

最終処分場における有機フッ素化合物の同族体毎の挙動

山本 勝也¹ 竹峰 秀祐¹ 松村 千里¹ 英保 次郎¹

¹兵庫県環境研究センター 安全科学科 (〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-27)

Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Final Landfill Site

Katsuya YAMAMOTO¹, Shusuke TAKEMINE¹, Chisato MATSUMURA¹ and Jiro EIHO¹

¹Environmental Safety Division, Hyogo Prefectural Institute of Environmental Sciences,
3-1-27, Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe, Hyogo 654-0037, Japan

本研究では、PFOA、PFOSおよび炭素鎖長の異なる同族体を分析対象として、底質を用いた添加回収試験から分析法を確認し、加えて最終処分場における挙動を把握するため処分場内の埋立廃棄物及び浸出水の調査を行った。

その結果、底質の添加回収率は48%(PFTeDA)～98%、変動係数は3.7%～22%であった。また、処分場内の埋立廃棄物からはすべてのPFCAs(C4～C14)及びPFBS・PFOSが、浸出水からはPFCAs(C4～C9)及びPFBS・PFOSが検出された。廃棄物と浸出水のPFCAs含有割合から、長鎖(C10以上)のPFCAsは処分場内に留まりやすい傾向にあることが示唆される。廃棄物のサロゲートの回収率は、合成ゴムくず類を含まない試料では概ね60%以上と良好な値であったが、合成ゴムくず類を含む試料では40%を下回る化合物もあった。合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。

はじめに

ペルフルオロオクタン酸(PFOA: Perfluoro octanoic acids)とペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS: Perfluorooctane sulfonate)に代表される有機フッ素化合物(PFCs: Perfluorinated organic compounds)は、撥水性、撥油性、界面活性、化学的安定性及び熱安定性など優れた性質を示すことから、様々な用途に広く用いられてきた¹⁾。しかし、PFCsは化学的に安定であるが故に難分解性、高い環境残留性を持ち、世界各地の生物中や、ヒト体内での検出例が報告されている²⁻⁴⁾。また、水や大気といった様々な環境媒体での検出例も報告され⁵⁻⁶⁾、地球規模での環境汚染問題となっている。また、法的な規制に関しては、2009年5月にPFOSとその塩およびペルフルオロオクタ

ンスルホン酸フルオリド(PFOSF)が、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)の新規対象物質リスト(付属書B)に追加され、国際的に製造・使用が制限されることとなった⁷⁾。これを受けて国内でも、2010年4月に化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律)の改正により、PFOSとその塩およびPFOSFが第一種特定化学物質に指定され、製造、輸入及び使用が禁止もしくは制限されることとなった。このような規制の動向を踏まえ、関連業界では、代替物質への転換が進められており、今後はPFOSの製造量・使用量が減少すると見込まれている⁸⁾。

しかし、既に製造されたPFCsを含む製品等は、化学的安定性から高温焼却を除けば分解されずに最終的には廃棄物として最終処分場に集積される。近年の調査結果⁹⁻¹⁰⁾によると、PFCsを含む廃棄物

の水溶出試験により廃棄物中から水中へPFCsの溶出が確認されており、処分場の廃棄物から雨水等を通じて浸出水にPFCsが流出するものと考えられる。また、実際に最終処分場の浸出水から比較的高濃度のPFCsが検出され¹¹⁾、最終処分場の浸出水がPFCsの環境水汚染の一因として疑われている¹²⁾。このように最終処分場の浸出水に関しては徐々に知見が報告されつつあるものの、埋立廃棄物に関する知見は少ない。

そこで本研究では、最終処分場に埋め立てられている様々な廃棄物の混合試料及び浸出水のPFCs調査を行い、廃棄物と浸出水のPFCs含有割合を同族体毎に比較を行った。そして、その結果から最終処分場における挙動について考察した。

方法

1. 分析対象化合物

PFOAを含むペルフルオロカルボン酸類(PFCAs: Perfluorocarboxylic acids)及びPFOSを含むペルフルオロアルキルスルホン酸類(PFASs: Perfluoroalkyl sulfonates)の計15化合物を分析対象とした。分析対象としたPFCsをTable 1に示す。

