

（S1-15）PFAS の土壌・地下水中における挙動について —物質特性等の挙動に影響する要因および海外事例での実態—

○鈴木奨士¹・稲毛孝章¹・大塚希美子¹・岡田雄臣¹・戸張寛子¹・中村太郎¹・野島智也¹・藤崎幸市郎¹・
森川純¹・PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染の挙動評価に関する検討部会¹
¹ 土壌環境センター

1. はじめに

有機フッ素化合物（PFAS）の一種である PFOS や PFOA 等は国際的な規制・代替が進むとともに、短鎖や前駆体を含む多様な個別 PFAS（PFAS 化合物）の同時評価の重要性が指摘されている¹⁾。土壌・地下水では、化合物ごとに揮発・溶解・固相吸着などの物性、間隙水中の挙動などが異なるため、物性に基づく挙動推定と実サイトでの事例の関係を検討することが調査計画やリスク評価を行う上での基礎情報となる。

一般社団法人土壌環境センター技術委員会、PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染の挙動評価に関する検討部会（令和 6 年度～令和 7 年度）（土壌環境センターPFOS 部会）では、PFAS の土壌・地下水中の挙動、調査手法、分析・対策技術等に関する国内外情報を収集・整理している。

本報では、ヘンリー定数やオクタノール/水分配係数等を含む約 20 種の PFAS の物性値について、最新の知見に基づき物性値を更新した。さらに、過去に実施したクラスター分析等の情報²⁾を踏まえて PFAS 化合物ごとの環境中挙動特性を検討した。また、公表されている海外の汚染事例を収集し、事例ごとに汚染源・地歴情報、調査結果や PFAS の挙動の特徴を報告する。さらに、物性値等から推察される PFAS 種の挙動と、汚染事例で観察された挙動の関係を考察した。

2. 物質特性等の整理

2.1 対象物質および調査方法

本報では、PFAS の一種であるペルフルオロアルキルスルホン酸（PFSA）及びペルフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）のうち、主要な 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化合物等 5 物質（以下、「前駆体」という）の計 20 物質²⁾を検討対象として以下のとおり選定し、これらの使用用途や主要な物性について文献調査を行った。

PFSA：PFBS、PFHxS、PFOS、PFDS

PFCAs：PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUnA、PFDoA、PFTTrDA、PFTeDA

前駆体：PFOSA、6:2FTS、8:2FTS、6:2FTOH、8:2FTOH

2.2 調査結果

2.2.1 物質特性の整理と比較

選定した 20 物質において、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）と界面活性剤としての特性を表す臨界ミセル濃度（CMC）³⁾を当部会の前身となる部会の報告時からの調査を継続し、新たに得られた値等反映し整理した（詳細データ省略）²⁾。なお、オクタノール／水分配係数は、測定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^{4,5)}がされているが、2023 年度の報告時の値について演算値あるいは実測値なのか等を精査し、信頼性の高い方の値を採用した。

ここでは、整理した値のうち、PFCAs の炭素鎖長（アルキル基炭素数）と各物性値の比較を図 1 に示す（PFSA は省略）⁶⁾。なお、本報では 2023 年の文献²⁾に CMC の値を新たに追加した。この結果より、炭素鎖数が大きくなるにつれ、溶解度や蒸気圧、CMC は低下傾向にあることが確認できる。これに対し、オクタノール／水分配係数は炭素鎖数の増加に合わせて増加傾向にあるように読み取れる。ヘンリー定数については実測値と演算値

Overview of PFAS behavior in soil and groundwater:

