

含フッ素消火薬剤の環境影響に関する研究

東京大学大学院新領域創成科学研究科

環境システム学専攻

貴志 孝洋

目次

第一章 序論	1
1.1. 緒論	2
1.2. 背景	3
1.2.1. PFOS とは	3
1.2.2. PFOS の物性と毒性・蓄積性	3
1.2.3. PFOS の合成方法と用途	4
1.2.4. PFOS 関連物質	6
1.3. 既往の研究	8
1.3.1. PFOS 問題の概要	8
1.3.2. 汚染状況	8
1.3.2.1. 日本の汚染状況	8
1.3.2.2. 各国の汚染	12
1.3.3. 各国の対応と動向	14
1.3.3.1. 米国 EPA の対応と動向	14
1.3.3.2. 他の先進国の対応と動向	15
1.3.4. 主な消火方法と消火原理	17
1.3.4.1. 可燃物を除去する方法（窒息、希釈、除去消火）	18
1.3.4.2. 酸素源の除去（窒息、希釈効果）	18
1.3.4.3. 熱エネルギーの除去（冷却効果）	19
1.3.4.4. 連鎖反応の抑制（負触媒効果）	20
1.3.4.5. 消火薬剤の種類	20
1.3.4.5.1. 水系消火薬剤	22
1.3.4.5.2. 泡消火薬剤	24
1.3.4.5.3. ガス系消火薬剤	24
1.3.4.5.4. 粉末消火薬剤	26
1.3.5. 環境への影響	27
1.3.5.1. ハロン消火薬剤と環境	28
1.3.5.2. 泡消火薬剤と環境	29

1.4. 本研究の目的と方針	30
1.5. 文献	31
第二章 含フッ素物質の生分解による生成物の検討	35
2.1 緒論	36
2.2 実験方法	37
2.2.1 生分解性試験の概要	37
2.2.1.1 活性汚泥の調製	37
2.2.1.2 試験方法	37
2.2.2 分析方法	38
2.2.2.1 LC-MS を用いた分析	39
2.2.2.2 BOD の測定と分解率の算出	39
2.2.3 試料	40
2.3 結果と考察	41
2.3.1 PFOS および PFOA	41
2.3.1.1 標準物質	41
2.3.1.2 検量線の作成	42
2.3.1.3 本試験の有効性	43
2.3.2 水成膜泡消火薬剤	44
2.3.2.1 LC-MS スペクトル	44
2.3.2.2 生成物の検討	44
2.3.3 モデル物質	46
2.3.3.1 LC-MS スペクトル	46
2.3.3.2 生成物の検討	46
2.3.4 モデル物質混合物	48
2.3.4.1 LC-MS スペクトル	48
2.3.4.2 共存物質の影響の検討	48
2.4 分解機構の推定	51
2.5 結論	52
2.6 文献	53

第三章 含フッ素物質の燃焼生成物の検討	54
3.1 緒論	55
3.2 実験方法	56
3.2.1 実験装置の概要	56
3.2.2 分析方法	56
3.2.2.1 粉じん分析	56
3.2.2.2 生成ガス分析	57
3.2.2.2.1 フッ化水素の検出	57
3.2.2.2.2 その他の生成ガス分析	57
3.2.3 試料	58
3.3 結果と考察	59
3.3.1 装置の有効性	59
3.3.2 抽出回数決定	59
3.3.3 水成膜泡消火薬剤	60
3.3.3.1 粉じん分析	60
3.3.3.2 生成ガス分析	62
3.3.4 モデル物質混合物	63
3.3.4.1 粉じん分析	63
3.3.4.2 生成ガス分析	64
3.3.5 モデル物質	64
3.3.5.1 粉じん分析	64
3.3.5.2 生成ガス分析	65
3.4 反応機構の推定	66
3.5 結論	68
3.6 文献	69
第四章 PFOS の環境内運命の検討	70
4.1 緒論	71
4.2 北海道釧路沖地震で発生したナフサタンク火災の概要	72
4.3 大気拡散シミュレーション	73

4.3.1	計算モデル	73
4.3.2	計算の仮定	75
4.3.3	計算条件	75
4.3.3.1	粒子特性の測定	75
4.3.3.2	計算条件の決定	76
4.3.4	結果と考察	77
4.3.4.1	粒子濃度	77
4.3.4.2	堆積濃度	85
4.3.4.3	粒子の堆積面積と時間	89
4.4	海洋拡散シミュレーション	89
4.4.1	計算モデル	89
4.4.2	計算条件	91
4.4.3	結果と考察	93
4.4.3.1	PFOS	93
4.4.3.1.1	東京湾	93
4.4.3.1.2	伊勢湾	106
4.4.3.1.3	大阪湾	111
4.4.3.2	LAS	115
4.5	環境内運命の検討	120
4.6	環境影響の検討	121
4.6.1	大気リスク評価	121
4.6.2	海洋リスク評価	123
4.7	結論	126
4.8	文献	127
第五章 PFOS 発生を低減・抑制する消火方法の検討		128
5.1.	緒論	129
5.2	消火原理	130
5.3	拡散性向上の検討	131
5.4	負触媒効果の検討	133

5.5 代替手段の検討	134
5.6 結論	136
5.7 文献	137
第六章 総括	138
発表状況	142
謝辞	144

第一章

序論

1.1 緒論

石油火災に代表される大規模産業火災が発生すると NO_x や SO_x、CO_x、炭化水素、黒煙など大量の環境汚染物質が放出され、同時に、火災による人命や財産の損失など多くの被害が生じる。そのため環境破壊の防止および人命・財産の損失阻止といった観点からも早期の消火が求められる。

現在、主な消火方法として合成界面活性剤泡消火薬剤・水成膜泡消火薬剤を用いた泡消火やハロン・二酸化炭素消火薬剤を用いた不活性ガスによる消火そして水を用いた注水消火などが挙げられる。泡消火は主に石油火災や化学プラントの消火に、不活性ガスによる消火は化学プラントや航空機火災、電気火災に適している。注水消火は一般家庭の火災などに用いられている。しかし、それらの消火活動による環境汚染も見逃すことはできない。ハロン消火薬剤はフロンガスの一種であり、成層圏オゾン層の破壊を引き起こすと考えられており、現在ではその生産は全廃している^[1]。また米国では、石油火災の際に用いられる泡消火薬剤に含まれる難分解性のフッ素系界面活性剤原料である、PFOS (Perfluoro Octane Sulfonate, C₈F₁₇SO₃H) が消火訓練施設周辺環境水から検出されたことが報告されている^[2]。

PFOS は人工の有機フッ素化合物で、パーフルオロアルキル基を有しており炭化水素系では得られなかった表面張力の著しい低下などの優れた特徴を有している。しかし、パーフルオロアルキル基を持つ中間体合成の困難さ、コストの高さなどから炭化水素系に比べてかなり高価である。また、その有用性の一方で難分解性や高い生態蓄積性を有しており新しい環境問題である PFOS 問題を引き起こしており欧米を中心に注目されている。

そのため水成膜泡消火薬剤から PFOS 発生の可能性と有害生成物発生の可能性について検討する必要があると考えられる。また PFOS の環境内運命は十分に明らかになっていないことから、発生した PFOS がどのような環境内運命をたどるかについて検討する必要があると考えられる。

本章では PFOS に関連する諸問題・既往の研究と消火と環境の関わりについて述べ、その中で本研究の位置付けを示した。

1.2 背景

1.2.1 PFOS とは

PFOS は Perfluorooctane sulfonate の略でありパーフルオロオクタン基(Rf: $\text{CF}_3-(\text{CF}_2)_n-$) とスルホ基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) からなる化学物質で、直線状で曲がりにくい構造を持っている。F は強い電気陰性度を有するため Rf 基の C-F 結合は炭素が形成する結合のうち最強である「炭素・フッ素結合」を形成しており (~110 kcal/mol)、化学的に非常に安定となる^[3]。この安定性により環境中で分解されにくく、近年では野生動物や環境中に広範囲に存在していることが報告され、新しい環境汚染物質として注目されている^[4-5]。現在 PFOS は主に撥水剤やフッ素系界面活性剤、表面コーティング剤などの原料として用いられており、化学産業において重要な役割を担っている。

1.2.2 PFOS の物性と毒性・蓄積性

Table 1-1 に PFOS の物性値と構造式を示す^[7-8]。剛直な Rf 基のため熱分解させるには約 1000°C 以上の高温が必要である^[9]。Schultz らは界面活性剤排水中に含まれる PFOS を活性炭で吸着させ、1200°C で 20 分間の燃焼することによって分解させている^[10]。このことから PFOS は高い熱安定性を有していることが分かる。さらに環境中で難分解性を示すことが知られており、近年になってアラスカを始めとする郊外の野生動物や環境中に広範囲に存在していることが報告されている^[11]。また融点および沸点が高いため一般的に不揮発性を示す。

Table 1-1 PFOS の物性値と構造式^[7-8]

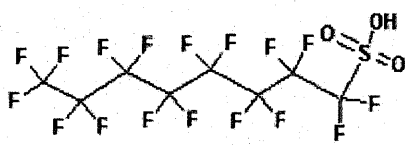
物質名		構造式			
英語名	Perfluorooctane sulfonate				
CAS番号	1763-23-1				
組成式	$\text{C}_8\text{HF}_{17}\text{SO}_3$				
分子量	500.13				
沸点	計算不可能				
融点	$\geq 400^\circ\text{C}$				
分配係数($\log P_{ow}$)	界面活性作用のため測定不可			溶解度	570 mg/L
換算係数	1 ppm = 22.01 mg/m ³ (25°C, K塩)			蒸気圧	3.31×10^{-4} Pa (20°C, K塩)

Table 1-2 に PFOS の毒性と蓄積性について示す^[7,12]。一般的に PFOS は比較的毒性の低い物質であるがダイオキシン類と同程度の蓄積性を有しており^[13]、米国環境保護局 (U. S. Environmental Protection Agency ; EPA) は生体内での半減期を 8.70 年としている^[14]。具体的な毒性として PFOS はペリオキシソーム*1 増殖作用を持っており、活性酸素の生成、発ガン作用、コレステロール代謝の攪乱などの影響が現れると考えられている。また生体内で胆汁と誤認され、薬物の代謝などにみられる腸肝循環*2 を起こしているとも言われている^[15]。

*1 直径 0.3-1.0 μm の細胞小器官で脂肪酸の β 酸化やリン脂質の生合成など多くの重要な働きを持つ。

*2 胆汁中に排泄された化合物が、腸管から吸収されて肝臓に至り、再び胆汁中に排泄されるという循環のこと。

Table 1-2 PFOS の毒性および蓄積性^[7,12]

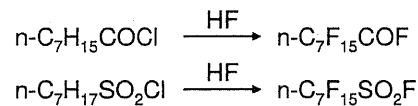
急性毒性	LD ₅₀	251 mg/kg(ラット、経口)
	TC ₅₀	5200 mg/kg(ラット、吸引)
中・長期毒性	NOAEL	0.025 mg/kg/day(ラット)
	LOAEL	0.5 mg/kg/day(ラット)
	TDI	0.083 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}$
蓄積性	BCF	1400~21000

1.2.3 PFOS の合成方法と用途

PFOS を始めとするフッ化アルキルの合成はまず疎水基であるパーフルオロアルキル基を持つ中間体を合成し、次いで通常の界面活性剤の合成と同様な手法によって親水基を導入する。パーフルオロアルキル基を持つ中間体の合成法には①電解フッ素化、②テロメリゼーション、③オリゴメリゼーションの3法があり、それぞれが実用化されている^[16]。以下にそれぞれの合成法について説明する。

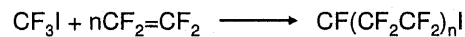
①電解フッ素化

有機化合物を溶解した無水フッ酸中でフッ素ガスが発生しない程度の電圧（6V以下）で電解すると陽極付近でフッ素化が起こり、水素が全てフッ素に置換したパーフルオロアルキル化合物が生じる。PFOSの原料としてはC₈のカルボン酸およびスルホン酸のクロライドが用いられ、この方法で直鎖のフルオロカーボンチェーンをもつカルボン酸、スルホン酸のフルオライド（PFOS）が得られる。



②テロメリゼーション

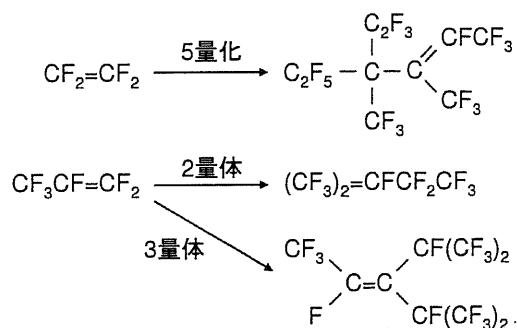
ヨウ化パーフルオロアルキル（CF₃I、C₂F₅Iなど）をテロゲンとして4-フッ化エチレンをラジカル的に重合させると、比較的容易に長鎖のパーフルオロアルキルヨウ素化物が得られる。これを用いてPFOS等のフッ素系界面活性剤が製造される。



このパーフルオロオレフィンのテロメリゼーションによって直鎖状のフルオロカーボンチェーンが得られるので、電解フッ素化法と並んでフッ素系界面活性剤の疎水基の製法として工業的に実施されている。

③オリゴメリゼーション

4-フッ化エチレンやヘキサフルオロプロピレンは塩基あるいはフッ化物イオンの存在下でアニオンのように重合し2量体、3量体あるいは5量体のオリゴマーが生成する。生成物はC₆~C₁₀のパーフルオロ内部オレフィンであり、求核試剤と容易に反応するので親水性基を導入することが可能であり、これもPFOS等のフッ素系界面活性剤の原料として使うことができる。



EPAによると3M社は中間物質である全フッ素化されたアルキルスルホニルオリドを年間約300万kg生産している。米国では全生産量の41%を紙や包装材料の被覆に、10%を皮や布、カーペットの含浸剤、10%を工業用界面活性剤、3%を消火剤として利用している。具体的な用途としては撥水剤や表面コーティング剤、フッ素系界面活性剤、写真用フィルムなど多岐にわたる。現在では3M社はPFOSの生産を全廃している^[17]。

なお、国内需要推定はTable 1-3のようになっている^[16]。

Table 1-3 国内需要推定値

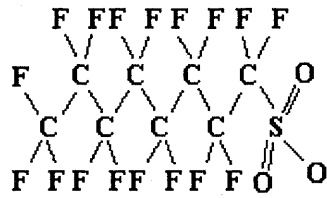
フッ素樹脂重合乳化剤	5 t/year
塗料・インキ	5 t/year
フロワポリッシュ、メッキ	3 t/year
撥油紙	5 t/year
その他	5 t/year
合計	23 t/year

1.2.4. PFOS 関連物質

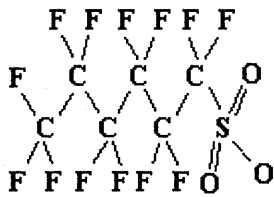
PFOSの関連物質としてPFOA (Perfluorooctanoic acid, $\text{C}_8\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{H}$) やPFOSA (Perfluorooctane sulfonamide, $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}_2$)、PFHS (Perfluorohexane sulfonate, $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3\text{H}$)などが知られている (Fig. 1-1)。現在は主にPFOSとPFOAについて欧米を中心に研究が盛んに行われている。

PFOAも同様に撥水剤や表面コーティング剤、フッ素系界面活性剤などに用い

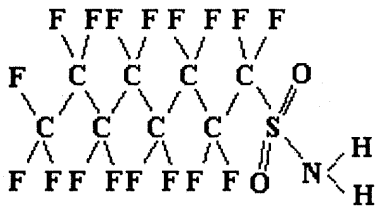
られており毒性および高い蓄積性を示す。EPA は生体内での半減期を 4.37 年と
している^[14]。



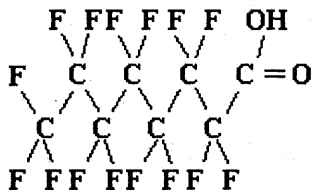
PFOS (Perfluorooctane sulfonate)
 $C_8F_{17}SO_3^-$



PFHS (Perfluorohexane sulfonate)
 $C_6F_{13}SO_3^-$



PFOSA (Perfluorooctane sulfonamide)
 $C_8F_{17}SO_2NH_2$



PFOA (Perfluorooctanoic acid)
 $C_8F_{15}COOH$

Fig. 1-1 PFOS および関連物質の構造式

1.3 既往の研究

1.3.1. PFOS 問題の概要

前述のように PFOS からは表面コーティング剤や界面活性剤等の幅広い関連物質が製造され、特に撥水剤として衣類や特殊用紙、建材等に利用されている。また PFOS だけではなく PFOA 等も利用されている。毒性も OECD を始めとして様々な研究機関から報告されている。しかし、問題は毒性がどれだけあるのかではなく、その汚染がどこまで広がっており、またこれからどこまで広がるかである。しかし、既に PFOS や PFOA 以外にも多くの過フッ素化合物 (PFCs) が世界規模で拡散していることが報告されている^[18-21]。

現時点では米国におけるヒトの PFOS 汚染は血液中に 10~100 ng/mL とされており、急性の健康被害は今のところ無いとされているものの、中・長期的な慢性の健康被害についてはまだ不明である^[22]。また、一般的に PFCs は高い熱安定性と難分解性を示すことから環境中に永久に蓄積することが指摘されている。

また米国では 30 年前の全有機フッ素化合物の血液濃度は現在と大きな差は無いと指摘している^[22]。日本では特に東北地方において最近 25 年間で PFOS が 3 倍、PFOA が 14 倍の増加傾向があるという報告もにあり、特に近畿地方での汚染の状況は他の地域を圧倒していることが知られている^[23]。

しかしその発生源は十分には明らかになっておらず、また不揮発性を示すにも拘らず大気中からも検出される^[24]などその環境内運命はまだ充分に明らかにはなっていない。

毒性は比較的低い毒性を示すものの、高い蓄積性を示すことから生態へのリスクが懸念されている。

1.3.2. 汚染状況

1.3.2.1. 日本の汚染状況

大阪府立公衆衛生研究所は PFOS および PFOA、同じ有機フッ素化合物である PFOSA や PFHS、PFBS (Perfluorobutane sulfonate, $C_4F_9SO_3H$) のモニタリング

