

## 3 1. 食品中における PFAS 汚染の実態調査

○江川 真文、辻村 和也（長崎県環境保健研究センター）

### 【研究目的及び必要性】

PFOA、PFOS や PFHxS に代表される PFAS は、界面活性剤、泡状消火剤、撥水剤、塗料等、様々な用途で使用されてきた。一方、現在、PFAS は、化学的に安定で環境中への残留性が高いことに加え、人への健康影響が指摘されており、PFOS は 2010 年、PFOA は 2021 年、PFHxS は 2023 年に、化審法による第一種特定化学物質に指定され、その製造及び輸入が原則禁止される等、国内外において規制が進んでいる。

また、2024 年 6 月には、内閣府が設置する食品安全委員会において、PFAS に関する評価書<sup>1)</sup>が公表され、耐用一日摂取量（TDI）が示されるものの、「PFAS にばく露され得る媒体（飲料水、食品等）における濃度分布に関するデータの収集を早急に進め、こうした調査結果等をもとに、高い濃度が検出された媒体に対する対応を進めることが必要である」との課題が示されており、食品中における PFAS 汚染の実態調査は急務と言える。

PFAS への曝露は、主に食事からの摂取と考えられている<sup>1)</sup>。中でも、魚介類に PFOS や PFOA が多く含まれているとの調査報告（H24～26 年度農林水産省調査、東京・大阪・名古屋・福岡）<sup>1)</sup>がある。

そこで、本研究では、食品（特に魚介類）に残留する PFAS の分析法を検討・確立し、食品中における PFAS 汚染の実態調査を行うことを目的とした。

### 【研究計画】

#### 1. 分析法の検討とその性能評価

前処理法を含む LC/MS/MS を用いた分析法の検討を行う。検討した分析法について、赤身魚としてブリ、白身魚としてマダイを用いた分析法の性能評価を実施した。

#### 2. 実態調査

確立した分析法を用いて、長崎県内に流通する魚介類 11 種類を選定し、PFAS 含有量の調査を行った。

### 【実施内容・結果】

#### 1. LC/MS/MS の分析法の検討

PFOS、PFOA 及び PFHxS の標準品は、富士フイルム和光純薬株式会社製を用いた。最終試料の溶媒に使用するメタノール及び超純水は、富士フイルム和光純薬株式会社製（PFAS 用）を用いた。前処理で使用するギ酸、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウムは、富士フイルム

また、前処理法は、アメリカ食品医薬品局(FDA)<sup>2)</sup>が公表している QuEChERS 法を参考に、図 1 のように実施した。その結果、図 2、3 のようにマトリックスによる妨害のない良好なクロマトグラムが得られた。

MS/MSパラメータ					
化合物	Q1/Q3 (定量) ( <i>m/z</i> )	Q1/Q3 (確認) ( <i>m/z</i> )	フラグメン ター電圧 (V)	CE (eV) 定量	CE (eV) 確認
PFOS	498.9/79.8	498.9/99.0	180	48	48
PFOA	413.0/369.0	413.0/169.0	87	6	18
PFHxS	398.9/79.9	398.9/98.9	180	48	42

図 1 前処理法

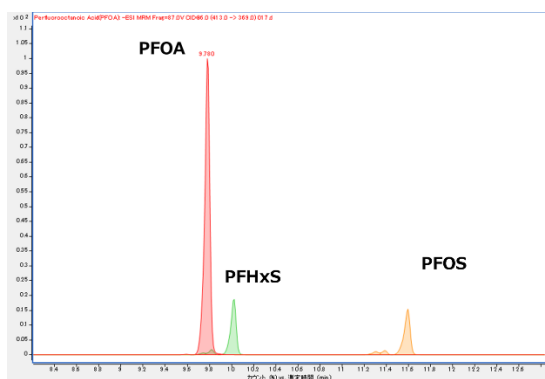


図 2 添加回収時の MRM クロマトグラム  
(※最終試料中濃度が 1000 ng/kg となるよう添加)

