

1) PFOS に関する情報整理

PFOS に関する情報・データは公開されている定量的な情報が少ないこと、用途が多岐にわたること、また代替物質への移行が進んでいることを明らかにした。そこで、PFOS 使用が明らかなエッセンシャルユースに用途を絞りその収集方法あるいは推定手法の検討をおこなった。

経済産業省が平成 19 年 5 月 7 日付で実施した「PFOS 製造禁止に伴う PFOS 等の使用と代替可能性に関する調査」の結果については、ホームページから概要しか公開されていない(昨年度報告書に記載済み)ため、日本からストックホルム条約事務局へ提出し、公開された資料 POPRC3 Annex F(日本国政府として代替困難な用途であると報告した用途及び使用状況)をもとに以下に整理した¹(表 2.3.3.2.4)。

表 1 半導体用途での PFOS 年間使用量 (kg)

年	2003	2004	2005
不可欠な使用	1,009	1,072	1,172
不可欠でない使用	2,917	1,690	6

① 半導体用途 (反射防止膜及びフォトレジスト)²

半導体の集積回路を描くためのレジスト及び反射防止のためのレジストの下層及び/又は上層への反射防止膜に PFOS の添加が不可欠である。将来、代替品が開発されても、半導体の信頼性の評価等にさらに 10 から 15 年が必要とされている。

半導体製造工場では、PFOS 含有廃棄物は高温で焼却、製造からの排水は排水処理設備で処理されるが、処理技術が完全ではないため、一部が排出されると考えられる。

② フォトマスク (半導体及び液晶ディスプレイ用)

フォトマスクは半導体及び液晶ディスプレイの製造に必須で、半導体及び液晶ディスプレイメーカーで製造され、他社へ供給されている。

半導体及び薄膜トランジスター (TFT) パネル用のフォトマスク製造において主に湿式法が採用され、そのエッチング用の腐食液に PFOS が添加されている。使用量は PFOS 及びその関連物質合計で 70kg/年である。

¹ UNEP, Draft risk management evaluation: perfluorooctane sulfonate Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC) Annex F オンライン入

手 http://www.pops.int/documents/meetings/poprc_prepdocs/annexFsubmissions/submissions.htm

² 「PFOS (パーフルオロオクタンスルホン酸塩) に対する最新の検討状況と化審法 (化学物質審査規制法) 見直しへの動きに関する説明会」資料集、2008 年 12 月 8 日、電機・電子 4 団体主催

代替物質についてはエッチング液が強酸性のため、フッ素系以外の界面活性剤は安定性に欠け使用できない。例えば短鎖の PFAS(ペルフルオロアルキルスルホン酸)では最適な表面特性が得られないと考えられている。

環境への排出に関しては、廃エッチング液はクロムを含有するため排水は厳格に管理されている。PFOS はクロムとともに排水処理工程でスラッジとして回収されるが排水中の PFOS 濃度は測定していない。一方スラッジは管理型処分場に埋め立てている。

③ 写真感光剤用途

写真画像工業で 3.6 トンPFOSを 2004 年に使用。日本政府はエッセンシャルユースと考えているがまだ詳細を把握していない¹。

④ 写真感光剤用途メッキ (クロムメッキ等)³

PFOS はメッキ工業のさまざまな表面処理剤に含有されている。その主なものを以下に示す。

- ・ ミスト防止剤
- ・ プラスチックへのメッキの前処理剤
- ・ PTFT 粉黛メッキ処理剤
- ・ プリント集積ボードメッキ用前処理剤
- ・ 銅合金用化学研磨剤

PFOS は 0.01~0.00001%に希釈されて使用され、年間使用量は 2~3 トンと報告されている。我が国では表面処理剤メーカーは数十社程度であるが、使用する会社は数千社ある。

メッキ工程は温度が 90°Cに達し、強酸、強アルカリという環境から、短鎖の PFAS では最適な表面特性が得られない。代替物質がない状況で、もし、代替物質が見つかったとしても最終製品の性能評価にさらに 2~3 年必要と考えられている。

排出については、メッキ工業はクロム等を扱っているため厳しく管理しているが、排水処理後の PFOS の測定は現在行っていない。

- ・ decorative chromium plating; and 装飾用クロムメッキ
- ・ hard chromium plating.硬質クロムメッキ

