

PFASに関する 国内・国外状況について

しば た やす ゆき
柴田 康行

元東京理科大学 環境安全センター

1. はじめに

PFOS、PFOAなど、フッ素を複数含む有機化学物質による水環境やヒト、野生生物などの汚染が近年再び注目を集めている。これらはPFAS (Poly- and Perfluoroalkyl Substances) と総称され、安定で環境残留性が高いことから永遠の化学物質 (Forever Chemicals) とも呼ばれて、環境中、生体中に次第に蓄積して長く影響を及ぼすことが懸念されている。

PFASは CF_3 -または $-\text{CF}_2$ -という構造を分子内に一つ以上持つものと定義され (ただし CF_3 、 $-\text{CF}_2$ にハロゲンや水素が直接結合する物質 (フロン類、代替フロン類など) は含まない)、数千¹⁾から1万種類²⁾にのぼる非常に多くの化合物を含んでいる。図1^{1,2)}に、その一部の構造をまとめた。化学的に安定で特徴的な性質を持つことから、様々なPFASが作られて産業や日常生活のなかで便利に使われてきた。本稿では、PFASの主だった物質と用途、分析法、環境中濃度、規制状況などについて紹介する。

2. PFASの特徴と用途

炭素とフッ素の結合は化学結合のなかでも最も強固で壊れにくく、PFASは高い化学的安定性、耐熱性、耐候性、耐酸/アル

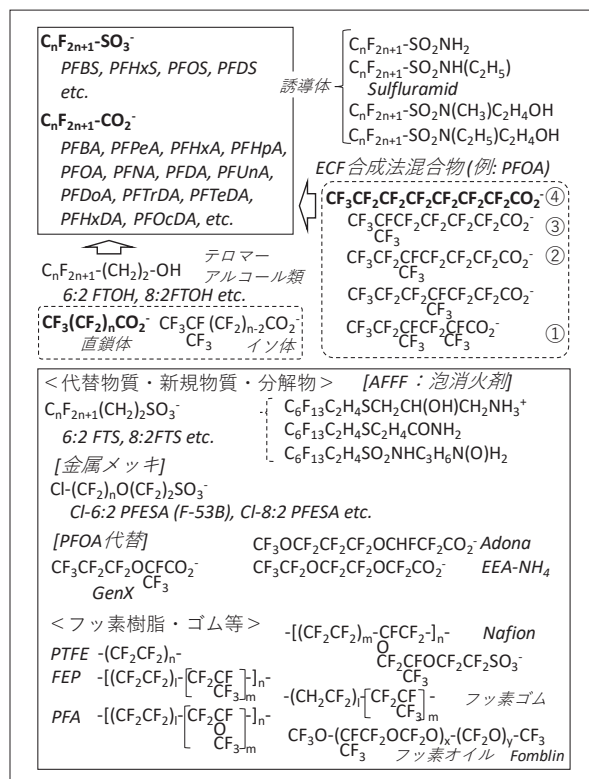


図1 PFASに含まれる典型的な物質の構造と用途

カリ性、耐溶媒性などの特徴を示す。炭素に結合した水素をすべてフッ素に置換したペルフルオロ化合物は分子間の凝集エネルギーが低く、粘性が低い液体としてポンプオイルや軸受け流体、表面潤滑剤に使われる。また固体の表面を覆うと、水も油もはじき、汚れが残らない。フッ素樹脂やフッ素ゴムも同様の性質を示す。こうした特徴から、PFASは撥水スプレーやフライパンのテフロン加工、電気製品や自動車の部品など、一般家庭でも広く利用されてきた。一方、フッ素は元素のなかで最も電気陰性度が高く、分子内の電子を引き寄せる。1つないし少数のフッ素や CF_3 -基などを導入して、優れた医薬品や農薬などが合成されてきた。

撥水撥油剤として使われるフッ素系界面活性剤は、主に電解フッ素化（ECF）法かテロマー合成法で作られてきた。ECF法は元の有機化合物を無水フッ酸に溶解し、低電圧・大電流の電気分解によって目的物質を一挙に作る合成法で、PFOSなどスルホン酸基を含む物質の合成に使われた。一方、カルボキシル基を持つPFOAは、 $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ ユニットを順につなげるテロマー合成法でも作られている。ECF法は発熱が大きく副反応が進み、直鎖異性体に炭素鎖が枝分かれた様々な分岐異性体などが混ざる。テロマー合成では基本的に直鎖異性体が作られる。

