

5 PFAS の土壌中における動態調査

浅尾直紀¹, 眞鍋典子², 阿部文浩¹, 佐久間健太³, 板橋 葵¹

キーワード PFAS, PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA, 汚泥肥料, 動態調査

1. はじめに

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(以下、「PFAS」という。)は1万種類以上の物質があるとされており、撥水・撥油性、熱・化学的安定性等の物性を示すものについてはその性質を利用し、撥水・撥油剤、界面活性剤、半導体用反射防止剤等の幅広い用途で使用されてきた。中でもペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、「PFOS」という。Figure 1-1)はコーティング剤、泡消火剤、界面活性剤など¹⁾に、ペルフルオロオktan酸(以下、「PFOA」という。Figure 1-2)はふっ素樹脂の加工助剤、塗料、乳化剤など²⁾に、また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸(以下、「PFHxS」という。Figure 1-3)は泡消火剤、金属めっき、織物、研磨剤、洗浄剤など³⁾に使用されていた有機ふっ素化合物であり、生分解をほとんど受けず環境中に長い間残存する^{4~6)}ことから、高蓄積性、長距離移動性及び人や生物への有害性を持つものとして PFOS は平成 22 年、PFOA は令和 3 年、PFHxS は令和 6 年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)第 2 条第 2 項に示される第一種特定化学物質として指定されており、その製造・輸入・使用が制限されている⁷⁾。加えて、令和 7 年 6 月に残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs 条約)において、新たにペルフルオロノナン酸(以下、「PFNA」という。Figure 1-4)等の長鎖ペルフルオロカルボン酸(LC-PFCA、炭素数 9~21)が廃絶対象となり、化審法においても第一種特定化学物質に指定する方針が示された⁷⁾。また、令和 2 年に厚生労働省は水道水中の⁸⁾、環境省は環境水中の⁹⁾PFOS 及び PFOA 含量の暫定基準値を 50 ng/L と設定した。下水処理場における流入水中の PFOS 及び PFOA はその工程において懸濁物や汚泥に移行することが報告^{10, 11)}されているため、汚泥肥料中には PFAS が含まれる可能性があり、汚泥肥料を施肥した場合、汚泥肥料由来の PFAS が土壌中に移行するおそれがあると考えられる。

模擬汚染水を用いた土壌中の PFAS の動態調査については報告例^{12, 13)}があるが、実際の肥料を用いた土壌中の PFAS の動態調査については報告例が少ない。そこで、PFAS が含まれている肥料を用いた土壌中の PFAS の動態調査について、プラント試験を実施したので、概要を報告する。なお、以下本報では、PFOS、PFOA、PFHxS 及び PFNA の総称として「PFAS」とする。

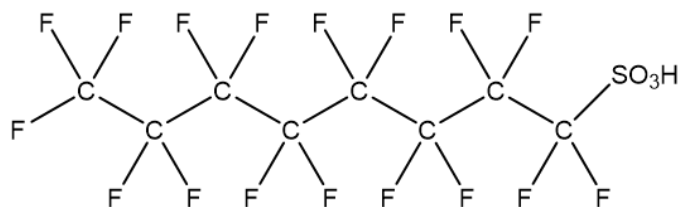


Figure 1-1 Structural formula of PFOS

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

² 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現:名古屋センター)

³ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部 (現:仙台センター)

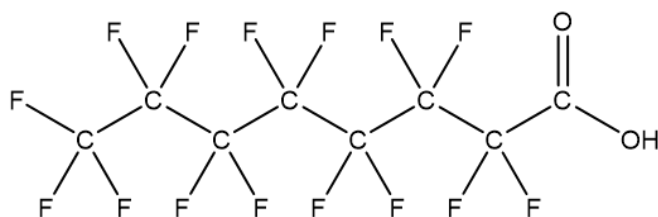


Figure 1-2 Structural formula of PFOA

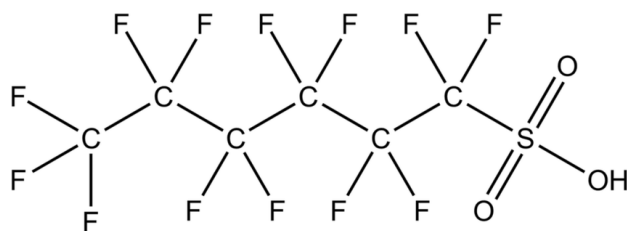


Figure 1-3 Structural formula of PFHxS

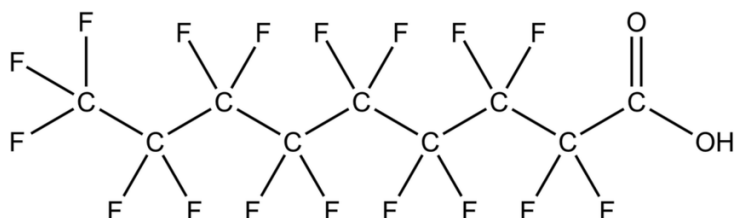


Figure 1-4 Structural formula of PFNA

2. 材料及び方法

1) 試料等

(1) 土壌

試験に使用する土壌は特に炭素量(OC)、有機物含有量の異なる 2 種類の土壌(黒ボク土, 灰色低地土)を選定し, 目開き 2 mm のふるいを通過したものを用いた. 土壌の情報を Table 1 に示した. 各土壌中の PFAS 濃度は白井らの方法¹⁴⁾に従い分析し, 検出下限は PFOS:0.2 µg/kg, PFOA:0.2 µg/kg, PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kg とした. なお, PFHxS の内標準物質は, 眞鍋らの報告¹⁵⁾を参考に ¹³C₃-PFHxS を用いた.

(2) 肥料

流通している汚泥肥料のうち事前の調査で PFOS 及び PFOA が試験に十分な濃度で検出された肥料 1 点を肥料等試験法¹⁶⁾に従い乾燥した後, 粉砕機(Retsch ZM 200)で 500 µm の網ふるいを通過するまで粉砕し, 混合したものを使用した. 白井らの方法¹⁴⁾に従い PFAS 濃度を測定したところ, PFOS については 73.0 µg/kg, PFOA については 133.3 µg/kg, PFHxS については 0.64 µg/kg, PFNA については 15.1 µg/kg であった.

Table 1 Soil properties in the soil column

		Andosol	Gray lowland soil
Organic carbon	(%)	5.9	0.5
Organic matter	(%)	16.1	3.3
PFOS	(µg/kg)	0.6	0.2
PFOA	(µg/kg)	0.8	0.5
PFHxS	(µg/kg)	N.D. ^{a)}	N.D. ^{a)}
PFNA	(µg/kg)	N.D. ^{a)}	0.4
pH		5.7	7.1
Weight per column	(g)	95	133

a) Less than minimum limit of detection (< 0.3 µg/kg)

2) 装置及び器具

- (1) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計(LC-MS/MS): SHIMADZU LCMS-8045

分離用カラム: GL-Sciences InertSustain C18 HP(内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 3 µm)

ガードカラム: GL-Sciences Guard Column for UHPLC InertSustain C18

(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm, 粒径 3 µm)

ディレイカラム: GL-Sciences Delay Column for PFAS(内径 3.0 mm, 長さ 10 mm)

- (2) 超音波発生器: Yamato 8510

- (3) 遠心分離機: KUBOTA テーブルトップ遠心機 4000

- (4) 超遠心分離機: AS ONE MCD-2000

- (5) 弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep MA-2 500 mg/6 mL

- (6) グラファイトカーボンカートリッジカラム: GL-Sciences InertSep Slim GC 400 mg

- (7) マニホールド: GL-Sciences, WATERS(アルファベット順)

