

PFOS、PFOA 及び PFHxS による土壌・地下水汚染の調査・対策技術の現状

鶴岡 佑樹¹・大石 雅也¹・鈴木 義彦¹・松本 直樹¹・○森 一星¹

・潜在的規制物質の調査・対策スキームの検討部会¹

¹土壌環境センター

1. はじめに

パーフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物 (Per and Polyfluoroalkyl Substances、以下 PFAS) のうち、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctanesulfonic acid、以下 PFOS) やペルフルオロオクタノ酸 (Perfluorooctanoic acid、以下 PFOA) は、国内外で製造・使用等が規制され、水道水や公共用水域・地下水について暫定的な管理目標値・指針値が設定されている。しかし、近年、東京都や沖縄県の水道水源として利用されている井戸からこれらの物質が国の暫定指針値以上の濃度で検出され、社会的な問題となっている。土壌については基準が設定されておらず調査は進んでいないものの、水道水源井戸からの検出が相次いでいることを踏まえると、潜在的に相当数の土壌・地下水汚染サイトが存在していることが想定される。今後、これらの汚染が顕在化することが予想され、調査・対策手法の確立が求められている。

一方、これらの物質は土壌・地下水中で特異な挙動を示すことが示唆されている上、化学的に安定であり、従来の土壌・地下水汚染の調査・対策手法が適用できない可能性が高い。

これらの状況を踏まえ、筆者らは、PFOS/PFOA、及びこれらの代替品として用いられ類似した性質を持つペルフルオロヘキサンスルホン酸 (Perfluorohexanesulfonic acid、以下 PFHxS) による土壌・地下水の調査・対策方法検討の第一歩として、国内外の関連文献の調査を行った。その結果を基に、PFOS/PFOA/PFHxS による土壌・地下水汚染の遭遇機会及び、土壌・地下水中で挙動について考察するとともに、調査・対策技術の開発動向について整理したので報告する。

2. 検討方法

PFOS/PFOA/PFHxS による土壌・地下水汚染に遭遇する可能性の高い土地や場所を把握するため、各物質の主な使用用途を調査するとともに、土壌・地下水中で存在形態を想定するため主な物性についても調査を行った。また PFOS/PFOA/PFHxS の調査・対策方法について国内外の動向を把握するため、文献調査から知見を収集した。

3. 検討結果

3.1 調査・対策のための基礎情報 (規制動向、使用用途、主な物性、存在形態)

(1) PFOS/PFOA/PFHxS の規制動向と主な使用用途

1) PFOS

1950 年代半ばに開発された有機フッ素系界面活性剤であり、撥水性と撥油性を併せ持つ特異な化学的性質を利用して様々な製品等の表面処理の用途に使用された¹⁾。具体的な製品として PFOS 及びその塩の用途は、主に半導体用反射防止剤・レジストの感光剤や金属メッキ処理剤、泡消火薬剤等²⁾である。PFOS 及びその塩については、2009 年 10 月 30 日に化学物質審査規制法 (以下、化審法) の第一種特定化学物質へ指定され、2010 年 4 月 1 日より製造等の原則禁止、同年 5 月 1 日より使用製品の輸入禁止、同年 10 月 1 日より泡消火剤等の使用における技術基準の適合義務等の規制が施行されたが³⁾、化審法の規制以前に設置された消火器の交換は強制ではなかったため⁴⁾、現在も PFOS 及びその塩を含む消火器が設置されている可能性が考えられる。業務用消火器の使用期限の多くが 10 年 (家屋用は 5 年) であることを考慮すると、2020 年以降に消火器の交換が順次行われるものと推察される。

国内での基準関連の動向としては、厚生労働省は 2020 年 4 月 1 日 (3 月 30 日通知) に水道水について、要

Current status of survey and countermeasure technology for soil and groundwater pollution by PFOS, PFOA and PFHxS

Yuuki Tsuruoka¹, Masaya Oishi¹, Yoshihiko Suzuki¹, Naoki Matsumoto¹, Issei Mori¹, and Study group of investigation methods and remediation scheme for potential regulated substances¹ (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

