

論文内容の要旨

論文題目 含フッ素消火薬剤の環境影響に関する研究

氏名 貴志 孝洋

1 はじめに

泡消火薬剤は主に石油火災に用いられており、平成 15 年 9 月に起こった北海道十勝沖地震で発災した出光興産(株)ナフサタンク火災では約 2000 kL 用いられた。しかし消火作業中に消火薬剤が不足したため急遽全国各地から空輸して用いた。このような事態を受け、石油コンビナート等防災体制検討会では泡消火薬剤の全国的な普及と備蓄について検討している。含フッ素消火薬剤（水成膜泡消火薬剤）はフッ素系界面活性剤を含んだ泡消火薬剤で、石油火災に対して特に優れた消火性能を有しているため、今後この水成膜泡消火薬剤が普及する可能性がある。しかし、その環境影響については全く検討されていない。

2 目的・方針

本研究では水成膜泡消火薬剤の環境にどのような影響を与えるかについて検討を行ない、さらに環境に優しい消火方法を確立するため代替手段についても検討を行ない、代替物に関する知見を得ることを目的とした。海洋での環境影響を明らかにするため生分解性試験を行ない、水成膜泡消火薬剤の環境水中での挙動を LC-MS を用いて観察した。次に大気中での環境影響を明らかにするため燃焼実験を行ない、水成膜泡消火薬剤の燃焼生成物について検討した。環境内運命について検討するため、生成物の大気・海洋中での挙動についてシミュレーションを行なった。また、代替手段について検討するため添加されているフッ素系界面活性剤の役割について明らかにし、代替物に関する知見を得た。

3 結果と考察

(1) 生分解性試験 (OECD 301C ; 活性汚泥法)

OECD 301C の活性汚泥法に基づいた生分解性試験により、水成膜泡消火薬剤の環境水中での挙動について検討を行なった。挙動解析には LC-MS を用いて経時的に測定した。その結果、環境水中の微生物の働きによって水成膜泡消火薬剤から PFOS (Perfluorooctane Sulfonate) が発生することが確認された。また 28 日経過後も PFOS は分解されることなく存在することも明らかになった。PFOS はその高い生態蓄積性と毒性から新しい環境問題である PFOS 問題として近年欧米を中心に注目を浴びている。PFOS は主に表面コーティング剤や撥水剤、フッ素系界面活性剤などの原料に用いられていることから、水成膜泡消火薬剤からの PFOS の発生は含有するフッ素系界面活性剤からであると考えられる。そこでフッ素系界面活性剤のモデル物質を用いて、同様の試験により挙動解析を行なった。その結果、同様に PFOS の発生が確認された。モデル物質と PFOS の中間生成物の解析より PFOS 発生機構を Fig. 1 のように提案した。末端のアルコ

ール基は微生物のデヒドロゲナーゼおよびオキシダーゼの働きによってアルデヒド、カルボン酸へと分解され、アシル CoA シンターゼによって取り除かれ炭素数を減少させる。また、メチル基は微生物の加水分解によって炭素数を減少させ、最終的には PFOS へと分解されると考えられる。

