

平成24年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
研究報告書

有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の
解明と対策技術に関する研究
(K2412、K2343、K22037)

平成25年3月

(代表研究者) 兵庫県環境研究センター	松村 千里	
兵庫県環境研究センター	竹峰 秀祐	山本 勝也
	中野 武	
大阪府立環境農林水産総合研究所	上堀 美知子	田谷 典子
大阪市立環境科学研究所	東條 俊樹	山本 敦史
神戸市環境保健研究所	八木 正博	
国立環境研究所	滝上 英孝	
千葉県環境研究センター	吉澤 正	植村 匡詞
	栗原 正憲	清水 明
愛媛大学	高橋 真	
大阪産業大学	津野 洋	
京都大学	西村 文武	

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成22年度～平成24年度）
 所 管 環境省
 国庫補助金 57,804,000 円
 研究課題名 有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に
 (研究番号) 関する研究（K2412、K2343、K22037）
 研究期間 平成22年4月1日～平成25年3月31日
 研究代表者名 松村 千里 （財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）
 研究分担者名 竹峰 秀祐 （財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）
 山本 勝也 （財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）
 中野 武 （財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター）
 上堀 美知子 （地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所）
 田谷 典子 （地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所）
 東條 俊樹 （大阪市立環境科学研究所）
 山本 敦史 （大阪市立環境科学研究所）
 八木 正博 （神戸市環境保健研究所）
 滝上 英孝 （独立行政法人 国立環境研究所）
 吉澤 正 （千葉県環境研究センター）
 栗原 正憲 （千葉県環境研究センター）
 植村 匡詞 （千葉県環境研究センター）
 高橋 真 （愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）
 津野 洋 （大阪産業大学 人間環境学部 水質工学）
 西村 文武 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）
 研究協力者名 坂本 学 （地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所）
 小野 大助 （地方独立行政法人大阪市立工業研究所）
 佐藤 博文 （地方独立行政法人大阪市立工業研究所）
 渡部 真文 （独立行政法人 国立環境研究所）
 清水 明 （千葉県環境研究センター）
 磯部 友彦 （愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）
 三崎 健太郎 （愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）
 Kim Joon-Woo （愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）
 Nguyen Minh Tue （愛媛大学 沿岸環境科学研究センター）
 高部 祐剛 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）
 林 佳史 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）
 谷井 信夫 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）
 丸野 紘史 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）
 高木 明寛 （京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻）

平成24年度環境研究総合推進費補助金研究事業 研究報告書
有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究
(K2412、K2343、K22037)

目次

第1章	環境研究総合推進費補助金研究事業 研究報告書概要版	1
第2章	製品・廃製品のPFCs含有実態や焼却過程でのPFCs挙動解明	
2-1	製品・廃製品中のPFCsの含有及び使用時挙動に関する評価検討	11
2-2	PFOA及びフッ素樹脂含有廃棄物の焼却処理におけるPFCs等の挙動	13
	研究分担者 滝上 英孝 渡部 真文 (独立行政法人 国立環境研究所)	
第3章	廃棄物のPFCsプロファイルおよびその他POPsのデータベース構築と起源解明	
3-1	廃棄物中PFCs組成プロファイルおよび分析法に関するデータベースの構築	17
	研究分担者 東條 俊樹 山本 敦史 (大阪市立環境科学研究所)	
3-2	廃棄物試料中のPOPs等の分析法開発及び実態調査	27
	研究分担者 上堀 美知子 田谷 典子 (大阪府立環境農林水産総合研究所) 福原 敬介 山本 佳世 清水 武憲 大山 浩司 (大阪府環境農林水産部)	
第4章	最終処分場におけるPFCs汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明	
4-1	最終処分場内の有機フッ素化合物の挙動解明及びPFCsが吸着された活性炭再生処理工程におけるPFCs挙動及びマスバランスの解明	35
	研究分担者 松村 千里 竹峰 秀祐 山本 勝也 中野 武 (財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)	
4-2	一般廃棄物処分場におけるPFCsの実態調査	47
	研究分担者 吉澤 正 栗原 正憲 清水 明 植村 匡詞 (千葉県環境研究センター)	
4-3	アジア途上国の廃棄物処理現場等におけるPFCs汚染の実態調査	57
	研究分担者 高橋 真 (愛媛大学 沿岸環境科学研究センター)	
第5章	現場に即した排出抑制技術の開発	
5-1	排出実態に即したPFCs活性炭処理の効率化の検討	67
	研究分担者 八木 正博 (神戸市環境保健研究所)	
5-2	廃棄物埋立処分場におけるオンサイト型PFCsの除去・処理技術の開発-省資源、省エネルギー、省メンテナンスを考慮した実現可能な処理技術の選定と評価-	77
	研究分担者 津野 洋 (大阪産業大学人間環境学部水質工学) 研究分担者 西村 文武 (京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)	
	ポンチ絵等・英文概要	85

第1章 環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

- ・研究課題名 = 有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究
- ・研究番号 = (K2412、K2343、K22037)
- ・国庫補助金精算所要額(円) = 57,804,000円
- ・研究期間(西暦) = 2010-2013
- ・研究代表者名 = 松村千里(財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)
- ・研究分担者名 = 竹峰 秀祐、山本 勝也、中野 武(財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)、上堀 美知子、田谷 典子(地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所)、東條 俊樹、山本 敦史(大阪市立環境科学研究所)、八木 正博(神戸市環境保健研究所)、滝上 英孝(独立行政法人 国立環境研究所)、吉澤 正、栗原 正憲、植村 匡詞(千葉県環境研究センター)、高橋 真(愛媛大学 沿岸環境科学研究所)、津野 洋(大阪産業大学 人間環境学部 水質工学)、西村 文武(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
- ・研究協力者名 = 坂本 学(地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所)、小野 大助、佐藤 博文(地方独立行政法人大阪市立工業研究所)、渡部 真文(独立行政法人 国立環境研究所)、清水 明(千葉県環境研究センター)、磯部 友彦、三崎 健太郎、Kim Joon-Woo、Nguyen Minh Tue(愛媛大学 沿岸環境科学研究所)、高部 祐剛、林 佳史、谷井 信夫、丸野 紘史、高木 明寛(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
- ・研究目的 = 近年のPFOSやPFOA、及びその類縁有機フッ素化合物(以下、「PFCs」と略す)の環境負荷源として廃棄物処分場・埋め立て地の浸出水が着目されているが、その実態については把握されていない。そこで、PFCs 汚染未然防止や最終処分場における対策技術に関わる情報を提供するため、廃棄物に含有されるPFCsの起源推定や挙動、そして最終処分場内での環境流出挙動の解明や対策技術の構築を目指す。以下に示す4つの課題を設定した。
 - 1) 製品・廃製品のPFCs含有実態や焼却過程でのPFCs挙動解明
 - 2) 廃棄物のPFCsプロファイルおよびその他POPsのデータベース構築と起源解明
 - 3) 最終処分場におけるPFCs汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明
 - 4) 現場に即した排出抑制技術の開発本研究で得られた知見をもとに最終処分場や行政等の関連各機関と検討会を開催し、今後の廃棄物中のPFCsに対する対策のあり方など具体的な施策を検討する。
- ・研究方法 =
 - 1) 製品・廃製品のPFCs含有実態や焼却過程でのPFCs挙動解明
 - 1-1) 製品・廃製品中のPFCsの含有及び使用時挙動に関する評価検討
衣類(アウトドアジャケット、スキーウェア等)、カーペット、テーブルクロス等を選定し含有量試験を行った。溶出試験は、洗濯を想定し環境庁告示13号試験(水溶出試験)と非イオン系洗濯用液体洗剤溶液を用いた試験、ドライクリーニングを想定しヘキサンによる溶出試験を実施した。分析対象物質としては、EU規制CEN/TS15968に記載されている6物質、PFOA、ペルフルオロアルキルスルホン酸(PFASs)、ペルフルオロカルボン酸(PFCAs)を選定した。

1-2) PFOA 及びフッ素樹脂含有廃棄物の焼却処理における PFCs 等の挙動

燃焼実験は、模擬廃棄物(RDF)、RDF+1% PFOA 製剤、RDF+0.54%ポリテトラフロロエチレン樹脂(PTFE)を投入物として、パイロットスケール実験焼却炉で廃棄物の処理及び清掃に関する法律に準ずる燃焼条件で実施した。PFCAs や PFASs、フッ素系温室効果ガス、HF ガス、ダイオキシン類などを分析対象とした。

2) 廃棄物の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

2-1) 廃棄物中 PFCs 組成プロファイルおよび分析法に関するデータベースの構築

フッ素系 HPLC カラムを用いた方法により異性体を効率的に分離する分析法を検討する。土壌や廃棄物層内での挙動の違いを予測するモデルを構築する。また、高分解能質量分析計を用いて、これまで環境分析の分野では対象とされていなかった PFCs の構造推定・同定を行うとともに生分解性試験による分解経路や分解生成物の評価を行う。

2-2) 廃棄物試料中の POPs 等の分析法開発および実態調査について

廃棄物試料中に含まれる POPs 等有害化学物質の分析法に GC/TOFMS 法を適応するとともに、簡易分析法として化学物質等による事故等の原因物質の検索に対応できる方法とする。

3) 最終処分場における PFCs 汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

3-1) 最終処分場内の PFCs の挙動解明

産業廃棄物最終処分場内の PFCs の挙動を把握するため、処分場内の底質、内水等を複数地点採取し分析した。処分場に埋立られる廃棄物の含有試験を行った。また、有機炭素-水分配係数(Koc)を算出するために、PFCs 溶液と底質を用いて吸着平衡試験を行った。

3-2) PFCs が吸着された活性炭再生処理工程における PFCs 挙動及びマスバランスの解明

再生処理工程前後での活性炭中の PFCs の含有量の変化について知見を得るため、実際の排水処理に用いた使用済みの活性炭、再生処理をした活性炭、及び未使用の活性炭を対象として、PFCs の含有量を確認した。また、活性炭に吸着された PFOA の加熱時の挙動について基礎的な知見を得るため、既知量の PFOA を活性炭に吸着させ、その試料を電気炉で加熱する実験を行った。キャリアーガスとして窒素と酸素の混合ガスを用い、水溶性成分捕集用の H₂O₂ 溶液、およびガス成分捕集用のトラップ管にキャリアーガスを通気させ、分解生成物や揮発成分について分析を行った。電気炉の設定温度を変えて実験を行った。

3-3) 廃棄物処分場における PFCs の実態調査

一般廃棄物及び産業廃棄物の最終処分場浸出水の有機フッ素化合物(PFCs)濃度を調査した。また PFCs を含む産業廃棄物を用いてカラム溶出試験を行い、濃度低下に必要な水量や期間を検討した。PFCs の土壌分配試験及び土壌カラムでの溶出試験を行い、PFCs が土壌内を移動する挙動を検討した。

3-4) アジア途上国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態調査

2011 年 1 月～11 月にかけて、ベトナムの首都 Hanoi および近郊の工業地域、インドネシア Batam の商工業地域、インドネシア Jakarta 都市域において電子・電気機器廃棄物処理施設等、各種廃棄物処理施設の廃水、工業・都市下水放流水、都市ゴミ集積場浸出水、河川・湖沼水などの一般環境水を計 71 地点で採取した。また、韓国 Kum River 中流～海流域の計 10 地点で河川水を計 3 回採取した。対象物質として PFOS・PFOA 含むパーフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs)およびパーフルオロカルボン酸類(PFCAs)、計 17 成分を UPLC-MS/MS で測定した。また、データの主成分分析および相関解析を行った。

4) 現場に即した排出抑制技術の開発

4-1) 排水処理における有機フッ素化合物の活性炭処理について

排出実態に即した PFCs 活性炭処理の効率化の検討 PFCs 濃度が比較的高かった A 処分場の凝集沈殿後のろ過水を用いて PFCs の活性炭吸着における pH の影響に関する基礎検討を行った。pH 調整した凝集沈殿後のろ過水 500 mL をポリエチレン製容器 (500 mL) に入れ、活性炭を一定量加えて振盪後、一定時間ごとに 30 mL ずつ分取し PFCs を分析した。また、活性炭の代わりに逆相系樹脂・弱塩基性陰イオン交換樹脂 WA30 を用いた PFCs の水処理法の検討を行った。

4-2) 廃棄物埋立処分場におけるオンサイト型 PFCs の除去・処理技術の開発

・省資源、省エネルギー、省メンテナンスを考慮した実現可能な処理技術の選定と評価

活性炭処理の前段にオゾン処理を組み込んだオゾン/活性炭処理による PFOA の吸着能向上の検討を行った上で、オゾン/活性炭処理と、1)現在行われている活性炭による処理、2)PFOA を分解できるとされている紫外線処理、3)分離技術としての膜分離処理など、他の処理法とのコストや CO₂ 排出量の比較を行い、浸出水からの PFOA の除去性能に関する評価を行った。次に、現状ではまだ適用例はないものの、難分解性の PFOS の無機化をも可能とする、近未来技術であるパルス放電処理法の適用を目指し、効率化のための設計操作因子について検討した。

・結果と考察=

1) 製品・廃製品の PFCs 含有実態や焼却過程での PFCs 挙動解明

撥水剤を人為的に塗布した製品を除けば、対象とした PFCs 含有量は最大でスキーウェアの約 400 ng/g であった。構成をみると、PFOA の含有量が多く、次いで長鎖 PFACs である PFDA、PFDoA、短鎖 PFACs である PFHxA、PFHpA の含有量が高かった。一方で、PFOS についてはほとんどの試料で不検出であった。洗濯を想定した溶出試験では、実際の製品に関して対象 PFCs の溶出量が最大で約 60 ng/g、撥水剤を塗布した製品は、最大で約 120 ng/g の溶出量であった。水溶出と洗剤溶出の間には有意な差異がみられなかった。溶出される物質は PFOA が顕著であり、次いで PFHxA や PFBA 等のより短鎖のカルボン酸の溶出が多かった。一方、ドライクリーニング想定試験では PFCs の溶出量は水溶出量の半分以下であり、対象物質の溶出は PFCs の物性を反映して大幅に抑制された。ヘキサンによる溶出量が比較的多い物質としては、PFOA、PFDA、PFDoA といった極性の比較的低い長鎖 PFACs が挙げられた。以上の結果から、繊維製品中の PFCs 含有量を把握するとともに、水溶出やヘキサン溶出の特性について定性及び定量的知見が得られた。これらを基に洗濯・クリーニング過程や降雨時溶出量の推定が可能になると考えられた。

燃焼実験では、いずれの投入物でも、一次燃焼で PFOA 残存量が大きく減少しており、PFOA の処理において廃棄物の高温燃焼が重要であることが明らかとなった。最終排出物中では、飛灰中の PFOA 残存量が比較的多く、灰の適正管理に留意する必要性が示唆された。同様の挙動は他の PFACs や PFASs などでもみられ、廃棄物焼却により分解され、環境排出削減に繋がる可能性が示唆された。また、PTFE を焼却することによるこれら PFCs の炉内挙動の変化はみられなかった。最終出口排ガス中の PFOA 濃度は、作業環境許容濃度(0.005 mg/m³)を大きく下回っていた。RDF+1%PFOA 燃焼実験時の分解率は>99.9997%、分解除去率は>99.999997%であった。PTFE 燃焼によるフッ素系温室効果ガスの生成は確認されなかった。いずれの燃焼実験においても、最終出口排ガス/灰中のダイオキシン類濃度は排出基準を下回っていた。また、PFOA や PTFE を添加したことによるダイオキシン類の生成・分解・排出挙動の変化はみられなかった。HF ガスは PFOA や PTFE の燃焼により生成したが、アルカリ剤による

中和で除去された。最終出口排ガス中の HF ガスは検出されず、PFOS 含有廃棄物処理時に求められる排出目標基準を下回っていた。以上のことから、ダイオキシン類の排出削減対策が実施された焼却炉で焼却した場合、PFOA 含有廃棄物や PTFE 含有廃棄物を適正に処理できることが示された。

2) 廃棄物の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

効率化した PFOS、PFOA 異性体・同族体分析法により、廃棄物処分場関連の試料分析を行い、様々な異性体組成が得られることを示した。廃棄物カラムからの溶出試験により得られた濃度の推移を廃棄物と保有水、可動水からなる三相モデルを用いて考察した。PFOA に関しては廃棄物と保有水の間の平衡定数がアルキル基の分岐の有無によって変わることが示された。これまで環境汚染物質分析の対象とされていなかった PFCs の構造を推定し、生分解試験においてもそれらの分解性を検証したところ、一部は速やかに消失することが示された。

POPs 等の分析に GC/TOFMS 法を使用することで、GC/HRMS 法と同程度の前処理および分析精度で短時間に定量分析を行うことが可能である。加熱脱離-GC/TOFMS 法については、固形物試料等を直接導入できることから、廃棄物試料の分析に、より簡便な方法として適用可能と考えられた。

3) 最終処分場における PFCs 汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

3-1) 最終処分場内の PFCs の挙動解明

最終処分場内の実態調査結果から底質では、長鎖の PFCAs の占める割合が高く、PFDA(C10)以上の PFCAs は粒子に吸着しやすくなり、処分場内に留まりやすい傾向にあると考えられた。内水では、各 PFCs の濃度に採水場所、深度、採水年ごとに大きな違いはなく、処分場内水は水平方向・鉛直方向ともに分散されていると考えられた。処理工程では、活性炭処理において PFCs の除去効果が確認されたが、活性炭の劣化とともに短鎖の PFCs 除去率の低下が著しく、PFCs 除去率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要であると考えられた。埋立廃棄物のうち、燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッターダストの PFCs 含有試験を行ったところ、シュレッターダストから PFCs が検出された。有機炭素-水分配係数 LogKoc を算出したところ、 LogKoc 値は炭素鎖数が長くなるほど高い値を示した。3%塩化ナトリウム水溶液を用いた場合に長鎖の PFCs の LogKoc 値が増加する傾向にあり、塩析効果により疎水性相互作用が強くなったものと考えられた。

3-2) PFCs が吸着された活性炭再生処理工程における PFCs 挙動及びマスバランスの解明

検討した分析法を用いて活性炭試料を分析した結果、再生処理後の活性炭は再生処理前と比べ、PFCs 濃度が 99.9%以上減少していた。再生処理工程中で活性炭中の PFCs が変化、もしくは脱離している可能性が考えられた。

加熱時の挙動に関する実験で、PFOA 原体のみを加熱した場合、150°Cと 300°Cでは、分解せずに揮発した。500°Cでは PFOA の分解生成物と考えられるフッ化物イオンが生成した。活性炭に吸着された PFOA を加熱した場合、150°Cでは PFOA はほとんど揮発せず、150°Cおよび 300°Cでフッ化物イオンの生成を確認した。活性炭が PFOA の揮発を抑制するとともに、燃焼分解反応を促進させることが示唆された。

3-3) 廃棄物処分場における PFCs の実態調査

管理型の産廃処分場の PFCAs は、一般廃棄物の処分場に比べて幾何平均値で数十倍の高濃度で検出される傾向にあり、PFCs を使用、製造する事業所の廃棄物を受け入れていた施設では、PFOA が環境水の約 15,000 倍の濃度で検出された。安定型の産廃処分場では PFOA、PFNA が約 100ng/L で検出されたが、他の PFCs はお

おむね 10ng/L 未満であった。

廃棄物を充填したカラムの溶出では、炭素数が多い PFCs ほど濃度低下が遅かった。PFHxA より炭素数の小さいものは数年で濃度半減が見込めるが、PFNA より炭素数の多い PFCs は濃度低下に長期間を要すると考えられた。PFCs は炭素数の多いものほど土壤に分配しやすい傾向にあり、有機物量の多い土壤に顕著に分配した。また、分配定数と土壤内の移動速度には相関があった。

3-4) アジア途上国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態調査

本研究により、ベトナムやインドネシアなどアジア途上国・新興国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態と発生源プロファイルが初めて明らかとなった。とくに国際貿易や工業活動の活発なインドネシア Batam 地域の廃棄物処理現場の廃水や都市下水、浸出水から検出された PFCs 濃度は、先進工業国の都市下水・工業廃水等に匹敵するレベルであり、途上国等においても、明らかな PFCs 発生源が存在し、その環境負荷が顕在化していることが示された。また、アジア途上国・新興国の廃棄物処理現場からは、PFOS、PFOA 以外にも短鎖または長鎖アルキル基を持つ多様な PFCs が排出されていた。

本研究および既報の廃棄物処理現場や工業廃水、都市下水、環境水のデータを用いて濃度・組成の比較および統計解析を行ったところ、地域・発生源による PFCs プロファイルの特徴が明らかとなった。すなわち、PFCs 濃度の高い廃水・下水等では、PFOA とともに PFHxA、PFHpA の卓越的な組成がみられ、またそれらの濃度は互いに良い相関を示すことから、類似の発生源を持つことが示唆された。一方、都市ゴミ集積場等からの浸出水では、PFOS が相対的に多く含まれ、過去に投棄・埋め立てられた廃棄物からの溶出等が窺われた。また、一部台湾の工業廃水や韓国の河川水では PFOS の割合が相対的に高く、電子・電気機器製造業などにおける PFOS の継続的利用が推察された。さらに、ベトナムおよび日本を含む東アジアの一部地域では、PFNA、PFDA、PFUDA などの割合が相対的に高い排出源があり、これら長鎖 PFCAs の利用や環境負荷が進行していると考えられた。

4) 現場に即した排出抑制技術の開発

4-1) 排水処理における有機フッ素化合物の活性炭処理について

4-1-1) 活性炭吸着の基礎検討

PFCs 除去に最も効果があった活性炭処理について基礎的な検討を行った。振盪時間が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響については、PFCs の炭素鎖が短くなるにつれ、活性炭による吸着除去ができなくなる傾向にあり、振盪時間を長くしても PFBA 等の短鎖の PFCAs は吸着除去が難しいことがわかった。活性炭量が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響については使用する活性炭量を増やすことにより吸着除去量は増える。吸着除去が難しい PFBA 等の短鎖の PFCAs でも、大量の活性炭を用いることにより除去できる可能性が示唆された。活性炭の種類が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響について、通常使用されている粒状炭に比べ、検討した粉末状炭や繊維状炭で除去効率が低いものがあった。粉末炭では通水する時に高圧がかかる等の問題点も有するが、繊維状にするなどにより、対応できるものとする。また、排水処理施設の充実していないような小規模施設においては、繊維状炭は活用しやすいと考えられた。さらに、短鎖の PFCAs をさらに効率的に除去することを目的として、活性炭処理において pH が PFCs の水中残存率に及ぼす影響について調べたところ、pH が低下するにつれ、水中に残存し易い炭素鎖の短い PFBA、PFPeA、PFHxA については吸着除去できる量は増え、水中の残存率は低下した。しかし、通常排水処理で可能な pH5~9 の間ではその差は 10%以内であり、pH による処理効率の差は小

さいものとなった。

4-1-2) 排水処理での PFCs 除去に逆相系樹脂・イオン交換樹脂を用いることができるかの可能性

吸着剤供試量と水中 PFCA 残存率との関係について、逆相系樹脂またはイオン交換樹脂と活性炭を比較した。その結果、炭素数が PFOA 以上の PFCA においては逆相系樹脂を用いる方が活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いことがわかった。逆相系樹脂は樹脂としてだけでなく膜としても提供されており、近年、下水道などでの排水処理にも膜処理が用いられつつあること、また逆相系の保持だとメタノール等の溶媒で容易に再生できることなどにより、廃棄物処分場の排水処理でも利用し易いものと考えている。従って、今後は逆相系樹脂などの活性炭以外のものを用いた方法を検討する価値があると考えられる。弱塩基性陰イオン交換樹脂 WA30 を用いた PFCs の水処理法の検討では、WA30 により PFOA 及び PFOS は純水中では速やかに除去できたが、塩が共存すると除去に時間を要した。WA30 は水酸化ナトリウムのメタノール溶液で再生処理が可能であった。

4-2) 廃棄物埋立処分場におけるオンサイト型 PFCs の除去・処理技術の開発

・省資源、省エネルギー、省メンテナンスを考慮した実現可能な処理技術の選定と評価
実験を基礎としたデータ収集を行い、オゾン前処理と活性炭吸着を組み合わせた処理の評価を行い、また高度分解技術であるパルス放電処理についての操作条件の検討を行った。以下に具体的成果を示す。

- a) 最終処分場浸出水にオゾン処理を行うことで、浸出水質の変化が見られ、Freundlich 型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L))において、活性炭への PFOA の吸着定数 K や吸着指数 $1/n$ が大きくなり、PFOA の活性炭吸着能が向上することが示された。
- b) オゾン処理を行い、吸着係数 K を最大にした各処分場の浸出水での PFOA の破過日数は、オゾン処理をしていない場合の 1.4~2.3 倍になり、オゾン/活性炭処理によって実浸出水処理においても PFOA の効率的な処理が可能であることが示唆された。
- c) 単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から考えると、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。
- d) パルス放電処理では周波数や印加電圧を高くすると電流値も高くなり、それに応じて PFOS が分解されることが明らかになった。一様に放電される条件で処理を行うことが、処理効率を高くするためには必要になることが明らかとなった。
- e) パルス放電処理は液中 PFCs 濃度が高い条件で反応の効率が高まることが示された。また塩分濃度が 1g/L 以下の条件では処理効率を大きく低下させるものではなかった。実浸出水への適用可能性が示唆された。

・環境政策への貢献＝

1) 製品・廃製品の PFCs 含有・溶出実態や焼却過程での PFCs 挙動解明

近年有害性が指摘される PFOA やその類縁有機フッ素化合物(以下、「PFCs」と呼ぶ)は、現在も市上される製品に含有されている。また、洗濯やクリーニング過程や降雨で繊維製品から溶出される。PFOA や PFCs の排出に関しては事業者も関知していないことも多く、社会システムの中での PFCs のマスマランスの解析が必要であろう。

実際の廃棄物焼却施設での最終実証が必要だが、PFCs は管理された廃棄物焼却炉で適正に分解処理できる可能性が本研究で示された。このような処理技術の確立は、化学物質の環境負荷抑制に有効な手段であり、有害化学物質含有廃棄物の適正処理に向けた知見を提供した。

2) 廃棄物中の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

発生源や今後予測に有効となることから、基礎となる異性体析方法の検討を行ったところ、直鎖と末端分岐異性体を他の異性体から分離する分析法が最も効率的であると考えられた。今後、モデル化に必要なパラメータや、廃棄物層の一般化等に関してより多くの実験データが得られれば、今後廃棄物処分場に存在する有機フッ素化合物 (PFCs) がどのように流出するかについて予測できると考えられる。

これまで高分子の PFCs に関して、その分解は極めて緩やかであり PFOS、PFOA への寄与は小さいと見積もられてきたが、分子量 2000 程度の PFCs が撥水・撥油製品等に多く含まれ、かつその一部は活性汚泥によって速やかに PFOS、PFOA 様の構造を分子内に残す分解物に変化することが示され、新たな発生源の一つとして重要であることを明らかにした。

持込み物の検査や緊急時における簡易分析は今後重要となることから、GC/TOFMS 分析による廃棄物試料中 POPs 等の分析検討を行い、pg オーダーで検出に成功した。また、精密質量数からマススペクトルライブラリー検索による定性が可能である。

3) 最終処分場における PFCs 汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

明らかになっていない最終処分場での PFCs の挙動解明のため、一般廃棄物及び産業廃棄物の最終処分場の浸出水に含まれる PFCs 濃度を調査を行った。管理型の産廃処分場では一般廃棄物処分場に比べて幾何平均値で数十倍の高濃度で検出される傾向にあった。持込み埋立て物ではシュレッターダストの含有濃度が比較的高かった。海面埋め立ての活性炭処理工程において PFCs の除去効率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要である。廃棄物埋め立て物を用いたカラム通水試験や有機炭素-水分配係数 LogK_{oc} の結果から、処分場からの排出は、PFHxA より炭素数の小さいものは数年で濃度半減が見込めるが、PFNA より炭素数の多い PFCs は濃度低下に長期間を要すると考えられた。今後の処分場での対策・対応を考える上での重要な基礎資料とすることができた。

まずバランスを考える上で、排水処理で使用された活性炭の再生工程における挙動解明は重要である。PFCs を吸着させた活性炭の過熱実験から、水処理等で使用された活性炭の処理過程で比較的低温でも分解されていることが示唆されたことにより、活性炭処理の有効性が期待される。

アジア地域は世界でも最も経済的・工業的な発展が著しく、今後もその成長が予測されることから、廃棄物処理活動に伴う PFOS の排出継続や、新規代替・類縁 PFCs の環境負荷の増大が懸念される。本研究では、多様な PFCs の発生源を把握・解析するために必要な測定技術や解析手法を確立するとともに、調査事例の少ないアジア途上国・新興国を対象に廃棄物処理活動に伴う PFCs の汚染実態や排出プロファイルの特性を解明した。これらの成果は、今後国際的に PFOS およびその類縁化合物の排出を監視・規制するために有用なモニタリング手法や基礎情報を提供するものであり、国連環境計画 (UNEP) や「3R イニシアチブ」など日本が先導的役割を果たすべき国際的な環境政策の推進に大きく貢献すると思われる。

4) 現場に即した排出抑制技術の開発

排水処理工程において有機フッ素化合物の除去に有効な運転条件を明らかにするとともに、排水処理における活性炭処理で活性炭を活性度の高い粉末炭を用いることにより従来除去の困難な炭素鎖の短い有機フッ素化合物の除去が可能となることを明らかにした。

メタノール等の溶媒で容易に再生できること等から逆相系樹脂の検討し、炭素数が PFOA 以上の PFCAs の除去においては活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いこともわかった。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂 (WA30) による水処理法

を検討し、塩濃度の高い浸出水での性能低下の課題が明らかになった。

オゾン処理やパルス放電の処理法の特徴的なところは、基本的に電力を用いて運転される点であり、凝集沈殿や塩素などの化学薬品を用いた処理と異なり、電力が確保されれば処理が可能となる。廃棄物最終処分場では広い敷地面積が必要となるが、これは太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーによる電力の適用可能性が考えられる。再生可能エネルギーは発電能力の安定性に難点があるとされるが、オゾン/活性炭処理では吸着能低下を防止することが求められ、またパルス放電処理は必要電力量の付加が要求されるが、必ずしも電力の安定供給が必要ではなく、電力の安定性自身は大きな課題とはならない。

浸出水処理は場合によっては数十年の処理期間が必要とされる。継続運転に凝集剤などの化学物質(資源)供給や生物処理のように常に維持管理が求められることなく、比較的簡易でまた必要エネルギーがその場で確保できるのであれば、初期投資が多少かかるものであっても、長期的には省エネルギー・省資源の観点で優位性が出てくる。

今後、わが国は人口減少や高齢化社会を迎えることになるが、運転の継続面での利点がある処理方法は魅力である。本研究で検討対象とし評価したこれらの処理法は、PFCs のみならず他の有害化学物質の除去・処理にも効果が期待されるものであり、実用化が期待されるものであると同時に、実装化に向けての更なる実証研究が希求される処理技術であるといえる。

・研究成果の実現可能性

1) 製品・廃製品の PFCs 含有・溶出実態や焼却過程での PFCs 挙動解明

製品含有実態や使用時挙動を明らかにしたことは、PFCs のヒトへの曝露や環境排出の制御に向けた基礎情報を提供したとともに、社会システムの中での PFCs マスバランス解析の一助となった。

2) 廃棄物中の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

モデル化により、今後廃棄物処分場に存在する PFCs がどのように流出するかについて予測できると考えられるが、モデル化に必要なパラメータや、廃棄物層の一般化等に関してより多くの実験データが必要である。地域別・排出源別の PFCs プロファイルについて更なるデータベース化を行うとともに、実際の製品や工業プロセスにおける PFCs 製剤の利用情報や廃棄物から溶出挙動等を解明、統合することで、より詳細な発生源解析や環境負荷の予測が可能になる。

水質試料については、簡易分析法として GC/TOFMS 法が適応可能である。瓦礫等の固形物については、試料を直接分析装置に導入する加熱脱離-GC/TOFMS 法が適応できると考えるが、装置の汚染に注意が必要など、実用化に向けた検討が必要である。

3) 最終処分場における PFCs 汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

廃棄物処分場内や持込み物の実態調査による同族体や前駆体を含めた実態を把握し、有機炭素-水分係数 LogKoc やカラム試験による将来予測、更には活性炭の過熱実験等の結果から、処分場での適正な管理等のための重要な基礎資料として活用できるデータを提供できた。

4) 現場に即した排出抑制技術の開発

排水処理工程において有機フッ素化合物の除去に有効な運転条件を明らかにするとともに、排水処理における活性炭処理で活性炭を活性度の高い粉末炭を用いることにより従来除去の困難な炭素鎖の短い有機フッ素化合物の除去可能性を明らかにした。一方、メタノール等の溶媒で容易に再生できること等から逆相系樹脂の検討し、炭素数が PFOA 以上の PFCAs の除去においては活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いこともわかった。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂(WA30)によ

る水処理法を検討し、塩濃度の高い浸出水での性能低下の課題が明らかになった。今後実用化に向けた更なる検討が期待される。

PFCs 除去法としての活性炭処理法は、破過問題や炭素鎖長により吸着能が異なるなどの問題があるため、紫外線やパルス処理などの補法を検討した結果一定の効果が得られることが分かった。しかし、処理費等を含めた効率を考えると、やや高価となる。一方、活性炭処理の前にオゾン処理を適用した場合、比較的安価でかつ活性炭処理の効果がより持続できることから、実用化の最右翼となりうる可能性を示した。

・ 結 論

1) 製品・廃製品の PFCs 含有・溶出実態や焼却過程での PFCs 挙動解明

繊維製品中の PFCs 含有レベルについて把握するとともに、水溶出やヘキサン溶出の特性について定性及び定量的知見が得られた。これらを基に洗濯・クリーニング過程や降雨時溶出量の推定が可能になると考えられ、製品使用時の環境排出の原単位を得てその制御に向けた基礎検討を行うことができた。

パイロットスケールの実験炉において燃焼試験を行った結果、ダイオキシン類の排出削減対策を踏まえた条件で、PFOA 含有廃棄物を適正に処理できることが示された。フッ素樹脂(PFTE)を焼却することによる PFCs や PFTAs、PFTOHs、フッ素系温室効果ガスの挙動変化はみられず、焼却分解処理が PFCs 含有廃棄物の適正処理の 1 技術であることを明らかにした。

2) 廃棄物中の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

異性体分析に関しては直鎖と末端分岐異性体を他の異性体から分離する分析法が最も効率的であると考えられた。モデル化により、今後廃棄物処分場に存在する PFCs がどのように流出するかについて予測できると考えられるが、モデル化に必要なパラメータや、廃棄物層の一般化等に関してより多くの実験データが必要である。これまで高分子 PFCs の分解は極めて遅いものと考えられてきたが、2000 程度の分子量の PFCs に関しては今後定量的に PFOS、PFOA への寄与を明らかにしていく必要がある。

POPs 等の分析に GC/TOFMS 法を使用することで、GC/HRMS 法と同程度の前処理および分析精度で短時間に定量分析を行うことが可能である。加熱脱離-GC/TOFMS 法については、固形物試料等を直接導入できることから、廃棄物試料の分析に、より簡便な方法として適用可能と考えられる。

3) 最終処分場における PFCs 汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

PFCs を含む廃棄物を埋め立てた最終処分場の浸出水からは、環境水よりもはるかに高い濃度で PFCs が検出されることがあった。海面埋め立てでは、その内水の濃度は、採水場所、深度、採水年ごとに関係なくほぼ一定であった。底質中では、長鎖の PFCAs の占める割合が高く、炭素鎖 10 以上の PFCAs は処分場内に留まりやすい傾向にあると考えられた。陸上埋立てにおいては、管理型の産廃処分場の方が一般廃棄物の処分場に比べて幾何平均値で数十倍の高濃度で検出される傾向にあった。

埋立て廃棄物のうち、燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッダーダストの PFCs 含有試験を行ったところ、シュレッダーダストから PFCs が検出された。

PFCs を含む産業廃棄物を用いた通水試験結果から、濃度が低下するのに必要な期間を検討したところ、PFHxA より炭素数の小さいものは数年で濃度半減が見込めるが、PFNA より炭素数の多い PFCs は濃度低下に長期間を要すると考えられた。有機炭素-水分配係数 LogK_{oc} を算出したところ、 LogK_{oc} 値は炭素鎖数が長くなるほど高い値を示し前述の結果を裏付けることができた。

海面埋め立ての活性炭処理工程において PFCs の除去効果が確認されたが、活性炭

の劣化とともに短鎖の PFCs 除去率の低下が著しく、PFCs 除去率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要であることが分かった。

活性炭再生工程での挙動解明のための加熱実験の結果、PFOA 原体のみを加熱した場合、150℃と 300℃では、分解せずに揮発した。500℃では PFOA の分解生成物と考えられるフッ化物イオンが生成した。PFOA を吸着した活性炭を加熱した場合、150℃では PFOA はほとんど揮発せず、150℃および 300℃でフッ化物イオンの生成を確認した。活性炭が PFOA の揮発を抑制するとともに、燃焼分解反応を促進させることが示唆された。

アジア途上国・新興国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態と発生源プロファイルの一端が初めて明らかとなった。PFCs 濃度の高い廃水・下水等では、PFOA とともに PFHxA、PFHpA の卓越的な組成がみられた。都市ゴミ集積場等からの浸出水では、PFOS が相対的に多く含まれ、過去に投棄・埋め立てられた廃棄物からの溶出等が窺われた。また、一部台湾の工業廃水や韓国の河川水では PFOS の割合が相対的に高く、電子・電気機器製造業などにおける PFOS の継続的利用が推察された。さらに、ベトナムおよび日本を含む東アジアの一部地域では、PFNA・PFDA・PFUDA などの割合が相対的に高い排出源があり、これら長鎖 PFCAs の利用や環境負荷が進行していると考えられた。これら地域における PFCs 利用情報の収集とともに、廃棄物処理活動による各 PFCs 成分の排出挙動や発生源プロファイルの更なる解明とデータベース統合が望まれる。

4) 現場に即した排出抑制技術の開発

排水処理工程において PFCs の除去に有効である活性炭処理での、さらなる効率化を求め活性炭吸着に関する検討を行ったところ、活性炭量を増やしたり、活性度の高い粉末状炭を用いたり、処理水の pH を下げたりすることにより、PFBA 等の短鎖 PFCAs についても吸着除去できることが明らかになった。活性炭を活性度の高い粉末炭を用いることにより従来除去の困難な炭素鎖の短い有機フッ素化合物の除去が可能となる。一方、メタノール等の溶媒による再生が期待できることから逆相系樹脂の検討をしたところ、炭素数が PFOA 以上の PFCAs の除去においては活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いこともわかった。また、弱塩基性陰イオン交換樹脂(WA30)による水処理法を検討したところ塩濃度の高い浸出水での性能低下の課題が明らかになった。

また、オゾン前処理と活性炭吸着を組み合わせ合わせた処理の評価、また高度分解技術であるパルス放電処理についての検討成果を以下に示した。

- a) 最終処分場浸出水にオゾン処理を行うことで、浸出水質の変化が見られ、Freundlich 型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L))において、活性炭への PFOA の吸着定数 K や吸着指数 $1/n$ が大きくなり、PFOA の活性炭吸着能が向上することが示された。
- b) オゾン処理を行い、吸着係数 K を最大にした各処分場の浸出水での PFOA の破過日数は、オゾン処理をしていない場合の 1.4~2.3 倍になり、オゾン/活性炭処理によって実浸出水処理においても PFOA の効率的な処理が可能であることが示唆された。
- c) 単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から考えると、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。
- d) パルス放電処理では周波数や印加電圧を高くすると電流値も高くなり、それに伴って PFOS が分解されることが明らかになった。一様に放電される条件で処理を行うことが、処理効率を高くするためには必要になることが明らかとなった。
- e) パルス放電処理は液中 PFCs 濃度が高い条件で反応の効率が高まることが示された。また塩分濃度が 1g/L 以下の条件では処理効率を大きく低下させるものではなかった。実浸出水への適用可能性が示唆された。

第2章 製品・廃製品の PFCs 含有実態や焼却過程での PFCs 挙動解明

2-1 製品・廃製品中の PFCs の含有及び使用時挙動に関する評価検討

研究分担者 滝上 英孝

(独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)

A. 研究目的

有機フッ素化合物を含有する、または撥水剤等として有機フッ素化合物の使用が想定される繊維製品を対象として PFCs 含有量を測定しその実態を把握するとともに、繊維製品の使用時挙動として、製品の洗濯・クリーニング等の「使用時」における水域への排出を想定した溶出試験を行い、水系環境排出の原単位を把握するとともに、制御に向けた基礎検討を行った。

B. 研究方法

繊維製品としては、衣類(アウトドアジャケット、スキーウェア等)、カーペット、テーブルクロス等を選定した。試料は 5mm 程度の大きさに裁断し、メタノール抽出液を調製し含有量試験を行った。溶出試験は洗濯を想定し、環境庁告示 13 号試験(水溶出試験)と非イオン系洗濯用液体洗剤溶液を用いた試験を実施した。また、ドライクリーニングを想定してヘキサンによる溶出試験も実施した。分析対象物質の PFCs としては、EU 規制 CEN/TS15968 に記載されている 6 物質、国内の化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)で第二種監視化学物質に指定されているペルフルオロオクタ酸(PFOA)のほか、ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)や PFOA、PFOS の類縁物質を選定した。

C. 研究結果と考察

1. 含有試験結果

繊維製品中の PFCs 含有量を図 2.1 に示す。撥水剤を人為的に塗布した製品を除けば、対象とした PFCs の含有量は最大でスキーウェアの約 400 ng/g であった。構成をみると、PFOA の含有量が多く、次いで長鎖のカルボン酸である PFDA、PFDoA、短鎖のカルボン酸である PFHxA、PFHpA の含有量が高かった。一方で、PFOS についてはほとんどの試料で不検出であった。

2. 溶出試験結果

洗濯を想定した溶出試験では、実際の製品に関して対象 PFCs の溶出量が最大で約 60 ng/g、撥水剤を塗布した製品については、最大で約 120 ng/g の溶出量であった(図 2.2)。水溶出と洗剤溶出の間には有意な差異がみられなかった。溶出される物質に関しては、PFOA が顕著であり、次いで PFHxA や PFBA 等のより短鎖のカルボン酸の溶出が多かった。

一方、ドライクリーニング想定試験(ヘキサン溶出)については PFCs の溶出量は水溶出量の半分以下であり、対象物質の溶出は PFCs の物性を反映して大幅に抑制された(図 2.2)。ヘキサンによる溶出量が比較的多い物質としては、PFOA、PFDA、PFDoA といった極性の比較的低い長鎖のカルボン酸が挙げられた。

D. 結論

1. 繊維製品中の PFCs 含有レベルについて把握するとともに、水溶出やヘキサン溶出の特性について定性及び定量的知見が得られた。これらを基に洗濯・クリーニング過程

や降雨時溶出量の推定が可能になると考えられた。

E. 引用文献

- 1) EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION (2010) CEN/TS 15968, Determination of extractable perfluorooctanesulphonate (PFOS) in coated and impregnated solid articles, liquids and fire fighting foams - Method for sampling, extraction and analysis by LC-qMS or LC-tandem/MS.
- 2) 環境庁告示 13 号 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法, 昭和 48 年 2 月 17 日.