調査を行った。Table 1-4 に河川中における調査結果を示す。同様に全調査地点でPFOS と PFOA が検出された^[25]。

Table 1-4 河川中における PFOS および類縁化合物の検出濃度 (ng/L) ^[25]

採水地点	PFBS	PFHS	PFOS	PFOSA	PFOA
A	N.D.	N.D.	2.6	N.D.	20.8
B	N.D.	N.D.	3.9	N.D.	2.6
C	N.D.	2.7	14.7	N.D.	255.9
D	N.D.	N.D.	3.8	N.D.	25.9
E	N.D.	N.D.	5.6	N.D.	11.4
F	N.D.	N.D.	11.6	N.D.	18.1

N.D. = 検出されず

環境省は「平成 14 年度化学物質環境汚染実態調査」の中で PFOS を対象物質の一つとして選び、水質のモニタリング調査を実施した。Table 1-5 および Table 1-6 に調査結果を示す。PFOS は 0.07~24 ng/L の濃度で検出された。また PFOA も 0.33~100 ng/L の濃度で検出された^[23]。濃度そのものは低いものの全調査地点で検出されるなど広範囲に存在しており、特に近畿地方での汚染が進んでいることを報告している。佐々木らは大阪地方での PFOS・PFOA 濃度の調査を行った結果、大阪空港周辺環境水での高濃度の PFOS および京都安威川での高濃度の PFOA が検出されたことを報告している。大阪周辺環境水では PFOS が 96.0~30.4 ng/mL、安威川では PFOA が 67000~3750 ng/mL であった。

Table 1-5 全国のPFOS濃度^[23]

物質別地点別調査結果

暴露量調査

媒体: 水質

調査年度: 2002

検出下限値: 0.04

物質: ペルフルオロオクタンスルホン酸
(PFOS)

単位: ng/L

調査地区名	試料1	試料2	試料3	検出下限 値	検出 数	検体 数	最小値	最大値
十勝川すずらん大橋	0.27	0.52	0.36	0.04	3	3	0.27	0.52
石狩川河口	2.0	0.52	0.48	0.04	3	3	0.48	2.0
花巻市内河川(豊沢川)	0.14	0.17	0.28	0.04	3	3	0.14	0.28
八郎湖	0.79	0.67	0.69	0.04	3	3	0.67	0.79
隅田川河口	15	19	17	0.04	3	3	15	19
川崎港	4.1	4.5	4.8	0.04	3	3	4.1	4.8
犀川河口	12	19	24	0.04	3	3	12	24
諏訪湖	4.6	5.8	5.3	0.04	3	3	4.6	5.8
名古屋港	5.8	5.8	5.5	0.04	3	3	5.5	5.8
琵琶湖(唐崎沖中央)	2.1	3.1	2.4	0.04	3	3	2.1	3.1
大和川河口	8.8	5.9	5.9	0.04	3	3	5.9	8.8
大阪港	5.5	7.8	6.6	0.04	3	3	5.5	7.8
大阪湾 神戸港	1.9	1.7	2.0	0.04	3	3	1.7	2.0
水島沖(玉島)	0.50	0.49	0.46	0.04	3	3	0.46	0.50
呉港	1.2	1.2	1.1	0.04	3	3	1.1	1.2
徳山湾	0.24	0.31	0.35	0.04	3	3	0.24	0.35
高松港	0.48	0.63	0.73	0.04	3	3	0.48	0.73
大牟田沖	0.16	0.37	0.25	0.04	3	3	0.16	0.37
伊万里湾	0.09	0.07	0.17	0.04	3	3	0.07	0.17
那覇港	2.7	0.49	0.44	0.04	3	3	0.44	2.7
地点数	中央値	幾何平均	95%値	0.04				
20	1.2	1.4	17	~0.04	60	60	0.07	24

Table 1-6 全国のPFOA濃度^[23]

物質別地点別調査結果

暴露量調査

媒体: 水質

調査年度: 2002

検出下限値: 0.04

物質: ペルフルオロオクタン酸
(PFOA)

単位: ng/L

調査地区名	試料1	試料2	試料3	検出下限 値	検出 数	検体 数	最小値	最大値
十勝川すずらん大橋	0.33	0.91	0.45	0.04	3	3	0.33	0.91
石狩川河口	1.9	0.84	0.69	0.04	3	3	0.69	1.9
花巻市内河川(豊沢川)	0.43	0.41	0.48	0.04	3	3	0.41	0.48
八郎湖	2.5	2.4	2.3	0.04	3	3	2.3	2.5
隅田川河口	10	11	10	0.04	3	3	10	11
川崎港	10	16	9.1	0.04	3	3	9.1	16
犀川河口	25	45	56	0.04	3	3	25	56
諏訪湖	2.4	3.2	2.6	0.04	3	3	2.4	3.2
名古屋港	2.9	2.7	2.6	0.04	3	3	2.6	2.9
琵琶湖(唐崎沖中央)	9.4	9.6	9.4	0.04	3	3	9.4	9.6
大和川河口	93	94	100	0.04	3	3	93	100
大阪港	68	70	67	0.04	3	3	67	70
大阪湾 神戸港	73	66	72	0.04	3	3	66	73
水島沖(玉島)	1.9	1.6	1.8	0.04	3	3	1.6	1.9
呉港	1.2	1.1	1.0	0.04	3	3	1.0	1.2
徳山湾	0.65	0.67	0.65	0.04	3	3	0.65	0.67
高松港	7.4	7.3	7.4	0.04	3	3	7.3	7.4
大牟田沖	0.62	0.64	0.65	0.04	3	3	0.62	0.65
伊万里湾	1.4	0.99	0.77	0.04	3	3	0.77	1.4
那覇港	0.72	0.43	0.65	0.04	3	3	0.43	0.72
地点数	中央値	幾何平均	95%値	0.04				
20	2.5	3.8	73	~0.04	60	60	0.33	100

谷保らは2000年から2002年にかけて全国主要水域の魚類、鳥類（一部は乳類）および海水、淡水中でのPFOSの残留量を調査した（Fig. 1-2）。同様に近畿地方での汚染が進んでいることが報告されている^[13]。

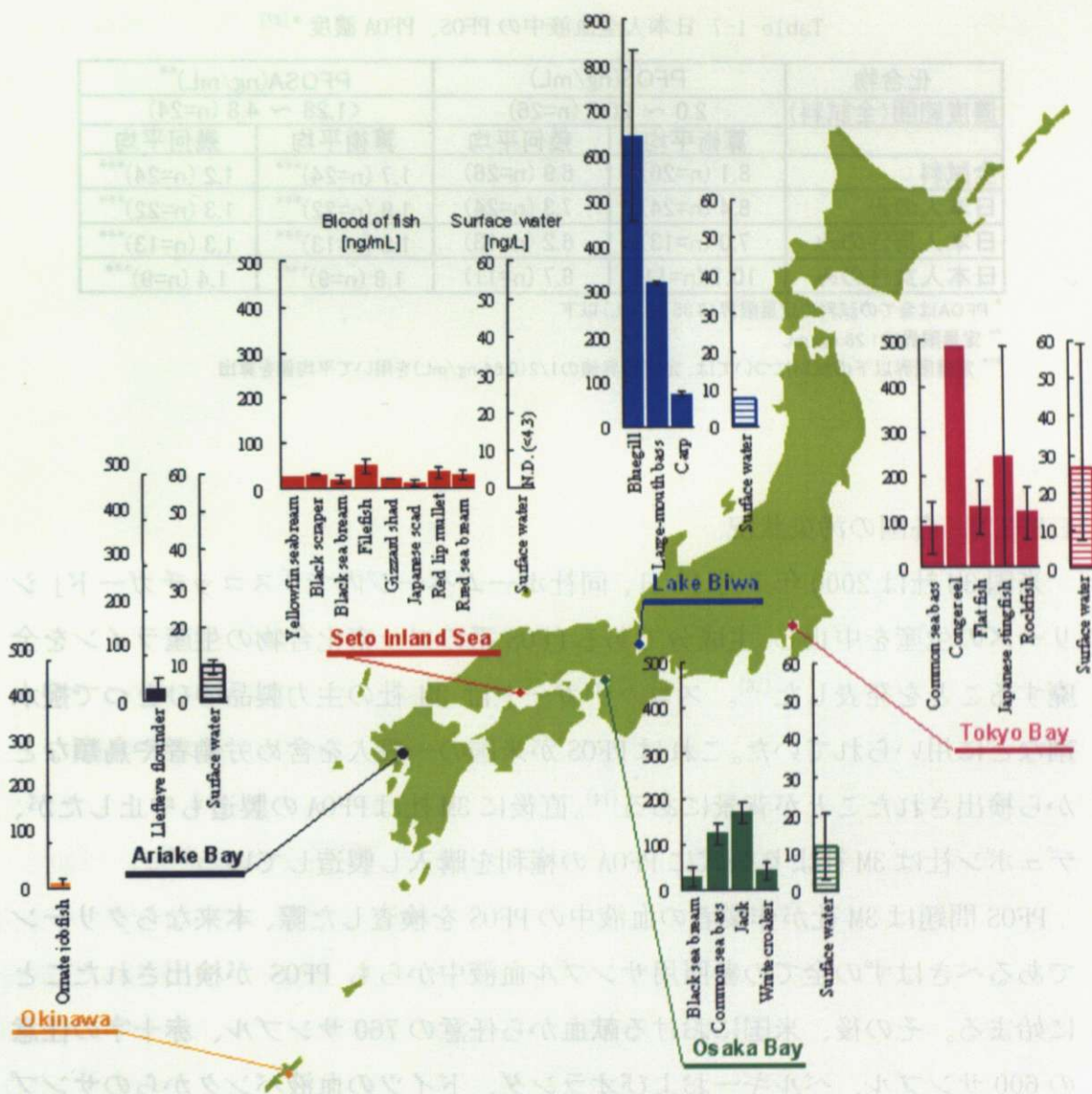


Fig. 1-2 全国主要水域におけるPFOS濃度^[13]

益永らは日本人 24 名とアジアからの留学生 2 名（日本滞在年数 4 年程度）を含む 26 名の血液を分析した (Table 1-7)。米国人より低いものの日本人も PFOS に暴露されていることを報告した^[27]。

Table 1-7 日本人全血液中の PFOS、PFOA 濃度*^[27]

化合物	PFOS(ng/mL)		PFOA(ng/mL)**	
	算術平均	幾何平均	算術平均	幾何平均
濃度範囲(全試料)	2.0 ~ 20.2 (n=26)		<1.28 ~ 4.8 (n=24)	
全試料	8.1 (n=26)	6.9 (n=26)	1.7 (n=24)***	1.2 (n=24)***
日本人のみ	8.4 (n=24)	7.3 (n=24)	1.8 (n=22)***	1.3 (n=22)***
日本人男性のみ	7.0 (n=13)	6.2 (n=13)	1.8 (n=13)***	1.3 (n=13)***
日本人女性のみ	10.1 (n=11)	8.7 (n=11)	1.8 (n=9)***	1.4 (n=9)***

* PFOAは全ての試料で定量限界(3.35 ng/mL)以下

** 定量限界は1.28 ng/mL

*** 定量限界以下の試料については、定量限界値の1/2(0.64 ng/mL)を用いて平均値を算出

1.3.2.2. 各国の汚染状況

米国 3M 社は 2000 年 5 月 16 日、同社ホームページ内で「スコッチガード」シリーズの生産を中止し、主成分である PFOS 系のフッ素化合物の生産ラインを全廃することを発表した^[28]。スコッチガードは 3M 社の主力製品のひとつで撥水剤などに用いられていた。これは PFOS が米国の一般人を含め労働者や鳥類などから検出されたことが背景にある^[14]。直後に 3M 社は PFOA の製造も中止したが、デュポン社は 3M 社より公式に PFOA の権利を購入し製造している^[29]。

PFOS 問題は 3M 社が作業者の血液中の PFOS を検査した際、本来ならクリーンであるべきはずの全ての参照用サンプル血液中からも PFOS が検出されたことに始まる。その後、米国における献血から任意の 760 サンプル、赤十字の任意の 600 サンプル、ベルギーおよびオランダ、ドイツの血液バンクからのサンプルも検査したところ全サンプルからも PFOS が検出された^[11]。またその後世界中の研究者から PFOS および PFOA がカナダ北極圏のホッキョクグマ、日本海の鵜、アラスカのイヌイットの血液中からも検出されたと報告があった。J. P. Giesy らは PFOS 生産工場のラインで働いていた労働者の血液中 PFOS 濃度は一般人の 1000 倍近く汚染されていることを報告した^[30]。

Hansenらは米国の一般人64人のPFOSおよび類縁化合物の血液濃度について報告した (Table 1-8)。またこの中で1974年の米国人106人の血液中有機フッ素化合物濃度は20.4 ng/mLであるとし、有機フッ素化合物の総量は30年間変わっていないと結論付けている^[22]。

2006年2月米国EWG (Environmental Working Group) はミネソタ州セントポール工場周辺の12の現場で土壌、空気、地下水の汚染が確認され、その汚染はアラバマ州にまで至るとしている^[31]。

Table 1-8 米国の一般人64人の血液検査結果^[22]

	血清中濃度 (ng/mL)			
	PFOS	PFOA	PFHS	PFOSA
平均値	28.4	6.4	6.6	<1.5
標準偏差	13.6	4.8	5.1	N/A
有機フッ素	18.4	4.4	4.1	<0.6
範囲	81.5 - 6.7	35.2 - <LOQ	21.4 - <LOD	2.2 - <LOD
定量限界	5	5	5	5
検出限界	1.7	1	1.5	1.5

また現在までに日本、米国以外にも中国、ドイツ、イギリス、カナダ、スウェーデンでも汚染が確認されており、その世界規模の汚染が確認されている^[26, 31]。

問題の拡大には3M社のPFOSおよびPFOAの有害性を認識していたにも拘らずEPAへの報告を怠ったことも挙げられる。そのため2006年に3M社はEPAより健康リスク報告義務違反で150万ドルの罰金を課せられた。デュポン社もまたEPAよりPFOAに関する健康リスク報告義務違反で1650万ドルの罰金を課せられた。さらにウェストバージニア州のワシントン工場から排出されたPFOAの飲料水汚染での集団訴訟でも1億760万ドルで和解するという事態も引き起こしている^[31, 32]。

1.3.3 各国の対応と動向^[31]

1.3.3.1. 米国 EPA の対応と動向

前述のように PFOS および PFOA の世界的な拡大を懸念した EPA は 3M 社、デュポン社に対して健康リスク報告義務違反で多額の罰金を課し、2000 年には 3M 社に対して PFOS の製造を禁止した。3M 社は理由を有害性ではなく環境への配慮であるとしているが、1998 年にはラットへの毒性実験を行い、妊娠中継続的に 1.6 mg/kg/day 投与していたラットの子供の 3 分の 1 以上が出生後数日で死亡したことを把握していた。また 3M 社は世界最大のフッ素化合物製造メーカーであり、PFOS 製造の中止により年間約 3 億 2000 万ドルもの売り上げを失うこととなった。2003 年には 3M 社からの情報提供を基にした予備的リスク評価を発表した。その中で PFOA の動物への潜在的な発達毒性や一般の米国人の PFOA 暴露などが報告されており、全米国人の 95% が平均して 5.0 ppb 程度暴露されているとしている。2005 年には難燃性を示す PFOA を始めとするフッ素樹脂製品の焼却テストを課した。これはフルオロポリマーおよびフルオロテロマー処理製品の焼却が環境中の PFOA の発生源になり得るかどうかをテストすることで強制力を持つ合意であった。しかし、まだそのテスト結果は発表されていない。2006 年には PFOS を始めとするパーフルオロアルキルスルホン酸 (PFAS) に重要新規利用規則 (SNURs) を適用し、その製造と輸入を規制することを提案した。また PFOA および PFOA の前駆物質等の排出と製品中の含有レベルを 2010 年までに 2000 年の 95% 削減し、2015 年までに暴露減を除去するよう関連 8 社に要請した。

Table 1-9 に米国 EPA の対応と動向について経時的に示した。

Table 1-9 米国 EPA の対応と動向

1999年	3M社からPFOS・PFOAの難分解性と有害影響に関する情報を入手。
2000年	パーフルオロアルキルスルホン酸(PFAS)およびPFOAの有害性を懸念。残留性と有害性を重要視し、3M社のPFOS製造を禁止。
2002年	PFOAのリスク評価に着手 PFAS 88種の製造と輸入制限を決定。 有害物質規正法(TSCA)の下で重要新規利用規則(SNURs)適用。 デュポン社に同意命令同意命令 * ワシントン工場周辺飲料水中のPFOA濃度を150 ppb(対策レベル) * 周辺住民にボトル水の供給と水処理施設の設置
2003年	PFOAの予備的リスク評価を発表 * PFOAの動物への潜在的な発達毒性 * 一般の米国人のPFOA暴露(95%の人、平均5.0ppb) * 不確実なデータの特定、その多くは暴露範囲と暴露経路に関するもの
2005年	リスク評価ドラフトを発表 * 科学諮問委員会(SAB)に提出 * 潜在的な発達毒性リスクの新たなデータの入手 * 人間の健康影響の全ての範囲を検討するために分析領域を拡大 デュポン社をPFOA健康リスク報告義務違反で告訴→1650万ドルの罰金 フッ素処理製品の焼却テスト:PFOAメーカー同意協定(ECAs)
2006年	SABはPFOAの発がん性を指摘 2010/15 PFOA管理プログラムを発表(a global stewardship program) * PFOAおよび類縁化合物の排出削減と製品含有レベルを95%削減 * 2015年までに暴露源除去を関連8社に協力要請 世界中の製造施設に実現要請 PFOA/PFOSおよび前駆物質を米国TRI法対象に検討 PFAS 183種の製造と輸入制限(重要新規利用規則(SNUR))の適応を提案 デュポン社に新たな同意命令 * 飲料水中のPFOA対策レベルを0.50 ppbへ引き下げ

