

事後評価ヒアリング

課題番号： 3-1904

研究課題名： **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**

体系的番号： JPMEERF20193004

重点課題 主： 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： 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

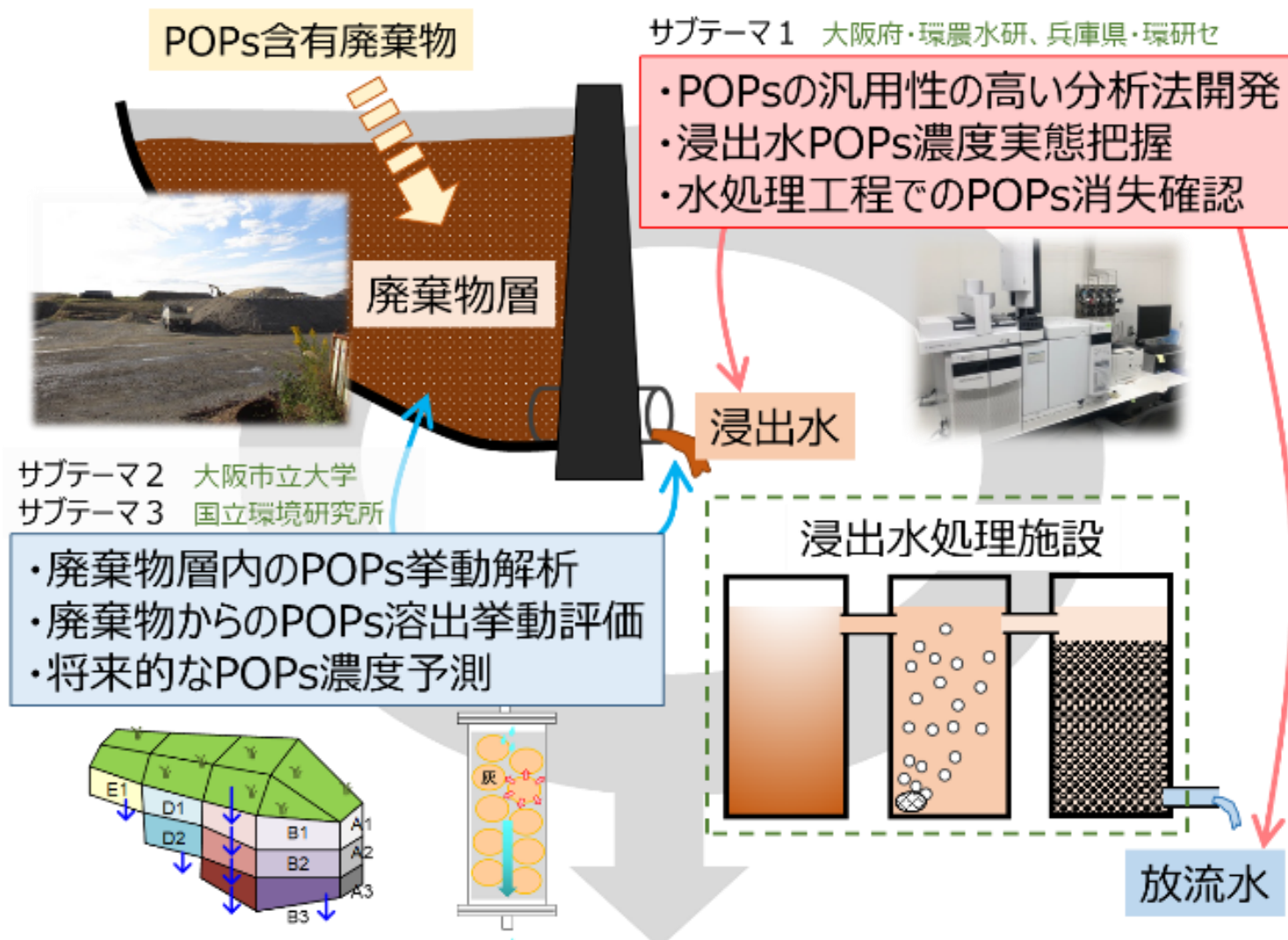
研究代表者名： 矢吹 芳教

研究実施期間： 2019～2021年度

研究分担機関名： 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 大阪市立大学
国立研究開発法人 国立環境研究所

はじめに（研究背景等）

POPs = 残留性有機汚染物質



研究開発目的

- 廃棄物最終処分場浸出水中のPOPs等の分析法を構築
- 日本国内各地の最終処分場（主に管理型処分場）の処分場浸出水・浸透水・処理水の濃度実態を把握
- 廃棄物層内での挙動を解析・POPs等の濃度予測式の構築



処分場におけるPOPs等の長期的な適正管理に資する

研究対象として優先するPOPs等

- ・ ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) → 付属書B (制限)
- ・ ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) → POPs条約COP9で付属書A (廃絶) へ追加
- ・ ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) → 付属書への追加を審議中
- ・ ヘキサクロロブタジエン (HCBD) → 付属書A (廃絶)、C (非意図的生成物)
- ・ ポリ塩化ナフタレン (PCNs) → 付属書A (廃絶)、C (非意図的生成物)
- ・ ジコホル → POPs条約COP9で付属書A (廃絶) へ追加

研究目標・研究体制

サブテーマ（１）

大阪府環農水研（矢吹・伊藤・小野ほか）、兵庫県環研セ（松村ほか）

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（２）

大阪市立大学（水谷ほか）、大阪府環農水研（伊藤）

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）

国立環境研究所（遠藤・尾形）

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

- | | |
|----------------------|--------------|
| ・ 論文化→ガイドライン→公定法 | → サブ 1 |
| ・ 実態把握→基準値の設定に貢献 | → サブ 1 |
| ・ 設置すべき水処理施設・構造の提案 | → サブ 1、 2 |
| ・ 溶出実態と埋立廃棄物との関係解析 | → サブ 1、 2、 3 |
| ・ 長期適正管理に向けた将来的な溶出予測 | → サブ 1、 2、 3 |

サブ1 研究目標

サブテーマ（1）

大阪府環農水研、兵庫県環研セ

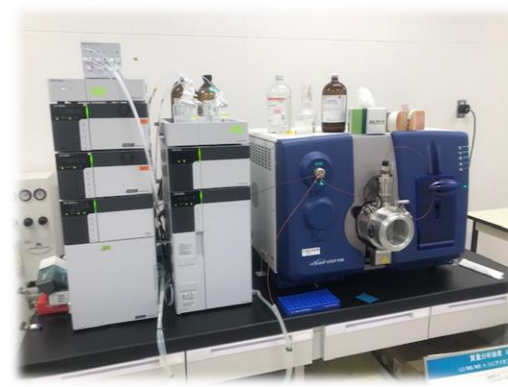
最終処分場浸出水中のPOPs等モニタリングに適した分析法の構築とこれらを活用した実態解明

- ①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ため、**高有機物、高塩類あるいは高pHに対応できるよう改良・開発・汎用化する。**
- ②構築した分析法を用いて、3年間で国内の**25か所程度**の処分場において濃度実態を把握し、**POPs等の濃度と埋立廃棄物・年代・処分場構造との関係を解析する。**
- ③行政モニタリングへのフィードバックも考慮して、対象処分場のうち**5か所程度の処分場では、季節変動も明らかにする。** → **明確な季節変動は見られなかった。**
- ④POPs等の既存の**浸出水処理施設の処理過程での減衰を確認する。**

サブ1 成果の概要 (①分析法の構築)

分析法の構築に用いた試料

	高有機物 (COD > 100 mg/L)	高pH (pH > 9)	高塩分 (EC > 1000 mS/m)
A浸出水	○	×	○
B浸出水	×	○	○



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ライナーにガラスワールがあると分解
HBCD	○	-	・ LC-MS/MS ・ 高塩分試料のみ検討

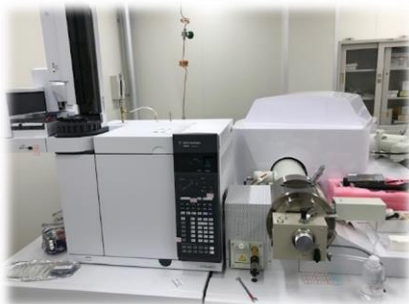
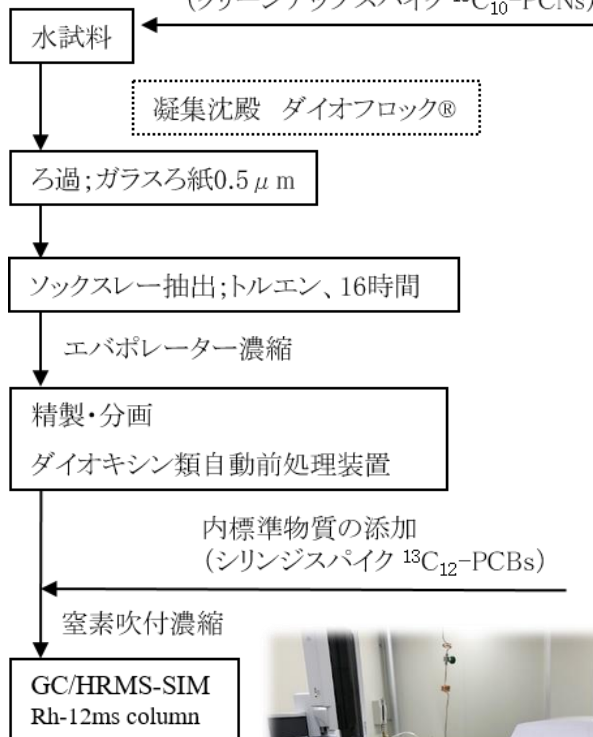
分析機関であれば保有している分析装置で分析可能



