

9 汚泥肥料連用圃場における PFAS の動態調査

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, 動態調査, 汚泥肥料, 試験圃場

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、ペルフルオロオクタ酸(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。

そこで、これまで FAMIC で行ってきた「汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積、作物への吸収試験(以下、「連用試験」という。)¹²⁾」で採取した試験土壌を分析し、経時的な変動について確認を行ったので、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。

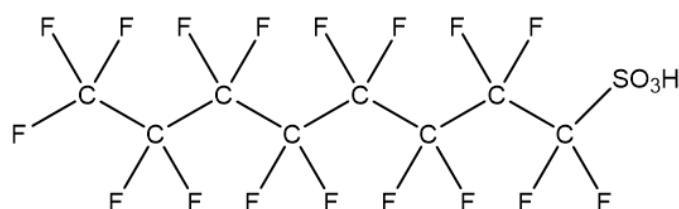


Figure 1-1 Structural formula of PFOS

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)

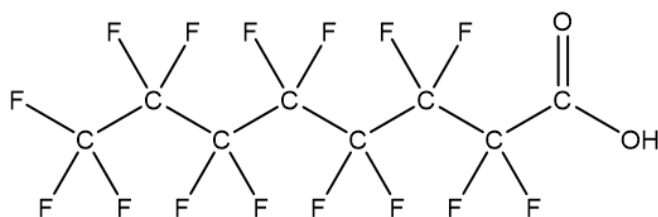


Figure 1-2 Structural formula of PFOA

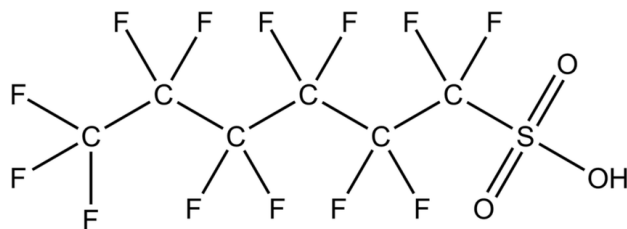


Figure 1-3 Structural formula of PFHxS

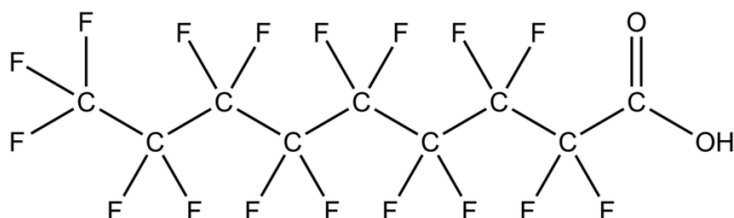


Figure 1-4 Structural formula of PFNA

2. 材料及び方法

1) 試料等

(1) 土壌

当センターが所有する岩槻圃場(埼玉県さいたま市)(以下、「当該圃場」という.)では、汚泥肥料の連用試験として平成 21 年夏から年 2 回、作付けを実施している。当該圃場における平成 21 年夏作～令和 5 年冬作(1 年目夏作～15 年目冬作)の各年 2 回の収穫後の土壌を試験に用いた。汚泥肥料を施用している試験区(以下、「汚泥区」という.)から採取した土壌を「汚泥区土壌」、汚泥肥料を施用していない試験区(以下、「対象区」という.)から採取した土壌を「対照区土壌」として目開き 2 mm のふるいを通過したものの一部を乳鉢で粉砕し、目開き 500 μm の網ふるいを通過したものを試料として使用した。なお、当該圃場の試験区土壌は黒ボク土である。また、当該試験区(汚泥区及び対象区)は、平成 21 年度の連用試験開始以前(平成 16 年及び平成 18 年)に汚泥肥料の施肥歴がある。

(2) 肥料

連用試験に使用した汚泥肥料は 2 種類あり、10 年目夏作までの肥料 1 と 10 年目冬作以降の肥料 2 である。肥料 1 は肥料 2 と比較し、PFOS 濃度及び PFOA 濃度が 10 倍程度、PFNA 濃度は 2.5 倍程度高かった。各肥料の PFAS 濃度を Table 1 に示した。

各肥料の PFAS 濃度は白井らの方法¹³⁾に従い分析した。検出下限は PFOS:0.2 $\mu\text{g/kg}$, PFOA:0.2 $\mu\text{g/kg}$,

