

有機フッ素化合物 (PFOS/PFOA) を添加した模擬汚染土壌の分級による浄化検討

清水建設株式会社 正会員 ○隅倉 光博 正会員 青木 陽士 正会員 小島 啓輔
正会員 加藤 雄大 非会員 稲田ゆかり 非会員 倉部美彩子

1. はじめに

有害性や難分解（蓄積）性が指摘されている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）に代表される有機フッ素化合物は、重金属類や揮発性有機化合物とは異なる物理・化学的性質を持っている。諸外国の研究では、土壌中で有機物との疎水性相互作用、二価の陽イオンによる架橋効果、及び鉱物、有機物、鉄酸化物との静電的相互作用によって吸着される現象が確認¹⁾されており、これらの物質は吸着と脱着を繰り返しながら長期にわたって土壌に蓄積されることが懸念されている。

土壌洗浄処理は、重金属、油やダイオキシン等で汚染された土壌に対して、数倍量の水と混合・攪拌し、湿式ふるいやサイクロン等を用いて洗浄・分級する浄化方法である。本報では、土壌洗浄の基本的原理である分級に着目し、土壌中の粒度別の PFOS/PFOA 吸着特性を把握することによる汚染土壌の浄化検討を行った。

2. 試料・材料

試験には、東京都内の某事業所で採取した表層土壌（以下、土壌A）及び沖縄県内の造成工事現場で採取した琉球石灰岩由来の土壌（以下、土壌B）（何れも非汚染／風乾後 2 mm ふるい通過）を用いた。主要な土壌成分構成を表 1 に示す。土壌Bはカルシウム成分が突出しているのが特徴である。また、PFOS/PFOA は市販の標準試薬及び国内で入手した PFOS 含有泡消火剤を用いた。更に、これらの土壌に所定の PFOS/PFOA 含有量となるように試薬または泡消火剤を、土壌の含水率が約 60%になる水量の希釈溶液として加え、均一に攪拌したのち数日間にわたって風乾したものを試験土壌（以下、模擬汚染土壌）とした。

表 1 試験土壌の成分構成（蛍光 X 線解析結果）

主要元素	Si	C	Al	Fe	Ca	P	Mg	K	Ti	Na	Others	Total
土壌A (%)	35.7	29.8	17.5	7.9	2.6	1.4	1.3	1.3	0.9	0.8	0.8	100
土壌B (%)	18.0	25.5	8.8	4.1	40.5	0.4	1.0	1.0	0.4	0.1	0.2	100

また、PFOS/PFOA は市販の標準試薬及び国内で入手した PFOS 含有泡消火剤を用いた。更に、これらの土壌に所定の PFOS/PFOA 含有量となるように試薬または泡消火剤を、土壌の含水率が約 60%になる水量の希釈溶液として加え、均一に攪拌したのち数日間にわたって風乾したものを試験土壌（以下、模擬汚染土壌）とした。

3. 実験方法

現在、国内において土壌中の有機フッ素化合物を規制する法令等がなく、土壌分析に関して統一された前処理操作や分析方法が示されていない。このため、本試験では「要調査項目等調査マニュアル²⁾」の水質及び底質試料の分析及び国内外の文献に記載されている前処理操作（全含有量）を参考とした図 1 に示す前処理及び分析フローによって土壌中の PFOS/PFOA 含有量を求めた。

分級試験では、「電磁式ふるい振とう機」（型番：AS 200 コントロール）に金属製網ふるい（JIS Z 8801-1）を上から公称目開き 2 mm, 1 mm, 500 μm, 250 μm, 125 μm, 63 μm, 38 μm の順に重ねて実施した。模擬汚染土壌（A, B）を水（または CaCl₂ 水溶液、酸・アルカリ緩衝液）とともに連続して流下（湿式分級）させることによって得られる粒径ごとの土壌粒子に対し、個々の PFOS/PFOA 含有量を測定した。

1	風乾土壌の分取	風乾温度は30°Cを超えない 過度な粉砕は行わない
2	2mmふるい通過	非金属製ふるい使用 サンプル量 1g
3	サロゲート(内標準液)添加	1ng~2ng
4	①メタノール抽出 ②超音波抽出 ③振とう抽出 ④遠心分離 ⑤メタノール層(上澄み)回収 【①~⑤ 3回繰り返し】	メタノール 10mL~20mL 10min~20min 200rpm/10min 1500rpm~3000rpm/10min
5	検液	検液(上澄み)に超純水を加え定量(1:9)
6	固相通水	カートリッジ: Oasis WAX コンディショニング: メタノール 10mL 超純水 10mL 過水速度 10mL/min
7	カートリッジ洗浄	精製水 10mL 80%メタノール 10mL
8	固相抽出	カートリッジ溶出: SPEチューブ 0.1%アンモニア・メタノール 5mL
9	窒素ガス濃縮	0.1%アンモニア・メタノール 5mL 1mLまで濃縮
10	定容	メタノール 1mL
11	LC/MS/MS	

