

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

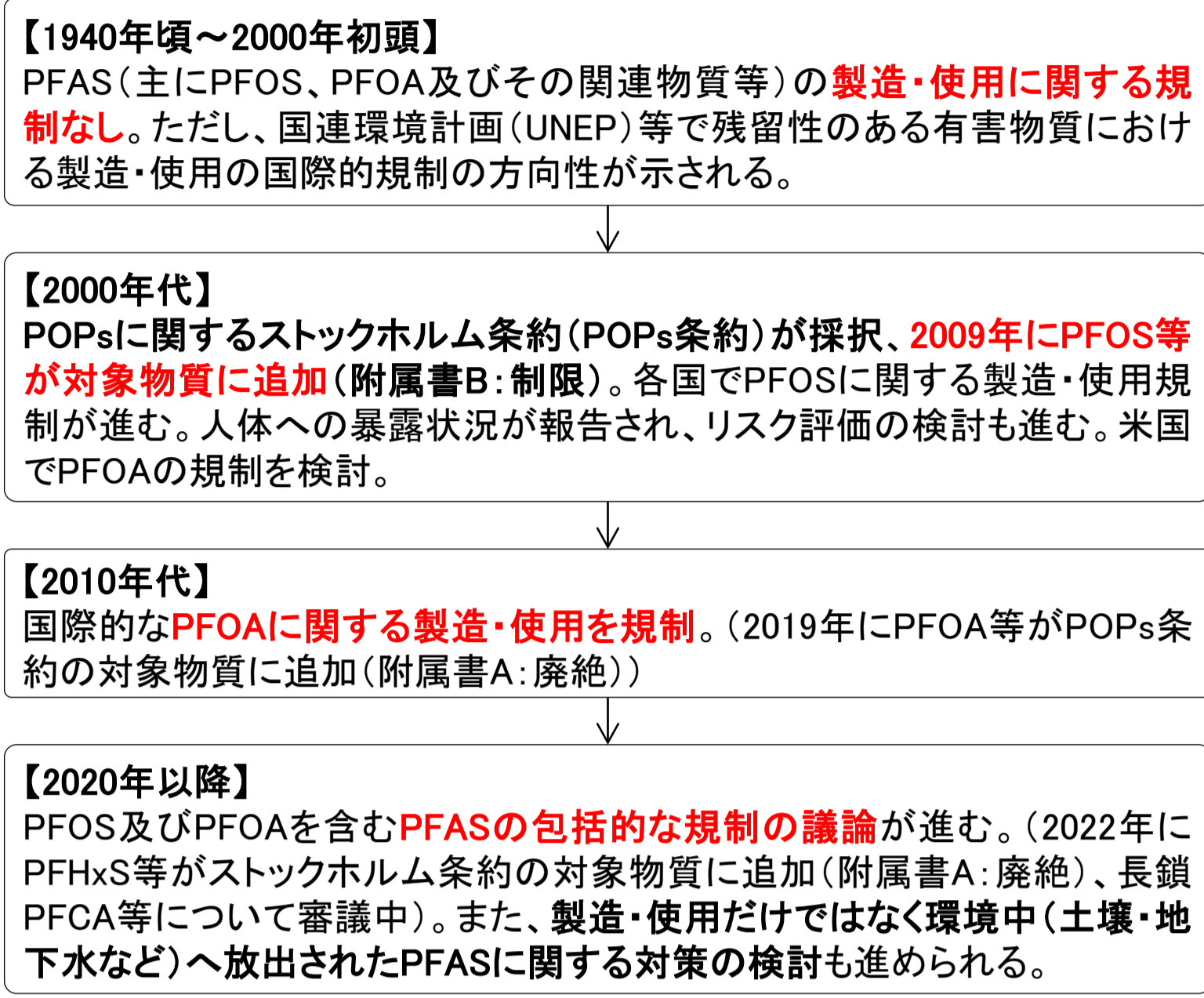
○藤崎幸市郎¹・中村太郎¹・塩尻大輔¹・生越恵¹・鎌田明秀¹・
PFOS等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会¹
¹土壌環境センター

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFAS)の一種であるPFCAs^{※1}及びPFASs^{※2}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(物質名等は5.表に記載)のとおり。
※1:ペルフルオロカルボン酸類、※2:ペルフルオロスルホン酸類