他の物質と共有結合を作らせて素材の表面に固定させるために、PFOSやPFOAの様々な誘導体、前駆体も作られた。PFOSは撥水スプレー、泡消火剤、食品包装紙、電子デバイス製造、金属メッキのミスト飛散防止など（誘導体のSulfluramidはハキリアリ用殺虫剤として利用）、PFOAは撥水スプレー、泡消火剤、食品包装紙、フッ素系高分子の重合分散剤、衣類・繊維製品の撥水加工、撥水塗料、ガラス繊維フィルター製造などに利用された。長鎖のペルフ

ルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）はスキーワックスなどにも使われた。

フッ素高分子には、テトラフルオロエチレン（TFE）の重合体であるPTFE（商品名テフロン）のほか、TFEと他の含フッ素モノマー（ヘキサフルオロプロピレンHFPやペルフルオロアルキルビニルエーテルPAVEなど）との共重合体、塩素を含むクロロトリフルオロエチレンCTFEの重合体PCTFE、フッ化ビニリデンVDFの重合体PVDFなどの樹脂がある。また、含フッ素モノマーを共重合させたフッ素ゴムや、エーテル構造を持つフッ素オイルなども製造されている。

3. PFASの分析法と課題

PFOS等のフッ素系界面活性剤の分析にはLC/MS/MSが一般に使われる。逆相系のLCカラムを使って疎水性の違いで分離し、各物質に特有の質量数の組み合わせ（元物質由来イオン（PFOAの場合413）と、壊してできるフラグメントイオン（例えば369）を、直列につないだ2台のMSで順次選別する（413/369などと表示））で選択的に一連のPFASを検出、定量する。フラグメントイオンは -CF_2 の数の違いに応じて50ずつ質量数がずれ、分岐異性体の分岐位置によってフラグメントのでき方が変わる。現在では数十種類を超えるPFASの同時測定法も開発されている³⁾。なお、揮発性が比較的高く、GC/MSで測定される物質もある（6:2FTOH, 8:2FTOH等）。

関東地方の河川水のLC/MS/MSによる測定例を図2に示す⁴⁾。炭素数6の PFH_xA から11の PFUnA までの6種類のクロマトグラムと、それらの重ね書き（一番上）を示している。特に右の小河川で直鎖異性体▽の前の分岐異性体ピーク▼が目立つ。このうちPFOAの異性体を複数の質量数の組み合わせで測定した結果を図3にまとめ

