

(S2-14) 高濃度 PFAS 汚染地下水処理への粉末吸着剤の適用に関する基礎検討

○中島 誠¹・今井由香里¹・佐藤徹朗¹・西村 聡²・木滝悠介²・角田真之²¹国際航業株式会社・²株式会社流機エンジニアリング

1. はじめに

近年、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）やペルフルオロオクタン酸（PFOA）をはじめとするペル／ポリフルオロアルキル化合物（PFAS）による水道水や水環境の汚染が世界的に大きな社会問題となっており、わが国でも PFOS や PFOA による水道原水や水道水の汚染および公共用水域（地表水）や地下水の汚染の顕在化が問題となっている。2022 年度（令和 4 年度）に都道府県が実施した公共用水域・地下水の常時監視結果では、公共用水域で 876 地点中 37 地点（4.2%）から、地下水で 382 地点中 74 地点（19.4%）から、水質環境基準および地下水環境基準の要監視項目である「PFOS 及び PFOA」が指針値（暫定）である 0.00005 mg/L 以下（=50 ng/L 以下）を超えて検出されており、他の PFAS も同時に検出された個別事例も報告されている。

このような地表水や地下水の PFAS 汚染による被害をなくすためには、市中に存在している PFAS の環境中への新たな供給を防止するとともに、既に環境中に供給されて土壌・地下水中に蓄積されている PFAS への対応が重要となる。PFOS や PFOA による土壌・地下水汚染では、汚染原因となった泡消火薬剤中の成分として存在している、あるいは PFOS や PFOA の代替物質として使用されていた、それらより短鎖の PFAS も高濃度で一緒に存在している状況が想定されるため、そのような状況においても有効な土壌・地下水汚染対策の方法や技術を整備していくことが重要であると考えられる。

著者らは、PFOA や PFOS を中心とした PFAS による土壌・地下水汚染サイトにおける汚染源浄化および地下水汚染の拡散防止に地下水揚水処理を適用することを想定し、揚水した高濃度の PFAS 汚染地下水を粉末活性炭添着プリーツフィルターに連続通水し PFAS を吸着除去する水処理方法・装置の適用性について、PFOA、PFOS、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の単独／混合模擬汚染水や、さらに 1H,1H,2H,2H-ペルフルオロオクタンスルホン酸（6:2 FTS）を加えた混合模擬汚染水を用いた室内実験により検討を進めてきた^{1)~6)}。

本研究では、炭素数（C）4、C6、C8 のポリフルオロアルキルカルボン酸（PFCA、構造式： $C_{n-1}F_{2n-1}COOH$ ）およびポリフルオロアルキルスルホン酸（PFSA、構造式： $C_nF_{2n+1}SO_3H$ ）が汚染源の地下水に高濃度で溶解した状態を想定し、これら 6 種の PFAS による混合模擬汚染水の処理を行う場合に使用する粉末吸着剤の複数の候補について、平衡状態における各 PFAS の吸着除去特性を把握するための室内試験を実施し、高濃度で複数の PFAS が存在している場合の各粉末吸着剤の汚染地下水処理への適用性について基礎検討を行った。

2. 試験方法

2.1 粉末吸着剤

本研究では、粉末吸着剤として、粉末活性炭 3 種（AC1、AC2H、AC2W）および粉末 β -シクロデキストリンポリマー吸着剤（ β -CDP）の 4 種類を用いた。AC1 はヤシ殻系粉末活性炭であり、既往研究^{1)~6)}において石炭系粉末活性炭より PFAS 吸着特性に優れていることを確認し、使用してきた製品である。AC2H および AC2W は同じ原料から製造された瀝青炭系粉末活性炭で、粒度に違いがある。 β -CDP は、正の表面電荷を付与した架橋剤を含む β -シクロデキストリンポリマーを細粒化したものであり、疎水性内部空洞（0.78 nm）による PFAS の疎水性尾部（CF 鎖部分）とのホスト-ゲスト複合体形成と表面での静電吸着により PFAS を除去するものである^{7)~9)}。1 g の β -CDP には吸着の活性部位として約 3×10^{20} 個の疎水性内部空洞（シクロデキストリンカップ）が含まれているとのことであり、分子量が 150~1,000 ダルトン（Da）（=150~1,000 g/mol）と大きい化合物を選択的に取り込むことが可能とされている⁹⁾。

