

廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査

栗原正憲

植村匡詞

1 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。

平成21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³⁾、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。

そこで、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⁴⁾、平成23年度にPFCsの溶出挙動の把握を目的として、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⁵⁾。平成24年度には、PFCsが土壌と相互作用しながら移動する際の挙動の解明のため、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。

2 研究方法

2・1 産廃処分場の実態調査

4社の管理型産廃処分場5施設の浸出水および水処理施設でのPFCs除去率を調査した。また、2社の安定型処分場3施設の浸透水のPFCs濃度を調査した。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⁶⁾。

2・2 廃棄物カラムによる溶出試験

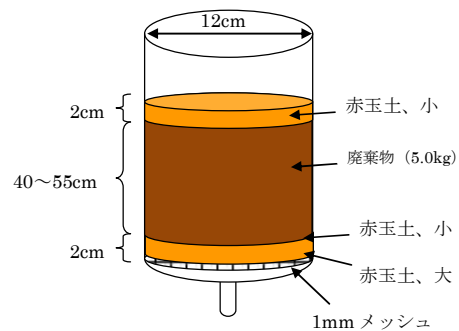


図1 廃棄物カラムの充填方法

2011年1~2月に、千葉県内の産廃処分場AおよびB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A、試料Bとした。それぞれの試料で、図1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⁷⁾、溶出された全量との和を含有量とした。

2・3 PFCsと土壌との分配試験

2・3・1 土壌試料

土壌試料の名称と採取地点、外観を表1に示した。試料は、千葉県内の関東ローム層、成田層及び有機物を多く含むとされる泥炭層から採取した。外観観察で

は、ローム層はシルト～細粒砂の粒子が主であり、成田層はそれよりも大きく中粒砂～粗粒砂、泥炭は小さくシルトであった。

表 1 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	中～粗粒砂
泥炭	木更津市内の泉谷泥炭層	シルト

2・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 以降の原子番号の元素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、イモゴライト及び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。

2・3・3 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 2 に、溶出実験の様子を図 2 に示した。

カラム上部に表 3 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。充填物量(g)に対する流出液量(mL)の比を L/S として、ローム A は、0.5mL/min で L/S 40 まで、1.5mL/min で L/S115 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、L/S 4 まで溶出したが、L/S 2 までは 0.5mL/min で溶出し、その後徐々に流速が低下し L/S 4 の時点では 0.14mL/min まで低下していた。



図 2 カラム溶出実験

表 2 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 3 添加用混合液

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

※ 3.5～7.9µg/L の範囲で一定ではない

2・3・4 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 3 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（乾燥重量）の比率は、分配条件 A : 20mL と 4g, 分配条件 B : 15mL と 10g 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^⑧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たが、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

2・4 イオン交換樹脂を用いた水処理法の検討

2・4・1 PFCs の除去効果及び塩の影響の比較

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無機塩類が含まれているため、 Na_2SO_4 を最終濃度で 0.01 mol/L, 0.1 mol/L 及び NaCl を 0.1 mol/L 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。

2・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 $\phi 11$ mm の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。

2・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 $\phi 11$ 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 (Fr.1,2,3), 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。

