

## (S3-14) PFAS による土壌・地下水汚染に対する原位置浄化対策 ～熱活性過硫酸およびアルカリ注水・揚水～ その2

○佐藤徹朗<sup>1</sup>・今井由香里<sup>1</sup>・瀬野光太<sup>1</sup>・中島誠<sup>1</sup>

<sup>1</sup>国際航業株式会社

### 1. はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）及びペルフルオロオクタン酸（PFOA）は、公共用水域と地下水における要監視項目に追加、暫定的な指針値（暫定指針値）が設定されるとともに、水質汚濁防止法の指定物質に指定され事故時の措置等が義務化された。また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）が要調査項目に追加され、さらに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）では長鎖のペルフルオロカルボン酸（LC-PFCA）の規制も検討されている。これらの背景等から、国内においても有機ふっ素化合物（PFAS）による土壌・地下水汚染がさらに多くの場所で顕在化し、水道水源等に対する広域的な対応だけではなく、今後は、操業中の工場敷地や廃棄物処分場等における土壌・地下水汚染に対する対策も求められることが予想され、低コストかつ事業所敷地内でも適用可能な原位置浄化技術の開発・実用化に対する期待も高まっている。このような背景から、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（第29回研究集会）では、挙動特性評価のためのカラム試験結果、原位置浄化技術としては確立され実サイトでの実績もある「電気発熱法を用いた熱活性過硫酸法」と「アルカリ水を用いた注水・揚水法」の適用性を模擬汚染土壌・地下水を用いた室内試験で検証した結果を報告し<sup>1)</sup>、PFOS と PFOA の挙動特性の相違や同じ PFAS でも直鎖体と分岐鎖体では地下での挙動特性が異なること、PFOA に対する原位置浄化技術として熱活性過硫酸法やアルカリ注水・揚水法が有効であることを示した。

一方で、POPs 条約の付属書 A に LC-PFCA の追加されることがほぼ確実となり、さらに、欧米では規制対象となっている短鎖 PFAS についても、国内の水環境中で検出されている。そこで、本報では、海外事例の調査により、今後日本国内の水環境中で顕在化する可能性の高い PFAS としてペルフルオロノナン酸（PFNA）とペルフルオロブタン酸（PFBA）を選択し、これらの物質を含む模擬汚染水を用いた室内試験を行い、地下環境中での挙動特性の評価や「熱活性過硫酸法」および「アルカリ注水・揚水法」の適用性を検証した。さらに、研究集会では、PFOA の実汚染土壌を対象に実施した熱活性過硫酸による室内分解試験についても報告予定である。

### 2. カラム試験結果による土壌・地下水での挙動特性に関する考察

#### 2.1 試験の方法

図1に示すカラム試験機を用いて、JIS A 1231<sup>2)</sup>を参考に上向流カラム通水試験を実施した。市販の「黒土」または「豊浦砂」をカラムに充填し、PFNA、PFOA、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、PFBA、PFOS、PFHxS（以下、PFOA等）が100 µg/Lとなるように調整した水溶液（以下、標準液）を用いて10～15 mL/hの速度で注水を行った。カラムからのオーバーフロー水を複数回にわたって回収し（以下、回収液）、回収液に含まれるPFOA等の濃度測定を行った。さらに、注水完了後にカラム土壌を3つに分割し、それぞれPFOA等の溶出量及び含有量の測定<sup>3)</sup>を行った。

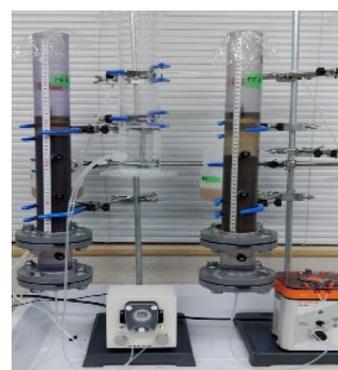
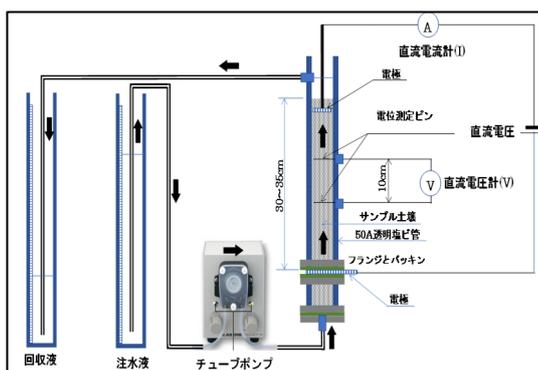