これらのことから水成膜泡消火薬剤の海洋への暴露が PFOS 問題の原因のひとつとなり得ることが明らかになった。

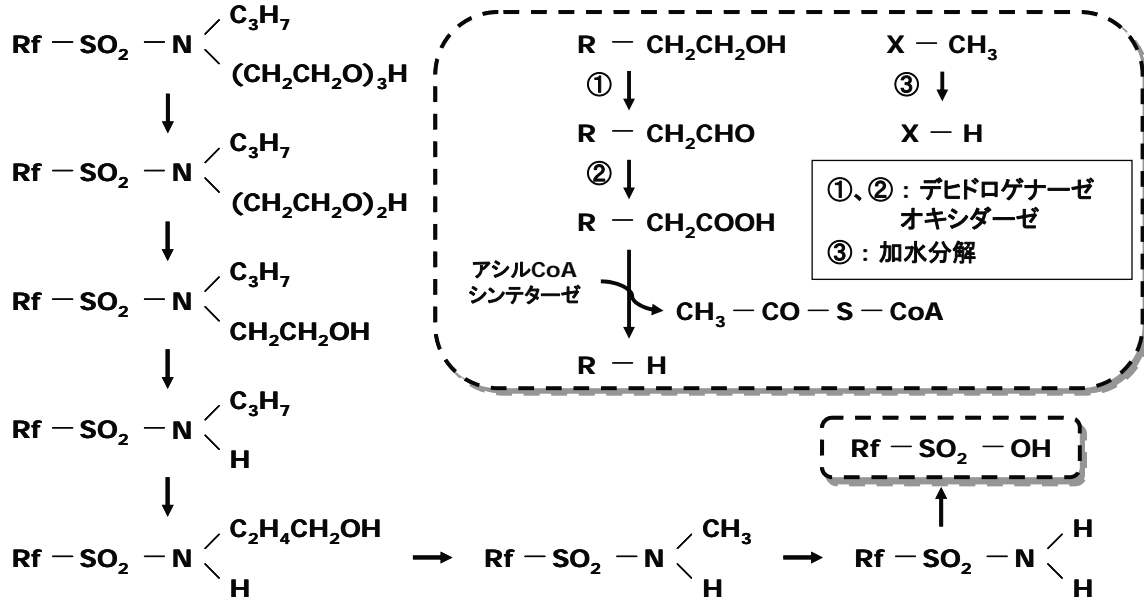


Fig. 1 PFOS 発生機構 (生分解)

(2) 燃焼実験

一般的に水成膜泡消火薬剤は火災時に用いられることから高温に曝される。そこで燃焼による生成物の検討を、流通系反応装置を用いた燃焼実験により行なった。燃焼実験は空気流通下 400℃~1000℃の温度範囲内で行なった。その結果、水成膜泡消火薬剤から粉じんとして PFOS および類縁化合物のひとつである PFOA (Perfluorooctane Acid)、気体として環境汚染物質の HF や SO₂ などが環境中に排出されることが確認された。Fig. 2 に各温度における PFOS、PFOA 等の生成量について示す。昇温にともない PFOS 生成量は減少し、PFOA 生成量は増加する傾向が得られた。このことから PFOS から PFOA への転化の可能性が示唆される。同様にモデル物質を用いて燃焼実験を行なった。同様に粉じんとして PFOS などが、気体として HF や SO₂ などが発生していることを確認した。モデル物質の場合では昇温にともない PFOS 生成量は減少するものの、PFOA 生成量はほとんど増加せず、一方で PFOS と PFOA の中間体が増加する傾向が得られた。これらのことから PFOS 発生機構を Fig. 3 のように提案した。PFOS と PFOA の生成には共存する水蒸気や酸素に影響させると考えられ、モデル物質の単体の場合、水蒸気の供給源が自身の炭化水素基に依存するため十分な量の水蒸気が得られず PFOA の生成量が減少したと考えられる。

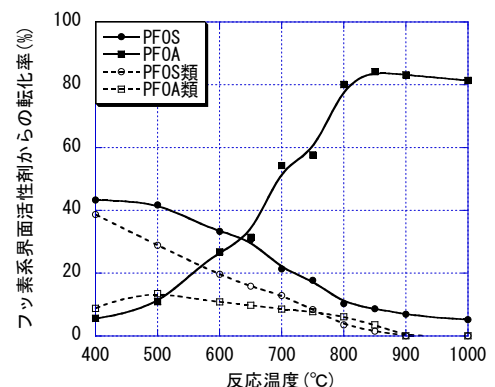


Fig. 2 PFOS 等への転化率 (水成膜泡消火薬剤)

これらのことから水成膜泡消火薬剤が高温に曝されることによって大気中に PFOS などを粉じんとして排出し、PFOS 問題の原因のひとつとなり得ることが明らかになった。