これらの粉末吸着剤についてレーザー回折散乱法により測定した粒子径分布を図 1 および表 1 に、窒素吸着法により測定した比表面積、全細孔容積、細孔径分布を表 1 および図 2 に示す。AC1 は AC2H や AC2W に比べて粒子径や比表面積が大きく、全細孔容積が小さい、ウルトラミクロ孔（<0.7 nm）が多くスーパーミクロ孔

Basic study on the application of powder adsorbents to the treatment of groundwater highly concentrated by PFAS

Makoto Nakashima¹, Yukari Imai¹, Tetsuro Sato¹, Satoshi Nishimura², Yusuke Kitaki² and Masayuki Kakuta²

(¹Kokusai Kogyo Co., Ltd., ²Ryuki Engineering Inc.)

連絡先：〒169-0074 東京都新宿区北新宿 2-21-1 新宿フロントタワー 14F 国際航業（株） 中島 誠
TEL 03-6327-1988 FAX 03-5656-8694 E-mail makoto_nakashima@kk-grp.jp

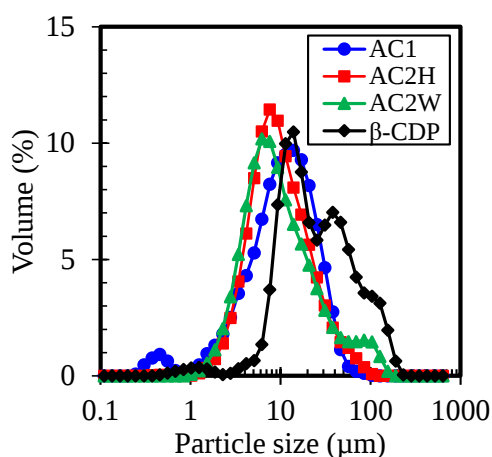


図1 粉末吸着剤の粒子径分布

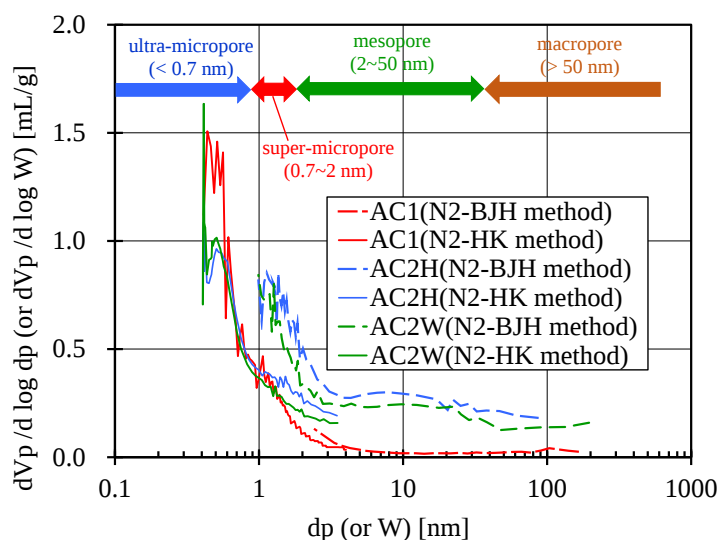


図2 粉末吸着剤の細孔径分布

(0.7~2 nm) やメソ孔 (2~50 nm) が少ないという特徴を有している。また、AC2H と AC2W を比較すると、AC2Wの方が粒子径や全細孔容積が小さく、比表面積の差は小さいという特徴を有している。

2.2 模擬汚染水の作成

本研究では、6種類のPFASをそれぞれの濃度が100 μg/Lとなるよう井戸水（地下水）に添加し、混合した模擬汚染水を試験溶液として使用した。添加したPFASはC4、C6、C8のPFCA（ペルフルオロブタン酸（PFBA）、ペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）、PFOA）およびPFSA（ペルフルオロブタンスルホン酸（PFBS）、PFHxS、PFOS）の6物質で、各PFASの標準試薬（粉末）をそれぞれメタノールに溶解させた後、井戸水を用いて各PFASの濃度が100 μg/Lとなるように希釈・混合し、模擬汚染水を作成した。各試験では、この模擬汚染水を試験直前に塩酸と水酸化カリウムを用いてpH 7.0に調整し、使用した。模擬汚染水のメタノール濃度は0.07%（v/v）である。