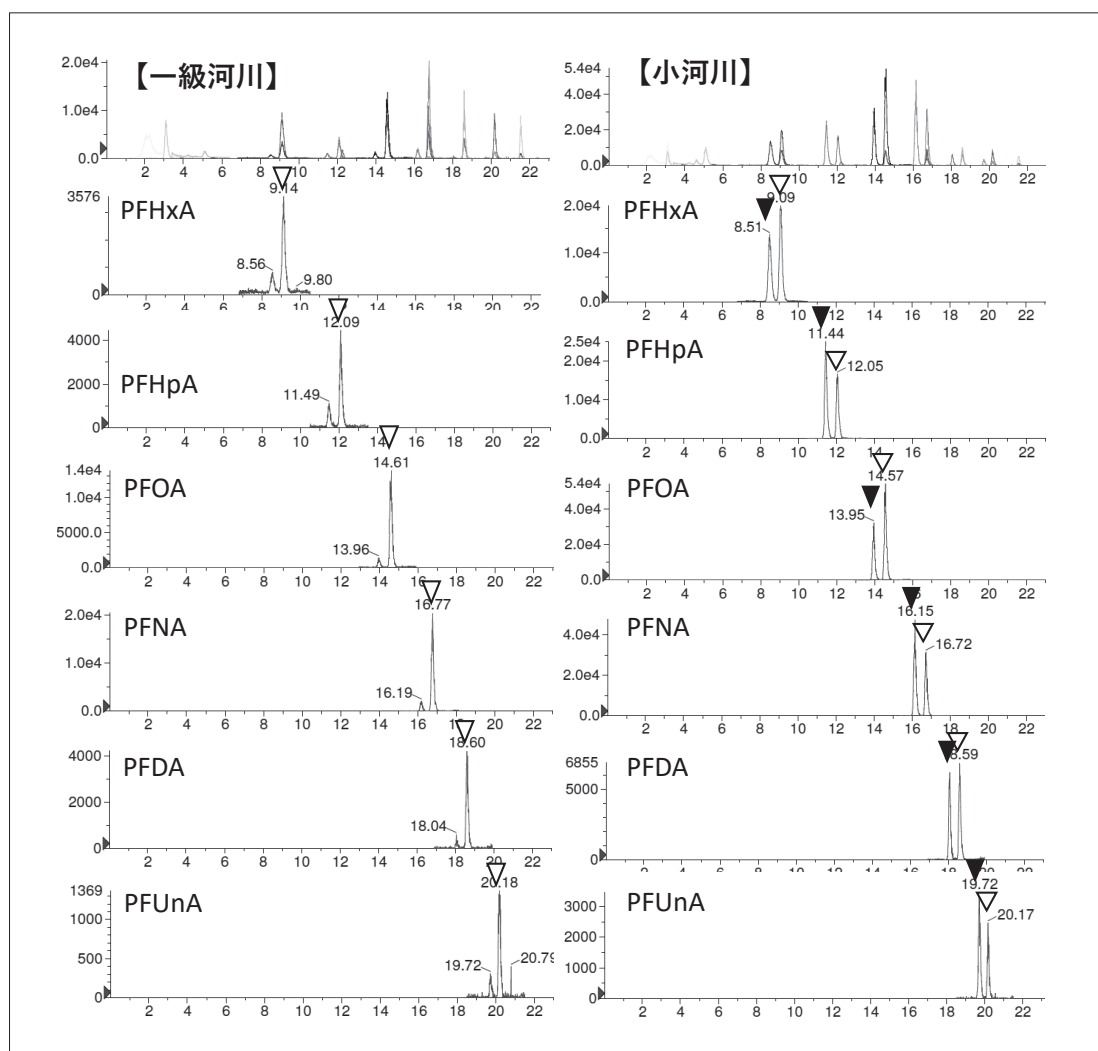


図2 河川水中のPFCAsの測定例

左：一級河川 右：流入小河川

固相抽出で濃縮し、各物質に特有のPrecursor/Productイオンの組み合わせで測定

▽：直鎖異性体、▼：分岐異性体（イソ体）

る。ECF製造工場脇(右側)の413/369では、直鎖異性体④の大きなピークの前に小さなピークが複数見える。③はイソ体と呼ばれて末端が分岐しており(図1)、413/369の他に413/169にも大きなピークがある。他に413/219が大きい②や、413/119、413/219にピークのある①も検出された。中央の標準混合液と比較すると、右は直鎖異性体が主成分で、複数の分岐異性体が少量ずつ混ざる様子がわかる。これはECF法の特徴と

一致する。一方、関東の小河川の水(左側)にはECF由来の分岐異性体①、②もわずかに含まれるが、③のイソ体が圧倒的に多い。PFOA以外のPFCAsでも同様であった(図2)。テロマー合成法で $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ではなく $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ を出発物質とするとイソ体が合成される⁵⁾。この小河川の測定結果はイソ体の寄与の大きいことを示している。同様の測定結果は日本各地で見られた⁶⁾。

