

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

課題番号3-1904

課題名「最終処分場からのPOPs及びその候補物質の浸出実態の把握手法及び
長期的な溶出予測手法の開発に関する研究」

(JPMEERF20193004)

令和元年度～令和3年度

Fate of Persistent Organic Pollutants and Candidate POPs Leaching from Landfills

〈研究代表機関〉

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所

〈研究分担機関〉

公益財団法人 ひょうご環境創造協会 兵庫県環境研究センター

公立大学法人 大阪市立大学

国立研究開発法人 国立環境研究所

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ．成果の概要」の図表番号は「0．通し番号」としております。なお、「Ⅱ．成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ．成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号．通し番号」としてしております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5－1. 成果の概要	
5－2. 環境政策等への貢献	
5－3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6－1. 査読付き論文	
6－2. 知的財産権	
6－3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II－1 最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明・・・20 （大阪府立環境農林水産総合研究所、兵庫県環境研究センター）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II－2 カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明・・・37 （大阪公立大学法人大阪市立大学）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II－3 長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルの構築・・・52 （国立研究開発法人 国立環境研究所）	
要旨	

1. 研究開発目的
2. 研究目標
3. 研究開発内容
4. 結果及び考察
5. 研究目標の達成状況
6. 引用文献

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細	73
Ⅳ. 英文Abstract	77

I. 成果の概要

課題名 3-1904 「最終処分場からのPOPs及びその候補物質の浸出実態の把握手法及び長期的な溶出予測手法の開発に関する研究」

課題代表者名 矢吹 芳教 （地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所 主任研究員）

重点課題 主：【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

副：【重点課題⑭】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

行政要請研究テーマ（行政ニーズ） 3-6「最終処分場におけるPOPs 及びその候補物質の浸出実態の把握手法及び長期的な溶出予測手法の開発」

研究実施期間 令和元年度～令和3年度

研究経費

89,289千円（合計額）

（令和元年度：31,999千円、令和2年度30,699千円、令和3年度：26,591千円）

研究体制

①サブテーマ1 最終処分場浸出水中のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明（代表機関名：地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所）

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主任研究員 矢吹 芳教

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主査 伊藤 耕二

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 研究員 伴野 有彩

公益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 主席研究員兼研究主幹 松村 千里

②サブテーマ2 カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明（代表機関名：公立大学法人 大阪市立大学大学）

公立大学法人 大阪市立大学大学院工学研究科都市系専攻 准教授 水谷 聡

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主査 伊藤 耕二

③サブテーマ3 最終処分場浸出水中のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明（代表機関名：国立研究開発法人 国立環境研究所）

国立研究開発法人 国立環境研究所 福島地域協働研究拠点 遠藤 和人

国立研究開発法人 国立環境研究所 資源循環領域 研究員 尾形 有香

研究協力機関

（サブテーマ1 協力者）

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 副主査 小野 純子

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 副主査 亀岡 寛史

公益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 主任研究員 羽賀 雄紀

公益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 研究員 梶 拓也

公益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 主任研究員 坂本 和暢

公益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 主任研究員 中越 章博

（サブテーマ1 分析法検証委託業者）

株式会社 日吉 技術部 次長 中村 昌文

株式会社 日吉 技術部 分析研究課 課長 中田 俊芳

本研究のキーワード 廃棄物処分場、浸出水、残留性有機塩素化合物 (POPs)、有機フッ素化合物 (PFASs)、ポリ塩化ナフタレン (PCNs)、浸出水処理過程、溶出挙動、モデル計算

1. はじめに（研究背景等）

我々の生活から排出される一般廃棄物の多くは、可燃ごみは焼却、粗大ごみ・不燃ごみは選別、圧縮及び破碎等の中間処理を受ける。一方で、産業廃棄物は、汚泥等は脱水、乾燥および焼却、廃プラスチックは破碎、廃油、廃酸および廃アルカリ物質は中和等の中間処理を受ける。これらの工程で処理された廃棄物のうち、再資源化されなかったものは、最終処分場に運ばれ埋め立てられる。廃棄物処分場は、廃棄物処理法が制定された1970年代の廃棄物の散乱を制御するための施設という位置付けだけではなく、廃棄物が含む（化学）物質の蓄積場所としての位置付けも担うようになっている。日本では、廃棄物は焼却、減容化、埋立てという流れで処理・処分されるが、海外では廃棄物を焼却せずに埋め立てる手法が中心となっている国もある。管理型最終処分場では、浸出水により公共用水域及び地下水を汚染しないよう遮水シートが敷かれ、集められた浸出水は水処理施設内で凝集沈殿、微生物分解、あるいは活性炭吸着等により処理された後、公共用水域あるいは下水処理場へ放流される。

化学物質は家具、電化製品などの種々の工業製品の材料として、あるいは農薬・肥料などの農業資材として、医薬品や洗剤などとして、利便性、食糧生産、衛生の様々な観点から我々の生活を支えている。一方で、化学物質の種類によっては、我々の健康あるいは生態系への影響が懸念されるものもあるため、それらを適切に管理、処理あるいは埋立を行い、さらに実態をモニタリングし把握する必要がある。

化学物質の中で、POPs（Persistent Organic Pollutants：残留性有機汚染物質）による環境汚染に対する国際的取組の枠組みとして、2001年5月に「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」（POPs条約。以下「条約」とする。）が採択され、2004年5月に発効された。POPsとは、ポリ塩化ビフェニル（PCB）やダイオキシン類に代表される環境中で分解を受けにくく長期間残留、食物連鎖により生体内に蓄積、揮発や沈着を繰り返して長距離を移動する性質を持つ有機汚染物質である。POPsの用途は農薬（除草剤及び殺虫剤等）、防腐剤、潤滑油、難燃剤、泡消火剤、溶剤等さまざまである。POPs条約により製造・使用・輸出入等の原則禁止、製造・使用することによって得られる便益（疾病の予防等）が大きい一部のPOPsについては原則制限、意図せずに生成するPOPsの削減、POPsを含む廃棄物の適正管理及び処理、これらの対策に関する国内実施計画の策定、POPsに関する調査研究・モニタリング等が求められている。最近では2019年にストックホルム条約第9回締約国会議でジコホルとPFOAが追加された。POPs条約でPOPsとして付属書に記載されている化学物質は、約30物質群であり、PFHxSとその塩及びPFHxS関連物質が追加候補として議論されている。

廃棄物処分場浸出水は、通常の水とくらべて有機物・塩分が高い。一例として、2019年以降に我々が廃棄物処分場5施設の10埋立区画から浸出水について延べ35試料を調査した廃棄物処分場の浸出水のpH、電気伝導率（EC）、全有機態炭素（TOC）等の一般的な水質項目の結果を表1に示す。当然ながら、浸出水の水質は、受け入れる廃棄物の種別、受け入れからの期間、処分場の構造等により異なると考えられるため、すべての浸出水に当てはまるわけではないが、一般的な浸出水の特徴として、pH、EC、TOC及びCOD等が高いことが確認できる。したがって、浸出水の化学物質モニタリングのためにはこれらの水質に適した分析法の開発を進める必要がある。また、分析法を構築したとしても広くモニタリング手法として社会実装されなければ十分とは言えない。そこで、すでに分析対象とされている他の規制物質との同時測定（例えばHCBdは1,4-ジオキサン及びVOCの同時測定、PCNsはダイオキシン類との同時測定など）が可能である、あるいは民間の分析機関や地環研であればすでに保持している可能性の高い汎用性のある分析機器を使用した分析法が求められる。

表 1 浸出水の水質

	最小値	最大値	中央値	平均値	n
Water temperature (°C)	16.3	36.3	27.5	27.2	35
pH	7.21	11.9	7.62	7.95	35
EC (mS/m)	155	4280	554	1010	35
DO (mg/L)	0.45	10.1	2.58	3.78	35
Turbidity (FTU)	0.0	314	17	41.2	35
SS (mg/L)	2.0	196	15	45.5	13
TOC (mg/L)	3.6	255	108	114	31
DOC (mg/L)	3.1	253	105	109	31
COD (mg/L)	10.2	226	120	105	31
BOD (mg/L)	2.3	102	44	43	31
DTN (mg/L)	1.63	183	30.5	69.1	31
DTP (mg/L)	<0.01	1.0	0.32	0.39	31

国内の廃棄物処分場浸出水の濃度実態については、DDT、HCH及びクロルデン等のPOPsを含む100以上の有機化学物質を11か所の処分場で調査した研究やダイオキシン類やPCBに関する研究を除けば、調査研究事例が限られている。有機フッ素化合物（PFASs）については、限られた府県の一般廃棄物処分場浸出水中のPFOA及びPFOSの平均濃度として約160及び約25 ng/Lであるとの報告があるが、全国的な調査は実施されていない。海外ではPFASsについては、廃棄物処分場浸出水を対象として、多くの研究成果が蓄積されている。例えば、Hamid et al. (2018)は総説の中で、地域的な傾向は見出すことはできないが、PFOAのようなペルフルオロカルボキシル酸（PFCA）の方がPFOSのようなペルフルオロカルボキシルスルホン酸（PFSA）よりもやや濃度が高いこと、各国で報告されている浸出水中のPFASsの濃度は数ng/L～数千ng/L程度である。また、炭素鎖7（C7）以下のPFASsの検出率が大きいことを考察しており、炭素鎖の短いPFASsは一般廃棄物から溶出しており、C8以上のPFASsよりも溶解度が大きく、KOCがより小さい事に関係しており、2000年以降、C4-C7の短炭素鎖PFASsの生産に移行してきたことも原因の一つとしている。PFOA類の濃度が、PFOS類よりも高い傾向は、日本の一般廃棄物処分場からの浸出水調査と同じ傾向となっている。また、Lang et al. (2017)によれば、米国の一般廃棄物処分場からの年間排出量としては、5:3 フッ素テロマーアルコール（5:3 FTCA（C8））が突出して高いことが報告されている。5:3 FTCA（C8）を測定した別の研究結果でも浸出水中のPFASsの中で当該濃度が最も高い結果となっており、数千ng/Lのオーダーである。5:3FTCAは、PFCA（C4～C6）のPFBAやPFPeA、PFHxAなどの前駆物質である6:2FTOH（C8）からの代謝物の一つである。さらに、米国において廃棄物処分場年代を10年で区分し、浸出水中のPFASs濃度と気候帯との関係についてもまとめられており、PFNA（C9）、8:2 FTCA（C10）、5:3FTCA（C8）、PFBS（C4）、MeFBSAA（C7）、MeFOSAA（C11）の6種類については10年以下の廃棄物処分場の浸出水濃度が有意に高いことが報告されている。気候帯としては湿潤気候でPFOA類の濃度が有意に高い傾向がある一方、処分場浸出水中で優勢となる5:3 FTCA（C8）は、有意差は無いものの、乾燥気候＞温帯気候＞湿潤気候の順となっている。このように、将来的にはPFASsの調査には前駆体や関連する代謝物（or関連代謝物）についても同時にモニタリングすることが必要であると考えられる。PFASsと比較して、HCBd、HBCD及びPCNsのようなPOPsは最終処分場浸出水を対象とした研究事例は、ノルウェーの廃棄物処分場浸出水においてHBCDが1.0～7.5 ng/Lで検出され、ポーランドの廃棄物処分場浸出水においてHCBdが8.0～64 ng/Lで検出されたとの報告があるものの極めて少なく、特にPCNsについては国内外ともに研究事例が見当たらない。かろうじて、スペインの地下水から総PCNsとして3～72900 ng/L検出され、この汚染源として不適正な埋立地（illegal landfill）からの漏出を推定している研究事例がある程度となっている。

PFASsの除去の研究としては、凝集、沈殿、ろ過、生物ろ過、オゾン酸化、促進酸化、紫外線照射、

UF/MF膜処理などのほとんどの水処理プロセスではPFASsの大幅な除去は期待できないこと、活性炭吸着、イオン交換、RO膜処理が有効である可能性が示唆されている。浸出水中のPFASsの処理については、活性炭処理での除去率が80%前後あるいはそれ以上となるなど有望視されており、PFASsを吸着した後の活性炭の熱処理中のPFASsの挙動についても報告されている。しかしながら、浸出水処理施設でのPFASs、PCNs等の処理実態は十分に把握されていない。

このように、特に最近POPsに追加された化学物質の廃棄物処分場浸出水中の濃度の実態把握及び処理過程の濃度変化については十分な知見が得られていないのが現状である。処分場から排出されるPOPs等のリスク管理のためには、まずは全国の処分場の浸出水の実態を広く把握し環境リスク評価を行うことが必要であるが、最終処分場浸出水に適用可能なPOPs等分析法は未構築の状況である。また、廃棄物処分場の長期的な管理の間には、安定化に伴う保有水質の変動や、地球温暖化に伴う気候変動に起因する豪雨等による非定常な内部貯留の増加により、POPs等の溶出率が増加する可能性も考えられる。このように、最終処分場浸出水中のPOPs等の分析法を構築し濃度実態を把握すること、POPs等の処分場における長期的な適正管理に資するための浸出水濃度予測式を構築することが求められている。

2. 研究開発目的

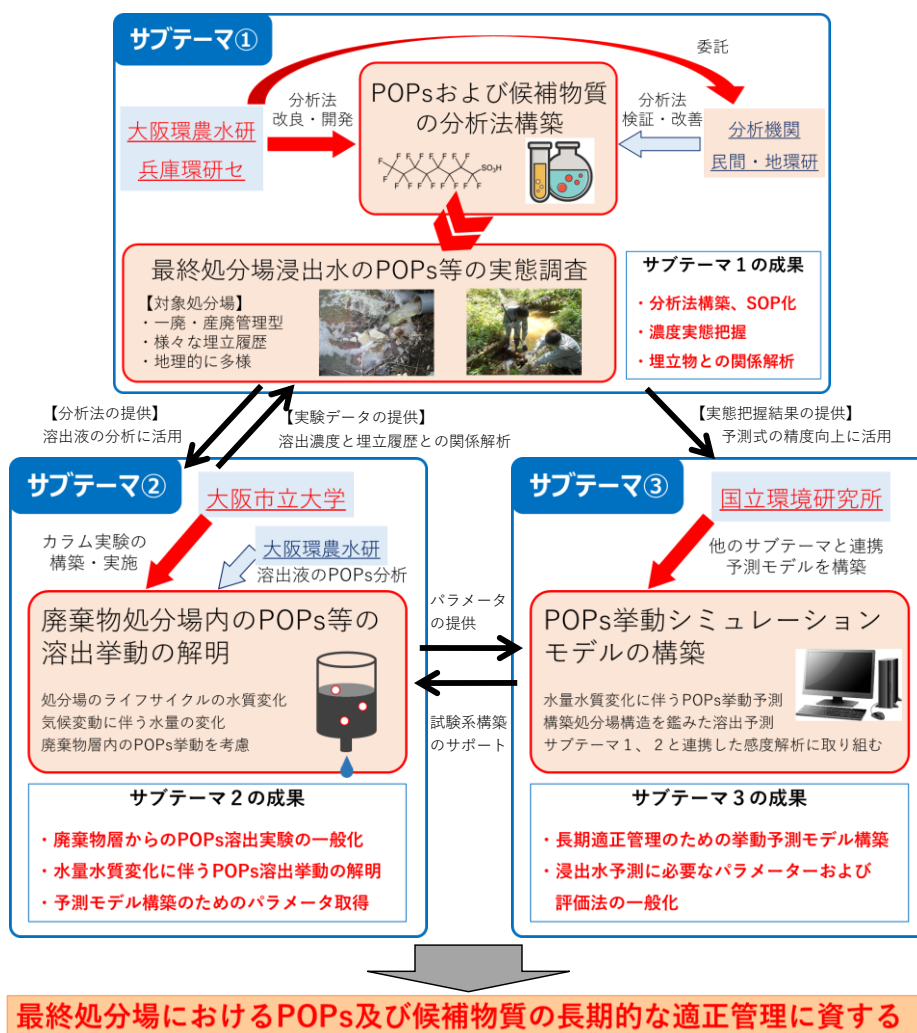
本研究では、日本国内各地の最終処分場の浸出水に含まれるPOPs及びその候補物質（以下、POPs等とする）の分析法を構築する。また、濃度実態及び廃棄物層内での挙動を解析することにより、管理基準等の策定にフィードバックする。さらに、POPs等に対して普遍性のある浸出水濃度の予測式の構築を行い、処分場におけるPOPs等の長期的な適正管理に資することを目的とする。重点的に取り組むPOPs等は、PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホルとする。PCNsのように国際的に研究が進んでおらず、本研究が先端的な研究になるものについては、海外への発信を意識して、有機フッ素系化合物(PFASs)のように国内での緊急性が求められるものについては、国内へのフィードバックを重点的に行う。サブテーマごとの目標は以下のとおり設定している。

- ・サブテーマ1「最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明」
- ・サブテーマ2「カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明」
- ・サブテーマ3「長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルの構築」

「最終処分場からのPOPs及びその候補物質の浸出実態の把握手法及び長期的な溶出予測手法の開発に関する研究」

【研究目的】

- ・日本国内各地の最終処分場の浸出水に含まれるPOPs等の分析法を構築し、濃度実態および廃棄物層内での挙動を解析する
- ・多くのPOPs等に対して普遍性のある浸出水濃度の予測式の構築を行い、処分場におけるPOPs等の長期的な適正管理に資する



3. 研究目標

全体目標	日本国内の各地の最終処分場におけるPOPs等の濃度実態および挙動の情報を取得し、そのデータを解析することにより、廃棄物の埋立構造に対応した普遍性のあるPOPs等の浸出水濃度予測モデルの構築を行い、POPs等の処分場における長期的な適正管理に資する。具体的には、国内処分場の濃度実態の把握、処理過程での消失、廃棄物層内外での挙動を解明し、管理基準等の検討にフィードバックする。重点的に取り組むPOPs等としては、PCN、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホルとする。 PCN等のように国際的に研究が進んでおらず、本研究が先端的な研究になるものについては、海外への発信を意識して、PFAS等のように国内での緊急性が求められるものについては、国内へのフィードバックを重点的に行う。 サブテーマ1では、最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法を構築し、これらを活用して浸出水のPOPs等の濃度実態を把握し、埋立廃棄物や処分場構造とPOPs等浸出実態との関係性を解析する。サブテーマ1の成果を踏まえて、サブテーマ2では、廃棄物のカラム実験及び既存の情報整理により廃棄物処分場内のPOPs等の溶出挙動を解明し、このデータをサブテーマ3に提供する。サブテーマ3では、サブテーマ1と2のデータを活用して、長期適正管理のためのPOPs等の濃度予測モデルの構築を行う。
------	---

サブテーマ1	最終処分場浸出水中のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明
サブテーマリーダー/所属機関	矢吹 芳教（地方独立行政法人大阪府立環境農林水産総合研究所 主任研究員）
目標	①PCNの廃棄物処分場の浸出水中濃度の把握、処理過程での消失、廃棄物層内外での動態については、国際的にも研究例がない。このため、これらの研究成果は、英文誌および国際学会で発表することにより海外に発信し、この分野での国際的に先導的な成果を上げる。最終的には国内の25か所の処分場において濃度実態を把握する。まずは5か所程度の処分場について、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。 ②PFASsについては、国内外でも研究例は多くあり、特に米国の研究が進んでいる。しかし、国内では、地理的にあるいは埋立物の面から広範囲の処分場において、浸出水中の濃度実態を明らかにしている例はないことから、PCNsと同じ調査地点で濃度実態および処理過程での濃度変動を明らかにする。また、前駆物質については国際的にも研究例が少ないことから、前駆物質であるテロマー類の濃度実態について分析法を確立して把握する。PFASsの分析手法についても、高濃度有機物含有試料においてもPFOA・PFOSの定量下限値5 ng/Lが達成できるよう前処理法を確立する。 ③HCBdの廃棄物処分場の浸出水中の濃度については、これまで国内外の研究例はほとんどなかったが、初年度の調査から浸出水からほとんど検出されなかった。この傾向を確認するために、PCNsと同じ地点において、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。

	④ジコホルについても過去の研究例から、浸出水から検出されない可能性が高いため、分析法を確立後、HCBdと同様の目標で調査する。 ⑤HCBdの廃棄物処分場の浸出水中の濃度については、これまで国内外の研究例はほとんどない。このため、PCNsと同じ地点において、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。
--	---

サブテーマ 2	カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明
サブテーマリーダー/所属機関	水谷 聡（公立大学法人大阪市立大学大学院 准教授）
目標	①カラム試験を実施するに当たり、カラムに充填する試料としてPOPsが含まれている試料を選定する必要がある。そこで、最終処分場に埋め立てられている廃棄物を選定し、研究対象となっているPOPs類が含有されていることを確認するとともに、含有されているレベルを把握する。 ②最終処分場においてPOPsが移動する原理としては、移流による移動と拡散による移動が考えられる。現場でのPOPsの溶出挙動を解明するためにも、またカラム試験の結果を解釈する上でも、POPsの溶出メカニズムを正しく把握することが重要である。そこで本年度は、拡散現象がどの程度寄与しているのかを把握する為に、廃棄物中でのPOPsの有効拡散係数（廃棄物との物理的遅延効果と化学的遅延効果を加味した拡散係数）を推定する。 ③移流現象によってPOPsが移動する時、どのような溶媒や因子によって溶出・移動が促進されるのかを明らかにする必要がある。そこで、文献調査等により溶出促進因子を把握するとともに、カラム試験に先立ち、異なる溶媒を用いたバッチ試験を行って最終処分場での移流現象を促進する因子を把握する。 ④以上を踏まえた上で、カラム試験を実施し、塩素数別の溶出係数などの情報を得て、サブテーマ 3 へ提供する。

サブテーマ 3	最終処分場浸出水中のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明
サブテーマリーダー/所属機関	遠藤 和人（国立研究開発法人国立環境研究所 福島支部 室長）
目標	①処分場におけるPOPs等の長期挙動を予測するためのシミュレーションモデルを構築するため、初年度はPFASsに着目した検討を実施し、長期挙動予測を行うための基礎的（科学的）な知見を整理する。また、既存のシミュレーションモデルで濃度予測を行い、改善点の抽出を行う。 ②シミュレーションモデルとして有限要素法による移流分散反応方程式による予測モデルの構築を実施し、マクロな視点で処分場をいくつかのコンパートメントに分けて計算する手法で、実処分場におけるモニタリング結果（サブ1 連携）との比較から適正モデルの構築を行う。引き続き、廃棄物処分場浸出水から検出されやすいと推察されるPCNについて長期挙動予測を行うための基礎的（科学的）な知見を整理する。同時に、焼却灰や汚泥、中間覆土、砕石に対するPFASsの吸着特性の把握を実施する。また、基礎的な移流分散反応方程式に吸着能等を考慮しつつ、溶出濃度境界の考え方についても整理する（サブ2 連携）。実サイトで

	の調査にも参画し、処分場構造を鑑みた溶出シミュレーションの計算方法について構築する。埋立時期・埋立廃棄物種・処分場構造に着目し、マクロな視点での浸透水の流れを評価できる考え方を明らかにする。具体的には、降雨浸透後の水量挙動とPOPs等、その他無機成分等の浸出水挙動を、カラム溶出試験結果と総合的に考えた上で、カラム試験での時定数モデルを活用する。今後、解析場を二次元、三次元に拡張して実処分場の構造等を反映させ実サイトのPOPs等の挙動予測を行う。
--	---

4. 研究開発内容

本研究では、日本国内各地の最終処分場の浸出水に含まれる残留性有機汚染物質（POPs）及びその候補物質（以下、POPs等とする）の分析法を構築すること、濃度実態及び廃棄物層内での挙動を解析することによりPOPs等に対して普遍性のある浸出水濃度の予測式の構築を行うことで、処分場におけるPOPs等の長期的な適正管理に資することを目的とした。本研究の目的を達成し、行政ニーズに貢献するため、以下の3つのサブテーマを設定した。廃棄物処理法の特別管理廃棄物への指定に向けた検討が行われているPOPs等（PCNs、PFOS、PFOA、ジコホル、HCBd、HBCD、PFHxS）を研究対象とした。

（1）サブテーマ1「最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明」

（2）サブテーマ2「カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明」

（3）サブテーマ3「長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルの構築」

各サブテーマの研究内容の概要を以下に示す。また調査した廃棄物処分場の一覧を表2に示した。

（1）サブテーマ1「最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明」

①POPsであるポリ塩化ナフタレン（PCNs）ペルフルオロオクタン酸（PFOA）、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、ジコホル、ヘキサクロロブタジエン（HCBd）およびヘキサブROMシクロドデカン（HBCD）について、最終処分場からの浸出実態調査に必要な分析法を構築するため、河川等の環境水と比較して有機物濃度、塩類濃度あるいはpHが高い廃棄物最終処分場浸出水に対応できるよう既存の分析法を改良した。分析法は、精度を重視しつつ既存の他の成分と同時分析可能な方法とした。また、大阪府・兵庫県・民間分析機関により同一試料のクロスチェック（Zスコア等で判断）を行い、分析法の汎用性を検証した。

②確立した分析法を用いて、全国の産業廃棄物及び一般廃棄物管理型埋立処分場の19埋立区画からの浸出水（あるいは浸透水）の濃度実態調査を明らかにした。

③調査した処分場のうち7か所については、浸出水処理過程でのPOPs等の消失を明らかにした。

（2）サブテーマ2「カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明」

①管理型最終処分場の主な埋立物である都市ごみ焼却灰に含まれるPCN、PFOA、PFOSおよびPFHxSについて含有量を測定し、実態を把握した。

②POPs等の中で世界的な知見が不足しているPCNに着目し、標準物質を添加した焼却灰を用いて拡散チューブ試験を行い、焼却灰中での拡散現象に支配されたPCNの移動速度を評価した。

③POPs等の溶出現象と溶出試験に関する既存の知見を整理した。また、POPs等の最終処分場廃棄物層内の溶出挙動を予測するにあたり、特にサブテーマ3との連携のため、予測モデル構築に必要なパラメータを入手できるようなカラム実験のあり方を検討する題材として、都市ごみ焼却飛灰に対して酸および有機物（キレート安定化薬剤、界面活性剤、フミン質）を含んだバッチ試験を行い、溶出現象に影響を与える因子を明らかにした。

（3）サブテーマ3「長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルの構築」

①文献レビューによって処分場からのPFASsの浸出挙動について知見を収集した。特に、炭素鎖の数、ならびに前駆物質の挙動に着目して調査した。また、PFOA、PFOSおよびPFHxSの固相への吸着能、溶出速度についても評価した。

②文献レビューから得られた溶出速度や、固相吸着パラメータを用いて一次元の簡易シミュレーションを実施し、炭素鎖が浸出濃度に及ぼす影響をまとめた。一次元であることから、処分場の形状等は考慮せず、単に飽和層を水平に流れることを想定した解析とした。

表2 調査した廃棄物処分場の概要

記号	処分場の種類	焼却残渣 の有無	埋立 開始年	採水 回数	水処理工程	水処理工程 の採水回数	埋立物
A-1	管理型産廃	○	2003	8回	原水→凝集沈殿→生物処理→活		がれき類、汚泥、燃え殻、鉱さい、廃プラ、木くず、
A-2	管理型産廃	○	2012	8回	性炭処理→RO膜処理→放流	4回	ガラス類など
A-3	管理型産廃	○	2016	8回			がれき類、汚泥、鉱さい、ガラス、ばいじんなど
B-1	一廃	○	2004	8回	原水→凝集沈殿→生物処理→凝 集沈殿(2回目)→活性炭処理(放	4回	一般廃棄物（焼却残さなど）
B-2	一廃	○	1974	8回	流)		
C	一廃	○	1993	8回	原水→生物処理→凝集沈殿→活 性炭処理(放流)	4回	一般廃棄物（焼却残さなど）
D-1	管理型産廃	○	1994	1回	-	-	
D-2	管理型産廃	○	2006	1回	原水→凝集沈殿→生物処理→凝 集沈殿(2回目)→活性炭処理→キ	1回	燃え殻、汚泥、廃プラ、木くず、ガラス類、鉱さい、 がれき、ばいじん、一般廃棄物など
D-3	管理型産廃	○	2011	1回	レート吸着処理(放流)		
D-4	管理型産廃	○	2018	1回			
E-1	安定型産廃	×	-	4回	-	-	安定型品目
E-2	安定型産廃	×	-	4回	-	-	
F-1	一廃	○	2003	1回	原水→凝集沈殿→生物処理→放 流	1回	一般廃棄物（家庭系不燃物、家庭系粗大物、焼却残 さ、事業系一般廃棄物など）
F-2	一廃	○	1979	1回	-	-	家庭系(可燃物、不燃物、粗大物)、事業系一般廃棄 物、焼却残渣、産業廃棄物(燃えがら、汚泥、木くず、 動植物性残渣、ガラスくずおよび陶磁器くず、建設廃 材、紙くず、繊維くず)
G-1	一廃	○	1995	1回	原水→生物処理→凝集沈殿・砂	1回	一般廃棄物（焼却残さなど）
G-2	一廃	○	2006	1回	ろ過→		
G-3	管理型産廃	×	2006	1回	原水→生物処理→活性炭処理→ 放流	1回	汚泥
H-1	産廃	○	-	1回	-	-	木くず、汚泥、焼却灰、廃プラなど
H-2	産廃	○	-	1回	-	-	

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

日本国内各地の最終処分場の浸出水中のPOPs等（PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホル）について、浸出水中に適用可能で汎用的な分析法を構築し、全国の廃棄物処分場の19埋立区画からの浸出水中のPOPs等の濃度実態を明らかにした。調査したPOPs等の中で、PCNs、PFOA、PFOSおよびPFHxSの検出率が高く、産廃処分場浸出水中の濃度が一廃処分場浸出水中の濃度よりも高い傾向であった。PCNsは低塩素の化合物の濃度が高く、高塩素の化合物の濃度は低かった。今回得られた浸出水中のPCNsに関する知見は国際的にも報告例が無く、新規性の高い結果となった。PFOA、PFOSおよびPFHxSは、PCNsと同様に産廃処分場浸出水中の濃度が一廃処分場浸出水中の濃度よりも高い傾向であった。日本国内の浸出水中のPFOA、PFOSおよびPFHxS濃度は海外の処分場と比較して一桁低い値であり、これは埋立前の中間処理の方法の違いによるものと推察された。浸出水処理施設において、PCNsは凝集沈殿および活性炭吸着処理で除去率が高く、PFOA、PFOSおよびPFHxSは活性炭吸着処理で除去率が高いことが明らかとなった。

新規POPsの中で、廃棄物処分場に大量に埋め立てられている焼却灰に含まれ、また既存の知見の少ないポリ塩素化ナフタレン（PCNs）を検討対象物質として研究を行った。国内の22施設、34種類の焼却残渣を採取しPCNsの含有量を測定した結果、焼却残渣中の全PCNs含有量の範囲は48～1,800,000 pg/gと5オーダーの幅があり、海外を含めた既存の報告値の範囲内であった。炉形式や採取年による明確な傾向は見られなかったが、ダイオキシン対策として採用されている加熱脱塩素化処理がPCNsのリスク低減に有効である事を確認した。拡散チューブ試験により焼却飛灰からの有効拡散係数を推定したところ、最大でも $2.3 \times 10^{-13} \sim 2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と考えられ、拡散による移動の影響は小さく、移流による影響が大きいことが示唆された。処分場内でのPCNsの溶出を促進する因子としてバッチ試験の結果からフミン酸にPCNs溶出促進効果があることを確認し、カラム実験の溶出溶媒として採用した。PCNsの溶出挙動を把握するカラム実験として、カラムはガラス製、溶出溶媒はフミン酸溶液、上向流で濾紙を使用せず、固液分離を行わない実験系を提案した。また実際にカラム実験を行うことで、フミン酸溶液と焼却灰中のCaなどの塩類との相互作用が溶出挙動に影響を与えること、1塩素化物は溶出しやすいが、フミン酸が存在することにより高塩素化物の溶出が促進されること、無機塩類と比較して溶出には非常に時間がかかること、全PCNsの溶出率は含有量の0.004～0.007%程度である事が示された。これらのカラム実験で得た溶出時定数（塩素数別の物質ごとの液固比に対する溶出率）はサブテーマ③に提供し、将来的な溶出量予測に活用した。

最終処分場におけるPOPs等の長期的な排出予測を実施するため、浸出実態、吸着特性や、挙動に及ぼす要因について知見を整理した結果、PFASsおよびPCNsの排出挙動は、固相の有機炭素含有量に加え、それぞれ炭素鎖および塩素数に大きな影響を受けることが推測された。PCNsについては、知見が極めて不足しているため、PCNs吸着試験を実施した。各種固相（カオリン、真砂土、赤土）に対する分配係数はPCNsの塩素数が増加するにつれて高くなる傾向がみられた。また、有機炭素含有量が高いほど、分配係数が高くなり、既報の疎水性有機化学物質と同様の吸着特性が示唆された。PFOA等のPFCAを対象にして、サブテーマ①により実測された管理型最終処分の浸出水濃度とシミュレーションによる予測解析を実施した結果、比較的広範な領域にPFOAのソースがあり、PFBAやPFHxSは一部のスポット的な埋立廃棄物が影響している可能性が計算された。また、サブテーマ②の結果を用いて実規模の覆蓋型一般廃棄物最終処分場浸出水中の濃度予測シミュレーションを実施した結果、底部遮水工上面に設置される保護土の吸着性能が将来的なPCNs排出に影響しており、かつ、PCNs吸着濃度を有する中間覆土の設置が有意であることがわかった。

分析法については浸出水や処理過程の濃度実態把握や規制の際のモニタリングに活用できる。地方環境研究所あるいは民間の分析機関であれば分析可能な方法であり、他の規制物質と同時に分析可能であることから、個別に分析するよりは少ない労力で多くの機関が短時間の検討で調査分析が可能となる。また、最終処分場内でのPOPs等の挙動や濃度シミュレーションの成果は、浸出水処理工程のPOPs等の低

減に関する成果と併せて、現在および将来的に備えておくべき処理の提案につながることから、最終処分場の長期的な適正管理に資するものである。

5－2．環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞

環境省の令和3年度POPs廃棄物の検定方法等策定業務において、本研究成果であるPFOA、PFOSおよびPFHxSの分析法構築に関する知見を分析法ガイドラインの作成に活用した（WGに検討委員として出席し、本研究で得られた精製・前処理に関する知見を活用した）。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞

環境省の定めるPFOA、PFOS（およびPFHxS）含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項の策定において、本研究成果が貢献した分析法WGの成果を統合して検討している。

