

農業環境における PFAS について

殷 熙洙¹・山崎絵理子²・谷保佐知³・山下信義³

PFAS in agricultural environments

Heesoo EUN¹, Eriko YAMAZAKI², Sachi TANIYASU³ and Nobuyoshi YAMASHITA³

1. はじめに

1938年にロイ J. プランケット博士 (Ebnesajjad, 2013) によってテフロンが偶然化学合成されて以来、ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) は、その化学的安定性と優れた特性からあらゆる分野へ多目的で使われてきた。しかし、科学の進歩に伴い、LC-MS/MS などの機器分析技術を使用した化学物質の超微量分析が可能となり、有機フッ素化合物の負の影響が明らかとなってきたが、これらの代替物質関連製品の生産や使用は現在まで続いている (Ruan et al., 2022)。近年、PFAS の難分解性の性質から「永遠に残る化学物質 (フォーエバー・ケミカル)」と呼ばれ、一般的な言葉になった。今後このような難題である PFAS とどのように付き合いながら、生きて行くのが人類のこれから課題である。

現在、水中の PFAS 問題に世界が直面しており、それゆえに EU の欧州食品安全機関 (EFSA) は食品による PFAS の人体への影響解明への取組みにいち早く着手し、リスクの評価及び耐容週間摂取量 (TWI) の設定を終えている。つまり、PFAS に対する懸念は水から食品まで拡大される状況の中、土壌中の PFAS の実態把握のための分析需要は世界的に急増している。

一方、欧州食品安全機関 (EFSA) の食品中の PFAS の残留量に関連するヒトの健康へのリスクに関する科学的意見書 (2020 年) によると農産物摂取によるヒトへの PFAS の暴露影響は極めて少ないことが予測される。しかし、欧米人と異なる食習慣を有する日本人は多様な農産物を摂取することから、欧米人の食品中の PFAS 知見やリスク評価をそのまま受け入れ難い。一方、国内の農業環境 (農用地土壌、農業用水) やその場で生産された農産物に対する研究事例や報告が極めて少ない。そのため、国内の農業環境における PFAS の残留量の把握とそ

の場で生産されている農産物中の PFAS の残留量を把握することが急務である。これらに加えて、農業環境と農産物に残存する PFAS 分子種の特定、さらに、PFAS の残留量や形態について予測可能な相関関係に関する知見が強く求められている。つまり、PFOS 及び PFOA を含む PFAS の懸念から農産物の安全性を確保し、かつ安定な農産物の生産環境を維持することが急務である。

2. 農業環境における PFAS

農業環境やその場で栽培される農作物における PFAS の実態に関する知見は国内外において極めて少ない。特に、PFAS が多様、多数の化学種の群であるため、これらの物理化学特性は幅広く、環境中で多様な形態で存在し、その全貌は未知である。PFAS は大気や水などを介し、全球に移動することから、農業環境にもその影響を及ぼすと考えられる。そのため、Fig. 1 に示すように大気 (粒子・ガス) や雨に含まれている PFAS が農作物の

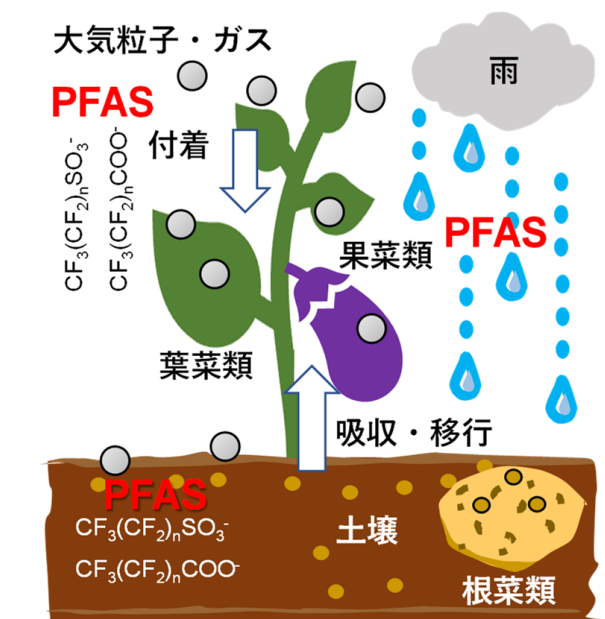


Fig. 1 農業環境における PFAS.

¹ 農業・食品産業技術総合研究機構 基盤技術研究本部 高度分析研究センター. Corresponding author. 殷 熙洙

² 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 有機組成標準研究グループ

³ 産業技術総合研究所 環境創生研究部門 環境計測技術研究グループ
2024 年 1 月 31 日受稿 2024 年 2 月 19 日受理

栽培期間中に吸収、移行、吸着する可能性がある。また、大気や雨から PFAS は農用地土壌に吸着、蓄積、また雨や農用水を介して、地下への移行を繰り返しながら、その場で栽培される農作物に影響を及ぼすことが予想される。すなわち、農作物は栽培期間中の大気、雨、栽培土壌に含まれている PFAS の影響を総合的に受けることになる。従って、農作物を栽培する農業環境中の大気、雨、土壌、さらに農用水中の PFAS 分析種やその濃度の実態を知ることは食の安全性の確保のために極めて重要な課題である。

3. 農用地土壌中の PFAS

日本における土壌は 381 種に分類されている (小原ら, 2011)。その中で、黒ボク土は主に北海道南部、東北北部、関東、九州の広範囲で分布しているが、世界的には稀少な土壌であり、その分布は全陸域の 1% 未満にすぎない (日本土壌インベントリー <https://soil-inventory.rad.naro.go.jp/explain/D.html>)。黒ボク土は土壌の有機物含量、つまり総炭素含量が高く、保水性や透水性が高く、土の硬さが低いため、耕起が容易であることから日本では農用地として 132 万 ha (2010 年調査) が利用されている。

従来、ライシメーターに基づいて PFAS の蓄積と分布が報告されているが (Gellrich et al., 2012 など)、日本では幅広い地域において農用地土壌として利用されている黒ボク土における PFAS に関する知見がない。さらに、炭素の数が短鎖の PFAS は長鎖の PFAS よりも水溶性が高いため (Ahrens et al., 2010 など)、水田で水を介して移動性が高くなり、地下水系への溶出が促進されることが予想される。