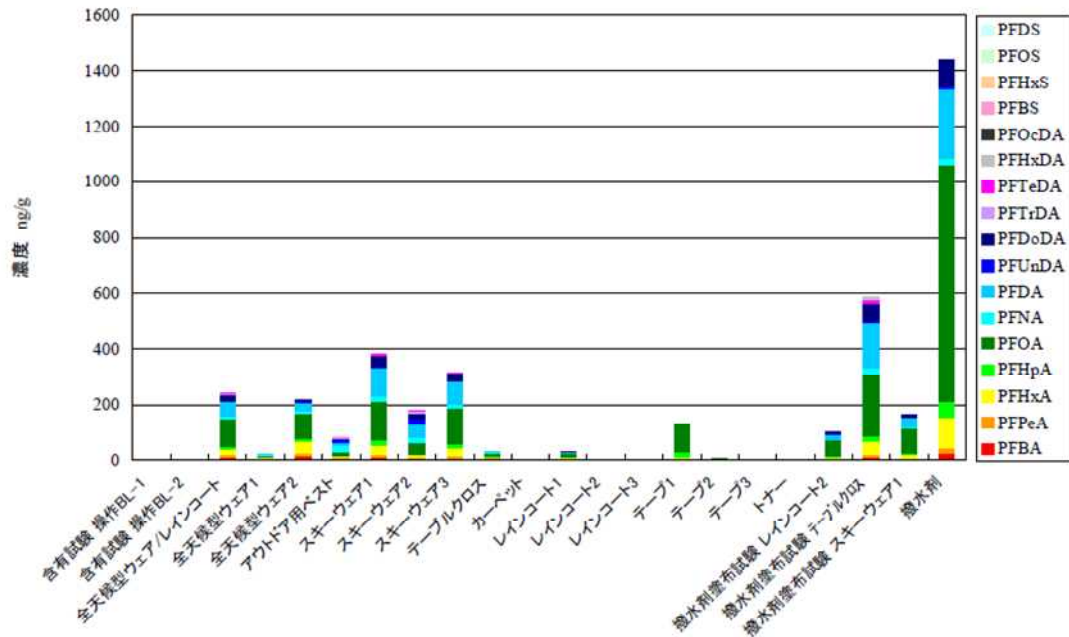


図 2.1 PFCs 含有試験結果(濃度表示)

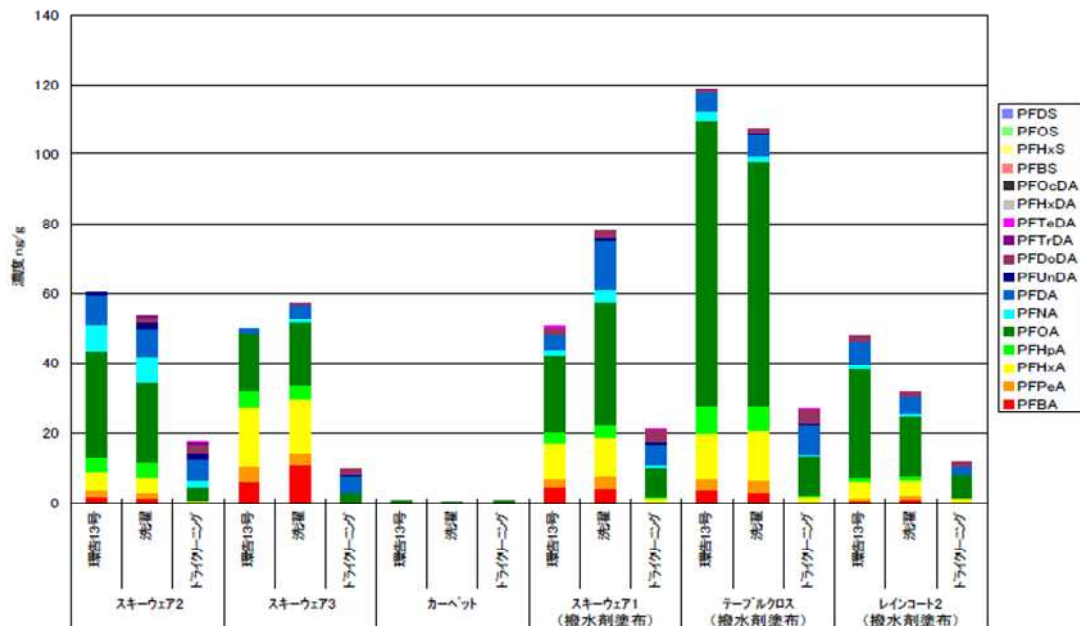


図 2.2 PFCs 溶出試験結果(製品重量当たりの溶出量表示)

2-2 PFOA 及びフッ素樹脂含有廃棄物の焼却処理における PFCs 等の挙動

研究分担者 滝上 英孝
(独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)
研究協力者 渡部 真文
(独立行政法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター)

A. 研究目的

有機フッ素化合物(PFCs)は、耐熱性や耐薬品性などに優れているため広範囲の工業製品や日常製品に使用されているが、近年、ペルフルオロ(オクタン-1-スルホン酸)塩(PFOS)関連物質がストックホルム条約の付属書 B や化審法第一種特定化学物質に指定されるなど、一部の PFCs において環境汚染や影響が懸念され規制が始まっている。また、フッ素樹脂も広範囲の製品に使用されているが、製造過程等で PFCs が使用される場合があり、また樹脂分解物が環境中で PFCs に変化することも知られている。このような PFCs やフッ素樹脂は民生品にも使用されていることから、他の一般廃棄物と一緒に焼却処理される可能性が高く、その評価が必要である。

このようなことから、本研究では、PFCs の中で新たに規制が始まっているペルフルオロオクタン酸(PFOA) や高分子化合物であるフッ素樹脂を高濃度で含有した模擬廃棄物をパイロットスケールの実験焼却炉で焼却し、PFCs 特に PFOA や分解生成物であるフッ化水素ガス(HF ガス)などの挙動を明らかにすることを目的とした。

B. 研究方法

燃焼実験は、(独)国立環境研究所の熱処理プラント(パイロットスケール実験焼却炉)で、廃棄物の処理及び清掃に関する法律に準ずる燃焼条件で実施した(図 2.3)。投入物は、実際の一般廃棄物から調製した模擬廃棄物(RDF: 廃棄物固形燃料)に PFOA 製剤を 1% (10,000 mg/kg, w/w)又はポリテトラフロロエチレン(PTFE)樹脂粒子を 0.54% (5,400 mg/kg)添加した模擬廃棄物を用いた。また、これらを添加しない RDF のみの燃焼実験も実施した。

試料の採取ポイントを図 2.3 に示した。PFOA 添加実験では、ペルフルオロカルボン酸(PFCAs)のうち PFOA を含む炭素数が C4~C9(PFBA~PFNA)の物質、HF ガス、ダイオキシン類を分析対象とした。PTFE 添加実験では、上記に加えペルフルオロアルキルスルホン酸(PFASs : C4, C6, C8, C10)、フルオロテロマー酸(PFTAs : 飽和 C8, C10, C12、不飽和 C8, C10, C12)、フルオロテロマーアルコール(PFTOHs : C6, C8, C9, C10, C12)、フッ素系温室効果ガス(六ふっ化硫黄(SF6), PFC-14, PFC-116, PFC-218, HFC-134a)を分析対象とした。

C. 研究結果と考察

1. 投入物 PFCs 濃度

PFOA やフッ素樹脂を添加しない RDF 中の PFOA 濃度は、3.0~88 µg/kg であった。RDF が一般廃棄物から調製されていることから、このレベルは一般廃棄物焼却炉に投入される PFOA 濃度の通常濃度の範囲内にあると考えられる。フッ素樹脂添加時の PFOA 濃度は 2.3 µg/kg であり、未添加の RDF と同レベルであったことから、今回使用したフッ素樹脂に PFOA が含有していないと考えられた。これらの PFOA レベルは、PFOA 添加時の投入物中濃度(1%, 10,000,000 µg/kg)に比べ十分に低い。未添加の RDF からは、PFCAs や PFASs、PFTOH がサブ µg/kg~数 µg/kg で検出された。フッ素樹脂添加時の投入物中のこれら PFCs の濃度は、未添加の RDF とほぼ同じレベルであった。PFOA

製剤の添加により、投入物中の PFOA 以外の PFCAs 濃度も高くなった。

2. PFOA

いずれの燃焼実験においても、投入した PFOA は一次燃焼で大きく減少しており、PFOA の処理において廃棄物の高温燃焼が重要であることが明らかとなった(図 2.4)。最終排出物中では、飛灰中の PFOA 残存量が相対的に多く、灰の適正管理に留意する必要性が示唆された。PFOA の炉内挙動に関して、PTFE の影響はみられなかった。いずれの燃焼実験においても、最終出口排ガス中の PFOA 濃度は作業環境許容濃度(0.005 mg/m³)を大きく下回っていた(日本産業衛生学会, 2008)。PFOA を 1%添加した模擬廃棄物を焼却した際の分解率は>99.9997%、分解除去率は>99.999997%であり、PFOS 含有廃棄物処理時の基準(環境省, 2011)を満たしていた。

3. PFCAs 及び PFASs、PFTOHs、PFTAs、フッ素系温室効果ガス

一例として、PFNA の炉内挙動を図 2.5 に示した。キルン出口排ガス及び主灰中の残存量は投入量に対し大幅に減少しており、PFNA の処理においても含有廃棄物の高温燃焼が最も重要であることが明らかとなった。また、最終排出媒体中の PFNA 量は投入量を大きく下回った。同様の挙動は他の PFCAs や PFASs、PFTOHs でもみられ、廃棄物焼却により分解され、環境排出削減に繋がる可能性が示唆された。

PFTAs 及びフッ素系温室効果ガスは、いずれの排ガス/灰からも検出されず、PTFE 燃焼による生成は確認されなかった。

4. フッ化水素 (HF) ガス

HF ガスの挙動を図 2.6 に示した。PFOA 及び PTFE 含有廃棄物の燃焼実験では、PFOA や PTFE などの有機フッ素化合物の一次燃焼での分解に伴い HF ガスが生成した。PFOA 含有廃棄物の燃焼実験ではバグ入口排ガスの HF ガス濃度がキルン出口排ガスの 2 倍程度で、一次燃焼で未分解の有機フッ素化合物が二次燃焼で分解されていると考えられた一方、PTFE 含有廃棄物の燃焼実験ではキルン出口排ガスとバグ出口排ガスの HF ガス濃度がほぼ同じで、キルン出口排ガス中の有機フッ素化合物が少ないことが示唆された。HF ガス濃度はバグフィルターで大きく減少しており、排ガス中の HF ガス除去に重曹などアルカリ剤による中和が重要であることが示された。いずれの燃焼実験においても、バグ出口排ガス及び最終出口排ガス中から HF ガスは検出されず、PFOS 含有廃棄物処理時に求められる 5 mg/m³を下回っていた。

5. ダイオキシン類

いずれの燃焼実験においても、最終出口排ガス/灰中のダイオキシン類濃度は排出基準を下回っていた。また、PFOA や PTFE を添加したことによるダイオキシン類の生成・分解・排出挙動の変化はみられなかった。

D. 結 論

1. パイロットスケールの実験炉において燃焼試験を行った結果、ダイオキシン類の排出削減対策を踏まえた条件で、PFOA 含有廃棄物を適正に処理できることが示された。
2. フッ素樹脂(PTFE)を焼却することによる PFCs や PFTAs、PFTOHs、フッ素系温室効果ガスの挙動変化はみられなかった。

E. 引用文献

- 1) 日本産業衛生学会, (2008), 許容濃度等勧告(2008 年度). 産業衛生学雑誌, **50**, 157-182.

2) 環境省 (2011) PFOS 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項, 41pp.

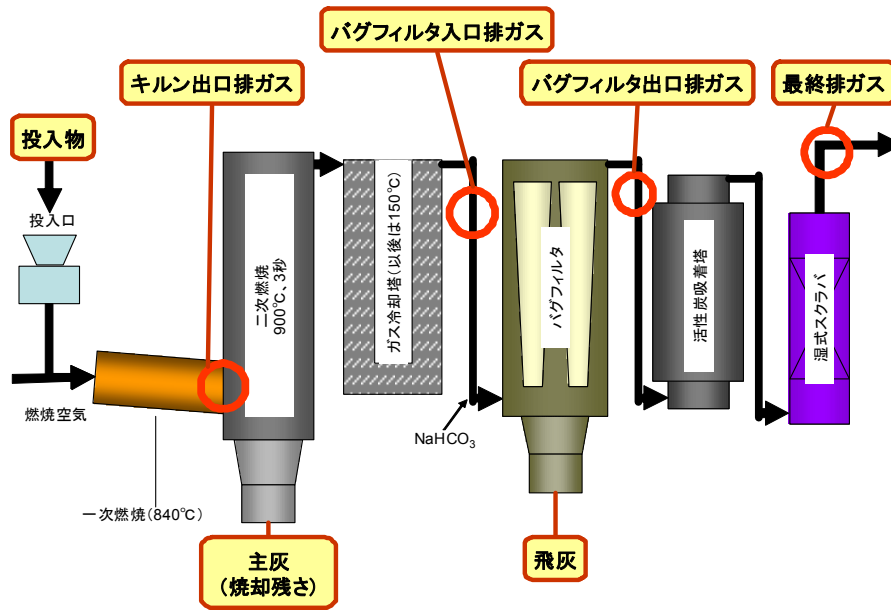


図 2.3 本研究に使用した実験炉の模式図と試料採取ポイント

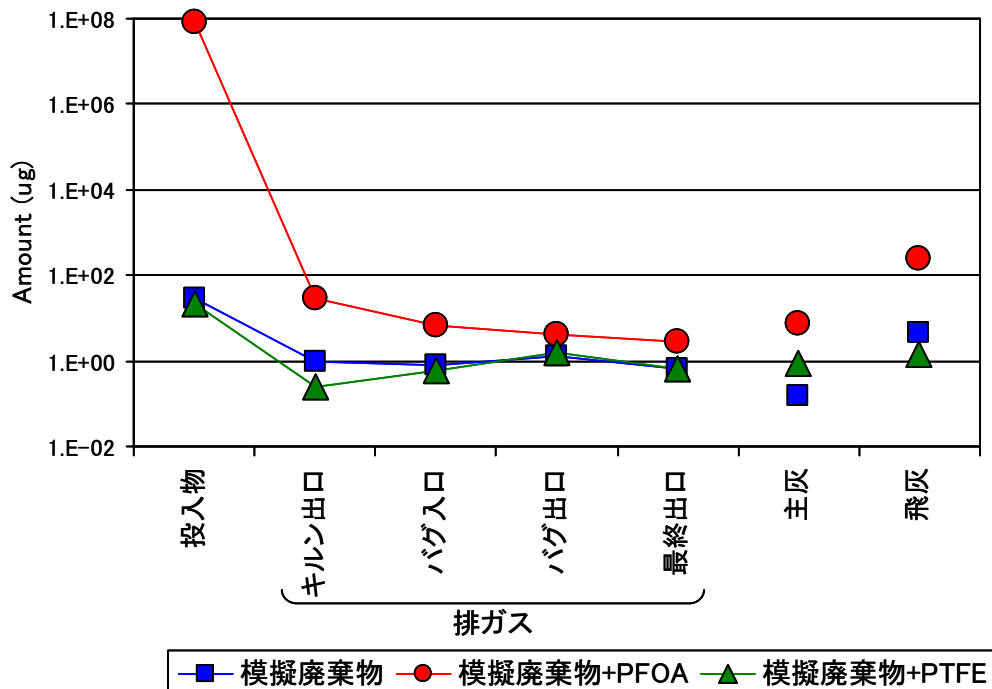


図 2.4 焼却過程における PFOA 残存量の変化
(縦軸は実験期間中における各プロセス媒体での PFOA の存在量を示す。)

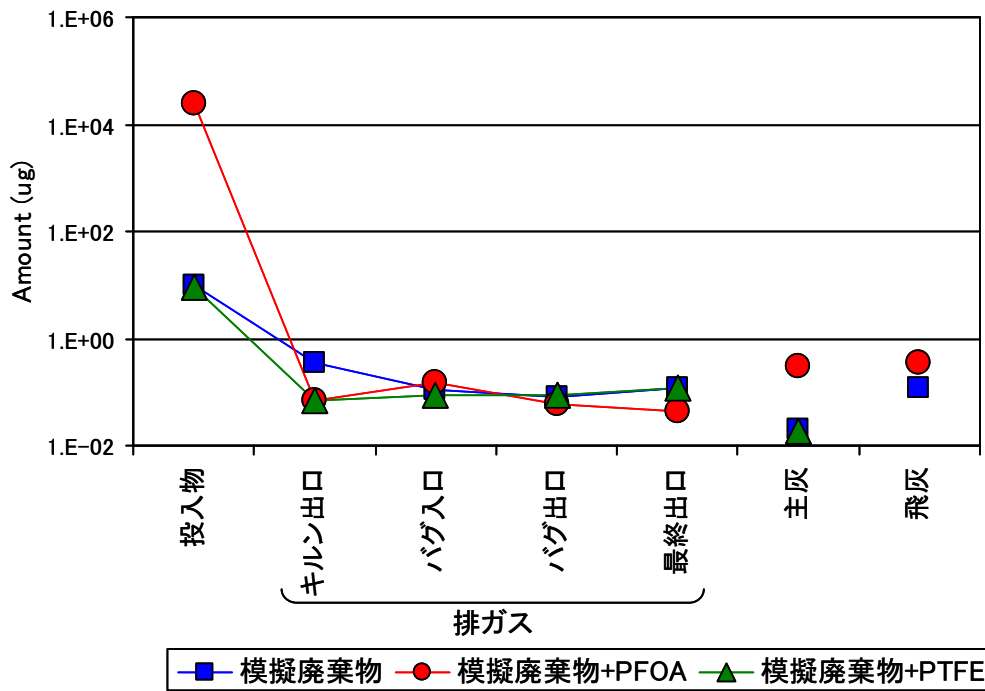


図 2.5 焼却過程における PFNA 残存量の変化
(縦軸は実験期間中における各プロセス媒体での PFNA の存在量を示す。)

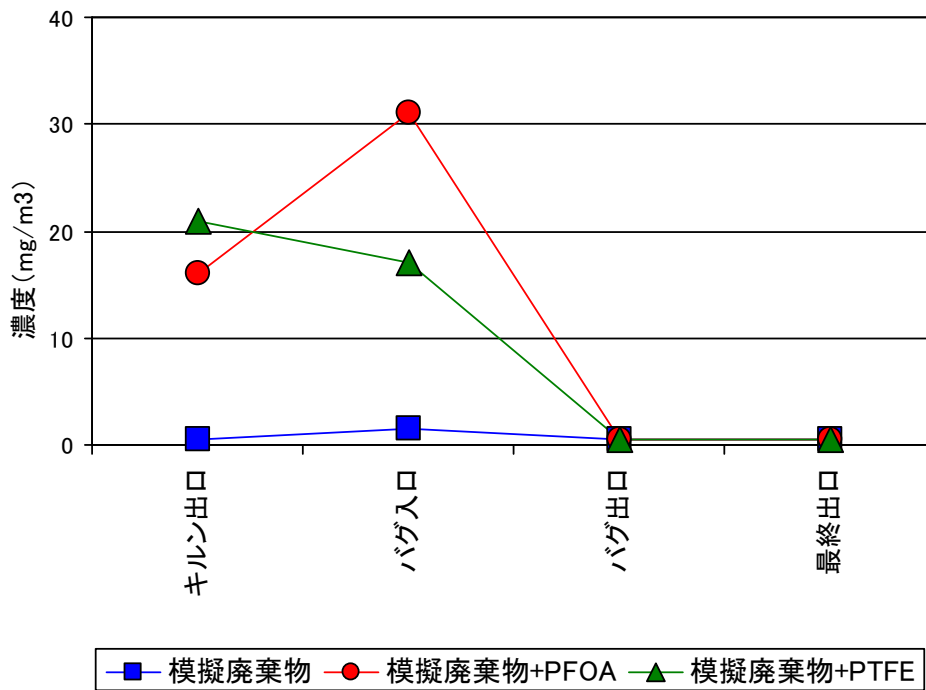


図 2.6 焼却過程における排ガス中フッ化水素ガス濃度の変化

第3章 廃棄物の PFCs プロファイルおよびその他 POPs のデータベース構築と起源解明

3-1 廃棄物中 PFCs 組成プロファイルおよび分析法に関するデータベースの構築

研究分担者 東條 俊樹 山本 敦史
(大阪市立環境科学研究所)
研究協力者 小野 大助 佐藤 博文
(地方独立行政法人大阪市立工業研究所)

A. 研究目的

PFOS、PFOA はフッ素化アルキル基を持つ構造であり、環境試料の分析においてアルキル基に分岐のある異性体が検出されることがある¹。これは製造過程においてアルキル基に分岐のある異性体が生成する反応が含まれているためである。これらの異性体を詳細に分析することにより、発生源、汚染が過去のものであるか現在も続いているものかの判別、直接の汚染源もしくは間接的な汚染によるものかに関する情報を得ることができると期待されている²。本サブテーマでは異性体・同族体の LC/MS/MS を用いた分析方法の確立と、問題点の整理を行う。また、PFCs は PFOS, PFOA のような単純な分子だけではなく、分子内に PFOS, PFOA 様の構造を持つ極めて複雑な高分子となっていることがある。一部の PFCs に関しては、生分解を経て最終的に PFOS, PFOA となる可能性が指摘されている^{3,4}。撥水・撥油加工製品に含まれる様々な PFCs に関してはどのような化合物が用いられているかは明らかにされていない一方で、高分子の PFOS, PFOA への寄与は小さいと見積もられている⁵。そのため、未知の高分子 PFCs の同定及び生分解において生じる分解生成物の評価についても行うこととした。

B. 研究方法

1. 異性体毎の LC/MS/MS 分析

1.1 PFOS, PFOA の分析

表 3.1 に示した PFOS, PFOA 異性体標準物質を用い、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) による各異性体の詳細な分析方法を検討した。LC/MS は Waters 製 Acquity UPLC/ Xevo TQ を用いた。カラムには ES Industries 製 FluoroSep-RP Octyl、移動相には pH を 4 に調整した 5mM HCOONH₄ 水溶液 (A) とメタノール (B) を用い、グラジエントは 0-0.3 分 (A 60%) 1.9-5.9 分 (A 32%) 7.9 分 (A 30%) 8-21 分 (A 26%) 21.1-24 分 (A 0%) 24.1-28 分 (A 60%) とした。エレクトロスプレーイオン化 (ESI) のネガティブイオンモードによる選択反応モニタリング (SRM) を用い分析を行った。移動相の流速は 200 μ L/min とした。様々な試料の異性体パターンに関する情報を蓄積するために、試料は同様な分析を行う機関等に広く提供を呼びかけた。PFOS は LC/MS のエレクトロスプレーイオン化 (ESI) において m/z 499 のスルホネートを生成する。一般的に PFOS の SRM では 499 \rightarrow 80 ないし 499 \rightarrow 99 の反応をモニタリングすることにより定量が行われている。80 は SO₃⁻、99 は FSO₃⁻ に相当する。枝分かれのある分岐異性体に関しては、生じるフラグメントイオンが異性体毎、質量分析計毎によって異なることが報告されている⁶。よって、表 3.2 に示した生じる可能性のあるフラグメントイオンについて SRM の対象として測定を行った。

1.2 PFOS, PFOA とは異なるアルキル鎖長の同族体分析

分岐鎖異性体のうち PFOS, PFOA 以外のものは *iso*-PFNA 等一部のものしか市販さ

れていない。しかしながら、生成するフラグメントイオンの強度からその異性体の分岐位置を推定することは可能と考えられる。PFOS, PFOA と同様に、SRM の組合せを表 3.2 のように増やして測定を行った。

1.3 カラム溶出試験における直鎖・分岐鎖異性体の挙動の違い

地下水や処分場浸出水の分析ではしばしば分岐鎖異性体の方が直鎖異性体よりもクロマトグラム上で大きなピークとして観測されることがある。これは土壌や廃棄物中を水分に運ばれる形で PFCs が移動する際にそれぞれの PFCs で挙動が異なるためと考えられる。Ishii らは廃棄物処分場中の TOC の挙動を三相モデルを用いて予測している⁷。PFCs についても同様なモデルの構築を試みた。廃棄物(S)、保有水(L1)、可動水(L2)の三相とし、L1, L2 間の分配係数を k_L 、S, L1 間の分配係数を k_S とし、可動水の挙動（体積含水率）を Richards 式で記述できるとすると、S, L1, L2 における濃度変化とあわせて四つ式を得ることができる。カラム溶出試験により得られる L2 の実測濃度推移からフィッティングを行うことで k_L , k_S 等のパラメータを各 PFCs について得ることができる。各 PFCs の溶出挙動をこのモデルを用いることで予測することが可能となると期待できる。

2 質量分析を用いた撥水・撥油製品に含まれる未知の PFCs の構造推定・同定

実際に用いられている撥水・撥油製品中には環境分析の分野では知られていない PFCs が存在している可能性もある。SRM は高感度な分析法であるが、予期していない成分についての情報を得ることは困難である。そのため、分解能 10 万でのスキャン分析が可能な、ThermoFisher 製 Exactive を用いた未知成分の構造推定・同定を行った。国内で入手した市販のフッ素系撥水・撥油製品について解析を行った。

3 生分解性試験による撥水・撥油製品からの PFOS, PFOA 等への寄与推定

生分解性試験は経済協力開発機構 (OECD) のガイドライン 301C に準拠した活性汚泥を用いる方法を用いた。装置は図 3.1 に示した大倉電気のクーロメータ OM-2000 を用いた。水で 3000 倍に希釈した先述の撥水・撥油製品試料について、一週間ごとに 10 mL を分取し、ウォーターズ製の固相抽出カートリッジ OASIS Sep-pak plus WAX を用いた。抽出した PFCs を

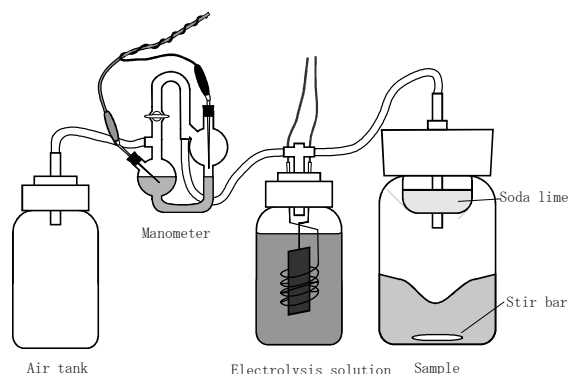


図 3.1 生分解性装置

0.1% アンモニア含有メタノール 5 mL で溶出させ、分析を行った。四週間同様な操作を行った後、容器についてもメタノールで洗浄し、その洗浄液についても分析した。PFOS, PFOA 異性体・同族体分析は内部標準と個別の標準物質を用い定量を行った。また、様々な分解生成物がこれまでに報告されている。これらの分解物で市販されているテロマー酸 $x:2\text{FTA}$, $x:2\text{FTUA}$ ($x = 6, 8, 10$), $y:3\text{FTA}$ ($y = 3, 5, 7$) についても定量を行った。

4 分析法に関するデータベース

分析法に関するデータベースは、同様な分析を行う研究者が容易に情報交換できることを目的とした。エクスプローラ等のウェブブラウザからアクセス、編集可能なウィキエンジンを DokuWiki を用いて構築した。独自ドメイン pfos.jp により運用を行った。

C. 研究結果と考察

1. 異性体毎の LC/MS/MS 分析

1.1 PFOS, PFOA の分析

図 3.2 は廃棄物処分場から採取した水質試料の PFOS 異性体分析の一例である。これまで、各異性体の分離には一時間以上の分析時間が必要であったが、検討した方法により時間短縮をすることができた。3*m*-、4*m*-、5*m*-PFOS のクロマトグラフィーによる分離は若干不十分であるが、それぞれが干渉しない SRM を用いることにより、正確な分析が可能であった。21ヶ所の一般廃棄物処分場からの浸出水における PFOS 異性体分析結果を図 3.3 に示した。試料によって、分岐鎖の異性体の比率が大きく異なっており、高いものでは約 8 割が分岐を持つ PFOS であった。一概に、PFOS 濃度が高濃度である方が分岐鎖の比率が高い訳ではなかった。分岐異性体の中では末端に分岐を持つ、*iso*-PFOS、*tb*-PFOS の比率が比較的高くなっていった。Arsenault らによる製品中の分析例では *iso*、*tb* 体の比率はそれぞれ 10%、0.2% 程度⁸であり、多くの浸出水試料ではこの値を超えていた。異性体間の物性の違いを実験により詳細に評価した報告例はまだないが、Rayne らは MOPAC MP6 法を用いて分岐している異性体ほど極性が高くなることを示している⁹。処分場内での化学物質の挙動に関しては極性の高いものほど水に溶けて移動しやすいと考えられることから、分岐鎖の異性体の比率が高くなっている試料ほど発生源からの移動距離が長くなっていると考えられる。一ヶ所分岐の異性体の内、最も多かったのは末端分岐の *iso* 体であり、次いで 3*m*、4*m*、5*m* の異性体が同程度ずつ見られた。この順番は Arsenault らの報告による製品中のものと同様であった。しかしながら、分岐の数ごとの比率は大きく変わっており、分岐の数が物性に影響していることを示唆する結果といえた。No. 8 は中でも最も分岐鎖異性体の比率が約 8 割と高い試料であった。多くの試料では PFOS 濃度は PFHxS 濃度よりも高くなっていたが、この試料では PFHxS の比率が PFOS より約 7 倍高くなっていた。他とは異なる特異的な発生源が存在していることのほか、発生源からの移動距離が特に長くなっていることが考えられる。

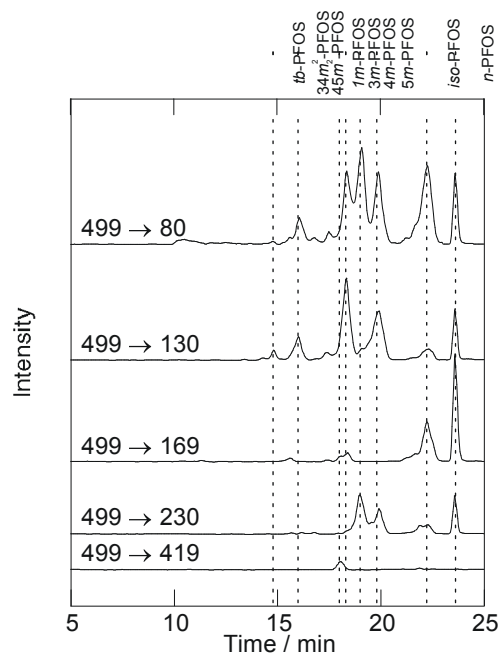


図 3.2 廃棄物処分場浸出水の PFOS 異性体分析クロマトグラム例

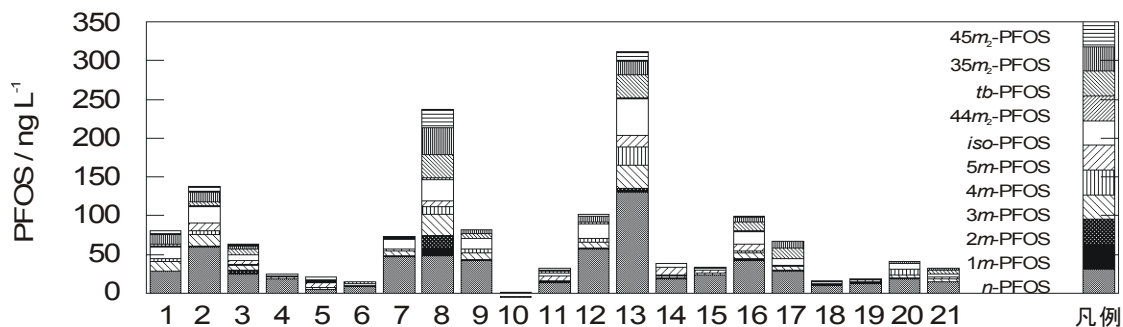


図 3.3 廃棄物処分場浸出水の PFOS 異性体組成

1.2 PFOS, PFOA とは異なるアルキル鎖長の同族体分析

鎖長の短いものに関しては分岐鎖異性体の標準物質が市販されていないことから標準物質を用いた同定や定量は不可能である。しかしながら、生じるフラグメントイオンの感度比から異性体の推定をすることは可能である。図 3.4 はメッキ事業場排水の PFOS および同族体の分析結果である。メッキ事業場排水では PFOS 異性体だけではなく、PFHxS や PFBS 等の短鎖の同族体、またそれぞれに分岐異性体も検出された。Wellington 等の試薬メーカーから工業用として市販されている PFOS にはこれらの短鎖の同族体が殆ど含まれないものもあった。このため、発生源の推定のためには同族体の比率にも注目する必要があると考えられた。

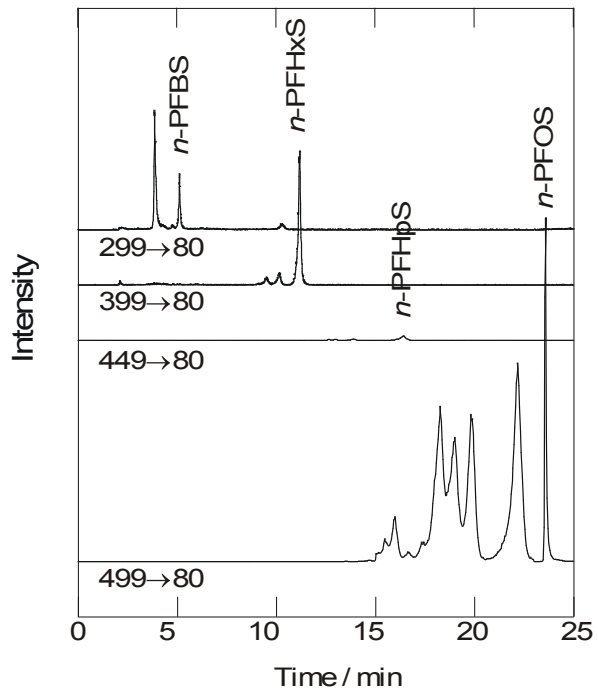


図 3.4 メッキ事業場排水における PFOS および同族体の異性体分析クロマトグラム例

1.3 カラム溶出試験における直鎖・分岐鎖異性体の挙動の違い

今回、固体粒子におけるマトリックポテンシャルや透水係数を求める実験は行っていないため、実際に溶出挙動を厳密にモデル化することはできないが、各異性体の溶出挙動を用いて k_s と k_L の関係を推定するために、廃棄物中の可動水の挙動を単純に一定比率が純水に入れ替わるものとしたモデルの単純化を行った。廃棄物を充填したカラムに純水を散水し、開放されているカラムの排水口から出る溶出液を 200 mL ずつ分取し、カラムから溶出した体積を廃棄物重量で割った値 (L/S) が 44 になるまで繰り返した。図 3.5 は L/S に対する *n*-PFOA, *iso*-PFOA の濃度変化と、単純化したモデルを用

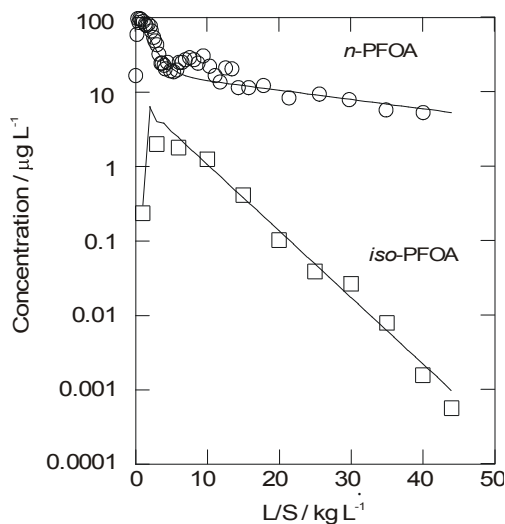


図 3.5 廃棄物カラムからの溶出水中の PFOA 濃度(○, □)とモデルによる計算結果(実線)

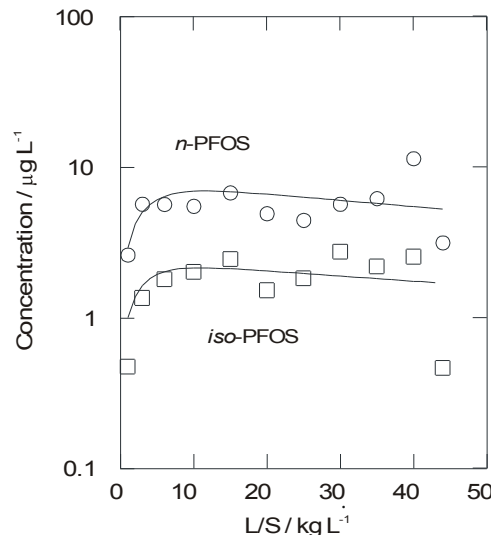


図 3.6 廃棄物カラムからの溶出水中の PFOS 濃度(○, □)とモデルによる計算結果(実線)

いた計算結果である。*n*-PFOA, *iso*-PFOA の k_L の値は同じオーダーと考えられたが、 k_S は *n*-PFOA の方が一桁 *iso*-PFOA よりも小さな値となった。一方、同じ実験における PFOS 濃度の推移に関しては図 3.6 のようになり、 k_S, k_L の値は PFOA に比較すると小さいものの *n*-PFOS, *iso*-PFOS とともに殆ど差のない結果となった。 k_S, k_L に差がなければ浸出水中の *n*-PFOS, *iso*-PFOS の濃度比率が発生源に比較して変化することは考えにくい。今回の結果は用いた廃棄物カラムが必ずしも一般的な廃棄物層を代表していない可能性や、異性体の PFOS は微量であり分析が困難な点が実際の異性体の挙動の再現できていない原因の一部と考えられた。しかしながら異性体を詳細に分析することで廃棄物中での挙動の違いを理解するための情報を得ることができる可能性を示すことができた。

2. 質量分析を用いた撥水・撥油製品に含まれる未知の PFCs の構造推定・同定

2000 年以降、フッ素化学メーカーは PFOS, PFOA の代替物質への転換を進めているが、今回検討した試料は転換以前の製品が含まれている。詳細なマスペクトルの解析から、分子量 2000 前後の複数の 8 つの炭素原子からなるフッ素化アルキル基を持つ高分子が製品中に含まれるものがあることがわかった。また、代替製品からは 4 つの炭素原子からなるフッ素化アルキル基を持つ高分子を検出できた。廃棄物処分場浸出水から同じ構造の高分子が検出されており、これまで分析対象としてきた PFOS, PFOA 異性体・同族体以外にも様々な形で PFCs が環境中に放出されていることがわかった。

