

(S4-17) PFOS 等およびその前駆体を対象にした物性比較と土壌・地下水中の挙動に関する特性の評価について

○藤崎幸市郎¹・中村太郎¹・塩尻大輔¹・生越恵¹・鎌田明秀¹・

PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会¹

¹土壌環境センター

1. はじめに

1.1 有機フッ素化合物（PFAS）問題の現状

近年、土壌・地下水汚染を引き起こす可能性のある化学物質に対し、様々な法規制の整備や見直しが行われている。特に、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ノ酸（PFOA）及びペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）等の PFAS は規制が強化されつつあり、その動向が注目されている¹。しかしながら、物質特性、毒性、諸外国の規制動向等から優先的に取り組む物質の絞り込みや、その調査方法、対策方法などの技術情報の整理が未だ十分になされていない。また、市中で実際に使用されている PFAS を含む製品は、PFOS、PFOA、PFHxS のほか、部分的に類似した構造を持つ関連物質も多く、それらの中には環境中で生分解等により変化して PFOS や PFOA となるおそれがある「前駆体」と呼ばれる物質も存在している。

1.2 検討目的

PFAS は物質の種類や前駆体など多岐に渡ることから、（一社）土壌環境センターでは「PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会（令和 4 年度～5 年度）」を設け、優先的に検討を進める主要な物質を選定し、前駆体からの生成経路も考慮した調査・対策手法を提案することを目的に調査研究活動を行っている。本報では、製造・使用から規制に至るまでの社会動向や国内における検出事例、前駆体情報を踏まえて調査対象とする主要な物質を選定し、それらの物質特性と土壌・地下水での挙動に関する調査・検討を行った。

1.3 PFOS 等の定義、呼称及び分類

本報では、PFAS の一種である PFCAs 及び PFSA のうち海外で規制化されつつある 15 物質（「PFOS 等」と定義）と PFOS 及び PFOA の生成が想定される前駆体（以下、「前駆体」という）から、主要な 20 物質²を検討対象として選定し、これらの使用用途や主要な物性について文献調査を行い、以下の通り分類（短鎖：下線有り、長鎖（PFCAs：炭素数 C7 以上、PFSA：炭素数 C6 以上）：下線無し）^{3,4}した。なお、これら物質を選定した考え方を 3～5 章、略称と物質名を 5 章表 1 に示す。

- ・ PFCAs（ペルフルオロカルボン酸類） PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA (PFUnDA), PFDoA (PFDODA), PFTTrDA, PFTeDA
- ・ PFSA（ペルフルオロスルホン酸類） PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS
- ・ PFCAs 及び PFSA 前駆体化合物等 PFOSA (FOSA), 6:2FTS, 8:2FTS, 6:2FTOH, 8:2FTOH

2. 国内外における規制

PFAS は国内外において様々な用途で利用されてきたが、近年、諸外国において生体への影響に関する研究が進み、生物蓄積性や発がん性の疑いなど人体への有害性が指摘され、PFAS を製造・使用中で、大気中への放出や土壌への浸透、地下水への流出、生物相への蓄積が懸念されつつある。また PFNA、6:2FTS など代替物質や前駆体と考えられる物質も多数存在している。このため、2000 年以降 PFAS に関する規制等の対応が進められ、日本国内においてもその流れを受けて順次法規制等の整備が進められている。

Physical and chemical properties of Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.) and their precursors and evaluation of their behavior in soil and groundwater

Koichiro Fujisaki¹, Taro Nakamura¹, Daisuke Shiojiri¹, Megumi Ohse¹, Akihide Kamata¹, and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contaminated with Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.) and their precursors¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麹町 4-5 KS ビル 3F （一社）土壌環境センター
TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

