

# PFOS、PFOAを知っていますか？

## —有機フッ素化合物の研究 since 2005—

研究推進室 茂木 守

### 1 はじめに

私たちの身の回りには、プラスチックや塗料、薬品、合成繊維、農薬など人工的に作られた製品が数多く使われていて、健康で快適な生活を送るためには、欠かせないものとなっています。しかし、これらの化学物質には、使い方を間違えると人や生態系へ悪影響を及ぼすものもあります。そのため、法律や条例などで使用が禁止、制限されたり、環境基準や排出基準が定められたりしている化学物質もあります。

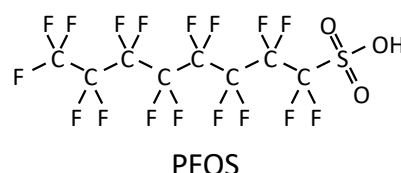
タイトルにあるPFOS（ピーフォス）、PFOA（ピーフォア）と呼ばれる化学物質は、正式名をそれぞれペルフルオロオクタンスルホン酸、ペルフルオロオクタノ酸と言います。これらの物質は、図1に示すように炭素（C）とフッ素（F）が結合した部分を持つ有機フッ素化合物で、このC-F結合が化学的に安定なため通常の環境中では分解されにくいという特徴があります。

PFOS、PFOA問題は、2年前にNHKの情報番組で取り上げられましたので、ご覧になった方もいらっしゃるのではないのでしょうか。また、昨年春には沖縄県の米軍基地から泡消火剤が市街地へ流出するという事故がありました。この泡消火剤にPFOSが含まれていたため、テレビや新聞でも報道されました。

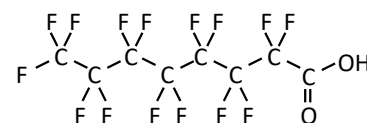
PFOS、PFOAは、耐熱性や耐薬品性に優れた界面活性剤で、PFOSは主に半導体製造や金属メッキの薬剤、泡消火剤、殺蟻剤など、PFOAは主にフッ素樹脂製造の助剤、繊維、医療、食品包装紙など、それぞれ様々な分野で1950年ごろから約半世紀にわたって利用されてきました。これらの化学物質は、ラットの二世世代試験で仔の体重の減少や生存率の低下などの発生影響が報告されています<sup>1)</sup>。一方、ヒトの血清中のPFOS、PFOAの半減期は、それぞれ5.4年、3.8年と長いこと生体への蓄積性が懸念されています<sup>2)</sup>。

実はPFOSとPFOAについては、7年前のセンター講演会で「県内河川における残留性有機フッ素化合物の汚染実態—PFOS、PFOAと前駆物質について—」という演題で紹介しています。なぜ、これらの物質を久しぶりに紹介するかというと、昨年5月に国がPFOSとPFOAを要監視項目に指定し、指針値（暫定）が設定されたからです<sup>3)</sup>。要監視項目とは、「人の健康の保護に関連する物質であるが、公共用水域等における検出状況等からみて、ただちに環境基準とはせず、引き続き知見の集積に努めるべきもの」とされています。指針値（暫定）は公共用水域と地下水が対象で、PFOS及びPFOAの合計値として「0.00005mg/L (50ng/L)以下」が目標値です。この指針値（暫定）は、耐容一日摂取量（PFOS、PFOAどちらも20ng/kg/day）、体重（50kg）、水の飲用に係る寄与率（10%）、1日当たりの摂取量（2L）から計算されたものです（図2）<sup>1)</sup>。

PFOSとPFOAの最大の問題点は、前述したように通常の環境中で極めて壊れにくい、難分解性



PFOS



PFOA

図1 PFOS、PFOAの構造

物質であることです。そのため「残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約<sup>注1</sup>」では、PFOSが2009年に、PFOAが2019年にPOPsとして登録され、国際的にこれらの物質の製造、使用等が一部の用途を除き原則禁止されました。これを受けて日本国内でも同様な措置が取られることになり（PFOAは今後予定）、2020年には要監視項目に指定されました。PFOS、PFOAに関する国内外の規制は、このような経過をたどりたどりましたが、環境科学国際センターではこれらの物質にいち早く注目し、2005年から自主研究や外部資金研究による調査、研究を継続してきました。

$$\text{指針値(暫定)} \text{ (ng/L)} = \frac{\text{耐容一日摂取量} \text{ (ng/kg/day)} \times \text{体重} \text{ (kg)} \times \text{水の飲用に係る寄与率} \text{ (\%)}}{\text{1日当たりの摂取量} \text{ (L/day)}}$$