そこで PFAS の移動度、溶出挙動、および鎖長さや官能基との関連性について、水田ライシメーターにおける土壌中 PFAS の特性を調べた (Eun et al., 2022)。水田における様々な PFAS の土壌中の挙動を詳しく調べることは、日本の農業環境における PFAS の実態を理解するために不可欠である。試験には、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) が $702,885 \text{ ng L}^{-1}$ であり、ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) が $395,909 \text{ ng L}^{-1}$ と高濃度である試験水を用いて実施した。パーフルオロアルカンスルホン酸 (PFSA)、ペルフルオロオクタンスルホンアミド (FOSA)、ペルフルオロオクタンスルホンアミドアセテート (FOSAA) 濃度の合計 ($\Sigma \text{PFSA} + \text{FOSA} + \text{FOSAA}$) とパーフルオロアルキルカルボン酸 (PFCA) 濃度 (ΣPFCA) は、それぞれ全 PFAS 濃度 (ΣPFAS) の 95% と 5% を占めた。特に、総 PFAS (ΣPFAS) の組成中に PFHxS (約 59%) と PFOS (約 33%) であった。一方、灌漑用水道水中の $\Sigma \text{PFSA} + \text{FOSA} + \text{FOSAA}$ (3512 ng L^{-1}) と ΣPFCA (4121 ng L^{-1}) は、それぞれ 46% と 54% を占めた。PFHxS, PFOS, PFOA, PFBA が支配的な PFAS で、それぞれ ΣPFAS の 23%, 16%, 15%, 11% を占めた。灌漑に使用された水道水

中の PFAS 濃度は、以前の報告 (Tan et al., 2017 など) にあるように、日本の他の場所で採取されたものと同程度であった。

ライシメーターの実験前後の土壌コアにおける PFAS の深さ分布から、ライシメーターに模擬汚染水を散布した後、深さによって表層から深さ 45 cm の層まで PFSA が残留していることがわかった。試験前の土壌では、PFCA の濃度は PFSA の 5 ~ 6 倍であった。PFAS を含む模擬汚染水灌漑により、ライシメーターの土壌中の PFAS のバランスは大きく変化した。PFSA は PFCA よりもはるかに高い濃度で土壌に変化した。特に、試験用汚染水の主成分である PFHxS (C6) と PFOS (C8) は、ほとんどが黒ボク土層 (0 ~ 35 cm) の土壌層に取り込まれた。(Fig. 2) PFHxS と PFOS の濃度が上昇したのは、高濃度の PFHxS と PFOS が主に PFAS を含む灌漑由来であったためである。水田土壌中の残留 PFSA は、灌漑水中の PFSA 成分に依存する。

さらに、PFSA, FOSA, FOSAA の長い鎖も表層に捕捉されているようであるが、PFBA や PFPeA のような短い鎖 ($C \leq 4$) は有意な変動を示さなかった。PFSA は PFCA よりも炭素鎖数の影響を受けやすい。炭素鎖数が 10 を超えると、カルボン酸の濃度も中層または下層で低下した。

ライシメーターの土壌コアと比較して、カルボン酸は土壌中よりもむしろ水中に留まる傾向があり、これはその官能基と関連している可能性がある。例えば、PFHxS の水溶性は約 $1.49 \times 10^{-6} \sim 5.69 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ である。さらに、土壌上層の総炭素含量が下層 (2 ~ 3%) よりも高かった (約 4%)。したがって、PFHxS は上層の比較的総炭素含量の高い土壌粒子に強く吸収されたと考えられる。実際、中鎖および長鎖の PFSA は、その水溶性と土壌の総炭素含量特性により、上層の土壌に留まった。対照的に、短鎖 PFSA は比較的高い水溶性を持つため、これらの物質の移動は、土壌の総炭素含量ではなく、主に土壌水の移動によって制御される。

黒ボク土の全炭素含有量が高いことは広く知られている。その中でも淡色黒ボク土は、一般的な黒ボク土よりも全炭素含量が高い土壌である。稲作用の水田では、農家による土壌管理のために、有機肥料として稲わらと家畜ふん尿を毎年混合して土壌にすき込む施肥が一般的である。その際、表層の水田土壌 (深さ約 30 cm) を耕運機で数回攪拌して均一にする。そのため、水田土壌の表層から深さ約 30 cm までの総炭素含有量は、その下の土壌層よりも高かった。つまり、黒ボク土の水田表層はもともと全炭素含量が高いが、有機肥料の追加投入により、表層 (深さ約 30 cm) の全炭素含量は年々増加している。そのため、PFSA は炭素含有量の高い土壌の上層に強く吸着している可能性がある。さらに、PFSA は PFCA よりも水溶性が低いため、土壌に吸着しやすく、土壌上層に長期間残留する。Stahl et al. (2013) は、PFOA は土壌を通過する水によって急速に移動したが、PFOS は水