2.1 PFASの規制に至るまでの社会背景（国際的な動向）

PFASは、1940年代頃から生産・使用が開始され、長期に渡り特段の規制を受けることなく使用されてきたが、2001年に残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約（POPs条約）が採択され、環境中での残留性、生物蓄積性、毒性が高い物質の製造・使用の廃絶・制限等が規定されると、2009年に「PFOSとその塩及びPFOSF（ペルフルオロオクタンスルホニルフルオリド）」がPOPs条約の附属書B（製造・使用、輸出入の制限）に追加された。また、メーカーの動向として、2000年に米国3M社がPFOSの動物への蓄積性を認め、製造中止を決定した。EUにおいては2006年に域内でのPFOS製品の上市禁止令（2006/122/EC）を定め、2000年代に製造・使用禁止を推進した。2010年代にはPFOAに関する規制が進み、米国EPAは飲料水のPFOS及びPFOA測定を義務化し、暫定勧告値（PFOS及びPFOAで70ng/L）を発表した。また2006年の米国のPFOA削減プログラムを受け、PFOA生産大手メーカー8社は2015年までにPFOA生産を全廃することに合意した。2017年にはIARC（国際がん研究機関）がPFOAを発がん性のおそれがある物質（グループ2B）に分類、EUではREACH規則（EUにおける化学製品の登録・評価・認可および制限に関する規則）の制限対象物質リスト（附属書XVII）に「PFOAとその塩及びPFOA関連物質」を追加した。2019年には「PFOAとその塩及びPFOA関連物質」がPOPs条約の附属書A（製造等の廃絶）に追加された。同年に米国で「アクションプラン」が発表されると、2020年以後は「代替物質」や「前駆体」を含めて包括的に規制する動きが強まっている。2022年には「PFHxSとその塩及びPFHxS関連物質」がPOPs条約の附属書Aに追加され、米国EPAは飲料水の生涯健康勧告値としてPFOS：0.02ng/L、PFOA：0.004ng/Lという厳しい値を提示⁹⁾するなど議論が継続されている。

2.2 日本国内におけるPFASの規制動向

国内では、2002年POPs条約締結後、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（化審法）で2010年より「PFOS又はその塩」と「PFOSF」、2021年より「PFOA又はその塩」が第一種特定化学物質に指定されている。2020年には、厚生労働省において水道水における水質基準の要検討項目から水質管理目標設定項目へ移行、環境省において公共用水域及び地下水における人の健康の保護に関する要監視項目への追加も行われ、どちらも暫定的な目標値である指針値（PFOS及びPFOAの量の和として50ng/L以下）が設定された。また2021年にはPFHxSが要調査項目に位置付けられ、調査が実施されている。2022年にはPFOS及びPFOAが水質汚濁防止法の指定物質に指定され、両物質を製造や貯蔵等する施設を設置する工場等の設置者に対して、事故により指定物質を含む水が排出された場合等の応急の措置及び都道府県知事への届出が義務付けられた。環境省の2023年度予算にはPFASの存在状況・毒性情報の収集、分析方法の検討、環境基準の設定・見直し等を含む「水環境・土壌環境に係る有害物質リスク検討調査費」が計上され⁶⁾、また環境省で専門家会議（PFOS・PFOAに係る水質の目標値等の専門家会議、PFASに対する総合戦略検討専門家会議）が開催されるなど、今後の動向に注目が集まっている。

3. 国内環境での検出物質及び想定される汚染源

環境省が令和2年度に実施した有機フッ素化合物全国存在状況把握調査⁷⁾において、各都道府県で排出源となりうる施設周辺等の143地点で、PFOS及びPFOA（全地点）、PFHxS（各都道府県の1地点）の水質調査が行われた。その結果、PFOS及びPFOAは21地点で水質汚濁に係る要監視項目の暫定的な指針値の超過（最大値5,500ng/L（地下水））が確認され、PFHxSは47地点中36地点で0.1ng/L（報告下限値）以上の検出（最大値28ng/L（河川））が確認された。他の調査では、その類縁物質であるPFHxA、PFHpA、PFNA、PFDA、PFBS等についても国内の河川・地下水調査での検出が確認^{8~12)}されている。これらに加え、米軍基地周辺の地下水や湧水から6:2FTS、8:2FTS¹³⁾、地下水からPFOSの前駆体であるPFOSA⁸⁾、大気からPFOAの前駆体のフルオロテロマーアルコール類（FTOHs）¹⁴⁾等の検出が報告されている。

これら物質の用途として、PFOSやその代替物質のPFHxS、PFBSは半導体用反射防止剤・レジスト、金属メッキ処理剤、泡消火剤、衣類や繊維用の防水・防汚剤等^{15~17)}、PFOAはフッ素ポリマー加工助剤・界面活性剤等¹⁸⁾、PFHxAはPFOAの代替物質、6:2FTS、8:2FTSは泡消火剤の共配合剤等¹⁹⁾、6:2FTOH、8:2FTOHは食品の包装材料等の撥水・撥油材^{14, 17, 20)}として主に使用されてきた。そのため、PFASの汚染源として泡消火剤を保有・使用する施設（消防署・消防訓練施設、空港、飛行場・基地、地下駐車場、石油コンビナート、化学工場等）が注目されているが、PFASの製造・使用の実績がある施設（工場）に加え、廃棄物処理施設・埋立地の浸出水、下水道処理施設の排水等も汚染源となる可能性は考えられる⁷⁾。