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¹⁴⁾を参考に ¹³C₃-PFHxS を用いた。

Table 1 Concentration of PFAS in the sludge fertilizer used in the continuous application test

Abbreviation	Fertilizer 1	Fertilizer 2
PFOS (µg/kg)	18.52	1.71
PFOA (µg/kg)	26.13	2.65
PFHxS (µg/kg)	N.D. ^{a)}	N.D. ^{a)}
PFNA (µg/kg)	3.46	1.36

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 InterSustainC18 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), セブ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

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(NH_3)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) $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$): M8PFOS (Sodium perfluoro-1- $^{13}\text{C}_8$ -octanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (13) $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$): M8PFOA (Perfluoro-1- $^{13}\text{C}_8$ -octanic acid 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (14) $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$): M3PFHxS (Sodium perfluoro-1- $^{13}\text{C}_3$ -hexanesulfonate 1.2 mL)(WELLINGTON)
- (15) $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$)1 mL, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$)1 mL, 及び $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(50 $\mu\text{g/mL}$)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 $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$), $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$) 及び $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$)を調製した.
- (16) ^{13}C -混合内標準液(200 ng/mL): $^{13}\text{C}_8$ -PFOS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$)10 mL, $^{13}\text{C}_8$ -PFOA 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$)10 mL 及び $^{13}\text{C}_3$ -PFHxS 内標準液(1 $\mu\text{g/mL}$)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 ^{13}C -混合内標準液(200 ng/mL)を調製した.
- (17) ^{13}C -混合内標準液(20 ng/mL): ^{13}C -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, ^{13}C -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, ^{13}C -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, ^{13}C -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) 測定方法

汚泥区土壌及び対照区土壌について、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¹⁵⁾」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¹³⁾されているため、同様に分析した。なお、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。また、PFHxS の内標準物質は、眞鍋らの報告¹⁴⁾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。胃酸 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

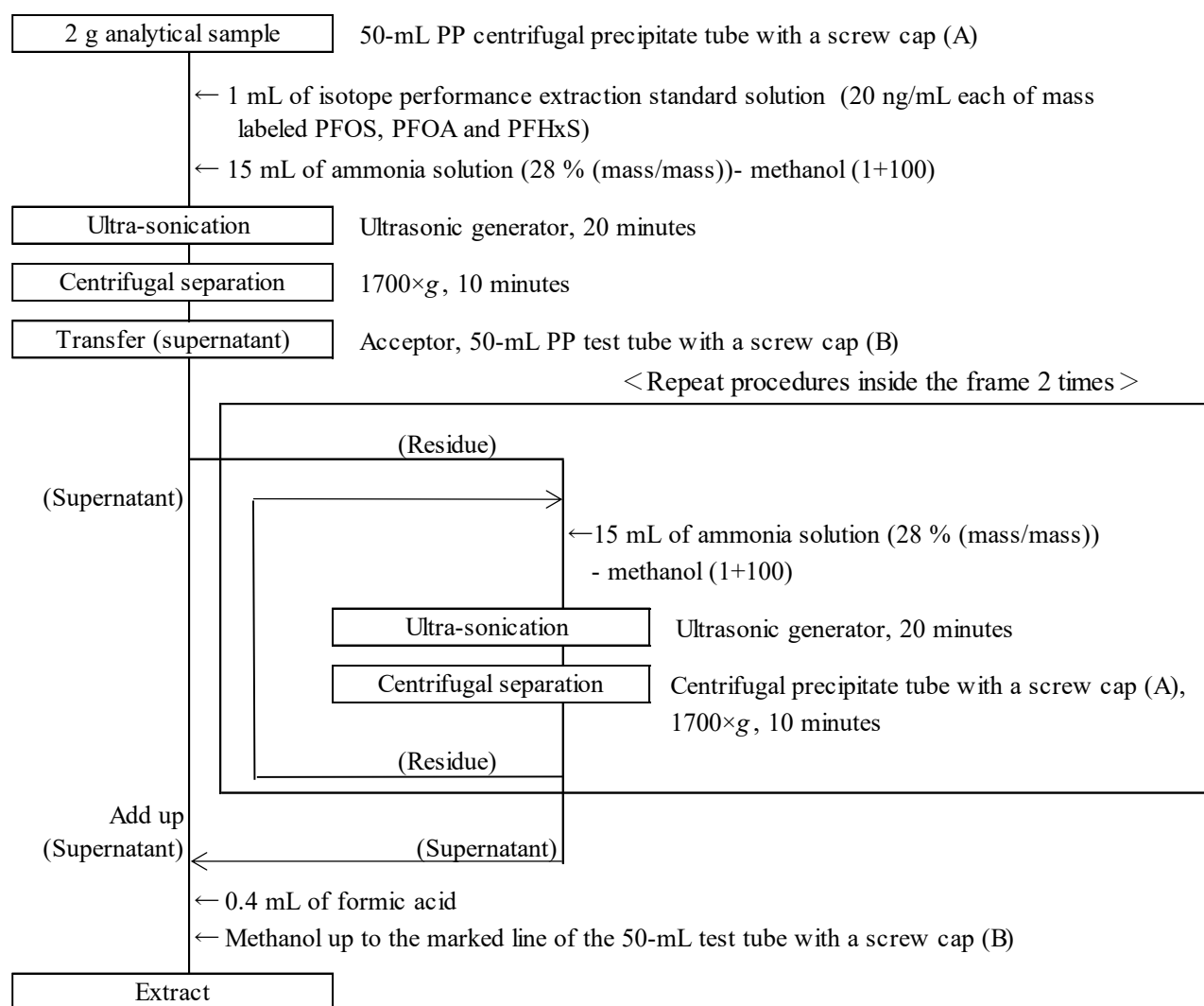
各検量線用混合標準液及び試料溶液を LC-MS/MS に注入し、Table 2-1 の測定条件に従って測定した。なお、分析した PFAS 4 物質 (Table 2-2) のうち、PFOS, PFOA, PFHxS は各内標準物質を、PFNA は ¹³C₈-PFOA を内標準物質として使用した。選択反応検出 (MRM) クロマトグラムを記録し、定量用イオンのピーク面積を求めた。各 PFAS と内標準物質のピーク面積比を算出し、検量線用混合標準液の濃度との重み付け (1/x²) 検量線を作成して試料溶液中の各 PFAS の濃度 (ng/mL) を求め、土壌中の各 PFAS の濃度 (µg/kg)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