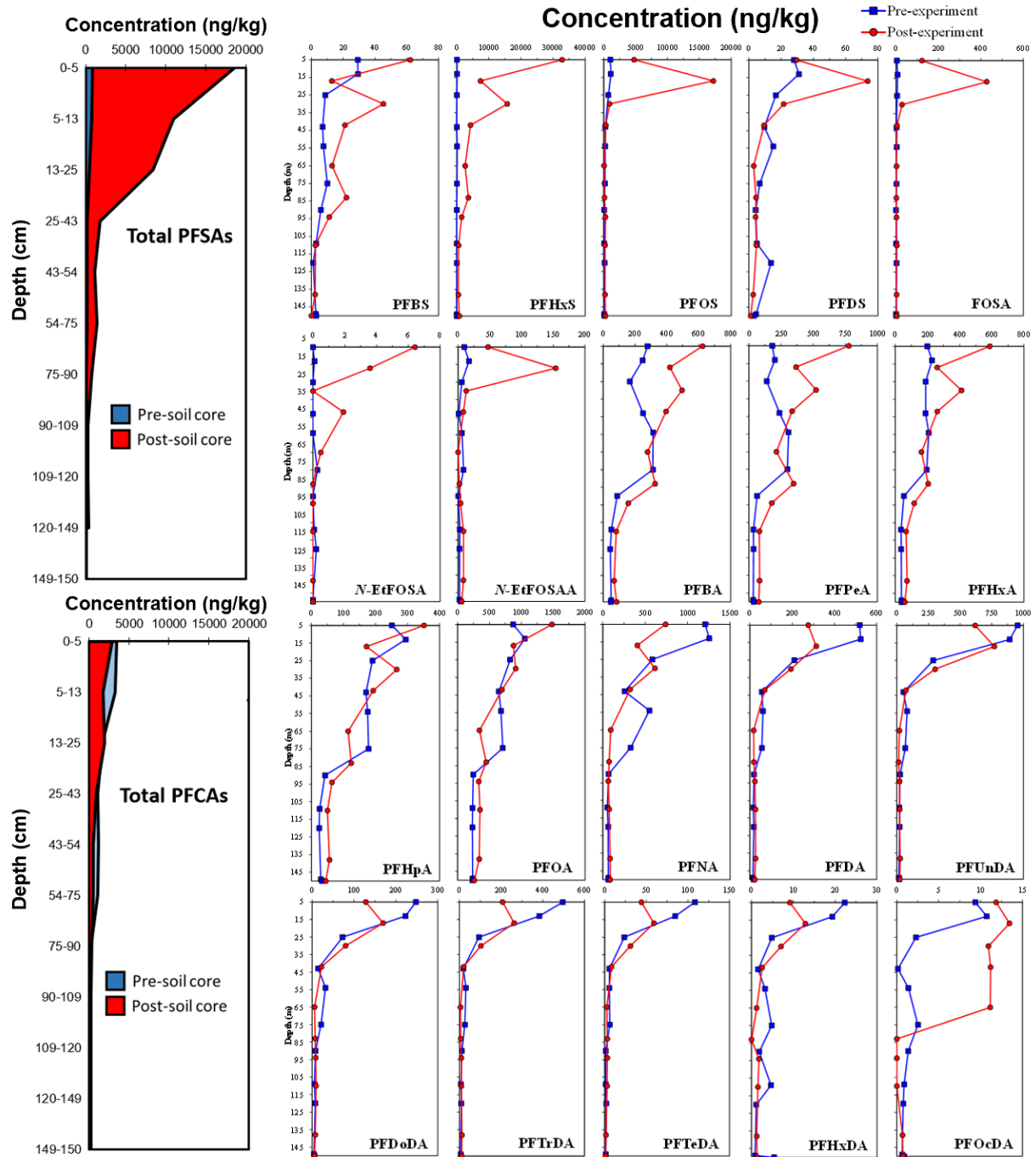


Fig. 2 実験前後の水田ライシメータ土壌コア中の PFAS 濃度 (ng kg⁻¹).

田ライシメータ実験において浸出液中をはるかにゆっくりと移動したと報告している。したがって、水田における PFAS の移動挙動は、カルボン酸やスルホン酸などの官能基と関連している。

総合的に判断すると、淡色黒ボク土や炭素含有量の多い黒ボク土であっても、直下の水の動きに応じて土壌を通過しながら地下水へ移行する可能性があることが示された。

我々の知る限り、この研究は黒ボク土を含む水田土壌における PFAS の分布に関する日本初の研究である。そ

の結果、水田土壌中の PFAS の分布は、水中での移動と土壌への吸着に影響されていることが示された。なかでも、模擬汚染水 (Σ PFAS=1,185,719 ng L⁻¹) の主成分である PFHxS (C6) と PFOS (C8) は、淡色黒ボク土 (0-35 cm) の土壌層に多く捕捉された。PFAS の分布は、土壌の総炭素含有量などの土壌特性に依存する可能性がある。特に、PFASs は炭素含有量の高い土壌の上層に強く吸着している可能性がある。PFASs は PFCAs に比べて水溶性が低いため、土壌に吸着しやすく、土壌上層に長く残留する。しかし、PFAS の個々の化学的性質が異な

るため、水中での拡散と土壌への吸着・脱着の影響を個別に特定することは困難であった。これには、水田ライシメーターで分析した土壌層ごとに異なる水溶性と炭素含有量が含まれる。興味深いことに、PFSAはPFCAよりも炭素鎖数の影響を受けやすい。水田におけるPFASの分布と溶出を理解し、これらの物質による人体への悪影響を軽減するためには、さらなる研究が必要である。

4. 水田における稲体中のPFAS

コメはアジアで最も重要な作物であり、主食である。世界中で35億人以上が毎日米を消費している。しかし、コメにおけるPFASとその生物濃縮性はまだ検証されていない。そこで、同じ黒ボク土（火山灰土壌）の水田でインディカ米（カサラス）とジャポニカ米（コシヒカリ）を栽培し、大気、雨水、灌漑水、土壌、稲について分析し、32種類のPFASの実態を調べた（Yamazaki et al., 2023）。

ジャポニカ米「コシヒカリ」は日本を代表する品種であり、食味が良いことから日本のほとんどの地域で栽培されている。しかし、根系が弱く、宿根に対する抵抗性が低い。そのため、インドの陸稲品種であるインディカ種の「カサラート」が育種に用いられることが多い。

米の栽培期間中にモニターされた粒子状物質（PM）中では、PFOSよりも短い鎖（ $< C8$ ）のパーフルオロスルホン酸（PFSA）は検出されなかった。PFOSはPM >10 のサンプルでは検出されなかったが、PM $2.5-10$ 、PM $1.0-2.5$ 、およびPM <1.0 のサンプルでは検出された。しかし、パーフルオロアルキルカルボン酸（PFCAs）のうち、C4-C12は常に検出された。栽培環境は主にPFCAsで検出され、PFSAはほとんど検出されなかった。合計浮遊粒子量（TSP）の質量濃度（4つの粒子サイズの合計を総採取空気量で除したものは、 $7 \mu\text{g m}^{-3}$ （7月）から $30 \mu\text{g m}^{-3}$ （9月）までの範囲で、平均濃度は $18 \mu\text{g m}^{-3}$ であった。これは最近の同じ都市での夏と秋の季節中に報告されたものと類似している（中央値濃度： $23 \mu\text{g m}^{-3}$ ）（Lin et al., 2020）。