Table 1 Target compounds

Name	Acronym	Formula
Perfluorobutanoic acid	PFBA	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH
Perfluoropentanoic acid	PFPeA	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH
Perfluoroheptanoic acid	PFHpA	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH
Perfluorooctanoic acid	PFOA	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH
Perfluorononanoic acid	PFNA	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH
Perfluorodecanoic acid	PFDA	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH
Perfluorotridecanoic acid	PFTrDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH
Perfluorotetradecanoic acid	PFTeDA	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH
Perfluorobutane sulfonate	PFBS	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H
Perfluorohexane sulfonate	PFHxS	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H
Perfluorooctane sulfonate	PFOS	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H
Perfluorodecane sulfonate	PFDS	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H

2. 試薬及び標準液

メタノール、アセトニトリルは関東化学製のLC/MS用を用い、精製水は超純水製造装置(ミリポア社製, Simpli Lab)を用いて精製した水(>18MQ-CM)を使用した。固相カートリッジには

presep PFC- (和光社製)を使用した。標準液としてPFCs混合標準液(Wellington社製, PFAC-MXB), サロゲート(内部標準物質)としてPFCs安定同位体混合標準液(Wellington社製, MPFAC-MXA), シリンジスパイクとして¹³C₈PFOA(CIL社製)を使用した。

3. 試料

分析試料は、管理型海面埋立処分場に埋め立てられている廃棄物4地点と浸出水(内水)6地点を試料とした。この処分場に埋め立てられている主要な廃棄物は、燃え殻、汚泥、廃プラスチック類、がれき類、ばいじん等である。また、分析試料とした廃棄物試料の概観をTable 2に示す。

Table 2 Appearance of waste samples

Sample No.	1	2	3	4
constitution	sludge	sand,stone, glass,metal	sand,stone, glass,metal	sand,stone, glass,metal, synthetic rubber
form	paste	solid	solid	solid
color	black	gray	gray	gray

4. 試料の前処理

廃棄物の前処理はYoshidaら¹³⁾の方法を参考にを行った。

廃棄物を約2g分取した後、サロゲートを2ng添加し、抽出溶媒としてメタノールを10ml加え、15分間超音波抽出を行った。その後、3000rpmで10分間遠心分離を行い、上澄み液をガラス製の試験管に移し替え、残渣に更にメタノールを加え、同様の抽出操作を2回繰り返した。得られた抽出液を混合し、窒素吹きつけで約2mL程度まで濃縮し、濃縮液をガラス製のビーカーに移し替え、精製水100mLを加えた。その溶液にギ酸を加えpHを3~4に調整した後、固相カートリッジに通液させた。通液終了後、ビーカー壁面を精製水5mLで洗浄し、洗浄液を固相カートリッジに再度通液させた。そして、0.1%アンモニア/メタノール溶液5mLでビーカーの壁面を洗いこみ、その洗浄液を固相カートリッジからの溶出液として用いた。この溶出液を窒素吹きつけで1mLまで濃縮した後、シリンジスパイクを添加し試料溶液とした。

浸出水の前処理は平成14年化学物質分析法開発調査報告書¹⁴⁾を参考にを行った。

試料10mlを試験管に分取し、サロゲートを2ng

添加した後は、廃棄物と同様に、ギ酸を加え、固相カートリッジに通液させ、0.1%アンモニア/メタノール溶液5mLで溶出し、窒素吹きつけで1mLまで濃縮した後、シリンジスパイクを添加し試料溶液とした。