3. 生分解性試験による撥水・撥油製品からの PFOS, PFOA 等への寄与推定

フッ素系最終製品の分解に関する報告例にはフッ素化アルキル基を側鎖にもつアクリル系高分子の分解^{10,11}や、泡消火剤の分解¹²に関するものなどがある。しかしながらそれらのちょうど間にあたる分子量 2000 程度の PFCs の分解に関する報告例は殆どない。分解前と分解後のマスペクトルを比較し、分解後のみに検出されるイオンのうち、精密質量が整数質量から負にずれているものを検索した。フッ素原子は原子量が 19 より小さいことから、分子がフッ素を多く含んでいればその分子の分子量は整数質量から負にずれる幅が大きくなる。このような方法で検出されたイオンに関して、標準試薬が入手可能なものについては LC の保持時間も確認することにより同定することができた。分子内にあるウレタン結合等は比較的分解の対象となりやすいことがわかった。分解前の分子の標準試薬が入手できないため、定量的な議論はできないが、LC/MS により得られるそのイオンのピーク面積は図 3.7 に示したように分解が進むにつれ、減少するものが多かった。一方で、今回対象とした製品には最終的に PFOS, PFOA 異性体・同族体濃度が明確に増加した試料はなかった。これまでの低分子の PFCs に関する生分解と同様に主要な分解生成物である不飽和テロマー酸等の形までは速やかに分解が進むと考えられた。

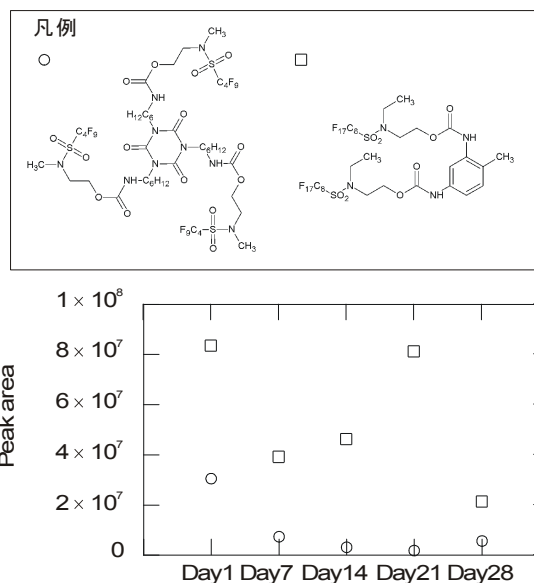


図 3.7 製品中に含まれる高分子 PFCs の推定された構造と生分解性試験中のピーク面積の変化

D. 結論

1. 異性体・同族体の組成を用いた発生源推定は異性体・同族体間の物性が大きく異なるため、環境中に放出された後、保持されないためダイオキシンや PCB 等のような POP に比較して困難である。しかしながら、異性体・同族体の詳細分析により得られる異性体組成は、モデル化を通して解析し発生源からの時間的・空間的距離の推定等に用いることができると考えられた。
2. 精密質量による LC/MS 分析により、国内で用いられていた撥水・撥油製品中にはこれまで知られていなかった分子量 2000 程度の PFCs やオリゴマーが含まれていることがわかった。またこれらの物質の一部は廃棄物処分場浸出水からも検出され、環境中に一定量存在していることがわかった。
3. 生分解性試験により、これらの高分子 PFCs は比較的速やかに分解され、多くが PFOS, PFOA 様の構造を分子内に持った主要な分解生成物となることがわかった。これらの生成物の環境中での挙動は明らかとはいえず、今後これらの物質も環境調査の対象とすることが必要と考えられた。

E. 引用文献

- 1) De Silva A. O. and Mabury S. A., (2004), Isolating isomers of perfluorocarboxylates in polar bears (*Ursus maritimus*) from two geographical locations. *Environ. Sci. Technol.*, **38**(24), 6538-6545.
- 2) Benskin J. P., De Silva A. O., and Martin J. W., (2010), Isomer profiling of perfluorinated substances as a tool for source tracking: a review of early findings and future applications. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **208**, 111-160.
- 3) Rhoads K. R., Janssen E. M. L., Luthy R. G., and Criddle C. S., (2008), Aerobic biotransformation and fate of *N*-ethyl perfluorooctane sulfonamidoethanol (*N*-EtFOSE) in activated sludge. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 2873-2878.
- 4) Dinglasan M. J. A., Ye Y., Edwards E. A., and Mabury S. A., (2004), Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2857-2864.
- 5) Armitage J., Cousins I. T., Buck R. C., Prevedouros K., Russell M. H., MacLeod M., and Korzeniowski S. H., (2006), Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6969-6975.
- 6) Langlois I. and Oehme M., (2006), Structural identification of isomers present in technical perfluorooctane sulfonate by tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **20**, 844-850.
- 7) Ishii K., Furuichi T., and Tanikawa N., (2009), Numerical model for a watering plan to wash out organic matter from the municipal solid waste incinerator bottom ash layer in closed system disposal facilities. *Waste Manag.*, **29**, 513-521.
- 8) Arsenaault G., Chittim B., McAlees A., McCrindle R., Riddell N., and Yeo B., (2008), Some issues relating to the use of perfluorooctanesulfonate (PFOS) samples as reference standards. *Chemosphere*, **70**, 616-625.
- 9) Rayne S. and Forest K., (2009), Perfluoroalkyl sulfonic and carboxylic acids: A critical review of physicochemical properties, levels and patterns in waters and wastewaters, and treatment methods. *J. Environ. Sci. Health A*, **44**, 1145-1199.
- 10) Russell M. H., Berti, W. R., Szostek, B., and Buck R.C., (2008), Investigation of the biodegradation potential of a fluoroacrylate polymer product in aerobic soils. *Environ. Sci. Technol.*, **42**(3), 800-807.
- 11) Washington J. W., Ellington J., Jenkins T. M., Evans J. J., Yoo H., and Hafner S. C., (2009), Degradability of an acrylate-linked, fluorotelomer polymer in soil. *Environ. Sci. Technol.*, **43**(17), 6617-6623.
- 12) Moe, M. K., Huber S., Svenson J., Hagenaaers A., Pabon M., Trümper M., Berger U., and Knapen D., and Herzke D., (2012), The structure of the fire fighting foam surfactant

Forafac®1157 and its biological and photolytic transformation products. *Chemosphere*, **89**(7), 869-875.

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) Yamamoto A., Hisatomi H., Ando T., Takemine S., Terao T., Tojo T., Yagi M., Ono D., Kawasaki H., and Arakawa R., (2013), Prediction and identification of precursors and biodegradation products of perfluorinated compounds in end-user products with high-resolution mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, submitted.

2. 学会・シンポジウム発表

- 1) 東條俊樹, 山本敦史, 神浦俊一, (2010), 大気中 PFASs(パーフルオロスルホン酸類)および PFCAs(パーフルオロカルボン酸類)の一斉分析法に関する基礎的検討. 第 19 回環境化学討論会, 名古屋市.
- 2) 山本敦史, 東條俊樹, 寺尾知子, 竹峰秀祐, 北川幹也, 安原 徹, (2011), PFOS/PFOA の同族体、異性体分離 II ~環境、フッ素製品から検出される組成. 第 20 回環境化学討論会, 熊本市.
- 3) 東條俊樹, 山本敦史, 神浦俊一, (2011), 大気中 PFASs(パーフルオロスルホン酸類)および PFCAs(パーフルオロカルボン酸類)の一斉分析法に関する基礎的検討;その II. 第 20 回環境化学討論会, 熊本市.
- 4) 東條俊樹, 西谷隆司, (2011), 大気降下物中 PFOS/PFOA および類縁化合物 に関する分析法の検討, 第 52 回大気環境学会年会, 長崎市.
- 5) 山本敦史, 久富広隆, 矢本善也, 北川幹也, 安原徹, 竹峰秀祐, 川崎英也, 荒川隆一, (2011), 二次元液体クロマトグラフィー高分解能質量分析を用いた有機フッ素化合物の分析, 第 59 回質量分析総合討論会, 吹田市.
- 6) Yamamoto A., Hisatomi H., Terao T., Tojo T., Kitagawa M., Yasuhara T., Takemine S., Kawasaki H., and Arakawa R., (2011), Two-dimensional liquid chromatography coupled with high-resolution mass spectrometry for the analysis of perfluorinated compounds. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Brussels, Belgium.
- 7) Tojo T. and Yamamoto A., (2011), Fundamental study on analytical methods for perfluoroalkylsulfonates and perfluorocarboxylic acids (PFASs/PFCAs) in ambient air ; Part II. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Brussels, Belgium.
- 8) 山本敦史, 東條俊樹, 竹峰秀祐, 栗原正憲, 吉澤 正, (2012), PFOS/PFOA の同族体、異性体分離 III ~PFCs 分析のうち、どの分析が価値があるのか. 第 21 回環境化学討論会, 松山市.
- 9) 東條俊樹, 山本敦史, (2012), 大阪市域における大気降下物中 PFOS/PFOA および類縁化合物の年間降下量. 第 21 回環境化学討論会, 松山市.
- 10) Yamamoto A., Hisatomi H., Tojo T., Takemine S., Ono D., Kitagawa M., Kawasaki H., and Arakawa R., (2012), Identification of biodegradation products of highly fluorinated products using (two-dimensional) liquid chromatograph coupled with high-resolution mass spectrometer. 32st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Cairns, Australia.
- 11) Tojo T. and Yamamoto A., (2012), Annual deposition flux of PFASs/PFCAs in atmospheric (dry and wet) depositions in the region of Osaka city, Japan. 32st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Cairns, Australia.
- 12) Yamamoto A., Hisatomi H., Ono D., Takemine S., Kitagawa M., Kawasaki H., and Arakawa R., (2012), Identification of biodegradation products of high-molecular-weight perfluorinated

compounds using two-dimensional liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry.
19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto.

表 3.1 PFOS, PFOA 分岐異性体の表記法

Wellington 製 品番号	IUPAC 名	表記法
P1MHpS	Sodium 1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-1-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate	1 <i>m</i> -PFOS
P2MHpS	Sodium 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-2-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate 2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl)heptanoic acid	2 <i>m</i> -PFOS 2 <i>m</i> -PFOA
P3MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-3-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate 2,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-3-(trifluoromethyl)heptanoic acid	3 <i>m</i> -PFOS 3 <i>m</i> -PFOA
P4MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-4-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-4-(trifluoromethyl)heptanoic acid	4 <i>m</i> -PFOS 4 <i>m</i> -PFOA
P5MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-5-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-5-(trifluoromethyl)heptanoic acid	5 <i>m</i> -PFOS 5 <i>m</i> -PFOA
P6MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tetradecafluoro-6-(trifluoromethyl)heptane-1-sulfonate 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-dodecafluoro-6-(trifluoromethyl)heptanoic acid	<i>iso</i> -PFOS <i>iso</i> -PFOA
P44MHxS	Sodium 1,1,2,2,3,3,5,5,6,6,6-undecafluoro-4,4-bis(trifluoromethyl)hexane-1-sulfonate 2,2,3,3,5,5,6,6,6-nonafluoro-4,4-bis(trifluoromethyl)hexanoic acid	44 <i>m</i> ₂ -PFOS 44 <i>m</i> ₂ -PFOA
P45MHxS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,5,6,6,6-undecafluoro-4,5-bis(trifluoromethyl)hexane-1-sulfonate 2,2,3,3,4,5,6,6,6-nonafluoro-4,5-bis(trifluoromethyl)hexanoic acid	45 <i>m</i> ₂ -PFOS 45 <i>m</i> ₂ -PFOA
P55MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,5,6,6,6-undecafluoro-3,5-bis(trifluoromethyl)hexane-1-sulfonate 2,2,3,4,4,5,6,6,6-nonafluoro-3,5-bis(trifluoromethyl)hexanoic acid	35 <i>m</i> ₂ -PFOS 35 <i>m</i> ₂ -PFOA
P55MHpS	Sodium 1,1,2,2,3,3,4,4,6,6,6-undecafluoro-5,5-bis(trifluoromethyl)hexane-1-sulfonate 2,2,3,3,4,4,6,6,6-dodecafluoro-5,5-bis(trifluoromethyl)heptanoic acid	<i>tb</i> -PFOS <i>tb</i> -PFOA

表 3.2 PFOS, PFOA 異性体・同族体分析時の SRM における Q1, Q3 の *m/z* 値

	Q1	Q3														
PFOS	499	419	369	319	269	219	169	119	380	330	280	230	180	130	80	99
PFHpS	449		369	319	269	219	169	119		330	280	230	180	130	80	99
PFHxS	399			319	269	219	169	119			280	230	180	130	80	99
PFPeS	349				269	219	169	119				230	180	130	80	99
PFBS	299					219	169	119					180	130	80	99
PFOA	413		369	319	269	219	169	119								
PFHpA	363			319	269	219	169	119								
PFHxA	313				269	219	169	119								
PFPeA	263					219	169	119								
PFBA	213						169	119								

G. 補遺

単位面積当りの水の体積変化速度（流束）を q 体積含水率を θ としたときの微小空間における水の体積変化 $\Delta x \Delta y \Delta z$ は次式で示される。

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

単位時間にこの微小空間に入る水の体積から出て行く水の体積の差は

$$q \Delta x \Delta y - (q + q') \Delta x \Delta y = -q' \Delta x \Delta y = -\frac{\partial q}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z$$

つまり

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z}$$

となる。一方で動水勾配と水の流速には比例関係があることが示されている。(Darcyの法則) この比例定数は透水係数 K で示されるが、廃棄物層等の固体粒子中の水分は間隙が水で満たされていない不飽和状態では位置により変化する。透水係数を θ の関数であるとする。固体粒子中の水はポテンシャル ϕ の高いところから低いところに流れる。浸透圧等の様々な種類のポテンシャルがある中で、重要なものは重力とマトリックポテンシャルに関するものであるとする。さらに重力によるポテンシャルを水頭(単位重量あたりのエネルギー)を用いて表すと

$$\phi_{\text{total}} = \phi_g + \phi_m + \phi_a + \phi_o + \dots \approx \phi_g + \phi_m = -z + \phi_m$$

と書くことができる。これを用いて流束は

$$q = -K(\theta) \frac{\partial \phi_{\text{total}}}{\partial z} = K(\theta) - K(\theta) \frac{\partial \phi_m}{\partial z}$$

となり、体積含水率の時間変化は

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\frac{\partial q}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial \phi_m}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} = -\frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial \phi_m}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) + \frac{\partial K(\theta)}{\partial z}$$

と表すことができる。これは Richards の式とよばれ、不飽和土壌における水の挙動を記述することができる式として用いられている。

一方、溶質の移流分散に関しては、単位面積当りの溶質の物質質量変化速度(流束)を J とし、 J/θ で書かれる溶質濃度を C とすると、微小空間 $\Delta x \Delta y \Delta z$ における溶質の物質質量変化は

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z$$

となり、水と同様に単位時間に入ってくる溶質の物質質量から出て行く溶質の物質質量の差を考えると

$$J \Delta x \Delta y - (J + J') \Delta x \Delta y = J' \Delta x \Delta y = -\frac{\partial J}{\partial z} \Delta x \Delta y \Delta z$$

となる。 J は移流 J_c と水理学的分散 J_h および分子拡散 J_D からなるとすると

$$J = J_c + J_h + J_D = qC - \theta(D_h + D_s) \frac{\partial C}{\partial z}$$

とすることができる。よって

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial z} = -q \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta(D_h + D_s) \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

が不飽和水中の溶質の濃度変化を示す式となる。固体粒子(S)中の濃度変化は単純な分配により記述できるので

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -k_s(C_s - C_{L1})$$

となる。保有水(L1)における濃度変化はそれぞれ、Sと可動水(L2)の二つの相との分配となるので

$$\frac{\partial C_{L1}}{\partial t} = k_L(C_{L2} - C_{L1}) - k_s(C_{L1} - C_s)$$

となる。L2における濃度変化はL1との分配を考慮した移流分散方程式となることから

$$\frac{\partial \theta_{L2} C_{L2}}{\partial t} = -q \frac{\partial C_{L2}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_{L2} (D_h + D_s) \frac{\partial C_{L2}}{\partial z} \right) - k_L (C_{L2} - C_{L1})$$

$$\approx -q \frac{\partial C_{L2}}{\partial z} - k_L (C_{L2} - C_{L1})$$

最終的に Ishii らは D の項が無視できるものとして扱っている。それぞれの相における濃度変化の三つの式と Richards 式に対して、初期条件

$$C_{L2}(z,0) = 0$$

$$C_{L1}(z,0) = C_{L1_ini}$$

$$C_S(z,0) = C_{S_ini}$$

境界条件

$$\theta(0,t) = \theta(0,0) = \text{const.}$$

を適用し、パラメータ k_L , k_S , C_{L1_ini} , C_{S_ini} を実験データのフィッティングにより求めることができると考えられる。仮に k_L , k_S が共に非常に小さく、 C_{S_ini} が大きい時、浸出してくる水中の濃度は図 3.8 の a に示すようにほぼ一定の濃度で推移すると考えられる。 $k_L \gg k_S$ であり C_{S_ini} が小さい場合、b に示すように溶出に伴い一旦濃度は減少するが、あるところで折れ曲がりを生じそれ以降の濃度低下は緩やかになると考えられる。一方、 k_L , k_S が共に十分大きい時は図 c に示すように速やかに濃度は 0 に近づいていくと考えられる。

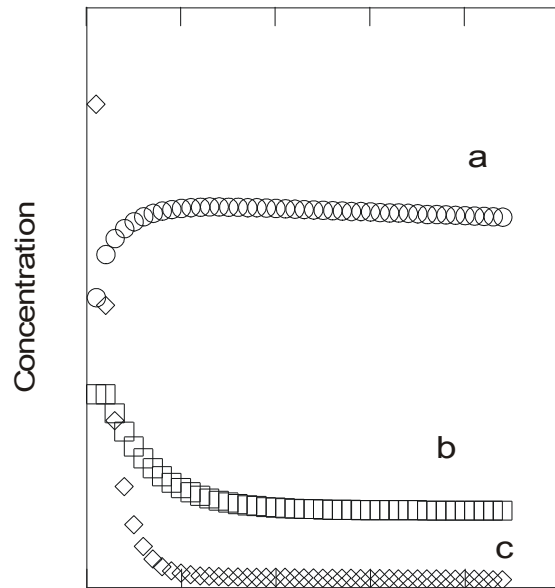


図 3.8 数値モデルによる濃度の推移

3-2 廃棄物試料中の POPs 等の分析法開発および実態調査

研究分担者 上堀 美知子 田谷 典子 (大阪府立環境農林水産総合研究所)
 福原 敬介 山本 佳世 清水 武憲 大山 浩司 (大阪府環境農林水産部)
 研究協力者 坂本 学 (大阪府立環境農林水産総合研究所)

A. 研究目的

廃棄物試料中に含まれる POPs 等の濃度を把握するために、分析法の開発および実態調査を行う。

B. 研究方法

1. POPs 等の分析法の開発

1.1 調査対象物質および測定条件

調査対象物質は、1~10 塩素化体 PCB の各同族体および関東化学社製農薬混合標準液 1037 に含まれる有機塩素系農薬類の 21 物質である。調査対象物質の定性、定量のためのモニターイオンの質量数、内標準物質の組成およびガスクロマトグラフ-飛行時間型質量分析計(GC/TOFMS)の測定条件を表 3.3~表 3.5 に示す。標準物質は、Wellington 社製 PCB window defining mixture BP-WD および関東化学社製農薬混合標準液 1037 を用いた。分析装置は Agilent 社製 6890N および日本電子社製 JMS-T100GC、加熱脱離装置は OI Analytical 社製 Master TD4750 を使用した。

表 3.3 調査対象物質および定量イオンの質量数

No.	compound	Isomer	Quant.Mass (m/z)	IS No	IS_Quant. Mass(m/z)	No.	compound	Quant.Mass (m/z)	IS No	IS_Quant. Mass(m/z)
1	MonoCBs	#1	188.0393	1	200.0795	21	α -HCH	180.9379	12	188.9550
2		#3				22	β -HCH		13	
3	DiCBs	#10	222.0003	2	234.0406	23	γ -HCH		14	
4		#15				24	δ -HCH		14	
5	TriCBs	#19	255.9613	3	268.0016	25	Aldrin	262.8570	15	271.8775
6		#37				26	Dieldrin			
7	TetraCBs	#54	291.9194	4	301.9626	27	Endrin			
8		#77				28	trans-Chlordane	372.8260	18	384.8566
9	PentaCBs	#104	325.8804	5	335.9237	29	cis-Chlordane			
10		#126				30	Oxychlordane			
11	HexaCBs	#155	359.8415	6	371.8817	31	trans-Nonachlor	406.7870	20	420.8146
12		#169				32	cis-Nonachlor			
13	HeptaCBs	#188	393.8025	7	405.8428	33	Heptachlor	271.8102	21	278.8240
14		#189				34	Heptachlor-exo-epoxide			
15	OctaCBs	#202	429.7606	8	439.8038	35	2,4'-DDT	235.0081		
16		#205				36	4,4'-DDT			
17	NonaCBs	#208	463.7216	9	473.7648	37	2,4'-DDE	246.0003	24	258.0406
18		#206				38	4,4'-DDE			
19	DecaCB	#209	497.6826	10	509.7229	39	2,4'-DDD	235.0081		
20	HCb		283.8102	11	293.8244	40	4,4'-DDD			

表 3.4 内標準物質の組成

No.	IS	No.	IS	No.	IS	No.	IS	No.	IS
1	¹³ C-#3	6	¹³ C-#141	11	¹³ C-HCB	16	¹³ C-Endrin	21	¹³ C-Heptachlor
2	¹³ C-#15	7	¹³ C-#178	12	¹³ C- α -HC	17	¹³ C-Dieldrin	22	¹³ C-Heptachlor-exo-epoxide
3	¹³ C-#28	8	¹³ C-#194	13	¹³ C- β -HC	18	¹³ C-trans-Chlordane	23	¹³ C-4,4'-DDT
4	¹³ C-#60	9	¹³ C-#208	14	¹³ C- γ -HC	19	¹³ C-Oxychlordane	24	¹³ C-4,4'-DDE
5	¹³ C-#101	10	¹³ C-#209	15	¹³ C-Aldrin	20	¹³ C-trans-Nonachlor	25	¹³ C-4,4'-DDD

表 3.5 GC/TOFMS の測定条件

GC Agilent 6890N	column	DB-5MS, 15 m \times 0.25 mm, f.t. 0.25 μ m
	oven	110°C (1.5 min) \rightarrow 40°C/min \rightarrow 300°C (3 min)
	injection temperature	300 °C
	injection type	splitless
	carrier gas	He, 1.0 mL/min (const. flow)
	splitless period	1.5 min
	injection volume	1 μ L
MS JMS-T100GC "AccuTOF-GC"	resolution	5000 ~ 5500
	scan speed	5 scan/sec
	mass range	100 ~ 550 m/z
	ionization voltage	70 eV
	ionization current	300 μ A
	ion source temperature	250 °C
	detector voltage	2500 V
	measurement time	9.5 min
transfer line temperature	250 °C	

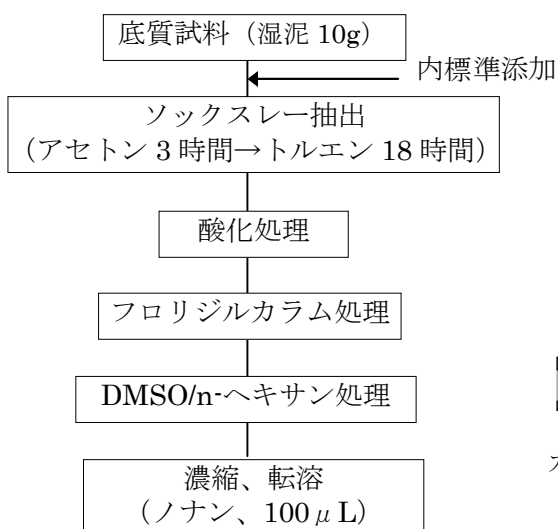


図 3.9 底質の前処理操作フロー

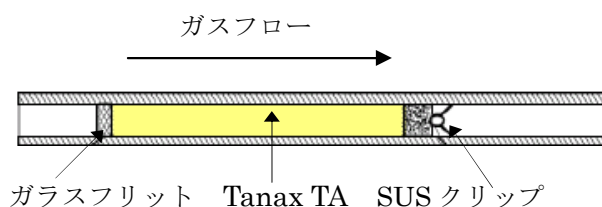


図 3.10 サンプルチューブの概要
(6.5 mm, od, \times 89 mm, L)

表 3.6 調査対象物質の保持時間 (RT) および検出下限値 (IDL)

No.	RT (min)	r	IDL (n=7)		No.	RT (min)	r	IDL (n=7)	
			(pg)	CV (%)				(pg)	CV (%)
1	3.45	0.9996	0.2	7.0	21	4.09	0.9999	0.4	5.1
2	3.74	0.9999	0.3	7.9	22	4.23	0.9999	0.8	11
3	3.85	0.9993	0.2	6.8	23	4.28	0.9998	0.7	9.3
4	4.39	0.9998	0.7	16	24	4.43	0.9999	0.9	12
5	4.22	0.9997	0.3	9.8	25	4.88	0.9999	1.7	7.4
6	4.93	0.9992	0.2	5.6	26	5.39	0.9991	5.5	16
7	4.53	0.9988	0.2	6.2	27	5.50	0.9952	8.7	6.6
8	5.41	0.9998	0.2	5.9	28	5.19	0.9999	0.1	3.6
9	4.87	0.9998	0.3	7.8	29	5.25	0.9999	0.3	9.0
10	5.80	0.9993	0.3	6.8	30	5.09	0.9991	5.8	17
11	5.17	0.9994	0.2	6.7	31	5.27	0.9999	0.6	16
12	6.16	0.9984	0.3	7.7	32	5.56	0.9999	0.3	7.4
13	5.58	0.9998	0.3	9.1	33	4.69	0.9989	1.6	8.8
14	6.32	0.9989	0.1	3.3	34	5.07	0.9997	0.7	7.7
15	5.96	0.9999	0.1	3.1	35	5.57	0.9992	0.4	13
16	6.50	0.9996	0.3	8.3	36	5.73	0.9991	0.4	12
17	6.37	0.9997	0.5	12	37	5.19	1.0000	0.3	7.1
18	6.66	0.9998	0.4	13	38	5.34	0.9999	0.3	4.8
19	6.94	0.9999	0.4	12	39	5.38	0.9995	0.3	7.3
20	4.12	0.9999	0.2	5.0	40	5.55	0.9994	0.4	11

No.:表1参照 RT: 保持時間 IDL: 装置検出下限値

r: 検量線の相関係数 CV(%): IDL算出時の変動係数

1.2 GC/TOFMS 法および加熱脱離-GC/TOFMS 法の検討

GC/TOFMS 法については、質量 (m/z) 100~550 の範囲でのスキャン分析による短時間分析条件について検討した。

加熱脱離-GC/TOFMS 法については、OI Analytical 社製 Master TD4750 加熱脱離装置を GC の試料導入装置として用いる分析法の検討を行った。本装置は捕集剤を充填したガラス管 (サンプルチューブ) を用いて対象物質を捕集し、2 段階熱脱離方式を用いてサンプルチューブから目的成分を脱離後、トラップで濃縮し、急速熱脱離して GC へ導入するものである。サンプルチューブの形状等を図 3.10 に示す。捕集剤には Tenax TA を用い、サンプルチューブからの対象物質の脱離条件等分析条件について検討した。

2. 実態調査

2.1 底質試料の分析

大阪府内の河川底質について、図 3.9 の前処理操作フローに従って処理し、POPs の実態把握を行った。

C. 研究結果と考察

1. POPs 等の分析法の開発

1.1 GC/TOFMS 法における検量線および検出下限値 (IDL)

表 3.3 に示す条件で調査対象物質である POPs 類について、検量線および検出下限値を求めた。結果を表 3.6 に示す。調査対象物質は 10 分程度で分析可能であった。

検量線については、調査対象物質である POPs 類の各成分について、1~1000 ng/mL の範

囲内で作成した。PCB については、各異性体の検量線の相関係数 (r) は 0.999 以上であり良好な直線性を示した。一方、有機塩素系農薬類については、定量用モニターイオンにガスクロマトグラフ-高分解能質量分析法 (GC/HRMS 法) による測定で一般的に使用するモニターイオンを設定した場合、ほとんどの物質について $r < 0.99$ となり、内標準物質に対する対象物質の濃度比が大きくなるほど応答比が小さくなる傾向にあった (図 3.11)。そこで、内部標準物質のモニターイオンの変更、もしくは内部標準物質の変更を行ったところ、 $r > 0.999$ となり良好な直線性を示した (図 3.12)。これらの原因としては、HCB の GC/HRMS 法での定量分析で用いられる ^{13}C -HCB のモニターイオン (m/z) は 289.8303 ($^{13}\text{C}_6^{35}\text{Cl}_5^{37}\text{Cl}$) であるが、そのピークの近傍に Native 体のフラグメントイオンである 289.8013 ($\text{C}_6^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_4$) のピークが検出される。この 2 つのマススペクトルは GC/HRMS 法 (分解能 10,000) では分離可能であるが、GC/TOFMS 法 (分解能 5000) では分離が不可能であるため 1 本のマススペクトルとして検出され ^{13}C -HCB のピークが上乘せされることになる (図 3.13)。そのため、標準液中の Native 体の濃度が高くなると GC/TOFMS 法では見かけ上内部標準物質のピーク面積が大きくなりこのような現象が現れたと考えられる。

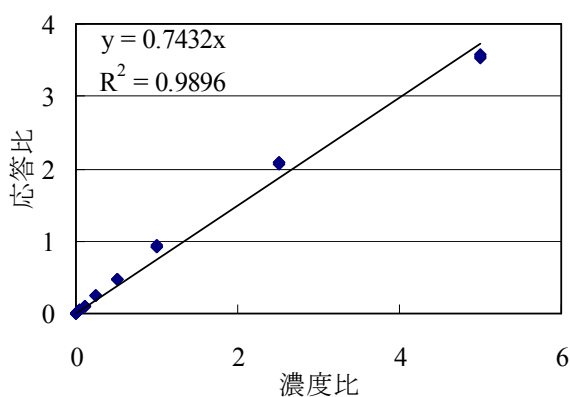


図 3.11 HCB の検量線
 (^{13}C -HCB のモニターイオン : 289.8303)

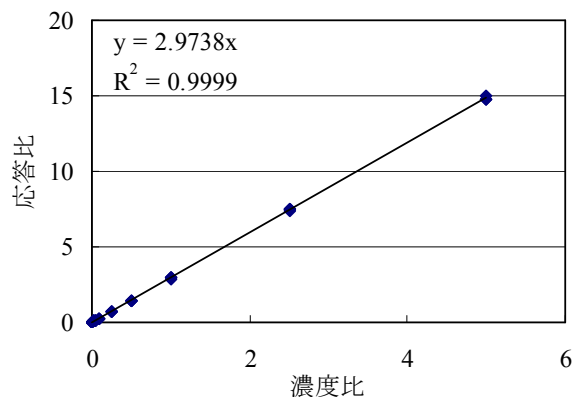


図 3.12 HCB の検量線
 (^{13}C -HCB のモニターイオン : 293.8244)

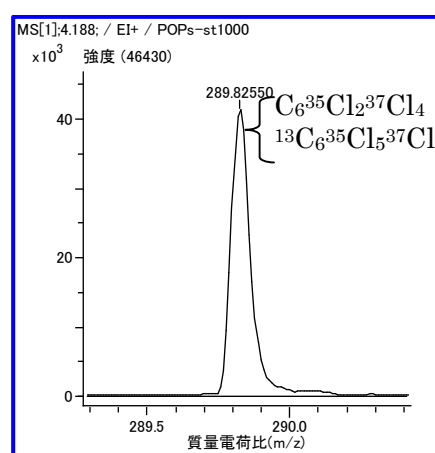
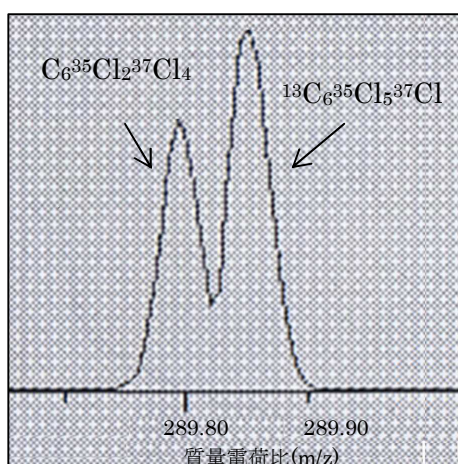


図 3.13 HCB と ^{13}C -HCB のマススペクトル
 (左 : JMS-700D、分解能 10,000、右 : JMS-T100GC、分解能 5,000)

表 3.7 加熱脱離 GC/TOFMS 測定条件

Injector OIAAnalytical Master TD 4750	Tube temperature/time	300°C/10 min
	Dry step temperature/time	40 °C/10min
	Aux gas press	30 psi
	Trap low temperature	-10 °C
	Trap high temperature/time	300 °C/30min
GC Agilent 6890N	column	DB-5MSUI,30m×0.25mm,f.t.0.25µm
	oven	50°C(10min)→10°C/min→300°C(5min)
	injection temperature	300 °C
	injection type	Pulsed splitless (150KPa, 10.1min)
	carrier gas	He,1.0 mL/min(const.flow)
MS JMS-T100GC "AccuTOF-GC"	resolution	5000~5500
	scan speed	2 scan/sec
	mass range	100~550 m/z
	ionization voltage	70 ev
	ionization current	300µA
	ion source temperature	250 °C
	transfer line temperature	250 °C

表 3.8 有機塩素系 POPs の加熱脱離 GC/TOFMS 法での検量線

Compound	Calibration curve	r*	Compound	Calibration curve	r*
HCB	y= 0.0166 x -0.212	0.9977	cis-Nonachlor	y= 0.0086 x -0.114	0.9390
α-HCH	y= 0.0051 x -0.047	0.9973	Heptachlor	y= 0.0076 x -0.100	0.9991
β-HCH	y= 0.0063 x -0.168	0.9958	Heptachlor-exo-epoxide	y= 0.0868 x -2.953	0.9843
Aldrin	y= 0.0091 x -0.126	0.9980	2,4'-DDT	y= 0.0030 x -0.069	0.9962
Dieldrin	y= 0.0059 x -0.004	0.9780	4,4'-DDT	y= 0.0013 x -0.009	0.9894
Endrin	y= 0.0050 x -0.178	0.7665	2,4'-DDE	y= 0.0058 x -0.022	0.9997
trans-Chlordane	y= 0.0057 x -0.065	0.9985	4,4'-DDE	y= 0.0050 x -0.028	0.9991
cis-Chlordane	y= 0.0051 x -0.070	0.9982	2,4'-DDD	y= 0.0054 x -0.051	0.9989
Oxychlordane	y= 0.0010 x -0.051	0.8709	4,4'-DDD	y= 0.0028 x -0.002	0.9914
trans-Nonachlor	y= 0.0113 x -0.100	0.9312			

* : 相関係数

GC/TOFMS 法での IDL は、検量線の最低濃度の標準液を 7 回測定して算出した結果を表 3.6 に示す。ほとんどの物質の IDL は 1 pg 以下であった。なお、定量下限は、IDL の 3 倍とした。

1.2 加熱脱離-GC/TOFMS 法における脱離条件、検量線および検出下限値 (IDL)

サンプルチューブからの脱離を行う Master TD 4750 加熱脱離装置 (TD) の条件検討は脱離時間および脱離回数、GC/TOFMS については TD からの試料を効率よく GC へ導入するための注入方式について検討した。TD については、脱離温度は 300°C とし、脱離時間を 5~10 分、脱離の回数を 1~3 回について検討した結果、脱離時間が 5 分の場合、添加した標準物質の 10% 程度が 2 回目の脱離時のサンプルチューブから検出された。添加した標準物質がサンプルチューブ等に残存しており、完全に GC へ導入できなかった。脱離時間が 10 分の場合は、2 回目の脱離時のサンプルチューブからは 3% 程度検出された。なお、脱離時間が 5~10 分について 3 回目の脱離時のサンプルチューブ等から対象物質は検出されな

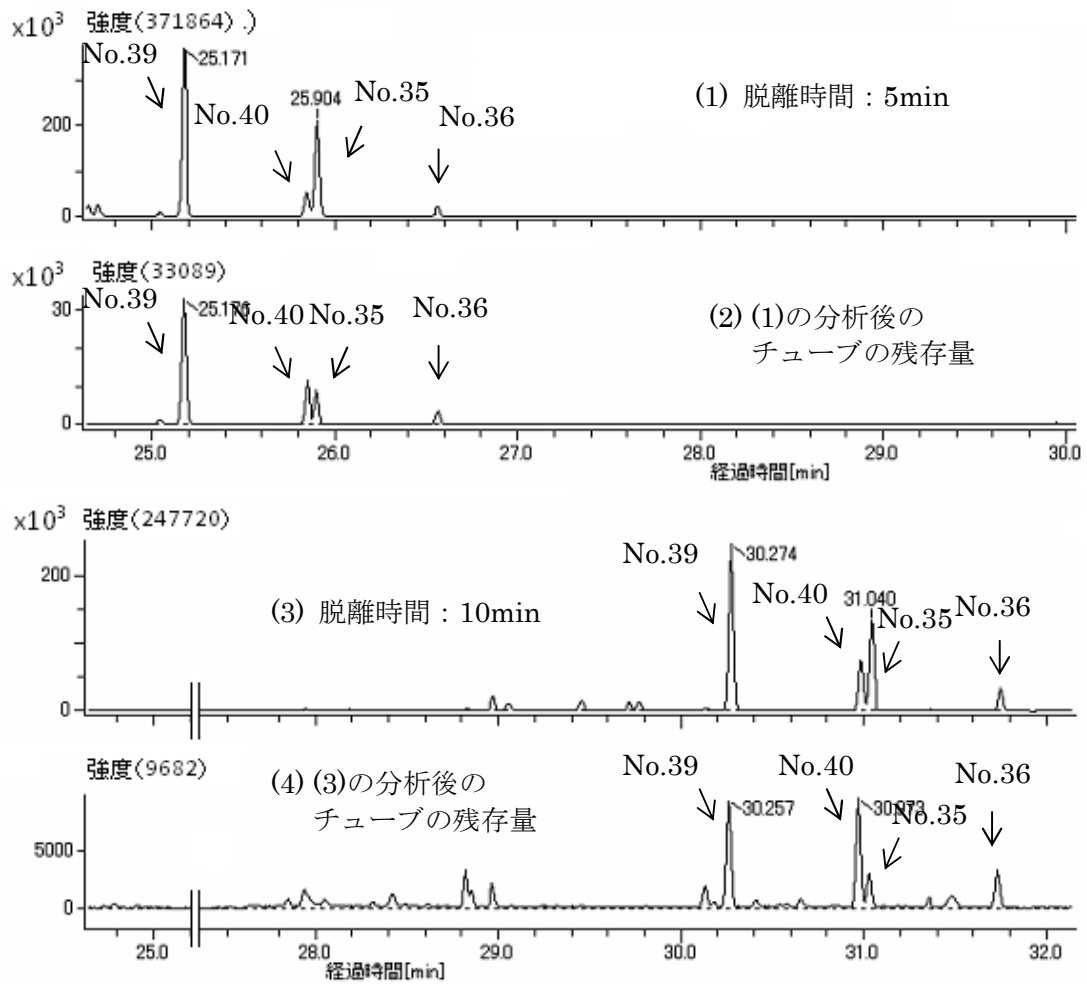


図 3.14 脱離時間によるサンプルチューブにおける残存量について
 (No.35 : 2,4'-DDT、No.36 : 4,4'-DDT、No.39 : 2,4'-DDD、No.40 : 4,4'-DDD)

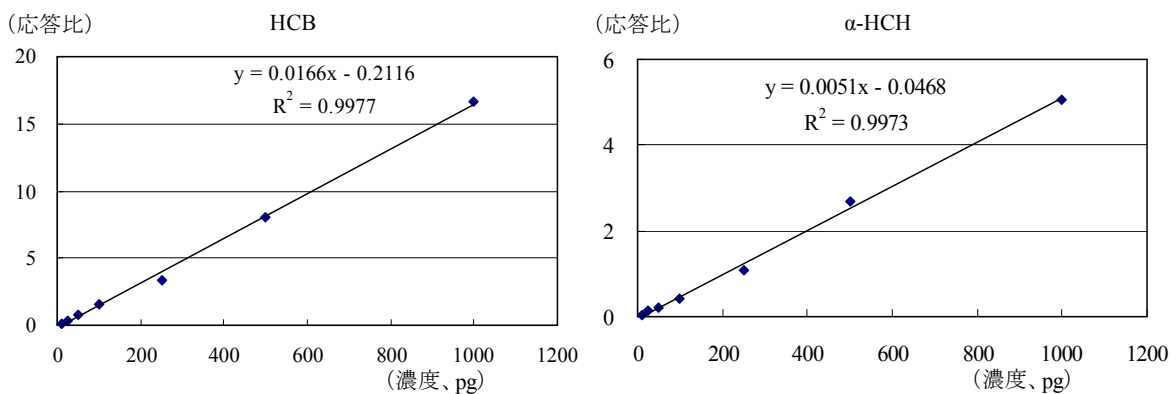


図 3.15 有機塩素系 POPs の検量線例 (濃度範囲 : 10~1000pg)