ガス相サンプルにおいて、7つのフルオロテロマーアルコール（FTOHs）は、6:2 FTOH（ $53-168 \text{ pg m}^{-3}$ ）および8:2 FTOH（ $23-64 \text{ pg m}^{-3}$ ）を除いて、すべて検出限界以下であった。TSP中の $\Sigma 32\text{PFAS}$ 濃度は、 11 pg m^{-3} （5月および6月）から 16 pg m^{-3} （9月）までの範囲であった。ガス相サンプルでは、6:2および8:2 FTOHのみが検出され、6:2 FTOHの濃度が8:2 FTOHの濃度の2-3倍高く、濃度は $23-64 \text{ pg m}^{-3}$ であった。2006年と2007年に日本で行われた2つの研究では、8:2 FTOHの濃度が常に6:2 FTOHの濃度よりも高かったと報告されていた（Lin et al., 2020）。2000年の全世界での段階的廃止の発表の後、メーカーはPFOAとその前駆体である8:2 FTOHを排除する方向で作業するために、6:2 FTOHを選択された原料として使用した（Oono

et al., 2008a; 2008b）。PM中で最も豊富な化合物は6:2 FTUCAで、濃度は $1.0-2.8 \text{ pg m}^{-3}$ の範囲であった（各粒子サイズの合計）。PFHxAも同程度のレベルで検出された（ $0.82-2.6 \text{ pg m}^{-3}$ ）、これは6:2 FTOHおよびその主要な分解生成物である6:2 FTUCAおよびPFHxAの分解に帰因する可能性がある（Liu et al., 2010）。ペルフルオロノナン酸（PFNA）はTSP中で $1.3-2.6 \text{ pg m}^{-3}$ の範囲で2番目に豊富なPFASであり、 $\Sigma 32\text{PFAS}$ の7.8-17%を占め、土壌サンプルの高濃度に対応していると考えられた。HFPO-DAは新興PFASとして分類されており、PMでの研究はまだ十分に行われていない。以前の2つの研究のみが、日本でのTSP濃度を $0.18-22 \text{ pg m}^{-3}$ （Lin et al., 2020）および $0.16-0.19 \text{ pg m}^{-3}$ （Wu et al., 2021）の範囲で報告しており、これは現在の研究と一致している（ $0.92-2.2 \text{ pg m}^{-3}$ ）。米の栽培期間中には、短鎖のPFSA（C4, C6, C7）はPM中で検出されていないが、それとは対照的に、C4-C12のPFCAsは常にPM中で検出され、野外環境がPFCAsの漏れと蓄積を助長している可能性が示唆された。

一方、雨水中の32種類の総PFAS（ $\Sigma 32\text{PFAS}$ ）は $8.9-36 \text{ ng L}^{-1}$ の範囲であった（Fig. 3）。空気サンプルとは異なり、雨水サンプルにはPFOS（ $0.09-0.41 \text{ ng L}^{-1}$ ）のようなPFSAの他に、短鎖の化合物であるパーフルオロブタンスルホン酸（PFBS, $0.03-0.16 \text{ ng L}^{-1}$ ）およびパーフルオロヘキサスルホン酸（PFHxS, $< 0.05-0.36 \text{ ng L}^{-1}$ ）も含まれていた。逆に、PFOA（ $0.44-1.84 \text{ ng L}^{-1}$ ）よりも検出されたほとんどのPFCAs、特に短鎖の化合物は比較的に高濃度であった。パーフルオロ酪酸（PFBA, $1.36-9.74 \text{ ng L}^{-1}$ ）、パーフルオロペンタン酸（PFPeA, $0.99-7.36 \text{ ng L}^{-1}$ ）、およびパーフルオロヘキササン酸（PFHxA, $0.87-7.95 \text{ ng L}^{-1}$ ）の濃度が高かった。雨水中の $\Sigma 32\text{PFAS}$ の濃度は8.9から 36 ng L^{-1} の範囲で、平均は 22 ng L^{-1} であった。これらの短い鎖のPFASの平均濃度は $\Sigma 32\text{PFAS}$ の77%を占めている。いくつかの国での降水試料で短鎖のPFASが優位に存在していることから、短鎖のPFASが世界的に大気中に普遍的に分布していると考えられる。HFPO-DA（ $0.93-8.80 \text{ ng L}^{-1}$ ）も雨水中で主に検出された。HFPO-DAは最近、米国の降水試料で長距離の大気輸送を示唆するものであった（Pike et al., 2021）。この研究での $\Sigma 32\text{PFAS}$ のフラックスは、 $16-360 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ の範囲で、平均は $170 \text{ ng m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ であり、2006年から2008年までの同じ都市で行われた以前の研究と良好な一致を示している（Taniyasu et al., 2013）。

灌漑水中のPFASに関しては、全体的な傾向が雨水と類似していた。PFOSは 1.19 ng L^{-1} であった。短鎖のPFSAでは、PFBSとPFHxSはそれぞれ 0.68 および 0.43 ng L^{-1} であった。PFBA（ 7.41 ng L^{-1} ）、PFPeA（ 12.03 ng L^{-1} ）、PFHxA（ 12.13 ng L^{-1} ）の濃度はすべてPFOA（ 8.61 ng L^{-1} ）よりも高かった。32のPFASの中でPFHxA、PFPeA、PFOA、およびPFHpAが主要な