PFCAs: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTrDA, PFTeDA
PFASs: PFBS, PFHxS, PFOS, PFDS
前駆体: PFOSA(FOSA), 6:2FTS, 8:2FTS, 6:2FTOH, 8:2FTOH
※ 短鎖: 下線あり
長鎖(PFCAs: 総炭素数C8以上、PFASs: 総炭素数C6以上): 下線なし

2. 国内外における規制



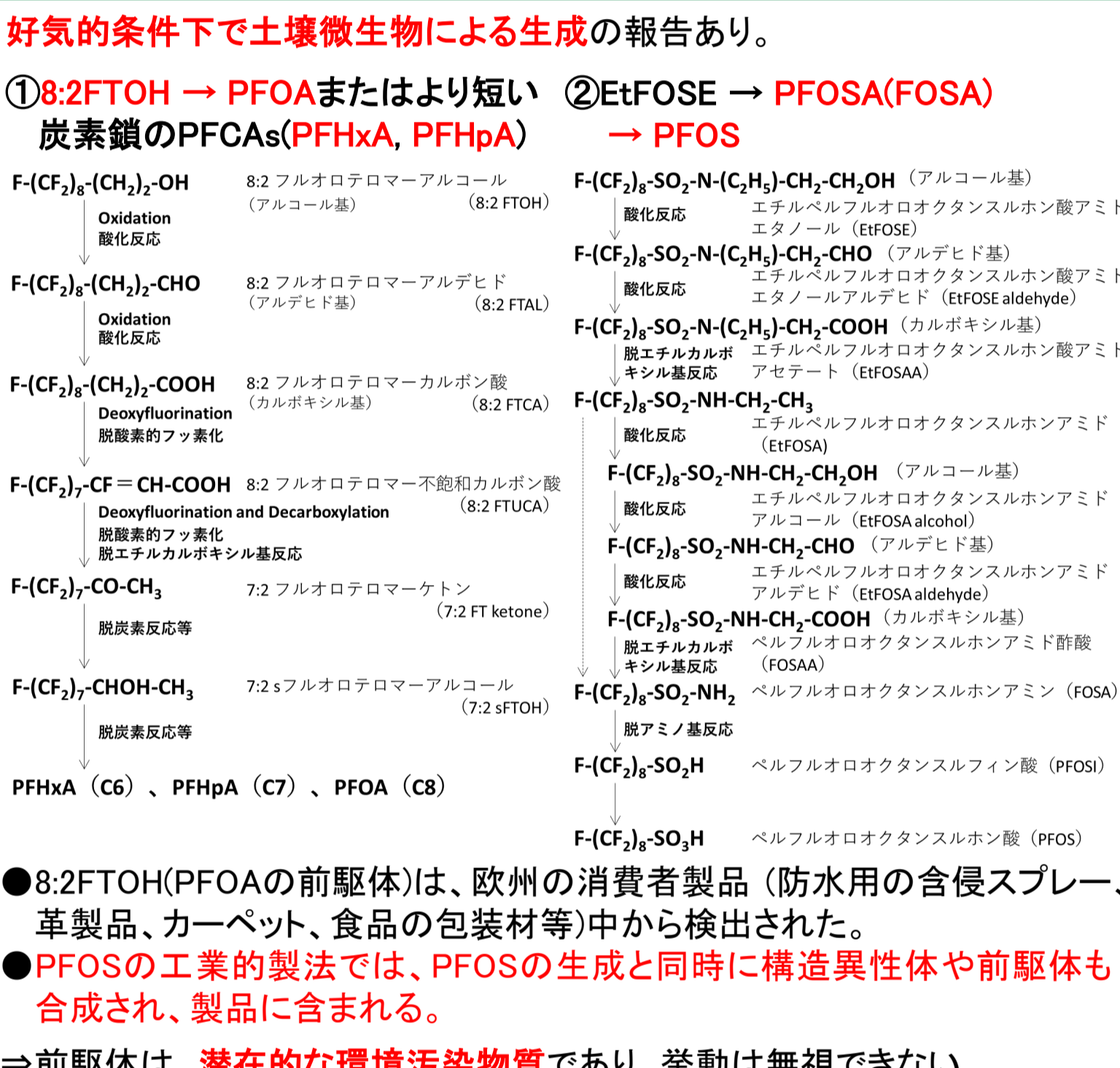
3. 国内環境での検出物質及び想定される汚染源

物質名(一例)	主な用途	国内での主な検出事例
PFOS	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	河川・地下水※・土壌
PFOA	フッ素ポリマー加工助剤、界面活性剤、泡消火剤、半導体用・自動車部品・食品包装材の撥水・撥油剤等	河川・地下水※・土壌
PFHxS	PFOSの代替品等	河川・地下水※・土壌
PFHxA	PFOAの代替品等	河川・地下水・土壌
PFHpA	食品包装・衣類等の撥水・撥油剤、化粧品、泡消火剤等	河川・地下水・土壌
PFNA	食品包装・衣類等の撥水・撥油剤、化粧品、泡消火剤等	河川・地下水・土壌
PFDA	食品包装・衣類等の撥水・撥油剤、化粧品、泡消火剤等	河川・地下水・土壌
PFBS	衣類や繊維用の防水・防汚剤(PFOSの代替品)等	河川・地下水・土壌
PFOSA	食品包装・衣類等の撥水・撥油剤等	地下水・土壌
6:2FTS, 8:2FTS	泡消火剤の共配合剤、化粧品等	地下水
6:2FTOH, 8:2FTOH	食品包装材の撥水・撥油剤、塗料・含浸剤等	大気

【想定される汚染源】
・**泡消火剤の保有・使用施設、使用場所**
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