以上のことから、現在国内で規制が進められているPFOS及びPFOA、PFHxSだけではなく、国内で検出されたPFOS等および前駆体についても規制動向や物性情報の調査研究を行うことが重要と考えた。

4. PFOS 及び PFOA 前駆体の情報

前章で述べた通り、PFOS 及び PFOA が生成される前駆体が存在し、国内環境でも検出されている。一例として、好気条件下で土壤中の微生物により 8:2FTOH から PFOA、EtFOSE から PFOS が生成されるとの報告²⁰⁾があり、その生成経路を図 1 及び図 2 に示す。8:2FTOH は酸化反応により 8:2FTAL を介して 8:2FTCA となる。その後、脱酸素フッ素化反応によって 8:2FTUCA となり、脱カルボキシ反応により 7:2FT ketone となる。更に脱炭素反応等を介し、PFOA や、より短い炭素鎖の PFCAs (PFHpA、PFHxA) に分解される。EtFOSE は、酸化反応、脱エチルカルボキシル基、脱アミノ基反応を経て FOSA (PFOSA) を介し、PFOS が生成される。

PFOS または PFOA の前駆体を含有した製品は多く、欧州の消費者製品中 (防水用の含侵スプレー、革製品、カーペット、食品の包装材等) から 8:2FTOH が検出された²¹⁾ほか、PFOS の工業的製法では PFOS の生成と同時に構造異性体や前駆体も合成され製品に含まれている²²⁾。前駆体は、環境中で PFOS や PFOA が生成される可能性²³⁾のある潜在的な環境汚染物質であり、その挙動は無視できないと考える。

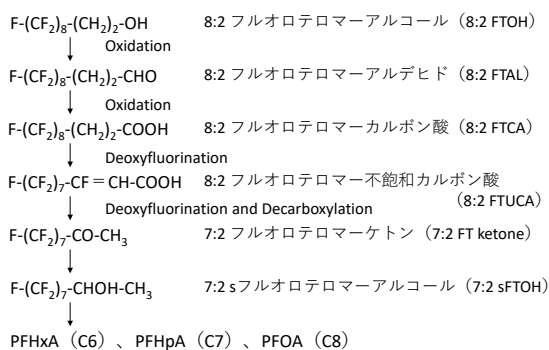


図 1 8:2FTOH からの PFOA の生成経路²⁰⁾

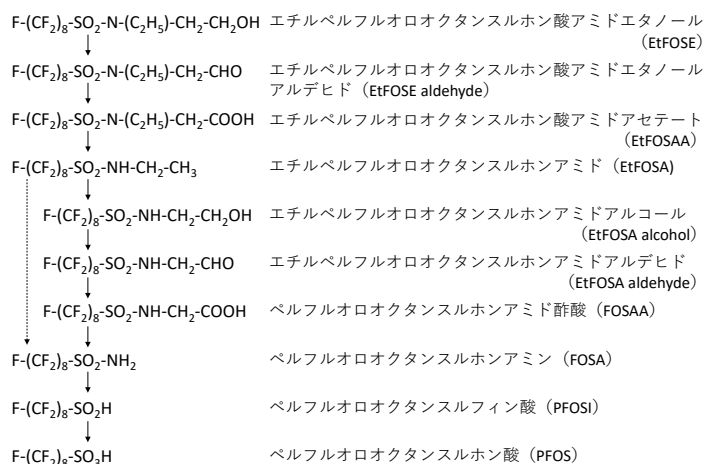


図 2 EtFOSE からの PFOS の生成経路²⁰⁾

5. 今後の規制動向を想定した PFOS 等および前駆体の選定

PFAS のうち、各国で飲料水・環境水の目標値等や土壌のスクリーニングレベルが設定されている物質、国内での検出事例、前駆体情報を踏まえて 20 物質を抜粋し、表 1 に整理した²⁾。国内では、PFOS 及び PFOA 以外の物質については水環境中の目標値等が設定されていないが、諸外国では飲料水・環境水中の PFHxA や PFHpA、PFNA、PFBS、PFHxS 等についても目標値等が定められ、また土壌スクリーニングレベルでは PFOS 及び PFOA を中心に設定されている。

表 1 PFOS 等および前駆体と各国飲料水・環境水目標値等及び土壌スクリーニングレベル設定物質 (抜粋)