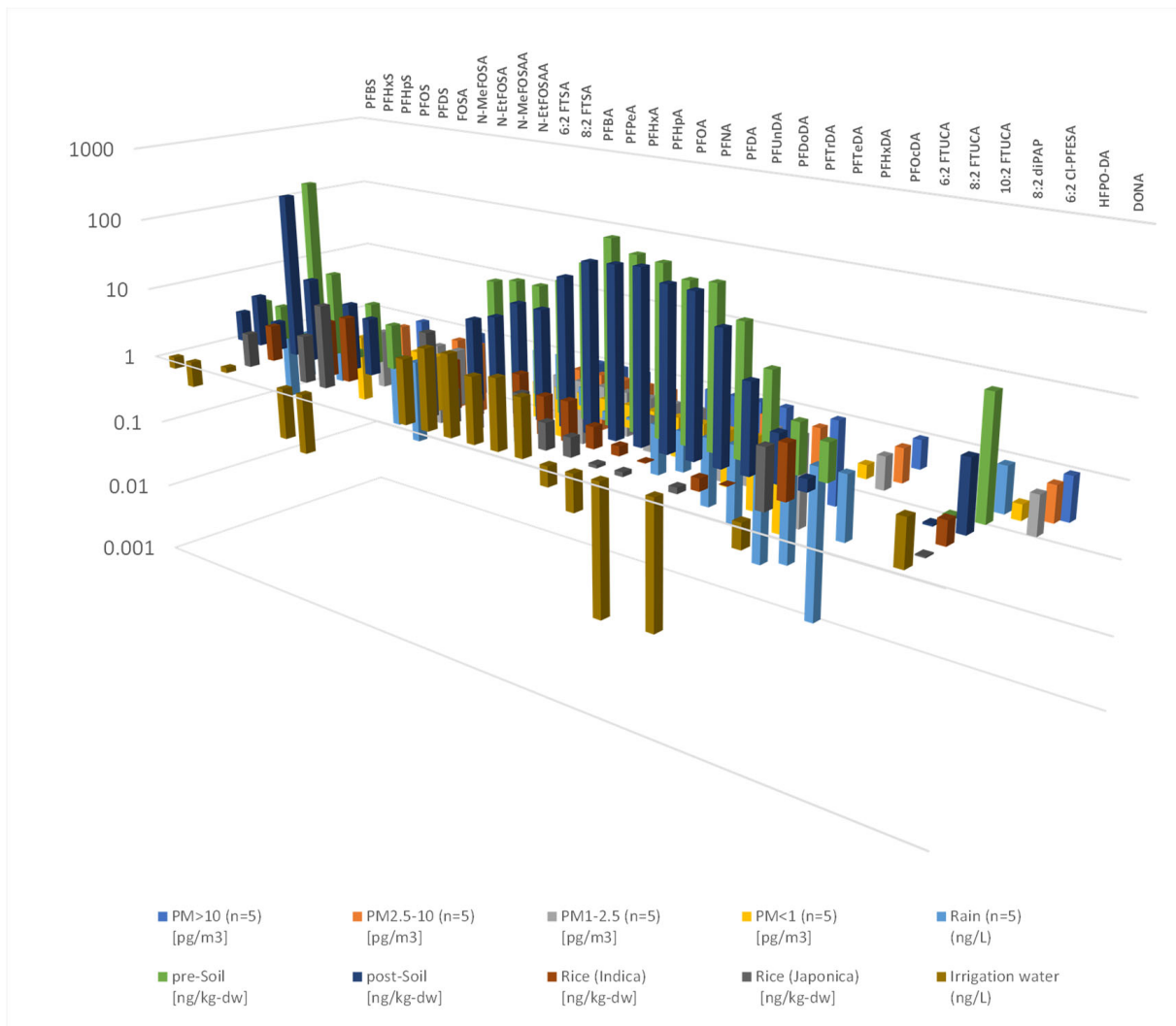


Fig. 3 インディカ米（カサラス）とジャポニカ米（コシヒカリ）栽培環境から採取した粒子状物質（PM）（ pg m^{-3} ）、雨水（ ng L^{-1} ）、灌漑用水（ ng L^{-1} ）および土壌（ $\text{ng kg}^{-1} \text{ dw}$ ）中の PFAS 濃度（対数スケール）。

PFAS を構成し、C4–C8 の PFCAs は $\Sigma 32\text{PFAS}$ の 78 % を占めていた。これは雨水の結果と一致しており、降水が灌漑水の唯一の汚染源であることを示唆している。一方で、PFHxA と同じ 5 つの完全フルオロ化炭素原子を共有する HFPO-DA は、PFOS よりも 3.2 倍高い濃度を示しており、HFPO-DA のような新興の PFAS 代替物は将来的に農業環境で注目すべき化学種であることが示唆された。

栽培土壌である黒ボク土（火山灰土壌）は、高い有機炭素含有量が特徴的であり、この研究での栽培土壌の総炭素（TC）含有量は 3.8 % であり、これは黒ボク土の典型的なものである。Lesmeister et al. (2021) による最近のレビューによれば、土壌抽出に有機溶媒を使用することは、生物蓄積因子の推定に不確実性を生じる可能性がある。

土壌では長鎖 PFAS（C8 以上）が $\Sigma 32\text{PFAS}$ の 85–95 % を占めていた。PFSAs は比較的水に不溶解であり、一

方で PFCAs（C9 未満）は非常に溶解性が高いという結果が得られた。これらの結果から、高い有機炭素含有量の栽培土壌は、PFSAs および PFCAs（C10 以上）から化合物を捕捉できる可能性がある。PFCAs は水中での溶解性が高いため、これらが地中に浸透するとこのレベルで検出された可能性がある。栽培土壌は高い全有機炭素含有量を有する PFAS 吸着性が高い火山性土壌であり、これは農地土壌の PFAS を評価するための最も重要なパラメータの 1 つである。

米は東アジアの水田で栽培されている。米はほとんどの場合（50～60 日間）、水に浸した環境で栽培されるため、PFAS の土中水中での垂直移動は重要である。PFAS の地下水への浸透は、土壌の特性（たとえば、全炭素（TC）含有量）に依存していると考えられる。なぜなら、PFAS の水中での可溶性は、主に PFAS の鎖の長さや官能基によって決まるためである。農地の土壌から地下水への PFAS の浸透は、適切な土壌タイプの場合、飲料水の安