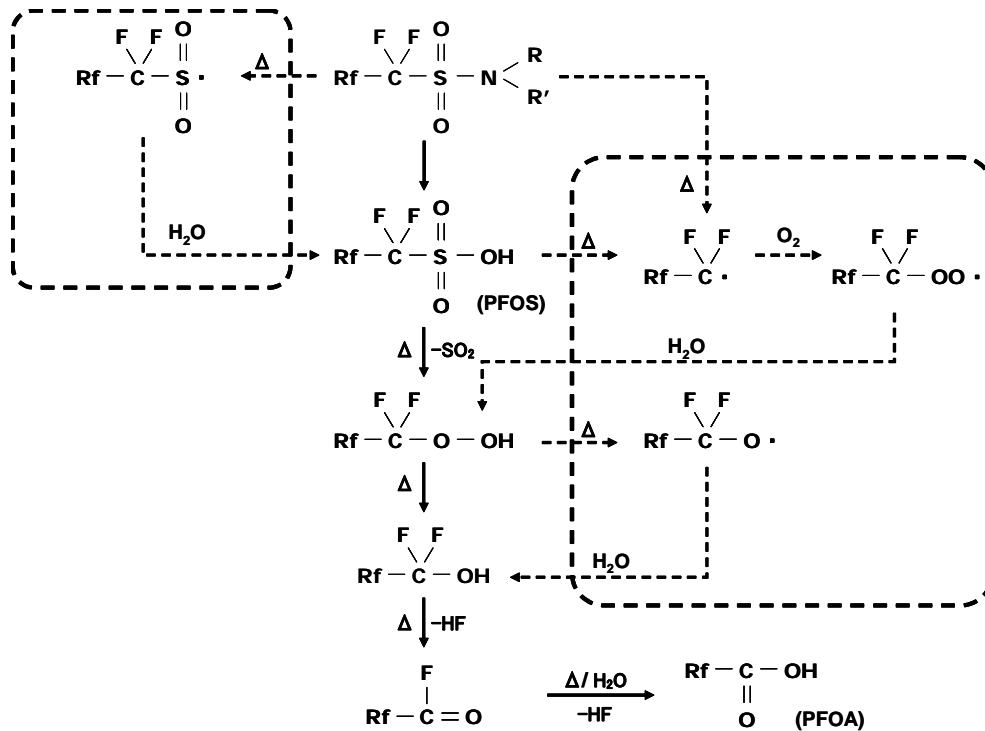


Fig. 3 PFOS 発生機構 (燃焼)

(3) 環境内運命

PFOS 問題において PFOS の環境内運命はまだ十分に明らかにはなっていない。そこでシミュレーションを行なうことによって、その環境内運命およびリスク評価について検討した。ここでは大気の流れ・拡散モデルとして影響評価解析ソフト TRACE (SAFER Systems 社)、海洋の流れ・拡散モデルとして (独) 沿岸生態リスク評価モデルを用いた。

大気での流れ・拡散のシミュレーションを行なうにあたり捕集した粉じんの粒径および密度を測定したところ、粒径は 11.5 μm、密度は 1.871 g/cm³であった。なお、ここではケーススタディとし前述した北海道十勝沖地震で発生した出光興産(株)ナフサタンク火災を取り上げた。使用された泡消火薬剤は約 2000 kL に達し、そのうち 800 kL が水成膜泡消火薬剤であった。使用された水成膜泡消火薬剤からどの程度の PFOS の粉じんが排出されるかは不明であるため、本研究では排出量を仮定して計算を行なった。

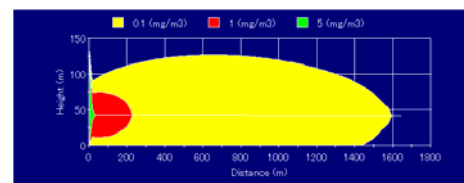


Fig. 4 粒子拡散範囲図

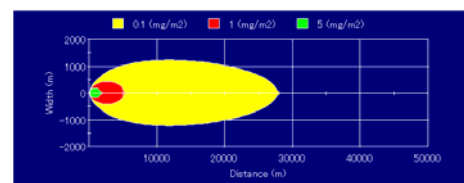


Fig. 5 堆積分布図

Fig. 4 にフッ素系界面活性剤のうち 4 分の 1 量が PFOS の粉じんとして排出された場合の粒子拡散範囲図を示す。また、Fig. 5 に同様に粒子堆積分布図を示す。これより、放出された PFOS の粉じんは大気中を拡散し、最終的には地表面へ沈降する傾向が得られた。一般的に PFOS を始めとする過フッ素化合物は大気中のラジカルおよび紫外線に反応しにくい耐候性を示すことが知られている。そのため PFOS の粉じんは大気中に拡散されるが、大気中で反応せずそのまま大部分が地表面もしくは海面に沈降していくと考えられる。(独) 製品評価技術基盤機構では化学物質の呼吸によるヒトへの暴露量は大気中の濃度と空気吸入量 (20 m³ / day) の積で表わせるとしている。PFOS の TDI は 0.083 μg/kg/day とされていることから、呼吸による TDI (耐用一日摂取量) は 4.15 μg/day であると算出される。そのため Fig. 5 で示された堆積量 1.0 mg/m² 以上の範囲中の住民に対して HQ (ハザード比) が 481.9 もの PFOS に暴露される可能性が示唆された。

また、Fig. 5 に同様に粒子堆積分布図を示す。これより、放出された PFOS の粉じんは大気中を拡散し、最終的には地表面へ沈降する傾向が得られた。一般的に PFOS を始めとする過フッ素化合物は大気中のラジカルおよび紫外線に反応しにくい耐候性を示すことが知られている。そのため PFOS の粉じんは大気中に拡散されるが、大気中で反応せずそのまま大部分が地表面もしくは海面に沈降していくと考えられる。(独) 製品評価技術基盤機構では化学物質の呼吸によるヒトへの暴露量は大気中の濃度と空気吸入量 (20 m³ / day) の積で表わせるとしている。PFOS の TDI は 0.083 μg/kg/day とされていることから、呼吸による TDI (耐用一日摂取量) は 4.15 μg/day であると算出される。そのため Fig. 5 で示された堆積量 1.0 mg/m² 以上の範囲中の住民に対して HQ (ハザード比) が 481.9 もの PFOS に暴露される可能性が示唆された。

