

S1-01 PFOS等およびその前駆体の土壌・地下水中における挙動を鑑みた調査方法の整理

○鈴木義彦¹・藤崎幸市郎¹・中村太郎¹・生越恵¹・篠原真希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（本ポスターの内容には報文投稿後の検討結果等を含みます）

有機フッ素化合物（PFAS）の一種であるPFCAs^{※1}及びPFSAs^{※2}のうち、海外で規制化されつつある15物質（以下、「PFOS等」）とPFOS及びPFOAの生成が想定される前駆体（以下、「前駆体」）から、主要な20物質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等について文献調査を行った。調査対象物質は右記のとおり。
※1:ペルフルオロカルボン酸、※2:ペルフルオロスルホン酸

2. 国内外における規制の状況

【国外】

発表年月等	発表機関	発表法案等	発表内容
2023年3月	US-EPA	PFASに係る飲料水規則案	PFOS、PFOA、PFHxSの他、PFNA、PFBS、ヘキサフルオロプロピレンオキシドダイマー酸（HFPO-DA）とそのアンモニウム塩の6物質を対象とし、最大汚染濃度の案として、PFOS、PFOAそれぞれ4.0 ng/Lを設定。
2023年11月	IARC	PFOSとPFOAの発がん性	PFOS:「発がん性について分類できない」→「発がん性がある可能性がある」。 PFOA:「発がん性がある可能性がある」→「発がん性がある」に引き上げ。

【国内】

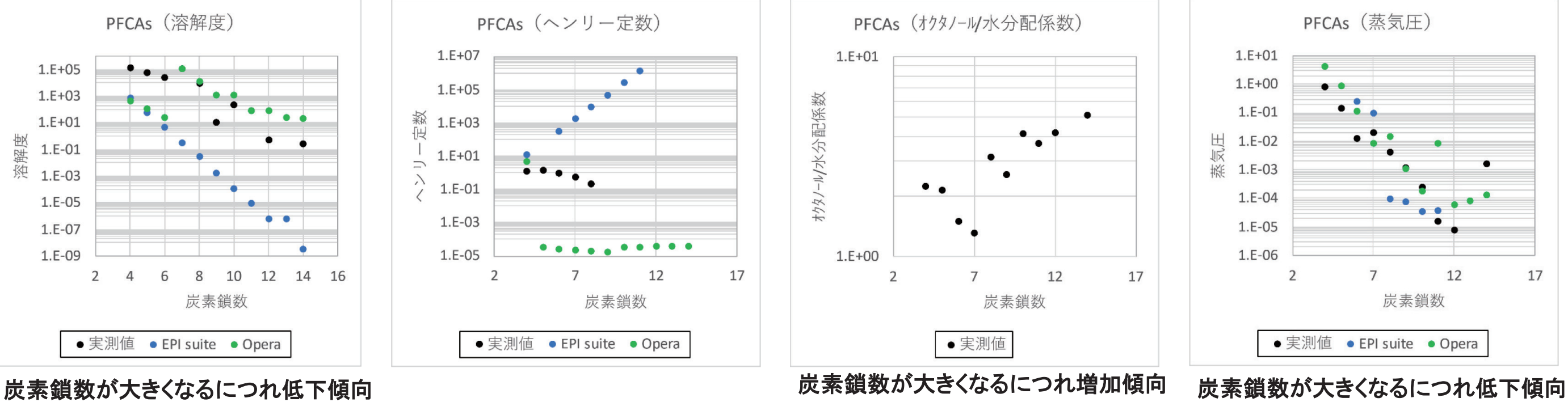
発表年月等	発表機関	発表法案等	発表内容
2022年11月 (2023年2月施行)	環境省	水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令	指定物質にPFOA及びその塩、PFOS及びその塩が追加。当該物質の事故時に行政への報告等が必要となる。
2023年	環境省	—	2つの専門家会議（PFOS・PFOAに係る水質の目標値等の専門家会議、PFASに対する総合戦略検討専門家会議）が設置・開催。 7月にPFOS、PFOAに対して管理や調査の強化等を行っていくという今後の対応の方向性が示された。
2023年11月	環境省	化審法施行令	PFHxS若しくはその異性体又はこれらの塩が第一種特定化学物質に指定。
2023年12月～	環境省	化審法	PFOA関連物質等について化審法における第一種特定化学物質への指定方法や措置の内容の検討。