Perfluorobutane sulfonate (C4 PFAS) が mist suppressants (ミスト防止剤) として使用されているという情報もあるが、現在知られている効果的な代替物質はないのが現状である。

PFOS mist control agents は労働安全上まだ必要と考えられている。

³ 「PFOS 規制にかかわる 6 価クロム使用とその代替技術」講演会資料、2008 年 11 月 13 日、(株)広信社

⑤ 泡消火剤¹

日本では 1981～2005 年のあいだに 66,000 トン生産され、その 50%以上は PFOS 及びその類縁化合物を含んでいないが、残りの 32,000 トンに含まれており、その量は PFOS 換算で 200 トン未満と推定されている。様々な代替物質が開発されているが、その効果については注視する必要がある。

⑥ 医療機器（カテーテル及び留置針）

情報無し

⑦ 電気電子部品（プリンター・複写機用転写ベルト・ゴムローラー等）

コピー機・複写機の定着ユニット（部材）

PFOS については、半導体用途でマスフローが描けること、ストックとして量が多い泡消火剤について消防ルートで情報収集することが効果的であることなどが明らかとなった。

2) PFOS の定性的マテリアルフロー

PFOS については、半導体と泡消火剤に関する情報・データの収集の仕方について検討し、ライフサイクルフローの一部、サブスタンスフローのための一部の定量的情報を入手するとともに、環境調査を実施した。現時点の半導体分野のマスフローを示す。