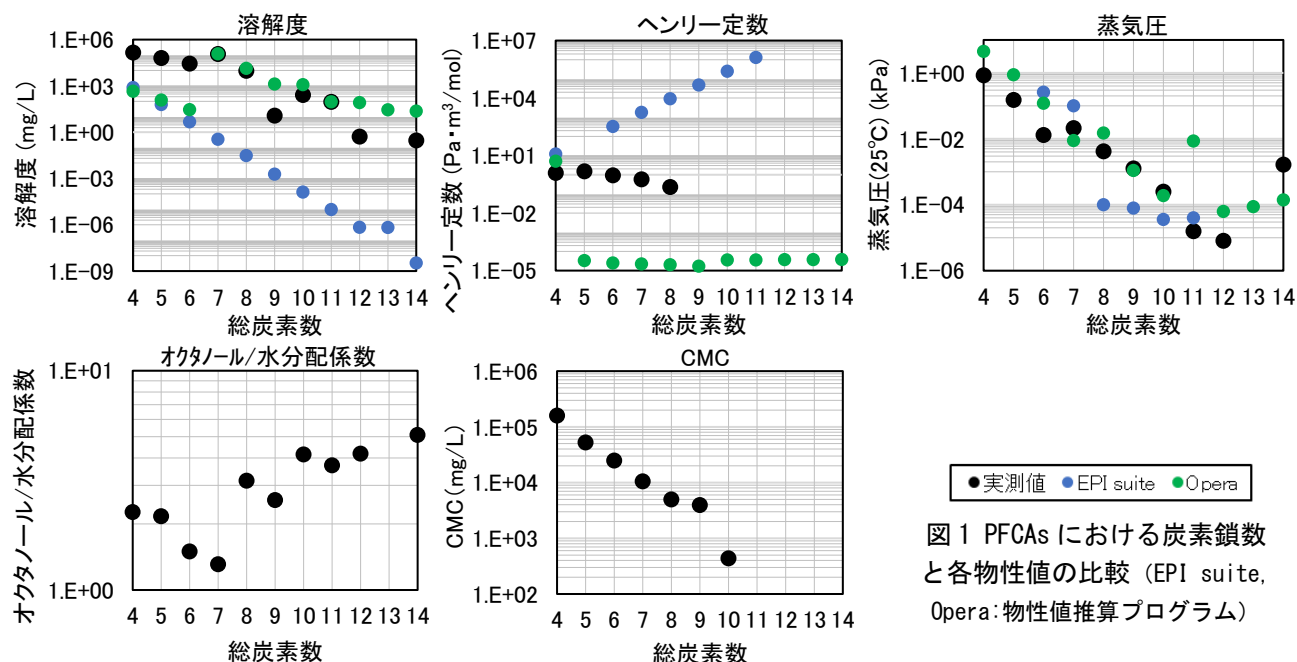
factor affecting the behavior of substance properties and other overseas cases

Shoji Suzuki¹, Takaaki Inamo¹, Kimiko Ohtsuka¹, Takaomi Okada¹, Hiroko Tobari¹, Tarou Nakamura¹, Tomoya Nojima¹, Kouichirou Fujisaki¹, Jun Morikawa¹ and Study group of investigation 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

が大きく異なっていた。これは、測定時の乳化層による計測の難しさに加え、PFAS 製造時には分岐鎖体も同時に精製される⁶⁾ことから、これらの影響を受けている可能性は否定できない。よって、今後も更なる実測値の集積が必要と考える。



2.3 土壌・地下水中における PFOS 等の挙動に関する文献情報の整理

PFOS 等及び前駆体が地表から水溶液の状態で浸透した場合、当該物質との環境的な相互作用を理解する必要がある。当該相互作用としては①疎水性相互作用、②イオン結合等の静電相互作用、③配位交換による表面相互作用、④水素結合やイオン交換、⑤空気 - 水界面及び非水相液体 - 水界面吸着が考えられる。

さらに地下環境、主に土壌中の移動に関する影響因子として①有機物、②存在する金属の種類、③土壌構成成分や粒子特性（粒径や凸凹さ）が考えられ、地下水中の移動に関する影響因子として、溶媒（ここでは地下水）の化学的特性である、①pH、②共存イオンの種類、③溶液のイオン強度があげられる。PFAS の土壌・地下水環境中において、上記要因に関する考察を行った文献の内容を表 1 にまとめた⁶⁾。