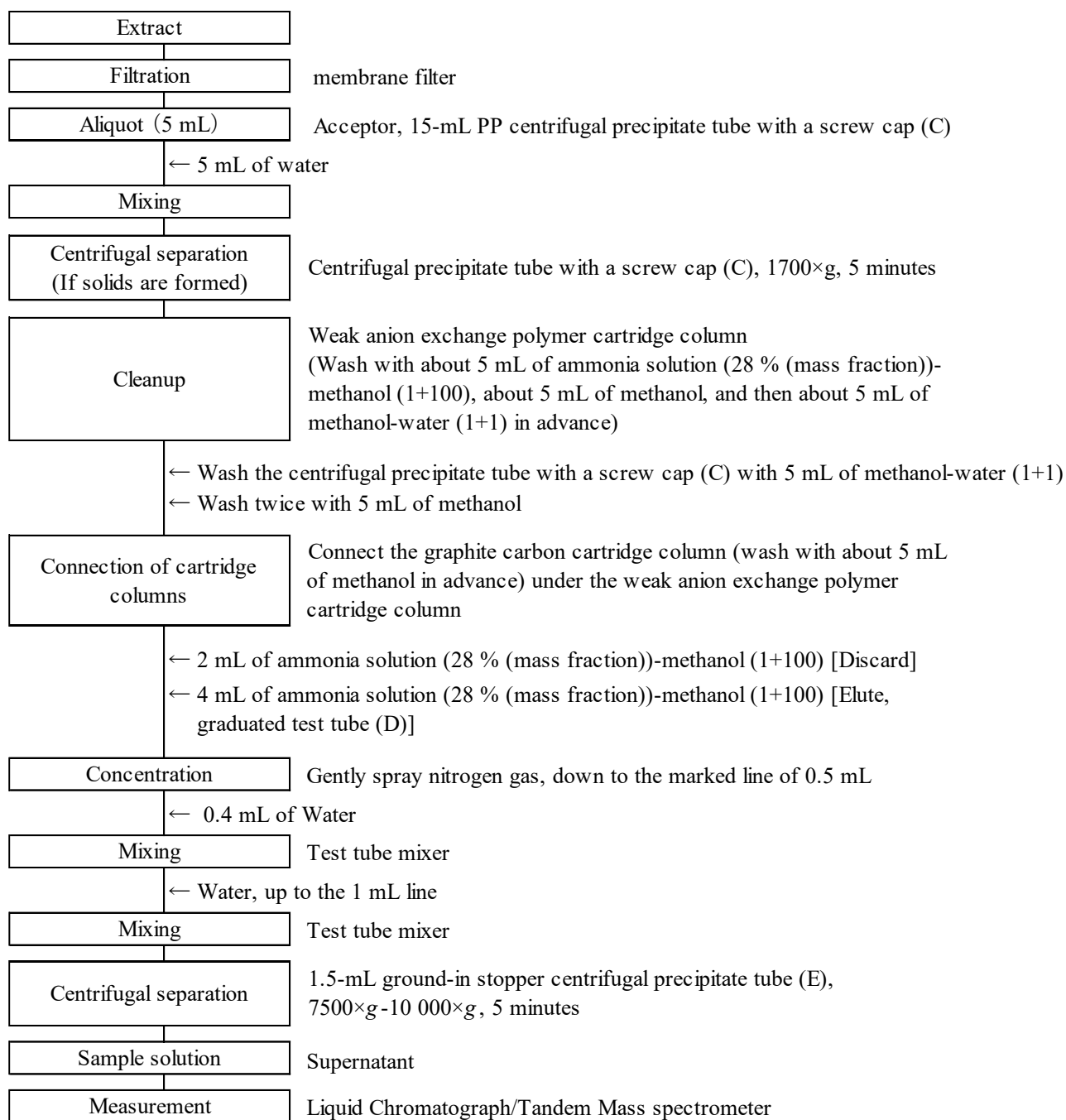
[LC conditions] SHIMADZU Nexera Series						
Delay Column: Delay Column for PFAS (3.0 mm I.D., 10 mm L)						
Guard Column: InertSustain C18 (3.0 mm I.D., 10 mm L, 3 µm)						
Column: InertSustain C18 HP (2.1 mm I.D., 150 mm L, 3 µm)						
Mobile phase: A; 10 mmol/L ammonium acetate solution B; Acetonitrile						
Gradient program: 0 min (20 %B) → 2 min (20 %B) → 15 min (100 %B) → 15.1 min (20 %B) → 20 min (20 %B)						
Flow rate: 0.3 mL/min						
Column temperature: 40 °C						
Injection volume: 5 µL						
[MS conditions] SHIMADZU LCMS-8045						
Ionization: Electrospray ionization (ESI)						
Mode: Negative						
Probe voltage: -1 kV						
DL temperature: 200 °C						
Heat block temperature: 300 °C						
Interface temperature: 300 °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 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 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 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