5－3．研究目標の達成状況

本研究の研究目標の達成状況に係る、全体目標、達成状況、自己評価およびエビデンスを以下にまとめた。

全体目標 (再掲)	日本国内の各地の最終処分場におけるPOPs等の濃度実態および挙動の情報を取得し、そのデータを解析することにより、廃棄物の埋立構造に対応した普遍性のあるPOPs等の浸出水濃度予測モデルの構築を行い、POPs等の処分場における長期的な適正管理に資する。具体的には、<u>国内処分場の濃度実態の把握、処理過程での消失、廃棄物層内外での挙動を解明し①、管理基準等の検討にフィードバックする②</u>。重点的に取り組むPOPs等としては、<u>PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホル③</u>とする。 PCN等のように国際的に研究が進んでおらず、本研究が先端的な研究になるものについては、海外への発信を意識して、PFAS等のように国内での緊急性が求められるものについては、国内へのフィードバックを重点的に行う。 サブテーマ1では、<u>最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法を構築し、これらを活用して浸出水のPOPs等の濃度実態を把握し④、埋立廃棄物や処分場構造とPOPs等浸出実態との関係性を解析する⑤</u>。サブテーマ1の成果を踏まえて、サブテーマ2では、<u>廃棄物のカラム実験及び既存の情報整理により廃棄物処分場内のPOPs等の溶出挙動を解明し、このデータをサブテーマ3に提供する⑥</u>。サブテーマ3では、<u>サブテーマ1と2のデータを活用して、長期適正管理のためのPOPs等の濃度予測モデルの構築を行う⑦</u>。
達成状況	サブテーマ1では、PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、ジコホルおよびHBCDについて分析法を構築し、全国の廃棄物処分場において、19埋立区画からの浸出水中のPOPs等の濃度実態を明らかにした（図1、2）<u>【目標①③④に対応】</u>。また、処分場の埋立物・埋立年代とPCNs濃度との関係、あるいは埋立年代とPFCAsおよびPFSAsの変遷の関係についても示唆した（図3、4）<u>【目標⑤に対応】</u>。さらに、浸出水処理施設において、PCNsは凝集沈殿および活性炭吸着で除去率が高く、PFCAsおよびPFSAsは活性炭で除去率が高いことを明らかにした（図5、6）<u>【目標⑥に対応】</u>。分析法および濃度実態については、サブテーマ2および3へ共有した。 サブテーマ2では、新規POPsの代表として、ポリ塩素化ナフタレン（PCNs）に注目して検討を行った。PCNsの溶出因子としてフミン酸がある事を特定した<u>【目標①⑥に対応】</u>。また、焼却飛灰中での塩素数別のPCNsの有効拡散係数を推定し、絶対値としては不確実

	な要素もあるものの、拡散溶出が支配的ではないことを確認できた（表3）【目標①⑥に対応】。その上でカラム実験系を構築し、長期的な溶出挙動を把握した。さらに、蒸留水を溶媒とした場合とフミン酸を溶媒とした場合の溶出時定数（塩素数別の異性体に対して、各液固比における溶出率）を求め、サブテーマ3の長期予測モデルで活用できるように共有した（図7）【目標①⑥に対応】。 サブテーマ3では、目標として記した「POPs等の浸出水濃度の予測式の構築を行い、POPs等の処分場における長期的な適正管理に資すること」については一連の長期予測方法と留意点等を示すことができたが、予測手法の普遍性を証明するためにはより多くの処分場データ等が必要になると考えられる（図8、図9）【目標②⑦に対応】。テーマ間の連携については、サブテーマ1との連携は、PFCAsを対象にして実際の管理型最終処分場のデータと、数学モデルとのフィッティングを行うことで本研究の汎用性を示すことができたといえる（図8）。また、サブテーマ2との連携では、PCNsを対象にして、室内のカラム溶出試験結果から、実規模の覆蓋型一般廃棄物最終処分からの浸出水濃度予測を試みた（図9）。この濃度予測の普遍性を証明するにはいたっていないが、覆土の役割、保護土の吸着能の重要性など、処分場の維持管理において必要となる知見を示すことができた【目標②に対応】。
自己評価	サブテーマ1では、<u>目標を達成できた</u>と評価できる。<u>調査地点数はコロナ禍の移動制限もあり当初の計画よりも若干少なくなった</u>が、特色ある処分場を選択して調査できたと考えている。<u>PCNsについては、浸出水中の濃度実態の調査は皆無であったことから、本研究データは国際的にも新しい知見である。</u>これらに加えて、<u>前駆体や関連物質についても実態把握を実施しており、これは計画以上に達成した点</u>である。 サブテーマ2では、これまでの知見の少ないPCNsについて<u>拡散・溶出に関するパラメータを得ており、またそれに基づいてサブテーマ3で浸出水濃度予測にも活用されており、目標を達成できた</u>と評価できる。 サブテーマ3では、<u>1と2のデータを活用して、長期適正管理のためのPOPs等の濃度シミュレーションモデルの構築</u>を行っており、<u>目標を達成できた</u>と評価できる。 このように、<u>研究全体として目標を十分に達成した</u>と考えられる。特に国際的にも知見の少なかった浸出水中のPCNsや近年注目されているPFOA、PFOSおよびPFHxSの分析手法、濃度実態、処理工程での消長、濃度予測に関する成果が得られたことは特筆すべきことであると考えられる。これらの成果は国際誌にも掲載されており、国内外に向けて重要な知見の発信となったと考えられる。
エビデンス (達成状況 中の図表)	図1：浸出水中のPCNs濃度 塩素数の少ないPCNs > 塩素数の多いPCNs 産廃処分場 > 一般処分場 少 → 塩素数 → 多 PCN Homologues (pg/L) McCNs DiCCNs TriCCNs TeCCNs PeCCNs HxCNs HpCCNs OcCN 全地点の集計 $n = 67$ 産業廃棄物管理型 $n = 39$ 一般廃棄物管理型 $n = 28$

図2：浸出水中のPFASs濃度

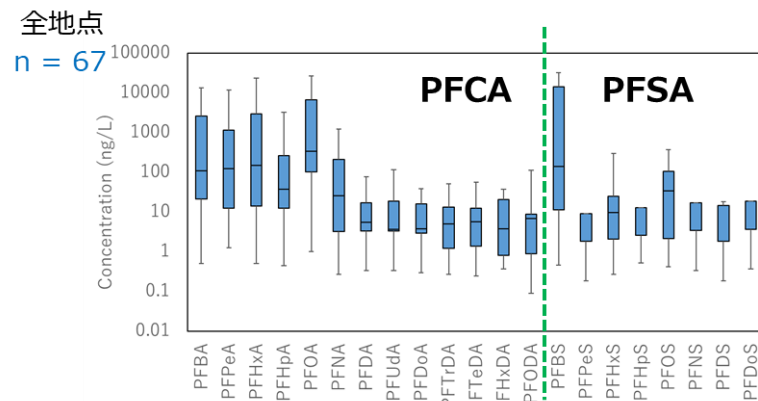


図3：埋立開始年および埋立物と浸出水中PCNs濃度との関係

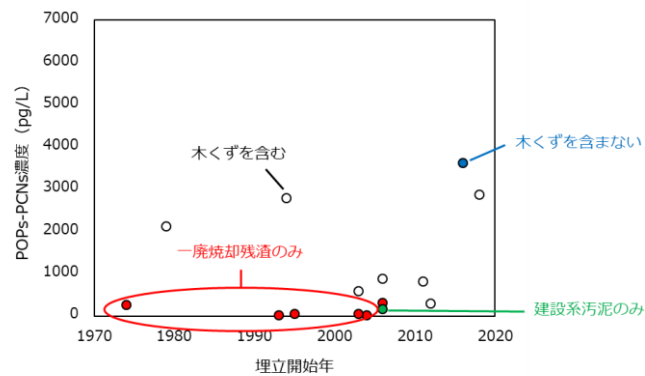


図4：埋立開始年とPFASsの組成との関係

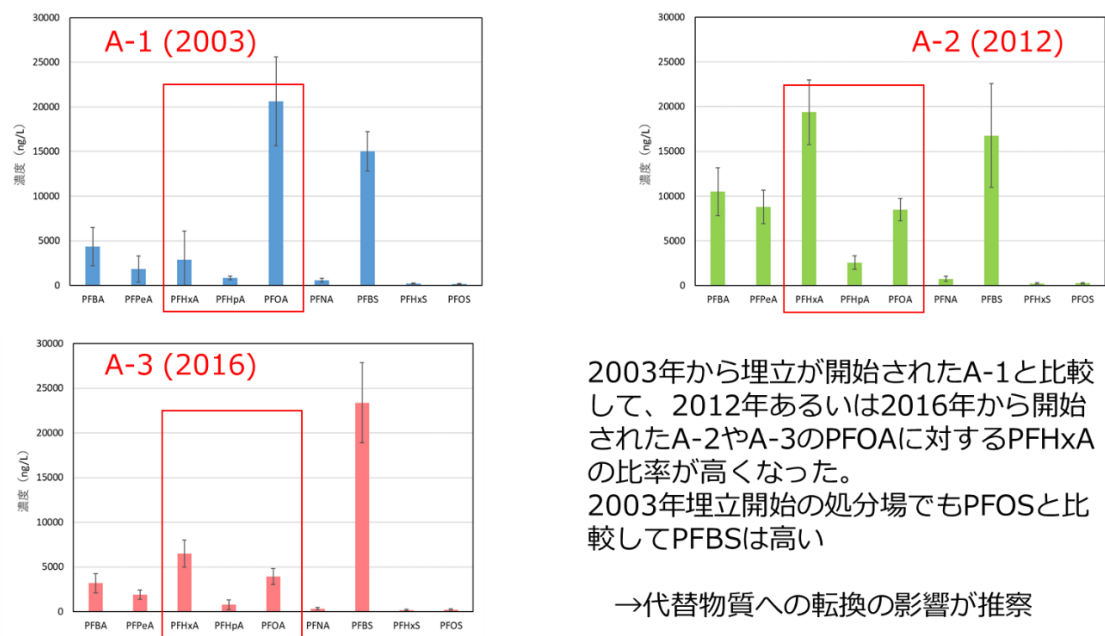


図5：浸出水処理過程におけるPCNsの消長

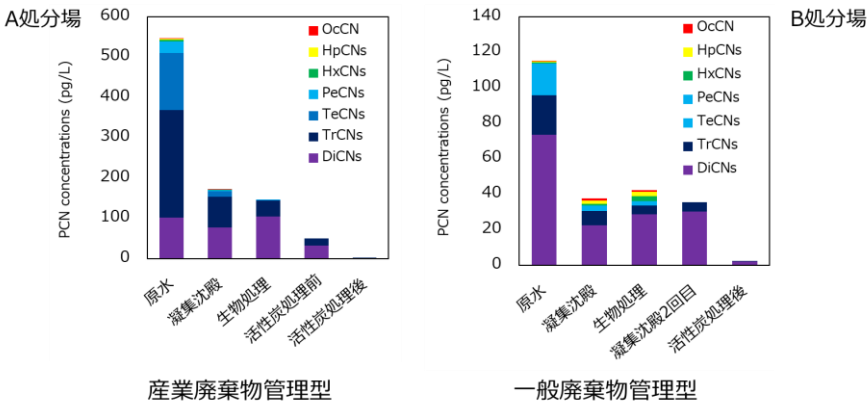


図6 浸出水処理過程におけるPFOAおよびPFOSの消長

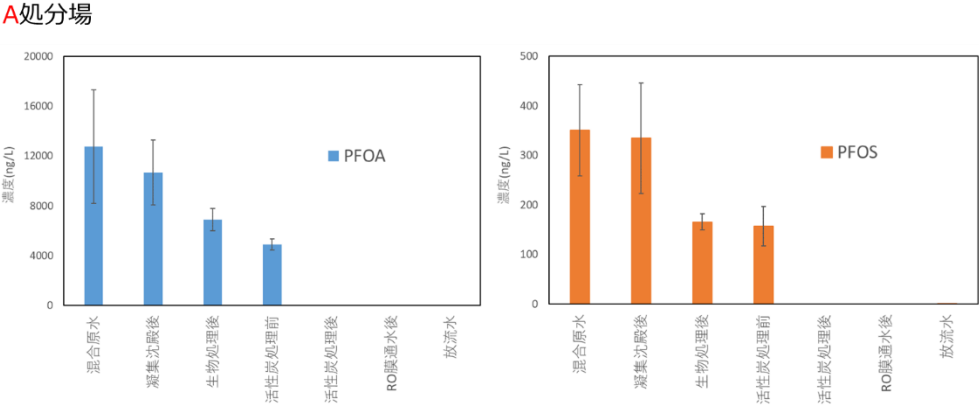


表3：焼却飛灰中のPCNsの pDe^{*1} （有効拡散係数の負の対数値）

塩素数	2	3	4	5	6	7	8
飛灰中の pDe	12.60	12.60	12.64	12.62	12.59	12.57	12.54

$*1 pDe = -\log (De)$ （有効拡散係数の負の対数値）

図7：飛灰試料からのPCNsと金属類の溶出挙動

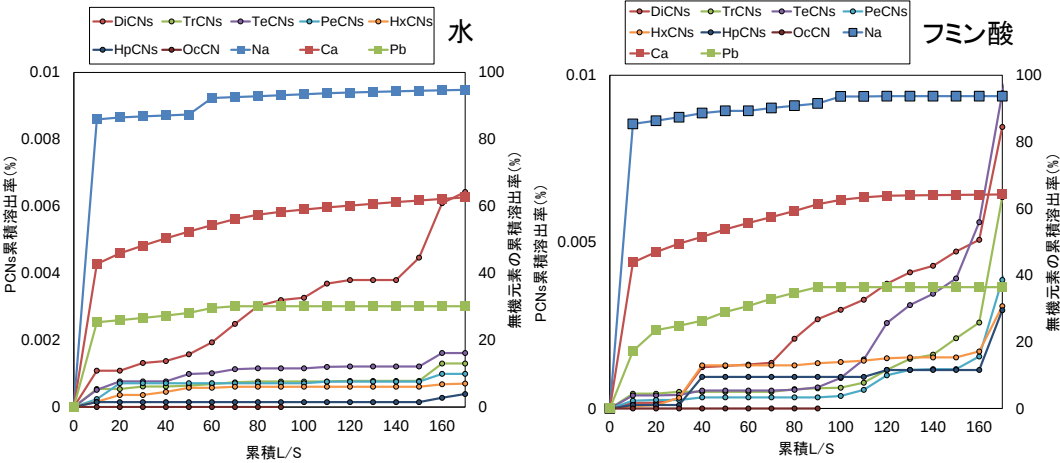


図8：実処分場において実測されたPFCAs濃度と計算結果の比較

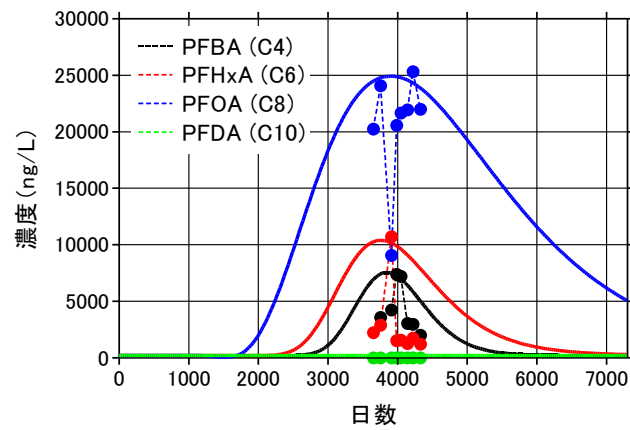
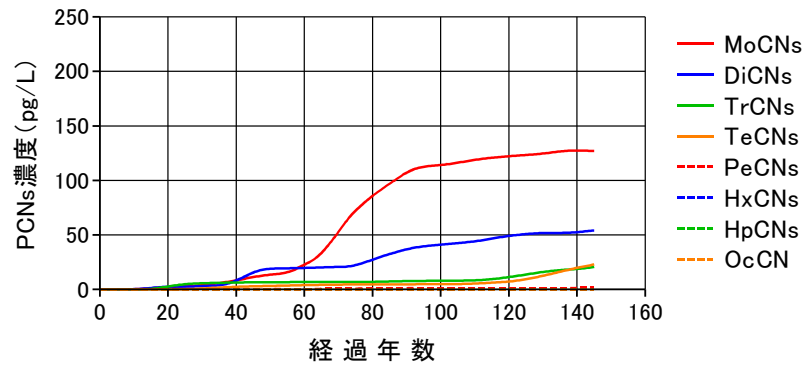


図9：「覆土あり」ケースにおける浸出水PCNs濃度の経時変化



6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

3 件

<主な査読付き論文>

- 1) Daifuku, T., Ito, K., Banno, A., Yabuki, Y.: J. Water Environ. Technol., 17(6), 448-457 (2019), “Isomer-Specific Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates by Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry.” (h-index: 7)
- 2) Ito K., Kameoka H., Ono J., Banno A., Yabuki Y.: J. Water Environ. Technol., 19(2), 85-95 (2021), “Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates and its Removal in Wastewater Treatment Processes.” (h-index: 7)
- 3) Kameoka, H., Ito, K., Ono, J., Banno, A., Matsumura, C., Haga, Y., Endo, K., Mizutani, S., Yabuki, Y.: J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 287-296 (2022), “Investigation of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids in leachates from industrial and municipal solid waste landfills, and their treated waters and effluents from their closest leachate treatment plants.” (h-index: 41, impact factor: 2.863)

6-2. 知的財産権

該当なし。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	5 件
その他誌上発表（査読なし）	1 件
口頭発表（学会等）	2 2 件
「国民との科学・技術対話」の実施	2 件
マスコミ等への公表・報道等	0 件
本研究に関連する受賞	1 件

7. 国際共同研究等の状況

該当なし。

8. 研究者略歴

研究代表者

矢吹 芳教

東京農工大学大学院農学研究科修了、大阪府立大学大学院生命環境科学研究科修了、
博士（応用生命科学）、
現在、（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所環境研究部 主任研究員

研究分担者

- 1) 松村 千里
鳥取大学大学院工学研究科修了、
現在、公益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 主席研究員兼研究主幹
- 2) 水谷 聡
京都大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、京都大学環境保全センター 助手、
現在、大阪市立大学大学院工学研究科 准教授
- 3) 遠藤 和人
京都大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、
現在、国立研究開発法人国立環境研究所福島支部 室長
- 4) 伊藤 耕二
神戸大学大学院総合人間科学研究科修了、
現在、（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所環境研究部 主査
- 5) 伴野 有彩
大阪府立大学生命環境科学部卒業、
現在、（地独）大阪府立環境農林水産総合研究所環境研究部 研究員

II. 成果の詳細

II-1 最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明

本研究では、日本国内各地の最終処分場（主に管理型処分場）の浸出水に含まれる残留性有機汚染物質（POPs）及びその候補物質（以下、POPs等とする）の分析法を構築する。また、濃度実態及び廃棄物サブテーマ1

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主任研究員 矢吹 芳教

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主査 伊藤 耕二

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 研究員 伴野 有彩

公益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 主席研究員兼研究主幹 松村 千里
（サブテーマ1 協力者）

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 副主査 小野 純子

地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 副主査 亀岡 寛史

公益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 主任研究員 羽賀 雄紀

公益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 研究員 梶 拓也

公益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 主任研究員 坂本 和暢

公益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 主任研究員 中越 章博

（サブテーマ1 分析法検証委託業者）

株式会社 日吉 技術部 次長 中村 昌文

株式会社 日吉 技術部 分析研究課 課長 中田 俊芳

【要旨】

日本国内各地の最終処分場の浸出水中のPOPs等（PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホル）について、分析法の構築、濃度実態の把握および浸出水処理過程でのPOPs等の消長の把握を目的とした。PFASsについては、その前駆物質も調査した。

PCN、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、ジコホルおよびHBCDについて浸出水に適用可能で、他の規制物質や類縁物質との同時分析が可能であり、かつ汎用的な装置で可能な分析法を構築した。これらの分析法を用いて全国の廃棄物処分場の19埋立区画からの浸出水中のPOPs等の濃度実態を明らかにした結果、PCNs、PFOA、PFOSおよびPFHxSの検出率が高かった。PCNsは低塩素の化合物の濃度が高く、高塩素の化合物の濃度は低かった。また、産廃処分場浸出水の濃度が一廃処分場浸出水の濃度よりも高い傾向であった。処分場の埋立開始年代と濃度との関係は見られず、木くずを含む処分場では濃度が高く焼却残渣のみの処分場では濃度が低い傾向が見られたものの、発生源の特定には至らなかった。今回得られた浸出水中のPCNsに関する知見は国際的にも報告例が無く、新規性の高い結果となった。PFOA、PFOSおよびPFHxSは、PCNsと同様に産廃処分場浸出水の濃度が一廃処分場浸出水の濃度よりも高い傾向であった。日本国内の浸出水中のPFOA、PFOSおよびPFHxS濃度は海外の処分場と比較して一桁低い値であり、これは埋立前の中間処理の方法の違いによるものと推察された。処分場の埋立開始年とPFOA、PFOSおよびPFHxS濃度の変遷は、規制による製造・使用の変遷が反映されていると推察された。6か所の浸出水について、年4回の調査を実施したが、PCNs、PFOA、PFOSおよびPFHxSについて明確な季節変動は見られなかった。さらに、浸出水処理施設において、PCNsは凝集沈殿および活性炭吸着処理で除去率が高く、PFOA、PFOSおよびPFHxSは活性炭吸着処理で除去率が高いことを明らかにした。

これらの成果の活用として、分析法については実態把握や規制の際のモニタリングに活用できる。地方環境研究所あるいは民間の分析機関であれば分析可能な方法であり、他の規制物質と同時に分析可能であることから、個別に分析するよりは少ない労力で多くの機関が短時間の検討で調査分析が可能となる。また、浸出水処理工程の除去程度については、現在および将来的に備えておくべき処理の提案につながると考えられる。

1. 研究開発目的

POPsは有害性・難分解性・蓄積性・長距離移動性が高く、人や野生生物へ有害な影響を及ぼす可能性が懸念されているため、その環境汚染対策は人類共通の課題である。2001年に「POPsに関するストックホルム条約」が採択され、現在までに本条約で指定された約30物質(群)のPOPs廃絶等に向けた国際的な取組がなされている。我が国においても、化審法及び農薬取締法によるPOPsの製造及び使用等の規制・廃棄物の無害化処理技術の開発・環境中の汚染実態調査等が行われてきた。その一方で、規制前に製造及び使用されて廃棄物となったPOPs廃棄物の多くは無害化されることなく最終処分場に埋め立てられており、POPsがその浸出水に含有された形で環境中に放出されることが懸念される。

サブテーマ1「最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明」では、日本国内各地の最終処分場の浸出水に含まれるPOPs等の分析法を構築すること、濃度実態及び廃棄物層内での挙動を解析すること、および浸出水処理過程でのPOPs等の消長を把握することを目的とした。対象とするPOPs等は、PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホルとし、PFASsについては、その前駆物質のモニタリングも試みた。

2. 研究目標（全体目標）

①PCNの廃棄物処分場の浸出水中濃度の把握、処理過程での消失、廃棄物層内外での動態については、国際的にも研究例がない。このため、これらの研究成果は、英文誌および国際学会で発表することにより海外に発信し、この分野での国際的に先導的な成果を上げる。最終的には国内の25か所の処分場において濃度実態を把握する。まずは5か所程度の処分場について、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。

②PFASsについては、国内外でも研究例は多くあり、特に米国の研究が進んでいる。しかし、国内では、地理的にあるいは埋立物の面から広範囲の処分場において、浸出水中の濃度実態を明らかにしている例はないことから、PCNsと同じ調査地点で濃度実態および処理過程での濃度変動を明らかにする。また、前駆物質については国際的にも研究例が少ないことから、前駆物質であるテロマー類の濃度実態について分析法を確立して把握する。PFASsの分析手法についても、高濃度有機物含有試料においてもPFOA・PFOSの定量下限値5 ng/Lが達成できるよう前処理法を確立する。

③HCBdの廃棄物処分場の浸出水中の濃度については、これまで国内外の研究例はほとんどなかったが、初年度の調査から浸出水からほとんど検出されなかった。この傾向を確認するために、PCNsと同じ地点において、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。

④ジコホルについても過去の研究例から、浸出水から検出されない可能性が高いため、分析法を確立後、HCBdと同様の目標で調査する。

⑤HBCDの廃棄物処分場の浸出水中の濃度については、これまで国内外の研究例はほとんどない。このため、PCNsと同じ地点において、浸出水濃度の季節変動、排水処理過程での濃度変動とその要因についても調査し明らかにする。

3. 研究開発内容

本研究では、（１）最終処分場からのPOPs等の浸出実態調査に必要な分析法について、既存の利用可能な手法を整理するとともに、河川等の環境水と比較して、高有機物濃度、高塩類濃度あるいは高pH浸出水に対応できるよう必要に応じて改良・開発し、最終処分場浸出水中でのPOPs等濃度を把握する手法を構築すること、（２）埋立廃棄物や最終処分場構造とPOPs等浸出実態との関係性を検証すること、（３）3年間で25か所程度の実態調査を行うとともに、全国的な普及・活用のため、成果を分析法および調査法マニュアルとして取りまとめること、（４）行政モニタリングへのフィードバックも考慮して、対象最終処分場のうち5か所程度の最終処分場では、季節変動も明らかにすること、（５）浸出水中から検出さ

れたPOPs等については、既存の処理施設の処理過程での減衰を確認することとしていた。

本研究では、（１）PCNs、PF0A、PF0S、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホルについて、有機物濃度、pHおよび塩分が高い特性を有する浸出水に適用可能な分析法として、他の規制物質と同時分析でき汎用性の高い機器を使用した方法を構築した。（２）産業廃棄物および一般廃棄物の種別、管理型および安定型の種別、埋立品目の特徴（汚泥・未焼却一廃）など様々な最終処分場で調査し関係を解析した。（３）全国の19埋立区画からの浸出水について採取し、（４）そのうち3か所の最終処分場（6地点の浸出水）については年4回の調査を実施した。さらに、（５）既存の浸出水処理施設の処理過程でのPOPs等の減衰を確認した。

4. 結果及び考察

4. 1. 分析法の構築

PCNs、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、HBCDおよびジコホルを対象に廃棄物最終処分場浸出水に適応した分析法を構築した。有機物濃度、pHおよび塩分が高い特性を有する浸出水へ適応させるため、有機物濃度が高く（TOC>200 mg/L）、塩類濃度が高く（EC>1000 mS/m）、pHが高い（pH>9）の特性を有する浸出水を用いることを分析法構築の基本とした。表1.1に分析法の概要を示した。また詳細な分析法は、マニュアルとして別途作成している。

表1.1 構築した分析法の概要

	既存法の改良	他物質分析法 に適合	備考
PCNs	-	○	・高分解能GC-MS ・ダイオキシン類と同時測定可能 ・ダイオキシン分析用GC-MSカラムでのRTを決定
PFOA、PFOS、PFHxS	○	-	・LC-MS/MS ・有機フッ素化合物（PFASs）として同時測定 ・高有機物試料でのメタノール洗浄を追加
HCBd	○	-	・P&T GC-MS ・1,4-ジオキサン、VOCと同時測定可能
ジコホル	○	-	・GCライナーにガラスウールがあると分解
HBCD	○	-	・LC-MS/MS ・高塩分試料のみ検討

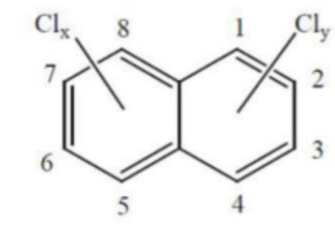
4. 1. 1. ポリ塩化ナフタレン（PCNs）

PCNs（表1.2）は塩素数が2以上のものがPOPsに指定され、過去にエンジンオイル添加剤やケーブル絶縁体等に使われてきた。また、燃焼副生成物として焼却灰中にも含まれており、最終処分場からの溶出が懸念される物質である。その構造はポリ塩化ビフェニル（PCB）やダイオキシンと類似することから、公定法であるJIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法を用いた同時分析法の開発を目指した。PCNsは異性体の溶出順序が明らかなULTRA-2あるいはその同等品のDB-5MSカラムでの測定事例が多く、ダイオキシン類分析用のSP-2331系のRtx-Dioxin2を使用した報告もある。一方、日本では近年、ダイオキシン類分析においてBPX-DXNとRh-12msカラムの組み合わせで測定を行うのが主流である。そこで、ダイオキシン類分析の技能試験に参加した90%以上の事業所で導入実績のあるRh-12msカラムでPCNsを分析できるように、入手可能で異性体比率の明らかなPCNs製品のHallowax1013、1014、1099

（AccuStandard, Inc.）、飛灰抽出試料およびPCNs標準溶液（Cambridge Isotope Laboratories, Inc.）を測定して1塩素化PCNを含む全75異性体のRh-12msカラムを用いた際の溶出順を確定させた。JIS K 0312は2020年の改訂により、従来の固相抽出、液液抽出に加えて最も簡便な手法である分散型固相吸着-凝集法が正式に採用されていることから、この抽出法を採用した。ソックスレー抽出後にダイオキシン類自動前処理装置を用いてダイオキシン類と同様の精製・分画処理を行う方法（図1.1）で、PCNsについても満足な回収率が得られることを確認している。ダイオキシン類、PCNsに対応するクリーンアップスパイクを添加して前処理を行い、最終溶液にシリンジスパイクを添加し、最終濃縮液をGC-高分解能質量分析計で測定（ダイオキシン類：BPX-DXN、Rh-12ms、PCNs：Rh-12ms）を行うことで、ダイオキシン類約230物質およびPCNs75物質を一つの試料水で分析することが可能となった（表1.3）。

この分析法を用いて同一試料を2機関で分析した結果、一部の分離ができていない同族体を除いてダイオキシン類の2重測定で認められている誤差（それぞれの物質において平均の30%以内）の範囲内であり、ダイオキシン類が分析可能な設備がある分析機関であれば分析可能な手法であると確認できた。

表1.2 PCNsの性質



X+Y	略称	溶解度 (μg/L)	Log Kow
1	Mono-CNs	924;2870	3.90-4.19
2	Di-CNs	137-862	4.19-4.88
3	Tr-CNs	16.7-65	5.12-5.59
4	Te-CNs	3.70-8.30	5.76-6.38
5	Pe-CNs	7.3	6.8(12358-Pe) -7.00(12346-Pe)
6	Hx-CNs	0.11*	7.50(123578-Hx) -7.70(123467-Hx)
7	Hp-CNs	0.04*	8.20
8	Oc-CN	0.08	6.42-8.50

* 推定値

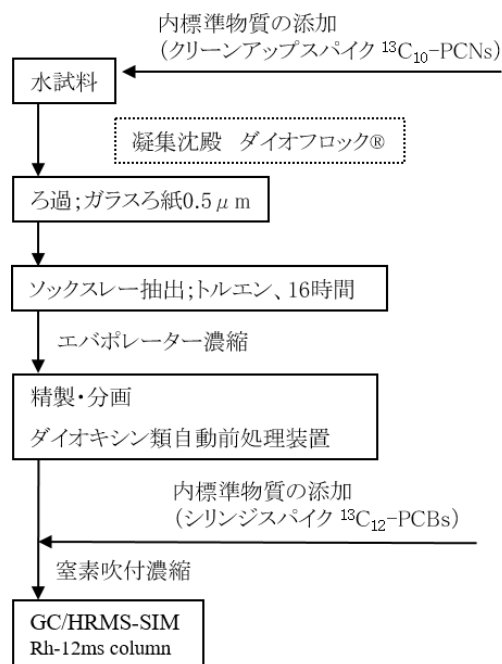


図1.1 PCNsの分析フロー

表1.3 PCNsのMDL、MQLおよび回収率

物質	IDL (pg)	IQL (pg)	MDL (pg/L)	MQL (pg/L)	回収率 (%)
1,5-DiCN	0.1	0.3	1	3	105
1,2,3-TrCN	0.08	0.26	1	4	102
1,2,3,4-TeCN	0.09	0.30	1	4	98
1,4,5,8-TeCN	0.1	0.4	4	12	95
2,3,6,7-TeCN	0.1	0.3	3	10	104
1,2,3,4,6-PeCN	0.05	0.18	0.7	2.4	95
1,2,3,5,7-PeCN	0.05	0.18	0.4	1.5	95
1,2,3,5,8-PeCN	0.08	0.26	2	8	92
1,2,3,4,6,7-HxCN	0.1	0.5	1	4	93
1,2,3,5,7,8-HxCN	0.1	0.4	2	7	90
1,2,4,5,7,8-HxCN	0.1	0.5	2	7	81
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	0.1	0.4	2	6	95
OcCN	0.1	0.5	2	8	92

4. 1. 2. 有機フッ素化合物 (PFASs)

PFASsは、1940年代以降、世界中の様々な産業で製造・使用されてきた。PFASには高分子と非高分子のタイプがある。非高分子PFASは、パーフルオロアルキル酸 (PFAA)、PFAA前駆体、およびその他のPFASsに細分化される。最もよく知られているPFAAsは、パーフルオロアルキルカルボン酸 (PFCA)とパーフルオロアルキルスルホン酸 (PFSA)であり、PFCAの代表的な化合物はペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、PFSAの代表的な化合物はペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)である。

1985年から2002年までのPFOSとその塩、およびPFOS関連化合物の推定世界総生産量は約13670 tであった。一方、PFOAとその塩、およびPFOA関連化合物の推定総生産量は、1951年から2004年までで3600-5700 tであった。PFOAとPFOSは、化学的安定性、疎水性、撥油性が極めて高いことから、主に半導体用反射防止剤・レジスト、金属メッキのミスト防止剤、泡消火薬剤、繊維および食品包装紙などに使用されてきた。しかし、PFOSは、その毒性、残留性、生物蓄積性、長距離輸送性から、2009年にPOPs条約の付属書B (制限)に指定された。また、PFOAも同様の理由で2019年に付属書A (廃絶)に指定された。さらに、PFSAの一種であるパーフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)もPOPsへの追加候補として議論されている。

このような背景から、これらの化学物質に対する規制が世界的に進んでいる。米国では、EPAがPFOAおよびPFOSの飲用水の生涯健康勧告値を70 ng/Lと発表した。日本では、1979年にPFOSが化審法第一種特

定化学物質に指定され、製造や製品への使用が禁止されている。PFOA も化審法第一種特定化学物質に指定されることが検討されている。近年、日本では、飲料水および環境水についてPFOAおよびPFOSを合わせた暫定目標値（50 ng/L）が設定された。このように現在では規制が進みPFOAあるいはPFOSを含む製品の流通は著しく制限されているものの、これらを含む製品は規制以前から多く製造・使用されており、一部は廃棄物として最終処分場へ埋め立てられている。そのため、最終処分場浸出水を経由して環境への排出が懸念されており、現状の把握のために浸出水中のPFOAおよびPFOS等の濃度をモニタリングする必要がある。

環境試料中のPFCAsとPFSAの濃度は、さまざまな国で調査されており、各国の表流水中のPFOAとPFOSの濃度は1～10 ng/Lであると報告されている。日本では、2018年の全国モニタリング調査において、環境水中のPFOAおよびPFOSの平均濃度は、それぞれ0.31および1.1 ng/Lであった。一方、埋立地浸出水中のPFCA、PFSA濃度については、環境水中と比較して研究が少ない。日本では、千葉県内の一般廃棄物埋立処分場（MSWLs）において、浸出水中のPFOAおよびPFOSの平均濃度がそれぞれ約25および約160 ng/Lであったことが報告されている。海外の最終処分場では、浸出水中のPFCAとPFSAの濃度は、MSWLで1～1000 ng/Lと報告されている。これらの報告によると、PFCA の濃度は PFSA の濃度よりも高い傾向にあり、短鎖（C4-C7）の PFCA および PFSA の濃度は長鎖（ $\geq$ C7）の PFCA および PFSA の濃度よりも高い。このように、一般廃棄物最終処分場浸出水中のPFCAsおよびPFSA濃度は徐々に明らかになりつつあるが、産業廃棄物最終処分場（IWLs）の浸出水中の濃度は調査事例が少なく明らかになっていない。

PFOAおよびPFOSの除去に関する研究では、凝集沈殿、ろ過、生物ろ過、紫外線照射、低圧膜などの技術と比較して、活性炭吸着およびRO膜処理が環境水、排水、あるいはMSWLの浸出水処理工程で有効であることが示されている。これらの研究は、室内実験によるものであり、実際の廃棄物最終処分場浸出水処理施設における各工程でのPFCAsおよびPFSAの除去率は明らかとなっていない。