PFOS 等は炭素鎖長や土質・地下水の化学的性質が、土壌・地下水での挙動に大きな影響を与えることが考えられ、当該関係については、今後も知見を収集する必要がある。

表 1 環境中の要因と PFAS の土壌・地下水中における挙動（参考文献⁶⁾を加筆修正）

地下環境の媒体	環境中の要因	起こり得る挙動
不飽和帯	鉱物中の金属の量	一部の PFOS 等は Al_2O_3 の量が多いとイオン結合等の静電相互作用が生じ移動遅延が起こる ($Fe(OH)_2$ 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的相互作用により長鎖は移動遅延が起こる。一方で短鎖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長鎖に対し移動遅延を起こし、有機物量が 5% 以下の場合、長鎖と競合が生じ、短鎖の遅延がなくなる。
	粒子径の違い	粒子の大きさが小さいほど移動遅延が起こる。
	粒子表面の凹凸の量	凹凸が多い方が移動遅延に影響を与える。
地下水面付近	水の飽和状態 (気相-液相界面吸着)	飽和度が低いほど移動遅延が起こる。気相-液相界面吸着により長鎖は移動遅延が起こる。
飽和帯	地下水の pH	長鎖は高 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)。短鎖の溶出特性に対して pH 依存性は低い。
	地下水中に存在するイオンの種類	一価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移動遅延も起きる。Mn が存在する土壌で蓄積されている事例もある。Ca の存在は長鎖に対しては移動遅延を起こさないが、短鎖に対しては移動遅延を起こす。陰イオンの存在は移動遅延に影響を及ぼさないと考えられる。
	イオン強度	イオン強度が高い場合、疎水強度が上がるため、特に長鎖に対して移動遅延を起こす。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負に荷電した媒体の間の静電反発が弱くなるため、移動遅延に影響を及ぼす。

2.4 物質特性および環境要因を踏まえた自然界中で想定される PFOS 等の挙動

PFOS 等の比重は概ね水より重く、炭素鎖長が短いほど溶解度が高い。また、2.3 に示す通り土壌・地下水中の様々な相互作用の要因（有機物の存在や、金属やイオンの存在等）により、長鎖の PFOS 等の方が短鎖のものに比べて不飽和帯及び飽和帯において移動遅延が起こりやすい。例えば不飽和帯の土壌が高濃度の有機物を含有し、かつ陽イオン（2価）が多く、飽和帯に存在する地下水中の陽イオン（1価）が多い（つまりイオン強度が高い）場合の PFOS 等の挙動のイメージを図 2 に示す。

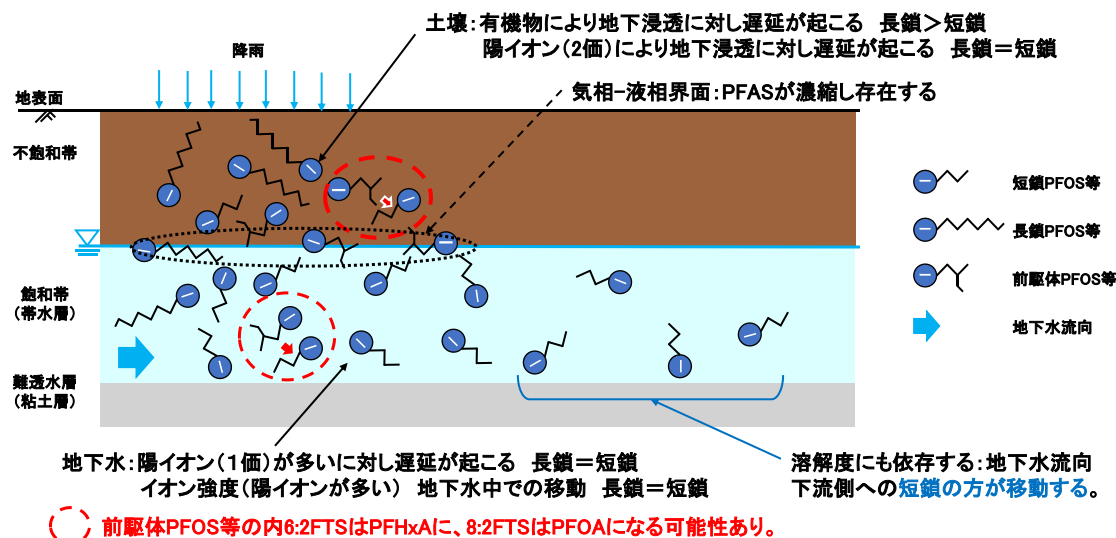


図 2 PFOS 等の使用・漏洩後、降雨等により地下へ浸透した際の挙動（文献²⁾をもとに作成）

3. 海外汚染事例の紹介

3.1 調査方法

PFAS による土壌・地下水汚染の挙動を把握するための基礎資料を収集するために、海外における汚染拡散の実態や土壌・地下水汚染の調査等について公開情報から、文献等調査を行った。本報では、規制対応を背景に事例情報の整備が進む海外（イタリア、オランダ）の汚染事例を整理した。イタリアの汚染事例は地下水による拡散、オランダは大気による拡散が特徴である。