4. 物性とグルーピング

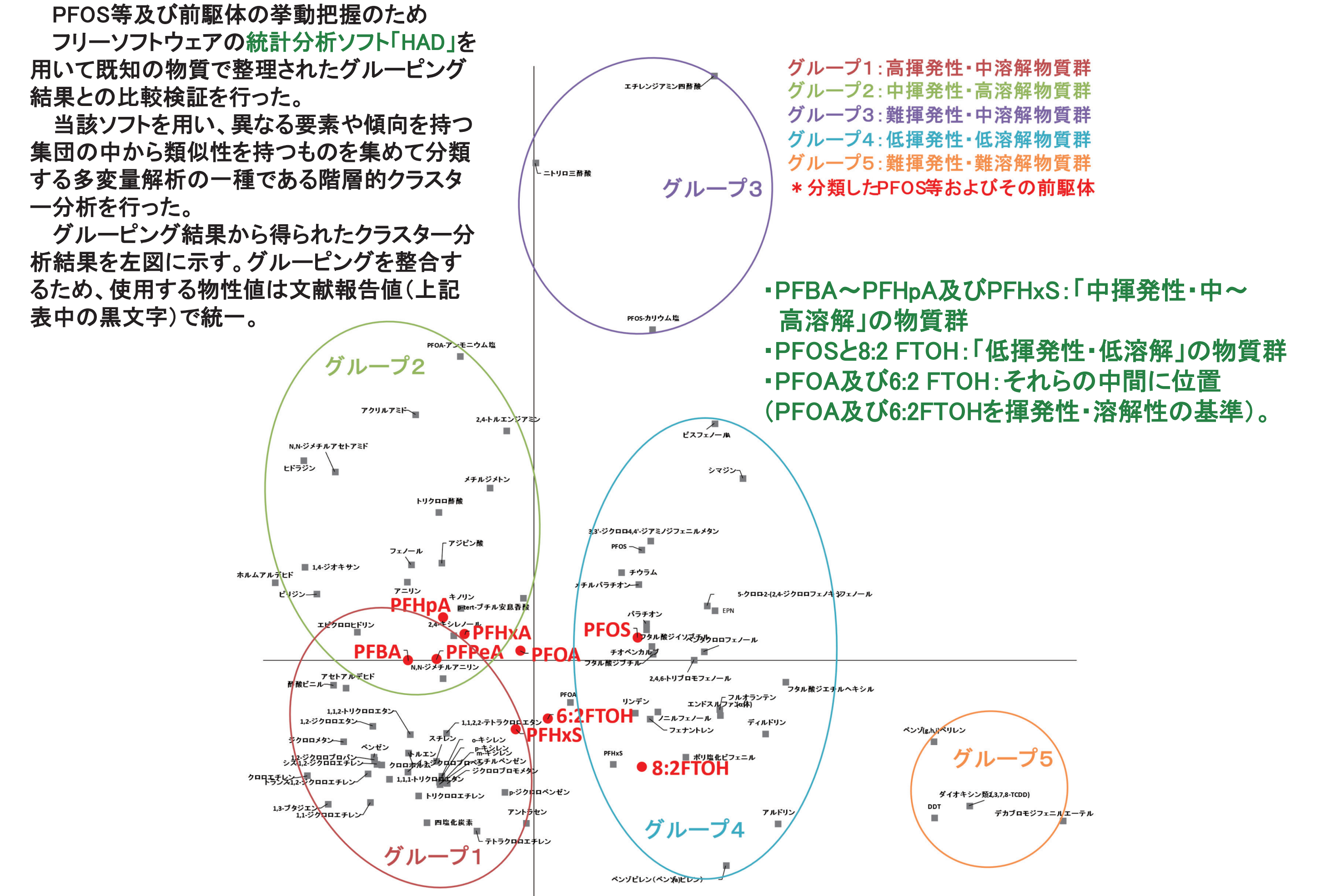
選定した20物質のPFOS等および前駆体が、土壌・地下水中の挙動に特に影響を及ぼすと判断される代表的な5つの物質特性（比重、溶解度、ヘンリー定数、オクタノール／水分配係数（Kow：L/kg）、蒸気圧）を昨年度の報告後も調査を継続し、新たに得られた値等も含め整理した。