5. LC/MS/MSの分析条件

分析にはLC/MS/MS(ACQUITY UPLC/Xevo TQ MSシステム)を用いた。分析条件をTable 3に示す。

Table 3 LC/MS/MS conditions

LC conditions		
Instrument	: ACQUITY UPLC(waters)	
Column	: UPLC BEH C18 2.1×50 mm	
Retention gap column	: UPLC BEH C18 2.1×100 mm	
Mobile phase	: A: 2mM Ammonium Acetate aq. B: Acetonitrile	
Gradient	: 0.0 8.0min B: 1 95% 8.0 9.0min B: 95% 9.0 9.1min B: 95 1%	
Flow rate	: 0.3 mL/min	
Column temp.	: 40	
Injection volume	: 5µL	
MS condition		
Instrument	: XEVO TQ MS (waters)	
Ionization mode	: ESI(-)	
Source temp	: 150	
Desolvation temp	: 500	
Capillary voltage	: 0.5 kV	
Cone gas flow	: 50 L/Hr	
Desolvation gas flow	: 1000 L/Hr	
Collision gas flow	: 0.15 mL/Min	
	Quantification ion [m/z]	Confirmation ion [m/z]
PFBA	: 213.05 > 169.00	
PFPeA	: 263.05 > 219.05	
PFHxA	: 313.10 > 269.05	313.10 > 118.95
PFHpA	: 363.15 > 319.10	363.15 > 169.00
PFOA	: 413.10 > 369.10	413.10 > 169.00
PFNA	: 463.05 > 419.10	463.05 > 169.00
PFDA	: 513.05 > 469.10	513.05 > 169.00
PFUnDA	: 563.00 > 519.10	563.00 > 169.00
PFDoDA	: 613.00 > 569.10	613.00 > 169.00
PFTTrDA	: 663.00 > 619.10	663.00 > 169.00
PFTeDA	: 713.00 > 669.10	713.00 > 169.00
MPFBA	: 217.10 > 172.00	
MPFHxA	: 315.10 > 270.10	
MPFOA	: 417.00 > 372.10	
MPFNA	: 468.05 > 423.05	
MPFDA	: 515.05 > 470.05	
MPFUnDA	: 565.05 > 520.10	
MPFDoDA	: 615.00 > 570.10	
¹³ C ₈ PFOA	: 421.10 > 376.15	
PFBS	: 299.10 > 79.90	299.10 > 98.90
PFHxS	: 399.10 > 79.90	399.10 > 98.90
PFOS	: 499.05 > 79.90	499.05 > 98.90
PFDS	: 599.00 > 79.90	599.00 > 98.90
MPFHxS	: 403.05 > 83.90	
MPFOS	: 503.05 > 79.90	
	Internal standard	
	Syringe spike	

6. 添加回収試験

分析法確認のための添加回収試験に用いた底質は、姫路沖の底質を試料とした。また、前処理において底質を約 10g 分取した後 PFCs 混合標準を 5ng 添加し、抽出溶媒量を 30ml とした以外は廃

棄物と同様の前処理方法で試料溶液を調製した。

結果および考察

1. 底質を用いた添加回収試験の結果

添加したPFCsの回収率をFig.1に示す。PFCsの回収率は、添加した底質中のPFCs量からブランク(添加なしの底質)中のPFCs量を引いた量に添加量(5ng)を除することで算出した。なお、試験回数は7回で試験を行った。

長鎖であるPFTrDA, PFTeDA(C13, C14)の回収率は59%, 48%と低い値であったものの、PFCAs(C4 ~ C12)及びPFASsの回収率は75% ~ 98%であり良好な値であった。変動係数(CV値)は3.7% ~ 22%であった。また、サロゲートの回収率は77% ~ 108%であった。長鎖のPFCAsの回収率が低くなった原因としては、試料に吸着し抽出しきれなかったことや、ガラス容器壁面に吸着しロスしたことや、夾雑物によりイオン化抑制の影響が起きたことなどが考えられる。

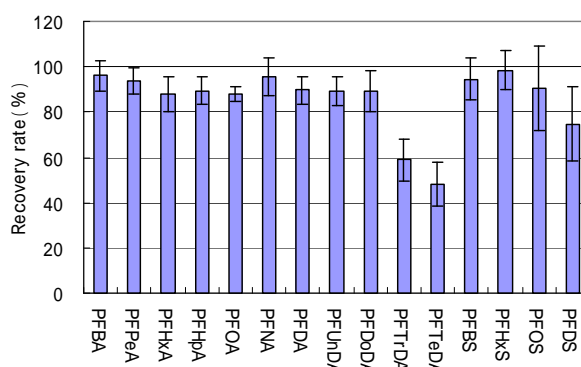


Fig. 1 Recovery rates (n = 7)