PFCAおよびPFSA分析のフロー図を図1.2に、測定対象化合物とMDLおよびMQLを表1.4に示した。分析に用いた実験器具は、器具からの汚染を防止するために使用前にメタノールで洗浄した。有機物等の夾雑物を多く含む浸出水は、分析が阻害され回収率が低下するため1～100 mLの範囲で試料量を調節し、超純水を加えて100 mLに調製した試料を分析に供した。この試料水にサロゲート混合物（表1.5）を5 ng添加した。浮遊物が多い場合はろ過し、ろ紙をメタノールで超音波抽出し、抽出液を濃縮して試料水に添加した。この工程を3回繰り返した。その後、ギ酸を加えてサンプルをpH3～4に調整した。これらの試料をあらかじめ0.1%アンモニア メタノール10 mL、メタノール10 mL、超純水20 mLで洗浄したOasis WAX、Oasis WAX for PFAS analysisカートリッジ（Waters, Milford, USA）またはPresep PFC-IIカートリッジ（富士フイルム和光純薬株式会社、東京）に通水した。試料を通過させた後、これらのカートリッジを超純水10 mLおよびメタノール20 mLで洗浄した。次に、これらを0.1%アンモニア メタノールで抽出した。これらの抽出液をN₂ガス雰囲気下で濃縮後、メタノールで1 mLに定容した。最終溶液にシリンジスパイク（1 ng ¹³C₈-PFOA）を加え、液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）でPFASsを定量した。

構築した分析法を用いて同一試料を3機関で分析した結果、PFOA、PFOS、PFHxSなど検出された物質についてzスコアが3未満となり、LC-MS/MSを有しており固相抽出カラムを用いた前処理が実施できる施設であれば分析可能であると推察された。一方で、有機物濃度が高い浸出水では、特に炭素鎖数の少ない化合物の回収率が低下する傾向があり、分析法の感度を高めるためにはこの課題を解決する必要があることが明らかとなった。

テロマー類（FT-OHs）などの前駆物質は、試料300 mLを用いて10%酢酸エチル/*tert*-ブチルメチルエーテル溶液を30 mLで液液抽出を行った。この操作を3回繰り返し、有機層を合わせて無水硫酸ナトリウムで脱水させた後、窒素気流下で約1 mLまで濃縮した。濃縮液をENVI-Carb-II/PSAカートリッジ（Supelco社製）に負荷し、50%酢酸エチル/ジクロロメタン溶液10 mLで溶出させた。溶出液を窒素気流下で約1 mLまで濃縮した。最終溶液をGC/MSで測定することによりFT-OHsを定量した。

表1.4 測定対象PFASsのMDLおよびMQL

	MDL (ng/L)	MQL (ng/L)
PFBA	2.5	8.2
PFPeA	1.5	5.0
PFHxA	1.7	5.7
PFHpA	2.2	7.5
PFOA	1.0	3.4
PFNA	1.4	4.5
PFDA	3.4	11
PFUdA	3.6	12
PFDoA	3.3	11
PFTTrDA	2.7	9.0
PFTeDA	2.5	8.3
PFHxDA	4.1	14
PFODA	6.9	23
PFBS	2.7	9.1
PFPeS	1.8	6.1
PFHxS	1.3	4.5
PFHpS	2.6	8.6
PFOS	2.1	7.1
PFNS	3.4	11
PFDS	3.0	9.9
PFDoS	3.7	12

表1.5 PFCAおよびPFSA分析に用いたサロゲート

$^{13}\text{C}_4$ -PFBA	Perfluorobutanoic acid
$^{13}\text{C}_5$ -PFPeA	Perfluoropentanoic acid
$^{13}\text{C}_5$ -PFHxA	Perfluorohexanoic acid
$^{13}\text{C}_4$ -PFHpA	Perfluoroheptanoic acid
$^{13}\text{C}_8$ -PFOA	Perfluorooctanoic acid
$^{13}\text{C}_9$ -PFNA	Perfluorononanoic acid
$^{13}\text{C}_{10}$ -PFDA	Perfluorodecanoic acid
$^{13}\text{C}_{11}$ -PFUdA	Perfluoroundecanoic acid
$^{13}\text{C}_2$ -PFDoA	Perfluorododecanoic acid
$^{13}\text{C}_2$ -PFTeDA	Perfluorotetradecanoic acid
$^{13}\text{C}_3$ -PFBS	Perfluorobutanesulfonic acid
$^{13}\text{C}_3$ -PFHxS	Perfluorohexanesulfonic acid
$^{13}\text{C}_8$ -PFOS	Perfluorooctanesulfonic acid

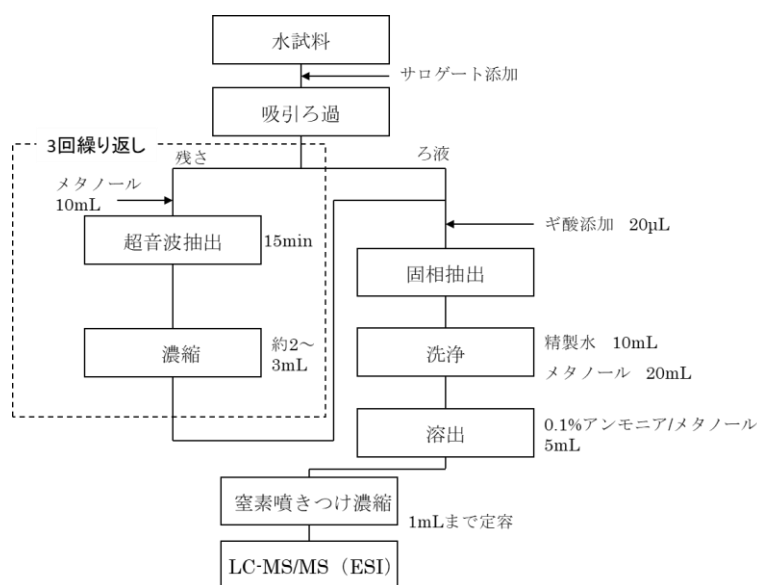


図1.2 PFCAおよびPFSAの一斉分析のフロー図

【PFCAおよびPFSA分析の前処理法の検討】

PFCAおよびPFSAの分析には陰イオン交換系の固相抽出カートリッジを使用することが多いが、特に産業廃棄物最終処分場浸出水は有機物濃度が高いなど、分析を妨害する成分が多く含まれており、定量下限値が高くなるという問題点が指摘されている。そのため、現状の分析法では試料の性状（有機物および塩分含有量の多さ）によっては夾雑成分の影響で数十ng/Lオーダーの定量下限値の達成が困難である。そこで、PFCAおよびPFSAの分析に使用する固相抽出カートリッジによる夾雑成分除去特性について、Presep PFC-II（富士フイルム和光純薬製、東京）、Oasis WAXおよびOasis WAX for PFAS analysis（Waters, Milford, USA）の3種類の弱陰イオン交換系の固相抽出カートリッジで比較した。

産業廃棄物管理型最終処分場の浸出水を検討に使用した。この浸出水のTOC、COD及びBODは、それぞれ200 mg/L、160 mg/L及び70 mg/Lであり、茶褐色を呈している。TOCの約50%を腐植物質が占めていることをSupelite DAX-8による分画により確認している。

浸出水各1 mL、10 mL及び100 mLに超純水を加えて合計100 mL（各n=3）とした試料を吸引ろ過した。ろ紙はメタノールを加えて超音波抽出を15分行った。この操作を3回繰り返す、2~3 mLに濃縮後、ろ液と混合させてギ酸でpH3~4程度に調整した。pHを調整した試料を各固相抽出カートリッジに10 mL/minで通水させ、その後、固相抽出カートリッジを超純水10 mL、メタノール20 mLで洗浄した。洗浄後、0.1%アンモニア/メタノール5 mLで溶出させた。窒素吹付により濃縮後、メタノールで1 mLに定容した。

各固相抽出カートリッジによる夾雑成分の低減効果を、カートリッジ処理溶液の着色の状況から評価した。また、それぞれの固相抽出カートリッジにより得られた最終溶液にサロゲート5 ngを添加し、LC-MS/MSで定量し、回収率を求めることにより浸出水由来の夾雑物の分析への影響を評価した。

最終処分場浸出水1 mL、10 mL及び100 mLをPFC-Ⅱ、WAX及びWAX for PFASの各固相カートリッジを使用して前処理を行うと、WAX for PFAS<WAX<PFC-Ⅱの順に最終溶出液中の色素成分が濃くなった。浸出水100 mLをPFC-Ⅱ及びWAXで前処理すると、最終溶出液は茶褐色に呈色していたが、WAX for PFASではほぼ無色透明になることが確認された（図1.3）。色素成分除去の観点からはWAX for PFASが有効であることが示唆された。

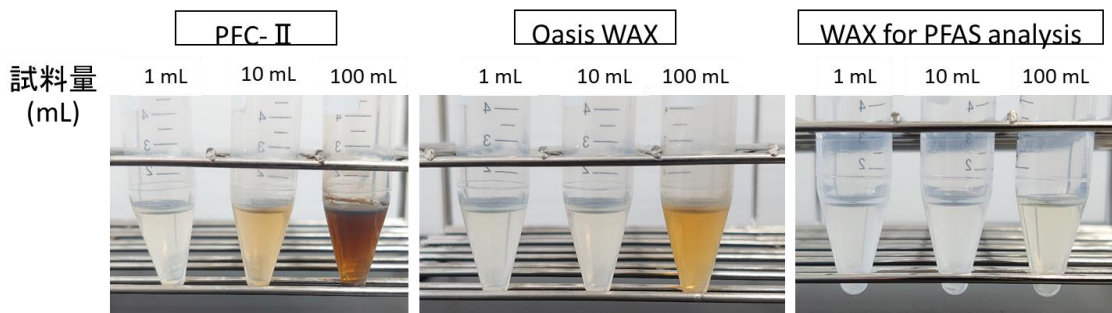


図1.3 各固相抽出カートリッジによる夾雑成分（色素）除去

各固相抽出カートリッジを用いた前処理の最終溶出液にサロゲートを添加し、回収率を求めた結果、PFC-Ⅱでは試料量1 mL及び10 mLにおいて、すべてのサロゲートの回収率が約90%であり、試料由来のマトリックスの影響は確認されなかった（表1.6）。試料量100 mLをPFC-Ⅱで前処理した最終溶出液は呈色が強かったため、液中の着色成分の分析装置への負荷を考慮して、測定を実施しなかった。一方、WAXは試料量1 mL及び10 mLですべてのサロゲートの回収率も約90%であり、夾雑物の分析値への影響が小さかったが、試料量を100 mLにすると炭素数の少ないPFBAの回収率が約40%に低下した（表1.7）。WAX for PFASでは試料量1 mL、10 mL及び100 mLにおいて各サロゲートの回収率が約90%であった（表1.8）。炭素数の少ないPFBA及びPFBSの回収率は、試料量100 mLで約70%と他のPFASsに比べて低い回収率であったものの、WAXやPFC-Ⅱと比較して、良好な値が得られた。これらの結果から、浸出水の試料量が1 mL及び10 mLの場合にはPFC-Ⅱ、WAX及びWAX for PFASのいずれの固相抽出カートリッジにおいても浸出水由来の夾雑物による顕著な影響はみられなかった。一方、試料量を100 mLに増やすと炭素数の少ないPFCAおよびPFSAで浸出水由来の夾雑物の影響を受けることが明らかとなった。

浸出水中の夾雑成分の影響を低減させるため、白井らの方法¹⁾を参考に活性炭カラムによるクリーンアップ方法を追加検討（図1.4）したところ、一部の同族体を除いて回収率が改善することが確認できた。また、通水試料のpH3、5、7、9において回収試験も行ったところ、pH7、9において炭素鎖が短い同族体（PFBAなど）を中心に回収率が低下することを確認した。また、塩濃度が高い場合は回収率が低下することが懸念されているが、海水試料であっても200 mLまでは回収率が低下しないことを確認していることから、浸出水の塩分であれば分析上の問題はないと推察された。

表1.6 サロゲートの回収率（Presep PFC-Ⅱ）

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値
¹³ C ₄ -PFBA	89%	94%	96%	93%	89%	84%	89%	87%
¹³ C ₉ -PFPeA	89%	89%	89%	89%	88%	90%	92%	90%
¹³ C ₉ -PFHxA	86%	87%	87%	87%	90%	86%	86%	88%
¹³ C ₄ -PFHpA	90%	91%	85%	89%	92%	89%	90%	90%
¹³ C ₈ -PFOA	86%	81%	87%	85%	93%	86%	92%	90%
¹³ C ₉ -PFNA	88%	89%	89%	88%	94%	83%	95%	91%
¹³ C ₆ -PFDA	87%	90%	87%	88%	96%	89%	91%	92%
¹³ C ₇ -PFUdA	95%	91%	91%	92%	96%	90%	98%	94%
¹³ C ₂ -PFDoA	89%	86%	83%	86%	91%	84%	93%	89%
¹³ C ₂ -PFTeDA	86%	91%	89%	89%	96%	84%	85%	88%
¹³ C ₃ -PFBS	82%	90%	81%	84%	87%	101%	98%	95%
¹³ C ₃ -PFHxS	87%	87%	88%	88%	97%	95%	94%	95%
¹³ C ₈ -PFOS	85%	90%	83%	86%	93%	87%	90%	90%

表1.7 サロゲートの回収率 (Oasis WAX)

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値	100 mL ①	100 mL ②	100 mL ③	平均値
¹³ C ₄ -PFBA	96%	91%	93%	94%	88%	91%	86%	88%	40%	44%	45%	43%
¹³ C ₅ -PFPeA	93%	95%	91%	93%	94%	101%	94%	96%	68%	73%	82%	75%
¹³ C ₅ -PFHxA	98%	95%	101%	98%	94%	97%	92%	95%	74%	71%	79%	75%
¹³ C ₄ -PFHpA	93%	96%	95%	95%	92%	99%	93%	95%	85%	88%	94%	89%
¹³ C ₈ -PFOA	97%	94%	95%	96%	94%	95%	95%	95%	78%	85%	92%	85%
¹³ C ₉ -PFNA	94%	96%	100%	97%	96%	94%	100%	96%	95%	95%	100%	97%
¹³ C ₆ -PFDA	96%	97%	100%	97%	96%	106%	95%	99%	88%	97%	104%	96%
¹³ C ₇ -PFUDa	98%	91%	97%	95%	92%	97%	104%	97%	90%	103%	98%	97%
¹³ C ₂ -PFDoA	100%	98%	98%	99%	88%	105%	94%	96%	92%	103%	109%	101%
¹³ C ₂ -PFTeDA	98%	93%	98%	96%	89%	99%	96%	95%	82%	96%	102%	93%
¹³ C ₃ -PFBS	85%	91%	95%	90%	85%	89%	94%	89%	79%	81%	91%	84%
¹³ C ₃ -PFHxS	88%	90%	91%	90%	102%	97%	93%	97%	87%	98%	106%	97%
¹³ C ₈ -PFOS	91%	93%	99%	94%	99%	104%	95%	99%	104%	103%	108%	105%

表1.8 サロゲートの回収率 (Oasis WAX for PFAS analysis)

試料量	1 mL ①	1 mL ②	1 mL ③	平均値	10 mL ①	10 mL ②	10 mL ③	平均値	100 mL ①	100 mL ②	100 mL ③	平均値
¹³ C ₄ -PFBA	86%	83%	91%	87%	91%	89%	91%	90%	75%	73%	78%	76%
¹³ C ₅ -PFPeA	87%	89%	91%	89%	94%	94%	87%	92%	87%	96%	99%	94%
¹³ C ₅ -PFHxA	86%	86%	90%	87%	92%	89%	87%	89%	78%	73%	85%	79%
¹³ C ₄ -PFHpA	85%	88%	83%	85%	90%	90%	87%	89%	92%	94%	100%	95%
¹³ C ₈ -PFOA	85%	84%	87%	86%	92%	89%	85%	89%	82%	83%	92%	85%
¹³ C ₉ -PFNA	89%	91%	91%	90%	95%	90%	88%	91%	82%	87%	96%	89%
¹³ C ₆ -PFDA	94%	91%	97%	94%	87%	92%	89%	89%	86%	90%	101%	92%
¹³ C ₇ -PFUDa	112%	107%	112%	110%	98%	94%	85%	92%	85%	89%	93%	89%
¹³ C ₂ -PFDoA	91%	94%	96%	94%	95%	89%	85%	90%	80%	87%	94%	87%
¹³ C ₂ -PFTeDA	100%	92%	102%	98%	95%	95%	93%	94%	87%	95%	102%	95%
¹³ C ₃ -PFBS	80%	84%	95%	86%	83%	87%	86%	85%	59%	73%	80%	71%
¹³ C ₃ -PFHxS	87%	85%	91%	88%	89%	91%	86%	89%	84%	89%	99%	91%
¹³ C ₈ -PFOS	85%	86%	93%	88%	90%	93%	91%	91%	84%	90%	96%	90%

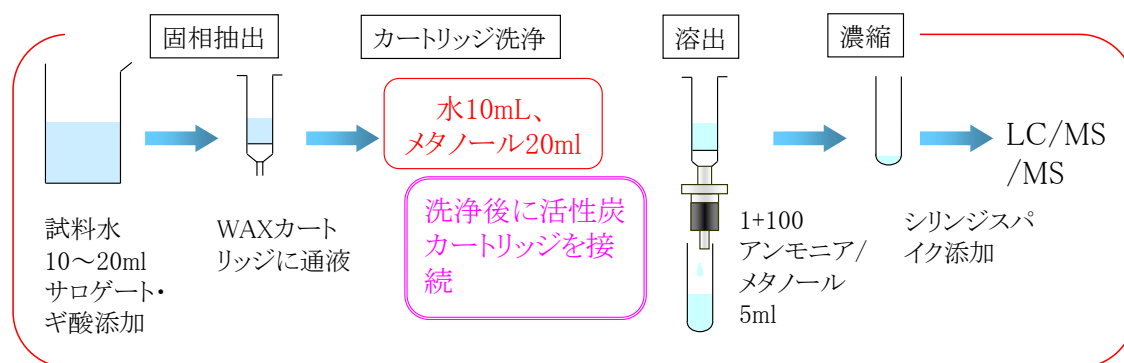


図1.4 サロゲート回収率向上のための分析フロー

4. 1. 3. ヘキサクロロブタジエン (HCBd)

HCBd (表1.9) は、ゴム製品の製造用や塩素系ガス回収用の溶媒として生産されていたが、日本国内では製造・輸入の確かなデータがほとんど得られていない。現在の主な発生源は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等合成時の副生成、マグネシウムの生産や燃焼・廃水処理過程からの排出とされている。最終処分場でのHCBd含有廃棄物の実態、環境中への放出についてはほとんどデータがないのが現状である。

最終処分場浸出水中の濃度実態を明らかにするにあたり、HCBdは沸点215℃、20℃における蒸気圧が0.020 kPaと、クロロベンゼンと同程度の物性であるため、パージアンドトラップ-ガスクロマトグラフ質量分析 (P&T-GC/MS) 法により分析可能であると判断し、既に排水基準等が設定されて分析の必要性が高い1,4-ジオキサン、VOCとの同時分析法を構築した。分析手順は、浸出水試料50 mLに内部標準物質¹³C₄-HCBdを50 ng添加した後バイアルに満水まで充填・密閉し、パージ&トラップガスクロマトグラフ

質量分析（P&T-GC/MS）で測定した。P&Tへの試料導入量は5 mLで、1,4-ジオキサン-d8 100 ngおよびフルオロベンゼン（VOC測定用内部標準）20 ngは自動添加とした。ドライパージの追加、サンプル濃度の調整等を行って同時分析の測定条件を決定し（表1.10）、確定した方法に基づいて機器検出下限値（IDL）、MDL及び添加回収試験を行った結果を表1.11に示す。HCBDで検量線範囲が0.01～2.0 μg/Lとやや狭いのは、使用機器のトラップ温度が室温+1℃までしか制御できないことも要因の一つであると考えられた。なお、定量に用いるP&T-GC/MSはVOC等の分析を行っている地方環境研究所および民間分析機関で一般的に保有している装置である。

表1.9 HCBDの特性

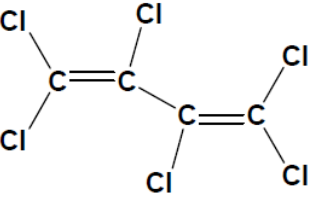
		
略称	溶解度 (mg/L)	Log Kow
HCBD	3.2	4.9

表1.10 HCBD測定条件

GC/MS条件

GC：7890B（Agilent製）、MS：5977A（Agilent製）

カラム：DB-624（アジレント製）25m×200 μm×1.12 μm

昇温条件：35℃（1.5分）→10℃/分→90℃→26℃/min→120℃（1分）→49℃/min→230℃（1分）

加熱脱着条件

装置：Eclipse 4760、サンプラー：OI Analyzer 4551

トラップ管：OI Analyzer #7（Tenax®）

トラップ温度：25℃（Purge）^{（注）}、200℃（Desorb）、200℃（Bake）

サンプル温度：110℃（SpargeMount）、60℃（Purge）、60℃（Bake）

ドライパージ：8 min（ドライパージの追加）

（注）本装置のトラップ管の温度設定は室内温度+1℃からしか制御できない。

表1.11 HCBDおよび同時に分析した1,4-ジオキサンの添加回収率等の結果

	検量線範囲 (ng/mL)	IDL(ng/mL)	MDL(ng/mL)	添加回収 (%)	変動係数(%)
1,4-Dioxane	0.2～200	0.035	0.045	94	4.0
HCBD ※添加回収試験はn=5で行った。	0.01～2.0	0.0022	0.015	103	8.6

4. 1. 4. ジコホル

ジコホル（農薬取締法における名称はケルセン）は、日本国内では2004年に農薬取締法による登録が失効している。ジコホルには異性体として、2,2,2-トリクロロ-1,1-ビス（4-クロロフェニル）エタノール（p,p'体）及び2,2,2-トリクロロ-1-（2-クロロフェニル）-1-（4-クロロフェニル）エタノール（o,p'体）があり、p,p'体については2005年4月1日に化審法における第一種特定化学物質に指定され、o,p'体は化審法第2条第6項に規定する新規化学物質であることから、現在では日本国内での製造・輸入はないと推察される。環境省の調査によると、環境水中から最大で0.076 ng/Lで検出されている。

浸出水1 Lに塩化ナトリウム2 gを添加し、0.1 Nあるいは1 N HClでpH5に調製した後、n-ヘキサン100 mLで2回液液抽出を行い、ヘキサン層を分取し無水硫酸ナトリウムで脱水した。この溶液をろ過し得られたヘキサン溶液をロータリーエバポレーターで1 mLまで減圧濃縮した。この濃縮液を、あらかじめn-ヘキサン10 mLおよび酢酸エチル・n-ヘキサン混液（1：4）10 mLで洗浄したフロリジルミニカラムに負荷し、n-ヘキサン10 mLで洗浄後、酢酸エチル・n-ヘキサン混液（1：4）10 mLで溶出させ採取した。N₂ガス気流下で500 μLまで濃縮し、フェナントレンd-10を25 μL添加し最終溶液とした。この最終溶液をGC-MS/MSで測定しジコホルを定量した。浸出水試料におけるMDLおよびMQLは4および12 ng/Lであり、回収率は82%であった。GC-MSの注入口のライナーにガラスウールを入れるとジコホルは検出されなくなる（分解物が検出される）ことから、ガラスウールの入っていないライナーを選択する必要があった。

4. 1. 5. ヘキサブROMシクロドデカン（HBBD）

臭素系難燃剤である1,2,5,6,9,10-ヘキサブROMシクロドデカン（HBBD）は優れた物理的・化学的性質をもち、断熱材などに使われる押出発泡ポリスチレン（XPS）、ビーズ法発泡ポリスチレン（EPS）、防

炎カーテンなどのインテリアファブリック、カーシートなどの自動車ファブリック等の難燃剤として使用されてきた。

HBCDは、健康や環境への影響が懸念されていることから、2013年5月にPOPs条約の附属書A（廃絶）に追加された。日本国内においては、2014年5月には、化審法の第一種特定化学物質に指定された。このように現在では、製造や輸入が禁止となっているが、過去には年間 2,500～3,500 トンの規模で国内向けに出荷されてきた。さらにHBCDは、水-オクタノール分配係数（ $\log P_{ow}$ ）がおおむね5.07～5.47であり、過去に使用されたものが環境中に蓄積していることが懸念されている。

異性体としては現在、 α -HBCD、 β -HBCD、 γ -HBCD、 δ -HBCD、 ϵ -HBCD等の10異性体の標準品が試薬メーカーから販売されているが、研究対象となっている物質としては3物質（ α -、 β -、 γ -HBCD）、5物質（ α -、 β -、 γ -、 δ -、 ϵ -HBCD）もしくはトータルHBCD（異性体を分離させずに分析）である。HBCDの分析における抽出方法は有機溶媒を用いた液液抽出、ソックスレー抽出、HLBやEmpore Diskなどを用いた固相抽出などが採用されており、その後、シリカゲルカラム、多層シリカゲルカラム、フロリジルカラムおよびENVI-Carbなどを用いて前処理を行っている事例が多い。

水環境中の Σ HBCD（HBCDの合計値）濃度のオーダーとしては、おおむね0.01～1,000 ng/Lの範囲であることが報告されており、最終処分場の浸出水は<0.0025～9 ng/L、下水処理場の流入水は<0.4～400 ng/L、下水処理場の放流水は0.14～18 ng/Lの濃度範囲であった。最終処分場の浸出水と比較すると下水処理場の流入水と放流水は濃度が高いものの、下水処理過程で濃度が減少していくことが知られている。

従来、水試料中のHBCDの分析は、Empore Diskを使った固相抽出が一般的であったが、一時期生産中止になったため、Empore Diskを使わない方法として、ジクロロメタンによる液液抽出を採用した。浸出水250 mLにこのジクロロメタン50 mL添加し10分間振とうし、ジクロロメタン層を分取し、この操作を2回繰り返した。分取液にn-ヘキサン20 mLを加えた後、無水硫酸ナトリウムで脱水した。脱水後の溶液をロータリーエバポレータで2～3 mLに濃縮しn-ヘキサン20 mLを加えて再度濃縮しn-ヘキサン溶液とした。この溶液を硫酸シリカゲルカラムに全量負荷し、さらにクリーンアップを組合せることにより、水質中におけるHBCDの分析が可能になった（図1.5）。SSの回収率はやや低かったものの、ろ液では良好な回収率が得られた（表1.12）。

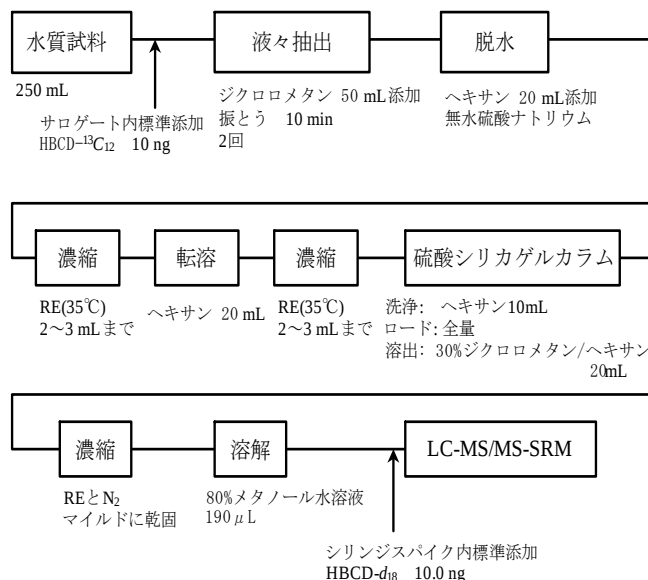


図 1.5 HBCDs の分析方法のフローチャート

表1.12 海水試料を用いたHBCDの添加回収試験結果（n=4）

	検量線範囲 (ng/mL)	IDL (ng/mL)	MDL (ng/L)	サロゲート補正後 の回収率(%)	変動係数(%)	サロゲート回 収率(%)
α -HBCD	2.0～100	2.0	1.6	109	11	60
β -HBCD	2.0～100	1.0	0.8	101	4.1	82
γ -HBCD	2.0～100	0.72	0.57	101	4.2	81

4. 2. 濃度実態および浸出水処理過程の消長

産業廃棄物および一般廃棄物の種別、管理型および安定型の種別、埋立品目の特徴（汚泥・未焼却一廃）が様々な最終処分場において、浸出水濃度実態および浸出水処理過程のPOPsの消長を調査した(表2)。調査した最終処分場の浸出水処理は主に凝集沈殿、活性汚泥処理および活性炭吸着処理であった。

4. 2. 1. ポリ塩化ナフタレン（PCNs）

調査した処分場浸出水中のPCNsの濃度範囲を図1.6に示す。DiCNs-0cCN（2～8塩素化PCNs：POPs-PCNs）濃度は、各浸出水中で8.0～12,000 pg/L（産廃：n=39, 中央値490 pg/L；一廃：n=28, 中央値32 pg/L）の範囲であった。MoCNsおよびPOPs-PCNsのうち、比較的親水性の高い同族体であるMoCNs-PeCNs（1～5塩素化PCNs）が最終処分場浸出水から主に検出された。HxCNs-0cCN（6～8塩素化PCNs）は浸出水中にほとんど含まれておらず、含有していたとしてもその濃度は数pg/L以下であった。産業廃棄物最終処分場からの浸出水中のDiCNs-TeCNsの濃度は、一般廃棄物最終処分場からの浸出水中の約10倍であった。浸出水中のPOPs-PCNsの平均構成比率は、DiCNsは27%、TrCNsは54%、TeCNsは17%、PeCNsは2.1%、HxCNsは0.29%、HpCNsは0.11%、そして0cCNは0.049%であった。なお、検出濃度の高かったDiCNs, TrCNs, およびTeCNsの年4回調査した結果から計算した変動係数はそれぞれ36%, 47%および46%であった。

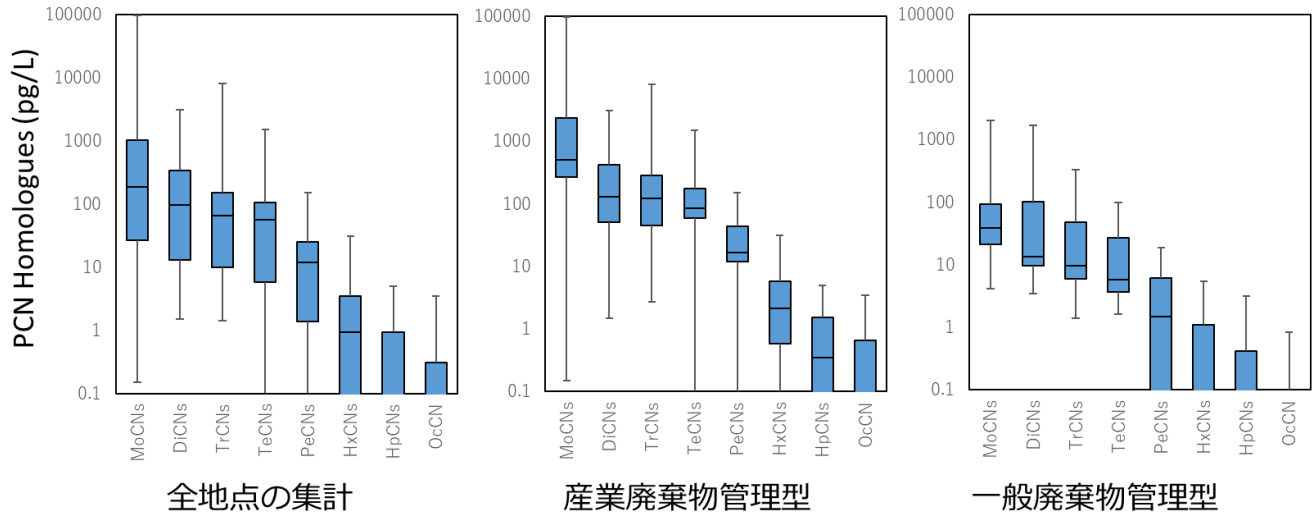


図1.6 最終処分場浸出水中のPCNsの濃度範囲

表1.13 各浸出水のDiCNs-TeCNsにおける製品由来の異性体の割合

Site	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C
DiCNs	57%	48%	68%	23%	32%	24%
TrCNs	70%	66%	76%	34%	48%	41%
TeCNs	78%	68%	76%	45%	50%	59%

A-1, A-2 and A-3 ; leachate-controlled landfill sites for industrial wastes

B-1, B-2 and C ; leachate-controlled landfill sites for municipal solid wastes

Type of isomers at each homologue; derived from product or incineration.
[2, 15, 16]

	Product (Halowax)	incineration (fly-ash)	Included in both
DiCNs	14/16	13, 27, 12, 23, 18	15, 17/26
TrCNs	146, 145	127, 125, 126, 137, 167/236, 123	<u>136/135</u> , 124, 138, 128
TeCNs	1257/1246, 1358/1236, 1248, 1258/1268, 1458	1247, 1368/1256/1235, 1237, 1234, 1267, 2367, 1238	1357, <u>1367/1467</u> , 1245, 1278

表1. 13は、各浸出水のPOPs-PCNsにおける製品由来の異性体の割合を示したものである。産業廃棄物最終処分場A-1、A-2およびA-3からの浸出水は、一般廃棄物最終処分場よりも製品由来のDiCNs-TeCNsの割合が高いことが確認された。この結果は、浸出水に含まれるPCN異性体の種類が埋立廃棄物の性状をある程度反映していることを示唆している。一般廃棄物最終処分場の焼却残渣のPCN含有量は、ゴムや廃木材などのPCN含有製品の含有量よりも低いことが、産業廃棄物最終処分場の浸出水でより高いPCNs濃度が測定された要因であると推察された。本研究で用いたGCカラムの条件では、製品由来の異性体136-TrCN, 1467-TeCNと焼却由来の異性体137-TrCN, 1367-TeCNを各質量数チャンネルで分離することができない。これらの異性体の分離は、浸出水中のPCNsの由来を明らかにするための今後の課題である。

PCNsとそれ以外の水質との関係として、データ数は十分ではない（A-1、A-2、A-3、B-1、B-2およびCのデータセットのみで解析）が、PCN濃度と濁度、TOC、DOC、CODおよびTNとの間には有意な正の相関が見られた。一方、PCNs濃度とBODとの間には相関が見られなかった。

廃棄物最終処分場の埋立開始年代と浸出水中POPs-PCNs濃度との関係を解析したが、図1. 7に示したように、両者の間に特段の関係は見られなかった。埋立物との関係は、一般廃棄物の焼却残渣のみが埋め立てられている最終処分場浸出水の濃度は低く、建築系汚泥のみの最終処分場でも低かった。一方で、PCNsは防腐剤として使用されていたため、木くずから検出されている。このため、木くずを含有している最終処分場では浸出水中のPOPs-PCNs濃度は高い傾向が見られたが、木くずを含まない最終処分場の浸出水での濃度が高い地点があり、詳細な発生源の究明には至っていない。