1.3.3.2. 他の先進国の対応と動向

カナダは自国の環境保護法を通じて2006年までに4種のフッ素テロマー由来ポリマーの輸入および製造の永久禁止を提案した。これはポリマーに残存する、またはポリマーから再び分解したフッ素テロマーが環境中でPFOS/PFOAに分解するという「マブレーの理論」に基づく予防的措置である。

EUもこの問題を重要視し2005年に欧州委員会を開催し、PFOS規制の提案を行った。これはPFOSの市場売買と使用の制限に関連する提案でカーペット、織物、室内装飾材料、革、衣服、包装等の用途におけるPFOS使用を禁止したものであるがクロムめっき、写真平板、泡消火剤、航空用作動液など使用量が少ない特定用途については除外している。これは2005年の英国Defra（環境食料地域省）でのPFOAとその関連物質（PFOSを含む）の使用廃止の国内実施を受けてのことである。2006年には10月の欧州議会、12月の官僚理事会を通じて採択された。しかし英国で起こった泡消火剤の大量漏洩事故を受けて泡消火剤に関しては今後使用禁止となる可能性が高い。

日本では現在PFOSおよびPFOAを化審法第二種監視化学物質に指定しており、2006年には環境省はPFOSおよびPFOAを化学物質排出把握管理促進法の下で対象物質とするべきとの意見があり、今後同法での管理および世界的な流れを受けて使用禁止物質となる可能性が高い。

Table 1-10に他の先進国の対応と動向について経時的に示した。またTable 1-11およびTable 1-12にPFOS問題で大きな影響を与えた3M社およびデュポン社の対応と動向について示す。

Table 1-10 他の先進国の対応と動向

2002年	イギリス	OECD「PFOSとその関連物質のハザード評価」に参加
	EU	OECDハザード評価：PFOS残留性、哺乳動物種への蓄積性と毒性の指摘
2004年	カナダ	4種のフッ素テロマー由来ポリマーの輸入および製造の2年間の暫定的禁止
	イギリス	PFOAとその関連物質の禁止を提案
	スウェーデン	EU全体でもPFOS禁止の取り組みを提案
2005年	EU	PFOSのリスク評価を実施 EU健康環境リスク科学委員会（CHER）でOECDハザード評価の確認 欧州委員会PFOS規制の提案 * PFOSの市場売買と使用の制限に関連する提案
	イギリス	2006年4月にEUが取り組まない場合のPFOS使用廃止の国内実施を宣言
	スウェーデン	PFOSをPOPs議定書への追加を提案 * POPs議定書リスティングプロポーザル
2006年	EU	欧州会議 環境・公衆衛生・食品安全委員会で審議
	EU	欧州会議 経済社会委員会が提案支持
	EU	欧州会議（第一読会）採択
	EU	官僚理事会 政治的合意
	カナダ	4種のフッ素テロマー由来ポリマーの輸入および製造の永久禁止を提案
	イギリス	UK化学物質ステークホルダーフォーラムの実施 * 第24回会議でPFOS/PFOAについて討論
	スウェーデン	PFOSの世界的廃止を提案
	ドイツ	ドイツ飲料水委員会が飲料水中のPFOS/PFOAのガイドライン設定

Table 1-11 3M 社の対応と動向

1950年代～	PFOS/PFOAの製造・利用
1990年代	PFOS/PFOAの有害性を認識
1999年	データをEPAに提出
2000年	残留性と有害性を懸念するEPAと協議 * スコッチガードの成分PFOSの製造中止
2002年	PFOAの製造を中止、製造権利のデュポン社への売却 スコッチガードの成分をPFBS (Perfluorobutane sulfonate) に変更
2006年	健康リスク報告義務違反でEPAから150万ドルの罰金 ミネソタ州の工場周辺でPFOS/PFOAによる土壌・地下水汚染が判明

Table 1-12 デュポン社の対応と動向

1950年代～	テフロン、ステインマスターなどの製造にPFOAを使用
2001年	ウェストバージニア州のワシントン工場から排出されたPFOAが飲料水系を汚染。 * 地域の住民数千人が集団訴訟→1億760万ドルで和解(2004年)
2002年	3M社からPFOA製造の権利を購入 ノースカロライナの新工場でPFOAの製造開始 同意命令 * 飲料水中のPFOA濃度を150 ppbへ(対策レベル)
2004年	PFOA集団訴訟和解条件の一部として地域住民の調査開始
2005年	PFOAに関する健康リスクの報告義務違反でEPAから1650万ドルの罰金
2006年	ミシシッピ州のPFOA除去プラント操業開始 * 説明不足による住民からの反対 新たな同意命令 * 対策レベルを150 ppbから0.5 ppbへ引き下げ

1.3.4 主な消火方法と消火原理

消火は燃焼の逆の現象として説明されることが多い。また、従来しばしば燃焼の三要素の除去、つまり物が燃焼を開始するには可燃物と酸素と熱エネルギーが必要だから、この中の一つを取り除けば火は消せるという考え方である。さらにこの要素に、燃焼反応すなわち連鎖反応が続くために必要な活性種を加えて、燃焼の四要素として考え、このうちの一つを除去することによって、消火を達成させるという考え方である。Table 1-13 に消火方法について示す。

Table 1-13 消火方法一覧

燃焼の三要素または四要素の除去	消火作用	消火の実際
可燃物の除去による消火	除去効果 希釈効果 窒息効果	ガスの供給停止 泡による窒息消火 水による可燃物の希釈効果
酸素源の除去、希釈による消火	窒息効果 希釈効果	CO ₂ ・水蒸気などによる希釈消火 建物部屋の密閉消火
熱エネルギーの除去による消火	冷却効果	水による冷却消火
連鎖反応の活性種の除去による消火	負触媒効果	粉末による消火 ハロゲン化物による消火

1.3.4.1 可燃物を除去する方法（窒息、希釈、除去消火）

可燃物を除去する消火法は、焚き火から燃えている薪を取り除くこと、あるいはガスコンロの元栓を閉めてガスの供給を止める方法などがそれである。

化学工場の工程における、ガス配管のバルブやフランジ、パッキンなどの損傷によるガスの噴出の火災や、加温、加圧された液体の火災は、非常に危険で厄介なものである。火災を消したとしても、生ガスや高温の液体が噴出したり流下したりすることによって、周囲の高温物体に触れると再着火する。このようなときは緊急遮断弁を閉めて可燃物の供給を止めて消火することが第一である。

最近では消火剤と消火方法の開発が進んできたとは言え、山火事における消火活動はもっぱら木の伐採によって延焼をくいどめていることも多い。これは可燃物除去の典型である。

小規模の容器の中の油火災は、蓋をして消火できる。消火布と呼ばれる毛布状の消火用具は外国で日常的に使用されている。日本でも天ぷら鍋の消火に用いることが見られるようになった。

1.3.4.2 酸素源の除去（窒息、希釈消火）

酸素源を除去すれば燃焼は継続しない。また、気体（液体蒸気を含む）の場合は、混合気の濃度を燃焼範囲外におけば燃焼は停止する。酸素源を除去する場合、酸素を除去しなくても、燃焼継続できない酸素濃度まで希釈することで消火は達成できる。

酸素をなくすということは、燃焼している部分を密閉して空気を断って窒息消火することである。コンクリート住宅の小部屋で、窓が小さくさらにその数が少ない場合、玄関の鉄扉を閉めて密閉することによって消火できることもある。地下室、船舶なども密閉したり、高発泡を満たして消火する方法もある。高発泡は、部屋に充満して窒息効果すると同時に、火災にあたって水分が蒸発し酸素濃度を希釈する効果もある。

油火災の泡による消火や、金属火災に対する粉末消火も、空気を断って燃焼を止めるものである。これも酸素源を断つということであるが、このとき大気中に酸素は存在しているから、可燃物の除去による窒息消火ということになる。

二酸化炭素などの不活性ガスを放射する方法は、空気中の酸素濃度を低下させる窒息消火の一つである。この場合、当然のことながら、密閉あるいは密閉に近い室内への放射が有効である。したがって不活性ガスの場合、固定消火設備による全域放出方式が有効である。

地下室、不燃のエンジンルームに設ける高発泡設備も、泡に含まれる水分が蒸発し、この水蒸気が酸素を希釈する。可燃物は酸素濃度が約 15%以下のときは消火できない。

1.3.4.3 熱エネルギーの除去（冷却消火）

建物の火災を、水で冷却して消火することは、最も一般的なことである。固体が燃焼するときは、発火温度以上にエネルギーをもっているもので、水を放出して冷却することによって、このエネルギーを除去し消火できる。水は気化エネルギーが大きく冷却消火に有効である。実際の消火活動の場合、直線状の注水が一般的であるが、広角度、広範囲に注水するときは水噴霧が用いられる。綿や紙など水が浸透しにくい物質に対しては、界面活性剤を水に添加した、いわゆる「ぬれ水」を用いて深部にまで水を浸透されて冷却することができる。

液体は液温が引火点以下になると、燃焼下限界に達するほどの蒸気が発生できなくなるので、液体を冷却することによって消火できる。燃焼する液表面を噴霧注水によって冷却する方法や、液面で燃焼する油タンクを攪拌することによって、液全体を冷却して消火する方法がある。この場合、当然のことながら、

油は引火点の高い油（例えば重油や潤滑油など）で、水噴霧は細かいものとするのが有効である。ただし、この消火方法はかなりの経験と熟練を要する。

1.3.4.4 連鎖反応の抑制（負触媒効果）^[33]

ハロン 1301 や 1211 のようなハロゲン化物消火剤や、アルカリ金属塩を主成分とする粉末消火剤は、炎に対する消火抑制作用が大きく、これらは燃焼の連鎖反応を抑制・阻止するものであるとされている。

成分中のアルカリ金属やハロゲン原子は燃焼を継続させる化学的活性種である。H、OH などのラジカルを捕捉して燃焼を中断し、消火する。

1.3.4.5 消火薬剤の種類

現在市販され、使用されている消火薬剤には水系消火薬剤、泡消火薬剤、ガス系消火薬剤、粉末消火薬剤などが知られている。消火薬剤には全ての火災を消火できる万能のものは無く、その物性や消火作用、消火原理などによって使い分けている。また、同時に消火薬剤にはそれぞれの火災に対して、一定量以上を放出しないと消火できない限界供給率というものがある。一般に、これまで安全率を考慮した量を、実際の火災時に放出する量と考える必要がある。特に、放出を停止すると逸散してしまうような消火薬剤（二酸化炭素、ハロン、粉末消火薬剤など）は、あわてて少量ずつ放出するのではなく、十分な量を一齐に放出することが必要である。Table 1-14 に主な消火薬剤と消火作用について示す^[33]。

Table 1-14 消火薬剤の種類と消火方法^[33]

名称		成分	消火方法	放出方法
ガス系消火薬剤	不活性ガス	二酸化炭素 水蒸気 窒素	窒息効果 (酸素の希釈)	消火薬剤を そのまま放 出
	ハロゲン化物	ハロン1211 ハロン1301	負触媒効果	
水系消火薬剤	水		冷却効果 希釈効果 窒息効果 負触媒効果	
	水溶液	強化液 浸透剤	アルカリ金属などの塩類水溶液 界面活性剤水溶液	
泡消火薬剤		蛋白質加水分解物 蛋白質加水分解物+界面活性剤 炭化水素系界面活性剤 フッ素系界面活性剤	窒息効果 (B火災に対し) 冷却効果 (A火災に対し)	水と混合し て発泡器で 泡とする
固体消火薬剤	粉末消火薬剤	炭酸水素ナトリウム 炭酸水素カリウム リン酸塩類 炭酸水素カリウムと尿素の縮合物 塩化ナトリウム 硫酸カリウム+硫酸アンモニウム	負触媒効果	消火薬剤を そのまま放 出放出
	特殊固体	膨張ひる石 膨張真珠岩 乾燥砂	窒息効果	振りかける

一般に消火薬剤の供給率と消火時間には、Fig. 1-3 のような関係がある^[33]。供給率とは、単位時間、単位面積（または単位容積）あたりに放出する消火薬剤の量である。例えば、油火災など開放空間での火災は、限界供給率より少ない消火薬剤の放出量では、いくら長時間放出しても消火できない。一方、供給率を大きくして大量に放出しても、ある時間以上は消火時間は小さくならない。消火までに使用した消火薬剤の量は、消火時間と供給率の積であることから、あまりにも大きい供給率で大量に放出しても経済的に無駄になる。消火に使用した量が最も少ない点が経済的最小供給量であり、この点は限界供給率の約 2 倍である。しかし、この限界供給率は、テストモデルの決め方によって変わるので、この測定はなかなか難しい。通常は実験室規模で決めるより方法が無い。通常の規格試験は最小供給量における供給率で計画することが望ましく、実際に設備の設計については、それから更に 2 倍程度の安全率をとるのが一般的である^[33]。

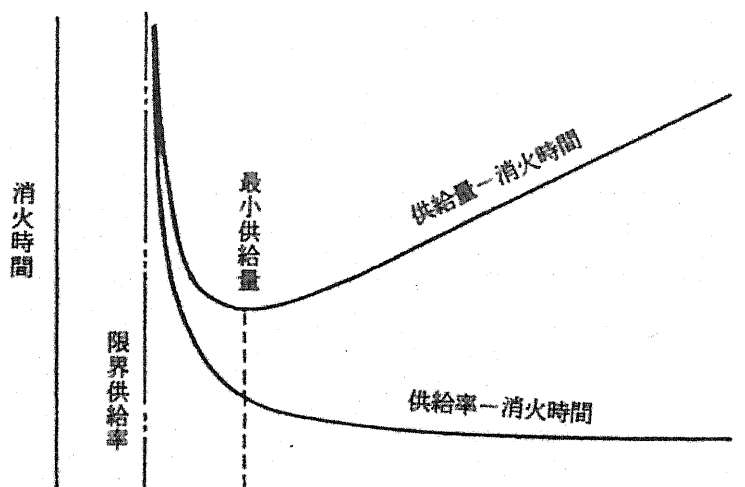


Fig. 1-3 供給率-消火時間-供給量の関係^[33]

1.3.4.5.1 水系消火薬剤^[33, 34]

水系消火薬剤には水および強化液などが挙げられる。水は燃焼に必要な熱エネルギーを取り去るための、冷却効果が最も大きく、かつ身近で最も容易に入手できる消火薬剤である。

火災部に注水された水は、火炎から熱を奪って自らの温度は上昇するが、このとき同じ質量の他の液体に比べて多くの熱を奪う。これは水の比熱が他の液体に比べて極めて大きいからである。同時にその水は蒸発して蒸気になるとき、水の蒸発熱に相当する分の熱を炎から奪って炎の温度を著しく低下させる。水が蒸発する際に必要な熱を気化エネルギーという。水の気化エネルギーは 539 cal/g で、他の物質より大きいことが特徴である。Table 1-15 に各消火薬剤の気化エネルギーと比熱を示す。

Table 1-15 各物質の気化エネルギーと比熱

	水	二酸化炭素	ハロン1301	ハロン2402
気化エネルギー	539 cal/g	138 cal/g	28.8 cal/g	34 cal/g
比熱	1.00	0.18~0.22	0.20	0.16

0°Cの水 1L を燃焼物に注いだ場合、それが全部水蒸気になったと仮定すると次式により 639,000 cal の熱を吸収することになる。

0°Cの水 1L が 100°Cまで上昇するのに奪う熱量 100.000 cal
 100°Cの水から水蒸気になるときに奪う熱量 539.000 cal
 総吸収熱量 100.000 cal + 539.000 cal = 639.000 cal

また、水が炎を冷却する際に蒸発して多量の水蒸気を発生し、空気中の酸素と可燃性ガスの希釈効果も有することが知られている。Table 1-16 に各消火薬剤がガス化した際の膨張倍率を示す。

Table 1-16 各物質のガス化膨張倍率

消火薬剤	水	ハロン2402	ハロン1301	二酸化炭素
ガス化膨張倍率	約1700倍	約250倍	約340倍	約450倍

水は水蒸気になると約 1700 倍の不燃性気体となり可燃性ガスを希釈する。これは他の消火薬剤と比較しても高い希釈効果を有することが分かる。

一方、強化液は炭酸カリウムの 35~40%水溶液で、現在は消火器に用いられているにすぎない。主に水による冷却効果で消火するが、成分中のアルカリ金属が負触媒効果を持っているので、水消火器よりは有効であると言われている。

強化液の凝固点は約-25°Cであるため、寒冷地において水に代えて用いることもあるが、pH12 程度の強アルカリ性であるので注意を要する。最近、有機酸の塩類水溶液を成分とした物が米国で開発され、「中性の強化液」として用いられている。

1.3.4.5.2 泡消火薬剤^[33,34]

水による消火では効果が少ない、あるいは逆に火災を拡大させてしまう虞がある。一般的に油など液体可燃物の火災の消火には泡が用いられる。泡は液体火災を窒息消火する。区画された場所での高発泡消火は窒息消火と共に泡に含まれる水分が蒸発し、この水蒸気が酸素を希釈して消火する。

泡消火薬剤は構成成分から分類すると、蛋白泡、フッ素蛋白泡、フッ素系界面活性剤泡（水成膜泡）、炭化水素系界面活性剤泡（合成界面活性剤泡）の四種に大別される。フッ素系界面活性剤泡は水溶液として機械泡消火器にも用いられている。なお、最近はこれらの成分が混合されたものが開発されており、消火薬剤の成分による区分が曖昧になっている。

1.3.4.5.3 ガス系消火薬剤^[33,34]

ガス系消火薬剤にはハロン消火薬剤や二酸化炭素や窒素、アルゴンなどの不活性ガスを用いた消火薬剤が知られている。ここではハロン消火薬剤と二酸化炭素消火薬剤について説明する。

一般的にハロゲン化物には消火効果のあるものが多いが、現在使用されているものはジブロモテトラフルオロエタン（ハロン 2402）、ブロモクロロジフルオロメタン（ハロン 1211）、ブロモトリフルオロメタン（ハロン 1301）の3種類である。Fig. 1-4 にそれぞれの構造式を示す。

