

S1-15 PFASの土壌・地下水中における挙動について ー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ー

○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



部会HP
関連情報掲載中

1. はじめに

- 有機フッ素化合物(PFAS)の一種であるPFSA^{※1}及びPFCA^{※2}のうち、主要な15物質(以下、「PFOS等」)とPFOS及びPFOAの生成が想定される5物質の前駆体化合物(以下、「前駆体」)の計20物質を検討対象として選定した。
- PFOS等及び前駆体のヘンリー定数やオクタノール/水分配係数等の物性値を整理し、PFASの種類ごとの環境中での挙動特性を検討した。
- 公表されている海外^{※3}のPFAS汚染事例を収集し、事例ごとに汚染源・地歴情報、調査結果、PFASの挙動の特徴を整理した。
- 物性値等から推察されるPFASの挙動が実際の汚染事例で確認されていることを、挙動に影響する要因と汚染事例との実態との関係から考察した。

※1: ペルフルオロスルホン酸 ※2: ペルフルオロカルボン酸

※3: イタリア(ヴェネト州): 地下水による拡散を含む
オランダ(ドルドレヒト市): 大気による拡散を含む

PFOS等:

PFSA^s : PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS

PFCA^s : PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFD^oA, PFTrDA, PFT^eDA

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

2. 物質特性等の整理

物質特性の整理と比較

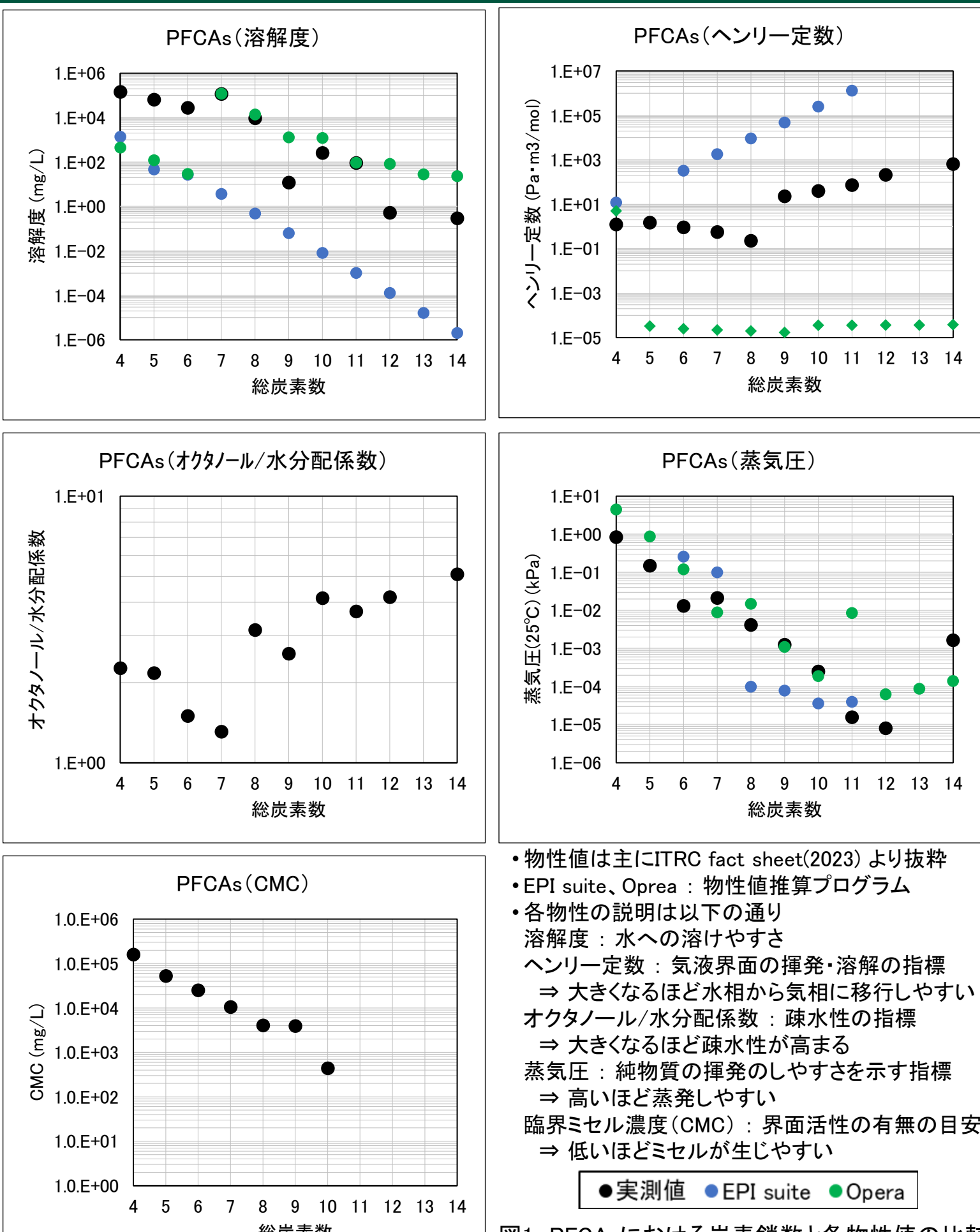


図1 PFCA^sにおける炭素鎖数と各物性値の比較

- C-F結合の数による各物性値との関係は、疎水効果によって非極性分子間に働く疎水性相互作用に影響を受けている可能性が考えられる。
- 総炭素鎖数が多くなるほど、疎水性相互作用は強くなり、溶解度が低く、ヘンリー定数が高く、オクタノール/水分配係数が高く、蒸気圧が低くとなると考えられる。
- 実測値は、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生成されるため、これらの影響を受けている可能性は否定できない。

土壌・地下水中におけるPFOS等の挙動の整理

表1 環境中の要因とPFASの土壌・地下水中における挙動		
地下環境の媒体	環境中要因	左記の環境中要因により起こりうる挙動
不飽和帯	鉱物中の金属の量	一部のPFOS等はAl ₂ O 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) ₃ より静電的影響が強い)。
	有機物の量	土壌中の有機物量が多いと疎水の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%以下の場合は、長鎖と競合が生じ、短鎖のPFASは遅延がなくなる。
	粒子径の違ひ 粒子表面の凹凸の量	粒子の大きさが小さいほどPFASに対し移動遅延が起こる。 凹凸が多い方がPFASに対し移動遅延が起こる。
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PFASに対し移動遅延が起こる。 気相-液相界面吸着により、短鎖と比較して長鎖は移動遅延が起こる。
飽和帯	地下水中の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)。炭素鎖長が短いPFASの溶出特性に対してpH依存性が低い。
	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こる。また二価の陽イオンの内Mg ²⁺ やMn ²⁺ に対して架橋効果による移動遅延も起こる。Mn ²⁺ が存在する土壌で蓄積されている事例もある。Ca ²⁺ 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。アニオンの存在はPFASに対して移動遅延に影響を及ぼさないと考えられる。
	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、PFASの移動遅延に影響を及ぼす。