調査物質	分子量	比重	溶解度 (mg/L) ^{※2B3}	ヘンリー定数 (Pa・m ³ /mol) ^{※2B3}	オクタノール／水分配係数 Kow (L/kg) ^{※2B3} 数字はLog (Know) ^{※2B3}	蒸気圧 (25℃) (kPa) ^{※2B3}	炭素鎖長
PFBA	214.0	1.65	4.5×10^{-2} , 7.7×10^{-2} , 1.5×10^{-1}	1.2, 5.1, 1.2×10^1	2.3	8.5×10^{-1} , 4.5	短鎖
PFPeA	264.1	1.71	6.1×10^{-2} , 1.2×10^{-1} , 6.5×10^{-1}	3.3×10^{-2} , 1.5	2.2	1.5×10^{-1} , 8.8×10^{-1}	短鎖
PFHxA	314.1	1.76	4.7 , 2.9×10^{-1} , 2.8×10^0	2.5×10^{-2} , 9.3×10^{-1} , 3.3×10^0	1.5	1.3×10^{-2} , 1.2×10^{-1} , 2.6×10^0	短鎖
PFHpA	364.1	1.79	3.5×10^{-2} , 1.2×10^{-1} , 1.2×10^0	2.2×10^{-2} , 5.7×10^{-1} , 1.8×10^0	1.3	8.9×10^{-3} , 2.1×10^{-1} , 1.0	長鎖
PFOA	414.1	1.79	9.5×10^{-2}	2.3×10^{-1}	$2.1 \sim 4.2$	4.2×10^{-2}	長鎖
PFNA	464.1	1.75 ¹ , 1.80	1.9×10^{-2} , 1.2×10^{-1} , 1.3×10^0	1.7×10^{-2} , 4.8×10^0	2.6	7.9×10^{-3} , 1.1×10^{-1} , 1.3×10^0	長鎖
PFDA	514.1	1.76 ¹ , 1.82	1.3×10^{-2} , 2.6×10^{-1} , 1.2×10^0	3.6×10^{-2} , 2.5×10^0	4.2	3.6×10^{-3} , 1.9×10^{-1} , 2.5×10^0	長鎖
PFUnA (PFUnDA)	564.1	1.76 ¹ , 1.85	9.6×10^{-3} , 9.2×10^{-1} , 9.3×10^0	3.6×10^{-2} , 1.3×10^0	$3.6 \sim 3.8$	4.0×10^{-3} , 8.6×10^{-1} , 1.6×10^0	長鎖
PFDoA (PFDoDA)	614.1	1.77 ¹ , 1.87	6.8×10^{-3} , 5.2×10^{-1} , 8.3×10^0	3.7×10^{-2}	4.2	6.3×10^{-3} , 1.0×10^{-1} , 8.1×10^0	長鎖
PFTeDA	664.1	1.92	6.6×10^{-3} , 2.8×10^0	3.7×10^{-2}	—	8.8×10^{-3}	長鎖
PFTeDA	714.1	1.78 ¹ , 1.94	3.3×10^{-3} , 3.0×10^{-1} , 2.3×10^0	3.8×10^{-2}	5.1	1.4×10^{-3} , 1.7×10^{-1}	長鎖
PFBS	300.1	1.81 ¹ , 1.85	1.1×10^{-2} , 2.2×10^{-1} , 6.9×10^0	3.1×10^{-2}	$-3.4 \times 10^{-1} \sim 2.5$	1.5×10^{-3} , 1.3×10^{-1}	短鎖
PFHxS	400.1	1.84	2.4×10^{-2}	1.0×10^{-1}	2.2	5.9×10^{-2}	長鎖
PFOS	500.1	1.81 ¹ , 1.85	6.8×10^{-2}	3.2×10^{-1}	6.3	8.5×10^{-4}	長鎖
PFDS	600.1	1.83 ¹ , 1.93	1.6×10^{-2} , 1.9×10^0	3.5×10^{-2}	4.0	1.1×10^{-3}	長鎖
PFOSA (FOSA)	499.1	1.78 ¹ , 1.79	1.4×10^{-2} , 3.9×10^{-1} , 3.0×10^0	1.3×10^{-2}	4.5	1.5×10^{-3} , 3.3×10^{-1} , 6.5×10^0	長鎖
6:2FTS	428.2	1.64 ¹ , 1.71	1.1 , 5.1×10^0	1.9×10^{-2}	2.6	1.1×10^{-3}	長鎖
8:2FTS	528.2	1.69	5.5×10^{-2} , 3.6×10^0	1.7×10^{-2}	3.7	1.3×10^{-4}	長鎖
6:2FTOH	364.1	1.54 ¹ , 1.59	2.7×10^{-2} , 1.7×10^{-1} , 1.9×10^0	2.8×10^{-2} , 1.3, 1.5×10^1	1.6	1.4×10^{-4} , 4.4×10^{-1} , 8.0×10^0	長鎖
8:2FTOH	464.1	1.54 ¹ , 1.63	1.5×10^{-2} , 1.9×10^{-1} , 1.9×10^0	2.2×10^{-2} , 2.0, 4.2×10^0	4.2	3.1×10^{-4} , 4.1×10^{-1} , 2.8×10^0	長鎖