- (8) 濃縮器具: GL-Sciences 窒素吹き付け分岐ユニット

- (9) 試験管ミキサー: AS ONE 試験管ミキサー TRIO TM-2N

- (10) 目盛り付きガラス試験管: GL-Sciences GL-SPE 濃縮管 0.5 mL&1.0 mL メス/7 mL

- (11) 標準液保存用ねじ口容器: Labcon ポリプロピレン製遠沈管 15 mL メタルフリータイプ

- (12) LC 用バイアル: WATERS ポリプロピレン製バイアル(300 µL), セプタムレスポリエチレン製ねじ口キャップ

- (13) ポリプロピレン製ねじ口遠心沈殿管, ポリプロピレン製ねじ口試験管: GL-Sciences DigiTUBEs 50 mL, GL-Sciences DigiTUBEs 15 mL

- (14) ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管: トレフ 1.5 mL マイクロチューブスタンダード ナチュラル

- (15) パスツールピペット: Fisher Scientific ほうけい酸ガラス製パスツールピペット(146 mm)

- (16) メンブレンフィルター: Agilent プレミアムシリンジフィルター(ナイロン, 直径 15 mm, 孔径 0.2 µm)

- (17) 超遠心粉碎機: Retsch ZM 200

- (18) 100 mL ステンレス製土壌採取用円筒(内径 50 mm×高さ 51 mm)(以下,「円筒」という)

- (19) PP ビフネルロート: アズワン AS ONE PP ビフネルロート φ70mm(目皿直径 70 mm, 穴径 2.0 mm)

- (20) ビフネルロート用目皿網: カルテル(直径 45 mm)

3) 試薬

- (1) 水: 超純水製造装置(MILLIPORE 製 Milli-Q Integral 5)を用いて精製した超純水(比抵抗値 18 MΩcm 以上)を使用した. JIS K 0557 に規定する A4 の水
- (2) メタノール: 残留農薬・PCB 試験用(5000 倍濃縮)(富士フイルム和光純薬)
- (3) メタノール(器具洗浄用): 試薬特級(富士フイルム和光純薬)
- (4) アセトニトリル(溶離液用): LC-MS 用(富士フイルム和光純薬)
- (5) アンモニア水: 試薬特級(濃度(NH₃) 質量分率 28 %)(富士フイルム和光純薬)
- (6) ぎ酸: 特級(濃度(HCOOH) 質量分率 98 %以上)(富士フイルム和光純薬)
- (7) 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L): 高速液体クロマトグラフ用(富士フイルム和光純薬)
- (8) 酢酸アンモニウム溶液(10 mmol/L): 酢酸アンモニウム溶液(1 mol/L)を水で 100 倍に希釈した.
- (9) PFAS 標準液(2000 ng/mL): PFAC-MXC (PFAS 21 物質, Native PFAS Stock Solution 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (10) PFAS 標準液(200 ng/mL): PFAS 標準液(2000 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて PFAS 標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (11) PFAS 標準液(100 ng/mL), (10 ng/mL) 及び(1 ng/mL): PFAS 標準液(200 ng/mL) 5 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線まで水を加えて PFAS 標準液(100 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて PFAS 標準液(10 ng/mL)を調製した. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL を 10 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて PFAS 標準液(1 ng/mL)を調製した.
- (12) ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL): M8PFOS (Sodium perfluoro-1-[¹³C₈]-octanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (13) ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL): M8PFOA (Perfluoro-1-[¹³C₈]-octanoic acid 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (14) ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1-[1,2,3-¹³C₃]-hexanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (15) ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL)及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(50 µg/mL) 1 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(50 µg/mL) 1 mL, 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(50 µg/mL) 1 mL をそれぞれ 50 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノールを加えて ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL), ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL)及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL)を調製した.
- (16) ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL): ¹³C₈-PFOS 内標準液(1 µg/mL) 10 mL, ¹³C₈-PFOA 内標準液(1 µg/mL) 10 mL 及び ¹³C₃-PFHxS 内標準液(1 µg/mL) 10 mL を 50 mL 全量フラスコにとり混合し, 標線までメタノールを加えて ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (17) ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL): ¹³C-混合内標準液(200 ng/mL) 2.5 mL を 25 mL 全量フラスコにとり, 標線までメタノール:水(1+1)を加えて混合内標準液(20 ng/mL)を調製した.
- (18) 検量線用混合標準液(0.1 ng/mL~50 ng/mL): PFAS 標準液(100 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(10 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL を添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. PFAS 標準液(1 ng/mL) 1 mL, 2 mL 及び 5 mL を 10 mL 全量フラスコに段階的にとり, ¹³C-混合内標準液(20 ng/mL) 1 mL をそれぞれ添加し, 標線までメタノール:水(1+1)を加えた. 最終的に段階的に 9 濃度調

製し、分析に使用した。

(19) 分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) : ^{13}C -混合内標準液 (200 ng/mL) 10 mL を 100 mL 全量フラスコにとり、標線までメタノールを加えて分析試料添加用 ^{13}C -混合内標準液 (20 ng/mL) を調製した。

4) 試験方法

(1) 土壌プラント作製について

Figure 2 のようにビフネルロートにポリエチレン製目皿網を敷き、円筒を 2 つ重ね、それぞれの土壌を充填した。その上にさらに円筒を 3 つ重ね、それぞれの土壌 (黒ボク土 285 g, 灰色低地土 399 g) と肥料 4 g を混合し充填したもの (以下、「土壌カラム」という。) を肥料添加区として黒ボク土 8 本, 灰色低地土 10 本作製し、さらに肥料を混合しない無添加区の土壌カラムを同じ本数 (18 本) 作製した。

なお、肥料の添加量は 10 アール当たり約 2 t となる量 (4 g) とし、作土層を想定し表面から深さ約 15 cm まで肥料が混和されるよう設計した。

試験開始後、直ちに水を添加したカラムから水が滴下するように、予め各カラムの土壌に水を飽和状態となるまで添加した。給水により土壌カラムから滴下した水は試験期間中を通して、ポリスチレン製容器に受けた。なお、給水には 3) (1) の水を使用した。

全ての土壌カラムに対して最上部から毎日給水し、黒ボク土は施肥直後、5 週間、10 週間、15 週間経過後、灰色低地土は施肥直後、1 週間、5 週間、10 週間、15 週間経過後の各区 2 本をそれぞれの円筒を切り離し 5 分割した後、40 °C で乾燥し、土壌中の PFAS の濃度を測定した。



Figure 2 Image of a soil column

(2) 降雨条件 (長期: 平均降水量)

1 日当たりの給水量については、1991 年～2020 年の東京の平均降水量である 1598 mm から、1 日当たり 4.5 mm に相当する量である 1 カラム当たり 9 mL とした。また、4.5 mm という降水量は気象庁が表現する「弱い雨」(1 時間雨量 3 mm 未満の雨) と「やや強い雨」(1 時間雨量 10 mm 以上 20 mm 未満の雨) の間の範囲に入るため、給水時間は約 1 時間とし、水 1 mL を 6～7 分の間隔で給水した。作業中添加量に応じた量の水が土壌カラムから滴下し、ポリスチレン製容器に貯留されるのを目視にて確認した。

