

博 士 論 文

(2015 年 8 月 7 日 提出)

論文題目 廃棄物最終処分場における化学物質の溶出・捕
集および破壊に関する研究 一有機フッ素化合物を題材
として一

指導教員 ----- 渡 辺 信 久 ----- 

大学院 工学研究科
博士後期課程 環境工学 専攻

申請者氏名 高 田 光 康 

大阪工業大学大学院

廃棄物最終処分場における化学物質の
溶出・捕集および破壊に関する研究

—有機フッ素化合物を題材として—

高 田 光 康

第1章 はじめに

多種多様な化学物質の大量使用により利便性の高い生活が成り立っている現代社会において、廃棄物の最終処分場は、人々に使用され、あるいは不要になった化学物質が集積される場所である。廃棄物の最終処分場は、資源の循環利用の過程で有効に再生利用することができなくなった物が持ち込まれ、埋立処分によりそれらを土壌に還元していく場であると我が国では一般に考えられている。

様々な製品の生産工程や使用過程を経て廃棄された物に含まれて最終処分場に持ち込まれた化学物質が、処分場内でどのように挙動するかを考えた場合、場内で化学的に安定な形態となって周辺環境に影響を与えることなくそこに存在し続けるもの（安定保存）、処分場内の生物的・化学的作用により形態を変化させ、あるいは分解されるもの（分解消滅）の2種類だけであるとは限らない。最終処分場からは、発生ガス、浸出水、飛散粉じんといったエミッションが周辺環境に還元されており、それらに含まれて再度環境中に放出される化学物質も存在する。

最終処分場は廃棄物処理、物質循環の終着点ととらえられがちであるが、処分場は外部環境から完全に隔離された構造であることは稀で、そこに持ち込まれた化学物質が、場内でどのように挙動するのかを把握することは、長期的な視点で処分場自体の安全性とその価値といった周辺環境との関係性を評価するうえで極めて重要である。

本論文では、最終処分場において安定保存もされることもなく、分解消滅することもない「第3の挙動」をとる可能性の高い化学物質として、近年、その環境汚染の実態が明らかにされつつある有機フッ素化合物（**perfluorinated compounds** : 以下 “**PFCs**” という）に注目して、その最終処分場内での廃棄物からの水系への溶出、水処理施設での捕集の実態を明らかにするとともに、活性炭吸着により捕集された **PFCs** を環境に再放出させることなく確実に破壊する方法について研究した成果について述べる。

第2章 最終処分場の役割とそこにおける化学物質の挙動

2-1 日本の最終処分場

我が国においても、資源として利用価値のなくなった「ごみ」は古来より地中に埋立てられ処分がなされてきた。これは、「ごみ」を地中に埋設処分することにより、「ごみ」中の有機物質を地中の微生物の作用により分解、無機化することと、「ごみ」を地中に保持することにより鼠族昆虫類（いわゆる衛生害虫）の繁殖を抑えて感染症等の流行を予防するという大きく二つの目的を持って行われてきた。

第二次世界大戦後、我が国では経済の高度成長に伴い大量生産・大量消費型の生活習慣が広がり、これに伴って大量に排出された「ごみ」の処理が排出量の増加に追いつかず、特に都市部において廃棄物処理施設の処理能力や性能の不足に起因する悪臭その他の環境問題が顕在化してきた。

これを踏まえ、1970年には「廃棄物の処理及び清掃に関する法律」（廃棄物処理法）が制定され、廃棄物の排出から収集運搬、処理処分に及ぶまでの過程における様々な規定が明確化されることとなった。しかし、この法律を受けた最終処分場についての具体的な構造や維持管理に関する技術的要件を定める基準が示されたのは1977年3月に発出された「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物に係る最終処分場の技術上の基準を定める省令」（昭和五十二年三月十四日総理府 厚生省令第一号）によってであり、ここでようやく我が国の最終処分場の構造的類型、機能、維持管理の方法の具体的技術基準が示された。

この命令はその後数次にわたって改正され、現在同名の基準省令（環境省令）となっており、以下その主な内容について述べる。

2-2 最終処分場の類型

基準省令では廃棄物の最終処分場は、そこに処分される廃棄物の種類とそれに従った構造および管理方法により、図2-1に示すように、以下の3つの類型に分けられている。

① 遮断型処分場（産業廃棄物）

有害性の極めて高い廃棄物を外部環境と遮断して処分するための施設であり、土壌還元ではなく廃棄物を半永久的に厳重に保管管理する施設である。

② 安定型処分場（産業廃棄物）

一般環境下では化学変化の起こりがたい不活性で無害な「安定5品目」（廃プラスチック類、金属くず、ゴムくず、ガラス陶磁器くず、がれき類）に限定してこれらを埋立処分するための施設で、浸透水の処理設備を必要としな

いもの。

③ 管理型処分場（産業廃棄物及び一般廃棄物）

上記 2 つの類型に含まれない廃棄物を埋立て、自然の浄化作用を利用して廃棄物の安定化と土壌への還元を図るための施設。ここでは汚濁物質を含んだ浸出水が発生するため、それを外部環境と隔離するための遮水工と汚濁物質を分離除去する浸出水処理設備の設置が必要となる。

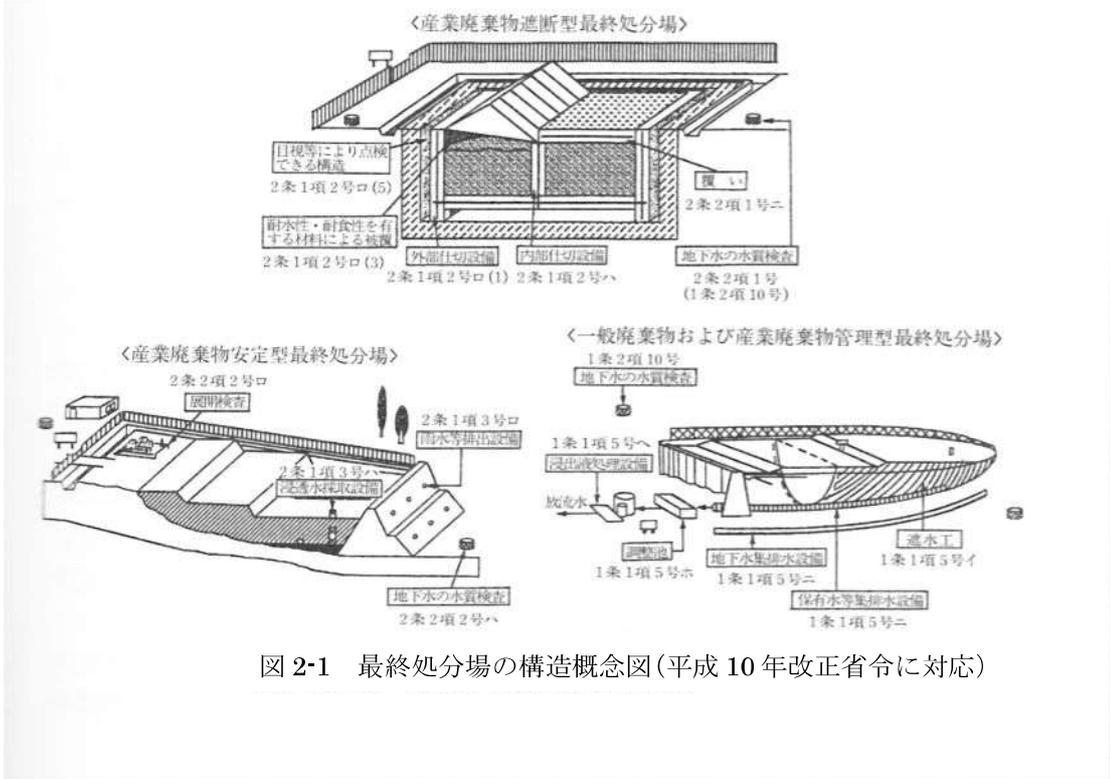
上記分類に従って作られている我が国の廃棄物最終処分場で、家庭系の廃棄物を主体として自治体が処理する一般廃棄物の最終処分先は管理型処分場であり、最終処分される一般廃棄物はすべて③の管理型処分場に持ち込まれている。

また、最終処分場は法令上での類型のほかに、その立地による分類として、山間部の谷地形を廃棄物により埋立てる山間処分場、平地部を掘り下げ囲いを設けてその中を埋立てる平地処分場、水中に廃棄物を投入し陸地を造成する水面処分場の三つのタイプに類別される。

さらに、埋立てられた廃棄物がどのような環境下で保持されるかによって、嫌気性、準好気性、好気性の三種類に区別される。

管理型処分場の構造及び維持管理について省令では、我が国の山がちな地勢や温帯性気候で比較的多雨な気象条件を活かした「準好気性埋立構造」を主体として基準が定められている。これは、自然降水を埋立地に取り入れ、汚濁物質を洗い出して浸出水処理施設で浄化して放流するとともに、末端を解放した集排水管とガス抜き設備を結合して埋立地内に自然通気によって空気を導入することにより有機物質の分解促進を行う手法である。一方、我が国に比べ年間の平均気温が低く降水量の少ない地域の多い欧米では、埋立地の表面を遮水し、嫌気状態を保持する **dry tomb** 型の埋立が主流である。このため、準好気性埋立は廃棄物を「土に返す」ことにより安定化させ、嫌気型埋立は廃棄物を「ミイラ化」させることになる。

このように表現すると物質循環と環境浄化の観点から準好気性埋立が優位のように解釈されがちであるが、この方法では浸出水と発生ガスという外部へのエミッションの量が嫌気性埋立に比較して多くなり、これに対する管理が重要となってくる。近年我が国では最終処分場の確保難と資源循環利用の高度化が相まって、埋立廃棄物は破碎処理、焼却処理といった減容化の過程（いわゆる中間処理）を経たのちに廃棄物が最終処分場に持ち込まれるため、焼却灰と不燃ごみの破碎残渣が埋立物の主体となってきた。最終処分場が周辺環境との物質の「やりとり」に着目すれば、これらに含まれるおそれのある重金属や塩類、難分解性の化学物質は、生活環境の場に比べて濃縮された状況で最終処分場に持ち込まれているため、その処分場内での挙動を的確に把握し、エミッションを管理していくことが課題となっている。



2-3 最終処分場放流水中の化学物質

先述した我が国の最終処分場に関する基準省令の中で、処分場から環境へ放出される媒体のうち、法令により化学物質の排出規制値が設定されているものは放流水のみである。これは、欧米に比べ降水量の多い我が国においては最終処分場からの主要な化学物質の排出経路が水経由と考えられることに加え、最終処分場の下流での生態系と地下水、河川水等の水利用に配慮したものと考えられる。実際、最終処分場に降った雨水が埋立てられた廃棄物の層をくぐりぬけて集まってくる「浸出水」には種々の汚濁物質が含まれている。管理型最終処分場ではこの浸出水中の汚濁物質を基準に適合する水質まで物理的、化学的、生物的に分解あるいは除去する浸出水処理施設を設置しているのが一般的である。

放流水質に着目すると、その基準は化学的酸素要求量 (COD)、浮遊物質 (SS)、全窒素 (T-N) といった有機汚濁に関する項目以外のいわゆる有害物質に関しては、すべて水質汚濁防止法の特定事業場にかかる排水基準に準ずることとなっており、重金属類、農薬類を中心として規制対象物質ごとに濃度基準が定められている。このため最終処分場の管理者はこれら規制項目に関しては法律の定めにより定期的に放流水の濃度を測定しているが、排出基準の設定されていない物質に関しては、最終処分場が多種多様な廃棄物を受け入れていることもあり、その排出状況は通常は把握されていない。

処分場に持ち込まれた化学物質のうち、一般に金属類は管理型処分場内の自然浄化の条件である中性かつ強い酸化還元雰囲気のない領域では、水に不溶性の硫化物または酸化物の化学形態をとり、鉱物様の挙動をするため容易に移動することはない。

一方、現代の社会生活で多く使用されるようになったプラスチック類などの人工合成された有機化学物質の多くは、処分場に存在する微生物類によっては容易に分解され難いため、最終処分場内での挙動はその水溶性と廃棄物や土壌との吸着性親和性などの物理特性に支配されることとなる。

本研究では、最終処分場に持ち込まれる化学的に安定な微量有機物質に着目し、その処分場内における存在・挙動と、外部環境への再放出の可能性について、次章以下で有機フッ素化合物 (PFCs) に着目し、PFCs の水溶性に由来する挙動の特徴とその排出抑制対策としての活性炭吸着処理、さらには使用済み活性炭の再生処理過程での確実な分解について考察するが、塩素系の微量有害物質であるダイオキシン類に関する既存の調査結果を比較のためいかに紹介する。

2・4 最終処分場に持ち込まれたダイオキシン類の挙動

可燃性の廃棄物、特に一般廃棄物焼却炉からの焼却灰等に含まれ最終処分場に持ち込まれる有害な難分解性化学物質として代表的なものがダイオキシン類である。ダイオキシン類は、「史上最強の毒物」とも呼ばれる 2,3,7,8-四塩化ジベンゾジオキシン(2,3,7,8-TCDD)に代表される、ジベンゾジオキシン、ジベンゾフランの複数塩素置換物及びこれらに分子の立体構造が類似したコプラナーPCB(ポリ塩化ビフェニル)類の総称である。我が国では 1990 年代に廃棄物焼却炉でのごみの焼却と排ガス処理の過程でダイオキシン類が非意図的に生成し、排ガス等から環境に放出されていることが社会問題化した。これを受けて 1999 年にダイオキシン対策特別措置法が制定され、ダイオキシン類の許容一日摂取量、環境基準、排出基準が設定された。この法律で定義されたダイオキシン類は、表 1 に示す四～八塩化ジベンゾジオキシン 10 種類、四～八ジベンゾフラン 7 種類、四～六塩化コプラナーPCB12 種類の計 29 種類の化合物である。ダイオキシン類は個々の化合物ごとに毒性に差があるため、その許容量の評価には、2,3,7,8-TCDD の毒性を 1 として化合物ごとに定められた毒性等価係数(TEF)を各化合物ごとの定量値に乗じて得られた値の総和を毒性等量 (TEQ) として用いることと定められている (表 2-1)。

表2-1 毒性を持つダイオキシン類と毒性等価係数(TEF)

	化合物	毒性等価係数[TEF、2005年にWHO(世界保健機関)から出された係数]
PCDD (ジベンゾジオキシン)	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0003
PCDF (ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.03
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.3
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0003
コプラナー PCB	PCB 3,3',4,4'-T4CB	0.0001
	3,4,4',5-T4CB	0.0003
	3,3',4,4',5P5CB	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.03
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.00003
	2,3,4,4',5-PeCB	0.00003
	2,3'4,4',5-PeCB	0.00003
	2',3,4,4',5-Pe5CB	0.00003
	2,3,3',4,4',5-Hxcb	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-Hp7CB	0.00003

筆者らは過去に、実際に供用中の焼却残さを主体とする一般廃棄物最終処分場を対象に、そこにおけるダイオキシン類の物質収支の把握を目的として、処分場内とその周辺環境も調査を行った¹⁾。具体的には、焼却灰、飛灰および覆土に含まれるダイオキシン類濃度を測定することにより処分場へ持ち込まれるダイオキシン類の総量を、また浸出水と発生ガスから処分場より排出されるダイオキシン類の総量を、そしてボーリングコアから処分場内に残存しているダイオキシン類の総量を概算した。それらの結果から処分場内でのダイオキシン類の物質収支を試算した。

本調査の結果、処分場へ搬入されたダイオキシン類は 8 年間で 2,900g (45.8g-TEQ) であり、その 99%以上が飛灰由来であった。一方、ボーリングコアから検出されたダイオキシン類の分析結果に基づく処分場内のダイオキシン類賦存量の試算結果は 33.3g-TEQ であり、上記搬入推定量と大きな差がなかった。また、処分場の土・廃棄物層から水相・気相中へ排出されたダイオキシン類は 0.001g (0.000001g-TEQ) であり、そのほとんどが浸出水経由での排出であった。搬入されたダイオキシン類の 0.0009% (0.0007%, TEQ) である 0.02g (0.0003g-TEQ) が浸出水へ移行し、水処理後 0.00005% (0.000002%, TEQ) が放流水として環境中に排出されていた。浸出水中のダイオキシン類のほとんどが、水処理過程において汚泥として回収され、再び処分場内へ返送されていた。

(図 2-1) この調査は限られたデータによる推算であるため不確実性は残るものの、ダイオキシン類が水へ溶解して処分場から排出される量は極めて少なく、また処分場内では容易には分解されず長期にわたり貯留、保管されていると推察された。

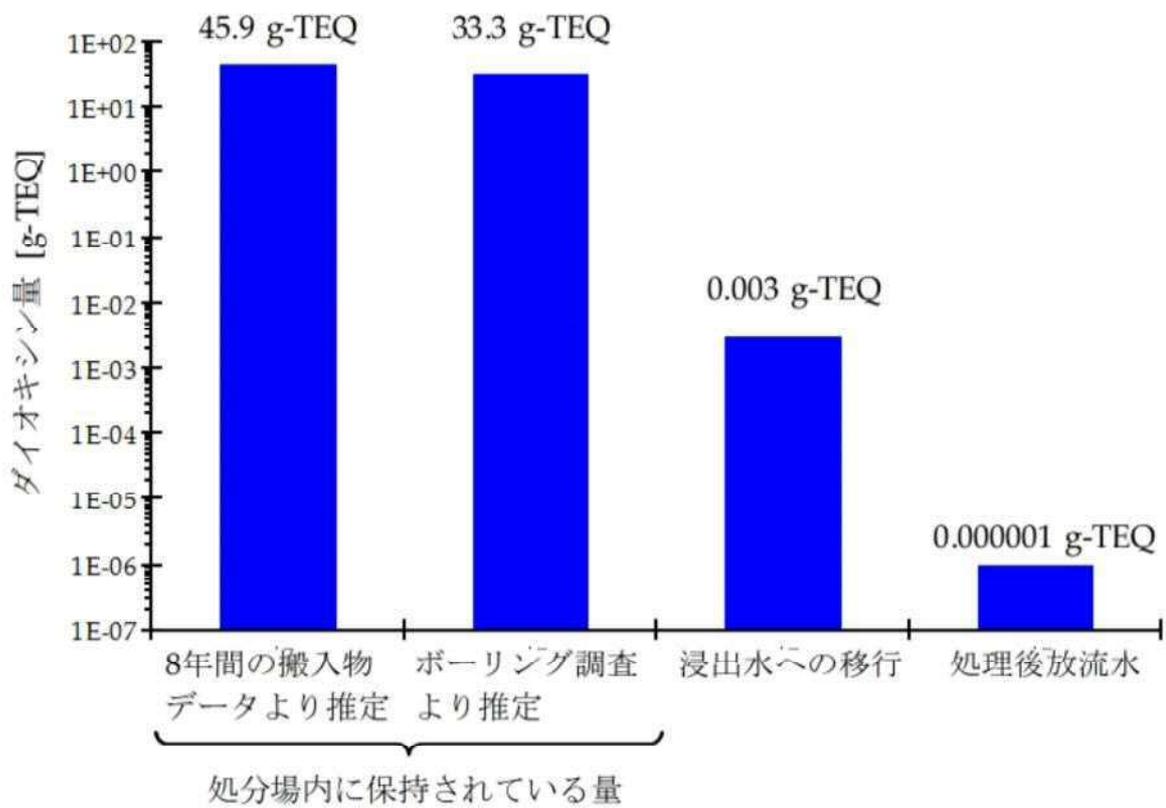


図 2-1 最終処分場内におけるダイオキシシン類の賦存量と移動量

<参考文献>

- 1) 野馬幸生、松藤康司、高田允康、友田啓二郎：一般廃棄物最終処分場におけるダイオキシン類の収支 廃棄物学会論文誌、vol.11,No.6,pp207-216 (2000)

