

カラム溶出による廃棄物中の有機フッ素化合物の溶出挙動

栗原正憲 吉澤 正

1 はじめに

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(以後、PFCs と記す)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る。廃棄物は各種中間処理を経たのち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 負荷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。

管理型最終処分場では、降雨が廃棄物層に浸透することで、廃棄物から溶出した様々な化学物質を含む浸出水が発生する。2009 年度に実施した一般廃棄物最終処分場の調査では、浸出水中には 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(以後、PFOA と記す)濃度の相乗平均値は環境水の 10 倍以上であった²⁾。また、産業廃棄物最終処分場ではさらに高濃度で検出される傾向にあり、PFOA 濃度は最大で環境水の約 15,000 倍であった。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、炭素鎖の短い PFCs から破過する傾向があった。

また、廃棄物の溶出挙動を理解するために、廃棄物を用いた連続溶出試験を環境庁告示 13 号に準拠して行ったところ、PFCs 濃度の減衰はオクタノール・水分配係数($\log P_{ow}$)と相関関係があった。しかし、この方法は廃棄物の 10 倍量の水で溶出させるため、多環芳香族炭化水素類のカラム溶出試験³⁾で報告されているような疎水的な有機物質の溶出の特徴(初期の速やかな溶出とそれに続く緩やかな溶出がある)は確認できず、PFCs の溶出挙動

には不明な点も残った。

そこで、PFCs の溶出挙動をさらに詳細に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、流出水量と濃度変化の関係、含有量の違いによる影響について検討したので報告する。

2 方法

2・1 試料

試験に用いた試料は千葉県内の産業廃棄物最終処分場 T および A から採取した埋立物を用いた。採取試料を風乾の後、大きな廃棄物は切断して直径 3 cm 未満に調整し、それぞれを試料 T、試料 A とした。試料 T は埋め立てから 3.5～6.0 年が経過した廃棄物を採取したものであり、燃えがらや汚泥が主体で少量のプラスチック類を含んでいた。試料 A は現在の搬入物と埋め立てから 4～5 年が経過した廃棄物を同量混合したものであり、プラスチック類の破砕物が多く燃えがらや汚泥も含まれていた。調整後の試料写真を図 1 に示した。



試料 T (直径 3cm 未満) 試料 A (直径 3cm 未満)

図 1 カラム試験の充填試料

2・2 カラムの充填方法

直径 12 cm、容積約 9 L のプラスチック製の円筒カラムを使用し、試料 T、試料 A を図 2 のようにカラムに 5.0 kg ずつ充填した。充填は試料をカラムに人力で突き固めながら進め、目視で充填物間に大きな隙間が無いことを確認した。図 3 は充填後のカラム写真である。以降、それぞれをカラム T、カラム A と表記する。

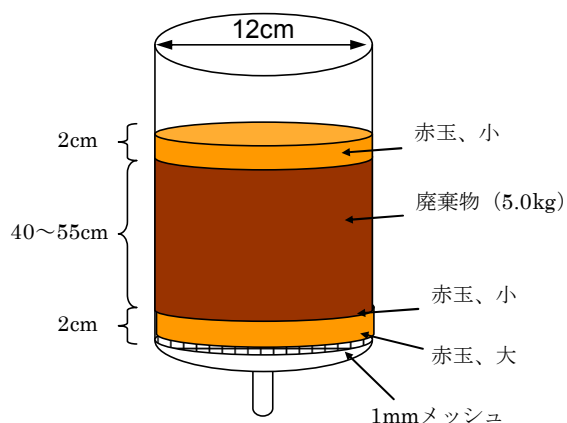


図2 カラムの充填方法



図3 試料充填後外観

2・3 溶出方法

カラム下部の流出口は常時開いておき、充填層上部に純水を散水し、流出してきた浸出水を容器に受けた。散水後、充填層表面は水没した状態になり、流出するに伴い次の散水までは表面は空気に触れた状態になっていた。1回の分析用に浸出水を200 mL採取し、採水頻度は濃度変化が大きい溶出初期には短く、濃度変化が緩やかになるのに合わせて徐々に間隔をあけて行った。溶出量の指標は、溶出した水の体積(L)を廃棄物重量の5 kgで割った値 L/S で表記した。カラムTは $L/S=40$ 、カラムAは $L/S=45$ まで溶出した。

カラム溶出の諸条件を表1に示した。試料を構成する廃棄物組成の違いにより、カラムTはカラムAに比べて密に充填され、充填長さが短くなった。その結果、カラムTの溶出速度はカラムAよりも遅くなった。