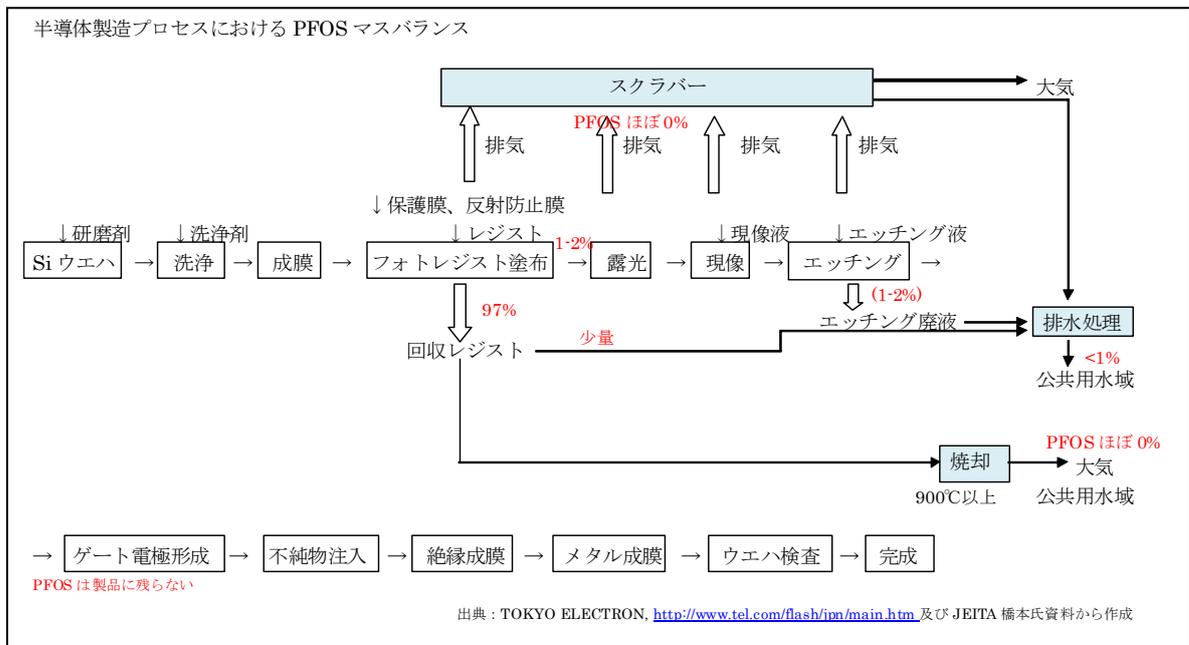


図 1 半導体製造プロセスにおける PFOS のマスバランス

3) PFOS に関する環境濃度の測定

① 調査の意図

本調査では、ペルフルオロアルキル化合物(PFCs)が日常製品に含有されている点に注目し、都市域面源からの流出を介した「製品使用による PFCs 環境放出実態」が存在すると推測した。このような環境放出過程は特に人間活動の活発である都市域において顕著になると予想された。そこで本節では、その実態を浮き彫りにするため都市河川の小流域を対象とし、都市域面源からの PFCs 流出の実態調査・解析を実施した例を示す。本調査では、都市域からの PFCs 流出実態を定量化するために地理情報システム(GIS)を用い、地理情報と PFCs 汚染度の関係性解析を実施した。

②調査方法

②-1 調査対象流域と試料採取地点

調査対象は鶴見川の支流、早濶川である。早濶川は、流路延長 10 km、流域面積 24.6 km²、流域人口 18 万人、人口密度 73 人/ha の都市河川である。流域には PFCs や関連物質を扱う工場はない。また、鶴見川に注ぐ河川末端を除き、分流式下水道処理区域で、かつ流域内に下水処理場は存在しないため、下水処理水の流入はない。さらに横浜市の下水普及率は 99.6% で、未処理下水の流入もない。他方、雨水幹線が張り巡らされ、13 の主要雨水幹線を通して路面排水等が河川に流れ込んでいる。

河川水および雨水幹線排水をスポット採取した。採取地点を図 2.3.3.3.17 に示す。河川水質の日変動については、下流地点で河川水を 1 時間ごとに採取し、PFCs の濃度変動が小さいことを確認した。調査は先行晴天期間 2 日の晴天日に行った。

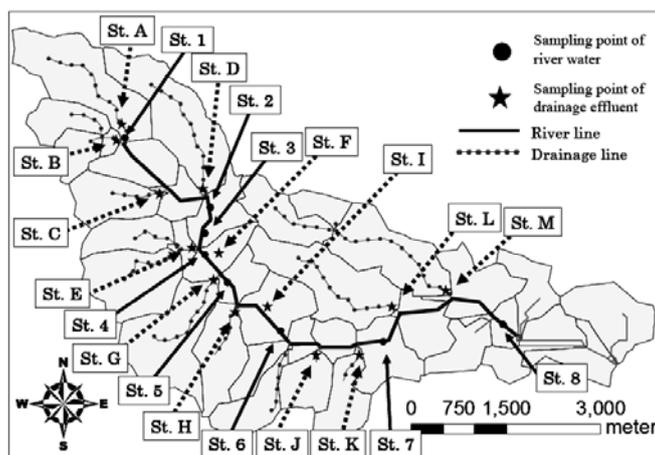


図 2 早濶川流域:河川水と雨水幹線排水の採取地点

河川水と雨水幹線排水の採取地点は、それぞれ数字とアルファベットで表記した。

②-2 分析方法

水試料はガラス繊維ろ紙で懸濁態を除去後、Oasis HLB カートリッジで固相抽出した。濃縮後、メタノールに溶解し、高速液体クロマトグラフータンデム型質量分析計で PFCs を定量した。

③-3 地理情報の作成

ArcGIS 9.1 (ESRI 社) の Digital Elevation Model を利用して、早渕川を図 2.3.3.3.17 のような流路と集水域に分割した。作成した集水域ごとに人口 (2000 年の国勢調査)、土地利用データ (神奈川県平成 12 年度基礎調査: 土地利用現況) の情報を集計した。図 2.3.3.3.17 は実際の集水域を反映していることを下水道台帳との照合により確認した。

②-4 地理情報と PFCs 汚染度の関係性解析

調査地点は、地理情報と汚染度の関係性解析を行うため、図 2.3.3.3.17 のように集水域を代表する水質が得られる集水域末端の地点を選定した。得られた PFCs 濃度とその集水域の地理情報との間で統計解析を行った。