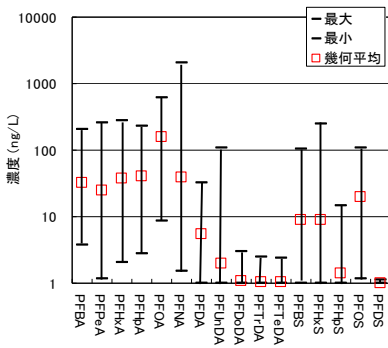
3 研究結果と考察

3・1 産廃処分場の実態調査

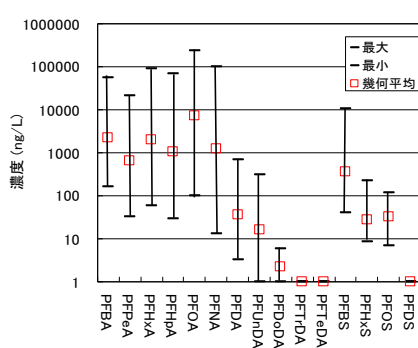
3・1・1 浸出水の PFCs 調査結果

図3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 は一廃, 管理型産廃, 安定型のいずれの処分場でも濃度の高い PFCs であり, PFNA が最も高濃度の施設もいくつか見られた。管理型産廃処分場のパーフルオロカルボン酸類(PFCAs)の濃度は, 一廃処分場に比べて高い傾向にあり幾何平均値で数十倍程度高かった。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る施設では顕著に高く, 241,000ng/L の PFOA 濃度であった。パーフルオロスルホン酸類(PFASs)は, おおむね一廃, 管理型産廃の明らかな濃度差は見なかったが, PFBS が産廃の一施設で 10,500ng/L と高濃度で検出された。

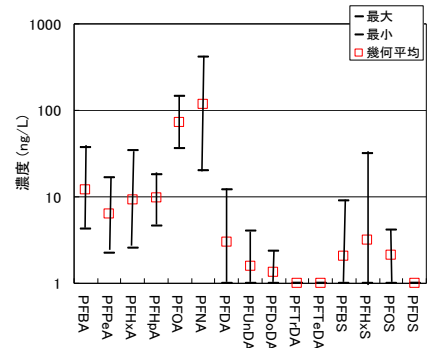
安定型処分場の浸透水は, 一廃, 管理型産廃処分場の浸出水に比べて PFCs 濃度は低い傾向にあった。



一般廃棄物処分場 21 施設

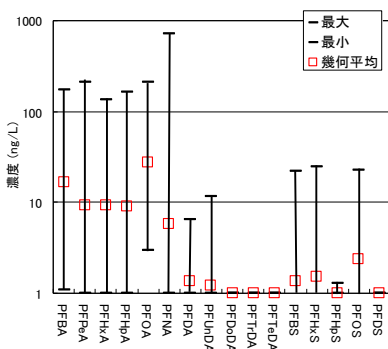


管理型産廃処分場 5 施設

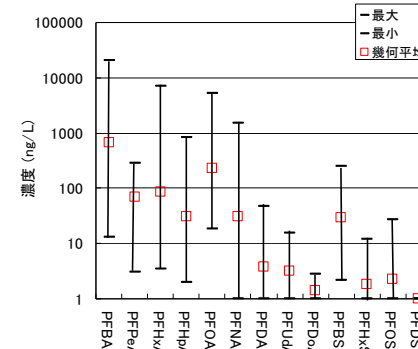


安定型産廃処分場 3 施設

図3 浸出水中の PFCs 濃度



一般廃棄物処分場 21 施設



管理型産廃処分場 5 施設

図4 放流水中の PFCs 濃度

PFOA, PFNA が 100ng/L を超える施設があったが, その他の PFCs の濃度はすべての施設で 100ng/L 未満であった。

3・1・2 除去率結果

図4に放流水中の PFCs 濃度を最大値, 最小値, 幾何平均値として示した。放流水の PFOA 濃度の最高値は一廃処分場 208ng/L, 管理型産廃処分場 5140ng/L, PFOS 濃度の最高値は一廃処分場 23ng/L, 管理型産廃処分場 27ng/L であり, 浸出水中の PFCs の一部は放流水として環境に放出されていた。

図5に調査したうちの一家での水処理工程での濃度変化を示した。なお, 水処理は凝集沈殿, 生物処理, 砂ろ過, 活性炭吸着の順に行われていた。炭素数の少ない PFCs は凝集沈殿, 生物処理, 砂ろ過での除去率が小さい傾向にあった。炭素数の多い PFCs すなわち溶解度の低い PFCs ほど, 活性炭吸着以外にも凝集沈殿等での除去も認められた。PFCs 全般に有効な工程は活性炭吸着であったが, 溶解度の高い PFBA では除去率が低くなっており, 経時により破過し始めていると思われた。