第3章 有機フッ素化合物による環境汚染と最終処分場への 持ち込み・貯留・溶出および粒状活性炭での捕集

3-1 有機フッ素化合物 (PFCs) について

3-1-1 化学構造と性質

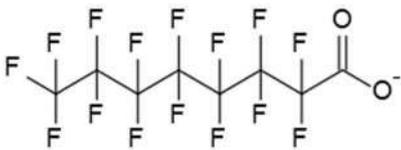
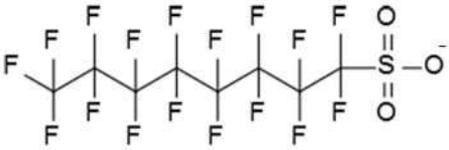
近年注目されている POPs (残留性有機汚染物質) のうち、PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸) に代表される、水溶性がありかつ生物分解性の低い有機フッ素化合物類 (PFCs) については、一旦最終処分場に持ち込まれても、そこから環境へ再放出される可能性がある。

特に PFOA (ペルフルオロオクタンスルホン酸) および PFOS は、世界中で汚染対策の取組が行われているが、その毒性、汚染実態、環境動態、発生源等については未解明の部分も多く、現在も世界中でなお活発に調査研究が行われている。ここでは、既往の知見についてまとめ、これまでに分かっている PFCs の物性、環境汚染の実態について整理し、研究対象領域である廃棄物最終処分場に関連する汚染の特徴について論じる。

PFOA と PFOS の化学構造と物性を表 3-1 に示す。

PFCs は直鎖アルキル鎖の水素原子がすべてフッ素原子に置き換わったペルフルオロアルキル基を持つ。官能基にスルホン酸を持ち、炭素数が 8 個のものが PFOS、官能基にカルボン酸を持ち、炭素数が 8 個のものが PFOA である。また、PFOA の同族体は PFCAs、PFOS の同族体は PFASs と呼ばれる。PFCAs と PFASs は、親水基と疎水基を合わせもつため、界面活性を示し、水と油の双方に溶ける性質を持つ。フッ素が炭素と結合して炭素の周囲を覆う形の構造を持つため、化学的な安定性は非常に高い。PFCAs と PFASs の化合物名、略称、および推定された物性について表 3-2 に示す。他の同族体の物性と化学構造は、計算化学により推定した結果が報告されている。表 3-2 に PFCAs と PFASs の化合物名、略称および推定される物性を示す。オクタノール/水分配係数(Log Kow) は、物質が親水性であるか疎水性であるかを知る指標であり、数値が高いほど疎水性が高い物質であるといえる。また、空気/水分配係数(Log Kaw) は水から空気への揮発しやすさを、オクタノール/空気分配係数(Log Koa) は空気から油脂への移行しやすさを示す。炭素数に応じて値が変化していることから、環境中での挙動は炭素鎖に応じて大きく変化すると考えられる。

表 3-1 PFOA と PFOS の構造式、CAS 番号、および物性

	<p>化合物名：ペルフルオロオクタン酸(PFOA) Perfluorooctanoic acid</p> <p>分子式：C₈F₁₅O₂</p> <p>CAS番号：335-67-1</p> <p>分子量：414.1</p> <p>融点：45-50°C^{a)}</p> <p>沸点：189 – 192°C (736 mm Hg)^{a)}</p> <p>水への溶解度：3.4 g/L^{a)}</p> <p>蒸気圧：10 mm Hg (25°C)^{a)}</p>
	<p>化合物名：ペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) Perfluorooctane sulfonate</p> <p>分子式：C₈F₁₇SO₃</p> <p>CAS番号：1763-23-1</p> <p>分子量：500.1</p> <p>融点：≥400 °C^{b)}</p> <p>沸点：計算不可</p> <p>水への溶解度：570 mg/L(20±0.5°C)(精製水)^{b)} 370mg/L (淡水)^{b)} 12.4 mg/L (海水)^{b)}</p> <p>蒸気圧：3.31 x 10⁻⁴ Pa (20°C)^{b)}</p>

a) USEPA, 2005¹⁾

b) OECD, 2002²⁾

表 3-2 PFCAs と PFASs の化合物名、略称、および推定された物性

同族体	化合物名	略称	log Kow ^{a)}	log Kaw ^{a)}	log Koa ^{a)}
PFCAs CF ₃ (CF ₂) _n COO ⁻	Perfluorobutanoic acid	PFBA	n.a. ^{b)}	n.a.	n.a.
	Perfluoropentanoic acid	PFPeA	n.a.	n.a.	n.a.
	Perfluorohexanoic acid	PFHxA	3.26	-3.04	6.4
	Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	3.82	-2.66	6.6
	Perfluorooctanoic acid	PFOA	4.3	-2.37	6.8
	Perfluorononanoic acid	PFNA	4.84	-2.03	7.01
	Perfluorodecanoic acid	PFDA	5.3	-1.79	7.24
	Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	5.76	-1.52	7.44
	Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	n.a.	n.a.	n.a.
	Perfluorotridecanoic acid	PFTTrDA	n.a.	n.a.	n.a.
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	n.a.	n.a.	n.a.	
PFASs CF ₃ (CF ₂) _n SO ₃ ⁻	Perfluorobutane sulfonate	L-PFBS	n.a.	n.a.	n.a.
	Perfluorohexane sulfonate	L-PFHxS	n.a.	n.a.	n.a.
	Perfluorooctane sulfonate	L-PFOS	5.25	-2.4	7.8
	Perfluorodecane sulfonate	L-PFDS	n.a.	n.a.	n.a.

a) Kow, Kaw, and Koa values were calculated using COMOtherm model based on molecular structures³⁾

b) not available

3-1-2 製造と使用用途

PFOA および PFOS は化学的、熱的安定性が高いことや、優れた界面活性を持つことから 1950 年代から様々な用途に使用されてきた。主な使用用途を表 3-3 に示す。なお、PFOA および PFOS は撥水性撥油性が無い。PFOS（正確にはペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド (PFOSF)）を原料とした関連物質や PFOA の関連物質をモノマーとして重合し、合成された高分子が撥水・撥油性を持つ。

PFCAs の環境への発生源や排出量等についてのレビューによれば¹⁾、PFCAs は世界で 4400-8000 t 製造されたとしている。製造された PFCAs は、1951-2004 年の間で、製造過程で 470-900 t、産業活動や消費者による使用によって 3200-6900 t が環境中に放出されたと推定している。また、レビューでは、フッ素テロマーアルコール類等の前駆物質が PFCAs に分解されることによる間接的な排出も検討しており、PFCAs の間接的な排出は 30-350 t と推定されている。7 割以上がフッ素樹脂の製造や使用によって排出されたとしており、2000 年の時点の炭素鎖別の排出量比は、炭素数 8 個の化合物 (C8 : PFOA 等) が 8 割程度、次いで炭素数 9 個の化合物 (C9 : PFNA 等) が 1 割程度である。

PFOS は、世界で 1970-2002 の間に 96,000 t が製造され、45,250 t が環境中に排出されたと推定されている²⁾。なお、PFOS の主な製造業者である 3M 社は、2002 年に製造を中止しており、近年、PFOS の環境への排出量は減少している。

表 3-3 使用用途³⁾

分類	PFOS	PFOA
紙保護材	撥水・撥油紙	-
表面処理剤	撥水剤、 カーペット・繊維・皮・ボードの保護材、 電子部品用の表面処理剤	電子部品用の表面処理剤
機能性薬品	写真用の処理剤、産業向け界面活性剤、 半導体用処理剤、航空機の油圧用作用油、 メッキ浴ミスト防止剤	グリース、ワックス、塗料、 接着剤の添加剤、潤滑剤
製造助剤	-	フッ素樹脂製造用補助剤（乳化剤）
その他	消火剤	消火剤

3-1-3 分解性

OECD のレポートによれば、環境条件下で PFOS は加水分解、光分解、および生物分解しないと結論付けている⁴⁾。また、カナダ環境省および保健省のレポートによれば、PFOA も同様に、環境条件下では加水分解、光分解、および生物分解しないと結論付けている⁵⁾。従って、PFOA および PFOS は、一旦環境中に放出されると、分解することなく存在し続けることとなる。PFOA および PFOS 以外の同族体については分解性についての研究は少ないが、活性汚泥を用いた生分解性試験では、PFHxA、PFNA、PFUnDA、PFBS の分解が確認できなかったと報告されている⁶⁾。同族体についても、分子構造が類似しているため、PFOA および PFOS と同様に難分解性の化合物であることが推測される。

3-1-4 環境汚染状況

①水環境

PFOA および PFOS の水溶解度は、それぞれ 3,400 mg/L および 570 mg/L であり、比較的水溶性の高い化合物である。また、他の同族体については、炭素鎖長が短いほど水溶性が高まる。PFCs は水を媒体として汚染が広がりやすいと考えられており、水環境中の PFCs については、多数の報告がある。ここでは、水環境中の PFCs の調査例を引用し、濃度レベルおよび汚染の傾向について論じる。

・浄水および原水

浄水および原水から PFOS および PFOA とその同族体の検出例が報告されている。表 3-4 に浄水および原水の PFCs の調査例を示す。日本では近畿圏、特に大阪府で浄水中の PFOA 濃度が高い傾向にある。日本国内では近畿圏でヒト血液中の PFOA 濃度が高いため、浄水が一つの暴露源になっている可能性が考えられる。

表 3-4 浄水および原水中の PFCs 濃度⁷⁻¹⁰⁾

場所	種類	濃度 [ng/L]		参考
		PFOA	PFOS	
中国 21都市	浄水	<0.1-45.9	<0.1-14.8	Jimら、2009
フランス 100県	原水	<4-12	<4-62	Boiteuxら、2012
大阪府	原水	5.2-92	0.26-22	Takagiら、2008
大阪府	浄水	2.3-84	<0.1-22	Takagiら、2008
兵庫県	浄水	12.5 ^{a)}	1.1 ^{a)}	Saitoら、2006
大阪府	浄水	40 ^{a)}	12 ^{a)}	Saitoら、2006
京都府	浄水	5.4 ^{a)}	4.9 ^{a)}	Saitoら、2006
岩手県	浄水	0.7 ^{a)}	0.2 ^{a)}	Saitoら、2006
宮城県	浄水	0.13 ^{a)}	<0.03	Saitoら、2006
秋田県	浄水	0.12 ^{a)}	<0.03	Saitoら、2006

^{a)}幾何平均値

・河川水

河川中の PFCs については、世界中で調査例があり、様々な河川から PFCs が検出されている。ここでは、日本の河川の調査結果に焦点を絞り、地域特性について述べる。

表 3-5 に河川水中の PFCs 濃度の調査結果例を示す。安威川と神崎川において、全国の平均的な濃度と比べて、顕著に高い PFOA 濃度が検出されている。安威川と神崎川において、PFOA の河川への排出源となっているのは、安威川流域の下水処理場であり、PFOA の排出量は 18 kg/d と推定されている¹¹⁾。下水処理場に流入した PFOA は、一般的な活性汚泥法を用いた処理では、ほとんど除去されることなく流出することが指摘されている¹¹⁾。大阪府内の下水処理区域にフッ素樹脂製造工場があり、その排水は安威川流域の下水処理場に流入しており、PFOA 汚染水が下水処理場を経由して、環境中に放出されている可能性が考えられる。

表 3-5 河川水中の PFCs 濃度^{10,12,13)}

場所	濃度 [ng/L]		参考
	PFOA	PFOS	
淀川 (大阪府)	4.5-562.8	1.5-27.7	Saito ら (2004)
安威川(大阪府)	76-67000	1.8-20.2	Saito ら (2004)
神崎川 (大阪府)	41-7790	1.4-86.2	Saito ら (2004)
多摩川水系 (東京都)	0.2-31.3	0.3-123.4	国立環境研究所特別報告 (2007)
東京湾流域河川	<0.15-3703.64	<0.21-99.39	Zushi ら (2011)
近畿地方	21.5 ^{a)}	5.73 ^{a)}	Saito ら (2004)
北海道・東北地方	0.97 ^{a)}	1.19 ^{a)}	Saito ら (2004)
関東地方	2.84 ^{a)}	3.69 ^{a)}	Saito ら (2004)
中部地方	2.50 ^{a)}	1.07 ^{a)}	Saito ら (2004)
中国地方	1.51 ^{a)}	1.00 ^{a)}	Saito ら (2004)
九州・四国地方	1.93 ^{a)}	0.89 ^{a)}	Saito ら (2004)

^{a)}幾何平均

- ・沿岸海域

沿岸海域のPFCsの調査例を表3-6に示す。Saitoらの日本沿岸域の調査結果で、PFOAが最高濃度（447.4 ng/L）であった地点は、兵庫県西宮市の甲子園浜（大阪湾）であり、他の地域の結果と比較しても高い。安威川に放出されたPFOAが、神崎川を経て、大阪湾に流出している可能性が考えられる。

表 3-6 沿岸海域の PFCs 濃度^{10,14-18)}

場所	濃度 [ng/L]		参考
	PFOA	PFOS	
日本沿岸域	1.9-447.4	0.61-27.69	Saitoら、2004
東京湾	11 ^{a)} -25 ^{a)}	3.1 ^{a)} -9.0 ^{a)}	Sakuraiら、2010
東京湾	154.3-192.0	12.7-25.4	Yamashitaら、2004
スーラー海	0.076-0.510	<0.017-0.109	Yamashitaら、2004
南シナ海	0.160,0.420	0.008,0.113	Yamashitaら、2004
香港沿岸域	0.73-5.5	0.09-3.1	Soら、2004
珠江デルタ沿岸域	0.24-16	0.02-12	Soら、2004
韓国沿岸域	0.24-320	0.04-730	Soら、2004
京畿湾	0.94-3.29	2.24-8.26	Rostkowskiら、2006
German Bight	2.67-7.83	0.69-3.95	Ahrensら、2009

^{a)}幾何平均

- ・海洋

河川や沿岸海域と比べて低濃度ながらも、海洋から PFCs が検出されている。表 3-7 に調査結果例を示す。Yamashita らは、PFCs が海洋循環によって輸送される可能性を指摘している¹⁹⁾。全球的な PFCs の汚染の拡散には、環境中の水が大きく関与していると考えられる。

表 3-7 海洋の PFCs 濃度^{14,19)}

場所	濃度 [ng/L]		参考
	PFOA	PFOS	
中部大西洋	0.104-0.150	0.038-0.073	Yamashitaら、2004
東部太平洋	0.136, 0.142	0.054, 0.078	Yamashitaら、2004
中・西部太平洋	0.015-0.035	0.0011-0.0046	Yamashitaら、2004
北大西洋	0.052-0.338	0.0086-0.036	Yamashitaら、2008
中部大西洋	0.067-0.439	0.013-0.073	Yamashitaら、2008

② 大気環境

大気中の PFCs は調査例が少なく、汚染実態の把握が進んでいない。しかし、環境省や Harada らが日本の調査結果を報告しており^{10,21)}、大気から PFCs が検出されることを確認している。表 3-8 にそれらの調査結果を示す。環境省の調査において、PFOA の最大濃度が検出された地点は、大阪である。大阪府には、大気中への PFOA の発生源が存在することが示唆される。

表 3-8 大気中の PFCs 濃度^{20,21)}

場所	濃度 [pg/m ³]		参考
	PFOA	PFOS	
京都	72-919	2.51-9.80	Harada ら、2006
盛岡	1.59-2.58	0.46-1.19	Harada ら、2006
全国	0.22-5300	<0.09-44	環境省、2004

3-1-5 規制や対策の動向

近年、PFCs は世界中での汚染が確認され、難分解性、生物蓄積性および毒性を持つことが判明しており、汚染防止に向けた取り組みが世界的に行われている。

① 世界

地球的な汚染防止の観点から、PFOS とその塩および PFOSF (ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド) は、残留性有機汚染物質(POPs)に関するストックホルム条約 (POPs 条約) の第 4 回締約国会議 (2009 年 5 月) にて附属書 B (製造・使用・輸出入の制限) へ追加掲載された²²⁾。なお、POPs 条約は、POPs の減少を目的として、それらの指定物質の製造・使用・輸出入の禁止または制限をする条約であり、PFOS の他に PCB、ダイオキシン、DDT 等が対象物質となっている。PFOS を製造していた 3M 社は、2002 年に製造を自主的に中止しており、2000 年に 4481 t 生産していたが、2003 年時点では 0 t になっている³⁾。ただし、PFASs である PFBS(C4)をベースとした化合物を用いており²³⁾、PFBS の環境中への排出量が増加している可能性がある。

USEPA は 2006 年に、フッ素樹脂メーカーの 8 企業、デュポン、3M/ダイネオン、ソルベイ・ソレキシス、アルケマ、クラリアント、チバ・スペシャルティール・ケミカル、旭硝子(Asahi glass、AGC)、ダイキンに対して、2010/2015 PFOA スチュワードシッププログラムに参加するように要請した²⁴⁾。2010/2015 PFOA スチュワードシッププログラムでは、2000 年を基準として、2010 年までに 95% の削減、2015 年に暴露源の完全な除去を目指している。年度毎に削減の進捗状況を報告しており、2012 年度のレポートによれば、旭硝子およびダイキンの PFOA の排出削減率は、97.5%および 98%である。なお、ダイキンや AGC は代替的に炭素数 6 のテロマー化合物 (PFHxA の前駆体) を用いるようになっており^{25,26)}、PFOA より低炭素鎖の PFCs の環境中への排出量が増加している可能性が考えられる。

REACH (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals) では、PFOS が指定含有量を超える製品の EU 地域内への上市が禁止されている。PFOS が POPs に追加されたことを受けて、2010 年に規制値が 10 mg/kg に引き下げられた²⁷⁾。

国や地域によっては、飲料水については、基準値やガイドライン値を定めている。例えば、USEPA は、飲料用の水の暫定健康勧告値として、PFOS : 0.2 µg/L、PFOA : 0.4 µg/L と設定している²⁸⁾。また、アメリカミネソタ州では、飲料用の水の健康のガイドライン値として、PFBS : 7 µg/L、PFBA : 7 µg/L、PFOS : 0.3 µg/L、PFOA : 0.3 µg/L に定めている²⁹⁾。

② 日本

PFOS が 2009 年に POPs 条約の対象物質に追加されたことを受けて、化学物質

審査規制法（化審法）の改正により、PFOS は第二種監視化学物質から第一種特定化学物質となった³⁰⁾。化審法において、第一種特定化学物質が製品の製造に不可欠であって、環境汚染のおそれがない場合に限って、例外的にその使用を容認（エッセンシャルユース）することとなっている。PFOS のエッセンシャルユースには、半導体用のエッチング剤、レジスト、業務用写真フィルムの 3 用途が指定されている³⁰⁾。

PFCAs については、PFD_oDA（炭素数 12）以上の長鎖の化合物が監視化学物質に指定されている。

2009 年 4 月に PFOS および PFOA が飲料水の要監視項目として設定された³¹⁾。今後は、WHO の動向に注意をはらいつつ、情報収集を図る必要があるとして、PFOA および PFOS の指針値等は設けられていない。また、PFCs については、環境基準および排水基準等も設定されていない。

3-2 最終処分場における PFCs の実態調査

3-2-1 最終処分場における PFCs の実態調査の必要性

PFCs の環境中への主要な排出源は、PFCs を含有する化学製品の製造・使用工場からの排水であるが、加えて、最終処分場の浸出水も環境への排出源の一つとなっていることが明らかとなりつつある^{32,33)}。しかし、我が国の最終処分場浸出水に含まれる PFCs 濃度の報告例は数例にとどまっており、詳細な実態は明らかでない。PFCs の環境への排出を抑制するための効果的な対策を行うためには、処分場での実態調査により処分場内での挙動を推測していく必要がある。また、浸出水や排水中の PFCs 除去には活性炭処理が有効であるとされている。しかし、吸着能力が低下した活性炭は焼却処分、もしくは賦活ガス（CO₂、水蒸気）とともに加熱し再生処理が行なわれる³⁴⁾。活性炭の再生処理工程において PFCs が環境中に放出される懸念もあるため、早急な実態把握が必要である。

そこで、2009 年から 2010 年にかけて近畿圏に立地する一般廃棄物と産業廃棄物の双方を受け入れている海面埋立最終処分場において、浸出水中の PFCs 濃度を調査した。