※1 表中の数値データは表示の桁数を揃えるため四捨五入した
※2 物性値(分子量及び比重を除く)のうち、PFOS、PFOA、PFHxSは主に文献¹、その他はITRC fact sheetの報告値(文献値(可能な限り実測値)、黒文字、化学情報からの物性推定モデルより得られた算出値(EPIsuite: 青文字、OPERA: 緑文字))を抜粋した
※3 実測値は、可能な限り25℃付近の数値とされているものを抜粋した
※4 直鎖体と分岐鎖体では、物性値が異なることも想定される
※5 セルがグレーの物質は、下記グルーピングに記載の図の解釈から外した物質を示す



図－1 PFCAsにおける炭素鎖数と各物性値の比較



図－2 グルーピングを行ったクラスター図

6. 想定される調査手法

PFASの内、どの物質を標的として調査・対策を行うかの調査の目的にもよるが、地下水中における拡散状況や汚染機構を把握するためには、
①ECFにより製造されたPFASの場合：短鎖のPFASをターゲット：飽和帯における地下水調査が有効であり、長鎖のPFASをターゲット：不飽和帯における土壌調査が有効。
②TMIにより製造されたPFASの場合：副生成物がECFより少ないため、標的とする物質を決定し、物性等を精査し、調査対象を土壌にするか地下水にするかを決定することが有効。

7. 試料採取時等の留意事項

PFOAやPFOSの基準や定量下限値は極めて低い(日本における要監視項目の指針値(暫定):50 ng/L以下、定量下限値:PFOS及びPFOAの濃度として0.2 ng/L)。コンタミを防ぐために、米国のミシガン州から発行されている試料採取方法を参考にする。また、採取容器や分析機関への送付等はUS-EPAで示されている方法を参考に示す。
・衣服：撥水剤がコーティングされている新品のもの、柔軟剤を使用したものを選ける。
・保護具：パウダーレスニトリル手袋を使用。
・採取器具：採水器(ベアーノ)、バージングで使用する揚水ポンプやホース等の採取器具は、素材にPFASを含まないものを使用する（つまり、高密度ポリエチレン(HDPE)、ポリプロピレン、シリコン、ポリ塩化ビニル、ステンレススチール、アセト等で作られた器具）。
・採取容器：容器はHDPE製を使用(対象物質が吸着しないことを確認した素材の容器を使用する。分析結果が過小評価になる可能性がある)
・分析機関への送付及び保存：遮光しつつ6℃以下を保つよう送付。分析は可能な限り早く着手が前提であるが、保管は保管温度を0～6℃または-20℃以下とする。水質試料の保管期間は0～6℃で暗所保管した場合は採取から28日、-20℃以下で保管した場合は90日が可能とされている。土壌や底質はいずれの温度でも90日保管が可能としている。

8. おわりに

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、当部会を対象とした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。

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、PFHxS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