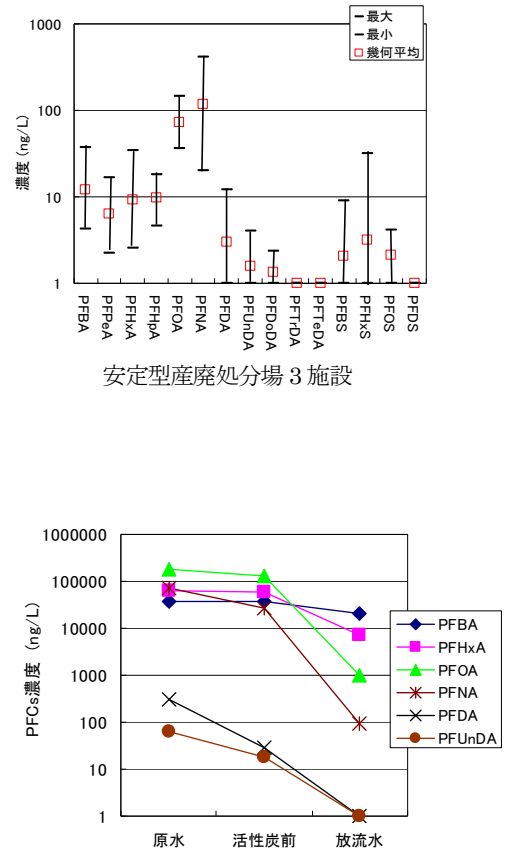


図5 水処理による濃度変化

3・2 廃棄物カラムによる溶出試験

3・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6に示した。

溶出開始から、塩化物イオンや PFBA~PFNA, PFBS, PFHxA 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。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。

3・2・2 溶出率の変化

PFCs のカラムからの溶出率を図7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%ほどであり、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、そのピーク濃度が半減した L/S を濃度半減 L/S とし、比較を図8に示した。カラム A, B 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, 塩化物イオン及び

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 以上であった。炭素数の増加とともに、濃度低下に必要な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⁹⁾したところ、年間水処理量 (m³) を埋立地体積 (m³) で除した値は 0.06~0.11 であった。埋立物の比重を 1 と仮定して、本カラム試験の結果を考察すると、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。