3-2-2 最終処分場水処理過程における PFCs 挙動実態調査

3-2-2-1 調査概要

①調査対象処分場

調査を実施した処分場の概要を表 3-9 に示す。

表 3-9 調査対象最終処分場（管理型海面埋立処分場）

処分場			処分場 A	処分場 B	処分場 C
廃棄物受け入れ期間			1990年1月 ～ 2002年3月	1992年1月 ～ 2002年3月	2001年12月～
埋立面積(m ²)			330,000	670,000	880,000
埋立容量(m ³)			4,780,000	10,800,000	15,000,000
埋立物の種類ごとの割合	産業廃棄物	燃え殻	1%	1%	5%
		無機汚泥	5%	12%	15%
		上水汚泥	2%	6%	4%
		下水汚泥焼却灰	9%	2%	3%
		鉍さい	3%	15%	15%
		がれき類	3%	0%	1%
		その他	11%	2%	6%
	一般廃棄物	焼却灰（混合灰）	41%	34%	29%
		不燃残渣類	2%	1%	3%
		ばいじん	1%	1%	13%
陸上残土、浚渫土砂			22%	26%	6%

なお、調査対象とした 3 か所の処分場はいずれも同一の法人が運営する大規模な海面埋立処分場で、大阪湾沿岸に位置しており、廃棄物の受入基準は同一である。これらの処分場は、焼却灰を中心とする一般廃棄異物と、産業廃棄物の双方を受け入れているのが特徴である。

②分析方法

排水中の分析項目と分析方法を表 3-10 に示す。浸出水中の PFCs は図 3-1 に詳細を示すとおり、個相抽出 LC-MS/MS 法で分析を行い、PFOS、PFOA 及び両物質の代替物質としての使用が報告されている炭素数 6 個の PFHxS、PFHxA の 4 物質を定量の対象とした。各物質の定量限界は 10ng/l とした。

表 3-10 分析項目及び分析方法

分析項目		分析方法
PFCs	ヘフルオロヘキサンスルホン酸[PFH _x S(C6)]	固相抽出 LC-MS/MS 分析法
	ヘフルオロオクタンスルホン酸[PFOS(C8)]	固相抽出 LC-MS/MS 分析法
	ハヘフルオロヘキサ酸[PFH _x A(C6)]	固相抽出 LC-MS/MS 分析法
	ヘフルオロオクタン酸[PFOA(C8)]	固相抽出 LC-MS/MS 分析法
一般項目	水温	JIS K 0102 7.2
	水素イオン濃度	JIS K 0102 12.1
	化学的酸素要求量	JIS K 0102 17
	浮遊物質	昭和 46 年 環告第 59 号 付表 8
	窒素含有量	JIS K 0102 45.4
	アンモニア性窒素含有量	JIS K 0102 42.2

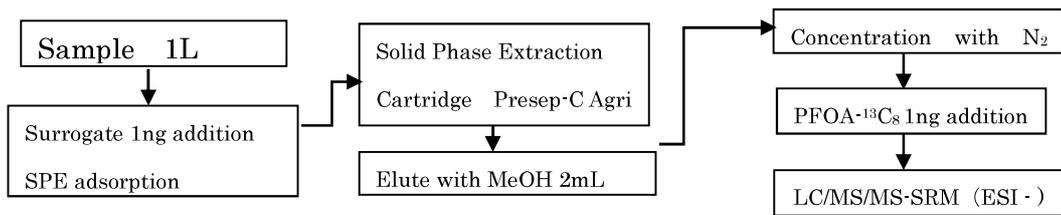


図 3-1 浸出水中の PFCs の分析手順

③ 試料の採取

分析試料の採取は、浸出水の調整池から排水を組み上げるポンプを使用して行った。A,B 両処分場での調査は 2009 年 8 月に 1 回、C 処分場では 2009 年 5 月から 2010 年 3 月にかけて約 50 日程度の間隔をおいて 7 回の調査を行った。なお、C 処分場では、活性炭処理装置の入口と出口においても 4 回の調査を実施した。

3-2-2-2 浸出水中の PFCs 濃度と活性炭処理による除去効果

① 浸出水中の PFCs 濃度

A,B 処分場での調査結果を表 3-11 に示す。両処分場の浸出水中の有機フッ素化合物濃度は、すでに報告されている大阪湾海域のそれとほぼ同レベルであった。

表 3-11 浸出水中の PFCs 濃度 (A、B 処分場と文献値)

項目	調査場所	処分場 A	処分場 B	八木ら ³⁵⁾ (3 処分場)	栗原ら ³⁶⁾ (3 処分場)
PFHxS	(ng/L)	<10	<10	4.1 ~ 61	2.7 ~ 27
PFOS	(ng/L)	<10	<10	9.9 ~ 65	7 ~ 50
PFHxA	(ng/L)	<10	12	9 ~ 520	24~180
PFOA	(ng/L)	130	260	31~780	160~630

C 処分場での調査結果を表 3-12 に示す。PFCs 以外の水質項目の濃度は、A,B 両処分場と差のないレベルである。一方、PFCs 濃度は変動があるものの、A,B 処分場に比べて明らかに高レベルである。特に PFOA,PFHxA についてはその傾向が顕著である。この原因としては、C 処分場が PFOA 及び PFHxA を製造工程で使用しているフッ素樹脂製造工場から排出される汚泥を受け入れてきたことによると推察される。この工場からの汚泥の受け入れ量は C 処分場の全廃棄物量の 0.25%に相当する。ただし、この工場の汚泥に含有する実際の PFCs 濃度については、当該工場が調査実施の数年前に廃棄物の処理工程を変更し、現在は PFCs の分解処理を行っているため残念ながら不明となっている。

表 3-12 浸出水中の PFCs 濃度 (処分場 C)

調査年月 項目	2009.5	2009.6	2009.7	2009.9	2009.11	2010.1	2010.3
PFHxS (ng/L)	40	87	22	<10	99	18	82
PFOS (ng/L)	<10	65	70	18	180	68	71
PFHxA (ng/L)	2,100	1,300	1,300	780	1,400	1,200	2,200
PFOA (ng/L)	7,100	3,100	4,900	5,400	6,700	6,600	5,000

しかしながら、PFOAの水に対する溶解度は1g/l程度と、有機化合物としては比較的高いため、C処分場浸出水のPFCs濃度は今後も、今回測定された濃度に近いレベルで推移することが予測される。

②活性炭処理によるPFCsの除去

C処分場の水処理工程の概略を図3-2に、活性炭処理工程におけるPFCsの除去効果の測定結果を表3-13に示す。

C処分場では活性炭処理の手前に接触酸化、凝集沈殿、高速濾過の排水処理工程があるが、活性炭処理直前の有機フッ素化合物濃度を見れば、それらの処理工程ではPFCsが除去されていないことが明白である。

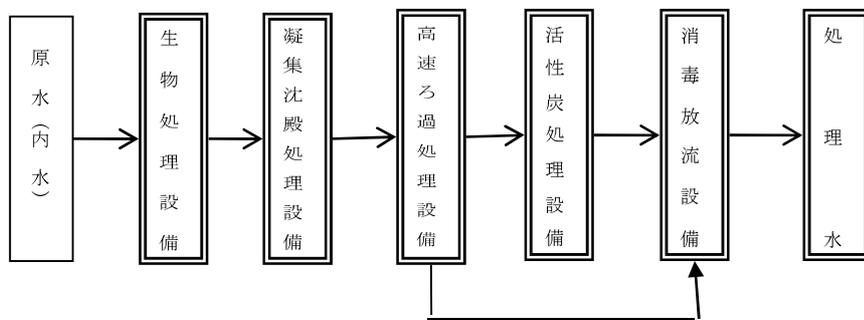


図 3-2 C 処分場の水処理工程概略図

表 3-13 C 処分場の活性炭処理工程における水質と PFCs 濃度

項目	Run 1		Run 2		Run 3		Run 4	
	劣化炭		新炭		劣化炭		再生炭	
	入口	出口	入口	出口	入口	出口	入口	出口
水温 (°C)	19.7	19.7	22.5	22.5	9.2	9.0	8.5	8.1
pH	7.0	6.7	7.0	7.2	6.9	6.7	7.0	7.1
SS (mg/L)	2	1	2	2	1	2	2	2
T-N (mg/L)	8.6	8.2	8.4	6.5	8.6	8.2	8.1	6.8
NH ₄ -N(mg/L)	1.4	1.4	1.0	1.1	3.4	3.4	3.1	3.1
COD _{Mn} (mg/L)	24	20	22	7.3	18	15	15	8.0
PFHxS(ng/L)	48	14	75	<10	100	50	46	<10
PFOS (ng/L)	47	<10	36	<10	73	24	34	<10
PFHxA(ng/L)	1,600	1,200	1,300	33	2,400	4,400	3,300	37
PFOA (ng/L)	3,600	970	2,900	19	25,000	4,300	4,200	57

COD と PFCs の除去率を表 3-14 および図 3-3 に示す。一つの逆転例を除き活性炭処理により PFCs 濃度はよく低下しており、その除去能は COD 除去能を総じて上回っている。特に吸着能の劣化を起こしていない新炭及び入替直後の再生炭においては PFCs はよく除去されており、活性炭吸着塔入口濃度が 100ng/l 未満である PFOS 及び PFHxS については吸着塔出口では定量限界 (10ng/l) 未満にまで低減しており、PFOA 及び PFHxA については除去率が 97% を上回る良好な結果であった。PFCs は活性炭処理により効率的に除去されており、除去率は COD より高くなっている。

表 3-14 C 処分場の活性炭処理工程における除去率 (%)

項目 \ 条件	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
	劣化炭	新炭	劣化炭	再生炭
COD _{Mn}	16.7	66.8	16.7	46.7
PFHxS	70.8	>86.7	50.0	>78.3
PFOS	>78.7	>72.2	67.1	>70.6
PFHxA	25.0	97.5	- (逆転)	98.9
PFOA	73.1	99.3	82.8	98.6

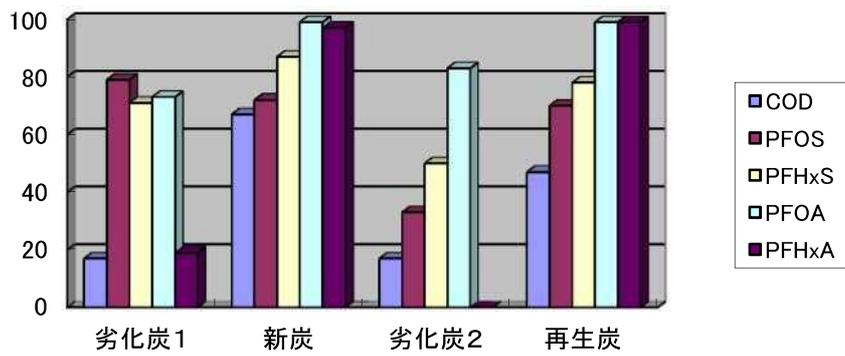


図 3-3 活性炭処理での水質項目毎の除去率 (%)
 (出口濃度が定量限界未満の場合 10ng/l として計算した除去率)

この調査により、最終処分場浸出水における PFCs の濃度レベルの実際を明らかにすることができた。最終処分場は都市生活において使用された化学物質の集約される場所であるため、その浸出水からは環境レベルとほぼ同等の PFCs が検出されると予測されたが、2001 年に埋立終了した 2 か所の処分場で濃度は、報告されている周辺海域のレベルと同等程度であった。

一方、2001 年より埋立を開始し現在供用中の処分場浸出水からは、先の 2 か所より高い濃度の PFCs が検出されたが、これはフッ素樹脂製造工場から排出される汚泥を受け入れていることに起因するものと思われ、これら物質の環境への二次的放出源となりうるため注意が必要であることが示された。一方で、浸出水に含まれる PFCs は活性炭処理により高効率で除去可能であることもわかった。これらの知見は今後、処分場からの PFCs の環境への放出をコントロールする上で有効であると考えられる。

3-3 他の研究知見

3-2 で調査した C 処分場においては、その後松村らが、その場内の PFCs の存在状態等について詳細な調査を行い、その結果をまとめている³⁷⁾。以下にその概要について記述する。

図 3-4 に 2010 年から 2012 年までの底質、保有水および内水の PFCs 分析結果を示す。底質試料と水質試料では、PFCs の濃度パターンに顕著な違いがあった。底質では、長鎖の PFCAs の占める割合が高く、PFDA (C10) 以上の PFCAs は粒子に吸着しやすくなり、処分場内に留まりやすい傾向にあると推測される。また、底質の地点④で PFCs 濃度が高く、処分場内でのホットスポットである可能性が考えられる。このことは、埋立廃棄物の中でも PFCs を多く含有するものがあると考えられる。保有水では、共通して短鎖の PFCAs の割合が高いものの、各 PFCs の濃度は地点や採水年ごとに異なっていた。これは、廃棄物に囲まれた水をサンプリングしているので、サンプリング深度周辺の局所的な PFCs の濃度パターンが表れた結果と考えられる。内水では、各 PFCs の濃度に地点や採水年ごとに大きな違いはなかった。このことから、処分場内水は水平方向・鉛直方向ともに分散されており、濃度は場所・深度・年に関係なくほぼ一定となっていると推測される。

また、本処分場の処理工程は、計量槽→生物処理→凝集沈殿→ろ過→活性炭処理であり、実施した各工程における PFCs 濃度調査では、活性炭処理で PFCs の除去効果を確認できた。しかし、活性炭の劣化により PFCs 除去率が低下し、環境中への放出量が増加することが予想されることから、2012 年では、定期的に活性炭処理前後の PFCs 濃度を調査した。図 3-5 に活性炭への通水量に対する

PFCs 除去率の変化を示す。短鎖の PFCs ほど除去率の低下が著しく、通水量約 7 万 m³ では炭素数 7 (PFHpA) 以下の除去率はほぼ 0% となり破過していると考えられた。また、今回の調査結果では、PFOA と TOC の除去率の低下割合が同様であった。PFCs 除去率を高く保つためには、定期的な活性炭の入替が必要であると考えられる。

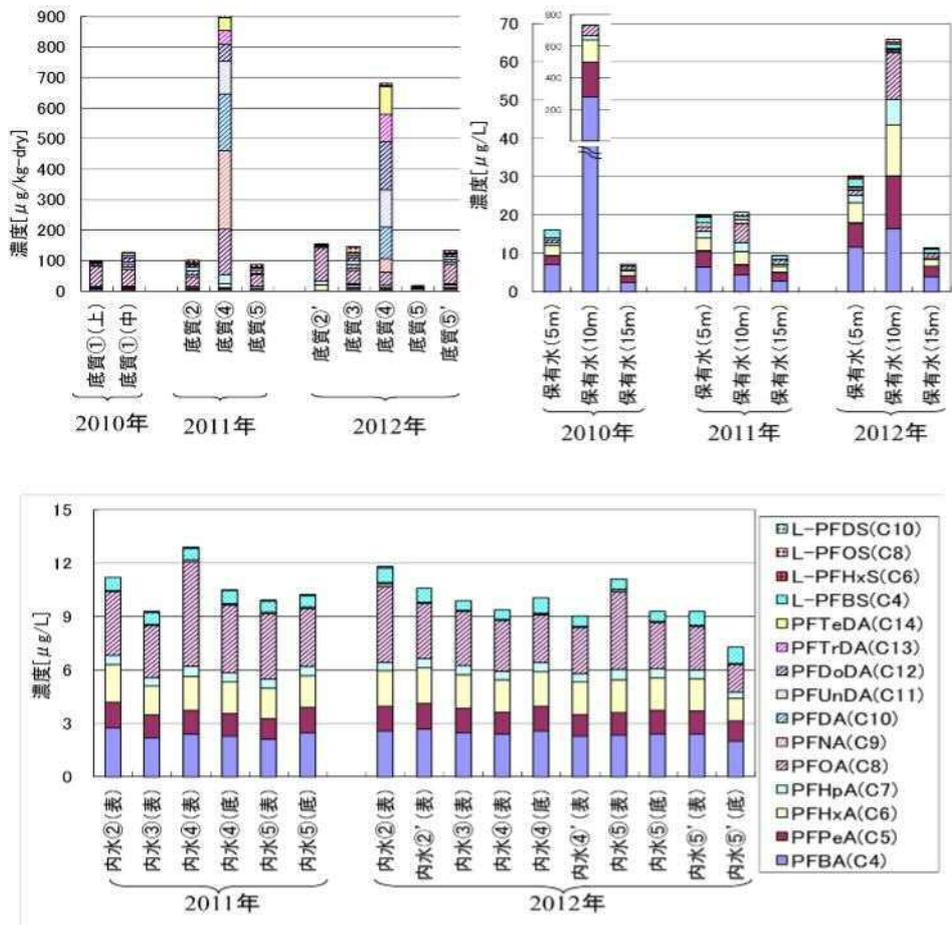


図 3-4 底質、保有水および内水中の PFCs 濃度

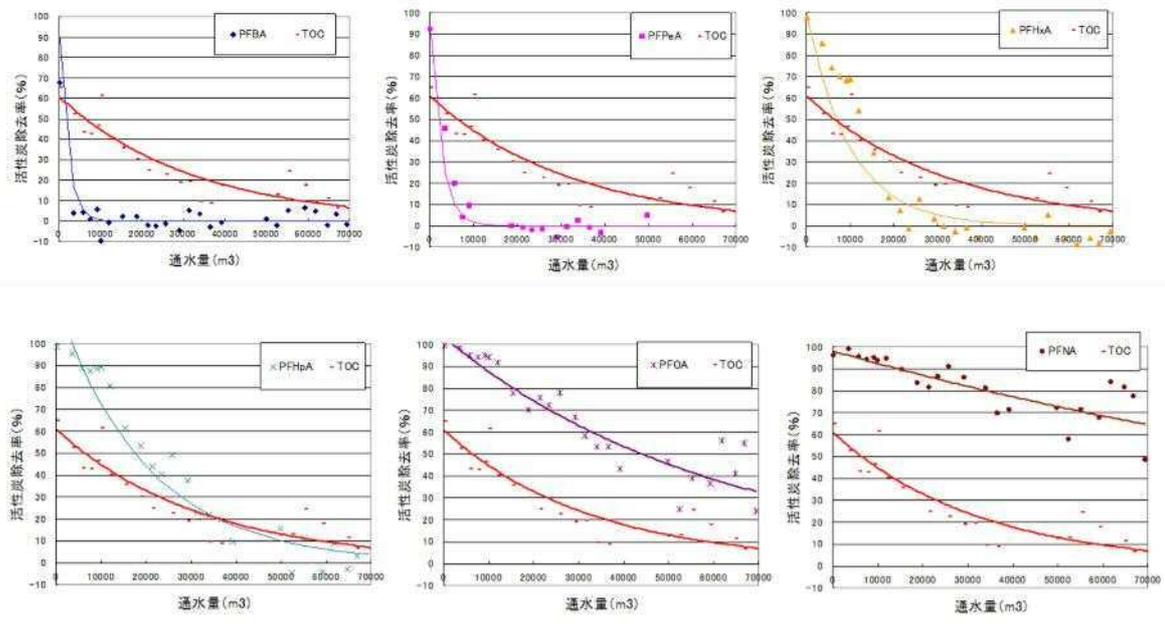


図 3-5 活性炭処理における PFCs 除去率の変化

3・4 まとめ

PFCsによる環境汚染が明らかになって以来、最終処分場について調べた結果、相当量のPFOAおよびPFOSが搬入されていることがわかった。その後、POPs条約の改正作業および改正によって、PFOS(POPs条約Annex Bリストに記載された)とPFOA(POPs条約リストに載せるか否かの調査対象となった)ががによってそれまで広く使用されてきたPFOSが使用禁止となり、廃棄物によって、最終処分場に搬入されるPFCsの種類が、炭素数の異なる規制されていないものに変化していった。そのなかでも、炭素数が少ないC6タイプのものなど、より吸着性の低い化合物の割合が増加することによって、排水処理での除去困難性が高まった。水中に存在するこれらの物質の破壊処理については、様々な方法が検討されてきたが、希薄になるほど困難を極め、近年は活性炭によって吸着捕集し、それを何らかの方法で破壊することが現実的な選択肢となりつつある。