検討項目から水質管理目標設定項目へ変更、暫定管理目標値を PFOS/PFOA の 2 物質の量の和として 0.00005 mg/L 以下に設定した⁵⁾。環境省は 2020 年 5 月 28 日（同日通知）に公共用水域及び地下水について要監視項目に位置づけ、暫定指針値を PFOS/PFOA の 2 物質の量の和として 0.00005 mg/L 以下に設定した⁶⁾。

2) PFOA

1947 年より製造が開始された有機フッ素系界面活性剤であり、主にアンモニウム塩として製造が行われていた⁷⁾。撥水性・撥油性を持ち、PFOA は主にフッ素ポリマー加工助剤・界面活性化剤として、PFOA 塩はコーティング剤・半導体製造用中間原料として使用されてきた⁸⁾。環境中において難分解性かつ高濃縮性に加えて長期毒性を持ち⁹⁾、EU では現在 PFOA 及びその塩の全ての製造が中止されており、日本及び米国では 2015 年未までに段階的に生産を中止する意向となった⁷⁾。また、PFOA 及びその塩は泡消火薬剤として業務用消火器にも使用されていたが、2021 年 4 月 21 日に化審法の第一種特定化学物質へ指定され、同年 10 月 22 日製造等の原則禁止、使用製品の輸入禁止、泡消火剤等の使用における技術基準の適合義務等の規制が施行された¹⁰⁾。泡消火薬剤については、代替物質がすでに存在し、今後新たに PFOA とその塩及び PFOA 関連物質を使用して製造・輸入される予定はないものの、消火設備団体が別途調査した結果、既に相当数量のものが、全国の地下駐車場等の消火設備に設置されていることが判明している⁸⁾。

3) PFHxS

PFHxS は PFOS/PFOA と同様、撥水性・撥油性を持ち、PFOS/PFOA の代替品として主な用途は泡消火薬剤、金属めっき、織物、革製品及び室内装飾品、研磨剤及び洗浄剤、コーティング、含浸/補強材（湿気、真菌などからの保護用）、電子機器及び半導体の製造等である。PFHxS は PFOS/PFOA の用途と類似しているが、POPs 条約や化審法での規制はなお検討中であり、これまで国内において製造・輸入された製品はいまだ一定量市中に残存している可能性が考えられる¹¹⁾。

(2) 想定される遭遇機会

直接製造を行っていた事業場以外での遭遇機会としては、PFOS/PFOA については半導体製造、金属加工の工場、あるいはその跡地などで遭遇する可能性が高いと考えられる。PFHxS は上記に加え、織物、革製品及び室内装飾品など、より広い用途で使用されているため、PFOS/PFOA よりも遭遇機会が多いことが想定される。

また、各物質は消火剤として広く用いられており、火災履歴のある事業場などでは消火に伴い環境中に放出されている可能性がある。また、国内外で基地等の燃料油を取り扱う施設近辺の事例が多いことを踏まえると消火訓練などで放出された可能性もあり、今後一般の事業場でも難消火性物質の保管履歴がある場合は、火災履歴はなくても消火訓練などに由来する PFOS/PFOA/PFHxS による土壌・地下水汚染に遭遇することが想定される。

(3) 主な物性及び土壌・地下水中での想定される存在形態

1) 主な物性

PFOS/PFOA は酸及び塩の形態をとるため PFOS/PFOA の中で、最も製造・輸入量が多い PFOS のカリウム塩、PFOA のアンモニウム塩に PFHxS を加えた 5 物質を対象に物性を調査した。PFOS/PFOA/PFHxS の代表的な物質特性を表 1 に示す。PFOS/PFOA とその塩で比較すると、溶解度は酸の形態よりも塩の形態の方が高く、オクタノール/水分分配係数が低いことから、土壌や地下水中で移動性が高いと考えられる。