- PFOS等は炭素鎖長や土質・地下水の物理・化学的性質が、土壌・地下水中での挙動に大きな影響を与えられ、今後も見知見を収集する必要がある。

物質特性および環境要因を踏まえた土壌・地下水中で想定されるPFOS等の挙動

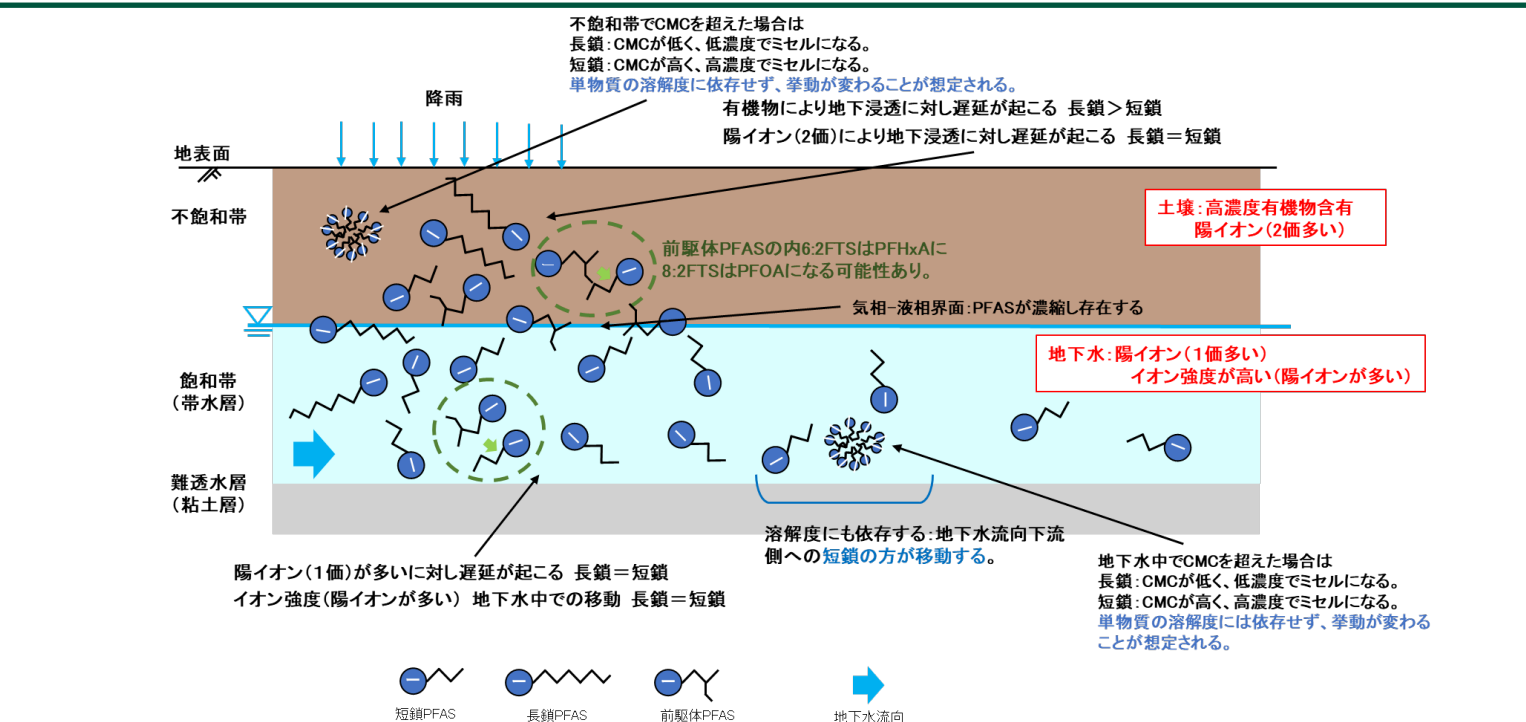


図2 PFOS等の使用・漏洩後、降雨等により地下水へ浸透した際の挙動※

※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会、S4-17。

- ECF(電解フッ素化)で合成されたフッ素化合物製品には様々な鎖長の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。
- 地下水中の移動についてはイオン強度や当該物質の溶解度に依存することが想定される。
- 不飽和帯土壌及び地下水中でPFOS等の濃度がCMCを超えた場合はミセルを形成し、その挙動は単物質の溶解度に依存せず、挙動が変わることが考えられる。

3. 海外汚染事例

イタリア(ヴェネト州)の汚染事例

【対象地の概要】

- PFAS製造工場(A社)由来の汚染事例
- 地下水への環境影響が深刻と評価
- 工場はヴェネト州トリッソノに位置し、東側は森林で、西側には川が流れる
- 工場敷地には複数の帯水層が形成されており、地下水流動が複雑

【地歴・汚染源】

- 1965年にA社が設立
- 2018年に廃業するまでの間にPFOS、PFOA、PFBS、C6O4、BTFを製造

【調査結果】

- 汚染が確認された地下水の敷地外への流出防止のため、工場敷地内に揚水バリアを設置
- ヴェネト州環境局はモニタリングにより揚水バリアの有効性を確認
- 敷地外に設置されたモニタリング井戸(MW18)からは、最大でPFOAで11,000 ng/L、PFOSは3,000 ng/L等が検出
- 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

【PFASの挙動に関する情報】

- ヴェネト州で採水されたデータのうち15種類のPFAS対象として、因子分析とクラスター分析が行われた。
- 5つの因子に分類後(表2)、クラスター分析を実施
- 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因子②(PFOS)主体のクラスターは拡散範囲が小さく、「2.の物質特性の整理」のとおり炭素鎖長による挙動の違いが示唆された。

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, PFD ^o A
