一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理

吉澤 正^{*,†} 栗原 正憲^{*} 大石 修^{*}
清水 明^{*} 杉山 寛^{*}

Perfluoro Organic Compounds in Leachate and Wastewater Treatment Process

Tadashi YOSHIKAWA^{*,†}, Masanori KURIHARA^{*}, Osamu OOISHI^{*},
Akira SHIMIZU^{*} and Hiroshi SUGIYAMA^{*}

^{*} Chiba Prefectural Environmental Research Center, Iwasakinishi 1-8-8, Ichihara, Chiba 290-0046, Japan

Abstract

The concentrations of 16 perfluoro organic compounds (PFCs) in leachate samples from 21 landfills were determined using LC/MS/MS. The concentrations of PFCs in raw water and activated carbon adsorbed raw water were determined to evaluate the efficiency of wastewater treatment facilities. The concentrations of PFCs in leachate ranged from 26.3 to 2,650 ng·L⁻¹. The concentration of perfluoro carboxylic acids (PFCAs) was higher than the concentration of perfluoroalkyl sulfonates (PFASs) in all the leachate samples. The mean removal rates for PFOS and PFOA were 87.0% and 77.5%, respectively, in facilities where activated carbon was regularly changed. However, the removal rate has begun to decrease from short-carbon-chain PFCA sequentially, when the adsorption ability of activated carbon was reduced.

Keywords: PFOS; PFOA; sewage treatment plant; PFCs; landfill; leachate

1. はじめに

パーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) をはじめとする有機フッ素化合物 (Perfluoro organic compounds, PFCs) は撥水性、撥油性および酸性等の性質を持つことから、1950 年前後から製造され始め、いろいろな用途に使用されてきた¹⁾。しかし、環境中での残留性や生物への残留・濃縮性が問題となり、2009 年 5 月に PFOS は「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs (Persistent Organic Pollutants) 条約) の規制対象物質となった。それにともない、国内法では「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法) の第 1 種化学物質に指定された。今後、例外としてのエッセンシャルユースでの使用は認められるものの、原則的に使用はできなくなり、事業所からの環境放出量は大幅な減少が見込まれている²⁾。また、もうひとつの代表的な PFCs である、パーフルオロオクタンカルボン酸 (PFOA) およびその類似物質 (Higher homologues) は製造事業所からの環境放出量および製品中の含有量が削減され、最終的には廃絶するプログラム (2010/2015 PFOA Stewardship Program) が進行中であり、これについても環境放出量は大幅な減少が見込まれている³⁾。

筆者らは千葉県内公共用水域の PFOS および PFOA の

実態調査を実施し、一部の水域では 100 ng·L⁻¹ を超える濃度でそれらを検出した^{4,5)}。発生源の追跡調査を実施したところ、千葉港八幡地区 (通称、市原港) については産業系排水が原因と推定されるが、他の水域では原因となる発生源はいまだに判明していない。一方、調査の過程で、一般廃棄物最終処分場 (以後、処分場という) の浸出水中から 1,000 ng·L⁻¹ を越える PFCs を検出した。それらは埋立地の廃棄物から徐々に溶出していると考えられた。これは今後も、大幅な減少が見込めない環境への放出負荷量であり、その負荷量の把握が必要と考えた。

ここでは埋立地からの浸出水中の PFCs 濃度の実態およびその水処理施設 (以後、施設という) の処理状況を調査したので報告する。

2. 調査方法

調査対象処分場は千葉県内市町村等の設置する 21 の処分場とした。調査は各処分場について浸出水中の PFCs 濃度を把握するとともに、各処分場の施設での PFCs の除去の概況を知ることが目的とした。なお、施設の一般的な処理状況も把握しておくために、有機物 (非揮発性有機炭素 (NPOC)), 栄養塩 (全窒素 (T-N), 全リン (T-P)) および浮遊物質 (SS) (以後、その他の項目という) についても同時に測定を実施した。

* 千葉県環境研究センター 〒290-0046 市原市岩崎西 1-8-8

† 連絡先: t.yshzw@pref.chiba.lg.jp

Table 1 PFCs compounds.