分岐異性体と直鎖異性体の比率は、発生

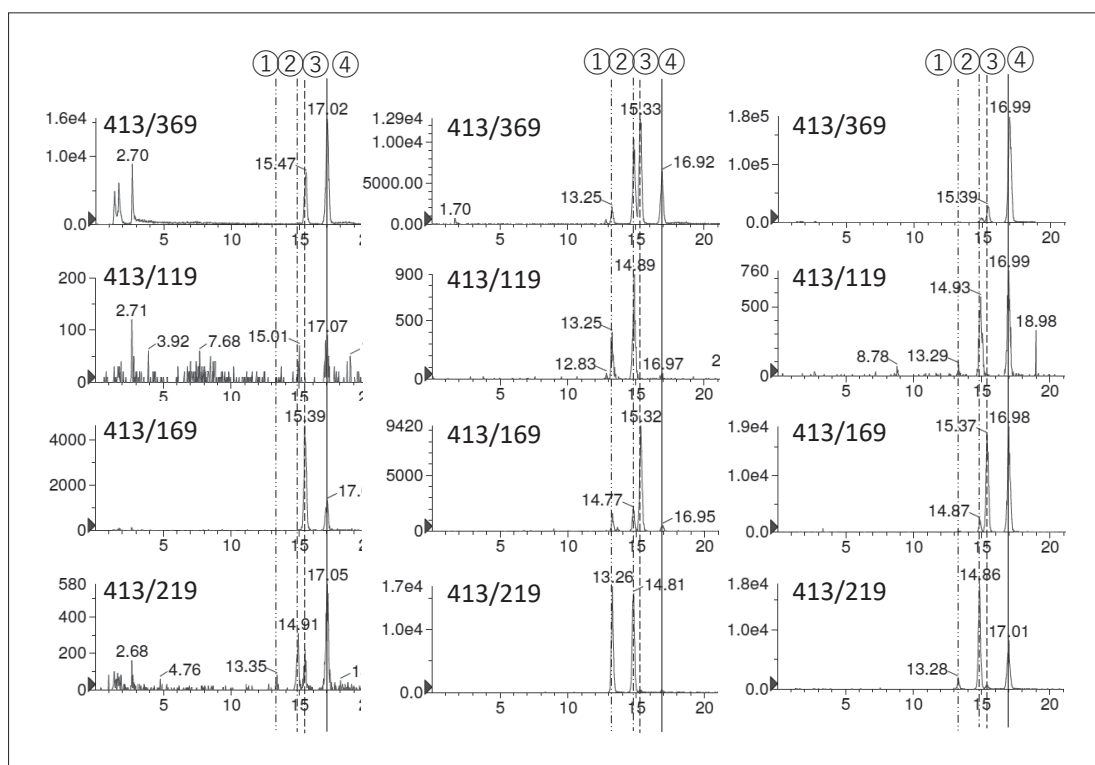


図3 PFOAの異性体の測定例

左：図2の流入小河川、中：異性体標準物質の混合溶液、右：ECF製造工場脇の河川水
図の番号の構造は図1参照

源によって異なるほか、環境中での移動の間にも変化する。分岐異性体は直鎖異性体よりLCカラムとの相互作用が弱く、先に溶出する。土壌有機物もLCカラムと同様に働き、土壌中を流れる間にPFOSの分岐異性体が直鎖異性体より先に進む⁷⁾。異なるPFAS同士を比較すると、LCから遅れて出る疎水性の高いPFOSや長鎖PFCAsが水質より底質により高い割合で蓄積する。炭素数8から12のPFCAsに関する魚の濃縮性試験では、炭素が一つ増えるごとに生物濃縮係数BCFが8倍ずつ増加した⁸⁾。実際の野生生物でも、炭素数11や13のPFCAsが最も高濃度の場合が多い。長鎖PFCAsは生物濃縮されやすく、水中では低くても生物体内で相対比率が高まる傾向にある。

PFOS、PFOA等の分析では、定量法が課題となっている。ECF法でできるPFOS、

PFOAの主な異性体数種類は市販されているが、PFOAの分岐異性体は濃度が不確定で定量に使えない⁹⁾。米国の環境保護庁の分析法や国内の初期の分析法では、ECF法で作られた市販品（異性体混合物）を定量標準としていたが、直鎖異性体と分岐異性体の比率が明確でない混合物同士の比較では精度の高い測定が難しい。JISやISOの分析法では、高純度定量用標準のある直鎖異性体とその同位体ラベルサロゲートを使って直鎖の定量値が報告された¹⁰⁾。環境省の化学物質環境実態調査でもこの方法になって直鎖体の濃度が報告されている。最近の厚生労働省の水道水分析法¹¹⁾並びに環境省の環境水分析法¹²⁾では、直鎖異性体の標準で作った検量線を使って、直鎖異性体を定量し、分岐異性体の総濃度を推定している。ただ、異性体毎にフラグメント

表 1 PFASに関する各国の規制、指針等

	対象	年	内容	目標値、指針値など (ng/L)		
				PFOS	PFOA	その他
日本	水道水	2020	暫定目標値	50 (合計)		
	環境水	2020	指針値 (暫定)	50 (合計)		
米国	飲料水	2009	健康勧告値 (仮)	200	400	
		2016	生涯健康勧告値	70 (合計)		
		2022	暫定健康勧告値	0.02	0.004	
			最終健康勧告値			10 (GenX); 2000 (PFBS)
		2023	第 1 種飲料水規制値	4	4	
英国	飲料水	2021		100	100	
カナダ	飲料水	2018		600	200	総PFAS : 30 (2023提案中)
オーストラリア ニュージーランド	飲料水	2017		70 (PFOS + PFHxS)	560	
ドイツ	飲料水	2017		100	100	
欧州連合	飲料水	2023	飲料水指令 Drinking Water Directive (提案中)			100 (20種類の和) 500 (総PFAS)
	食品	2023	卵、魚、エビ・カニ、家畜肉等11項目	(各項目毎に、PFOS、PFOA、PFNA、PFHxSの上限設定)		
世界保健機関WHO	飲料水	2022	指針値設定の背景文書公開・意見聴取	100	100	