模擬汚染水の作成に用いた井戸水（地下水）の水質は、pH 7.2（24℃）、電気伝導率（EC）18 mS/m、溶存酸素量（DO）1.1 mg/L、酸化還元電位（ORP）440 mV（25℃）、有機体炭素（TOC）2.2 mg/L、無機体炭素（IC）20 mg/L、フミン酸 0.25 mg/L 未満、SS 0.1 mg/L 未満、全鉄 0.12 mg/L、溶解性鉄 0.06 mg/L、マンガン 0.14 mg/L、溶解性マンガン 0.14 mg/L、亜鉛 0.03 mg/L、溶存及びコロイド状シリカ 51 mg/Lで、6種類のPFASはいずれも不検出（5 ng/L 未満）、地下水環境基準項目は砒素のみが0.002 mg/L 検出され、他の27項目は不検出であった。また、主要イオンの測定結果により作成したヘキサダイアグラムは図3に示すとおりであり、浅層地下水によくみられる重炭酸カルシウム型の地下水である。

2.3 平衡時間確認試験

吸着特性試験（バッチ試験）に先立ち、吸着平衡状態とするためのフラスコの振とう時間を設定するため、各粉末吸着剤を最小添加量（1 mg）で添加したときの振とう時間と模擬汚染水の各PFAS濃度の関係を平衡時間確認試験により把握した。平衡時間確認試験の試験方法は、吸着特性試験の方法と基本的に同じであり、300 mL フラスコに粉末吸着剤を所定量（1 mg）秤量し、pH 7.0に調整した模擬汚染水を200 mL入れた後、25℃の

表1 粉末吸着剤の粒子径、比表面積、全細孔容積

粉末吸着剤	メディアン径 (中央径) (μm)	モード径 (最頻径) (μm)	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (cm ³ /g)
AC1	11	13	1,200	0.52
AC2H	9.1	7.5	990	0.77
AC2W	8.5	6.1	960	0.68
β-CDP	20*	14*	—	—

* β-CDP は水で膨張させた後の状態。

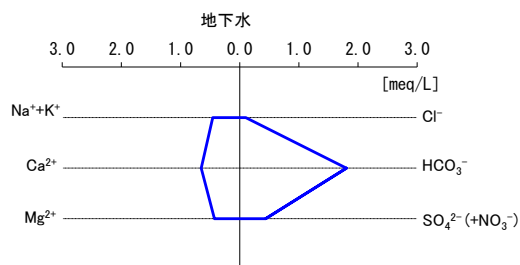


図3 井戸水（地下水）のヘキサダイアグラム

恒温条件において 200 rpm で所定の時間だけ連続振とうし、振とう終了後の試験水の各 PFAS 濃度を液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) で測定した。

平衡時間確認試験に用いた粉末吸着剤は AC1、AC2H、AC2W、 β -CDP の 4 種類であり、AC2H と AC2W については、平衡時間確認試験の結果をもとに、一方を吸着特性試験用の瀝青炭系粉末吸着剤として選定した。

2.4 吸着特性試験

吸着特性試験は、AC2H と AC2W のいずれか、および AC1、 β -CDP の 3 種類の粉末吸着剤を用いて、ケース A とケース B の 2 種類行った。ケース A (基本ケース) では、300 mL フラスコに粉末吸着剤を 5 水準 (1、5、10、15、20 mg) で秤量し、pH 7.0 に調整した模擬汚染水を 200 mL 入れた後、25℃の恒温条件において 200 rpm で一定時間連続振とうし、振とう終了後の試験水の各 PFAS の濃度を LC/MS で測定した。ケース B (フミン酸添加) では、ケース A の試験方法に対して、模擬汚染水に有機物 (フミン酸) を TOC 換算で 15 mg/L 分添加したものを 200 mL 添加する形に変更した。ケース A では試験開始前および連続振とう後の模擬汚染水の pH、水温、TOC、IC も測定し、ケース B ではそれらに加えてフミン酸の測定も行った。

3. 試験結果

3.1 平衡時間確認試験結果

図 4 に、平衡時間確認試験で把握された各粉末吸着剤における各 PFAS 残留率の経時変化を示す。粉末吸着剤の最小添加量 (1 mg) でも振とう時間 120 時間で各 PFAS の濃度や残留率がかなり安定してきたことから、吸着特性試験における平衡時間 (振とう時間) を 120 時間に設定した。