<参考文献>

- 1) Prevedouros K, Cousins IT, Buck RC, Korzeniowski SH: Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol* 40:32-44, 2006
- 2) Paul AG, Jones KC, Sweetman AJ: A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ Sci Technol* 43:386-392, 2009
- 3) 高野宏美: 国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策. 技術情報協会, 2008
- 4) Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD): Co-operation on Existing Chemicals Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate (pfos) and Its Salts. <http://www.oecd.org/>, 2002
- 5) Environment Canada and Health Canada: Draft Screening Assessment Perfluorooctanoic Acid, its Salts, and its Precursors. <https://www.ec.gc.ca/>, 2010
- 6) Saez M, de Voogt P, Parsons JR: Persistence of perfluoroalkylated substances in closed bottle tests with municipal sewage sludge. *Environ Sci Pollut Res Int* 15:472-477, 2008
- 7) Jin YH, Liu W, Sato I, Nakayama SF, Sasaki K, Saito N, Tsuda S: PFOS and PFOA in environmental and tap water in China. *Chemosphere* 77:605-611, 2009
- 8) Boiteux V, Dauchy X, Rosin C, Munoz JF: National screening study on 10 perfluorinated compounds in raw and treated tap water in France. *Arch Environ Contam Toxicol* 63:1-12, 2012
- 9) Takagi S, Adachi F, Miyano K, Koizumi Y, Tanaka H, Mimura M, Watanabe I, Tanabe S, Kannan K: Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan. *Chemosphere* 72:1409-1412, 2008
- 10) Saito N, Harada K, Inoue K, Sasaki K, Yoshinaga T, Koizumi A: Perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate concentrations in surface water in Japan. *J Occup Health* 46:49-59, 2004
- 11) Yu J, Hu J, Tanaka S, Fujii S: Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res* 43:2399-2408, 2009

- 12) Zushi Y, Ye F, Motegi M, Nojiri K, Hosono S, Suzuki T, Kosugi Y, Yaguchi K, Masunaga S: Spatially detailed survey on pollution by multiple perfluorinated compounds in the Tokyo Bay basin of Japan. *Environ Sci Technol* 45:2887-2893, 2011
- 13) 国立環境研究所: 有機フッ素化合物等 POPs 様汚染物質の発生源評価・対策並びに汚染実態解明のための基盤技術開発に関する研究. 国立環境研究所特別研究報告, 2006
- 14) Yamashita N, Kannan K, Taniyasu S, Horii Y, Okazawa T, Petrick G, Gamo T: Analysis of perfluorinated acids at parts-per-quadrillion levels in seawater using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Environ Sci Technol* 38:5522-5528, 2004
- 15) Sakurai T, Serizawa S, Isobe T, Kobayashi J, Kodama K, Kume G, Lee JH, Maki H, Imaizumi Y, Suzuki N, Horiguchi T, Morita M, Shiraishi H: Spatial, phase, and temporal distributions of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan. *Environ Sci Technol* 44:4110-4115, 2010
- 16) So MK, Taniyasu S, Yamashita N, Giesy JP, Zheng J, Fang Z, Im SH, Lam PK: Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea. *Environ Sci Technol* 38:4056-4063, 2004
- 17) Rostkowski P, Yamashita N, So IM, Taniyasu S, Lam PK, Falandysz J, Lee KT, Kim SK, Khim JS, Im SH, Newsted JL, Jones PD, Kannan K, Giesy JP: Perfluorinated compounds in streams of the Shihwa Industrial Zone and Lake Shihwa, South Korea. *Environ Toxicol Chem* 25:2374-2380, 2006
- 18) Ahrens L, Felizeter S, Ebinghaus R: Spatial distribution of polyfluoroalkyl compounds in seawater of the German Bight. *Chemosphere* 76:179-184, 2009
- 19) Yamashita N, Taniyasu S, Petrick G, Wei S, Gamo T, Lam PK, Kannan K: Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters. *Chemosphere* 70:1247-1255, 2008
- 20) Harada K, Nakanishi S, Saito N, Tsutsui T, Koizumi A: Airborne perfluorooctanoate may be a substantial source contamination in Kyoto area, Japan. *Bull Environ Contam Toxicol* 74:64-69, 2005
- 21) 環境省: 平成 16 年度 化学物質環境実態調査結果. 化学物質と環境、<http://www.env.go.jp/chemi/kurohon/2005/index.html>, 2005

- 22) 経済産業省： POPs 条約
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/pops_1.html
- 23) 3M: Environmental, Health, Safety, and Regulatory (EHSR) Profile of Perfluorobutane Sulfonate (PFBS).
http://solutions.3m.com/3MContentRetrievalAPI/BlobServlet?locale=en_US&cmd=1120194514000&assetId=1114270648708&assetType=MMM_Image&blobAttribute=ImageFile, 2002
- 24) US Environmental Protection Agency (USEPA): 2010/2015 PFOA Stewardship Program
<http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html>
- 25) AGC 旭硝子: AsahiGuard E-SERIES. <http://www.asahiguard.jp/>,
- 26) ダイキン工業: フッ素化学製品における PFOA 全廃に向けた進捗状況。
<http://www.daikin.co.jp/press/2012/121221/index.html>, 2012
- 27) European Union: COMMISSION REGULATION (EU) No 757/2010.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:223:0029:0036:EN:PDF>, 2010
- 28) US Environmental Protection Agency: Provisional Health Advisories for Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS).
<http://water.epa.gov/drink/standards/hascience.cfm>, 2009
- 29) Minnesota Department of Health: Health Guidelines for Perfluorochemicals (PFCs) in Drinking Water.
<http://www.health.state.mn.us/divs/eh/hazardous/topics/pfcs/>, 2008
- 30) 経済産業省： 第一種特定化学物質に係る措置について。
http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/1stkind.html, 2010
- 31) 厚生労働省： 水質基準項目と基準値（50項目）。
<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/kijun/>, 2009
- 32) Busch J, Ahrens L, Sturm R, Ebinghaus R, 2010, Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates, *Environ Pollut.*, 58(5), p1467-71
- 33) 佐々木和明、峰弘一、齋藤憲光、2008、産業廃棄物安定型最終処分場における有機フッ素系化合物の浸出傾向、第11回日本水環境シンポジウム講演集、p142
- 34) 林昌彦、川下由加 訳:”活性炭ハンドブック” p459-460(2011), (丸善); Marsh, H. and Rodriguez-Reinoso, F.: “Activated Carbon” (2006), (Elsevier)
- 35) 八木正博, 山路章, 渋谷一郎: 第18回環境化学討論会講演要旨集, p558, 559 (2009)

- 36) 栗原正憲, 吉澤正, 大石修, 藤村葉子, 小島博義 : 第 19 回環境化学討論会
講演要旨集, p508,509 (2010)
- 37) 平成 24 年度 環境研究総合推進費補助金 研究事業 研究報告書: 有機フッ
素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究
(K2412,K2343,K22037) 代表研究者 : 兵庫県環境研究センター 松村千里

第4章 燃焼分解法による粒状活性炭中全フッ素の定量

4-1 はじめに

粒状活性炭に吸着捕集される PFCs の種類は多岐にわたる。たとえ、数十種類の PFCs の標準物質を用意してそれらを物質ごとに定量したとしても、その合計量として捕捉できるのは全 PFCs 量の半分に満たないのではないかという見方がある。そこで、PFCs ごとの計測と平行して、全 F 量を燃焼分解法によって計測することとした。C 最終処分場の浸出余水処理で使用した粒状活性炭（以下「GAC」という。）を試料とし、空気気流中で燃焼し、オフガスを過酸化水素水で吸収して、イオンクロマトグラフで無機フッ素を定量する方法である。この方法は、有機試料中の全ハロゲンを計測する汎用的な方法であるが、F については燃焼炉に使用する石英に吸着し反応する元素であることから、それによる損失を最小限に抑える（炉の温度を不必要に上昇させない）必要がある。一方で、GAC そのものを完全に燃焼するためには、高温雰囲気にはさす必要があり、このトレードオフをいかに解決するかが実験の問題であった。

4-2 実験

実験装置および方法を 図 4-1 に示す。水平に設置した石英管内にボートに乗せた GAC を挿入し、空気による熱処理もしくは燃焼を行い（温度は、200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 °C に設定）、その後、ガスを酸素に切り替えて GAC を完全燃焼させた（温度 1000 °C）。燃焼終了後にオフガス吸収液（1% H₂O₂）を集め、イオンクロマトグラフでフッ化物イオンを定量した。

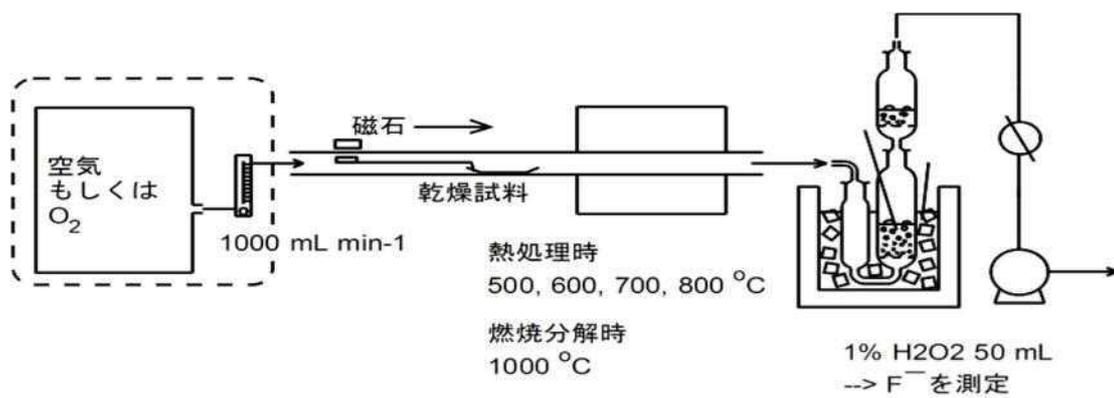


図4-1 燃焼分解法による粒状活性炭中全フッ素の定量装置

4-3 空気燃焼温度と F 回収率の関係

実験の結果を 図 4-2 に示す。GAC の重量変化から、F 分の定量値が最も高くなったのは、試料燃焼温度が 600 °C のときであった(定量値は 215 $\mu\text{gF g}^{-1}$)。また、そのほぼ 90% が空気燃焼で回収される F 分であることが明らかとなった。試料空気燃焼の温度を上昇させるに従い、回収される F 分の定量値が有意に低くなる現象が観察された。この理由として F 分の固相との反応 (F を固相に閉じ込めようとする反応) が関与していることが予測され、700 °C から急激にその効果が高まっていることから、 CaCO_3 の影響が示唆された。この仮説は、 CaCO_3 をあらかじめ希硫酸で洗浄除去して燃焼分解する実験 (この場合、試料空気燃焼温度を上昇させても回収率の低下は起こらない) によって、検証済みである (表 4-1、図 4-3)。

表 4-1

燃焼実験データまとめ

熱処理温度	試料1 gを 熱処理した 後の質量 [g g ⁻¹]	試料1 gを 燃焼分解し た後の質量 [g g ⁻¹]	試料1 gを 熱処理した 際のFの回 収量 [μgF g ⁻¹]	試料1 gを 燃焼分解し た際のFの 回収量 [μgF g ⁻¹]	試料1 gあ たりの回収 されたF量 合計値 [μgF g ⁻¹]
200	0.888 ± 0.16	0.071 ± 0.022	9.2 ± 11.9	113.7 ± 8.9	122.9 ± 19.8
300	0.884 ± 0.078	0.08 ± 0.042	12.7 ± 19	99.3 ± 11.6	111.9 ± 27.2
400	0.458 ± 0.052	0.073 ± 0.005	47.3 ± 2.9	86.4 ± 15.4	113.8 ± 14.2
500	0.249 ± 0.082	0.075 ± 0.003	79.1 ± 37.6	46.9 ± 21.1	136.5 ± 38.9
600	0.168 ± 0.034	0.081 ± 0.007	187.7 ± 32.1	25.5 ± 11.6	214.7 ± 25.9
700	0.15 ± 0.035	0.079 ± 0.001	167.8 ± 35.3	16.5 ± 3.5	184.3 ± 38
800	0.081 ± 0.008	0.072 ± 0.004	123.9 ± 14.9	8.7 ± 3	132.6 ± 14.9
20倍量精製水 20 min洗浄	500		90.37 ± 6.58	5.80 ± 8.20	96.16 ± 1.61
20倍量精製水 20 min洗浄	600		85.93 ± 6.93	13.51 ± 6.25	99.44 ± 0.68
20倍量精製水 20 min洗浄	700		73.13 ± 10.67	0.00 ± 0.00	73.13 ± 10.67
20倍量精製水 20 min洗浄	800		58.04 ± 14.96	2.56 ± 2.95	60.61 ± 13.26
20倍量 0.1 M 硫酸 20 min洗 浄	500		108.09 ± 11.78	6.37 ± 3.27	114.46 ± 8.51
20倍量 0.1 M 硫酸 20 min洗 浄	600		98.19 ± 2.43	8.18 ± 11.56	106.37 ± 13.99
20倍量 0.1 M 硫酸 20 min洗 浄	700		111.04 ± 3.05	1.81 ± 1.58	112.85 ± 4.37
20倍量 0.1 M 硫酸 20 min洗 浄	800		106.68 ± 12.40	2.23 ± 3.86	108.91 ± 15.13

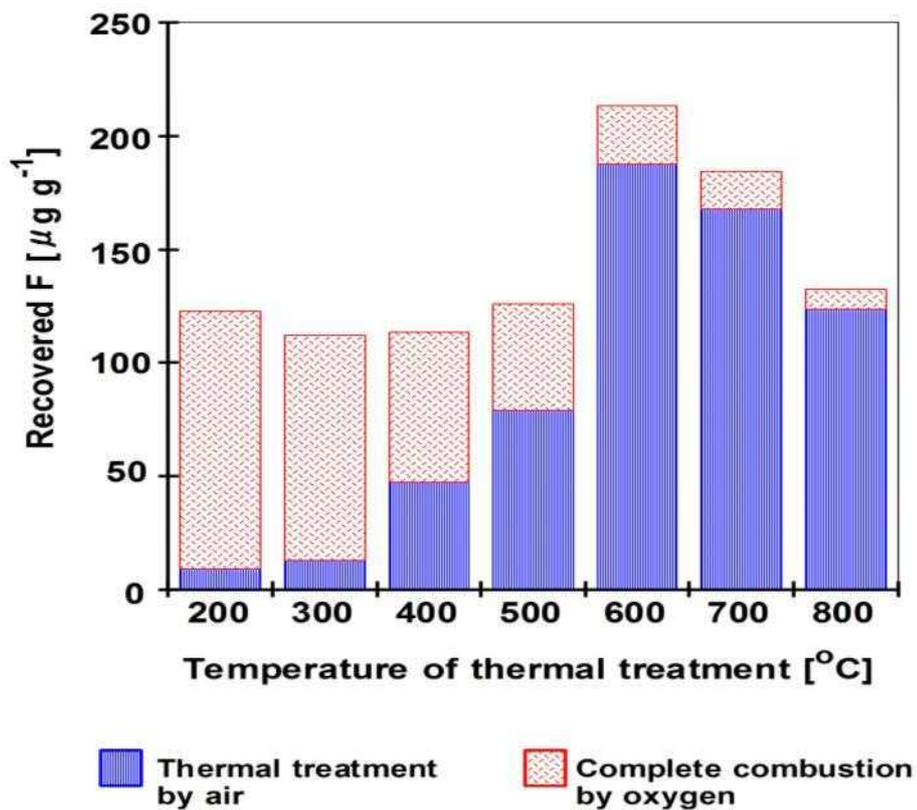


図 4-2 空気燃焼温度と F の回収量

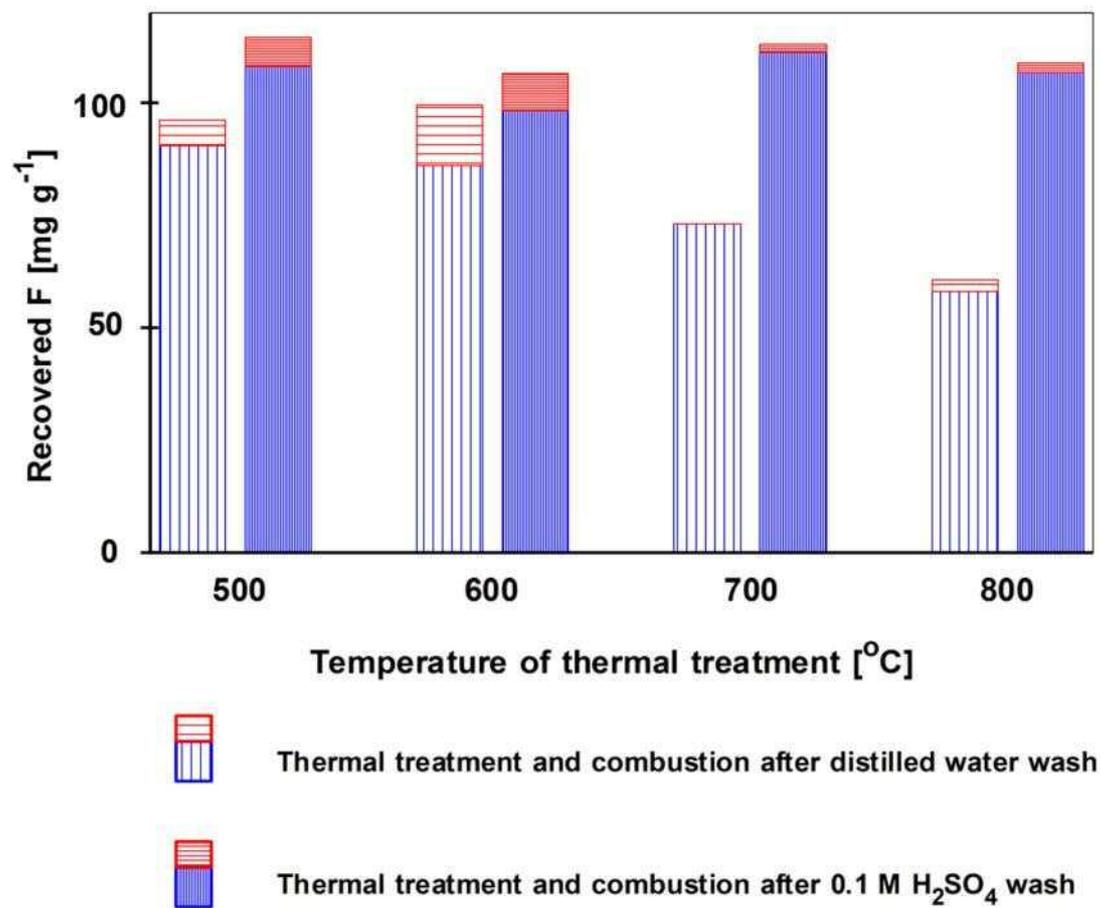
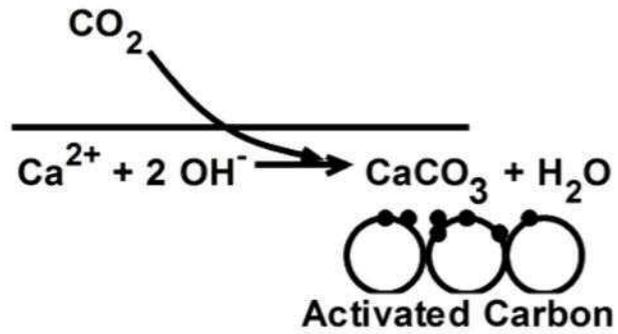


図 4-3 希硫酸による予洗浄を行った場合の F の回収量

4-4 炭酸カルシウム(CaCO_3)に関する熱力学的考察

CaCO_3 の起源を含めたメカニズムは次の通りであると考えられる (図 4-4)。最終処分場に搬入される焼却灰のうち飛灰 (ばいじん) については、焼却排ガス処理の過程で、排ガス中の酸性ガスに対して大過剰の消石灰 (Ca(OH)_2) が噴霧された状態で集塵機により捕集され、それが最終処分場に搬入されている。そのため、浸出余水においても場内ではアルカリ性を示すことが多く、GAC に吸着される際にも液性はアルカリ性である。アルカリ性の水は空気中の CO_2 をよく吸収し、その結果、 CaCO_3 (石灰石) を生じる。 CaCO_3 は GAC 上で沈着し、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上で $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ の分解反応を起こす (図 4-5)。こうして生成した CaO が F 分を PFCs から奪い、 CaF_2 (ホタル石) を形成する。