図1 上向流カラム通水試験の実施状況

図1に示すカラム試験機を用いて、JIS A 1231<sup>2)</sup>を参考に上向流カラム通水試験を実施した。市販の「黒土」または「豊浦砂」をカラムに充填し、PFNA、PFOA、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）、PFBA、PFOS、PFHxS（以下、PFOA等）が100 µg/Lとなるように調整した水溶液（以下、標準液）を用いて10～15 mL/hの速度で注水を行った。カラムからのオーバーフロー水を複数回にわたって回収し（以下、回収液）、回収液に含まれるPFOA等の濃度測定を行った。さらに、注水完了後にカラム土壌を3つに分割し、それぞれPFOA等の溶出量及び含有量の測定<sup>3)</sup>を行った。

*In-Situ* Remediation Technology for Contaminated Soil and Groundwater by PFAS

～Heat Activated Persulfuric Acid and Groundwater Circulation with Alkaline Water～ Part 2

Tetsuro Sato<sup>1</sup>, Yukari Imai<sup>1</sup>, Kota Seno<sup>1</sup>, Makoto Nakashima<sup>1</sup> (KOKUSAI KOGYO CO., LTD.)

連絡先：〒169-0074 東京都新宿区北新宿2丁目21番1号 国際航業株式会社 環境リスク部 佐藤徹朗

TEL 03-6327-1988 FAX 03-5656-8694 E-mail tetsuro\_sato@kk-grp.jp

## 2.2 試験結果および土壌・地下水環境での挙動特性に関する考察

回収液中の PFOA 等の濃度推移を図 2 に、3 つに区分した土壌中の PFOA 等の含有量を図 3 に示す。

黒土と豊浦砂を比較すると、有機物の多い黒土の PFOA 等に対する吸着容量が豊浦砂より数百倍以上大きく (図 3)、また、その大きさは PFOA 等の種類によって異なり、黒土、豊浦砂とも PFOS > PFNA >> PFOA > PFHxS >> PFHxA > PFBA の順であった。このことが、回収液中の PFAS 等の標準液に対する濃度割合の相違や回収液中の PFAS 等濃度の時系列変化にも影響している。

これらの吸着特性が土壌・地下環境中での PFOA 等の挙動特性にも影響し、すなわち、仮に、表層土壌から PFAS 等が浸透した場合、PFOS や PFNA は、比較的浅い深度の土壌の主有機物に吸着し蓄積するが、PFOA や PFHxS はより深く浸透し、地下水に移行しやすいと考えられ、これは PFOA による広域の地下水汚染が顕在化している現状と一致する。また、PFHxA や PFBA はさらに広域に拡散することを示唆している。なお、第 29 回研究集会では、同じ PFAS で比較した場合、土壌の種類 (ここでは、黒土と豊浦砂) に関係なく、分岐鎖体は直鎖体と比較すると土壌に吸着されにくく、水相に移動しやすいことを示している。