Symbol	Compound	Symbol	Compound
PFBA	Perfluoro-n-butanoic acid	PFD _o A	Perfluoro-n-dodecanoic acid
PFPeA	Perfluoro-n-pentanoic acid	PFT _r DA	Perfluoro-n-tridecanoic acid
PFHxA	Perfluoro-n-hexanoic acid	PFT _e DA	Perfluoro-n-tetradecanoic acid
PFHpA	Perfluoro-n-heptanoic acid	PFBS	Perfluoro-n-butanedisulfonic acid
PFOA	Perfluoro-n-octanoic acid	PFHxS	Perfluoro-n-hexanedisulfonic acid
PFNA	Perfluoro-n-nonanoic acid	PFHpS	Perfluoro-n-heptanedisulfonic acid
PFDA	Perfluoro-n-decanoic acid	PFOS	Perfluoro-n-octanedisulfonic acid
PFUdA	Perfluoro-n-undecanoic acid	PFDS	Perfluoro-n-decanedisulfonic acid

2.1 調査時期

調査は 2009 年 9、12 月と 2010 年 2 月に実施した。

2.2 調査内容

ほとんどの施設では浸出水が施設の水処理の原水（以後、処理原水という）であり、その場合は各処分場の浸出水および放流水を採水した。活性炭吸着処理を行っている施設については活性炭吸着処理に供給される水（以後、活性炭原水という）も採水した。しかし、浸出水が処理原水となるまでに、他の汚水が混入している場合や混入している可能性のある施設が複数あり、その場合には除去率算出等のために浸出水以外に処理原水も採水した。そのため、以下では浸出水濃度と処理原水濃度は異なる場合がある。

2.3 分析項目および分析方法

分析項目は PFCs およびその他の項目とした。PFCs の分析は Oasis WAX で固相抽出し、HPLC/MS/MS で測定する既報の方法で行った⁶⁾。分析対象の PFCs は Table 1 に示した 11 種のパーフルオロカルボン酸類（PFCAs）と 5 種のパーフルオロアルキルスルホン酸類（PFASs）とした。100 mL 以下の試料水に ¹³C₄-PFOA をサロゲートとして添加した後、リン酸を加えて pH3 以下とした。試料はろ過をせず、全量をメタノールで活性化後、純水に置換した Oasis WAX に加圧型のコンセントレーターを用いて 10 mL・min⁻¹ の速度で通液した。容器（ポリプロピレン製）は純水 10 mL で 3 回洗いこみ、洗液も通液した。Oasis WAX をコンセントレーターから外し、2% ギ酸水溶液 5 mL、純水 10 mL の順で通液した。なお、2% ギ酸水溶液を通液する前後には、空気を通すことによりカートリッジ内の液を除去した。Oasis WAX をコンセントレーターに再着装したのち、80% メタノール水溶液 10 mL で 3 回、容器およびコンセントレーターを洗いこみ、その後、1% アンモニア／メタノール溶液 5 mL で溶出した。溶出液を 50℃ に加温して、窒素吹き付けによりほぼ乾固させた後、80% メタノール水溶液で 1 mL に定容し、LC/MS/MS 測定用試料とした。浸出水は塩分濃度が高い場合が多いので、模擬海水および実海水を試料としてこの前処理法を用いた添加回収実験を実施したところ、回収率はいずれも 85% 以上であった。LC/MS/MS の測定条件を Table 2 に示した。PFOA については内部標準法で定量し、他の PFCs については絶対検量線法で定量した。

NPOC は燃焼触媒酸化／非分散形赤外線ガス分析法（島津製作所製 TOC-V）、T-N は熱分解－化学発光法（三菱化成(株) TN-5）、T-P は JIS K0102 46.3.1 ペルオキシ二硫酸カリウム分解法、SS は GFP 法で分析を行った。な

Table 2 Measurement condition for LC/MS/MS.