表 1 PFOS/PFOA/PFHxS の代表的な物質特性一覧^{12), 13)}

物質	特 性					
	分子量 (分子式)	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
	-	-	mg/L	Pa・m ³ /mol	logKow	kPa
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)	500.13 C ₈ HF ₁₇ O ₃ S	1.25	370	2.00×10 ⁻⁶ ~3.00×10 ⁻⁴	6.28	8.5×10 ⁻⁴
ペルフルオロオクタンスルホン酸 カリウム (PFOS 塩)	538.22 C ₈ F ₁₇ O ₃ SK	0.60	519	3.09×10 ⁻⁴	-1.08	1.9×10 ⁻¹²
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOA)	414.07 C ₈ HF ₁₅ O ₂	1.79	9.5×10 ³	2.30×10 ⁻¹ ~20.3	6.3	2.3×10 ⁻³
ペルフルオロオクタンスルホン酸 アンモニウム (PFOA 塩)	431.1 C ₈ H ₄ F ₁₅ NO ₂	0.6~0.7	易溶	7.88×10 ⁻⁶	0.7	8.1×10 ⁻⁶
ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)	400.11 C ₆ F ₁₃ O ₃ SH	1.841	6.2	40.50	3.16	6.1×10 ⁻⁴

2) 想定される動態

PFOS/PFOA とともに生物的に難分解性という特性があり¹³⁾、PFHxS についても同様の特性を有している¹⁴⁾。そのため、環境中における分解等による化合物の形態変化は生じにくく、後述する地下水中、土壌中を問わず両物質とも長期間安定的に構造を保持したままに賦存するものと考えられる。

地下水中では PFOS/PFOA とともに表 1 の溶解度と暫定指針値を比較すると、前者が大きな値をもつことから移動性に富み、難分解の性質を加味すると広域に拡散する可能性があると考えられる。ただし、後述の土壌中の動態に示す通り、環境中の挙動においては複雑性を示すことが考えられ、実態把握は今後の課題となる。PFHxS については PFOS/PFOA と比較すると小さいものの高い溶解度を有しており、水中での移動性に富む可能性が考えられる。また、PFOS/PFOA 同様、難分解性の性質を持ち、広域に拡散することが推測される。

土壌中では土壌カラムへの浸透実験において、浸透後の土壌含有量として PFOS : 0.09~0.25 ng/g-dry、PFOA : 0.06~0.25 ng/g-dry との結果が報告¹⁴⁾されており、環境中においても酸形態のものは土壌吸着が生じるものと考えられる。好気的条件下では土壌浸透過程でテロマーアルコール類といった前駆物質が微生物分解されることで PFOS 濃度が増加する可能性を指摘する報告¹⁵⁾もあり、環境中の動態に影響を及ぼす因子の一つと考えられる。

また、PFOS/PFOA は酸の形態ではオクタノール/水分配係数が高く親油性に富む。PFOS の高濃度検出地点の付近で油膜が確認されたとの報告¹⁶⁾及び、ジェット燃料を含む土壌カラム試験では、マイクロエマルジョンを形成し大部分が土壌に残留した¹⁷⁾との報告があり、油分の存在する地点では吸着により特異的に高濃度の PFOS/PFOA が検出される可能性もある。このように多様な影響因子の存在は、複雑な動態を形成していることを示唆するものでもあり、これらの解明は今後の課題として挙げられる。

3.2 PFOS/PFOA/PFHxS の調査方法

(1) 試料採取

土壌・地下水を調査する際には、土壌・地下水共に、分析用試料の採取器具や保管容器には、土壌・地下水共に、気密性・液密性を有するポリエチレン及びポリプロピレン製品が適しているとされ、ガラスやテフロン製品（例えば、テフロンチューブ等）に関しては、PFOS/PFOA を含む PFAS の吸着性が指摘されている¹⁸⁾。有機フッ素化合物を対象とした国内の調査事例では、主にポリプロピレン製の容器が使用されている^{19,20,21)}。