図2 指針値（暫定）の算定方法

## 2 河川水のPFOS、PFOA濃度

PFOSとPFOAは揮発性が低く、水に溶けるため、環境に放出されると河川などの水系に移行すると考えられていて、世界各地の河川水、海水、野生生物などから検出されています。そこで、県内で環境基準点が設定されている35河川38地点の河川水濃度を継続的に調査することにしました。2006年と2007年は、38地点を19地点ずつに分けて、2009年からは2年おきに38地点ずつ調査しました。河川水の採取は原則として4月に行いましたが、2007年の19地点だけは5月から6月にかけて採水しました。図3は、PFOSとPFOAの幾何平均<sup>注2</sup>濃度の推移を示したものです。PFOSの幾何平均濃度は2006-2007年に15ng/Lでしたが、2017年には1.5ng/Lとなり、約10年間で濃度が1/10まで減少しました。特に2009年に濃度が大きく減少した理由は、この年の5月にPFOSのPOPs登録が予定されていたため、国内でPFOSを取り扱う事業所等が自主的に使用量を削減したり、代替品への転換を図ったりした結果と考えられます。

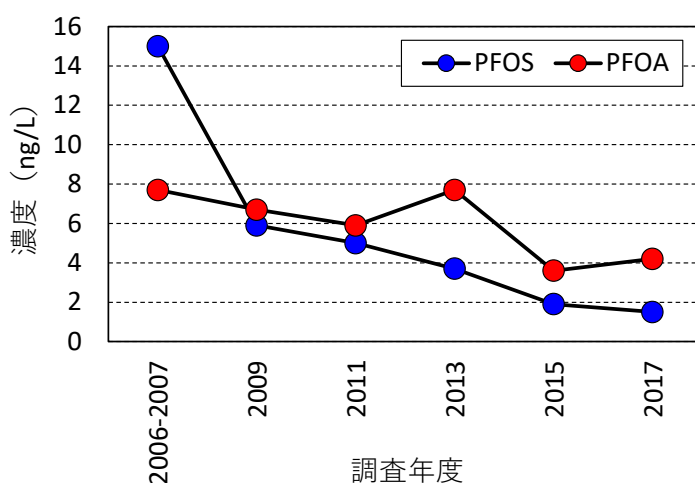


図3 埼玉県内の35河川38地点における河川水のPFOS、PFOA幾何平均濃度の推移

一方、PFOAの幾何平均濃度は2006-2007年に7.7ng/L、2017年に4.2ng/Lを示しました。PFOAも徐々に減少していますが、その傾向はPFOSに比べて緩やかです。米国環境保護庁（USEPA）は2006年に世界の主要なフッ素樹脂製造会社8社に対して、PFOAや環境中で分解してPFOAになる可能性のある物質などの廃絶を呼びかけました。その結果、8社全てで2015年までにこれらの物質を全廃することができました。このようなPFOA削減に関する世界的な潮流が、環境中のPFOA濃度低減につながっていると考えられます。

これまでに測定した県内38地点の河川水についてPFOS及びPFOAの合計濃度を要監視項目の指針値（暫定）と比較すると、超過地点数は2006-2007、2009、2011、2013、2015、2017年で、それぞれ16、4、2、2、0、1地点でした。このことから県内の河川水中のPFOS、PFOA濃度はほとんどの地点で問題ないレベルまで減少していることがわかります。