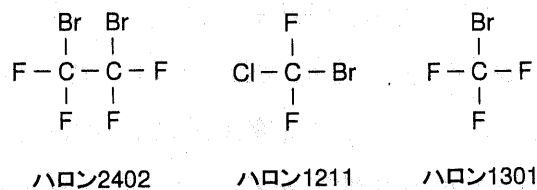


Fig. 1-4 ハロン消火薬剤の構造式

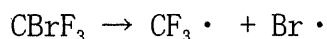
ハロン 1301 は沸点が -57.8°C で常温大気圧下において無色無臭の気体で、ガス比重は空気の約5倍である。ハロン 1211 は沸点が -4°C で常温において気体である。ハロン 2402 は沸点が 47.2°C の液体である。これらハロン消火薬剤は火

災の熱で気化されると蒸発逸散して、他の消火薬剤のように残留物を残さないために消火後の汚染が少ないという特徴を有している。また電気絶縁性が高いという特徴を有しているため、電子計算機、通信機、航空機などの消火設備に用いられている。しかし、ハロゲン化炭化水素は強力な溶剤であり、特にハロン 2402 は放出されるときには液体であるので、プラスチックや塗料など溶解易いものは、この点で注意が必要である。

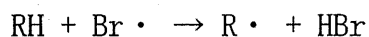
ハロン消火薬剤は燃焼反応を化学的に抑制する作用（負触媒効果）によって消火する。ハロンは火炎の熱によって分解し、Br ラジカルを遊離させて火炎中の H あるいは OH といった活性種を捕捉して燃焼反応を中断させる。

臭素の燃焼抑制作用をハロン 1301 を例にとって説明すると次の通りである。

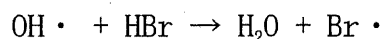
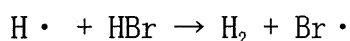
まず石油などの炭化水素が燃焼するときには O、H、OH などが反応を促進させる活性種となる。ハロン 1301 は火炎に際して次のように分解して臭素原子を与える。



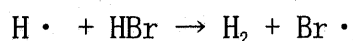
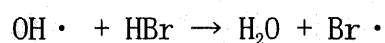
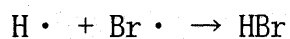
Br 原子は可燃性の有機分子と反応すると次のようになる。



臭化水素（HBr）は燃焼反応促進中の OH や H と反応する。



遊離された Br は再び反応促進中の H や OH に反応して、この現象を繰り返すので次第に H や OH が覗かれて、その結果燃焼反応は中断されるため火災は消火する。



可燃性気体が燃焼するときには、その気体の混合気が燃焼範囲内になれば燃焼は継続しない。可燃性混合気に二酸化炭素、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを加えていくと、混合気の燃焼範囲は著しく狭くなり、添加量がある限界値に達すると、下限値と上限値は一致して燃焼範囲が無くなり燃焼は起こらない。これを「燃焼限界のピーク値」と言う。

燃焼限界のピーク値は、消火するために添加しなければならない消火薬剤量の目安となる。窒素や二酸化炭素などよりもハロン消火薬剤の方がはるかに少量であることから、希釈効果や窒息効果だけではない他の効果、すなわち負触媒効果があることが分かっている。

二酸化炭素消火薬剤を放出すると空気中の酸素濃度を低下させ、希釈し窒息消火することが知られている。二酸化炭素消火薬剤は①化学的に安定、②消火後の汚染が無い、③電気絶縁性が良い、④長期貯蔵が可能、⑤人体・環境に無害。⑥低価格な設備などの特徴から、発電所や船舶、高価な電気設備、オートメーション機器、コンピュータ室、美術・骨董品などを対象とする設備に設置される。

二酸化炭素は、炭素と酸素が最大に化合（酸化物）したものであるから、これ以上酸化することは無く、決して燃えない。化学的に安定であるということは、永久的に貯蔵できる唯一の消火薬剤であり、製造メーカーによって消火性能の差が無いことをも意味する。二酸化炭素そのものは無害であるが、密閉された場所では高濃度になることと、放出時は低温であるため、人体の窒息や凍傷の危険などに注意しなければならない。

1.3.4.5.4 粉末消火薬剤^[33,34]

粉末消火薬剤は文字通り固体を粉末にしたもので、ナトリウムやカリウム、アンモニウムなどのアルカリ金属塩の炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、そして塩化物などを主成分として構成されている。貯蔵中の吸湿固化の防止と、管内輸送などの流動性付与の目的のため、粉末の表面には高分子のシリコンが添加されている。日本では消火設備用の粉末消火薬剤を法令で第1種から第5種までと定められており、第1種は炭酸水素ナトリウム、第2種は炭酸水素カリウムを

それぞれ主成分としたものである。第3種はリン酸アンモニウムなどのリン酸塩類などを主成分とするものであるが、最近は無害なことから硫酸アンモニウムがリン酸アンモニウムの代わりに用いられている。両者の性能を比較すると、硫酸アンモニウムの方が性能は劣る。第4種は炭酸水素カリウムと尿素との反応物であるが、これはイギリス ICI 社の特許品である「モネックス」が存在するだけである。危険物施設には第1種の炭酸水素ナトリウムおよび第2種の炭酸水素カリウムが主に用いられる。

粉末消火薬剤の消火作用は負触媒効果によるものである。成分中のアルカリ金属は、燃焼反応を継続させる化学的活性種である H、OH を捕捉して燃焼を中断し炎を消滅させる。この効果を素早く有効なものにするために粉末は微粒とし、炎の中に完全に分散させる必要があるが、あまり細かすぎると遠方の炎へ届かないこととなるため、ここに製造上の工夫が必要である。粉末消火薬剤のアルカリ金属は燃焼の連鎖反応を断ち切る強い負触媒効果を有していることから、粉末消火薬剤が瞬時に火炎を消火すると説明されている。しかし、どのような機構により連鎖反応が抑制されているかについては、まだ十分に明らかになっていない。現在ではアルカリ金属塩の負触媒効果について、粉末表面で連鎖反応を抑制するという説と、粉末が分解してアルカリ金属が連鎖反応を抑制するという説とがある。

1.3.5 環境への影響

一見、環境汚染とは無縁と考えられがちな注水消火においても、例えば廃棄物処理施設における火災では、廃棄物を通過した排消火水の近隣への漏洩は、潜在的な環境汚染性を秘めており考慮が必要である。一方、このような廃棄物により汚染された排消火水の近隣へ漏洩を懸念するあまり、注水が遅れ、火災を拡大してしまった例が、我が国の廃棄物処理施設において報告されている。消火薬剤においてもハロン消火薬剤はフロンガスの一種であり現在ではその製造は禁止されており、使用も制限されている。このように消火活動および消火薬剤と環境には密接な関係があり、無視することはできない。ここではハロン消火薬剤、泡消火剤と環境について説明する。

1.3.5.1 ハロン消火薬剤と環境

前述のとおり、ハロン消火薬剤は高い消火性能を有しており優れたガス系消火薬剤の一種である。しかし1974年、米国カリフォルニア大学のRowlandらはフロンが成層圏オゾン層を破壊し、人体に悪影響を及ぼす可能性があることを指摘した^[35]。国連環境計画（UNEP）はフロンが地球環境へ及ぼす問題について検討し、1985年3月、オゾン層保護のためのウィーン条約採択に至った。1987年9月にはオゾン層破壊物質としてフロン5種、ハロン3種を特定し規制対象としたモントリオール議定書が採択された。その後のオゾン層の悪化にともない、モントリオール議定書締約国会合の開催のたびに規制対象オゾン層破壊物質の追加、規制時期の前倒し等、規制が次々と強化された。そして、1992年11月コペンハーゲンで開催された第4回モントリオール議定書締約国会合は先進諸国におけるハロン消火薬剤（ハロン2402、1211、1301）の生産を1994年1月1日以降全面禁止とすることを決定した。Table 1-17にハロンのオゾン層破壊係数（ODP；Ozone-Depleting Potential）を示す^[34]。オゾン層破壊係数とは各化合物の1kgあたりの総オゾン層破壊をCFC-11の1kgあたりの総オゾン破壊量で算出したものである。つまりCFC-11のオゾン層破壊係数を「1」として他の物質の強度を相対的に示すものである。

Table 1-17 ハロンのODP^[34]

物質名	オゾン破壊係数
ハロン2402	6.0
ハロン1211	3.0
ハロン1301	10.0
CFC-11	1.0

国際的なハロン規制の動きの中で、我が国においても1988年5月、特定物質の規制等によるオゾン層の保護に関する法律（法律第53号）が制定された。このようなハロン規制に対応するため自治省消防庁（当時）はハロン抑制対策検討委員会により抑制策を検討し、ハロンの抑制に努めた。主な抑制策は優先度の低い施設におけるハロン消火薬剤使用の抑制、バンク方式によるハロン消火

薬剤の回収と再利用の推進。および代替物質の開発への対策であった^[36]。

しかし、ハロンに代わる性能を有する消火薬剤の開発の目処はまだ十分に立っておらず、国際的にも回収と再利用が推奨されている。そこで、官・民一体で厳重な管理のもと回収と再利用を的確に実施し、大気中へのハロンの放出を防止することを目的にハロン・バンク推進協議会が設立され、1994年3月1日から正式に発足した^[34]。今後、ハロンの生産は廃止した中で、必要な用途には再利用ハロンをスムーズに供給すると共に、不要となったハロンの回収を確実にこなうハロンマネージメントの運営を円滑に行なう必要がある。

このようにハロン消火薬剤は高い消火性能を有する一方で、環境破壊を引き起こす可能性が高く、代替技術の開発が求められている。

1.3.5.2 泡消火薬剤と環境

Moody らは米国ミシガン州北東部にある Wurtsmith 空軍基地 (WAFB) の周辺環境水中から PFOS、PFOA などの過フッ素化合物が 3~120 μg の濃度で検出されたことを報告した^[2]。ここでは 1950 年代から 1993 年に破棄されるまで水成膜泡消火薬剤を含めて様々な組成の消火薬剤が消火訓練の演習として用いられてきた。過去の消火訓練の演習結果として、使用した消火薬剤、発火燃料や溶剤、その他の物質を含んでいる排水が前処理無しに直接海洋、地下水へと排出していた。水成膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤は PFOS および PFOA などから作られており、水成膜泡消火薬剤からの PFOS 発生の可能性を示唆している。

また、調査は消火訓練が最後に実施されてから 5 年以上経過してからであり、長期に渡り高い濃度で残留していることが示唆されている。

一般的に界面活性剤は環境中で難分解性を示すことが知られている。水成膜泡消火薬剤や合成界面活性剤泡消火薬剤には界面活性剤を主成分としていることから環境中での挙動が懸念されている。

1.4 本研究の目的と方針

本研究は水成膜泡消火薬剤の環境影響を明らかにし、PFOS 排出の有無と環境内運命の検討と、低環境負荷消火薬剤の開発のための知見を得ることを目的とした。

本研究ではまず、水成膜泡消火薬剤の環境水中での挙動を明らかにするために OECD 301C に基づいた生分解性試験を行なった。挙動の観察には LC-MS を用いた。

次に、固定床流通系反応装置を作成し水成膜泡消火薬剤の燃焼生成物の分析を行なった。生成した粉じんの分析には LC-MS を、フッ化水素の定量には塩化カルシウムを用いた質量分析法を、その他生成ガスの分析には GC-MS を用いた。

PFOS の環境内運命を検討するため SAFER 社製の TRACE および (独) 産業技術総合研究所より提供された各海洋リスク評価モデルを用いて計算を行った。これによって環境中での挙動を可視的に明らかにすることが可能になった。

さらにフッ素系界面活性剤の役割について検討することによって、低環境負荷消火薬剤の開発のための知見を得た。

1.5 文献

- [1] 富永健・巻出義紘・F. S. ローランド著: フロン-地球を蝕む物質-, p. 108-109、東京大学出版会 (1990)
- [2] Cheryl A. Moody, Gretchen N. Hebert, Steven H. Strauss and Jennifer A. Field: Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA, *J. Environ. Monit.*, **5**, p. 341-345 (2003)
- [3] C. M. Simon and W. Kaminsky : Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis, *Polymer Degradation and Stability*, **62**, p. 1-7 (1998)
- [4] John P. Giesy and Kurunthachalam Kannan : Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, **35(7)**, p. 1339-1342 (2001)
- [5] Kurunthachalam Kannan, Jaana Koistinen, Kimberlee Beckmen, Thomas Evans, Jay F. Gorzelany, Kris J. Hansen, Paul D. Jones, Eero Helle, Madeleine Nyman, and John P. Giesy : Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, *Environ. Sci. Technol.*, **35(8)**, p. 1593-1598 (2001)
- [6] Kurunthachalam Kannan, J. Christian Franson, William W. Bowerman, Kris J. Hansen, Paul D. Jones, and John P. Giesy : Perfluorooctane Sulfonate in Fish-Eating Water Birds Including Bald Eagles and Albatrosses, *Environ. Sci. Technol.*, **35(15)**, p. 3065-3070 (2001)
- [7] OECD, Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and its Salts, Organization for Economic Co-operation and Development, *Environ. Direct*, 21-Nov-02, (2002)
- [8] 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課 : 平成 16 年度 (2004 年度) 版「化学物質と環境」報告書 (2004)
- [9] 独立行政法人産業技術総合研究所 プレスリリース: 環境残留性が高い有機

フッ素化合物の分解・無害化に成功 (2004)

[10] Melissa M. Schultz, Douglas F. Barofsky, Jennifer A. Field :
Fluorinated Alkyl Surfactants, *Environ. Eng. Sci.*,
20(5), p. 487-501 (2003)

[11] Douglas Fischer : *The Body' s Burden Part Two - The Great Experiment*,
The Inside Bay Area (2005)

[12] Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für
Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom : Vorläufige Bewertung von
Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer
Leitsubstanzen Perfluorooctan-säure und Perfluorooctansulfonsäure (2006)

[13] 谷保佐知・Kurunthachalam Kannan・堀井勇一・山下信義 : 国内環境試料
中の PFOS 関連物質残留状況、独立行政法人産業技術総合研究所報告書 (2002)

[14] Kristina Thayer, Jennifer Klein, Sean Gray, Jane Houlihan, Richard
Wiles : A Chemical Family that contaminates the Planet-Report of
Environmental Working Group (2003)

[15] 高木総吉 : PFOS 汚染について、公衛研ニュース第 27 号(2) (2005)

[16] 化学工業日報社発行 : 13700 の化学商品 (2000)

[17] 高柳敏夫 : フッ素系界面活性剤の環境拡散と生態蓄積、ぶんせき、Vol. 4、
p. 170-171 (2006)

[18] K. Kannan, K. J. Hansen, T. L. Wade, J. P. Giesy : Perfluorooctane
Sulfonate in Oysters, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and
the Chesapeake Bay, USA, *Arch. Environ. Sci. Technol.*, **42(3)**, p. 313-318
(2002)

[19] Kurunthachalam Kannan, John Newsted, Richard S. Halbrook, and John
P. Giesy : Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorinated Hydrocarbons
in Mink and River Otters from the United States, *Environ. Sci. Technol.*,
36(12), p. 2566-2571 (2002)

[20] Kurunthachalam Kannan, Simonetta Corsolini, Jerzy Falandysz, Günter
Oehme, Silvano Focardi, and John P. Giesy : Perfluorooctanesulfonate and

Related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes, and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas, *Environ. Sci. Technol.*, **36(15)**, p. 3210-3216 (2002)

[21] Kurunthachalam Kannan, Jae-Won Choi, Naomasa Iseki, Kurunthachalam Senthilkumar, Dong Hoon Kim, Shigeki Masunaga and John P. Giesy : Concentrations of perfluorinated acids in livers of birds from Japan and Korea, *Chemosphere*, **49(3)**, p. 225-231 (2002)

[22] Kristen J. Hansen, Lisa A. Clemen, Mark E. Ellefson, and Harold O. Johnson : Compound-Specific, Quantitative Characterization of Organic Fluorochemicals in Biological Matrices, *Environ. Sci. Technol.*, **35(4)**, p. 766-770 (2001)

[23] N. Saitoh, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshida, S. Inoue, A. Koizumi : Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface waters in Japan, *J. Occup. Health*, **46(1)**, p. 49-59 (2004)

[24] K. Sasaki, K. Harada, N. Saito, T. Tsutsui, S. Nakanishi, H. Tsuzuki, A. Koizumi : Impacts of Air-borne Perfluorooctane Sulfonate on the Human Body Burden and the Ecological System, *Bullitin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71(2)**, p. 408-413 (2003)

[25] 大阪府公衆衛生研究所 公衛研ニュース : PFOS 汚染、27(2)、p3 (2005)

[26] 佐々木和明 : PFOS/PFOA 問題の分析・評価と代替材料セミナー資料 (2006)

[27] 益永茂樹、土井陸雄、中西準子、Kurunthachalam Kannan, John P. Giesy : 日本人の血液中パーフルオロオクタンスルホン酸濃度、*環境科学会 2002 年会*, p. 228-229 (2002)

[28] 3M H. P. (<http://www.3m.com/>)

[29] Du Pont H. P. (http://www2.dupont.com/DuPont_Home/en_US/index.html)

[30] Giesy John P., Kannan Kurunthachalam, Jones Paul D., Global Biomonitoring of Perfluorinated Organics, *The Scientific World*, **1**, p. 627-629 (2001)

[31] 安間武 : PFOS/PFOA 問題の分析・評価と代替材料セミナー資料 (2006)

[32] デュポンニュースリリース : C-8 集団訴訟原告団と和解、9 月 15 日掲載 日

本消費者新聞 (2004)

[33] 財団法人消防科学総合センター編：消防用設備のしくみとはたらき-危険物施設編 (1990)

[34] 株式会社初田製作所編：消防用システム&機器-教育訓練テキスト-

[35] Molina. M. J., and F. S. Rowland : Stratospheric Sink for Chlorofluoromethanes, Chlorine Atom-Catalyzed Destruction of Ozone, *Nature*. **249**, p.810-812 (1974)

[36] 自治省消防庁消防研究所編：消防研究所設立 50 周年史 (1998)

第二章

含フッ素物質の生分解による生成物の検討

2.1 緒論

2003年 Moodyらは米国ミシガン州の Wurtsmith 空軍消火訓練施設跡地の周辺環境水から PFOS、PFOA を始めとするいくつかの過フッ素化合物が 3~120 $\mu\text{g/L}$ 検出されたことを報告した。Table 2-1 に各地での PFOS、PFOA 等の濃度を示す^[1]。ここでは 1950年代から 1993年に廃棄されるまで水性膜泡消火薬剤を含めて様々な組成の消火剤が消火訓練で用いられていた。これらのことから水性膜泡消火薬剤からの PFOS 等の発生と環境への残留性が考えられる。

本章では水性膜泡消火薬剤からの PFOS 発生の有無について生分解性試験を実施することで確認し、経時的に LC-MS で測定することで環境水中での挙動解析を試みた。またフッ素系界面活性剤のモデル物質を用いて生分解の挙動解析を試みた。

Table 2-1 訓練施設周辺環境水中 PFOS、PFOA 濃度^[1]

Well	Approximate distance from fire training pad/m	PFOS/ $\mu\text{g L}^{-1a}$	PFHxS/ $\mu\text{g L}^{-1a}$	PFOA/ $\mu\text{g L}^{-1bc}$	PFHxA/ $\mu\text{g L}^{-1bc}$
FT2	17	14 \pm 2	120 \pm 20	98	5
FT3	18	110 \pm 10	104 \pm 3	105	5
ML3	114	90 \pm 8	70 \pm 10	27	3
ML8	121	12 \pm 2	39 \pm 4	23	5
FT8	183	8 \pm 2	30 \pm 10	20	20
FT9	183	40 \pm 10	46 \pm 8	19	nd
FT12	305	6.0 \pm 0.8	23 \pm 2	15	8
FT14	305	16 \pm 2	27 \pm 4	8	nd
FT18	518	20 \pm 10	33 \pm 4	10	nd
FT17	540	4.0 \pm 0.2	9 \pm 1	nd	nd

^aThe errors shown are ± 1 standard deviation and were calculated from five replicate analyses.