3.2 イタリア（ヴェネト州）の汚染事例

3.2.1 対象地の概要

PFAS の拡散はイタリアの全土に及んでいるが、中でも深刻な事例の 1 つは、PFAS 製造工場（A 社）由来の汚染事例である。この事例は特に地下水への環境影響が深刻と評価されている。ヴェネト州（図 3）は多様な地形を有し、平野（56.4%）から山岳地帯（29.1%）まで広がっている。地表の水系は、主要な水系と支流からなる複雑で分岐した水系網を形成している⁷⁾。工場はヴェネト州トリッシノに位置し、東側には森林が、西側にはアニョ川が流れている。工場敷地は 2 万 m² に及び、敷地には複数の帯水層が形成されており、地下水層が複雑であり、場所によっては地下水位が年間で 10～15 m/日変動する。イタリアの調査委員会報告⁸⁾によると、ヴェネト州における汚染の起源は、2013 年 3 月にイタリア国立研究評議会水研究所によって特定され、その後、ヴェネト州環境局による調査でも A 社の排水から PFAS が検出された。



図 3 汚染源の位置（ヴェネト州）

3.2.2 地歴・汚染源

1965 年にリマール（リチェルケ マルゾット）という名称で設立された A 社は、当初は、防水・防汚製品の研究開発を専門とする工場であった。1988 年に社名を変更した。1966 年～1967 年の間にベンゾトリフルオロ（BTF）の製造を開始し、1960 年代後半～2011 年までペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）を、1960 年

代後半～2013 年までペルフルオロオクタン酸（PFOA）を、1960 年代後半～A 社の破産宣告（2018 年）までペルフルブチルスルホン酸（PFBS）を製造していた。また、パーフルオロ [5-メトキシ-1,3-ジオキソラン-4-イル] オキシアセテート（C6O4）については 2013 年から 2016 年まで製造していた。

3.2.3 調査結果

イタリアの調査委員会の報告書⁸⁾によれば、汚染が確認された地下水の敷地外への流出を防ぐために、揚水バリアが工場敷地内の 3 エリアに設置されたことが確認された（図 4）。具体的な設置場所は①南バリア：13 本の井戸で構成、②北バリア：中央北部に 8 本、中央南部に 17 本の井戸で構成、③軽減バリア：汚染源対策として 10 本の井戸で構成されている。また、ヴェネト州環境局は措置の有効性を評価するため、一部の井戸・水位計（現在 12 か所）において月次モニタリングを実施しており、そのうち 5 か所は、敷地外に設置されている（図 5）。特に工場の地下水下流側に位置し、工場から約 100m 離れた場所に設置された水位計では、揚水バリアが有効であれば、PFAS は検出されないと考えられたが、最大で PFOA で 11,000 ng/L、PFOS は 3,000 ng/L、GenX は 5,000 ng/L、C6O4 は 5,000 ng/L が検出された。一方で、ヴェネト州環境局が月次モニタリングで測定した PFAS の濃度推移には汚染濃度の減少傾向と汚染の戻りが確認されている。これは地下水位の変動が 10～15 m に達し、不飽和土壌層に残留する PFAS に接触または、土壌を浸食したりすることが濃度増加の原因と考えられている。

また、土壌調査については、工場等が設置されている区域では、10 m×10 m の格子間隔で、駐車場区域では 35 m ごとに 1 回のサンプリング密度で調査が行われた。表層土壌では水銀、PFOA、PFOS の汚染が、深層土壌ではさらに BTF、ヘキサクロロベンゼン、1,1,2,2-テトラクロロエタンの汚染も確認されており、PFOA の最大濃度は約 450 mg/kg であったことが確認されている。