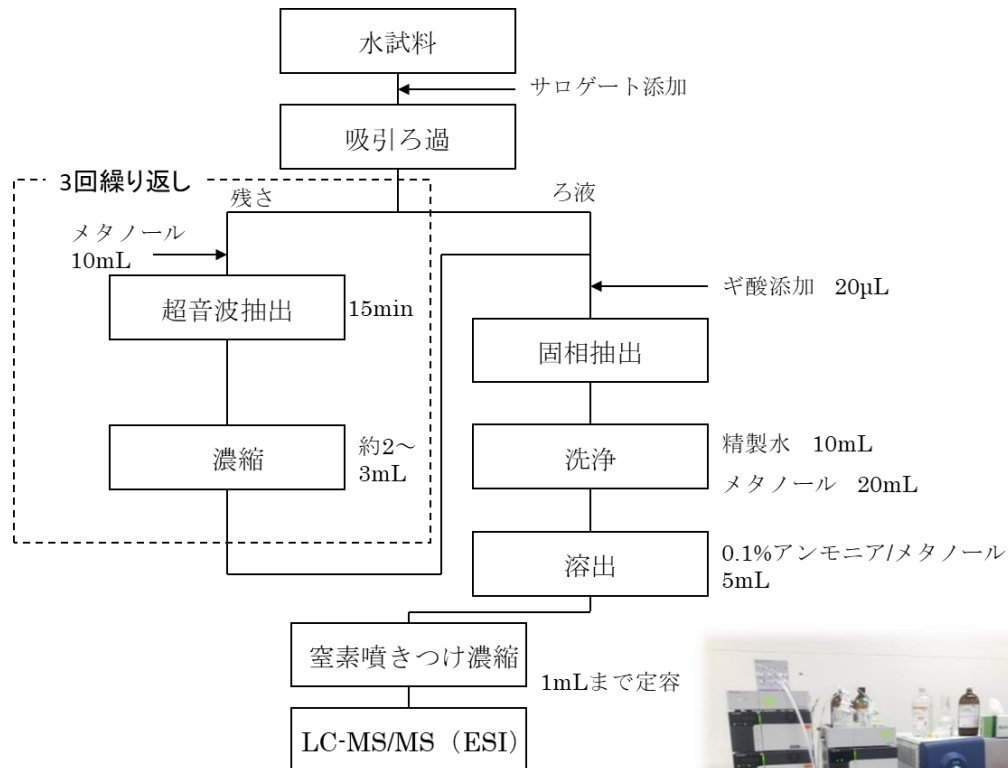
サブ1 成果の概要 (①分析法の構築)

PCNs

内標準物質の添加
(クリーンアップスパイク $^{13}\text{C}_{10}$ -PCNs)



PFOA・PFOS・PFHxS



サブ1 成果の概要（②③④調査した処分場）

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(放流)	4回	一般廃棄物（焼却残さなど）
B-2	一廃	○	1974	8回			
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	-	-	

・ 8処分場の19埋立区画から浸出水を調査（延べ67試料）

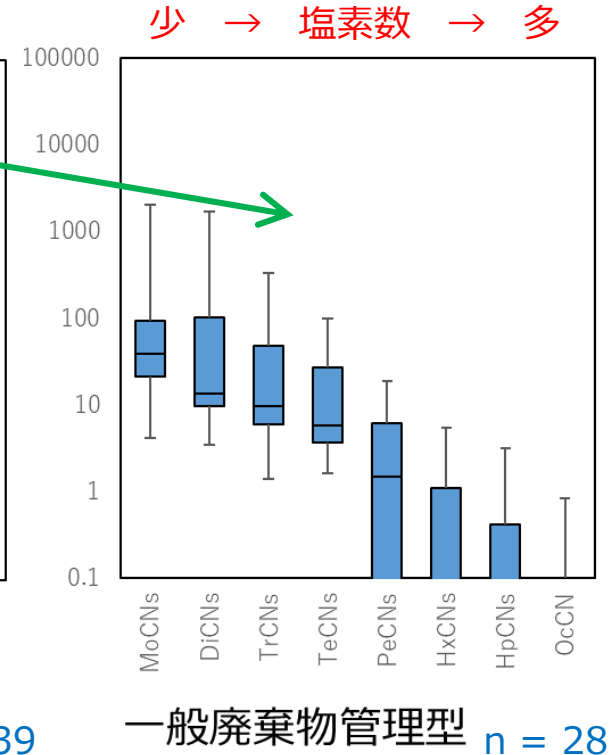
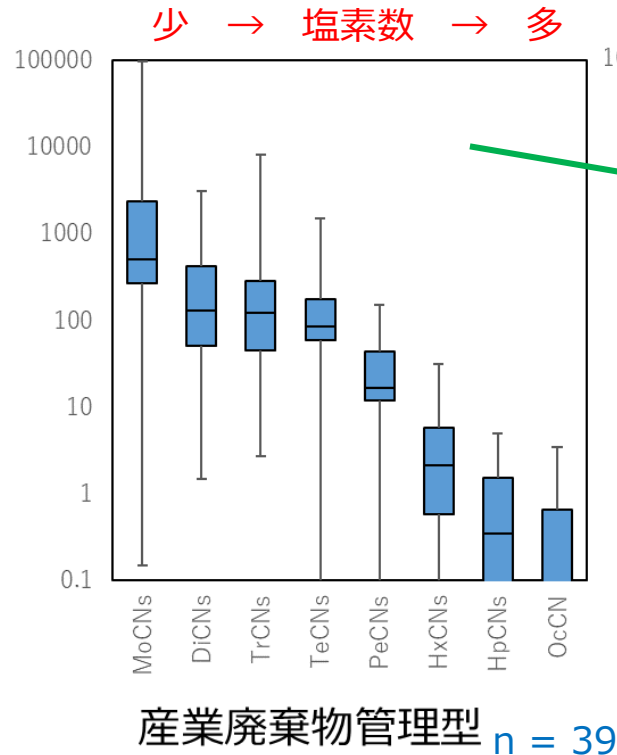
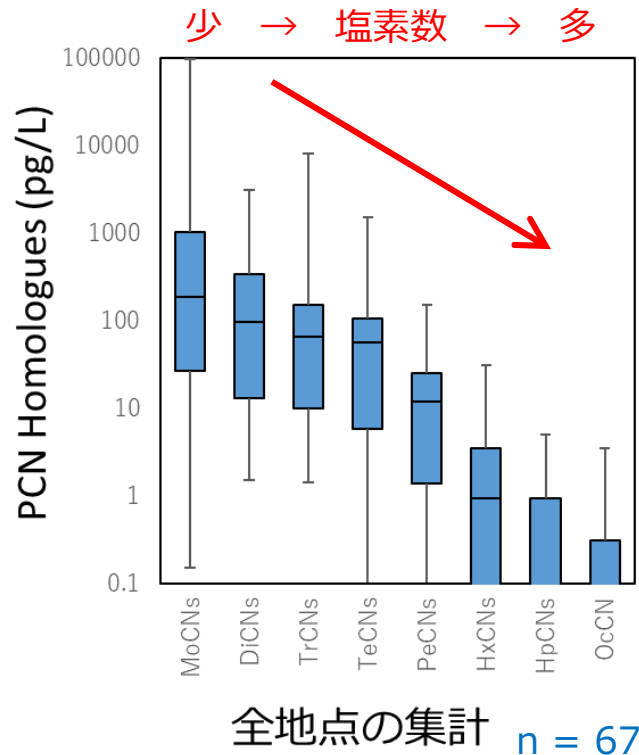
・ 浸出水処理工程の消長は7処分場を調査

・ 季節変動は3処分場の6埋立区画からの浸出水を調査

サブ 1 成果の概要 (②PCNs濃度実態)