のでき方が違うため、分岐異性体の正確な定量はできない。また、装置や測定条件によってフラグメントの生成率が変動し、分岐異性体の推定濃度がばらつくことも報告されている¹³⁾。さらに水道水¹¹⁾と環境水¹²⁾でPFOAの定量の際の質量数の選び方が違うことも、データの比較を難しくしている。PFASの定量法は国内外でいろいろな違いがあり、値を単純に比べられない場合も少なくない。

4. PFOS, PFOAなどのフッ素系界面活性剤による汚染と規制の状況

幅広い用途で使われてきたPFOSやPFOA等であるが、製造工場での労働者の職業ばく露や、河川、井戸水の汚染による周辺住民へのばく露実態が明らかになるにつれて健康影響が懸念され、2002年にPFOSの米国での製造が中止された。米国では2006年から2015年にかけて、PFOA及び長鎖PFCAsの製造元からの環境放出削減及び製品使用停止にむけた自主的プログラムが進められた。PFOS、PFOA等による環境汚染実態も、米国を中心に2000年頃

から報告され始めている。国内では水質のPFOS分析法が2002年度に、大気その他のPFOS、PFOA分析法が2003年度に開発されて、環境省による調査が進められた。分析法開発を担当した岩手県環境保健研究センターの斉藤らは京都大学と共同で全国の河川水調査を進め、下水処理場や空港の近くなどで高い濃度のPFOSやPFOAを検出して報告した¹⁴⁾。国際的にはストックホルム条約の対象物質として2009年にPFOS、2019年にPFOA、2022年にPFHxSの追加が決定された。こうした取り組みの成果を反映してか、2009年度から2020年度にかけての環境省のモニタリング調査結果¹⁵⁾では、PFOSは湖沼水質、底質、二枚貝、大気等で、PFOAは水質全体、底質、二枚貝と魚、大気等で、それぞれ統計的に有意に減少してきている。

これらの物質の毒性研究の進展とともに、水道水や食品中の目安や指針などの設定も各国で進められている。表1に概要を示す¹⁶⁾。先行する米国については、これまでの経緯を時系列的にまとめた。我が国では、2020年4月に水道水の水質管理設定項目になり、PFOS及びPFOAの合計50ng/L

が暫定目標値として定められた。同時に、環境水の指針値（暫定）も同じ値に設定された。米国では疫学研究結果を基に2016年の暫定勧告値を2022年に改訂したが、公定分析法では分析不可能な低い値となり、その後第1種規制値（2023年）として分析法の最低報告濃度と同じ値が設定されている。オーストラリアとニュージーランドは米国が基礎とした疫学研究を検討した結果、採用しないと報告した¹⁷⁾。WHOは、健康影響ガイドラインを設定するには毒性情報の適用に関する不確実性が大きいと判断し、各国の状況や利用可能な処理方法などをもとに素案をまとめ、意見聴取を行っている。

厚生労働省は2020年に全国39の浄水場で水道水中PFOSとPFOAの測定を行い、合計50ng/Lを超えたところはなかったと報告している¹⁸⁾。環境省が公表した2021年度の公共用水域分析結果¹⁹⁾を見ると、全国31都道府県1,133地点のうち、13都府県、81地点で指針値（暫定）を超過した。内訳は（超過地点数／全地点数）、河川（38/703）、地下水（43/317）で、河川水と比較して地下水の超過割合が高めであった。超過地下水の半分は指針値（暫定）の倍以上だった。汚染源の特定は特に地下水では難しい。まずは実態把握を進めて汚染範囲を明確にすることが急がれよう。