1 年目夏作～15 年目冬作の試験土壌中の PFAS 濃度を Table 3 及び Figure 2-1～2-3 に、汚泥区における汚泥肥料の各作付け時の施肥量を Table 4 に示した。なお、当該試験土壌は汚泥区に対し、試験開始前に汚泥肥料を大量施肥した実績があり、初年度の土壌からも PFAS が検出された(周辺土壌はいずれの PFAS においても N.D.)。また、汚泥区において肥料 1 を施肥していた 1 年目夏作から 10 年目夏作までの経過月(次の作付けまでの間隔は 6 ヶ月とした)における各土壌中の PFAS 濃度及び肥料 2 を施肥していた 10 年目冬作から 15 年目冬作までの経過月における各土壌中の PFAS 濃度の線形単回帰分析を行った結果を Table 5 に示した。

Table 3 のとおり、PFOS、PFOA 及び PFNA は、汚泥区土壌の方が、対照区土壌よりも濃度が高い傾向が見られた。なお、今回測定した PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA の 4 物質のうち、PFHxS については連用試験の供試肥料及び土壌ともに検出されなかった。

1 年目夏作の土壌中の濃度を 100 とした場合、連用試験開始以降、対照区土壌中の PFOS 濃度は 100～34、PFNA 濃度は 142～67 であったのに対し、PFOA 濃度は 100～16 と年間変動が大きかった。