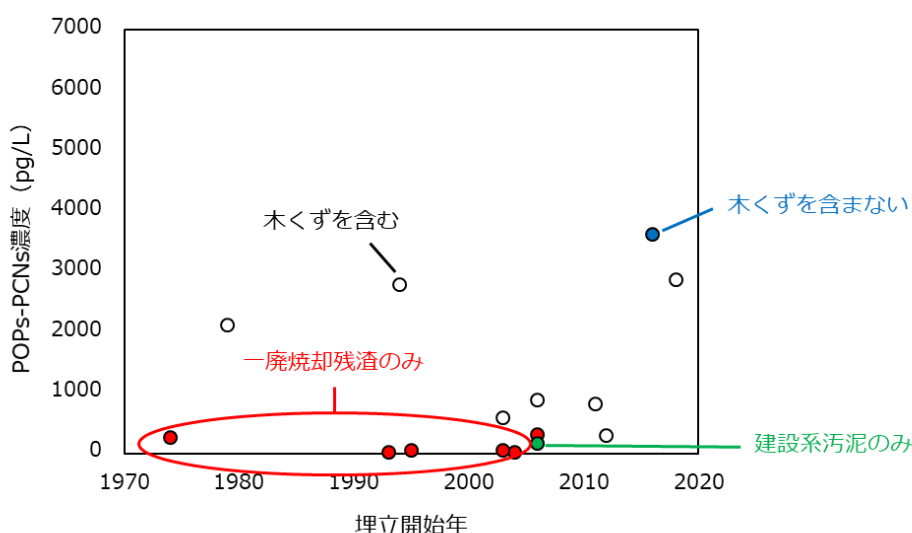


図1. 7 各処分場の年代とPOPs-PCNs濃度との関係

最終処分場からの浸出水は、浸出水処理施設でいくつかの処理過程を経て、環境水中あるいは下水処理場へ排出される。図1. 8は最終処分場AおよびBの浸出水処理工程におけるPOPs-PCNsの濃度を示している。各処理工程の前後のPCN濃度を比較して、PCNsの除去率を算出した。凝集処理によるDiCNs、TrCNs、TeCNsおよびPeCNsの平均除去率はそれぞれ47%、67%、87%および80%であり、PCNsは凝集処理によって効果的に除去された。特に、疎水性の高い同族体のPCNは、親水性の高い同族体のPCNよりも、凝集プロセスによって効果的に除去されていることが示唆された。一方で、生物処理におけるDiCNs-PeCNsの平均除去率は32~70%でありばらつきも大きく、生物処理ではPCNsの低下は見られなかった。活性炭処理では、高いPCNs除去率が得られ、活性炭処理後にPOPs-PCNsはMDL以下またはMDL近傍まで減少していた。また、MoCNsも6.9pg/L以下まで減少した。これらの結果から、MoCNsも含めた浸出水中のPCNsは水処理施設により除去され、環境水で検出されている濃度（最大で260 pg/L）と同程度で放出されていることが明らかとなった。PCNsの除去に有効な水処理プロセスを決定するためには、現地での調査研究に加えて実験室内での単位操作の結果を得ることが必要である。

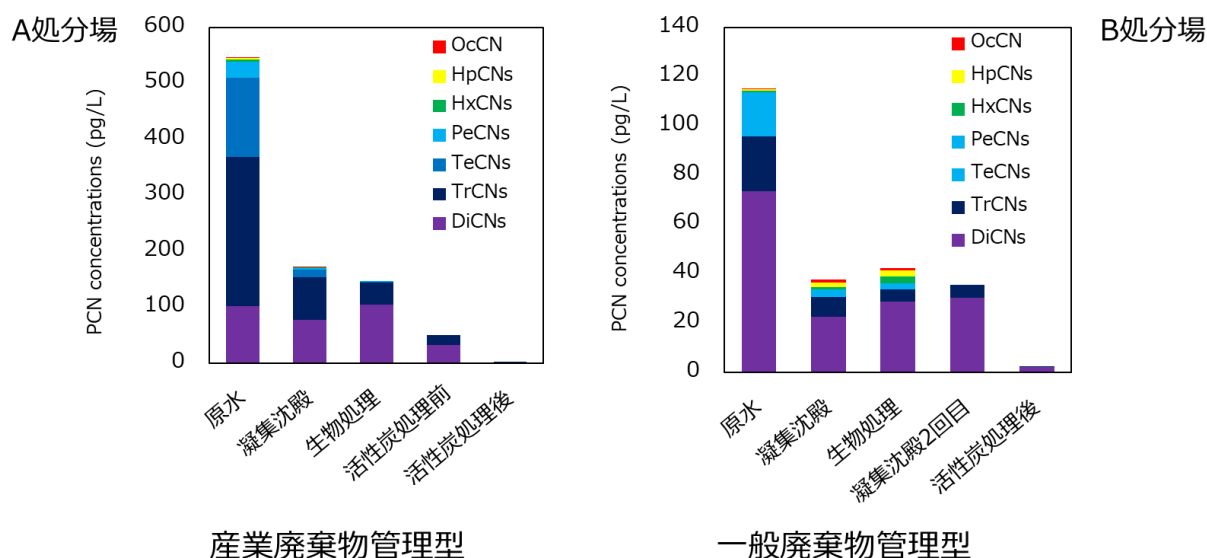


図1.8 A処理場およびB処分場の浸出水処理工程におけるPOPs-PCNs濃度

4. 2. 2 有機フッ素化合物 (PFASs)

調査した最終処分場の浸出水のPFCAsおよびPFSAの濃度範囲を図1.9に示す。産業廃棄物最終処分場の浸出水中のPFCAsおよびPFSAの濃度は30~27000 ng/L (PFOA: 3000~24000 ng/L, PFOS: 99~380 ng/L, n=39) であり、一般廃棄物最終処分場の浸出水中のPFCAsおよびPFSAは3.0~280 ng/L (PFOA: 12~280 ng/L, PFOS: 5.5~100 ng/L, n=28) であった。ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) の濃度は、PFCAsおよびPFSAの中で最も高く、13~27000 ng/Lであった。産業廃棄物最終処分場浸出水中のPFCAとPFSAの濃度は、一般廃棄物最終処分場浸出水の濃度よりも高かった。産業・一般廃棄物処分場の浸出水の両方において、PFCAsの濃度はPFSAの濃度よりも高い傾向であった。北米、ヨーロッパ、中国、オーストラリアなどの海外の一般廃棄物最終処分場でもPFCAsの濃度はPFSAの濃度よりも高い傾向が見られたが、その原因は特定されていない。また、一般廃棄物処分場および産業廃棄物最終処分場の両方の浸出水でC4-C9ペルフルオロアルキル鎖からなるPFCAsとPFSAは高い濃度および頻度で検出されたが、C10-C18ペルフルオロアルキル鎖からなるPFCAsおよびPFSAは低い濃度で検出された。これらの結果は、長鎖PFCAsとPFSAに比較して短鎖PFCAsとPFSAの溶解度が高いことに依存していると推察される。さらに、PFCAsおよびPFSAの製造・使用が長鎖化合物から短鎖化合物にシフトしていることも寄与していると考えられる。諸外国の一般廃棄物最終処分場におけるPFCAsおよびPFSAの濃度は1~1000 ng/Lであることから、先行研究におけるPFCAsおよびPFSAの濃度は、我々の調査研究結果の約10倍であったことになる。日本では、多くの諸外国とは異なり、日本では一般的に廃棄物は埋め立てられる前に焼却される。また、焼却処理は、ダイオキシン類の分解を念頭に高温下で行われるため、多くのPFCAsおよびPFSAを分解すると思われる。このため、日本の一般廃棄物最終処分場浸出水中のPFCAsとPFSAは諸外国と比較して濃度が低いと考えられる。

前駆物質のFT-OHsやスルホンアミド類 (FOSA, FOSE) については、検出率は低かったものの一部の試料で検出することが出来た (図1.10)。GenXについては、PFOSやPFOA同様の前処理において分析が可能で、浸出水から数ng/Lの濃度レベルで検出することが出来た。埋め立て物の種類などに依存すると思われるが、幅広い濃度範囲で検出された。一般的にPFOAを含むPFCAsがPFOSを含むPFSAよりも濃度が高い傾向があり、浸出水中においてはアルキル鎖の短い化合物が高い傾向が確認された。

製品中には、様々な種類のPFCAsおよびPFSAを含有している可能性があり、先行研究では、スキーワックス (PFOA: 最大約2000 μ g/kg)、革製品 (パーフルオロブタン酸 (PFBA): 最大約200 μ g/kg、PFBS: 120 μ g/kg)、アウトドア繊維 (PFOA: 最大19 μ g/m²)、その他いくつかの食品包装紙 (PFOA: 最大15 μ g/m²) で高いPFCAsおよびPFSA濃度が報告されている。今回の調査では埋立物の分析を実施していないため、PFCAsおよびPFSAの発生源となった埋立物の特定はできていない。PFCAsおよびPFSAの発生源を明

らかにするためには、埋立物の調査が必要である。

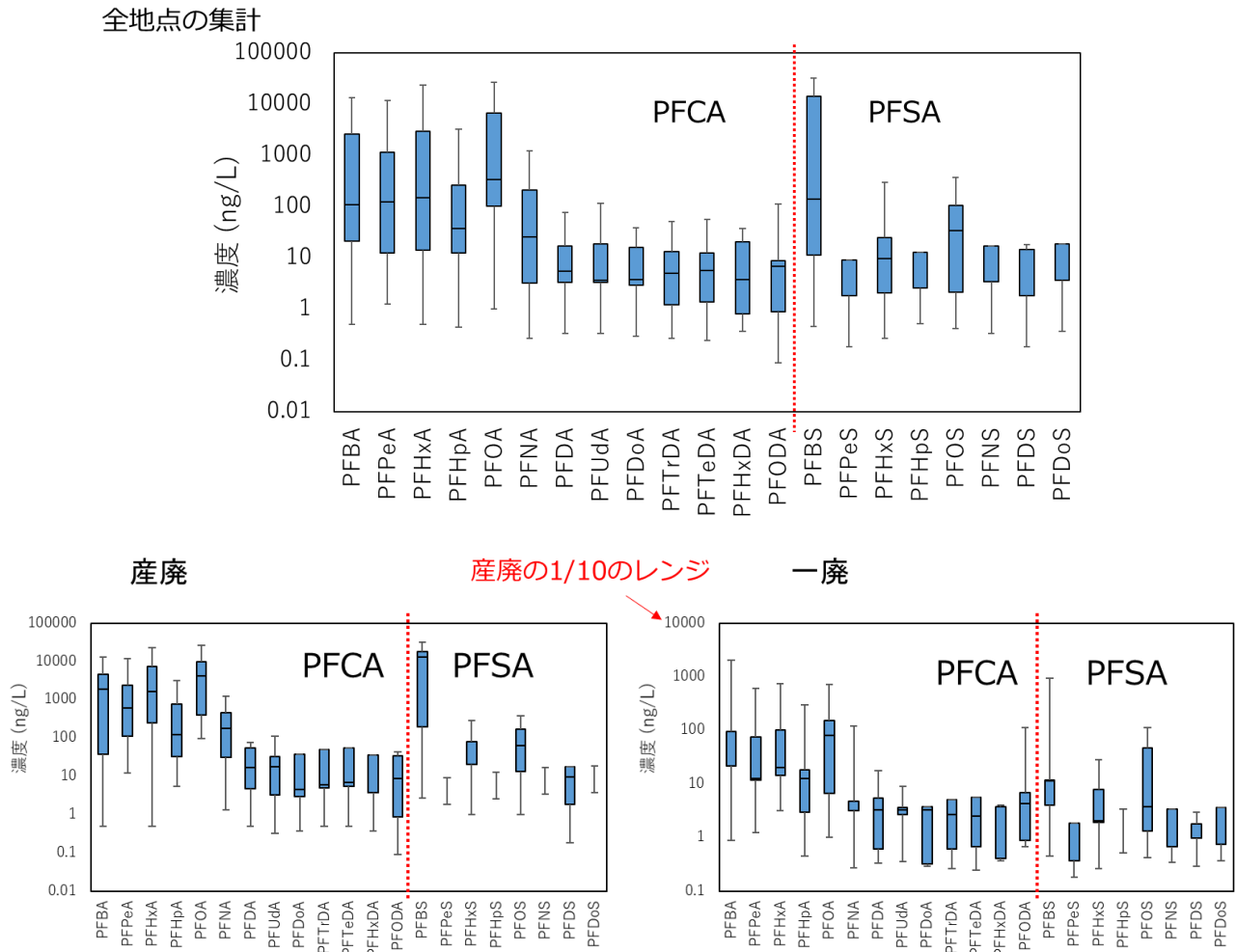


図1.9 最終処分場浸出水中のPFCAsおよびPFSAの濃度範囲

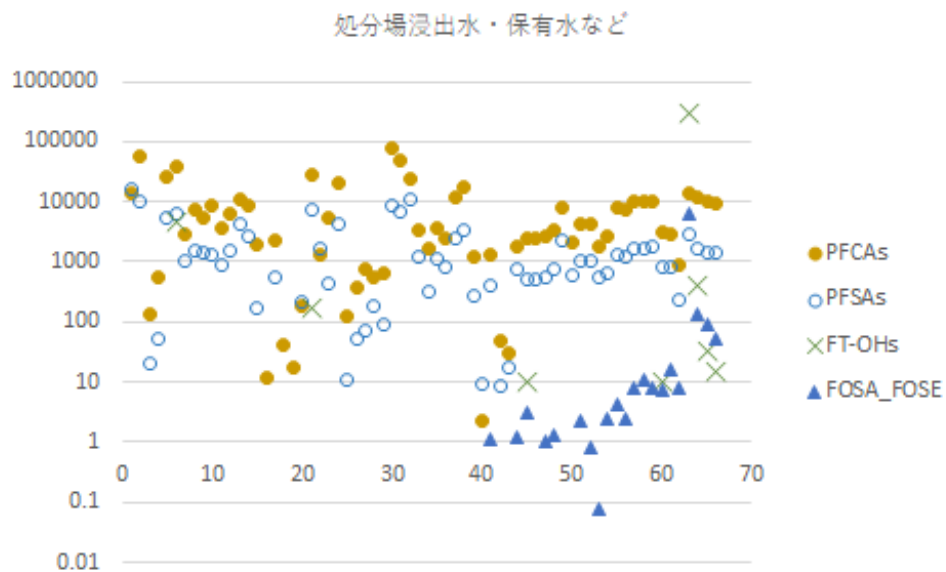


図1.10 浸出水等中のPFCAsおよびPFSA、FT-OHsおよびスルホンアミド類（FOSA・FOSE）濃度

浸出水A-1、A-2およびA-3は埋立開始年がそれぞれ2003年、2012年および2016年の最終処分場からの排出されている。これらの浸出水のPFOA濃度は、浸出水A-1、A-2、A-3の順で高かった（図1.11）。世界

のフッ素系の製造メーカーは、2006年からEPAのプログラムに基づき、PFCAsおよびPFSA、その前駆体および関連化学物質を含む製品の削減に自主的に取り組んできた。日本企業もこのプログラムに参加しており、その削減努力は今回の結果に反映されている可能性がある。すなわち、製造・使用に関するPFOAからPFHxAの変遷、およびPFOSからPFHxSあるいはPFBSへの変遷などが浸出水中のPFCAsおよびPFSAの構成に反映されていることを示唆している。

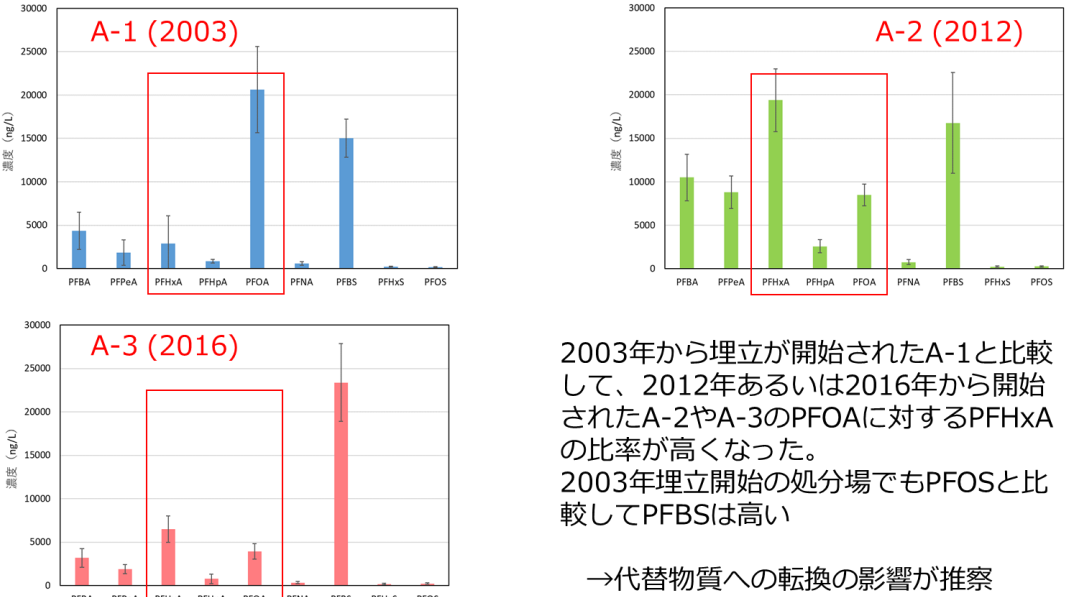


図1.11 埋立開始年代と浸出水中PFASsの各同族体の濃度

表1.14 浸出水処理工程のPFASs除去率

Site	A						B	C
Process	FL (%)	AS (%)	BAC (%)	AC (%)	RO (%)	Total (%)	Total (%)	Total (%)
PFBA	-5	32	-32	31	> 99	> 99	*	*
PFPeA	59	9	6	26	> 99	> 99	*	*
PFHxA	43	-10	8	96	> 99	> 99	66	*
PFHpA	45	-2	-86	98	*	> 99	> 99	*
PFOA	20	46	24	> 99	*	> 99	96	86
PFNA	24	87	33	90	*	> 99	> 99	74
PFBS	-3	-1	6	97	> 99	> 99	79	*
PFHxS	*	*	*	*	*	*	95	*
PFOS	24	57	17	97	95	> 99	99	> 99

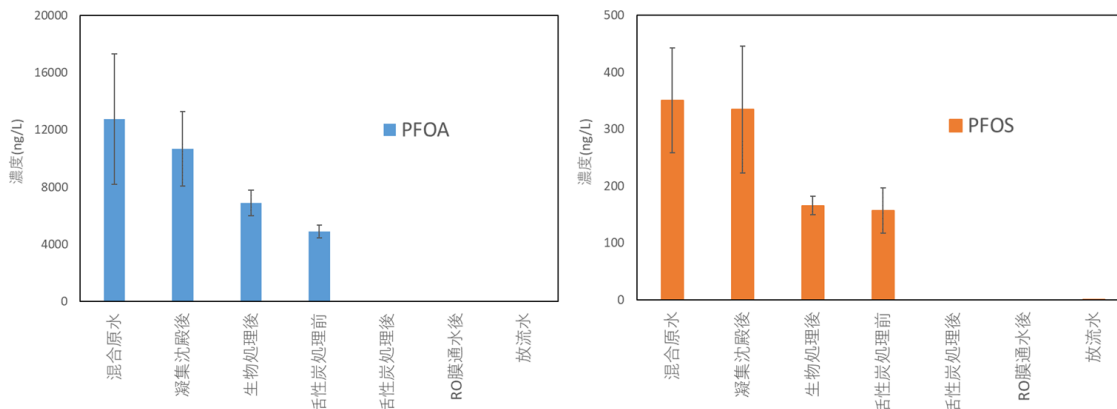
* PFCAsおよびPFSA濃度が処理前に検出下限値以上であったため、除去率を計算できなかった。

FL：凝集沈殿、AS：活性汚泥（生物処理）、BAC：活性炭処理前、AC：活性炭処理後、RO：逆浸透膜処理

A処分場の浸出水処理施設における凝集処理と活性汚泥処理によるPFCAsおよびPFSAの除去率は、それぞれ-5%～59%、-10%～87%であった（表1.14）。PFOAおよびPFOSの浸出水処理工程における濃度を図1.12に示した。PFBA、ペルフルオロペンタン酸（PFPeA）、ペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）、ペルフルオロヘプタン酸（PFHpA）、PFOA、PFNA、PFBSおよびPFOSの活性炭吸着処理による平均除去率は、それぞれ31%、26%、96%、98%、>99%、90%、97%、および97%であった。PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA、PFBS、およびPFOSはこのプロセスで効果的に除去されたが、PFBAとPFPeAの除去率は低かった。RO膜処理では、短鎖（C4-C9）PFCAsとPFSAの平均除去率は99%以上であった。PFHpA、PFOA、PFNAは活性炭処理前にすべて除去されていたため、RO膜による除去率は推定できなかったが、浸出水中のPFCAsおよびPFSAは環境に放出される前に2.1～52 ng/Lまで低減された。凝集処理と生物処理によるPFCAsおよびPFSAの除去率は、-5%～59%および-10%～87%の範囲であり、これらの処理工程は、活性炭吸着処理と比較してPFCAsおよびPFSAの除去効率が低かった。本研究では、各処理工程における固相および気相のPFCAsおよびPFSA

濃度の定量化が行われていないため、これらの相へのPFCAsおよびPFSAの分配・移行程度の解明が今後の課題であると考えられる。凝集処理や活性炭吸着処理等で捕捉されたPFCAsやPFSAは、焼却等の処理をしなければ廃棄物として廃棄物最終処分場に戻る可能性があることから今後はPFCAsやPFSAを分解できる処理工程の実証が不可欠であると考えられる。

A処分場



B処分場

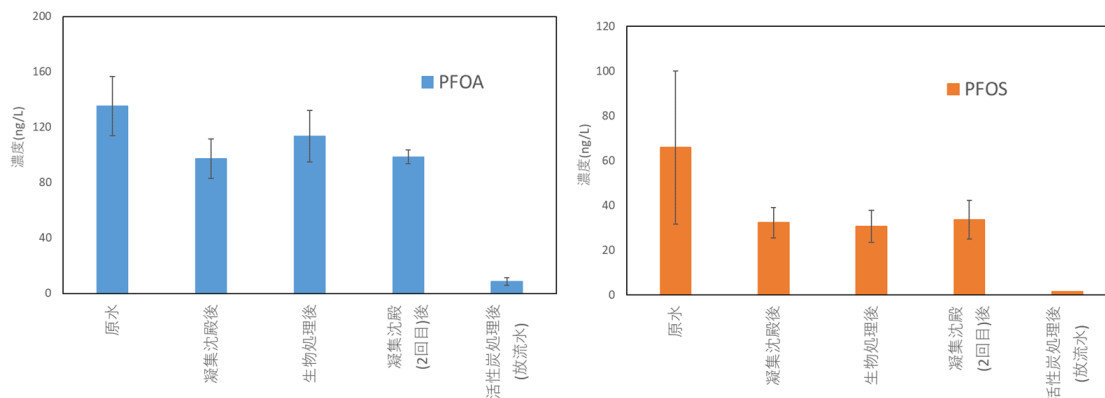


図1-12 PFOAおよびPFOSの浸出水処理過程の濃度変化

5. 研究目標の達成状況

サブテーマ1では、最終処分場浸出水のPOPs等モニタリングに適した分析法を構築し、これらを活用して浸出水のPOPs等の濃度実態を把握し、埋立廃棄物や処分場構造とPOPs等浸出実態との関係性を解析することを目指していた。

これまでにPCN、PFOA、PFOS、PFHxS、HCBd、ジコホルおよびHCBdについて分析法を構築し、全国の廃棄物処分場において、19埋立区画からの浸出水中のPOPs等の濃度実態を明らかにした。また、処分場の埋立物・埋立年代とPCNs濃度との関係、あるいは埋立年代とPFCAsおよびPFSAsの変遷の関係についても示唆した。また、浸出水処理施設において、PCNsは凝集沈殿および活性炭吸着で除去率が高く、PFCAsおよびPFSAsは活性炭で除去率が高いことを明らかにした。分析法および濃度実態については、サブテーマ2および3へ提供した。これらのことから、研究目標を十分に達成できたと考えられる。

6. 引用文献

- 1) 白井裕治、沼寄佳奈子：肥料研究報告，Vol. 14，p. 123-140，（2021）「LC-MS/MS を用いた汚泥肥料中の PFOS 及び PFOA の分析」

Ⅱ－２ カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明

公立大学法人大阪 大阪市立大学 大学院工学研究科 准教授 水谷 聡
 地方独立行政法人 大阪府立環境農林水産総合研究所 主査 伊藤 耕二

<研究協力者>

公立大学法人大阪 大阪市立大学 大学院工学研究科 非常勤研究員 相原 咲季

〔要旨〕

新規POPsの中で、廃棄物最終処分場に大量に埋め立てられている焼却灰に多く含まれ、また既存の知見の少ないポリ塩素化ナフタレン（PCNs）を検討対象物質として研究を行った。国内の22施設、34種類の焼却残渣を採取しPCNsの含有量を測定した。焼却残渣中の全PCNs含有量の範囲は48～1,800,000 pg/gと5オーダーの幅があり、海外を含めた既存の報告値の範囲内であった。同族体の存在比は全ての焼却残渣で低塩素化物（1～4塩素化物）が主流であり、50%以上を占めていた。炉形式や採取年による明確な傾向は見られなかった。また木くずも分析したところ、焼却残渣とでは異性体分布が異なることも確認された。さらにダイオキシン対策として採用されている加熱脱塩素化処理がPCNsのリスク低減に有効である事を確認した。カラム実験において溶出を支配する因子を把握するために拡散チューブ試験によって焼却飛灰からの有効拡散係数を推定したところ、最大でも $2.3 \times 10^{-13} \sim 2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ と考えられ、拡散による移動の影響は小さく、移流による影響が大きいことが示唆された。最終処分場内でのPCNsの溶出を促進する因子を把握する為に、蒸留水の他、酸、重金属安定化キレート薬剤、界面活性剤、フミン酸を混合した溶液を用いてバッチ試験を行った。フミン酸溶液を用いた試験でのみ、溶出液からPCNsが検出されたことから、フミン酸にPCNs溶出促進効果があることを確認できたとともに、カラム実験の溶出溶媒として採用した。新規POPsの溶出挙動を把握するカラム実験として、カラムはガラス製、溶出溶媒はフミン酸溶液、上向流で濾紙を使用せず、固液分離を行わない実験系を提案した。また実際にカラム実験を行うことで、フミン酸溶液と焼却灰中のCaなどの塩類との相互作用が溶出挙動に影響を与えること、1塩素化物は溶出しやすいが、フミン酸が存在することにより高塩素化物の溶出が促進されること、無機塩類と比較して溶出には非常に時間がかかること、全PCNsの溶出率は含有量の0.004～0.007%程度である事が示された。ただしカラム実験での溶出は液固比170の時点でも継続しており、累積溶出率が増加していることから、最終的な溶出率はより高くなると考えられた。これらのカラム実験で得た溶出時定数（塩素数別の物質ごとの液固比に対する溶出率）はサブテーマ③に提供し、将来的な溶出量予測に活用した。

1. 研究開発目的

本サブテーマを設定した目的は、廃棄物のカラム実験を行うことで、廃棄物最終処分場内のPOPsの溶出挙動を把握すること、及びサブテーマ③において長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルを構築するための必要な溶出挙動に関するパラメータを提供すること、である。

2. 研究目標

①カラム試験を実施するに当たり、カラムに充填する試料としてPOPsが含まれている試料を選定する必要がある。そこで、最終処分場に埋め立てられている廃棄物を選定し、研究対象となっているPOPs類が含有されていることを確認するとともに、含有されているレベルを把握する。

②最終処分場においてPOPsが移動する原理としては、移流による移動と拡散による移動が考えられる。現場でのPOPsの溶出挙動を解明するためにも、またカラム試験の結果を解釈する上でも、POPsの溶出メカニズムを正しく把握することが重要である。そこで本年度は、拡散現象がどの程度寄与しているのかを把握する為に、廃棄物中でのPOPsの有効拡散係数（廃棄物との物理的遅延効果と化学的遅延効果を加

味した拡散係数)を推定する。

③移流現象によってPOPsが移動する時、どのような溶媒や因子によって溶出・移動が促進されるのかを明らかにする必要がある。そこで、文献調査等により溶出促進因子を把握するとともに、カラム試験に先立ち、異なる溶媒を用いたバッチ試験を行って最終処分場での移流現象を促進する因子を把握する。
④以上を踏まえた上で、カラム試験を実施し、塩素数別の溶出係数などの情報を得て、サブテーマ3へ提供する。

3. 研究開発内容

本サブテーマでは、以下の研究を実施した。

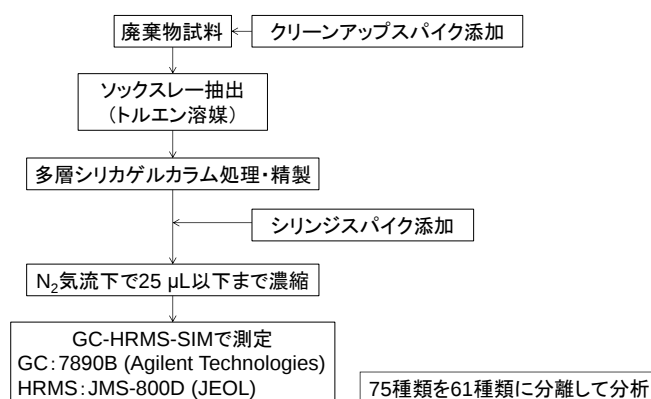
3. 1. POPsの含有実態と溶出挙動に関する既存知見の整理

研究代表者、研究分担者と相談の上、廃棄物最終処分場に多く埋め立てられている焼却残渣に注目した。また焼却残渣に多く含まれ、既存の知見が限られている物質として、特にポリ塩素化ナフタレン(PCNs)に注目して、文献レビューを行った。また最終処分場で接触することが想定される溶媒中の溶出促進因子として、POPsとフミン酸との相互作用を検討している文献を調査した。

3. 2. 廃棄物試料中のPCNsの含有実態の把握

わが国の焼却残渣における、PCNsの含有実態を把握した。多様な焼却残渣の実態を把握する観点から、処理廃棄物(産業廃棄物/一般廃棄物)、炉形式(ストーカ式焼却炉/流動床式焼却炉/都市ごみ焼却灰の焼却・溶融炉)、焼却残渣の種類(焼却飛灰/焼却主灰/溶融飛灰)が異なる34種類の焼却残渣を収集し、PCNsの含有量を測定した。またPCNsが木材用の防腐剤等に用いられてきたこと、およびサブテーマ①の実態調査において、廃木材を埋め立てた最終処分場の浸出水からPCNsが検出されているとの知見があったことから、建設系の廃木材およびその焼却残渣も対象物質とした。計画書では、試料候補として廃プラやゴムくずを上げていたが、PCNsが使われたような古い試料は現存しておらず入手が困難であるのに対して、建設系廃木材は昔に使用されたPCNsを含む試料が現時点でも排出されている可能性があり、リスクも高いと考えられたことから、優先順位を変えて検討試料とした。

PCNsの含有量の分析は、サブテーマ①が確立した方法により伊藤が実施した。分析フローを図2.1に示す。試料1gをソックスレー抽出により抽出し、抽出液はGC/MS用ダイオキシン類自動前処理装置(SPD-600GC・京都電子)を用いて精製した。その後、シリジンスパイクを添加し、窒素気流化で25 μ L以下にしたものを測定用試料とした。カラムDB-5MS(0.32 mm i.d.×60 m・Agilent Technologies J&W)を使用したGC(7890B・Agilent Technologies)とHRMS(JMS-800D ULTRA-FOCUS・日本電子)でロックマス方式による選択イオン検出法(SIM法)により測定した。



3. 3. 焼却残渣中のPCNsの有効拡散係数の推定

埋立廃棄物に降雨が浸透していく系での溶出現象を考えると、試料中の有害物質の移動を支配する因子として、1)移流現象と2)拡散現象とが考えられる。ここで拡散現象の影響が大きいのかを把握するために、拡散チューブ試験を行って焼却灰試料からの有効拡散係数を測定した。加熱脱塩素化処理前後の焼却飛

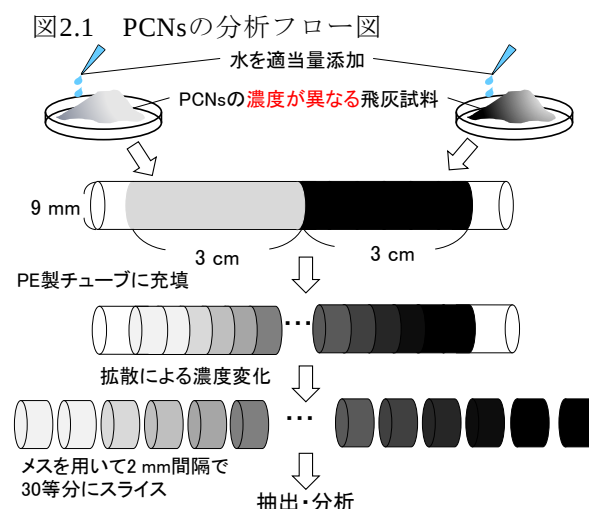


図2.2 拡散チューブ試験のイメージ

灰を内径9 mmのポリエチレンチューブに、それぞれ3 cmずつ充填し、6 cmの焼却飛灰の柱を作成した。実験開始から一定時間（1,2週間、1,2,3ヶ月）静置し、その後2 mm間隔でチューブごと試料を30等分にスライスし、各試料中のPCNsの濃度を分析した。実験のイメージを図2.2に示す。この濃度分布と式2.1に示す拡散方程式から導かれる理論式解と比較して有効拡散係数（焼却灰内での物理的遅延と化学的遅延を考慮した拡散係数）を推定した。ここで t ：拡散時間(s)、 x ：拡散源からの距離(m)、 $C(x,t)$ ：位置 x 、時刻 t におけるPCNsの濃度(ng/g)、有効拡散係数(m^2/s)、 C_0 ：低濃度側と高濃度側の初期濃度差(ng/g)、 C_{org} ：低濃度側の初期濃度(ng/g)である。

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \right) \right\} + C_{\text{org}} \quad \cdots \text{(式2.1)}$$

3. 4. 溶出促進因子・溶出支配因子の実験的検討

PCNsの溶出を促進する因子を把握するために、焼却残渣を対象とし、異なる6種類の溶媒を用いた環境庁告示13号法に準ずるバッチ試験を行った。溶媒は、溶出を促進する可能性と最終処分場で接触する可能性を考慮し、蒸留水、フミン酸混合溶液（400 mg/Lおよび2,000 mg/L）、重金属安定化剤であるキレート薬剤を灰重量に対して添加率が3wt%となるように調整した溶液、界面活性剤（ネオバリュースSS（ファイン））を含む溶液を50倍に希釈した溶液、硝酸溶液（0.8 mol/L）とした。対象試料はPCNsを最高濃度で含有する都市ごみ焼却飛灰を用いた。試料25 gに溶媒250 mLを加え、水平振とう機（MULTI SHAKER MMS・EYELA）を用いて200 rpm、振とう幅4～5 cmで6時間振とうした。その後、遠心分離装置（コクサンH-40α）を用いて3000 Gで20分間固液分離した。上澄み液を孔径1.0 μmのメンブランフィルター（ADVANTEC・A100A047A）で吸引濾過し、濾液のpH、濁度、PCNs濃度を測定した。

3. 5. カラム実験系の構築とカラム実験による溶出挙動の把握

カラム実験を行うに当たり、カラム材質と規模、溶媒の種類・流す方法・流速、固液分離方法を次のように定めた。サブテーマ③によるPOPsの吸着実験結果や既存の知見からカラムはガラス製とした。溶媒はバッチ試験結果から溶出促進効果があると考えられたフミン酸溶液と対照試料として蒸留水とした。また焼却灰に含まれるカルシウム等の塩類とフミン酸の相互作用で生じたゲル状物質が、濾過により除去されることが懸念されたため、濾過をせずに固液分離できるように、溶媒は上向流で流し、濾紙は用いないこととした。装置の様子を図2.3に示す。具体的な条件、実験方法は以下の通りである。