対象物質	物質名 (一例)	化学式	各国の飲料水・環境水目標値等設定物質					土壌スクリーニングレベル設定物質		
			オーストラリア ニュージーランド	デンマーク	スウェーデン	欧州連合 (EU)	アメリカ 環境保護庁 (USEPA)	オーストラリア ニュージーランド	デンマーク	アメリカ 環境保護庁 (USEPA)
PFBA	ペルフルオロ酪酸	C ₃ F ₇ CO ₂ H		○	○	○	○		○	
PFPeA	ペルフルオロペンタン酸	C ₄ F ₉ CO ₂ H		○	○	○	○		○	
PFHxA	ペルフルオロヘキサン酸	C ₅ F ₁₁ CO ₂ H		○	○	○	○		○	
PFHpA	ペルフルオロヘプタン酸	C ₆ F ₁₃ CO ₂ H		○	○	○	○		○	
PFOA	ペルフルオロオクタンスルホン酸	C ₇ F ₁₅ CO ₂ H	○	○	○	○	○	○	○	○
PFNA	ペルフルオロノナン酸	C ₈ F ₁₇ CO ₂ H		○	○	○	○		○	○
PFDA	ペルフルオロデカン酸	C ₉ F ₁₉ CO ₂ H		○	○	○	○		○	
PFUnA (PFUnDA)	ペルフルオロウンデカン酸	C ₁₀ F ₂₁ CO ₂ H		○		○	○		○	
PFDoA (PFDoDA)	ペルフルオロドデカン酸	C ₁₁ F ₂₃ CO ₂ H		○		○	○		○	
PFTriDA	ペルフルオロトリデカン酸	C ₁₂ F ₂₅ CO ₂ H		○		○	○		○	
PFTeDA	ペルフルオロテトラデカン酸	C ₁₃ F ₂₇ CO ₂ H								
PFBS	ペルフルオロブタンスルホン酸	C ₄ F ₉ SO ₃ H		○	○	○	○		○	○
PFHxS	ペルフルオロヘキサンスルホン酸	C ₆ F ₁₃ SO ₃ H	○	○	○	○	○	○	○	○
PFOS	ペルフルオロオクタンスルホン酸	C ₈ F ₁₇ SO ₃ H	○	○	○	○	○	○	○	○
PFDS	ペルフルオロデカンスルホン酸	C ₁₀ F ₂₁ SO ₃ H				○			○	
PFOSA (FOSA)	ペルフルオロオクタンスルホンアミド	C ₈ F ₁₇ SO ₂ NH ₂		○					○	
6:2FTS	6:2 フルオロテロマールスルホン酸	C ₈ H ₄ F ₁₃ SO ₃ H		○	○		○		○	
8:2FTS	8:2 フルオロテロマールスルホン酸	C ₁₀ H ₄ F ₁₇ SO ₃ H					○		○	
6:2FTOH	6:2 フルオロテロマーアルコール	C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂ OH								
8:2FTOH	8:2 フルオロテロマーアルコール	C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₂ OH								

※ 2022 年 10 月現在の規制状況 (ITRC Fact sheets²⁾を参考に作成)

現在、国内では、PFHxS の規制について議論が進められており、2024 年春以降に第一種特定化学物質としての規制を見据え審議が進められている²⁴⁾。更には、2 章に示したように国内でも環境省を主体として PFAS に関する総合的な議論が開始されており、PFOS または PFOA の代替物質として使用された PFAS についても、今後法規制される可能性を考慮して検討を進めることが重要となる。諸外国での規制動向を踏まえ、今後国内で PFHxS に続いて規制される可能性のある物質として、C9～C14 の PFCAs、PFHxA、PFHpA、PFBS が想定される。C9～C14 の PFCAs は 2023 年に欧州化学品庁（以下、ECHA）にて REACH 規則の制限対象物質として規制された。また、2020 年に PFBS、2023 年に PFHpA が ECHA で REACH 規則の高懸念物質に選定されており、今後制限対象物質となる可能性がある。PFHxA も 2018 年から ECHA にて REACH 規則の制限対象物質とする案の議論が進められている。

以上のことから、将来的に法規制される可能性等を考慮し、前述した 20 物質を本報における検討対象物質として選定した。これらのうち 18 物質は各国にて飲料水目標値等が既に設定されている。また、選定したこれらの物質は、3 章に示したように国内でも環境中での確認事例が報告されている。