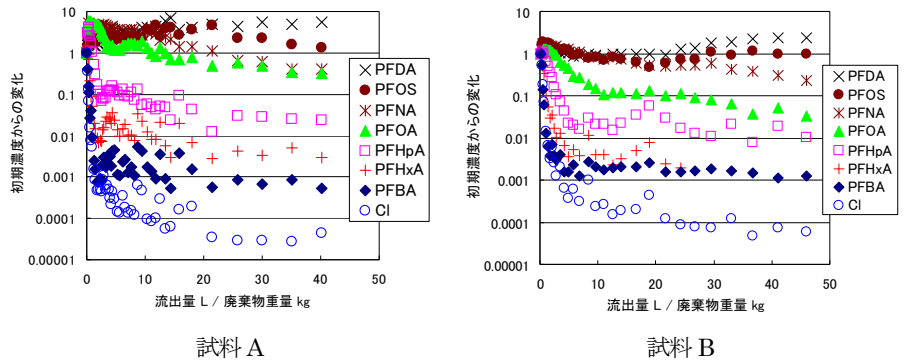


図6 初期濃度からの溶出濃度の変化

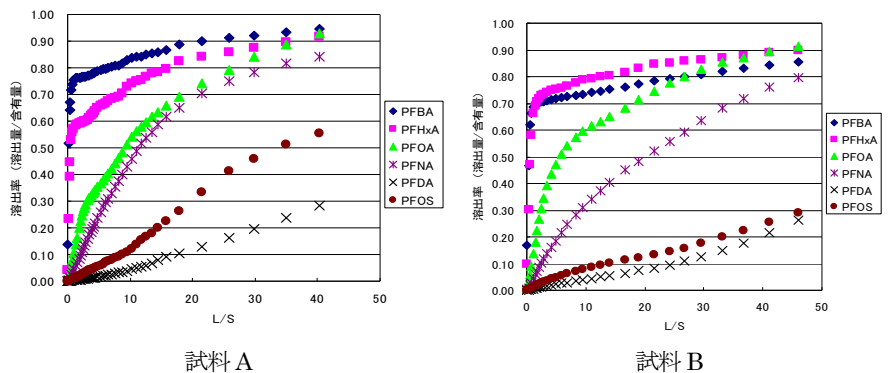


図7 溶出率の変化

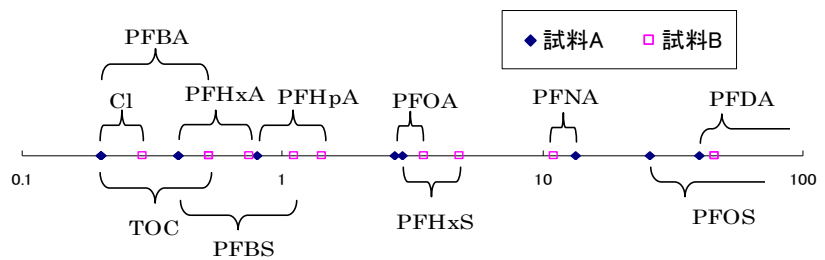


図8 最大溶出濃度から半減する L/S

3・3 PFCs と土壌との分配試験

3・3・1 カラム試験の結果

図9にローム A, B, 成田の溶出結果を示した。表4に各ピークトップの L/S 一覧を示した。

いずれの土壌でも PFBA~PFHxA,PFBS および Cl, Br, NO₃の溶出は早かった。PFHpA~PFDA, PFOS は炭素数の増加に伴い溶出が遅くなり、溶出範囲も広がった。SO₄²⁻は Cl,Br,NO₃に比べて明らかに流出が遅く、PO₄³⁻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と同程度かわずかに速かった。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く、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。

ロームBにおいてPFCsの溶出はロームAに比べて早かった。さらに成田での溶出は早かった。ロームAに含まれる有機物量は2.0%であり、ロームBは1.2%、成田は0.05%である。有機物量の違いがPFCsの相互作用に影響していることが考えられた。

3・3・2 土壌分配試験

溶媒と土壌の PFCs 濃度の関係から一部を図10に示した。また、求めた分配定数 K の一覧を表5に示した。K 値が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。K 値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。

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11に土壌の有機炭素量と純水での分配によるK値の関係を示した。有機

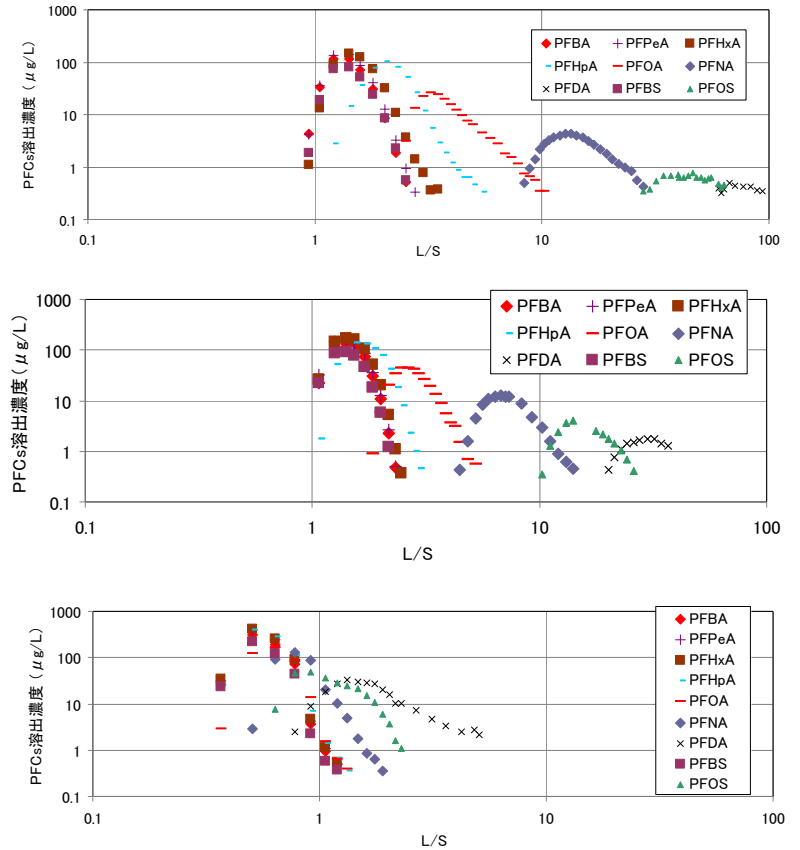


図9 PFCs 溶出濃度
(上からローム A, ローム B, 成田)