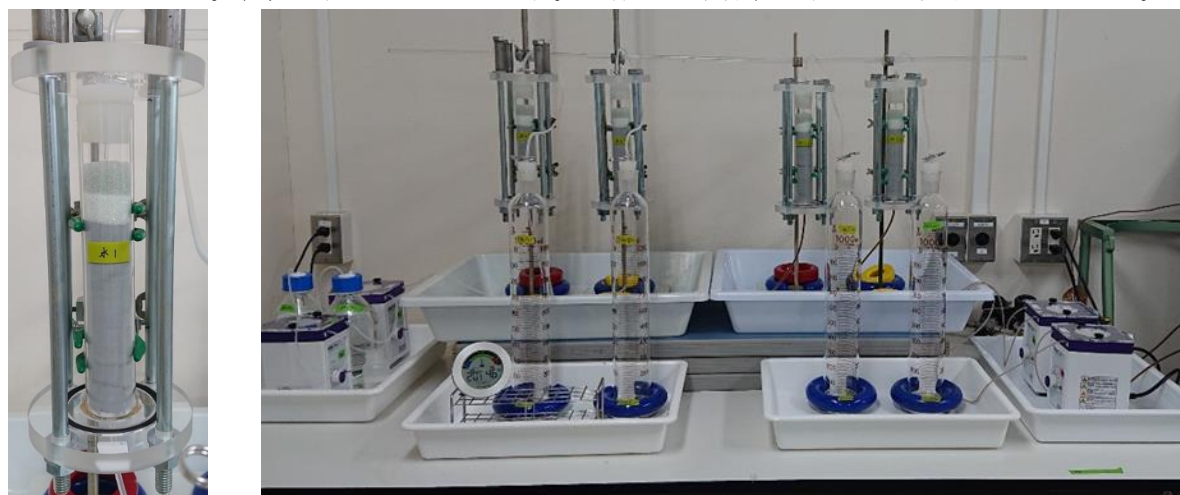


図 2.3 カラム実験の様子

対象試料は産業廃棄物焼却飛灰（IA19）を用いた。この試料はPCNsを520,000 pg/g含有しており、試料量と含有量、分析下限値から考えてPCNsの溶出挙動を十分に確認できることから、申請時の標準物質の添加は行う必要がないと判断した。溶媒はフミン酸溶液とし、濃度はサブテーマ①が実浸出水で検出したフミン酸濃度を参考に250 mg-C/Lとした。内径3.6 cm、高さ23.5 cmのガラス製カラムの底に厚さ約1

cmとなるようにガラスウールを敷いた。その上に試料を、ガラス漏斗を用いて20 gずつ5回に分けて投入し、それぞれ飛灰試料が沈まなくなるまでタッピングし合計100 gを充填した。その上に粒径約0.50 mmのガラスビーズ(Bz-04 As one)、粒径約1.0 mmのガラスビーズ(Bz-10 As one)をそれぞれ2 cmずつ充填した。内径4 mmのガラス管を通したゴム栓で蓋をした後、カラムの上下端を厚さ3 cmの亚克力板で挟み、ボルトとナットで固定した。さらにカラム両端にシリコンチューブを接続し、ペリスタポンプ(sj-1211III-L・アトー)でそれぞれの溶媒を4.0～4.1 mL/hの流速で上向きに通液し、溶出液量がL/S=10に相当する液量になる度に回収した。各溶出液中のPCNs濃度の他、pH、EC、TOC、金属濃度（Al、Na、Ca、Pb、Cd、Cu、Zn、Cr、Mn、Fe）を測定した。なお、当初の想定と比べてPCNsの溶出速度は非常に遅く、カラム実験は長期化した。本報告書には液固比170までの結果をまとめているが、溶出が継続していることから、研究期間を延長して、現在もカラム試験は継続している。またこのカラム実験の結果から、溶出時定数（累積液固比に対するPCNsの溶出率）を求め、サブテーマ③と共有した。

4. 結果及び考察

4. 1. POPsの含有実態と溶出挙動に関する既存知見の整理

関連文献をまとめてレビュー論文として発表した¹⁾。表2.1に、焼却残渣中のPCNs濃度に関する報告値の一覧を示す。なお表中の各値の出典については当該文献にて確認されたい。

表2.1 焼却残渣中のPCNs濃度に関する報告値（文献1)の表を再構成）

文献	炉の種類 ^{*1}	廃棄物 ^{*2}	灰種 ^{*3}	濃度 (ng/g)	濃度 ^{*4} (pgTEQ/g)	備考
Renら(2020)	ストーカ	MSW	ボイラー灰	0.81	3.60E-01	**Semi-dry scrubber
			SDS** + BF灰	2.24	2.50E-01	
Fanら(2019)	ストーカ/流動床	MSW	BF灰/EP灰	1.32-10.9	0.04 - 0.57	EPは湿式排ガス処理
Yamamotoら (2018)	キルン(産廃炉)	産廃	飛灰	0.79	-	
		産廃	主灰	23	-	
		産廃	ボイラー灰	0.63	-	
		産廃+ FBベルト	飛灰	1.2	-	
			主灰	5.7	-	
Weidemannら (2015)	ストーカ	MSW	BF灰	1.047*	-	※単位は nmol/g 1塩素化物を含まず
	ストーカ	MSW	BF灰	0.789*	-	
	流動床	MSW	BF灰	0.489*	-	
Wyrzykowska ら(2009)	家庭の暖炉	MSW	主灰	6.0	-	1塩素化を含まず
		coke	主灰	8.3	-	
		wood	主灰	7.6	-	
		hard coal	主灰	2.4-2.6	-	
Nomaら (2006) 及び Sakaiら(2006)	キルン実験炉	模擬MSW	BF灰	0.96	0.54	実濃度はNoma ら TEQ濃度は Sakaiら
			主灰	1.7	0.0816	
		模擬MSW +FBベルト	BF灰	0.48	0.091	
		5 mg/kg	主灰	0.95	5.20E-04	
		模擬MSW +FBベルト 150 mg/kg	BF灰	0.17	0.0585	
Takasugaら (2004)	都市ごみ焼却炉	MSW	飛灰	470	-	立ち上げ時
			飛灰	370	-	安定燃焼時
			飛灰	1400	-	立ち下げ時
Helmら(2003)	都市ごみ焼却炉	MSW	飛灰	1.82	-	

	医療廃棄物焼却炉	医療廃棄物	飛灰	5439	-
Schneiderら (1998)	都市ごみ焼却炉	MSW	EP灰	324.3	-

*1 ストーカ/流動床は独立の複数施設、キルン+ストーカは一体型施設、“都市ごみ焼却炉”は形式が不明。

*2 MSW：都市ごみ *3 BF：バグフィルタ、EP:電気集塵機。“飛灰”は集塵装置が不明。

*4 TEQの換算係数は、文献によって異なっている。

4. 2. 廃棄物試料中のPCNsの含有実態の把握

4. 2. 1 複数施設の焼却残渣に含まれるPCNsの実態

図2.4に34種類の焼却残渣と木くず1試料に含まれる全PCNs含有量と同族体の存在割合（全PCNs含有量に対する各同族体（1～8塩素化物）の存在比）を示す。横軸は試料記号であり、1文字目は廃棄物の種類（M:一般廃棄物、I:医療系を含む産業廃棄物、C:建設系廃材）、2～4文字目は焼却施設の記号と採取年の西暦下2桁、5文字目は焼却残渣の種類（主/飛:主灰/飛灰、焼却/溶融:焼却飛灰/溶融飛灰、前/後:加熱脱塩素化処理の前後）を、それぞれ表している。また棒グラフの色は焼却炉の形式や廃棄物で変えている。

全PCNs含有量は焼却飛灰: 700～1,800,000 pg/g、焼却主灰: 48～2,700 pg/g、溶融飛灰: 56,000～77,000 pg/gと5オーダーの幅があったが、表2.1に示した文献値の範囲内であった。同族体存在割合において、

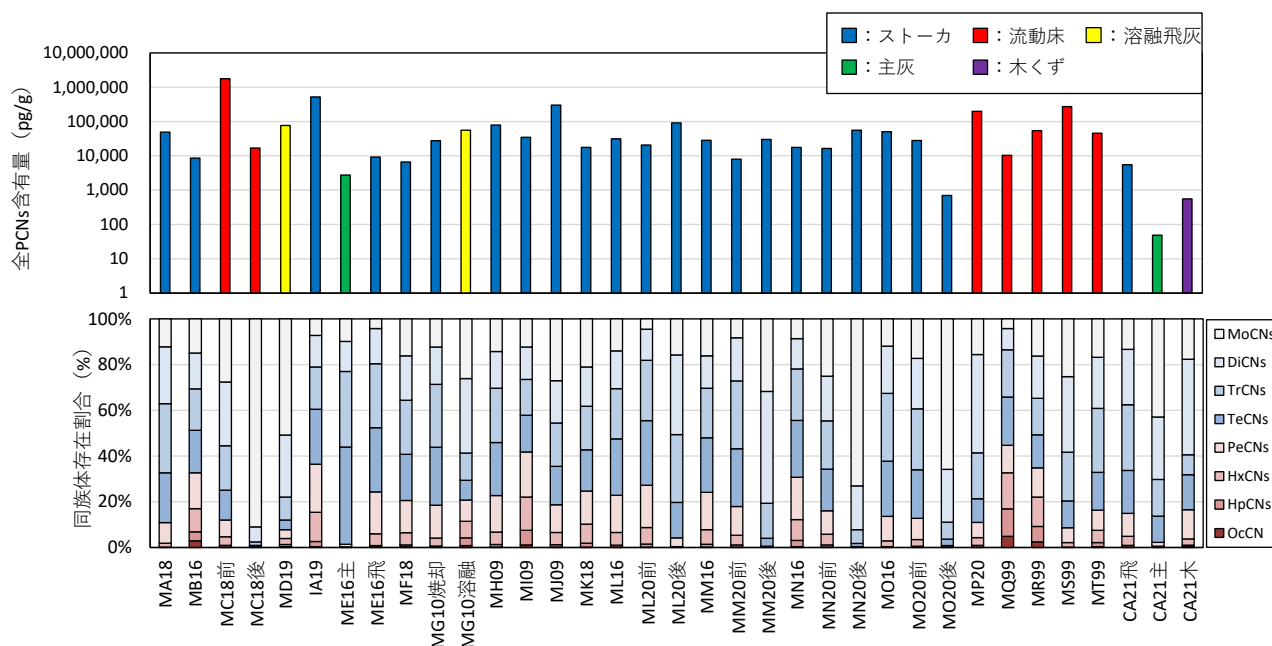


図2.4 34種類の焼却残渣と木くず1試料に含まれる全PCNs含有量と同族体の存在割合

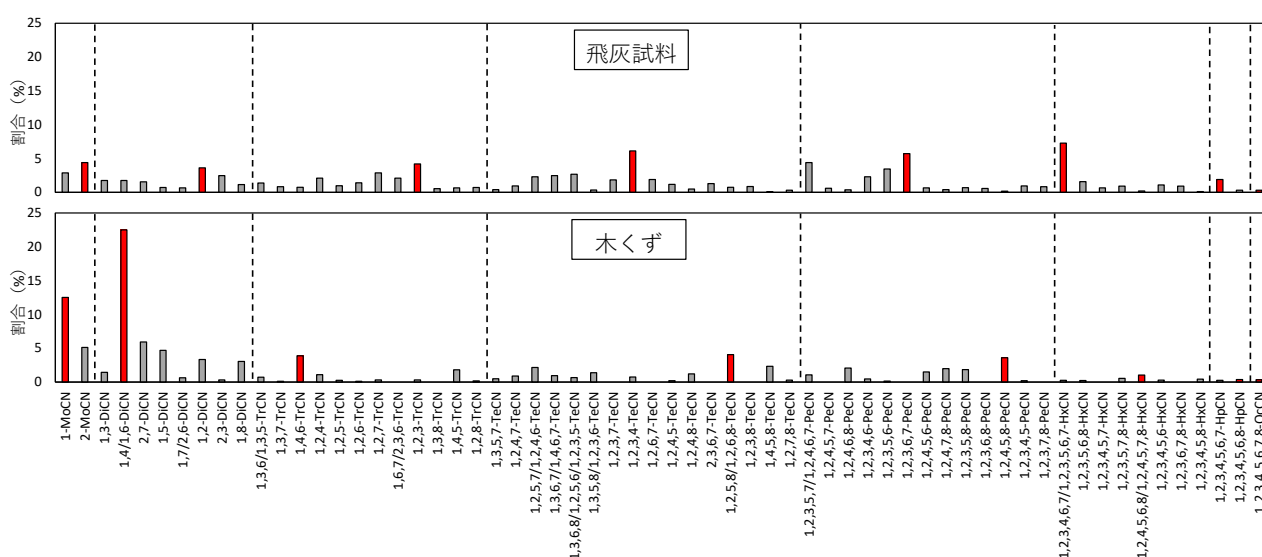


図2.5 代表的な焼却飛灰と木くずに含まれるPCNsの同族体・異性体の存在割合

すべての焼却残渣で低塩素化物（1～4塩素化物）が主流であり、50%以上を占めていた。炉形式や焼却残渣の採取年（1999～2021年）では、明確な傾向は見られなかった。

分離できた61種類の異性体分布の例を、代表的な焼却飛灰と木くずについて図2.5に示す。焼却灰のパターンはいずれも類似しているのに対し、木くずのパターンは大きく異なっていた。また木くずを焼却した焼却灰では、焼却灰に似たパターンとなることも確認された。

4. 2. 2 同一焼却施設の飛灰に含まれるPCNsの時間変動

IAの飛灰については、別の機会に連続運転中に1日4回のサンプリングを1日おきに3日間行い、12試料を分析した。採取した順に①～⑫の番号を付し、図2.6に全PCNs含有量と同族体の存在割合を示す。

全PCNs含有量の範囲は20,000～150,000 pg/gであった。複数施設から採取した焼却飛灰中のPCNs含有量の変動係数が256%であったのに比べて変動係数は53.6%とばらつきは小さかった。また同族体存在割合も類似しており、連続的に処理されている同一施設でのPCNs濃度の時間変動は大きくないものと思われる。

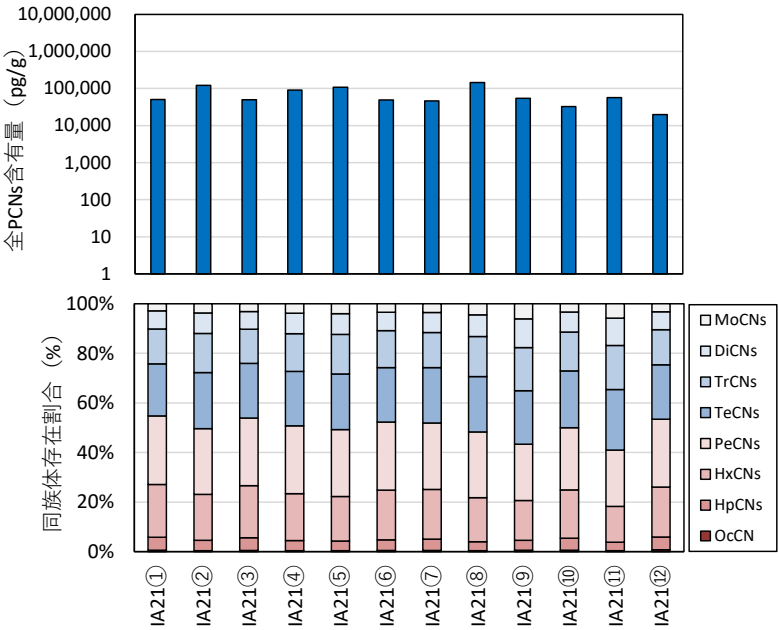


図2.6 全PCNs含有量と同族体存在割合の時間変動

4. 2. 3 加熱脱塩素化処理によるPCNsの変化

加熱脱塩素化処理は、還元的な雰囲気下300～400℃で1時間程度加熱することにより、脱塩素化反応を進める技術である。本研究では5箇所の都市ごみ焼却施設から加熱脱塩素化処理を行う前後の飛灰を入手しPCNsを分析した。処理前後の含有量、PCNsの塩素化率（ナフタレンに平均的に置換されている塩素原子の数）、Suzukiら²⁾が算出した質量ベースのREP-EC_{STCDD}を換算係数とした毒性等価換算濃度の変化を表2.2に示す。含有量が大きく低下した施設もある一方で増加した施設も見られたが、いずれも塩素化率は大きく低下し、毒性も低減していることが確認された。焼却飛灰の加熱脱塩素化処理はPCNsに対しても有用であることが示され、リスク低減策としても期待される。

表2.2 加熱脱塩素化処理前後のPCNsの変化

灰の種類 脱塩素前後	A		B		C		D		E	
	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
Total PCNs (ng g ⁻¹)	1774.7	16.8	20.7	90.8	7.99	30.2	16.3	56.1	27.8	0.698
Total PCNs (Moを除く) (ng g ⁻¹)	1284.7	1.50	19.7	76.5	7.33	20.6	12.2	15.1	23.0	0.238
塩素化率* (-)	2.30	1.09	3.46	2.40	3.07	1.81	2.53	1.29	2.67	1.39
TEQ (pg g ⁻¹)	61.0	0.014	1.89	0.91	0.46	0.044	0.98	0.054	1.05	0.0016

*塩素化率はΣ((ある塩素数のPCNsモル濃度)/(全PCNsモル濃度)) × (塩素化数)で求めた。

4. 3. 焼却残渣中のPCNsの有効拡散係数の推定

拡散チューブ試験により推定された焼却飛灰中のPCNsの有効拡散係数の負の対数値を表2.3に示す。飛灰では $pDe = 12.54 \sim 12.62$ ($2.3 \times 10^{-13} \sim 2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$) と推定され、塩素数による違いは確認できなかった。分析上の誤差や近似方法による誤差もあり、ここに示した有効拡散係数は最大に見積もった値（実際には、より小さい可能性がある）と思われるが、Naの水中での拡散係数が $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーであることを考えると、有効拡散係数はそれよりも少なくとも3オーダーは小さく、水を介しての分子拡散による移動速度はかなり小さいものと考えられた。

表2.3 焼却飛灰中のPCNsの pDe^{*1} （有効拡散係数の負の対数値）

塩素数	2	3	4	5	6	7	8
飛灰中の pDe	12.60	12.60	12.64	12.62	12.59	12.57	12.54

*1 $pDe = -\log (De)$ （有効拡散係数の負の対数値）

4. 4. 溶出促進因子・溶出支配因子の実験的検討

溶出液と、遠心分離後の濾過で濾紙上に残った残渣中のPCNsの濃度を分析した。溶液と残渣中のPCNsを、それぞれ試料量当たりで換算して表2.4に示す。

表2.4 焼却飛灰からのPCNsの溶出試験結果

	含有量 (ng/g)	硝酸		キレート薬剤		蒸留水		界面活性剤		フミン酸400mg/L	
		溶液 (pg/g)	残渣 (ng/g)	溶液 (pg/g)	残渣 (ng/g)	溶液 (pg/g)	残渣 (ng/g)	溶液 (pg/g)	残渣 (ng/g)	溶液 (pg/g)	残渣 (ng/g)
1塩素	1049.5	ND	2.13	ND	1.01	ND	3.00	ND	2.36	0.21	0.072
2塩素	763.1	ND	2.82	ND	1.63	ND	8.97	ND	8.76	0	0.074
3塩素	745.0	ND	2.04	ND	1.78	ND	11.45	ND	13.54	0.27	0.066
4塩素	432.5	ND	1.34	ND	1.51	ND	12.97	ND	26.46	0.89	0.063
5塩素	231.1	ND	0.70	ND	1.03	ND	8.93	ND	17.38	3.80	0.035
6塩素	104.9	ND	0.36	ND	0.58	ND	4.45	ND	9.78	7.63	0.016
7塩素	30.9	ND	0.08	ND	0.14	ND	1.00	ND	1.94	9.10	0.002
8塩素	4.9	ND	0.01	ND	0.02	ND	0.13	ND	0.25	4.50	0.000
範囲*	—	0	0.01-2.82 (0.2-0.4)	0	0.02-1.78 (0.1-0.6)	0	0.13-13.0 (0.3-4.2)	0	0.25-26.5 (0.2-9.3)	0-9.10 (0-0.09)	0-0.07 (0-0.02)

*()内は、溶出率(%)

残渣中のPCNsを含めた溶出率は、界面活性剤>蒸留水>キレート≒硝酸>フミン質 の順に高く、これは濾紙上の残渣の量の多寡と同じであった。ただしフミン酸を含んだ溶媒の試験では溶出率は0.1%未満と低かったものの、唯一溶出液からもPCNsが検出された。溶液と残渣を含めての塩素化数ごとの溶出率は、蒸留水で～4%程度、界面活性剤が混合した系で～9%程度であり、物質別では最大で18%程度であった。残渣中のPCNsを、溶出している（溶けて液層に移動している）と見なすのかについては議論の余地があるものの、検出量は濾紙上の残渣を飛灰であると見なした場合の含有量より高く、溶出試験の過程で飛灰から液側にPCNsが移動しているのは明らかであり、PCNs等のPOPsは飛灰から溶け出し、懸濁粒子等に吸着して移動するものと思われる。焼却灰中の有効拡散係数が小さいことと合わせて、POPsの溶出は懸濁粒子等に付着しての移流での移動が支配的であると考えられた。また図2.7に、唯一溶出液からPCNsが検出されたフミン酸の実験

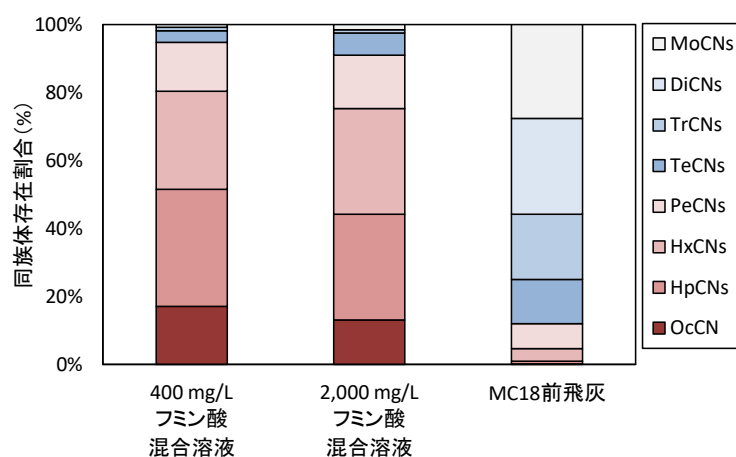


図2.7 PCNsの同族体存在割合

について、溶出液と元の飛灰試料中におけるPCNsの同族体存在割合を示す。溶出液中では、元の飛灰試料と比べて高塩素化物（5～8塩素化物）の割合が高く、この傾向はKimら³⁾が行ったダイオキシン類を対象としたシリアルバッチ試験の結果と類似していた。以上より、フミン酸はPCNsの溶出促進因子の一つであると考えられたためカラム実験では、フミン酸溶液を溶媒として採用した。

4. 5. カラム実験系の構築とカラム実験による溶出挙動の把握

4. 5. 1. 溶出液、カラム内部、濾紙残渣の様子

表2.5、表2.6に各画分（液固比）におけるカラム内部、溶出液、濾紙残渣の様子と、溶出液のTOCと濁度を示す。

水を溶媒とした系（表2.5）では、L/Sによらず溶出液やカラム内部の様子に顕著な変化は見られなかった。濾紙残渣は、画分1の溶出液を濾過した濾紙のみわずかに飛灰残渣が観察されたが、それ以降の溶出液では目視では確認されなかった。TOCは第1画分では200 mg/L程度を示したが、これは飛灰に含まれている高反応消石灰等による有機成分であると考えられる（これはフミン酸溶媒でもほぼ同じ濃度で検出されている）。その後TOCは徐々に低下し、7画分（L/S=60）以降はほとんど検出されなくなった。一方フミン酸溶液を溶媒とした系（表2.6）では、カラム内部の試料が徐々に黒く染まっていく様子が確認され、これはフミン酸と飛灰中のCa等の無機塩類が反応して生成したゲル状物質であると考えられる。7画分（L/S=60）以降の溶出液からはゲル状物質の流出も観察され、10画分（L/S=90）以降ではTOCの上昇も確認できる。13画分（L/S=120）以降では溶出液がフミン酸溶媒と同じような色を呈するとともに、これ以降の溶出液のTOCは181～240 mg/Lを示しており、流入しているフミン酸がほぼそのまま溶出しているものと思われる。カラム実験を行うことで、フミン酸は焼却灰と接触するとゲル状物質を生成し、その反応には時間を要すること、反応しうる成分との反応が終わるとフミン酸がほぼそのままの状態で溶出液（浸出水）として流出すること、が確認された。実最終処分場でのPOPsの挙動を考える上でも、フミン酸と焼却灰との相互作用を十分に検討する必要があると考えられる。

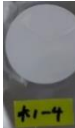
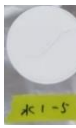
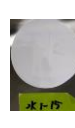
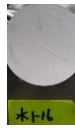
4. 5. 2. 各画分での溶出量、経時的な溶出パターンと累積溶出率

図2.8に、各画分でのPCNs濃度を、塩素数別（同族体）別に色分けした積み上げグラフとして示す。また各画分の溶出量全体に占める各同族体の存在割合を示す。水を溶媒としたカラムでは第1画分で高濃度の溶出が見られているが、濾紙上にわずかながら飛灰らしきものが見られた（表2.5の濾紙残渣の写真参照）ことを考えると、飛灰が一部混入している可能性もあることは注意を要する。ただし、同族体の割合を飛灰試料と比べると、1塩素化物の割合が高いことから、低塩素化物については、洗い出しによる初期流出が起きたことも示唆される。またL/S=50～60の画分では特異的に高濃度の溶出が見られているが、この原因は不明である。またL/Sが40までの範囲では、溶媒の種類によらず、溶出した全PCNsの中で高塩素化物の割合が高くなっている。この理由も現時点では明らかにできていないが、特にフミン酸溶媒の実験系において、高塩素化物は、その後、一旦溶出が抑制され、L/Sの増加とともに再び溶出が増加しており、溶出挙動には多数の要因が複合的に係わっていることが示唆されている。

続いて、図2.9に塩素数別の溶出状況の経時的な推移を示す。ここでは、塩素数によって濃度が大きく異なることから、比較しやすくするために、累積溶出量を含有量で除した累積溶出率を縦軸に取っている。また、いずれの溶媒でも1塩素化物の累積溶出率が他の塩素化物のそれと比べて高かったため、左の図には全同族体を示し、右の図には1塩素化物を除いた同族体のみを示している。

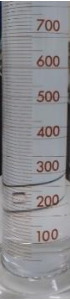
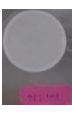
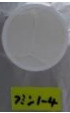
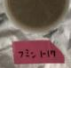
蒸留水を溶媒としたカラムにおいて、3塩素化以上の同族体の累積溶出率はL/S=70～150ではあまり増加はみられず、L/S=150～160でわずかに上昇した。一方フミン酸を溶媒としたカラムでは、L/S=90あたりから、高塩素化物の溶出率が増加傾向にあり、L/S=160～170で急激な増加傾向を示した。TOCや溶出液の色の変化を併せて考えるとフミン酸によってPCNsの高塩素化物の溶出が促進されていると考えられる。全PCNs合計で見ると、フミン酸を溶媒とした場合、水に比べて2倍ほどの値を示した。1塩素化物については溶媒による差は明確には見られなかったが、特に2～7塩素化物については、蒸留水よりもフミン酸の方が高く、特に3～7塩素化物でその差は顕著であった。

表2.5 水溶媒の実験におけるカラム内部、溶出液、濾紙残渣の様子

画分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
L/S	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170
カラム内部																	
																	
溶出液																	
																	
濾紙残渣																	
																	
TOC (mg-C/L)	194.8	22.9	15.4	11.2	9.4	6.0	2.1	1.2	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
濁度	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満

※ 溶出液を回収した当日に撮影

表2.6 フミン溶媒の実験におけるカラム内部、溶出液、濾紙残渣の様子

画分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
L/S	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
カラム内部																	
溶出液																	
濾紙残渣																	
TOC (mg-C/L)	204.4	25.7	14.3	9.4	7.1	7.1	8.7	9.4	7.0	26.2	36.5	49.0	180.8	200.7	226.8	240.8	223.2
濁度	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	2.5 未満	70.0	92.1	112.0	437.9	470.5	529.9	537.8	585.8

※ 溶出液を回収した当日に撮影

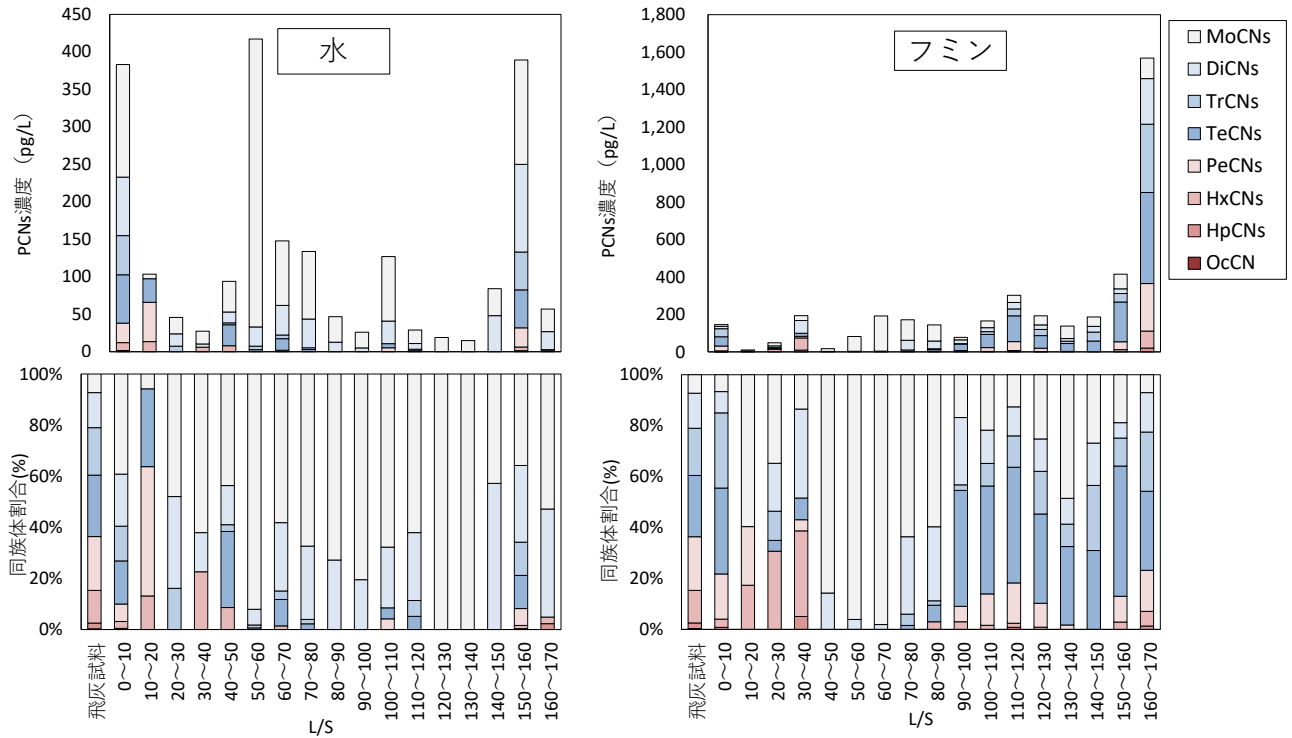


図2.8 各画分でのPCNs濃度と同族体存在割合（左：水溶媒、右：フミン酸溶媒）

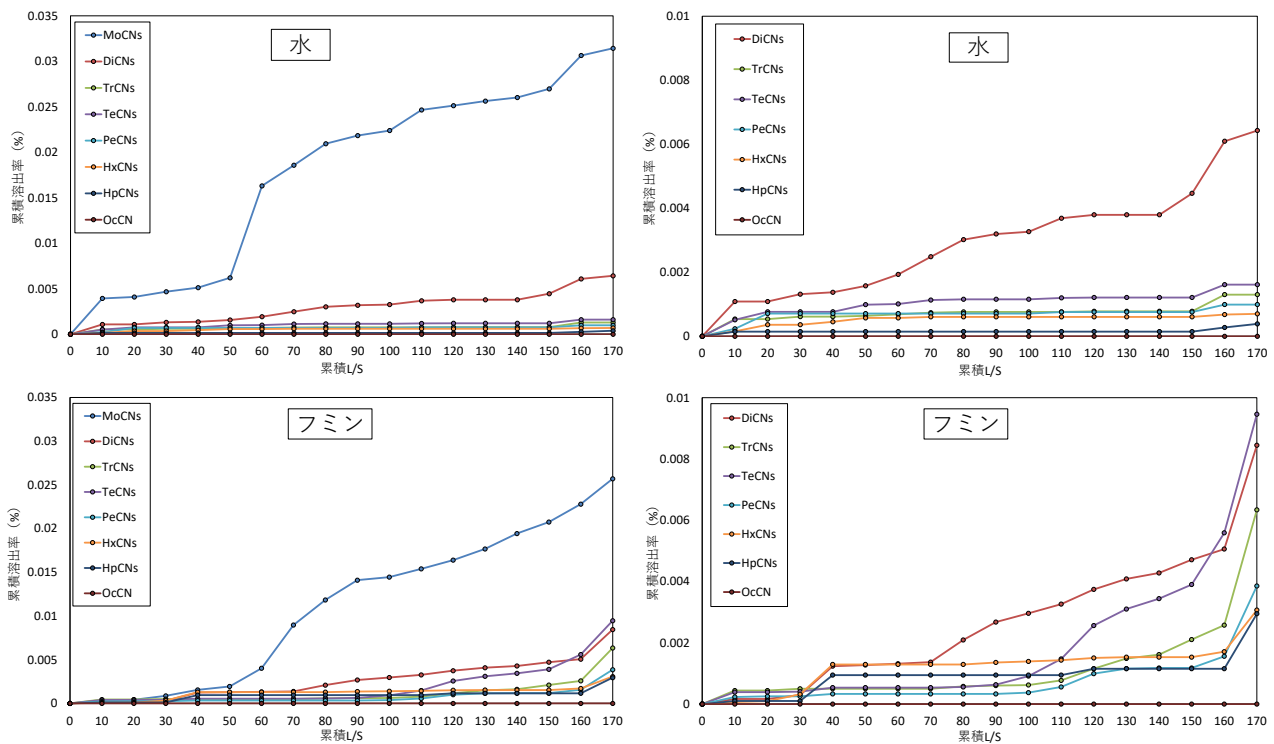


図2.9 各カラムにおける累積溶出率（左：全同族体、右：1塩素化物以外）

続いて図2.10に、塩素数別のPCNsと無機成分（Na、Ca、Pb、Zn、Al、Fe、Mg、Cr、Mn）の溶出の推移を併せて示す。一見して分かるのが、PCNsと金属元素との溶出パターンの違いである。金属元素は、いずれもL/S=10までの間に総溶出量のほとんどが溶出しているのに対して、PCNsの溶出は非常に遅い。PCNsの場合、溶出が見られ始めるのは、水溶媒の場合はL/S=50、フミン酸溶媒の場合でもL/S=30以降である。またフミン酸溶媒については、顕著な溶出が見られるのはL/S=100を超えてからであり、とりわけ高塩素化物についてはL/S=160以降の溶出率が大きく増加している。このことから、廃棄物最終処分場からのPCNsの溶出は非常に長い時間がかかるとともに、長期的に溶出が継続される可能性が高いことを示唆している。