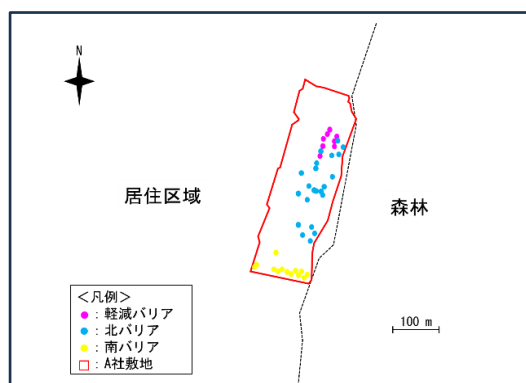


図 4 揚水バリア位置

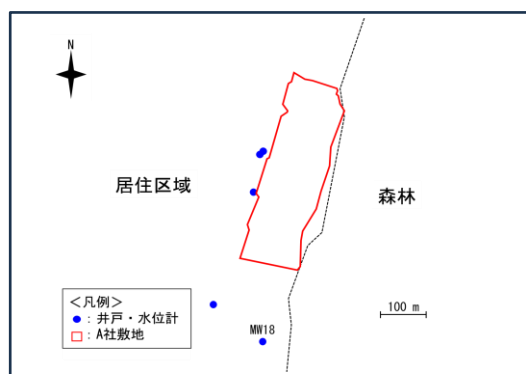


図 5 敷地外のモニタリング位置

3.2.4 PFAS の挙動に関する情報

PFAS 汚染の拡散パターンを分析するために、Sara Giglioli ら⁹⁾は、2013 年から 2021 年にヴェネト州の氾濫原で採水されたデータ（生産排水、湧水、地表水、地下水）を対象とし、因子分析とクラスター分析を実施した。氾濫原の主な発生源としては、ヴェネト州ヴィチエンツァ市北部に集中しており、キャンボ溪谷近郊の皮革加工工業地帯及び、キャンボ溪谷北東部に位置するアニョ溪谷に位置する A 社である。ヴェネト州の氾濫原で採水されたデータの内、15 種類の PFAS を分析対象とし、因子分析で 5 つの因子に分類後（表 2）、クラスター分析を実施した結果、特筆して高い濃度の因子は無いが、採水されたデータのうち地表水・地下水が多く、ヴェネト州の全域及び海域まで拡散するクラスターが確認される。これは、密集した表流水網に沿って、急速な輸送速度で汚染が移動することで、広範囲に拡散するパターンであるものと評価されている。広範囲の拡散を示したクラスターに比べ、産業起因が多いと考えられる長鎖である PFOS 主体のクラスターは拡散範囲が小さく、「2.物質特性の整理」のとおり短鎖長による挙動の違いが示唆された。

また、地下水が 8 割以上を占め、因子②が高濃度で、A 社および皮革加工工業地帯等付近から北から南に拡散が確認されているクラスターが分類されている。これは、主要な地下水方向と一致しており、吸着により、地表水よりも遅い輸送速度の地下水方向の拡散であると評価している。同クラスターは、北から南の地下水方向だけでなく、西から東方向にも拡散が確認されており、2 次的な地下水流向の存在を示唆していると考えられている。地質を確認すると、発生源の南東側の丘陵付近に非常に透水性の低い地層の存在が確認されることから、同地層を迂回するように西から東へ拡散したと考察されている⁸⁾。更に地下水方向の拡散傾向では、下流側になると、因子①が高濃度のクラスターの分布も確認されている。

表 2 因子分析結果

因子①	PFBA, PFPeA, PFBS, PFHxA, PFHpA, PFOA 直鎖異性体, PFOA 分岐異性体
因子②	PFOS 直鎖異性体, PFOS 分岐異性体
因子③	PFNA, PFDA
因子④	PFUnA, PFDoA
因子⑤	PFHpS, PFHxS

3.3 オランダ（ドルドレヒト市）の汚染事例

3.3.1 対象地の概要

本対象地域は、ドルドレヒト市に位置するデ・スタート工業団地およびその周辺地域である。同地では、1960年代より化学メーカー（B 社）が工場を操業している。

地理的には、当該工場の北側をベネデン・メルウェデ川が流れ、その対岸（北西及び北東）にはパペンデルトおよびスライデルトの市街地が位置している。また、工場の南側には、ドルドレヒト市内において当該工場に最も接近する住宅地が広がっている。