表1 カラム試験の諸条件

	カラム T	カラム A
充填量	5.0kg	5.0kg
試料サイズ	<3cm	<3cm
充填長さ	40cm	55cm
カラム径	12cm	12cm
溶出期間	2011/5/19-9/14	2011/8/8-9/9
溶出速度	2.8mL/min	16mL/min
室温範囲	14-36℃	23-36℃

2・4 溶出液の分析項目及び分析法

測定項目は塩化物イオン(以後、Cl と記す)、不揮発性全有機炭素(以後、TOC と記す)、PFCs である。

Cl と TOC 測定用試料は溶出液をアドバンテック社製のガラス繊維濾紙 GS-25 でろ過し、表2に示した分析方法で測定した。

PFCs測定用試料は固相カートリッジで前処理を行い50 倍に濃縮した後、表4に示す LC/MS 条件で、サロゲートを用いた SRM 法で定量した。なお、分析対象としたPFCs の名称及び略号を表3に示した。

2・5 PFCs 残存量の測定方法と含有量の算出方法

カラム溶出実験終了後にカラム内の充填物を5cm 間隔で採取した。風乾後、大阪ケミカル㈱製ニューパワーミルで粉碎して直径5 mm未満に調整した。粉碎試料5.0gを採取し、セルロース製円筒濾紙に入れ、メタノール120 mLでソックスレー抽出した⁴⁾。抽出は抽出速度5回/hで6時間行い、抽出液にサロゲートを添加した後、濃縮または希釈してLC/MSで定量し、カラム実験終了後の試料中の残存量(以後、残存量という)を算出した。

PFCsの含有量は、積算溶出量と残存量の合計として算出した。なお、積算溶出量は図4のように、各測定点をつないだ多角形の面積の合計として算出した。

表2 測定方法

	分析方法	使用装置
塩化物イオン	イオンクロマトグラフ法 JIS K0102	東ソー(株) IC-2010
TOC	NPOC JIS K0102 22.2	(株)島津製作所 TOC-5000

表3 測定対象 PFCs

略号	化合物名	略号	化合物名
PFBA	パーフルオロブタン酸	PFD _o DA	パーフルオロドデカン酸
PFPeA	パーフルオロペンタン酸	PFT _r DA	パーフルオロトリデカン酸
PFHxA	パーフルオロヘキサン酸	PFT _e DA	パーフルオロテトラデカン酸
PFHpA	パーフルオロヘプタン酸	PFBS	パーフルオロブタンスルホン酸
PFOA	パーフルオロオクタン酸	PFHxS	パーフルオロヘキサンスルホン酸
PFNA	パーフルオロノナン酸	PFOS	パーフルオロオクタンスルホン酸
PFDA	パーフルオロデカン酸	PFDS	パーフルオロデカンスルホン酸
PFUnDA	パーフルオロウンデカン酸		

表4 PFCs 測定方法 (LC/MS 条件)

MS Condition	LC Condition	Native compound	monitor ion (m/z)	Internal standard	monitor ion (m/z)
MS: Quattro micro API(Waters) Capillary Volts: 0.5 kV Cone Gas Flow: N ₂ 50 L/h Desolvation temperature: 400 °C Desolvation Gas Flow: N ₂ 800 L/h Source Temperature: 120 °C Measuring Mode: selected reaction monitoring	LC: Alliance 2695(Waters) Column: Atlantis T3(Waters) 2.1×150 mm, 3 μm Column Oven: 40 °C Flow: 0.2 mL/min Volumn Injection: 5 μL Solvent: A: 10mM CH ₃ COONH ₄ B: acetonitrile 0-4 min B: 30 % 4-20 min B: 30 %→75 % 20-25 min B: 75 % 25 min B: 75 %→99 % 35 min B: 99 %→30 % 35-45 min B: 30 %	PFBA	213>169	13C-PFBA	217>172
		PFPeA	263>219,69	13C-PFPeA	268>223
		PFHxA	313>269,119	13C-PFHxA	318>273
		PFHpA	363>319,169	13C-PFHpA	367>322
		PFOA	413>369,169	13C-PFOA	421>376
		PFNA	463>419,219	13C-PFNA	472>427
		PFDA	513>469,219	13C-PFDA	519>474
		PFUnDA	563>519,269	13C-PFUnDA	570>525
		PFD _o DA	613>569,169	13C-PFD _o DA	615>570
		PFT _r DA	662.9>619,169	13C-PFT _r DA	615>570
		PFT _e DA	712.9>669,169	13C-PFT _e DA	615>570
		PFBS	298.9>80,99	13C-PFHxS	402>80
		PFHxS	398.9>80,99	13C-PFHxS	402>80
		PFOS	498.9>80,99	13C-PFOS	506.9>80
		PFDS	598.9>80,99	13C-PFOS	506.9>80