MS Condition		LC Condition	
MS: Quattro micro API(Waters)		LC: Alliance 2695(Waters)	
Capillary Volts: 0.5kV		Column: Atlantis T3(Waters)	
Cone Gas Flow: N ₂ 50L・h ⁻¹		2.1 × 150mm, 3 μm	
Desolvation temperature: 400℃		Column Oven: 40℃	
Desolvation Gas Flow: N ₂ 800L・h ⁻¹		Flow: 0.2mL・min ⁻¹	
Source Temperature: 120℃		Volum Injection: 5 μL	
Measuring Mode: selected reaction monitoring		Solvent:	
		A: 10mM CH ₃ COONH ₄	
		B: acetonitrile	
compound	monitorion(m・z ⁻¹)	0-4min B:30%	
PFBA	213>169	4-20min B:30%→75%	
PFPeA	263>219,69	20-25min B:75%	
PFHxA	313>269,119	25min B:75%→90%	
PFHpA	363>319,169		
PFOA	413>369,169		
PFNA	463>419,219		
PFDA	513>469,219		
PFUdA	563>519,269		
PFD _o A	613>569,169		
PFT _r DA	662.9>619,169		
PFT _e DA	712.9>669,169		
PFBS	298.9>80.99		
PFHxS	398.9>80.99		
PFHpS	448.9>80.99		
PFOS	498.9>80.99		
PFDS	598.9>80.99		
¹³ C ₄ -PFOA	417>371.6		

お、NPOC および T-N は超音波ホモジナイザーで懸濁物質を破碎したのちに測定した。

3. 調査結果および考察

3.1 処分場および施設の概況

調査した処分場の埋立開始時期は 1971～2006 年で、1980 年代に埋め立てが開始された処分場が 10 処分場と最も多く、調査時に埋め立てが終了している処分場は 8 処分場であった。

埋立容量は 12,000～405,800 m³ であり、主な埋立物は不燃物、焼却灰、破碎残渣である。No. 15 のみスラグおよび溶融飛灰が主であり、他とは異なっていた。

Table 3 に施設の概要を示した。

水処理工程は生物処理、凝集沈殿処理を基本としている施設がほとんどで、それに砂ろ過処理、活性炭吸着処理を組み込んだ施設が過半数を超えていた。さらに、キレート樹脂吸着処理が追加されている施設が 4 施設あった。活性炭吸着処理については 21 施設中 17 施設に組み込まれていた。調査時に処理の一部が省略されていた施設があり、省略としては生物処理の無ばっ気、脱窒時の薬剤の無添加および凝集沈殿処理の薬剤無注入であった。活性炭交換頻度に関しては処理原水濃度が安定して省令で定められている放流水の排水基準値（以後、基準値）以下である 1 施設（No. 15）では今後とも交換の予

Table 3 Outline of waste water treatment facility.

Landfill No.	Flocculation*	Biological Treatment**	Denitrification	Sand filter	Activated Carbon Absorption***	Chelate Resin
1	1	R	○	○	4	—
2	1	A	—	○	12	○
3	1	R	—	○	3	—
4	1	R	○	○	3	—
5	1	C	—	—	—	—
6	2(1st-omission)	omission	omission	○	1(1/2)****	○
7	1	L	—	—	—	—
8	2	C	○	○	1(1/2)****	○
9	2	C	○	○	1(1/2)****	○
10	2	C	—	○	irregular	—
11	1	R	—	○	2	—
12	2	A	○	○	irregular	—
13	—	A	omission	—	1	—
14	—	R	—	○	—	—
15	omission	R	—	○	no schedule	—
16	1	RO Membrane				
17	1	R	○	○	4	—
18	1	R	○	○	1	—
19	2	R	○	○	1	—
20	2	R	○	○	1	—
21	2	R	○	○	1	—

* : times, ** : R(rotating biological contactor) A(aeration) C(contact oxidation) L(lagoon)
 : Exchange frequency during a year, *: Half exchange

定がなく、水質変化を見ながら不定期に実施している施設が2施設あった。定期的に活性炭交換を実施しているのは14施設で、交換間隔は2年に1度（直列2塔を1年ごとに交互に交換）から12回・年⁻¹までの範囲であった。処理の一部省略等はいずれも放流水が基準値の水質を担保できることが確認されており、調査時においても活性炭の交換間隔の延長を試みるために、検討を実施している施設があった。

生物処理および活性炭吸着処理等の代わりにRO膜（Reverse osmosis membrane）処理を採用している施設（No. 16）が1施設あった。塩分の高い放流水を出さないという周辺住民との協定に対応した処理法として導入されたものであり、千葉県内でも採用している施設数はまだ少ない。