2. 最終処分場における調査結果

(1) サロゲートの回収率結果

廃棄物試料のサロゲートの回収率をFig.2に示す。

廃棄物における回収率は、廃棄物試料1が77% ~ 113%, 廃棄物試料2が55% ~ 84%, 廃棄物試料3が56% ~ 79%であり、廃棄物試料1 ~ 3については概ね60%以上の回収率となり良好な値であった。しかし、廃棄物試料4の回収率は32% ~ 79%であり、MPFHxA(C6), MPFOA(C8), MPFNA(C9), MPFDoDA(C12)の回収率が40%を下回る値とな

った。また、浸出水におけるサロゲートの回収率は63%~87%と良好な値であった。

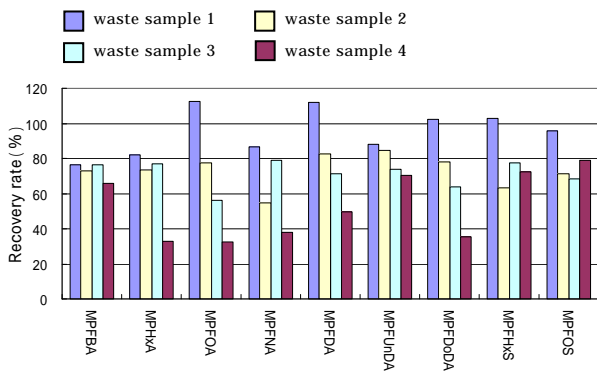


Fig.2 Recovery rates of internal standard

(2) PFCs分析結果と処分場内の挙動

本調査において、廃棄物からは PFBA(C4) ~ PFTeDA(C14)のすべての PFCAs 及び PFBS(C4), PFOS(C8)が検出され、浸出水からは PFBA(C4) ~ PFNA(C9) の PFCAs 及び PFBS(C4), PFOS(C8)が検出された。PFCAs の方が PFASs よりも検出された割合が高く、廃棄物及び浸出水ともに主要な化合物は PFOA であったことから、Fig.3には廃棄物及び浸出水のPFCAsの含有割合を示す。なお、廃棄物試料 4 の結果については、サロゲートの回収率が低い化合物もあったことから、参考値として示す。

Fig.3から廃棄物と浸出水とではPFCAsの含有割合に顕著な違いがあった。廃棄物は C9 ~ C14 の長鎖の PFCAs が 31%以上の割合を占めているのに対し、浸出水は C9 ~ C14 の PFCAs がほとんど検出されず C4 ~ C9までの PFCAs でほぼ 100%の割合となっていた。この割合の違いは化合物の

物性の違いによるものと考えられる。PFCAs は親水基としてカルボキシル基を、疎水基としてペルフルオロアルキル基を持ち、同族体毎にペルフルオロアルキル基の鎖長が異なることから、炭素鎖の長い PFCAs になるほど疎水性が強くなる (Table 4)¹⁵⁾。そして、疎水性が強くなるほど、粒子に吸着しやすくなり、廃棄物中に存在しやすくなると推測される。従って、今回対象とした最終処分場では、PFDA(C10)以上の長鎖の PFCAs は粒子に吸着し、処分場内に留まりやすい傾向にあることが示唆される。今後は、廃棄物から浸出水への PFCs 溶出挙動に関する知見を得るため、溶出試験を試みる。

Table 4 Octanol-water partition coefficients (K_{ow})

Acronym	log K _{ow}	Acronym	log K _{ow}
PFHxA (C6)	3.26	PFDA (C10)	5.30
PFHpA (C7)	3.82	PFUnDA (C11)	5.76
PFOA (C8)	4.30	PFDoDA (C12)	6.41
PFNA (C9)	4.84		

ref¹⁵⁾

3. 廃棄物試料におけるイオン化抑制の影響

-2.1でサロゲート回収率の低かった廃棄物試料4と他の試料との異なる点は、Table 2の概観から、廃棄物試料4には合成ゴムくず類が混在していたことが挙げられる。この合成ゴムくず類に含まれる夾雑物の影響により目的化合物のイオン化が抑制¹⁶⁾され、回収率が低下した可能性が考えられる。そこで、イオン化抑制の影響の確認実験を行った。