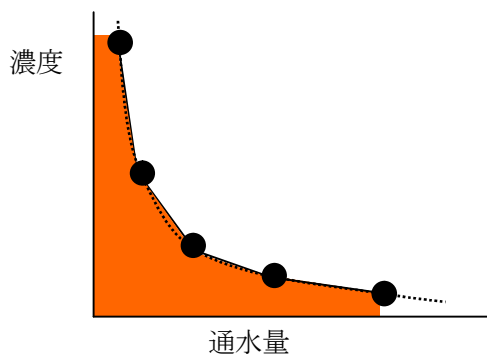


図4 積算溶出量の算出
(色つき部分を溶出量とした)

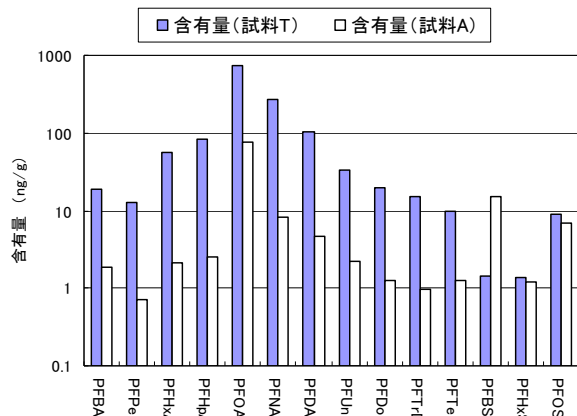


図5 試料の PFCs 含有量 (ng/g)

3 結果

3・1 試料の PFCs 含有量

試料 T, A の PFCs 含有量を図5に示した。

試料 T は試料 A に比べてパーフルオロカルボン酸類 (PFCAs) の含有量が高い傾向にあり, 10~33 倍であった。特に, 試料 T の PFOA 含有量は 740 ng/g と非常に高かった。試料 A の含有量が試料 T より高いのは PFBS のみであった。

3・2 溶出濃度について

PFCs および Cl の溶出濃度と L/S の関係を図6, 7に示した。試料 T の PFTeDA, PFDS と, 試料 A の PFDODA~PFTeDA, PFDS は検出されなかった。

溶出開始から, Cl 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, 初流から濃度が上昇した後, 低下し始めるものもあった。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パーフルオロスルホン酸類(PFASs)より PFCAs の方が濃度低下率(L/S あたりの濃度低下割合)は大きい傾向にあった。炭素数の多い PFDA~PFTeDA, PFOS の濃度はほぼ横ばいであり, 明らかな濃度低下の傾向は見られなかった。

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。

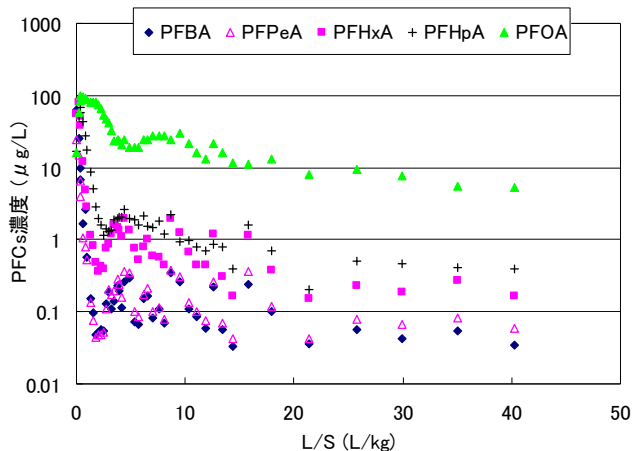


図 6-1 PFCAs 濃度の変化 1 (試料 T)