6. PFOS 等および前駆体の物質特性の比較と特徴

選定した 20 物質の PFOS 等および前駆体に対し、土壌・地下水中の挙動に特に影響を及ぼすと判断される代表的な 5 つの物質特性（比重、溶解度、ヘンリー定数、オクタノール/水分配係数、蒸気圧）²⁾と炭素鎖長の分類⁴⁾を調査し、表 2 に整理した。このうち、オクタノール/水分配係数は、測定操作時にオクタノールと水の界面に乳化層を形成し、評価が困難との報告^{25,26)}を確認したため、精査中である。また、溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧は文献値^{1,2)}及び化学物質の構造をもとにした演算値^{2,27,28)}を併記した。

これらの物質は一概に水よりも重い（比重 1≦）が、他の物性は物質ごとに大きく異なっていた。また、演算値では炭素鎖長が長いほど溶解度が低く算定され移動性が低い可能性が推定されたが、実測値では一貫した傾向が見られないなど、溶解度やヘンリー定数、蒸気圧は文献や算定方法によって評価値が非常に大きく異なっており、物性値の決定が容易ではないことが示唆された。この要因の一つとして、これらの物質が持つ界面活性効果によって物性値の測定結果が安定しない可能性や、製造段階で生成された構造異性体の混在により純粋な物質としての評価が困難であること²²⁾などが考えられる。そのため、これらの物性値の違いに関する評価や物性が土壌中での移動性に及ぼす影響については、更なる調査検討が必要である。

表 2 物性一覧表^{*1}

調査物質	CAS-No.	分子量	比重	溶解度(mg/L) ^{**2*3}	ヘンリー定数(Pa・m ³ /mol) ^{**2*3}	蒸気圧(25°C)(kPa) ^{**2*3}	炭素鎖長
PFBA	375-22-4	214.0	1.65	4.5×10 ² , 7.7×10 ² , 4.9×10 ⁴	1.2, 5.1, 1.2×10	8.5×10 ⁻¹ , 1.3, 4.5	短鎖
PFPeA	2706-90-3	264.1	1.71	6.1×10, 1.2×10 ² , 9.8×10 ³	3.3×10 ⁵ , 1.5	1.5×10 ¹ , 8.8×10 ⁻¹ , 2.7	短鎖
PFHxA	307-24-4	314.1	1.76	4.7, 2.9×10, 1.9×10 ³	2.5×10 ³ , 9.3×10 ⁻¹ , 3.3×10 ²	3.1×10 ² , 1.2×10 ¹ , 2.6×10 ⁻¹	短鎖
PFHpA	375-85-9	364.1	1.79	3.5×10 ¹ , 1.2×10 ² , 1.2×10 ⁵	2.2×10 ³ , 5.7×10 ⁻¹ , 1.8×10 ³	8.9×10 ³ , 1.0×10 ² , 1.0×10 ⁻¹	長鎖
PFOA	335-67-1	414.1	1.79	9.5×10 ³	2.3×10 ⁻¹ ~ 2.0×10	2.3×10 ³	長鎖
PFNA	375-95-1	464.1	1.75~1.80	1.9×10 ³ , 1.2×10, 1.3×10 ³	1.7×10 ³ , 4.8×10 ⁴ , 3.4×10 ⁶	7.9×10 ³ , 1.1×10 ³ , 1.3×10 ⁻³ , 1.1	長鎖
PFDA	355-76-2	514.1	1.76~1.82	1.3×10 ⁴ , 2.1, 2.6×10 ² , 1.2×10 ³ , 5.1×10 ³	3.6×10 ⁻⁵ , 2.5×10 ⁵ , 1.2×10 ⁷	3.6×10 ⁻⁵ , 1.9×10 ⁴ , 1.0×10 ⁴	長鎖
PFUnA (PFUnDA)	2058-94-8	564.1	1.76~1.85	9.6×10 ⁶ , 6.0×10 ¹ , 9.2×10, 9.3×10	3.6×10 ⁻⁵ , 1.3×10 ⁶ , 3.8×10 ⁷	4.0×10 ³ , 8.6×10 ³ , 1.0×10 ⁻⁴ , 1.6×10 ⁻⁴	長鎖
PFDoA (PFDoDA)	307-55-1	614.1	1.77~1.87	6.8×10 ⁷ , 5.2×10 ¹ , 8.3×10	3.7×10 ⁻⁵ , 4.0×10 ⁷	6.3×10 ⁶ , 1.0×10 ⁵ , 4.2×10 ⁻²	長鎖
PFTTrDA	72629-94-8	664.1	1.92	6.6×10 ⁷ , 2.8×10	3.7×10 ⁻⁵	8.8×10 ⁻⁵	長鎖
PFTeDA	376-06-7	714.1	1.78~1.94	3.3×10 ⁹ , 3.0×10 ⁻¹ , 2.3×10	3.8×10 ⁻³ , 1.8×10 ⁹	1.4×10 ⁻⁴ , 1.7×10 ⁻³	長鎖
PFBS	375-73-5	300.1	1.81~1.85	1.1×10 ² , 2.2×10 ² , 6.9×10 ³	3.1×10 ⁻⁵ , 2.6×10 ⁴	1.5×10 ⁹ , 1.3×10 ⁻¹	短鎖
PFHxS	335-46-4	400.1	1.84	6.2	4.1×10	6.1×10 ⁻⁴	長鎖
PFOS	1763-23-1	500.1	1.25	3.7×10 ²	2.0×10 ⁻⁶ ~ 3.0×10 ⁻⁴	8.5×10 ⁻⁴	長鎖
PFDS	335-77-3	600.1	1.83~1.93	1.6×10 ⁵ , 1.9×10 ²	3.5×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁶	長鎖
PFOSA (FOSA)	754-91-6	499.1	1.78~1.79	2.4×10 ⁴ , 3.9×10 ¹ , 5.1	1.3×10 ⁻⁴ , 6.5×10 ⁶	1.5×10 ² , 3.3×10 ⁻² , 6.5×10 ⁻²	長鎖
6:2FTS	27619-97-2	428.2	1.64~1.71	1.1, 5.1×10 ²	1.9×10 ⁻⁵	1.1×10 ⁻⁷	長鎖
8:2FTS	39108-34-4	528.2	1.69	5.5×10 ³ , 3.6×10 ²	1.7×10 ⁻⁶	1.3×10 ⁻⁶	長鎖
6:2FTOH	647-42-7	364.1	1.54~1.59	2.7×10 ¹ , 1.7×10, 1.9×10, 9.8×10	2.8×10 ⁻³ , 5.7×10 ³ , 1.5×10 ⁴ , 6.2×10 ⁵	1.4×10 ⁻¹ , 4.6×10 ⁻² , 8.0×10 ⁻² , 7.1×10 ⁻¹	長鎖
8:2FTOH	678-39-7	464.1	1.54~1.63	1.5×10 ³ , 1.9×10 ¹ , 1.9×10 ¹ , 3.2	2.2×10 ⁻³ , 5.0×10 ³ , 4.2×10 ⁵ , 8.6×10 ⁶	3.1×10 ⁻¹ , 6.6×10 ⁻³ , 1.3×10 ⁻² , 2.8×10 ⁻² , 2.5×10 ⁻¹	長鎖