3.2 浸出水濃度

3.2.1 その他の項目

浸出水のその他の項目の分析結果をTable 4に示した。

処分場の放流水の基準値はT-N、T-P、SSが120、16、60 mg・L⁻¹、有機物に関してはBOD（COD）が60（90）mg・L⁻¹である。T-N、T-P、SSの3項目の分析結果では浸出水の段階でほとんどが放流水の基準値以下であった。基準値を超過しているのはSSで2施設のみであった。処分場によっては基準値より、さらに厳しい独自の維持管理基準値で施設を稼働しているところもあった。ただし、採水後に徐々に鉄分が酸化されて、多量の沈殿を生成した試料もあったため、鉄の除去が必要なものもあると考えられた（溶存性鉄含有量の基準値は10 mg・L⁻¹）。有機物に関してはCODやBODで基準値が設定されているため、直接にはNPOCと比較できないが、No. 11と16は非常に有機物の多い浸出水であった。

3.2.2 PFCs

浸出水中のPFCs濃度をFig. 1に示した。

PFCsの総濃度は26.3～2,650 ng・L⁻¹、幾何平均値467 ng・L⁻¹であり、1,000 ng・L⁻¹を超える処分場は7処

Table 4 Concentrations in leachate (mg・L⁻¹).

Landfill No.	NPOC	T-N	T-P	SS
1	16	72	0.02	14
2	7.8	19	0.10	19
3	7.6	32	0.03	23
4	8.1	25	8.60	536
5	5.6	2.7	0.06	4.8
6	26	21	0.03	<2
7	2.9	3.6	0.07	24
8	7.7	25	0.06	33
9	8.4	32	<0.01	28
10	12	14	0.05	16
11	93	44	0.04	2.8
12	11	11	0.20	4.4
13	10	20	0.08	172
14	42	24	0.29	<2
15	0.77	1.4	0.19	<2
16	199	71	<0.01	17
17	33	48	0.37	8.0
18	16	25	0.18	2.0
19	6.3	4.6	0.16	12
20	6.4	17	0.13	10
21	9.2	16	0.02	14
MAX	199	72	8.6	536
MIN	0.8	1.4	<0.01	<2
Arithmetic mean	25	25	0.56	52
Geometrical mean	12	17	—	—
Maintenance Standards	COD 90 BOD 60	120	16	60

分場であった。いずれの処分場の浸出水でもPFCA濃度はPFAS濃度より高く、PFAS濃度の全体に占める割合は最高値でも32%であった。本調査で検出された浸出水中のPFCs濃度はこれまでに報告されている廃プラスチック類・金属くず・ガラス陶磁器くず・ゴムくず・がれき類が埋め立てられる安定型産業廃棄物処分場の浸透水中の濃度⁷⁾と同程度であった。また、主な埋立物がスラグおよび溶融飛灰であった処分場の浸出水ではそれらが非常に高温処理されているため、浸出水のNPOC

濃度が $0.77 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ と有機物濃度は最低濃度であったが、PFCs 濃度は $209 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と最小値ではなく、この程度の PFCs はスラグおよび溶融飛灰以外の破碎残渣等の埋立物に由来していると推察された。

浸出水の各 PFCA 濃度の組成および濃度の分布を Fig. 2, 3 に示した。

PFOA が浸出水中の PFCAs 濃度に占める割合が最も高い処分場は 19 処分場と多く、次いで、PFNA が 2 処分場で高い割合であった。PFOA 濃度の最高濃度は $619 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、幾何平均値は $158 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超える施設は 12 施設と半数以上であった。PFBA から PFHpA および PFNA の最高濃度はいずれも $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超えているものの、それらの幾何平均濃度は $26 \sim 42 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と PFOA よりかなり小さな値であった。このように PFOA 濃度は他の PFCAs 濃度よりも偏りが少なく、多くの処分場の浸出水で高い濃度であった。また、PFNA 濃度が PFCAs 濃度のなかで最高濃度とそれに次いで高い上述の 2 処分場 (No. 19, 20) と No. 21 は同じ地区の異なる年代の処分場であり、埋め立て年代が

Fig. 1 Concentrations of PFCs (leachate, $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$).