なお、土壌汚染対策法の第一種特定有害物質と比較すると、PFOS/PFOA/PFHxS はヘンリー定数、蒸気圧が相対的に低く、気相に分配しにくい性質を持つと考えられる。したがって、現在 VOCs に適用されている土壌ガス調査手法の適用は困難と考えられる。一方、試料採取・分析方法の検討による適用可能性は残されており、更なる知見の収集が必要である。

また、難分解性であることや、土壌カラム浸透実験において、PFOS/PFOA の不飽和土壌中における残留性が示唆されることから¹⁴⁾、浸透源把握としての表層土壌調査の適用性があると考えられる。現状は、既に適用されている地下水調査の他、深度方向の土壌を対象とした調査スキームが想定されるが、個々の調査方法の適用性や体系化に関しては、更なる知見の集積等が必要である。

(2) 分析方法

土壌・地下水の公定法は定められていないものの、JIS K 0450-70-10 : 2011 に工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法²²⁾、要調査項目等調査マニュアルに固相抽出-LC/MS/MS 法²³⁾が記載されており、令和 2 年 5 月に環境省から測定方法の見直しが通知されている⁵⁾。また、PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項²⁴⁾には PFOS またはその塩を含む固体廃棄物等の分析方法例がある。水道水や環境水の PFOS/PFOA 分析結果は多くの報文で報告されているが、分析結果のみの報文が多い。分析方法も報告されている報文では、使用する標準物質等詳細な部分で差異がみられるものの、固相抽出-LC/MS/MS 法を用いた方法が報告されている^{19,21)}。

土壌及び地下水の分析方法を想定した場合、前段までの経緯より、今後改訂されることも想定されるが、要調査項目等調査マニュアル²³⁾を基本として、現在適用可能と考えられる土壌・地下水分析法を表 2 に示す。PFHxS についても同様の方法が適用できる可能性があると考えられる。

表2 現在適用可能と考えられる PFOS/PFOA の分析方法²³⁾

物質名	分析機器		参考とした資料	分析時の 注意点
PFOS PFOA	土壌 ガス	-	-	不適
	土壌 溶出	固相抽出-LC/MS または LC/MS/MS	環告 18 号 検液の測定方法は地下水と同じ	前処理は環告 46 号 (風乾の有無は今後の知見の集積により決定されるものと考えられる)
	土壌 含有	【前処理】 メタノール超音波抽出 【分析】 固相抽出-LC/MS または LC/MS/MS	要調査項目等調査マニュアル(底質) 孔径 2 mm (8.6 メッシュ) のフルイで篩別し、20 分間の遠心分離 (3,000 rpm) で間隙水を除き、均質に混合したものを分析試料とする。	精製水及びメタノールで充分洗浄したガラス容器またはポリプロピレン容器に採取し、速やかに試験する。
	地下水	固相抽出-LC/MS または LC/MS/MS	要調査項目等調査マニュアル(水質) 水質試料は、原則として懸濁物質(浮遊物質)を含む試料を分析する*。 ⇒地下水試料は告示 17 号に準じてろ過する。	PFOS/PFOA はテフロンに吸着する可能性があるため、実験操作において、できる限りテフロン製品を使用しない。また、熱、酸に対して非常に安定であるので、高温で処理しても残存する。このため、使用器具等はメタノールで充分洗浄し対象物質のピークが出ない事を確認して使用する。

※浮遊物質(SS)が多い場合は、ガラス繊維ろ紙(孔径1 μ m)でろ過する。ろ紙に補集したSSは、メタノール10mLを用いて3回抽出(超音波利用)し、1mL程度に濃縮した後ろ液にあわせる。

3.3 PFOS/PFOA の対策方法

PFOS/PFOA の対策に関して、EU、オーストラリア、アメリカでの実施例が多いため、関連する EU の調査報告書²⁴⁾及び、SERDP & ESTCP 2020 Symposium^{25,26)}の発表資料を元に現状及び将来動向を調査した。なお、現状 PFOS/PFOA と比較して PFHxS に関しては対策報告がほとんどなされていない。

そのため、本項目では PFOS/PFOA の対策方法について記載するが、これらの方法は類似した土壌・地下水中の動態が推測される PFHxS に関しても有効であると考えられる。