PFOS、PFOA 及び PFNA を比較的高濃度含有する(測定した各土壌中の PFAS 濃度より高く、1 年目夏作の汚泥区土壌中の各 PFAS 濃度に対して PFOS:4.8 倍、PFOA:4.4 倍及び PFNA:2.1 倍)肥料 1 を施肥していた 10 年目夏作まで、汚泥区土壌中の PFOS 濃度及び PFNA 濃度は上昇傾向にあった(PFOS: $p=2.0 \times 10^{-5}$, PFNA: $p=1.2 \times 10^{-2}$) が、PFAS 濃度が比較的低い(測定した各土壌中の PFAS 濃度より低い)肥料 2 に切り替わった 10 年目冬作以降、汚泥区土壌中の PFOS 濃度及び PFOA 濃度は下降傾向を示した(PFOS: $p=1.9 \times 10^{-2}$, PFOA: $p=3.3 \times 10^{-2}$)。このことから、今回の試験条件下において、土壌中の PFAS 濃度は、PFAS を含有する汚泥肥料の施用の影響を受けること、汚泥肥料中の PFAS 濃度が比較的低い場合には、汚泥肥料の施用により、土壌中の PFAS 濃度は上昇しないことが示された。

Table 3 Changes in PFAS concentrations in soil during Long-term testing

		PFOS (µg/kg)		PFOA (µg/kg)		PFHxS (µg/kg)		PFNA (µg/kg)	
		SP ^{a)}	CP ^{b)}	SP	CP	SP	CP	SP	CP
1st	summer	3.87 (100) ^{c)}	4.62 (100)	5.99 (100)	5.45 (100)	N.D. ^{d)}	N.D.	1.67 (100)	1.39 (100)
1st	winter	2.47 (64)	2.26 (49)	3.34 (56)	3.83 (70)	N.D.	N.D.	1.37 (82)	1.45 (104)
2nd	summer	2.25 (58)	1.56 (34)	3.76 (63)	2.66 (49)	N.D.	N.D.	1.41 (84)	1.29 (93)
2nd	winter	2.35 (61)	2.13 (46)	2.99 (50)	2.57 (47)	N.D.	N.D.	1.20 (72)	0.93 (67)
3rd	summer	2.35 (61)	2.44 (53)	4.95 (83)	3.47 (64)	N.D.	N.D.	1.36 (82)	1.05 (76)
3rd	winter	2.60 (67)	2.02 (44)	4.07 (68)	4.48 (82)	N.D.	N.D.	1.21 (73)	1.38 (100)
4th	summer	3.49 (90)	2.44 (53)	4.12 (69)	3.75 (69)	N.D.	N.D.	1.74 (104)	1.48 (107)
4th	winter	3.52 (91)	2.89 (63)	4.49 (75)	3.66 (67)	N.D.	N.D.	1.80 (108)	1.59 (115)
5th	summer	3.49 (90)	2.51 (54)	3.61 (60)	4.61 (85)	N.D.	N.D.	1.65 (99)	1.97 (142)
5th	winter	3.47 (90)	2.43 (52)	4.24 (71)	3.01 (55)	N.D.	N.D.	1.55 (93)	1.38 (100)
6th	summer	4.35 (112)	2.67 (58)	8.57 (143)	4.80 (88)	N.D.	N.D.	2.26 (135)	1.55 (111)
6th	winter	3.38 (87)	2.52 (54)	3.14 (52)	2.81 (52)	N.D.	N.D.	1.43 (86)	1.33 (96)
7th	summer	4.11 (106)	2.37 (51)	3.97 (66)	2.50 (46)	N.D.	N.D.	2.05 (123)	1.54 (111)
7th	winter	3.72 (96)	2.22 (48)	3.18 (53)	2.08 (38)	N.D.	N.D.	1.39 (84)	1.24 (89)
8th	summer	4.88 (126)	2.41 (52)	3.95 (66)	2.15 (40)	N.D.	N.D.	1.85 (111)	1.29 (93)
8th	winter	4.84 (125)	2.25 (49)	3.61 (60)	2.23 (41)	N.D.	N.D.	1.59 (95)	1.20 (86)
9th	summer	7.04 (182)	2.84 (61)	9.22 (154)	2.42 (44)	N.D.	N.D.	2.62 (157)	1.39 (100)
9th	winter	5.12 (132)	2.68 (58)	3.15 (53)	1.87 (34)	N.D.	N.D.	1.55 (93)	1.22 (88)
10th	summer	7.81 (202)	2.40 (52)	6.85 (114)	2.33 (43)	N.D.	N.D.	2.37 (142)	1.22 (88)
10th	winter ^{e)}	6.92 (179)	2.57 (56)	5.23 (87)	1.61 (30)	N.D.	N.D.	2.55 (153)	1.25 (90)
11th	summer	6.80 (176)	2.65 (57)	7.08 (118)	2.05 (38)	N.D.	N.D.	2.58 (155)	1.36 (98)
11th	winter	7.11 (184)	2.42 (52)	3.83 (64)	2.16 (40)	N.D.	N.D.	2.88 (173)	1.26 (91)
12th	summer	6.11 (158)	2.25 (49)	6.22 (104)	2.06 (38)	N.D.	N.D.	2.21 (133)	1.34 (96)
12th	winter	7.04 (182)	2.14 (46)	5.24 (87)	1.49 (27)	N.D.	N.D.	2.70 (162)	1.29 (93)
13th	summer	6.64 (172)	2.18 (47)	4.96 (83)	1.57 (29)	N.D.	N.D.	2.53 (152)	1.26 (91)
13th	winter	6.65 (172)	2.44 (53)	4.69 (78)	1.47 (27)	N.D.	N.D.	2.39 (143)	1.30 (94)
14th	summer	6.77 (175)	2.34 (51)	4.11 (68)	1.62 (30)	N.D.	N.D.	2.46 (147)	1.43 (103)
14th	winter	5.41 (140)	1.69 (36)	3.30 (55)	0.84 (16)	N.D.	N.D.	1.87 (112)	0.94 (68)
15th	summer	6.29 (163)	2.10 (46)	4.35 (73)	1.14 (21)	N.D.	N.D.	2.56 (154)	1.12 (81)
15th	winter	5.37 (139)	2.32 (50)	3.97 (66)	1.00 (18)	N.D.	N.D.	2.21 (133)	0.98 (71)