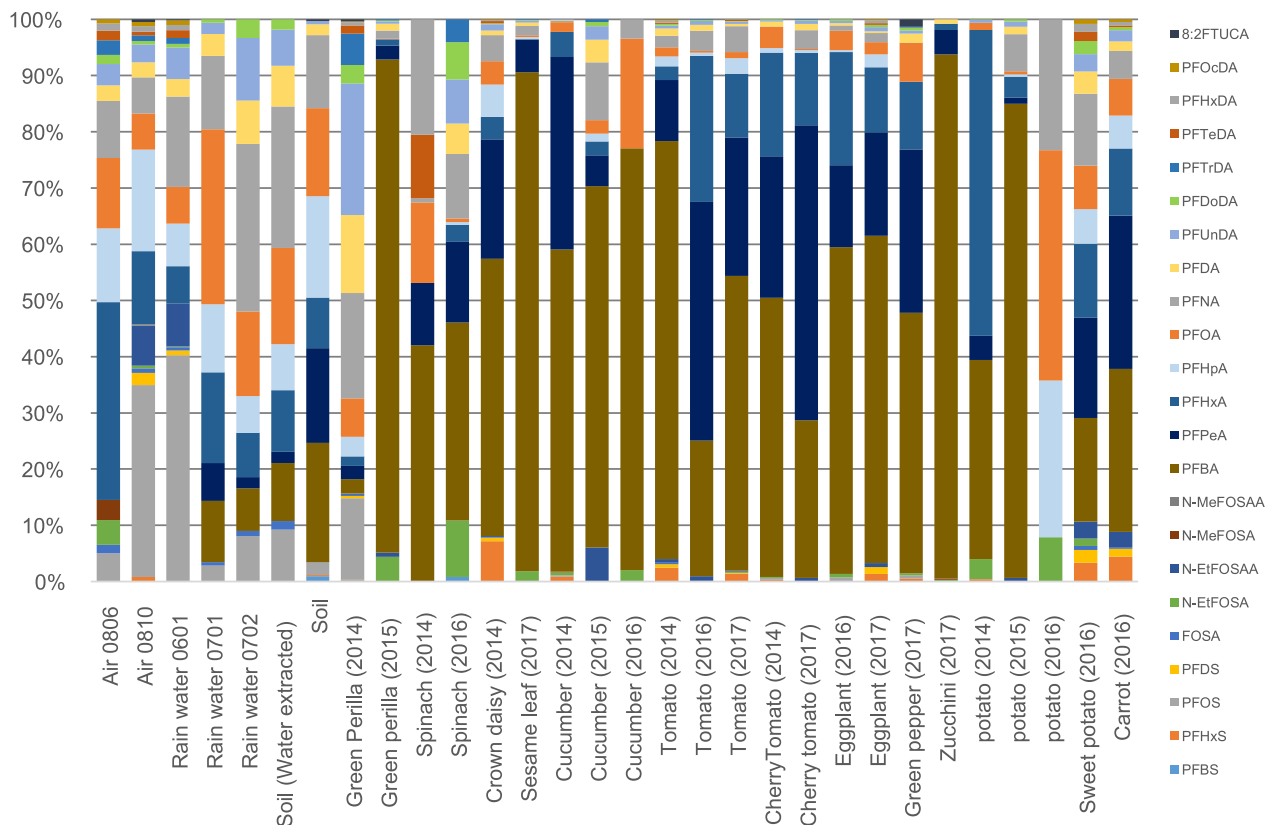


Fig. 4 栽培環境（土壌，大気，雨水）及び農作物中の PFAS 分子種の分布。

全を脅かす可能性がある。

インディカおよびジャポニカ米の白米の食用部分では、インディカの PFOS と PFOA はそれぞれ $3 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ で、ジャポニカのそれはそれぞれ $3 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ および $4 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ であった。PFHxS は白米では検出されていない ($< 1 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$) が、PFNA はインディカでは $3 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ 、ジャポニカでは $2 \text{ pg g}^{-1} \text{ dw}$ であった。一方、インディカとジャポニカの茎間の PFSA 濃度は類似していた。PFBA のレベルは、ジャポニカの穂の部分でインディカよりもわずかに高かったが、これには外穎、糠、白米が含まれる。一方で、インディカの外穎および糠で検出された長鎖 ($> \text{C}8$) PFCAs はジャポニカよりも 1.4 ~ 4 倍高かった。この研究ではインディカおよびジャポニカの白米の間には有意な差は見られなかった。

主成分分析結果からは、インディカおよびジャポニカの米の PFAS が、灌漑水を除く耕作土壌、空気 (PM)、および雨水と異なることを明示的に示していた。耕作および環境サンプルを 3 つのグループに分けられた。グループ 1 は米のサンプルと灌漑水を表し、グループ 2 は空気、雨水、土壌 (水で抽出)、およびグループ 3 は土壌 (メタノールで抽出) を表していた。水で抽出された耕作土壌サンプルおよび灌漑水中の PFAS は水溶性であり、これらは水と灌漑水で土壌から抽出され、それが稲の根による吸収と生物蓄積を経て稲に取り込まれる可能性を示した。考慮すべき点として、米は主に水没した環境で栽培されるため、水田土壌とその周囲の水の間での PFAS の

分布が米の PFAS 残留の鍵となる可能性がある。

栽培環境の大気、雨水、灌漑水、土壌と 2 つの種類の米のすべての要因を比較すると、同じ栽培環境内での米の品種と PFAS の残留の相違はなかった。栽培環境には近くに PFAS の排出源がないため、PFAS は長距離を移動して空気と雨水にさらされ、多年にわたりこれらの経路で農地に蓄積されていると考えられる。栽培地が高い炭素含有量の黒ボク土で構成されているため、大量の PFAS が土壌に蓄積され、残留している。C10 以上の PFCAs および PFCAs よりも水溶解性の低い PFASs は、土壌の上層に蓄積・残留している。

5. 畑作物中の PFAS

欧州食品安全機関 (EFSA) の食品中の PFAS の残留量に関連するヒトの健康へのリスクに関する科学的意見書 (2020 年) から農産物摂取によるヒトへの PFAS の暴露影響は極めて少ないことが知られているが、欧米人と異なる食習慣を有する日本人は多様な農産物を摂取することから、欧米の食品中の PFAS 知見によるリスク評価は適応不可能である。

そこで、3 種類の野菜 (果菜類、葉菜類、根菜類) における PFAS の分子種や濃度について調査した (Fig. 4, 5, 6) (Eun et al., 2020)。

露地栽培農作物の場合、特別な灌漑用水を供給することなく、雨水を利用して栽培するのが一般的である。

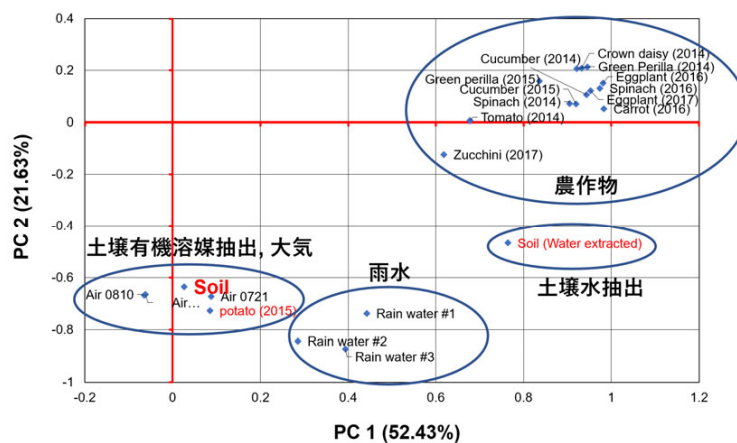


Fig. 5 畑作物とその栽培環境（土壌，大気，雨水）の主成分分析（PCA）.

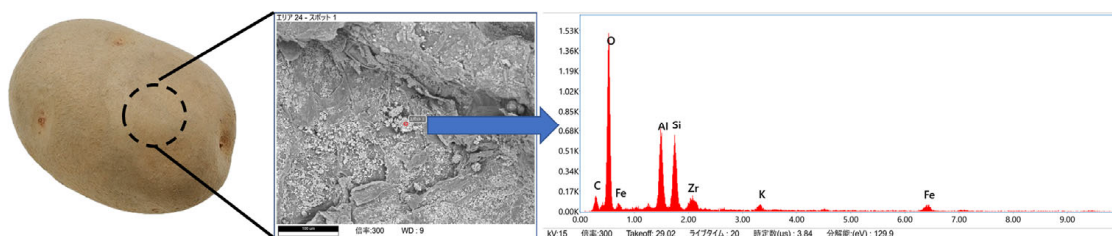


Fig. 6 洗浄済みのジャガイモ表皮（300倍）に吸着している土壌粒子の走査型電子顕微鏡写真（SEM）とエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）.

