

## (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<sup>1</sup>・藤崎幸市郎<sup>1</sup>・中村太郎<sup>1</sup>・生越恵<sup>1</sup>・篠原真希<sup>1</sup>・

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<sup>1</sup>

<sup>1</sup>土壌環境センター

### 1. はじめに

#### 1.1 ペル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（PFAS）問題の現状

近年、土壌・地下水汚染を引き起こす可能性のある化学物質に対し、様々な法規制の整備や見直しが行なわれている。ペル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（PFAS）の内、特に、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロオクタン酸（PFOA）及びペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）について規制が強化されつつあり、その動向が注目されている<sup>1</sup>。また、2023年7月には環境省の総合戦略専門家会議より PFAS に関する今後の対応の方向性が示された<sup>2</sup>。しかしながら、物質特性、毒性、諸外国の規制動向等を踏まえ優先的に取り組む物質の絞り込みや、その調査方法、対策方法などの技術情報の整理が未だ十分になされていない。また、市中で実際に使用されている PFAS を含む製品は、PFOS、PFOA、PFHxS のほか、部分的に類似した構造を有する関連物質も多く、それらの中には環境中で生分解等により変化して PFOS や PFOA となるおそれがある「前駆体」と呼ばれる物質も存在している。

#### 1.2 検討目的

PFAS には物質の種類や前駆体など多岐の物質が含まれることから、（一社）土壌環境センターでは「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（令和4年度～5年度）」を設け、優先的に検討を進めるべき主要な物質を選定し、前駆体からの生成経路も考慮した調査・対策手法を提案することを目的に調査研究活動を行っている。本報では第28回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会の報告<sup>3</sup>で選定した物質について特性と土壌・地下水中での挙動に関する調査・検討を行い、当該選定物質に対して土壌・地下水調査及び分析方法の整理を行った。

#### 1.3 PFOS 等の定義、呼称及び分類、当部会で選定した物質の種類

本報では、昨年度の報告<sup>3</sup>にも記載した、PFAS の一種であるペルフルオロアルキルスルホン酸（PFSAs）及びペルフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）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<sup>4</sup>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について文献調査を行い、表1の通り分類（短鎖：太字・斜体、長鎖（PFCAs：炭素数 C7 以上、PFSAs：炭素数 C6 以上）：正字体）<sup>5,6</sup>した。

### 2. 国内外における規制

#### 2.1 国外における PFAS の規制動向

2023年3月に米国環境保護庁（以下、EPA と記載）は PFAS に係る飲料水規則案を発表した<sup>7</sup>。本案においては 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物質を対象としており、本案において最大汚染濃度の案として、PFOS、PFOA それぞれ 4.0 ng/L を設定している<sup>7</sup>。また、世界保健機構（以下、WHO）のがんの研究機関である IARC（International Agency for Research on Cancer）は2023年11月に PFOS について「発がん性について分類できない」から「発がん性がある可能性がある」に、PFOA については「発がん性がある可能性がある」から「発がん性がある」に引き上げたことを発表している<sup>8</sup>。

#### 2.2 日本国内における PFAS の規制動向

2022年12月に水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令が閣議決定され、同法における指定物質に PFOS

Review of investigation methods for Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.) and their precursors

Yoshihiko Suzuki<sup>1</sup>, Koichiro Fujisaki<sup>1</sup>, Taro Nakamura<sup>1</sup>, Megumi Ohse<sup>1</sup>, Maki Shinohara<sup>1</sup>, and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contaminated with Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.) and their precursors<sup>1</sup> (<sup>1</sup>GEPC)

