

# PFAS汚染とバイオモニタリング、 そこから見る健康リスクについて

はらだ こうじ  
原田 浩二  
京都大学

ふじい ゆきこ  
藤井 由希子  
第一薬科大学

## 1. PFASとは

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) は完全にフッ素化されたメチル基 (CF<sub>3</sub>) またはメチレン基 (-CF<sub>2</sub>-) の Perfluoroalkyl chainを持つ化学物質を示すものである<sup>1)</sup>。OECDの2018年報告書では4,700種類以上とされたが、上記の新たな定義ではさらに対象が増えるものである(図1)。これらはそれぞれの物質の特性に応じて種々の利用がある。

PFASは“Forever chemicals”(永遠の化学物質)と呼ばれている。Perfluoroalkyl chain以外の部位は分解、代謝を受けるが、最終産物としてペルフルオロアルキル酸(PFAAs)になりうるためである。PFAAsはそれ以上の分解を極めて受けにくいいため、環境に残留すると考えられる。そのため、まとめてPFASとして評価、管理の対象とされている。

PFAAsのなかでも、いくつかのものが難分解性に加えて生物蓄積性が高く、環境

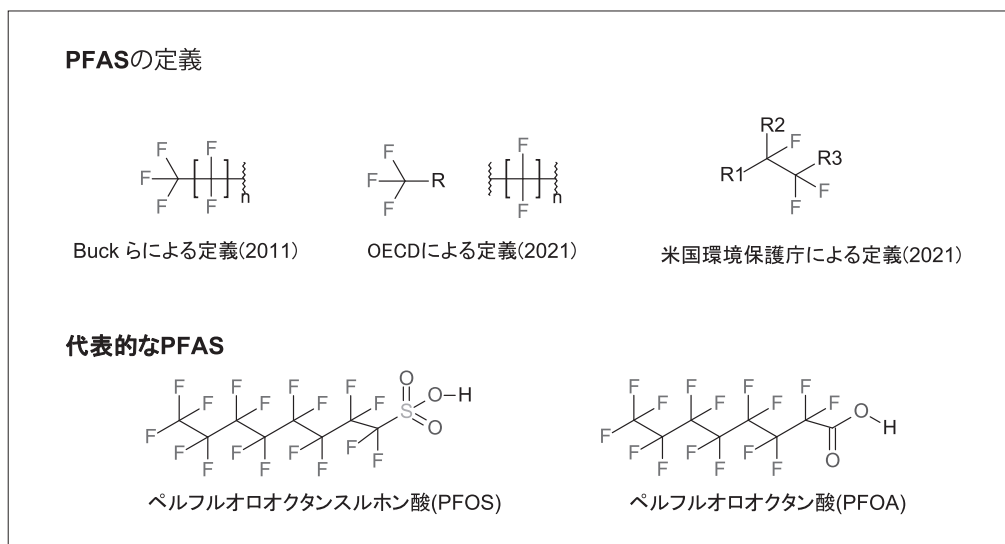


図1 PFASの化学構造と定義

汚染の問題が大きくなっている。ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) はこれまでもっとも調査、研究が行われてきたPFASである (図1)。PFOSは撥水・撥油剤 (代表的な製品に3M社のスコッチガード) の構成原料、泡消火剤などに用いられ、PFOAはフッ素樹脂の製造工程での使用のほか、PFASの副生成物として含まれる。それらの製造、使用、廃棄の過程により、環境へ放出されてきた。

PFOS、PFOAの商業的な開発は1940年代から始まった。3M社、デュポン社が動物実験や従業員の疫学研究を行い、有害性についての懸念を持っていたことが米国環境保護庁 (USEPA)、住民による集団訴訟における裁判所への提出文書から判明している<sup>2)</sup>。3M社は2000年5月にPFOS、PFOAの製造を2002年までに自主的に廃止することを発表した。難分解性、生物蓄積性があることが主とした理由であったが、上記の有害性の懸念も判断に働いたと考えられる。ここから、新たな環境問題として、社会、学界に認識されはじめた。

## 2. PFAS汚染の広がり

PFASのうち、3M社が主に製造してきたPFOS、PFOAがどれだけ環境に広がっていたかの調査は徐々ににはじまった。2002年より京都大学などの研究チームでは水質調査を全国規模で行った<sup>3)</sup>。PFOS、PFOAは都市部に近い河川で高く検出され、東京の多摩川や大阪の淀川が代表的であり、その流域にある下水処理場の放流口で最大値を示した。多摩川 (東京・神奈川の都県境) ではPFOSが高く、淀川 (大阪) などではPFOAが高かった。関連しうる排出源として在日米軍横田基地、ダイキン工業淀川事業所などが考えられた。