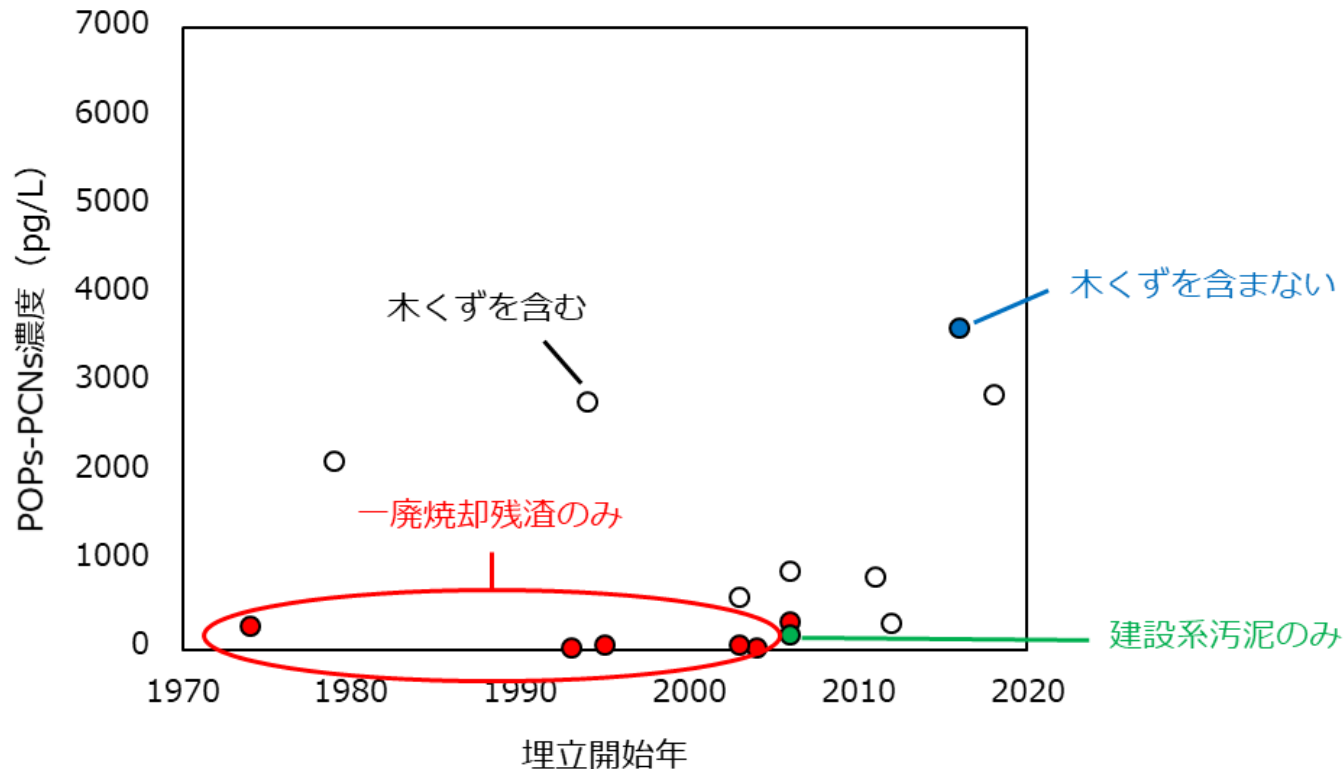
塩素数の少ないPCNs > 塩素数の多いPCNs

産廃処分場 > 一廃処分場



→ 国際的にも新規性が高い知見を得ることができた

サブ 1 成果の概要 (②埋立開始年と埋立物との関係)

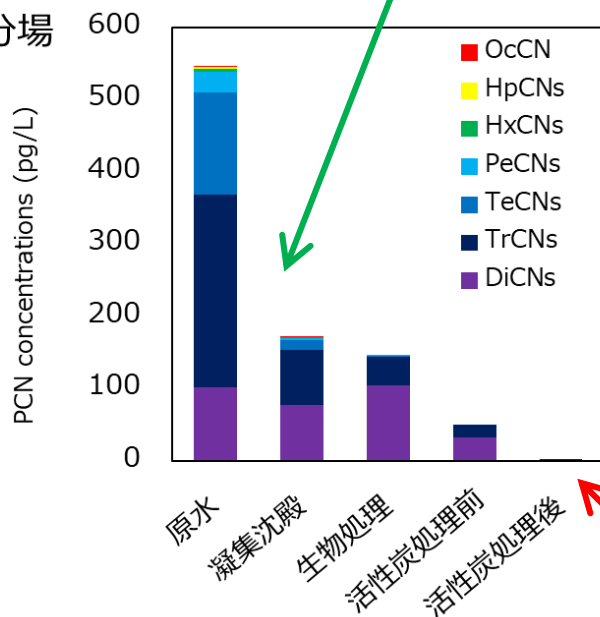


焼却残渣や建設系汚泥のみの処分場浸出水は低い。
木くずを含む処分場浸出水では高い傾向があるが、
含まなくても高い浸出水もあり発生源の詳細は不明

サブ1 成果の概要 (④PCNs処理工程の消長)

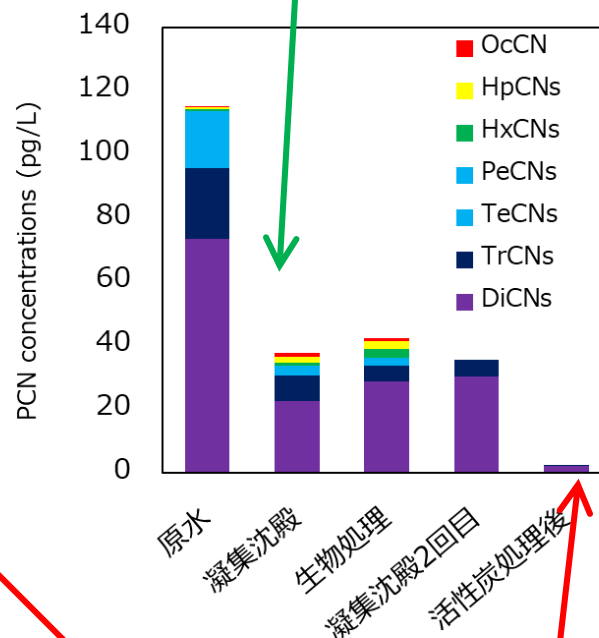
凝集沈殿処理によりPOPs-PCNsは60%以上低下

A処分場



産業廃棄物管理型

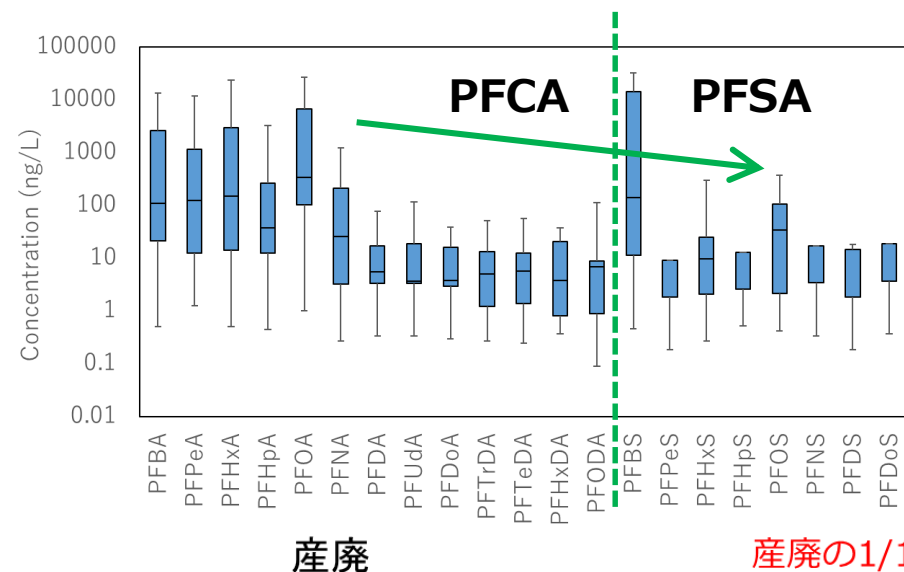
B処分場



一般廃棄物管理型

活性炭吸着処理で定量下限値付近まで低下

サブ1 成果の概要 (②PFASs濃度実態)

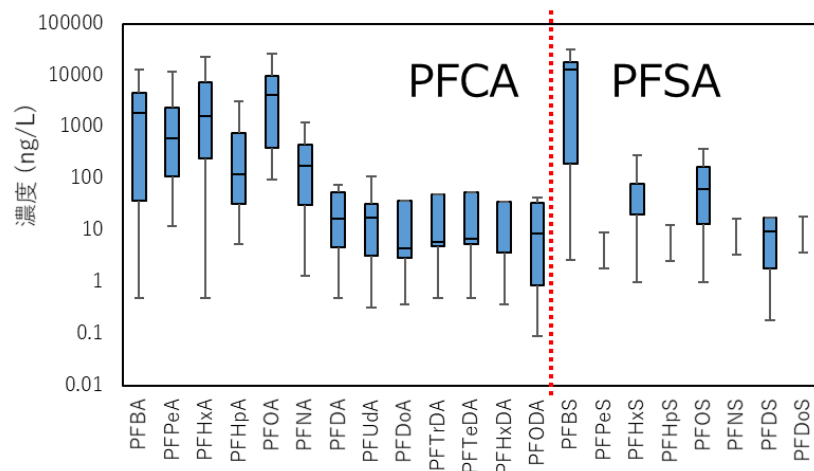


PFCA (PFOAなど) > PFSA (PFOSなど)

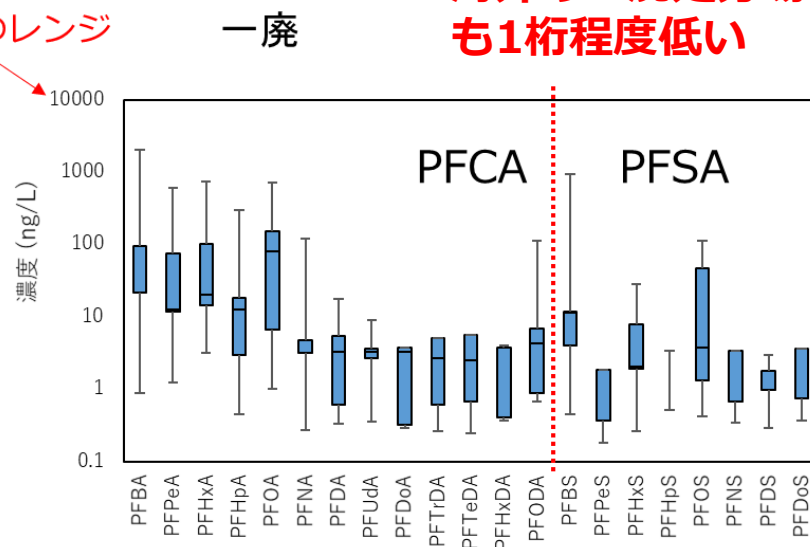
→ 海外の既報の傾向と一致
(PFBSが高い傾向も)