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

表 1 当部会で対象とした PFOS 等および前駆体

分類	物質名	略号	化学式
PFSA <sub>s</sub>	ペルフルオロブタンスルホン酸	PFBS	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> H
	ペルフルオロヘキサンスルホン酸	PFHxS	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> SO <sub>3</sub> H
	ペルフルオロオクタンスルホン酸	PFOS	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H
	ペルフルオロデカンスルホン酸	PFDS	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> SO <sub>3</sub> H
PFCAs	ペルフルオロブタン酸	PFBA	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロペンタン酸	PFPeA	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロヘキサン酸	PFHxA	C <sub>5</sub> F <sub>11</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロヘプタン酸	PFHpA	C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロオktan酸	PFOA	C <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロノナン酸	PFNA	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロデカン酸	PFDA	C <sub>9</sub> F <sub>19</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロウンデカン酸	PFUnA(PFUnDA)	C <sub>10</sub> F <sub>21</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロドodeカン酸	PFDoA(PFDoDA)	C <sub>11</sub> F <sub>23</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロトリデカン酸	PFTriDA	C <sub>12</sub> F <sub>25</sub> CO <sub>2</sub> H
	ペルフルオロテトラデカン酸	PFTeDA	C <sub>13</sub> F <sub>27</sub> CO <sub>2</sub> H
PFSA <sub>s</sub> 及び PFCAs 前駆体化合物等	ペルフルオロオクタンスルホンアミド	PFOSA(FOSA)	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
	6:2 フルオロテロマー-スルホン酸	6:2FTS	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>15</sub> SO <sub>3</sub> H
	8:2 フルオロテロマー-スルホン酸	8:2FTS	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> SO <sub>3</sub> H
	6:2 フルオロテロマー-アルコール	6:2FTOH	C <sub>8</sub> F <sub>13</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH
	8:2 フルオロテロマー-アルコール	8:2FTOH	C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH

A 及びその塩、PFOS 及びその塩が追加となり、2023 年 2 月に施行された<sup>9)</sup>。指定物質になったことで当該物質の事故時に行政への報告等が必要となった。2023 年には PFAS の存在状況・毒性情報の収集、分析方法の検討、環境基準の設定・見直し等を含む「水環境・土壌環境に係る有害物質リスク検討調査費」が国家予算に計上され、環境省に 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・開催されて、2023 年 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<sup>2)</sup>。また、2023 年 11 月に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律（以下、化審法と記載）施行令の一部を改正する政令が閣議決定され、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された<sup>10)</sup>。さらに、2023 年 12 月より 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が行われている<sup>11),12)</sup>。

### 3. PFOS 等の製造方法と環境中において検出が想定される物質

PFOS 等は過去に電解フッ素化（Electrochemical fluorination、以下、ECF と記載）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。前者の原料はスルホン酸クロリドの炭化水素であり、オクタンスルホン酸クロリドが原料であれば、PFOS が製造される<sup>5)</sup>。スルホン酸クロリドの炭化水素を無水フッ酸中で電解させることにより水素原子をフッ素原子に置換し、ペルフルオロアルキル化合物を製造していた。後者は短鎖ペルフルオロアルキルヨウ化物とフッ化エチレンをラジカル反応させペルフルオロアルキル化合物を製造していた<sup>5)</sup>。PFOS を ECF にて製造した場合、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%であったと示した報告がある<sup>13)</sup>。また、PFOS は 70%、分岐鎖化合物が 30%であったと示した報告がある<sup>14)</sup>。いずれにしろ、ECF で製造された有機フッ素化合物製品中には多くの副生成物が含まれていたことが示されている。実際に ECF で製造された PFOS を含む泡消火剤中の組成を調べた結果、PFOS より短鎖の PFHxS が PFOS の約 1/10 程度、ペルフルオロプロパンスルホン酸（PFPrS）と PFBS が PFOS の約 1/100 程度、ペルフルオロエタンスルホン酸（PFEtS）が PFOS の約 1/1000 程度含まれていたという報告もある<sup>14)</sup>。なお、当該泡消火剤を使用していた軍事基地における地下水を調査した結果、ある地下水では PFHxS 濃度が PFOS より高い濃度で存在し、より短鎖である PFBS、PFPrS、PFEtS も検出されている事例も得られた<sup>14)</sup>。

ECF で製造された PFOS 製品が環境中に放出された場合、副生成物である長鎖あるいは短鎖の有機フッ素化合物、分岐差を持つ有機フッ素化合物が検出される可能性がある。

一方で、TM により製造された有機フッ素化合物製品には、ほぼ、副生成物が含まれていないとの知見が確認された<sup>15),16)</sup>。しかし、TM により製造された有機フッ素化合物製品を含む泡消火剤中の組成を調べた結果、PFASs や PFCAs は検出されなかったが、炭素鎖数の異なるフルオロテロマーチオアミドスルホン酸（FtTAoS : 4:2、6:2、8:2）が検出されていることが確認された。同時に当該泡消火剤を使用している軍事基地の地下水を調査した結果、FtTAoS は検出されなかった。これは土壌・地下水中で生分解を受けた結果と考察されていた<sup>17)</sup>。これらのことより、地下水調査をする場合に製造方法の違いにより、地下水で検出される有機フッ素化合物は多種多様になる場合があることに留意する必要がある。