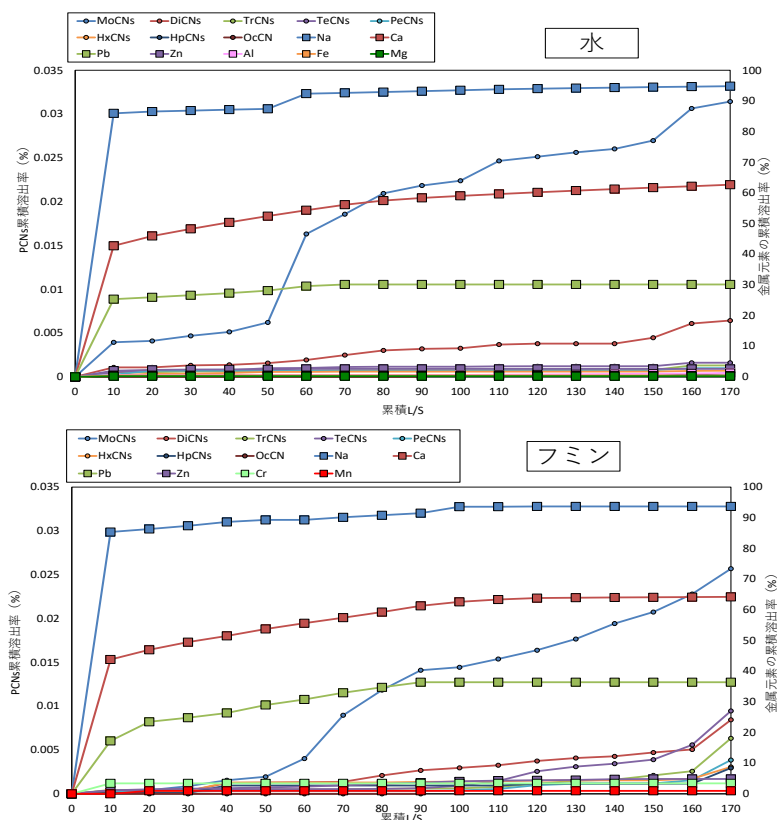


図2.10 PCNsと金属類の溶出量の推移

なおフミン酸溶媒とした溶出液では、L/S=90以降でAl、Fe、Mgの溶出濃度が高くなったが、これはフミン酸溶液中に元々含まれるAl、Fe、Mgが検出された可能性が高い。この現象からも、L/Sが一定値（恐らく、フミン酸と反応する焼却灰中の無機塩類の閾値のようなもの）を超えるとフミン酸が焼却灰とは反応せずに、そのまま溶出してくることが示唆されていると考えている。

4. 5. 3. PCNs の溶出時定数

表2.5に、各溶媒を用いた際のL/S=170時点でのPCNsの同族体ごとの累積溶出率を示す。累積溶出率は1塩素化物が最も高く0.03%程度で、それ以外の塩素化物はさらに1～2オーダー程度低かった。全PCNsで評価すると、累積溶出率は0.004～0.007%程度であった。ただしカラム実験では現在でも溶出が続いており、さらに溶出量が増加している傾向も見られることから、最終的な溶出率については、より大きくなる可能性があり、継続的な検討が必要である。

表2.5 L/S=170時点におけるPCNs同族体の累積溶出率 (×10⁻⁴%)

溶媒	MoCNs	DiCNs	TrCNs	TeCNs	PeCNs	HxCNs	HpCNs	OcCN	全PCNs
蒸留水	314	64	13	16	9.9	7.0	3.9	—	41
フミン酸	257	84	63	95	39	31	29	—	77

また溶出時定数として、各液固比に対する溶出率の一覧を塩素数別にまとめて、表2.6(1)および表2.6(2)に示す。この実験結果をサブテーマ③に提供し、長期的な挙動評価に活用する予定である。

表 2.6(1) 水溶媒での塩素数別 PCNs の溶出率 (10⁻⁴%)

L/S	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170
MoCNs	39	41	47	51	62	163	186	209	218	224	247	251	256	260	270	306	314
DiCNs	11	11	13	14	16	19	25	30	32	33	37	38	38	38	45	61	64
TrCNs	5.4	5.4	6.1	6.1	6.4	6.9	7.4	7.6	7.6	7.6	7.6	7.8	7.8	7.8	7.8	13	13
TeCNs	5.1	7.7	7.7	7.7	9.9	10	11	12	12	12	12	12	12	12	12	16	16
PeCNs	2.4	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.1	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	9.9	9.9
HxCNs	1.6	3.6	3.6	4.5	5.7	5.7	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.8	7.0
HpCNs	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.8	3.9
OcCN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
全PCNs	7.3	9.3	10	11	13	20	23	26	27	27	30	30	31	31	33	40	41

表 2.6(2) フミン酸溶媒での塩素数別 PCNs の溶出率 (10⁻⁴%)

L/S	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100	100-110	110-120	120-130	130-140	140-150	150-160	160-170
MoCNs	2.5	4.2	8.6	15	19	40	90	118	141	144	154	164	177	194	207	228	257
DiCNs	1.7	1.7	3.0	12	13	13	14	21	27	30	33	37	41	43	47	51	84
TrCNs	4.4	4.4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.8	6.1	6.2	7.7	12	15	16	21	26	63
TeCNs	3.9	3.9	4.1	5.4	5.4	5.4	5.4	5.6	6.3	9.1	15	26	31	34	39	56	95
PeCNs	2.3	2.6	2.6	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.8	5.6	9.9	12	12	12	16	39
HxCNs	0.7	1.0	3.2	13	13	13	13	13	14	14	14	15	15	15	15	17	31
HpCNs	1.0	1.0	1.0	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	9.5	12	12	12	12	12	29
OcCN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
全PCNs	2.8	3.0	3.9	7.6	8.0	9.5	13	16	19	21	24	30	33	36	40	47	77

5. 研究目標の達成状況

本サブテーマでは、新規 POPs の代表として、ポリ塩素化ナフタレン（PCNs）に注目して検討を行った。PCNs の溶出因子としてフミン酸がある事を特定した。また、焼却飛灰中での塩素数別の PCNs の有効拡散係数を推定し、絶対値としては不確定な要素もあるものの、拡散溶出が支配的ではないことを確認できた。その上でカラム実験系を構築し、長期的な溶出挙動を把握した。さらに、蒸留水を溶媒とした場合とフミン酸を溶媒とした場合の溶出時定数（塩素数別の異性体に対して、各液固比における溶出率）を求め、サブテーマ③の長期予測モデルで活用できるように共有した。以上より、十分に目標を達成できたと考えている。

6. 引用文献

- 1) 水谷 聡、伊藤耕二、矢吹芳教：焼却残渣に含まれるポリ塩化ナフタレンに関する研究動向、廃棄物資源循環学会誌、Vol.32、No.1、pp.41-49、2021
- 2) G. Suzuki, C. Michinaka, H. Matsukami, Y. Noma, N. Kajiwara: Validity of using a relative potency factor approach for the risk management of dioxin-like polychlorinated naphthalenes, Chemosphere, Vol.244, 125448, 2020
- 3) Y.J. Kim, D.H. Lee and M. Osako: Effect of dissolved humic matters on the leachability of PCDD/F from fly ash-laboratory experiment using Aldrich humic acid, Chemosphere, Vol.47, No.6, pp.599-605, 2002

Ⅱ－３ 長期適正管理のためのPOPs等の挙動シミュレーションモデルの構築

国立研究開発法人 国立環境研究所

福島地域協働研究拠点 廃棄物・資源循環研究室 室長 遠藤 和人
資源循環領域 試験評価・適正管理研究室 研究員 尾形 有香

【要旨】

最終処分場におけるPOPs等の長期的な排出予測を実施するため、浸出実態、吸着特性や、挙動に及ぼす要因について知見を整理した。最終処分場におけるPFASsおよびPCNsの排出挙動は、固相の有機炭素含有量に加え、それぞれ炭素鎖および塩素数に大きな影響を受けることが推測された。PCNsについては、知見が極めて不足しているため、PCNs吸着試験を実施し、各種固相（カオリン、真砂土、赤土）に対する分配係数を取得した。全ての固相において、PCNsの塩素数が増加するにつれて分配係数が高くなる傾向がみられた。また、有機炭素含有量が高いほど、分配係数が高くなり、既報の疎水性有機化学物質と同様の吸着特性が示唆された。PFOA等のPFCAsを対象にして、実際の管理型最終処分場で実測された浸出水濃度とシミュレーションによる予測解析を実施した。その結果、比較的広範な領域にPFOAのソースがあり、PFBAやPFHxSは一部のスポット的な埋立廃棄物が影響している可能性が計算された。また、都市ごみ飛灰を用いたカラム溶出試験結果を用いて実規模の覆蓋型一般廃棄物最終処分場浸出水の濃度予測シミュレーションを実施した。底部遮土工上面に設置される保護土の吸着性能が将来的なPCNs排出に影響しており、かつ、PCNs吸着能を有する中間覆土の設置が有意であることがわかった。しかしながら、塩素数の小さいMoCNsやDiCNsは、廃止以降に最終処分場外に排出される可能性も示唆された。

１．研究開発目的

最終処分場におけるPFASsおよびPCNsの挙動を予測するため、文献調査を通じて、PFASsの浸出実態を整理するとともに、疎水性有機化学物質の基本的な吸着特性や挙動に及ぼす要因について知見を収集する。また、既報のPFASsおよびPCNsの吸着特性について整理する。PCNsについては、固相に対する分配係数に関する知見が極めて不足しているため、PCNs吸着試験法を構築し、各種固相（カオリン、真砂土、赤土）に対する分配係数を取得し、PCNsの吸着特性を明らかにする。更に、サブテーマ（１）～（２）の研究成果を反映し、最終処分場構造を鑑みたシミュレーションモデルを構築する。

２．研究目標

①処分場におけるPOPs等の長期挙動を予測するためのシミュレーションモデルを構築するため、初年度はPFASsに着目した検討を実施し、長期挙動予測を行うための基礎的（科学的）な知見を整理する。また、既存のシミュレーションモデルで濃度予測を行い、改善点の抽出を行う。
②シミュレーションモデルとして有限要素法による移流分散反応方程式による予測モデルの構築を実施し、マクロな視点で処分場をいくつかのコンパートメントに分けて計算する手法で、実処分場におけるモニタリング結果（サブ1 連携）との比較から適正モデルの構築を行う。引き続き、廃棄物処分場浸出水から検出されやすいと推察されるPCNについて長期挙動予測を行うための基礎的（科学的）な知見を整理する。同時に、焼却灰や汚泥、中間覆土、碎石に対するPFASsの吸着特性の把握を実施する。また、基礎的な移流分散反応方程式に吸着能等を考慮しつつ、溶出濃度境界の考え方についても整理する（サブ2 連携）。実サイトでの調査にも参画し、処分場構造を鑑みた溶出シミュレーションの計算方法について構築する。埋立時期・埋立廃棄物種・処分場構造に着目し、マクロな視点での浸透水の流れを評価できる考え方を明らかにする。具体的には、降雨浸透後の水量挙動とPOPs等、その他無機成分等の浸出水挙動を、カラム溶出試験結果と総合的に考えた上で、カラム試験での時定数モデルを活用する。今後、解

析場を二次元、三次元に拡張して実処分場の構造等を反映させ実サイトのPOP等の挙動予測を行う。

3. 研究開発内容

(1) 文献調査

最終処分場からのPFASsおよびPCNsの長期的な挙動予測を実施するため、浸出水実態調査の状況や、移動性に大きく影響を及ぼす吸着特性について、炭素鎖、塩素数を意識した文献調査を実施し、知見を整理した。加えて、PFASsについては、前駆物質からの微生物反応による生成の可能性についても知見を収集した。

(2) PCNs吸着試験

前述のように、PCNsのオクタノール/水分配係数に関する文献はあるが、固相に対する分配係数に関する文献は極めて少ない。埋立地におけるPCNsの挙動を予測するためには、各種固相に対する吸着特性を把握する必要がある。本研究では、PCNsの固相に対する分配係数を取得し、吸着特性について評価した。

固相は、カオリン、真砂土、赤土の3種を用いた（図3.1）。カオリン、真砂土、赤土は、それぞれ、無機性の浮遊物質、覆土、有機物を含む土壌の代表物質として選んだ。有機炭素含有量は、カオリン、真砂土については定量下限値以下（0.1%）、赤土は1.5%であった。液相は、褐色のガロン瓶を用い、精製水1 Lに対してPCNsの混合標準液が10 µl/Lとなるようにアセトンで希釈して添加し、混合して作製した。試験水の各種PCNsの理論添加量および測定値を示す（表3.1）。複数のPCNsにおいて、測定値が理論値と比べて減少している理由として、ガラス容器への吸着が考えられる。この現象は、予備検討においても複数回確認されている。よって、分配係数の算出に用いる初期濃度は測定値を採用することとした。



図3.1 吸着試験に用いた固相

表3.1 試験水の理論添加量と測定値

PCNs	理論添加量 (pg/L)	測定値 (pg/L)
1-MoCN	2,000	2,000
2-MoCN	2,000	2,000
1,5-DiCN	2,000	2,100
1,8-DiCN	2,000	1,900
1,4,6-TrCN	2,000	1,800
1,2,4-TrCN	2,000	1,500
1,2,3-TrCN	2,000	2,000
1,3,5,7-TeCN	10,000	8,100
2,3,6,7-TeCN	10,000	9,000
1,2,3,8-TeCN	10,000	9,000
1,2,3,6,7-PeCN	2,000	2,400
1,2,4,5,8-PeCN	2,000	1,700
1,2,3,4,6,7-HxCN	12,000	10,000
1,2,3,6,7,8-HxCN	12,000	12,000
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	2,000	2,000
1,2,3,4,5,6,8-HpCN	2,000	1,600
1,2,3,4,5,6,7,8-OCN	2,000	1,800

表3.2に試験条件を示す。予備検討の結果、PCNsは有機炭素含有量が極めて少ないカオリンに対して、全てのPCNs同族体の吸着が確認され、塩素数が小さいPCNsは吸着量が小さいが、塩素数が大きいPCNsは相当量吸着することが確認された。よって、塩素数が小さいPCNsの分配係数の取得については、L/Sを低く設定し〔カオリン、真砂土：L/S 500、赤土：L/S 100〕、塩素数が大きいPCNsについては、L/Sを高く設定した〔カオリン、真砂土：L/S 20、000、赤土：L/S 30、000〕。L/S=100、500については、500 mL容の褐色共栓三角フラスコに、それぞれ試験水および固相を添加し、振盪（25℃、120 rpm、24h）を行った後、ガラス繊維ろ紙（GA100）を用いて吸引ろ過した。ろ紙上の固相を対象とし、ソックレー抽出によりPCNs濃度を測定した。なお、PCNsの測定の詳細は、Ⅱ－1に記載されている。L/S=20、000、30、000については、3 L容の褐色ガロン瓶に、上述のように試験水を作製し、各種固相を添加した後、25℃条件下で手動で攪拌した（6回/24h）。24時間後、ガラス繊維ろ紙（GA100）を用いて吸引ろ過し、ろ紙上の固相を対象とし、ソックレー抽出によりPCNs濃度を測定した。

表3.2 試験条件

	L/S	液相 (ml)	固相 (g)	容器
カオリン	500	100	0.2	三角フラスコ
カオリン	20,000	2,000	0.1	ガロン瓶
真砂土	500	100	0.2	三角フラスコ
真砂土	20,000	2,000	0.1	ガロン瓶
赤土	100	50	0.5	三角フラスコ
赤土	30,000	3,000	0.1	ガロン瓶

固相に対する分配係数（mL/g）の算出は、下式を用いた。

$$K_d = \frac{C_0 - C_{eq}}{C_{eq}} \times \frac{V}{m}$$

K_d ：固相への分配係数（mL/g）、 C_0 ：初期濃度（mg/L）、 C_{eq} ：平衡濃度（mg/L）、 V ：溶液量（mL）、 m ：試料量（g）

予備検討において、吸引ろ過の過程で塩素数が大きいPCNsの濃度が若干ではあるものの減少することが確認されたため、平衡濃度は、試験後の固相の吸着量と初期濃度から算出した。

$$C_{eq} = C_0 - \frac{S \times m}{V}$$

S ：固相への吸着量（mg/kg）

また、平衡濃度と初期濃度の比（ C_{eq}/C_0 ）が0.1未満または0.9を超える場合、分配係数は1/100～100倍の範囲で急激に変化することから¹⁾、 C_{eq}/C_0 が0.1～0.9の範囲の分配係数のみ採用した。

（3）数値シミュレーション

文献調査で得られたパラメーターや実験により得られた分配係数等を用いて、実処分場におけるPFASsやPCNsの挙動予測を行った。まずはテーマ1との連携として、実処分場におけるPFASsの挙動について考えた。次にテーマ2との連携として、カラム溶出試験結果を数学モデルに取り込み、実処分場における長期的なPCNsの浸出挙動評価を実施した。

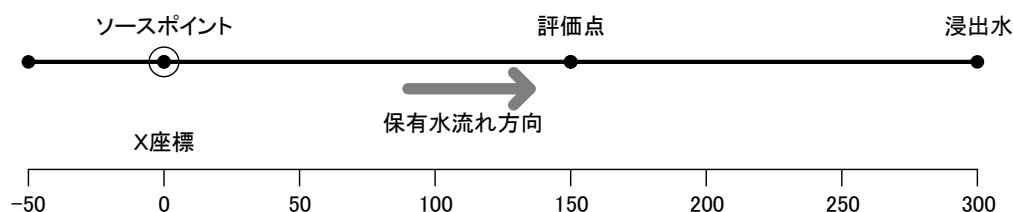


図3.2 簡易シミュレーション（1次元）の解析場

PFASsについては、簡易シミュレーションとして1次元移流分散解析を用いて評価した。図3.2に解析場を示す。左から右への一定流速 ($u = 50 \text{ m/year} = 1.59 \times 10^{-5} \text{ m/s}$) のある最終処分場内を想定し、 $x = 0 \text{ m}$ のソースポイントにPFCAs (ここではPFBA (C4)、PFHxS (C6)、PFOA (C8)、PFDA (C10)の4種類) のソースがそれぞれ10000 ng/Lで溶出すると仮定して、 $x = 150 \text{ m}$ 、 $x = 300 \text{ m}$ 地点の濃度変化を評価した。ソースポイントでは栗原・植村 (2013) が報告している溶出半減期があると仮定し、ソースポイントを通過する流量によって液固比 (L/S) が変化し、そのL/Sの増加に伴って溶出量が減少していくことを再現した。なお、炭素鎖によって半減期が異なり、炭素鎖数が大きいほど半減期が長くなることが実験的に求められた結果を用いている。固相吸着能は表3.3に示すロームを想定し、 $\log(K_d)$ の値を用いて計算した。 K_d は炭素鎖数が大きくなるほど大きくなり、より固相吸着能が大きくなる設定となっている。計算はCOMSOL ver5.6を用いて実施し、計算に用いた連続式は以下の通りである。

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla \cdot D_i \nabla C_i + u \cdot \nabla C_i + R_i - \rho_d \frac{\partial S_i}{\partial t}$$

ここに、 C_i : PFCAsの濃度、 t : 時間、 D_i : PFCAsの拡散係数、 u : ダルシー流速、 R_i : ソース項、 ρ_d : 廃棄物層の乾燥密度、 S_i : 廃棄物層への吸着濃度である。ソース項については以下の式によって求めた。

$$C_{i,x} = C_0(e^{-\lambda x})^{\frac{LS}{T}} = C_0\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{LS}{T}}$$

ここに、 LS : 単位断面積を通過する浸透水流量をL/Sで表現したものであり、 $LS = u \cdot 1 \cdot t \cdot \frac{\rho_w}{W_s}$ によって求めた。 T : 実験 (文献) から得られるL/Sを基準とした半減期。 W_s は、単位体積当たりの固相質量である。また、最後の吸着項については、以下のように式を変形させ、分配係数 K_d を $K_d = K_{OC} \times f_{OC}$ より求めた。表3.3にL/S基準の半減期 T と $\log(K_d)$ を示す。

$$\rho_d \frac{\partial S_i}{\partial t} = \rho_d \frac{\partial S_i}{\partial C_i} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} = \rho_d K_d \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

表3.3 実験 (文献) から得られた分配係数とL/S基準の半減期

物質名	$\log(K_d)$	半減期 T
PFBA (C4)	-0.47	5
PFHxA (C6)	-0.11	10
PFOA (C8)	0.62	20
PFDA (C10)	1.77	200

サブテーマ (1) との連携として、図3.3に示される実際の産廃処分場での濃度測定事例から、ソースポイントの範囲と濃度を予測することを試みた。本図には本推進費の研究期間に測定されたデータを示しているが、当該最終処分場の供用開始からの図に書き換えると図3.4となり、処分場の一生としては一瞬のデータを得たに過ぎないことがわかる。実処分場を考慮し、図3.5に示す解析場を与え、まずは発生源が1箇所、炭素鎖数C4~C10までの初期濃度が全て同一として計算した。次に、浸出水として実測された濃度プロファイルにフィッティングするようにソース領域と初期濃度の計算を行った。

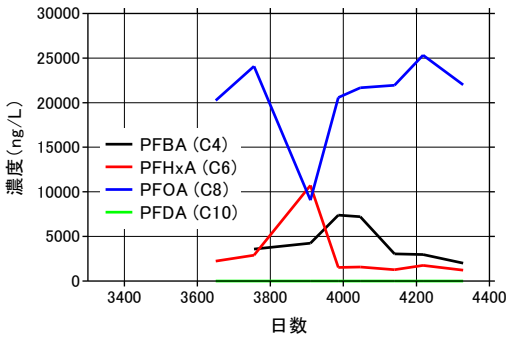


図3.3 実測された浸出水中濃度

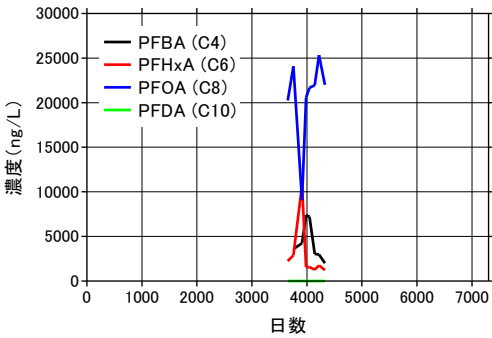


図3.4 供用開始からの時間軸で表現

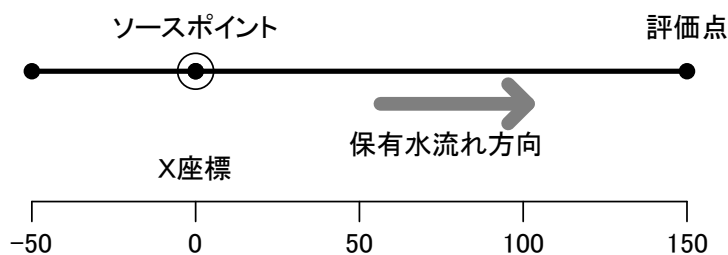


図3.5 PFCAsの濃度予測を行った解析場

PCNsについては、サブテーマ（２）との連携としてフミン酸溶液を供与液として用いたカラム溶出試験結果（充填試料質量＝100 g）を用いて最終処分場からの浸出水濃度プロファイル进行計算した。図3.6に都市ごみ飛灰を充填したカラム溶出試験結果を示す（サブテーマ（２）の成果）。なお、サブテーマ（２）では純水を用いたカラム溶出試験も実施しているが、保守的な設定として溶出濃度の大きいフミン酸溶液のケースのみを用いた。図3.7は廃棄物試料1 kg当りに換算した累積PCNs溶出量を示しており、塩素数が1のMoCNsが最も大きく、次いで塩素数4のTeCNsとなっている。概ね塩素数が小さい方が溶出量が多い傾向が確認され、塩素数8のOcCNsは溶出が認められなかった。液固比によって溶出濃度が変化しているため、PFCAsと同様に溶出濃度が液固比L/Sに依存するモデルとして計算することとしたが、PFCAsのようにL/Sにしたがって溶出濃度が単調減少せず、溶出濃度にバラツキがあることから、累積L/S毎に溶出量に変化すると整理したものを図3.8に示す。この図で示されるステップ関数のような溶出量をL/Sの関数として表現し、数値解析を実施した。

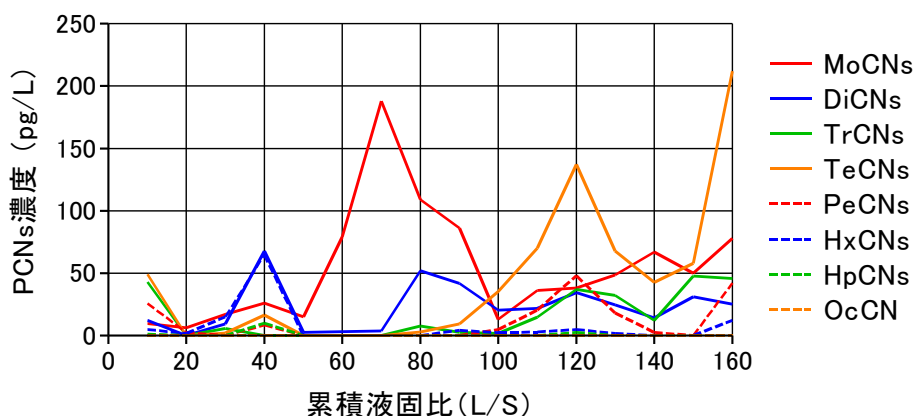


図3.6 フミン酸溶液を用いた都市ごみ飛灰のカラム溶出試験結果（濃度）

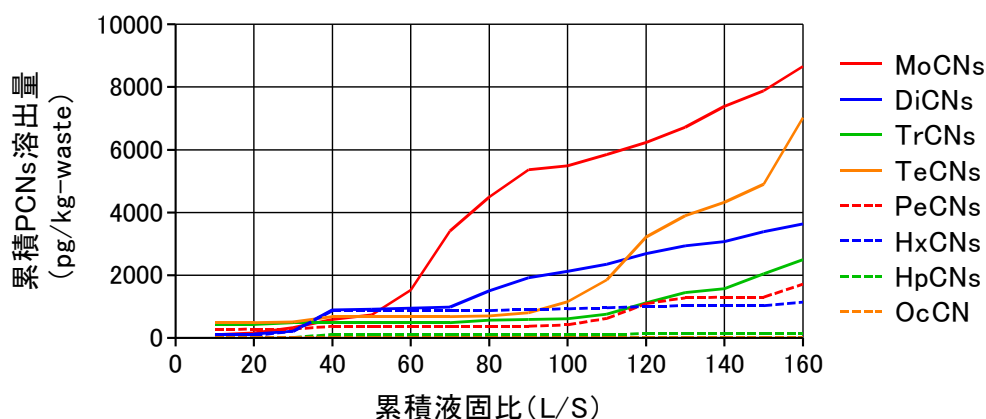


図3.7 フミン酸溶液を用いた都市ごみ飛灰のカラム溶出試験結果（累積溶出量）

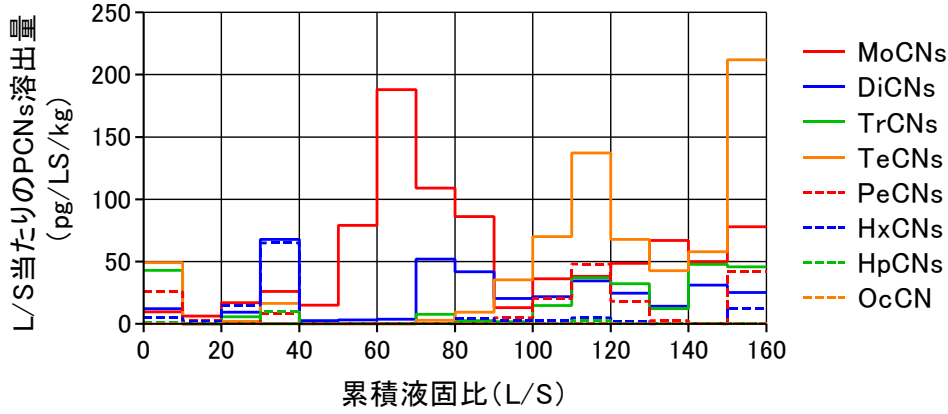


図3.8 フミン酸溶液を用いた都市ごみ飛灰のカラム溶出試験結果（数値解析用濃度設定）

非意図的生成由来の飛灰中のPCNsを対象にしていることから、覆蓋型処分場を想定し、主灰：飛灰＝4：1という割合で埋め立てられた覆蓋型処分場を解析場とし、散水条件を1日当たり3 mmと仮定した。図3.9に想定する覆蓋型処分場を示す。都市ごみ焼却灰のみの埋処分の場合、中間覆土が免除されることから、「覆土なし」と「覆土あり」の2ケースに加え、参考として底部遮水層の保護土もない「保護土なし」についても計算した。それぞれのケースにおける最終処分場の想定断面を図3.10に示す。最終覆土は浸出水濃度に影響しないため、断面図からは除外している。覆土については、後述するPCNsの吸着試験から得られた分配係数を用いた。表3.4に数値計算に用いた分配係数を示す。

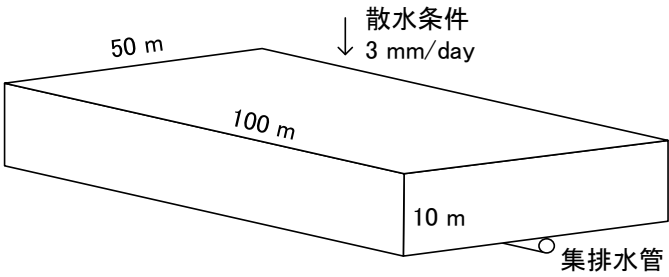


図3.9 覆蓋型処分場を想定した解析場

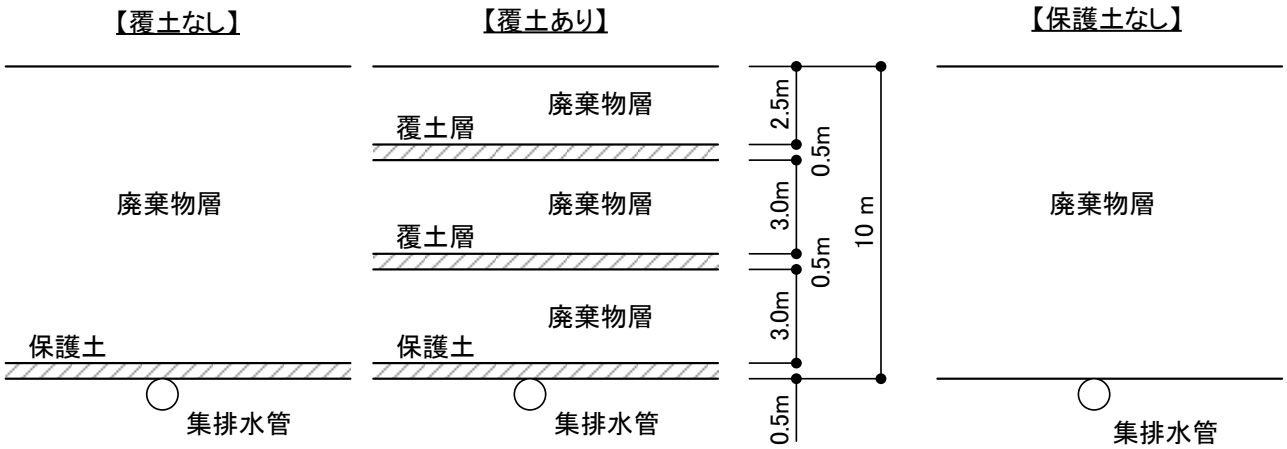


図3.10 覆土ありのケースの覆土位置断面図

表3.4 実験から得られたPCNsの分配係数

種類	MoCNs	DiCNs	TrCNs	TeCNs	PeCNs	HxCNs	HpCNs	OcCN
$\log(K_d)$ (mL/g)	1.6	1.6	1.8	2.1	2.4	4.0	4.2	4.5

4. 結果及び考察

(1) 文献調査

1) 最終処分場におけるPFASs等の浸出水実態調査

国内の最終処分場を対象とし、公表されているデータから抽出した原水中（海面の場合は内水ポンド水）のPFASs濃度を表3.5に示す。PFOAなどのペルフルオロカルボン酸類（PFCAs）の濃度が高く、PFOSなどのペルフルオロスルホン酸類（PFSAs）の濃度が低いことが分かる。PFCAsでは、炭素鎖の短いC4のペルフルオロブチル酸（PFBA）やC6のペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）の濃度が高く、炭素鎖の長いC10のペルフルオロデカン酸（PFDA）ではほとんど不検出に近い結果となっており、最終処分場内に残存している可能性が考えられる。実際に管理型処分場に埋め立てられた産業廃棄物を用いたカラム溶出試験からも、炭素鎖が短い方が洗い出し速度が大きいことが実験的に明らかにされており、同じC8のPFOAとPFOSの場合、PFOAの方が溶出速度が大きいことが報告されている²⁾。これより、濃度の高低はPFASsの使用履歴や埋立履歴に依存するものの、短鎖PFCAsの浸出水への排出が早く、次いで短鎖PFSAs、長鎖PFCAs、長鎖PFSAsへと移行していく可能性が想像できる。

諸外国の浸出水におけるPFASs濃度のレビューはHamidら⁸⁾によって行われている。国や地域によるトレンドは特に見出すことはできないが、国内と同様にPFCAsの方がPFSAsよりも高濃度となっている。また、C7以下のPFASsの濃度が高い傾向があり、これは、炭素鎖が短いPFASsの溶解度が大きく、吸着性能が低いことや、2000年以降、長鎖PFASsの規制によって、より短鎖のPFASsの生産に移行してきたこと等が原因と論じている。Langら⁹⁾によれば、米国の一般廃棄物最終処分場から排出されるPFASsとしては、5:3FTCA（フルオロテロマーカルボン酸）が突出して高いことが報告されている。5:3FTCAそのものが使用されている可能性もあるが、PFCAsの前駆物質であり、撥水剤等で使用される6:2FTOH（フルオロテロマーアルコール）からの微生物分解によっても生成される。5:3FTCAを測定した研究事例では、ほぼ全てのケースでPFASsの中で最も高い濃度を示しており、数千ng/Lのオーダーであることが多い¹⁰⁾。

表3.5 国内におけるPFASsの浸出水中濃度

物質名	炭素数	濃度 (ng/L)	処分場種別	文献
PFBA	C4	N. D. ~92	日本・一廃	3)
		2,100~2,700	日本・海面	4)
PFHxA	C6	24~160	日本・一廃	3)
		1,300	日本・海面	5)
PFOA	C8	1,600~2,100	日本・海面	4)
		107	日本・管理型	6)
		5.2~190	日本・安定型	6)
		160~630	日本・一廃	3)
		3,100	日本・海面	5)
PFDA	C10	2,900~5,800	日本・海面	4)
		5.3~15	日本・一廃	3)
		N. D.	日本・海面	4)
PFBS	C4	N. D. ~89	日本・一廃	3)
		620~710	日本・海面	4)
PFHxS	C6	267 (最大)	日本・一廃	7)
		87	日本・海面	5)
		N. D.	日本・海面	4)
PFOS	C8	20.4	日本・管理型	6)
		1.9~87	日本・安定型	6)
		65	日本・海面	5)
		N. D.	日本・海面	4)
PFDS	C10	N. D.	日本・海面	4)

2) 最終処分場におけるPFASsやPCNsの吸着特性

2. 1 有機化学物質の収着と固相中の有機炭素含有量の関係

有機化学物質の土壌や底質等の固相への吸着は、固相中の有機炭素含有量と比例することが知られており、次式のように表される。

$$K_d = K_{OC} \times f_{OC}$$

K_d : 固相への分配係数 (L³/M)、 K_{OC} : 有機炭素／水分配係数 (L³/M)、 f_{OC} : 有機炭素の割合 (—)