黒ボク土の体積含水率は年平均 50 ~ 60 % (Okuyama, 1988) であるため、灌漑なしでも野菜の栽培は可能である。そのため、この試験では特別な灌漑は行わなかった。つまり、灌漑源は雨水のみである。したがって、栽培環境中の PFAS は大気や雨水を介して土壌や農作物に影響を及ぼす可能性が高い。2014 年から 2017 年に栽培・収穫された栽培土壌と野菜群から検出された PFAS は、栽培土壌では主に PFASs (8.2 %) よりも PFCA (91.8 %) の影響を受けていることがわかった。栽培土壌中の PFAS の検出率は、PFNA (15.3 %) > PFBA (13.8 %) > PFHpA (12.2 %) の順であった。Ge et al. (2017) は、PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA が主にこの地域の空気粒子から検出されたと報告している。さらに、雨水から検出される主な PFAS は、PFBA, PFNA, PFOA である (Taniyasu et al., 2013) 過去、PFNA の生産は主に日本で行われており、PFNA の供給源としては、フルオロテトラマーアルコール (FTOH) 由来の分解生成物、例えば 8:2 FTOH が OH ラジカル酸化によって C5-C9 PFCA に分解することも知られている。栽培土壌は、主に大気中や雨水中の PFAS の影響を受けている可能性が高い。興味深いことに、土壌中の PFASs は、PFUnDA > PFNA > PFOS の順であり、栽培土壌中の炭素含有量が PFASs および PFCA (C10 以上) 化合物を捕捉できることを示していた。この点から、栽培土壌はより多くの PFCA が残留していることになるか、あるいは、水溶性が高い

ために地中に溶出し、このレベルで検出された可能性もある。実際、栽培土壌は総炭素含量が 3.4 % であり、これは農業土壌中の PFASs を評価する上で最も重要なパラメータである。

有機炭素含量は一般に、土壌中の PFAS 吸着に影響する支配的なパラメータとして知られており (Zhao et al., 2016), 下水汚泥や堆積物中の PFAS の吸着と相関している。このことから、長鎖 PFAS は有機炭素含有量の高い土壌に強く吸着され、水相への溶解が困難になり、植物組織への移行が制限されるようになったと推察される。栽培土壌の有機炭素 (3.4 %) が比較的水に不溶性の PFASs や長鎖 PFCA を捕捉しやすいためと考えられる。

Fig. 5 の主成分分析 (PCA) プロットでは、野菜中の PFAS が栽培土壌、大気、雨水のそれとは異なることが明確に示された。PCA プロットは、栽培と環境要因 (土壌 1 [エタノールで抽出], 大気, 雨水, 土壌 2 [水で抽出]) を分離し、野菜を 4 つのグループに分けられた。グループ 1 は栽培-環境要因 (土壌 1 [エタノールで抽出] と大気, グループ 2 は雨水, グループ 3 は土壌 2 [水で抽出], グループ 4 は畑作物を含む。当初、グループ 1, 2, 4 に用いられたアプローチは完全に分離されていたが、グループ 3 は分離され、グループ 1, 2, 4 の中間に位置した。水抽出された栽培土壌サンプル (グループ 3) は、グループ 1 および 2 とは区別された。栽培土壌は、主に大気中

の粒子状 PFAS の影響を受けていることがわかった。土壌中の PFAS の主要化合物 (PFNA, PFBA, PFHpA) は雨水 (PFBA, PFNA, PFOA) と類似していたが, PFASs の PCA 結果は大気 (PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA) との類似性を示した。PCA から得られた結果は, 野菜中の残留 PFASs が栽培土壌, 大気, 雨水によって異なること, すなわち, それぞれの農作物が独自の PFAS 吸収, 移行傾向を示していることがわかる。

興味深いことに, ジャガイモ全体 (すなわち, 皮をむいていないもの) がグループ 1 に入っており, ジャガイモ全体が栽培土壌の影響を受けやすいことを示している。Fig. 6 に, ジャガイモの皮と土壌粒子の形態的特徴を比較した SEM 画像を示す。ジャガイモ皮の EDS 分析を行い, ジャガイモ皮表面の元素の存在を調べた。ポイント (白い粒子) の元素は, 主に Al, Si, O, Fe などであり, これらはアルミナ (Al_2O_3) やシリカ (SiO_2) などの典型的な土壌化合物であった。ジャガイモの皮の表面の白い粒子は, ミクロンサイズの土壌粒子であることは明らかであった。したがって, この結果は, 根菜類の皮に残った除去できない培養土粒子が, PFASs による人体へのリスクに大きく影響する可能性を示している。つまり, 根菜類農作物の表面に吸着しているマイクロサイズの土壌粒子によって根菜類の PFAS の濃度が加増に評価される可能性があることが示唆された。

6. まとめ

本報では, 黒ボク土の水田土壌における PFAS の分布に関する詳細な検討を行い, 垂直分布における多成分 PFAS の残留, 移行に関する知見を得た。その上, 同水田土壌環境中におけるインディカ米 (カサラス) とジャポニカ米 (コシヒカリ) を栽培し, 大気, 雨水, 灌漑水, 土壌, 稲を分析し, 32 種類の PFAS の残留を調べて栽培環境と稲体に対する関連性を詳細に解明した。特に, 可食部である白米にはほとんど PFAS が移行しないことがわかった。同栽培環境中で栽培されたインディカ米 (カサラス) とジャポニカ米 (コシヒカリ) における PFAS の残留の有意差がないことも判明した。畑作物については栽培土壌, 大気, 雨水中の PFAS と異なる分子種で検出される, すなわち, それぞれの農作物が独自の PFAS 吸収, 移行傾向を示していることがわかった。一方, 根菜類においては皮表面に強く付着しているマイクロサイズの土壌粒子が確認されたことから, 今後, 農作物の PFAS 評価における土壌の付着影響なども考慮すべきであることを示唆した。

引用文献

Ahrens, L., Taniyasu, S., Yeung, L.W.Y., Yamashita, N., Lam, P.K.S. and Ebinghaus, R. (2010): Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter

and sediment from Tokyo Bay, Japan. *Chemosphere*, 79: 266–272.