次に海洋での移流・拡散のシミュレーションを行なった。Fig. 6に東京湾におけるPFOS濃度分布(xy断面)を示す。また、Fig. 7に東京湾におけるPFOS濃度分布(xz断面)を示す。PFOS排出量は大気での計算と同様とした。暴露されたPFOSは表層水を拡散し、また同時に海底に向かって沈降していく様子が確認された。前述の生分解性試験で明らかになったように、PFOSは生分解をほとんど受けないことから、環境水中に暴露されたPFOSは表層水を拡散しながら海底に蓄積していき、難分解性であるため長期間にわたって残留すると考えられる。またPFOSのNOEC(無毒性量)は250 ng/LであることからMOE(暴露マージン)の逆数によりリスクを計算した。その結果、広い範囲でリスク値が1.0以上となり、一部4.0以上の範囲も存在した。

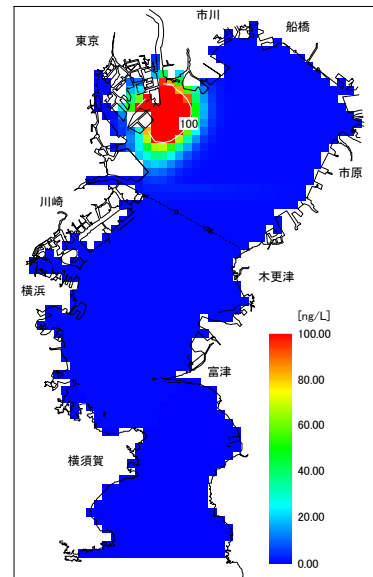


Fig. 6 PFOS濃度分布(xy断面)

これらのことから水成膜泡消火薬剤の火災時の使用によってPFOS問題の原因となり得ることが明らかになり、その環境や健康へのリスクは決して低くないことが明らかになった。

(4) フッ素系界面活性剤の役割についての検討

水成膜泡消火薬剤にはフッ素系界面活性剤が添加されているが、その添加は経験的に行なわれており科学的な根拠はあまり存在しない。そこでフッ素系界面活性剤の一般的な性質である表面張力の低下と、フッ素を含むことから負触媒効果の有無について検討し、代替物への知見について検討した。水成膜泡消火薬剤は合成界面活性剤泡消火薬剤にフッ素系界面活性剤が添加されたものである。そこで水成膜泡消火薬剤と合成界面活性剤泡消火薬剤の表面張力と油面への泡の被覆時間を比較した。その結果、表面張力の小さい水成膜泡消火薬剤の方が早く油面を泡で被覆することが分かった。これよりフッ素系界面活性剤は表面張力を低下させ、マランゴニ対流を引き起こすことによって拡散性を向上させていることが明らかになった。一方で燃焼により生じたラジカルの捕捉能がフッ素は弱いことが知られている。また使用時では、泡消火薬剤は水で5%程度まで薄められることから負触媒効果はほとんど期待できない。これらのことと、前述した燃焼実験の結果からフッ素系界面活性剤の役割は表面張力の低下による拡散性の向上と難燃性の付与であると考えられる。そこで、本研究では炭素数が6のフッ素系界面活性剤を使用することを提案し、リスク評価を行なった。炭素数が少なくなると毒性も大きく下がり、リスクを計算したところ大きくリスクが低減されることが明らかになった。

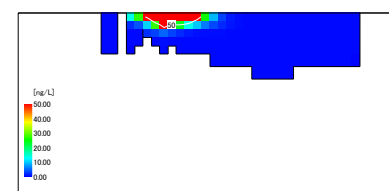


Fig. 7 PFOS濃度分布(xz断面)

4. まとめ

本研究において水成膜泡消火薬剤から生分解によってPFOSが発生し、また燃焼によって粉じんのPFOSやPFOAが発生することが明らかになった。また移流・拡散のシミュレーションによってPFOSの粉じんは大気中を拡散し最終的には地表面へ沈降する、海洋に暴露されたPFOSは表層水を拡散すると同時に海底へと向かって沈降し残留することが明らかになった。さらにフッ素系界面活性剤の役割として表面張力の低下と難燃性の付与であることから、炭素数6のフッ素系界面活性剤を代替として用いることで環境・健康に対するリスクは大きく低減されることが明らかになった。