産廃処分場 > 一廃処分場

→ 海外の一廃処分場よりも1桁程度低い

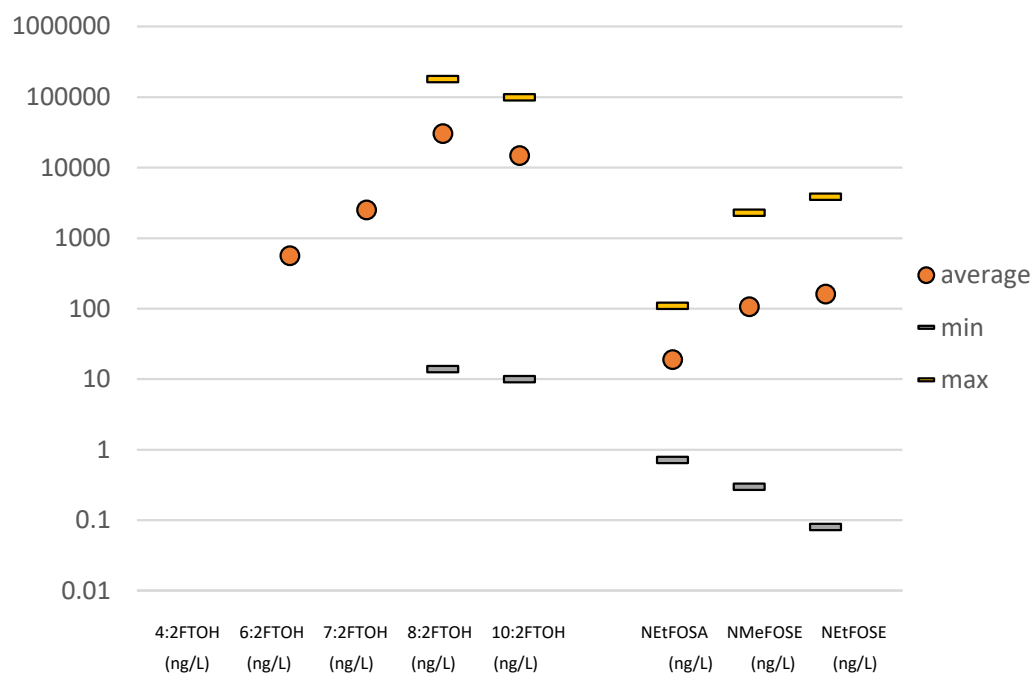


産廃の1/10のレンジ



サブ1 成果の概要 (②PFASs前駆物質濃度実態)

テロマー類など > スルホンアミド類など

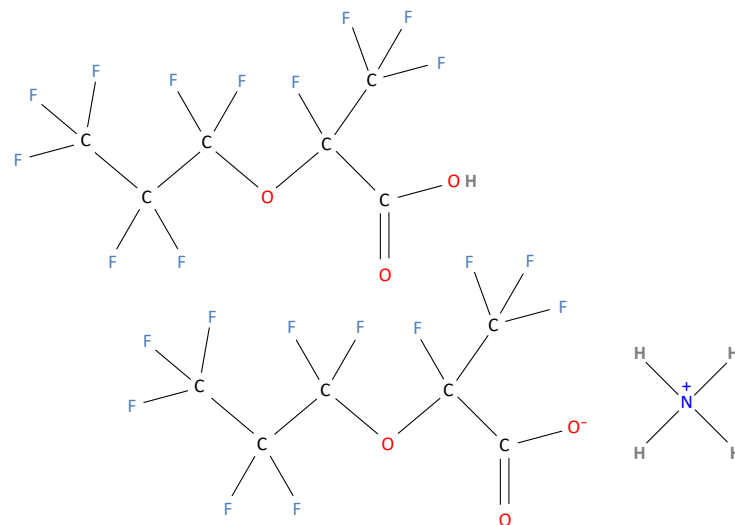


テロマーアルコール

スルホンアミド

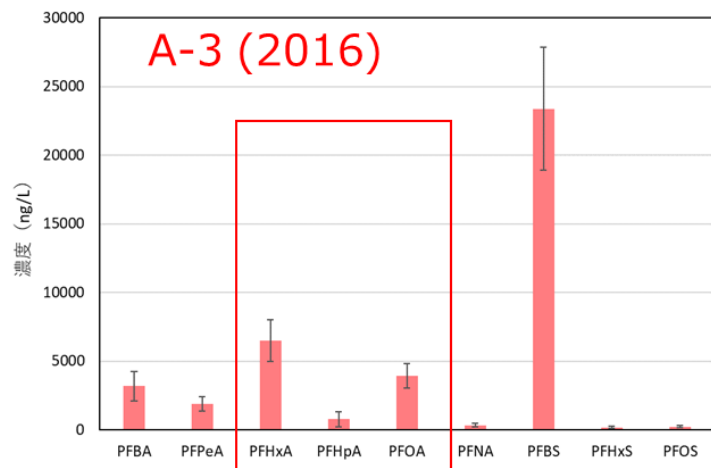
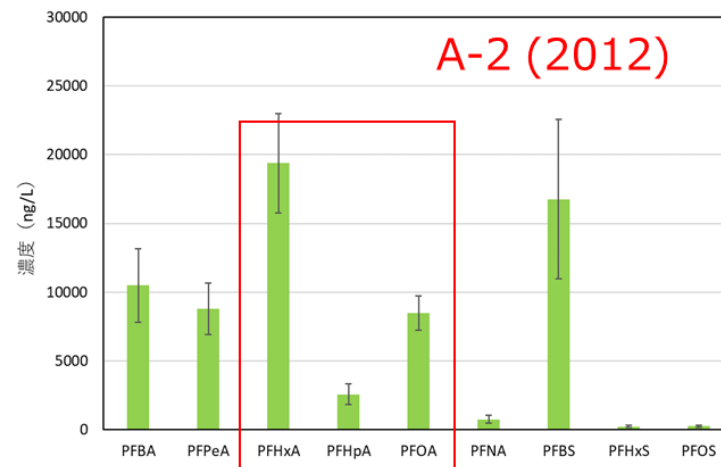
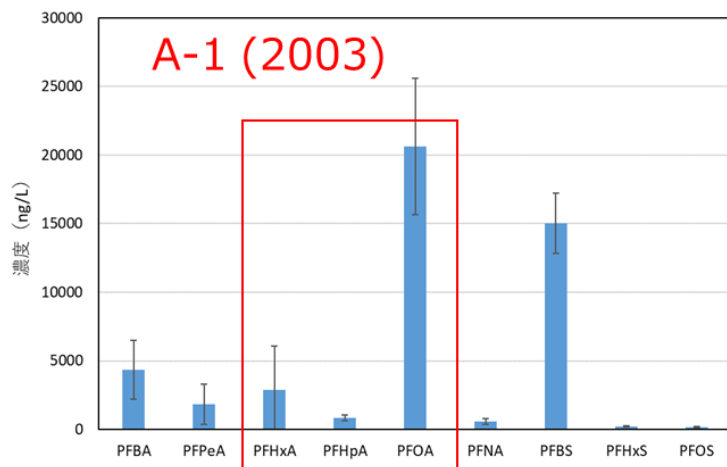
GenX

— 前処理検討 —
PFOS, PFOAと同様の前処理で
測定可能



処分場浸出水より
≒3ng/L検出した

サブ1 成果の概要 (②埋立開始年との関係)

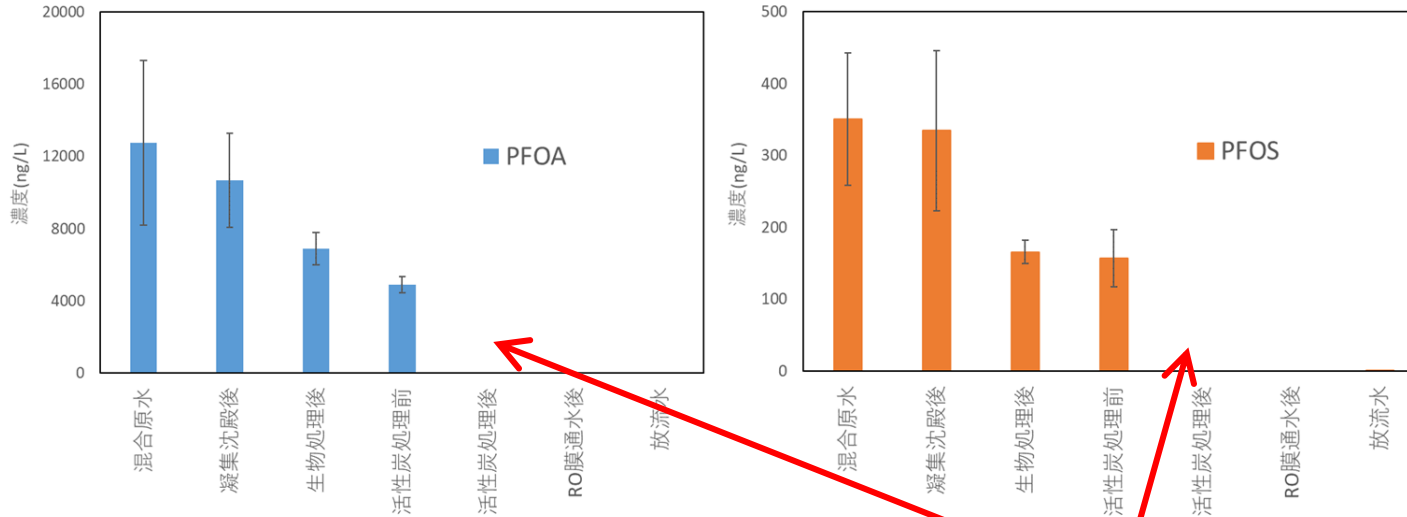


2003年から埋立が開始されたA-1と比較して、2012年あるいは2016年から開始されたA-2やA-3のPFOAに対するPFHxAの比率が高くなった。
2003年埋立開始の処分場でもPFOSと比較してPFBSは高い