・**PFASの製造・使用履歴のある施設**
・**廃棄物処理施設**
・**廃棄物処分場の浸出水**
・**下水道処理施設の排水**

※令和2年度 有機フッ素化合物 全国存在状況把握調査(環境省)
【PFOSとPFOAの合計値】
21地点/143地点で指針値(暫定)を超過
最大値: 5,500 ng/L(地下水)
【PFHxS】
36地点/47地点で検出
最大値: 28 ng/L(河川)

4. PFOS及びPFOAの前駆体に関する情報



●8:2FTOH(PFOAの前駆体)は、欧州の消費者製品(防水用の含浸スプレー、革製品、カーペット、食品の包装材等)中から検出された。
●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、製品に含まれる。
⇒前駆体は、**潜在的な環境汚染物質**であり、挙動は無視できない。

5. 今後の規制動向と主要なPFOS等及び前駆体の選定

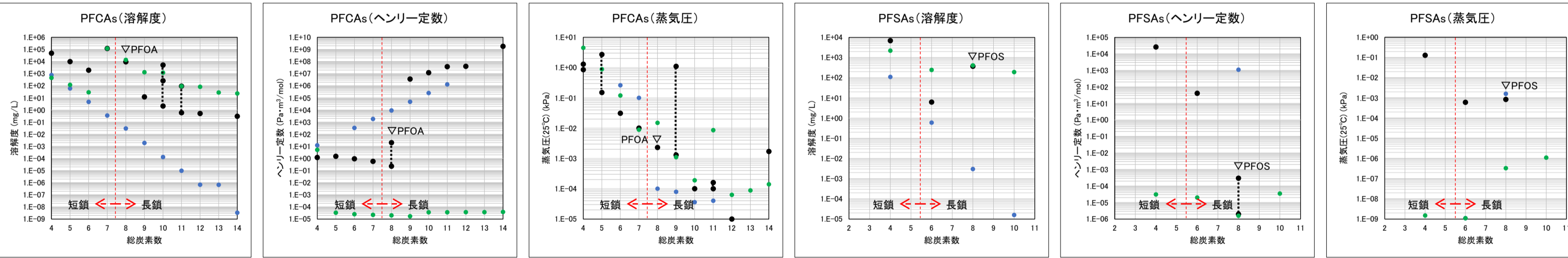
- 国内の動向
・PFHxS: **2024年春以降**に第一種特定化学物質への規制を見据え審議中(2023年1月:3省(厚生労働省・経済産業省・環境省)合同会合)
・PFOS,PFOA代替のPFAS: 環境省を主体として総合的な議論開始(2023年1月:PFASに対する総合戦略検討専門家会議)
- 諸外国の動向
・**C9～C14のPFCAs**: REACH規則の制限対象物質とし、**規制(2023年2月～)**
・**PFHxA**: REACH規則の制限対象物質とする案の議論中
・**PFHpA,PFBS**: REACH規則の高懸念物質に選定(今後制限対象の可能性)
●PFOS等及び前駆体の選定
・**将来的な法規制の可能性等を考慮し、20物質を検討対象物質として選定**