(3) 短期間の大雨の影響について

上記 (2) とは別に大雨の影響を確認するための調査を実施した。1 日当たりの給水量については、気象庁で強い雨とされる 1 時間雨量 25 mm に相当する量である 1 カラム当たり 50 mL とした。給水時間は約 1 時間として、水 1 mL を 72 秒の間隔で給水した。

本調査については上記 (1) と同様に土壌カラムを作製したが、土壌カラム 1 つに使用する円筒は合計 3 つとし、最上段の 1 つ目の円筒にのみ肥料を添加した。肥料の添加量は 10 アール当たり約 1 t となる量 (2 g) とし、当該円筒には黒ボク土 88 g と肥料 2 g を混合したものを充填した。土壌は黒ボク土のみを使用し、肥料添加区として 2 本作製し、さらに肥料を混合しない無添加区の土壌カラムを 2 本作製した。

給水を1週間継続し、終了後にそれぞれの円筒を切り離し3分割して、上記(1)と同様に乾燥し、PFASの濃度を測定した。

5) 測定方法

土壌中のPFAS濃度の測定について、環境省が公表している「土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSの暫定測定方法について¹⁷⁾」を参考にして、アンモニア水-メタノール(1+100)を用いた抽出方法を採用した。それ以外の操作については肥料等試験法¹⁶⁾に従いPFOS及びPFOAの分析を行った。また、PFHxS及びPFNAについても、同様の分析方法による測定が可能であることが報告¹⁴⁾されているため同様に分析し、各PFASの検出下限はPFOS:0.2 µg/kg, PFOA:0.2 µg/kg, PFHxS:0.3 µg/kg, PFNA:0.3 µg/kgとした。なお、PFHxSの内標準物質は、眞鍋らの報告¹⁵⁾を参考に¹³C₃-PFHxSを用いた。

(1) 抽出

50 mL ねじ口遠心沈殿管 (A) に分析試料 2 g を 1 mg の桁まではかりとり、分析試料添加用 ¹³C-混合内標準液 (20 ng/mL) 1 mL を加えた。(※) アンモニア水-メタノール (1+100) を 15 mL 加えて攪拌し、超音波発生器を用いて 20 分間超音波処理した。その後、遠心力約 1700×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に移した。さらに、(※) 以下の操作を 2 回繰返し、上澄み液を 50 mL ねじ口試験管 (B) に合わせた。さらに、ギ酸 0.4 mL を加えた後、ねじ口試験管 (B) 50 mL の目盛までメタノールを加えて抽出液とした。

(2) クリーンアップ

弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムを予めアンモニア水-メタノール (1+100) 約 5 mL、メタノール約 5 mL 及びメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で順次洗浄した。また、グラファイトカーボンカートリッジカラムを予めメタノール約 5 mL で洗浄した。

抽出液の一部をメンブレンフィルターでろ過し、得られたろ液 5 mL を 15 mL ねじ口試験管にとり、水 5 mL を加えて振り混ぜ、弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。15 mL ねじ口試験管をメタノール-水 (1+1) 約 5 mL で 1 回及びメタノール約 5 mL で 2 回洗浄し、順次洗液を同じカラムに負荷し、液面が充填剤の上端に達するまで流出させた。グラファイトカーボンカートリッジカラムを弱陰イオン交換ポリマーカートリッジカラムの下に連結し、アンモニア水-メタノール (1+100) 2 mL を加え、充填剤の上端に達するまで流出させた。目盛付き試験管をカートリッジカラムの下に置き、アンモニア水-メタノール (1+100) 4 mL をカートリッジカラムに加えて PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA 及びそれらの内標準物質を溶出させた。窒素ガスを溶出液に穏やかに吹き付け、0.5 mL の目盛まで濃縮し、水約 0.4 mL を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、さらに 1 mL の目盛まで水を加え、試験管ミキサーで振り混ぜ、ポリプロピレン製共栓遠心沈殿管 1.5 mL に入れた。遠心力 10 000×g で約 5 分間遠心分離し、上澄み液を試料溶液とした。

(3) 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計による測定

各検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 4 物質 (Table 2-2) のうち、PFOS、PFOA、PFHxS は各内標準物質を、PFNA は ¹³C₈-PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出 (MRM) クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け (1/x²) 検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度 (ng/mL) を求め、土壌中の各 PFAS の濃度 (µg/kg) を算出した。なお、

参考のため分析法の概要を Scheme 1-1 及び Scheme 1-2 に示した.

Table 2-1 Operating conditions of LC-MS/MS

[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series

Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)

Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 μ m)

Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 μ m)

Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile

Gradient program: 0 min (20 %B) $\rightarrow$ 2 min (20 %B) $\rightarrow$ 15 min (100 %B) $\rightarrow$
15.1 min (20 %B) $\rightarrow$ 20 min (20 %B)

Flow rate: 0.3 mL/min

Column temperature: 40 $^{\circ}$ C

Injection volume: 5 μ L

[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045

Ionization: Electrospray ionization (ESI)

