mM 酢酸アンモニウム / メタノールでグラジエントした。検出は大気圧エレクトロスプレー、陰イオンモードで行った。

Perfluorooctane sulfonate (PFOS)	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -SO ₃ ⁻
Perfluorohexane sulfonate (PFHS)	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -SO ₃ ⁻
Perfluorooctanesulfonylamide (PFOSA)	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -SO ₂ -NH ₂
Perfluorooctanoic acid (PFOA)	CF ₃ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -CF ₂ -COOH

図 1 PFOS 及び類似化合物の構造

3. 結果と考察

日本人 24 名とアジアからの留学生 2 名(日本滞在年数=4 年程度)を含む計 26 名の血液を分析した。PFOS と PFOSA 濃度は、それぞれ 2.0 ~ 20.2 と <1.3 ~ 4.8 ng/ml 全血であった。PFOA 濃度はすべて定量限界(3.35 ng/ml 全血)以下であった。結果を表 1 に、濃度の分布を図 2 に示す。PFOS の算術平均と幾何平均は、それぞれ 8.1 と 6.9 ng/ml であった。女性の平均値は男性よりやや高かったが、相違は有意でなかった。PFOS 濃度は加齢によりやや上昇する傾向が見られ、全データに対し相関係数=0.47、傾き=0.169 (p=0.016)であった(図 3)。PFOS と PFOSA 濃度の間に相関はなかった。

Hansen *et al.*²⁾は米国で 65 人の血清を分析した。それによれば、PFOS 濃度は 6.7 ~ 81.5 (平均 28.4) ng/ml 血清である。比較のため、本研究の結果を血清当りに換算した。人の血液の血清と血球の体積はほぼ半分ずつなので、2 倍すれば血清当りとなる。しかし、これは対象化合物が血球にほとんど存在しない場合で、存在すれば過剰見積もりとなる。今回の算術平均値 8.1ng/ml 全血は 16.2ng/ml 血清となり、Hansen *et al.*²⁾のほぼ半分である。このことは、日本人の PFOS 曝露が米国人より低いことを示す。他方、PFOS の生産がない日本でも曝露があることを示しており、輸入製品の影響、あるいは、地球規模での汚染の可能性を示唆する。PFOS は脂肪蓄積性ではなく、曝露経路については更に研究が必要である。今回の試料は年齢や職業に偏りがあり、日本人を代表するものではないが、日本人の PFOS 汚染の一端を明らかにした最初の報告である。

表 1 日本人全血中の PFOS、PFOSA 及び PFOA 濃度*

化合物 濃度範囲(全試料)	PFOS (ng/ml)		PFOSA (ng/ml)**	
	算術平均	幾何平均	算術平均	幾何平均
濃度範囲(全試料)	2.0 ~ 20.2 (n=26)		<1.28 ~ 4.8 (n=24)	
全試料	8.1 (n=26)	6.9 (n=26)	1.7 (n=24)***	1.2 (n=24)***
日本人のみ	8.4 (n=24)	7.3 (n=24)	1.8 (n=22)***	1.3 (n=22)***
日本人男性のみ	7.0 (n=13)	6.2 (n=13)	1.8 (n=13)***	1.3 (n=13)***
日本人女性のみ	10.1 (n=11)	8.7 (n=11)	1.8 (n=9)***	1.4 (n=9)***

* PFOA は全ての試料で定量限界(3.35 ng/ml)以下であった。 ** 定量限界は 1.28 ng/ml。

*** 定量限界以下の試料については、定量限界値の 1/2 (0.64 ng/ml) を用いて平均値を算出した。

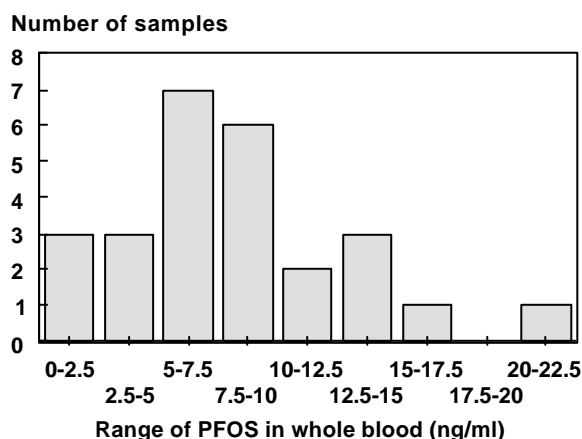


図 2 PFOS の血中濃度の分布(全試料)

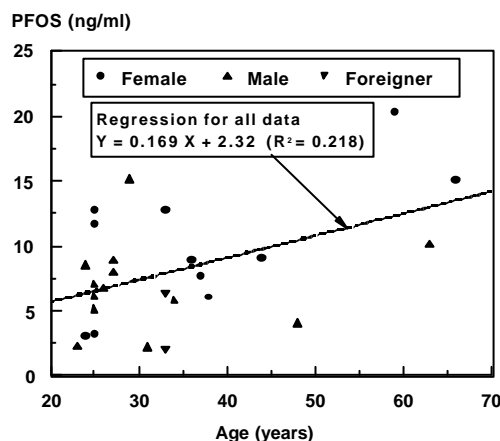


図 3 血中 PFOS 濃度と年齢の関係

謝辞：血液の採取に協力して下さった方々に感謝します。また、本研究は文部科学省革新的技術開発研究推進補助金(課題番号 12323)の支援を受けて行いました。ここに謝意を表します。

引用文献：1) Olsen, G.W. *et al.* (2000) *Drug Chem. Toxicol.* 23, 603-620. 2) Hansen, K.J. *et al.* (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 766-770. 3) Giesy, J.P & Kannan, K. (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 1339-1342. 4) Kannan, K. *et al.* (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 1593-1598. 5) Kannan, K. *et al.* (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 3065-3070.

キーワード：フッ素化合物、防汚剤、パーフルオロオクタンスルホン酸、日本人、血液