Fig. 2 Constitutions of PFCAs (leachate).

Fig. 3 Frequency distribution of concentrations of PFCAs (leachate).

古い時期の処分場でその濃度は高くなっていた。そこでは処分場の新設にともない、焼却施設の新設も行われたため、年代にともなう埋立物の質の変化によるのか焼却条件による焼却灰の質の変化なのかは、今後予定しているボーリングコア試料を用いた廃棄物の含有量等の調査を行って、明らかにする予定である。PFDoA 以上の炭素鎖の長い物質の濃度はほとんどが $1 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下と低い値であった。濃度が低い理由としてはそれらが廃棄物中に含まれていないか、溶解度が低い (PFDoA の水溶解度の計算値: $6.141 \times 10^{-7} \sim 4.81 \times 10^{-6} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)⁸⁾ ために溶出しにくいのかのいずれかと考えられた。

浸出水の各 PFASs 濃度の組成および濃度の分布を Fig. 4, 5 に示した。

PFOS が浸出水中の PFASs 濃度のうちに占める割合が最も高い処分場は 14 処分場と多く、次いで、PFBS が 6 処分場、PFHxS が 1 処分場であった。PFOS, PFBS, PFHxS の 3 物質の平均値 (算術) は $23 \sim 27 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と同程度の濃度であり、PFOS と PFBS, PFHxS の濃度差は PFOA と他の PFCAs の差ほど大きくはなかった。調査対象の PFASs のなかで唯一の炭素が奇数である PFHpS 濃度の平均値 $1.4 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ は炭素鎖が 1 つ異なる PFOS や PFHxS より明らかに低かった。

PFASs 濃度が $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超える施設数は 3 処分場であり、PFBS, PFHxS, PFOS がそれぞれ 1 処分場、最高濃度は PFHxS の $267 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、次いで PFOS の $106 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。

PFOA および PFOS の幾何平均濃度は千葉県内河川水中のそれぞれの幾何平均値 $12.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, $2.09 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ より一桁以上もしくはほぼ一桁高い値であった。公共用水域調査結果では PFOS に比べて PFOA 濃度の幾何平均値は約 6 倍高い値であり、処分場の浸出水中でも PFOA 濃度が約 8 倍と同程度の比率であった。

Fig. 4 Constitutions of PFASs (leachate).

Fig. 5 Frequency distribution of concentrations of PFASs (leachate).

3.3 水処理の状況

3.3.1 その他の項目

放流水のその他の項目の分析結果を **Table 5** に示した。

放流水の NPOC 濃度は $0.6 \sim 22.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 、幾何平均値 $3.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、平均除去率は 61% であった。一部の施設では脱窒処理におけるメタノール添加により、処理原水より活性炭原水の NPOC 濃度が高くなっている施設があった。

T-N の平均除去率は 45% であった。脱窒処理を行っていた 10 施設と RO 膜処理を実施している施設の窒素除去率は 22~97%，平均除去率 67% であった。除去率が 9 割を超える施設が 3 施設あったものの、4 割未満が 2 施設あり、運転条件の見直し等により改善できる可能性もあると考えられた。

T-P 濃度は処理原水自体が低い施設が多く、水処理によりほとんどの施設の放流水で $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下と、基準値よりもかなり低い値であった。放流水濃度が $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上であった 2 施設は生物処理のために添加したリン酸が十分に消費・除去できなかったために、処理原水濃度以上に上昇していた施設であった。

SS はいずれも処理することにより基準値以下となり、最大濃度で $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。

3.3.2 PFCs

Fig. 6, 7 に PFOS および PFOA の浸出水と放流水の濃度区分ごとの頻度分布を示した。

水処理を行ったことにより、PFOS の幾何平均濃度は処理原水 $19.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ から放流水 $2.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、PFOA 濃度が $156 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ から $27.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ へと水処理により減少した。水処理後の PFOS 濃度が $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超える施設は