分析試料は、本処分場に埋め立てられている廃

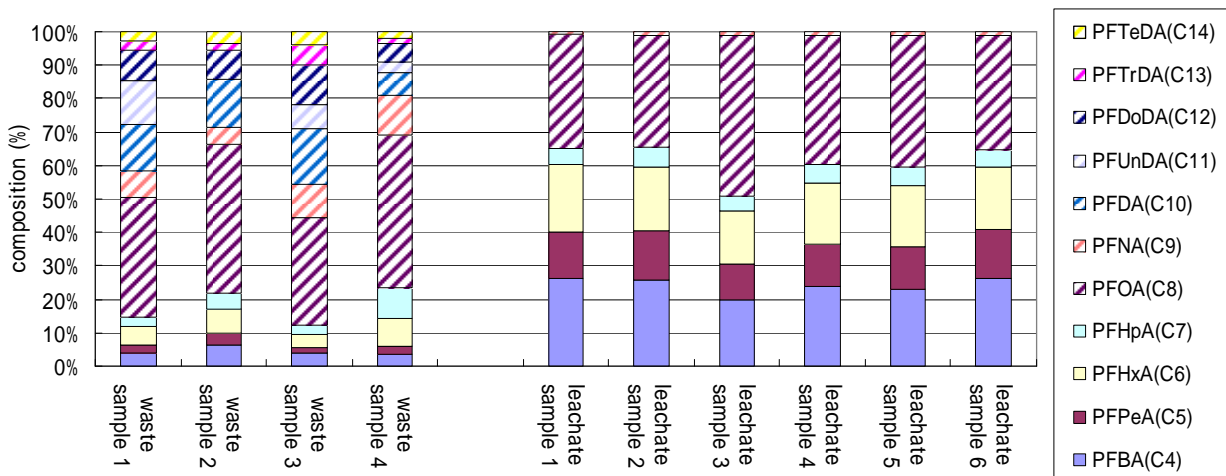


Fig.3 Composition of PFCAs in waste and leachate samples

棄物のうち、合成ゴムくず類(廃自動車のシュレッダーダスト)を試料とした。また、分析方法は-4.と同様の前処理を行い分析を行った後の試料溶液にPFCs混合標準を20ng添加し再度分析を行った。そして、夾雑物を含む試料溶液中に添加したPFCs混合標準のピーク強度(添加前後のピーク強度の差)とPFCs標準液のピーク強度を比較することでイオン化抑制の影響を確認した。なお、実験回数は4回で実験を行った。

PFCs標準液のピーク強度を100%とし、PFCs標準液のピーク強度に対する試料に添加したPFCsのピーク強度の強度比をFig.4に示す。添加したPFCsの強度比は45～87%であった。特に、PFPeA～PFOA(C5～C8)、PFDA(C10)、PFDoDA(C12)、PFTeDa(C14)のPFCAsの強度比は60%以下と低い値となっていた。従って、合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。今後は、夾雑物を除去するため、洗浄操作を加えるなど前処理方法のさらなる検討が必要と考えられる。

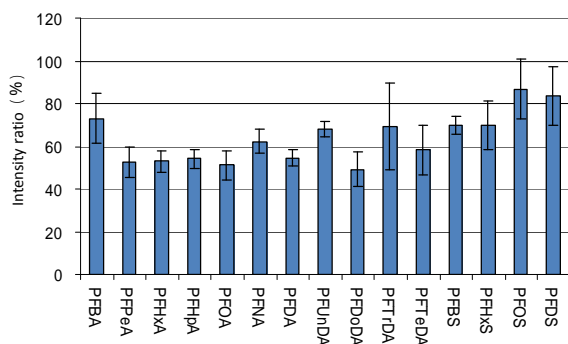


Fig.4 Intensity ratios of synthetic rubber samples (n= 4)

結 論

底質を用いたPFCs添加回収試験において概ね50%以上の回収率であった分析法を用いて、最終処分場に埋め立てられている様々な廃棄物の混合試料及び浸出水のPFCs調査を行った結果は以下のとおりであった。

・最終処分場の埋立廃棄物と浸出水のPFCAs含有割合を同族体毎に比較することにより、長鎖(C10以上)のPFCAsは処分場内に留まりやすい傾向に

あることが示唆される。

・合成ゴムくず類を含まない試料のサロゲートの回収率は、概ね60%以上と良好な値であったが、合成ゴムくず類を含む試料ではMPFHxA、MPFOA、MPFNA、MPFDoDAの回収率が40%を下回った。