^bThe values listed are for a single analysis in each case. Based on past experience with this type of analysis, the relative errors for these values probably range from 4% to 14%.

^cnd = not detected

2.2 実験方法

2.2.1 生分解性試験の概要

本研究では OECD 301C に規定されている生分解性試験（活性汚泥法）に準拠した^[2]。活性汚泥法とは全国各地から採集した汚泥を調整・培養された活性汚泥に試験物質を添加させ DO（溶存酸素；Dissolved Oxygen）、BOD（生物化学的酸素要求量；Biochemical Oxygen Demand）などから生分解度を算出し、試験物質の生分解性を判定する試験方法である。以下に生分解性試験について述べる。

2.2.1.1 活性汚泥の調整

全国 10ヶ所以上の下水処理場の返送汚泥 1.0 L と表層水 1.0 L および大気と接触している波打際の表土 1.0 L 採取し、一つの容器内で混合かくはんして静置する。浮かんだ異物を除去し、上澄み液を No.2 ろ紙を用いてろ過する。ろ液の pH を水酸化ナトリウムまたはリン酸で 7.0 ± 1.0 に調整し、培養槽に移して 30 分間ばっ気する。その後、全量の約 3 分の 1 量の上澄み液を除去し、これと等量の 0.1% 合成下水*1を加えて再びばっ気し、培養温度を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ としてこれを活性汚泥とする。

*1 グルコース、ペプトン、リン酸二水素一カリウムおのこの 1.0 g を水 1.0 L に溶解し、水酸化ナトリウムで pH を 7.0 ± 1.0 に調製したもの。

2.2.1.2 試験方法

JIS K0102-1998 の 21 で定められた組成の A 液、B 液、C 液および D 液それぞれ 3 mL に水を加えて 1.0 L とし、これを基礎培養基（希釈水）とする*2。次に試験物質 1 つにつき以下の試験容器を準備する。

- Sample 1 : 水に試験物質 100 mg/L 添加したもの
Sample 2 : 基礎培養基に試験物質 100 mg/L 添加 (計 3 個)
Sample 3 : 基礎培養基にアニリン 100 mg/L 添加
Sample 4 : 基礎培養基のみ

Sample 2 に活性汚泥 30 mg/L 接種し、遮光条件下 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で攪拌しながら酸素消費量を経時的に測定する。本研究では酸素消費量と添加した試験物質を LC-MS を用いて経時的に測定し、挙動解析を行った。なお、基礎培養基と活性汚泥の混合液を擬似環境水と見なした。

*2 希釈水の調製方法

生分解試験などを円滑に進めるため無機栄養源を含む溶液 (希釈水) を使用する。希釈水は以下の A~D 液により調製され、この組成は多くの河川水における実験結果から定められている。

A 液 (緩衝液 ; pH 7.2)

リン酸水素二カリウム : 21.75 g、リン酸二水素カリウム : 8.5 g

リン酸水素二ナトリウム・12 水 : 44.6 g、塩化アンモニウム : 1.7 g

B 液 (硫酸マグネシウム溶液)

硫酸マグネシウム水和物 : 27.5 g

C 液 (塩化カルシウム溶液)

塩化カルシウム : 27.5 g

D 液 (塩化鉄(III)溶液)

塩化鉄(III)六水和物 : 0.25 g

(各々 1 L 中に含まれる試薬の成分)

2.2.2 分析方法

試験物質の挙動解析を行うため、LC-MS を用いた分析を行った。また OECD 301C に基づいて生分解度の算出を行った。以下に LC-MS を用いた分析方法と生分解度の算出方法について述べる。

2.2.2.1 LC-MS を用いた分析

PFOS、PFOA および類縁化合物の検出には LC-MS を用いた。一般的に PFOS 類は吸光度が弱く HPLC を用いた分析には不向きである。Table 2-2 に LC と MS それぞれの分析条件を示す。

Table 2-2 LC-MS 分析条件^[3-5]

HPLC		MS	
Instrument	Agilent 1100	Instrument	Agilent 1100MSD SL
Column	Zorbax XDB C-18	Ionization	ESI
Mobile Phase	Methanol 20% Solution	Nebulizer	N ₂ (50 psig)
Flow rate	0.2 mL/min.	Drying Gas	N ₂ (12.0L/min. 200°C)
Oven Temp.	40 °C	Polarity	Negative
Injection volume	10.0 μL		

2.2.2.2 BOD の測定と分解率の算出

試験物質の生分解度を算出するため DO を DO メーター(…製)より測定し、以下の式より BOD および生分解度を算出した。DO メーターより測定した DO と x 日後の DO から BOD を算出し、生分解度を求めた。

$$BOD = \frac{(D1 - D2)}{P}$$

$$\text{分解率(\%)} = \frac{(BOD - B)}{TOD} \times 100$$

D1 : 15 分後の DO (mg)

D2 : x 日後の DO (mg)

P : 希釈率 (%)

BOD : 試験物質の生物化学酸素消費量 (mg)

B : 対照実験での酸素消費量 (mg)

TOD : 試験物質が完全に酸化された場合に必要とされる理論酸素消費量 (mg)

2.2.3 試料

試験物質として(株)初田製作所より提供されたフッ素系界面活性剤を含む水性膜泡消火薬剤と炭化水素系界面活性剤を用いた。フッ素系界面活性剤のモデル物質として(株)ジェムコより提供された N-polyoxyethylene-N-propylperfluorooctane Sulfoneamide を用いた。アニリン(株)和光純薬)は生分解性試験の標準物質として用いた。Fig. 2-1 にモデル物質の構造式を示す。また同定および定量を行うため PFOS(株)和光純薬)および PFOA(株)ジェムコ)を用いた。

具体的な水性膜泡消火薬剤の成分とフッ素系界面活性剤および炭化水素系界面活性剤の化学式等は企業秘密のため明らかになっていない。

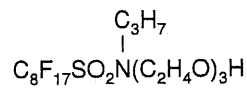


Fig. 2-1 モデル物質の構造式

2.3 結果と考察

2.3.1 PFOS および PFOA

LC-MS を用いた挙動解析を行うにあたり、PFOS および PFOA の同定および定量のために検量線の作成を試みた。

2.3.1.1 標準物質

Fig. 2-2 に PFOS ($m/z = 499$)、PFOA ($m/z = 413$) の LC-MS スペクトルを示す。

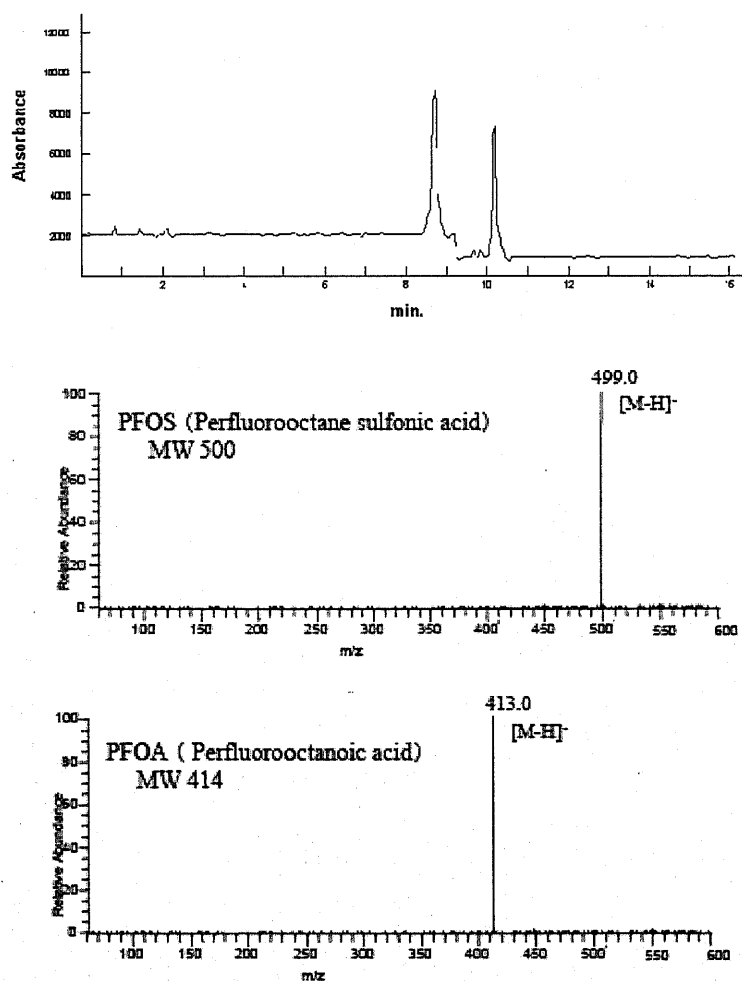


Fig. 2-2 PFOS、PFOA の LC-MS スペクトル (TIC)

2.3.1.2 検量線の作成

Fig. 2-3 に PFOS、Fig. 2-4 に PFOA の検量線を示す。それぞれ 0 mg/L から 100 mg/L の濃度となるように調製し、ピーク面積から最小二乗法により検量線を作成した。相関係数はそれぞれ 0.999 と 0.997 であった。小泉らは濃度が薄くなると相関係数が著しく小さくなり、正確な濃度を測定するのは困難であるとしているが^[3]、本研究では十分に濃度が濃いためこれらの検量線を用いることとした。

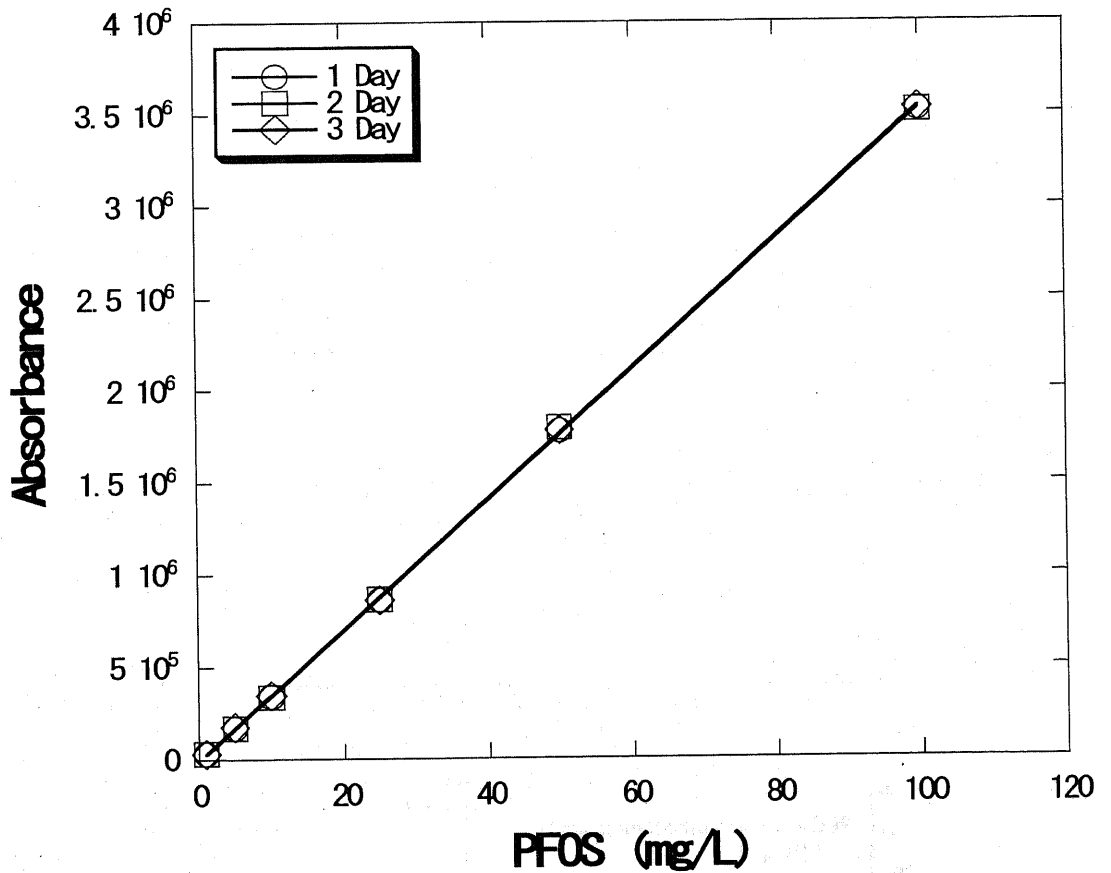


Fig. 2-3 PFOS の検量線

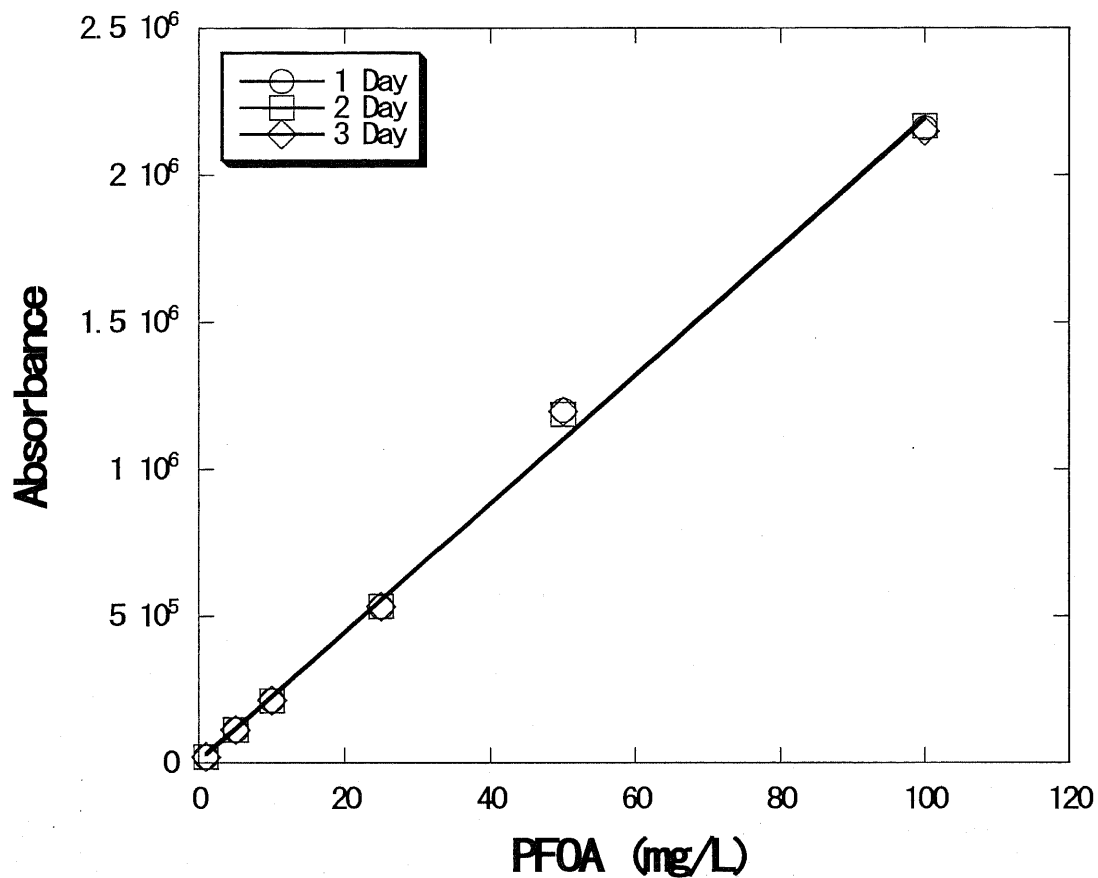


Fig. 2-4 PFOA の検量線

2.3.1.3. 本試験の有効性

Table 2-2 にアニリンでの生分解度を示す。平均して生分解度は 69.0% であり、OECD 301C で定められた判断基準値 60% を大きく上回っていることから、本試験は有効であるとした。

Table 2-2 平均アニリン分解率

test No.	分解率 / %
1	69.4
2	68.6
3	69.1
Ave.	69.0

2.3.2 水性膜泡消火薬剤

2.3.2.1 LC-MS スペクトル

Fig. 2-5 に水性膜泡消火薬剤を添加した場合での LC-MS スペクトル (TIC) を示す。添加後 15 分後の LC-MS スペクトルを 0 day とし、経時的に測定した。ここでは紙面の都合上、10 日までの LC-MS スペクトルを示している。なお、10 日以降は PFOS のスペクトルはほとんど変化することはない。