Table 5 Concentrations in discharge water ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Landfill No.	NPOC	T-N	T-P	SS
1	8.3	29	0.03	3
2	2.3	18	0.04	<2
3	2.2	31	0.01	<2
4	2.6	16	0.03	<2
5	3.8	2.4	0.02	11
6	1.6	11	<0.01	<2
7	0.8	9.9	<0.01	<2
8	1.8	1.2	0.02	2
9	1.6	0.4	0.03	<2
10	8.7	12	0.04	3
11	23	27	0.04	2
12	7.7	8.3	0.20	<2
13	1.8	19	<0.01	<2
14	10	18	0.04	10
15	0.9	1.9	0.07	<2
16	0.6	5.0	<0.01	<2
17	6.0	2.7	0.02	<2
18	6.7	2.7	0.32	5
19	3.5	2.7	<0.01	<2
20	2.6	4.7	<0.01	<2
21	2.0	5.8	<0.01	<2
MAX	22.9	31	0.32	11
MIN	0.6	0.4	<0.01	<2
Arithmetic mean	4.7	10.9	0.06	5.1
Geometrical mean	3.1	6.6	—	—
Maintenance Standards	COD 90 BOD 60	120	16	60

わずか 3 施設だけとなった。この 3 施設の内訳はスラグと溶融飛灰を主に埋め立てている施設を含む活性炭交換を定期的に行っていない 2 施設と再調査により活性炭吸着処理後に不明な負荷が流入していることが判明した No. 20 であった。

PFOA の放流水中濃度は $3.0 \sim 208 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ で、 $50 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 以上の施設が 8 施設あり、これは浸出水中濃度が PFOS より高濃度であるためと考えられた。

Fig. 8 に PFOA および PFOS の施設としての除去率を示した。

定期的な活性炭の交換を行っている施設で高い除去率を示している傾向があった。例外として、No. 7 では活性炭処理がないにもかかわらず、良好な除去率、逆に、定期的な活性炭の交換を行っている No. 20 が低い除去率であった。その原因としては前者でラグーンへの雨水等の混入による希釈の可能性が高く、後者では活性炭吸着処理以降の不明な負荷の流入であった。このため、以後の除去率に関する記述からは No. 20 は除いた。定期的な活性炭を交換している施設の PFOA および PFOS の平均除去率はそれぞれ 77.5%，87.0% であった。各施設の 2008 年度の排水量を用いて、21 施設の処理原水に含まれる PFOA の合計量を試算すると $63 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ 、PFOS が $6.4 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ であった。水処理により排出負荷量はそれぞれ $16 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ にまで減少し、負荷量の除去率

Fig. 6 Frequency distribution of concentration of PFOS.

Fig. 7 Frequency distribution of concentration of PFOA.

Fig. 8 Removal rates of PFOS and PFOA.

はそれぞれ 74.2%, 80.1%であり, 水処理により環境に放出される負荷量は削減されていた。

Fig. 9, 10 に良好な除去率であった施設 (No. 3, 21) の水処理にともなう PFCs 濃度の変化を処理原水濃度に対する比で示した。なお, 以後の図では濃度が低い PFUDa~PFTeDA および PFDS は省略した。

No. 3 では凝集沈殿および生物処理後の活性炭原水濃度はほぼ処理原水と同程度であり, ほとんど除去効果が認められなかった。それに対し, 活性炭吸着処理により明確に放流水濃度は低下し, この施設の水処理による PFCs の除去は活性炭吸着処理のみが有効であった。No. 21 では活性炭原水濃度は炭素鎖の長い PFCs ほど処理原水濃度よりも低下し, 凝集沈殿および生物処理でも減少していた。また, 活性炭吸着処理では破過が起きている PFBA 以外は No. 3 と同様に効果的に除去されていた。両施設では活性炭吸着処理がともに PFCs 除去に有効であったが, 凝集沈殿および生物処理では差が認められた。No. 21 で再調査を実施したところ, 凝集沈殿および生物処理での濃度低下はみられず, この部分での処理効果は安定しておらず, 再現性がなかった。このため, 安定した PFCs の除去は主に活性炭吸着処理によっていた。