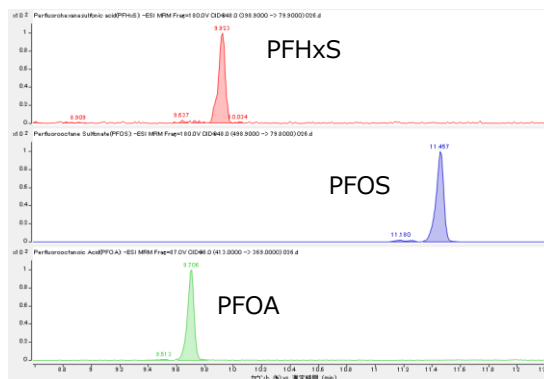


図 3 サンプル(ブリ)の MRM クロマトグラム

## 2. 分析法の性能評価

確立した分析法について、赤身魚としてブリ、白身魚としてマダイを用いて、分析法の妥当性確認に関するガイドライン（令和元年 10 月、農林水産省）を参考に性能評価を実施した。検出限界（LOD）及び定量下限（LOQ）を求めるため、最終試料中濃度が 10 ng/kg となるように添加し、前処理を含めた一連の分析を行った（n=7）。検量線は、0.05～40 ng/mL（6 点）による絶対検量線を作成した。また、真度、併行相対標準偏差及び室内再現標準偏差を求めるため、最終試料中濃度が 1000 ng/kg となるよう添加し、前処理を含めた一連の分析（n=7）を 3 日間繰り返し行った。なお、添加濃度については、今後の健康リスク評価等を考慮し、食品安全委員会が提示した TDI (20 ng/kg 体重/日) 相当濃度（仮に、体重 50 kg の人が毎日 500 g のものを摂取する場合、食品中の濃度は 2000 ng/kg）の半分の濃度を一つの基準として設定した。

LOD 及び LOQ の評価を行ったところ、表 2 の結果が得られたことから、LOD を 5 ng/kg、LOQ を 10 ng/kg と設定した。LOD 及び LOQ については、健康への影響が生じる可能性を検証するためにも、可能な限り低い濃度まで測定することが分析性能に求められるが、本分析法は農林水産省が求める分析性能（定量限界：コメを含む穀物 20 ng/kg、それ以外の食品 40 ng/kg）<sup>3)</sup>を満たしていた。検量線についても、図 4 のような結果が得られ、相関係数  $r$  が 0.995 以上を満たす結果が得られ、同じく農林水産省が求める分析性能<sup>3)</sup>を満たしていた。また、真度、併行相対標準偏差及び室内再現標準偏差の評価を行ったところ、表 3 の結果が得られたことから、本分析法は、実態調査において適用可能な性能を持つと判断された。

表 2 検出限界及び定量下限

	ブリ（赤身魚）			マダイ（白身魚）		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
標準偏差	0.692	0.455	0.248	0.715	0.691	0.411
LOD (ng/kg)	2.69	1.77	0.96	2.78	2.69	1.6
LOQ (ng/kg)	6.92	4.55	2.48	7.15	6.91	4.11

表 3 真度、併行相対標準偏差及び室内再現標準偏差

	ブリ（赤身魚）			マダイ（白身魚）		
	PFOS	PFOA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFHxS
真度 (%)	80.8	67.4	78.7	86.3	68.7	81.7
併行相対標準偏差 (%)	1.78	3.45	1.71	2.85	2.39	2.28
室内再現標準偏差 (%)	6.08	4.57	4.08	3.74	4.72	6.16

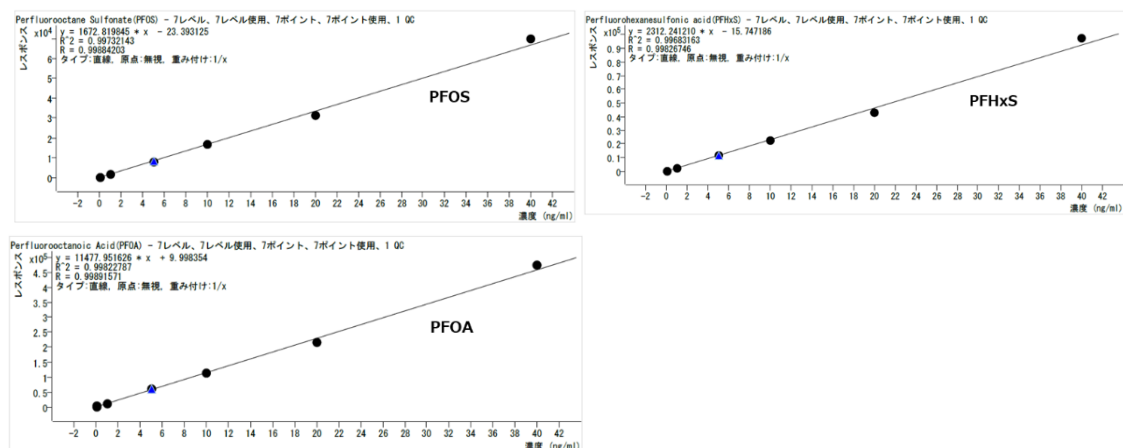


図4 検量線

### 3. 実態調査

赤身魚、白身魚を中心に長崎県内に流通する魚介類 11 種（ブリ、アジ、サンマ、マダイ、サーモン、イカ、ヒラメ、マグロ、サバ、イワシ、ヒラス）の合計 60 検体を対象に調査した。