Mode: Negative

Probe voltage: -1 kV

DL temperature: 200 $^{\circ}$ C

Heat block temperature: 300 $^{\circ}$ C

Interface temperature: 300 $^{\circ}$ C

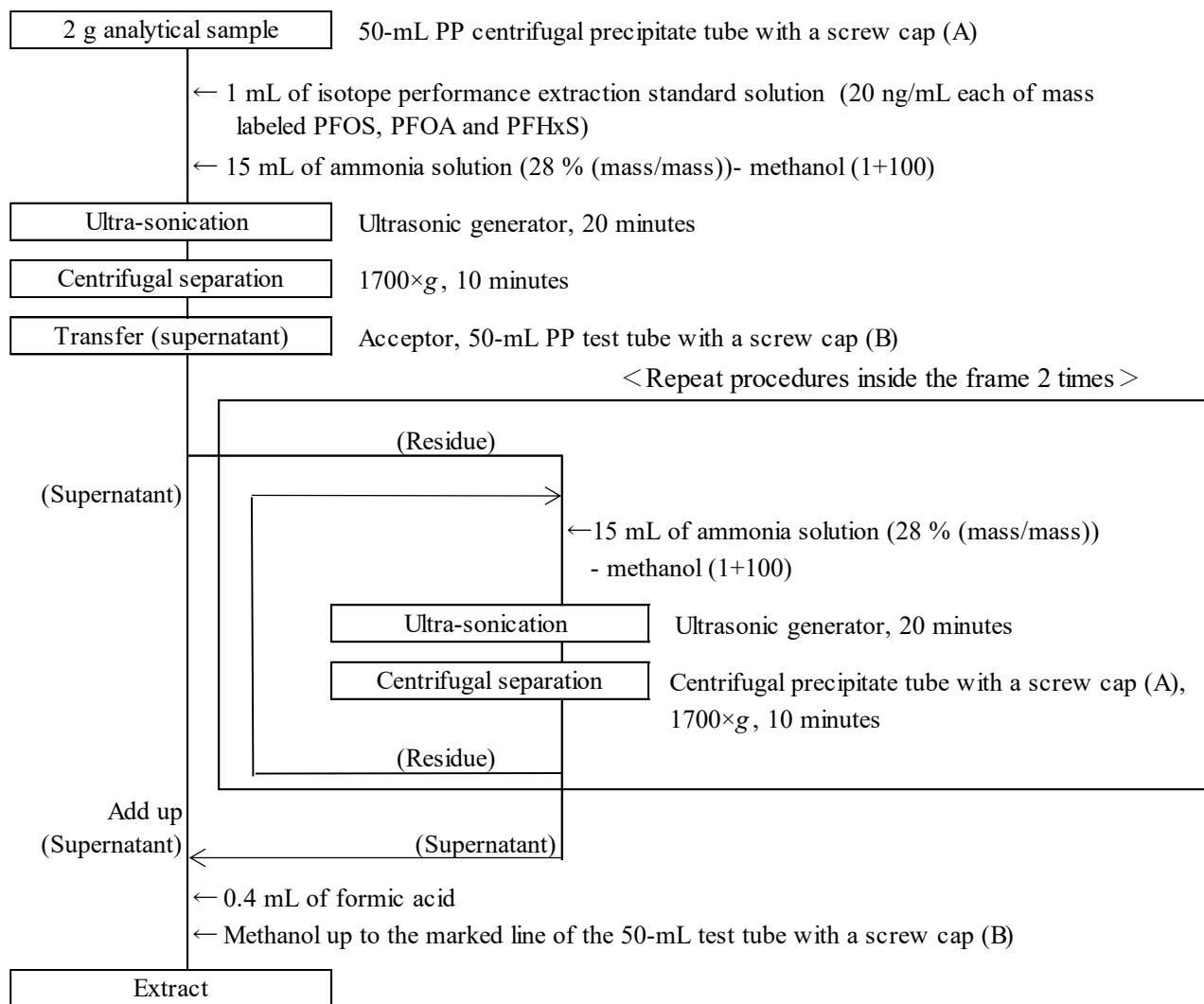
Nebulizing gas flow: 3.0 L/min

Drying gas flow: 5.0 L/min

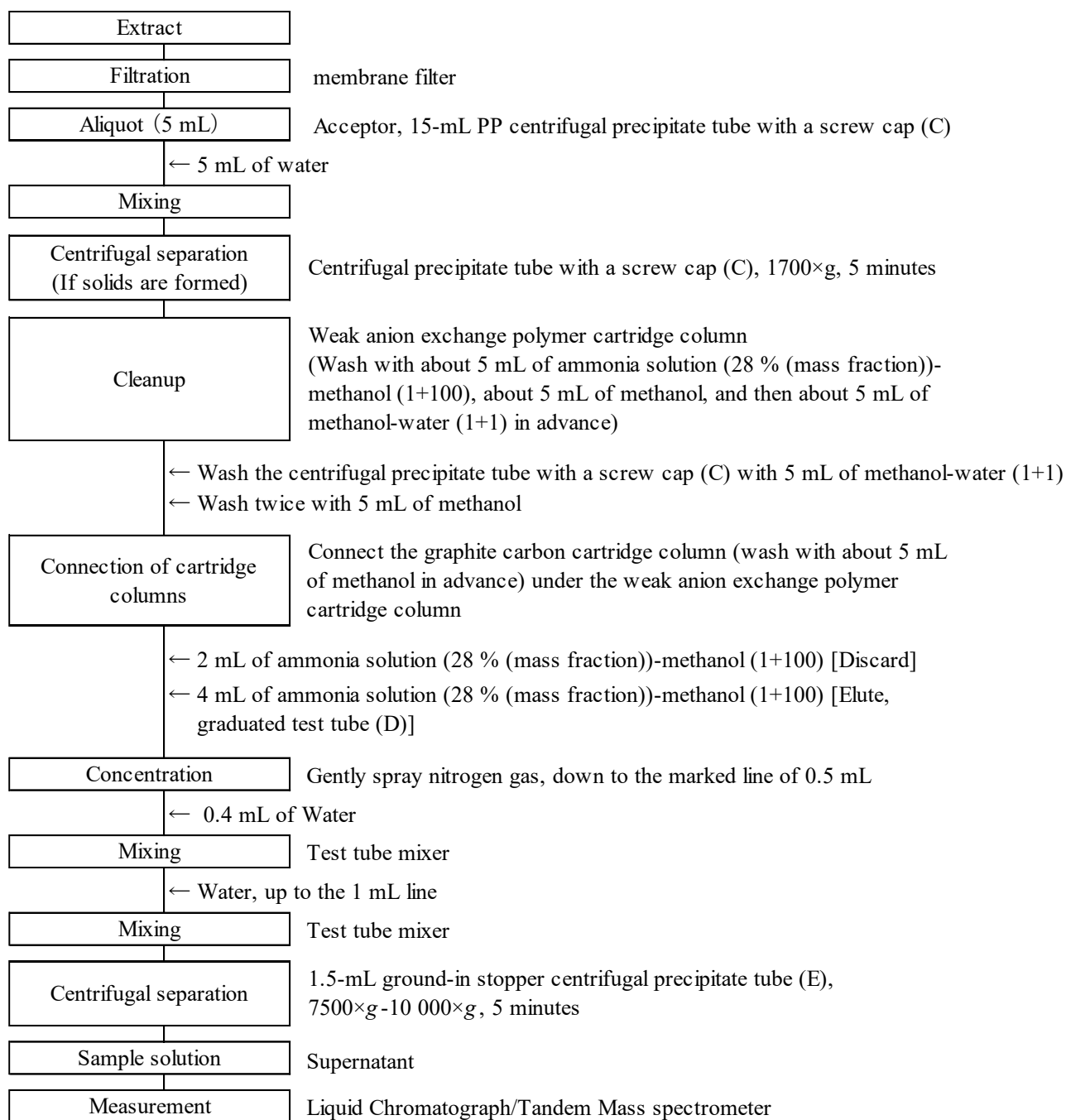
Heating gas flow: 15.0 L/min

Table 2-2 MRM parameters for detection of PFAS

Abbreviation	For determination			For validation		
	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)	Precursor ion (m/z)	Product ion (m/z)	Collision Energy (eV)
PFHxS	399.0	80.0	48.0	399.0	99.0	35.0
$^{13}\text{C}_3$ -PFHxS	402.0	80.0	40.0	402.0	99.0	34.0
PFOS	498.8	80.0	51.0	498.8	98.9	46.0
$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	506.8	80.0	51.0	506.8	99.0	45.0
PFOA	413.0	169.0	18.0	412.8	369.0	10.0
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	420.9	172.0	17.0	421.1	376.0	11.0
PFNA	463.0	419.0	11.0	463.0	219.0	16.0



Scheme 1-1 Flow sheet for PFAS in soil (Extraction procedure)



Scheme 1-2 Flow sheet for PFAS in soil (Cleanup and measurement procedures)

3. 結果及び考察

肥料を用いた土壌カラム中の PFAS の動態調査の結果を Table 3～6 及び Figure 3-1～6-2 に示した。なお、PFHxS については、全ての期間において測定結果が、検出下限(0.3 µg/kg)未満であり、PFNA は、測定結果が検出下限(0.3 µg/kg)付近であったため、PFHxS 及び PFNA については、土壌中の移動等について傾向を見ることはできなかった。Figure 3-1, Figure 4-1, Figure 5-1 及び Figure 6-1 の PFOS 及び PFOA の濃度については、肥料添加区の土壌カラム中の測定値から無添加区の土壌中の測定値を差し引いた値を示した。Figure 3-2, Figure 4-2, Figure 5-2 及び Figure 6-2 は肥料添加区中の PFOS, PFOA 濃度から土壌中の含有量を算出した。