試験水中の各 PFAS の残留率をみると、粉末活性炭 (AC1、AC2H、AC2W) では、PFBA、PFHxA、PFBS の残留率の変化がほぼ重なり、PFHxS と PFOA の除去率の変化がほぼ重なっている。また、各 PFAS の残留率は AC2W で最も低く、PFOS、PFOA および PFHxS では AC2H も AC2W と同程度、PFHxA では AC1 も AC2W と同程度であった。 β -CDP については、吸着平衡に達するまでの時間はいずれの PFAS においても 15 時間と粉末活性炭よりも短い傾向にあり、平常状態での残留率はいずれの PFAS においても最も高かった。

瀝青炭系粉末活性炭については、粒子径の小さい AC2W の方が AC2H よりも各 PFAS の残留率が低く、吸着除去性能が高いことが確認されたため、吸着特性試験には AC2W を用いることとした。

3.2 吸着特性試験結果

平衡時間確認試験の結果をもとに、3 種類の粉末吸着剤 (AC1、AC2W、 β -CDP) を対象として、フラスコの振とう時間 (平衡時間) を 120 時間としたかたちで吸着特性試験を行った。

ケース A の吸着特性試験で把握された各粉末吸着剤 (AC1、AC2W、 β -CDP) の添加量と各 PFAS の残留率

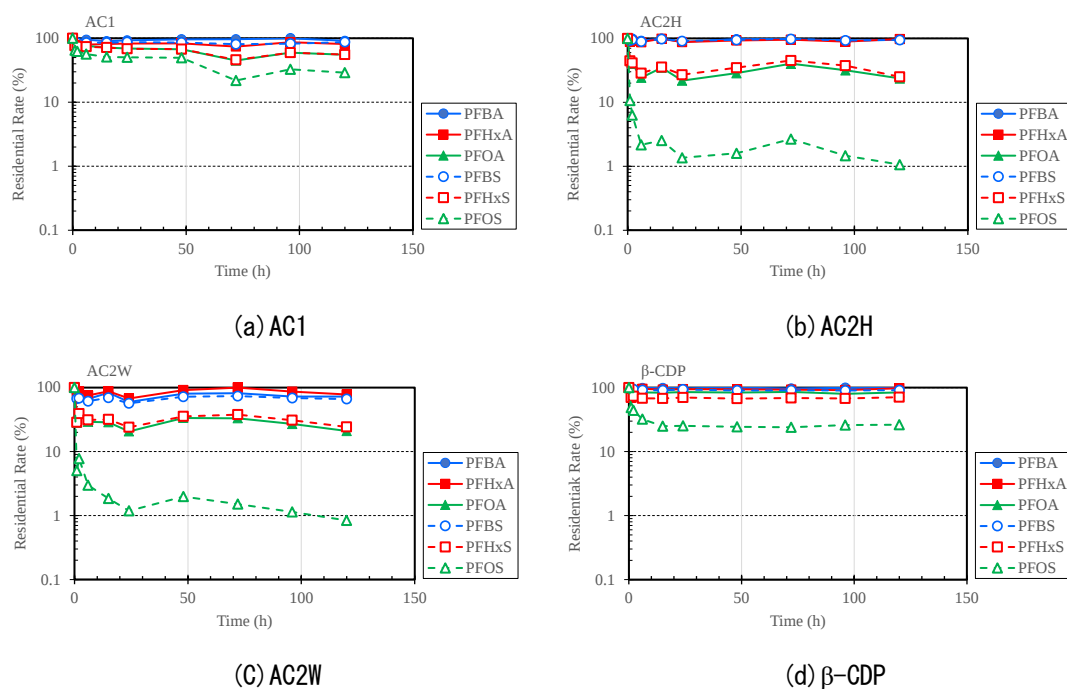


図 4 平衡時間確認試験における各 PFAS の残留率の経時変化

の関係を図5に示し、ケースBの吸着特性試験で把握された各粉末吸着剤の添加量と各PFASの残留率の関係を図6に示す。ケースAでは、AC1のPFAS、AC2WのPFHxSおよびPFOAにおいて、添加量が多くなると残留率が高くなる（除去率が低くなる）という傾向が一部で確認されたが、これらはいずれも残留率が0.02%と低い（除去率が99.98%以上と高い）状態で確認された事象であることから、試験誤差である可能性が高い。