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(USEPA)	オーストラリア(ニュージーランド)	デンマーク
PFBA	ペルフルオロブタン酸	C ₄ F ₇ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFPeA	ペルフルオロペンタン酸	C ₅ F ₉ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFHxA	ペルフルオロヘキサン酸	C ₆ F ₁₁ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFHpA	ペルフルオロヘプタン酸	C ₇ F ₁₃ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFOA	ペルフルオロオクタノール	C ₈ F ₁₇ CO ₂ H	○	○	○	○	○	○	○
PFNA	ペルフルオロノナン酸	C ₉ F ₁₉ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFDA	ペルフルオロデカン酸	C ₁₀ F ₂₁ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFUnA	ペルフルオロウンデカン酸	C ₁₀ F ₂₁ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFDoA	ペルフルオロドodeカン酸	C ₁₁ F ₂₃ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFTrDA	ペルフルオロトリデカン酸	C ₁₁ F ₂₃ CO ₂ H		○	○	○	○	○	○
PFTeDA	ペルフルオロテトラデカン酸	C ₁₂ F ₂₅ 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	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フルオロヘプタマールスルホン酸	C ₆ H ₁₁ F ₁₃ SO ₃ H		○	○	○	○	○	○
8:2FTS	8:2フルオロオクタマールスルホン酸	C ₈ H ₁₅ F ₁₇ SO ₃ H				○	○	○	○
6:2FTOH	6:2フルオロヘプタマールアルコール	C ₆ F ₁₁ (CH ₂) ₂ OH							
8:2FTOH	8:2フルオロオクタマールアルコール	C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₂ OH							

6. PFOS等および前駆体の物質特性の比較と特徴

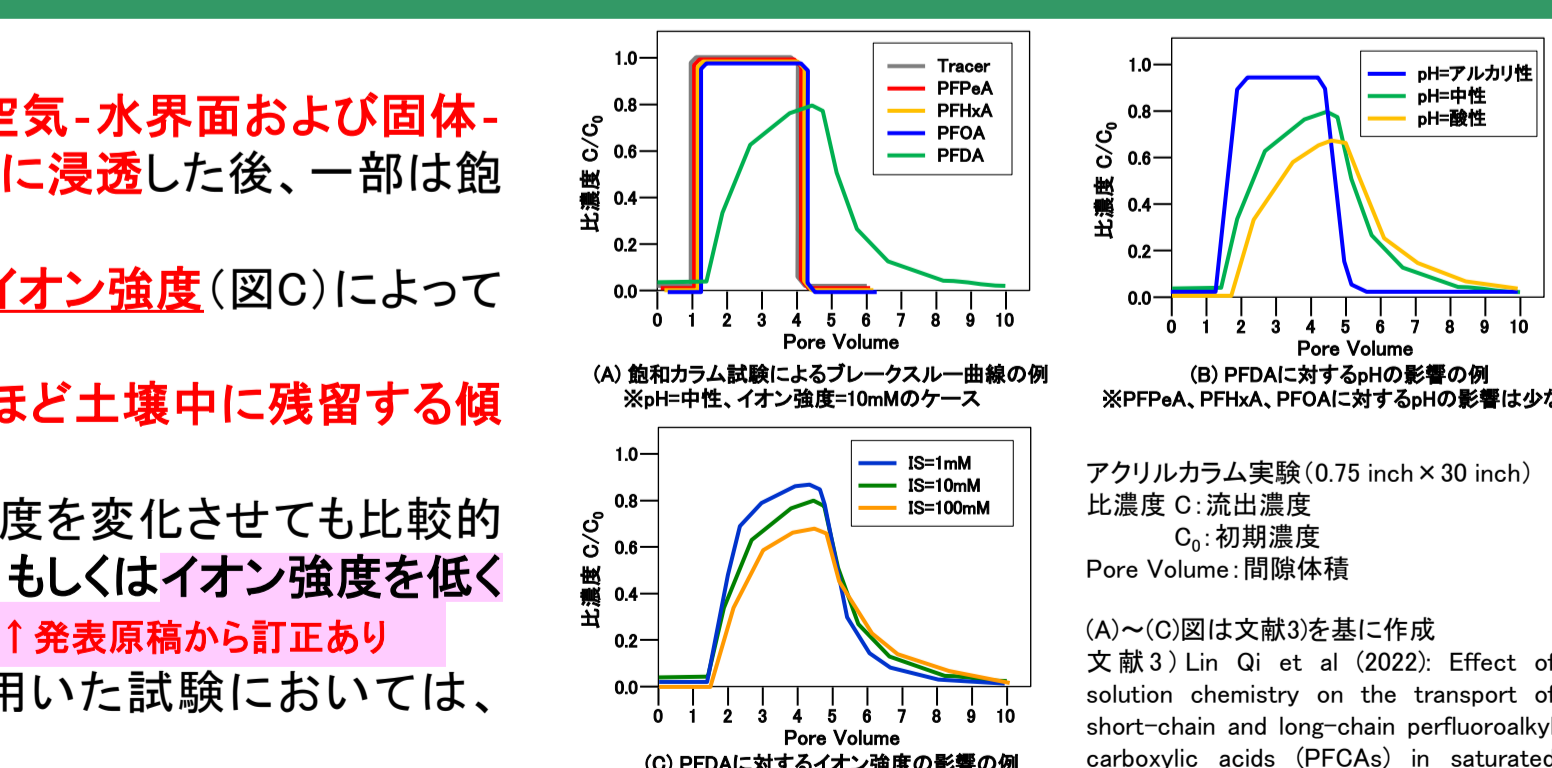
●調査対象物質は全て一様に水よりも重い(比重≧1)
●溶解度やヘンリー定数、蒸気圧は、文献や算定方法によって評価値が大きく異なる。この要因として、**界面活性効果によって物性値の測定結果が安定しない可能性**や、**製造段階で生成された構造異性体の混在**により純粋な物質としての評価が難しいことが考えられる。
●オクタノール/水分係数は、**測定操作時にオクタノールと水の界面に乳化層を形成し**、評価が困難との報告あり。
●**下図より炭素鎖数が短いほど、浸透しやすい傾向にあるように読み取れる**。
【凡例(右表)】実測値: PFOS、PFOA、PFHxS(文献1)、その他は文献2)ITRC fact sheetの報告値
EPI suite, OPERA: 化学構造からの物性推定モデルより得られた演算値
【凡例(下図)】●: 実測値 ●: 演算値(EPI suite) ●: 演算値(OPERA)
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会講演集, S1-1。
文献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)。