これらの物質は活性炭や逆浸透膜、イオン交換樹脂で濃度を下げられるが、いずれも定期的な交換など維持管理が欠かせない。飲用や使用の停止なども選択肢に含めて、適切な対応を進めることが重要だろう。また、海外では下水処理場の汚泥を農地の改良や肥料として使う際に、汚泥中のPFASや他の化学物質による汚染の拡がりが問題となっている²⁰⁾。我が国でも下水汚泥の農地等への利用拡大が計画されているが、汚泥が排水中の化学物質のたまり場になる点にも十分留意し、汚染拡大を防止し

ながら利用を進めることが求められる。

条約への追加や取り組み推進もあり、全国的にはPFOS、PFOAの環境レベルは漸減傾向にある。ドイツで保存試料を含む38年分の試料を測定した結果、ヒト血漿中のPFOS、PFOA濃度は21世紀にはいって低下を始め、それぞれ中央値として過去の最高年の一桁以下及び4分の1まで下がってきたと報告された²¹⁾。日本人の血液の最近9年間の調査でも低下傾向が見られた²²⁾。ただ、公共用水域調査の結果、過去の製造や使用による局地的な汚染が各地に残っている様子もわかってきた。すでに自治体で詳しい調査が進められている場合も少なくない²³⁾が、全国規模での調査の推進と適切な対応が望まれる。

5. まとめと今後の展望

ストックホルム条約では、すでに規制対象となったPFOS、PFOA、PFHxSに加えて、PFOAより長鎖のPFCAsが新たに提案されて審議が進められている。米国では短鎖のPFBSや、PFOAの代替物質であるGenXについても水道水の勧告値が出され、さらにPFNA、PFHxSも含めた目標値の設定作業が進められている。一方、欧州では各種食品中のPFOS、PFOA、PFNA、PFHxSの上限が決められるとともに、水道水中の20種類のPFASの総和と、全PFAS濃度の2種類の基準設定にむけて、分析法の整備も含めて議論が進められている。さらに、欧州の化学物質管理の基本制度であるREACHでは、1万種類にのぼると推定されるPFASの包括的な規制が提案されて検討が始まっている²⁾。

化学的に安定で優れた特徴を持つPFASは、産業や生活の様々な局面で便利に使われてきたが、いったん有害性、毒性などが認められるとその安定性があだとなり、汚染の長期化、広域化と対策の難しさが課題

となる。製法により混合物として作られたが、異性体のなかには標準物質のないものもあり、異性体毎の毒性の違いや毒性機構の解明が進まず、正確な定量も難しい。また水溶性が比較的高い物質が多く、土壌や地下水の汚染が進んでいる。さらに、炭素鎖の長さの違いなどで生物濃縮性に大きな差が認められ、水中のPFAS組成と生物蓄積後のPFAS組成が大きく変化することもわかった。一方、魚では生物濃縮性の低いPFOAやPFHxSも、ヒトではPFOSと同等以上の長い体内半減期を持ち、蓄積が進む傾向がある。これらの体内半減期には大きな生物種差が認められており、腸肝循環や腎再吸収に関わるトランスポーターの関与が注目されている²⁴⁾。適切な管理を策定、推進するうえで、さらなる基礎研究の積み重ねが重要と考えられる。

規制対象が大きく拡大しようとする中で、分析法についてもさらなる研究開発の推進が求められる。多種類のPFASの同時測定に加え、総量分析法の開発も進んでいる³⁾。クロマトグラフと結合する高感度フッ素検出器の進歩も重要な研究課題であろう。例えば、GC用フッ素検出器（AED検出器）や、最近報告例が増えている誘導結合プラズマ（ICP）質量分析法によるフッ素の測定法²⁵⁾などをさらに高感度化できれば、今後の包括的管理に向けて強力なツールになるだろう。PFASには優れた特徴を有する物質も多い。悪影響を防ぎつつ利便性を生かして活用するためには、環境中に出さず、ヒトや野生生物に蓄積させない適切な管理が欠かせない。そのためには製造、使用から廃棄やりサイクルに至るライフサイクル全体を考えた製品利用体系の構築、そのための必要な法規制の整備に加えて、監視体制の確立も急務と考えられる。