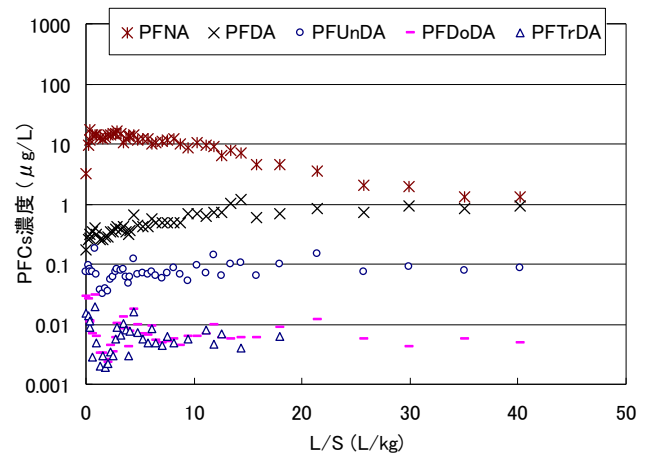


図 6-2 PFCAs 濃度の変化 2 (試料 T)

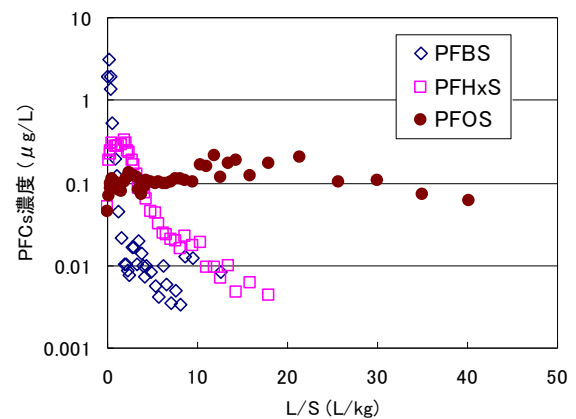


図 6-3 PFASs 濃度の変化 (試料 T)

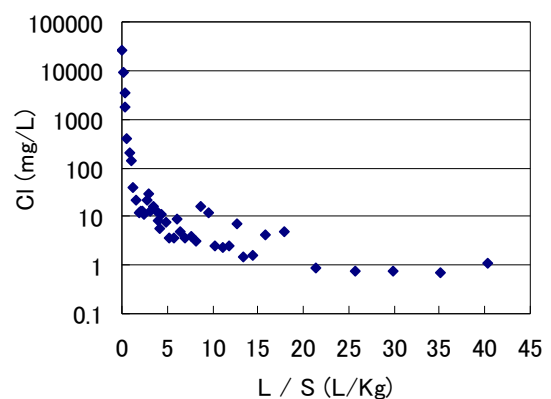


図 6-4 Cl 濃度の変化 (試料 T)

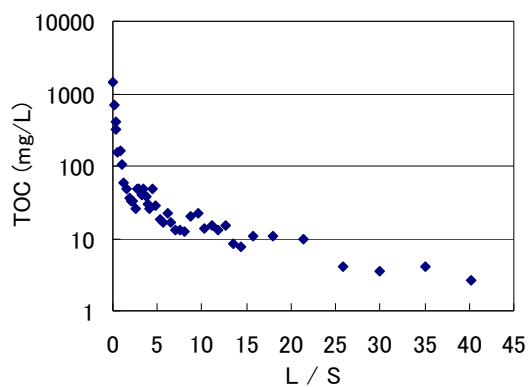


図 6-5 TOC 濃度の変化(試料 T)

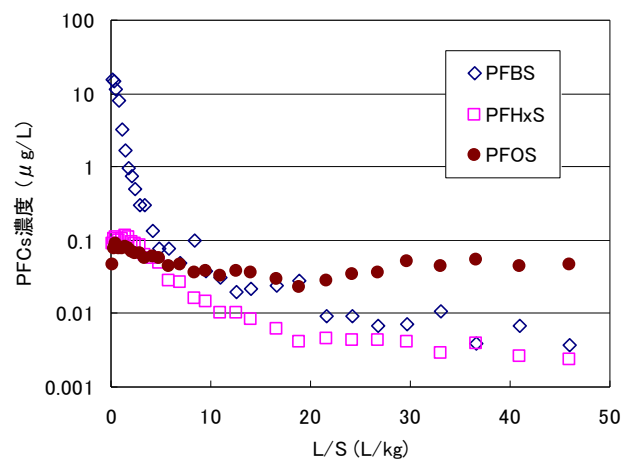


図 7-3 PFASs 濃度の変化(試料 A)