対象物質	分子量	比重	溶解度(mg/L)	ヘンリー定数(Pa・m ³ /mol)			蒸気圧(25°C)(kPa)			炭素鎖長
				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(USEPA)	オーストラリア(ニュージーランド)	
PFBA	214.0	1.65	4.5 × 10 ³ , 7.7 × 10 ³ , 4.9 × 10 ⁴	1.2, 5.1, 1.2 × 10 ¹			8.5 × 10 ⁻¹ , 1.3, 4.5			短鎖
PFPeA	264.1	1.71	6.1 × 10 ³ , 1.2 × 10 ⁴ , 9.8 × 10 ⁴	3.3 × 10 ¹ , 1.5			1.5 × 10 ⁻¹ , 8.8 × 10 ⁻¹ , 2.7			短鎖
PFHxA	314.1	1.76	4.7, 2.9 × 10 ¹ , 1.9 × 10 ²	2.5 × 10 ¹ , 9.3 × 10 ¹ , 3.3 × 10 ²			3.1 × 10 ⁻¹ , 1.2 × 10 ⁻¹ , 2.6 × 10 ⁻¹			短鎖
PFHpA	364.1	1.79	3.5 × 10 ¹ , 1.2 × 10 ² , 1.2 × 10 ³	2.2 × 10 ¹ , 5.7 × 10 ¹ , 1.8 × 10 ²			8.9 × 10 ⁻¹ , 1.0 × 10 ⁻¹ , 1.0 × 10 ⁻¹			短鎖
PFOA	414.1	1.79	9.5 × 10 ¹	2.3 × 10 ¹ ~ 2.0 × 10 ²			2.3 × 10 ⁻¹			長鎖
PFNA	464.1	1.75~1.80	1.9 × 10 ² , 1.2 × 10 ³ , 1.3 × 10 ⁴	1.7 × 10 ¹ , 4.8 × 10 ¹ , 3.4 × 10 ²			7.9 × 10 ⁻¹ , 1.1 × 10 ⁻¹ , 1.3 × 10 ⁻¹ , 1.1			長鎖
PFDA	514.1	1.76~1.82	1.3 × 10 ² , 2.1, 2.6 × 10 ³ , 1.2 × 10 ⁴ , 5.1 × 10 ⁴	3.6 × 10 ¹ , 2.5 × 10 ¹ , 1.2 × 10 ²			3.6 × 10 ⁻¹ , 1.9 × 10 ⁻¹ , 1.0 × 10 ⁻¹			長鎖
PFUnA	564.1	1.76~1.85	9.6 × 10 ¹ , 6.0 × 10 ² , 9.2 × 10 ³ , 9.3 × 10 ⁴	3.6 × 10 ¹ , 1.3 × 10 ² , 3.8 × 10 ²			4.0 × 10 ⁻¹ , 8.6 × 10 ⁻¹ , 1.0 × 10 ⁻¹ , 1.6 × 10 ⁻¹			長鎖
PFDoA	614.1	1.77~1.87	6.8 × 10 ¹ , 5.2 × 10 ² , 8.3 × 10 ³	3.7 × 10 ¹ , 4.0 × 10 ¹			6.3 × 10 ⁻¹ , 1.0 × 10 ⁻¹ , 4.2 × 10 ⁻¹			長鎖
PFTrDA	664.1	1.92	6.6 × 10 ¹ , 2.8 × 10 ²	3.7 × 10 ¹			8.8 × 10 ⁻¹			長鎖
PFTeDA	714.1	1.78~1.94	3.3 × 10 ² , 3.0 × 10 ³ , 2.3 × 10 ⁴	3.8 × 10 ¹ , 1.8 × 10 ²			1.4 × 10 ⁻¹ , 1.7 × 10 ⁻¹			長鎖
PFBS	300.1	1.81~1.85	1.1 × 10 ² , 2.2 × 10 ² , 6.9 × 10 ²	3.1 × 10 ¹ , 2.6 × 10 ¹			1.5 × 10 ⁻¹ , 1.3 × 10 ⁻¹			短鎖