1) 平均的な降水量の影響

(1) 黒ボク土

PFOS については、試験期間内では肥料に含まれていた PFOS のほとんどが上部 1～3 段目に留まっていた。また、施肥直後から 15 週目まで各段における PFOS 濃度の変動が小さかったことから、試験期間内で黒ボク土においては、PFOS は降水量 4.5 mm 程度の雨によっては、ほとんど土壌中を移動しないことが分かった。

一方で PFOA は、開始直後には肥料を添加したうちの上部 2～3 段目の PFOA 濃度が高かったが、5 週間後に 2 段目の PFOA 濃度が減少し、3 段目、4 段目の PFOA 濃度が増加したことから、汚泥肥料中の PFOA については降水量 4.5 mm 程度の雨によって土壌中を移動することが確認された。その後、10 週後、15 週後と徐々に 4 段目、5 段目の PFOA 濃度が増加していたことから、長期間にわたる給水によって PFOA の移動が確認された。

(2) 灰色低地土

PFOS については、開始時には上部 1～3 段目の PFOS 濃度が高かったが、1 週間後～15 週間後にかけて、1～2 段目の PFOS 濃度が減少し、4 段目、5 段目の PFOS 濃度が徐々に増加したことから、PFOS については長期間にわたる給水によって土壌中を移動することが分かった。

PFOA の分布をみると、肥料を添加した上部 1～4 段目において、開始直後に 1～2 段目の PFOA 濃度は低くなり、3～4 段目の PFOA 濃度が高くなった。1 週間後を経て 5 週間後には 1～5 段目の全カラムで PFOA がごくわずかしき検出されなかったことから、灰色低地土においては、PFOA は降水量 4.5 mm 程度の雨によって土壌中を速やかに移動することが分かった。

2) 大雨の影響

1 回当たりの添加水量が少ないと PFAS の移動が抑えられることが考えられたため、黒ボク土において添加水量を増やした際の PFAS の移動を確認した。3 つの円筒(上部 1 段目のみ肥料添加)を用いて、土壌中の PFOS 及び PFOA の移動について大雨を想定し、1 日当たり 50 mL の水を添加し、1 週間後の結果を PFOS について Figure 7 及び PFOA について Figure 8 に示した。PFOS は水の添加量が増加しても 1 週間後に上部 1 段目に加えて 2 段目にわずかに確認されたのみで土壌中をほぼ移動しなかったが、PFOA は肥料を 1 段目に添加したが 1 週間後には 2 段目及び 3 段目にのみ確認されていることから、水により土壌中の PFOA が下段方向へ移動することがより明確になった。

Table 3 Changes in PFOS concentrations in soil columns (andosol)($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	1.57	0.57	1.70	0.48	1.46	0.57	0.62	0.56	0.56	0.50
5 weeks later	1.50	0.62	1.76	0.55	1.73	0.51	0.82	0.53	0.61	0.60
10 weeks later	1.76	0.63	1.87	0.61	1.83	0.67	0.86	0.60	0.68	0.64
15 weeks later	1.54	0.55	1.81	0.60	1.80	0.57	0.75	0.60	0.59	0.57

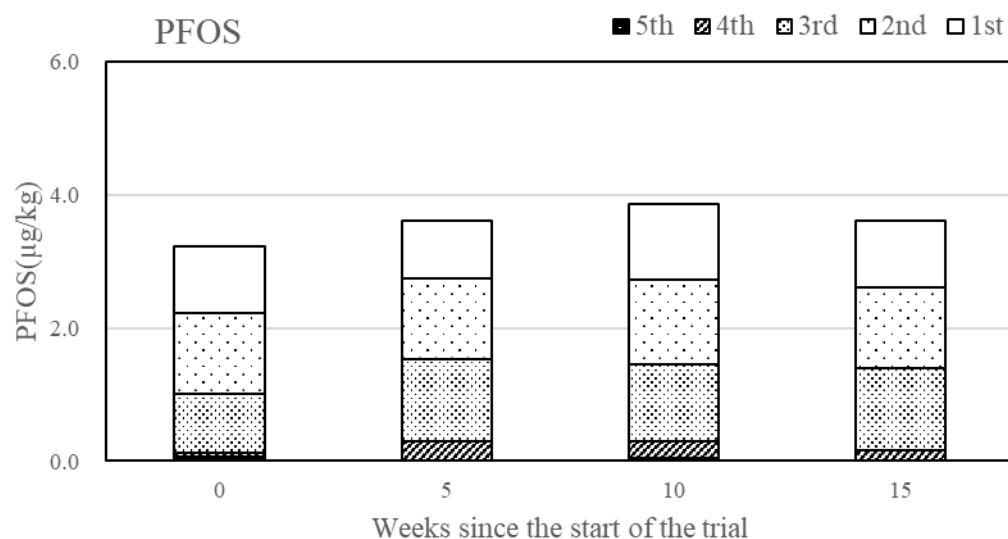


Figure 3-1 Changes in PFOS concentrations in soil columns (andosol)
(PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)

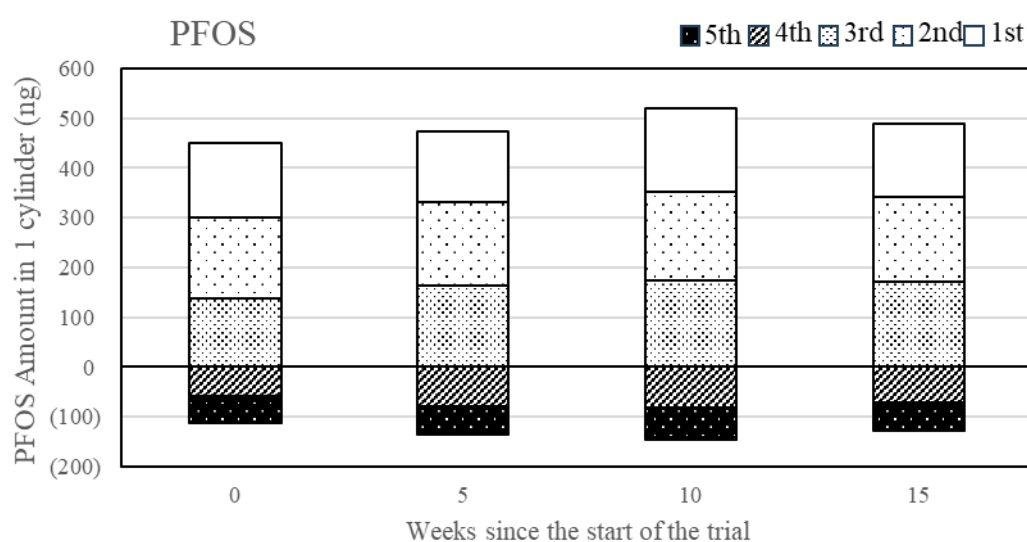


Figure 3-2 Changes in PFOS amount in soil columns (andosol)
(PFOS amount: Calculated based on PFOS concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 4 Changes in PFOA concentrations in soil columns (andosol)($\mu\text{g}/\text{kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.99	0.85	3.56	1.17	3.30	0.91	1.37	0.87	0.92	0.96
5 weeks later	0.53	0.78	2.81	1.01	3.95	0.94	3.15	0.97	1.07	0.95
10 weeks later	0.60	0.71	2.88	1.07	4.51	1.06	3.82	1.05	1.46	1.09
15 weeks later	0.66	0.72	3.26	1.10	3.89	1.17	4.55	1.12	1.71	1.11