PFOS等：

PFCAs； PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTeDA, PFTeDA

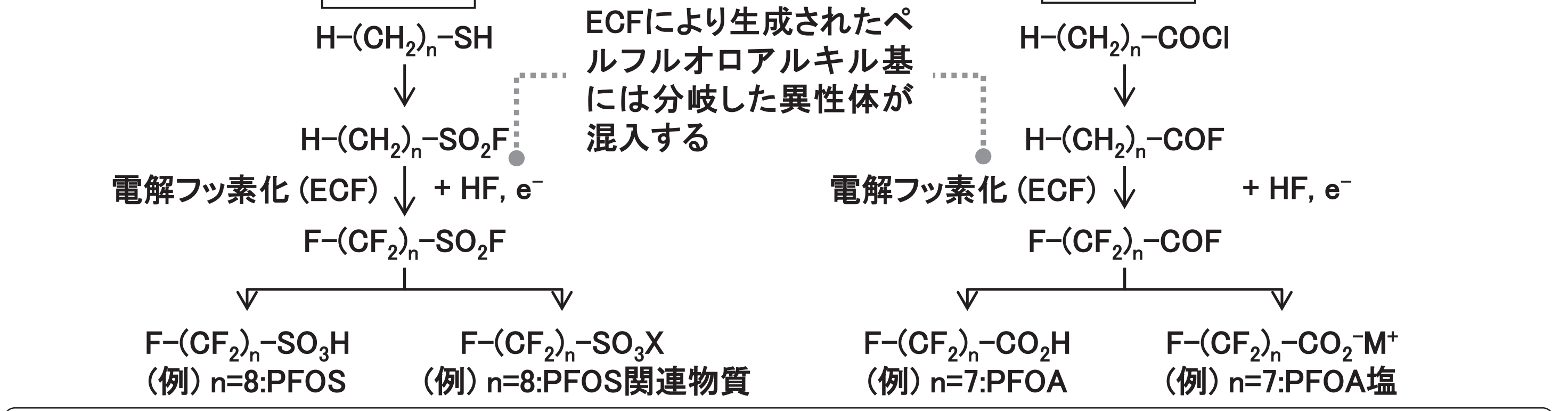
PFSAs； PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS

前駆体： PFOSA(FOSA), 6:2FTS, 8:2FTS, 6:2FTOH, 8:2FTOH

3. PFOS等の製造方法

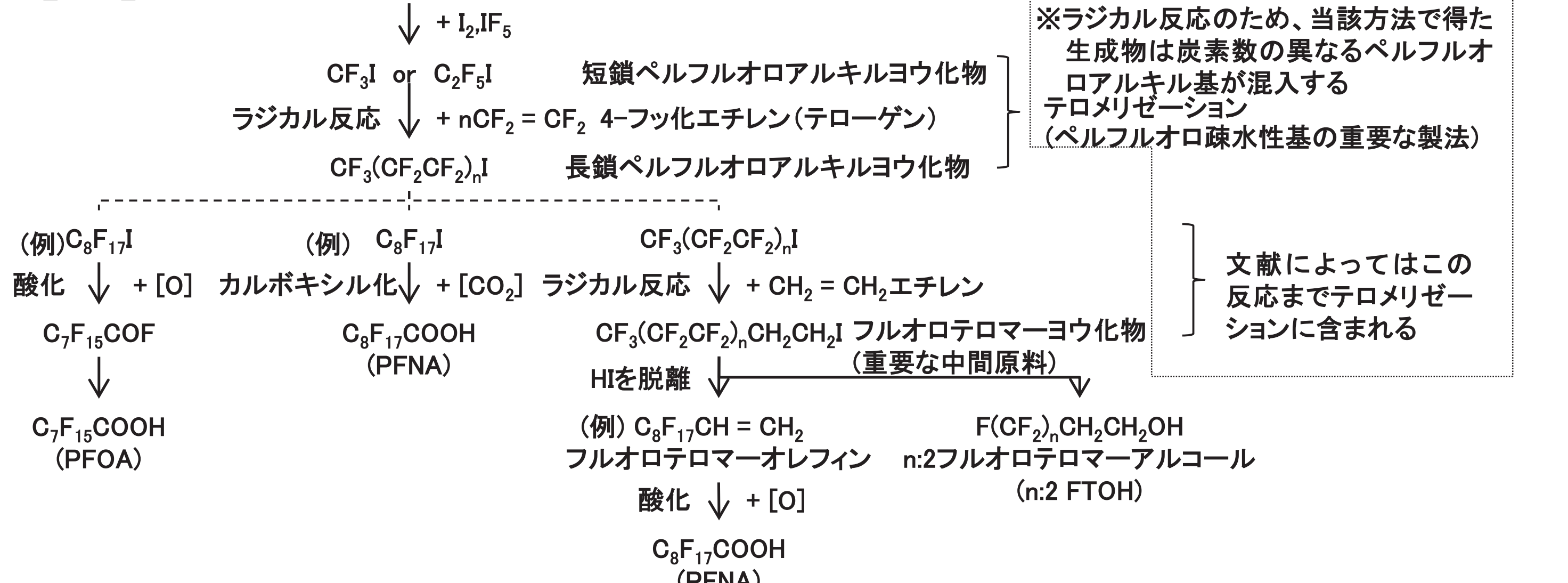
PFOS等は過去に電解フッ素化(Electrochemical fluorination、以下、ECF)とテロメリゼーション(Telomerization、以下、TM)の2つの方法で製造されていた。