PFHxS	400.1	1.84	6.2	4.1 × 10 ¹			6.1 × 10 ⁻¹			長鎖
PFOS	500.1	1.25	3.7 × 10 ²	2.0 × 10 ¹ ~ 3.0 × 10 ¹			8.5 × 10 ⁻¹			長鎖
PFDS	600.1	1.83~1.93	1.6 × 10 ² , 1.9 × 10 ²	3.5 × 10 ¹			1.1 × 10 ⁻¹			長鎖
PFOSA	499.1	1.78~1.79	2.4 × 10 ² , 3.9 × 10 ² , 5.1	1.3 × 10 ¹ , 6.5 × 10 ¹			1.5 × 10 ⁻¹ , 3.3 × 10 ⁻¹ , 6.5 × 10 ⁻¹			長鎖
6:2FTS	428.2	1.64~1.71	1.1, 5.1 × 10 ¹	1.9 × 10 ¹			1.1 × 10 ⁻¹			長鎖
8:2FTS	528.2	1.69	5.5 × 10 ¹ , 3.6 × 10 ²	1.7 × 10 ¹			1.3 × 10 ⁻¹			長鎖
6:2FTOH	364.1	1.54~1.59	2.7 × 10 ¹ , 1.7 × 10 ² , 1.9 × 10 ³ , 9.8 × 10 ³	2.8 × 10 ¹ , 5.7 × 10 ¹ , 1.5 × 10 ² , 6.2 × 10 ²			1.4 × 10 ⁻¹ , 4.6 × 10 ⁻¹ , 8.0 × 10 ⁻¹ , 7.1 × 10 ⁻¹			長鎖
8:2FTOH	464.1	1.54~1.63	1.5 × 10 ² , 1.9 × 10 ³ , 1.9 × 10 ⁴ , 3.2	2.2 × 10 ¹ , 5.0 × 10 ¹ , 4.2 × 10 ² , 8.6 × 10 ²			3.1 × 10 ⁻¹ , 6.6 × 10 ⁻¹ , 1.3 × 10 ⁻¹ , 2.8 × 10 ⁻¹			長鎖



7. 土壌・地下水におけるPFOS等の挙動

●土壌・地下水でのPFASの挙動に関する既往研究を調査した。
●難分解性のPFOS等が地表から水溶液の状態では浸透した場合、**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。
●物質ごとの**特性や炭素鎖数(図A)、官能基、土壌・地下水でのpH(図B)やイオン強度(図C)によってPFOS等の土壌・地下水での挙動は異なるものと推察される**。
●不飽和帯では、PFASs、PFCAs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**にある。
●飽和帯では、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。また砂への吸着性が高かった長鎖のPFDAはpHを高く、もしくはイオン強度を低く変化させた場合には吸着性が減少し、移動性が高まる可能性が示された。
●官能基の種類によって挙動が異なる可能性がある。(日本の黒ボク土を用いた試験においては、**PFASsの方がPFCAsよりも炭素鎖数の影響を受けやすいという報告がある**)。↑発表原稿から訂正あり



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、優先して検討を進める主要な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、部会での調査成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。