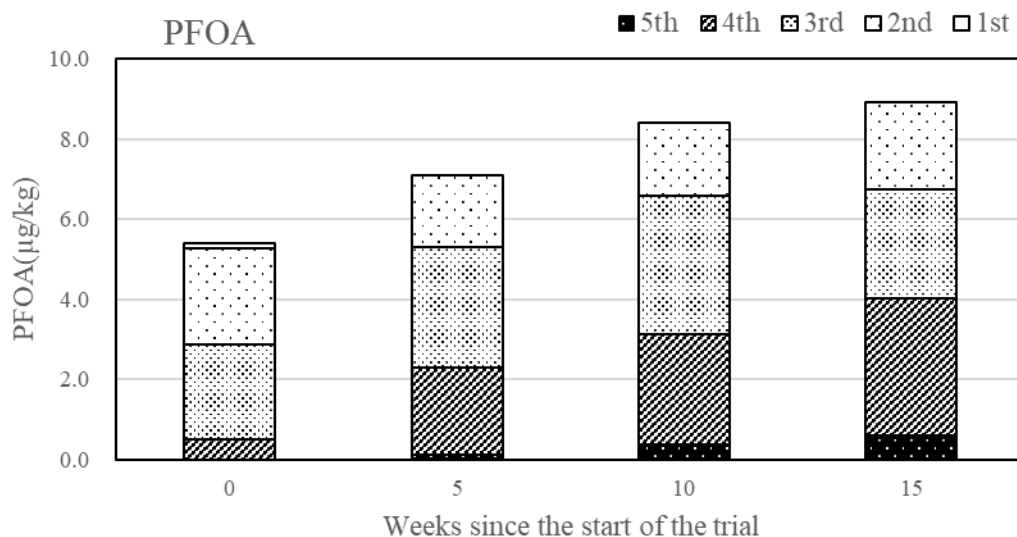


Figure 4-1 Changes in PFOA concentrations in soil columns (andosol)
(PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)

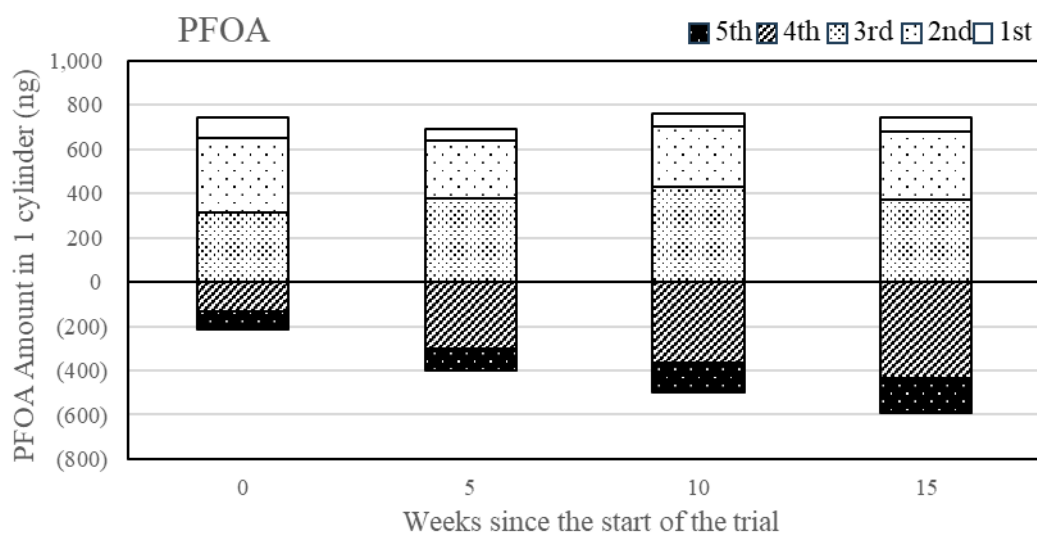


Figure 4-2 Changes in PFOA amount in soil columns (andosol)
(PFOA amount: Calculated based on PFOA concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 5 Changes in PFOS concentrations in soil columns (gray lowland soil) ($\mu\text{g/kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.72	N.D. ^{a)}	1.19	N.D.	1.24	0.22	0.35	N.D.	0.27	N.D.
1 weeks later	0.43	N.D.	1.02	N.D.	0.94	0.20	0.32	N.D.	0.22	N.D.
5 weeks later	0.26	N.D.	0.93	N.D.	1.11	N.D.	0.44	0.23	0.28	N.D.
10 weeks later	0.26	N.D.	0.94	N.D.	1.10	N.D.	0.55	0.21	0.55	0.23
15 weeks later	0.21	0.21	0.62	0.29	0.95	0.23	0.55	0.22	0.60	0.20

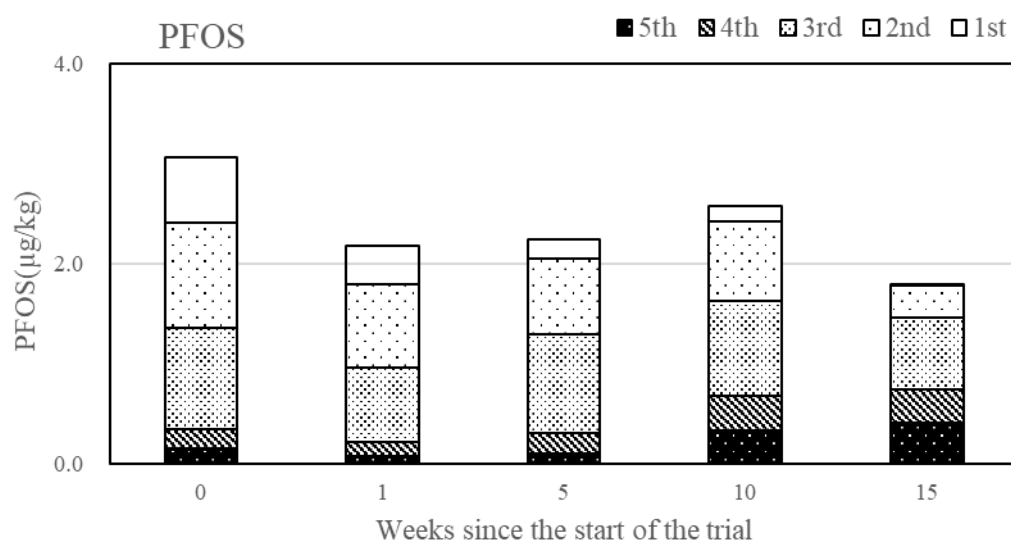
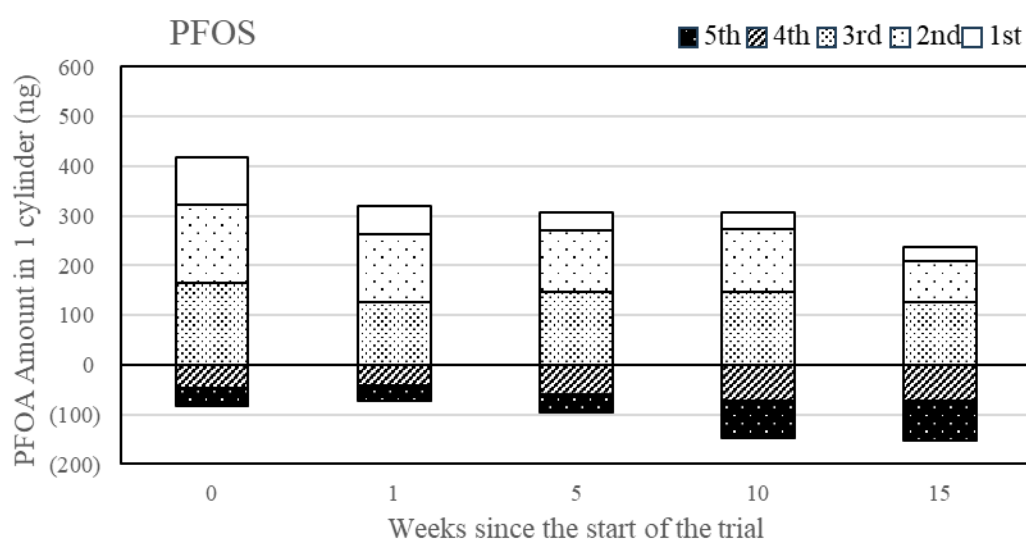
a) Less than minimum limit of detection ($< 0.2 \mu\text{g/kg}$)Figure 5-1 Changes in PFOS concentrations in soil columns (gray lowland soil)
(PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)Figure 5-2 Changes in PFOS amount in soil columns (gray lowland soil)
(PFOS amount: Calculated based on PFOS concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