### 4. PFOS 等の物質特性の比較と特徴

#### 4.1 物質特性の整理と比較

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、蒸気圧）<sup>17)</sup>を昨年度の報告時から調査を継続し、新たに得られた値等も含め、表 2 に整理した。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<sup>18,19)</sup>がされているが、昨年度の報告時の値を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表 2 に整理した。

一覧表のうち、PFCAs の炭素鎖長（アルキル基炭素数）と各物性の比較を図 1 に示す。この結果より、炭素鎖数が大きくなるにつれ、溶解度や蒸気圧が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が大きく異なっていた。今後の実測値の知見の集積が必要と考えられる。

表 2 物性一覧表<sup>\*1</sup>

調査物質	分子量	比重	溶解度(mg/L) <sup>**2**3</sup>	ヘンリー定数 (Pa・m <sup>3</sup> /mol) <sup>**2**3</sup>	オクタノール/水分配係数 Log(Kow) <sup>**2**3</sup>	蒸気圧(25°C)(kPa) <sup>**2**3</sup>	炭素鎖長
PFBA	214.0	1.65	4.5×10 <sup>2</sup> , 7.7×10 <sup>2</sup> , 1.5×10 <sup>3</sup>	1.2, 5.1, 1.2×10	2.3	8.5×10 <sup>-1</sup> , 4.5	短鎖
PFPeA	264.1	1.71	6.1×10, 1.2×10 <sup>2</sup> , 6.5×10 <sup>4</sup>	3.3×10 <sup>5</sup> , 1.5	2.2	1.5×10 <sup>-1</sup> , 8.8×10 <sup>-1</sup>	短鎖
PFHxA	314.1	1.76	4.7, 2.9×10, 2.8×10 <sup>4</sup>	2.5×10 <sup>5</sup> , 9.3×10 <sup>4</sup> , 3.3×10 <sup>2</sup>	1.5	1.3×10 <sup>-2</sup> , 1.2×10 <sup>-1</sup> , 2.6×10 <sup>-1</sup>	短鎖
PFHpA	364.1	1.79	3.5×10 <sup>1</sup> , 1.2×10 <sup>2</sup> , 1.2×10 <sup>5</sup>	2.2×10 <sup>5</sup> , 5.7×10 <sup>4</sup> , 1.8×10 <sup>3</sup>	1.3	8.9×10 <sup>-3</sup> , 2.1×10 <sup>-2</sup> , 1.0×10 <sup>-1</sup>	長鎖
PFOA	414.1	1.79	9.5×10 <sup>3</sup>	2.3×10 <sup>1</sup>	2.1~4.2	4.2×10 <sup>-3</sup>	長鎖
PFNA	464.1	1.75~1.80	1.9×10 <sup>3</sup> , 1.2×10, 1.3×10 <sup>3</sup>	1.7×10 <sup>5</sup> , 4.8×10 <sup>4</sup>	2.6	7.9×10 <sup>-5</sup> , 1.1×10 <sup>-3</sup> , 1.3×10 <sup>-3</sup>	長鎖
PFDA	514.1	1.76~1.82	1.3×10 <sup>4</sup> , 2.6×10 <sup>2</sup> , 1.2×10 <sup>3</sup>	3.6×10 <sup>5</sup> , 2.5×10 <sup>5</sup>	4.2	3.6×10 <sup>-5</sup> , 1.9×10 <sup>-4</sup> , 2.5×10 <sup>-4</sup>	長鎖
PFUnA (PFUnDA)	564.1	1.76~1.85	9.6×10 <sup>-6</sup> , 9.2×10, 9.3×10	3.6×10 <sup>5</sup> , 1.3×10 <sup>6</sup>	3.6~3.8	4.0×10 <sup>-5</sup> , 8.6×10 <sup>-3</sup> , 1.6×10 <sup>-5</sup>	長鎖