【ECF】



ECFにてPFOSを製造した場合、製品中の組成は直鎖状化合物が35～40%、PFOSより長鎖あるいは短鎖化合物が7%、分岐鎖のものが18～20%アルカンやエーテルを含む直鎖及び分岐鎖化合物が20～25%となる。と示した報告がある。

【TM】

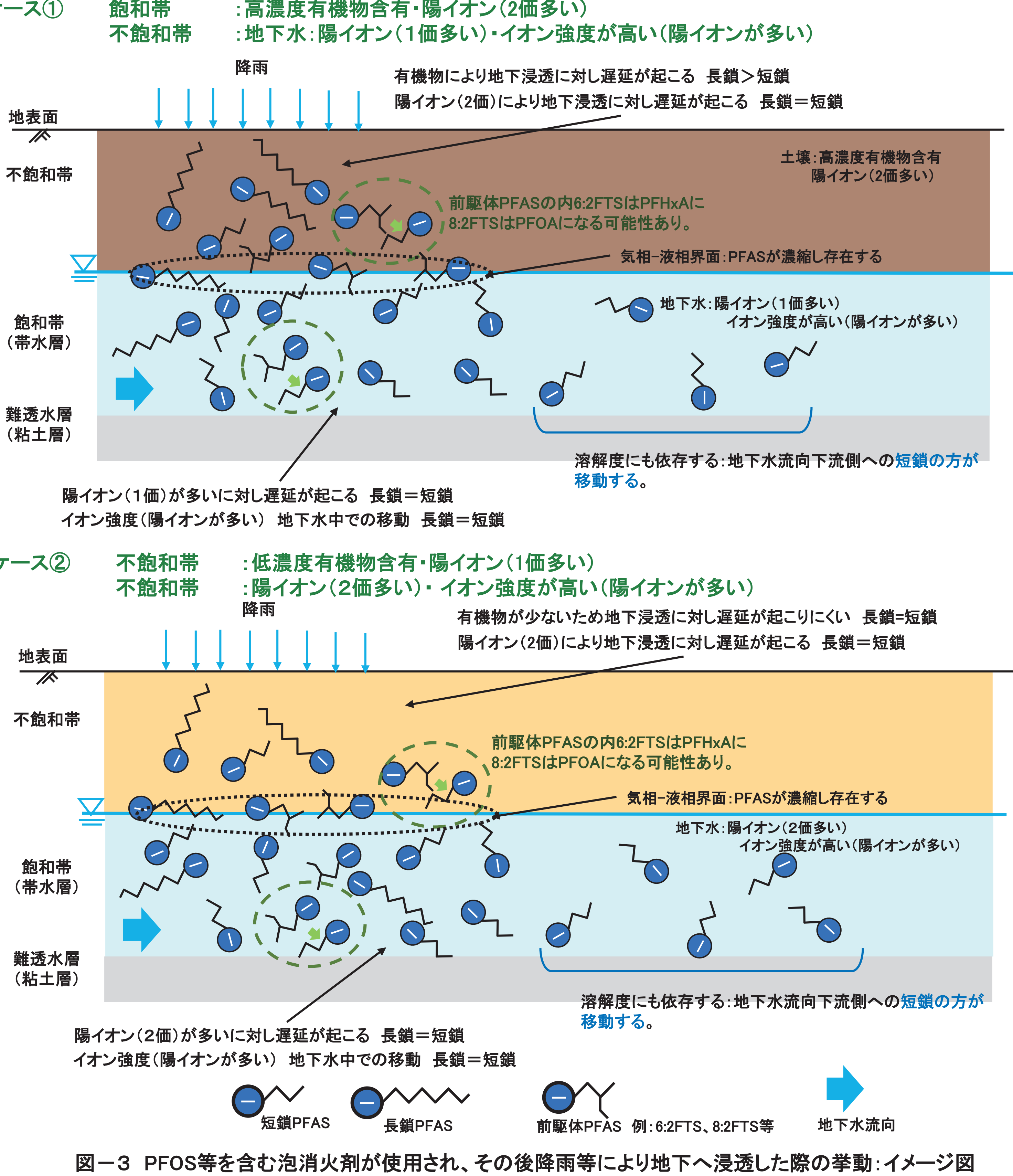


TMにてPFCAsを製造した場合、製品中には他の短鎖（C2-C5）および長鎖PFAS(C9-C14)も副生成され含有される。一般的に、6:2FTS及び8:2FTSなどのフルオロテロマースルホン酸塩(FTS)の前駆体も含有される。さらに、6:2FTSと8:2FTSは、環境中でそれぞれPFHxAとPFOAが生成される。と示した報告がある。