3.2.1 PFAS間の競争吸着の影響

ケースAおよびケースBにおける各粉末吸着剤の添加量と各PFAS残留率の関係から、粉末吸着剤の種類によって各PFASの競争吸着の状況（各PFASの残留率の大きさの相対的な関係）が違っていることが把握された。例えば、ケースAにおいて、AC1と β -CDPではPFOSの残留率がPFOAやPFHxSより低くなっているが、AC2Wの添加量5~20mgのときはPFOAとPFHxSの残留率がPFOSより低くなっている。また、 β -CDPではPFHxSの残留率がPFOAより低くなっているが、AC1とAC2WではPFOAとPFHxSの残留率がほぼ等しくなっている。これらのことは、粉末吸着剤の種類によりPFAS間の競争吸着の状況に違いが生じることを表している。なお、すべての吸着特性試験の結果に共通して、PFOS、PFOA、PFHxSの残留率は常にPFHxA、PFBS、PFBAの残留率より低い値となった。

粉末吸着剤の添加量と各PFASの残留率の関係では、粉末吸着剤の添加量の違いにより各PFASの残留率の相対的な関係（順位）が大きく逆転する状況は確認されなかった。また、優先的に吸着されやすいPFASの残留率の低下がかなり進んだときに、PFBAのように吸着されにくいPFASの吸着に粉末吸着剤が機能し始めていると思われる。

3.2.2 有機物の存在による吸着阻害

ケースAとケースBの吸着特性試験結果を比較することにより、TOC換算で15mg/Lとなるフミン酸が模擬汚染水中に共存していることによるPFASの吸着への影響を把握した。

それに対して、添加量が10~20mgに増えてくると、PFOS、PFOA、PFHxSの除去がかなり進んでいるため、粉末吸着剤がPFHxA、PFBS、PFBAに対して機能するようになり、これらの残留率の低下が進むようになるという状況が確認できる。AC1およびAC2Wについては、さらに添加量を増やすことで各PFASの残留率の低下が進む可能性が高いと考えられる。一方、 β -CDPについては、添加量10mg/L以上になると各PFASの残留率がほぼ一定になっており、さらに添加量を増やしたとしても残留率がさらに大きく低下することは期待できない可能性が考えられる。

図5と図6の比較により、粉末吸着剤の種類に関わらず、いずれの添加量においてもフミン酸との競争吸着の影響により各PFASの残留率が高く（除去率が低く）なっていることがわかる。粉末吸着剤の添加量との関