活性炭交換を定期的に行っている施設の活性炭吸着処理による PFCs の除去率を **Fig. 11~14** に示した。PFCAs

に関しては活性炭交換間隔の短い No. 1 から 4 および 17 のうち, No. 1 から 4 まではいずれも高い除去率であったが, No. 17 では炭素鎖の短いものほど除去率の低下が起こり, 破過が起きていた。No. 17 と同様の傾向はその他の活性炭交換間隔の長い施設でも多く起こっており, PFBA は活性炭原水よりも放流水の濃度が高く, 溶出が起こっている施設もあった。No. 6 については活性炭処理で破過が起こっている他の施設のような傾向がみられず, 全体的に低い除去率であった。これは活性炭の充填等に問題がある可能性が考えられた。

PFASs は PFCAs ほど明確な破過は少なく, PFBS が 1 施設で破過が起こっていた。

No. 19 と 21 の施設の活性炭吸着処理施設において新しい活性炭を充填した直後からの経時的な除去率の変化を調査した結果では, 上述のように炭素鎖の短い PFCAs から破過が始まり, 活性炭吸着による除去率は低下し, 1 年後の活性炭交換直前の除去率は No. 19 と No. 21 でそれぞれ PFOS が 49%, 10% に, PFOA が 22%, 29% にまで低下していた⁹⁾。活性炭の吸着能力の低下にともなう除去率の経時的な低下により, 現状では年間を通じて安定した除去ができる状態ではなかった。PFCs の除去が必要になった場合は活性炭原水の水質・処理水量と除去したい PFCs および処理水の目標濃度を明確にして, 活性炭の交換頻度・充填量を決定する必要がある。

また, 活性炭吸着処理以外の有効な処理方法としては RO 膜処理があり, PFCs の除去率は濃度が低い一部を除いて, 96% 以上の高い値であった。RO 膜処理にともない生じた汚水は濃縮され, 塩は系外に除去されるが, 残りの汚水は再び埋立地に返送されていた。そのため,

Fig. 9 Ratio of concentrations in the active carbon raw water and the discharge water to concentration in the raw water of PFCs (No.3).

Fig. 10 Ratio of concentrations in the active carbon raw water and the discharge water to concentration in the raw water of PFCs (No.21).

Fig. 11 Removal rates of PFCAs.

Fig. 12 Removal rates of PFCAs.

Fig. 13 Removal rates of PFASs.

Fig. 14 Removal rates of PFASs.

水溶性の PFOS や PFOA はその多くが再び埋立地に戻るものと推察された。

以上のように、PFCs の除去には活性炭吸着処理および RO 膜処理が有効であり、現状でも一定程度、水処理により除去されていることがわかったが、活性炭再生過程での PFCs の挙動は不明であり、いずれの除去方法も PFCs の分解処理プロセスと結合することが課題と考えられた。

4. まとめ

市町村等の設置・管理する主に家庭から排出されるごみおよびそれらを焼却した灰等を埋め立てている千葉県内の 21 の一般廃棄物最終処分場において、埋立地からの浸出水およびそれを水処理して排出される放流水中の有機フッ素化合物（PFCs）の実態を調査したところ、以下のような結果であった。

1) 処分場の浸出水中の PFCs の総濃度は $26.3 \sim 2,650 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、幾何平均値 $467 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。いずれの処分場の浸出水でもパーフルオロカルボン酸類（PFCA）濃度とパーフルオロアルキルスルホン酸類（PFAS）濃度を比べると、PFCA 濃度が高かった。浸出水の PFCA 濃度のなかで PFOA 濃度が占める割合が最も高い処分場は 19 処分場と多く、次いで、PFNA が 2 処分場で高い割合であった。PFOA 濃度の最高濃度は $619 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、幾何平均値は $158 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、 $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超える処分場は 12 処分場と半数以上であった。PFBA から PFHpA および PFNA の最高濃度はいずれも $200 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超えているものの、それらの幾何平均濃度は $26 \sim 42 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ と PFOA よりかなり低い値であった。PFAS 濃度は浸出水濃度で $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ を超える処分場数は 3 処分場であり、PFBS、PFHxS、PFOS でそれぞれ 1 処分場あった。PFOS の最高濃度は $106 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であり、平均値は他の PFAS の平均値と同程度であった。