5. 土壌・地下水中の挙動

環境中要因	左記の環境中要因により起こりうる挙動
鉱物中の金属の量	Al ₂ O ₃ の量が多いと電気化学的作用が生じPFHxA、PFOA、PFNA、PFOSに対し移動遅延が起こる(Fe(OH) ₃ より静電的影響が強い)。
有機物の量	土壌の有機物が多いと疎水性相互作用により炭素鎖長が長いPFAS等に対し移動遅延が起こる。つまり、PFDA、PFUnDA、PFDoDAはフミン質に吸着する。一方で炭素鎖長が短いPFAS(つまり、PFHxS、PFHxA、PFHpA、PFPeA、PFBA)はフミン酸やフルボ酸に吸着する。有機物量が15%を超える場合には特に炭素鎖長が長いPFAS等に対し移動遅延を起こし、有機物量が5%以下の場合は、炭素鎖長が長いPFASと競合が生じ、短鎖のPFASは遅延がなくなる。
粒子径の違い	粒子の大きさが小さいほどPFASに対し移動遅延が起こる。
粒子表面の凹凸の量	凹凸が多い方がPFASに対し移動遅延が起こる。
水の飽和状態(気相-液相界面吸着)	飽和度が低いほどPFASに対し移動遅延がおこる。気相-液相界面吸着により長鎖のPFASに対し移動遅延が起こる。気相-液相界面では界面活性剤としての性質により濃縮が起こる。
地下水中のpH	炭素鎖長が長いPFASは高pHでは溶出しやすく、低pHでは溶出しにくい(静電相互作用が働くため)。炭素鎖長が短いPFASの溶出特性にpH依存性が低い。一部の陽イオンと二価の陽イオンでは後者の方が静電相互作用により移動遅延が起きる。また二価の陽イオンの内MgやMnに対して架橋効果によるPFASに対して移動遅延も起きる。Mnが存在する土壌でPFOAが蓄積されている事例もある。Caの存在は炭素鎖長が長いPFASに対しては移動遅延を起こさないが、炭素鎖長が短いPFASに対しては移動遅延を起こす。陰イオンの存在はPFASに対して移動遅延に影響を及ぼさないと考えられる。
地下水中に存在するイオンの種類	イオン強度が高い場合、PFASの疎水強度が上がるため、特に炭素鎖長が長いPFASに対して移動遅延が起こす。ECFで合成されたフッ素化合物製品については、当該製品に様々な鎖長のPFASが含まれる当該製品が土壌・地下水中に漏洩等した場合、長鎖のPFASは不飽和帯に留まり易く、短鎖のPFASは不飽和帯を通り、地下水中に移動し拡散することが想定される。
イオン強度	イオン強度が高い場合で正に荷電している状態ではPFASの移動遅延はなくなる。イオン強度が高い場合で負に荷電している状態ではゼータ電位の強化によりPFAS等と負に荷電した媒体の間の静電反発が弱くなるため、PFASの移動遅延に影響を及ぼす。

- ・物性：概ね短鎖のPFASは揮発性と溶解度が高く、長鎖は揮発性と溶解度が低い
- ・環境：土壌・地下水中の様々な要因(有機物の存在や、金属やイオンの存在等)により、概ね長鎖のPFASに対しては不飽和帯及び飽和帯において移動遅延が起こり、短鎖のPFASに対しては不飽和帯及び飽和帯において移動遅延が起こりにくい。
- ・製造方法：ECFで合成されたフッ素化合物製品については、当該製品に様々な鎖長のPFASが含まれる当該製品が土壌・地下水中に漏洩等した場合、長鎖のPFASは不飽和帯に留まり易く、短鎖のPFASは不飽和帯を通り、地下水中に移動し拡散することが想定される。



図－3 PFOS等を含む消泡剤が使用され、その後降雨等により地下へ浸透した際の挙動：イメージ図