2.3.2.2 生成物の検討

添加直後ではフッ素系界面活性剤と考えられるピークが確認された。しかし経時的にそのスペクトルは減少し、一方で PFOS のスペクトルが経時的に増大する様子が確認された。その後、PFOS のスペクトルは時間が経っても変化が確認されなかった。これらのことから、水性膜泡消火薬剤から PFOS が発生し、海洋に漏えいすることによって環境中に PFOS を暴露する可能性が示唆される。また PFOS がほとんど分解されないことも確認され、その環境残留性が示唆された。

本試験では PFOA の発生は確認されなかった。これは本試験で用いた水性膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤が PFOS 由来のものであることが原因であると考えられる。また環境水中で PFOS から PFOA への添加は起こらない可能性を示していると考えられる。

Time (min)	Intensity
0.00	0.00
0.00	0.00
0.00	0.00
0.00	0.00

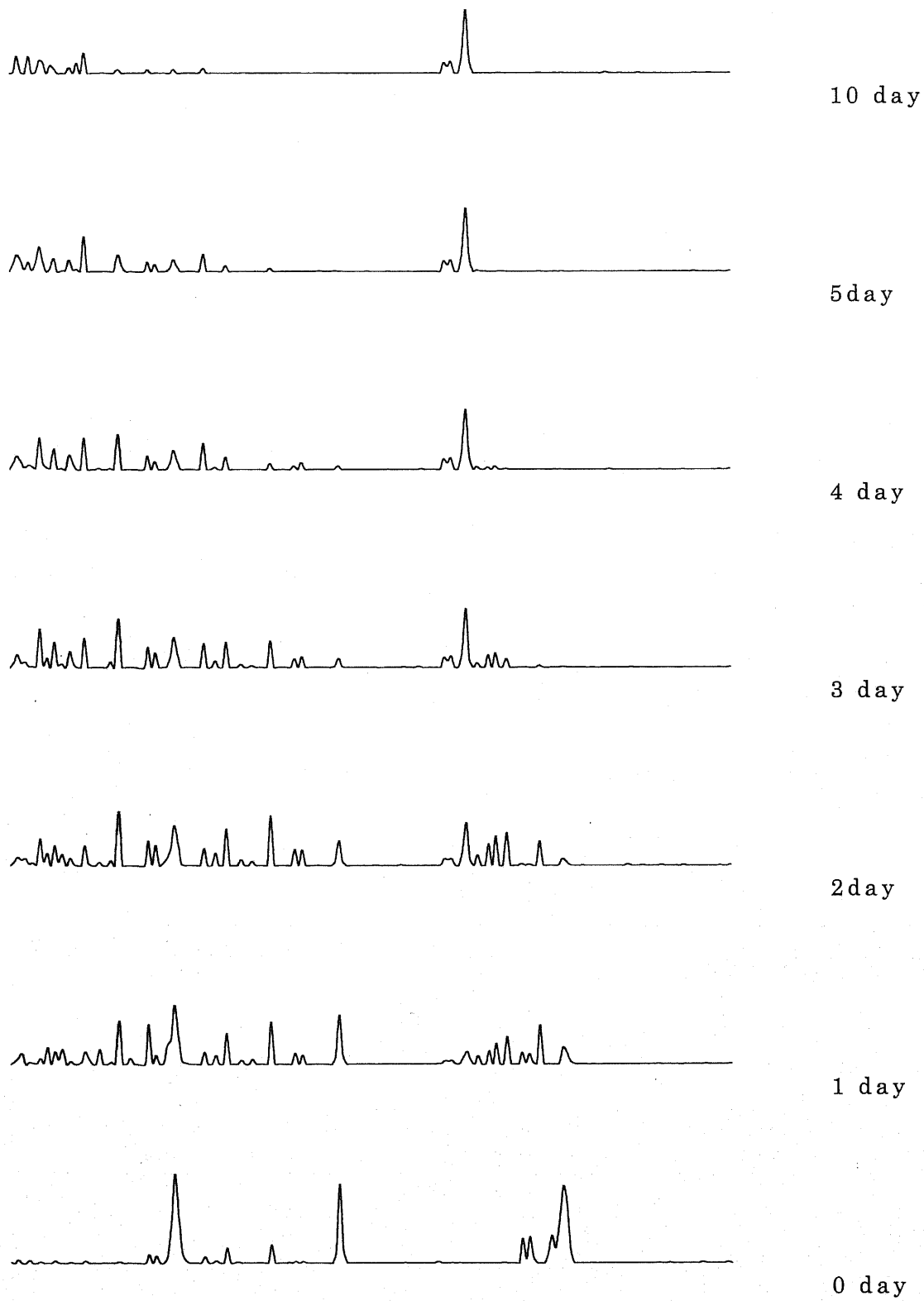


Fig. 2-5 水成膜泡消火薬剤の LC-MS スペクトル (TIC)

2.3.3 モデル物質

2.3.3.1 LC-MS スペクトル

Fig. 2-6 にモデル物質を添加した場合での LC-MS スペクトル(TIC)を示す。2.3.3.2.の項と同様に添加後 15 分後の LC-MS スペクトルを 0 day とし、経時的に測定した。ここでは紙面の都合上、10 日までの LC-MS スペクトルを示している。なお、10 日以降は PFOS のスペクトルはほとんど変化することはない。

2.3.3.2 生成物の検討

添加直後に確認されたモデル物質のスペクトルは経時的に減少した。一方で PFOS のスペクトルが経時的に増大する様子が確認された。その後、同様に PFOS のスペクトルは時間が経っても変化が確認されなかった。これらのことから水性膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤から PFOS が発生することが確認された。

ここで分解挙動を明らかにするため、LC-MS で検出されたモデル物質と PFOS との中間体と Retention Time について Table 2-3 に示す。これらは活性汚泥に含まれる好気性微生物による生分解による生成物であると考えられる。

Table 2-3 MS ions and retention times of the intermediate compounds

Chemical Formula	Retention Time (min.)	LC/MS anions observed
C17NH19F17SO5-	14.25	672
C15NH15F17SO4-	13.97	628
C13NH11F17SO3-	13.77	584
C11NH7F17SO2N-	13.41	540
C11NH7F17SO3N-	13.55	556
C9NH4F17SO2N-	13.18	513
C8F17SO2N-	13.05	499

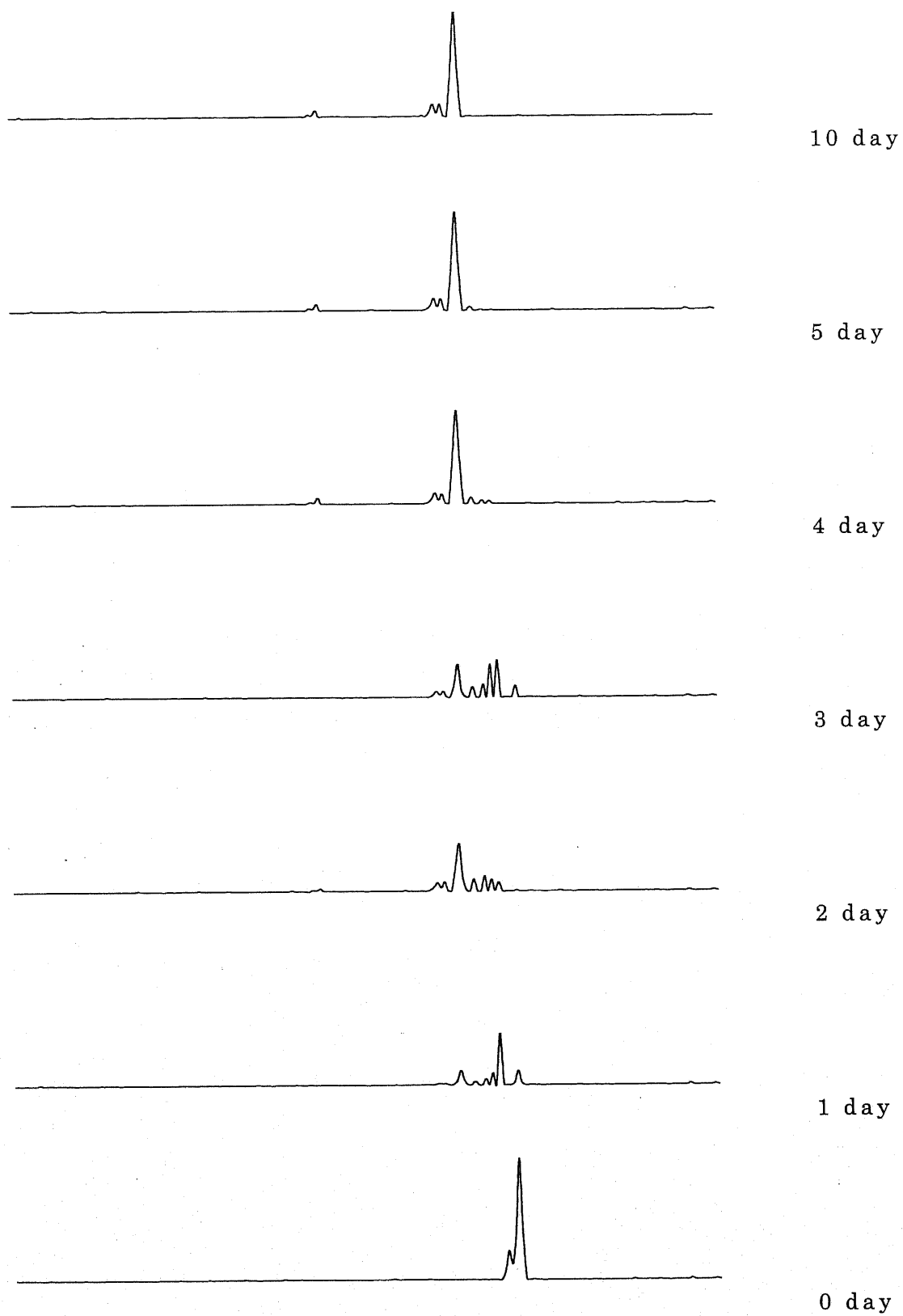


Fig. 2-6 モデル物質の LC-MS スペクトル (TIC)

2.3.4 モデル物質混合物

2.3.4.1 LC-MS スペクトル

フッ素系界面活性剤の分解に炭化水素系界面活性剤等の有機化合物が影響を与えるかどうかを確認するため、モデル物質とフッ素系界面活性剤を混合させて添加した。Fig. 2-7 にモデル物質混合物を添加した場合での LC-MS スペクトル (TIC) を示す。早い時間で分離されているスペクトルが炭化水素系界面活性剤であると考えられる。なお、ここでは混合比は重量比で 1:1 とした。

2.3.4.2 共存物質の影響の検討

Fig. 2-8 にモデル物質単体と混合物におけるモデル物質の消費率と PFOS への転化率を示す。

モデル物質の消費率および PFOS への転化率はフッ素バランスより算出した。

転化直後こそ多少の差はあるものの、最終的なモデル物質の消費率および PFOS への転化率には差は見られない。このことから炭化水素系界面活性剤等の共存物質が PFOS 発生に影響を与える可能性は低いと考えられる。

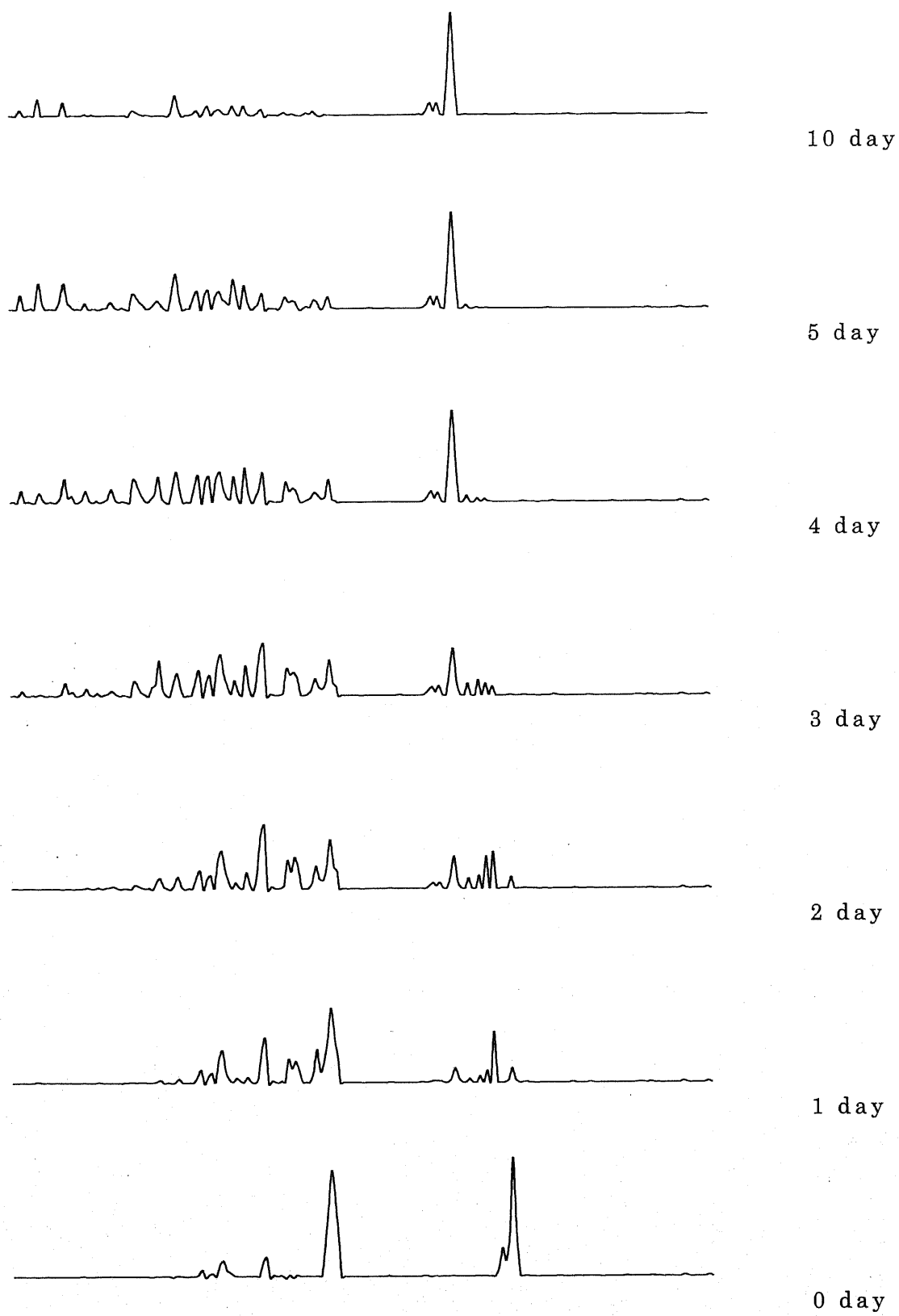


Fig. 2-7 モデル物質混合物の LC-MS スペクトル (TIC)

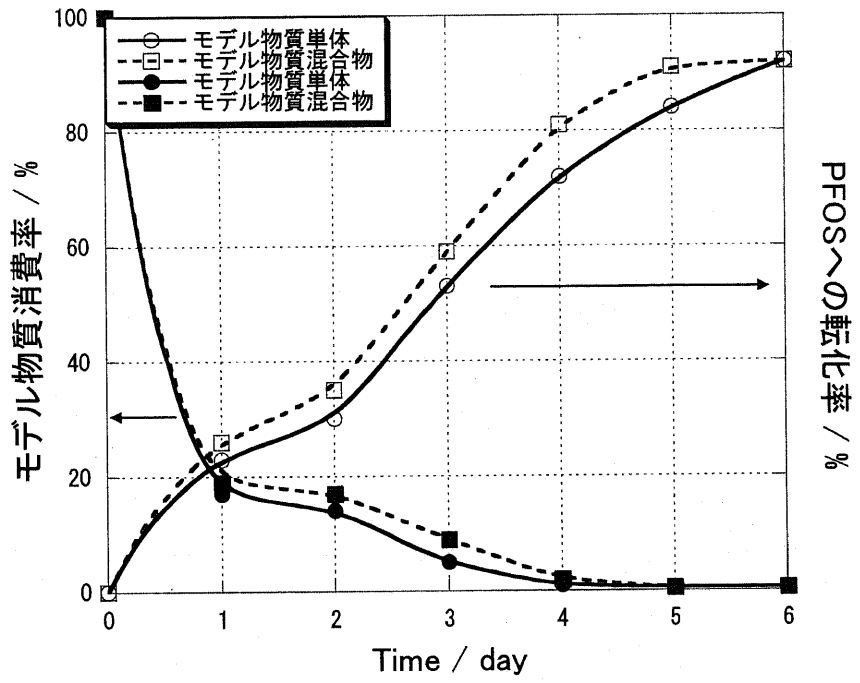
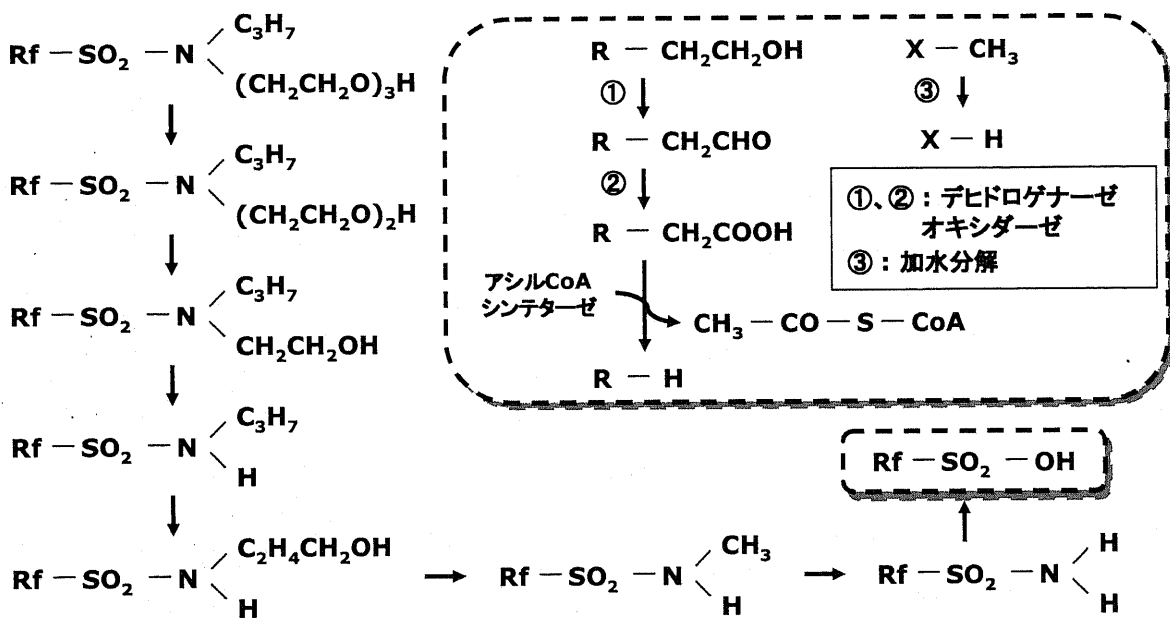