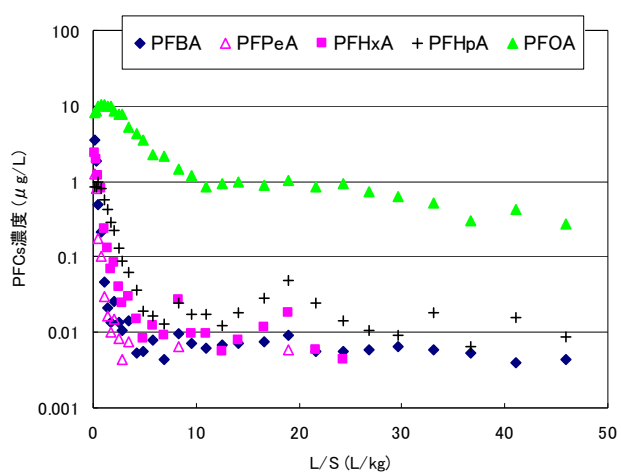


図 7-1 PFCAs 濃度の変化 1(試料 A)

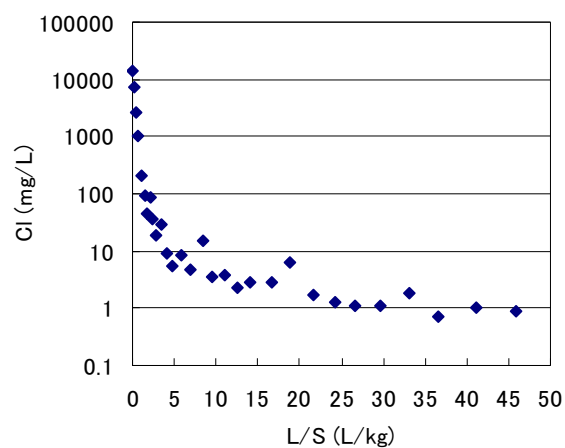


図 7-4 Cl 濃度の変化(試料 A)

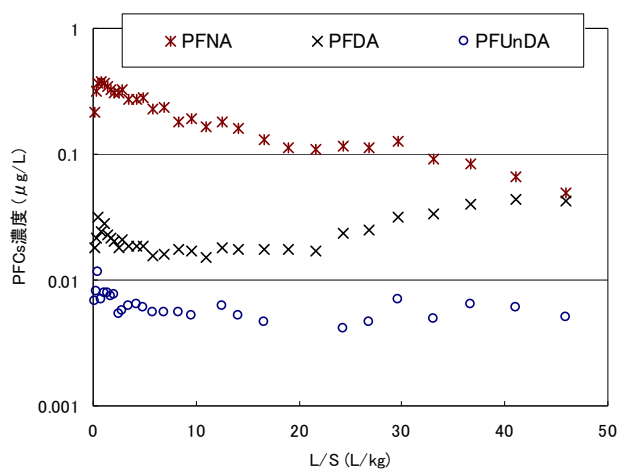


図 7-2 PFCAs 濃度の変化 2(試料 A)

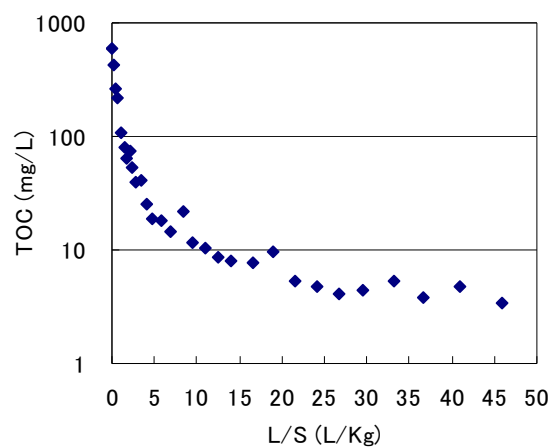


図 7-5 TOC 濃度の変化(試料 A)

3・3 含有量と溶出濃度の関連

最大溶出濃度, 含有量, 最大溶出濃度(μg/L)と含有量 (ng/g)の比, 濃度低下の明らかな傾向が見られたものについては濃度半減 L/S(最大濃度から濃度が半減した時点の L/S)を表5に示した。

PFCAsの含有量は試料 T/試料 A で 9.4~33 倍と大きな差があった。しかし, 最大溶出濃度の含有量に対する比を両試料で比較すると, カラム T/カラム A は 0.93~1.9 であり差は小さかった。最大溶出濃度は試料の含有量に影響されると考えられた。一方で, 濃度半減 L/S の値は炭素鎖が長くなるほど大きくなっているが, 両試料でそれぞれ近い傾向にあった。濃度半減 L/S の両試料の差は, 含有量や最大溶出濃度ほどの大きな差はなく, それらとの関連は見られなかった。このことから, PFCs 含有量の差は最大溶出濃度に直接的に反映されるが, 濃度変化率への影響は大きくないと思われた。