[Effluent treatment site]



[In laboratory:
thermal treatment
and combustion]

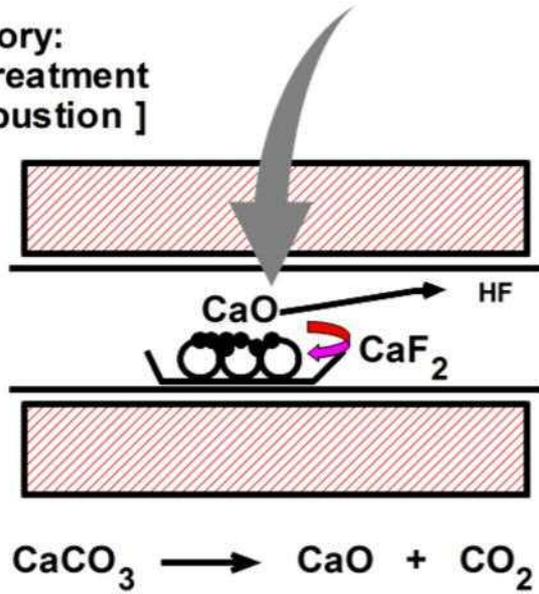
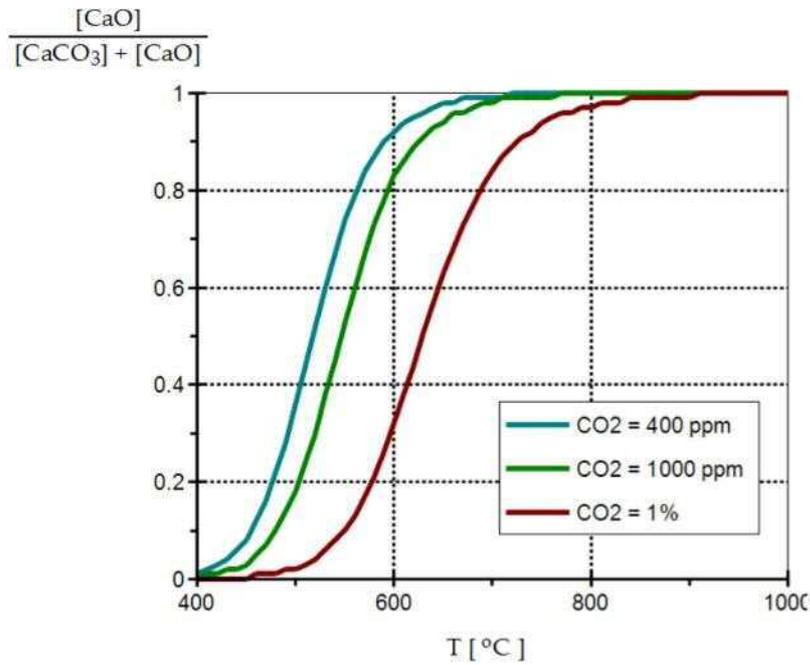


図 4-4 CaCO_3 の活性炭への沈着と燃焼時の挙動



$$K = \frac{[\text{CaO}] p_{\text{CO}_2}}{[\text{CaCO}_3]} = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}}$$

T [°C]	ΔrG	K	x			
			pCO2= 0.0004	pCO2= 0.001	pCO2= 0.01	pCO2= 0.1
400	69407.4	4.1E-06	0.010	0.000	0.000	0.000
500	53935.5	2.3E-04	0.360	0.180	0.020	0.000
600	38643.6	0.00486	0.920	0.830	0.330	0.050
700	23520.9	0.0546	0.990	0.980	0.850	0.350
800	8560.4	0.383	1.000	1.000	0.970	0.790
900	-6242.5	1.9	1.000	1.000	0.990	0.950

Assuming

$[\text{CaCO}_3] + [\text{CaO}] = \text{Constant}$,

$$\frac{[\text{CaO}]}{[\text{CaCO}_3] + [\text{CaO}]} = \frac{1}{1 + \frac{p_{\text{CO}_2}}{K}}$$

is derived.

図4-5 炭酸カルシウム-酸化カルシウム系の熱化学平衡

4-5 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊に及ぼすアルカリ分の寄与

試料燃焼温度を上昇させるに従ってFの回収率が下がる現象がCaCO₃によって引き起こされるという知見は、このあと、熱化学的処理の前にあらかじめアルカリ分を添加しておくことによって、破壊効率を高めるのではないかという仮説の根拠となった。

4-6 PFCsの個別分析と全F分分析の比較

この検討を行う最初の動機である「数十種類のPFCsの標準物質を用意して定量したとしても、捕捉できる量は全PFCsの半分に満たないのではないか」という想定については、さらに厳しい結果となった。同時期・同場所で採取されたGAC中のPFCsの定量分析結果による合計量は5~14 μg g⁻¹であり、106~114 μg g⁻¹の10%程度であった。すなわち、検出可能なPFCsは、実際に使用され、もしくは使用後に変化しているPFCsのごく一部であると考えられ、全F分(希硫酸等で洗浄することで、フッ化物イオン等を取り除くことができる)計測による評価の重要性を示す結果となった。

4-7 まとめ

GACに吸着保持されたPFCsの総量を把握するために、GACを最初に空気燃焼し、その後酸素によって完全燃焼する二段階での燃焼分解法を適用した。その結果、GACの空気燃焼の温度が600℃のときに回収される無機Fが最大となり、さらに空気燃焼の温度を上昇させると、無機Fの回収率が低くなる現象を見いだした。この理由として、排水処理に適用されたGACの表面上に沈着したCaCO₃が600℃を超える温度でCaOとCO₂に熱分解し、生成したCaOがF分を捕捉して、CaF₂を形成し、気相にHFとして放出されることを阻んでいるものと予測された。この知見は、F分計測の最適化条件の検出のみならず、有機F分の熱化学的破壊にアルカリ分が寄与する可能性を示唆するものであった。また、同場所で同時期に採取されたGACで検出された定量可能なPFCsの計測結果と比較したところ、それは全有機F分の10%程度である様子がうかがわれた。すなわち、定量可能なPFCsは、様々な種類のPFCsのごく一部を把握しているに過ぎず、全F分での定量の重要性をあらためて認識させる結果となった。

第5章 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊

5-1 はじめに

PFCsに限らず、ポリ塩化ビフェニル (PCBs) や Br 系難燃剤 (テトラブロモビスフェノール A:TBBPA および、デカブロモジフェニルエーテル: DBDE) は、環境汚染物質として検出されている人為的化学物質である。これらの熱化学的処理について、実験的な検討を行った。試料を空気燃焼させ、オフガス中に残留する有機 Cl および有機 Br を計測し、元の試料中の有機 Cl 量、有機 Br 量と比較して、初期の何%が有機状態として残留するのかを調べるものである。

5-2 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊に関する経緯

有機ハロゲン化合物の熱化学的処理の条件について過去からの経緯を年表的にまとめたものを 図 5-1 に示す。過去に、米国において「PCB の燃焼分解では 1200 °C以上を必要とする」とするクライテリアが存在し、欧州においても公的なレポートの中で「1100 °C以上が一般的である」とされ、我が国においても PCB 廃棄物の燃焼分解処理については、鐘淵化学 (高砂市) による液状 PCB 廃棄物の高温焼却 (1450 °C、滞留時間 2 秒、(1988-1989)) の実績と、法令上での「1100 °C以上」という基準で、特殊な技術を要するものと見なされてきた。ところが、PCBs の早期の破壊処理を終えなければならないという社会的要請もあり、2013 年に我が国では低濃度 PCB 廃棄物の燃焼分解について、「850 °C以上、2 s 以上の滞留時間」で実証実験によって PCBs が十分に破壊されるとする実証実験を繰り返し、低濃度 PCB 含有廃棄物の熱化学的破壊を行うことが可能な施設を増やす方向になってきた。

かつて、1100 °C以上の高温が必須とされ、「低濃度」に限定されてはいるものの、現在それが 850 °Cに引き下げされていることに、何らかの科学的根拠が必要である。そこで、本研究では、先の有機ハロゲンの熱化学的破壊が共存するアルカリ剤によって促進されるというヒントから、このことを 1,2,3,4-テトラクロロベンゼン (TeCB、実験室で PCBs を取り扱うことが困難なため、その代替物質として使用した)、1,2,4,5-テトラブロモベンゼン (TeBB)、DBDE、TBBPA の 4 種の物質について、試料を空気雰囲気中で 600 °Cで燃焼し、二次燃焼 (ガスのみを燃焼する) 温度を 800, 900, 1100 °Cとして、マトリックス物質 (アルミナ) が存在する場合/しない場合、アルカリを添加する場合/しない場合について、オフガスに残留する有機ハロゲン化合物の量を調べることにした。



図 5-1 有機ハロゲン化合物の熱化学的処理の条件の変遷

5-3 実験

実験装置および方法を 図 5-2 に示す。液体もしくは固体の試料に助燃剤としてセルロース（ろ紙）を加え、ボートに乗せて石英炉で乾燥（120 °C）、試料燃焼（600 °C）および二次燃焼（800, 900, 1100 °C）させる。オフガスを洗浄後、Tenax TA（沸点範囲 100 °C以上）および Carboxen 569（沸点範囲 70–100 °C）で吸着捕集した。吸着捕集時の吸着分配に関する試料を 表 5-1 に示した。Tenax TA および Carboxen 569 に吸着されたガス状 Cl および Br は、大気圧 He ラジオ波バリヤー放電原子発光分析（He-rfBD-AES: Atmospheric Pressure Helium Radiofrequency Barrier Discharge Atomic Emission Spectroscopy（図 5-3）で定量した。また、分解の効率は、元の試料に含まれる Cl 1 g あたりに残留する有機 Cl の量で表現する OX-RR (Organic Halogen Removal Ratio) によって表現した。しばしば、化学物質の分解処理について、破壊除去効率 (Destruction and Removal Efficiency) が使用されるので、それとの比較を図示したものが 図 5-4 である。

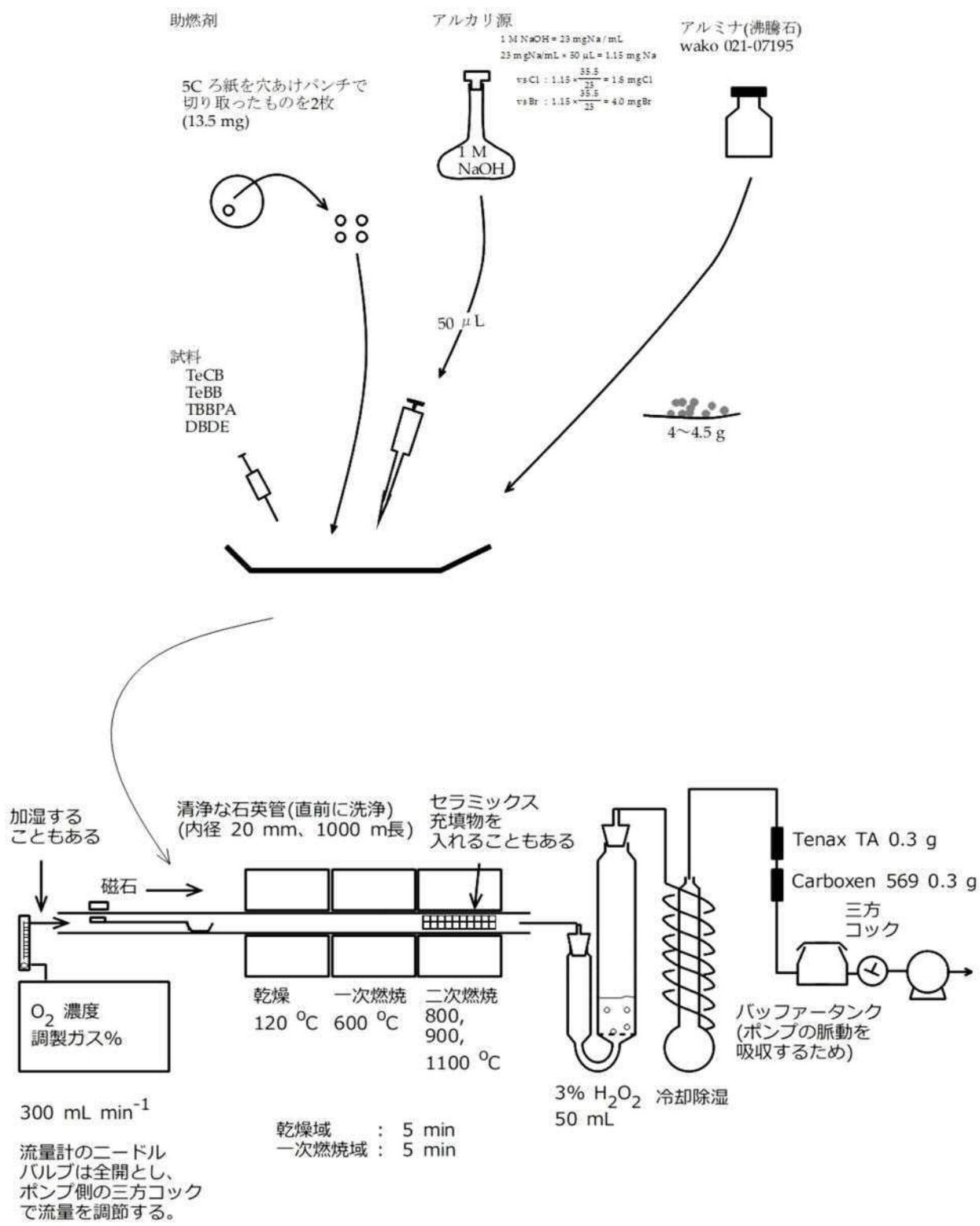


図 5-2 有機ハロゲン化合物の熱的破壊実験の装置および方法

表 5-1 吸着捕集時の吸着分配

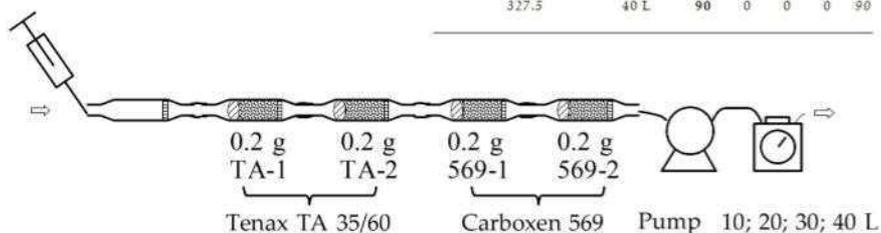
資料

Tenax TA と Carboxen 569 を連結した捕集管に、沸点 68°C, 97°C, 150°C, 156°C, 220°C, 224°C, 278°C の揮発性物質を供給し、10, 20, 30, 40 L(基準)の室内空気を通過させて、吸着分配を調べた。通気量を増加させることで、次第に、物質が後のカラムへ移行することがわかる。

今回の実験の場合、1.5 L min² で 10 min 気体を通過させているので、通気量が 15 L であることがわかる。プロモクロロメタン(沸点 68 °C)は、Tenax TA を通過し、Carboxen 569 に吸着される。ジブロモメタン(沸点 97 °C)であれば、90%が Tenax に吸着される。

このことから、TenaxTA の捕集沸点範囲は、100 °C 以上、Carboxen の 569 の捕集沸点範囲は 70 ~ 100 oC であるとした。

Organobromo compound Molecular weight [-] Density [g mL ⁻³] Boiling point [°C]	Gas Volume	Determined amount [ngBr]				
		TA1	TA2	569-1	569-2	
		Total				
Bromochloromethane 129.38 1.93 68	10 L	5	17	69	0	91
	20 L	5	6	82	0	93
	30 L	0	1	90	3	94
	40 L	0	1	85	6	92
Dibromomethane 173.83 2.48 97	10 L	48	36	10	0	94
	20 L	35	32	10	0	77
	30 L	17	25	48	0	90
	40 L	9	26	57	0	92
Bromoform 252.73 2.9 150	10 L	85	7	0	0	92
	20 L	85	9	0	0	92
	30 L	84	9	0	0	93
	40 L	78	18	0	0	96
Bromobenzene 157.01 1.49 156	10 L	105	0	0	0	105
	20 L	100	0	0	0	100
	30 L	98	0	0	0	98
	40 L	100	0	0	0	100
p-Dibromobenzene 235.9 1.94 220.4	10 L	105	0	0	0	105
	20 L	109	0	0	0	109
	30 L	112	0	0	0	112
	40 L	113	0	0	0	113
m-Dibromobenzene 235.9 1.96 224	10 L	98	0	0	0	98
	20 L	94	0	0	0	94
	30 L	97	0	0	0	97
	40 L	96	0	0	0	96
1,2,4,5 - Tetrabromobenzene 393.7 2.55 327.5	10 L	70	0	0	0	70
	20 L	87	0	0	0	87
	30 L	88	0	0	0	88
	40 L	90	0	0	0	90



山本 周作・渡辺 信久: TenaxTAとCarboxen569を連結しての有機臭素化合物の吸着分配, 第20回 環境化学討論会(2011 Jul 16-18, 熊本県立大学), 講演論文集 540 - 541

資料 1 吸着捕集剤の沸点範囲

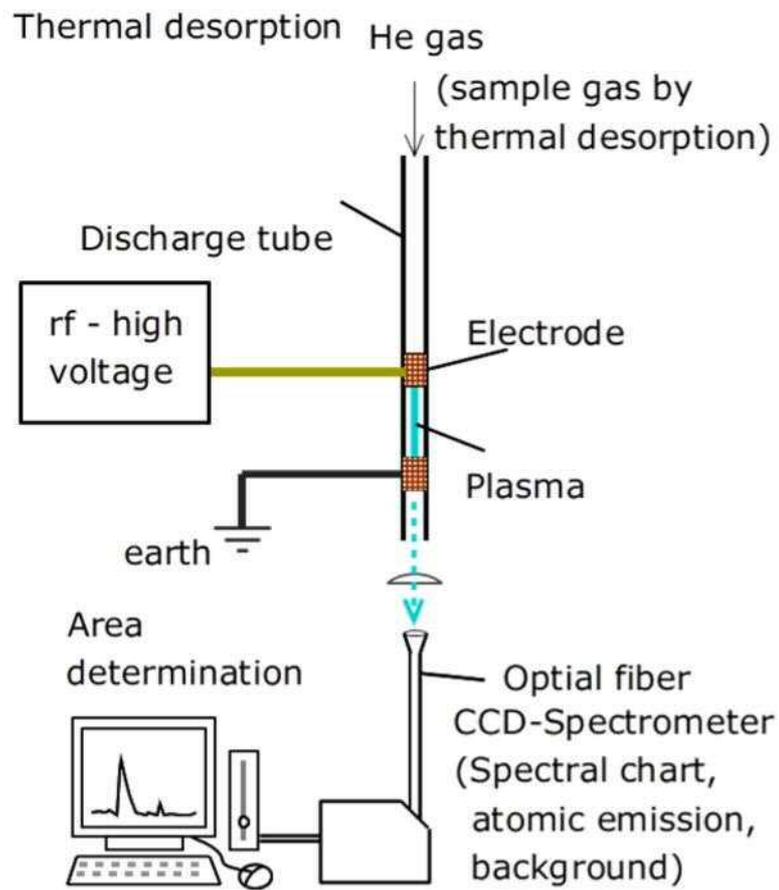
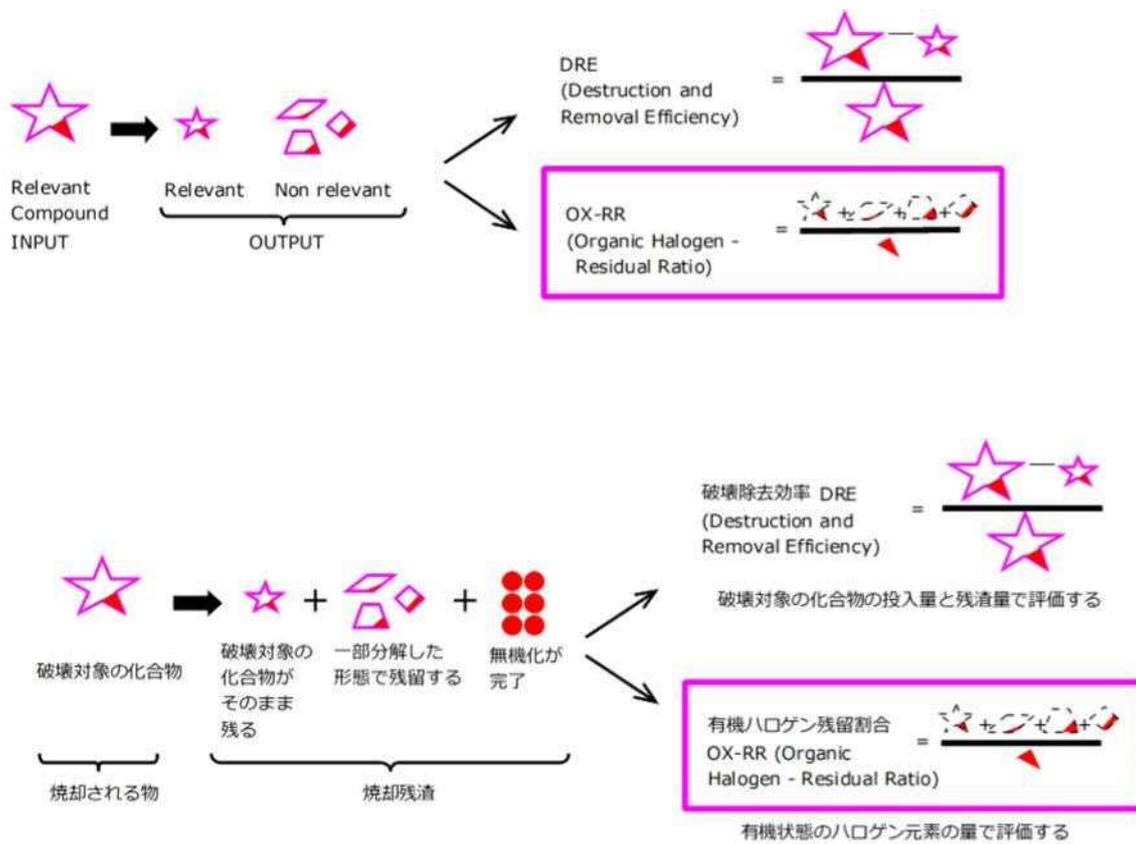