Table 6 Changes in PFOA concentrations in soil columns (gray lowland soil) ($\mu\text{g/kg}$)

	1st		2nd		3rd		4th		5th	
	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control	Add	Control
Immediately after fertilizing	0.54	0.28	0.53	0.31	1.77	0.39	4.15	1.39	0.72	0.80
1 weeks later	N.D. ^{a)}	N.D.	N.D.	N.D.	0.49	N.D.	1.80	0.48	2.61	0.96
5 weeks later	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.26	N.D.	N.D.	N.D.	0.23	N.D.
10 weeks later	0.26	N.D.	0.31	N.D.	N.D.	N.D.	0.20	N.D.	0.30	N.D.
15 weeks later	0.21	0.23	0.21	N.D.	0.23	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

a) Less than minimum limit of detection ($< 0.2 \mu\text{g/kg}$)

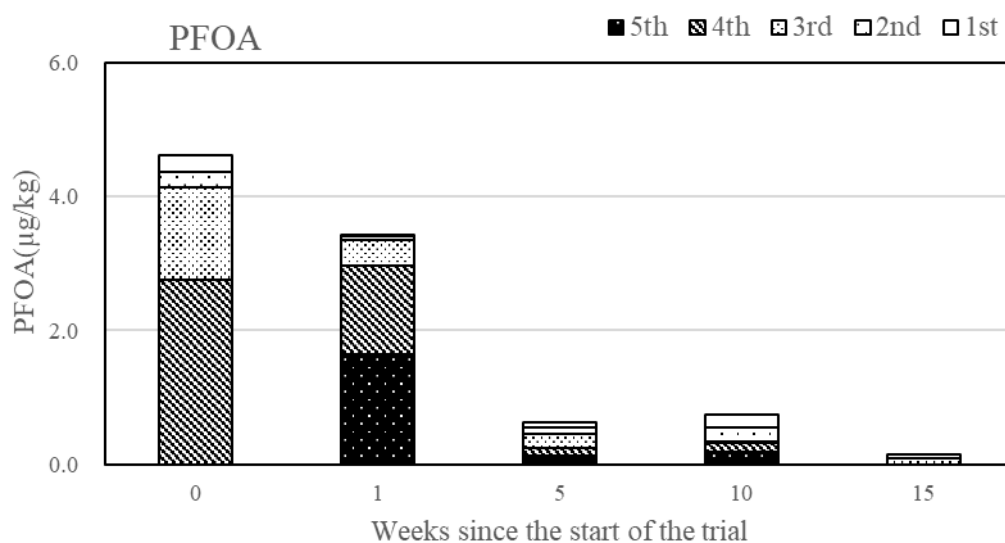


Figure 6-1 Changes in PFOA concentrations in soil columns (gray lowland soil)
(PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)

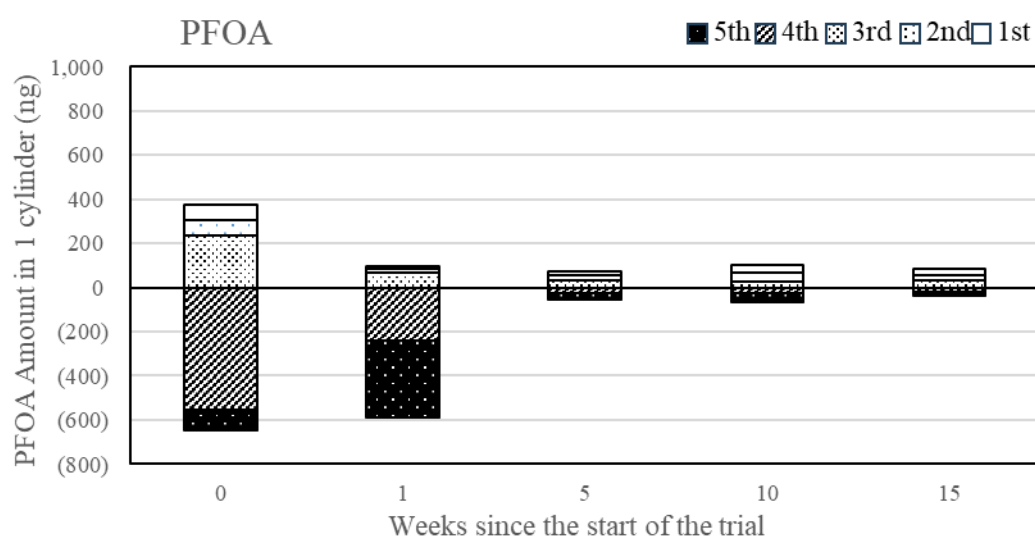


Figure 6-2 Changes in PFOA amount in soil columns (gray lowland soil)
(PFOA amount: Calculated based on PFOA concentrations and soil weight in the fertilizer-added plots, with the boundary between the third and fourth tiers set to 0)

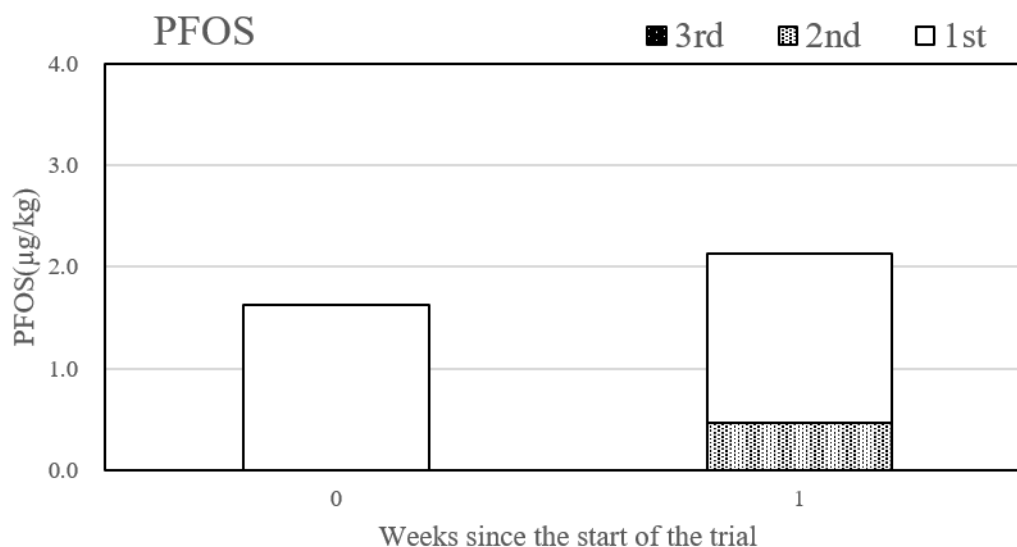


Figure 7 Changes in PFOS amount in soil columns (andosol : heavy rain)
(PFOS concentration: PFOS concentration in the plots minus that in the control plots)
(0 week: Calculated based on the amount of fertilizer added and the soil weight)