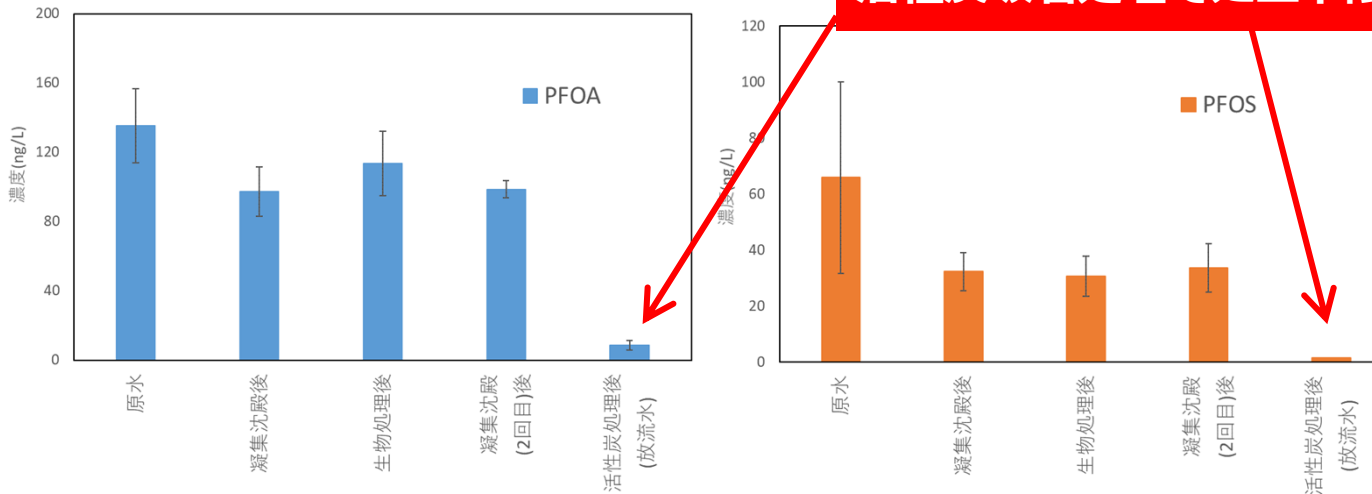
→代替物質への転換の影響が推察

サブ 1 成果の概要 (④PFASs処理工程の消長)

A処分場



B処分場



活性炭吸着処理で定量下限値付近まで低下

サブ2 研究目標

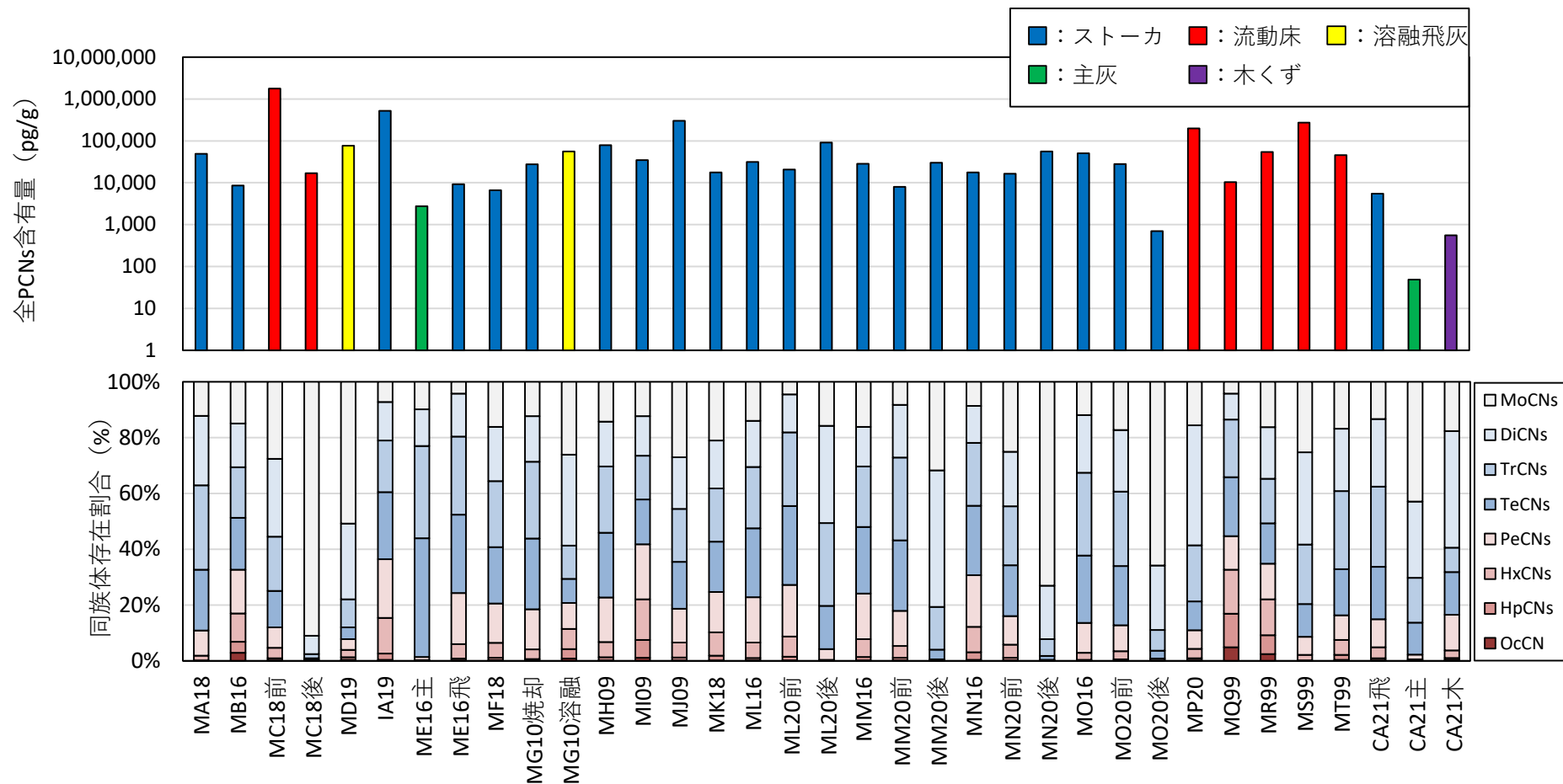
サブテーマ（2）

大阪市立大学

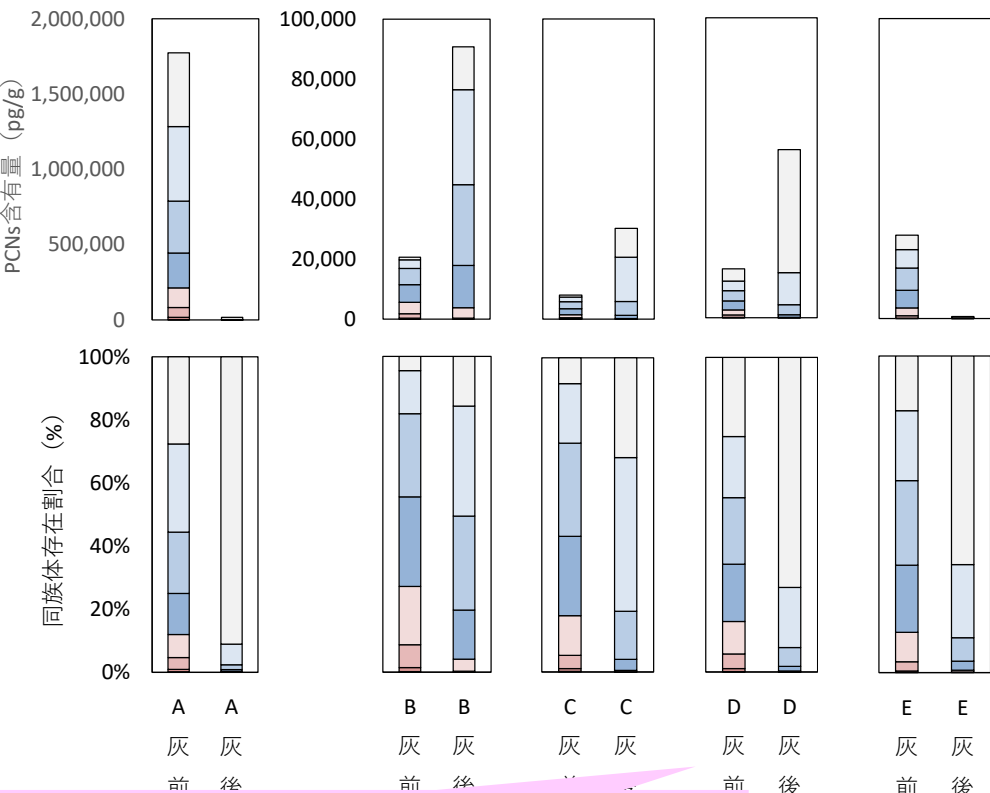
カラム実験及び既存の情報整理による最終処分場内のPOPs等の溶出挙動の解明

- ①わが国で埋め立てられている廃棄物に含まれるPCNsやPFASsについて既存の知見を整理するとともに、含有実態を把握する。
- ②焼却残渣中のPCNsの有効拡散係数を推定し、カラム実験での溶出支配因子を把握する。
- ③溶出促進因子について、既存の試験を整理するとともに、実験的に検討する。
- ④カラム実験系を構築し、カラム実験によって溶出挙動を把握する。溶出時定数をサブテーマ3に提供する。