長崎県内に流通する魚介類における PFOS、PFOA 及び PFHxS の汚染実態調査の結果を表 4 に示す。まず、丸魚として購入した検体のうち、同じ魚種間で丸魚としての重量と PFAS 濃度の関係性を調べたところ、明確な相関は見られなかった。

各 PFAS の検出率では、60 検体中、PFOS は 54 検体（検出率 90.0%）で、PFOA は 41 検体（検出率 68.3%）と高頻度に検出された一方、PFHxS は 2 検体（検出率 3.3%）で検出率は低かった。各 PFAS の中で最も濃度が高かった検体として、PFOS はサバの 1174 ng/kg、PFOA はイカの 141 ng/kg、PFHxS はマグロの 13.4 ng/kg であった。

食品安全委員会が設定した耐用一日摂取量(TDI)では、PFOS、PFOA 共に、20 ng/kg 体重/日と設定されている。今回最も PFOS 濃度が高かったサバを、体重 50 kg の人が毎日摂取し続けたと想定した場合、TDI に基づく試算では、1 日あたり約 851.8g までの摂取であれば

表4 PFAS 汚染の実態調査結果

品名	検体数	PFOS (ng/kg)				PFOA (ng/kg)				PFHxS (ng/kg)			
		検出数	平均値	最小値	最大値	検出数	平均値	最小値	最大値	検出数	平均値	最小値	最大値
ブリ	8	8	258	21.2	820	5	11.8	ND	36.7	1	5.69	ND	10.5
アジ	10	10	243	146	420	10	11.7	<10	18.6	0	5.00	ND	ND
サンマ	6	6	50.4	22.5	81.8	6	12.8	<10	20.5	0	5.00	ND	ND
マダイ	8	5	15.1	ND	65.5	1	5.63	ND	<10	0	5.00	ND	ND
サーモン	3	0	5.00	ND	ND	0	5.00	ND	ND	0	5.00	ND	ND
イカ	5	5	218	106	257	1	32.2	ND	141	0	5.00	ND	ND
ヒラメ	2	2	121	118	124	1	7.50	ND	ND	0	5.00	ND	ND
マグロ	4	4	311	236	398	3	10.0	ND	14.9	1	7.1	ND	13.4
サバ	5	5	694	508	1174	5	13.8	10.2	17.2	0	5.00	ND	ND
イワシ	8	8	48.4	25.3	113	8	24.3	16.8	35.7	0	5.00	ND	ND
ヒラス	1	1	33.5	33.5	33.5	1	10	<10	<10	0	5	ND	ND

※平均値：NDの場合は、5 ng/kg、<10の場合は、10 ng/kgとして計算

健康への影響はないと考えられる。一方、総務省が実施している家計調査では、長崎市における令和3～5年の1世帯当たりの1年間の平均のサバの購入量は、820 g（52都市中17位）<sup>4)</sup>であり、これは1日当たりに換算するとごく少量である。したがって、約851.8 gという量を毎日摂取するということは、通常の食生活では現実的ではなく、過剰摂取の可能性は極めて低いと考えられる。このことから、今回の調査結果からは、健康に影響を及ぼす可能性は低いと判断された。

**【考察と今後の課題】**

今回、魚介類におけるPFASの分析法の検討を行い、食品安全委員会が示した課題解決に向けた実態調査に適用可能な分析法を確立した。

また、確立した手法による実態調査においては、長崎県内に流通する魚介類（11種、60検体）のPFAS濃度を初めて明らかにした。その結果、本調査結果及びTDIに基づくリスク評価の試算においては、健康に影響を及ぼす含有濃度ではないことが示された。

しかしながら、本調査において個体や種によるPFAS濃度のばらつきが大きかったことを考慮すると、より精度の高い健康リスク評価を進めるためには、魚種、産地、脂肪量などの要因等も考慮しつつ、更なるデータの蓄積が必要と考える。

今後は、本研究で確立した分析法のラボ間バリデーションの実施と、引き続き、農産物等を含めた食品のPFAS汚染の実態調査に取り組んでいきたい。

**【参考文献】**

- 1) 食品安全委員会、評価書 有機フッ素化合物（PFAS）（2024年6月）
- 2) METHOD NUMBER:C-010.02、Determination of 16 Per and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Processed Food using Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry (LC-MS/MS)（2021）
- 3) 農産物中のPFOS、PFOA、PFHxS、PFNAの分析法、農林水産省消費・安全局（2024年8月）
- 4) 総務省統計局ホームページ  
(<https://www.stat.go.jp/data/kakei/rank/backnumber.html>)

**【経費使途明細】**

使 途	金 額
PFAS 混合標準液	116,160 円
分析カラム	89,925 円
MS チューニング液	34,485 円
前処理消耗品	57,420 円
振込手数料	550 円
利息	-364 円
合 計	298,176 円
大同生命厚生事業団助成金	300,000 円

大同生命厚生事業団へ 1,824 円を返還。