参考文献

- 1) OECD: Reconciling terminology of the universe of per- and polyfluoroalkyl substances: Recommendations and practical guidance, Series on risk assessment No. 61, ENV/CBC/MONO (2021) 25.
- 2) European chemicals agency homepage: <https://echa.europa.eu/registry-of-restriction-intentions/-/dislist/details/0b0236e18663449b>
- 3) A. Androulakis, N. Alygizakis, E. Bizania, N. S. Thomaidis: Current progress in the environmental analysis of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS), Environ. Sci. Adv., 1, 705 (2022) DOI: 10.1039/d2va00147k
- 4) 高木麻衣、細谷朋子、木之下彩子、柴田康行：環境水におけるカルボン酸系フッ素系界面活性剤の分岐異性体の存在、第23回環境化学討論会（2014）
- 5) 山辺正顕、松尾仁編：フッ素系材料の開発、CMC出版（1997）表2（p.153）
- 6) M. Yoshikane, Y. Shibata, N. Shimizu: Branched isomer profiles of perfluoroalkyl carboxylates in Japanese environment, PFAA days III (EPA/RTP, US) (2010)
- 7) 西野貴裕、加藤みか、下間志正、北野 大：東京都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、環境化学 25, 149-160 (2015)
- 8) J.W. Martin, S.A. Mabury, K.R. Solomon, D.C.G. Muir: Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), Environ. Toxicol. Chem. 22, 196-204 (2003)
- 9) US EPA: PFAS analytical methods development and sampling research:ここから入れる各分析法 (Method 537.1, draft method 1633など) のマニュアルに記載がある。
<https://www.epa.gov/water-research/pfas-analytical-methods-development-and-sampling-research>
- 10) JIS K 0450-70-10 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およびペルフルオロオクタン酸試験方法
- 11) 厚生労働省医薬・生活衛生局水道課：水質管理目標設定項目の検査方法 目標31 ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 最終改正令和5年3月24日

- <https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/001077034.pdf>
- 12) 環境省水・大気環境局：水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について 付表1 ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) 及びペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の測定方法
<https://www.env.go.jp/hourei/add/e073.pdf>
- 13) 木村久美子：PFOSおよびPFOAの分岐異性体の定量方法の検討、環境と測定技術、50, 21-32 (2023)
- 14) N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, A. Koizumi: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan, J. Occup. Health 46, 49-59 (2004)
- 15) 環境省：2020年度 化学物質環境実態調査調査結果報告書、p.225-232
https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2021/shosai/3_6.pdf
- 16) PFASに係る国際動向、第2回 PFASに対する総合戦略検討専門家会議 資料1-1
<https://www.env.go.jp/content/000123222.pdf>
- 17) Food standards Australia New Zealand: PFAS and Immunomodulation Review and Update 2021
<https://www.foodstandards.gov.au/publications/Documents/PFAS%20and%20Immunomodulatory%20Review%20and%20Update%202021.pdf>
- 18) 厚生労働省水道課水道水質管理室：水道水におけるPFOS及びPFOAの調査結果
<https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000638290.pdf>
- 19) 環境省HP
https://www.env.go.jp/press/press_01089.html
- 20) US EPA homepage:
<https://www.epa.gov/biosolids/risk-assessment-pollutants-biosolids>
- 21) B. Gockener, T. Weber, H. Rüdell, M. Bücking, M. Kolossa-Gehring: Human biomonitoring of per- and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019, Environ. Int., 145 (2020) 106123.
- 22) Fig. 5.2.2-5 Temporal trends of PFOS and PFOA in blood in Japan, in Third regional monitoring report - Asia and Pacific region (2021)
<http://www.pops.int/Implementation/GlobalMonitoringPlan/MonitoringReports/tabid/525/Default.aspx>
- 23) 詳しい情報をホームページなどで公開している自治体も少なくない。例えば、
東京都：<https://www.kankyo.metro.tokyo.lg.jp/water/groundwater/sonota.html>
神奈川県：<https://www.pref.kanagawa.jp/docs/pf7/suisitu/joukyou/yuukihusso.html>
大阪府：<https://www.pref.osaka.lg.jp/kankyohozen/shidou/pfoa.html>
沖縄県：<https://www.eb.pref.okinawa.jp/water/82/3017>
- 24) D. M. Pizzurro, M. Seeley, L.E. Kerper, B.D. Beck: Interspecies differences in perfluoroalkyl substances (PFAS) toxicokinetics and application to health-based criteria, Regul. Toxicol. Pharm. 106, 239-250 (2019)
- 25) S. Heuckeroth, T. N. Nxumalo, A. Raab, J. Feldmann: Fluorine-specific detection using ICP-MS helps to identify PFAS degradation products in non-targeted analysis, Anal. Chem., 93, 6335-6341 (2021)