かった。従って、脱離時間は10分、脱離回数は1回とした。DDDおよびDDTについての結果を図3.14に示す。また、TDからGCへの導入は、試料の拡散を防ぐためにパルスドスプリットレス方式とした。得られた加熱脱離GC/TOFMSの測定条件を表3.7に示す。

検量線は、サンプルチューブに適量のガラスウールを充填し、10~1000pgの標準物質を添加し、表3.7の条件で測定して求めた。有機塩素系POPs(表1のNo.19~40)についての結果を表3.8およびHCBと α -HCHの検量線を図3.15に示す。検出下限については、10pg程度で十分なピーク高さを確認することが可能であった。但し、No.23(γ -HCH)およびNo.24(δ -HCH)については、今回の条件では検出できなかった。

2. 実態調査

2.1 底質試料の分析

大阪府内の河川底質試料(3試料、各湿泥10g)を、図3.9の前処理操作フローに従って処理しGC/TOFMS法(加熱脱離なし)により測定した。また、従来法であるGC/HRMS法でも測定し、定量値について比較した。

GC/TOFMS法で測定した結果、底質試料から表3.3に示す調査対象物質のうち、No.1、2の1塩素化PCB、No.23~25、27、30およびNo.34~36以外の物質が検出された。結果を図3.16に示す。特に高い濃度で検出された物質は2~6塩素化PCBで2.5~4.8 ng/g-wetであり、全PCB濃度は19~21 ng/g-wetであった。有機塩素系農薬については、DDT類が2.6~3.2 ng/g-wet、クロルデン類が2.9~4.2 ng/g-wet検出された。これら検出濃度は、環境省が実施した平成23年度年度化学物質環境実態調査結果(GC/HRMS法)の大阪府調査地点の濃度(PCB類:20 ng/g-dry、DDT類:3.4 ng/g-dryおよびクロルデン類:9.3 ng/g-dry)と概ね同等レベルであり、特に高い濃度レベルではなかった。

GC/TOFMS法およびGC/HRMS法により測定した河川底質に含まれるPOPs等濃度の関係を図3.17(PCB各同族体および有機塩素系農薬)および図3.18(図3.17の高濃度物質を除外)に示す。GC/TOFMS法の定量下限付近の値を示した物質では若干差が見られたが、それ以外については定量値に差が見られなかった。

以上の結果、GC/TOFMS法による簡便な前処理・短時間分析で従来法であるGC/HRMS法に匹敵する定量分析ができることがわかった。

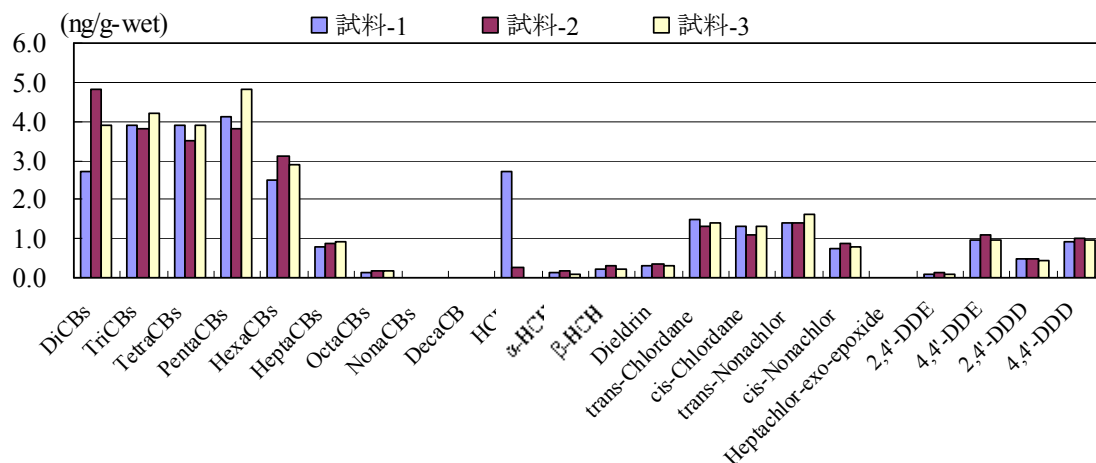


図 3.16 底質試料の分析結果

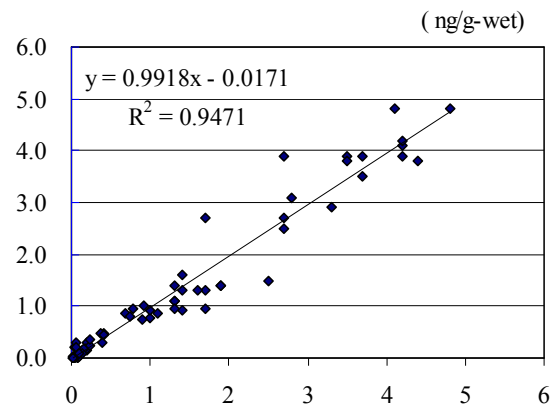
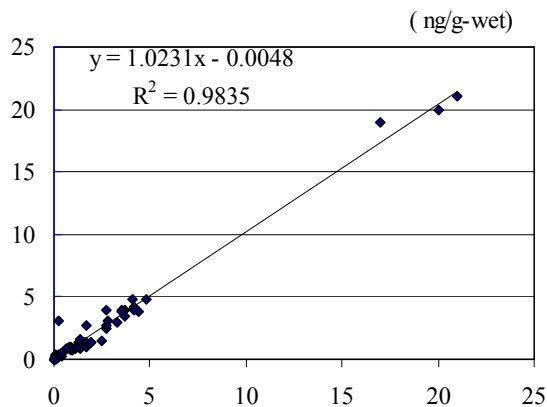


図 3.17 GC/TOFMS 法と GC/HRMS 法での 河川底質中 POPs の定量値の比較(1)
 (横軸：GC/HRMS 法、縦軸：GC/TOFMS 法)
 (左：検出された濃度についての定量値、
 右：低濃度領域での定量値)

図 3.18 GC/TOFMS 法と GC/HRMS 法での 河川底質中 POPs の定量値の比較(2)
 (横軸：GC/HRMS 法、縦軸：GC/TOFMS 法)
 (左：検出された濃度についての定量値、
 右：低濃度領域での定量値)

D. 結 論

1. POPs 等の分析に GC/TOFMS 法を使用することで、GC/HRMS 法と同程度の前処理および分析精度で短時間に定量分析を行うことが可能である。
2. 加熱脱離-GC/TOFMS 法については、固形物試料等を直接導入できることから、廃棄物試料の分析に、より簡便な方法として適用可能と考えられる。
3. 底質試料から PCB 類及び有機塩素系農薬等が数 ng/g-wet 程度検出されていたが、特に高い濃度レベルではなかった。

E. 引用文献

- 1) 環境省, (2011), 平成 23 年度版化学物質と環境 (平成 22 年度版 化学物質環境実態調査調査結果報告書) <http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2011/index.html>, 環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課.

F. 研究発表

1. 学会・シンポジウム発表

- 1) 大山浩司, 上堀美知子, 清水武憲, (2010), GC/TOFMS を用いた水中農薬の迅速分析. 第 13 回日本水環境学会シンポジウム, 京都市.
- 2) 大山浩司, (2010), GC/TOFMS を用いた環境、廃棄物中の有害化学物質の分析に関する基礎的検討. 日本水環境学会MS 技術研究委員会第 10 回 e-シンポ, 大阪市.
- 3) 大山浩司, 上堀美知子, (2010), GC/TOFMS を用いた環境中の残留性有機汚染物質 (POPs) の分析. 第 19 回環境化学討論会, 名古屋市.

第4章 最終処分場におけるPFCs汚染実態、挙動、およびトータルマスバランスの解明

4-1 最終処分場内の有機フッ素化合物の挙動解明 及び PFCsが吸着された活性炭再生処理工程におけるPFCs挙動及びマスバランスの解明

研究分担者 松村 千里 竹峰 秀祐 山本 勝也 中野 武
(財団法人ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター)

A. 研究目的

有機フッ素化合物(PFCs)の環境中への主要な排出源は製造・使用工場からの排水に加えて、最終処分場の浸出水も環境への排出源の一つとなっていることが明らかとなりつつある^{1,2)}。しかし、最終処分場内でPFCsがどのような挙動を示すのかといった知見はまだ少ない。効果的な対策を行うためには、処分場での実態調査に加えて、処分場内での挙動を推測するために、PFCsの粒子への吸着に係る物理パラメータを明らかにしていく必要がある。

また、浸出水や排水中のPFCs除去には活性炭処理が有効である。しかし、吸着能力が低下した活性炭は焼却処分、もしくは賦活ガス(CO₂、水蒸気)とともに加熱し再生処理が行なわれる³⁾。活性炭の再生処理工程においてPFCsが流出する懸念もあるため、早急な実態把握が必要である。

そこで、本研究では、最終処分場の内水、処理水、底泥等を複数地点採取し実態調査を行うとともに、埋立廃棄物のPFCs分析法を検討し⁴⁾、含有試験を行った。また、底質-水分配係数(Kd)および有機炭素-水分配係数(Koc)を算出するために、PFCs溶液と底質を用いて吸着平衡試験を行った。

また、再生処理工程前後での活性炭中のPFCsの含有量の変化について知見を得るため、分析法の検討を行うとともに、実際の排水処理に用いた使用済みの活性炭、再生処理をした活性炭、および未使用の活性炭のPFCsの含有量を確認した。また、活性炭に吸着されたPFOAの加熱時の挙動について基礎的な知見を得るため、既知量のPFOAを活性炭に吸着させ、その試料を電気炉で加熱する実験を行った。比較対象としてPFOA原体を加熱し実験を行った。

B. 研究方法

1. 最終処分場内のPFCsの挙動解明

1.1 最終処分場実態調査

本研究で対象とした最終処分場は、燃え殻、汚泥、廃プラスチック類、がれき類、ばいじん等を埋め立てている海面埋立処分場である。分析試料は、2010年に底質2地点、保有水(観測井戸水)3地点、処理工程水5地点、2011年に底質3地点、保有水3地点、内水6地点、2012年に底質3地点、保有水3地点、内水10地点、活性炭処理前後水1地点(25回)である。採取した試料は分析を行うまで冷暗所で保管した。底質試料の分析は、Yoshidaら⁵⁾の分析法を参考に行った。水質試料の分析は、平成14年度化学物質分析法開発調査報告書を参考に⁶⁾、一部改良を加えた分析法を用いた。分析にはLC/MS/MS(Waters社製、ACQUITY UPLC/Xevo TQ MSシステム)を用いた。

1.2 埋立廃棄物のPFCs含有試験

埋立廃棄物の内、燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッターダストを試料として用いた。シュレッターダストは約2g、燃え殻、ばいじん、し尿及び下水汚泥は約10g分取したこと及び濃縮時に懸濁物が見られた場合は、濃縮液をガラスフィルター

(Whatman,GF/B)でろ過したこと以外は 1.1 の底質と同様の前処理を行い、LC/MS/MS で分析を行った。

1.3 有機炭素-水分配係数(Koc)の算出

試料は、瀬戸内海の播磨灘沖から採取したシルト状の底質を用いた。採取した底質は、乾燥させたのち乳棒で軽く粉砕し 2 mm 未満とした。250 mL のポリプロピレン製容器に精製水 20 mL に対して PFCs(PFPeA,PFHxA,PFHpA, PFOA,PFNA,PFDA,PFOS)を 0.5 µg, 1.4µg, 4µg, 12µg(水中濃度 : 25 ng/mL, 70 ng/mL, 200 ng/mL, 600 ng/mL)添加した。その際、PFCs 溶液は化合物ごとに別々の容器で調整を行った。この PFCs 溶液に底質を 0.5g~7g (25g~350g solid/L H₂O)加え、各容器を室温(25°C)で振とう器(80 rpm)によって 24 時間振とうさせた。振とう後、孔径 1.0 µm のシリンジフィルター(Whatman 社製, GF/B)でろ過を行った。そのろ液を 100 µL 分取し、メタノールを加え 1 mL の試料溶液とした。試料溶液に白濁が見られる際は、シリンジフィルターにより再度ろ過を行った。試料溶液の分析は、LC/MS/MS で行った。また、1%、3%塩化ナトリウム水溶液、および塩酸または水酸化ナトリウムを用いて pH 3, 11 に調製した水溶液に PFCs を添加して同様の吸着平衡実験を行った。その際の PFCs の添加量は 4 µg とした。

2. PFCs が吸着された活性炭再生処理工程における PFCs 挙動及びマスバランスの解明

2.1 活性炭中の PFCs の分析方法の検討と実試料の分析

1) 対象化合物と分析方法

炭素鎖 C5-10、12、14 の perfluorocarboxylic acids (PFCAs)、および炭素鎖 C4、8 の perfluoroalkyl sulfonates (PFASs)を対象に分析法の検討を行った。PFCs の分析は、LC/MS/MS で行った。

2) 分析法検討用の活性炭試料の作成

ポリプロピレン製の試料瓶に、精製水 100mL を注ぎ、各 PFCs を 100ng 添加した。試料溶液を攪拌した後、活性炭(Filtrisorb300、カルゴンカーボンジャパン社製、粒状活性炭(GAC))1g を添加し、24 時間振とうさせた。振とう後、アスピレーターを用いて、水相をろ過し、ろ液に MPFAC-MXA(Wellington 社製)をサロゲートとして添加し、ギ酸を 10µL 加えた。その溶液を固相抽出カートリッジ (Wako 社製、Presep PFC-II) に 10mL/min で通液させた。通液後、ろ液が入っていた試料瓶を 0.1%アンモニア/メタノール溶液 5mL で洗いこみ、その洗いこみ液を固相カートリッジからの溶出液に用いた。溶出液を窒素噴きつけで 1mL に濃縮し、LC/MS/MS で分析を行い、活性炭への PFCs の吸着量を評価した。

3) 抽出法の比較検討

2)の活性炭とろ過残渣を対象に抽出方法の検討を行った。

7) 高速溶媒抽出

PFCs の抽出は、高速溶媒抽出装置 (ASE) および超音波抽出を用いた。活性炭およびろ過残渣を 22mL の ASE 用セルに詰め、ASE (DIONEX 社製、ASE-200) にセットした。抽出溶媒にはメタノールを用いた。抽出液は、窒素噴きつけで 1mL に濃縮した後、シリンジフィルター (Whatman 社製、GF/B、13mm)でろ過した。ろ液に内部標準として MPFAC-MXA 添加し、LC/MS/MS で分析した。

1) 超音波抽出

活性炭およびろ過残渣を試験管に詰め、メタノール 10mL を加えた後、10 分間超音波抽出を行った。超音波抽出機にはエスエヌディ社製 US-5 (高周波出力 300w、発振周波数 38kHz)を用いた。抽出液を新たな容器に移し替えた後、再度メタノール 10mL を加えて、同様の抽出操作を 3 回行った。抽出液を窒素噴きつけ濃縮で 1mL 程度まで濃縮し、シリンジフィルターでろ過した。ろ液に内部標準として MPFAC-MXA 添加し、

LC/MS/MS で分析した。

4) 抽出溶媒の比較検討

PFCs の抽出に ASE を用い、抽出溶媒はメタノール、アセトン、アセトニトリル、*tert*-ブチルメチルエーテルを用いた。抽出液を窒素吹きつけて 2mL 程度に濃縮し、精製水 100mL で希釈した。希釈液は 2.1 2) のろ液中の PFCs の分析法と同様の方法で前処理を行い、LC/MS/MS で分析した。

5) 添加回収試験

添加回収試験として、2.1 2) と同様の方法で PFCs 吸着活性炭を調整し、その試料を対象として、PFCs の分析を行なった。抽出溶媒はアセトンとし、ASE を用いて抽出を行った。抽出液については 2.1 4) と同様の方法で前処理を行い、LC/MS/MS で分析した。繰り返し回数は 5 回とした。

6) 実試料の分析

事業所(最終処分場)の排水処理で用いられている粒状活性炭を対象に分析を行った。交換時期が異なる 3 時期分の使用済み炭および再生炭を分析試料とした。加えて、事業所で用いられている活性炭と同種の新炭を分析試料とした。抽出には ASE を使用し、抽出溶媒はアセトンを用いた。抽出液は、窒素吹きつけて 2mL 程度に濃縮後、メタノールで 10mL に定容した。定容した溶液から、200 μ L 分取し、精製水 100mL で希釈した。希釈液は、2.1 2) のろ液中の PFCs の分析法と同様の方法で前処理を行い、LC/MS/MS で分析した。

2.2 活性炭中の PFOA の加熱時の挙動

1) 試料の作成

活性炭は Filtrasorb300 (カルゴンカーボンジャパン社製、粒状活性(GAC)) を用いた。活性炭は、使用前に精製水で 2 回洗浄した。ポリプロピレン製の試料瓶に、精製水 5mL と PFOA 標準溶液(1g/L)5mL を添加した。その溶液に、精製水で洗浄した活性炭を 0.1g 添加した。その後、振とう機を用いて試料瓶を 24 時間振とうさせた。振とう後、水相を除去し、活性炭を風乾させ加熱実験用の試料とした。

2) 加熱実験装置と実験操作

加熱実験装置の概略図を図 4.1 に示す。窒素と酸素の混合ガス(N₂: 79%、O₂: 21%) をガスバッグにつめ、エアープンプ (イワキ社製、APN-085V-1) で吸出し、実験装置のキャリアーガスとした。キャリアーガスの流量は、500mL/min になるようにフローメーターで調整した。35% H₂O₂ 水溶液を精製水で 1% の濃度となるように希釈し、インピンジャーに注いだ。溶液量は 50mL とした。インピンジャー中の 1% H₂O₂ 水溶液にキャリアーガスを通気させ、試料の加熱に伴って生じたフッ化物イオン、および揮発した

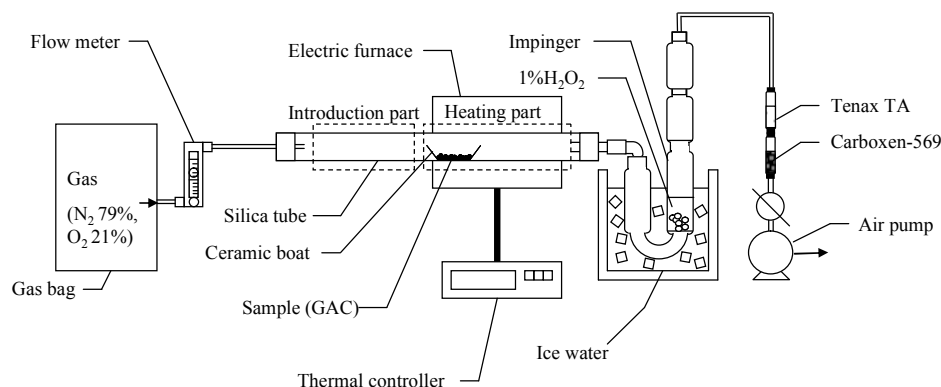


図 4.1 実験装置概略図

PFCAsの捕集を行った。なお、加熱実験中、インピンジャーは氷冷水で冷却した。インピンジャー管の後段に、テナックス TA(supelco 社製)を充填したトラップ管と、ス Carboxen-569(supelco 社製)を充填したトラップ管を設置し、揮発成分の捕集を行った。

PFOA 原体の加熱実験では、約 10mg をセラミックボート上で予め秤量し、石英管内に差し入れ、設定温度で 20 分加熱した。設定温度は 150°C、300°C、500°C、700°C、および 900°Cとした。加熱実験後の試料は、セラミックボートごと石英管から取り出し、デシケーター中で放冷後、再度秤量した。実験後、インピンジャー中の 1% H₂O₂ 水溶液はガラス製のメスフラスコに移し変えた。さらに、3 段あるインピンジャーの内壁と石英管のガス出口部分の内壁を精製水で洗浄し、H₂O₂ 水溶液に加えた。その後、H₂O₂ 水溶液に精製水を加えて 100mL に定容し、イオンクロマトグラフ(IC)および LC/MS/MS 用の試料液とした。

活性炭試料の場合、2.2 1)で作成した試料約 0.1g をセラミックボート上で予め秤量し、石英管内に差し入れた。後の操作は PFOA 原体加熱実験と同様である。設定温度は 150°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、および 900°Cとした。

3) 試料の分析

H₂O₂ 試料液は、約 2mL 分取し、Agilent 社製ボンドエリート C18 (樹脂充填量 500mg、カラムサイズ 3mL) に通液させ、クリーンアップを行った。クリーンアップを行った溶液をシリンジフィルター(ADVANTEC 社製、PTFE、穴径 0.45μm)でろ過し、IC でフッ化物イオンの分析を行った。

H₂O₂ 試料液を 100μL 分取し、メタノールで 100 倍に希釈 (PFCAs が高濃度の場合は 1000 倍) した。希釈液 1mL に内部標準として ¹³C₈PFOA を 1ng 添加し、LC/MS/MS で PFCAs の分析を行った。

放冷後の活性炭試料は、ASE を用いて、PFCAs の抽出を行った。試料を ASE 用の 11mL バイアルに移し変えた後、抽出した。溶媒はアセトンを用いた。抽出液は窒素吹き付けで濃縮後、メタノールを加えて転溶したのち、10mL に定容した。定容した溶液を更にメタノールで 1000 倍 (PFCAs が高濃度の場合は 10000 倍) に希釈した。希釈液 1mL に内部標準として ¹³C₈PFOA を 1ng 添加し、LC/MS/MS で PFCAs(PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA)の分析を行った。

テナックス TA および Carboxen-569 のトラップ管に捕集された成分は、He-rfBD-AES⁷⁾を用いて、分析を行った。充填管にニクロム線を巻きつけ加熱し、キャリアーガスを通気させ、捕集成分を検出部 (バリヤー放電部) に導入し、フッ素量を分析した。キャリアーガスにはヘリウムを用いた。

C. 研究結果と考察

1. 最終処分場内の PFCs の挙動解明

1.1 最終処分場実態調査結果

図 4.2 に 2010 年から 2012 年までの底質、保有水および内水の PFCs 分析結果を示す。底質試料と水質試料では、PFCs の濃度パターンに顕著な違いがあった。底質では、長鎖の PFCAs の占める割合が高く、PFDA(C10)以上の PFCAs は粒子に吸着しやすくなり、処分場内に留まりやすい傾向にあると推測される。また、底質の地点④で PFCs 濃度が高く、処分場内でのホットスポットである可能性が考えられる。このことは、埋立廃棄物の中でも PFCs を多く含有するものがあると考えられる。保有水では、共通して短鎖の PFCAs の割合が高いものの、各 PFCs の濃度は地点や採水年ごとに異なっていた。これは、廃棄物に囲まれた水をサンプリングしているの、サンプリング深度周辺の局所的な PFCs の濃度パターンが表れた結果と考えられる。内水では、各 PFCs の濃度に地点や採水年ごとに大きな違いはなかった。このことから、処分場内水は水平方向・鉛直

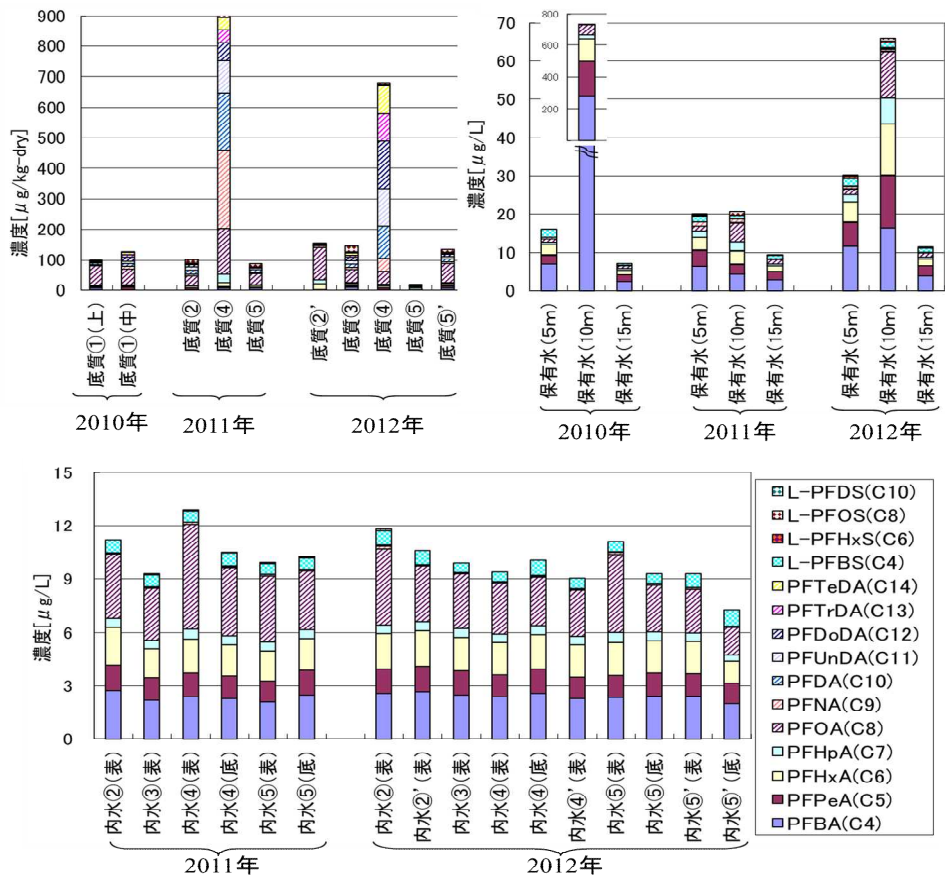


図 4.2 底質、保有水および内水中の PFCs 濃度

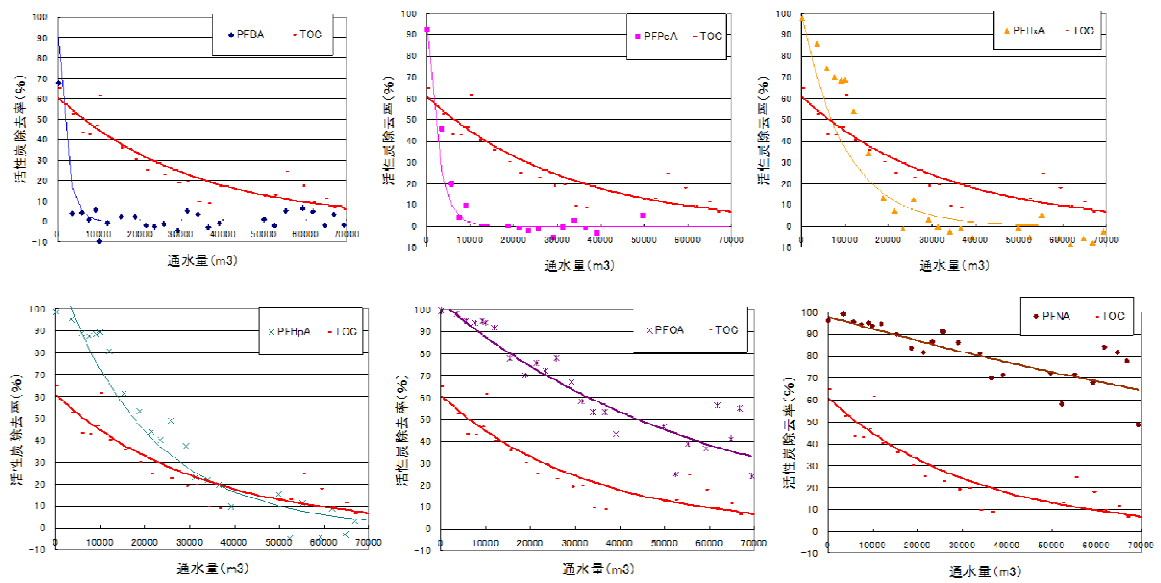


図 4.3 活性炭処理における PFCs 除去率の変化

方向ともに分散されており、濃度は場所・深度・年に関係なくほぼ一定となっていると推測される。

また、本処分場の処理工程は、計量槽→生物処理→凝集沈殿→ろ過→活性炭処理であり、2010年に実施した各工程におけるPFCs濃度調査では、活性炭処理でPFCsの除去効果を確認できた⁴⁾。しかし、活性炭の劣化によりPFCs除去率が低下し、環境中への放出量が増加することが予想されることから、2012年には、定期的に活性炭処理前後のPFCs濃度を調査した。図4.3に活性炭への通水量に対するPFCs除去率の変化を示す。短鎖のPFCsほど除去率の低下が著しく、通水量約7万m³では炭素数7(PFHpA)以下の除去率はほぼ0%となり破過していると考えられた。また、今回の調査結果では、PFOAとTOCの除去率の低下割合が同様であった。PFCs除去率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要であると考えられる。

1.2 埋立廃棄物のPFCs含有試験結果

図4.4に燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッダーダストのPFCs分析結果を示す。燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥からは定量下限値(PFCAs:0.03ug/kg、PFASs:0.06ug/kg)以上の濃度のPFCsはほとんど検出されなかった。一方、シュレッダーダストからはほとんどのPFCsが検出され、主要な化合物はPFOA(C8)、PFNA(C9)、PFBS(C4)、PFOS(C8)であった。これらの結果から今回の調査では処分場に搬入される廃棄物の内、シュレッダーダストにPFCsが含まれていることが確認された。ただし、今回調査した埋立廃棄物は一般的なクリーンセンター等から搬入された廃棄物であるため、PFCsを使用している事業所からの廃棄物が入手可能ならば今後分析する必要があると考えられる。

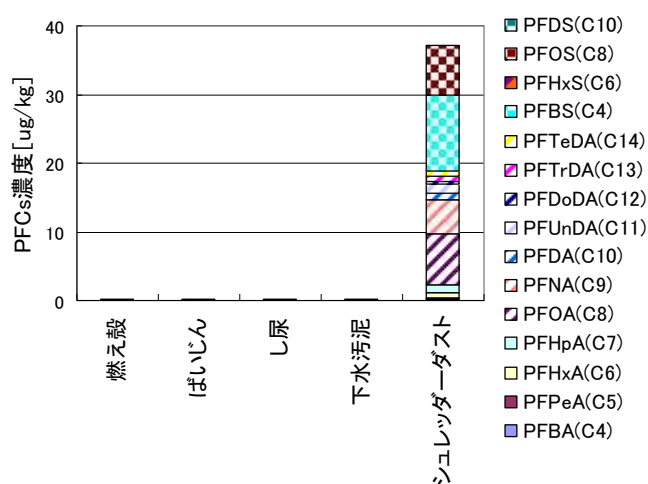


図 4.4 埋立廃棄物の PFCs 濃度

1.3 有機炭素-水分配係数(Koc)の算出結果

図4.5に各化合物の吸着等温線を示す。縦軸に底質単位質量あたりの有機フッ素化合物の吸着量Cs(ng/g)、横軸に水中における有機フッ素化合物の平衡濃度Cw(ng/ml)をプロットした。ここでの底質中の吸着量Csは、添加量と測定した水中における平衡濃度の差から算出した。水中における平衡濃度の増加に伴い底質中の吸着量も増加しており、底質と水との分配挙動を表す底質-水分配係数Kd(mL/g)は式(1)から求めた。

$$Kd = Cs/Cw \dots \dots (1)$$

その際、一般的に有機化合物は底

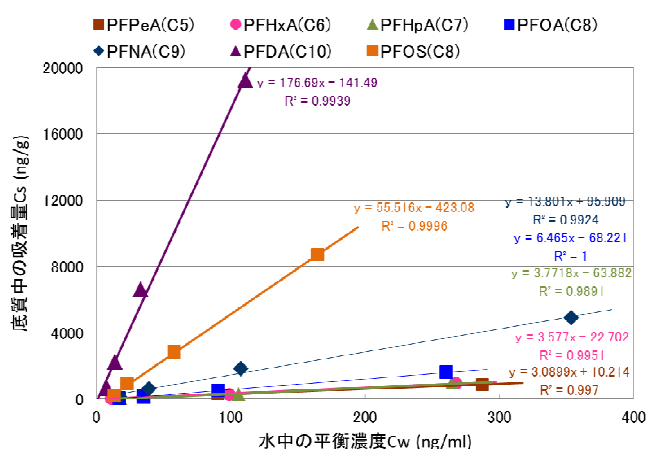


図 4.5 吸着等温線

表 4.1 LogKoc 値

化合物名	PFPeA(C5)	PFHxA(C6)	PFHpA(C7)	PFOA(C8)	PFNA(C9)	PFDA(C10)	PFOS(C8)
Log Koc	1.9 (1.5-2.2)	2.0 (1.7-2.2)	2.1 (1.8-2.3)	2.4 (2.3-2.5)	2.8 (2.8-2.8)	3.9 (3.9-3.9)	3.3 (3.2-3.4)

注) foc=2.11%、数値は幾何平均値、括弧内の数値は最小・最大値の範囲を示す

質中の有機炭素成分に吸着されることから、有機炭素-水分配係数 $Koc(mL/g)$ は有機炭素含有量 $foc(\%)$ を用いて式(2)で表される。

$$Koc = Kd/foc \times 100 \quad \dots (2)$$

本実験で得られた吸着パラメータから有機炭素-水分配係数 $LogKoc$ を算出した結果を表 4.1 および図 4.6 に示す。 $LogKoc$ の値は化合物により異なり、その幾何平均値は PFPeA が 1.9 mL/g, PFHxA が 2.0 mL/g, PFHpA が 2.1 mL/g, PFOA が 2.4 mL/g, PFNA が 2.8 mL/g, PFDA が 3.9 mL/g, PFOS が 3.3 mL/g であった。 $LogKoc$ 値は炭素鎖数が長くなるほど高い値を示し、長鎖の PFCs は底質に吸着されやすいと考えられる。また、炭素鎖数に対する $LogKoc$ 値の増加割合は、短鎖の化合物 (PFPeA, PFHxA, PFHpA) と長鎖の化合物 (PFOA, PFNA, PFDA) で異なっていた。長鎖の $LogKoc$ 値は炭素鎖数と相関関係にあり、疎水性相互作用が支配的であると考えられた。一方、短鎖の化合物では、長鎖の相関から推測される値よりも底質に吸着されやすい結果となっていた。このことは、短鎖の化合物では、疎水性相互作用に加えて静電相互作用の寄与がある可能性が考えられる。

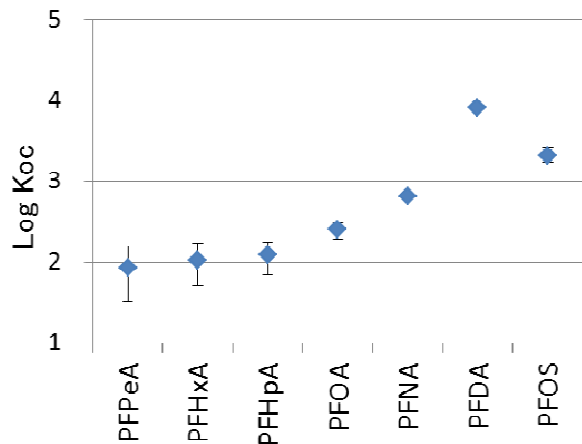


図 4.6 $LogKoc$ 値 (n=3)

図 4.7 に 1%, 3% 塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の $LogKoc$ 値を示す。PFNA, PFDA および PFOS において、3% 塩化ナトリウム水溶液を用いた場合に $LogKoc$ 値が増加する傾向が見られた。このことは、塩析効果により PFCs の疎水性相互作用が強くなり、底質に吸着しやすくなったと考えられる。

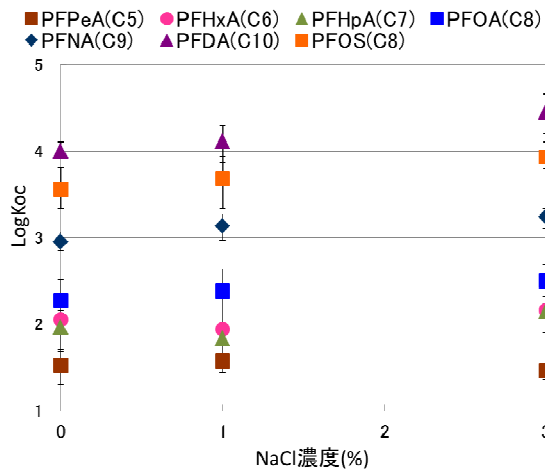


図 4.7 NaCl 添加による $LogKoc$ 値への影響 (n=3)

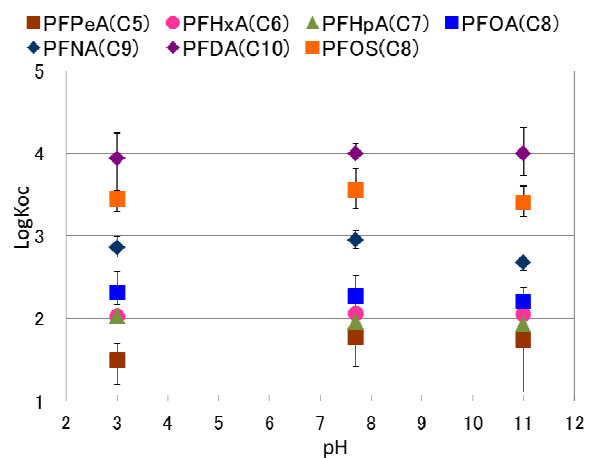


図 4.8 pH による $LogKoc$ 値への影響 (n=3)

図 4.8 に精製水の pH を 3, 11 に調整した場合の有機炭素-水分配係数 LogKoc 値を示す。化合物によっては平均値の変動が見られたが、概ね繰り返し測定範囲内の変動であり、本実験では、pH による LogKoc 値への顕著な影響は見られなかった。

2. PFCs が吸着された活性炭再生処理工程における PFCs 挙動及びマスバランスの解明

2.1 活性炭中の PFCs の分析方法の検討結果

1) 分析法検討用の活性炭試料の作成

吸着量は、化合物の添加量(100ng)から水中の残存量を引き、算出した。吸着量の平均値の範囲は、94±2.3ng (PFTeDA)～99±0.13ng(PFBS)であった。今回の吸着方法で、PFCs が安定的に活性炭に吸着されると考えられる。

2) 抽出法の比較検討結果

PFCs は、活性炭へ安定的に吸着されているため、活性炭からの抽出量を分析することで抽出率を評価できると考え、抽出率は添加量に対する抽出量の割合として算出した。ASE 法と超音波抽出法の抽出率を図 4.9 に示す。超音波抽出法と比較して、ASE 法は PFCs の抽出効率が良いと考えられる。ASE は高温、高圧下で抽出操作を行うことができるため、抽出効率が向上したと考えられる。

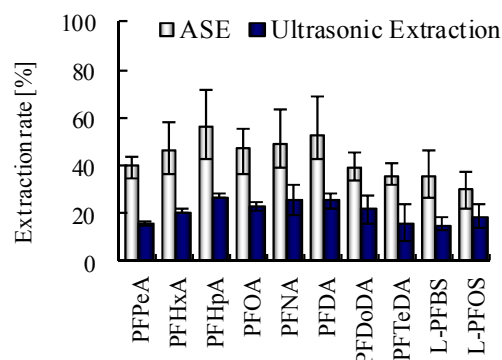


図 4.9 ASE と超音波抽出の活性炭からの PFCs 抽出率

3) 抽出溶媒の比較検討結果

各溶媒の PFCs の抽出率を図 4.10 に示す。図中のグラフは平均値、バーは最大値および最小値を示している。比較した溶媒の中で、アセトンは PFCs の抽出率が比較的高かった(46～79%)。メタノールの場合、PFPeA～PFOA の PFCAs、PFBSs の抽出率は、アセトンと同程度であった。しかし、メタノールの PFTeDA の抽出率は、アセトンの抽出率より顕著に低かった。アセトニトリルおよび *tert*-ブチルメチルエーテルは、全ての PFCs の抽出率が低かった。

アセトンとメタノールの PFCs の抽出率の違いは、化合物と溶媒の親和性が影響していると考えられる。アセトニトリルおよび *tert*-ブチルメチルエーテルの抽出率が低かった原因は、試料の水分による影響、PFCs との親和性等様々なことが考えられる。アセ