PFDoA (PFDoDA)	614.1	1.77~1.87	6.8×10 <sup>7</sup> , 5.2×10 <sup>1</sup> , 8.3×10	3.7×10 <sup>5</sup>	4.2	6.3×10 <sup>-6</sup> , 1.0×10 <sup>5</sup> , 8.1×10 <sup>6</sup>	長鎖
PFTTrDA	664.1	1.92	6.6×10 <sup>7</sup> , 2.8×10	3.7×10 <sup>5</sup>	-	8.8×10 <sup>-5</sup>	長鎖
PFTeDA	714.1	1.78~1.94	3.3×10 <sup>9</sup> , 3.0×10 <sup>1</sup> , 2.3×10	3.8×10 <sup>5</sup>	5.1	1.4×10 <sup>-4</sup> , 1.7×10 <sup>-3</sup>	長鎖
PFBS	300.1	1.81~1.85	1.1×10 <sup>2</sup> , 2.2×10 <sup>3</sup> , 6.9×10 <sup>3</sup>	3.1×10 <sup>5</sup>	-3.4×10 <sup>-1</sup> ~2.5	1.5×10 <sup>-3</sup> , 1.3×10 <sup>-1</sup>	短鎖
PFHxS	400.1	1.84	2.4×10 <sup>2</sup>	1.0×10	2.2	5.9×10 <sup>-2</sup>	長鎖
PFOS	500.1	1.81~1.85	6.8×10 <sup>2</sup>	3.2×10 <sup>4</sup>	6.3	8.5×10 <sup>-4</sup>	長鎖
PFDS	600.1	1.83~1.93	1.6×10 <sup>3</sup> , 1.9×10 <sup>2</sup>	3.5×10 <sup>5</sup>	4.0	1.1×10 <sup>-6</sup>	長鎖
PFOSA (FOSA)	499.1	1.78~1.79	2.4×10 <sup>4</sup> , 3.9×10 <sup>1</sup> , 3.0×10	1.3×10 <sup>4</sup>	4.5	1.5×10 <sup>-2</sup> , 3.3×10 <sup>-3</sup> , 6.5×10 <sup>-2</sup>	長鎖
6:2FTS	428.2	1.64~1.71	1.1, 5.1×10 <sup>2</sup>	1.9×10 <sup>5</sup>	2.6	1.1×10 <sup>-7</sup>	長鎖
8:2FTS	528.2	1.69	5.5×10 <sup>3</sup> , 3.6×10 <sup>2</sup>	1.7×10 <sup>6</sup>	3.7	1.3×10 <sup>-6</sup>	長鎖
6:2FTOH	364.1	1.54~1.59	2.7×10 <sup>1</sup> , 1.7×10, 1.9×10	2.8×10 <sup>5</sup> , 1.3, 1.5×10 <sup>4</sup>	1.6	1.4×10 <sup>-4</sup> , 4.4×10 <sup>-2</sup> , 8.0×10 <sup>-3</sup>	長鎖
8:2FTOH	464.1	1.54~1.63	1.5×10 <sup>3</sup> , 1.9×10 <sup>1</sup> , 1.9×10 <sup>1</sup>	2.2×10 <sup>5</sup> , 2.0, 4.2×10 <sup>5</sup>	4.2	3.1×10 <sup>-4</sup> , 4.1×10 <sup>-3</sup> , 2.8×10 <sup>-2</sup>	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)、その他は文献 2) の ITRC fact sheet の報告値（文献値（可能な限り実測値）：黒文字、化学構造からの物性推定モデルより得られた演算値（EPIsuite<sup>27)</sup>：青文字、OPERA<sup>28)</sup>：緑文字）を抜粋した

\*3 実測値は、可能な限り 25°C 付近の数値とされているものを抜粋した

\*4 直鎖体と分岐鎖体については、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 4.2 に記載の図 2 の解析から外した物質を示す