3.3.2 地歴・汚染源

B 社工場は、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）やフッ素ゴム（FKM）等を製造しており、1970 年から 2012 年にかけては同地域で PFOA を使用する唯一の事業場であった。PFOA の使用が盛んであった 1990 年代には、排水としてベネデン・メルウェデ川へ年間 10,000～13,000 kg の PFOA が排出されていた¹⁰⁾。乾燥工程からもガス状での排出があり、排出量は 1985 年～2002 年にかけては年間約 1,600～6,800 kg であったが、2003 年～2012 年の期間は年間 100～500 kg へと低減した¹¹⁾。また、敷地内では下水道管の破損や漏水による地下水汚染も確認されており、これに対して対策が強化されている。なお、同工場は現在 PFOA の使用を中止しており、2012 年以降は代替物質として GenX への切り替えが行われている。

3.3.3 調査結果

オランダ国内で実施された「汚染源のない農業・自然地域」と「都市・工業地域」の計 201 地点における土壌調査において、表層土壌中の PFOA 濃度は B 社工場に近い場所ほど高い傾向があり、特に当該工場から半径 50 km 以内では、他の地点より PFOA 濃度が高い（最大で約 7.5 µg/kg-dry）ことが確認された¹²⁾。そこで、埋立地や廃棄物焼却施設、消防隊の訓練場といった局所的発生源の影響を受けない農地等を対象に、過去に大気沈着した PFOA の土壌中挙動について把握するため、「サンプリング調査」と「土壌中 PFAS 移動のモデル化」が実施された^{10,11)}。

調査では「B 社工場の風下／未開墾地／雨水が垂直に浸透する場所／可能な限り均質な土壌」の観点で 4 地点 40 個の土壌試料が採取された。このうち 3 地点は砂質土壌、1 地点は泥炭土壌が選定され、地点ごとに深度 5 cm～350 cm の 8 試料又は 12 試料が採取された。有機物、有機炭素含有量、粒度分布、18 種の PFAS 濃度が分析され、多数の試料で検出された PFOA 及び PFOS を対象に解析が実施された。深度方向の挙動として、PFOA 及び PFOS とも、最大濃度は地表から数十 cm 下で観察され、1 m 以下では濃度が低かった。砂質土壌と比較して泥炭土壌は浅層で高濃度であり、有機物や有機炭素含有量が多い土壌では PFAS の保持力が大きく深部方向の挙動に差異をもたらすことが示唆された。なお、PFOA 含有量は砂質土壌で最大 4.2 µg/kg-dry、泥炭土壌で最大 27 µg/kg-dry、PFOS 含有量は砂質土壌で最大 1.1 µg/kg-dry、泥炭土壌で最大 6.8 µg/kg-dry であった。

3.3.4 PFAS の挙動に関する情報

土壌中 PFAS 移動のモデル化では、不飽和帯（または飽和帯）における PFAS の反応性輸送をモデル化するため、HYDRUS モデルコードが使用された。パラメータや土壌吸着に関わる方程式等は文献¹¹⁾を参照された。当該研究では、既往調査を基に PFOA 及び PFOS 濃度は最大 1～10 µg/kg と予想し、その場合の間隙水濃度は数百 ng/L で PFOA や PFOS の水中溶解度を大きく下回ることから、空気－水界面での吸着は線形でモデル化されると仮定された。作成後のモデルでは、砂質土壌に対しては、線形吸着のみが保持過程である土壌特性のデフォルトパラメータを用いて、PFOA および PFAS の深度プロファイルが得られた。

その他、大気拡散シミュレーションに関する報告もされている。ドルドレヒト市のある南ホランド州では土壌品質マップを作成しており、B 社工場に隣接する地域の土壌中 PFOA 濃度は 2～120 µg/kg-dry、それより離れ

た地域では農業-自然環境地域で 0～3 µg/kg-dry、平均的な住宅地・工業地帯で 0～21 µg/kg-dry といったシミュレーション予測値も公表されている¹³⁾。