有機化学物質に対する K_{OC} は水／オクタノール分配係数 (K_{OW}) と正の相関関係があり、定数 A と B を用いて次式のように、 K_{OW} を用いて K_{OC} を予測できることが知られている。

$$\log(K_{OC}) = A \cdot \log(K_{OW}) + B$$

PCBを含む有機化学物質の土壌や底質等に対する K_{OC} と K_{OW} の関係について多くの報告例がある¹¹⁻²⁰⁾。これら既報の関係式について、Kimらの報告⁴⁷⁾を参考に表3. 6に整理するとともに、図3. 11にプロットした。 K_{OC} と K_{OW} の関係式は、文献によって幅があるが、これは、有機物の種類や試験条件が異なることが影響していると考えられる。Sethら²⁰⁾は、複数の文献を基にPCBを含む117個のデータ値を用い、 K_{OC} と K_{OW} の関係性について比較解析した。その結果、文献値によってばらつきが大きいため、1つの関係式を用いるのではなく、下限として $\log(K_{OC}) = 0.99 \cdot \log(K_{OW}) - 0.81$ を、上限として

$\log(K_{OC}) = 1.08 \cdot \log(K_{OW}) - 0.41$ の分布境界を考慮することを推奨している。

表3. 6 有機化学物質の収着に関する K_{OC} と K_{OW} の関係式

	A	B	有機化学物質	固相種	文献
a	1	-0.317	PCBを含む22種の疎水性有機化学物質	土壌, 底質	11)
b	0.72	0.49	phenanthrene	土壌由来の溶解性有機物質	12)
c	0.82	0.02	9種のchlorinated phenols	底質	13)
d	0.904	-0.779	PCBを含む12種の疎水性有機化学物質 (benzene, anisole, chlorobenzene, ethylbenzene, 1,2-dichlorobenzene (DB), 1,3-DB, 1,4-DB, dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, 2-PCB, 2,2'-PCB, 2,4'-PCB, 2,4,4'-PCB)	ローム	14)
e	1.118	-0.692	PAHs (phenanthrene, anthracene, pyrene, fluoranthene)	溶存態腐植物質	15)
f	0.84	1.08	nitrobenzene, 1,2-dichlorobenzene	有機質粘土	16)
g	0.999	-0.639	PCBを含む56種の疎水性有機化学物質	土壌, 底質, フミン酸	17)
h	1.07	-0.98	3 種の PCB (2,4'-PCB, 2,2',5,5'-PCB, 2,2',4,4',5,5'-PCB)	ローム	18)
i	0.77±0.16	1.34±1.23	PCBを含む11種の疎水性有機化学物質	フミン酸	19)
j*	1.08	-0.41	PCBを含む117種の疎水性有機化学物質	複数の土壌等	20)
j**	0.99	-0.81			

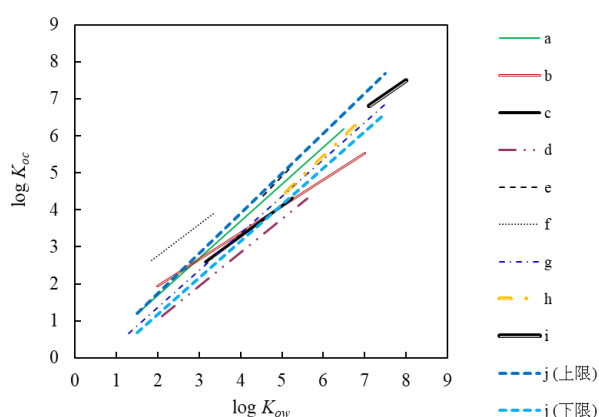


図3. 11 有機化学物質の収着に関する K_{OC} と K_{OW} の関係式

2. 2 PFASsの吸着特性

最終処分場内のPFASsの吸着特性に関する研究成果は少ないが、一般環境中のPFASs吸着特性については比較的多くの文献がある。吸着に係る K_d 、 K_{oc} 、 K_{ow} についての文献レビュー結果の一覧を表3.7に示す。炭素鎖がC8以下の短鎖についての情報が豊富であり、短鎖の $\log(K_d)$ が小さく負の値となっている。

表3.7 PFASsの吸着特性に関するレビュー						
物質名	炭素鎖	固相種	$\log(K_d)$	$\log(K_{oc})$	$\log(K_{ow})$	文献
PFBA	C4	ローム	-0.47	1.23		21)
		Sediments	-2.4~-0.43	0.8~2.7		22)
PFHxA	C6	—			3.26	23)
		底質		1.6		24)
		ローム	-0.11	1.59		21)
		泥炭	0.32	1.72		21)
		Sediments	-0.18~0.46	3.0~3.6		22)
PFOA	C8	—			4.3	23)
		—			2.06~6.3	25)
		底質		2.2		24)
		ローム	0.62	2.32		21)
		泥炭	1.18	2.57		21)
		Soils	0.34~1.58			26)
		Sediments	0.82~0.69	3.9~4.0		22)
		Sediments		2.3~2.5		27)
		—			5.3	23)
		ローム	1.77	3.47		21)
PFBS	C4	泥炭	2.4	3.79		21)
		ローム	-0.21	1.49		21)
		泥炭	0.08	1.49		21)
PFHxS	C6	Soils	-0.40~0.83			26)
		Sediments	-0.47	2.7		22)
		Sediments	-2.0~-0.39	1.2~2.8		22)
		Humic acid		0.74~1.33		28)
		Humin		1.32~1.70		28)
PFOS	C8	—			5.25	23)
		—			2.57~4.49	25)
		底質		3.6		24)
		ローム	1.61	3.31		21)
		泥炭	2.12	3.51		21)
		Soils	1.28~2.47			26)
		Sediments		3.4~3.7		27)
		Humic acid		1.55~1.98		28)
		Humin		2.06~2.76		28)

※ K_d 、 K_{oc} の単位はL/kg

分配係数である K_d を用いた吸着特性は線形等温吸着平衡であるヘンリー型 ($q_e = K_d \cdot c_e$) として求めたものであるが、Zhaoら²⁹⁾やWangら³⁰⁾は非線形等温吸着平衡のフレンドリッヒ型やラングミュア型として報告している。フレンドリッヒ型は飽和吸着量がなく、 $q_e = K_f(c_e)^n$ によって表現される。一方、ラングミュア型は飽和吸着量があり、 $q_e = (q_m \cdot K_L \cdot c_e)/(1 + K_L \cdot c_e)$ となる。ここに、 q_e : 固相への吸着量、 c_e : 平衡時の液相濃度、 K_f 、 n : フレンドリッヒの吸着定数、 K_L : ラングミュアの吸着定数、 q_m : 固相への最大吸着量である。なお、フレンドリッヒ式において $n=1$ の時、ならびに、ラングミュア式において溶質濃度が十分に小さく、 $K_L \cdot c_e \ll 1$ の時、ヘンリー型と同型になる。

Zhaoらは、泥炭から抽出したフミン酸とヒューミンを用いた吸着実験により、C6のPFHxSのフミン酸への吸着は K_f が3.77~7.47 (L/kg)、 n は0.83~0.91、ヒューミンでは K_f が13.51、 n は0.80、PFOSのフミン酸への吸着は K_f が21.40~42.76 (L/kg)、 n は0.90~0.94、ヒューミンでは K_f が76.12、 n は0.69と報告している。また、フミン質への吸着能はpHの影響を受け、酸性>アルカリ性であり、酸性側では静電引力と水素結合が重要な役割を果たすと報告している。Wangらは、ベーマイトとフミン酸担持処理し

たベーマイトを用いたPFOSの吸着実験により、ベーマイトに対しては $\log(K_L)$ が3.79 (L/kg)、 q_m が877 (ng/m²)、 $\log(K_f)$ は4.14 (L/kg)、 n は0.678、フミン酸処理ベーマイトの場合、 $\log(K_L)$ が3.68 (L/kg)、 q_m が174 (ng/m²)、 $\log(K_f)$ は3.38 (L/kg)、 n は0.677としている。フミン酸等の腐植物質が存在するとPFSAの固相への吸着能力が高いと考えられてきたが、Wangらの実験ではベーマイト単味の方が吸着能力が高い結果となっている。また、フミン酸の存在によって、水中でのPFSAの移動性が高まる結果も得られている。

2. 3 PCNsの吸着特性

PCNsについては、固相と液相を対象とした分配係数に関する報告例が極めて少ない。基本特性を把握するため、PCNsの K_{ow} について文献³¹⁻³⁶⁾を整理するとともに、構造が類似しており、多くの研究が行われているポリ塩化ビフェニル (PCBs)の K_{ow} と比較した (図3.12)。PCNsの $\log(K_{ow})$ は、PCBsと同様に塩素数が増えるにつれて高くなる傾向がみられ、概ね同様の傾向を示すものと考えられる。最終処分場環境下におけるPCNsの吸着や溶出等の特性に関する文献は無いに等しいが、塩素数に着目したPCBsの挙動を参考にできる可能性があると考えられる。

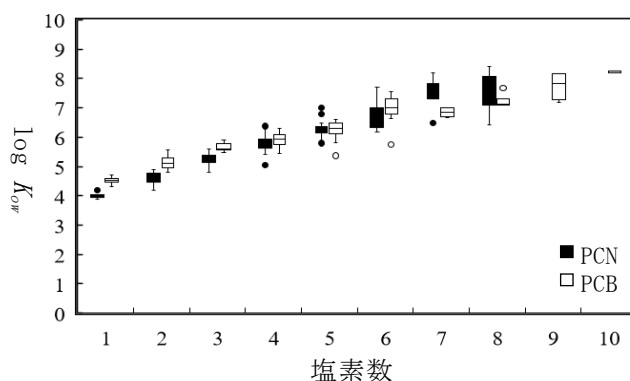


図3.12 PCNsとPCBsの $\log(K_{ow})$ の比較 (文献^{14, 31-43)}を元に作成)

2. 4 有機化学物質の収着挙動に及ぼす腐植物質の影響

PCBsなどの分配係数が大きい疎水性有機化学物質は、一般的に、土壌や底質等に吸着されやすく、また、液中では浮遊物質に吸着された粒子状で存在する場合が多い。環境中における疎水性有機化学物質の挙動に及ぼす因子として、腐植物質がよく知られており、溶存性のフミン酸の存在は溶出性を高めることが報告されている^{19, 44, 45)}。最終処分場環境下においても、腐植物質の共存がダイオキシン類等の疎水性有機化学物質の埋立層内の移動に大きく影響を及ぼすことが示唆されている⁴⁶⁾。焼却飛灰を用いた溶出試験では、溶存性のフミン酸の濃度の増加と共に、ダイオキシン類の溶出性が高まることや、塩素数が多いほどフミン酸への収着性が大きくなり、より溶出性が促進されることが報告されている⁴⁷⁾。

海外の最終処分場において、腐植物質は、浸出水中の有機物質の23~99% (235~6334 mg/L) 存在することが知られており、一般的に、埋立経過年数に伴い増加する傾向がみられている⁴⁸⁻⁵⁰⁾。国内の浸出水中の腐植物質濃度に関する報告例は少ないものの、管理型最終処分場において、腐植物質が浸出水中の溶存有機物質の30.7~38.3% (12.4~24.1 mg/L) を占めていることが確認されている⁵¹⁾。また、焼却灰主体の埋立地においても腐植物質が生成されており、浸出水中の有機物質の5.8% (1.0 mg/L) を占めることが報告されている⁵²⁾。国内の報告例は限定されているが、一般的に、管理型最終処分場において腐植物質が存在していると考えられ、最終処分場でのPOPsの挙動を評価する際は、移動性に影響を及ぼす腐植物質等の共存物質の影響も考慮し、吸着性と溶出性の双方を評価することが重要である。

3) PFASsの挙動に及ぼす微生物反応

3. 1 微生物分解によるPFOAおよびPFOSの生成

PFOAを含むPFCAsの環境中への放出に、フッ素テロマーベースポリマー類(FTP)の分解の関与が知られている。FTPは、カーペットや衣類、紙等の撥水・撥油剤として幅広く使用されており、フルオロテロマーアルコール類(FTOHs)等のフルオロテロマー化合物(FTCs)の重合反応により製造されている。FTPは自然環境中において、非生物的分解および生物的分解によってFTCsに分解され、続いて、FTCsは微生物分解によってPFCAsへと変換される。8:2 FTOHの微生物分解によって、PFOAが生成されることは、好気条件下での土壌、底質や活性汚泥等を用いた試験において多くの報告例がある⁵³⁻⁵⁷⁾。代表的な、8:2 FTOHの微生物分解経路を図3.13(a)に示す。8:2 FTOHの微生物分解によって、複数の分解生成物を経て、PFOAや、より短鎖(C5 - C7)のPFCAs、7:3 FTCAが生成される。近年、8:2 FTOHの代替として、より短鎖の6:2 FTOHが広く使用されている。6:2 FTOHに関しても、基本的には8:2 FTOHと類似の分解経路を経て、短鎖PFCAsや5:3 FTCAが生成される(図3.13(b))。嫌気条件下での報告例は非常に少ないが、活性汚泥や消化汚泥を用いた試験において、概ね好気条件下と類似の分解経路を介して、8:2 FTOHからPFOAや短鎖PFCAs(C4 - C7)が生成されることが確認されている^{58, 59)}。

PFOSについては、PFOAと比較すると研究成果は少ないが、撥水撥油剤であるエチルペルフルオロオクタンスルホン酸アミドエタノール(EtFOSE)から、微生物反応によってPFOSが生成されることが報告されている⁶⁰⁻⁶⁴⁾。代表的なEtFOSEの分解経路を図3.13に示す。

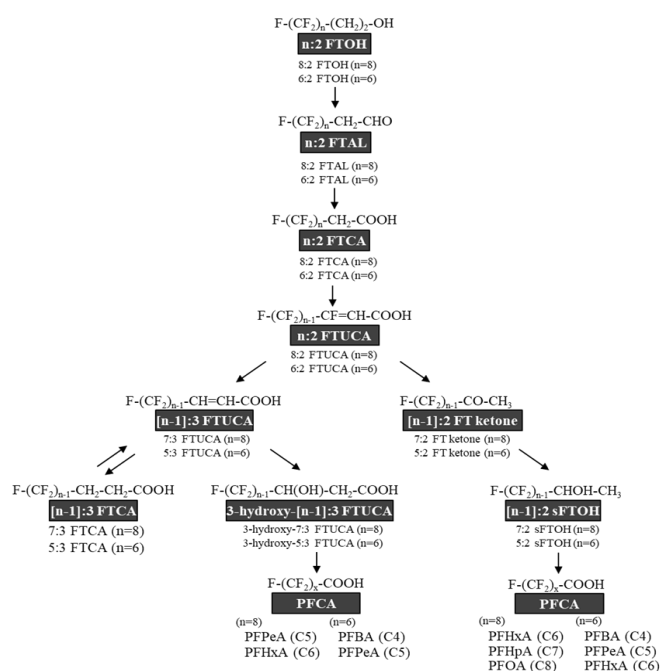


図3.13(a) 8:2FTOHおよび6:2FTOHの微生物分解経路
(Hamidら²⁷⁾を元に改変)

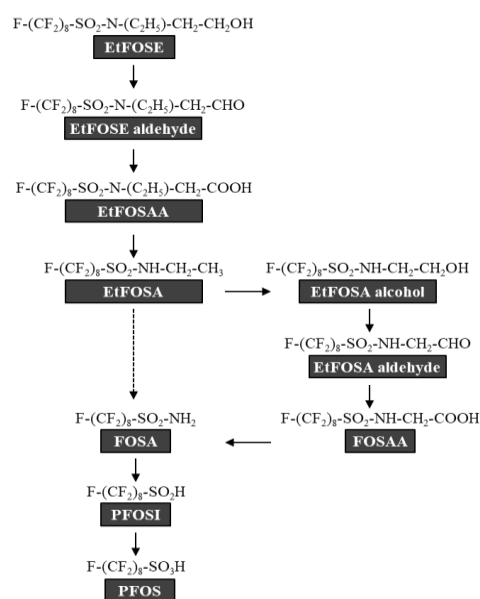


図3.13(b) EtFOSEの微生物分解経路
(Avendano and Liu⁸⁵⁾を元に改変)

3. 2 最終処分場条件下における微生物反応がPFASs挙動に及ぼす影響

現時点において、最終処分場条件下における微生物反応がPFASs挙動に及ぼす影響について評価した研究例は少ない。ここでは、浸出水底質を用いた好気条件下でのバッチ試験と、嫌気性模擬埋立リアクターによる研究例を紹介する。

好気条件下での浸出水底質を用いたバッチ試験では、微生物分解によって、8:2FTOHからPFOA、短鎖PFCAs、FTCAの生成が確認された⁶⁵⁾。土壌や底質、活性汚泥を用いた試験と比べ、浸出水底質では、8:2 FTOHの微生物分解が遅延する可能性が示された。この要因として、著者らは、浸出水中に含まれる有機炭素が影響していると推測しているが、詳細については明らかになっていない。

カーペットを用いた嫌気性模擬埋立リアクターを用いた試験では、メタン生成の定常期にPFOA、短鎖

PFCAs、FTCAsやPFOS等の複数のPFASsの溶出が促進されることが確認された。微生物活性を抑制した系では、総PFASs濃度は1桁低かったことから、微生物反応は、浸出水へのPFASs溶出やその組成に対する主要因であることが示されている。嫌気条件での最終処分場環境下において、メタン生成とPFASs溶出挙動の関連性が示されていることから、実際の最終処分場においても、埋立初期においてはPFASs溶出は少なく、一定のラグ期（例えば、メタン生成の定常期）を経てから、浸出水中にPFASsが溶出されるものと推測される。ただし、検討事例は少なく、今後の研究が期待される。

4) 今後の研究課題の方向性

近年、PFOAやPFOS等のC8以上の長鎖PFASsの利用規制により、生体蓄積性がより低いと考えられるC6以下のPFCAsやC5以下のPFASs等の短鎖PFASsへの代替が進んでいる。ノルウェー⁶⁶⁾、米国^{67, 9)}、ドイツ⁶⁸⁾、スウェーデン⁶⁹⁾、中国⁷⁰⁾等の複数の国において、短鎖PFASsの方が長鎖PFASsよりも高濃度で検出される傾向が確認されている。また、米国での最終処分場の調査では、6:2FTOHの生物分解によって生成される5:3FTCAが主要なPFASsであることが報告されている⁹⁾。短鎖のFTCsは長鎖FTCsに比較して微生物分解が早く、より多くのPFCAsが生成されることも報告されている⁶⁵⁾。また、短鎖PFCAsは、長鎖PFCAsと比較して吸着能が小さいため、最終処分場に埋め立てられると比較的速やかに浸出水へと排出される可能性がある。現在、C8のPFOA、PFOSが調査研究の主要なターゲット物質になっているが、短鎖のPFASsの浸出や、微生物分解による前駆物質からの生成が示唆されていることから、PFOA、PFOS自体を規制しただけでは最終処分場からの排出を制御することができない可能性もある。現状、前駆物質の排出実態については知見が極めて乏しい。また、先述した通り、PCNsについても知見が少ないことから、今後、実態調査も含めて調査研究を進めることが必要である。

(2) PCNs吸着試験

各種固相（カオリン、真砂土、赤土）に対するPCNsの $\log(K_d)$ およびPCNsの塩素数との関係をそれぞれ表3.8、図3.14に示す。

今回の試験条件では、カオリン、真砂土において、分配係数を取得できなかったPCNs同族体があるものの、全ての固相においてPCNsの塩素数が増加するほど分配係数が高くなる傾向がみられた。固相に対するPCNsの分配係数の範囲は広く、塩素数の違いによって異なる挙動となることが推測された。すなわち、塩素数が小さいPCNsは、比較的短期間で溶出しやすいが、塩素数が大きいPCNsは、溶出に長期間要するものと考えられる。サブテーマ（1）の濃度実態調査においても、埋立物に含まれるPCNsの違いによる影響も考えられるが、塩素数が大きいPCNsの濃度は低濃度である一方、塩素数が小さいPCNsについては、比較的高濃度で検出される傾向が確認された。

有機炭素含有量が極めて低いカオリン、真砂土についても、塩素数6～8のPCNsは $\log(K_d)$ 値が2.2～3.0であり、相当量吸着することが示された。更に、有機炭素を含む赤土（有機炭素含有量：1.5%）では、カオリン、真砂土よりも分配係数が2オーダーほど高く、より吸着量が増加することが示された。本試験および既報の $\log(K_{oc})$ と $\log(K_{ow})$ の関係についてプロットした（図3.15）。なお、ここでは、有機炭素含有量が既報の赤土のデータを用いた。PCNsは、PCB等の既報の疎水性有機化学物質と同様に $\log(K_{oc})$ と $\log(K_{ow})$ に相関関係がみられた。本試験のプロット値は、一部下部に位置するものもあるが、既報の $\log(K_{oc})$ と $\log(K_{ow})$ の関係式と概ね大きな差は無かった。本試験における $\log(K_{oc})$ と $\log(K_{ow})$ の関係式は $\log(K_{oc}) = 0.74 \times \log(K_{ow}) + 0.10$ と算出された。PCNsの挙動は、PCB等の疎水性有機化学物質と同様に廃棄物層内や中間覆土に含まれる有機炭素含有量に大きな影響を受けるものと考えられる。すなわち、廃棄物層や中間覆土の有機炭素含有量が高いほど、PCNsは固相への吸着が大きくなり、埋立地内に留まりやすいと推察される。一方、有機炭素を含む浮遊物質やフミン物質等に強く吸着し、浸出水へと排出されることも考えられる。サブテーマ（1）の水処理の実態調査においても、凝集沈殿処理後にPCNsの濃度が顕著に減少することが確認されており、浸出水に含まれるPCNsの多くは、浮遊物質やフミン物質等に吸着して存在していることが示唆された。埋立地におけるPCNsの挙動を予測する上で、有機炭素含有量は重要な因子である。

これまで、PCNsの K_d 値に関する知見は極めて不足していたが、本研究において固相3種（カオリン、真砂土、赤土）に対する K_d 値を取得し、塩素数や有機炭素含有量による影響を含めたPCNsの吸着特性を明らかにできた。また、ここで得られた知見は、埋立地におけるシミュレーションモデルに用いた。

表3.8 カオリン、真砂土、赤土に対するPCNsの $\log K_d$

	カオリン	真砂土	赤土
1-MoCN	—	—	1.6
2-MoCN	—	—	1.6
1,5-DiCN	—	—	1.6
1,8-DiCN	—	—	1.6
1,4,6-TrCN	—	—	1.8
1,2,4-TrCN	—	—	1.8
1,2,3-TrCN	—	—	1.9
1,3,5,7-TeCN	—	—	1.9
2,3,6,7-TeCN	—	—	2.2
1,2,3,8-TeCN	—	—	2.2
1,2,3,6,7-PeCN	—	1.9	2.5
1,2,4,5,8-PeCN	—	—	2.3
1,2,3,4,6,7-HxCN	2.2	2.2	3.9
1,2,3,6,7,8-HxCN	2.2	2.3	4.0
1,2,3,4,5,6,7-HpCN	2.6	2.4	4.2
1,2,3,4,5,6,8-HpCN	2.4	2.3	4.1
1,2,3,4,5,6,7,8-OccCN	3.0	2.6	4.5

—：未取得

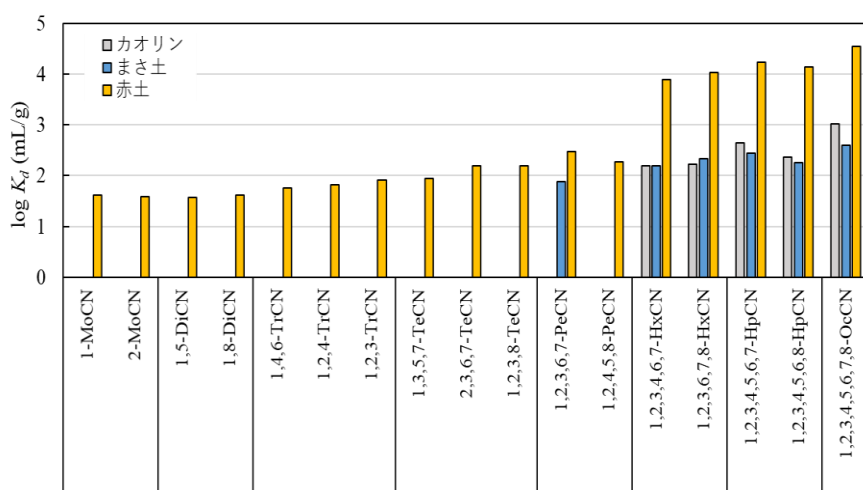


図3.14 PCNsの塩素数とカオリン、真砂土、赤土に対する $\log K_d$ との関係

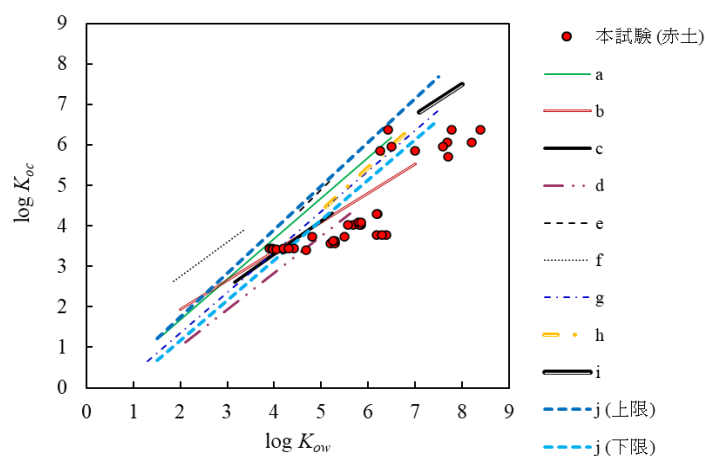


図3.15 本試験および既報の $\log K_{oc}$ と $\log K_{ow}$ の関係

3) 数値シミュレーション

3. 1 PFASsの挙動評価

簡易シミュレーションとして実施した1次元移流分散解析におけるソースポイントのPFCAs（PFBA(C4)、PFHxA(C6)、PFOA(C8)、PFDA(C10)の4種類）の溶出濃度変化を図3.16に示す。初期溶出濃度は全て10,000 ng/Lとして計算した結果である。L/Sが増加するにしたがって溶出濃度が減少する半減期（時間ではなく通過流量で計算）を与えていることから、ソースポイントでの濃度が徐々に減少していることが確認できる。炭素鎖数ごとに半減期がことなるため、炭素鎖数によって違いが生じており、C10のPFDAでは20年後も溶出が継続する結果となっている。C8以下については、概ね6年程度で溶出が停止する計算結果となった。

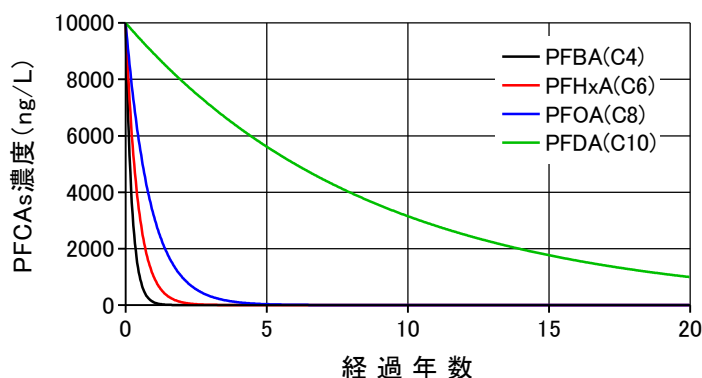


図3.16 ソースポイントでのPFCAsの濃度変化（累積L/Sに依存）

下流側150 m地点（評価点）の濃度を図3.17に、浸出水相当と仮定した下流側300 m地点の濃度を図3.18に示す。150 m地点の評価点では、約3年後にPFBA(C4)のピークが訪れ、その後、約5年後にPFHxA(C6)のピークとなっている。PFOA(C8)はかなり送れて約14年後から濃度が上昇し始め、約19年後にピークとなる計算結果となった。浸出水出口を仮定した下流側300 m地点では、6年後にPFBA(C4)の、9年後にPFHxA(C6)のピークとなっているが、PFOA(C8)は20年後でも濃度が上昇しない結果となった。C10のPFDAは150 m地点でも濃度が上昇しなかったことから、炭素鎖の大きなPFCAsは処分場内に留まる可能性が示唆された。これら炭素鎖数による挙動の違いは、溶出半減期の影響よりも、分配係数の違いによる影響が顕著であるといえる。本計算は、簡易的なシミュレーションとして実施しており、実処分場を模擬するものではないが、炭素鎖数による挙動の違いを理解する上では必要な知見と考えられる。

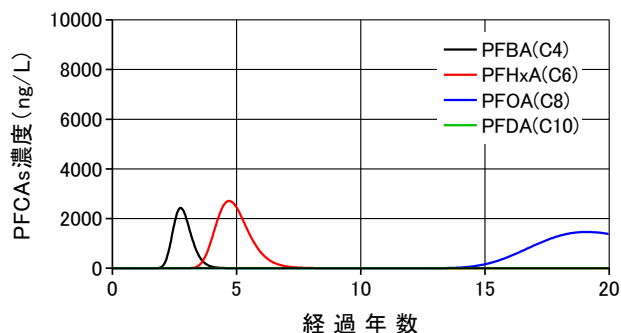


図3.17 評価点（下流側150 m）でのPFCAsの濃度変化

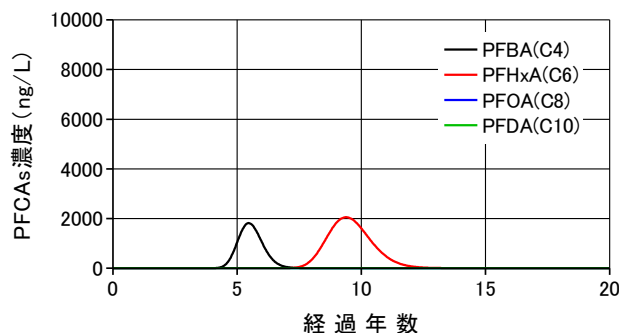


図3.18 浸出水（下流側300 m）でのPFCAsの濃度変化

次に、サブテーマ(1)で測定された実処分場でのPFCAsの挙動を予測する数値解析結果について記す。対象処分場は比較的小さな処分場であり、流下距離は150 m程度を想定した。測定結果の浸出水濃度プロファイルに一致するように、試行錯誤的に炭素鎖数毎のソースゾーンと初期濃度について検討した。計算された計算結果と測定結果の関係を図3.19に示す。先述した通り、処分場の一生としては一瞬のデータであることから、測定された時期が必ずしもピークとは限らないものの、本計算では実測での最高濃度がピーク濃度になるようにフィッティングさせている。このような浸出水プロファイルになるためには、ソースが点ではなく幅をもった領域となり、かつ、初期濃度が炭素鎖数毎に異なる必要がある。想定されたソースゾーンと初期濃度C0を図3.20に示す。

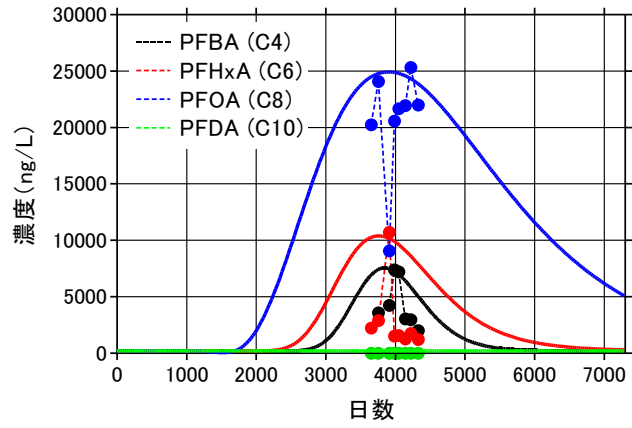


図3.19 実処分場において実測されたPFCAs濃度と計算結果の比較

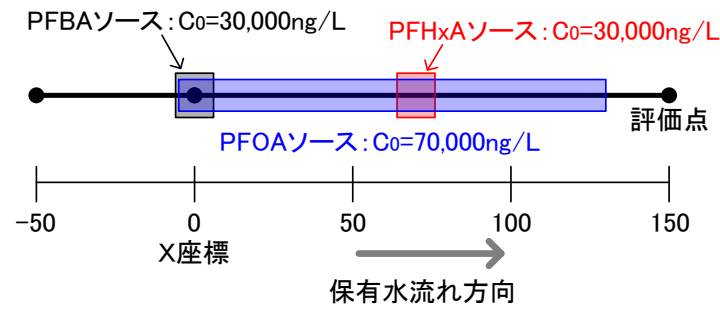


図3.20 実処分場において予測されたPFCAsのソースゾーンと初期濃度

3. 2 PCNsの挙動評価

都市ごみ廃棄物のみを埋立処分している覆蓋型処分場を想定し、サブテーマ (2) のカラム溶出試験結果から得られた溶出濃度データを用いて最終処分場の浸出水濃度について以下の3つのケースについて計算した。底部遮水層の上面に保護土 (厚さ50 cm) はあるが、中間覆土のない「覆土なし」ケース、除外規定はあるものの廃棄物層3 mに1層の中間覆土 (厚さ50 cm) を施工している「覆土あり」ケース、そして、現実的にはあり得ないが、保護土も中間覆土もない「保護土なし」ケースの3ケースである。図3.21に「覆土なし」ケースの計算結果を示す。なお、液固比160相当に至るのに約145年を要するので、その間、強度3 mm/dayの散水が行われることを仮定した (実際、このような長期にわたって維持管理が継続することはないが、3 mm/dayは、 3.5×10^{-6} cm/sのダルシー流速となるので、覆蓋をはずした後の微少な流入量を保守的に設定したともいえる)。カラム試験結果に近い濃度変化になっているが、最下部の保護土が吸着能を有するため、カラム試験結果より、なだらかな曲線となっている。なお、カラム試験結果では塩素数2のDiCNs濃度が一時的にゼロになるが、深さ10 mの最終処分場を模擬した場合には残存するDiCNsが吸着能にしたがって遅延しながら流下してくるため、濃度がゼロになることはなかった。塩素数が5以上のPCNsについては、処分場の中に留まり、処分場外には将来にわたって排出されない可能性が示された。

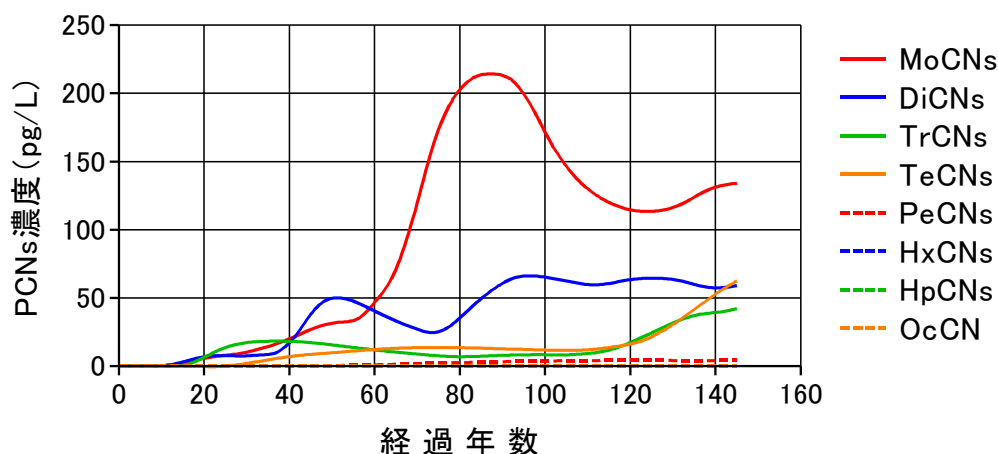


図3.21 「覆土なし」ケースにおける浸出水PCNs濃度の経時変化

次に、「覆土あり」ケースを図3.22に示す。「覆土なし」に比較すると全てのPCNsにおいて濃度が減少すると共に、濃度変化がゆるやかになっていることが確認できる。ただし、塩素数が少ないMoCNsやDiCNsについて145年後の濃度をみると「覆土なし」ケースとほぼ同値となっていることから、分配係数によって物質移動が遅延し、極端なピーク濃度を示さない濃度プロファイルになるものの、遅延効果が小さく、結果的には系外へと排出されてしまう可能性が観察された。最終処分場の一生を考えると、供用開始から長くても50年以内には廃止されて維持管理が停止することになる。本計算結果では塩素数が小さく移動性が大きいと推定されるMoCNsやDiCNsであったとしても数十年後から浸出水濃度が上昇する恐れがあることがわかった。塩素数が3より大きいTrCNsやTeCNsにいたっては100年程度経過した後でも処分場から排出される可能性が示唆されたといえる。そのため、処分場からのPCNsの排出を抑制するためには、非意図的に生成されたPCNsであったとしても処分場に持ち込まれないような方策が必要と考えられる。