・合成ゴムくず類においてはイオン化抑制の影響が確認され、回収率低下の一因となっていると考えられる。

謝 辞

この研究の一部は、平成 23 年度「環境研究総合推進費補助金」(K2343)によって実施しました。深く感謝いたします。

文 献

- 1) Prevedouros, K. Cousins, I. T. Buck, R. C. and Korzeniowski, S. H. : Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environmental Science Technology*, **40**, 32-44. (2006)
- 2) Giessy, J.P. and Kannan, K. : Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environmental Science Technology*, **35**, 1339-1342(2001)
- 3) Martin, J.W. Smithwick, M.M. Braune, B.M. Hoekstra, P.F. MUIR, D.C.G. and Mabury, S.A. : Identification of Long-Chain Perfluorinated Acids in Biota from the Canadian Arctic, *Environmental Science Technology*, **38**, 373-380 (2004)
- 4) Kannan, K. Corsolini, S. Falandysz, J. Fillmann, G. Kumar, K.S. Loganathan, B.G. Mohd, M.A. Olivero, J. Wouwe, N.V. Yang, J.H. and Aldous, K.M. : Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals in Human Blood from Several Countries, *Environmental Science Technology*, **38**, 4489-4495(2004)
- 5) Suja, F. Pramanik, B.K. and Zain, S.M. : Contamination, bioaccumulation and toxic effects of perfluorinated chemicals (PFCs) in the water environment, a review paper, *Water Science Technology*, **60**, 6, p1533-44 (2009)
- 6) Dreyer, A. Weinberg, I. Temme, C. and Ebinghaus, R. : Polyfluorinated Compounds in the

Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans : Evidence for a Global Distribution, *Environmental Science Technology*, **43**, 6507-6514 (2009)

7) 環境省：報道発表資料，POPs条約第4回締約国会議（COP4）の結果について，<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11117>(2009)

8) 環境省：報道発表資料，残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の附属書改正に係る化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律に基づく追加措置について（二次答申）」等について，<http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=11431>(2009)

9) 吉田ら：第19回環境化学討論会講演要旨集，P. 506-507(2010)名古屋

10) 栗原ら：第20回環境化学討論会講演要旨集，P. 602-603(2011)熊本

11) Busch, J. Ahrens, L. Sturm, R. and Ebinghaus, R. : Polyfluoroalkyl compounds in landfill leachates, *Environmental Pollution*, **158**, 1467-1471(2010)

12) 佐々木ら：第11回日本水環境学会シンポジウム講演要旨集，P. 142(2008)吹田

13) Yoshida, M. Takemine, S. Matsumura, C. Nakano, T. Takata, M. Tokai, A. and Morioka, T. : Analysis method of perfluorinated compounds (PFCs) in waste samples by LC/MS/MS, *Organohalogen Compounds*, **72**, 1804-1807(2010)

14) 環境省，化学物質と環境：平成14年度化学物質分析法開発調査報告書，P. 1-11(2005)

15) Arp, H.P.H. Niederer, C. and Goss, K.C. : Predicting the partitioning behavior of various highly fluorinated compounds, *Environmental Science Technology*, **40**, 7298-7304 (2006)

16) 中村洋：液クロを上手につかうコツ，P. 11，丸善株式会社，東京(2004)

the recovery rates of target compounds in sediment samples were 48-98% and the coefficients of variation were 3.7-22%. While the recovery rates of internal standard in waste samples without synthetic rubbers were more than 60%, the recovery rates in waste samples including synthetic rubbers were less than 40%. It was confirmed that matrix components in synthetic rubber samples caused ion suppression of target compounds. Additionally, to compare the composition of PFCAs in waste samples with leachate samples, it is suggested that long-chain PFCAs(over C10) remain in the final landfill site.

Abstract

In this study, perfluorinated organic compounds (PFCs) in waste samples and leachate samples were analyzed to study their behavior in a final landfill site. Target compounds were PFOA, PFOS and homologues different from chain length. As a results,