表4 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⁻	—	—	—

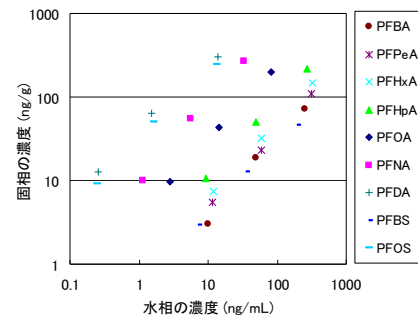


図10 分配試験結果 (ロームA : 水)

炭素量の多い土壌ほど K 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。また、炭素数の大きい PFCs ほど K 値が大きい傾向にあった。そこで、K 値と PFCs の分子量との比較を図 1 2 に示した。両者は相関関係にあり、PFCAs, PFASs の官能基の違いの影響は見られなかった。そのため、PFCs の土壌との相互作用は、分子量に応じた疎水的吸着による相互作用の寄与が大きく、官能基の静電的な相互作用の寄与は相対的に小さいと考えられた。

なお、溶媒に 0.01mol/L-CaCl₂ 水溶液を用いた場合の K 値は、わずかに純水の K 値より大きい傾向にあり、土壌との相互作用の強さに影響が生じていた。イオン類が共存した場合、静電的な吸着作用は妨げられ弱まると考えられることから、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たことが可能性として考えられた。

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の粒子径は、いずれもシルト～細粒砂程度と同程度だが K 値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 値と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、イモゴライト及び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。

3.3.3 有機炭素濃度に対する分配定数 K_{oc}

土壌に含まれる有機炭素濃度を基準とした分配定数 K_{oc} を、 $K_{oc} = K / \text{有機炭素}\% \times 100$ として算出し、Log K_{oc} とともに表 6 に示した。PFDA, PFOS の純水を溶媒とした際の K 値はそれぞれ、310 倍、347 倍の違いがあったが、K_{oc} 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

表 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
CaCl ₂	ロームA	2.00	0.54	0.52	0.67	1.1	3.6	14	70	0.95	58
CaCl ₂	ロームB	1.21	0.49	0.38	0.23	0.45	0.90	4.2	26	1.2	15
CaCl ₂	ロームC	1.63	—	—	—	0.23	1.2	5.1	38	0.72	22
CaCl ₂	ロームD	1.89	—	—	—	—	1.7	5.5	38	1.1	21
CaCl ₂	耕作	3.16	—	—	—	1.4	4.4	16	79	—	51
CaCl ₂	成田	0.05	—	—	—	—	—	0.37	1.8	—	1.5
CaCl ₂	泥炭	4.07	—	0.45	1.1	7.4	23	37	313	1.8	159

表 6 K_{oc}

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
	log K _{oc}		1.2	1.1~1.5	1.6~1.7	1.1~2.0	1.8~2.6	2.2~3.0	3.2~3.8	1.5	2.9~3.5
CaCl ₂	ロームA	2.00	27	26	34	56	181	725	3487	48	2890
CaCl ₂	ロームB	1.21	40	31	19	37	74	343	2172	97	1273
CaCl ₂	ロームC	1.63	—	—	—	14	74	314	2352	44	1372
CaCl ₂	ロームD	1.89	—	—	—	—	90	288	1996	60	1125
CaCl ₂	耕作	3.16	—	—	—	43	139	496	2499	—	1618
CaCl ₂	成田	0.05	—	—	—	—	—	725	3468	—	2941
CaCl ₂	泥炭	4.07	—	11	27	181	564	919	7690	43	3915
	log K _{oc}		1.4~1.6	1.0~1.5	1.3~1.5	1.2~2.3	1.9~2.3	2.5~3.0	3.3~3.9	1.6~2.0	3.1~3.6