Fig. 2-8 モデル物質の転化率と PFOS への転化率

2.4 分解機構の推定

モデル物質と PFOS の中間体より、モデル物質の分解機構 (PFOS 発生機構) を Scheme 2-1 の様に提案した。一般的に微生物の働きによって末端のアルコールおよびアルキル基がデヒドロゲナーゼまたはオキシダーゼにより酸化されアルデヒド基そしてカルボキシル基となり、カルボキシル末端はアシル CoA シンテターゼによって $\text{CH}_3\text{-CO-S-CoA}$ の形で取り除かれ、またメチル基は加水分解され最終的に二酸化炭素の形で取り除かれることが知られている^[6-7]。そのためモデル物質の末端カルボキシル基が生分解により取り除かれ、炭素数が減少し、最終的に PFOS へと分解されると考えられる。



Scheme 2-1 モデル物質の分解機構 (PFOS 発生機構)

2.5 結論

水性膜泡消火薬剤からの PFOS 発生の有無について明らかにするため、OECD 301C に基づいた生分解性試験を実施し、LC-MS を用いて経時的に挙動の観察を試みた。その結果、水成膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤から PFOS が生分解により生成することが確認された。

次にモデル物質を用いて経時的に挙動を観察し、PFOS とモデル物質の中間体について検討を行ない、モデル物質から PFOS への分解機構を提案した。その他 PFOS 誘導体も環境水中に漏洩すると同様の機構により PFOS を環境水中に暴露する可能性が示唆された。

以上より、水成膜泡消火薬剤の環境水への暴露が PFOS 問題の原因の一つとなり得ることが明らかになった。

2.6. 文献

- [1] Cherrl A. Moody, Gretchen N. Hebert, Steven H. Strauss and Jennifer A. Field : Occurrence and persistence of perfluorooctane sulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA, *J. Environ. Monit.*, **5**, p.341-345 (2003)
- [2] Organization for Economic Co-operation and Development 著 : OECD Guidelines for the Testing of Chemicals、Ringbound 出版 (1994)
- [3] N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, S. Inoue, A. Koizumi : Perflurooctane and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface waters in Japan, *J. Occup. Health.*, **46(1)**, p.49-59 (2004)
- [4] 高柳学、今中努志、臼井淳、赤谷健次、小川茂 : 固相抽出法による PFOS の分析、第 14 回環境化学討論会要旨集、p.566-567 (2005)
- [5] 佐々木和明、齋藤憲光 : LC/MS による環境中の Perfluorooctane Sulfonate(PFOS)の分析、第 20 回環境科学セミナー要旨集、p.101-103 (2003)
- [6] 富田耕右監修 : 生分解ケミカルスとプラスチック (2000)
- [7] 土肥義治編集 : 生分解プラスチックハンドブック (1995)

第三章

含フッ素物質の燃焼生成物の検討

3.1 緒論

通常、水性膜泡消火薬剤は火災時に用いられることから使用時には高温に曝される可能性が高い。水性膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤はフッ素を含むことからフッ化水素などの有害性生物が発生する可能性が考えられる。そのため本章では水性膜泡消火薬剤の燃焼性生物の検討を行った。

2003年佐々木らは京都府における大気中の粉じん中のPFOS濃度の測定を行ったところ郊外と国道沿線の粉じん中からそれぞれ幾何平均0.6(GSM 1.30)、5.3(GSM 1.20) pg/m³のPFOSが検出された^[1]。高い熱安定性を示す過フッ素化合物から粉じんとしてPFOS等が発生する可能性がある。そのため本章では生じた粉じん中の成分についても併せて検討を行った。

一般的に消火器メーカーなどから水性膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤は大部分がフッ化水素に分解されて放出されるとされている。実際、玉置らはフッ素樹脂の燃焼性生物としてフッ化水素を検出したとしている^[2]。しかし、用いられたフッ化樹脂はPFOS由来の過フッ素化合物ではなくフッ素と水素がランダムに挿入されたフッ素樹脂を用いている。

3.2. 実験方法

3.2.1. 実験装置の概要

燃焼実験には固定床流通系反応装置を用いた (Fig.3-1)。生じた粉じんはろ紙フィルターを用いて収集し、超音波抽出法により抽出して LC-MS を用いて分析を行なった。また生成ガスは蒸留水を通じて水溶性のフッ化水素を捕集し、テドラーバッグで収集したガスは GC-MS を用いて分析を行なった。フッ化水素は蒸留水に塩化カルシウムを加え、フッ化カルシウムとして検出した。

反応温度は赤外炉 (アルバック理工) と温度コントローラー (アルバック理工) を用いて 400~1000℃ の温度範囲に調節し、空気雰囲気下で燃焼実験をいった。またフッ化水素は非常に腐食性の高いガスであるため反応管およびインピンジャーは石英ガラス、チューブはテフロン製のものを用いた。

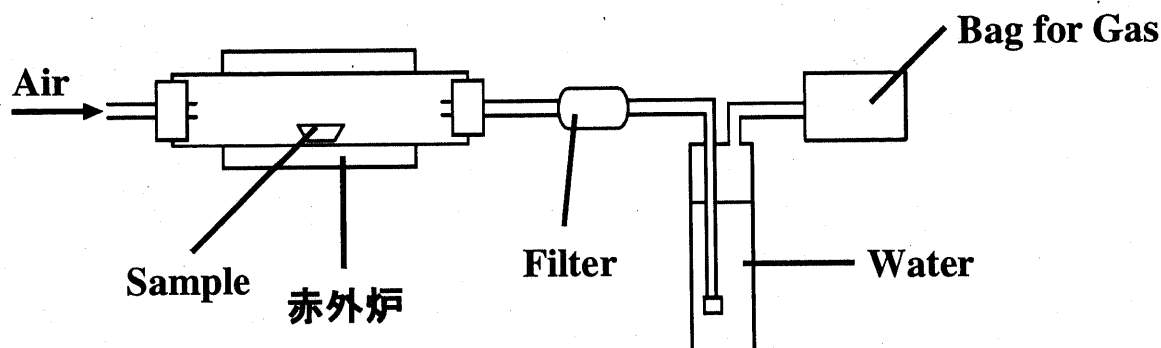


Fig. 3-1 固定床流通系反応装置

3.2.2 分析方法

3.2.2.1 粉じん分析

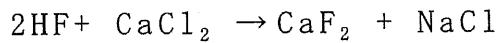
生じた粉じんは円筒ろ紙フィルターを用いて捕集し、純水 (㈱和光純薬) 中に超音波洗浄機を用いて粉じん成分を抽出した。抽出した成分を LC-MS を用いて分析を行った。分析条件等は第二章と同様の条件とした^[3-5]。

3.2.2.2 生成ガス分析

3.2.2.2.1. フッ化水素の検出

フッ化水素は溶解度の非常に高い気体であるため生成ガスを蒸留水に通じた後、塩化カルシウムを添加し蒸留水中のフッ化水素をフッ化カルシウムとして検出した。得られたフッ化カルシウムの重量分析を行い、フッ化水素量を算出した。重量分析^[6]について以下に示す。

水に溶解したフッ化水素と塩化カルシウムは次式のように反応し、白色のフッ化カルシウムが沈殿する。



沈殿した塩化カルシウムを・・・ろ紙を用いてろ過、乾燥後重量を測定した。

なお、純度を検討するため得られたフッ化カルシウムに濃硫酸を加え、オイルバスで 100℃に加熱させ、その後少量の炭酸アンモニウムを加え更に加熱した。冷却後硫酸カルシウムとして重量を測定した。

フッ化カルシウム 1.00g は硫酸カルシウム 1.74 g に相当するため、これより純度について検討した。Table 3-1 に結果を示す。誤差は平均 2.6% であることから高い純度を示し、得られた沈殿物はフッ化水素であると判断した。

Table 3-1 フッ化カルシウムの純度測定

	CaSO ₄ /mg	算出CaF ₂ /mg	秤量CaF ₂ /mg	誤差/%
1回目	0.9557	0.5481	0.5391	1.9
2回目	0.9588	0.5499	0.5313	3.5
3回目	0.9458	0.5424	0.5297	2.4

3.2.2.2.2. その他の生成ガス分析

生成ガスを蒸留水に通じた後、テドラーバッグで捕集し GC-MS で測定した。

3.2.3 試料

第二章と同様に試験物質として(株)初田製作所より提供されたフッ素系界面活性剤を含む水性膜泡消火薬剤と炭化水素系界面活性剤を用いた。また同様にフッ素系界面活性剤のモデル物質として(株)ジェムコより提供されたN-polyoxyethylene-N-propylperfluorooctane Sulfoneamideを用いた。共存物質の影響を検討するためPFOS(株)和光純薬を用いた。

装置の有効性を確認するためフッ素樹脂フィルムであるエチレン-テトラフロロエチレン(旭硝子(株))を用いた。

3.3 結果と考察

3.3.1 装置の有効性

玉置らはフッ素樹脂フィルムのひとつであるエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE : Ethylene-tetrafluoroethylenecopolymer) (旭硝子株、フッ素含有量 : 61.8 wt%) を燃焼させ得られた生成ガスからフッ化水素を検出した。750°Cでポリマー中に存在するフッ素の87%がフッ化水素へと変化したと報告している^[2]。

そこで装置の有効性を確認するため、ETFEを試料として燃焼実験を行った。Table 3-2 に得られたフッ化水素量の結果を示す。フッ素含有量より算出した回収率は平均 69.4%であり、高い回収率を示したことから本装置は有効であると判断した。

Table 3-2 フッ化水素の回収率

	CaF ₂ /mg	F/mmol	ideal F/mmol	回収率/%
1回目	0.053	1.36	1.95	69.7
2回目	0.053	1.36	1.94	70.3
3回目	0.051	1.31	1.91	68.6
4回目	0.052	1.33	1.93	68.9
Ave.	0.052	1.34	1.93	Ave. 69.4

3.3.2 抽出回数 の 決定

得られた粉じん中から PFOS、PFOA 等の抽出の可能性を確認するため 600°C条件下でモデル物質を燃焼させ、発生した粉じんを捕集し超音波抽出法により純水に抽出させた。抽出時間は1回当たり10分とし、2回目以降の抽出には毎回新しい純水を用い抽出後は全てを混合させて分析した。フッ素バランスより算出した回収率を Fig. 3-2 に示す。回収率は抽出回数を増やすごとに高くなったが3回目以降は大きく変化しなかった。そこで本実験では抽出回数を3回と統一した。なおモデル物質とPFOSの中間体(PFOS類)の定量にはPFOSのピーク面積を二次標準として用いた。同様にPFOSとPFOAの中間体(PFOA類)の定量にはPFOAのピーク面積を二次標準として用いた。

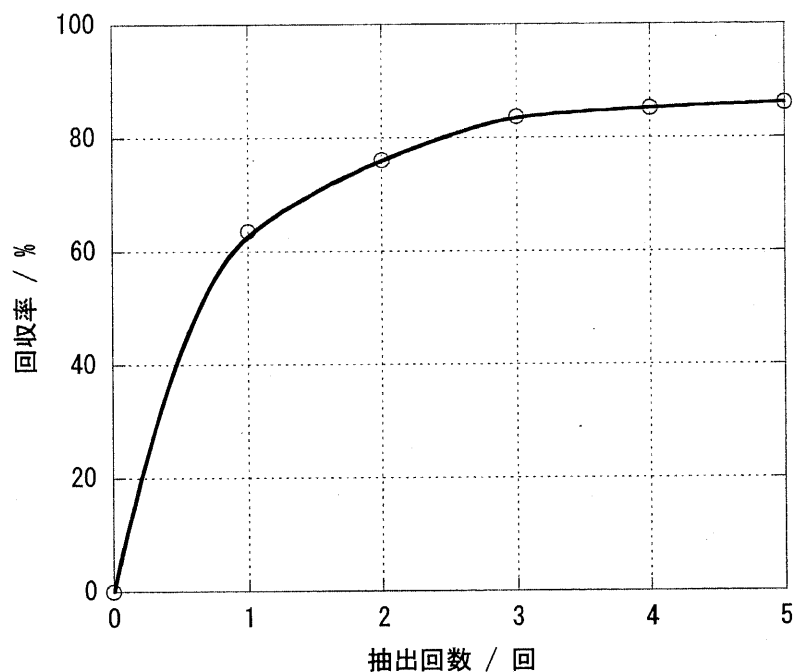


Fig. 3-2 抽出回数と回収率の関係

3.3.3 水性膜泡消火薬剤

3.3.3.1 粉じん分析

Fig. 3-3 に 600℃、空気条件下での生成粉じんの LC-MS スペクトル (TIC) を示す。粉じん中からは炭化水素由来の多環芳香族と PFOS、PFOA およびそれらの中間体と考えられるスペクトルが確認された。PFOS および PFOA の定量には第二章で作成した検量線を用いた。

Fig. 3-4 に 400～1000℃における粉じん中に含まれる PFOS、PFOA および PFOS 類、PFOA 類の生成量を示す。

燃焼により生じた粉じん中から PFOS、PFOA などが確認された。昇温に伴い PFOS の生成量が減少し、一方で PFOA の生成量が増加する傾向が確認された。このことから水性膜泡消火薬剤から燃焼によって粉じんとして大気に PFOS および PFOA を放出する可能性が示唆された。

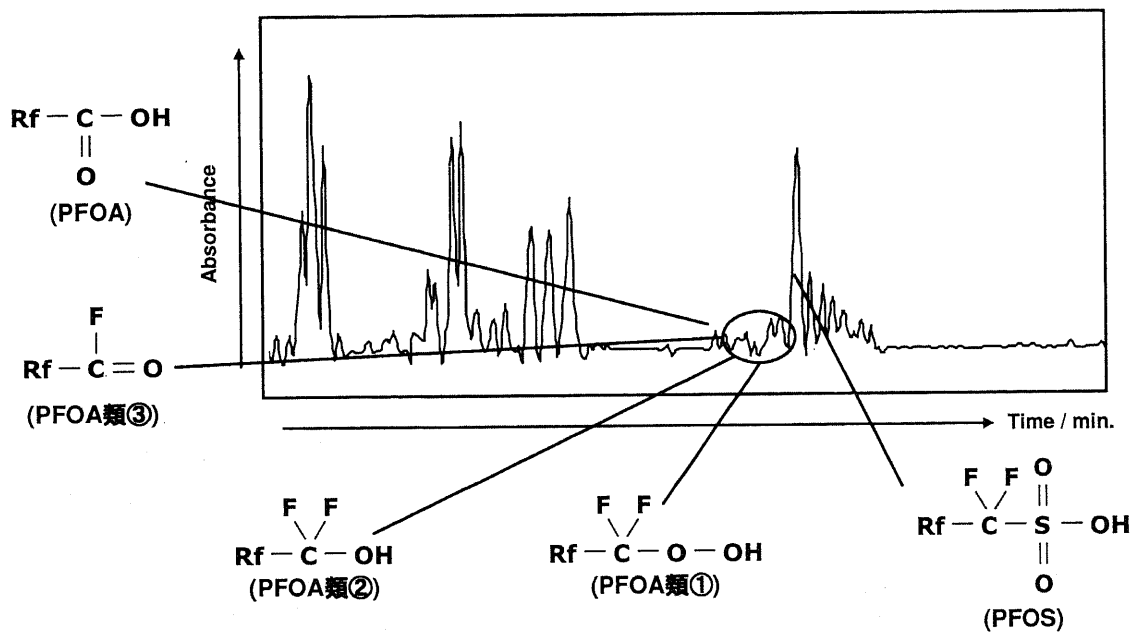


Fig. 3-3 LC-MS スペクトル (TIC)

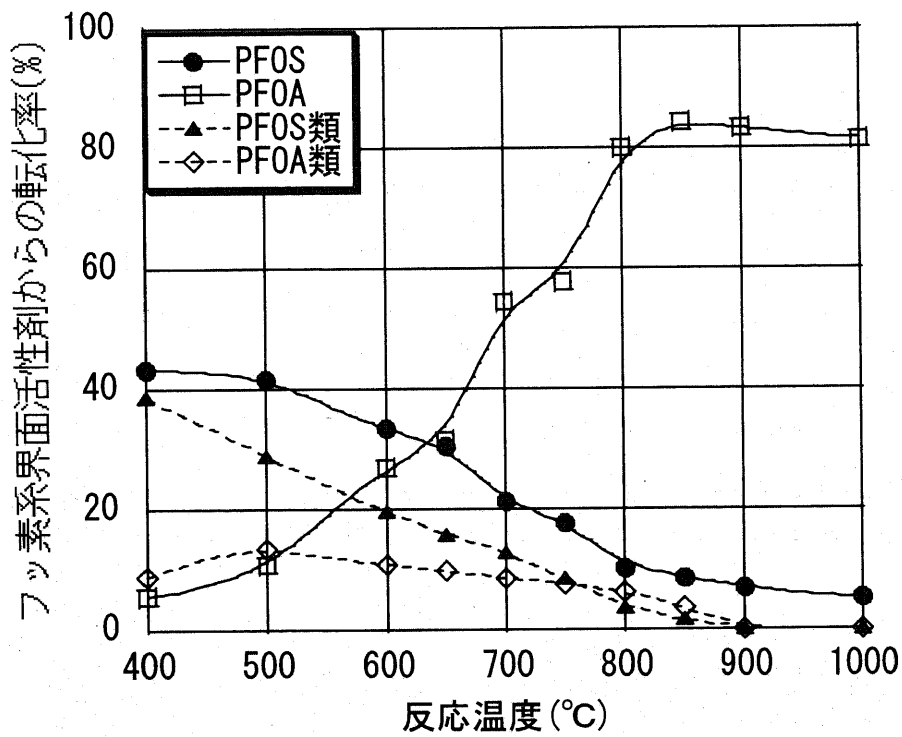


Fig. 3-4 PFOS 等への転化率 (水性膜泡消火薬剤)