指針値（暫定）を超過した地点については、原因調査や継続的な監視によって、知見の集積に努め、

適切な対応をとることが重要です。センターでは、これまでに培ってきた PFOS や PFOA の分析技術等を今後も役立てていきたいと考えています。

### 3 環境中でPFOS、PFOAに変化する物質

PFOS や PFOA の末端が別の物質に置き換えられた化学物質、例えば *N*-エチルペルフルオロオクタンスルホンアミドエタノール (EtFOSE) や 8:2 フルオロテロマーアルコール (8:2FTOH) も様々な製品に使用されていました (図4)。これらは、環境中で微生物の分解作用などを受けて、最終的に PFOS や PFOA に変化し、環境中に残留します。そのため、これらの物質は、PFOS または PFOA の「前駆物質」と言われています。

私たちは、埼玉県内の河川水と底質を用いて、これらの前駆物質の生分解実験を ISO/DS14952 の方法に準じて行いました。この実験では、容器に河川水と底質を入れ、EtFOSE または 8:2FTOH を添加後、密閉し、20℃、好気条件下で振とう培養しました。

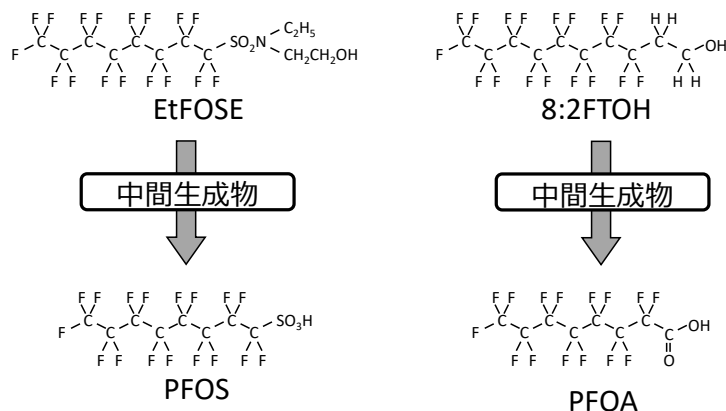


図4 PFOS、PFOA の前駆物質の例

#### 3. 1 PFOSの前駆物質

PFOS の前駆物質で紙のコーティングなどに使用されていた EtFOSE の生分解実験を行いました。培養日数は通常 28 日間ですが、この間に PFOS は 1.6%しか生成しなかったため、336 日まで延長しました。その結果、約 200 日で約 70%の EtFOSE が中間生成物を経て PFOS に変化することがわかりました (図5)。また、4%程度ですが、PFOA の生成も確認されました。

#### 3. 2 PFOAの前駆物質

PFOA の前駆物質で衣類・皮革用防水スプレー、自動車用シャンプー・ワックスなどに使用されていた 8:2FTOH の生分解実験を 28 日間行いました。その結果、14 日で約 40%の 8:2FTOH が中間生成物を経て PFOA に変化することがわかりました (図6)。また、PFOA よりもペルフルオロ