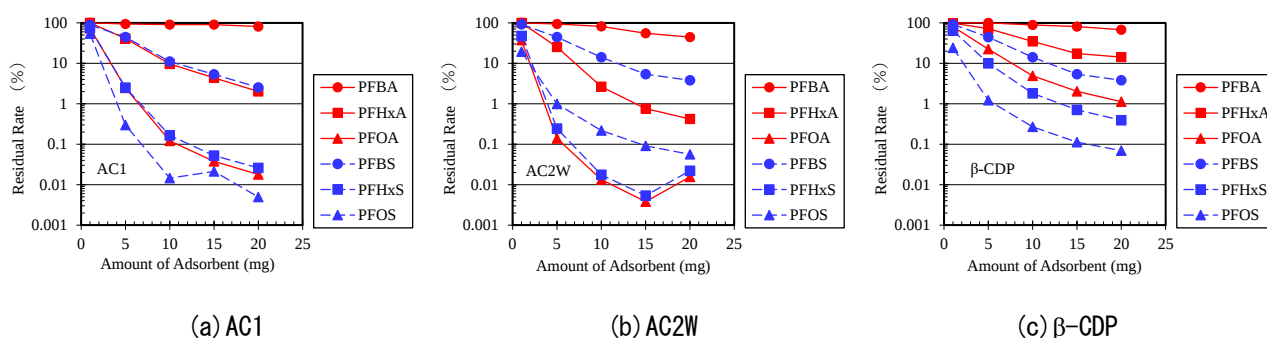


図5 吸着特性試験における粉末吸着剤添加量と各PFAS残留率（ケースA（フミン酸添加なし））

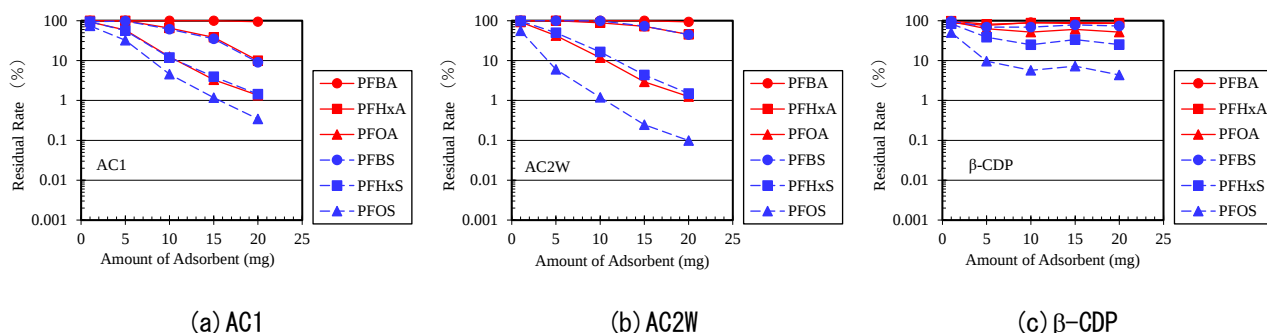


図6 吸着特性試験における粉末吸着剤添加量と各PFAS残留率（ケースB（フミン酸添加なし））

係では、添加量が 1 mg や 5 mg と少ない状態では、ケース A で PFOS、PFOA、PFHxS の残留率が大きく低下しているのに対して、ケース B ではこれらの PFAS の残留率はあまり低下しておらず、フミン酸との競争吸着の影響が大きく出ていると考えられる。添加量が 10~20 mg と多くなると、PFOS、PFOA、PFHxS の除去がかなり進んだ状態となるため、粉末吸着剤が PFHxA、PFBS、PFBA の除去に機能するようになり、これらの残留率の低下も進むという状況が確認できる。AC1 および AC2W については、さらに添加量が増えることで各 PFAS の残留率がさらに低下する可能性が高いと考えられる。一方、 β -CDP については、添加量が 10 mg 以上になると各 PFAS の残留率がほぼ一定となっており、添加量をさらに増やしたとしても残留率はあまり低下しない可能性がある。

図 7 は、各粉末吸着剤を 20 mg 添加したときのケース 1 に対するケース 2 の各 PFAS の除去率の比、すなわちフミン酸との競争吸着による各 PFAS の除去率の低下の割合を示している。PFOS、PFOA、PFHxS においては AC1、AC2W とともに除去率がほとんど低下しておらず、それらより短鎖の PFAS において AC2W の方が AC1 よりも除去率が大きく低下し、フミン酸との競争吸着の影響が大きくなっていることがわかる。また、 β -CDP については、PFOS 以外の PFAS の除去率の低下が AC1 や AC2W よりも大きくなっており、フミン酸との競争吸着の影響が大きいことがわかる。

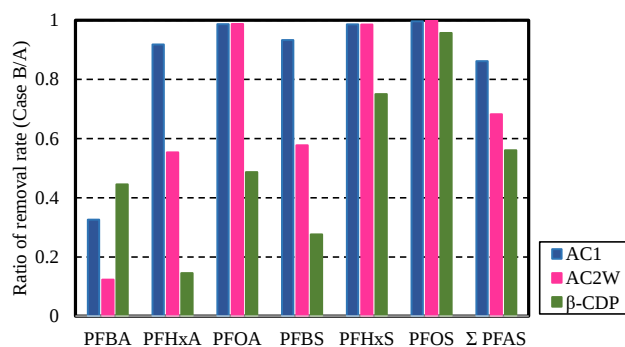


図 7 粉末吸着剤添加量 20 mg のときの各 PFAS および PFAS 全体の除去率の比 (ケース B/ケース A)

4. 考察

PFAS の土壌や粒状活性炭への収着特性について、近年、数多く研究が行われており、分子量が 350 以上の長鎖のアニオン性 PFAS (本研究の試験対象では PFHxS、PFOA、PFOS が該当) では分子量と土壌-水分配係数 ($\log K_d$) が一次相関関係にあるという報告¹⁰⁾や、長鎖アニオン性 PFAS では分子体積と有機炭素-水分配係数 ($\log K_{oc}$) が一次相関関係にあるという報告¹¹⁾がなされている。また、粒状活性炭への収着についても、PFAS の分子量とフロイントリッヒ吸着等温線におけるパラメーター K_F の関係などが示されている¹²⁾。