なお, サンプル間隔は最小でも L/S で 0.2 程度であり, 2 試料の Cl, PFBA~PFHxA の濃度半減 L/S に差があるかははっきり判断できなかった。

表 5-1 カラム T の溶出結果

	最大濃度	含有量 (ng/g)	最大濃度 ／含有量	濃度半減 L/S
Clイオン	26000mg/L	—	—	0.20
TOC	1410 mg/L	—	—	0.20
PFBA	64 μg/L	19	3.4	0.20
PFPeA	25 μg/L	13	1.9	0.33
PFHxA	82 μg/L	56	1.5	0.40
PFHpA	69 μg/L	82	0.84	0.80
PFOA	98 μg/L	730	0.13	2.7
PFNA	17 μg/L	270	0.063	13.4
PFDA	1.2 μg/L	100	0.012	40 <
PFUnDA	0.18 μg/L	33	0.005	40 <
PFDoDA	0.03 μg/L	20	0.002	40 <
PFTTrDA	0.02 μg/L	15	0.001	40 <
PFBS	3.1 μg/L	1.4	2.2	0.40
PFHxS	0.33 μg/L	1.3	0.25	2.9
PFOS	0.22 μg/L	8.8	0.025	25.8

表 5-2 カラム A の溶出結果

	最大濃度	含有量 (ng/g)	最大濃度 ／含有量	濃度半減 L/S
Clイオン	15000mg/L	—	—	0.29
TOC	590 mg/L	—	—	0.52
PFBA	3.5 μg/L	1.8	1.9	0.52
PFPeA	1.2 μg/L	0.71	1.7	0.52
PFHxA	2.4 μg/L	2.1	1.1	0.75
PFHpA	0.96 μg/L	2.5	0.38	1.4
PFOA	11 μg/L	77	0.14	3.5
PFNA	0.37 μg/L	8.2	0.045	11.0
PFDA	0.04 μg/L	4.7	0.009	46 <
PFUnDA	0.01 μg/L	2.3	0.005	46 <
PFBS	15 μg/L	15	1.0	1.1
PFHxS	0.11 μg/L	1.2	0.092	4.8
PFOS	0.09 μg/L	6.8	0.013	46 <

3・4 溶出率

L/S と溶出率(積算溶出量/含有量)の関係を図8に, L/S=40 まで溶出した際の溶出率を図9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り, 多環芳香族炭化水素の溶出³⁾と同様であった。L/S=40 での PFBA~PFOA の溶出率は 80%以上だったが, PFDA 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。

両試料の溶出率を比較すると, L/S=40 での PFCAs の溶出率は同程度かわずかに試料 A の溶出率が低い傾向にあった。PFHxS, PFOS では試料 T に比べて試料 A の溶出率が明らかに低かった。また, 試料 A の PFHxS は低い溶出率で頭打ちになる傾向があった。両試料には, 試料組成やカラム条件に違いがあり, これらが溶出率に影響する可能性が考えられた。

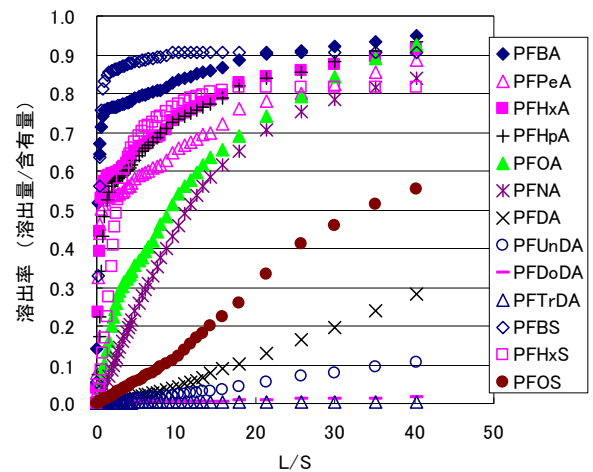


図 8-1 PFCs の溶出率 (試料 T)