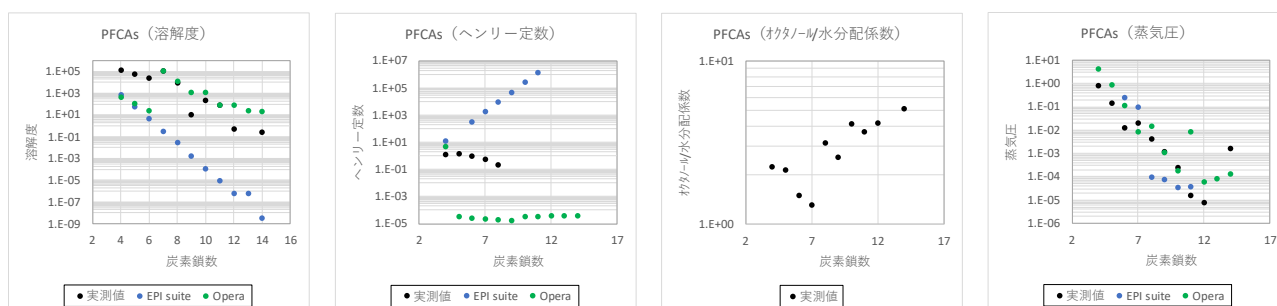


図 1 PFCAs における炭素鎖数と各物性値の比較

#### 4.2 物質特性を踏まえたグルーピング

PFOS 等及び前駆体の挙動把握を目的に、フリーソフトウェアの統計分析ソフト「HAD」を用いて既知の物質で整理されたグルーピング結果<sup>20)</sup>との比較検証を行った。当該ソフトを用い、異なる要素や傾向を持つ集団の中から類似性を持つものを集めて分類する多変量解析の一種である階層的クラスター分析を行った<sup>20)</sup>。グルーピング結果から得られたクラスター分析結果を図 2 に示す。グルーピングを整合するため、使用する物性値は文献報告値（表 2 中の黒文字）で統一し、この数値が全て網羅されていない物質（PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA, PFTTrDA, PFTeDA, PFBS, PFDS, PFOSA, 6:2FTS, 8:2FTS）はグルーピングの対象から除外した（表 2 のセルがグレー物質）。

当該結果より、PFCAs の内、PFBA～PFHpA 及び PFHxS は参考文献<sup>20)</sup>のうち「中揮発性・中～高溶解」の物質群に含まれ、PFOS と 8:2 FTOH は「低揮発性・低溶解」の物質群、PFOA 及び 6:2 FTOH はそれらの中間に位置していた(図2より PFOA 及び 6:2 FTOH を揮発性・溶解性の基準とした)。これらの物質群のグルーピングは今後、PFAS に対する研究が進み、得られる物性値により変わることにより留意が必要である。また、PFOS 等及びその前駆体は炭素鎖長の違いによって物性値が大きく異なり、その他の要因(C-F結合の数、官能基の種類等)によっても挙動が異なることから、各物質の物性値や土壌・地下水での挙動に関する情報を合わせて検討することが重要と考えられる。

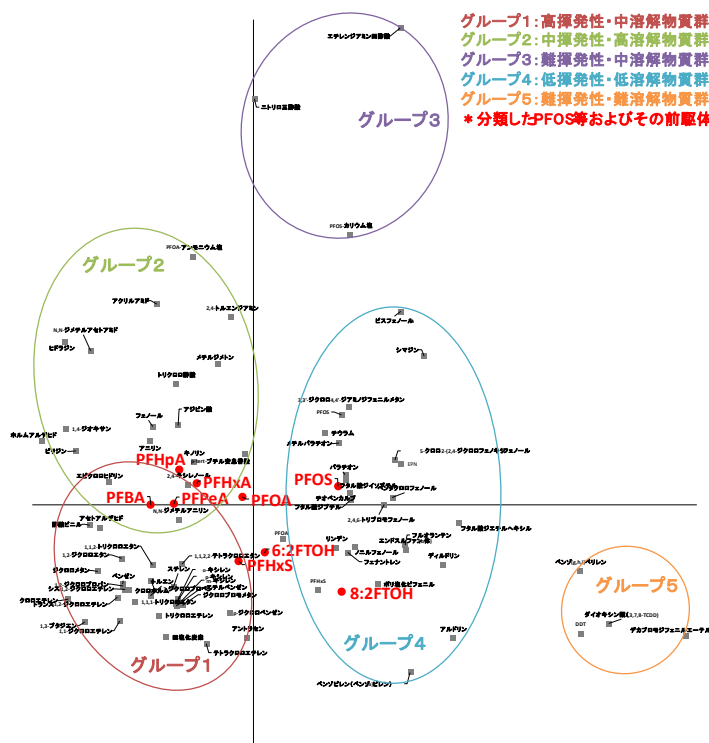


図2 グルーピングを行ったクラスター図

### 5. 土壌・地下水における PFOS 等の挙動

難分解性の PFOS 等及び前駆体が地表から水溶液の状態に浸透した場合、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(粒径や凹凸)が考えられ、地下水での移動に関する影響因子として、溶液(ここでは地下水)の化学的特徴である、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3にまとめる<sup>21)</sup>。