(1) 現状

1) 土壌

実績のある対策は汚染土壌を掘削し、焼却処理または埋立処分する方法である。焼却処理では 1000℃以上の高温が必要であり、テトラフルオロメタン等の有害ガスの発生に留意する必要がある。埋立処分では、汚染土からの浸出水への PFOS/PFOA の溶出が課題である。このため、粒状活性炭や PFOS/PFOA 吸着材による原位不溶化や処分場での浸出抑制が期待されている。水酸化アルミニウムや改質粘土を主成分とした PFOS/PFOA 吸着材は、土壌中に混合することで長期安定的に PFOS/PFOA の土壌溶出量を低減可能であるとの報告がなされているが、室温外の低温および高温では吸着量が低下する課題もあり改善が必要とされている²⁸⁾。また近年、土壌洗浄法による浄化効果の可能性が示されたが、廃棄物の発生量やコストなど実用面での検討には至っていない¹⁸⁾。

2) 地下水

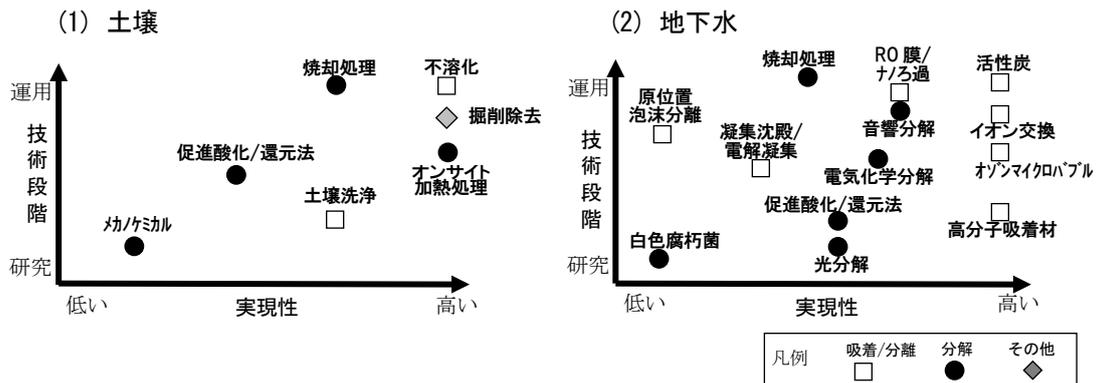
実績のある対策は、浄水処理場などでの粒状活性炭による吸着処理である。よって現在において、PFOS/PFOA 汚染地下水に対して技術的に可能と考えられる実用的な原位置浄化方法は揚水処理である。揚水した地下水から PFOS/PFOA を除去するには、粒状活性炭以外では、イオン交換樹脂、ナノろ過膜、逆浸透膜などが効果的であることが示されている。また PFOS/PFOA 吸着材として、水酸化アルミニウムや改質粘土を主成分とした製品が海外で販売されている。その他に最近の研究では、薬剤注入による原位置酸化や原位置凝集沈殿により土粒子への吸着や沈殿を促進するといった技術の適用可能性が検討されている¹⁸⁾。

(2) 将来展望

PFOS/PFOA の分解は、C-F 結合が極めて安定した結合であるが、現在、様々な分解技術の検討が進められており、将来より広くこれらの技術が使用される可能性がある。例えば、促進酸化である過硫酸塩や UV 照射フェントン法、還元法である高温・高圧の亜臨界での鉄粉還元などの適用が検討されている。また、高強度の超音波照射により PFOS/PFOA を分解するソノリシス（音響分解）や UV-C 波長の紫外線を用いた光分解、亜酸化チタンを用いた電気化学分解などの検討も進められている。

Rosansky は超臨界水を用いた酸化分解システムを開発し、PFAS 汚染水を用いた実証試験により 99.99% 以上の PFAS の除去に成功したと報告している。一方で、排ガス中に含まれる汚染物質の程度や反応による副生成物については未評価であることや、装置の大型化が今後の課題とされている²⁶⁾。