因子⑤	PFHpS, PFHxS

オランダ(ドルドレヒト市)の汚染事例

【対象地の概要】

- 1960年代より化学会社が操業
- フッ素樹脂を製造。1970年から2012年にかけてはこの地域でPFOAを使用する唯一の事業場

【地歴・汚染源】

- 当該工場の乾燥工程からのガス状PFOA排出は年間約1,600~6,800 kg(1985年~2002年)
- 2003年以降は年間100~500 kgへと低減。
- 2012年以降はPFOAからHFPO-DA(通称GenX)へ切り替え

【調査結果】

- 土壌調査
 - オランダ国内の「汚染源のない農業・自然地域」と「都市・工業地帯」の計201地点における土壌を調査
 - 表層土壌中のPFOA濃度は化学会社工場に近い場所ほど高い傾向あり。特に工場から半径50 km以内では、他の地点よりPFOA濃度が高い(最大約7.5 µg/kg-dry)ことを確認
- 土壌中挙動調査
 - 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サンプルを採取。
 - PFOA及びPFOSとも、最大含有量は地表から数十cm下で観察。有機炭素含有量が多い泥炭土壌では砂質土壌より浅層で高濃度
- 南ホランド州による土壌濃度予測
 - 大気拡散シミュレーションによる土壌濃度予測値を公表(図7)

【PFASの挙動に関する情報】

調査結果②に関連して実施された土壌中PFAS移動のモデル化研究で、HYDRUSモデルコードを使用して不飽和帯(または飽和帯)におけるPFASの反応性輸送をモデル化。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(気相-液相界面)での吸着は線形でモデル化されると仮定。砂質土壌に対して、PFOAおよびPFASの深度プロファイルを獲得。

4. おわりに(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物質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PFOA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、更に汚染事例等を調査し、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: 当部会の他の発表】

S3-13 PFASによる土壌・地下水汚染の対策工法に関する実汚染現場での適用性検討と評価



一般社団法人
土壌環境センター
Geo-Environmental Protection Center