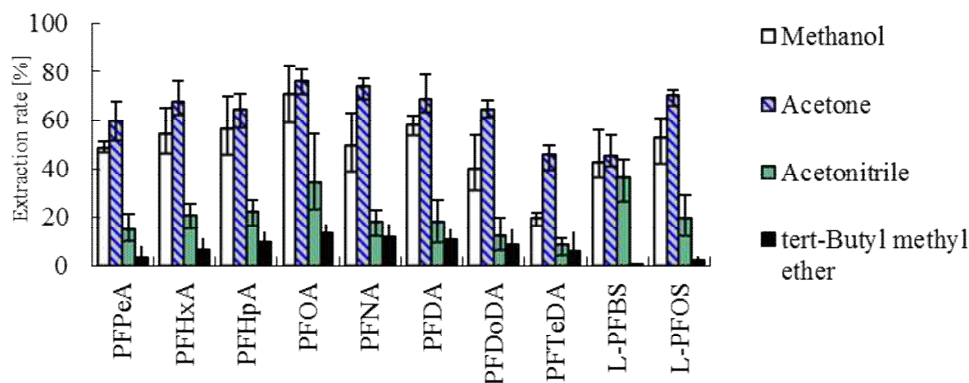


図 4.10 抽出溶媒の比較(n=3)

トニトリルおよび *tert*-ブチルメチルエーテルの抽出率が低い原因について説明するためには、更なる検討が必要である。

4) 添加回収試験結果

回収率の平均値の範囲は $48 \pm 4.4\%$ (PFTeDA) ~ $80 \pm 6.2\%$ (PFNA) であった。またサロゲートの回収率は $56 \pm 4.1\%$ ~ $84 \pm 15\%$ であった。PFTeDA の回収率が 5 割を下回ったが、回収率は安定していた。ASE を使用し、抽出溶媒にアセトンを用いる抽出法は、活性炭中の PFCs の抽出に適用できるものと考えられる。

5) 実試料の分析結果

PFCs の分析結果を図 4.11 に示す。対象とした PFCs 濃度を総和し示している。図中の New GAC は新炭、Regeneration GAC は再生炭、Used GAC は使用済み炭を示す。また、#数字は活性炭入れ替え時期の異なる試料を番号付けしたものである。Regeneration GAC #3 は、Used GAC #2 を再生処理したものである。

PFCs 濃度を比較すると、再生処理後に 99.9% 以上減少していた。再生処理を行う場合、事業所が使用した活性炭は、再生処理業者に搬入され、加熱再生処理が行われる。再生処理後の活性炭は、処理過程で減量した分 (8% ~ 15%) の新炭を追加する¹⁾。対象とした活性炭の再生処理は、単一の事業所の活性炭毎に行っており、別事業所で使用された活性炭が混入することはない。従って、再生処理工程中で活性炭中の PFCs が変化、もしくは脱離している可能性が考えられる。

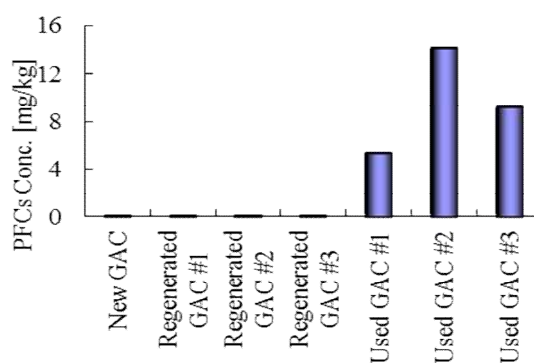


図 4.11 実試料中の PFCs 濃度

2.2 活性炭中の PFOA の加熱時の挙動実験結果

1) PFOA 原体の加熱時の挙動

全温度で PFOA 原体はセラミックボート上から完全に揮発していた。

H₂O₂ 試料液から検出されたフッ化物イオン量、PFCAs 量 (検出された化合物のみ)、およびテナックス TA と Carboxen-569 から検出されたフッ素量を図 4.12 に示す。PFCAs は分析値から、フッ素量に換算して図中に示している。

500°C からフッ化物イオンが H₂O₂ 試料液から検出された。500°C 付近では、PFOA の燃焼分解反応が生じ、ペルフルオロアルキル基からフッ素が脱離したと考えられる。700°C および 900°C では、投入した PFOA 原体中のフッ素量 (6.9 mg) とフッ化物イオンとしての回収量から、回収率は 9 割程度であり、PFOA のほとんどが脱フッ素化していると考えられる。

テナックス TA と Carboxen-569 から、有機フッ素系の化合物に由来するフッ素が検出された。検出されたフッ素量の範囲は、テナックス TA で <1 μg ~ 1.3 μg (700°C)、Carboxen-569 で <1 μg ~ 170 μg (500°C) であった。なお、150°C および 300°C では、テナッ

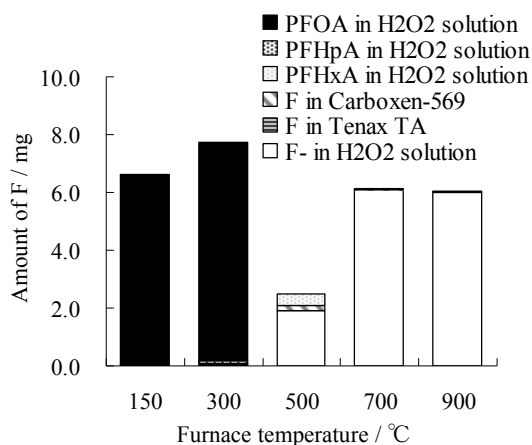


図 4.12 PFOA 原体加熱時の形態毎のフッ素量

クス TA および Carboxen-569 とともに<1μg 以下であった。He-rfBD-AES は有機ハロゲンを元素別に分析・定量する装置であり、排ガス中の中一低揮発性有機塩素系および臭素系の化合物の包括的な分析等に应用されている⁸⁾。従って、テナックス TA および Carboxen-569 に吸着された有機フッ素系の化合物について、構造を問わず、フッ素量の定量が可能である。500～900℃では PFOA が燃焼分解することで、揮発性を持つ何らかの有機フッ素系の化合物が生成したと考えられる。

500℃でフッ素の収支が取れなかった理由として、今回の実験条件では十分な燃焼分解反応が生じる温度ではなかったため、分析対象以外の化合物に変化したことや、テナックス TA および Carboxen-569 で捕集し切れなかった揮発性の高いフッ素化合物が生成したことが考えられる。

2) 活性炭に吸着された PFOA の加熱時の挙動

図 4.13 に PFOA を吸着させた活性炭を各温度で加熱した時の活性炭中に残存した PFCAs 量、H₂O₂ 試料液から検出されたフッ化物イオン量、および H₂O₂ 試料液から検出された PFACs 量を示す。PFCAs は分析値から、フッ素量に換算して図中に示している。また、PFCAs のフッ素量は総和して表示している。なお、テナックス TA および Carboxen-569 を He-rfBD-AES で分析した結果、フッ素量は全試料とも検出下限未満(<1μg)であった。PFOA 原体を加熱した時と比べて、活性炭に吸着された PFOA を加熱した場合は、テナックス TA および Carboxen-569 で捕集される揮発性の高い有機フッ素系の化合物の生成が抑えられたと考えられる。150℃および 300℃でフッ化物イオンの生成を確認した。PFOA 原体を加熱した時と異なり、150℃および 300℃で PFOA の分解反応が生じていることが裏付けられた。また、500℃付近まで電気炉の温度の上昇に比例し、H₂O₂ 試料液で検出されたフッ化物イオン量が増加している。

活性炭中の PFOA 量を 5mg として、フッ素量に換算すると、約 3.4mg のフッ素が投入されたことになる。150℃を除くとフッ素の回収率は 3～6 割程度であり、PFOA 原体を加熱した場合と比べて、フッ素の収支が取れていない。PFOA より炭素鎖の短い PFCAs が活性炭や H₂O₂ 試料液から検出されたことを考えると、分析対象外の C4 未満の PFCAs が生成し、活性炭に残存した可能性や H₂O₂ 試料液に捕集された可能性も考えられる。ただし、900℃でもフッ素の回収率は 5 割程度であるので、PFCAs やフッ化物イオン以外の分解物が生成していることも考えられる。分解生成物について更なる検証が必要である。

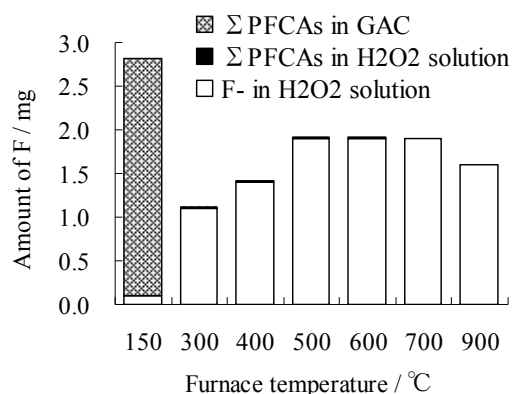


図 4.13 活性炭に吸着された PFOA の加熱時の形態毎のフッ素量 (GAC: 粒状活性炭)

D. 結論

1. 最終処分場内の PFCs の挙動解明

- ・実態調査結果から底質では、PFDA(C10)以上の PFCAs は処分場内に留まりやすい傾向にあると考えられる。
- ・処理工程では、活性炭処理において PFCs の除去効果が確認されたが、活性炭の劣化とともに短鎖の PFCs 除去率の低下が著しく、PFCs 除去率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要であると考えられる。
- ・埋立廃棄物のうち、燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッターダストの PFCs

含有試験を行ったところ、シュレッターダストから PFCs が検出された。

・有機炭素-水分配係数 LogKoc を算出したところ、 LogKoc 値は炭素鎖数が長くなるほど高い値を示した。3%塩化ナトリウム水溶液を用いた場合に長鎖の PFCs の LogKoc 値が増加する傾向にあり、塩析効果により疎水性相互作用が強くなったものと考えられる。

2. PFCs が吸着された活性炭再生処理工程における PFCs 挙動及びマスバランスの解明

・アセトン抽出溶媒に使用し、高速溶媒抽出 (ASE) を用いた方法が PFCs の抽出に適していることが分かった。

・使用済み炭、再生処理炭、および新炭である。その結果、再生炭中の PFCs 濃度は、使用済み炭と比較して、99.9%以上減少していることを確認した。再生処理工程で活性炭中の PFCs が変化、もしくは脱離していることが示唆された。

・PFOA 原体を加熱した場合、150°Cおよび 300°Cでは揮発した。また、500°Cで PFOA の分解生成物と考えられるフッ化物イオンの生成を確認した。

・活性炭に吸着された PFOA を加熱した場合、150°Cでは PFOA はほとんど揮発せず、150°Cおよび 300°Cでフッ化物イオンの生成を確認した。活性炭が PFOA の揮発を抑制するとともに、燃焼分解反応を促進させることが示唆された。

これらのことから、活性炭の再生処理工程で、PFCs が分解されている可能性が十分に考えられる。ただし、加熱実験では窒素と酸素の混合ガスとしたため、賦活ガスを用いた場合の PFCs の加熱時の挙動についても知見を収集していく必要がある。また、実際の再生処理現場での調査も必要となるであろう。

E. 引用文献

- 1) Busch J., Ahrens L., Sturm R., and Ebinghaus R., (2010), Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ. Pollut.*, **58**(5), 1467-71.
- 2) 佐々木和明, 峰 弘一, 齋藤憲光, (2008), 産業廃棄物安定型最終処分場における有機フッ素系化合物の浸出傾向. 第 11 回日本水環境シンポジウム講演集, 吹田市, 142-143.
- 3) Marsh H. and Rodriguez-Reinoso F., (2006), Activated Carbon. Elsevier. (林 昌彦, 川下由加 訳, (2011), 活性炭ハンドブック. 丸善株式会社, 459-460.)
- 4) H23 年度 循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究報告書 (K2343).
- 5) Yoshida M., Takemine S., Matsumura C., Nakano T., Takata M., Tokai A., and Morioka T., (2010), Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS. *Organohalogen Compounds*, **72**, 1804-1807.
- 6) 環境省環境安全課, (2003), 化学物質と環境・平成 14 年度化学物質分析法開発調査報告書, 1-11.
- 7) 渡辺信久, Buscher W., Boehm G., (2001), バリヤー放電ラジオ波ヘリウムプラズマ発光法によるフッ素, 塩素, 臭素及びヨウ素の定量. *分析化学*, **50**(3), 163-167.
- 8) 川本克也, 依田育子, (2008), ガス中有機性ハロゲン量測定方法と焼却排ガスモニタリング への応用. *環境化学*, **18**(2), 205-217.

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 竹峰秀祐, 高田光康, 山本勝也, 松村千里, 藤森一男, 渡辺信久, 中野 武, 近藤 明, (2013), 粒状活性炭中の有機フッ素化合物の分析. *環境化学*, **23**(1), 55-60.
- 2) 竹峰秀祐, 高田光康, 山本周作, 渡辺信久, 松村千里, 藤井滋穂, 田中周平, 近藤 明, (2013), 粒状活性炭に吸着されたペルフルオロオクタン酸の加熱時の挙動. *分析化*

学, 62(2), 107-113.

- 3) Takemine S., Matsumura C., Yamamoto K., Suzuki M., Tsurukawa M., Imaishi H., Nakano T., Kondo A., The Flow of Perfluorinated Compounds from Rivers and Their Influence on Coastal Seas in Japan. *Environmental Pollution* [投稿中]

2. 学会・シンポジウム発表

- 1) 松村千里, (2010), 有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究. 平成 22 年度全国環境研協議会廃棄物資源循環学会併設研究発表会, 金沢市.
- 2) 竹峰秀祐, 山本勝也, 高田光康, 松村千里, 渡邊信久, 英保次郎, 中野 武, (2011), 管理型最終処分場における有機フッ素化合物の挙動について. 第 20 回環境化学討論会, 熊本市.
- 3) Takemine S, Matsumura C, Katsuya Y, Tsurukawa M, Haga Y, Eiho J, Nakano T, (2011), Investigation of Perfluorinated Compounds in Final Landfill Site. 31st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Brussels, Belgium.
- 4) 竹峰秀祐, 山本勝也, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野 武, (2011), 活性炭に吸着された有機フッ素化合物の分析法の検討. 第 14 回日本水環境学会シンポジウム, 仙台市.
- 5) 竹峰秀祐, 山本勝也, 松村千里, 藤森一男, 高田光康, 渡邊信久, 中野 武, 近藤 明, (2012), 活性炭中の PFCs の分析方法の検討. 第 21 回環境化学討論会, 松山市.
- 6) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野 武, (2011), 管理型最終処分場の有機フッ素化合物の調査. 第 14 回日本水環境学会シンポジウム, 仙台市.
- 7) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 英保次郎, 高田光康, 渡邊信久, 中野 武, (2011), 管理型最終処分場の有機フッ素化合物の同族体毎の挙動と分布傾向. 第 38 回環境保全・公害防止研究発表会, 青森市.
- 8) 杉浦誠一, 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 藤森一男, 高田光康, 渡邊信久, 中野 武, 熊谷 哲, (2012), 廃棄物試料中の PFCs の分析方法の検討. 第 21 回環境化学討論会, 松山市.
- 9) Katsuya Y, Takemine S, Matsumura C, Tsurukawa M, Haga Y, Fujimori K, Nakano T, (2012), PERFLUORINATED CARBOXYLIC ACIDS AND SULFONIC ACIDS IN WASTE SAMPLES. 32st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Cairns, Australia.
- 10) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 藤森一男, 中野 武, (2012), 有機フッ素化合物の同族体毎の有機炭素-水分配傾向について. 第 15 回日本水環境学会シンポジウム, 佐賀市.

4-2 廃棄物処分場における PFCs の実態調査

分担研究者 栗原正憲 植村匡詞 清水 明 吉澤 正 (千葉県環境研究センター)

A. 研究目的

パーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)をはじめとする有機フッ素化合物(PFCs)は法的な規制や自主的な規制により、生産量、使用量ともに大幅な減少が予想される¹⁾。これに伴って生産及び使用工程からの PFCs の環境負荷量は大幅に減少すると考えられる。しかし、これまでに製造された PFCs を含有する製品は今後も廃棄物として処分され、最終的には最終処分場に埋め立てられるため、最終処分場は今後の PFCs 発生源となる可能性があり、廃棄物からの PFCs 溶出の実態を把握しておく必要がある。

2009年度に実施した管理型一般廃棄物最終処分場(以降、一廃処分場)の調査²⁾では、浸出水中には有機フッ素化合物(PFCs)が一般の環境水よりも高い濃度で検出され、パーフルオロオクタンカルボン酸(PFOA)濃度の幾何平均値は環境水の 10 倍以上であった。また、浸出水は水処理施設で処理されたのち公共用水域に放流されているが、水処理工程別の除去率を調査したところ、PFCs の除去に関して有効な工程は主に活性炭吸着処理であり、その他の工程の除去効果は低いことが分かった。しかし、活性炭吸着処理は時間の経過とともに除去率が低下して炭素鎖の短い PFCs から破過する傾向があり、より効果的な水処理法を検討する必要があると考えられた。

平成 22 年度に産業廃棄物最終処分場(以降、産廃処分場)の浸出水と除去率の実態調査及び廃棄物の PFCs 分析法の検討を行い³⁾、平成 23 年度に PFCs の溶出挙動の把握することを目的として、廃棄物カラムによる溶出試験を実施して流出水量と濃度の関係を検討した⁴⁾。また、平成 24 年度には、PFCs が土壌と相互作用する挙動の解明のため、土壌分配定数を測定し土壌中の移動や溶出の挙動を検討した。また、PFOA 及び PFOS についてイオン交換樹脂による水処理法の基礎検討を実施したので報告する。

B. 研究方法

1. 産廃処分場の実態調査

4 社の産廃処分場 5 施設の浸出水等の PFCs 濃度を調査した。また、水処理施設での NPOC と PFCs 除去率を調査した。NPOC は燃焼触媒酸化/非分散型赤外線ガス分析法(島津製作所 TOC-V)で測定した。PFCs 濃度は試料にサロゲートを加えて固相カートリッジ(Oasis WAX)でクリーンアップし 50 倍に濃縮し、高濃度の試料は適宜希釈してサロゲートを加えて、LC/MS/MS(Waters : alliance2695, Quattro micro)で測定した⁵⁾。

2. 廃棄物カラムによる溶出試験

2011 年 1~2 月に、千葉県内の産廃処分場 T および A から埋立物を採取した。風乾の後、大きな廃棄物は切断して直径 3cm 未満に調整し、それぞれを試料 T、試料 A とした。それぞれの試料で、図 4.14 のようにカラムを作成して純水を散水し自然流下させた。溶出液の PFCs は前述の方法で測定した。無機イオン類は適宜希釈して、イオンクロマト分析装置(東ソー製 IC-2010)で分析した。溶出後の廃棄物を取り出し、廃棄物中の残存量を測定し⁶⁾、溶出された全量との和を含有量とした。

3. PFCs と土壌との分配試験

3.1 土壌試料

土壌試料の名称と採取地点、外観を表 4.2 に示した。試料は、千葉県内の関東ローム層、成田層、

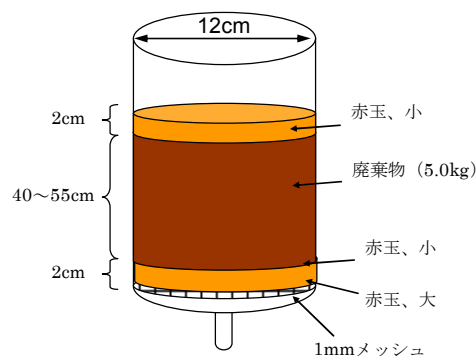


図 4.14 廃棄物カラムの充填方法

有機物を多く含むとされる泥炭層から採取した。目視での外観観察では、ローム層はシルト～細粒砂程度の粒径であり、成田層はそれよりも大きく、泥炭は小さかった。

表 4.2 土壌試料

試料名	採取地点	外観
ローム A	市原市内のローム層	シルト～細粒砂
ローム B	銚子市内のローム層	シルト～細粒砂
ローム C	銚子市内のローム層	シルト～細粒砂
ローム D	銚子市内のローム層	シルト～細粒砂
耕作	ローム C の表土に近い部分 (肥料等の影響が考えられる)	シルト～細粒砂
成田	千葉市内の成田層	砂
泥炭	木更津市内の泉谷泥炭層	粘土～シルト

3.2 土壌性状の分析方法

蛍光 X 線分析装置（日本電子製 JSR-3100R II）により FP 法で Na 以降の原子番号について元素組成を測定した。X 線回折装置（理学製：RINT Ultima+）により、アロフェン、イモゴライト、カオリナイトの回折ピークの有無を確認した。また、土壌中の全有機炭素を底質調査方法（平成 13 年）に基づき測定した。

3.3 分配試験の方法

φ30mm、容積 30mL のガラス製の遠心分離管に溶媒を入れ、表 4.4 に示した PFCs 混合液と添加し、最後に土壌を加えた。遠心分離管を横置きで長軸方向に約 170 回/min で 25℃で 24 時間浸とうした。溶媒と土壌の比率は、分配条件 A：20mL と 4g（乾燥重量）、分配条件 B：15mL と 10g（乾燥重量）で行い、分配定数が 1 未満のものは分配条件 B の比率で求めた。PFCs は初期濃度が約 10, 50, 250μg/L になるように 3 段階の濃度で添加し、溶媒は純水と 0.01mol/L-CaCl₂ 水溶液⁷⁾でそれぞれ行った。浸とうの後、3000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みの PFCs 濃度を前述の方法で測定した。また、初期濃度が約 10, 50, 250μg/L で土壌を加えずに浸とうして容器への吸着量と溶媒濃度との関係を求めた。この 3 点の関係から、分配試験終了時の容器への吸着量を計算して差し引き、土への吸着量(ng/g)を算出した。なお、PFCs 混合液は 80%メタノール溶液で調製してあるが、遠心分離管に添加した後、温風で乾燥してメタノールを蒸発させ分配試験時のメタノール濃度が 0.1%未満になるようにした。

土壌への分配定数 K は PFCs の溶媒濃度(ng/mL)と土壌濃度(ng/g)の関係を、次のフロインドリッヒの吸着等温式に当てはめて求めた。

$$X/M = K \cdot C^{1/n} \quad \rightarrow \quad \ln X/M = \ln K + (1/n) \cdot \ln C$$

X：土壌に吸着された PFCs 量(ng), M：土壌量(g), K：分配定数, C：溶媒の PFCs 濃度(ng/mL), n：定数

3.4 土壌カラムの溶出試験

ローム A,B,成田についてカラム試験を実施した。直径 3cm のカラム管に土壌試料の風乾試料（乾燥重量：80g）を湿式充填した。また、間隙率を土壌の密度と充填体積、充填重量から算出した。土壌カラムの概要を表 4.3 に、溶出実験の様子を図 4.15 に示した。

カラム上部に表 4.4 の混合液 2 種類をそれぞれ添加して純水を通液した。カラム出口にペリスタポンプを連結し流速を調整して溶出し、フラクションコレクターで分画した。ローム A は、0.5mL/min で L/S 40 まで、1.5mL/min で L/S 115 まで溶出した。ローム B は、0.5mL/min で L/S 37 まで溶出した。成田は、0.5mL/min で L/S 2 まで溶出したが、その後徐々に流速が低下し始め、L/S 4 まで溶出したが流速は 0.14mL/min まで低下していた。



図 4.15 カラム溶出実験

4. イオン交換樹脂を用いた水処理法の検討

4.1 PFCs の除去効果及び塩の影響の比較

表 4.3 カラム概要

試料名	充填体積	充填長さ	間隙率
ローム A	125mL	17.8	75%
ローム B	132mL	18.8	77%
成田	60mL	8.5	50%

表 4.4 添加用混合液

混合液	概要	添加量
PFCs 混合液	PFBA~ PFDA,PFBS,PFOS	約 5 μg ※
アニオン混合液	Cl,Br,NO ₃ ,PO ₄ ,SO ₄	2mg

※3.5~7.9μg/L の範囲で一定ではない

バッチ処理により、イオン交換樹脂による PFCs の除去効果を検討した。250 mL のポリプロピレン製ボトルに三菱化学製弱塩基性陰イオン交換樹脂 WA30 (スチレン系ジメチルアミン型) を 1 mL 量り取り、PFOA (あるいは PFOS) の水溶液を加えて全量を 100 mL (PFOA 及び PFOS の最終濃度はそれぞれ 20 mg/L、13 mg/L) とし振とうした。振とう開始から 0.5、1、4、24 時間経過後にそれぞれ溶液を採取し、PFOA 及び PFOS の残存濃度から除去率を計算した。また、最終処分場の要処理水には塩が含まれているため、Na₂SO₄ を最終濃度で 0.01M、0.1M 及び NaCl を 0.1M になるように添加して、塩による除去率への影響を調べた。なお、弱塩基性陰イオン交換樹脂は、WA30 の他、三菱化学製の 3 製品について事前に検討を行い、吸着平衡に要する時間と取り扱いやすさからここでは WA30 を使用することとした。

4.2 破過試験

イオン交換樹脂による吸着除去量を概算するため、カラムの破過試験を行った。最終処分場の活性炭処理前の水(活性炭原水)に PFOA と PFNA をそれぞれ 8.3 mg/L、1.7 mg/L (あるいは PFOS を 6.5 mg/L (直鎖体として)) になるように添加し、WA30 を 2 mL 充填した φ11 mm ガラス製カラムに流速 40 mL/hr で通液して、カラムからの PFCs の溶出状況を調べた。PFOA と PFNA では、活性炭原水 A(EC : 2.5 S/m、TOC : 59 mg/L、塩化物イオン : 8000 mg/L、硫酸イオン : 160 mg/L)、PFOS では、活性炭原水 B(EC : 1.4 S/m、TOC : 18 mg/L、塩化物イオン : 4400 mg/L、硫酸イオン : 150 mg/L) を使用した。なお、使用した PFOS (和光純薬製) には直鎖体の他に分岐鎖体 (LC/MS の面積比で 42%) が混入しており、分岐鎖体も直鎖体の検量線を用いて定量した。

4.3 再生処理の検討

PFCs を吸着したイオン交換樹脂の再生条件を検討した。PFOA と PFOS をそれぞれ 8.3 mg/L、5.9 mg/L になるよう調製した活性炭原水 B 200 mL を、WA30 を 2 mL 充填した φ11 mm のガラス製カラムに流速 40 mL/hr で通液して吸着させた。続いて、カラムに適当な再生処理溶液を 20 mL ずつ 3 回通液し、樹脂に吸着していた PFOA、PFOS を溶出させ、吸着量に対する溶出量の比を再生率として計算した。

C. 結果

1. 産廃処分場の実態調査

1.1 浸出水の PFCs 調査結果

図 4.16 に浸出水中の PFCs の濃度を最大値、最小値、幾何平均値として示した。また、過去に調査した一廃処分場の結果²⁾を合わせて示した。PFOA はいずれの施設でも濃度の高い PFCs であり、PFNA が高濃度の施設もいくつか見られた。産廃処分場のパーフルオロカルボン酸類(PFCAs)は一廃処分場に比べて幾何平均値で数十倍の濃度であった。特に PFCs を使用、製造する事業場からの廃棄物を受け入れていた施設では顕著に高い濃度であった。パーフルオロスルホン酸類(PFASs)では一廃、産廃の明らかな濃度差は見られなかった。安定型産廃処分場では PFOA,PFNA で 100ng/L 前後と環境水より高い濃度といえたが、その他はおおむね 10ng/L 程度かそれ以下の濃度であった。

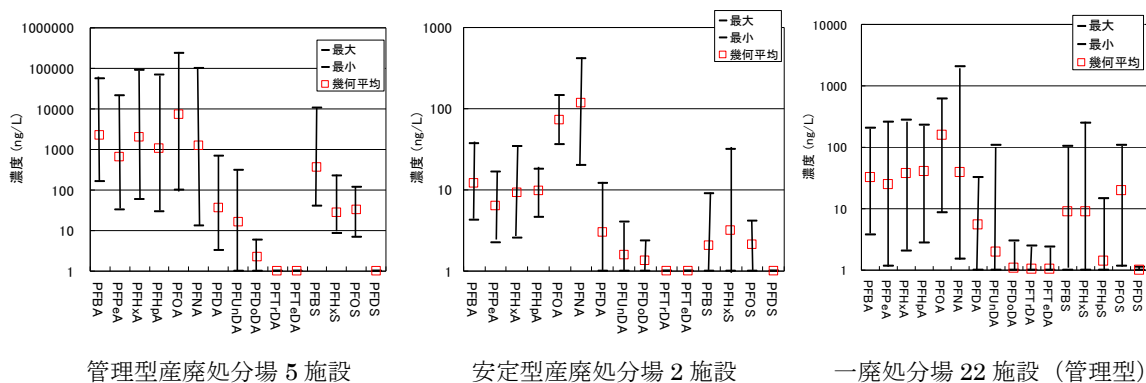


図 4.16 浸出水中の PFCs 濃度

1.2 除去率結果

最終処分場の水処理施設では活性炭吸着による PFCs 除去が有効であった。ただし、活性炭は経時的には炭素数の少ないものから除去率が低下しており、高い除去率を維持するには定期的な交換が必要であった。溶解度の低い、長鎖の PFCs は活性炭吸着処理以外に凝集沈殿等プロセスでの除去も寄与していた。また、活性炭の充填不良により十分な性能が出ていないと思われる施設が少数見られた。

2. 廃棄物カラムによる溶出試験

2.1 溶出濃度の変化

PFCs および塩化物イオンの溶出濃度と L/S の関係を図 4.17 に示した。溶出開始から、塩化物イオンや PFBA~PFNA、PFBS、PFHxS の溶出濃度は低下する傾向にあったが必ずしも初流が最大濃度ではなく、PFBA,PFHpA 以外は初流から濃度が上昇した後、低下していた。炭素数の少ないものほど急速に濃度が低下し、同じ炭素数であれば PFASs より PFCAs の方が濃度低下率(L/Sあたりの濃度低下割合)が大きい傾向にあった。

また、濃度低下率は溶出初期に大きく、溶出が進むにつれて小さくなる傾向にあった。PFOA についていえば、溶出開始の L/S=0 から L/S=10~15 までの区間では、両試料ともに溶出濃度は約 1/10 に減少したが、その後 L/S=40 までの区間での濃度減少は 1/3 程度であった。しかし、PFNA,PFDA や PFOS では濃度低下率が極めて小さく、濃度低下率の明らかな変化は見られなかった。

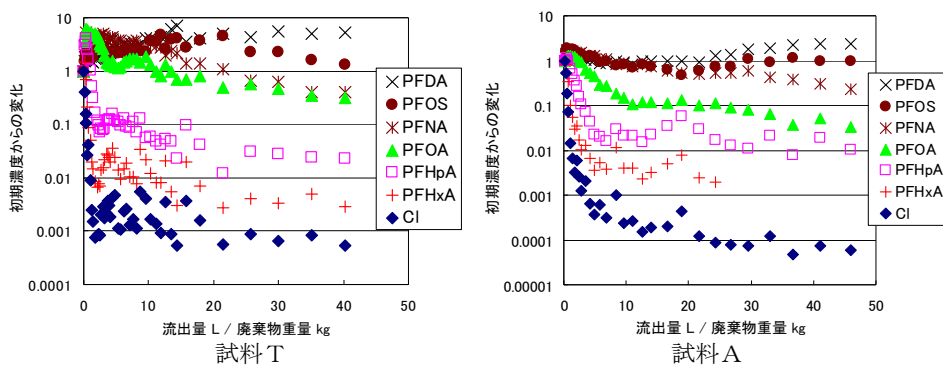


図 4.17 初期濃度からの溶出濃度の変化

2.2 溶出率の変化

PFCs のカラムからの溶出率を図 4.18 に示した。炭素数の少ない PFCs ほど溶出初期に含有量の多くが溶出する傾向にあった。PFBA~PFOA の溶出率(溶出量/含有量)は L/S40 までで 80%以上だったが、PFDA の溶出率は 30%未満、PFUnDA は 10%であり、炭素数が増加することによる溶出率の低下は顕著であった。PFOS の溶出率は 25~50%であった。

溶出濃度のピークが初めに観察されてから濃度が半減したL/Sを濃度半減L/Sとし、比較を図4.19に示した。カラム T,A で濃度半減 L/S がやや異なるため、鍵かっこで範囲を示し、軸は対数軸で表した。PFBA~PFHxA, 塩化物イオン, TOC は1未満であった。炭素数が増えるにつれ濃度半減L/Sは急激に大

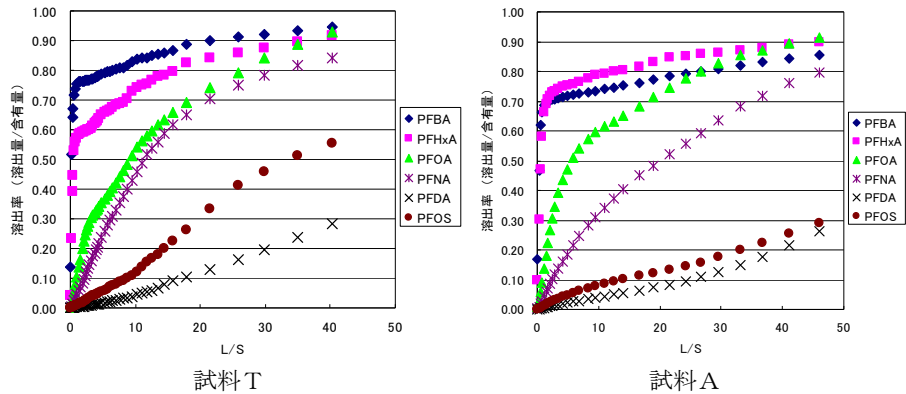


図 4.18 溶出率の変化

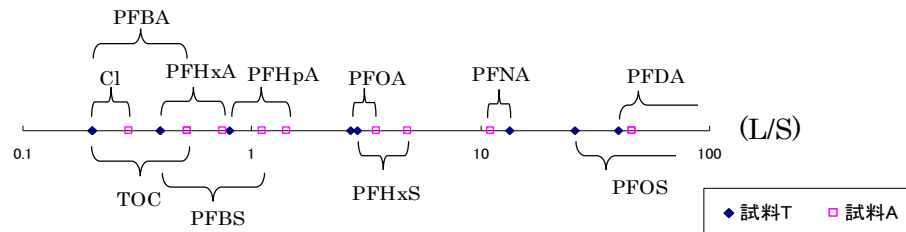


図 4.19 最大溶出濃度から半減する L/S

きくなり、PFOA では 2.7~3.5、PFNA では 11.0~13.4、PFDA では 40 以上である。炭素数の増加とともに、濃度低下に必要とする水量は急激に大きくなっていった。過去に当センターが千葉県内の管理型最終処分場を調査⁸⁾したところ、年間水処理量(m³)を埋立地体積(m³)で割った値は 0.06~0.11 であった。この値は L/S と完全には一致しないが、埋立物の比重を 1 と仮定して本カラム試験の結果と比較すると、PFHxA より炭素数の短いPFCs は数年のオーダーで濃度が半減することが見込めるが、PFOA では約 30 年が必要であり、PFNA は約 100 年、PFDA は 300 年以上が必要になると考えられた。

3. PFCs と土壌との分配試験

3.1 土壌分配試験

溶媒と土壌の PFCs 濃度の関係から一部を図 4.20 に示した。また、求めた分配定数 K の一覧を表 4.5 に示した。分配定数が 0.2 未満のものは試験条件からみて正確さに欠けると判断して掲載しなかった。

PFBA~PFHxA の多くで 0.2 未満であり土壌への吸着量は少なかった。PFHpA 以降では炭素数に応じて増加する傾向にあり、土壌へ分配される傾向が強まっていた。分配定数は土壌ごとに大きく異なっており、純水を溶媒とした場合の分配定数は PFDA で 0.81~251 と 310 倍、PFOS では 0.38~132 と 347 倍の違いがあった。

また、溶媒に純水よりも 0.01M-CaCl₂ 水溶液を用いた方が分配定数は大きい傾向にあり、塩化物イオン等が土壌との相互作用の強さに影響を与えると考えられた。

分配試験に使用した土壌の有機炭素量は 0.05~4.1% と大きな違いがある。図 4.21 に土壌の有機炭素量と純水での分配による K の関

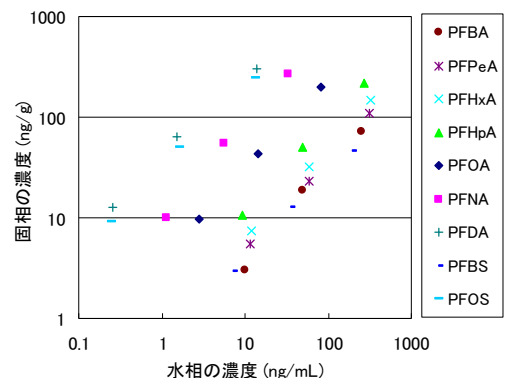


図 4.20 分配試験結果(ローム A:水)

係を示した。全体的に見て、有機炭素量の多い土壌ほど K の値は大きい傾向にあり、PFCs 吸着に土壌中の有機物が関連していると考えられた。

その他に吸着に影響する要素としては、粒子径や元素組成、陰

イオン吸着能を有するとされる粘土鉱物のアロフェン、イモゴライト、カオリナイト等の粘土鉱物が考えられる。外観観察ではローム層の試料は、いずれもシルト～細粒砂程度の粒子径と同程度であるが K には大きな差があった。また、蛍光 X 線分析 (FP 法) で求めた土壌の元素組成は Fe や Si 等の組成比に顕著な差が見られたが、K とははっきりした相関のあるものは確認できなかった。X 線回折装置によりアロフェン、イモゴライト、カオリナイトの定性分析を行ったが、それらは確認されなかった。ただし、使用した分析装置の検出能力は良好な状態でも 1% 程度であり、それ以下の微量で含まれているかは確認できていない。

このことから、土壌の有機炭素量は PFCs 吸着に関する因子のなかでも、特に影響が強いと考えられた。

表 4.5 土壌分配定数 K

溶媒	土	有機C%	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFOS
水	ロームA	2.00	0.34	0.58	0.77	1.5	4.2	10	59	0.61	41
水	ロームB	1.21	—	—	—	—	0.52	2.0	19	—	9.8
水	ロームC	1.63	—	—	—	—	1.0	4.3	28	—	13
水	ロームD	1.89	—	—	—	0.21	1.2	4.1	29	—	15
水	耕作	3.16	—	—	—	1.2	2.5	10	63	—	38
水	成田	0.05	—	—	—	—	—	—	0.81	—	0.38
水	泥炭	4.07	—	0.49	2.1	4.1	15	42	251	1.2	132
CaCl2	ロームA	2.00	0.54	0.52	0.67	1.1	3.6	14	70	0.95	58
CaCl2	ロームB	1.21	0.49	0.38	0.23	0.45	0.90	4.2	26	1.2	15
CaCl2	ロームC	1.63	—	—	—	0.23	1.2	5.1	38	0.72	22
CaCl2	ロームD	1.89	—	—	—	—	1.7	5.5	38	1.1	21
CaCl2	耕作	3.16	—	—	—	1.4	4.4	16	79	—	51
CaCl2	成田	0.05	—	—	—	—	—	0.37	1.8	—	1.5
CaCl2	泥炭	4.07	—	0.45	1.1	7.4	23	37	313	1.8	159

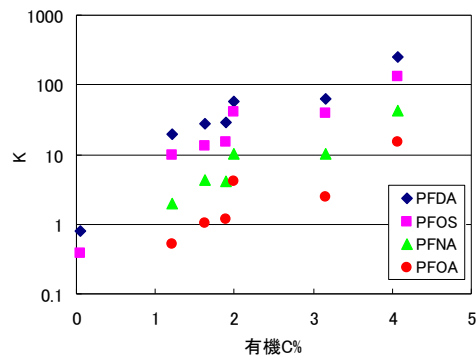


図 4.21 有機炭素%と分配定数の関係 (純水溶媒)

表 4.6 Koc

溶媒	土	有機C%	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFOS
水	ロームA	2.00	17	29	39	77	208	506	2931	31	2026
水	ロームB	1.21	—	—	—	—	43	164	1600	—	810
水	ロームC	1.63	—	—	—	—	64	265	1706	—	822
水	ロームD	1.89	—	—	—	11	61	217	1549	—	785
水	耕作	3.16	—	—	—	37	79	324	1981	—	1216
水	成田	0.05	—	—	—	—	—	—	1588	—	745
水	泥炭	4.07	—	12	53	101	369	1037	6171	31	3241
CaCl2	ロームA	2.00	27	26	34	56	181	725	3487	48	2890
CaCl2	ロームB	1.21	40	31	19	37	74	343	2172	97	1273
CaCl2	ロームC	1.63	—	—	—	14	74	314	2352	44	1372
CaCl2	ロームD	1.89	—	—	—	—	90	288	1996	60	1125
CaCl2	耕作	3.16	—	—	—	43	139	496	2499	—	1618
CaCl2	成田	0.05	—	—	—	—	—	725	3468	—	2941
CaCl2	泥炭	4.07	—	11	27	181	564	919	7690	43	3915