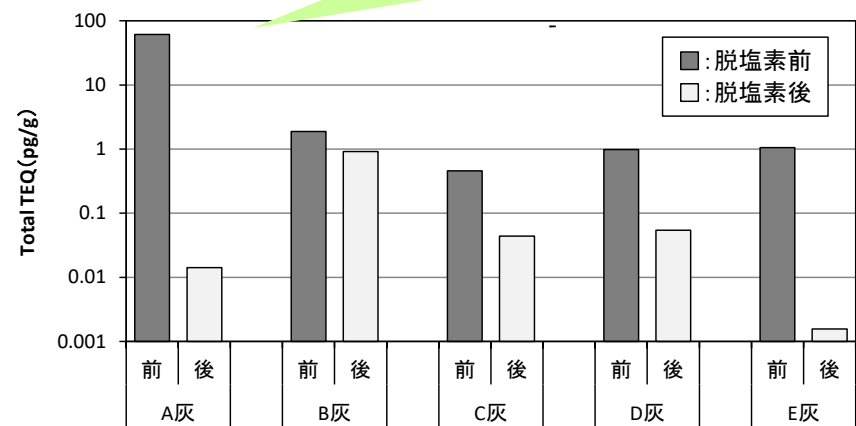
サブ2 成果の概要（①国内の焼却残渣のPCNs含有量）



サブ2 成果の概要 (加熱脱塩素化処理前後のPCNs含有量)



いずれも、ダイオキシン様毒性が低減している

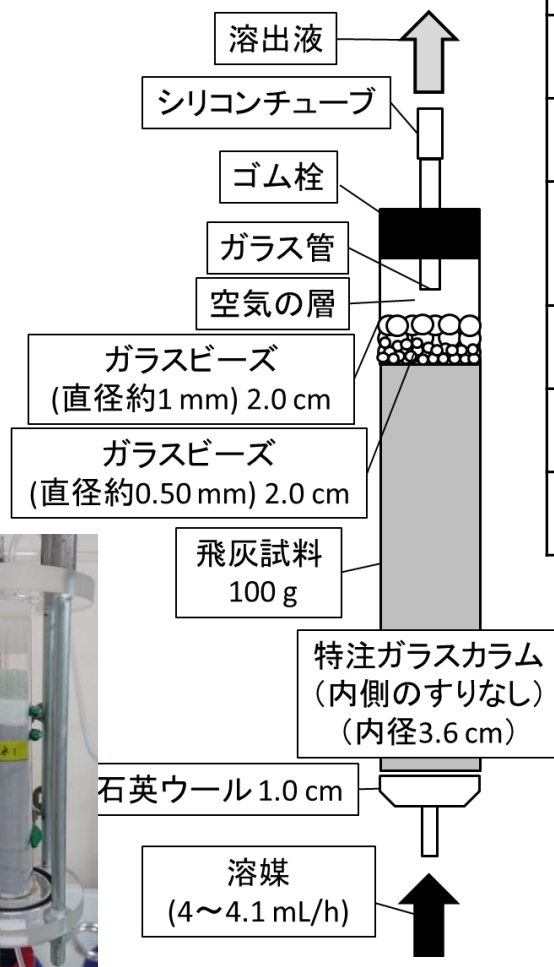


いずれも低塩素化物が増加している

Suzukiら(2020)のRPF (relative potency factor)で換算

灰	A		B		C		D		E	
脱塩素化	前	後	前	後	前	後	前	後	前	後
全PCNs(ng/g)	1774.7	16.8	20.7	90.8	7.99	30.2	16.3	56.1	27.8	0.70
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)	61.0	0.014	1.89	0.91	0.46	0.044	0.98	0.054	1.05	0.0016

サブ2 成果の概要 (②③POPsに対するカラム実験条件の構築)



操作因子	採用値	採用の理由・検討項目
カラム材質	• ガラス製	• POPsの吸着を避ける
溶媒	• フミン酸溶液 • 250mg-C/L	• 溶出促進因子を含む • 実浸出水の値（サブテーマ1）を参考に決定
溶媒流れ	• 上向流	• 固液分離を避ける • 水みちの影響などを極力排除する
固液分離	• 固液分離なし	• フミン酸などと吸着したPOPsが除去されない → 濾過も遠心分離も行わない
採取間隔	• 溶出液量が 毎L/S10	• 経時変化を把握する • 分析試料（溶出液）を確保する
充填量	• 100 g	• 性状のばらつきを抑える • 分析試料（溶出液）を確保する
流量	• 4.0 mL/h	• 汎用性のあるポンプでの供給 • 試料の分裂を防ぐ

※支配因子：

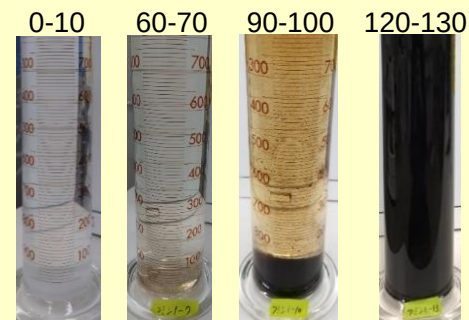
拡散チューブ試験で求めた有効拡散係数

$D_e = 2.3 \times 10^{-13} \sim 2.9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 拡散よりも移流が支配的と考えられる

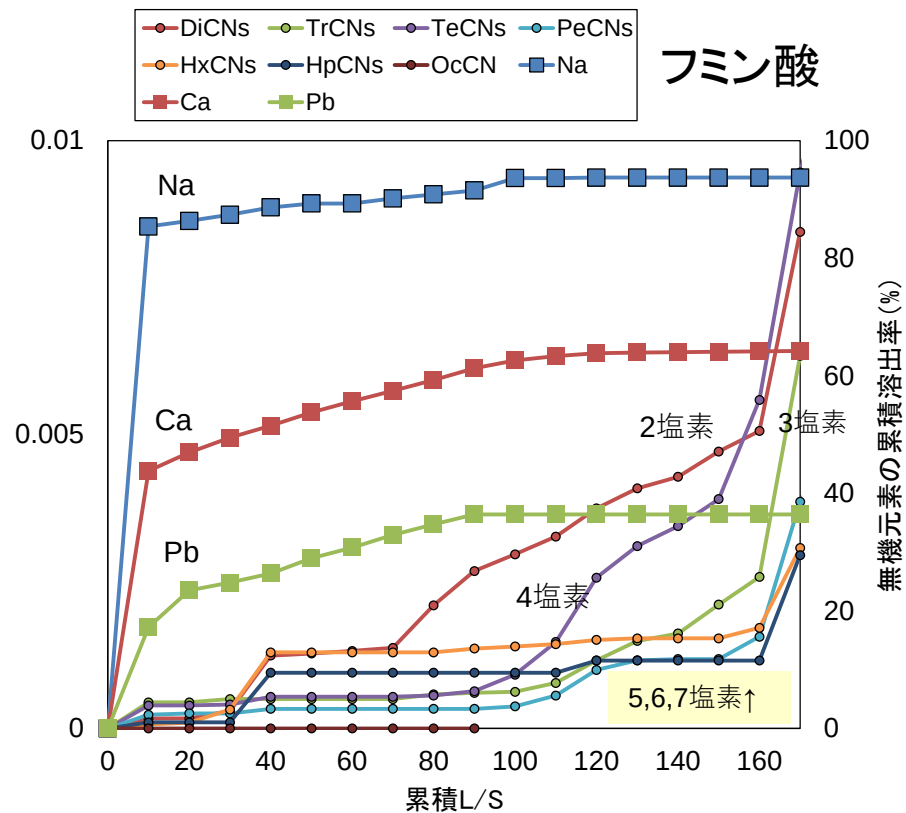
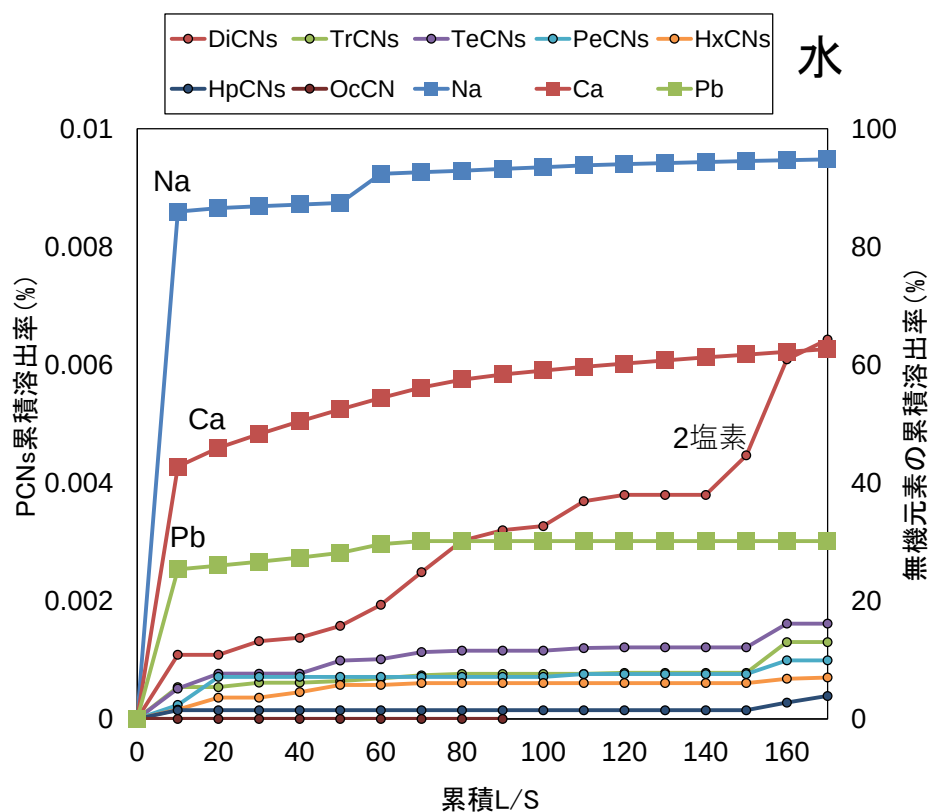
※フミン酸溶媒：