a) Sludge fertilizer plot

b) Control plot

c) Percentage relative to the concentration of the first-year summer (set at 100)

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

e) Change the test fertilizer from this point on

Table 4 Amount of sludge fertilizer applied to the sludge plot in Long-term testing

Year	Season	Types of fertilizer	Amounts (kg/10 a)	Year	Season	Types of fertilizer	Amounts (kg/10 a)
1st	Summer	Fertilizer 1	332	10th	Winter	Fertilizer 2	500
1st	Winter	Fertilizer 1	302	11th	Summer	Fertilizer 2	500
2nd	Summer	Fertilizer 1	227	11th	Winter	Fertilizer 2	500
2nd	Winter	Fertilizer 1	181	12th	Summer	Fertilizer 2	750
3rd	Summer	Fertilizer 1	227	12th	Winter	Fertilizer 2	750
3rd	Winter	Fertilizer 1	483	13th	Summer	Fertilizer 2	750
4th	Summer	Fertilizer 1	500	13th	Winter	Fertilizer 2	750
4th	Winter	Fertilizer 1	500	14th	Summer	Fertilizer 2	750
5th	Summer	Fertilizer 1	500	14th	Winter	Fertilizer 2	750
5th	Winter	Fertilizer 1	500	15th	Summer	Fertilizer 2	750
6th	Summer	Fertilizer 1	500	15th	Winter	Fertilizer 2	750
6th	Winter	Fertilizer 1	500				
7th	Summer	Fertilizer 1	500				
7th	Winter	Fertilizer 1	500				
8th	Summer	Fertilizer 1	500				
8th	Winter	Fertilizer 1	500				
9th	Summer	Fertilizer 1	500				
9th	Winter	Fertilizer 1	500				
10th	Summer	Fertilizer 1	500				