2000年の3M社のPFOS、PFOA製造廃

止や、USEPAのフッ素樹脂メーカーへの自主的取り組みの呼びかけ、ストックホルム条約での規制を経て、新規製造、使用がほぼなくなったと考えられた。例えば河川水中のPFOS、PFOA濃度の減少は見られた。

一方でPFOS、PFOAは土壌への吸着性を示し、周辺への地下水へ徐々に浸透していくと考えられている。フッ素化学工場、泡消火剤を使用する空港、基地周辺での汚染事例は数多く報告され、地下水を通じて水道水を汚染した事例があった<sup>4,5)</sup>。米国での最近の推計では57,412カ所もの泡消火剤による潜在的汚染があるとされ、米軍関連施設で3,493カ所が指摘され<sup>6)</sup>、地下水がUSEPAの水道水の2016年生涯健康勧告値であるPFOS、PFOA合計濃度70 ng/Lを超える箇所が多く含まれる。

国内では2016年に沖縄県企業局は水道水のPFOS、PFOAを測定し、USEPAの水道水の健康勧告値を超える濃度を検出したことを公表した。北谷浄水場の取水源は在日米軍嘉手納基地に隣接していた。それまで、日本国内ではPFAS問題が大きく意識されていなかったなか、PFASの汚染が、3Mの自主的廃止やストックホルム条約による禁止の後も残存していることを示した。また大阪府摂津市近傍の地下水にも、高濃度のPFOAが残留していることがわかった<sup>7)</sup>。

汚染が生じうる施設としては上述のように、泡消火剤の使用がある空港、基地、フッ素樹脂製造、加工を行う施設、メッキ、半導体製造工場などがありえる。またそれらの廃棄物を受け入れる可能性がある最終処分場も留意すべきである<sup>8)</sup>。実際に、沖縄県沖縄市では最終処分場を上流に持つ河川で高濃度のPFASが検出される事例がある。その際のPFASの組成は使用されたものに含まれるPFASの組成をおおよそ反映するため、汚染源の特定の手がかりにもなりうる。

### 3. PFAS曝露と ヒトバイオモニタリング

PFAS曝露経路の一つは水道水である。2000年代では都市部の水道水にはPFOS、PFOAが10~50 ng/Lほどで検出されていた<sup>4)</sup>。大気からの曝露は一般的には少ないものの、フッ素化学工場の近傍では主要な曝露源となっていた<sup>9)</sup>。食品からの摂取も基礎となる曝露源であると思われた<sup>10)</sup>。家庭でのハウスダストにもPFASは検出されており、日用品を通じた曝露も想定される<sup>11)</sup>。

多様な曝露経路を総合して評価するために血液や尿などを用いたバイオモニタリングが有用である。PFOSやPFOAは生体内半減期が数年以上あり、長期に残留する性質から、血中濃度は信頼性のある指標である。例えば、2003年から2004年に国内10地点の住民の血中PFOS、PFOA濃度を測定したが、PFOAが特に関西の調査地で高いことを示し、水道水などの影響を明らかにすることができた<sup>12)</sup>。また3M社の製造廃止以降、特異的な汚染がない地域では

PFOS、PFOA濃度が低下してきたこともわかり<sup>13)</sup>、環境対策を行った効果で実際に地域の曝露レベルを下げることを評価するためにも有用である。

しかしながらPFASが残留している地域では曝露レベルは低下していなかった<sup>14)</sup>。前述の沖縄県中部の北谷浄水場ではPFOS濃度が高く、その浄水は40万人を超える地域に配水されていた。2019年に宜野湾市住民からの調査の要望があり、血中濃度の分析を行った。平均血漿中PFOS濃度は13.9 ng/mLであり、さらに類縁物質のペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) は16.3 ng/mLであった。PFOSと同等であり、近年では特異な高濃度であった。この後、2022年に市民によりさらに調査が拡大され、その化学分析に協力した<sup>15)</sup>。県内6市町村、387名の分析結果、2019年の宜野湾市と同様に北谷浄水場の配水域、その他の水道水中PFASが高かった自治体でPFOS、PFOAが平均10~14 ng/mLと高い血漿中濃度が検出された。水道水を浄水器なしで使用する住民ではより高く、水道水が要因