*1 表中の数値データは単位統一のため四捨五入した

*2 溶解度、ヘンリー定数、蒸気圧は PFOS、PFOA、PFHxS は文献 1)、その他は文献 2) の ITRC fact sheet の報告値（実測値（一部）：黒文字、化学構造からの物性推定モデルより得られた演算値（EPIsuite²⁷⁾：青文字、Opera²⁸⁾：緑文字）を抜粋して示す

*3 実測値は、可能な限り 25°C 付近の数値とされているものを抜粋した

7. 土壌・地下水における PFOS 等の挙動

難分解性の PFOS 等が地表から水溶液の状態で見透した場合、土壌中の空気 - 水界面および固体 - 水界面に吸着する傾向があることから、不飽和帯に留まりながら徐々に深部に浸透した後、一部は飽和帯に到達し地下

水汚染を引き起こすと考えられる。一方で、物質ごとの特性により土壌・地下水中での挙動は異なるものと推察される。例えば、不飽和状態を模擬したカラム試験結果では、短鎖の PFBS や PFPeA、PFHxA 等は比較的早く浸透し、長鎖の PFOS は留まりやすいこと^{9,29)}が報告されている。実汚染サイトの調査でも、PFOS 等は土壌に高濃度で貯留され、深度方向の分布から深くなるほど短鎖の比率が増え³⁰⁾、カラム試験の結果と一致する。また、スルホン酸系の PFSA、カルボン酸系の PFCA ともに短鎖ほど土壌の層を速く通過し、長鎖ほど土壌中に残留する傾向⁹⁾は同じであるが、日本の黒ボク土を用いた試験においては、PFSAの方が PFCAよりも炭素鎖数の影響を受けやすい³¹⁾という報告もあり、官能基の種類によって挙動が異なる可能性が考えられる。さらに、飽和カラム試験において、短鎖の PFPeA、PFHxA、長鎖の PFOA は、溶液の pH やイオン強度を変化させても比較的高い移動性を示したが、砂への吸着性が高かった長鎖の PFDA は pH とイオン強度を高く変化させた場合には吸着性が減少し、移動性が高まることが示されている³²⁾。以上のことから、物質自体の炭素鎖数や官能基、土壌・地下水中の pH やイオン強度が PFOS 等の挙動に影響を及ぼす³³⁾可能性が示唆されている。