2) 処分場の水処理施設の処理原水、放流水および活性炭吸着処理のある場合にはその処理に供給される水（活性炭原水）を採取して、PFCs の処理状況を調査したところ、安定して効率的に除去できるのは活性炭吸着および RO 膜処理であった。定期的に活性炭を交換している施設では PFOA と PFOS の平均除去率はそれぞれ 77.5%、87.0% であった。活性炭の吸着能力の低下にともなう除去率の経時的な低下が認められ、炭素鎖の短い PFCA の破過から始まり、徐々に炭素鎖の長い PFCA の破過が起

破過が起っていた。PFAS も炭素鎖の短い PFBS で破過が起っている施設があった。

3) PFOS は幾何平均濃度で処理原水 $19.5 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ から放流水 $2.01 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ に、PFOA 濃度は $156 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ から $27.2 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ へと水処理により減少した。調査対象とした 21 施設の処理原水に含まれる PFOA の負荷量は $63 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ 、PFOS が $6.4 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ であり、水処理により排出負荷量はそれぞれ $16 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ 、 $1.3 \text{ g} \cdot \text{年}^{-1}$ にまで減少し、除去率はそれぞれ 74.2%、80.1% と試算された。

謝 辞

本調査の試料採取等で千葉県内市町村等の一般廃棄物処分場の現場担当者の方々に協力をいただいたことに謝意をあらわします。

（原稿受付 2010 年 9 月 16 日）

（原稿受理 2011 年 3 月 12 日）

参 考 文 献

- 1) 柴田康行 (2006) 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 (特別研究, 平成 15~17 年度), pp.1-7, 国立環境研究所, つくば.
- 2) 環境省 (2009) 「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律 (特別研究, 平成 15~17 年度)」等について, http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=14067&hou_id=11431 (2010 年 8 月時点).
- 3) U. S. EPA (2006) 2010/2015 PFOA Stewardship Program, <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html> (2010 年 8 月時点).
- 4) 吉澤正, 清水明, 宇野健一 (2009) 有機フッ素化合物の千葉県内公共用水域における汚染実態 - PFOS 及び PFOA -, 千葉県環境研究センター年報, 7, 210-215.
- 5) 清水明, 栗原正憲, 吉澤正, 宇野健一 (2010) 千葉県港湾部における有機フッ素化合物の実態, 千葉県環境研究センター年報, 8, 193-198.
- 6) 栗原正憲, 吉澤正, 清水明, 宇野健一 (2010) 海水中 PFCs の前処理, 測定条件の検討, 千葉県環境研究センター年報, 8, 185-192.
- 7) 佐々木和明, 嶋弘一, 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 回日本水環境学会シンポジウム講演集 (大阪府), p142.
- 8) Meylan, W. M. and P. H. Howard (1996) Water Solubility Estimation by Base Compound Modification: Current Status. Syracuse Research Corp., Environ. Sci. Center. Prepared for U.S. Environ. Protection Agency: Contract No. 68D20141, Washington, DC.
- 9) 栗原正憲, 吉澤正, 大石修, 藤村葉子, 小島博義 (2011) 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, 千葉県環境研究センター年報, 9, 投稿中.

【論文要旨】

浸出水中の有機フッ素化合物（PFCs）濃度および水処理の実態を把握するために、市町村等が設置した千葉県内の 21 の一般廃棄物最終処分場の浸出水、それを水処理して排出される放流水および活性炭吸着処理原水の中の PFCs の調査を実施した。浸出水中の PFCs 濃度は $26.3 \sim 2,650 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 、幾何平均値 $467 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ であった。いずれの施設の浸出水でもパーフルオロカルボン酸（PFCA）濃度とパーフルオロアルキルスルホン酸（PFAS）濃度を比べると、PFCA 濃度が高かった。PFCs は主に活性炭吸着処理により除去されており、定期的に活性炭を交換している施設では PFOS と PFOA の平均除去率はそれぞれ 87.0%、77.5% であった。活性炭吸着能力の経時的な低下にともない、炭素鎖の短い PFCA から除去率が低下していた施設があった。

キーワード：パーフルオロオクタンスルホン酸；パーフルオロオクタンカルボン酸；排水処理施設；有機フッ素化合物；最終処分場；浸出水