- Ebnesajjad, S. (2013): Introduction to fluoropolymers: materials, technology and applications. PDL Handbook Series, pp. 17–35; William Andrew Publishing, Elsevier Inc.
- Eun, H., Yamazaki, E., Pan, Y., Taniyasu, S., Noborio, K. and Yamashita, N. (2022): Evaluating the distribution of perfluoroalkyl substances in rice paddy lysimeter with an Andosol. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 19(16): 10379–10379.
- Eun, H., Yamazaki, E., Taniyasu, S., Miecznikowska, A., Falandysz, J. and Yamashita, N. (2020): Evaluation of perfluoroalkyl substances in field-cultivated vegetables. *Chemosphere*, 239: 124750–124750.
- Ge, H., Yamazaki, E., Yamashita, N., Taniyasu, S., Zhang, T., Hata, M. and Furuuchi, M. (2017): Size specific distribution analysis of perfluoroalkyl substances in atmospheric particulate matter — Development of a sampling method and their concentration in meeting room/ambient atmosphere. *Aerosol and Air Quality Research*, 17: 553–562.
- Gellrich, V., Stahi, T. and Knepper, T.P. (2012): Behavior of perfluorinated compounds in soils during leaching experiments. *Chemosphere*. 87: 1052–1056.
- Lin, H., Taniyasu, S., Yamazaki, E., Wei, S., Wang, X., Gai, N., Kim, J. H., Eun, H., Lam, P.K.S. and Yamashita, N. (2020): Per- and polyfluoroalkyl substances in the air particles of Asia: levels, seasonality, and size-dependent distribution. *Environmental Science and Technology*, 54(22): 14182–14191.
- Lesmeister, L., Lange, F.T., Breuer, J., Biegel-Engler, A., Giese, E. and Scheurer, M. (2021): Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants - a review. *Science of Total Environment*, 766: 142640.
- Liu, J., Wang, N., Szostek, B., Buck, R.C., Panciroli, P.K., Folsom, P.W., Sulecki, L.M. and Bellin, C.A. (2010): 6–2 Fluorotelomer alcohol aerobic biodegradation in soil and mixed bacterial culture. *Chemosphere*, 78(4): 437–444.
- 小原 洋, 大倉利明, 高田裕介, 神山和則, 前島勇治, 浜崎忠雄 (2011): 包括的土壌分類 第 1 次試案. *農環研報*, 29: 1–73.
- Okuyama, T. (1988): Annual variation in soil moisture balance and Its dependence on climatic condition. *Journal of Agricultural Meteorology*, 44: 27–31.
- Oono, S., Matsubara, E., Harada, K.H., Takagi, S., Hamada, S., Asakawa, A., Inoue, K., Watanabe, I. and Koizumi, A. (2008): Survey of airborne polyfluorinated telomers in Keihan area, Japan. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 80(2): 102–106.
- Oono, S., Harada, K.H., Mahmoud, M.A., Inoue, K. and Koizumi, A. (2008): Current levels of airborne polyfluorinated telomers in Japan. *Chemosphere*, 73(6): 932–937.
- Pike, K.A., Edmiston, P.L., Morrison, J.J. and Faust, J.A. (2021): Correlation analysis of perfluoroalkyl substances

- in regional U.S. precipitation events. *Water Research*, 190: 116685.
- Ruan, T., Field, J., Cousins, I., Lohmann, R. and Jiang, G. (2022): Emerging contaminants: fluorinated alternatives to existing PFAS. *Environmental Science and Technology*, 56(10): 6001–6003.
- Stahl, T., Riebe, R.A., Falk, S., Failing, K. and Brunn, H. (2013): Long-term lysimeter experiment to investigate the leaching of perfluoroalkyl substances (PFASs) and the carry-over from soil to plants: Results of a pilot study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 61: 1784–1793.
- Tan, K.Y., Lu, G.H., Piao, H.T., Chen, S., Jiao, X.C., Gai, N., Yamazaki, E., Yamashita, N., Pan, J. and Yang, Y.L. (2017): Current contamination status of perfluoroalkyl substances in tapwater from 17 cities in the eastern China and their correlations with surface waters. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 99: 224–231.
- Taniyasu, S., Yamashita, N., Moon, H.B., Kwok, K.Y., Lam, P.K., Horii, Y., Petrick, G. and Kannan, K. (2013): Does wet precipitation represent local and regional atmospheric transportation by perfluorinated alkyl substances? *Environment International*, 55: 25–32.
- Wu, R., Lin, H., Yamazaki, E., Taniyasu, S., Söregård, M., Ahrens, L., Lam, P.K.S., Eun, H. and Yamashita, N. (2021): Simultaneous analysis of neutral and Ionizable per- and polyfluoroalkyl substances in air. *Chemosphere*, 280: 130607.
- Yamazaki, E., Eun, H., Taniyasu, S., Sakamoto, T., Hanari, N., Inui, H., Wu, R., Lin, H., Lam, P. K.S., Falandysz, J. and Yamashita, N. (2023): Residue distribution and daily exposure of per- and polyfluoroalkyl substances in Indica and Japonica rice. *Environmental Science & Technology*, 57(10): 4208–4218.
- Zhao, H., Qu, B., Guan, Y., Jiang, J. and Chen, X. (2016): Influence of salinity and temperature on uptake of perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) by hydroponically grown wheat (*Triticum aestivum* L.). *SpringerPlus*, 5:541.

要 旨

ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) は化学的安定性に優れているが、環境への影響について懸念されている。しかし、農業環境 (農用地土壌, 農業用水) やその場で生産された農産物に対する研究事例や報告が極めて少ない。そのため、国内の農業環境における PFAS の残留量の把握とその場で生産されている農産物中の PFAS の残留量を把握すること、つまり、PFOS 及び PFOA を含む PFAS の懸念から農産物の安全性を確保し、かつ安定な農産物の生産環境を維持することが急務である。本研究では黒ボク土を含む水田土壌における PFAS の分布に関する詳細な情報が得られ、水田土壌中の PFAS の分子種がどのように動いているのかを明らかにした。また、黒ボク土の水田土壌環境中に水田でインディカ米 (カサラス) とジャポニカ米 (コシヒカリ) を栽培し、大気、雨水、灌漑水、土壌、稲を分析し、32 種類の PFAS の残留を調べて栽培環境と稲体に対する関連性を詳細に解明した。また、畑作物に関しても同様に栽培環境との関連性についてその実態を明らかにした。

キーワード：農業環境, PFAS, 黒ボク土, 総炭素含量, コメ, 農作物