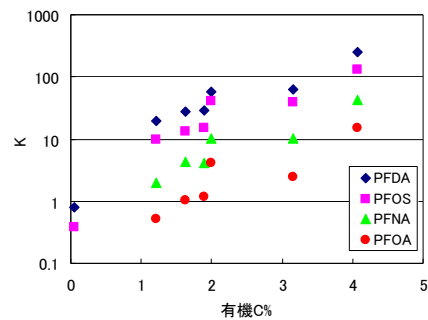


図 1 1 有機炭素%と分配定数の関係 (純水溶媒)

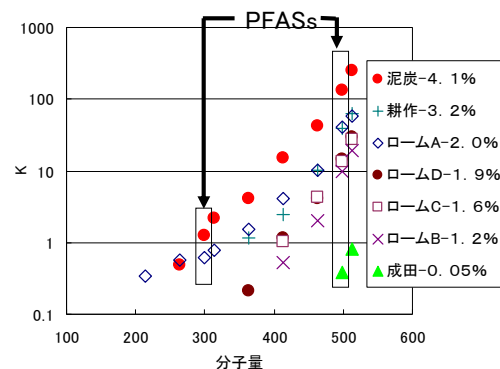


図 1 2 PFCs の分子量と分配定数の比較

差が小さくなった。有機物が相互作用に大きく影響していることを示唆していた。

3.3.4 分配定数Kと溶出の関係

図13にK値とカラム試験での溶出ピークのL/Sの関係を示した。K値と溶出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K値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。

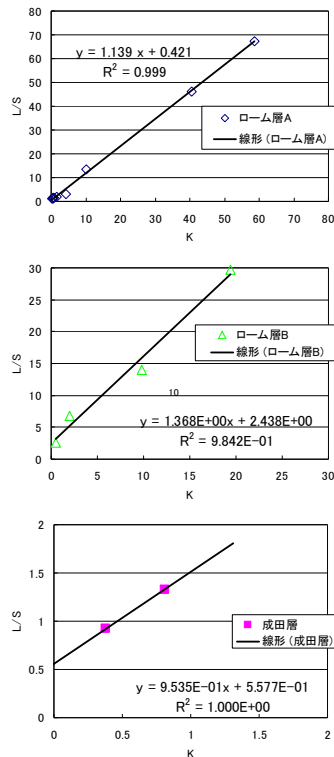


図13 Kと溶出L/Sの比較

3.3.5 PFCsの分配定数と移動速度

図14にK値とカラム溶出時の、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。

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

K値と移動速度には相関が見られ、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。 $\text{移動速度} = 0.43 \times K^{(-0.72)} = 0.43 \times (\text{Koc} \times \text{有機炭素} \% / 100)^{(-0.72)}$

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のPFCs組成と差が生じることが予想された。

筆者らが行った最終処分場浸出水の漏えい影響調査¹⁰⁾では、PFCs濃度や組成を比較することで、浸出水等による地下水への影響を判断することが可能であり、PFCsを汚染指標として用いることが有効であ

った。土壌分配についても十分に検討することで、汚染発生から観測井で検知されるまでの時間や、汚染源との距離等を比較して妥当性を議論

することが可能になると考えられた。

3.4 イオン交換樹脂を用いた水処理法の検討

3.4.1 PFCsの除去効果及び塩の影響の比較

除去率の推移を図15に示した。PFOA、PFOSともに純水中では1時間後には99%以上が除去されたが、塩が含まれる場合には除去に要する時間が長くなる傾向にあった。ただし、24時間後の除去率はいずれも99%程度であり、時間をかければ良好な除去率を得られた。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0.1mol/L 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。