1. PCBs, PCDD/Fs, PAHで溶出促進との報告あり
2. 溶媒を変えたバッチ試験で溶出を確認
3. PCNs, PFAS等が検出された実浸出水からフミン酸も検出（サブテーマ1）

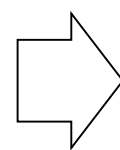
各L/Sでの溶出液の様子



サブ2 成果の概要 (④PCNsと金属類の溶出パターンの比較)



- PCNsでは1塩素化物の溶出率が高い。
- フミン酸溶媒では溶出が早くなり、高塩素化物の溶出が増加する。
- 無機元素は、L/S=10でほぼ溶出を終えるのに対し、PCNsはL/S=100以降でも溶出率が増加する。



溶出時定数（塩素化数別のL/Sに対する溶出率）をサブテーマ3に提供

サブ3 研究目標

サブテーマ（3）

国立環境研究所

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

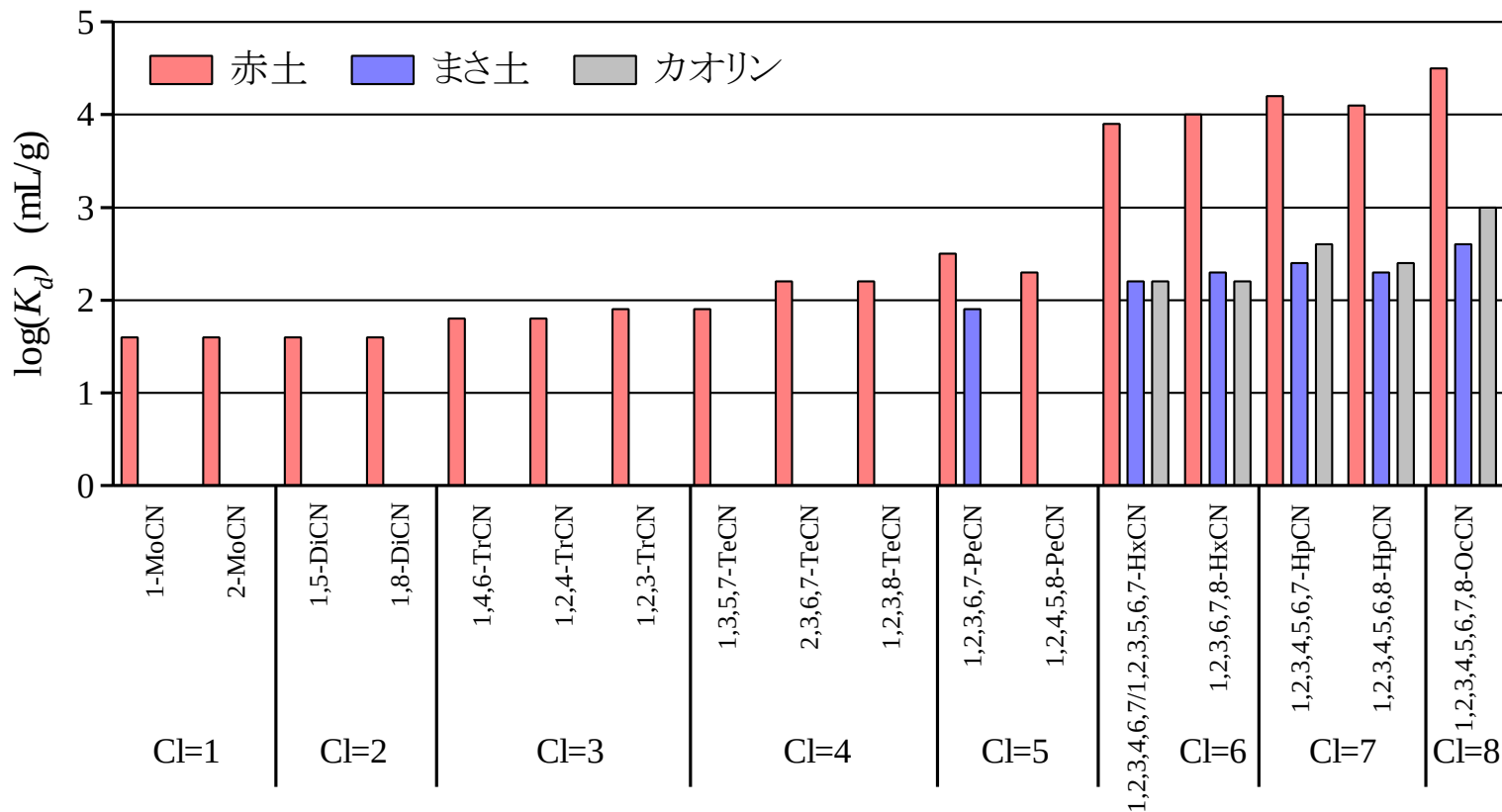
- ①最終処分場におけるPFASs、PCNの移動パラメーターを、文献調査や室内実験によって取得する
- ②PFASsの炭素鎖、PCNのコロイド収着に着目した移動挙動を計算する。
- ③実際の最終処分場に反映するための検証としてカラム試験結果と数値モデルを比較する。
- ④実処分場への反映に向け、メッシュモデルとコンパートメントモデルの双方で浸出水中POPs濃度の将来予測を可能にする

サブ3 成果の概要 (①文献調査と室内試験)

実験

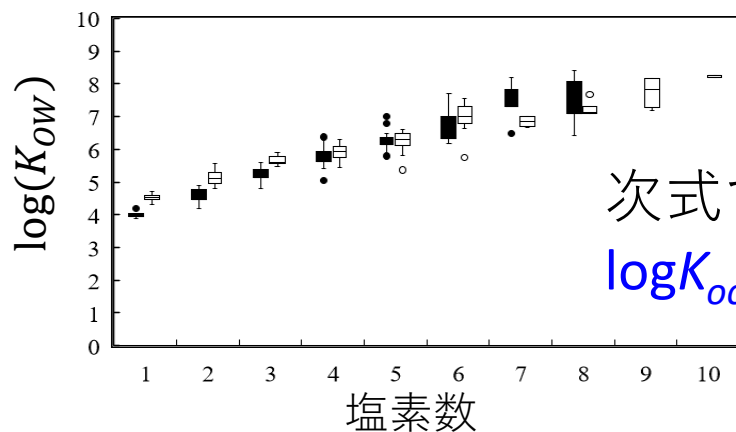
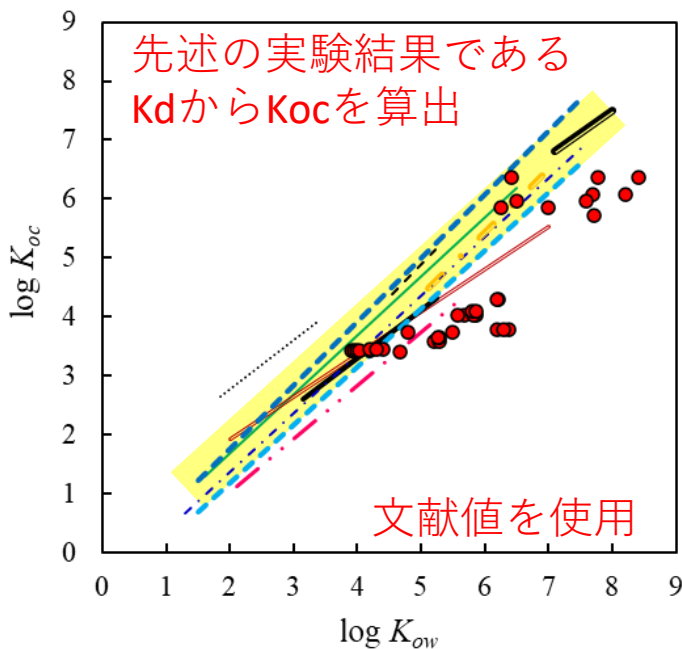
	固体TOC (%)
赤土	1.5
まさ土	定量下限値以下
カオリン	定量下限値以下

- 塩素数が増えると分配係数は増加 (文献と一致)
- 有機分 (foc) がなくても6塩素以上は吸着する
- $K_d = foc \times K_{oc}$ の式以外の吸着あり



サブ3 成果の概要 (①文献調査と室内試験)