このように、PFOS 等は鎖長や官能基等によって土壌・地下水中での挙動に大きく影響していると考えられるが、近似する物性でも物質により挙動が異なる事例も確認された。また、土質や地下水の化学的な条件によっても挙動に影響を与えることが確認され、6 章で整理した物質特性と土壌・地下水中での挙動の関係については、今後も知見を収集する必要がある。

8. まとめ

今回、土壌・地下水汚染の規制動向や主な汚染源、環境中での検出事例を踏まえ、主要な PFOS 等および前駆体を選定した。また、選定した物質の特性や土壌・地下水中での挙動について、国内外の知見を調査・整理することで、地下環境中での挙動の一端が明らかとなった。一方で、これらの物質は界面活性効果等により物質特性の評価や分類等が難しいことが確認されたため、これら物質特性等の精査により環境中での挙動を把握するとともに、調査結果を踏まえた実効性の高い土壌・地下水の調査・分析方法、効率的な対策方法等の検討に継続して取り組む所存である。

参考文献

- 1) 鶴岡佑樹, 大石雅也, 鈴木義彦, 松本直樹, 森一星, 潜在的規制物質の調査・対策スキームの検討部会(2022): PFOS、PFOA、PFHxA による土壌・地下水汚染の調査・対策の現状」, 第 27 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, S1-1.
- 2) Interstate Technology and Regulatory Council [ITRC] (2022) : Fact Sheets: PFAS Water and Soil Regulatory and Guidance Values Table Excel File, <https://pfas-1.itrcweb.org/> (2023.1 確認).
- 3) J.W.N. Smith et al (2016) : Environmental fate and effects of polyand perfluoroalkyl substances (PFAS), Environmental science for the European refining industry, concawe, report No.8/16, 2016.
- 4) Organisation for Economic Cooperation and Development [OECD] (2013) : OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Health and Safety, Environment Directorate, OECD.
- 5) U.S. EPA (2022) : Drinking Water Health Advisories for PFOA and PFOS, <https://www.govinfo.gov/content/pkg/FR-2022-06-21/pdf/2022-13158.pdf> (2023.1 確認).
- 6) 環境新聞: 有機フッ素化合物を巡る動向 米 EPA、勧告値を大幅に強化, 2022 年 9 月 14 日付.
- 7) 環境省(2021): 令和 2 年度有機フッ素化合物全国存在状況把握調査の結果について, <https://www.env.go.jp/press/109708.html> (2023.1 確認).
- 8) Keisuke Kuroda, Michio Murakami, Kumiko Oguma, Hideshige Takada, Satoshi Takizawa (2014), Investigating sources and pathways of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in aquifers in Tokyo using multiple tracers, Science of the Total Environment, Vol.488-489, pp.51-60.
- 9) 西野貴裕, 加藤みか, 下間志正, 北野大(2015): 東京都内地下水における有機フッ素化合物の汚染実態と土壌浸透実験における挙動の考察, 環境化学, Vol.25, No.3, pp. 149-160.
- 10) 吉川奈保子, 松山明, 千室麻由子, 原美由紀(2015): 川崎市内地下水における有機フッ素化合物の環境実態調査, 川崎市環境総合研究所年報, 第 3 号, pp. 46-50.
- 11) 上堀美知子, 清水武憲, 大山浩司(2011): 大阪府内における有機フッ素化合物の環境調査, 大阪府環境農林水産総合研究所研究報告, 4 号, pp. 1-8.
- 12) 塩川敦司, 玉城不二美(2017) : 沖縄島の河川及び海域における有機フッ素化合物の環境汚染調査, 沖縄県衛生環境研究所所報, 第 51 号, pp.33-48.