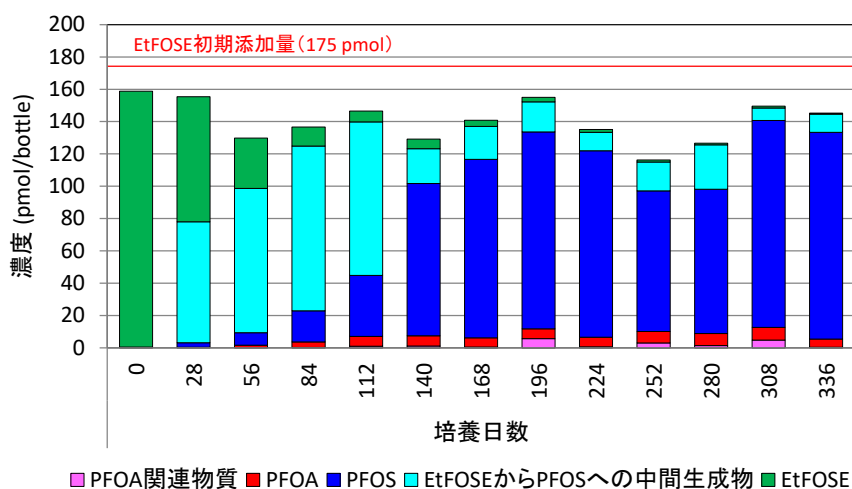


図5 EtFOSE の生分解実験結果

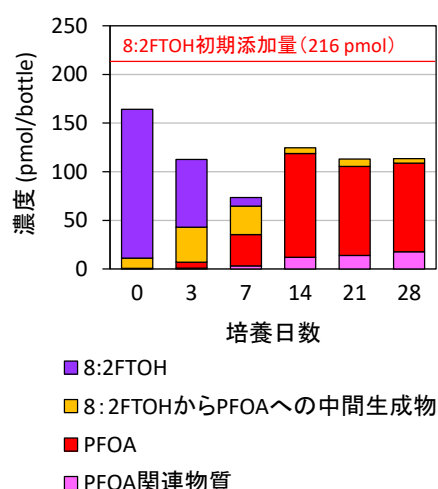


図6 8:2FTOH の生分解実験結果

アルキル基<sup>注3)</sup>の短いペルフルオロヘプタン酸やペルフルオロヘキサン酸などが約8%生成することが確認されました。物質収支を見ると14日目以降は添加量の約半分が不明でした。標準物質がないため、この時に測定できなかった物質が生成している可能性が示唆されました。

これらのことから、前駆物質は河川中の生分解作用によって、PFOSやPFOAへ変化し、その生成物質、割合や生成までの時間は、前駆物質の種類によって異なることがわかりました。

現在、PFOSやPFOAの前駆物質は工場、事業場等でほとんど使用されていないと考えられますが、法令による規制はされていないため、今後も環境中の存在実態等について注視する必要があります。

## 4 今後注目すべき物質

最近注目されている有機フッ素化合物の一つに、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)があります(図7)。この物質はPFOSよりもペルフルオロアルキル基が短く、代替品として使われていると考えられます。有害性については不明な点が多いPFHxSですが、難分解性と蓄積性が非常に高く、ヒトの血清中の半減期はPFOSの5.4年、PFOAの3.8年よりも長い8.5年と報告されています<sup>2)</sup>。そのためPFHxSとその関連物質は、2021年のPOPs条約締約国会議で製造・使用等が禁止される廃絶対象物質として勧告されることが決定されています。

県内の河川水のPFHxSの幾何平均濃度は、2015年、2017年とも0.9ng/Lですが、38地点中それぞれ25、28地点から検出されているため、今後も監視が必要な物質といえます。

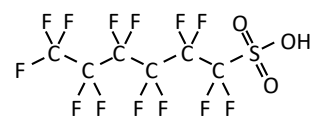


図7 PFHxSの構造

## 5 おわりに

当センターでは、PFOS、PFOA以外にも環境への影響が懸念される化学物質について、今後も毒性、生産量、使用量、諸外国の規制状況などを考慮のうえ選定し、調査、研究を実施していきます。また、必要に応じて埼玉県内の分布状況を正確に把握することで、迅速な環境保全対策につなげ、化学物質による環境リスクの少ない安全・安心社会の確立に貢献したいと考えています。

なお、県内の河川水のPFOS、PFOA調査の一部及び生分解実験は、JSPS科研費JP23510020、JP26340088、JP17K00536の助成を受けて実施しました。

## 用語解説

注1) **ストックホルム条約**：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約のことで、環境中での残留性、生物蓄積性、人や生物への毒性が高く、長距離移動性が懸念されるポリ塩化ビフェニル(PCB)、DDT等の残留性有機汚染物質の製造及び使用の廃絶、排出の削減、これらの物質を含む廃棄物等の適正処理等を規定しています。

注2) **幾何平均**：相乗平均ともいう。それぞれの数値を掛け合わせ、そのn乗根で表される平均のことです。

注3) **ペルフルオロアルキル基**：アルキル基の水素が全てフッ素に置き換わった基のことです。

## 文献

- 1) 中央環境審議会水環境部会環境基準健康項目専門委員会(第18回)補足資料(2020)ペルフルオロオクタンズルホン酸(PFOS)及びペルフルオロオクタン酸(PFOA)について。
- 2) Olsen, G. W. *et al.* (2007) *Environ. Health Perspect.*, **115**(9), 1298-1305.
- 3) 環境省水・大気環境局長(2020)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(通知)。