図 5-3 大気圧 He ラジオ波バリヤー放電原子発光分析装置



破壊除去効率 DRE と有機ハロゲン残留割合 OX-RR

図 5-4

5-4 アルカリ分とマトリックス成分の共存による熱化学的破壊の促進

TeCB (図 5-5)、TeBB (図 5-6) での 800, 900, 1100 °C でのオフガス中での有機ハロゲン残留率は、112, 35, 32 $\mu\text{gCl g}^{-1}$ 、258, 57, 48 $\mu\text{gBr g}^{-1}$ であった。これらにアルカリとアルミナマトリックスを加えて燃焼させたところ、二次燃焼温度 800 °C の条件で有機 Cl 残留率が 112 $\mu\text{gCl g}^{-1}$ から 15.7 $\mu\text{gCl g}^{-1}$ と、劇的な低下を示した。このことは二次燃焼域での燃焼温度が高くなくとも、固相近傍でのマトリックスとアルカリ成分が関与する熱化学的反応によって、有機ハロゲン化合物の破壊を促進することができることを示すものであった。同様の比較を行うと、TeBB (図 5-6, at 800 °C) : 258→36.5 $\mu\text{gBr g}^{-1}$ 、TBBPA (図 5-7, at 800 °C) : 7159→343 $\mu\text{gBr g}^{-1}$ 、DBDE (図 5-8, at 800 °C) : 718→45 $\mu\text{g Br g}^{-1}$ であり、このマトリックスとアルカリ共存による熱化学的破壊の促進効果は、有機 Br 系難燃剤については 10 倍以上にもなった。二次燃焼温度が上昇すると、試料燃焼で残留した有機 Cl、Br を破壊する能力が高まるものの、試料に固相反応材料としてのアルミナ・アルカリを添加しておくことで、比較的低い二次燃焼温度 (800 °C) であっても、高い分解効率を達成できることがわかった (図 5-9)。さらに有機 Br 系難燃剤は、TeCB や TeBB と比べると不揮発性であるため、固相反応での添加剤の効果がより強く顕れたのだと考えている。すなわち、固相に引き留める因子が存在する方が、破壊効率を高める結果につながると予測された (図 5-10)。

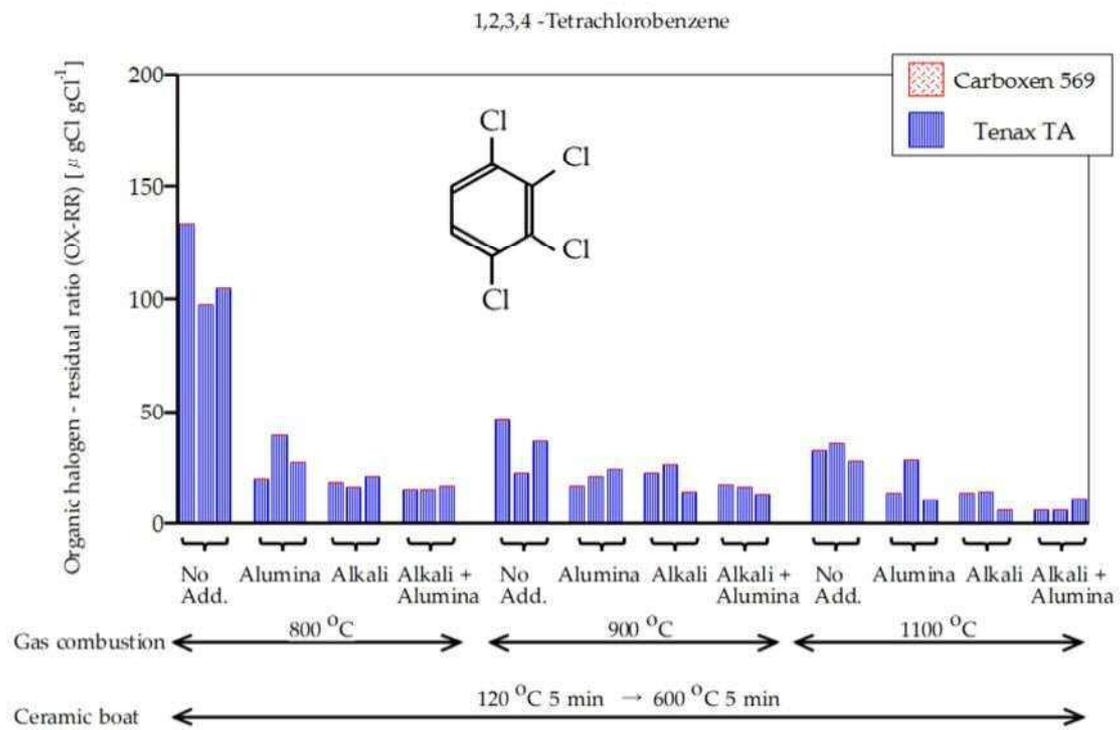


図 5-5 アルカリ分とマトリックスの共存による有機ハロゲン残留割合の変化 (TeCB)

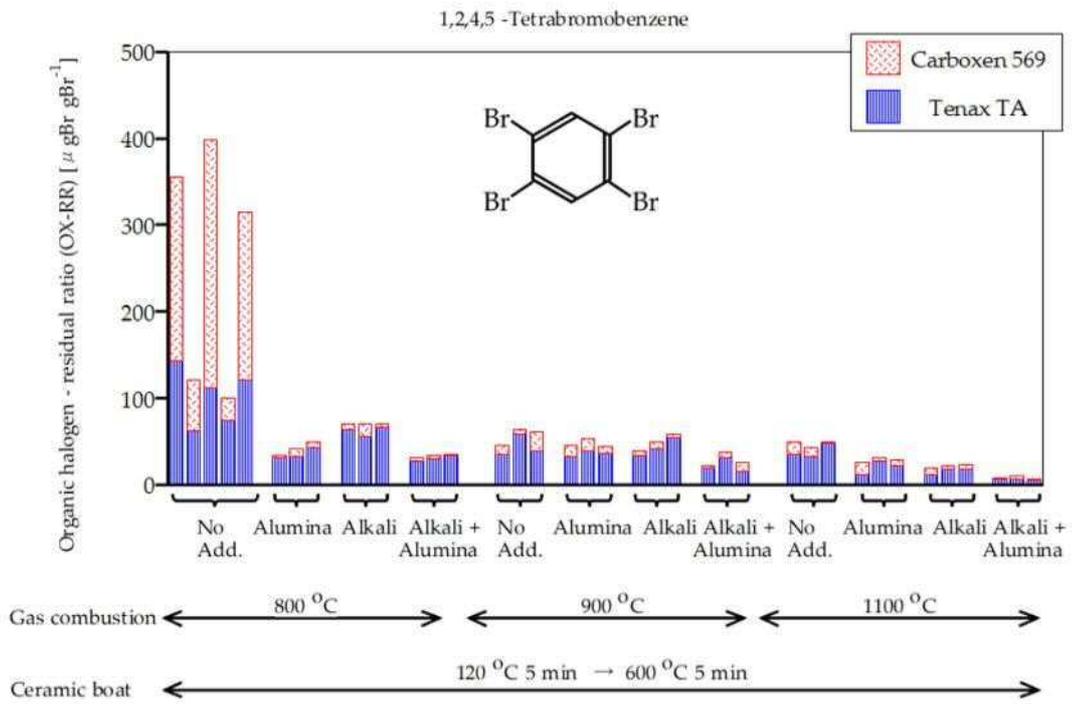


図 5-6

アルカリ分とマトリックスの共存による
有機ハロゲン残留割合の変化 (TeBB)

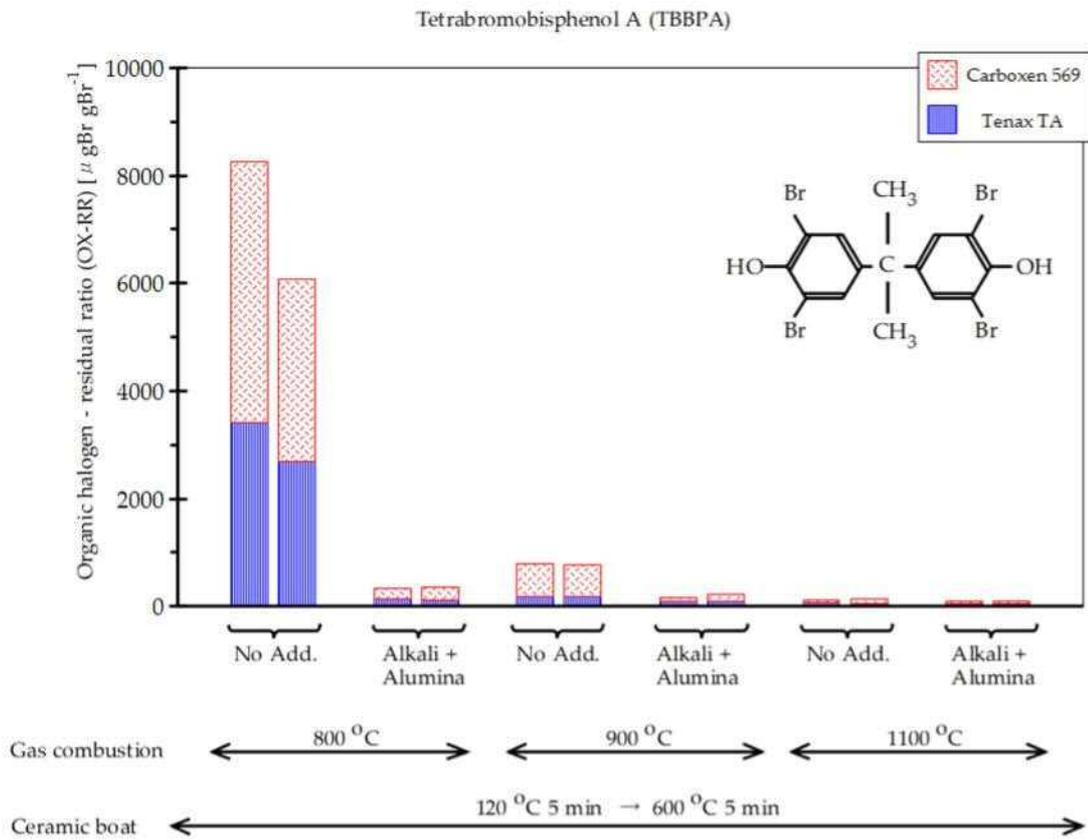


図 5-7 アルカリ分とマトリックスの共存による有機ハロゲン残留割合の変化 (TBBPA)

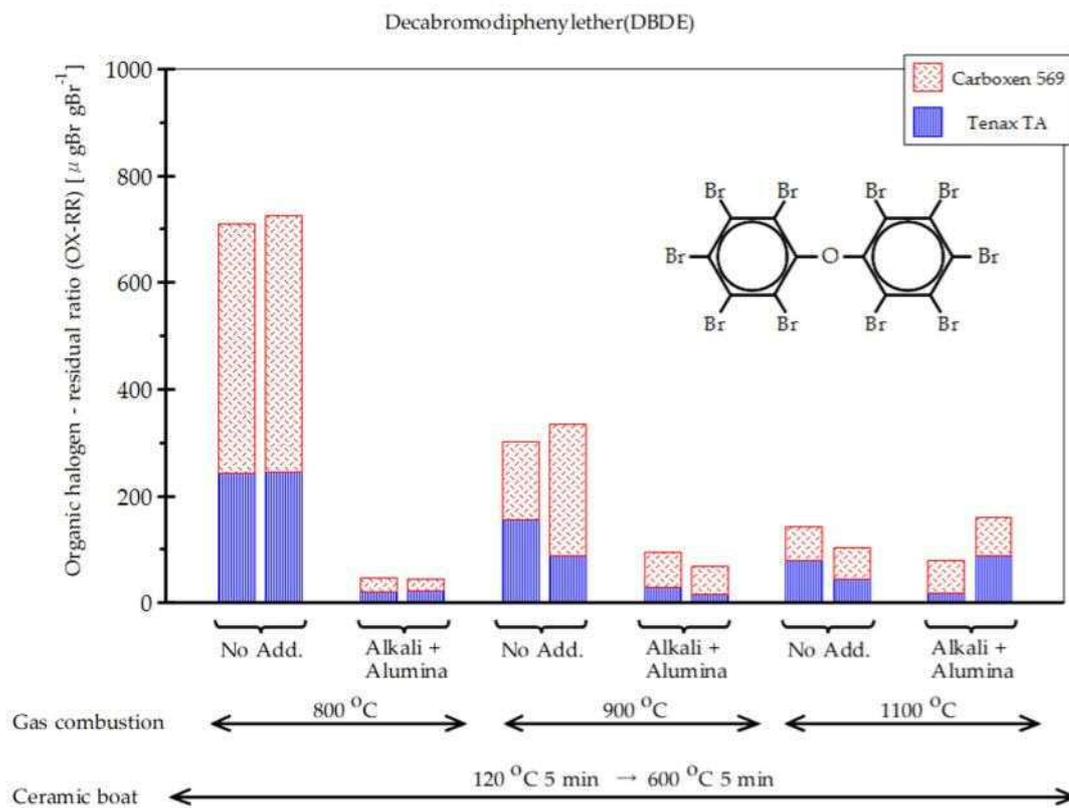


図 5-8 アルカリ分とマトリックスの共存による有機ハロゲン残留割合の変化 (DBDE)

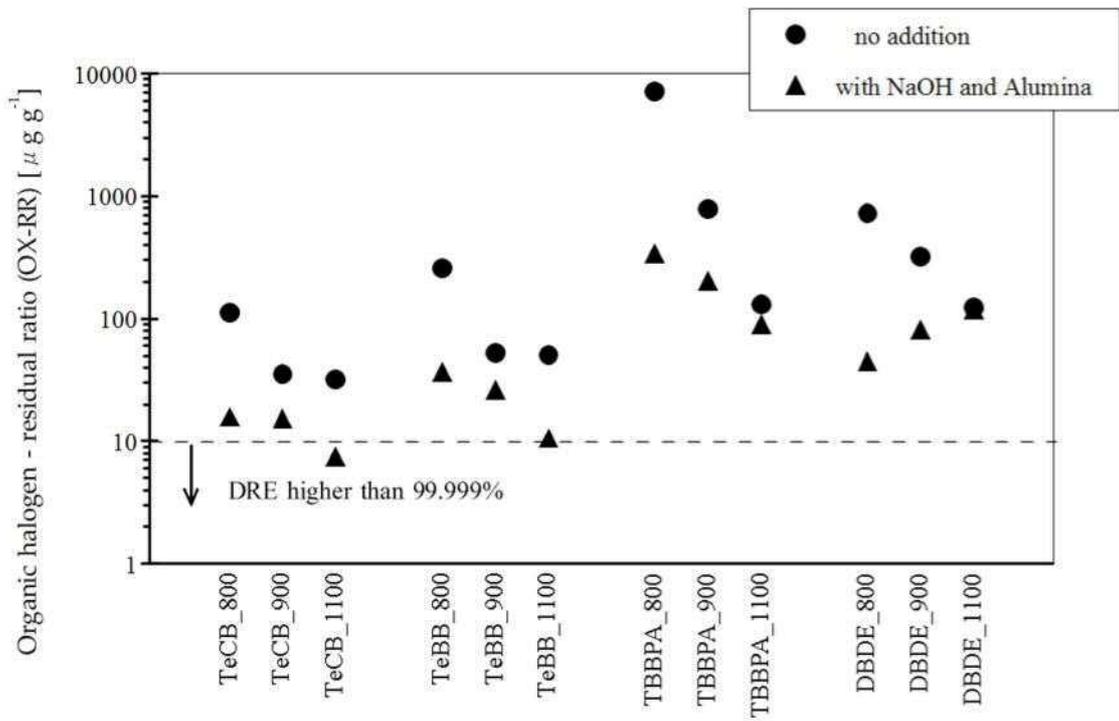


図 5-9

アルカリ分とマトリックスの共存による有機ハロゲン残留割合の変化 (まとめ)

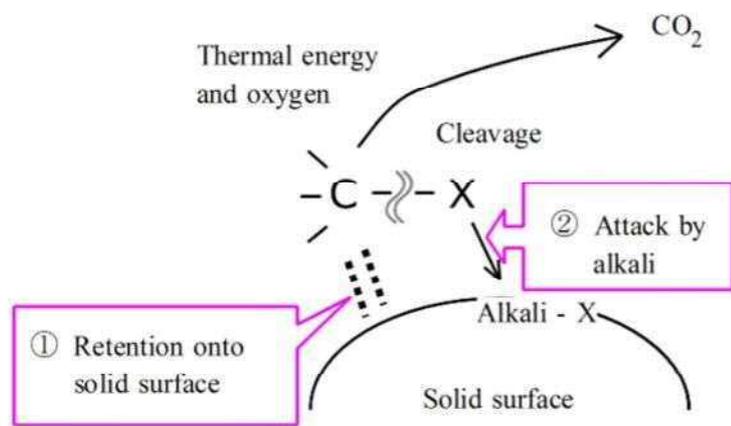


図 5-10 有機ハロゲンの破壊効率を高めるメカニズム (模式図)

5-5 まとめ

難分解性の有機ハロゲン化合物の確実な破壊において、熱化学的手法は歴史もあり、汎用的で十分な効果を見込める方法である。PCBsの熱化学的破壊に関する米国・欧州および我が国の経緯をみると、過去においては、1200℃以上の高温を必須としていたが、現在は低濃度PCB廃棄物の無害化処理には、通常の廃棄物の燃焼程度の温度（850℃）で十分に対処できることが実証されてきている。その科学的根拠を得るため、アルカリ分と反応の場を提供する固相成分を共存させたテトラクロロベンゼン、テトラブロモベンゼン、および2種の臭素系難燃剤を使用して熱化学的破壊のラボ実験を実施した。その結果、アルカリ分とアルミナの添加によって、熱化学的破壊効率が10倍程度高まることが明らかとなった。さらに、気相に移行しにくい不揮発性の物質の場合ほど、この効果が高まる傾向にあった。