そこで、参考として、吸着特性試験 (ケース A) の結果をもとに 6 種類の PFAS の分子量と除去率の関係、分子体積と除去率の関係を図に整理した (図 8、図 9)。図中の直線は指数近似曲線である。粉末吸着剤の種類によって各 PFAS

の競争吸着の状況 (各 PFAS の除去率の大きさの相対的な関係) が違っていているという結果であったこともあり、必ずしも良い相関が得られているわけではないが、他の PFAS の除去率を大まかに予想する際などに参考にすることができると考えられる。

粒状活性炭への PFAS の収着については、PFAS の分子量だけでなく、密度や溶解度も用

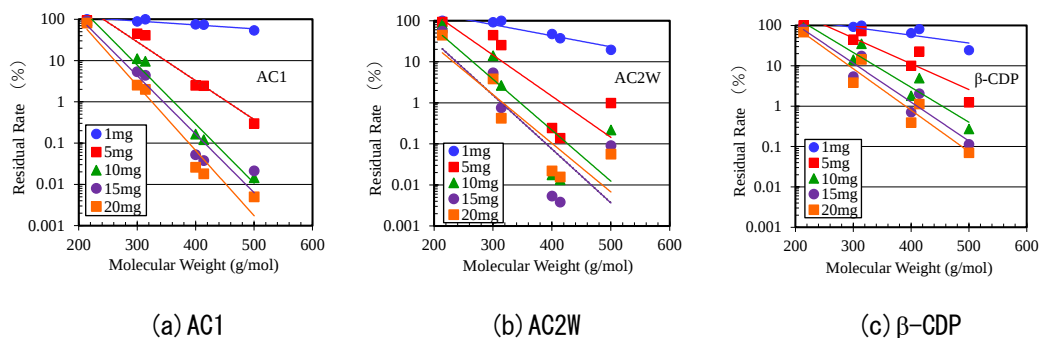


図 8 各粉末吸着剤についての添加量ごとの PFAS の分子量と残留率の関係 (ケース A)

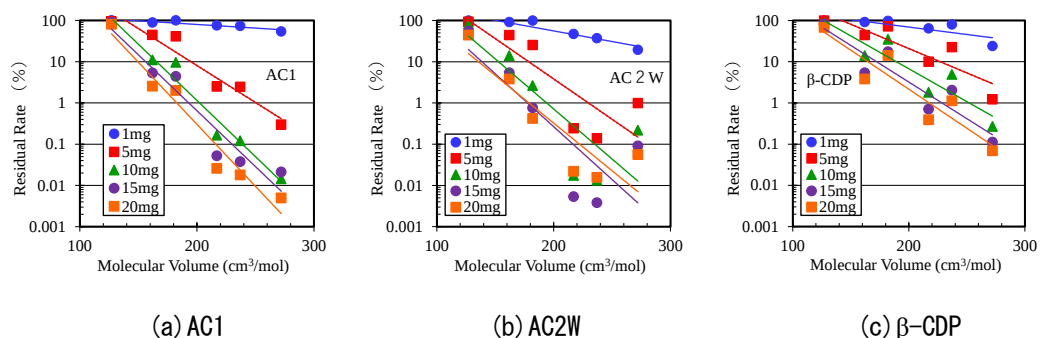


図 9 各粉末吸着剤についての添加量ごとの PFAS の分子体積と残留率の関係 (ケース A)

いて、市販されている 428 種類の PFAS のフロイントリッヒ吸着等温線におけるパラメーター K_F を理論的に予測することも行われており¹²⁾、今後の研究動向に注目していく必要がある。

5. おわりに

現在、わが国では、水道水における「PFOS 及び PFOA」の水質管理目標設定項目から水質基準項目への格上げおよび暫定目標値 50 ng/L 以下の基準値への移行（2026 年 4 月 1 日施行）、PFHxS の要監視項目への位置付けの維持、および PFBS、PFHxS、PFBA、PFPeA、PFHxA、PFNA、HFPO-DA（Gen X）の 8 物質の PFAS 群としての要監視項目への追加、ならびに水環境における水質環境基準および地下水環境基準の要監視項目「PFOS 及び PFOA」の指針値（暫定）50 ng/L 以下の指針値への変更という方向で検討が進められており、PFOS と PFOA を中心に PFHxS や PFAS 群も含めた土壌・地下水位汚染への対応が求められるようになってくると予想される。