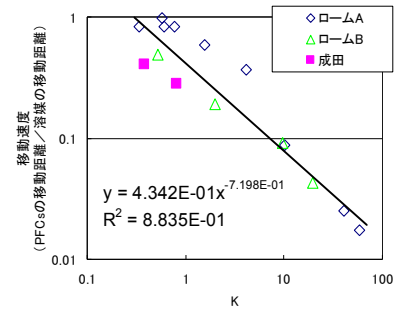


図14 Kと移動速度の比較

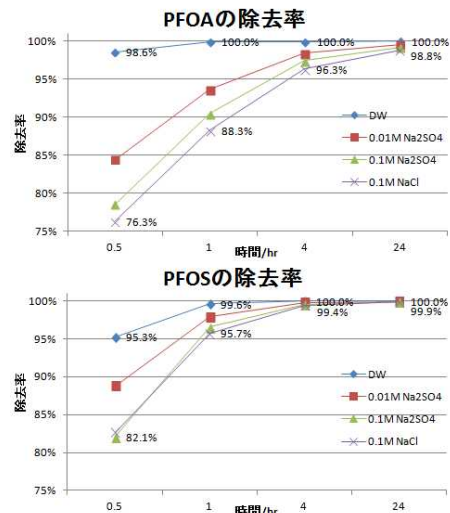


図15 バッチ処理での除去率

3・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16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2mLに対して直鎖体43mg、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。

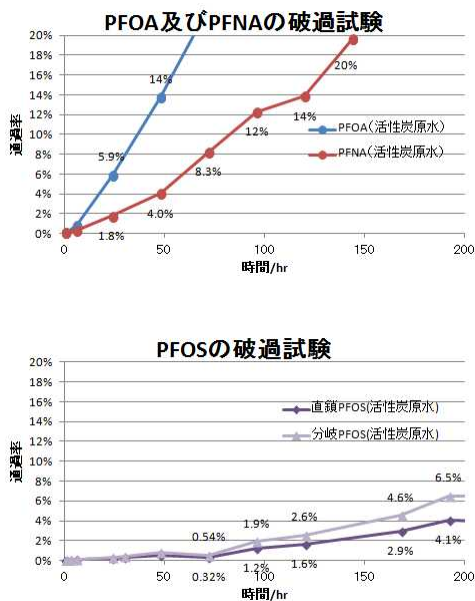


図16 カラム通過率

3・4・3 再生処理の検討

図17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。

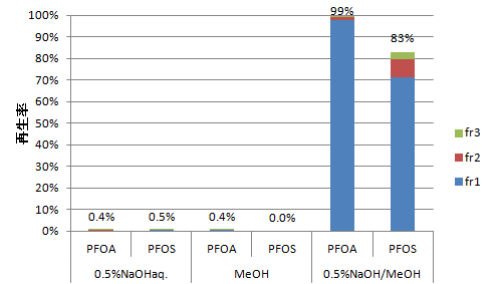


図17 溶液毎の樹脂の再生率

4 結論

4・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っていた施設では、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100ng/Lを超える濃度で検出された。

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。

4・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。

4・3 PFCsと土壌との分配試験

PFCsの土壌分配定数は、PFCAsにおいて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。0.01mol/L-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 及び 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小さ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中での移動速度がおおむね決まると考えられた。

4・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。

5 引用文献

- 1) 環境省：「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)
- 2) 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：吉澤正，栗原正憲，大石修，清水明，杉山寛，水環境学会誌，第34巻，第7号(2011)，p95-101
- 3) 一般廃棄物最終処分場の PFCs の水処理における実態調査結果：栗原正憲，吉澤正，大石修，藤村葉子，小島博義，第19回環境化学討論会講演要旨集，p508,509(2010)

- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 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：栗原正憲，吉澤正，清水明，千葉県環境研究センター年報，vol.9，p94-95(2010)
- 7) 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：栗原正憲，吉澤正，千葉県環境研究センター年報，vol.10(2011)
- 8) OECD テストガイドライン 106 (Adsorption-Desorption Using a Batch Equilibrium Method)
- 9) 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：栗原正憲，大石修，千葉県環境研究センター年報，vol.10(2011)
- 10) 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：栗原正憲，大石修，吉澤正，千葉県環境研究センター年報，vol.11(2012)