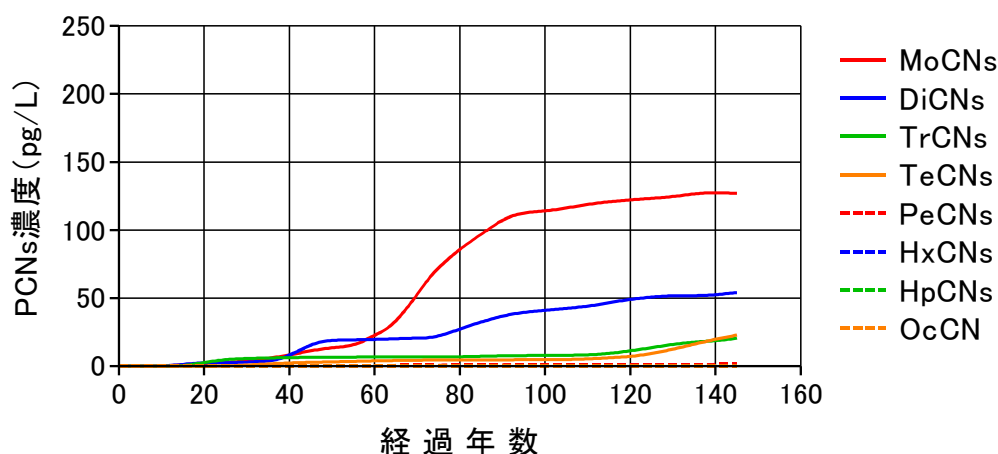


図3.22 「覆土あり」ケースにおける浸出水PCNs濃度の経時変化

参考として計算した「保護土なし」ケースを図3.23に示す。吸着体がなく、物質移動の遅延効果がないため、濃度プロファイルは極端な上下動があり、カラム試験結果とほぼ同じような濃度プロファイルを示すことになった。保護土がないことは現実的にはない、と先述したが、仮に保護土に礫材や熔融スラグ等を用いている処分場では保護土があっても吸着能が無いため、本図に示すような濃度プロファイルを示す可能性がある。

PCNsを用いた吸着試験は気軽に実施できないが、処分場からの排出予測を行うためには覆土等の吸着

能が非常に重要である。そのため、サブテーマ（1）で得られた分析方法等をより多くの自治体や分析機関が運用し、より多くのデータが蓄積されていくことが望ましいといえる。

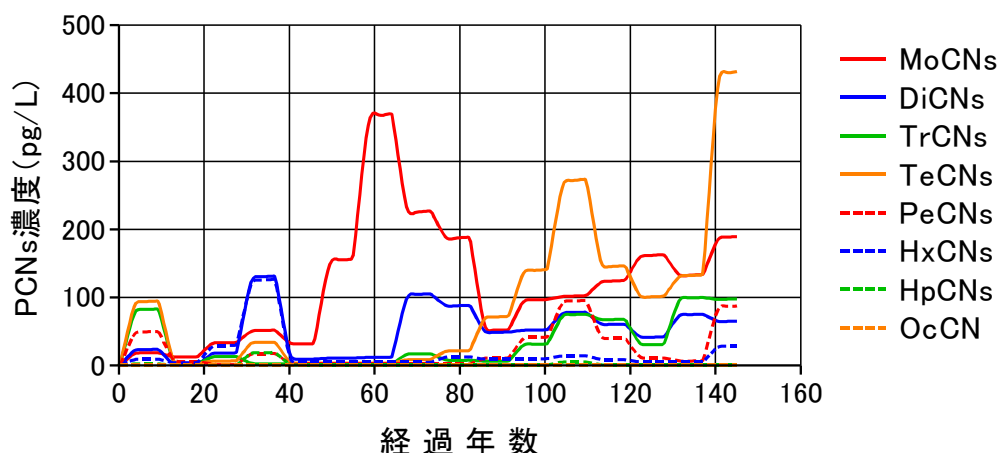


図3.23 「保護土なし」ケースにおける浸出水PCNs濃度の経時変化

5. 研究目標の達成状況

本研究の目標として記した「POPs等の浸出水濃度の予測式の構築を行い、POPs等の処分場における長期的な適正管理に資すること」については、ある程度達成できたと考えられる。ただし、本研究で示した予測方法の普遍性については未検討となっており、より多くの処分場データ等が必要になると考えられ、3年間ではある程度の普遍性のある予測が可能となった、という状況である。

テーマ間の連携については、サブテーマ（1）との連携は、PFCAsを対象にして実際の管理型最終処分場のデータと、数学モデルとのフィッティングを行うことで本研究の汎用性を示すことができたといえる。また、サブテーマ（2）との連携では、PCNsを対象にして、室内のカラム溶出試験結果から、実規模の覆蓋型一般廃棄物最終処分場からの浸出水濃度予測を試みた。この濃度予測に関する検証にはいたっていないが、覆土の役割、保護土の吸着能の重要性など、処分場の維持管理において必要となる知見を示すことができたと考えられる。その意味では、目標に記した「サブテーマ（3）では、（1）と（2）のデータを活用して、長期適正管理のためのPOPs等の濃度シミュレーションモデルの構築を行う。」については、目標を達成できたと思われる。

6. 参考文献

- 1) 三浦拓也, 遠藤和人, 山田正人: バッチ吸着試験における失敗しない土壌の分配係数の導出方法に関する一考察、第14回環境地盤工学シンポジウム、pp. 27-34 (2021)
- 2) 栗原正憲, 吉澤 正: 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、平成23 年度千葉県環境研究センター年報、第5章、pp. 169-176 (2011)
- 3) 栗原正憲, 吉澤 正, 大石 修, 藤村葉子, 小島博義: 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、第19回環境科学討論会、pp. 508-509 (2010)
- 4) 松村千里: 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)、平成24年度環境研究総合推進費終了成果報告書 (2013)
- 5) 高田光康, 樋口 進, 中野 武: 処分場浸出水中の有機フッ素化合物 (PFCs) の活性炭処理による除去、第21回廃棄物資源循環学会発表講演論文集 (金沢)、pp. 509-510 (2010)
- 6) 佐々木和明, 嶋弘一, 齋藤憲光: 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講演集 (大阪)、p. 142 (2008)
- 7) 吉澤 正, 栗原正憲, 大石 修, 清水 明, 杉山 寛: 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、第34巻、第7号、95-101 (2011)

- 8) H. Hamid, L.Y. Li, J.R. Grace: Review of the Fate and Transformation of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Landfills, *Environmental Pollution*, Vol.235, pp.74-84 (2018)
- 9) J.R. Lang, B.M. Allred, J.A. Field, J.W. Levis, M.A. Barlaz: National Estimate of Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFAS) Release to U.S. Municipal Landfill Leachate, *Environmental Science & Technology*, Vol.51, pp.2197-2205 (2017)
- 10) B.M. Allred, J.R. Lang, M.A. Barlaz, J.A. Field: Orthogonal Zirconium diol/C18 Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry Analysis of Poly and Perfluoroalkyl Substances in Landfill Leachate, *Journal of Chromatography A*, Vol.1359, pp.202-211 (2014)
- 11) J.C. Means, S.G. Wood, J.J. Hassett, W.L. Banwart: Sorption of Amino- and Carboxy-Substituted Polynuclear Aromatic Hydrocarbons by Sediments and Soils, *Environmental Science & Technology*, Vol.16, pp.93-98 (1982)
- 12) B.R. Magee, L.W. Lion, A.T. Lemley: Transport of Dissolved Organic Macromolecules and Their Effect on the Transport of Phenanthrene in Porous Media, *Environmental Science & Technology*, Vol.25, pp.323-331 (1991)
- 13) K. Schellenberg, C. Leuenberger, R.P. Schwarzenbach: Sorption of Chlorinated Phenols by Natural Sediments and Aquifer Materials, *Environmental Science & Technology*, Vol.18, pp.652-657 (1984)
- 14) C.T. Chiou, P.E. Porter, D.W. Schmedding: Partition Equilibria of Nonionic Organic Compounds between Soil Organic Matter and Water, *Environmental Science & Technology*, Vol.17, pp.227-231 (1983)
- 15) Y. Laor, M. Rebhun : Complexation-Flocculation: A New Method to Determine Binding Coefficients of Organic Contaminants to Dissolved Humic Substances, *Environmental Science & Technology*, Vol.31, pp.3558-3564 (1997)
- 16) A. Faschan, M. Tittlebaum, F. Cartledge: Nonionic Organic Partitioning onto Organoclays, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, Vol.10 , pp.313-322 (1993)
- 17) Y. Kim, D. Lee: Solubility Enhancement of PCDD/F in the Presence of Dissolved Humic Matter, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.91, pp.113-127 (2002)
- 18) D.C. Girvin, A.J. Scott: Polychlorinated Biphenyl Sorption by Soils: Measurement of Soil-Water Partition Coefficients at Equilibrium, *Chemosphere*, Vol.35, pp.2007-2025 (1997)
- 19) M. Fukushima, Y. Tanabe, H. Yabuta, F. Tanaka, H. Ichikawa, K. Tatsumi, A. Watanabe: Water Solubility Enhancement Effects of Some Polychlorinated Organic Pollutants by Dissolved Organic Carbon from a Soil with a Higher Organic Carbon Content, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol.41, pp.1483-1494 (2006)
- 20) R. Seth, D. Mackay, J. Muncke: Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals, *Environmental Science & Technology*, Vol.33, pp.2390-2394 (1999)
- 21) 栗原正憲, 植村匡詞: 廃棄物処分場における有機フッ素化合物の実態調査、平成 24 年度千葉県環境研究センター年報、第 5 章 (2013)
- 22) L. Vierke, A. Möller, S. Klitzke: Transport of Perfluoroalkyl Acids in a Water-saturated Sediment Column Investigated under Near-natural Conditions, *Environmental Pollution*, Vol.186, pp.7-13 (2014)
- 23) 村上道夫, 滝沢 智: 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、第 33 巻、第 8 号、pp.103-114 (2010)
- 24) 山本勝也, 竹峰秀祐, 松村千里, 中野 武: 有機フッ素化合物の同族体毎の有機炭素－水分配傾向に

- について、第 28 回全国環境研究所交流シンポジウム予稿集、pp.16-17 (2013)
- 25) 環境省：化学物質環境実態調査 調査結果報告書 (2002～2018 年度)
<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/> (参照 2020 年 12 月 1 日)
 - 26) J. Milinovic, S. Lacorte, M. Vidal, A. Rigol: Sorption Behaviour of Perfluoroalkyl Substances in Soils, *Science of Total Environment*, Vol.511, pp.63-71 (2015)
 - 27) L. Ahrens, L.W.Y. Yeung, S. Taniyasu, P.K.S. Lam, N. Yamashita: Partitioning of Perfluorooctanoate (PFOA), Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctane Sulfonamide (PFOSA) between Water and Sediment, *Chemosphere*, Vol.85, pp.731-737 (2011)
 - 28) L. Zhao, Y. Zang, S. Fnag, L. Zhu, Z. Liu: Comparative Sorption and Desorption Behaviors of PFHxS and PFOS on Sequentially Extracted Humic Substances, *Journal of Environmental Science*, Vol.26, pp.2517-2525 (2014)
 - 29) L. Zhao, Y. Zang, S. Fnag, L. Zhu, Z. Liu: Comparative Sorption and Desorption Behaviors of PFHxS and PFOS on Sequentially Extracted Humic Substances, *Journal of Environmental Science*, Vol.26, pp.2517-2525 (2014)
 - 30) F. Wang, K. Shih, J.O. Leckie: Effect of Humic Acid on the Sorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorobutane Sulfonate (PFBS) on Boehmite, *Chemosphere*, Vol.118, pp.213-218 (2015)
 - 31) A. Opperhulzen, E.W. Vandervelde, F. Gobas, D.A.K. Liem, J.M.D. Vandersteen, O. Hutzinger: Relationship Between Bioconcentration in Fish and Steric Factors of Hydrophobic Chemicals, *Chemosphere*, Vol.14, pp.1871-1896 (1985)
 - 32) A. Opperhuizen: Relationships between Octan-1-ol/Water Partition Coefficients, Aqueous Activity Coefficients and Reversed Phase HPLC Capacity Factors of Alkylbenzenes, Chlorobenzenes, Chloronaphthalenes and Chlorobiphenyls, *Toxicological and Environmental Chemistry*, Vol.15, pp.249-264 (1987)
 - 33) S. Burreau, J. Axelman, D. Broman, E. Jakobsson: Dietary Uptake in Pike (*Esox lucius*) of Some Polychlorinated Biphenyls, Polychlorinated Naphthalenes and Polybrominated Diphenyl Ethers Administered in Natural Diet, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.16, pp.2508-2513 (1997)
 - 34) T. Puzyn, J. Falandysz: Octanol/Water Partition Coefficients of Chloronaphthalenes, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Vol.40, pp.1651-1663 (2005)
 - 35) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部：国際化学物質簡潔評価文書 No.34 塩素化ナフタレン (2007)
 - 36) W.W. Gu, Y. Chen, L. Zhang, Y. Li: Prediction of Octanol-Water Partition Coefficient for Polychlorinated Naphthalenes through Three-Dimensional QSAR Models, *Human and Ecological Risk Assessment*, Vol.23, pp.40-55 (2017)
 - 37) C.T. Chiou, V.H. Freed, D.W. Schmedding, R.L. Kohnert: Partition Coefficient and Bioaccumulation of Selected Organic Chemicals, *Environmental Science & Technology*, Vol.11, pp.475-478 (1977)
 - 38) W.A. Bruggeman, J. Vandersteen, O. Hutzinger: Reversed-phase Thin-layer Chromatography of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons and Chlorinated Biphenyls: Relationship with Hydrophobicity as Measured by Aqueous Solubility and Octanol-Water Partition Coefficient, *Journal of Chromatography*, Vol.238, pp.335-346 (1982)
 - 39) M.M. Miller, S. Ghodbane, S.P. Wasik, Y.B. Tewari, D.E. Martire: Aqueous Solubilities, Octanol Water Partition Coefficients, and Entropies of Melting of Chlorinated Benzenes and Biphenyls, *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol.29, pp.184-190 (1984)

- 40) K.B. Woodburn, W.J. Doucette, A.W. Andren: Generator Column Determination of Octanol/Water Partition Coefficients for Selected Polychlorinated Biphenyl Congeners, *Environmental Science & Technology*, Vol.18, pp.457-459 (1984)
- 41) Y.S. Wan, D. Mackay: A Critical Review of Aqueous Solubilities, Vapor Pressures, Henry's Law Constants, and Octanol-Water Partition Coefficients of the Polychlorinated Biphenyls, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol.15, pp.911-929 (1986)
- 42) D.W. Hawker, D.W. Connell: Octanol-Water Partition Coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners, *Environmental Science & Technology*, Vol.22, pp.382-387 (1988)
- 43) X.D. Wang, S.L. Tang, S.S. Liu, S.H. Cui, L.S. Wang: Molecular Hologram Derived Quantitative Structure-Property Relationships to Predict Physico-Chemical Properties of Polychlorinated Biphenyls, *Chemosphere*, Vol.51, pp.617-632 (2003)
- 44) C.T. Chiou, R.L. Malcolm, T.I. Brinton, D.E. Kile: Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic Acids, *Environmental Science & Technology*, Vol.20, pp.502-508 (1986)
- 45) G.C. Adeyinka, B. Moodley: Effect of Aqueous Concentration of Humic Acid on the Sorption of Polychlorinated Biphenyls onto Soil Particle Grain Sizes, *Journal of Soils and Sediments*, Vol.19, pp.1543-1553 (2019)
- 46) 大迫政浩、金容珍：最終処分場における難分解性有機汚染物質の挙動－ダイオキシン類を中心にして－、安全工学、第40巻、第6号、pp.428-434 (2001)
- 47) Y.J. Kim, D.H. Lee, M. Osako: Effect of Dissolved Humic Matters on the Leachability of PCDD/F from Fly Ash - Laboratory Experiment using Aldrich Humic Acid, *Chemosphere*, Vol.47, pp.599-605 (2002)
- 48) J. Artiolafortuny, W.H. Fuller: Humic Substances in Landfill Leachates: I. Humic Acid Extraction and Identification, *Journal of Environmental Quality*, Vol.11, pp.663-669 (1982)
- 49) N. Calace, B.M. Petronio: Characterization of High Molecular Weight Organic Compounds in Landfill Leachate: Humic Substances, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, Vol.32, pp.2229-2244 (1997)
- 50) S. Huo, B. Xi, H. Yu, L. He, S. Fan, H. Liu : Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Leachate with Different Landfill Ages, *Journal of Environmental Sciences*, Vol.20, pp.492-498 (2008)
- 51) 森達摩：可視光応答型光触媒の廃棄物埋立処分場浸出水浄化技術への応用 (K22094)，平成22年度環境研究総合推進費終了成果報告書 (2010)
- 52) 田中信壽：20年～30年で安定化する持続可能型埋立最終処分場に関する研究 (15360284)，平成15～平成16年度科学研究費補助金 (基盤研究 (B) (1)) 研究成果報告書 (2005)
- 53) M.J.A. Dinglasan, Y. Ye, E.A. Edwards, S.A. Mabury: Fluorotelomer Alcohol Biodegradation Yields Poly- and Perfluorinated Acids, *Environmental Science & Technology*, Vol.38, pp.2857-2864 (2004)
- 54) N. Wang, B. Szostek, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, V. Capka, R.C. Buck, W.R. Berti, J.T. Gannon: Aerobic Biotransformation of ¹⁴C-Labeled 8-2 Telomer B Alcohol by Activated Sludge from a Domestic Sewage Treatment Plant, *Environmental Science & Technology*, Vol.39, pp.531-538 (2005)
- 55) N. Wang, B. Szostek, R.C. Buck, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, V. Capka, W.R. Berti, J.T. Gannon: Fluorotelomer Alcohol Biodegradation-Direct Evidence that Perfluorinated Carbon Chains Breakdown, *Environmental Science & Technology*, Vol.39, pp.7516-7528 (2005)
- 56) J. Liu, L.S. Lee, L.F. Nies, C.H. Nakatsu, R.F. Turco: Biotransformation of 8:2 Fluorotelomer

- Alcohol in Soil and by Soil Bacteria Isolates, *Environmental Science & Technology*, Vol.41, pp.8024-8030 (2007)
- 57) N. Wang, B. Szostek, R.C. Buck, P.W. Folsom, L.M. Sulecki, J.T. Gannon: 8-2 Fluorotelomer Alcohol Aerobic Soil Biodegradation: Pathways, Metabolites, and Metabolite Yields, *Chemosphere*, Vol.75, pp.1089-1096 (2009)
 - 58) S. Zhang, B. Szostek, P.K. McCausland, B.W. Wolstenholme, X.X. Lu, N. Wang, R.C. Buck: 6:2 and 8:2 Fluorotelomer Alcohol Anaerobic Biotransformation in Digester Sludge from a WWTP under Methanogenic Conditions, *Environmental Science & Technology*, Vol.47, pp.4227-4235 (2013)
 - 59) X. Yu, Y. Takabe, K. Yamamoto, C. Matsumura, F. Nishimura: Biodegradation Property of 8:2 Fluorotelomer Alcohol (8:2 FTOH) under Aerobic/Anoxic/Anaerobic
 - 60) C. C. Lange: The Aerobic Biodegradation of N-EtFOSE Alcohol by the Microbial Activity Present in Municipal Wastewater Treatment Sludge, Biodegradation Study Report, 3M Project ID: LIMS E00-2252, 3M Company (2000)
 - 61) K.R. Rhoads, E.M.L. Janssen, R.G. Luthy, C.S. Criddle: Aerobic Biotransformation and Fate of N-ethyl Perfluorooctane Sulfonamidoethanol (N-EtFOSE) in Activated Sludge, *Environmental Science & Technology*, Vol.42, pp.2873-2878 (2008)
 - 62) J.P. Benskin, M.G. Ikonou, F. Gobas, T.H. Begley, M.B. Woudneh, J.R. Cosgrove: Biodegradation of N-Ethyl Perfluorooctane Sulfonamido Ethanol (EtFOSE) and EtFOSE-Based Phosphate Diester (SAMPAP Diester) in Marine Sediments, *Environmental Science & Technology*, Vol.47, pp.1381-1389 (2013)
 - 63) S.M. Avendano, J.X. Liu: Production of PFOS from Aerobic Soil Biotransformation of Two Perfluoroalkyl Sulfonamide Derivatives, *Chemosphere*, Vol.119, pp.1084-1090 (2015)
 - 64) L.L. Zhang, L.S. Lee, J.F. Niu, J.X. Liu: Kinetic Analysis of Aerobic Biotransformation Pathways of a Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Precursor in Distinctly Different Soils, *Environmental Pollution*, Vol.229, pp.159-167 (2017)
 - 65) H. Hamid, L.Y. Li, J.R. Grace: Aerobic Biotransformation of Fluorotelomer Compounds in Landfill Leachate-Sediment, *Science of the Total Environment*, Vol.713, pp.136547 (2020)
 - 66) H. Knutsen, T. Maehlum, K. Haarstad, G.A. Slinde, H.P.H. Arp : Leachate Emissions of Short- and Long-Chain Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) from Various Norwegian Landfills, *Environmental Science-Processes & Impacts*, Vol.21, pp.1970-1979 (2019)
 - 67) C.A. Huset, M.A. Barlaz, D.F. Barofsky, J.A. Field: Quantitative Determination of Fluorochemicals in Landfill Leachates, *Chemosphere*, Vol.82, pp.1380-1386 (2011)
 - 68) J. Busch, L. Ahrens, R. Sturm, R. Ebinghaus: Polyfluoroalkyl Compounds in Landfill Leachates, *Environmental Pollution*, Vol.158, pp.1467-1471 (2010)
 - 69) L. Gobelius, J. Hedlund, W. Duerig, R. Troger, K. Lilja, K. Wiberg, L. Ahrens : Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Swedish Groundwater and Surface Water: Implications for Environmental Quality Standards and Drinking Water Guidelines, *Environmental Science & Technology*, Vol.52, pp.4340-4349 (2018)
 - 70) H. Yan, I.T. Cousins, C. Zhang, Q. Zhou: Perfluoroalkyl Acids in Municipal Landfill Leachates from China: Occurrence, Fate during Leachate Treatment and Potential Impact on Groundwater, *Science of the Total Environment*, Vol.524, pp.23-31 (2015)

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

【サブテーマ1】

- 1) Daifuku, T., Ito, K., Banno, A., Yabuki, Y.: J. Water Environ. Technol., 17(6), 448-457 (2019), “Isomer-Specific Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates by Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry.” (h-index: 7)
- 2) Ito K., Kameoka H., Ono J., Banno A., Yabuki Y.: J. Water Environ. Technol., 19(2), 85-95 (2021), “Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates and its Removal in Wastewater Treatment Processes.” (h-index: 7)
- 3) Kameoka, H., Ito, K., Ono, J., Banno, A., Matsumura, C., Haga, Y., Endo, K., Mizutani, S., Yabuki, Y.: J. Mater. Cycles Waste Manag., 24, 287-296 (2022), “Investigation of perfluoroalkyl carboxylic and sulfonic acids in leachates from industrial and municipal solid waste landfills, and their treated waters and effluents from their closest leachate treatment plants.” (h-index: 41, impact factor: 2.863)

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

【サブテーマ1】

- 1) 矢吹芳教、遠藤和人：廃棄物資源循環学会誌Vol.32, No.1, pp.17-24 (2021)
「廃棄物処分場浸出水中のPCNs、PFASs、HCBDおよびHBCD濃度の実態把握に向けた国内外における研究動向」
- 2) 伊藤耕二、小野純子：廃棄物資源循環学会誌Vol.32, No.1, pp.25-32 (2021)
「最終処分場浸出水中のPCNsおよびHCBDの効率的な分析手法の構築と濃度実態」
- 3) 松村千里、羽賀雄紀：廃棄物資源循環学会誌, Vol. 32, pp. 33-40 (2021)
「最終処分場の浸出水におけるPFASs およびその前駆物質、HBCD にかかる分析法と濃度実態の整理」

【サブテーマ2】

- 1) 水谷 聡、伊藤耕二、矢吹芳教：廃棄物資源循環学会誌、Vol.32、No.1、pp.41-49 (2021)
「焼却残渣に含まれるポリ塩化ナフタレンに関する研究動向」

【サブテーマ3】

- 1) 遠藤和人、尾形有香：廃棄物資源循環学会誌、32、1、50-62 (2021)
「最終処分場からのPFASs、PCNs の長期的な排出予測に向けて」

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

- 1) 亀岡寛史、矢吹芳教：全国環境研会誌 47（1）、34-37（2022）
「処分場浸出水中の有機フッ素化合物分析に係るマトリックスの影響低減のための固相カートリッジの検討」

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項無し。

【サブテーマ3】

特に記載すべき事項無し。

(2) 口頭発表（学会等）

【サブテーマ1】

- 1) 伊藤耕二、亀岡寛史、小野純子、矢吹芳教：第54回日本水環境学会年会（盛岡市、2020.3）
「廃棄物処分場浸出水中のPOP s の分析手法の構築及び実態把握
～その2 ポリ塩化ナフタレン（PCN）～」
- 2) 小野純子、伊藤耕二、亀岡寛史、矢吹芳教：第54回日本水環境学会年会（盛岡市、2020.3）
「廃棄物処分場浸出水中のPOP s の分析手法の構築及び実態把握
～その1 ヘキサクロロブタジエン（HCBd）～」
- 3) 小野純子、伊藤耕二、亀岡寛史、矢吹芳教、松村千里：第22回日本水環境学会シンポジウム（札幌, 2019）
「廃棄物処分場浸出水中のPCNおよびHCBdの分析手法の構築」
- 4) T. Daifuku, K. Ito, Y. Yabuki: WET2019 (Suita city, 2019.7)
“Congener Specific Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachate by Gas Chromatography High Resolution Mass Spectrometry”
- 5) Y. Yabuki, H. Kameoka, K. Ito, K. Endo, S. Mizutani: The 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (3RINCS2021) (online, 2021.3)
“Survey on per- and polyfluoroalkyl substances in leachates and treatment processes in waste landfill site incineration fly ash”
- 6) 松村千里、羽賀雄紀、中坪 良平、今 吾一、楠 将史、吉田 明輝、速水 健斗、岡村 秀雄、段 智久、浅川 大地、中野 武：第22回日本水環境学会シンポジウム、講演集p276（北海道札幌市, 2019.9）
「船舶エンジン排ガス中の有機汚染物質分析」
- 7) 松村 千里：第1回PFAS研究会（大阪市, 2020.7）
「有機フッ素化合物の環境モニタリングの取り組みについて」
- 8) 松村千里、梶拓也、羽賀雄紀、中越章博、藤森一男：第23回日本水環境学会シンポジウム、講演集p228（東京大学、オンライン開催、2020.9）
「有機フッ素化合物の環境モニタリングについて」
- 9) 松村千里、梶 拓也、羽賀雄紀、中越章博、坂本和暢、井上 豪、矢吹芳教、藤森一男：第24回水環境学会シンポジウム、講演集p. 27（東京大学、オンライン開催、2021.9）
「廃棄物最終処分場からの浸出水中の有機フッ素化合物に関する研究について～その 2」
- 10) 松村千里、梶 拓也、羽賀雄紀、中越章博、坂本和暢、井上 豪、矢吹芳教、藤森一男：第324回廃棄物資源循環学会研究発表会 併設全国環境研究協議会研究発表会・試験検査法部会、要旨集p. 9-10（岡山市、2021.10）
「廃棄物最終処分場からの浸出水中の有機フッ素化合物に関する研究について」

- 11) 松村千里、梶 拓也、羽賀雄紀、坂本和暢、中越章博、井上 豪、矢吹芳教：第30回環境化学討論会、講演要旨提出済み（富山市、2022.6）
「廃棄物最終処分場からの浸出水中の有機フッ素化合物に関する研究について～その 3」
- 12) 矢吹芳教、伊藤耕二、亀岡寛史、井上豪、大久保香澄、松村千里、小口文子、立野雄也、小川知也、古賀智子、石垣智基、遠藤和人、山田正人：第55回日本水環境学会年会（京都大学、オンライン開催、2021.3）
「浸出水中のポリ塩化ナフタレンの挙動と水質特性との関係解析」
- 13) 伊藤耕二、亀岡寛史、小野純子、矢吹芳教：第55回日本水環境学会年会（京都大学、オンライン開催、2021.3）
「廃棄物処分場浸出水中のPOPsの分析手法の構築及び実態把握 ～ポリ塩化ナフタレン（PCNs）、有機フッ素化合物（PFASs）の水処理過程での変動～」
- 14) 亀岡寛史、伊藤耕二、小野純子、矢吹芳教：第47回環境保全・公害防止研究発表会（紙上発表、2020.12）
「廃棄物処分場からのPFOS及びPFOAの溶出実態と水処理過程での消失について」
- 15) K. Ito, H. Kameoka, J. Ono, A. Banno, Y. Yabuki: Water and Environment Technology Conference 2020 (online, 2020.11)
“Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates and its behavior in wastewater treatment processes”
- 16) Y. Yabuki, K. Ito, H. Kameoka, G. Inoue, C. Matsumura, T. Ishigaki, K. Endo, M. Yamada: The Water and Environment Technology Conference (WET) 2021 (Online, 2021.8)
“Determination of behaviors of polychlorinated naphthalenes and per- and polyfluoroalkyl substances via leachates at the landfill site”
- 17) 矢吹芳教、亀岡寛史、小野純子、伊藤耕二：第30回環境化学討論会（富山市、2022.6）
「浸出水中の有機フッ素化合物分析のための固相抽出カートリッジの検討」

【サブテーマ 2】

- 1) Satoshi Mizutani, Ryotaro Naoi, Saki Aihara, Koji Ito, Yoshinori Yabuki, Yoshinori Kanjo, Congener distribution of polychlorinated naphthalenes in municipal solid waste incineration fly ash, The 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management (3RINCs2021) (2021年3月)
- 2) 水谷聡、焼却残渣中のポリ塩化ナフタレン（PCNs）の溶出挙動に関する検討、第32回廃棄物資源循環学会研究発表会 物質フロー研究部会 企画セッション（2021年10月27日）
- 3) 水谷聡、直井亮太郎、谷碧衣、相原咲季、伊藤耕二、矢吹芳教、貫上佳則、フミン酸溶液との混合時における都市ごみ焼却飛灰中のPCNsの挙動、第29回環境化学討論会（2021年6月1日）
- 4) 直井亮太郎、水谷聡、相原咲季、伊藤耕二、矢吹芳教、貫上佳則、拡散チューブ試験を用いた焼却飛灰中におけるPCNsの有効拡散係数の推定、第29回環境化学討論会（2021年6月1日）
- 5) 直井亮太郎、水谷聡、相原咲季、伊藤耕二、矢吹芳教、貫上佳則、焼却飛灰に含まれるポリ塩化ナフタレンの同族体・異性体の存在割合、第20回環境技術学会年次大会（2020年6月27日）

【サブテーマ 3】

特に記載すべき事項無し。

（3）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 2020年度環農水研シンポジウム（令和3年2月22日、聴講者205名）にて成果紹介

- 2) 第12回サイエンスフェアin兵庫「水環境科（安全科学）の研究～ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（BUVSs）の調査事例と現在取り組んでいるPOPs調査について～」（主催：兵庫「咲いテク」事業推進委員会、令和2年1月26日、聴講者約100名）にて成果紹介

（４）マスコミ等への公表・報道等＞

特に記載すべき事項無し。

（５）本研究費の研究成果による受賞

- 1) 2022年度日本水環境学会 地域水環境行政研究委員会 優秀論文賞

受賞論文名：Determination of Polychlorinated Naphthalenes in Landfill Leachates and its Removal in Wastewater Treatment Processes.

受賞者：伊藤耕二、亀岡寛史、小野純子、伴野有彩、矢吹芳教

IV. 英文Abstract

Fate of Persistent Organic Pollutants and Candidate POPs Leaching from Landfills

Principal Investigator: Yoshinori YABUKI

Institution: Research Institute of Environment, Agriculture and Fisheries,
Osaka Prefecture

Shakudo 442, Habikino city, Osaka, JAPAN

Tel: +81-72-958-6551 / Fax: +81-72-956-9691

E-mail: yabuki@mbox.kannousuiken-osaka.or.jp

Cooperated by: Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences

Graduate School of Engineering, Osaka City University

National Institute for Environmental Studies

[Abstract]

Key Words: Waste Landfills, Landfill Leachate, Persistent Organic Pollutants, Per- and Polyfluoroalkyl Substances, Polychlorinated Naphthalenes, Leachate Treatment Process, Leaching Behavior, Model Calculation

Analytical methods for PCNs, PFOA, PFOS, PFHxS, HCBd, and dicofol applicable to landfill leachate were developed. Concentrations of these chemicals in 19 leachate samples from waste landfills in Japan were determined based on the analytical methods. PCNs, PFOA, PFOS, and PFHxS were detected in most of the samples, and their concentrations in leachate from industrial waste landfills tended to be higher than those from municipal solid waste landfills. In leachate treatment facilities, the removal rates of PCNs were high in a coagulation sedimentation and an activated carbon adsorption, while those of PFOA, PFOS, and PFHxS were high only in the activated carbon adsorption. The range of total PCNs content in the incineration residues from 34 types of incinerators at 22 facilities in Japan ranged from 48 to 1,800,000 pg/g. Although, no clear trend was observed by a furnace type or a collected year. It was confirmed that the heat dechlorination process, which has been adopted as a dioxin countermeasure, is effective in reducing the risk of PCNs. The effective diffusion coefficient from incineration fly ash was estimated to be from 2.3×10^{-13} to the maximum of $2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ by diffusion tube tests, suggesting that the behavior of PCNs in the waste bed is dominated by an advection rather than a diffusion. Column experiments indicated that the presence of humic acid enhanced the elution of PCNs with large chlorine number. From the past studies, it was inferred that the emission behavior of PFASs and PCNs from landfills is greatly affected by their carbon chain length, chlorine number, and organic carbon content in the solid phase. PCNs adsorption tests showed that the distribution coefficients for various solid phases (kaolin, sand, and red clay) tended to increase as the chlorine number of PCNs increased. Moreover, the distribution coefficients increased with increasing organic carbon content, suggesting that an adsorption characteristics was similar to those of hydrophobic organic chemicals. The result from measured concentrations of controlled landfill leachate and simulation-based predictive analysis, it was indicated that there was a relatively broad range of sources for PFOA, and was possibly affected by some spot landfill wastes for PFBA and PFHxS. In addition, the simulation for predicting the concentration of

leachate from a covered landfill site for municipal solid wastes showed that the adsorption performance of the intermediate cover soil buried in landfills affects the future PCNs discharge.