3.2 有機炭素濃度に対する分配定数 Koc

土壌に含まれる有機炭素濃度を基準とした分配定数 Koc を、 $K_{oc} = K / \text{有機炭素}\% \times 100$ として算出し、表 4.6 に示した。また、各 PFCs の Koc を土壌間での最大、最小、相乗平均で比較したものを図 4.22 に示した。PFDA、PFOS の純水を溶媒とした際の K はそれぞれ、310 倍、347 倍の違いがあったが、Koc ではそれぞれ 1549~6171、745~3241 と 4.0 倍、4.4 倍の違いであり、土壌間の差が小さくなった。そのため土壌中の有機物は PFCs 吸着に影響していると考えられた。Koc と各 PFCs の分子量との関係を図 4.23 に示した。PFCAs, PFASs の種類にかかわらず、PFCs の分子量は Koc と相関関係にあり、分子の大きさが寄与する吸着機構であると考えられた。また、純水よりも 0.01M-CaCl₂ 水溶液を溶媒とした場合に土壌に分配しやすい傾向であったことは、

Cl イオンにより PFCs が塩析作用を受けたことで疎水性部位に吸着しやすくなっていたと考えることができる。

これらのことから、PFCs と土壌の相互作用は土壌中の有機物との疎水性相互作用の寄与が大きいと考えられた。

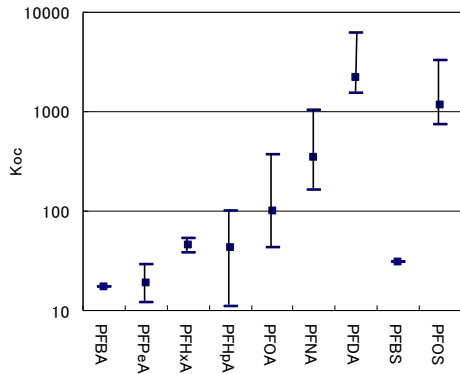


図 4.22 Koc (純水)

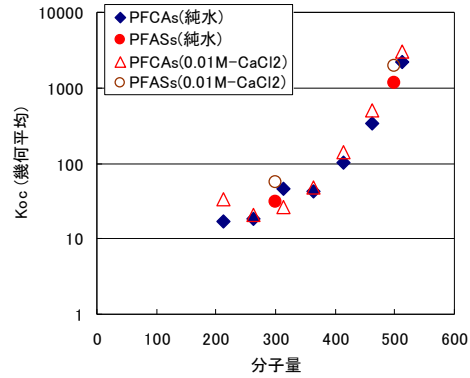


図 4.23 PFCs の分子量と Koc の関係

3.3 カラム試験の結果

図 4.24 にローム A の溶出濃度の変化を示した。表 4.7 にローム A, B, 成田の各ピークトップの L/S 一覧を示した。

PFBA~PFHxA, PFBS および Cl、Br、NO₃ はほぼ同時に流出した。PFHpA~PFDA、PFOS はピーク位置が炭素数の増加に応じて遅くなり、溶出範囲も長くなった。SO₄ は Cl、Br、NO₃ に比べて明らかに流出が遅く、PO₄ の溶出は確認できなかった。

ローム A についてピークトップの L/S を見ると、PFBA~PFHpA は 1.2~2.3 であり Cl の 2.3 よりもわずかに速かった。PFOA は 3.2 であり Cl の 1.4 倍であった。この結果から、PFCs が土壌内を Cl と同じ距離移動するのに必要とする時間は、PFBA~PFHpA は同じ程度かやや短いと予想され、PFOA は 1.4 倍、PFNA は 5.6 倍、PFOS は 20 倍、PFDA は 29 倍程度の時間が必要と思われた。

表 4.7 ピークトップの L/S

	ロームA	ロームB	成田
PFBA	1.4	1.4	0.5
PFPeA	1.2	1.4	0.5
PFHxA	1.4	1.4	0.5
PFHpA	2.0	1.5	0.5
PFOA	3.2	2.6	0.6
PFNA	13.4	6.7	0.8
PFDA	67.3	29.7	1.3
PFBS	1.4	1.4	0.5
PFOS	46.2	14.0	0.9
Cl ⁻	2.3	2.0	0.6
Br ⁻	1.8	1.9	0.5
NO ₃ ⁻	1.8	1.7	0.5
SO ₄ ²⁻	3.7	3.1	1.2
PO ₄ ³⁻	—	—	—

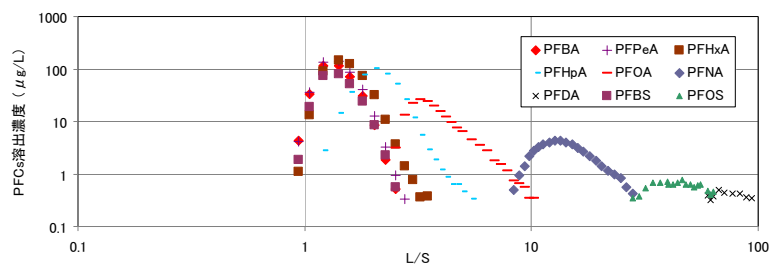


図 4.24 PFCs 溶出濃度 (ローム A)

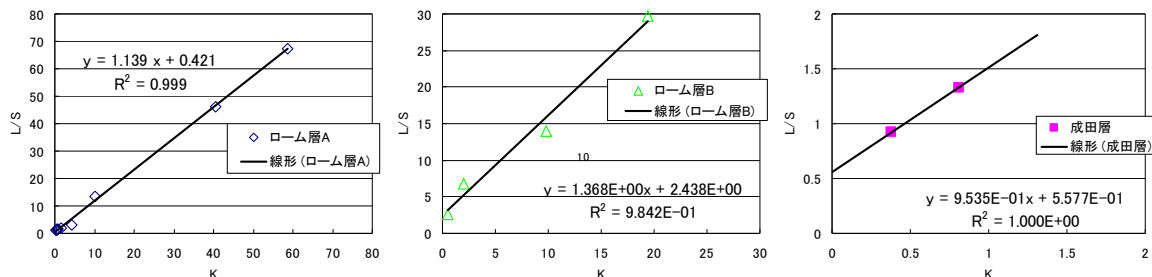


図 4.25 K と溶出 L/S の比較

3.4 分配定数 K と溶出の関係

図 4.25 に分配定数 K とカラム試験での溶出ピークの L/S の関係を示した。分配定数 K と溶出 L/S は相関関係が見られた。また、3 種類の土壌の回帰式の傾きはおおむね近い結果といえるが、完全には一致しなかった。このことから、溶出 L/S は分配定数 K によりおおむね決定され、その他に含まれる鉱物等の組成や粒子径、共存するイオン濃度、滞留時間等にも少しずつ影響を受ける可能性が考えられた。

3.5 PFCs の分配定数と移動速度

図 4.26 に分配定数 K とカラム溶出時の、移動速度の関係を示した。なお、移動速度は次のように計算した。

$$\begin{aligned} \text{移動速度} &= \text{PFCs の移動した距離} / \text{溶媒の移動した距離} \\ &= (\text{充填体積} \times \text{間隙率}) / \text{PFCs ピークまでの溶出総量} \end{aligned}$$

この関係を指数関数に近似すると、今回の溶出試験結果はおおむね次の関係にあった。

$$\begin{aligned} \text{移動速度} &= 0.43 \times K^{(-0.72)} \\ &= 0.43 \times (\text{Koc} \times \text{有機炭素} \% / 100)^{(-0.72)} \end{aligned}$$

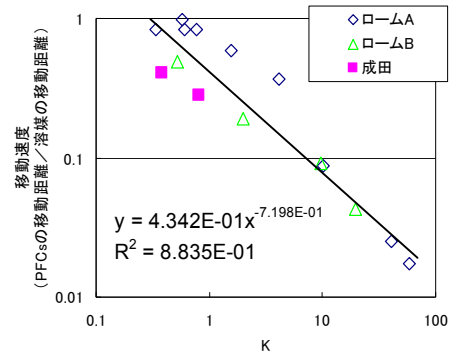


図 4.26 K と移動速度の比

地下水に PFCs が混入して有機炭素量 1%の土壌の地盤を移動することを考えると、Koc=50 のものの移動距離は地下水の流動距離に比べて 0.71 倍になる。Koc=100 であれば 0.43 倍であり、Koc=1000 で 0.08 倍、Koc=5000 で 0.03 倍と、Koc の増加に伴って移動速度は遅くなる。土壌の有機炭素量が多いほどこの傾向は強くなり、移動距離に応じて汚染源との PFCs 組成に差が生じることが予想された。

PFCs を含む廃棄物を埋め立てた最終処分場の管理において、PFCs 濃度や組成の比較により、埋立地から周辺地下水への影響の有無の判定⁹⁾が可能と考えられるが、分配について検討することでより正確な判断ができると考えられた。

4. イオン交換樹脂を用いた水処理法の検討

4.1 PFCs の除去効果及び塩の影響の比較

除去率の推移を図 4.27 に示した。PFOA、PFOS ともに純水中では 1 時間後には 99%以上が除去された。一方、塩が含まれる場合にはいずれも除去に時間を要した。PFOA 及び PFOS の樹脂への吸着は、アミノ基へのイオン結合の他、樹脂基質への疎水性相互作用が考えられる。水溶液中の塩（陰イオン）はイオン結合に競合することで PFOA 及び PFOS の吸着を妨害するが、PFOA 及び PFOS は一旦樹脂に吸着されると疎水性相互作用と併せて強固にキレート結合するため、過剰の塩の水溶液中でも 24 時間後には 99%程度を除去できたと考えられる。PFOS では 0.1M NaCl 水溶液中での 1 時間後の除去率は 95.7%であったのに対し、PFOA では 88.3%と低く、より塩の影響を受け易かった。また、二価の硫酸イオンと一価の塩化物イオンで除去率に大きな差は見られなかった。

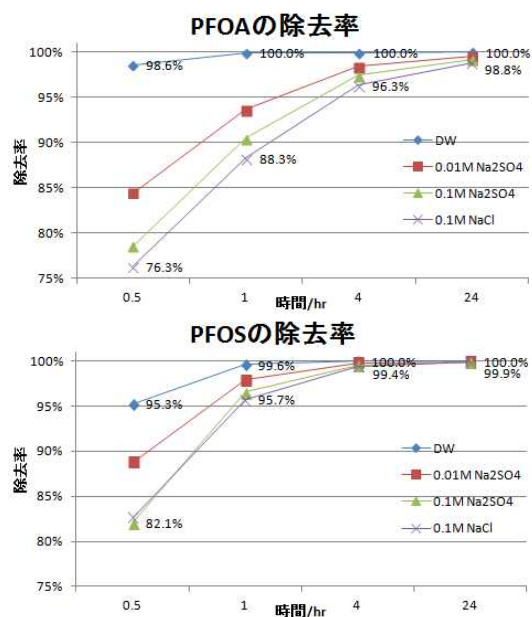


図 4.27 バッチ処理での除去率

4.2 破過試験

通過率（カラム通過後の濃度／通過前の濃度）の推移を図 4.28 に示した。PFOA 及び PFNA ではカラムの通過率が通液開始後急激に上昇し 24 時間後（樹脂の 480 倍量通液時）には、PFOA 及び PFNA はそれぞれ 5.9%、1.8%が通過した。PFOA に比べると PFNA の通過率は低かったが、これは鎖長が長くより疎水性相互作用を受けやすいためと考えられる。一方、PFOS では PFOA 等に比べると通過率の上昇は緩やかで、7 日後（樹脂の 3360 倍量通液時）で 2.9%（分岐鎖体は 4.6%）であった。この時点での吸着量は、樹脂 2 mL に対して直鎖体 43 mg、分岐鎖体 18mg であった。鎖長が同じ PFNA と PFOS で親水基による違いを比べると、カルボキシル基よりも強い酸であるスルホ基の方がアミノ基との結合で塩の影響を受けにくかったと考えられる。

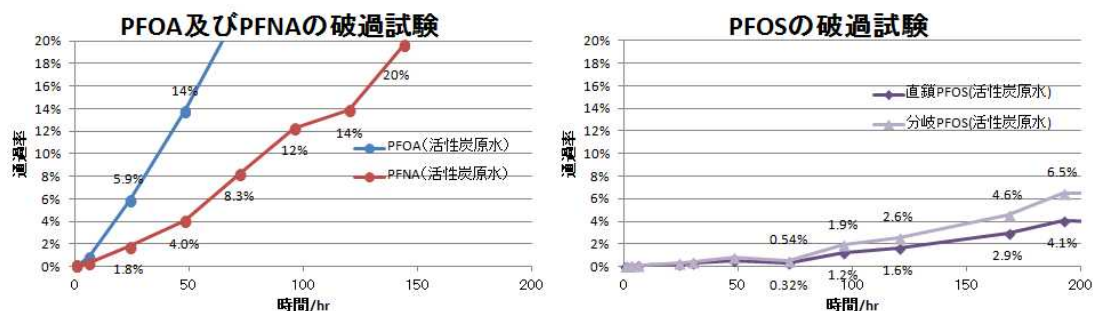


図 4.28 カラム通過率

4.3 再生処理の検討

図 4.29 に再生処理の検討結果を示した。通常再生処理で使用される水酸化ナトリウム水溶液では PFOA、PFOS は樹脂に保持されて溶出しなかった。メタノールを流した場合にも溶出しなかったが、水酸化ナトリウムを溶解したメタノールを流すと、PFOA（99%）及び PFOS（83%）が溶出した。樹脂へのイオン結合と疎水性相互作用を同時に失わせることで、PFOA 及び PFOS の再生処理を行うことができた。

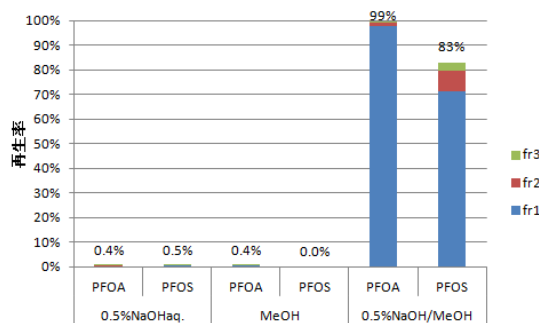


図 4.29 溶液毎の樹脂の再生率

D. 結論

1. 産廃処分場の実態調査

管理型の産廃処分場の PFCAs は、一般廃棄物の処分場に比べて幾何平均値で数十倍の高濃度で検出される傾向にあった。PFCs を使用、製造する事業所の廃棄物を受け入れている施設では、PFOA が環境水の約 15,000 倍の濃度で検出された。安定型の産廃処分場では PFOA、PFNA が約 100ng/L で検出されたが、他の PFCs はおおむね 10ng/L 未満であった。

水処理施設での PFCs 除去は、活性炭吸着の効果が見られたがその他の工程の効果は小さかった。また、新しい活性炭の除去率は良好だったが、時間経過により炭素数の少ないものから破過し、除去されなかった PFCs は放流水として放出されていた。

2. 廃棄物カラムの溶出試験

廃棄物を充填したカラムの溶出では、炭素数が多い PFCs ほど濃度低下が遅く、カラム内の含有量の変化も小さかった。PFHxA より炭素数の小さいものは数年のオーダーで浸出水濃度の半減が見込めるが、PFNA より炭素数の多い PFCs は濃度低下に長期間を要すると考えられた。

3. PFCs と土壌との分配試験

PFCs の土壌分配定数は PFCAs では炭素数の多いものほど大きい傾向にあり、土壌に含まれる有機炭素量との相関も見られた。また、Koc と PFCs の分子量に相関があった。0.01M-CaCl₂ 水溶液を溶媒とした分配定数は水を溶媒としたものよりも大きい傾向にあり、塩析等の作用が相互作用を強めている可能性があった。そのため、PFCs と土壌の相互作用は土壌に含まれる有機物との疎水性吸着の影響が大きいと思われた。

土壌カラムの溶出試験では、炭素数の多い PFCs ほど溶出が遅かった。PFBA～PFHxA, PFBS などの炭素数の少ない PFCs は Cl, Br, NO₃ 等のイオン類と同等の溶出 L/S であり、土壌との相互作用は少なく速やかに移動すると思われた。PFCs の溶出する L/S は土壌ごとに差があったが、分配定数と溶出 L/S の比例傾向は同程度であった。

これらのことから、PFCs は土壌の有機物と疎水性相互作用による吸着をし、その分配定数に応じて土壌内の移動速度がおおむね決まると考えられた。

4. イオン交換樹脂を用いた水処理法の検討

PFOA 及び PFOS は、純水中では弱塩基性陰イオン交換樹脂を用いたバッチ処理で速やかに除去することができたが、塩が共存する場合には塩の影響を受け除去に時間を要した。高濃度の塩を含む最終処分場の活性炭原水からイオン交換樹脂のカラムを用いて PFCs の除去を行ったところ、PFOA や PFNA では PFOS に比べ通過率の上昇が速かった。PFOA 等のカルボン酸類は特に塩の影響を受けやすいと考えられた。

PFOA 及び PFOS が吸着した弱塩基性陰イオン交換樹脂は、水酸化ナトリウムのメタノール溶液で再生処理が可能であった。PFOA、PFOS いずれもイオン結合と疎水性相互作用によりイオン交換樹脂に吸着していたと考えられた。

E. 引用文献

- 1) 環境省, (2009), 「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく追加措置について(二次答申)」等について(2009年8月発表).
- 2) 吉澤 正, 栗原正憲, 大石 修, 清水 明, 杉山 寛, (2011), 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理. 水環境学会誌, **34**(7), 95-101.
- 3) H22 年度 循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究報告書 (K22037).
- 4) H23 年度 循環型社会形成推進科学研究費補助金 研究報告書 (K2343).
- 5) 栗原正憲, 吉澤 正, 清水 明, (2010), 海水や最終処分場浸出水中に含まれる有機フッ素化合物の前処理条件の最適化. 千葉県環境研究センター年報, **9**, 94-95.
- 6) 栗原正憲, 吉澤 正, (2011), 廃棄物に含まれる有機フッ素化合物の含有量測定方法の検討. 千葉県環境研究センター年報, **10**.
- 7) OECD テストガイドライン 106 (Adsorption -Desorption Using a Batch Equilibrium Method)
- 8) 栗原正憲, 大石 修, (2011), 浸出水観察と比抵抗探査による最終処分場埋立地の安定化モニタリング. 千葉県環境研究センター年報, **10**.
- 9) 栗原正憲, 大石 修, 吉澤 正, (2012), 有機フッ素化合物を用いた最終処分場浸出水の漏えい調査. 千葉県環境研究センター年報, **11**.

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 吉澤 正, 栗原正憲, 大石 修, 清水 明, 杉山 寛, (2011), 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理. 水環境学会誌, **34**(7), 95-101.

4-3 アジア途上国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態調査

研究分担者 高橋 真 (愛媛大学沿岸環境科学研究センター)
研究協力者 Kim Joon-Woo, Nguyen Minh Tue, 磯部友彦
(愛媛大学沿岸環境科学研究センター)

A. 研究目的

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) やパーフルオロオクタン酸 (PFOA) に代表されるパーフルオロ化合物 (PFCs) は、ヒトおよび野生生物への蓄積や地球規模での汚染拡大が指摘され、新たな難分解性有機化合物 (POPs) として注目されている。PFCs は、界面活性剤、撥水撥油剤、表面改質剤として様々な工業製品やその製造工程において用いられてきたが、2009 年 5 月のストックホルム条約の改正において PFOS が条約の対象物質 (附属書 B) に指定され、日本でも 2009 年 10 月に化審法第 1 種特定化学物質に指定された。また PFOA や炭素数が 12 から 16 のパーフルオロカルボン酸 (PFCAs) も同化審法により監視化学物質に指定された。

これら PFCs の生産・利用やそれに伴う環境負荷や汚染実態は、欧米や日本などの先進工業国を中心に多くの報告や調査例があるが、アジアの新興国・途上国における情報は限られている。日本沿岸に座礁した鯨類の組織保管試料を用いた研究 (1) やアジア・太平洋地域で採取されたカツオを指標としたモニタリング調査 (2) から、近年の東アジア地域における PFCs 汚染の進行が明らかになるとともに、長鎖 PFCAs の残留組成が増加するなど発生源プロファイルの変化が指摘されている。また、パーフルオロブタン酸 (PFBA) やパーフルオロヘキササン酸 (PFHxA) 等の短鎖 PFCAs についてもタイや台湾の工業廃水放流水などから高濃度に検出されている (3,4)。

以上のことから、先進工業諸国で PFOS 等の使用規制が進むなか、アジアの途上国や新興国においては短鎖あるいは長鎖の代替物を中心とした新たな PFCs の環境負荷継続や汚染の顕在化が懸念される。しかしながら、これら途上国・新興国において、各種廃棄物処理活動に由来する PFCs の環境負荷や発生源プロファイルを評価・解析した事例は極めて少ない。そこで本研究では PFCs 17 成分の一斉分析法を確立し、ベトナム・インドネシア・韓国の廃棄物処理現場において廃水や浸出水、都市下水および周辺の環境水 (河川・湖沼水) を採取し、各国の PFCs 汚染の実態を把握するとともに、その発生源プロファイルを解析することを目的とした。

B. 研究方法

1. 試料

2011 年 1 月にベトナムの首都 Hanoi およびその近郊の都市ゴミ集積場 (MD, n=10)、都市排水施設 (MW, n=8)、Hanoi 市近郊の電子・電気機器廃棄物 (E-waste) 処理地域 (ER, n=11)、鉛バッテリーリサイクル地域 (BR, n=7)、農村対照地域 (RU, n=6) の計 42 地点で水試料を採取した (図 4.30A)。MD では、埋立処分層からの浸出水および浸出水が流入している周辺の池や川の水を採取した。MW では排水処理は行われておらず、未処理の廃水試料を採取した。ER や MR ではリサイクル工場周辺の排水溝や河川・貯水池、用水路の水などを採取した。RU では水路や貯水池の水を採取した。

2011 年 10 月にインドネシア Batam の商業・工業地域 (B-1~B-4、B-9)、都市排水施設 (B-5)、E-waste 処理施設 (B-6)、都市ゴミ集積場 (B-7、B-8) および貯水池 (B-10~B-15) の計 15 地点で廃水や環境水を採取した。また、Jakarta の河川および湖沼の計 14 地点 (J-1~J-14) で環境水を採取した (図 4.30B, C)。Batam の商業・工業地域では、家電販売店 (B-2) やリサイクルショップ (B-1)、工場 (B-4、B-9) からの廃水が流れ込

む排水溝で水試料を採取した。都市ゴミ集積場では浸出水 (B-7) と周辺の排水溝 (B-8) より水試料を採取した。

2011年9月～11月に韓国 Kum River の中流～下流域の10地点 (図 4.30D) において河川水を月1回 (計3回・ $n=30$) 採取した。Kum River は韓国4大河川の一つであり、上流に Dae Jeon の都市・工業地域が存在することから、PFCs の発生源が多く存在すると考えられる。

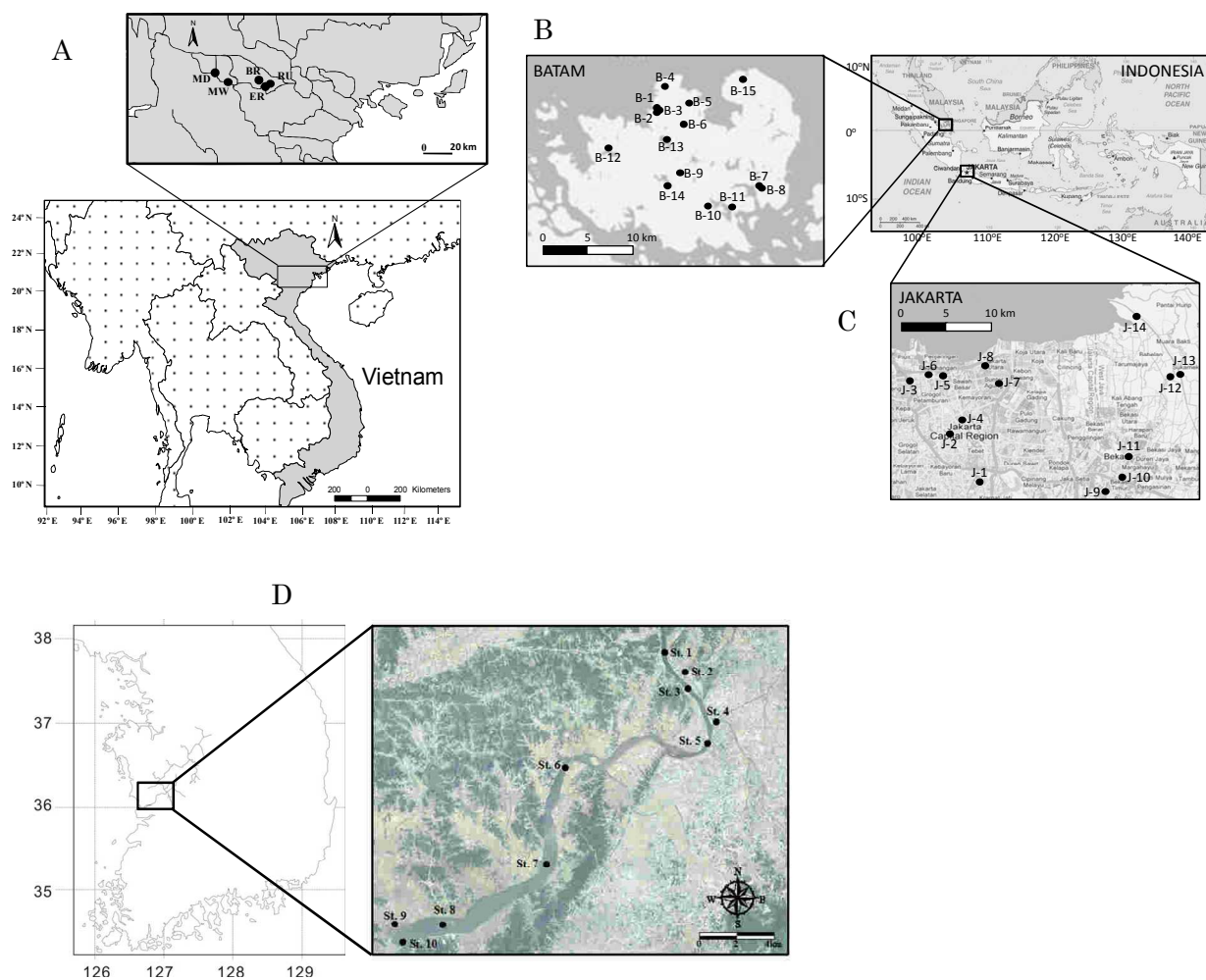


図 4.30 ベトナム Hanoi 近郊 (A)、インドネシア Batam (B) および Jakarta (C)、韓国 Kum River (D) における試料の採取地点

2. 分析法

本研究では、PFBS、PFHxS、PFHpS、PFOS、PFDS、PFOSA の PFASs 6 成分、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFDA、PFUDA、PFDOA、PFTrDA、PETeDA の PFCAs 11 成分、合計 17 成分の PFCs を分析対象とした。これら PFCs の分析は、Kim et al. (5) の方法に従い、超高速液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析装置 (UPLC-MS/MS) を用いて内部標準法により測定した。水試料中の PFCs 抽出には Oasis®HLB カートリッジを用い、 ^{13}C で標識化した PFCs サロゲート物質とともに試料水をカートリッジに負荷し、メタノールおよびテトラエチルアンモニウムによる溶出後、

濃縮・転溶して測定用の試料液とした。本分析法における各 PFCs の検出限界値は 0.5 ~4.5 ng/L であった。また、PFCs 標準物質の添加回収試験における結果は、68%~115% (標準偏差±2.3%~13%) であった。

3. データ解析手法

各試料の測定で得られた PFCs 濃度のデータセットを用いて、主成分分析や相関解析を行った。主成分分析には、多変量解析ソフトウェア SIMCA13 (UMETRICS, AN MKS Company) を用い、PFCs 8 成分 (PFHxS, PFOS, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUDA) のデータを利用した。また検出限界以下の濃度値については、0.1 ng/L と仮定し、全てのデータを対数変換・標準化して解析した (同一地域・同一発生源と思われるデータに関しては、複数データの平均値または中央値を採用した)。

C. 研究結果と考察

1. 検出頻度・濃度レベル・組成プロファイルに関する地域的特徴

本研究で測定した廃棄物処理現場の廃水、浸出水および都市下水や河川水等から複数種の PFCs が検出された (表 4.8~表 4.11)。ほとんどの地域で PFCAs が PFASs よりも、高頻度かつ高濃度で検出された。PFCs 各成分の中では、PFOA の検出頻度が各地域共通で高く、PFHxA や PFOS の検出率も他成分に比べて高かった。一方、PFBA や PFNA、PFUDA は、それらの検出頻度に地域差がみられ、主にベトナム Hanoi 近郊やインドネシア Batam の試料で高かった。また、韓国の Kum River では PFOS の検出率が他地域よりも高かった。以上の結果は、国や地域あるいは廃棄物の処理プロセスにより PFCs の発生源プロファイルが異なることを示唆している。

検出された PFCs の総濃度 (Σ PFCs) は、検出限界以下から 5110 ng/L の範囲であり、最も高い濃度はインドネシア Batam の都市下水 (B-5) から検出された (表 4.9)。また、同じく Batam の E-waste 処理施設廃水 (B-6) や都市ゴミ集積場浸出水 (B-7) からも高い濃度レベルの PFCs が検出された。これらの試料からは、PFOA や PFHxA, PFHpA などの炭素鎖 C6-C8 の PFCAs が高濃度で検出され、PFOS、PFBA、PFPA、PFNA、PFDA 等も他地点より高濃度に検出された。ベトナムの都市ゴミ集積場の浸出水 (MD leachate) からも他地点より高濃度の PFCs が検出され、その PFCs プロファイルは Batam の都市ゴミ集積場浸出水 (B-7) と類似していた (表 4.8)。これらの結果は、PFOS、PFOA の代替として多様な PFCs が使用され、とくに短鎖 PFCAs への代替が進んでいることを意味している。従って、今後の環境モニタリングや排出源調査においてこれら代替成分の測定や環境負荷の評価が重要と考えられた。

その他の地域的な特徴として、ベトナム Hanoi 近郊の試料では、PFNA や PFUDA 等の長鎖 PFCAs が高い組成割合を示した (表 4.8)。Hart ら (2) は、カツオを指標生物とした広域モニタリングの結果から、PFUDA 等の長鎖 PFCAs の組成割合が東アジア地域の検体で世界の他海域よりも高いことを報告している。また、日本の都市河川や下水処理施設放流水 (3,5-7) においては、PFNA の濃度や組成割合が高いことも報告されている。従って、東アジア地域においては長鎖 PFCAs の利用や汚染が進行していると考えられ、今後、さらにその発生源や FTOH (フルオロテロマーアルコール) 等の前駆物質からの分解挙動 (2) について調査研究を行う必要がある。

廃棄物処理現場の廃水・浸出水を除けば、ベトナムやインドネシアの一般河川や湖沼における PFCs 濃度は、概して低値であった。一方、韓国の Kum River の河川水は、ベトナムやインドネシアの一般河川や湖沼よりも高い PFCs 濃度を示した (表 4.11)。Kum River では、採取時期 (9 月~11 月) による PFCs プロファイルの変化は小さかったが、概して下流側地点より、上流側地点で Σ PFCs 濃度が高くなる傾向がみられた。本研究

で対象とした調査地点の上流には Dae Jeon の都市・工業地域が存在し、PFCs の排出源が多く存在するためと考えられる。また、Kum River の PFCs 組成に関して、他の地域よりも PFOS の割合が高い特徴があった。従って、Dae Jeon の工業地域では、比較的最近まで PFOS の生産・利用が続いていた可能性が考えられる。

2. 国際比較およびプロファイル解析

インドネシア Batam の都市下水や E-waste 処理施設廃水から検出された PFCs の濃度レベルは、日本 (3,5-7) や韓国 (8)、台湾 (4)、タイ (3)、ドイツ (9) などの都市下水や工業廃水放流水等と比較して、同程度またはより高いレベルであった。また、インドネシア Batam およびベトナム Hanoi 近郊の都市ゴミ集積場の浸出水から検出された PFCs の濃度レベルも、ドイツ (10) やスウェーデン (11)、米国 (12) 等の都市ゴミ埋立処分場浸出水と同程度であった。すなわち、アジア途上国・新興国の廃棄物処理活動により、多様な PFCs の環境負荷が発生しており、先進工業国に匹敵する汚染源の‘ホットスポット’も存在することが明らかとなった。

一方、ベトナムやインドネシアの一般河川や湖沼における PFCs 濃度は、日本 (3,5-7) や中国 (13-15)、シンガポール (14)、米国 (16) および欧州諸国 (9,17,18) の都市河川に比べ、概して低値であった。従って、先進工業国に比べれば、これらの国々の一般的な水環境における PFCs 汚染レベルは低いと考えられる。但し、韓国 Kum River の河川水から検出された PFCs 濃度は、上記の国々の都市河川に匹敵するレベルであり、韓国の一般環境における PFCs 汚染は、すでにかなり顕在化していると思われる。

さらに各国の廃棄物処理現場等における PFCs の発生源プロファイルを解析するため、本研究のベトナム・インドネシア・韓国における測定結果に日本 (6) や他の東アジア諸国 (4,8,13,15)、米国 (12,16)、欧州諸国 (9-11,17) の都市河川水、工業廃水・都市下水処理施設放流水、廃棄物処分場浸出水等に関する既報のデータを加えて、主成分分析を行った (図 4.31)。解析の結果、第 1・第 2 主成分の寄与率がそれぞれ 66.8%、14.4% となり、両者の累積寄与率は 81.2% となった。因子負荷量の解析結果から、第 1 主成分に関しては、全ての因子 (PFCs 成分) の負荷量が+の値であり、各 PFCs 成分の濃度増加を表すこと、なかでも PFDA や PFHpA の寄与が高いことが示された (図 4.31A)。一方、第 2 主成分については、PFUDA や PFNA 等の長鎖 PFCAs が+の負荷量を、PFOS・PFOA および短鎖の PFCs 成分が-の負荷量を持つ因子として示された (図 4.31A)。すなわち、第 2 主成分は主に PFCs の組成を反映する成分であり、+側ほど長鎖の PFCAs が、-側ほど C8 以下の PFCs が、多くなることを示す。以上の因子負荷量を参考に、各サンプルの主成分得点分布 (図 4.31B) を解釈すると概ね以下のような 4 つのプロファイルに整理することができる。

- ① 図中の最も右側 (第 1 主成分+) には、高濃度の PFCs が検出された工業廃水・都市下水が集まっており、本研究のインドネシア Batam の E-waste 処理施設廃水や都市下水がここに含まれる。これら試料の PFCs プロファイルをみると PFOA とともに PFHpA、PFHxA が卓越的な組成となっている。相関係数においても、解析に用いた全データ・成分の中でこれら 3 成分の濃度は互いにより相関を示す ($\log \text{PFOA} : \log \text{PFHxA}$ 間の $r^2=0.98$ 、 $\log \text{PFOA} : \log \text{PFHpA}$ 間の $r^2=0.97$ 、 $\log \text{PFHxA} : \log \text{PFHpA}$ 間の $r^2=0.97$)。すなわち、上記 3 成分は‘Current Use’な代表的 PFCs として、各国で類似の排出源を持つと考えられる。
- ② 第 1 主成分+、第 2 主成分-側に廃棄物埋立処分場の浸出水等が多くみられる。これら試料には PFCAs に加え、使用が規制された PFOS も相対的に多く含まれ‘Legacy’なプロファイルといえる。おそらく過去に使用された PFOS を含む廃棄

物からの溶出等が PFCs 組成に反映していると考えられる。また、台湾の工業廃水 (4) にも PFOS が卓越的成分となっている試料が多く、同国の電子・電気機器製造業などにおける PFOS の継続的な利用が窺われる。

- ③ 第 2 主成分の+側には地域固有の PFCs プロファイルが認められる。日本を含むドイツ・米国などの先進工業国の河川や都市下水、中国の一部の河川では PFNA・PFDA 等の長鎖 PFCAs の組成が相対的に高い。また、ベトナムの E-waste 処理施設やその他工業廃水・都市下水では PFUDA の割合が高い。従って、日本を含む東アジアの一部地域では、上記 C6-C8 の 3 成分 (PFOA・PFHpA・PFHxA) に加え、C9-C11 の長鎖 PFCAs も 'Current Use' な PFCs としてその利用と環境負荷の継続があると考えられる。
- ④ 韓国 Kum River の河川水は、第 1・第 2 主成分ともに一側の領域に示される。韓国 Kum River の河川水は PFOS の組成割合が相対的に高い特徴があり、また上流地点ほどその傾向が顕著となる。Kum River で認められるそうした傾向の延長上に台湾の工業廃水 (4) があり、韓国 Kum River 沿いの工業地域にも台湾のケースと類似した PFCs の排出源が存在すると推察される。

表4.8 ベトナムHanoi市および近郊地域の農村対照地域 (RU)、都市下水施設 (MW)、都市ゴミ集積場 (MD)、バッテリーリサイクル地域 (BR)、E-waste処理地域 (ER) から採取した水試料中のPFCs濃度および世界の都市河川水中のPFCs濃度報告値 (ng/L)

	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDA	PFTeDA	ΣPFASs	ΣPFCAs	ΣPFCs
Detection frequency	24%	4.9%	2.4%	15%	44%	20%	39%	17%	68%	56%	27%	68%	20%			
RU (min)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	<1.4	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	ND	6.6	6.6
RU (mean)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	3.3	<1.3	<0.8	<2.5	2.8	1.7	1.1	0.71	<1.4	ND	9.4	9.4
RU (max)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	6.5	<1.3	<0.8	<2.5	4.1	6.1	3.4	2.7	<1.4	ND	14	14
MW (min)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	<1.4	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	ND	2.1	2.1
MW (mean)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	0.75	<1.3	0.97	0.77	2.7	1.1	0.35	5.6	<1.4	ND	12	12
MW (max)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	3.4	<1.3	2.4	3.1	7.7	5.2	2.8	20	<1.4	ND	23	23
MD (min)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	<1.4	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	ND	ND	ND
MD (mean)	<2.2	<2.7	<1.6	0.28	4.4	<1.3	0.18	<2.5	1.2	0.49	0.71	1.1	<1.4	0.28	8.1	8.4
MD (max)	<2.2	<2.7	<1.6	2.5	12	<1.3	1.6	<2.5	11	3.0	2.3	5.4	<1.4	2.5	14	15
MD leachate	<2.2	30	1.9	11	4.1	44	77	88	100	3.6	2.0	<0.5	<1.4	43	320	360
BR (min)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	2.5	3.9	<1.5	1.2	<1.4	ND	9.8	12
BR (mean)	2.1	<2.7	<1.6	0.92	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	4.0	6.2	0.40	2.2	0.29	3.1	13	16
BR (max)	6.6	<2.7	<1.6	2.7	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	5.6	9.1	2.8	3.6	2.0	8.9	16	21
ER (min)	<2.2	<2.7	<1.6	<0.8	<1.5	<1.3	1.4	<2.5	3.3	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	ND	15	18
ER (mean)	6.0	0.59	<1.6	0.18	3.3	1.7	3.5	1.3	17	17	1.1	1.4	3.6	6.8	50	57
ER (max)	16	5.9	<1.6	1.8	9.9	3.9	5.1	3.7	35	100	5.1	5.2	8.6	16	160	170

注：PFDS, PFOSA, PFDaA, PFTeDA は全検体で検出限界以下のため省略

表 4.9 インドネシア Batam 地域の廃棄物処理現場等の排水、浸出水、都市下水および用水池等の水試料中 PFCs 濃度 (ng/L)

	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDA	PFDoA	PFTeDA	ΣPFASs	ΣPFCAss	ΣPFCs
Detection frequency	13%	33	7%	33%	20%	60%	27%	60%	40%	20%	13%	13%	7%			
B-1	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	4.1	<4.2	9.5	34	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	48	48
B-2	<4.5	2.3	<1.4	<2.6	<2.2	2.3	<4.2	6.5	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	2.2	8.8	11
B-3	<4.5	2.4	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	2.7	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	2.4	2.7	5.1
B-4	<4.5	<1.3	<1.4	34	<2.2	1.9	<4.2	3.5	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	39	38.9
B-5	13	51	<1.4	46	<2.2	1750	790	2330	70	62	1.9	3.8	2.8	64	5050	5110
B-6	33	62	1.6	29	36	1720	750	2220	77	54	5.0	6.2	<2.4	97	4900	5000
B-7	<4.5	24	<1.4	<2.6	65	610	340	910	41	20	<0.9	<1.8	<2.4	24	1990	2010
B-8	<4.5	<1.3	<1.4	6.8	7.5	11	5.1	9.1	5.1	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	44	44
B-9	<4.5	<1.3	<1.4	5.2	<2.2	3.9	<4.2	4.4	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	14	14
B-13	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	4.1	<4.2	<2.4	8.1	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	12	12

B-1: 家電中古商店街地区, B-2: TV 販売店, B-3: 廃棄物焼却地域, B-4: 工業廃水, B-5: 都市下水, B-6: E-waste 処理施設, B-7: 都市ゴミ集積場浸出水, B-8: 都市ゴミ集積場排水溝, B-9: 工業廃水, B-13: 用水池 (B-10~12、B-14・15 の用水池は全ての PFCs で検出限界以下)
注: PFBS, PFHpS, PFDS, PFTeDA は全検体で検出限界以下のため省略