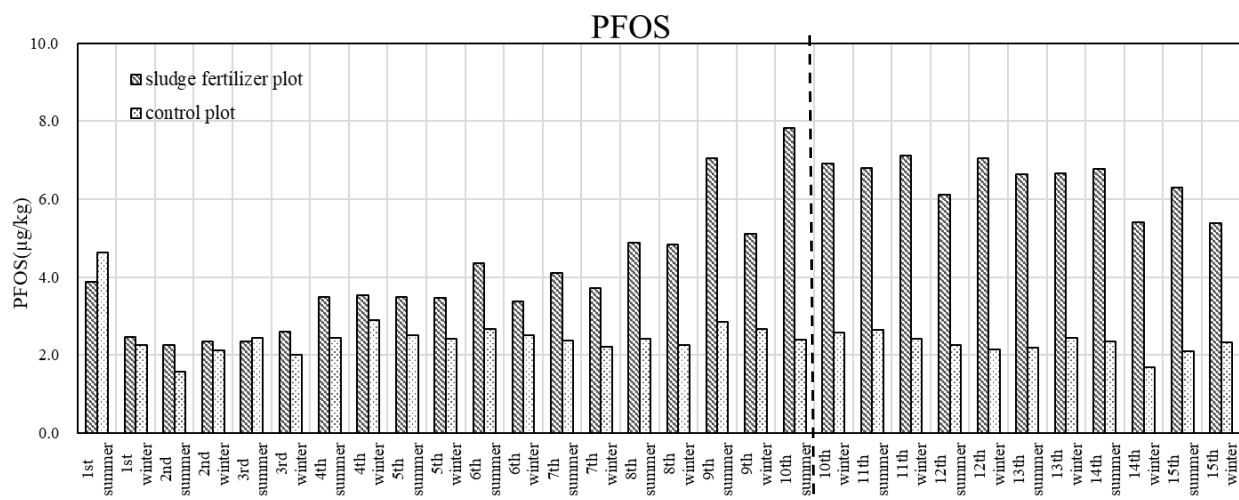


Figure 2-1 Changes in PFOS concentrations in test soil during Long-term testing

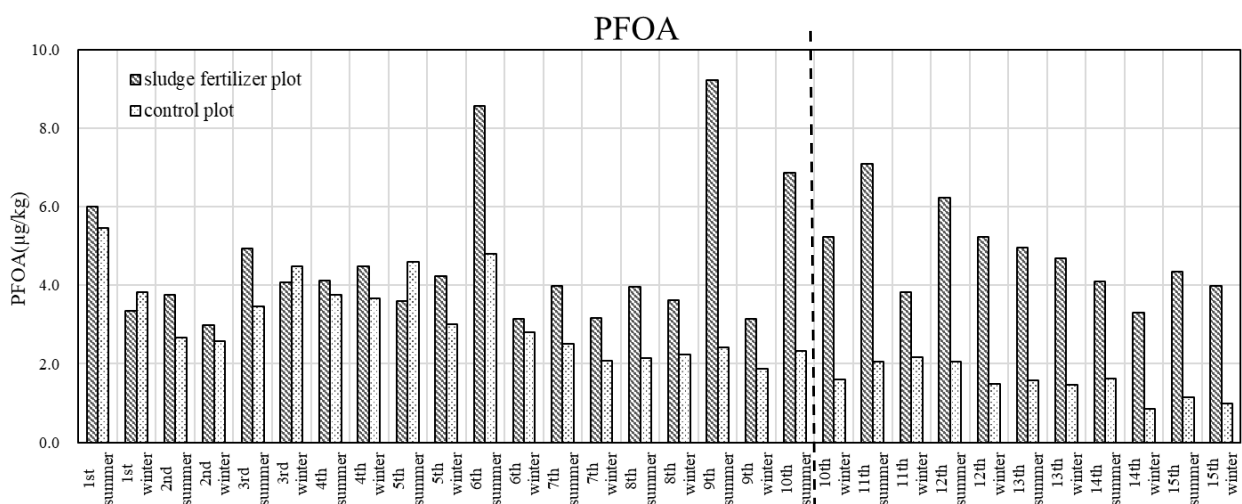


Figure 2-2 Changes in PFOA concentrations in test soil during Long-term testing

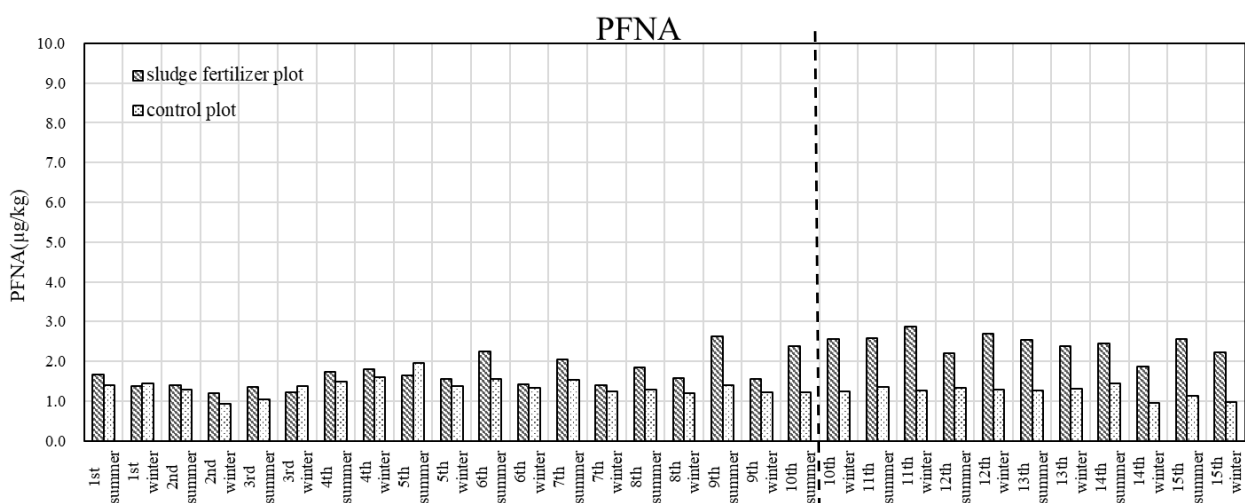


Figure 2-3 Changes in PFNA concentrations in test soil during Long-term testing

Table 5 Results of linear simple regression analysis of PFAS concentrations in soil from the sludge fertilizer plot during Long-term testing

Abbreviation	Period	Linear Simple Regression Analysis ^{a)}	
		Slope	P-value
PFOS	1st summer ~ 10th summer	0.0365 ^{b)}	2.0×10 ⁻⁵
	10th winter ~ 15th winter	-0.0211 ^{b)}	1.9×10 ⁻²
PFOA	1st summer ~ 10th summer	0.0121	3.5×10 ⁻¹
	10th winter ~ 15th winter	-0.0357 ^{b)}	3.3×10 ⁻²
PFNA	1st summer ~ 10th summer	0.0066 ^{b)}	1.2×10 ⁻²
	10th winter ~ 15th winter	-0.0070	1.1×10 ⁻¹

a) Calculated using one-way analysis of variance