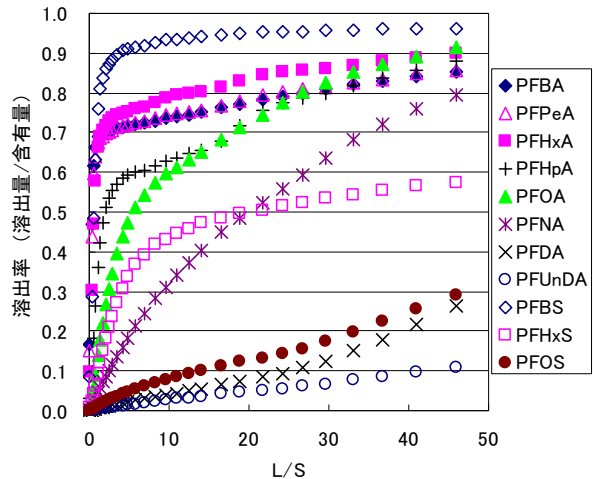


図 8-2 PFCs の溶出率 (試料 A)

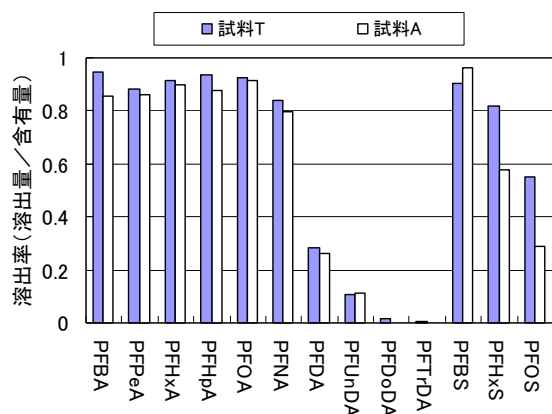


図9 L/S=40 時点の溶出率

3・5 深度別の PFCs 残存傾向について

カラムの深度方向の残存率(残存量と溶出前の含有量の比)を図10に示した。溶出前の含有量にばらつきが大きかったためか、長鎖のもので残存率が1を超えているものが多かったため、全体のおおまかな傾向のみを読み取ることにした。

カラム T では明確な傾向は見られず、深度ごとに残存量はまちまちであった。一方で、カラム A では PFOA～PFDA と PFOS はカラム上層から下層に向かうにつれ残存率が高くなっており、上層からの溶出が下層より早い傾向にあることが窺えた。廃棄物から溶出した PFCs が流下途中で再吸着しているものと推察された。PFDoDA は全

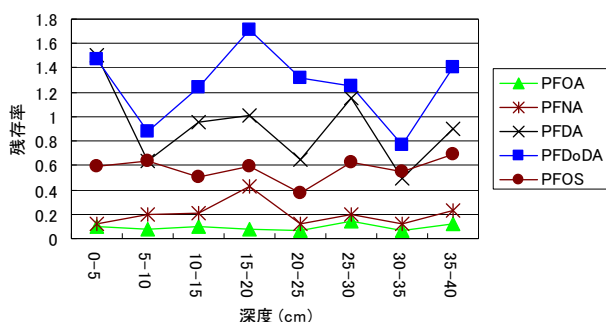


図 10-1 深度別残存率 (カラム T)

体的に残存率が高く、残存量の偏りが確認できるほど移動は進んでいないと思われた。

3・6 濃度半減期間についての考察

試料間の濃度半減 L/S を比較するために、濃度半減 L/S を図 11 に示した。試料 T と試料 A では濃度半減 L/S の値がやや異なるため、2 試料の値をかつこで結んだ範囲で示し、軸は対数軸で示した。

カラム T について見てみると、PFBA は 0.2 であり Cl と同等である。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, PFNA では 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や年月は指数関数的に大きくなる傾向が読み取れる。

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から考えると、PFHxA より炭素数の短い PFCs は数年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 や PFOS は約 300 年が必要になると考えられた。最終処分場の埋立地と本カラム試験の諸条件の違いを見込んでも、浸出水の PFCs 濃度の低下には極めて長期

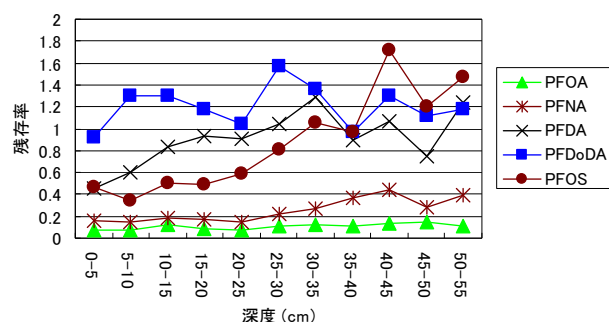


図 10-2 深度別残存率 (カラム A)