表 4.10 インドネシア Jakarta 地域の都市河川、湖沼水等の水試料中 PFCs 濃度 (ng/L)

	PFHxS	PFOS	PFOSA	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDA	PFDoA	PFTeDA	ΣPFASs	ΣPFCAss	ΣPFCs
Detection frequency	0%	36%	0%	0%	0%	43%	0%	79%	7%	0%	0%	0%	0%			
J-1 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	<2.4	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	ND	ND
J-2 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	2.7	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	2.7	2.7
J-3 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	4.6	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	4.6	4.6
J-4 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	3.7	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	3.7	3.7
J-5 (River)	<4.5	1.4	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	3.8	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	1.4	3.8	5.2
J-6 (River)	<4.5	2.4	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	2.4	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	2.4	2.4	4.8
J-7 (Lake)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	2.8	<4.2	3.2	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	5.9	5.9
J-8 (Lake)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	2.4	<4.2	2.9	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	5.3	5.3
J-9 (River)	<4.5	3.1	<1.4	<2.6	<2.2	2.0	<4.2	8.5	4.2	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	3.1	15	18
J-10 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	<2.4	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	ND	ND
J-11 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	<1.4	<4.2	<2.4	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	ND	ND
J-12 (River)	<4.5	<1.3	<1.4	<2.6	<2.2	1.9	<4.2	4.0	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	ND	5.9	5.9
J-13 (River)	<4.5	37	<1.4	<2.6	<2.2	3.0	<4.2	4.5	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	37	7.5	44
J-14 (River)	<4.5	7.7	<1.4	<2.6	<2.2	1.8	<4.2	2.6	<2.0	<2.5	<0.9	<1.8	<2.4	7.7	4.4	12

注: PFBS, PFHpS, PFDS, PFTeDA は全検体で検出限界以下のため省略

表 4.11 韓国 Kum River の河川水試料中 PFCs 濃度 (ng/L) (9~11月の平均値)

	PFBS	PFHxS	PFHpS	PFOS	PFBA	PFPA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUDA	PFTeDA	ΣPFASs	ΣPFCAss	ΣPFCs
Detection frequency	30%	0%	0%	73%	10%	10%	57%	17%	100%	0%	0%	0%	0%			
St.1 (KR1)	2.9	<2.7	<1.6	7.7	<1.5	<1.3	1.6	1.4	78	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	11	81	91
St.2 (KR2)	1.5	<2.7	<1.6	1.0	<1.5	1.5	4.2	1.6	52	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	2.5	59	62
St.3 (KR3)	2.2	<2.7	<1.6	5.5	1.2	<1.3	2.1	1.6	91	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	7.7	96	100
St.4 (KR4)	<2.2	<2.7	<1.6	1.3	<1.5	1.8	1.4	<2.5	15	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	1.3	17	19
St.5 (KR5)	2.5	<2.7	<1.6	6.4	<1.5	<1.3	2.1	1.7	72	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	8.9	76	85
St.6 (KR6)	1.6	<2.7	<1.6	6.0	1.8	0.8	1.0	1.5	58	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	7.6	64	71
St.7 (KR7)	1.9	<2.7	<1.6	4.0	<1.5	<1.3	0.9	<2.5	47	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	5.8	48	54
St.8 (KR8)	2.1	<2.7	<1.6	3.8	1.0	<1.3	0.8	<2.5	49	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	5.9	50	56
St.9 (KR9)	<2.2	<2.7	<1.6	1.2	<1.5	<1.3	<0.8	<2.5	23	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	1.2	23	24
St.10 (KR10)	<2.2	<2.7	<1.6	3.9	<1.5	<1.3	1.1	<2.5	22	<1.2	<1.5	<0.5	<1.4	3.9	23	27

注: PFDS, PFOSA, PFDoA, PFTeDA は全検体で検出限界以下のため省略

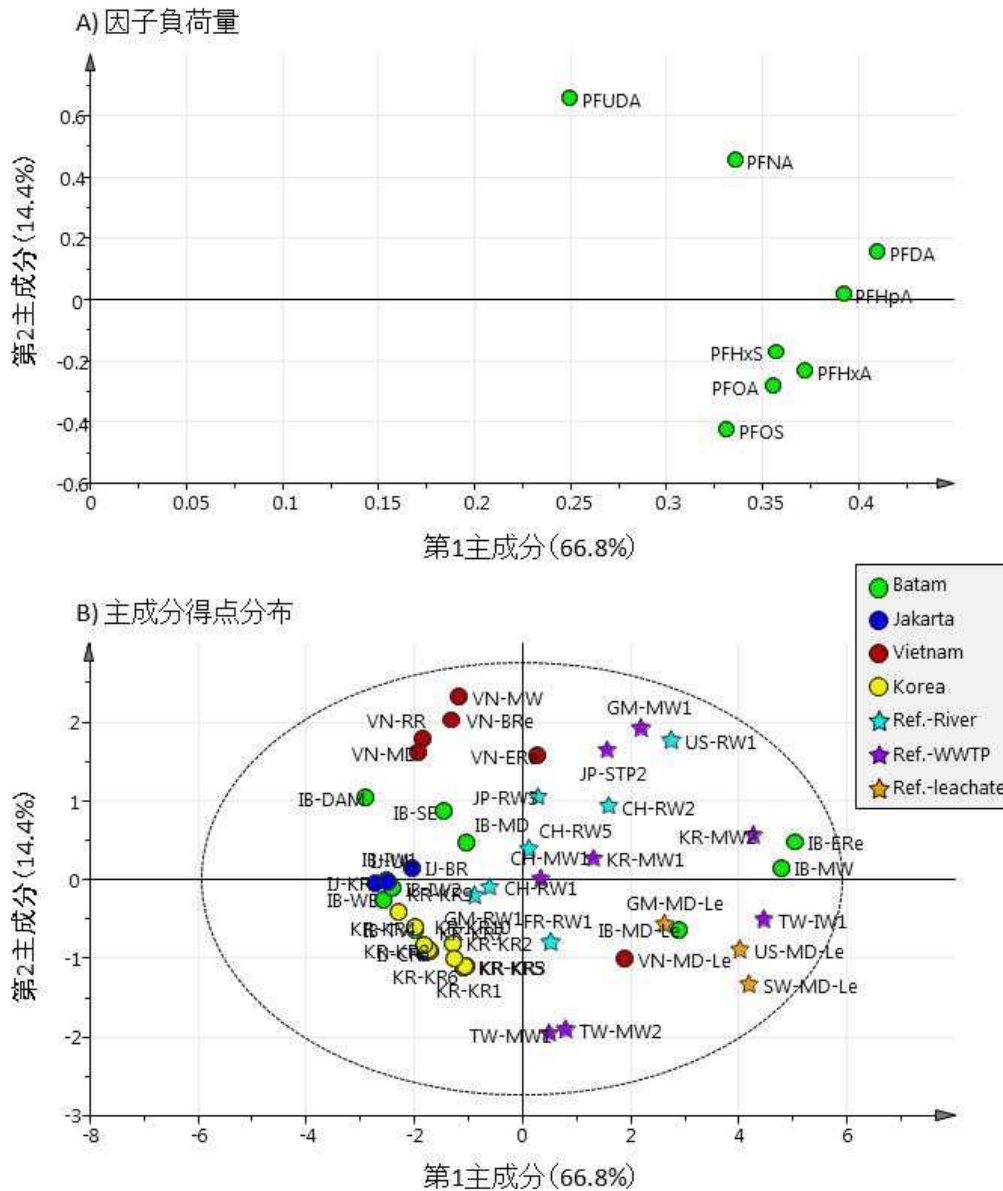


図 4.31 本研究および世界各国の河川水・工業廃水・都市下水・浸出水等で報告されている PFCs 8 成分の濃度データに基づく主成分分析の結果。B の主成分得点分布における○印は本研究のデータ、☆印は既報文献からの引用データ。データラベルのハイフン前半は国名または地域名を表す (VN: ベトナム、IB: インドネシア Batam、IJ: インドネシア Jakarta、JP: 日本、CH: 中国、KR: 韓国、TW: 台湾、US: 米国、GM: ドイツ、FR: フランス、SW: スウェーデン)。データラベルのハイフン後半は試料の種類を表す (RW/DAM: 河川・湖沼等の環境水、MW/STP: 都市下水放流水等、IW: 工業廃水、ERe: E-waste 処理施設廃水、MD-Le: 廃棄物集積場・埋立処分場の浸出水、KR1~10: 韓国 Kum River 河川水)。

D. 結論

本研究により、ベトナム、インドネシアなどのアジア途上国・新興国の廃棄物処理現場等における PFCs 汚染の実態と排出源プロファイルが初めて明らかとなった。とくに国際貿易や工業活動の活発なインドネシア Batam 地域の廃棄物処理現場の廃水や都市下水、浸出水から検出された PFCs 濃度は、日本や台湾、欧米先進諸国の都市下水・工業廃水等に匹敵するレベルであり、アジアの途上国においても、明らかな PFCs 発生源が存在し、その環境負荷が顕在化していることが示された。また、ベトナムやインドネシアの一般河川・湖沼などの水環境における PFCs 汚染は現在それほど進行していないものの、韓国 Kum River における汚染レベルは日本や欧米の都市河川に匹敵することから、新興国においては、一般環境における PFCs 汚染がすでに顕在化していることが改めて示唆された。

また、アジア途上国・新興国の廃棄物処理現場からは PFOS・PFOA 以外にも短鎖または長鎖アルキル基を持つ多様な PFCs が排出されていることが明らかとなった。さらに、本研究および既報の廃棄物処理現場や工業廃水、都市下水、環境水のデータを用いて、主成分分析および相関解析を行ったところ、以下のような地域・発生源による PFCs プロファイルの特徴がみられた。

- ① とくに PFCs 濃度の高い廃水・下水等では、PFOA とともに PFHxA、PFHpA の卓越的な組成がみられる。また、これら 3 成分の濃度は互いに良い相関を示すことから、類似の排出源を持つと推察される。
- ② 都市ゴミ集積場等からの浸出水では、PFOA 以外に PFOS が相対的に多く含まれ、過去に投棄・埋め立てられた廃棄物からの溶出等が窺われる。
- ③ ベトナムおよび日本を含む東アジアの一部地域では、PFNA・PFDA・PFUDA などの長鎖 PFCAs の割合が高い廃水・下水や環境水があり、地域によってはこれらも 'Current Use' な PFCs として利用や環境負荷の継続があると考えられる。
- ④ 一部台湾の工業廃水や韓国の河川水では PFOS の割合が相対的に高く、電子・電気機器製造業などにおける PFOS の継続的利用が推察される。

以上、本研究によりアジア途上国・新興国における PFCs の汚染実態や発生源プロファイルの一端が明らかとなったが、今後もどのような製剤・製品の利用、都市・工業・廃棄物処理活動により各 PFCs 成分が排出されているのか、詳細な起源解析や挙動解明が必要と思われる。

E. 引用文献

- 1) Hart K., Kannan K., Isobe T., Takahashi S., Yamada T. K., Miyazaki N., and Tanabe S., (2008), Time trends and transplacental transfer of perfluorinated compounds in melon-headed whales stranded along the Japanese coast in 1982, 2001/2002, and 2006. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7132-7137.
- 2) Hart K., Kannan K., Tao L., Takahashi S., and Tanabe S., (2008), Skipjack tuna as a bioindicator of contamination by perfluorinated compounds in the oceans. *Sci. Total Environ.*, **403**, 215-221.
- 3) Shivakoti B. R., Tanaka S., Fujii S., Kunacheva C., Boontanon S. K., Musirat C., Seneviratne S. T. M. L. D., and Tanaka H., (2010), Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand. *J. Environ. Monit.*, **12**, 1255-1264.
- 4) Lin A. Y., Panchangam S. C., Ciou P. S., (2010), High levels of perfluorochemicals in Taiwan's wastewater treatment plants and downstream rivers pose great risk to local aquatic ecosystems. *Chemosphere*, **80**, 1167-1174.
- 5) Kim J.-W., Tue N. M., Isobe T., Misaki K., Takahashi S., Viet P. H., Tanabe S., (2013),

- Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 2909-2919.
- 5) Murakami M., Imamura E., Shinohara H., Kiri K., Muramatsu Y., Harada A., Takada H., (2008), Occurrence and sources of perfluorinated surfactants in rivers in Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 6566-6572.
 - 6) Zushi Y., Ye F., Motegi M., Nojiri K., Hosono S., Suzuki T., Kosugi Y., Yaguchi K., Masunaga S., (2011), Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo Bay basin of Japan. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2887-2893.
 - 7) Nishikoori H., Murakami M., Sakai H., Oguma K., Takada H., Takizawa S., (2011), Estimation of contribution from non-point sources to perfluorinated surfactants in a river by using boron as a wastewater tracer. *Chemosphere*, **84**, 1125-1132.
 - 8) Kim S.-K., Im J.-K., Kang Y.-M., Jung S.-Y., Kho Y. L., Zoh K.-D., (2012), Wastewater treatment plants (WWTPs)-derived national discharge loads of perfluorinated compounds (PFCs). *J. Hazard. Materials*, **201-202**, 82-91.
 - 9) Ahrens L., Felizeter S., Sturm R., Xie Z., Ebinghaus R., (2009), Polyfluorinated compounds in waste water treatment plant effluents and surface waters along the River Elbe, Germany. *Mar. Pollut. Bull.*, **58**, 1326-1333.
 - 10) Busch J., Ahrens L., Sturm R., Ebinghaus R., (2010), Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates. *Environ. Pollut.*, **158**, 1467-1471.
 - 11) Woldegiorgis A., Anderson J., Remberger M., (2008), Results from the National Swedish Screening Programme. IVL Swedish Environmental Research Institute, Stockholm.
 - 12) Huset C. A., Barlaz M. A., Barofsky D. F., Field J. A., (2011), Quantitative determination of fluorochemicals in municipal landfill leachates. *Chemosphere*, **82**, 1380-1386.
 - 13) So M. K., Miyake Y., Yeung W. Y., Ho Y. M., Taniyasu S., Rostkowski P., Yamashita N., Zhou B. S., Shi X. J., Wang J. X., Giesy J. P., Yu H., Lam P. K., (2007), Perfluorinated compounds in the Pearl River and Yangtze River of China. *Chemosphere*, **68**, 2085-2095.
 - 14) Wang T., Khim J. S., Chen C., Naile J. E., Lu Y., Kannan K., Park J., Luo W., Jiao W., Hu W., Giesy J. P., (2012), Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: Comparison to level of industrialization. *Environ. Internatl.*, **42**, 37-46.
 - 15) Sun H., Li F., Zhang T., Zhang X., He N., Song Q., Zhao L., Sun L., Sun T., (2011), Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis. *Water Res.*, **45**, 4483-4490.
 - 16) Nakayama S., Strynar M. J., Helfant L., Egeghy P., Ye X., Lindstrom A. B., (2007), Perfluorinated compounds in the Cape Fear drainage basin in North Carolina. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5271-5276.
 - 17) Labadie P., Chevreuil M., (2011), Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France). *Environ. Pollut.*, **159**, 391-397.
 - 18) McLachlan M. S., Holmstrom K. E., Reth M., and Berger U., (2007), Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from European Continent. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7260-7265.

F. 研究発表

1. 書籍

- (1) Isobe T., Kim J. W., Tue N. M., Misaki K., Takahashi S., Viet P. H. and Tanabe S., (2012), Determination of perfluoroalkyl compounds in aqueous samples from northern Vietnam. *Interdisciplinary Studies on Environmental Chemistry, Vol. 6, Advanced Environmental Studies by Young Scientist.* Kawaguchi M., Misaki K., Sato H., Yokokawa T., Itai T., Tue N. M., Ono J. and Tanabe S. (Eds), TERRAPUB, Tokyo, Japan, 239-244.

2. 論文発表

- (1) Kim J.-W., Tue N. M., Isobe T., Misaki K., Takahashi S., Viet P. H., Tanabe S., (2013), Contamination by perfluorinated compounds in water near waste recycling and disposal sites in Vietnam. *Environ. Monit. Assess.*, **185**, 2909-2919.

3. 学会・シンポジウム発表

- (1) Isobe T., Kim J. W., Tue N. M., Misaki K., Takahashi S., Viet P. H. and Tanabe S., (2011), Determination of perfluoroalkyl compounds in aqueous samples from Vietnam. The 6th Global COE International Symposium on Advanced Studies by Young Scientists on Environmental Pollution and Ecotoxicology, Matsuyama, Japan, August, Abstract Book, 92.

第5章 現場に即した排出抑制技術の開発

5-1 排出実態に即した PFCs 活性炭処理の効率化の検討

研究分担者 八木 正博 (神戸市環境保健研究所)

A. 研究目的

現在の我々の生活は化学物質の利用の上に成り立っており、時にその物質が環境中で分解されにくいいため、環境や生体に蓄積される場合がある。2007年5月に京阪神地域の河川水、水道水及び住民の血中等から PFOA (Perfluorooctanoic acid) が他地域に比べて高濃度に検出されたという新聞記事が掲載された。その PFOA 及び PFOS (Perfluorooctane sulfonic acid) はフッ素系の界面活性剤であり、強い撥水性、撥油性を示し、容易に分解しない化学的安定性を示すことから、我々の生活をさらに便利にするために広く用いられてきた。しかし化学的に安定であるが故に難分解性であり、生分解を受けずに環境に残留することになる。これらの物質は発ガン性、発達毒性などを有することが報告されている¹⁾。国際的な動向としては PFOS がストックホルム条約での POPs (Persistent Organic Pollutants: 残留性有機汚染物質) 対象物質に追加されたこと²⁾、国内ではそれを受けて化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)の改正により、PFOS が第一種特定化学物質(製造・輸入・使用が禁止される)として追加指定されたほか、水道法の要検討項目に PFOA 及び PFOS が追加されたこと(21年度)、などがある。また、米国では EPA が 2009年1月、健康に関する勧告を出し、飲料水中の PFOA については 400 ng/L、また PFOS については 200 ng/L という action level が示されている。

我々は PFOA 及び PFOS の汚染を総括的に把握することを目的に、河川水や下水処理水等が流れ込む海域を調査対象とし、PFOA 及び PFOS 濃度の水平分布、深度分布、経年変化を調べ報告してきた³⁾。また、主たる発生源と考えられる、関西地域にある、ふっ素樹脂製造メーカーは「2015年までに PFOA、PFOA を発生する前駆体物質及びこれらより炭素数の多い類縁物質を全廃する。」ことを情報発信している。最近の調査結果⁴⁾によると、PFOA 濃度は減少し、炭素数が6つの PFHxA(Perfluorohexanoic acid)が増加している傾向が見られるなど、PFOA の代替として、炭素数が少ない同族物質へ製造が移行しているようである。

また、下水処理場や廃棄物処分場からの放流水も発生源の一つではないか、と考えられ、その実態が報告されつつある⁵⁻¹⁰⁾。今回、廃棄物処分場から外に如何に有機フッ素化合物を出さないかという視点で上記テーマを検討した。従来の研究により、廃棄物処分場の浸出水の排水処理施設においては生物処理や凝集沈殿処理では PFCs(Perfluoroalkyl compounds)は減少せず、活性炭処理で減少することがわかった。しかしながら、活性炭の劣化により、有機フッ素化合物の吸着が減少することがわかってきた。そこで、この研究では有機フッ素化合物を活性炭で効率よく取り除くための条件を明らかにすることを目的とした。つまり、活性炭の量、活性炭の種類、対象とする排水と活性炭の接触時間、対象とする排水の pH により、その挙動がどう変わるかを検討し、活性炭による PFCs の効率的な除去法について明らかにした。さらに、活性炭以外に逆相系樹脂を用いた場合の PFCs の挙動についても検討した。

B. 研究方法

1. 試料

1.1 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動

廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動の調査に関し

ては 2008 年 3 月に西日本にある廃棄物最終処分場 3 ヶ所から処理工程別に採水した試料を用いた。その最終処分場 3 ヶ所の概要を表 5.1 に示した。それらはいずれも管理型で、A 及び B 処分場にあつては現在稼働中であり、C 処分場にあつては埋立終了後、約 30 年が経過している。埋立てが終了している C 処分場にあつても排水処理施設については稼働している。

表 5.1 廃棄物処分場の概要

処分場	処分場の種類	処分場の稼働状況	埋められた廃棄物の種類
A	管理型	稼働中	建設廃材、燃えないゴミ、粗大ゴミ (過去においては一時期・焼却灰)
B	管理型	稼働中	燃えないゴミ (過去においては一時期・焼却灰)
C	管理型	埋立終了	生ゴミ、下水汚泥、焼却灰、粗大ゴミ

1.2 活性炭吸着の基礎検討

廃棄物最終処分場 3 ヶ所の中で、浸出水(原水)中 PFCs 濃度が最も高かった A 処分場の凝集沈殿後のろ過水を用いて PFCs の活性炭吸着に関する基礎検討を行った。具体的には、その凝集沈殿後のろ過水 500 mL をポリエチレン製容器(500 mL 容)に入れ、活性炭を一定量加え、振盪後、一定時間ごとに 30 mL づつ分取した。その分取した溶液について PFCs 及び TOC を分析した。図 5.1 に PFCs の活性炭吸着に関する基礎検討方法のフローチャートを示した。

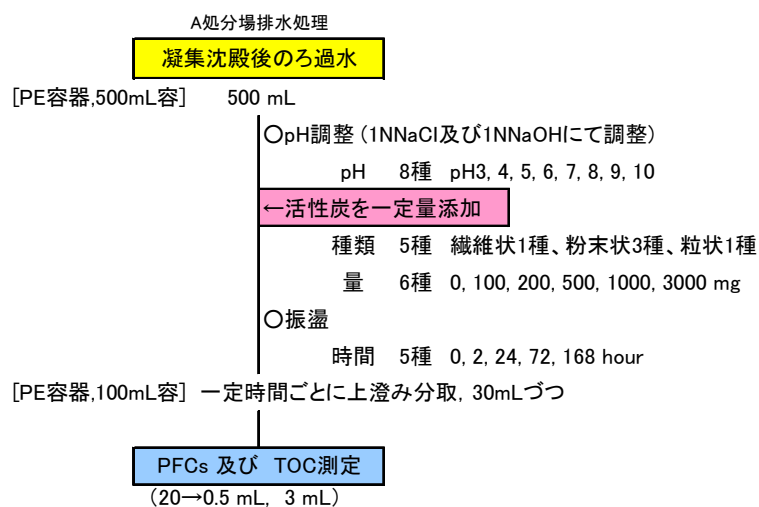


図 5.1 PFCs の活性炭吸着に関する基礎検討方法のフローチャート

2. 分析方法

2.1 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動

環境省化学物質分析法開発調査報告書での方法¹¹⁾を参考にし、一部改良した方法を用いた。すなわち、浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動調査では、試料 200 mL を固相カートリッジ(Precep-C PFC)に通水し、PFCAs (Perfluoroalkyl carboxylic acids)のうち、炭素数が 6~12 のもの 7 種、及び PFASs (Perfluoroalkyl sulfonic acids)のうち、炭素数が 6, 8 及び 10 のもの 3 種、計 10 種を同時に濃縮した。そして固相からの溶出液(メタノール 2mL)を LC/MS/MS で同時定量した。

2.2 活性炭吸着の基礎検討

活性炭吸着における基礎検討では固相カートリッジを Presep-C PFC から Presep PFCII に変えて検討を行った。Presep PFCII に変更したのは、PFBA (Perfluorobutanoic acid) などの炭素鎖の少ない PFCs の測定を可能にするため、カートリッジの変更と試料 pH を酸性にすることなどにより、PFBA などの回収率が大幅に上昇した。すなわち、試料 20mL を固相カートリッジ(Presep PFC II)に通水し、PFCAs のうち、炭素数が 4~14、16 及び 18 のもの 13 種、及び PFASs のうち、炭素数が 4、6、8 及び 10 のもの 4 種、計 17 種を同時に濃縮した。そして固相からの溶出液(メタノール 2 mL)を 0.5 mL に濃縮し、LC/MS/MS で同時定量した(表 5.2)。なお、標準液、サロゲート標準液及び内標準液は Wellington Laboratories 社製 PFAC-mixB, MPFAC-mixA 及び Cambridge Isotope Laboratories 社製 PFOA-¹³C₈ を適宜希釈して用いた。

表 5.2 LC/MS/MS 条件

機器	LC: Waters 2695, MS: Waters Quattro Micro					
カラム	Unison UK-C18 2.0*250, 3um, Imtakt					
カラム温度	40C					
移動相	A: 10mMCH ₃ COONH ₄ , B: MeCN					
	0-20 min	B:20→95% linear gr.				
	20-28	B:95				
	28-38	B:20				
流量	0.2ml/min (142bar)					
イオン化	ESI-					
注入量	10µl					
SRM SPAN	0					
Seal wash	MeOH:H ₂ O(1:1)					
Needle wash	MeOH					
[Source]	設定値	[Analyser]				MSMS mode
Capillary電圧,kV	0.6	LM Resolution 1				13
Corn電圧,V	上表	HM Resolution 1				13
Extractor電圧	2	Ion Energy 1				1
RF電圧	0.2	Entrance				-2
Source Temp, C	100	Collision				下表
Desorption Temp, C	350	Exit				2
Corn Gas Flow,L/Hr.	50	LM Resolution 2				13
Desorption Gas Flow,L/Hr.	350	HM Resolution 2				13
		Ion Energy 2				1
		Multiplier				650
検出	RT, min	範囲	cone	collision	M/Z	M/Z
PFBA C4	6.18	0.00	20	9	213.2	> 169.0
MPFBA MC4,13C4	6.15		20	9	217.2	> 172.0
PFPeA C5	10.12		20	9	263.0	> 218.9
L-PFBS S4	12.36		50	30	299.0	> 79.8
PFHxA C6	12.00		20	9	313.0	> 269.0
MPFHxA MC6,13C2	12.00		20	9	314.9	> 270.0
PEHxA C7	13.43	14.40	20	10	362.8	> 318.9
L-PFHs S6	15.22	14.00	50	50	398.9	> 79.8
MPFHs MS6,18O2	15.22		60	50	402.9	> 83.9
PFOA C8	14.64		20	11	412.8	> 368.8
MPFOA MC8,13C4	14.64		20	11	417.0	> 371.8
I.S. MPFOA MC8,13C8	14.64		20	11	420.9	> 375.9
PFNA C9	15.80		20	11	462.9	> 418.8
MPFNA MC9,13C5	15.71	16.60	20	11	467.8	> 422.8
L-PFOS S8	17.39	16.20	60	50	498.8	> 79.8
MPFOS MS8,13C4	17.39		60	50	502.9	> 79.8
PFDA C10	16.84		20	11	512.9	> 468.8
MPFDA MC10,13C2	16.84		20	11	514.8	> 469.7
PFUDA C11	17.83		20	12	563.0	> 518.7
MPFUDA MC11,13C2	17.83	18.70	20	12	565.0	> 519.8
L-PFDS S10	19.40	18.30	60	50	598.8	> 79.8
PFDoA C12	18.85		20	12	612.9	> 568.7
MPFDoA MC12,13C2	18.85		20	12	614.8	> 569.7
PFTrDA C13	19.84		20	12	663.0	> 618.7
PFTeDA C14	20.79		20	14	712.9	> 668.8
PFHxDA C16	22.45		20	14	813.2	> 768.8
PFODA C18	23.78	28.00	20	16	913.1	> 868.8

C. 研究結果と考察

1. 分析法の検討

1.1 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動

表 5.2 の条件で PFCAs 及び PFASs を分析したところ、検量線は 0.1~100 ng/mL について直線性を示した。MDL は 10 種すべてで約 1 ng/L であり、回収率は 76~105% であった。トータルブランクはすべて不検出(1 ng/L 未満)であった。なお、10 種以外に PFBA、PFPeA、PFTrDA、PFTeDA、PFHxDA、PFODA 及び PFBS についても同時分析を試みたが、PFBA については固相抽出で保持されず、残りの 6 種についても回収率が低かったり、試料により回収率が変動するなどの問題点が生じた。しかし、PFPeA 及び PFBS については実際に検出されることから、PFTrDA 及び PFTeDA と共に今回は参考値として記載することとした。

1.2 活性炭吸着の基礎検討

固相カートリッジを Presep PFCII に変更するなどして、PFCs17 種について検討したところ、MDL は 1.4~7.6 ng/L であり、回収率は 84~103% であった(表 5.3)。

表 5.3 MDL 及び REC

	MDL	REC	REC
	ng/L	%	(サロゲート) %
PFBA	7.6	87.3	86
PFPeA	4.1	84.3	(102)
PFHxA	1.2	91.6	102
PEHpA	1.9	90.9	(106)
PFOA	2.7	103.3	106
PFNA	1.3	89.4	110
PFDA	2.2	92.3	108
PFuDA	1.5	92.6	94
PFDoA	2.3	88.2	95
PFTrDA	2.7	94.1	(95)
PFTeDA	2.9	92.0	(95)
PFHxDA	1.9	82.0	(95)
PFODA	3.9	84.3	(95)
L-PFBS	1.7	95.4	(97)
L-PFHxS	1.9	94.0	97
L-PFOS	1.4	87.7	100
L-PFDS	1.4	83.6	(100)

2. 廃棄物最終処分場の浸出水の処理工程別 PFCAs 及び PFASs 濃度の減衰

図 5.2 に示したように、廃棄物最終処分場の浸出水は、通例、生物処理、凝集沈殿処理、ろ過及び活性炭処理の工程を経て公共用水域に放流される。調査した A~C の 3 つの処分場はいずれも管理型で、A では建設廃材、燃えないゴミ、粗大ゴミ、B では燃えないゴミが埋められており、いずれも過去においては焼却灰も埋められた経緯がある。

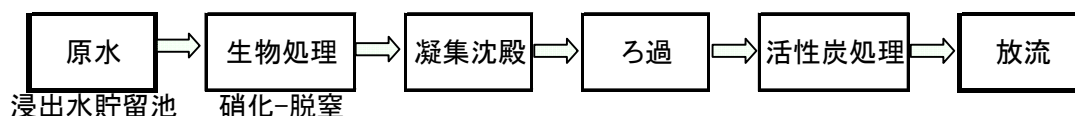


図 5.2 廃棄物最終処分場浸出水の排水処理工程の一例

Cはすでに埋立てが完了しており、かつては生ゴミ、下水汚泥、焼却灰及び粗大ゴミが埋められた。廃棄物最終処分場浸出水の排水処理工程別 PFCs 濃度を表 5.4 に示し、そのうち、原水濃度が最も高かった A 処分場について図 5.3 に示した。それらの図表によると、いずれにおいても生物処理や凝集沈殿処理及びろ過では PFCAs 及び PFASs の大幅な増減は見られず、その後の活性炭処理により大きく、その濃度が減少することがわかった。特に炭素数 9 以上の PFCAs、炭素数 6、8 の PFASs についてはほぼ 100%除去できていた。表 5.4 や図 5.3 には TOC や COD のデータも示したが、TOC や COD の除去率と炭素数が 8 以下の PFCAs の除去率には深い関連があることがうかがえる。つまり活性炭の活性度が低いと、又は活性炭の量が不足すると、特に炭素数 8 以下の PFCAs の除去にその影響が顕著に出るものと見られる。

表 5.4 廃棄物最終処分場浸出水の排水処理工程別有機フッ素化合物濃度、TOC 及び COD

	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	S4	S6	S8	S10	(ng/L)	(mgC/L)	(mgO/L)	
A処分場																		
原水	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUdA	PFDaA	PFTrDA	PFTeDA	L-PFBS	L-PFHxS	L-PFOS	L-PFDS	T-PFCs	TOC	COD	
生物処理後	66	520	250	780	77	16	2.3	1.5	<1	<1	30	61	65	<1	1870	70	73	
凝集沈殿後	74	520	230	520	57	12	1.5	<1	<1	<1	77	50	46	<1	1590	49	50	
活性炭処理後(放流水)	20	26	3.7	3.3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	53	12	9.0	
除去率(%)	70	95	99	100	100	100	100	100	—	—	100	100	100	—	97	83	88	
B処分場																		
原水	18	330	230	540	29	31	1.9	<1	<1	<1	33	36	46	<1	1300	10	10	
硝化後	19	310	220	610	36	15	<1	<1	<1	<1	31	36	35	<1	1310	8.4	8.1	
脱窒後	14	290	230	680	40	24	1.7	1.7	<1	<1	30	39	46	<1	1400	15	19	
凝集沈殿後	19	240	190	580	35	18	<1	<1	<1	<1	26	34	44	<1	1190	6.6	6.0	
ろ過後	17	230	180	530	32	19	<1	<1	<1	<1	25	31	36	<1	1100	6.4	5.5	
活性炭処理後(放流水)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.0	<0.5	
除去率(%)	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	100	100	100	—	100	93	100	
C処分場																		
原水	9.0	9.0	5.9	31	1.9	<1	<1	<1	<1	<1	1.5	4.1	9.9	<1	72	12	12	
生物処理後	7.8	11	5.3	17	1.2	<1	<1	<1	<1	<1	4.8	2.3	3.9	<1	54	8.7	8.3	
凝集沈殿後	9.9	12	6.3	40	2.1	<1	<1	<1	<1	<1	4.4	3.3	14	<1	92	19	25	
ろ過後	7.7	13	6.5	31	2.0	1.2	<1	<1	<1	<1	4.4	3.2	19	<1	87	8.1	8.8	
活性炭処理後(放流水)	2.0	7.4	2.2	4.3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1.7	<1	<1	<1	18	2.9	3.2	
除去率(%)	77	18	64	86	100	—	—	—	—	—	100	100	100	—	67	67	61	

※PFPeA、PFBS、PFTrDA及びPFTeDAデータは参考値

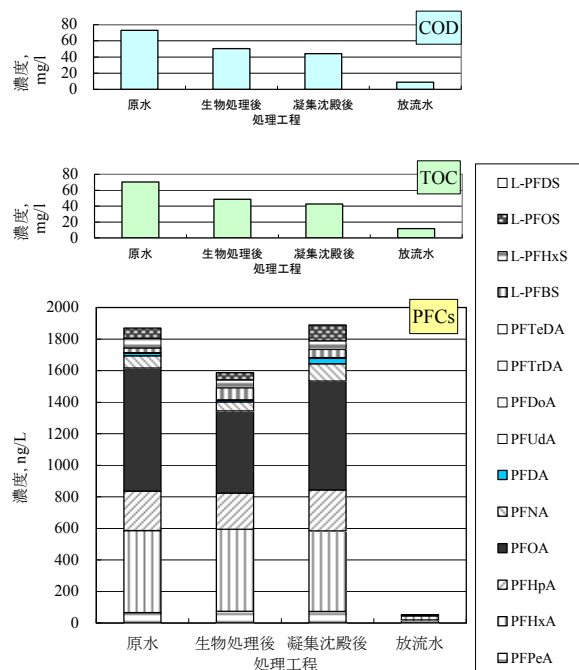


図 5.3 廃棄物最終処分場浸出水の排水処理工程別 PFCs 濃度、TOC 及び COD

3. 活性炭吸着の基礎検討

PFCs 除去に最も効果があった活性炭処理について前述した図 5.1 に従って基礎的な検討を行った。まず、振盪時間が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響について、図 5.4 に示した。PFCs の炭素鎖が短くなるにつれ、活性炭による吸着除去ができなくなる傾向にあることが明らかになった。振盪時間を長くしても PFBA 等の短鎖の PFCAs は吸着除去が難しいことがわかった。次に、活性炭量が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響について、図 5.5 に示した。使用する活性炭量を増やすことにより吸着除去量は増える。PFBA 等の短鎖の PFCAs については吸着除去が難しいが、大量の活性炭を用いることにより除去できる可能性が示唆された。

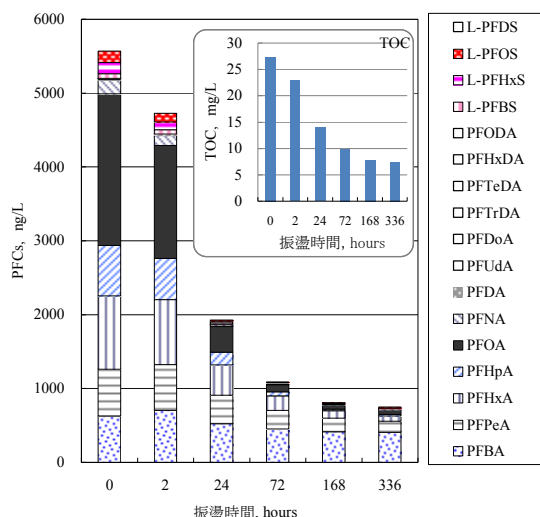


図 5.4 振盪時間が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響
A 処分場・凝集沈殿ろ過水
C 処分場・現行炭 500mg

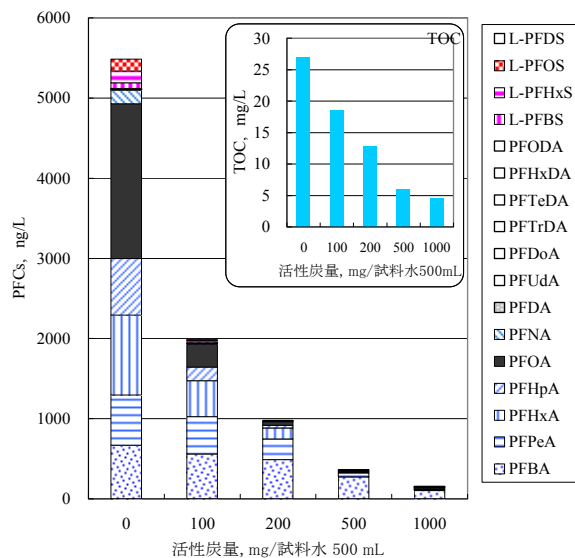


図 5.5 活性炭量が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響
A 処分場・凝集沈殿ろ過水
A 処分場・現行炭 500mg
振盪・168 時間

その次に、活性炭の種類が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響について、図 5.6 に示した。通常使用されている粒状炭に比べ、検討した粉末状炭 1 や繊維状炭の方が除去効率が高かった。粉末炭では通水する時に高圧がかかる等の問題点も有するが、繊維状にするなどにより、対応できるものと考ええる。また、排水処理施設の充実していないような小規模施設においては繊維状炭は活用しやすいであろう。

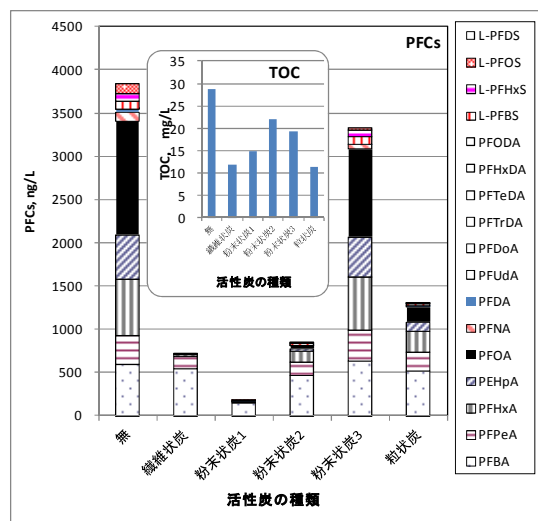


図 5.6 活性炭の種類が水中に残存する PFCs の濃度に及ぼす影響
A 処分場・凝集沈殿ろ過水
活性炭 500mg
振盪・168 時間

さらに、短鎖の PFCAs をさらに効率的に除去することを目的として、活性炭処理において pH が PFCs の水中残存率に及ぼす影響について調べ、図 5.7 に示した。pH が低下するにつれ、水中に残存し易い炭素鎖の短い PFBA、PFPeA、PFHxA については吸着除去できる量は増え、水中の残存率は低下する。しかし、通常排水処理で可能な pH5 ~9 の間ではその差は 10%以内であり、pH による処理効率の差は小さいものとなっている。

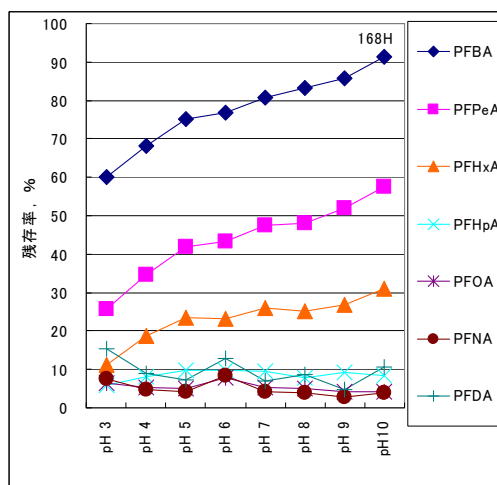


図 5.7 活性炭処理において pH が PFCs の水中残存率に及ぼす影響
A 処分場・凝集沈殿ろ過水、活性炭 500mg、振盪・168 時間

4. 排水処理での PFCs 除去に逆相系樹脂を用いることができるかの可能性

吸着剤供試量と水中 PFCAs 及び PFASs の残存率との関係について、逆相系樹脂と活性炭を比較したものを図 5.8-1、図 5.8-2 に示した。その結果、炭素数が PFOA より長い炭素鎖を有する PFCAs や L-PFOS においては逆相系樹脂を用いる方が活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いものがあることがわかった。逆相系樹脂は樹脂としてだけでなく膜としても提供されており、近年、下水道などでの排水処理にも膜処理が用いられつつあること、また逆相系の保持だとアルコール等の溶媒で容易に再生できることなどにより、廃棄物処分場の排水処理でも利用し易いものと考えている。従って、今後は逆相系樹脂などの活性炭以外のものを用いた方法を検討する価値があると考ええる。また、活性炭であっても現在はその再生をロータリーキルンで熱処理しておこなっており、その経済性については問題を有しており、再生頻度が少なくすれば、必ずしも PFCs 等を除去できていないことが水道水の処理では起こっている。活性炭であっても、熱による再生ではなく、再生の自動化などを見据えた、他の方法での再生を検討することも必要ではないだろうか。特に海面埋立処分場などでは輸送を陸上経由でなく、海上経由のところもあり、コストがかかる一因となっている。