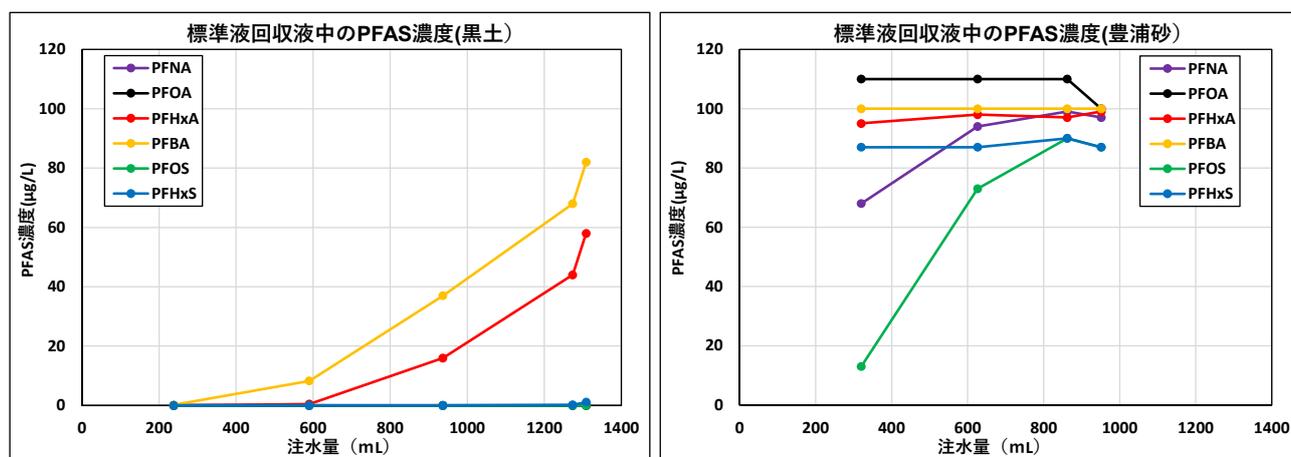


図 2 標準液注水時における回収溶液中の PFAS 等濃度の推移 (左: 黒土、右: 豊浦砂)

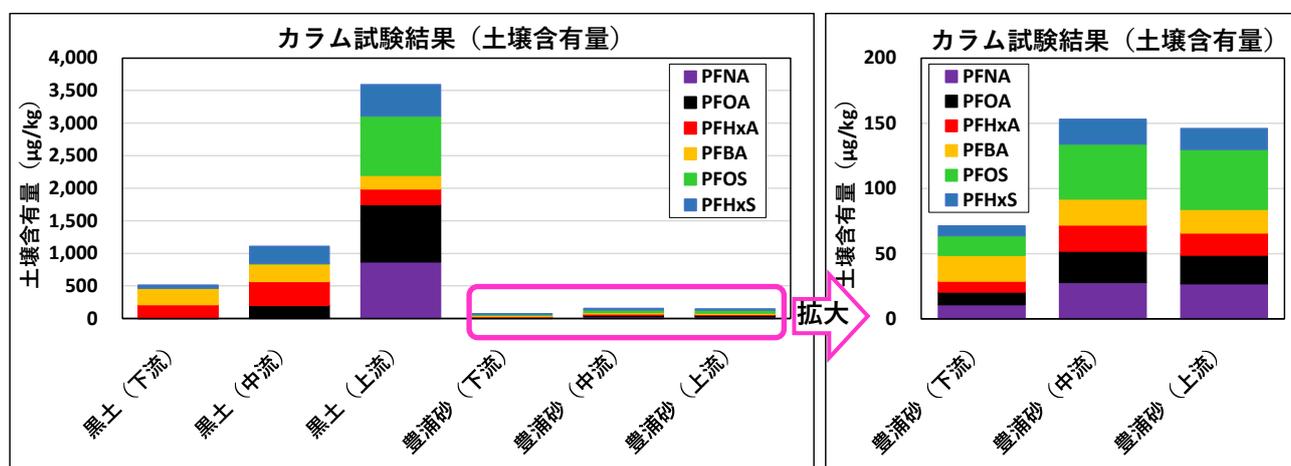


図 3 標準液注水後のカラム充填土壌における PFAS 類の含有量

## 3. 電気発熱法を用いたハイブリッド土壌・地下水浄化

### 3.1 電気発熱法の原理と特徴

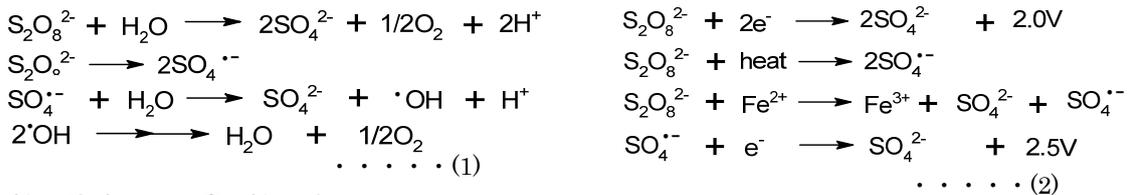
電気発熱法は、地盤に挿入した電極井 (φ 50 mm 程度の鋼管) に 40~200 V の三相交流電気を印加し、ジュール熱で抵抗体となる土壌自体を発熱 (40~100°C) させる電気抵抗加熱法の 1 種である。電気発熱法の場合、土壌自体を発熱させることから、熱伝導加熱法のように高温の熱媒体の必要はなく、温度コントロールが容易で、熱効率が低い。また、汚染物質が細孔部にまで浸透し原位置浄化が困難である粘性土は、砂質土等と比較すると電気抵抗が小さく、電気が流れやすいため発熱しやすい特徴があり、帯水層の加温技術である粘性土を昇温するのが難しい蒸気加熱法とは特性が異なる。さらに、これらの従来法は、汚染物質の熱分解により浄化を進めるため大量のエネルギーが必要となるが、電気発熱法では、土壌加温により気相 (土壌ガス) や水相 (地下水、水蒸気) に移行した VOC 等を回収又は分解する原位置浄化方法を組み合わせるハイブリッド浄化<sup>4)</sup>であ