PFOS/PFOA の対策技術を、実用性と技術段階で整理した結果を図 1²⁷⁾に示す。



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)

- 9) 独立行政法人製品評価技術基盤機構 経済産業省製造産業局化学物質管理課 厚生労働省医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課化学物質安全対策室 (2020) : 製品含有化学物質のリスク評価ペルフルオロオクタン酸
- 10) 経済産業省 (2021) : 化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令の一部を改正する政令
- 11) 環境省(2021) : 中央環境審議会水環境・土壌農薬部会環境基準健康項目専門委員会(第 19 回)資料 3 ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)について
- 12) 厚生労働省 (2020) : 令和元年度第 2 回水質基準逐次改正検討会水質基準等の改訂方針について(案)
- 13) 環境省環境保健部環境リスク評価室 (2008) : 化学物質の環境リスク評価 第 6 巻
- 14) 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, 環境科学, Vol.25, No.3, p.149-160.
- 15) 村上道夫・滝沢智 (2010) : フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望, 水環境学会誌, Vol.3, No.8, p.103-114.
- 16) 吉澤正・清水明・宇野健一 (2008) : 有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態-PFOS 及び PFOA-, 平成 19 年度千葉県環境センター年報第 3 号, p.149-160.
- 17) Wanzek, T. · Stults, J. · Kostarelos, K. · Schaefer, C. · Higgins, C. · Illangasaekare, T. · Kleber, M. · Field, J. (2020) : Mechanistic Understanding of PFASs in Source Zones : Characterization and Control, SERDP & ESTCP 2020 Symposium
- 18) Smith, J. W. N. · Beuthe, B. · Dunk, M. · Demeure, S. · Carmona, J. M. M. · Medve, A. · Spence, M. J. · Pancras, T. · Schrauwen, G. · Held, T. · Baker, K. · Ross, I. · Slenders, H. (2016) : Environmental fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS), Concawe Soil and Groundwater Taskforce (STF/33), Concawe, Brussels, June
- 19) 西野貴裕・舟久保千景・高澤 嘉一・柴田康行・佐々木裕子 (2008) : 都内水環境における PFOS 等の汚染調査について, 第 11 回日本水環境学会シンポジウム講演集, Vol.11, p.153.
- 20) 長澤彩可・本田智大・西野貴裕・高橋明宏・北野大 (2011) : 東京都における PFCs の地下水汚染実態調査, 第 14 回日本水環境学会シンポジウム講演集, Vol.14, p.199-200.
- 21) 今井志保・川中洋平・土屋悦輝・尹順子 (2012) : 東京都の水道水中の有機フッ素化合物濃度及び組成分布, 水環境学会誌, Vol.35, No.3, p.57-64.
- 22) JIS K 0450-70-10 : 2011 工業用水・工場排水中のペルフルオロオクタンスルホン酸及びペルフルオロオクタン酸試験方法
- 23) 環境省水・大気環境局水環境課 (2008) : 要調査項目等調査マニュアル(水質、底質、水生生物)
- 24) Concawe Soil and Groundwater Taskforce (2016) : Environmental fate and effects of poly and Perfluoroalkyl substances (PFAS), report no. 8/16, June
- 25) Ajemigbitse, M. A. · Collins, J. · Stewart, R. (2020) : Full Scale Remediation of PFAS Contaminated Soils with a Mixed Media Adsorbent, SERDP & ESTCP 2020 Symposium
- 26) Rosansky, S. (2020) : Application of Supercritical Water Oxidation (SCWO) to Destroy Per- and Polyfluoroalkyl Substance – Impacted Waste Streams, SERDP & ESTCP 2020 Symposium
- 27) Ian Ross, Jeffrey McDonough, Jonathan Miles, Peter Storch, ParvathyThelakkat Kochunarayanan, Erica Kalve, Jake Hurst, Soumitri S. Dasgupta, Jeff Burdick. (2018) : A review of emerging technologies for remediation of PFASs, Remediation28