このように、PFOS 等は炭素鎖長や土質や地下水の化学的性質により、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3 環境中の要因と PFAS の土壌・地下水における挙動

環境中要因	地下環境の媒体	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	不飽和帯(土壌)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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) <sub>3</sub> 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 はフミンに残る。一方で炭素鎖長が短い PFAS (つまり、PFHxS、PFHxA、PFHpA、PFPeA、PFOA) 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% 以下の場合には、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)	地下水面付近	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。
地下水中の pH	飽和帯(土壌)	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。
地下水中に存在するイオンの種類		一価のカチオンと二価のカチ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。また二価のカチオンの内 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。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、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 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。

## 6. PFOS 等に対して有効な土壌・地下水調査手法

上記 4 章より、グルーピングの結果、既往の部会活動で検討した物質<sup>20)</sup>と比較し、概ね短鎖の PFAS は揮発性と溶解度が高く、PFOS や PFOA は左記物質より揮発性と溶解度が低いグループであることが示された。また、上記 5 章より土壌・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りにくいことが考えられた。さらに、上記 3 章に記載したように、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 が含まれることが確認された。当該 PFAS を含む製品が土壌・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。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、ECF にて製造されたフッ素化合物製品を使用していた場合、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、短鎖の PFAS を対象とした飽和帯における地下水調査が有効であり、長鎖の PFAS に対しては不飽和帯における土壌調査が有効であることが考えられる。一方で、TM により製造された有機フッ素化合物製品には副生成物がほとんど含まれないことから、標的とする物質を決定し、上記 4 章及び 5 章を参考に物性等を精査し、調査対象を土壌にするか地下水にするかを定めることが有用と考える。

## 7. 土壌・地下水調査を行う際の試料採取作業における留意点

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）。PFAS は様々な器具・材料に使用されているため、試料採取を不適切な手順で行った場合、コンタミネーションにより、分析結果が過大評価になる可能性があり、試料採取を適正に行うことで、コンタミネーションを防ぐ必要がある。試料採取時のコンタミネーションの原因としては、衣服、保護具、パーソナルケア製品、食品包装、採取器具等が考えられる。ここでは、米国のミネソタ州から発行されている試料採取方法<sup>22)</sup>参考に留意点を下記に示す。

衣服と保護具については、防水・防塵の製品は避け、素材に PFAS を含まないものを着用し、衣服は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避ける。保護具は、パウダーレスニトリル手袋を使用する。

パーソナルケア用品（日焼け止め、化粧品、防虫スプレー等）や食品包装紙は PFAS を含む場合がある。これらを使用した場合は、手を洗い、作業エリア外で保護具を着用する等の手順を順守する必要がある。

採取器具については、採水器（ベラー）、パーキ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。フッ素樹脂を含む器具は使用しない。ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）等は、バルブ、チューブ、ホース、継手、ポンプ、パッキン、バンド、ケーブルカバー、ライニング、コーティング等に使われていることがあり、それらを素材に含むものは避ける。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、アセテート等で作られた器具を使用する。器具の洗浄には、PFAS を含まない水を使用し、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル製のブラシを用いる。

また、土壌・地下水試料の容器や分析機関での保存等が EPA に示されている<sup>23)</sup>。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）し、遮光しつつ 6°C 以下を保つよう分析機関へ送付する。分析は可能な限り早く着手することが前提であるが、保管する場合は保管温度を 0~6°C または -20°C 以下とする。水質試料の保管期間は 0~6°C で暗所保管した場合は採取から 28 日、-20°C 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. まとめ