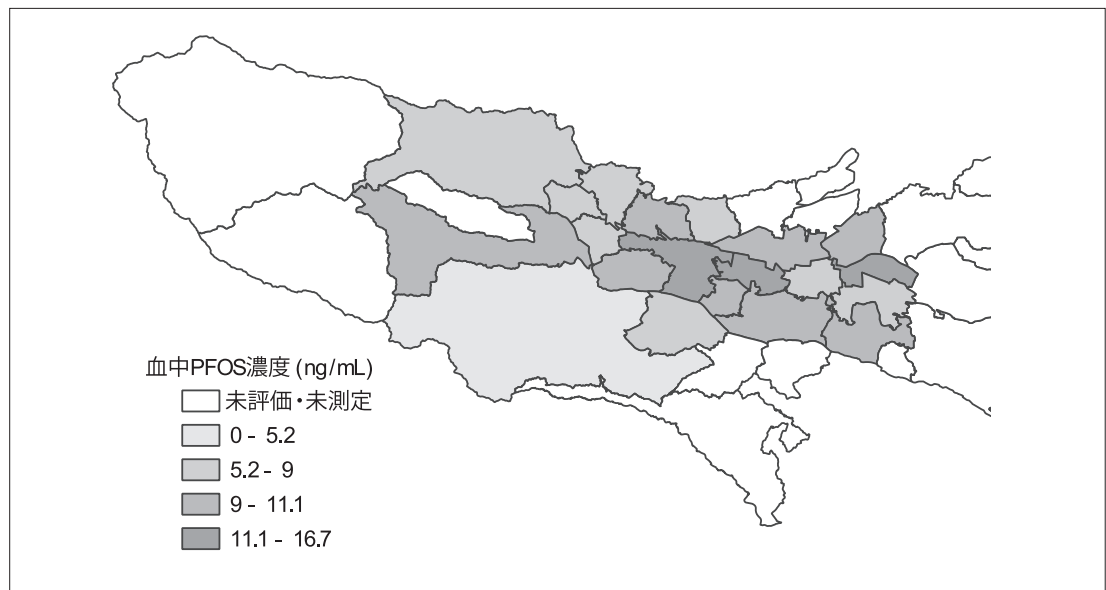


図2 東京都多摩地区での血漿値中PFOS濃度 (ng/mL) の自治体別平均値。調査で自治体ごとに10名を超える参加者があった地域のみ色分けしている。白色はデータなし(0)と扱っている。

であった。

東京都多摩地区でも水道水中PFOS濃度が高く、2022年から2023年にかけて市民らによるバイオモニタリング調査が行われた。このうち、国分寺市の住民で平均血漿中濃度がPFOS 16.7 ng/mL、PFHxS 17.7 ng/mLで検出されている。また周辺の自治体でも汚染が特でない地域より2～3倍の濃度となっていた（図2）。

また前述した大阪府摂津市のダイキン工業の周辺でPFOAが地下水、土壤に高濃度で検出されている。他の地域とは異なり、水道水への汚染はないが、農作物のPFOA濃度が高いことが明らかになった。自家消費している農家住民の血液にはPFOAが100 ng/mLを上回る方もおり、水の問題にとどまらないことを示した。

#### 4. 健康リスクとの関係

PFASと健康リスクとの関わりを判断する指標は、水道水の暫定目標値などがある。USEPAは2016年にPFOS、PFOA合計値として70 ng/Lを公表した。これは実験動物（ラットまたはマウス）での新生仔の成長抑制を指標として算出されたものである。2020年には厚生労働省、環境省の水道水暫定目標値、公共用水域暫定指針値50 ng/Lがそれぞれ発表されたが、同様の指標から算出されている。その後2022年6月にUSEPAは新たな勧告値を発表し、PFOS 0.02 ng/L、PFOA 0.004 ng/Lとした。これは種々の疫学研究による健康影響をもとに算出したものであり、実験動物より低濃度でも影響があったことを考慮している。特に二種混合ワクチン接種後の抗体誘導の抑制<sup>16)</sup>をもっとも低濃度の影響としているが、それ以外の影響においても1 ng/Lを優に下回る。そして健康影響を予防するには極微量でも避けるべきとした。2023年3月には法的基準案(Maximum Contaminant

Level)として4 ng/Lが提案されたが、これは分析定量下限をもとに設定されたものであり、健康リスクが予防できると保証していないことは留意すべきである。

血液中のPFAS濃度をもとにした勧告は、ドイツ環境庁のHBM-IIではPFOS 20 ng/mL、PFOA 10 ng/mL（妊娠可能年齢女性ではそれぞれ半分の濃度）<sup>17)</sup>、米国科学・工学・医学アカデミーは7種のPFASの合計値で20 ng/mLを超えないこと<sup>18)</sup>、としたものがある。これらは種々の研究結果から、脂質異常症、甲状腺ホルモン疾患、出生児体重の低下、妊娠高血圧症候群、腎臓がんのリスク上昇の可能性があるとしている。ドイツHBM-IIでは目標値を超える場合に、曝露低減と住民へのカウンセリングの提供の必要があるとしている。さらに米国アカデミーの臨床ガイダンスでは、患者個人への注意深い診察、検査を推奨している。沖縄、東京、大阪の調査地域ではこの指標を超える血中濃度が数割で見られることは、相当数の住民について健康リスクが懸念されることを示している。