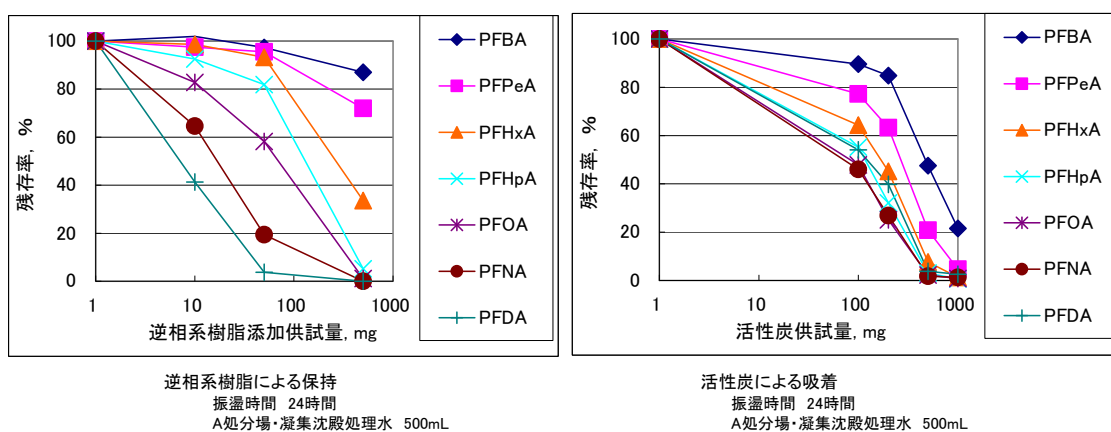


図 5.8-1 吸着剤供試量と水中 PFCAs 残存率との関係—逆相系樹脂と活性炭の比較—

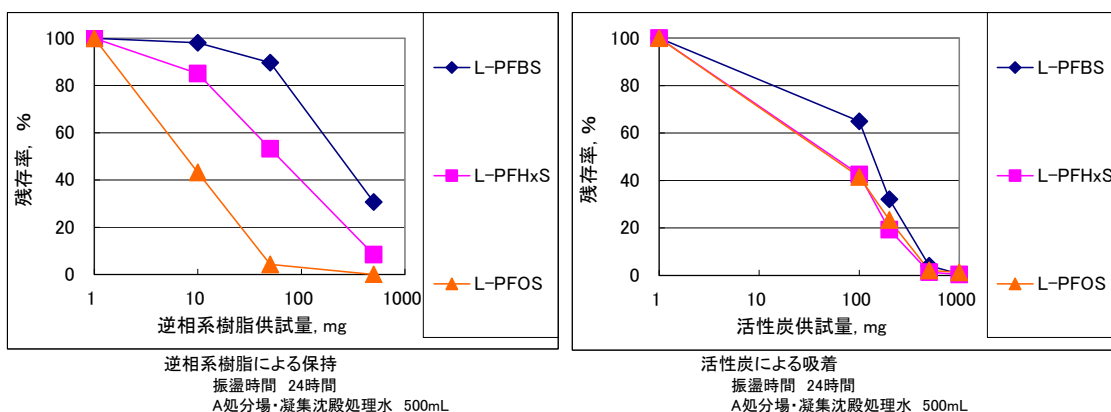


図 5.8-2 吸着剤供試量と水中 PFASs 残存率との関係—逆相系樹脂と活性炭の比較—

D. 結論

廃棄物最終処分場・浸出水の排水処理工程において、PFCAs 及び PFASs などの有機フッ素化合物の除去に有効である活性炭処理での、さらなる効率化を求め活性炭吸着に関する検討を行った。

その結果、活性炭量を増やしたり、活性度の高い粉末状炭を用いたり、処理水の pH を下げたりすることにより、PFBA 等の短鎖 PFCAs についても吸着除去できることが明らかになった。また、炭素数が PFOA 以上の PFCAs の除去においては逆相系樹脂を用いる方が活性炭を用いるより、単位重量当たりでは除去率が高いのがあることもわかった。

E. 引用文献

- 1) 原田浩二, 小泉昭夫, (2008), 環境汚染の現状と健康リスク. *環境技術*, **37**, 315-319.
- 2) 柴田康行, (2010), 化学物質実態調査の見直しの方向性について. 平成 21 年度化学物質環境実態調査・環境化学セミナー要旨集, 東京都, 11-14.
- 3) 八木正博, (2009), 大阪湾における有機フッ素化合物(PFOA 及び PFOS)汚染の現状と課題. *瀬戸内海*, **57**, 10-13.
- 4) 八木正博, 山路 章, 渋谷一郎, (2009), 神戸沿岸海域における有機フッ素化合物濃度及び組成の経年変化. 第 12 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, 東京都, 106-107.
- 5) 八木正博, 山路 章, 渋谷一郎, (2009), 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動. 第 18 回環境化学討論会講演要旨集, つくば市, 558-559.
- 6) 佐々木和明, 嶋 弘一, 齋藤憲光, (2008), 産業廃棄物安定型最終処分場における有機フッ素系化合物の浸出傾向. 第 11 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, 吹田市, 142-143.
- 7) 栗原正憲, 吉澤 正, 大石 修, 藤村葉子, 小島博義, (2010), 一般廃棄物処分場の水処理における PFCs の挙動. 第 19 回環境化学討論会講演要旨集, 名古屋市, 508-509.
- 8) 竹峰秀祐, 吉田光方子, 松村千里, 中野 武, (2009), 廃棄物試料中の有機フッ素化合物の分析法の検討. 第 12 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, 東京都, 110-111.
- 9) 吉田光方子, 竹峰秀祐, 森口祐三, 松村千里, 中野 武, (2010), 処分場に搬入される廃棄物中の有機フッ素化合物(PFCs)の状況. 第 19 回環境化学討論会講演要旨集, 名古屋市, 506-507.
- 10) 村上道夫, 滝沢 智, (2010), フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望. *水環境学会誌*, **33**, 103-114.
- 11) 環境省環境安全課, (2004), 化学物質と環境・平成 15 年度化学物質分析法開発調査報告書. 37-50.

F. 研究発表

1. 論文発表

- 1) 八木正博, 山路章, 向井健悟, 渋谷一郎(2010) 廃棄物最終処分場浸出水の処理過程における有機フッ素化合物の挙動及び活性炭吸着における基礎検討: *神戸市環境保健研究所報*, **38**, 63-67.

2. 学会・シンポジウム発表

- 1) 八木正博, 向井健悟, 山路 章, 渋谷一郎, (2011), 廃棄物最終処分場浸出水中の有機フッ素化合物を除去するための活性炭吸着に関する基礎検討, 第 20 回環境化学討論会講演要旨集, 熊本市.

5-2 廃棄物埋立処分場におけるオンサイト型 PFCs の除去・処理技術の開発
 -省資源、省エネルギー、省メンテナンスを考慮した実現可能な処理技術
 の選定と評価-

研究分担者	津野 洋	(大阪産業大学人間環境学部)
研究分担者	西村 文武	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
研究協力者	高部 祐剛	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
	林 佳史	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
	谷井 信夫	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
	丸野 紘史	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)
	高木 明寛	(京都大学大学院 工学研究科都市環境工学専攻)

A. 研究目的

最終処分場浸出水における PFCs の効率的な除去の提示を目指し、まず活性炭処理の前段にオゾン処理を組み込んだオゾン/活性炭処理による PFOA の吸着能向上の検討、オゾン/活性炭処理と現在行われている活性炭処理、また PFOA を分解できるとされている紫外線処理や分離技術としての膜分離処理など、他の処理法とのコストや CO₂ 排出量の比較を行い、浸出水からの PFOA の除去性能に関する評価を行うことを目的とした。次に、難分解性の PFOS の無機化をも可能なパルス放電処理法の効率化のための設計操作因子について検討した。

B. 研究方法

1. 廃棄物最終処分場浸出水中 PFCs の実現可能な処理技術開発と適用性評価

1.1 実験概要

実浸出水を対象としたオゾン処理による PFOA の活性炭吸着能の変化を検討するために、まず、4 か所の実処分場の浸出水に対し、オゾン処理時間を数段階に設定し、半回分式オゾン処理実験を行った。続いて、オゾン処理前およびオゾン処理後の浸出水を用いて、実浸出水での回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験および回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験を行った。実験装置の概要は図 5.9 のとおりで、測定項目および方法は表 5.5 のとおりである。

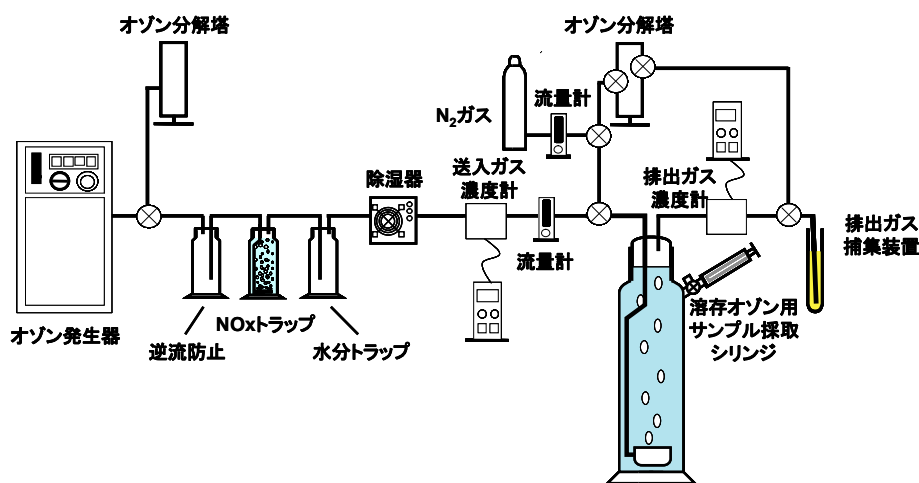


図 5.9 実験装置の概要

表 5.5 測定項目および分析方法

測定項目	単位	分析方法(使用機器)
溶存オゾン濃度	mgO ₃ /L	インジゴ法、ACVK法(紫外/可視分光光度計:UV1650-PC、島津製作所)
TOC	mgC/L	燃焼赤外線分析法:TC-IC法(TOC-L、島津製作所)
UV254	abs	吸光光度法(紫外/可視分光光度計:UV1650-PC、島津製作所)
Cl ⁻ 濃度	g/L	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、CD検出法
Br ⁻ 濃度	mg/L	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、UV検出法
BrO ₃ ⁻ 濃度	μg/L	イオンクロマトグラフ(ICS-1100(CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、ポストカラム吸光光度法
PFCs濃度	μg/L	高速液体クロマトグラフ(ACQUITY UPLC、waters) タンデム型質量分析法(QUATTRO PREIMER、waters)

1.2 実浸出水への半回分式オゾン処理実験

1.2.1 浸出水水質と実験条件

実験で使用した A～D 処分場の処理フローと採水した地点を図 5.10 に、その浸出水水質を表 5.6 に示す。B および C 処分場に関しては 2 回採水を行った。処分場の特徴として、近年ごみの減容化などで増加している焼却灰や PFCs が検出される可能性が高い不燃ごみが埋立物に含まれている処分場を選定した。また、A 処分場は海面埋め立ての処分場であり、B、C および D 処分場は陸上埋め立ての処分場である。また、D 処分場は 2 系列あったが、採水時に、砂ろ過を含む系列が稼働しておらず、砂ろ過を含まない系列では、凝集沈殿と粉状活性炭処理を同時にしていたため、生物処理後の浸出水を採水し、ろ紙(GF/B 孔径 1μm Whatman)でろ過をしたものを試水とした。

表 5.6 各処分場の浸出水水質

	pH	UV254	TOC(mgC/L)	Cl ⁻ (g/L)	Br ⁻ (mg/L)	BrO ₃ ⁻ (μg/L)
A処分場	6.82	0.132	13.3	18.0	95.0	0
B処分場	7.83、7.94	0.092、0.075	9.1、5.7	2.5、2.4	23.1、22.1	0、0
C処分場	7.75、8.00	0.107、0.100	9.5、6.0	0.697、0.776	2.9、2.5	0、0
D処分場	8.22	0.573	30.2	0.26	2.5	0

全てのオゾン処理において、流入オゾンガス濃度は 40mgO₃/L、オゾンガス流量は 100mL/min とした。オゾン処理時間は基本的に 2、5、10、15min とし、海面埋め立ての A 処分場のみ、他の処分場より Cl⁻、Br⁻濃度が 1～2 オーダー高く、それらとオゾンが反応する可能性が高いとして、オゾン処理時間を 15min の代わりに 50min とした。

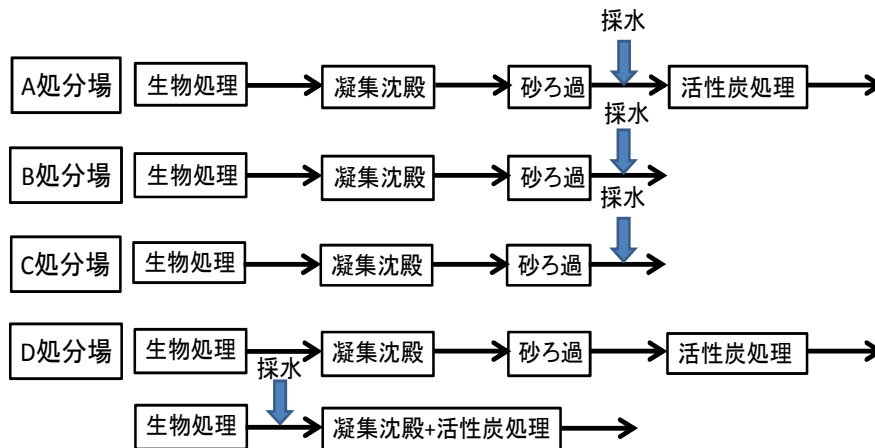


図 5.10 各処分場の処理フロー

1.3 回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験

オゾン処理を施した各時間における各処分場浸出水 40mL に、初期 PFOA 濃度を 5 段階(0.25、0.5、1、2.5、5mg/L)になるように加えた後、PFOA の濃度の違いによる pH 低下の影響をなくすために、リン酸緩衝液 1mM で加え、よく攪拌した後に、粒状活性炭 (Filtrisorb300 カルゴンカーボンジャパン社製)0.1g を加えた。温度 20°C の条件下において、130rpm で 24 時間振盪した。24 時間後、速やかにろ紙(GF/B 孔径 1 μ m Whatman) でろ過を行い、活性炭と液相を分離し、液相中の PFOA 濃度を測定した。

1.4 回分式 PFOA 活性炭吸着速度実験

オゾン処理前と 1.2 において数段階にオゾン処理時間を設定してオゾン処理した各処分場浸出水 40mL に粒状活性炭 (Filtrisorb300 カルゴンカーボンジャパン社製)0.1g、初期 PFOA 濃度 1mg/L およびリン酸緩衝液 1mM になるように加え、pH7、温度 20°C の条件下において、130rpm で振盪し、10、20、30、60、120、180、240min でサンプルを採取した。各サンプリング時間に速やかにろ紙(GF/B Whatman)でろ過を行い、活性炭と液相を分離し、液相中の PFOA 濃度を測定した。

2. パルス放電処理による PFCs の分解特性と影響因子に関する研究

図 5.11 に反応器の概略を示す。アクリル性の反応器であり、同軸円筒の二重構造になったものである。外部円筒と内部円筒の内径は各々 150mm と 100mm である。外部円筒の上面にはステンレス製の剣山電極(針の本数 266 本、剣山の分布範囲 $\phi=60$ mm)を設置し、内部円筒上部にステンレス電極を正対させている。この電極間に処理対象廃水を導入した。この電極を用いることにより、正パルス電圧の印加により剣山電極の先端から下方に設置したステンレス電極に向かって伸びる正ストリーマが、廃液と接触し、化学反応を生じさせるものである。また反応器内の気相部にはアルゴンガスを充填させ、窒素や酸素ガスが存在しない雰囲気中で放電処理を行った。処理対象とした廃水は、リン酸緩衝液に、PFC を 1mg/L となるように投入したものをを用いた。反応器には 200mL の廃水を入れ、回分式で処理を行った。また反応は室温(25°C)で開始した。操作周波数は 200Hz~1000Hz であり、操作印加電圧は放電が生起する 3kV および 5kV とした。このとき反応過程での電流値は 1~9mA 程度であった。分析には LC/MSMS を用いた。

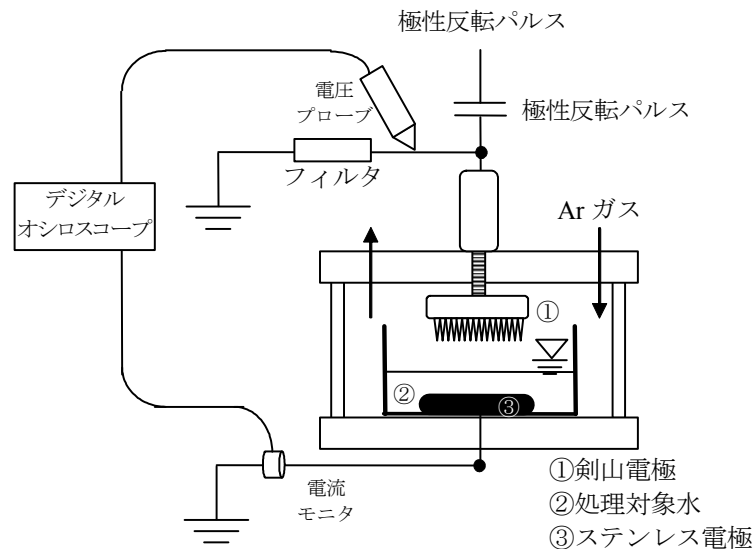


図 5.11 反応器の概略図

C. 研究結果と考察

1. 廃棄物最終処分場浸出水中 PFCs の実現可能な処理技術開発と適用性評価

1.1 実浸出水への半回分式オゾン処理実験

C 処分場浸出水等のオゾン処理の結果では、TOC、TC および IC にほとんど変化はなかった。これらのことから、オゾン処理によって、有機物の無機化はほとんど行われないうが、 BrO_3^- が途中から生成し始めることや UV254 の変化から水質の変化が起こっていることが示唆された。

1.2 回分式 PFOA 活性炭吸着平衡実験

活性炭吸着平衡後の PFOA の挙動を Freundlich 型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L)、 $1/n$: 吸着指数)を用いて表記させ、実験結果と計算値の最小二乗法によって K と $1/n$ を算出した。D 処分場以外の全ての処分場において、それぞれ時間に差はあるもののオゾン処理時間 2min~10min の間で K の値が最大になり、その後小さくなっていった。D 処分場はオゾン処理時間に比例して K の値が大きくなったが、それは D 処分場が他の処分場よりも TOC や UV254 の値が 3~5 倍程度高く、UV254 がオゾン処理時間に対し比例的に減少し続けていることなどから、オゾン添加量をさらに増やしていけば、他の処分場と同様の結果になるのではないかと推察された。

1.3 回分式 PFOA 活性炭吸着速度実験

Freundlich 型の吸着等温式を用いて、液相と活性炭相での濃度勾配によって吸着が行われているとして作成した吸着速度式(式 5.1)における吸着速度定数 ω (min^{-1})を算出した。その結果を表 5.7 に示す。

$$\frac{dq}{dt} = \omega(KC^{\frac{1}{n}} - q) \quad (\text{式 5.1})$$

次に、各オゾン処理時間にあたるオゾン消費量を横軸にとって、 K とオゾン消費量の関係を図 5.12 に示す。D 処分場以外の全ての処分場において、それぞれ差はあるものの、オゾン消費量がある一定の値のときに K の値が最大になり、その後小さくなっていったことから、 K を最大にする適切なオゾン添加量が存在することが示唆された。 K の値が最大になったときのオゾン消費量は、A 処分場: 1.45 mgO_3/L 、B 処分場 1 回目: 1.96 mgO_3/L 、B 処分場 2 回目: 4.93 mgO_3/L 、C 処分場 1 回目: 0.22 mgO_3/L 、C 処分場 2 回目: 6.16 mgO_3/L であった。

表 5.7 ω (吸着速度定数)の値(min^{-1})

	オゾン0min	オゾン2min	オゾン5min	オゾン10min	オゾン15min
A処分場	0.00021	0.0002	0.0002	0.00022	0.00028
B処分場①	0.00039	0.00025	0.00012	0.00028	0.00022
B処分場②	0.00025	0.00028	0.00023	0.00021	0.00035
C処分場①	0.00020	0.00020	0.00016	0.00025	0.00028
C処分場②	0.00022	0.00020	0.00015	0.00011	0.00011
D処分場	0.00036	0.00029	0.00034	0.00029	0.00028

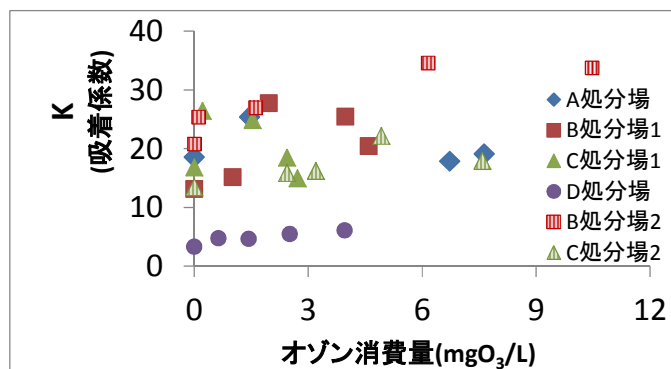


図 5.12 Kとオゾン消費量

1.4 オゾン処理を組み込んだ活性炭処理による PFCs 除去と他の処理法との比較

1.4.1 条件設定

条件設定として、流入 PFOA 濃度 $10 \mu\text{g/L}$ 、流出 PFOA 濃度が $1 \mu\text{g/L}$ 以下であることとした。流入濃度は日本における浸出水で検出される最大程度の濃度であり、流出濃度は流入濃度に対して 90%の除去率であることと、各国の水道でのガイドライン値の約 10 倍程度であることから設定した。

1.4.2 コスト比較

活性炭処理、オゾン/活性炭処理、紫外線処理、膜分離処理についてランニングコストを中心に比較検討を行った。単位処理水量あたりのコストおよび CO₂ 排出量について全ての処理をまとめたものを、図 5.13 および図 5.14 に示す。

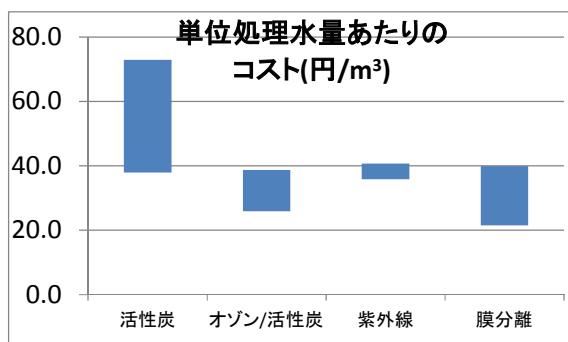


図 5.13 各処理のコスト

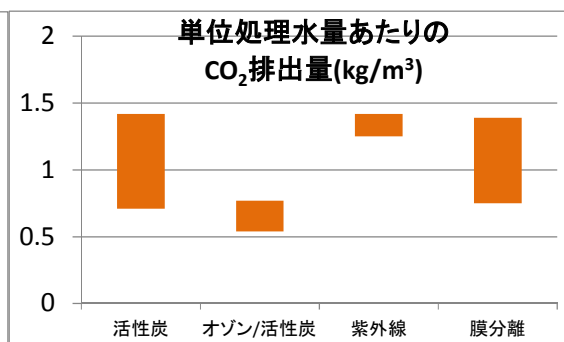


図 5.14 各処理の CO₂ 排出量

活性炭処理でのコストの大部分は活性炭購入費であるため、ランニングコストを計算する際に、どの程度の水量まで破過せずに処理できるのかを計算する必要がある。そこで、作成した連続式粒状活性炭吸着モデルから破過日数を算出した。単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。

2. パルス放電処理による PFCs の分解特性と影響因子に関する研究

図 5.15 に 10 分間の処理を行った時の液中 PFC 濃度と PFCs 減少量の関係を示す。PFOS 並びに PFOA は反応器中の濃度が高いほどパルス放電時での減少量が大きくなる傾向にあることが示されている。この処理条件においては、添加電子量は $12.4 \mu\text{mol}$ であり、電子との反応で PFCs が分解されるのであれば、PFOS の処理ケースで添加電子数の約 6%に相当する PFOS 分子が反応した結果となった。処理効率を高める方法として、高

濃度の溶液に適用することが挙げられる。また、共存塩分濃度の影響について調査した実験結果について、図 5.16 に示す。ここでは比較対象として本実験で用いた剣山電極を有する反応器の他に、電極部をガラスで覆い電極の金属部が直接液と接触しない形式の反応器での処理結果についても併せて示す。放電処理時では溶液が電解質である場合は放電の生起が妨げられることが短所として考えられているが、今回の実験結果においては、塩分濃度が 1g/L 以下の条件では処理効率を大きく低下させるものではなかった。この結果は、廃棄物最終処分場浸出水等においても本手法の適用可能性を示唆するものである。

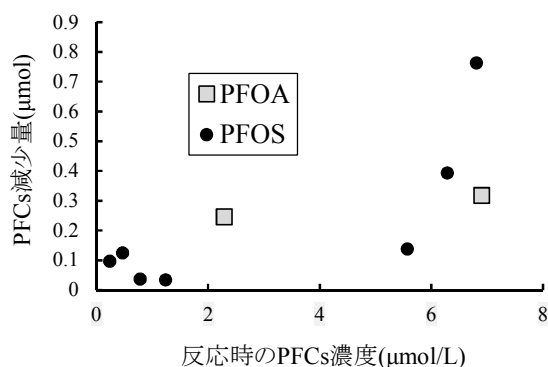


図 5.15 反応器中の PFCs 濃度と PFCs 減少量の関係

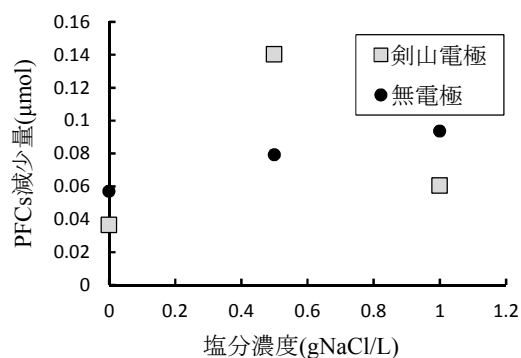


図 5.16 反応器中の塩分濃度と PFCs 減少量の関係

図 5.17 に 10 分間の処理を行った時の操作周波数と PFOS 濃度の関係を示す。パルス放電を活用した処理法で PFOS は分解除去が可能であり、操作周波数が高くなるほど PFOS 分解が進むことが明らかになった。同じ操作周波数のケース間では操作印加電圧が高い方が PFOS の分解が促進されることも明らかになった。周波数が高くなるにつれ、電流値も高くなった。操作印加電圧が高い場合も電流値が高くなった。このときの測定電流値から算出される電子数と PFOS 減少量の関係を図 5.18 に示す。通電された電子数と PFOS 減少量には正の相関があり、操作周波数が小さく通電された電子数が小さい条件においては、比例関係が見られた。本研究で用いた装置では、周波数が 500Hz、1kHz の条件では一部の剣山電極で放電がされない現象が目視され、周波数が高くなるにつれ、放電に空間的な偏りが生じ、結果として電子と PFOS の反応効率が低下したと考えられた。今回の実験では通電された電子数の約 1%に相当する PFOS の分子数が分解される結果となった。

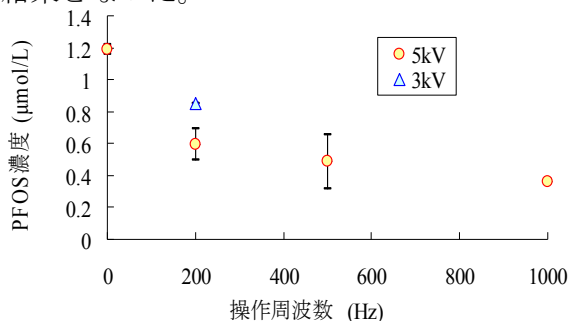


図 5.17 操作周波数と PFOS 濃度の関係

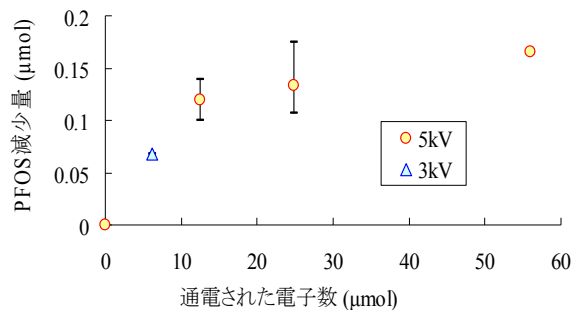


図 5.18 電子数と PFOS 減少量の関係

D. 結論

1. 最終処分場浸出水中にオゾン処理を行うことで、浸出水質の変化が見られ、Freundlich型の吸着等温式 $q=KC^{1/n}$ (q : 活性炭単位重量あたり PFOA 吸着量(mg/g)、 K : 吸着係数、 C : 平衡時の水相濃度(mg/L))において、活性炭への PFOA の吸着定数 K や吸着指数 $1/n$ が大きくなり、PFOA の活性炭吸着能が向上することが示された。
2. オゾン処理を行い、吸着係数 K を最大にした各処分場の浸出水での PFOA の破過日数は、オゾン処理をしていない場合の 1.4~2.3 倍になり、オゾン/活性炭処理によって実浸出水処理においても PFOA の効率的な処理が可能であることが示唆された。
3. 単位処理水量あたりのコストは、活性炭処理: 45.56~91.13 円/m³、吸着係数 K を最大にするオゾン処理: 0.24~2.18 円/m³、オゾン/活性炭処理: 28.61~45.06 円/m³、紫外線処理: 35.86~40.69 円/m³、膜分離処理: 21.49~39.91 円/m³ となり、膜分離処理もしくはオゾン/活性炭処理が PFOA の除去に適切だと考えられた。
4. 単位処理水量あたり CO₂ 排出量は、活性炭処理: 0.71~1.42kg/m³、吸着係数 K を最大にするオゾン処理: 0.0041~0.1334kg/m³、オゾン/活性炭処理: 0.49~0.77kg/m³、紫外線処理: 1.25~1.42kg/m³、膜分離処理: 0.75 ~1.39kg/m³ となり、オゾン/活性炭処理が PFOA の除去に適切だと考えられた。
5. 単位処理水量あたりのランニングコストおよび CO₂ 排出量の両方の観点から考えると、PFOA の除去に適切な処理法はオゾン/活性炭処理であると考えられた。
6. パルス放電処理では周波数や印加電圧を高くすると電流値も高くなり、それに応じて PFOS が分解されることが明らかになった。一様に放電される条件で処理を行うことが、処理効率を高くするためには必要になることが明らかとなった。
7. パルス放電処理は液中 PFCs 濃度が高い条件で反応の効率が高まることが示された。また塩分濃度が 1g/L 以下の条件では処理効率を大きく低下させるものではなかった。実浸出水への適用可能性が示唆された。

E. 研究発表

1. 学会・シンポジウム発表
 - 1) 今津達也, 水野忠雄, 西村文武, 津野 洋, (2012), 紫外線処理によるペルフルオロオクタン酸の分解特性に関する研究. 第 21 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 東広島市, 9-12.
 - 2) 西村文武, 津野 洋, 門脇一則, 三馬大幸, 松村千里, 竹峰秀祐, (2012), 放電処理による有機フッ素化合物の分解特性に関する基礎的研究. 環境衛生工学研究, 26(3), 73-76.
 - 3) 高木明寛, 今津達也, 西村文武, 水野忠雄, (2013), 活性炭による廃棄物最終処分場浸出水中 PFCs の除去システム評価とオゾンを活用した性能向上. 第 47 回日本水環境学会年会講演集, 大阪市, 168.
 - 4) 今津達也, 西村文武, 水野忠雄, (2013), PFOA を対象とした紫外線処理技術の適用性評価. 第 47 回日本水環境学会年会講演集, 大阪市, 278.
 - 5) 西村文武, 津野 洋, 門脇一則, 三馬大幸, 松村千里, 竹峰秀祐, (2013), パルス放電処理による PFOS、PFOA の分解特性と影響因子に関する研究. 第 47 回日本水環境学会年会講演集, 大阪市, 279.

有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と 対策技術に関する研究 (K2412、K2343、K22037)

研究目的 I -IVを達成するために各研究機関が10のサブテーマを分担した

I. 製品・廃製品のPFCs含有実態や 焼却過程でのPFCs挙動解明

国立環境研究所

- ①製品中PFCs含有実態や使用時における挙動を明らかにし、製品使用時の環境排出の原単位を得て、その制御に向けた基礎検討を行うことができた。
- ②PFCsの熱分解挙動を把握し、焼却分解処理がPFCs含有廃棄物の適正処理の1技術であることを明らかにした。

廃棄物中のPFCs起源解明
最終処分場に持ち込まれる
PFCs形態解明

II. 廃棄物中のPFCsおよびその他POPsプロ ファイルのデータベース構築と起源解明

大阪市立環境科学研究所

- ③直鎖と末端分岐異性体と他の異性体との分離に成功し、そのパターンから発生源からの時間的・空間的距離の推定等に利用できる可能性を見出した。
燃え殻、ばいじん、し尿、下水汚泥、シュレッターダストのPFCs含有試験を行ったところ、シュレッターダストから検出された。
分子量2000程度のPFCsやオリゴマーの検出に成功し、また、比較的速やかに分解されPFOS、PFOA様の構造を分子内に持つ分解生成物となることを明らかにした。

大阪府環境農林水産総合研究所

- ④POPs類一斉分析について、水試料中の簡易分析法としてGC/TOFMS法が適応可能であった。
瓦礫等の固形物では、試料を直接導入する加熱脱離-GC/TOFMS法の適応可能性が示唆された。

III. 最終処分場におけるPFCs汚染実態、 挙動、およびトータルマスバランスの解明

兵庫県環境研究センター

- ⑤海面埋立処分場では、内水のPFCs濃度はほぼ一定であり、底質では長鎖の同族体の割合が高かった。
- ⑥PFOAを用いて活性炭再生処理工程を想定した加熱実験を行った結果、活性炭がPFOAの揮発を抑制するとともに、燃焼分解反応を促進させることが示唆された。

千葉県環境研究センター

- ⑦陸上埋立てでは、管理型産廃処分場の方が一般廃棄物処分場に比べて幾何平均値で数十倍高濃度で検出される傾向にあった。
カラム試験や土壌吸着試験結果から、炭素鎖の長いPFCsは、溶出が長期間継続することが示唆された。

愛媛大学、大阪市立環境科学研究所

- ⑧アジア途上国・新興国の廃棄物処理現場等におけるPFCs汚染の実態から、国や地域でPFCs発生源プロフィールが異なることを明らかにした。

IV. 現場に即した排出抑制技術の開発

神戸市環境保健研究所、 千葉県環境研究センター

- ⑨活性炭量の増量や、pHを下げることで、PFBA等短鎖の処理効率を上げることが出来た。
逆相樹脂を用いた処理で、活性炭より効率良く保持できることがわかった。
イオン交換樹脂を用いた処理では、塩濃度の高い浸出水での性能低下が課題であった。

大阪産業大学、京都大学

- ⑩紫外線やパルス処理などの補法を検討した結果一定の効果が得られることが分かった。
活性炭処理の前にオゾン処理を適用した場合、比較的安価でかつ活性炭処理の効果がより持続できることを示した。

最終処分場におけるPFCs汚染の実態解明

最終処分場におけるPFCs汚染対策

関連各機関と廃棄物中のPFCs対策の具体的な施策を検討

・英文概要

研究課題名 = 「 Investigation of discharge behavior in final landfill site and countermeasure technology of perfluorinated compounds (PFCs) (K2412, K2343, K22037) 」

研究代表者名及び所属 = Chisato Matsumura (Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science, Hyogo Environmental Advancement Association)

共同研究者名及び所属 = Shusuke Takemine, Katsuya Yamamoto, Takeshi Nakano (Hyogo Prefectural Institute of Environmental Science, Hyogo Environmental Advancement Association), Toshiki Tojo, Atsushi Yamamoto (Osaka City Institute of public Health and Environmental Sciences), Michiko Uebori, Noriko Taya (Research institute of Environment, Agriculture and Fisheries, Osaka Prefectural Government), Yagi Masahiro (Kobe Institute of Health, Department of Environmental Chemistry), Tadashi Yoshizawa, Masanori Kurihara, Masashi Uemura (Chiba Prefectural Environmental Research Center), Hidetaka Takigami (National Institute for Environmental Studies), Shin Takahashi (Ehime University), Hiroshi Tsuno (Osaka Sangyo University), Fumitake Nishimura (Kyoto University)

要旨 = In this project, we focus on the behavior in final landfill site and the development of countermeasure technology to prevent the environmental pollution.

Content of PFCs (i.e., PFOS, PFOA and their relative compounds) and their elution behavior during a product use process (i.e., laundry process) were investigated. Fabric products (e.g., ski wear and carpet) were selected and methanol extraction was conducted for the analysis of PFC content. In addition, leaching tests with water or n-hexane were conducted to know the PFC emission unit during laundry processes. PFOA was detected at highest concentrations (tens to hundreds ng/g-product) for the analyses of content and leaching amount.

The study on pilot-scale incineration of wastes containing PFOA and PTFE indicates that incineration, in which technical countermeasures were introduced to minimize emissions of dioxin-related compounds, also achieved a significant reduction in residual PFC emission into the environment.

Effective analytical method for understanding of PFC outflow from disposal facilities was examined. As to PFOA, branching PFOA had greater distribution coefficient between waste and immobile water than linear PFOA. In addition, high-molecular-weight PFCs in commercial repellents were determined by ultra-high resolution mass spectrometry. A part of them rapidly decomposed during biodegradation test using activated sludge.

Multi dimensional chromatography coupled with mass spectrometry showed its practical usefulness for identification of complicated samples such as industrial products and waste materials. We examined the easier analysis of POPs by using thermal desorption GC/TOFMS. The analysis conditions of POPs were developed. It seems that this method is effective in the POPs analysis in solid waste.

Concentrations of internal water in the final landfill site were approximately constant. As a result of analyzing cinders, soot dust, nightsoil, sewage sludge and shredder dust samples, shredder dust samples contained PFCs. Extraction tests of PFCs in activated carbon showed that its extraction rates of accelerated solvent extraction were higher than ultrasonic extraction. As a result of comparison of extraction solvent, acetone was suited. The quantity of water necessary for concentrations of PFCs having longer carbon chain than PFOA to decrease to half

was more than 3 times of the volume of industrial waste. The resin, WA-30 was chosen. Elution of PFCs from disposal site was considered to continue long time and it needed developing water treatment for PFCs.

To elucidate contamination status and source profiles of PFCs in Asian developing and newly industrialized counties, 29 leaching and waste water samples were collected from various waste treatment and recycling systems in Batam and Jakarta, Indonesia, and employed for chemical analysis of 17 PFCs including perfluorosulfonic (PFSAs) and perfluorocarboxylic acids (PFCAs). High concentrations of some PFCs such as PFOA and PFHxA were detected at ppb levels in waste and leaching waters from a domestic sewage system, an e-waste recycling facility and a municipal waste dumping site, suggesting expansion of significant pollution sources of PFCs even in Asian developing counties.

To remove PFCs in wastewater, the reversed-phase resin treatment was investigated. The removal of long-chain PFCAs (PFOA<) using the reversed-phase resin was more efficient than that of using activated carbon. Physical treatment processes were applied for degradation of PFOA and PFOS. Effects of operational parameters of the processed were investigated. Higher temperature and lower pH value closed to 2 promotes degradation in UV treatment. The amount of treated PFOA was regulated by current amount of electron in pulse discharge processes. It can be increased under higher voltage and higher frequency of pulse discharge.

キーワード = perfluorinated compounds, final landfill site, PFCs profiles, activated carbon, degradation