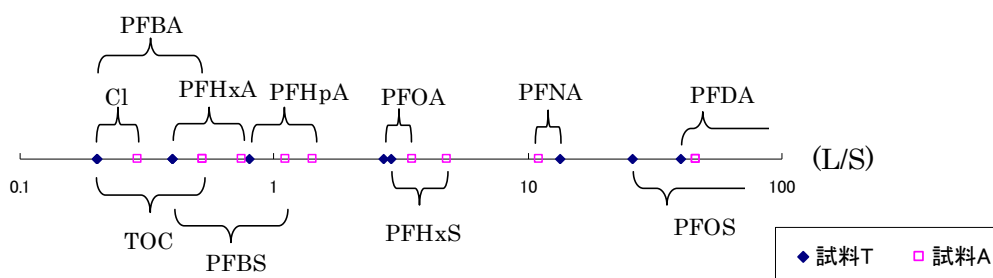


図 11 最大溶出濃度から半減する L/S

間が必要であると考えられる。なお、現在の最終処分場運営においては、数十年(20～30 年が多いと思われる)で浸出水の濃度が排水基準値を下回り始め、水処理施設の停止を伴う最終処分場の廃止に向け協議を開始するのが一般的傾向である。そのため、今後 PFCs の排水濃度基準が設定され、基準以上の PFCs 濃度の浸出水が発生した場合には、水処理施設の稼働期間と費用負担は著しく増加する可能性がある。

また、20 年に相当する散水量は L/S 約 2 であるが、L/S=2 の散水では PFOA は含有量の 30%が減少、PFNA は 20%、PFDA や PFOS では 5%しか減少していなかった。埋め立てられた PFCs は埋立地内に大部分が残されることになり、注意を払う必要があると思われた。

4 まとめ

カラム溶出実験を 2 種の廃棄物を用いて行ったところ、以下のような結果であった。

- 炭素鎖の短い PFCs は溶出初期に濃度減少率が大きい時期と、その後に続く濃度減少率の小さな時期があった。炭素鎖が長くなるに従って濃度減少率は極めて小さくなり、その 2 つの時期は明瞭ではなくなった。また、初期濃度が一時上昇する現象があった。
- 炭素鎖の長い PFCs ほど溶出率は低く、濃度半減 L/S は長くなり、カラム内に多く残存する傾向にあった。(L は溶出液の体積(L), S は廃棄物重量(kg))
- 最大溶出濃度から濃度が半減するまでに必要な L/S は、PFBA は 0.20～0.52, PFHxA で 0.40～0.75, PFOA は 2.7～3.5, PFNA は 11～13, PFDA は 40 以上, PFOS は 25 以上であった。
- 2 試料には含有量が 10 倍以上異なる PFCs があり、その違いは最大溶出濃度へは影響したが、濃度半

減 L/S への影響は大きくなかった。また、炭素数の多い PFCs ほど、含有量に対する最大溶出濃度の比は低くなる傾向にあった。

- カラム溶出後の残存率を調べたところ、カラム A において上層の残存率は下層より低くなっており、上層の溶出が早い傾向にあることが予想された。
- PFOA より炭素数の多い PFCs の溶出濃度は、現在の最終処分場の一般的な維持管理年数(数十年)ではほとんど変化せず、最終処分場内に存在する量のうち溶出する割合は少ないと推察された。

謝辞：本研究は、環境省の環境研究総合推進費(K2343)の支援により実施された。

参考文献

- 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)
- 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
- セメント固化灰中に含まれる多環芳香族炭化水素類の溶出機構：小瀬知洋，姉川彩，毛利紫乃，小野芳朗，環境化学会誌 20(6)，p511-521(2007)
- 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(2012)
- 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(2012)

【要旨】

廃棄物を用いたカラム溶出試験を行ったところ、炭素鎖の長い PFCs ほど最大溶出濃度から濃度が半減する L/S は大きく溶出率は低かった。また炭素鎖の短い PFCs では溶出初期に濃度減少率が大きく、その後徐々に濃度減少率は小さくなった。PFOA より炭素数の多い PFCs の溶出濃度は、最終処分場の一般的な維持管理年数の 20～30 年ではほとんど変化せず、埋立地の存在量のうち溶出する割合は少ないと推察された。

キーワード：有機フッ素化合物，PFOS，PFOA，浸出水