b) Shows a significant upward or downward trend at the 5% two-sided significance level

4. まとめ

これまで FAMIC で行ってきた「汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積，作物への吸収試験」を実施している圃場の試験土壌中の PFAS を測定した結果，PFAS を含有する汚泥肥料の施用により，汚泥肥料を施用していない土壌に比べて土壌中の PFAS 濃度が高くなる傾向があることが分かった．また，今回の試験条件下で測定した PFAS において，土壌中の PFAS 濃度は，PFAS を含有する汚泥肥料の施用の影響を受けること，汚泥肥料中の PFAS 濃度が比較的低い場合（本試験においては土壌中の PFAS 濃度よりも低いという条件）には，汚泥肥料の施用により，土壌中の PFAS 濃度は上昇（濃縮）しなかったことが示された．

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: 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) 日比野洋, 佐久間健太, 阿部文浩, 小林涼斗, 眞鍋典子, 池田瑞樹: 汚泥肥料の連用によるカドミウム等の土壌への蓄積, 作物への吸収試験(継続)ー2023 年冬作・2024 年夏作ー, 肥料研究報告, **18**, 28~52 (2025)

13) 白井裕治, 沼寄佳奈子, 秋元里乃: 有機フッ素化合物の分析, 肥料研究報告, **15**, 87~107 (2022)

14) 眞鍋典子, 橋本良美: 汚泥肥料中の PFHxS 及び PFNA の分析法開発, 肥料研究報告, **19**, 19~40 (2026)

15) 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> >

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 >