る。このため、従来法と比較すると設備の電力容量や浄化達成までの電力量を大幅に抑えることができる。電気発熱法は、操業中の工場建屋内での浄化を前提に開発を進めた技術であり、適用場所の制限はほとんどない。これまでの現場適用において従業員に対する感電、漏電・迷走電流による工場設備の計器異常等が発生したことはなく、工場設備や作業動線を考慮した設計・施工も可能であり、操業を継続しながらの対策実績が多い<sup>5)</sup>。

### 3.2 電気発熱法を用いたハイブリッド土壌・地下水浄化と熱活性過硫酸

電気発熱法では、対象物質や汚染状況によって、物理的回収、化学分解、微生物分解を組み合わせることで（電気発熱法ハイブリッド浄化）、対策を効率的に進めることができる。過去10年間では、ガス吸引（水蒸気回収）の実績が最も多いが、微生物分解や化学分解（熱活性過硫酸）による浄化完了実績もある。

過硫酸自体の酸化力は、オゾンと同程度であり、PCBやPFOS及びPFOA等の難分解性物質を酸化分解することはできない。一方で、過硫酸塩は、(1)式のとおり過硫酸自体の酸化力だけではなく、ヒドロキシルラジカルや硫酸ラジカルを生成し<sup>6)</sup>、様々な反応経路によって、PCB<sup>6)</sup>やPFOA<sup>7,8)</sup>等の難分解性物質を分解できるようになる。また、活性化法としては、(2)式のとおり紫外線照射、鉄塩、加温等があるが、土壌・地下水の原位置浄化の場合、加温による活性化が有効かつ現場適用性が高く、加温技術として電気発熱法の適用が可能である。



### 3.3 熱活性過硫酸による適用性試験

#### 3.3.1 PFOA等に対する適用性

第29回研究集会では、PFOAに対しては、過硫酸ナトリウム（以下、SPSという）の添加濃度2.5%、養生温度50℃とすることでPFOAで99.95%、PFHxAで99.80%の分解率であったことを示した。

本報では、対象物質にPFNAとPFBAを加え再度評価を行うこととした。適用性試験では、PFOA等の単独の標準液を調整し、SPS添加濃度を2.5%、養生温度16℃、50℃、80℃、養生期間を120hとし、各PFOA等の他、無機ふっ素の定量を行った。結果を表1に示す。

カルボキシ基をもつPFNA、PFOA、PFBAの場合、SPS添加濃度を2.5%、養生温度を50℃とすることで、それぞれ、99.956%、99.999%、99.982%の分解率となり、炭素鎖数に関係なく高い分解率を示した。また、養生温度80℃の場合の分解率と大きくは変わらなかったが、16℃の場合の分解率は低かったことから、加温により発生する硫酸ラジカルおよびヒドロキシルラジカルにより分解されたものと考えられる。また、有機ふっ素がすべて無機ふっ素にまで分解したと仮定し計算した場合の無機ふっ素濃度と同程度の無機ふっ素が処理水から確認されたことから、C-F結合の大部分が分解したものと推察する。

表1 模擬汚染水を用いた適用性試験結果

SPS 添加濃度	養生 温度	物質名	養生 時間	PFAS (mg/L)		分解率	無機ふっ素 (mg/L)	
				初期濃度	処理水濃度		処理水濃度	計算濃度 <sup>*</sup>
2.5%	16℃	PFNA	120時間	9.0	5.1	43.3%	0.46	2.71
		PFOA	120時間	9.0	8.2	8.9%	0.62	0.55
		PFBA	120時間	9.0	8.1	10.0%	0.35	0.56
	50℃	PFNA	120時間	9.0	<0.0004	99.956%	4.39	6.26
		PFOA	120時間	9.0	<0.0001	99.999%	7.48	6.19
		PFBA	120時間	9.0	<0.0016	99.982%	4.80	5.59
	80℃	PFNA	120時間	9.0	0.00073	99.992%	4.72	6.26
		PFOA	120時間	9.0	0.0005	99.994%	6.01	6.19
		PFBA	120時間	9.0	<0.0016	99.982%	4.69	5.59