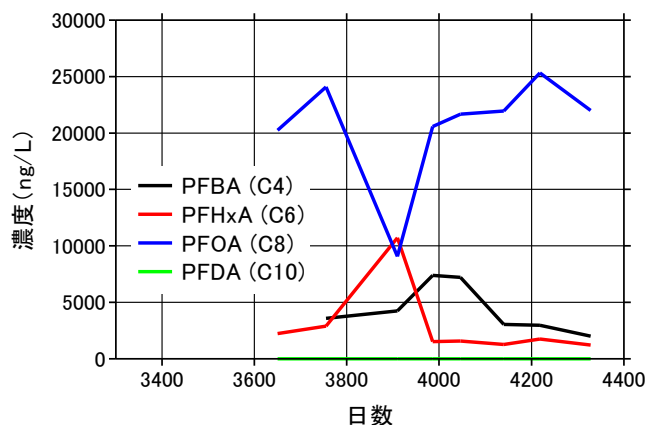
PCNsはPCBsと類似しており、概ね同じ水・オクタノール分配係数をとる（文献13編より合体）→ PCNsの文献は少ないがPCBsとして移動挙動評価可能



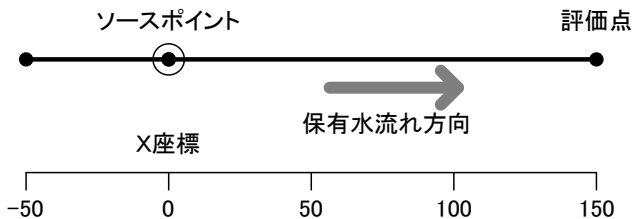
a	文献a～iによって幅があるので、上限と下限が推奨されている
b	
c	
d	上限 $\log K_{oc} = 1.08 \log K_{ow} - 0.41$
e	下限 $\log K_{oc} = 0.99 \log K_{ow} - 0.81$
f	本試験 $\log K_{oc} = 0.74 \log K_{ow} + 0.10$
g	
h	
i	
j (上限)	
j (下限)	
● 赤土	

有機分のある赤土●をプロットすると、有機質土壌データである文献bや文献iの傾きに近い結果が得られるものの、上限と下限の範囲からはややずれる結果となった。

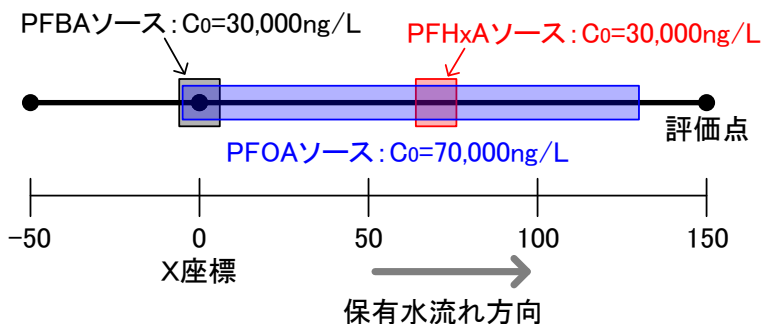
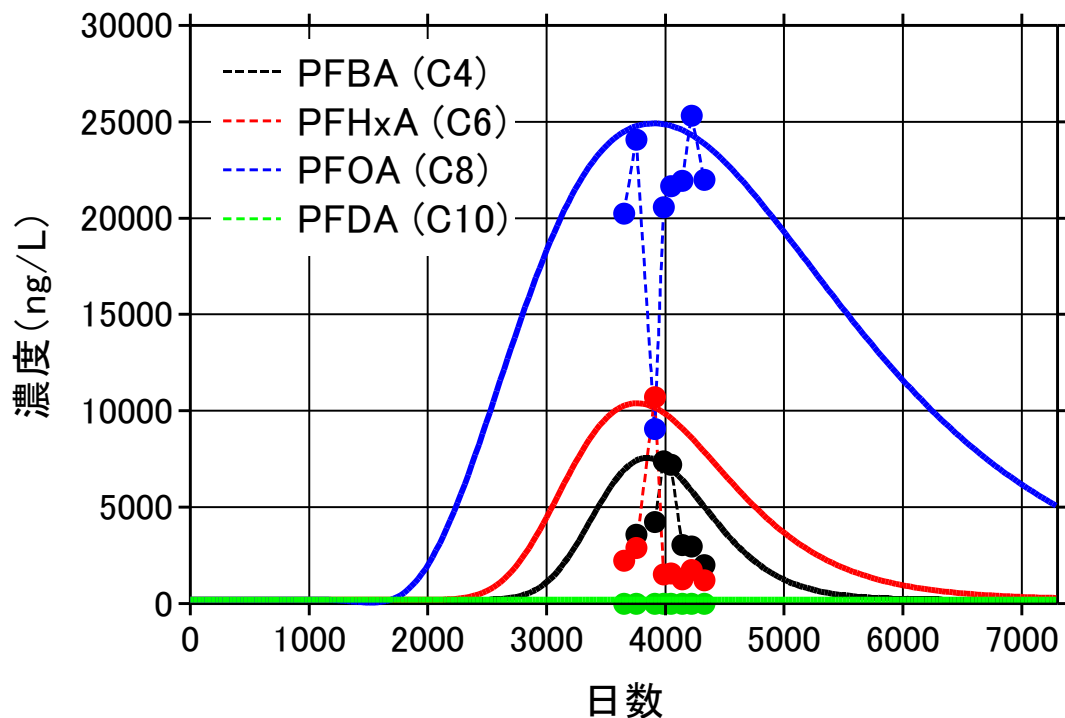
サブ3 成果の概要 (②PFASs (PFCAs) の計算)



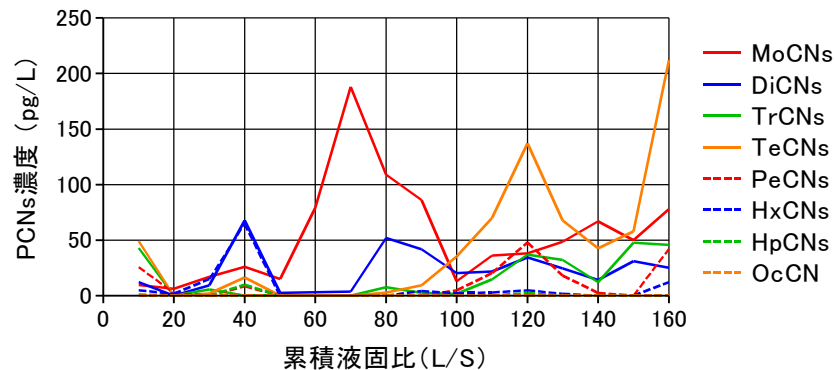
実処分場での観測データ
(サブテーマ1の結果)



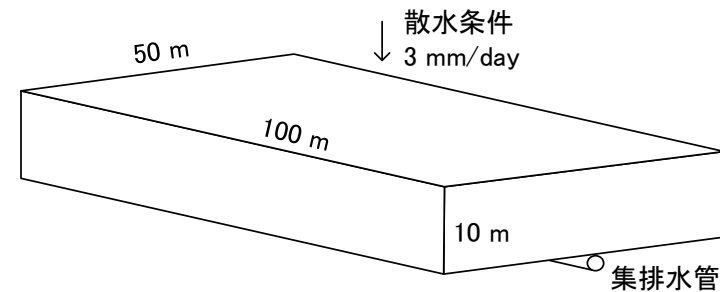
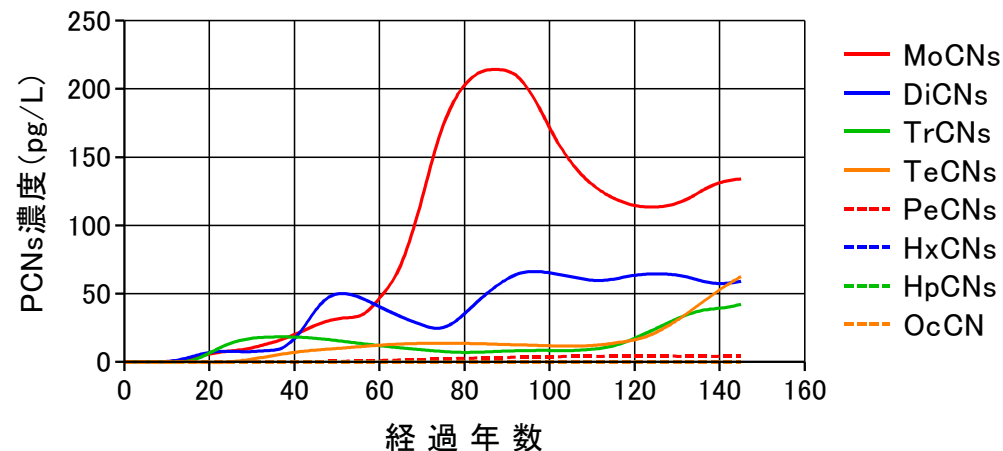
3年間という短期測定が対象だが、ソースゾーンと初期濃度の推定が可能であった。



サブ3 成果の概要 (③ ④ 処分場の将来予測)



室内溶出カラム試験の結果
(サブテーマ2の結果)



- 覆蓋型処分場（主灰：飛灰＝4:1）
- 中間覆土なし、保護土層あり
- 保護土は吸着あり（実験値を使用）
- カラム試験結果をL/Sで溶出させるモデル

塩素数5以上の処分場外への排出は将来的にもないと想定される。塩素数2以下では20～30年後以降に排出濃度が増加し、塩素数3～4では約120年後に増加することが計算された。PCNsは廃止以降の維持管理期間終了後に処分場外に出ていく可能性あり。

研究成果の発表状況

<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)

<本研究に関連する受賞>

- 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

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