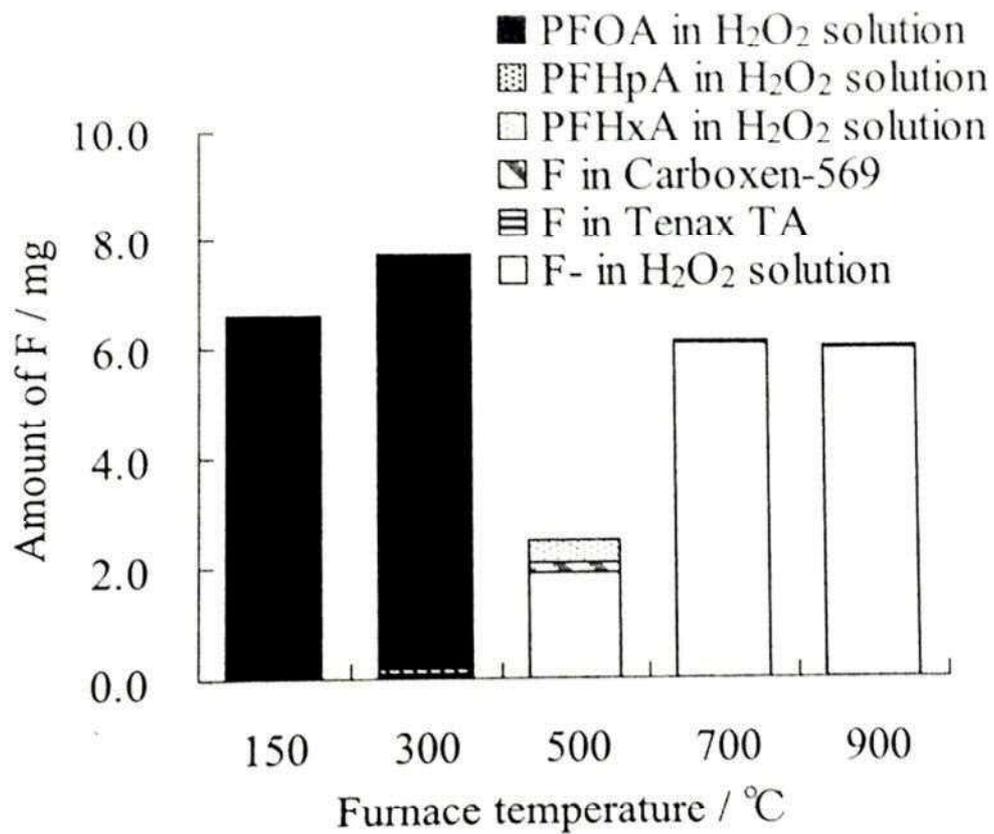
第 6 章 活性炭再生賦活工程における PFCs の熱化学的破壊

6-1 はじめに

水中に存在する PFCs は、GAC に吸着捕集することができる。GAC は一般に水中に存在する有機物を吸着保持する性質があるが、その吸着性能は使用に従い低下する（破過と呼ばれる）。性能の低下した GAC は熱処理を受け、再生される。この工程で、吸着保持された有機物は熱化学的に分解されるか、もしくは、大気に放出されるものと予測される。PFCs については、C-F 結合が非常に強固であるために、熱処理工程で破壊されるのか否かについては、楽観できない。GAC の全 F 分析においては、600 °C での燃焼で F の回収率が最も高い値を示したことから、酸素共存雰囲気での燃焼反応では、C-F 結合は切断されるものと予測される。しかし、GAC の再生賦活処理は、GAC そのものが燃えてしまっただけではいけないので、不活性ガスもしくは O₂ poor な雰囲気での熱処理となり、この雰囲気での C-F 結合の切断については実験的な検討が必要である。また、不活性ガスと同時に多量の水蒸気も存在することが予測され、水蒸気の寄与についても調べる必要がある。

6-2 PFOA の空気燃焼による無機化

まず、PFOA の燃焼性について調べた（図 6-1）。試薬状の PFOA をボート上に秤量しこれを空気雰囲気内で 150, 300, 500, 700, 900 °C で燃焼させた。その結果、150 °C、300 °C では PFOA は分解することなく揮発し、オフガス捕集液に移行した。500 °C では一部が分解し、700 °C であれば回収率 0.9 で無機 F がオフガスから検出された。900 °C での結果も、700 °C でのそれと同等であった。このことから、試薬状の PFOA が空気雰囲気ですべて燃焼分解されることが明らかとなった。



注) F量にして、6.9 mgが回収率100%に相当する

図 6-1 PFOA の燃焼性試験結果

6-3 PFCs の N₂ 雰囲気（気流なし）での無機化

三種の PFCs（PFOA、PFHxA および PFOS）を試薬状もしくは GAC に吸着させ、これを、N₂ 雰囲気（気流ではなく、密封状態）中で 700 °C で熱処理を行った。実験装置及び方法を 図 6-2 に示す。熱処理の時間は、予備実験（図 6-3）によって、10 min と決定した。結果の一覧を PFOA、PFHxA および PFOS についてそれぞれ、図 6-4、図 6-5 および 図 6-6 に示す。この実験では、雰囲気に過熱水蒸気が十分に存在している場合と乾燥 N₂ ガスである場合、アルカリを添加する/しないの実験条件で比較した。試薬状で PFCs を熱処理した実験では、無機 F として回収される割合が低くなった。また、過熱水蒸気を共存させた実験であっても、N₂ 雰囲気と同様の結果であり、過熱水蒸気が特段に熱化学的破壊を促進することはなかった。そして、元の PFCs とさらに短鎖の PFCs が最大初期量の 1% 近く残留した。すなわち、C-F 結合の完全な切断は難しく、段階的に短鎖化し、それが残留することがわかった。ところが、GAC に吸着させてから熱処理を行うと、PFCs が検出されることがなかった。また、アルカリを添加してから熱処理をすると、無機 F の大半は GAC 表面に残留し、回収率が向上し、PFOA、PFHxA および PFOS でそれぞれ、73.9%、90.5% および 79.6% を得た。

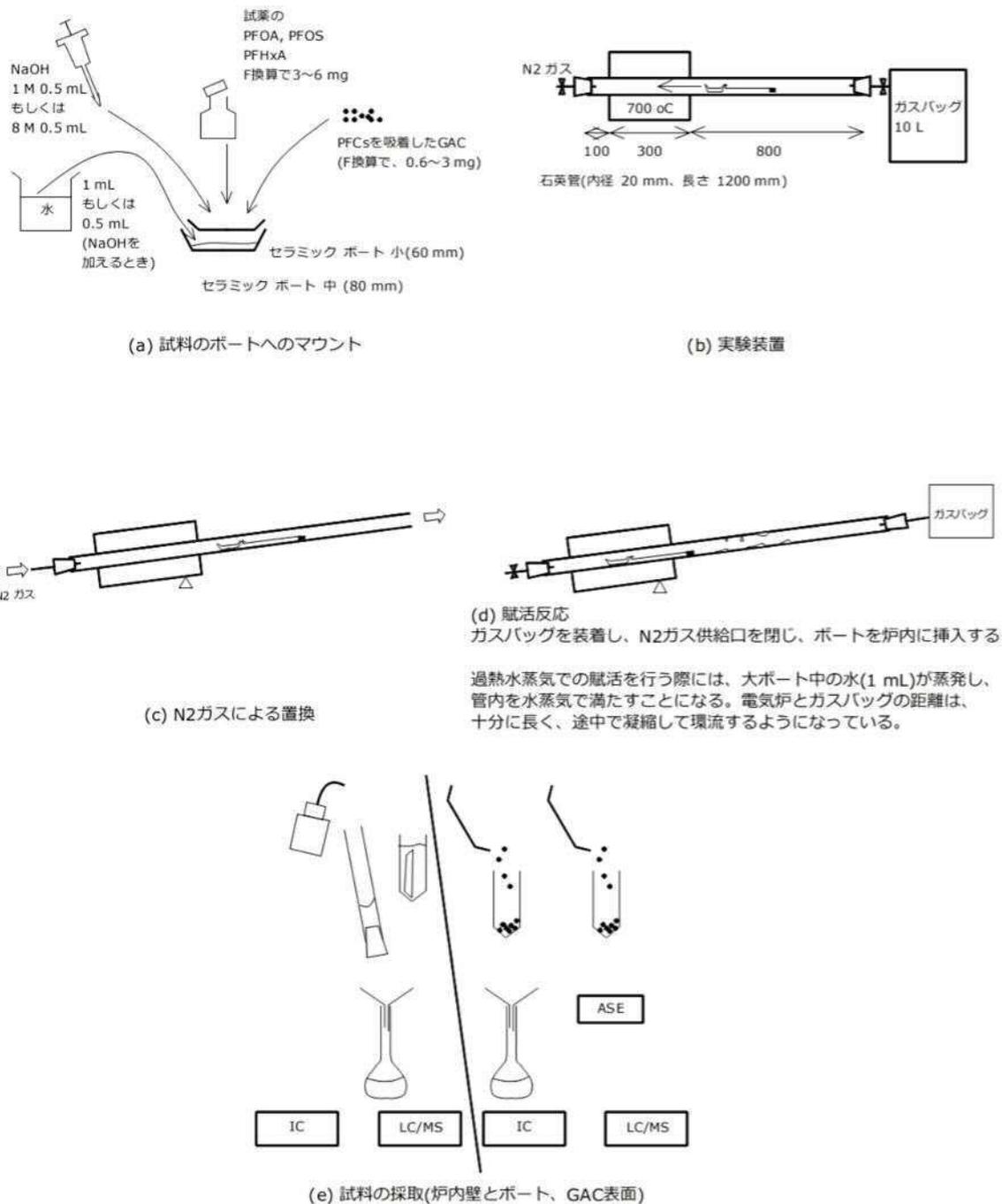


図6-2 N₂雰囲気(気流なし、過熱水蒸気あり/なし)での熱処理実験

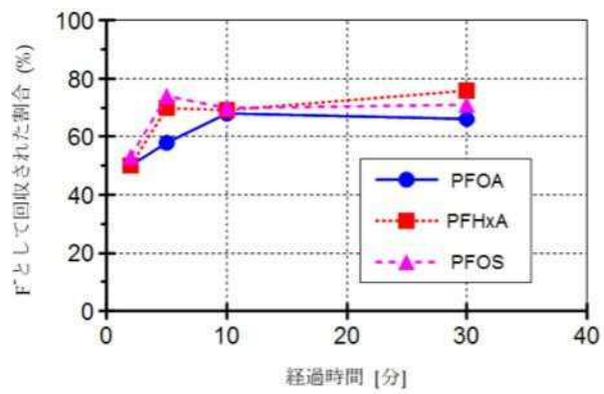


図 6-3 熱処理時間による F 回収量の変化

実験結果の総まとめ

	PFOA				PFHxA				PFOS			
	as F		as PFCs (n = 4-8)		as F		as PFCs (n = 4-8)		as F		as PFCs (n = 4-8)	
	Quartz tube	GAC	Quartz tube	GAC	Quartz tube	GAC	Quartz tube	GAC	Quartz tube	GAC	Quartz tube	GAC
Reagent,N2	29.5	-	0.165	-	46	-	0.115	-	48.5	-	0	-
Reagent,Steam	12.5	-	0.725	-	3.5	-	0.48	-	71.5	-	0	-
Reagent,Steam+NaOH	26	-	0.06	-	16	-	0	-	34.5	-	0.155	-
GAC adsorbed,Steam	50	0.9	<0.1	<0.1	74	0.1	<0.1	<0.1	69	0.9	<0.1	<0.1
GAC adsorbed, Steam+NaOH	12	61.9	<0.1	<0.1	16	74.5	<0.1	<0.1	6.5	73.1	<0.1	<0.1

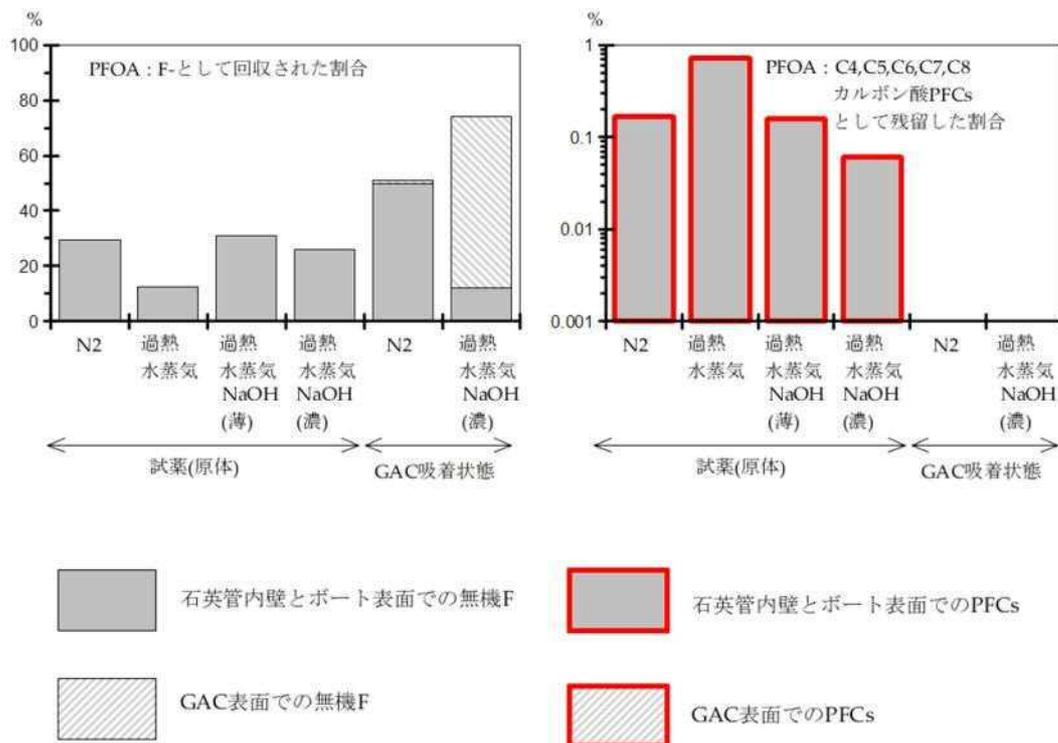


図 6-4 N₂ 雰囲気 (気流なし) での PFOA の無機化

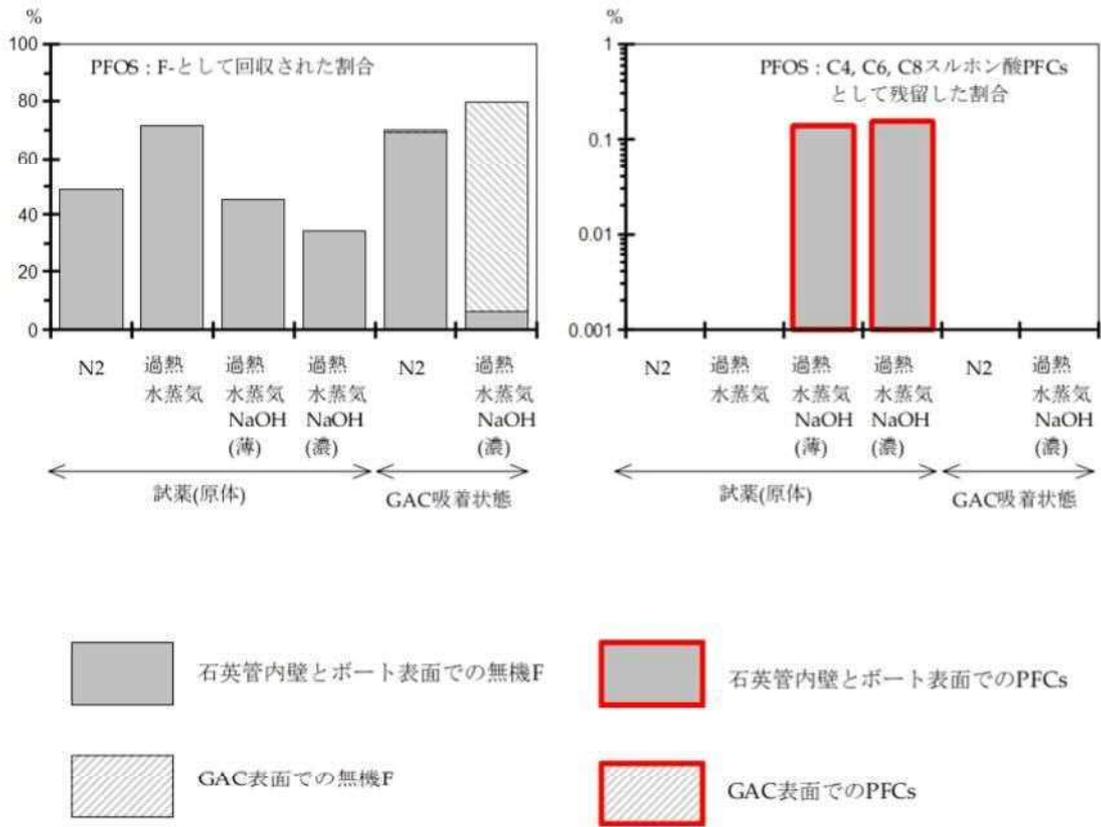


図 6-6 N₂ 雰囲気 (気流なし) での PFOS の無機化

6-4 PFCs の N₂ 気流中での熱処理で生成放出される揮発性有機フッ素

短鎖 PFCs が検出されること、無機 F の回収率が 100%より有意に低いことから、揮発性の有機 F (VOF) が生成・散逸している可能性がある。このことを検証するために、三種の PFCs (PFOA、PFHxA および PFOS) を GAC に吸着させ、N₂ 気流中で熱処理を行い、オフガスを吸着捕集してからこれを加熱脱着させて、F 量を計測した。実験装置及び方法を 図 6-7 に、結果の一覧を PFOA、PFHxA および PFOS についてまとめたものを 図 6-8、図 6-9 および 図 6-10 に示す。その結果、熱処理温度 700 °C においては PFOA の 13.2%、PFHxA の 4.8% および PFOS の 5.9% が VOF (沸点 70~100 °C) として生成・散逸していることがわかった。この VOF は熱処理温度の上昇によって減少し、熱処理温度 1000 °C においては、PFOA: 0.1%、PFHxA: 0.6% および PFOS: 0.1% まで低下した。しかし、アルカリを添加しても、VOF の発生・散逸を有意に低下させることができなかった。