<sup>\*</sup>処理前後におけるPFOA等の濃度変化で、全て無機ふっ素にまで分解したとして化学当量式から計算した値

#### 3.3.2 熱活性過硫酸による分解生成物

PFOA等の分解が不完全であると、「短鎖のPFASや前駆体の生成」、「酸化された官能基が地下環境中で再度還元されることによるPFOSまたはPFOAの再生」の懸念がある。第29回研究集会では、処理水からは、PFOAやPFHxAの分解量に相当する量の無機ふっ素が確認され、熱活性過硫酸によりC-F結合が完全に切断されていることを示し、Top Assay処理<sup>9)</sup>の前後で、PFOA濃度に有意な上昇はなく、新たな前駆体の生成はな

かったことを報告した。一方、既存の文献<sup>10)</sup>では、過硫酸塩による PFOA の分解の場合、硫酸ラジカルとヒドロキシルラジカルが相互に寄与し、図 4 のとおり、C-F 結合が一つずつ解離して最終的にはフッ素イオンと二酸化炭素になると報告されている。これは、熱活性過硫酸による分解が不十分であると、短鎖の PFAS が生成・環境中に残存する可能性を示唆している。

そこで、分解の過程で短鎖の PFAS の蓄積がないことを確認するため、PFNA 標準液に対し熱活性過硫酸処理を行い、分解過程で生成する PFOA、PFHxA、PFBA（分解生成物）の分析を行った。結果を表 2 に示す。SPS を添加しない場合、分解生成物は確認されなかったが、熱活性過硫酸で処理した場合、分解生成物が確認されたことから、図 4 に示す分解経路のとおり反応が進んでいると考えられる。一方で、時間経過（120h→240h）により、分解生成物濃度は低下することから、上記の反応経路は途中でとまることはなく、反応を完了させることで、分解生成物が高濃度に蓄積することはないことがわかった。

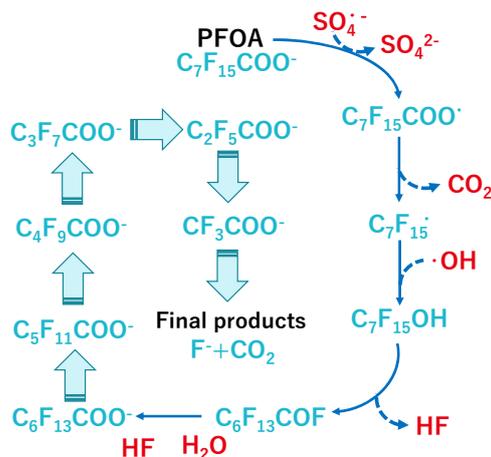


図 4 過硫酸系における PFOA の分解経路<sup>10)</sup>を参照し作成

表 2 分解生成物確認のための室内試験結果

養生温度	SPS 添加濃度	養生時間	PFAS(mg/L)				無機ふっ素 (mg/L)
			PFNA	PFOA	PFHxA	PFBA	
50°C	5.0%	120時間	0.00044	0.0011	0.0021	0.0022	-*
		240時間	0.00067	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.60
	2.5%	120時間	0.0051	0.0046	0.0065	0.0064	0.51
		240時間	0.0019	0.00085	0.0013	0.0015	1.1
	0%	120時間	0.99	<0.0005	<0.0005	<0.0002	<0.02
		240時間	1.0	<0.0005	<0.0005	<0.0002	-*
15°C	0%	240時間	1.1	<0.0005	<0.0005	<0.0002	0.06

※：試験中に試料容器が破損したため分析値なし

### 3.3.3 PFOS および PFHxS に対する追加添加の効果

第 29 回研究集会では、スルホ基を持つ PFOS および PFHxS に対する熱活性過硫酸による分解が限定的であることを示した。そこで、本報では、実際の現地では複数回の追加注入を行うことも踏まえ、追加添加試験を実施した。追加添加試験では、複数の試験検体を調整し、SPS を追加添加、50°C で養生した後に分析した。結果を表 3 に示す。追加添加なしでは、PFOS、PFHxS とともに 20% 程度の分解率であったが、SPS の追加添加により分解は進み、3 回追加することで 88~76%、さらに養生時間を長くすると 92~98% の分解率となり、原位浄化にも適用できる水準と考える。