本部会では PFAS の内、規制動向や環境中での検出事例等を踏まえ、主要な PFOS 等及び前駆体を選定した。選定した物質について物質特性や土壌・地下水中での挙動について、国内外の知見を調査・整理することにより、地下環境中での挙動の一端が明らかとなった。また、物質特性や挙動を把握するとともに、実効性の高い土壌・地下水の調査方法の検討を行った。当該物質は注目を浴びているものであり、今後も検出事例や物質特性、土壌地下水中の挙動等に関する知見が増えていくものと考えられる。調査を継続し、より効果的な土壌・地下水調査・分析方法の検討を継続して取り組む所存である。

## 参考文献

- 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.
- 2) 環境省(2023) : PFAS 等に対する総合戦略専門家会議, <https://www.env.go.jp/water/pfas/pfas.html>(2024.1 確認).
- 3) 藤崎幸市郎, 中村太郎, 塩尻大輔, 生越恵, 鎌田明秀, 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(2023) : 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講演集, S4-17.
- 4) 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)
- 5) J.W.N. Smith et al (2016) : Environmental fate and effects of poly and perfluoroalkyl substances (PFAS), Environmental science for the European refining industry, concawe, report No.8/16.
- 6) Organisation for Economic Cooperation and Development [OECD] (2013) : OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Health and Safety, Environment Directorate, OECD.
- 7) U.S. EPA (2023) : Biden-Harris Administration Proposes First-Ever National Standard to Protect Communities from PFAS in Drinking Water, <https://www.epa.gov/newsreleases/biden-harris-administration-proposes-first-ever-national-standard-protect-communities>(2024.1 確認).
- 8) Zahm et al.(2024) : Carcinogenicity of perfluorooctanic acid and perfluorooctansulfonic acid, The Lancet Oncology, vol 25, Issue 1, pp.16-17
- 9) 環境省(2022) : 報道発表資料「水質汚濁防止法施行令の一部を改正する政令」の閣議決定について, [https://www.env.go.jp/press/press\\_00964.html](https://www.env.go.jp/press/press_00964.html)(2024.1 確認).
- 10) 環境省(2023) : 報道発表資料「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」の閣議決定について, [https://www.env.go.jp/press/press\\_02450.html](https://www.env.go.jp/press/press_02450.html)(2024.1 確認).
- 11) 環境省(2023) : 報道発表資料 第 240 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会等合同会合の開催について, [https://www.env.go.jp/press/press\\_02481.html](https://www.env.go.jp/press/press_02481.html)(2024.1 確認).
- 12) 環境省(2024) : 報道発表資料 第 241 回中央環境審議会環境保健部化学物質審査小委員会等合同会合の改正について, [https://www.env.go.jp/press/press\\_02584.html](https://www.env.go.jp/press/press_02584.html)(2024.1 確認).
- 13) 3M company(1999) : The Science of Organic Fluorochemistry
- 14) Backe et al.(2013) : Zwitterionic, Cationic, and Anionic Fluorinated Chemicals in Aqueous Film Forming Foam Formulations and Groundwater from U.S. Military Bases by Nonaqueous Large-Volume Injection HPLC-MS/MS, Environ. Sci. Technol., 47, 5226-5234
- 15) Shulz et al.(2020) : Distribution and effects of branched versus linear isomers of PFOA, PFOS, and PFHxS : A review of recent literature, Science of the Total Environment 733, 139186
- 16) Brasen-Hanson et al.(2017) : Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Forms(AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater, Environ. Sci. Technol., vol., 57, pp. 2047-2057
- 17) 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/>(2024.1 確認).
- 18) OECD(2002) : Co-operation on existing chemicals. Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL (Unclassified).
- 19) U.S. EPA: EPI Suite-Estimation Program Interface, <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>(2024.1 確認).
- 20) 山崎祐二, 中村太郎, 島田曜輔, 白石祐彰, 浜本知美, 潜在的規制物質の調査・対策スキームの検討部会(2022) : 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, S1-01.
- 21) Li et al.(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
- 22) Michigan Department of Environmental Quality(2018) : Groundwater. State of Michigan. <https://www.michigan.gov/-/media/Project/Websites/PFAS-Response/Sampling-Guidance/Groundwater.pdf?rev=0579f6753a7c4715a0fb31eaff0cd9a5> (2024.1 確認).
- 23) U.S. EPA(2023) : CWA Analytical Methods for Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances(PFAS).<http://www.epa.gov/cwa.methods/cwa-analytical-methods-and-polyfluorinated-alkyl-substances-pfas>(2024.1 確認).