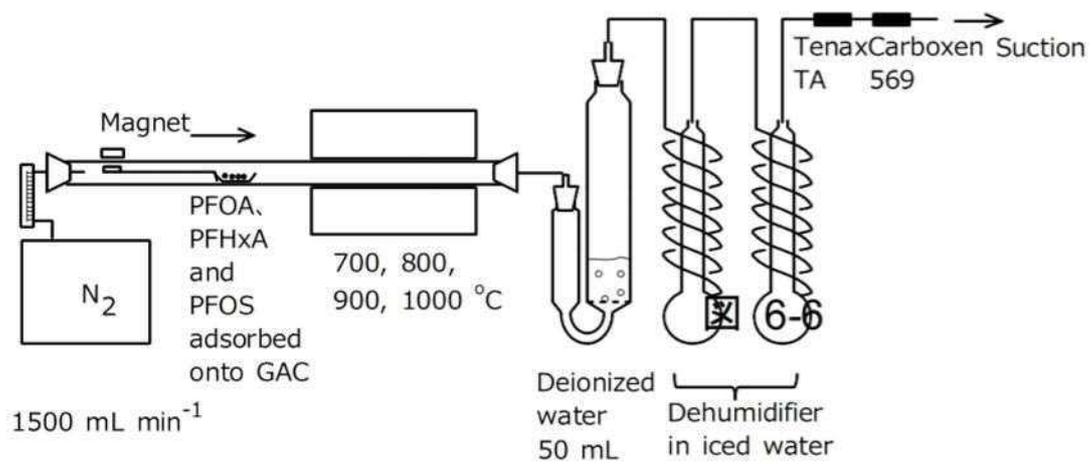


図 6-7 N_2 気流中での PFCs の熱処理により生成する F の定量実験のための装置と実験条件

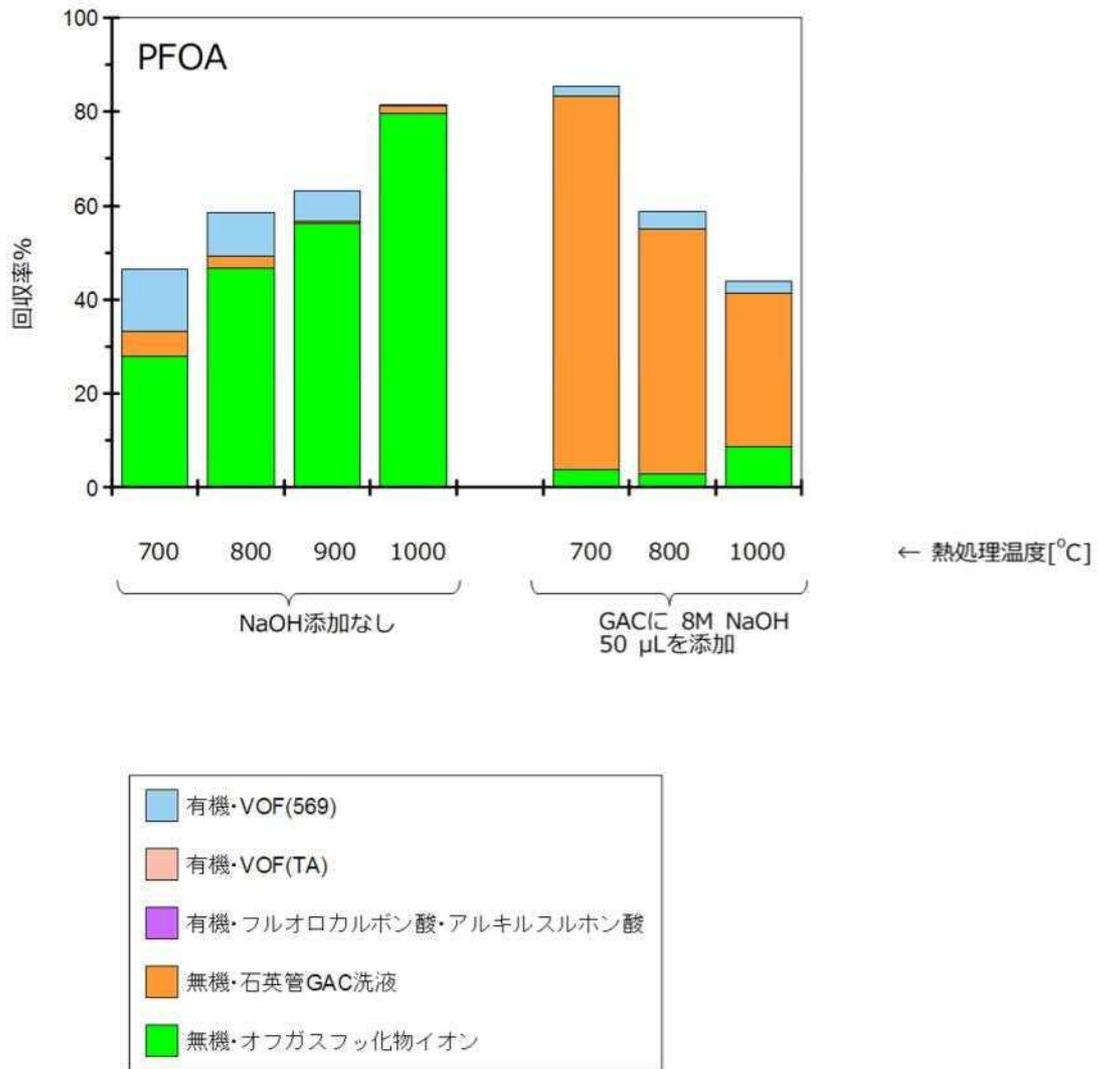


図 6-8 N_2 気流中での PFOA の熱処理実験結果
 (アルカリ添加の有無による回収 F の形態)

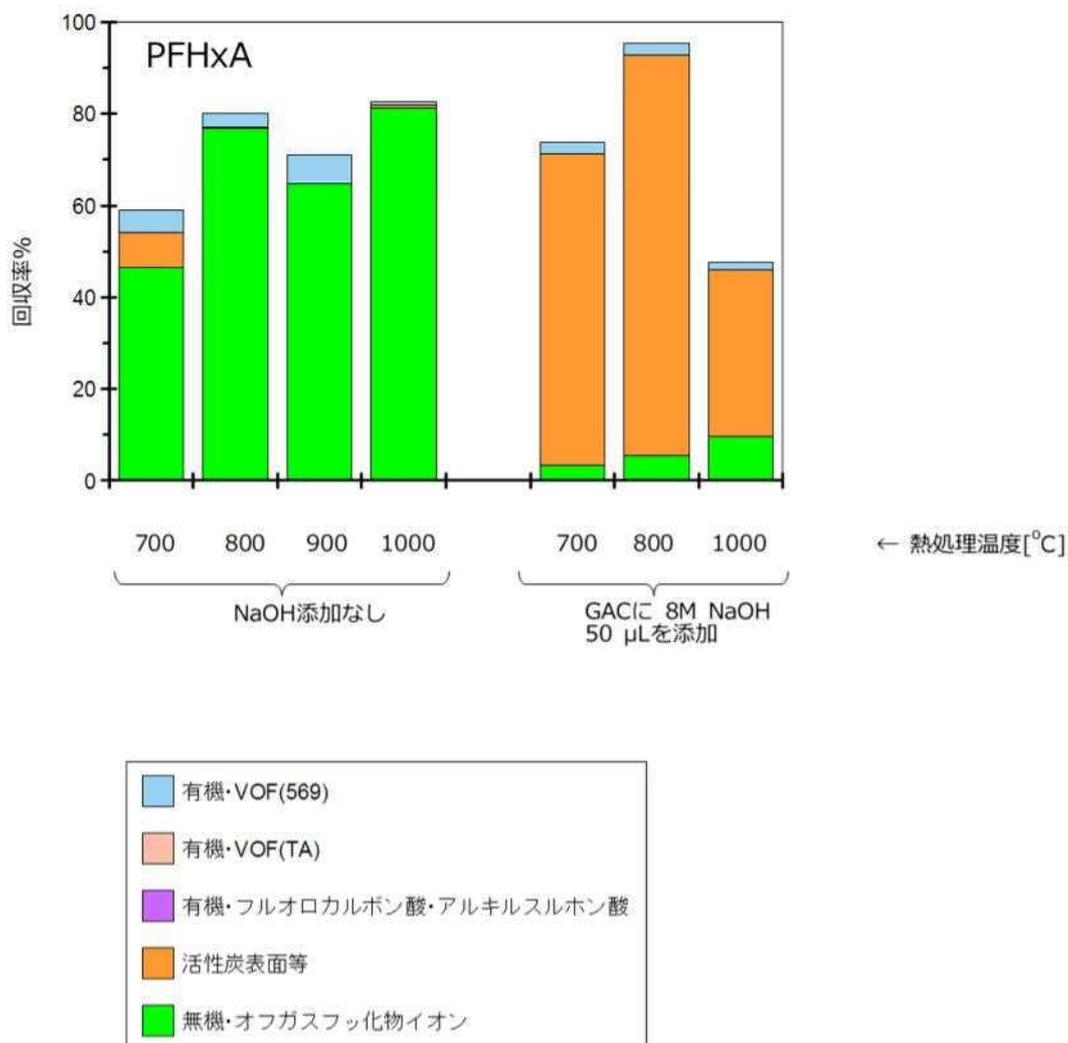


図 6-9 N₂気流中での PFHxA の熱処理実験結果
(アルカリ添加の有無による回収 F の形態)

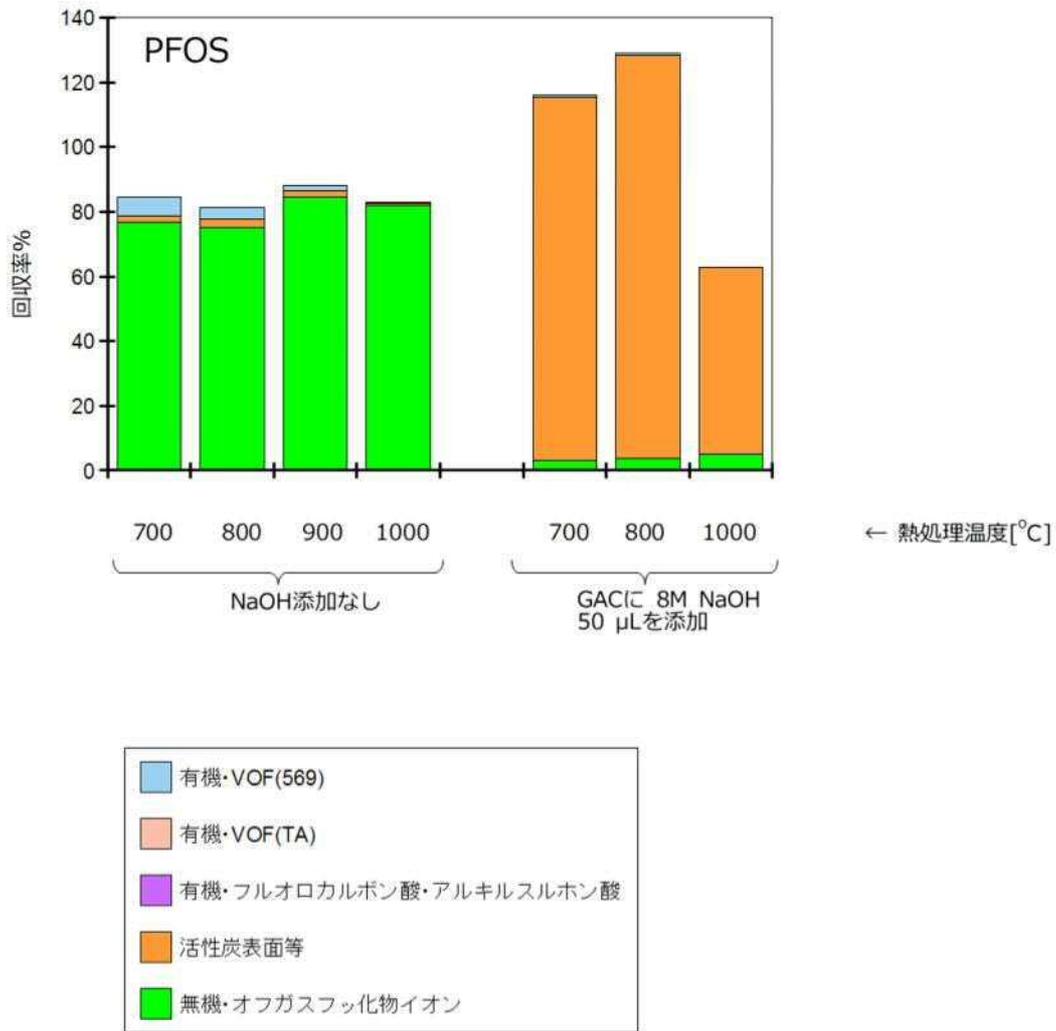


図 6-10 N₂ 気流中での PFOS の熱処理実験結果 (アルカリ添加の有無による回収 F の形態)

6-5 GAC 再生賦活の実プラントについて

水処理施設で使用された GAC の再生賦活を実施している工場を視察する機会を得た。ここでは、使用済み GAC をロータリーキルンに投入し、COG（コークス製造時に生成するオフガス）と空気を調整しながら吹き込み、内燃させながら温度を上昇させる。キルン内では GAC の滞留時間は、1~2 h であり、キルン出口付近では 900~950 °C に到達している。キルンからのオフガスは、湿式スクラバーで洗浄してから大気に放出されている（図 6-11）。ただし、排ガス量が少ないことから、大気汚染防止法の適用範囲外であり排ガス計測のデータ等は入手できていない。COG が低カロリーガスであることと、空気量を絞って O₂-poor としていることから、GAC そのものが燃焼して減量する割合は少ない。この状況から、GAC の再生賦活は、「O₂ および水蒸気が少量存在する中での 900 °C 付近での加熱処理」であると見なされる。従って、実験室内で「熱処理温度 900 °C で NaOH を添加していない系」が実処理に最も近い状態であるものと見なすことができる。

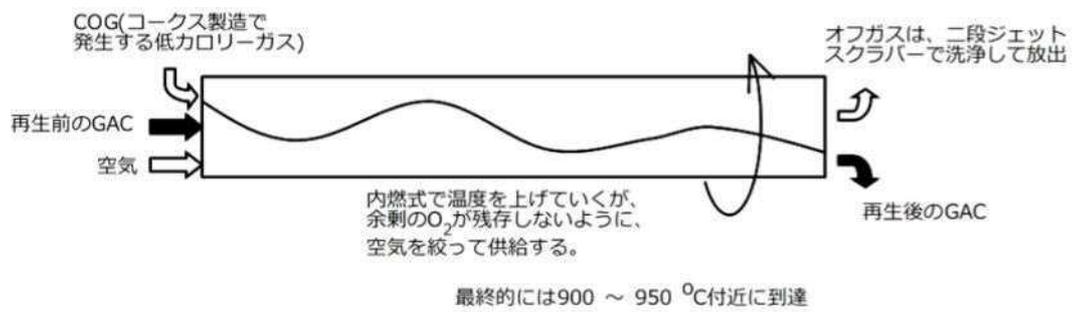


図 6-11 実プラントにおける活性炭再生賦活の処理条件

6-6 まとめ

GACに吸着されたPFCsが活性炭の再生賦活処理の際に破壊されるのかどうかを調べた。まず、PFOAの空気燃焼における無機化を確認したところ、300℃では無機化することなく揮発し、500℃で部分的な無機化を、700℃で回収率90%以上の無機化をすることがわかった。PFOA,PFHxAおよびPFOSを試薬状で窒素雰囲気（気流なし）で700℃で熱処理したところ、無機Fとして回収される割合は少なく、最大1%程度が、短鎖PFCsとして残留した。しかし、これら3種のPFCsをGACに吸着させてから同様の処理を行うと、短鎖PFCsが生成放出されることはなく、またGACにアルカリを作用させておくことで無機Fの回収率が80~90%まで向上した。この際に短鎖PFCsだけではなく、揮発性有機フッ素の生成・放出が起きている可能性があるため、窒素気流中で熱処理温度を700, 800, 900 および1000℃として熱処理し、オフガス中の揮発性有機F（VOF）を捕集・定量した。その結果、700℃においては、4.8~13.2%のVOFの生成・放出が見られたが、アルカリを添加することでVOFを低減できること、さらに、熱処理温度を1000℃とすることで、VOFを0.1~0.6%にまで低減できることがわかった。実際のGAC再生賦活を実施している施設の視察を行ったところ、内燃式キルンで900~950℃の熱処理を行い、ガスを湿式スクラバーで洗浄していることから、ラボ実験の結果を実施設での予測に適用できることがわかった。

第7章 結論

廃棄物最終処分場は一般に、社会生活で利用され廃棄されたものの最終到達点であるが、最終処分場自体はその周辺環境と完全に隔絶されたものではなく、必ずしも化学物質の物質循環がそこで終わるわけではない。最終処分場を安全に管理し、利用するためには、そこに持ち込まれた化学物質の挙動について留意し適切にモニタリングするなどして、有害性の懸念される化学物質の周辺環境への再放出による汚染拡散を起さぬよう配慮する必要がある。

本研究では、近年その環境影響が懸念されている化学物質の一つである PFCs の最終処分場における挙動に着目し、その実態を調査し把握することができた。最終処分場に持ち込まれた廃棄物に含まれる PFCs は、その水溶性の高さから浸出水に溶出することが確認されたが、浸出水処理施設で COD 除去に用いられている GAC により吸着捕集されることがわかった。

さらに、その GAC の再生賦活過程での熱処理によって PFCs は確実に破壊できることが実験により検証された。この PFCs の熱化学的分解にはアルカリ分が関与しており、より確実な分解を行うには条件の改善にさらなる余地があることが明らかとなった。しかし、PFCs 複数は骨格炭素数により分子量の範囲も広く、浸出水処理施設での COD 対策としての処理では種類によっては GAC で完全に吸着捕集することは困難である。また、熱化学処理の工程での物質収支についても 100%明らかになっているとは言えないことなどから、今後も、両方の面において探求・改善の必要性は大きい。

現代社会では、生活の利便性・快適性を追求するために多種多様な化学物質が開発され、使用されている。本研究で題材とした PFCs は、近年その環境影響が注目され規制を受けるようになった科学物質の一例に過ぎないが、ここで得た知見は今後の最終処分場管理と化学物質対策に有益なものであると考えている。

本研究論文の範囲外に言及することになるが、我が国においては埋立の終了した最終処分場においても、その安定化が確認されるまで浸出水処理、ガス発生等のモニタリングなどの管理が義務づけられており、それに対する長期にわたり多大なコストと労力の負担が課題となっている。本来は、化学物質を製造・使用した事業者が、その物質の最終安定化段階まで適切にその負担を負うべきであろうが、最終処分まで達した段階で事業者にまでその負担を遡り求めることは容易ではない。その意味では、化学物質を社会に有用な製品として送り出し利用していく場合、その設計・製造・使用の段階で、将来的な拡散・廃棄を想定した環境配慮が重要であり、本研究はその技術的解決を指向したものである。

とともに、社会的解決（望ましい費用負担）を考えるうえで少しでも役に立てば幸いである。

<謝辞>

本論文執筆に当たり、丁寧にご指導いただいた大阪工業大学大学院工学研究科環境工学専攻 渡邊信久 教授に深く謝意を表します。

また、実験の実施とデータの取得に協力いただいた大阪工業大学工学部環境工学科廃棄物共存工学研究室の学生の皆さんに深く感謝します。

さらに、分析の実施と情報交換・意見交換にご協力いただいた、兵庫県環境研究センターの松村千里氏、竹峰秀祐氏(現:環境省環境調査研修所)、山本勝也氏(現:兵庫県庁)、京都大学大学院地球環境学堂の田中周平准教授に深く感謝します。

<目次>

第1章	はじめに	1
第2章	最終処分場の役割とそこにおける化学物質の挙動	3
2-1	日本の最終処分場	3
2-2	最終処分場の類型	3
2-3	最終処分場放流水中の化学物質	6
2-4	最終処分場に持ち込まれたダイオキシン類の挙動	7
第3章	有機フッ素化合物による環境汚染と最終処分場への 持ち込み・貯留・溶出および粒状活性炭での捕集	13
3-1	有機フッ素化合物（PFCs）について	13
3-1-1	化学構造と性質	13
3-1-2	製造と使用用途	16
3-1-3	分解性	18
3-1-4	環境汚染状況	18
3-1-5	規制や対策の動向	28
3-2	最終処分場における PFCs の実態調査	29
3-2-1	最終処分場における PFCs の実態調査の必要性	29
3-2-2	最終処分場水処理過程における PFCs 挙動実態調査	29
3-2-2-1	調査の概要	29
3-2-2-2	浸出水中の PFCs 濃度と活性炭処理による除去効果	34
3-3	他の研究知見	44
3-4	まとめ	48

第 4 章 燃焼分解法による粒状活性炭中全フッ素の定量	53
4-1 はじめに	53
4-2 実験	53
4-3 空気燃焼温度と F 回収率の関係	55
4-4 炭酸カルシウム(CaCO_3)に関する熱力学的考察	59
4-5 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊に及ぼすアルカリ分の寄与	62
4-6 PFCs の個別分析と全 F 分分析の比較	62
4-7 まとめ	62
第 5 章 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊	63
5-1 はじめに	63
5-2 有機ハロゲン化合物の熱化学的破壊に関する経緯	63
5-3 実験	65
5-4 アルカリ分とマトリックス成分の共存による熱化学的破壊の促進	70
5-5 まとめ	77
第 6 章 活性炭再生賦活工程における PFCs の熱化学的破壊	79
6-1 はじめに	79
6-2 PFOA の空気燃焼による無機化	79
6-3 PFCs の N_2 雰囲気(気流なし)での無機化	81
6-4 PFCs の N_2 気流中での熱処理で生成放出される揮発性有機フッ素	87
6-5 GAC 再生賦活の実プラントについて	92
6-6 まとめ	94
第 7 章 結論	95