3.3.3.2 生成ガス分析

Fig. 3-5 に 600°C、空気条件下での生成ガスの GC-MS スペクトル (TIC) を示す。生成ガスからはホルムアルデヒド等の炭化水素の未燃酸化物および二酸化硫黄が得られた。Table 3-4 に生じたフッ化水素と二酸化水素の生成量について示す。

燃焼により生じた生成ガス中からフッ化水素や二酸化硫黄などの有害物質の生成が確認され、昇温に伴い生成量が増加する傾向が確認された。

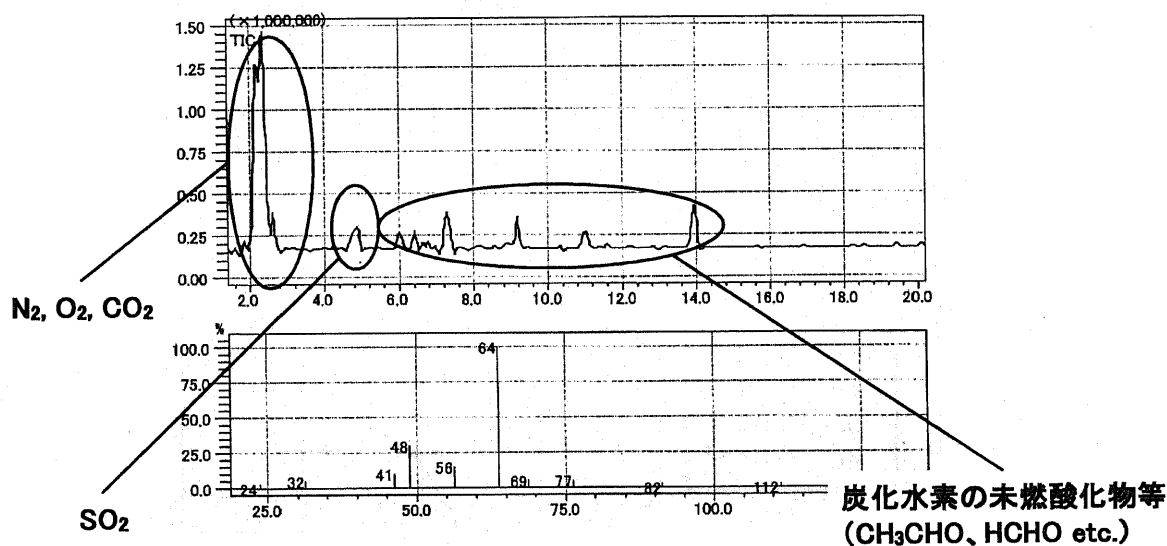


Fig. 3-5 GC-MS スペクトル (TIC)

Table 3-3 二酸化硫黄およびフッ化水素生成量 (水性膜泡消火薬剤)

	400°C	500°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	1000°C
CaF ₂	×	○	○	○	○	○	○	0.22 mg	0.25 mg	0.27 mg
SO ₂	—	6.2 ppm	23.9 ppm	29.7 ppm	56.6 ppm	58.4 ppm	83.0 ppm	90.5 ppm	90.8 ppm	91.2 ppm

3.3.4 モデル物質混合物

3.3.4.1 粉じん分析

Fig. 3-6 に 400～1000℃ における粉じん中に含まれる PFOS、PFOA および PFOS 類、PFOA 類の生成量を示す。

水性膜泡消火薬剤の燃焼時と同様に生じた粉じん中から PFOS、PFOA などが確認された。昇温に伴い PFOS の生成量が減少し、一方で PFOA の生成量が増加する傾向が確認された。このことからフッ素系界面活性剤が燃焼によって PFOS および PFOA の発生が確認され、水性膜泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤が大気へ PFOS および PFOA を放出する原因物質であることが明らかになった。

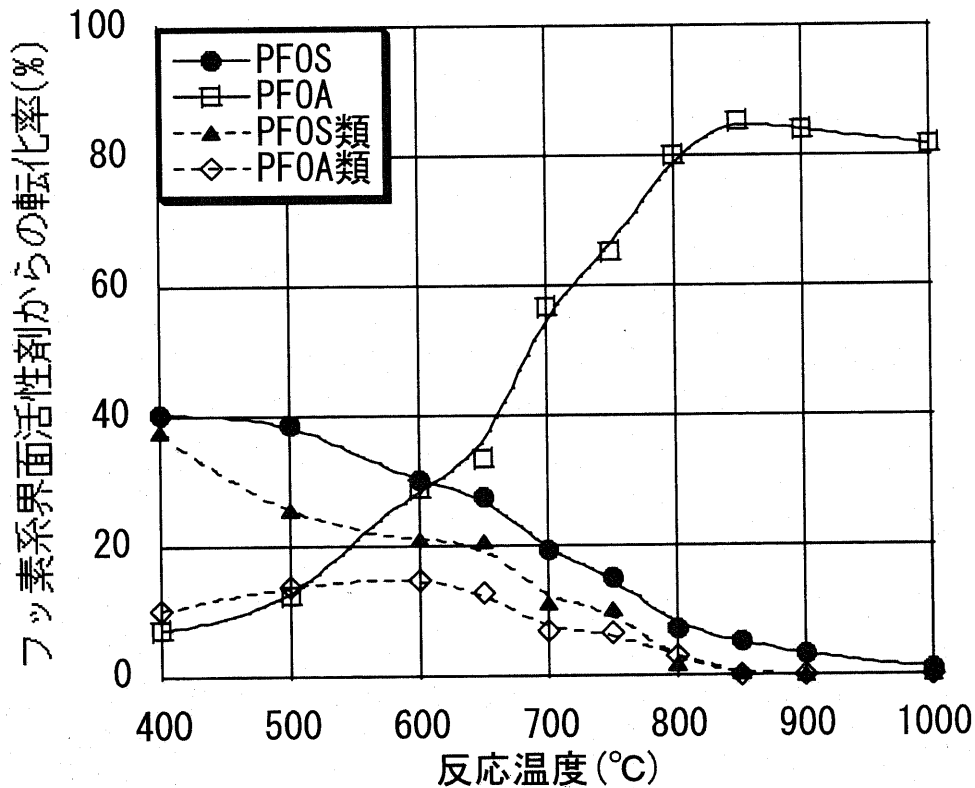


Fig. 3-6 PFOS 等への転化率 (モデル物質混合物)

3.3.4.2 生成ガス分析

Table 3-5 に生じたフッ化水素と二酸化水素の生成量について示す。

水性膜泡消火薬剤の燃焼時と同様に生じた生成ガス中からフッ化水素や二酸化硫黄などの有害物質の生成が確認され、昇温に伴い生成量が増加する傾向が確認された。

Table 3-4 二酸化硫黄およびフッ化水素生成量（モデル物質混合物）

	400°C	500°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	1000°C
CaF ₂	x	○	○	○	0.14 mg	0.16 mg	0.23 mg	0.26 mg	0.27 mg	0.28 mg
SO ₂	—	6.8 ppm	25.4 ppm	31.5 ppm	58.1 ppm	61.7 ppm	83.2 ppm	90.8 ppm	93.3 ppm	95.1 ppm

3.3.5 モデル物質

3.3.5.1 粉じん分析

Fig. 3-7 に 400～1000°C における粉じん中に含まれる PFOS、PFOA および PFOA 類の生成量を示す。

これまでと同様に粉じん中からは PFOS および PFOA が得られた。しかし、PFOA の生成量は少なく、一方で PFOA 類（PFOA 類①～③）が多く生成する傾向が得られた。また、昇温に伴い PFOS の現象は確認されたが、PFOA の増加はほとんど見られず PFOA 類③の増加が確認された。このことから PFOS から PFOA への転化に際して共存物質の影響があると考えられ、またフッ素系界面活性剤から PFOS および PFOA への転化の可能性と PFOS を経由して PFOA へと転化する経路の存在が示唆された。

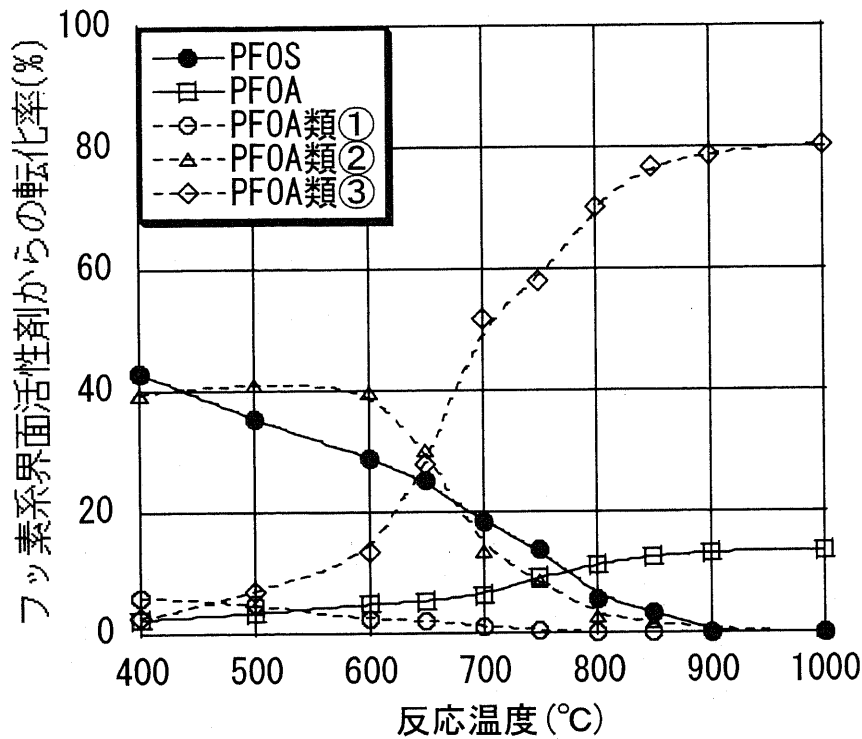


Fig. 3-7 PFOS 等への転化率 (モデル物質単体)

3.3.5.2 生成ガス分析

Table 3-6 に生じたフッ化水素と二酸化水素の生成量について示す。

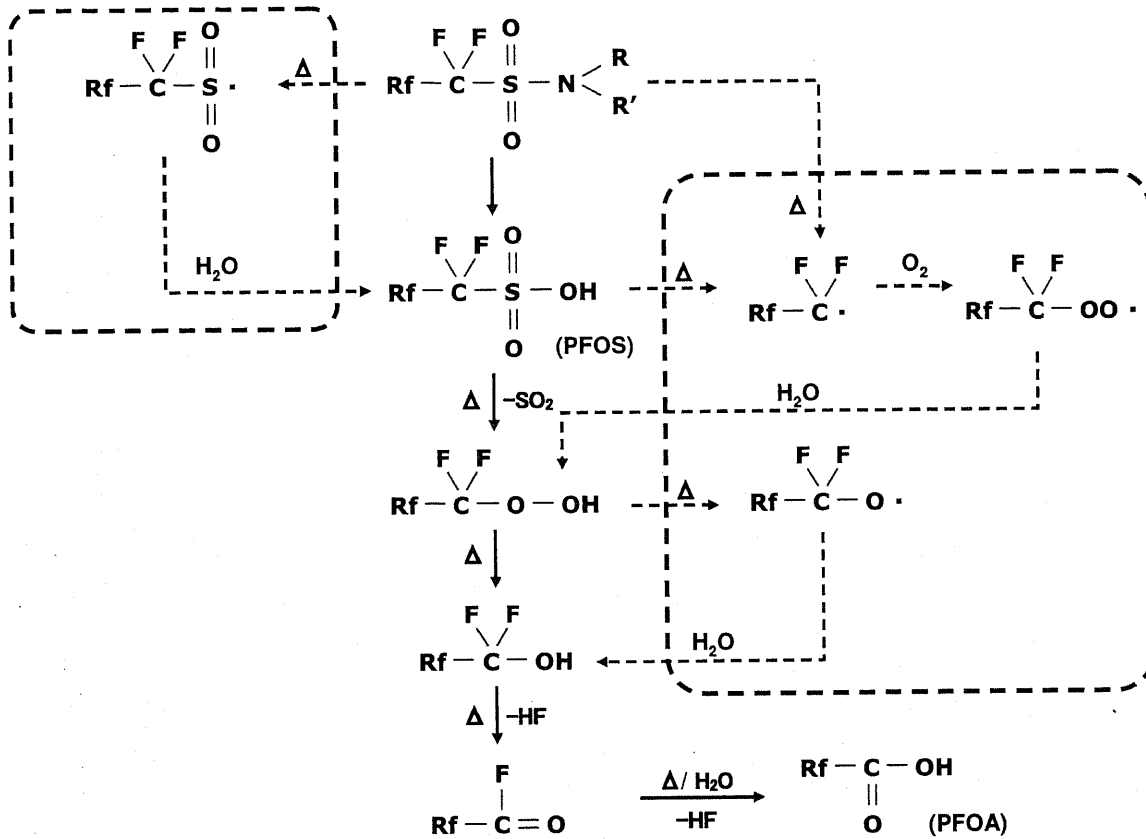
これまでと同様に生じた生成ガス中からフッ化水素や二酸化硫黄などの有害物質の生成が確認され、昇温に伴い生成量が増加する傾向が確認された。また発生するフッ化水素および二酸化硫黄はモデル物質もしくは PFOS から PFOA へ転化する際に生じると考えられる。しかし、全体的な生成量は少ないことから PFOA へ転化に際して共存物質の影響があると考えられる。

Table 3-5 二酸化硫黄およびフッ化水素生成量 (モデル物質単体)

	400°C	500°C	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	1000°C
CaF ₂	x	x	x	x	○	○	○	0.10 mg	0.14 mg	0.15mg
SO ₂	44.6 ppm	50.7 ppm	60.9 ppm	67.8 ppm	75.2 ppm	82.2 ppm	87.7 ppm	92.0 ppm	95.8 ppm	97.2 ppm

3.4 反応機構の推定

Scheme 3-1 にフッ素系界面活性剤から PFOS および PFOA の発生機構の予想図を示す。David らはパーフルオロポリマーの熱分解は共存する酸素および水蒸気の影響を受けるとした^[7]。熱分解によってフッ素系界面活性剤の炭化水素基は二酸化炭素、水蒸気となり PFOS および PFOA 中間生成物が生成する。また生成した PFOS からも熱分解により二酸化硫黄が外れ、PFOA 中間生成物が形成され共存する酸素および水蒸気によって末端のフッ素がフッ化水素として取り除かれ、PFOA へと転化されると考えられる。フッ素系界面活性剤と炭化水素系界面活性剤の混合物の燃焼では炭化水素の燃焼により生じた水蒸気が、フッ素系界面活性剤のみでもパーフルオロオクタン基に結合している炭化水素基の燃焼により生じた水蒸気が PFOA の形成に影響を与えていると考えられる。一方、PFOS のみの場合では水蒸気が形成されず、反応がそれ以上進行しなかったと考えられる。



Scheme3-1 フッ素系界面活性剤からの PFOS、PFOA 発生経路

3.5 結論

石油火災時に用いられる水成膜泡消火薬剤の燃焼生成物の検討を行うため、固定床流通系反応装置を用いて燃焼実験を行った。その結果、水成膜泡消火薬剤から生じた粉じん中からは多環芳香族だけではなく PFOS、PFOA およびそれらの関連物質が多く検出された。また生成ガス中からは二酸化硫黄およびフッ化水素など環境汚染物質が検出された。これらのことから水成膜泡消火薬剤は石油火災を効率的に消火することができる一方で人体・環境に有害な化学物質を放出する可能性が示唆された。現在、世界規模での PFOS を始めとする PFCs の拡散が問題視されており、その排出源の特定が課題となっているが、水成膜泡消火薬剤がその原因物質のひとつと成り得ることが明らかになった。

3.6 文献

- [1] K. Sasaki, K. Harada, N. Saito, T. Tsutsui, S. Nakanishi, H. Tsuzuki, A. Koizumi : Impacts of Air-borne Perfluorooctane Sulfonate on the Human Body Burden and the Ecological System, *Bullitin of Environmental Contamination and Toxicology*, **71(2)**, p.408-413(2003)
- [2] 玉置明宏、田邊紀子、米森重明 : Combustion Gas Analysis of Ethylene-tetrafluoroethylene Copolymer, 旭硝子(株)研究報告書 (2006)
- [3] N. Saito, K. Harada, K. Inoue, K. Sasaki, T. Yoshinaga, S. Inoue, A. Koizumi : Perflurooctane and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface waters in Japan, *J. Occup. Health.*, **46(1)**, p.49-59 (2004)
- [4] 高柳学、今中努志、臼井淳、赤谷健次、小川茂 : 固相抽出法による PFOS の分析、第 14 回環境化学討論会要旨集、p.566-567 (2005)
- [5] 佐々木和明、齋藤憲光 : LC/MS による環境中の Perfluorooctane Sulfonate(PFOS)の分析、第 20 回環境科学セミナー要旨集、p.101-103 (2003)
- [6] 加藤虎郎著 : 標準定量分析法、丸善株式会社 (1932)
- [7] David A. Ellis, Scott A. Mabury, JonathanW. Martin, Derek C. G. Muir : Thermolysis of fluoropolymers as potential source of halogenated organic acids in the environment, *NATURE*, **412**, p.321-324 (2001)