- 13) 沖縄県環境部環境保全課(2018) : 平成 30 年度有機フッ素化合物調査結果について (夏季結果) , https://www.pref.okinawa.jp/site/kankyo/hozen/mizu_tsuchi/water/documents/h30s_pfos_pfoa_result.pdf (2023.1 確認).
- 14) 東條俊樹(2019) : 大気中 FTOHs の測定条件の検討と大阪市域における PFOA Stewardship Program による濃度推移の検証, 大阪市立環境科学研究センター報告第 2 集, pp. 23-27.
- 15) 環境省(2010) : 中央環境審議会水環境部会環境基準健康項目専門委員会 (第 14 回) 議事次第, 資料 5, PFOS について (追加情報) https://www.env.go.jp/council/content/i_07/900430083.pdf (2023.1 確認).
- 16) 環境省 : ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) について, <https://www.env.go.jp/council/49wat-doj/y4911-19b/mat03.pdf> (2023.1 確認).
- 17) 内閣府 食品安全委員会ファクトシート(2013) : パーフルオロ化合物 (概要) , https://www.fsc.go.jp/sonota/factsheets/f03_perfluoro_compounds.pdf (2023.1 確認).
- 18) 令和元年度第 5 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会, 令和元年度化学物質審議会第 3 回安全対策部会, 第 190 回審査部会, 第 197 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会(2020) : 資料 1-1 第一種特定化学物質に指定することが適当とされたジコホル、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)とその塩及び PFOA 関連物質の個別の適用除外の取扱い及びこれらの物質群が使用されている製品で輸入を禁止するものの指定等について(案), <https://www.env.go.jp/content/900527801.pdf> (2023.1 確認).
- 19) Mengnan Lu, Giovanni Cagnetta, Kunlun Zhang, Jun Huang & Gang Yu (2017) : Mechanochemical mineralization of “very persistent” fluorocarbon surfactants – 6:2 fluorotelomer sulfonate (6:2FTS) as an example, *Scientific Reports*, Volume 7, Article number: 17180.
- 20) 遠藤和人, 尾形有香(2021) : 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, Vol. 32, No.1, pp. 50-62.
- 21) Kotthoff et al(2015) : Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in consumer products, *Environmental Science, Environmental Science and Pollution Research*, 22,pp.14546-14559.
- 22) 高野宏美(2008) : 国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策, 技術情報協会.
- 23) 鈴木裕誠, 田中周平, 北尾亮太, 雪岡聖, 中田典秀, 藤井滋穂, 齋藤憲光(2016) : 都市河川流下過程における PFCAs 生成ポテンシャルの底質への移項とその変化帯の蓄積, 土木学会論文集 G(環境), 72, pp.III_45-III_53.
- 24) 令和 4 年度第 7 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会 化学物質審議会第 222 回審査部会 第 229 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会(2022) : ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びその塩の第一種特定化学物質への指定等に係るスケジュールについて(報告), https://www.meti.go.jp/shingikai/kagakubusshitsu/shinsa/pdf/222_03_00.pdf, (2023.01 確認).
- 25) 山崎絵理子(2016) : 新規有機汚染物質の陸域から水域への輸送過程に関する研究, 金沢大学, 博士論文, 201603, <http://hdl.handle.net/2297/45412>, (2023.01 確認)
- 26) OECD(2002) : Co-operation on existing chemicals. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL (Unclassified).
- 27) U.S. EPA: EPI Suite-Estimation Program Interface, <https://www.epa.gov/tsc-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface> (2023.1 確認).
- 28) U.S. National Institute of Environmental Health Sciences: Open (Quantitative) Structure-activity/property Relationship App (Opera), <https://ntp.niehs.nih.gov/whatwestudy/niceatm/comptox/ct-opera/opera.html> (2023.1 確認).
- 29) Åse Høisæter et al (2019): Leaching and transport of PFAS from aqueous film-forming foam (AFFF) in the unsaturated soil at a firefighting training facility under cold climatic conditions, *Journal of Contaminant Hydrology* 222, pp.112-122.
- 30) Mark L. Brusseau et al (2020): PFAS concentrations in soils: Background levels versus contaminated sites, *Science of the Total Environment* 740 140017.
- 31) Heesoo Eun et al (2022): Evaluating the Distribution of Perfluoroalkyl Substances in Rice Paddy Lysimeter with an Andosol, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 19 10379.
- 32) Lin Qi et al (2022): Effect of solution chemistry on the transport of short-chain and long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs) in saturated porous media, *Chemosphere* 303 135160.
- 33) Mark L. Brusseau et al (2020): The influence of solution chemistry on air-water interfacial adsorption and transport of PFOA in unsaturated porous media, *Science of the Total Environment* 713 136744.