表 3 分解生成物確認のための室内試験結果

養生温度 (°C)	0.01 mg/L 標準溶液 (mL)	SPS 添加量 (g)	追加添加	養生時間 (h)	PFAS濃度 (mg/L)							
					PFOS			PFHxS				
					直鎖	分岐鎖	合計	直鎖	分岐鎖	合計		
50	100	5	なし	240	-	-	0.0080	-	-	-	-	0.0079
			1回	480	0.0032	0.0020	0.0052	0.0054	0.0011	0.0065		
			2回	648	0.0017	0.0011	0.0028	0.0043	0.0010	0.0053		
			3回	960	0.0016	0.0008	0.0024	0.0020	0.0004	0.0024		
				1344	0.0006	0.0004	0.0010	0.0035	0.0007	0.0043		
			10	なし	240	-	-	0.0079	-	-	0.0076	
		1回		480	0.0023	0.0013	0.0036	0.0043	0.0010	0.0053		
		2回		648	0.0010	0.0006	0.0016	0.0023	0.0006	0.0029		
		3回		960	0.0010	0.0005	0.0015	0.0010	0.0002	0.0012		
				1344	0.0001	0.0001	0.0002	0.0007	0.0001	0.0008		

#### 4. アルカリ注水・揚水

##### 4.1 PFOA 等による土壌・地下水汚染の特徴

PFOA 等の挙動特性の評価から表層土壌ではなく深部で濃度の高まりが確認されることも多いこと、揮発性が小さいことから、土壌汚染対策法に示される表層土壌調査や土壌ガス調査では浸透源の把握はできない。また、水道水源や深井戸からの検出も多く、一旦、表層土壌に供給されると一部が深度方向に浸透し、深い帯水層にまで到達するとともに帯水層で地下水に溶解することで、地下水汚染が広域に拡散し、さらに拡散の過程で土壌に再吸着することも想定される。

##### 4.2 地下水循環法

###### 4.2.1 地下水循環法の概要

PFOA 等の土壌・地下水汚染の特徴から、帯水層にも広く土壌汚染が拡大することから、掘削除去での対応は現実的ではない。一方、実サイトにおける溶出量と含有量（全量）の関係や今回報告したカラム試験結果から、土質や物質によっては、溶出工程で、ほぼ全量が水相に移行している場合も多いことから、注水・揚水による地下水循環法（図5）による原位置浄化も効果的と考え、第29回研究集会では、注水液をアルカリとすることで浄化促進効果があることを示した。