土地利用データは 41 項目からなったが、対象流域に存在しない土地利用形態を除くと 29 項目が残った。これらの土地利用種間では互いに相間が見られたため、主成分分析による変数統合を行った。主成分分析により得られた統合変数である主成分 1~7 (PC1~7) (固有値 > 1) の累積寄与率は 93.0% であった。抽出された PC1 は店舗兼用集合住宅、業務用地、商業用地、運送用地、駐車場、および 12~22 m の道路と相関が高く、商業・交通関連のといった都市的土地利用を代表する因子と解釈された。PC2 は軽工業や農業施設と負の相関をもった。PC3 は荒地や住宅用地、PC4 はオープンスペース、PC5 は山林、PC6 は公共用地や工事中用地を、PC7 は川を代表する変数と解釈された。これら PC1~7 の統合変数と PFCs 濃度との間で相関分析や主成分回帰分析を試みた。

③ 結果と考察

主成分分析により変数統合された土地利用情報や人口密度と PFCs 濃度、電気伝導度 (EC)、溶存有機炭素 (DOC) との間で相関分析を行った結果を表 2.3.3.3.9 に示す。

都市的土地利用を表す因子 PC1 と PFOA、PFNA、PFUnA、PFOS の相関係数はそれぞれ 0.77、0.94、0.82、0.74 で、有意な正相間が認められた。その他の PC については PFCs 濃度をはじめとする水質データとの間に有意な相関は見られなかった。いくつかの PFCs コンジェナーが PC1 と相間を示さなかった理由については明らかでないが、各集水域において異なる PFCs 製品が利用されている場合や、鎖長により物理化学的性質が異なることで環境挙動が違うことなどの要因が考えられる。人口密度については PFCs 濃度との有意な相間は得られなかった ($p > 0.01$)、これは人口密度という統計値が夜間における実態を表現したもので、人為活動を表す指標としては適切でないためと考えられる。

商業・交通関連用地といった都市的土地の占有率が增加するに従い、PFCs 汚濁が増加する事が示唆された。つまり都市域では、カーワックス、塗料、衣類、印刷紙等の PFCs を含有する日常製品が多く使用され、都市路面からの流出を介して、河川に放出されている実態があると考えられ

る。

表 2 水質(PFCs 濃度、EC、DOC)と地理情報(変数統合した PC1~7)との間の相関解析結果

Geographic index Water quality index	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6	PC7	Population density
PFHxA	0.69							0.64
PFHpA		0.59						
PFOA	0.77							
PFNA	0.94							0.66
PFDA	0.71							
PFUnA	0.82							0.52
PFBS							-0.55	
PFHxS	0.67						-0.58	0.56
PFOS	0.74							
EC								
DOC								

Blanks: $R < |0.5|$
Bold italic numbers $p < 0.01$

④ 結論

都市河川である早渕川を対象として、製品使用による PFCs 環境放出実態の調査を実施した。水質の実測、および GIS による集水域毎の地理情報の抽出を行い、それらの相関解析により、一部の PFCs 化学種の濃度は商業・交通関連用地といった都市的用地の占める割合に比例したところから、それらが製品使用など都市域の人為活動により環境放出されるという実態が存在することが示された。

4) まとめ

トータルリスク評価では、定常・非定常時の化学物質の取り扱い方法や製品の使用方法、廃棄処分の方法等を明らかにし、サブスタンスフローをできるだけ正確に把握することから始めた。

HBCD の排出量の推定には動的サブスタンスフロー解析を用いて、ストックの量を推定するとともに、EU リスク評価書で採用している排出係数と本プロジェクトで収集した日本の排出実態を考慮した排出係数を用いて排出量を推定した。製品からの放出量及び取扱い工場周辺環境濃度など収集できなかったデータについては実際に測定した。その結果、HBCD の繊維製品からの発じんや放散量は多くないこと、繊維加工工場周辺の河川の底質から高濃度で HBCD が検出された。排出量から環境濃度の推定を行い、日本の排出実態を考慮した排出係数を用いた場合に実測値とよく一致した。

完成したサブスタンスフローから、想定されるリスクを抽出し、事故・曝露シナリオを作成した。PFOS については、半導体製造プロセスのマテリアルフローを先行研究の資料からまとめた。この工程からの環境への排出量は少なく、実際に河川への放出実態調査を実施し、PFOS の発生源は都市域の人為活動により環境放出されるという実態の存在を明らかにした。