本研究では、PFOS や PFOA による土壌・地下水汚染サイトでの地下水揚水処理による汚染源対策を想定し、PFOS や PFOA とともに PFBA、PFHxA、PFBS、PFHxS が高濃度で存在している地下水を対象に、有機物との競争吸着による影響を含めて、複数の粉末吸着剤によるこれらの PFAS の吸着除去特性を把握するための基礎検討を行った。前報¹³⁾および本報で報告した試験結果は、pH 7.0、水温 25℃の条件で統一して行った試験の結果である。実際の土壌・地下水汚染サイトへの適用を考えると、共存する PFAS の種類や濃度、地下水の pH や水温の状態とその変化など、粉末吸着剤の適用性に影響を及ぼす可能性のある要素は数多く存在している。現在、pH の影響を確認するための試験を進めており、水温の違い、単独汚染の場合との違いについても試験の実施を計画している。また、粉末吸着剤をフィルターに添着した状態で PFAS 汚染地下水を連続通水させたときの性能などに関する知見の蓄積も図り、適用性の把握や課題の把握・解決を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 中島 誠ほか (2022) : 粉末活性炭添着プリーツフィルターを用いた PFOA/PFOS 汚染地下水処理に関する検討, 第 27 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 103-108.
- 2) 中島 誠ほか (2022) : 粉末活性炭添着フィルター水処理装置の PFAS 汚染地下水浄化への適用性に関する基礎検討, 日本地下水学会 2022 年秋季講演会講演要旨, 78-83.
- 3) 中島 誠ほか (2023) : 粉末活性炭添着プリーツフィルターによる PFOA/PFOS/PFHxS 汚染地下水処理に関する基礎検討, 第 28 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 176-181.
- 4) 中島 誠ほか (2023) : 粉末活性炭添着フィルター水処理装置の PFAS 汚染地下水浄化への適用性に関する基礎検討 (その 2) , 日本地下水学会 2023 年秋季講演会講演予稿, 112-117.
- 5) 中島 誠ほか (2023) : PFAS 汚染地下水の揚水処理対策への粉末活性炭添着フィルターの適用に関する基礎検討, 第 26 回日本水環境学会シンポジウム, 141-142.
- 6) 中島 誠ほか (2024) : 粉末活性炭添着プリーツフィルターによる高濃度 PFAS 汚染地下水処理に関する検討, 第 29 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 70-75.
- 7) Ching,C. et al, (2020) : β -cyclodextrin polymers with ,different cross-linkers and ion-exchange resins exhibit variable adsorption of anionic, zwitterionic, and nonionic PFASs, Environ. Sci. Technol., 54(19), 12693-12702.
- 8) Wang,R. et al. (2020) : Evaluating the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from contaminated groundwater with different adsorbents using a suspect screening approach, Environ. Sci. Technol. Lett. 7(12), 954-960.
- 9) Ling,Y. et al. (2021) : Novel cyclodextrin polymer adsorbents for PFAS removal. Kempistry,D.M. Racz,L. (Eds.) “Foever Chemicals: Environmental, Economic, and Social Equity Concerns with PFAS in the Environment”, CRC Press, 291-313.
- 10) Ngyuyen,T.M.H. et al. (2020) : Influences of chemical properties, soil properties, and solution pH on soil-water partitioning coefficients of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs), Environ. Sci. Technol., 54(24), 15883-15892.
- 11) Brusseau,M.L. (2023) : Differential sorption of short-chain versus long-chain anionic per-and poly-fluoroalkyl substances by soils, Environments, 10(10), 175, 13p.
- 12) Burkhardt,J.B. et al. (2023) : Polanyi adsorption potential theory for estimating PFAS treatment with granular activated carbon, Journal of Water Process Engineering, 53, 103691,10p.
- 13) 中島 誠ほか (2025) : 高濃度 PFAS 汚染地下水の揚水処理対策への複数の粉末吸着剤の適用性に関する基礎検討, 第 59 回日本水環境学会年会講演集, (投稿中).