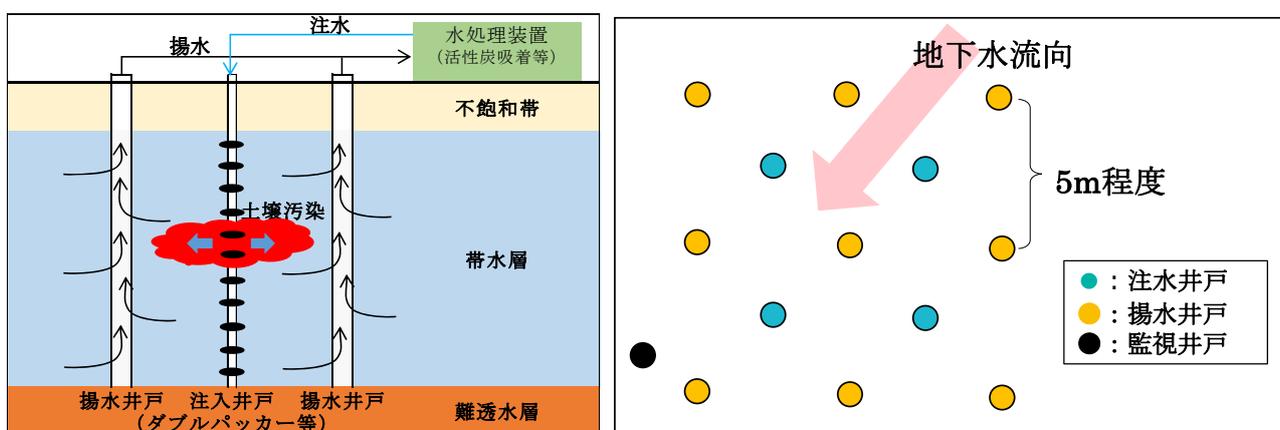


図5 地下水循環法の概要

###### 4.2.2 カラム試験の結果および評価

PFOA 等に対するアルカリ注水の効果を定量的に評価するために、模擬汚染土壌を用いたカラム試験を実施した。ここで、模擬汚染土壌としては、本報 2.1 に示すカラム通水試験を行った土壌を風乾後、均等に混合した試料を用いた。アルカリ水としては、複数のアルカリ成分を混合して、pH 9.1 程度となるように調整した。また、注水量は、黒土 470.5 g に対し 972 mL、豊浦砂 1136.9 g に対し 987 mL とした。