大気沈着を原因とする 1～10 µg/kg-dry 程度の PFOA 及び PFOS の土壤汚染の場合、最大含有量は地表から数十 cm 下で観察され、深度が深くなるほど含有量は低くなる。有機物や有機炭素含有量が多い土壌（例えば泥炭土壌）は PFAS の保持力が大きく、地表付近が最大含有量となり深部方向への移動が小さい可能性がある。これは、「2.物質特性等の整理」のとおり有機物により移動遅延が発生していることがわかる。

1～10 µg/kg-dry 程度の濃度範囲では、砂質土壌に対して、線形吸着のみが保持過程である土壌特性のデフォルトパラメータを用いたモデル化により、PFOA および PFAS 深度プロファイルを再現できる。

4. まとめ

本報では、「2. 物質特性等の整理」にて PFAS の物質特性による土壌・地下水中における挙動を整理し、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物質特性や環境中の要因と PFAS の土壌・地下水中における挙動をまとめた。「3. 海外汚染事例の紹介」では、地盤情報や汚染源情報・地下水流域の地下水濃度や採水方法ごとのクラスター分析を行ったイタリアでの汚染事例、および汚染要因の評価や地下水揚水浄化・解析によるモデルと実測値の比較も実施されているオランダでの汚染事例を取り上げた。上記の検討により、物性値等から得られる PFOS 等の挙動が実際の汚染事例でも観察されることを確認した。オランダの汚染事例に関しては土壌中の PFOS 等が大気沈着由来であることについても言及された。今後は、更に汚染事例を調査し、物性値等から推測される PFOS 等の環境中の挙動と実サイトの事象との比較検討を行う予定である。

参考文献

- 1) Zhanyun Wang, Jamie C. DeWitt, Christopher P. Higgins, Ian T. Cousins (2017) : A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?, *Environmental Science and Technology*, 51(5), 2508-2518.
- 2) 藤崎幸市郎, 中村太郎, 塩尻大輔, 生越恵, 鎌田明秀 (2023) : 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, 第 28 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, S4-17.
- 3) 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/\(2026.1 確認\)](https://pfas-1.itrcweb.org/(2026.1 確認)).
- 4) OECD (2002) : Co-operation on existing chemicals. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL (Unclassified).
- 5) U.S. EPA: EPI Suite-Estimation Program Interface, [https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface\(2026.1 確認\)](https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface(2026.1 確認)).
- 6) H. Li, Q. Dong, M. Zhang, T. Gong, R. Zan, W. Wang (2023) : Transport behavior difference and transport model of long- and short-chain per- and polyfluoroalkyl substances in underground environmental media: A review, *Environmental Pollution*, 327, 121579.
- 7) Federica Carpi (2020) : Analisi Statistico Spaziale Dell'inquinamento Idrico Da Sostanze Perfluoroalchiliche(PFAS) Nella Regione Veneto.
- 8) S.Vignaroli, C. Braga, A. Zolezzi (2018) : Relazione Sulla Diffusione Delle Sostanze Perfluoroalchiliche, Commissione Parlamentare Di Inchiesta Sulle Attività Illecite Connesse Al Ciclo Dei Rifiuti E Su Illeciti Ambientali Ad Esse Correlati.
- 9) S. Giglioli, L. Colombo, A. Azzellino (2023) : Cluster and multivariate analysis to study the diffuse contamination of emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the Veneto Region plain (North-eastern Italy), *Chemosphere* 319, 137916.
- 10) T.G.J.Gerardu (2020) : Transport of atmospherically deposited PFAS in selected Dutch soils, TNO INTERNAL.
- 11) T. Gerardu, L. Dijkstra, H. Beeltje, A. Duivenbode, J. Griffioen (2023) : Accumulation and transport of atmospherically deposited PFOA and PFOS in undisturbed soils downwind from a fluoropolymers factory, *Environmental Advances*, 11, 100332.
- 12) A. Wintersen, J. Spijker, P. Breemen, H. Wijnen (2020) : Achtergrondwaarden perfluoralkylstoffen (PFAS) in de Nederlandse landbodem.
- 13) Omgevingsdienst Zuid-Holland Zuid (OZHZ) : 土壌品質 MAP.