

リン脂質二重膜に吸着された有機フッ素化合物の膜内分布

産業技術総合研究所 臼田初穂

1. Introduction

有機フッ素化合物 (PFAS) は工業的に有用でありながら有害なものもあり、無害で有用な PFAS 設計のためにその物性理解が急務となっている。PFAS 単独の特異な物性については SDA(stratified-dipole arrays)理論という統一的理解があるが、この理論はまだその他の物質との相互作用には拡張されていない。しかし、PFAS が持つ細胞毒性等は他の物質との相互作用を明らかにしなければ予測不可能である。特に、リン脂質二重膜に吸着された PFAS の膜内部分については明らかにされていない。そこで本研究では、細胞膜と同様の構造を持つベシクルと PFAS の相互作用を調べる。PFAS と他の物質の相互作用を調べることで、ベシクルを PFAS 吸着材として開発することにも貢献する。

本研究は、最近日本でも指針値超過が頻繁に報道されている PFAS を研究対象としており、その生体内動態の解明と吸着材開発は喫緊の課題である。PFAS は「永遠の化学物質」と呼ばれるほど難分解性であり、生体内に蓄積されていることが知られている。本研究により、PFAS の膜内分布が明らかになることで、どのような官能基を持つ生体膜構成分子のそばに蓄積されやすいのか類推が可能となる。また、PFAS に汚染された水を飲料水として摂取できるようにするには PFAS 吸着材の開発が不可欠である。PFAS 吸着材として現在利用されている活性炭は、原水中 PFAS 濃度の変動により PFAS を放出してしまうことが知られており、より高い吸着能を持つ吸着材の開発が求められている。リン脂質分子は炭化水素鎖と荷電親水基を持っており、そのどの部分と相互作用しているかがわかれば、吸着材開発において導入すべき電荷や官能基がわかるようになる。

現在の到達点としては、ベシクルへの吸着量、水とベシクルへの PFAS の分配係数について、リン脂質の疎水基に含まれるシス二重結合数への依存性や、PFAS の鎖長への依存性を調べ、これについて論文を 2 件発表済みである。ベシクルの組成、構成分子の親水基、疎水基を変更することで、PFAS と他の物質の相互作用に対する理解を深め、吸着材として最適化していくためには、PFAS の膜内分布を明らかにすることが必要不可欠である。

リン脂質二重膜に吸着された PFAS の膜内分布を中性子散乱により明らかにし、より良い PFAS 吸着材開発、有害物質である PFAS の生体内動態の理解にも貢献することを目的とする。既に行った PFAS 吸着試験では、ベシクルへの吸着量、水とベシクルへの PFAS の分配係数について、リン脂質の疎水基に含まれるシス二重結合数への依存性や、PFAS の鎖長への依存性を調べ、これについて論文を 2 件投稿中である。活性炭の文献値と比較しても、ベシクルは活性炭と同等以上の吸着能を持つことがわかった。このことから、ベシクルを用いた吸着材開発には発展性があると期待している。

本課題では、PFAS がベシクルを形成するリン脂質二重膜のどこに分布するのかを明らかにする。代表的な PFAS である、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) を用いる。リン脂質としては前述の試験で最も吸着性能が高かった DMPC を用いる。吸着された PFAS は疎水基を水中にさらしている可能性もあるが、疎水性があることから膜内に取り込まれる可能性が高いと考えられる。膜内でリン脂質分子に平衡に並ぶのか、2 枚の単分子膜の間の平面に分布するのかを調べる。また、平衡に並ぶ場合は PFAS がどの程度深く入り込んでいるのかを明らかにしたい。

2. Experiment

試料

DMPC (ジミリストイルホスファチジルコリン)、PFOA (ペルフルオロオクタン酸)、PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸)

DMPC に対する PFAS のモル比が 10, 20, 30 mol% なるように調製し、DMPC 濃度が 10 wt% になるように水中に分散させ、一枚膜ベシクルとなるようにエクストルージョンを行った。

測定方法

試料は光路長 1mm の石英セルに充填し測定に用いた。測定は、MLF BL20 iMATERIA にて行った。

解析の手順

透過率を考慮して水、試料のデータから空セルの散乱を引き、さらに、試料の散乱から水の散乱を引いた。

3. Results

得られたデータを一次元化後、空セルのデータを引いたものを図 1 に示す。ここからさらに水の散乱を引く際に 3 つの方法を試した。① 厚み 1 mm からのずれを考えた因子で割る。② TR の $\lambda=0$ の時の値でサンプル、水のデータを割ってから引く。③ サンプル、水のデータをそれぞれの水素数密度で割ってから引く。

上記の①～③を行った結果、①の方法では、値が負にならずもっともらしい結果を得ることができた。しかし、厚み 1 mm からのずれを考えた因子が恣意的となってしまう。溶媒の散乱が適切

に引けない問題を解消するために、今後は重水を使用することを検討する。また、恣意的となってしまう引き方ではあるが、PFAS を添加したことにより膜の厚みの変化が観測できた。

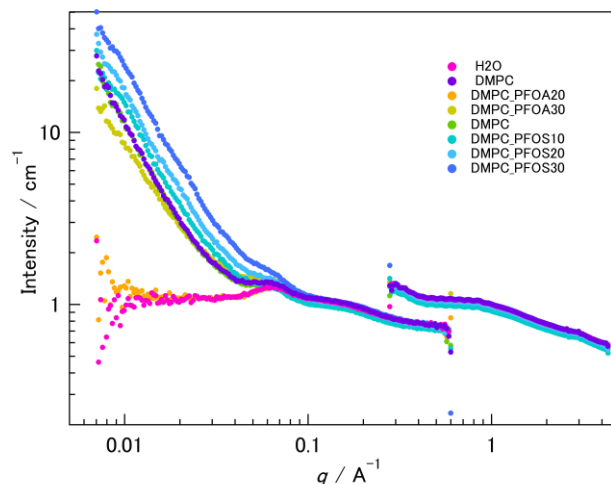


図 1 一次元化後、空セルのデータを引いたデータ。

4. Conclusion

PFAS を添加したことにより DMPC 膜の厚みの変化が観測できた。今回は水中で測定したが、非干渉性散乱が高く出、注目する構造由来の散乱情報を得にくいため、重水を使用することを検討する。