回収液中の PFOA 等の濃度推移を図 6 に、3 つに区分した土壌中の PFOA 等の含有量を図 7 に示す。

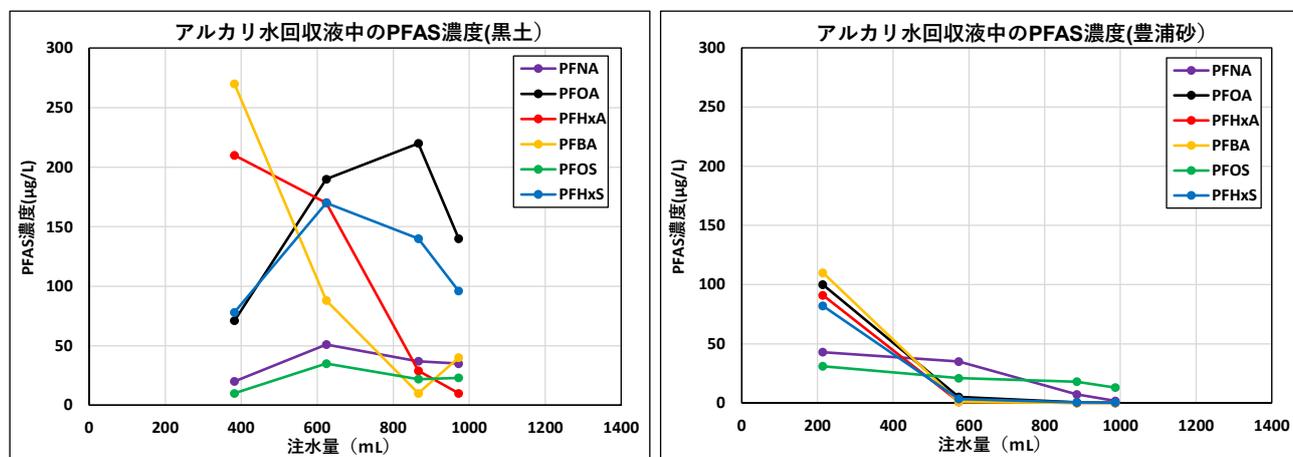


図6 アルカリ水注水時における回収溶液中の PFOA 等濃度の推移（左：黒土、右：豊浦砂）

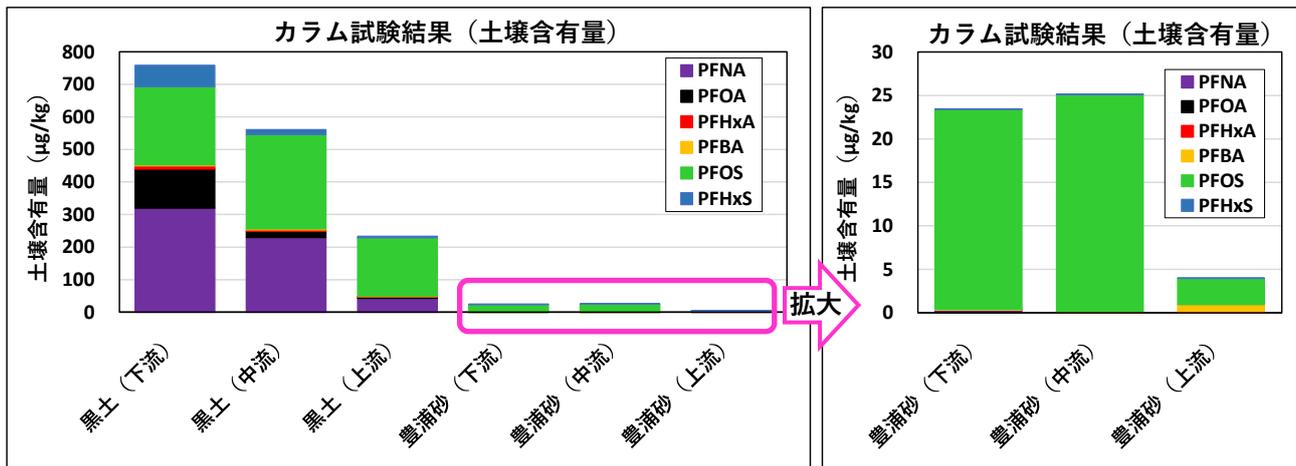


図7 アルカリ水注水後のカラム充填土壌におけるPFAS類の含有量

まず、回収液中の PFOA 等濃度から (図 6)、特に黒土の場合、模擬汚染土壌調整時の標準液の濃度 (100 µg/L) と比較すると、最高濃度で、PFBA :270 µg/L、PFHxA: 210 µg/L、PFOA :220 µg/L、PFHxS: 170 µg/L となり、アルカリ水による溶脱促進効果が非常に高いと推察される。一方、PFNA、PFOS については、最高でも 50 ng/L 以下であり標準液濃度より回収液中の濃度が半分以下であり、一旦土壌に吸着すると水相への移行は起こりにくいことがわかった。アルカリ注水の効果については、本来は、通常ミネラルウォーターなどを用いたカラム試験で比較評価する必要があるが、本報では実施できていない。

次にアルカリ注水後の土壌含有量濃度から (図 7)、黒土においても PFOS 以外は明らかに濃度低下した。一方、PFOS の場合は、豊浦砂においても含有量の低下は他の PFOA 等と比べると明らかに小さかった。

これらの結果から、PFNA を含め、PFCA についてはアルカリ注水・揚水で効率的に原位置浄化を進めることが可能であるが、PFOS については、有機物が少ない地盤においても浄化にはかなりの時間を要するものと考えられる。

### おわりに

PFAS に関する社会の関心が高まる中、特に地下環境での移動性の高い PFOA や PFHxS による地下水汚染が確認され、その対応が急務になっている。また、今後、LC-PFCA が規制対象となるとさらに多くの地点で PFAS の存在が顕在化し、上水道での対応では限界となることも予想される。

本報における評価・検討は、いずれも室内試験結果をもとにしているが、PFOA 等を対象とした原位置浄化の実現可能性を示唆している結果である。今後、実汚染サイトでの現地実証試験による評価・検証は必要となるが、「電気発熱法を用いた熱活性過硫酸法」および「アルカリ又は土壌加温促進による注水・揚水法」は、揮発性有機化合物や 1,4-ジオキサンに対しては、原位置での浄化完了実績もあり、PFOS 及び PFOA による土壌・地下水汚染サイトに対しても現場適用が可能な原位置浄化技術である。

### 参考文献

- 1) 佐藤徹朗,今井由香里,中島誠,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,土壌環境センター,S2-12,2024
- 2) JIS A 1231:2023 地盤材料の溶出特性を求めめるための上向流カラム通水試験方法,日本規格協会,2023
- 3) 環境省,土壌中の PFOS、PFOA 及び PFHxS に係る暫定測定方法 (溶出量試験、含有量試験),2023
- 4) 佐藤徹朗,今井由香里,中島誠,第 50 回 日本水環境学会年会講演要旨集,日本水環境学会,p.153,2016
- 5) 佐藤徹朗,長哲曾夫,環境浄化技術,日本工業出版,第 16 巻第 5 号,p.44,2017
- 6) 花石竜治,菅尾聡也,青森県環境保健センター年報,第 32 号,p.115,2021
- 7) 佐藤徹朗,環境浄化技術,日本工業出版,20 巻第 6 号,p.53,2021
- 8) 堀久雄,フッ素化合物の分解と環境化学,共立出版,2017
- 9) Rosamond,T. Tomoya,N.,Tomohiro,S.,Akihiko,T.,第 1 回 環境化学物質 3 学会合同大会, P.7,2022
- 10) Lie,Y.,Liuyang,H.,Jianming,X.,Yongfei,M.Zhifong,X.,Li,W.,Min,H.,Zulin,Z., Journal of Hazardous Materials, Vol 393,p.187,2020