#### 5. 今後の課題

以上は筆者らが関わった事例を中心とした紹介である。またこのところ、PFASが公共用水域、地下水の暫定指針値を超えていたことが各地で発見されてきている。公共用水域で網羅的な調査がなされているわけではなく、また水道水のPFAS測定も義務ではない。早期に汚染箇所を同定するためには行政、事業者の相互の協力のもとでPFASの使用実績のある事業所などを把握していく必要があるだろう。またPFASの汚染状況、その対策について国民に説明し、住民の不安とニーズに対応する必要があると考える。

本邦で法的な基準は策定されていない。

また疫学研究は小児を対象としたものがほとんどであり、また曝露レベルが低い集団での調査となっている。日本からの知見の創出が科学立国として期待される。

#### 参考文献

- 1) OECD (2021) Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance.
- 2) EWG (2019) For decades, polluters knew PFAS chemicals were dangerous but hid risks from public. <https://www.ewg.org/research/decades-polluters-knew-pfas-chemicals-were-dangerous-hid-risks-public>
- 3) Saito et al. (2004) Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J Occup Health* 46:49-59; Harada et al. (2003) Perfluorooctane sulfonate contamination of drinking water in the Tama River, Japan: estimated effects on resident serum levels. *Bull Environ Contam Toxicol* 71:31-6.
- 4) Moody et al. (2003) Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *Journal of Environmental Monitoring*, 5 (2) , 341-345.
- 5) Shin et al. (2011) Environmental fate and transport modeling for perfluorooctanoic acid emitted from the Washington Works Facility in West Virginia. *Environ Sci Technol*. 45 (4) :1435-42.
- 6) Salvatore et al. (2022) Presumptive Contamination: A New Approach to PFAS Contamination Based on Likely Sources. *Environmental Science & Technology Letters*, 9 (11) , 983-990.
- 7) Shiwaku et al. (2016) Spatial and temporal trends in perfluorooctanoic and perfluorohexanoic acid in well, surface, and tap water around a fluoropolymer plant in Osaka, Japan. *Chemosphere* 164:603-10.
- 8) 遠藤和人, 尾形有香. 最終処分場からの PFASs, PCNs の長期的な排出予測に向けて. *廃棄物資源循環学会誌* 32 (1) , 50-62, 2021.
- 9) Niisoe et al. (2010) Long-Term Simulation of Human Exposure to Atmospheric Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanoate (PFO) in the Osaka Urban Area, Japan. *Environ Sci Technol* 44:7852-7.
- 10) Kärman et al. (2009) Relationship between dietary exposure and serum perfluorochemical (PFC) levels-a case study. *Environ Int* 35:712-7.
- 11) 製品評価技術基盤機構. (2019) 製品含有化学物質のリスク評価 ペルフルオロオクタノ酸. [https://www.nite.go.jp/chem/risk/products\\_risk-PFOA\\_jp\\_full.pdf](https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf)
- 12) Harada et al. (2007) Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in Japan. *Chemosphere* 66:293-301.
- 13) Harada et al. (2010) Levels of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid in female serum samples from Japan in 2008, Korea in 1994-2008 and Vietnam in 2007-2008. *Chemosphere* 79: 314-319.
- 14) 小泉昭夫・原田浩二 (2020) 沖縄の米軍基地周辺の有機フッ素化合物による環境汚染. *環境と公害* 50 (2) 52-57.
- 15) 原田浩二・呂兆卿 (2023) ペル・ポリフルオロアルキル物質による汚染地域 (沖縄、大阪摂津、東京多摩) でのヒトバイオモニタリング. 第2回 環境化学物質3学会合同大会. TH-D1-1.
- 16) Grandjean et al. (2012) . Serum vaccine antibody concentrations in children exposed to perfluorinated compounds. *JAMA* 307 (4) : 391-397.
- 17) Schümann M, et al. *Regul Toxicol Pharmacol* 2021;121:104868.
- 18) National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. *Guidance on PFAS Exposure, Testing, and Clinical Follow-Up*. 2022. Washington, DC: The National Academies Press. <https://doi.org/10.17226/26156>.