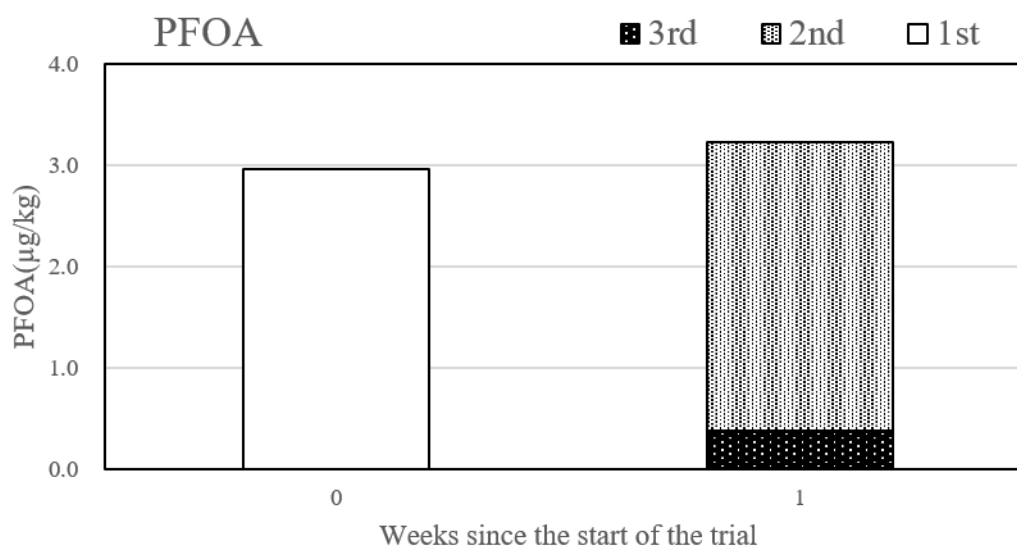


Figure 8 Changes in PFOA amount in soil columns (andosol : heavy rain)
(PFOA concentration: PFOA concentration in the plots minus that in the control plots)
(0 week: Calculated based on the amount of fertilizer added and the soil weight)

4. まとめ

PFOS 及び PFOA を含む肥料を用いた小規模プラントによる土壌中の PFAS の動態調査を行ったところ、降雨を想定した水の添加により、肥料中の PFOA は PFOS に比べ土壌中を移動しやすいことが分かった。また、黒

ボク土と比較し、OC 及び有機物含有量の低い土壌である灰色低地土においては、PFOS 及び PFOA の移動が容易になる傾向があることが分かった。

文 献

- 1) 環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課：PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，令和 4 年 9 月，p.2 (2022)
< <https://www.env.go.jp/content/000078040.pdf> >
- 2) 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：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，平成元年 9 月，p.7~9 (1989)
< https://www.nite.go.jp/chem/risk/products_risk-PFOA_jp_full.pdf >
- 3) 製品含有化学物質のリスク評価ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びその塩
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 4) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[18]ペルフルオロオクタン酸及びその塩，平成 20 年 5 月 (2008)
< <https://www.env.go.jp/chemi/report/h19-03/pdf/chpt1/1-2-2-19.pdf> >
- 5) 環境省環境保険部リスク評価室：化学物質の環境リスク評価 第 6 巻，[19]ペルフルオロオクタンスルホン酸及びその塩，平成 20 年 5 月 (2008)
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001038302.pdf> >
- 6) 令和 5 年度第 9 回薬事・食品衛生審議会薬事分科会化学物質安全対策部会化学物質調査会令和 5 年度化学物質審議会第 3 回安全対策部会第 241 回中央環境審議会環境保健部会化学物質審査小委員会【第一部】配付資料，【参考資料 1-1】PFOA 若しくはその異性体又はこれらの塩及び PFOA 関連物質等の有害性の概要
< <https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001190748.pdf> >
- 7) 経済産業省：第一種特定化学物質一覧
< https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/about/class1specified_chemicals_list_20250218r.pdf >
- 8) 厚生労働省：水質基準に関する省令の一部改正等について(施行通知)各都道府県，市，特別区 宛て
< <https://www.mhlw.go.jp/content/10900000/000615688.pdf> >
- 9) 環境省：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について(通知)
< <https://www.env.go.jp/press/files/jp/113982.pdf> >
- 10) 野添宗裕，藤井滋穂，田中周平，田中宏明，山下尚之：残留性有機フッ素化合物 PFOS，PFOA の下水処理場における挙動調査，環境工学研究論文集，43，p.105~110 (2006)
- 11) 広瀬知直，尾崎博明，谷口省吾，菅野悦治，中平亨：の下水処理過程における PFOS および PFOA の挙動について，土木学会第 63 回年次学術講演会要旨，p.3~4 (2008)
- 12) 農研機構：土壌中 PFAS(ペルフルオロアルキル化合物)の残留・浸透・移行の動態
< https://www.naro.go.jp/project/results/5th_laboratory/kiban/2022/naac_s04.html >
- 13) 西野貴裕，加藤みか，下間志正，北野大 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

< https://www.jstage.jst.go.jp/article/jec/25/3/25_149/_article/-char/ja/ >

14) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機ふっ素化合物の分析, 肥料研究報告, 15, 87~107 (2022)

15) 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法開発, 19, 19~40 (2026)

16) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2025)

< https://www.famic.go.jp/ffis/fert/obj/shikenho/shikenho_2025.pdf >

17) 環境省水・大気環境局環境管理課: 土壌中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について (事務連絡)

< <https://www.env.go.jp/content/000272788.pdf> >

Study on the Behavior of PFAS in Soil

ASAO Naoki¹, MANABE Noriko², Abe Fumihiro¹, SAKUMA Kenta³ and Itabashi Aoi¹

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center (FAMIC), Fertilizer and Feed Inspection Department

² FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) Nagoya Regional Center

³ FAMIC, Fertilizer and Feed Inspection Department (Now) Sendai Regional Center

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) raise concerns regarding their impact on human health and the environment due to their high persistence and bioaccumulation. It has been reported that PFAS in wastewater transfer to sludge during the wastewater treatment process at sewage treatment plants. In this study, we investigated the behavior of PFAS in soil using a small-scale plant and fertilizer containing PFAS.

The results showed that in a study of PFAS behavior in soil using a small-scale plant, PFOA in fertilizer moves more easily through the soil than PFOS when water is added to simulate rainfall. Furthermore, compared to Andosol, it was found that PFOS and PFOA tend to move more easily in gray lowland soil, which has lower organic carbon (OC) and organic matter content.

Key words PFAS, PFOS, PFOA, PFHxS, PFNA, sludge fertilizer, behavior in soil

(Research Report of Fertilizer, **19**, 65-82, 2026)