図 1 土壌試料の前処理及び含有量分析フロー

キーワード 有機フッ素化合物, 土壌洗浄, 分級, 吸着

連絡先 〒135-8530 東京都江東区越中島三丁目 4-17 清水建設(株) 技術研究所 TEL: 090-2638-0611

4. 実験結果及び考察

PFOS/PFOA 試薬を添加した模擬汚染土壌（土壌A）の分級後の「砂」（粒径 125～2000 μm ）, 「シルト・粘土」（粒径 <38～125 μm ）の土質分布と砂, シルト・粘土, 洗浄水中の PFOS/PFOA 量 [含有量×土壌重量（洗浄水量）] の関係を図2に示す。

水のみで分級した土壌の PFOS/PFOA 量を比較すると, 砂に含有している PFOS (10%), PFOA (2%) よりも, シルト・粘土に含有している量 (PFOS : 23%, PFOA : 4%) の方が多い。一方で, 分級後の洗浄水 (38 μm 以下の土粒子を含むスラリーを凝集沈殿にて土粒子から分離した水分) には PFOS (67%), PFOA (94%) と土壌への吸着よりも水に溶出する傾向があり, PFOA がより顕著である。

次に, 土壌を水のみで分級した場合と CaCl_2 溶液, 酢酸緩衝液 (pH4) 及びホウ酸緩衝液 (pH10) を添加した場合とを比較すると, CaCl_2 溶液及び pH4 緩衝液で分級した土壌は明らかに吸着量が増加し, 水への移行は PFOS で 50%程度まで低下したことから, PFOS の土壌への吸着は Ca^{2+} イオンの存在や酸性の影響を受けていると思われる。

土壌粒子の粒径ごとの PFOS 含有量分布を図3に示す。何れの分級条件においても粒径が小さいほど含有量が高くなっていることが分かる。また, 水のみで分級した場合は分級前の含有量と比較して大幅に濃度が低下していることが見て取れる。これは, 図2で示したとおり, 水への溶出による影響が大きいと考えられる。

図4に PFOS 泡消火剤による模擬汚染土壌（土壌A及び土壌B）の PFOS/PFOA 量の分布を示す。カルシウム分を多く含む土壌Bは, 水のみで分級した土壌Aよりも土壌への吸着量が大きいことが分かる。

5. まとめ

本試験では, 土壌洗浄技術の基本原則である分級による土壌中の有機フッ素化合物 (PFOS/PFOA) の浄化検討を行った。分級条件と土壌中の有機フッ素化合物の挙動は密接に関係しており, 粒径の大きい砂分の大幅な濃度減少が確認されたことから, 洗浄による土壌の減容化効果が期待できると考えられる。

今後は, 様々な種類や濃度の土壌を用い, 土壌へ吸着量の比較や吸着条件を変更した試験を行う予定である。

参考文献

- 1) Yasong Li, et al. (2018) : A critical analysis of published data to discern the role of soil and sediment properties in determining sorption of per and polyfluoroalkyl substances (PFASs), Science of the Total Environment, Volumes 628-629, Pages 110-120.
- 2) 環境省 水・大気環境局 水環境課 (2008) : 要調査項目等調査マニュアル (水質、底質、水生生物)

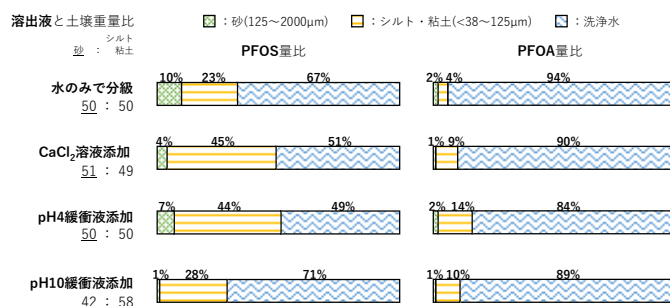


図2 分級後の土質分布と試薬由来 PFOS/PFOA の関係 (土壌A)

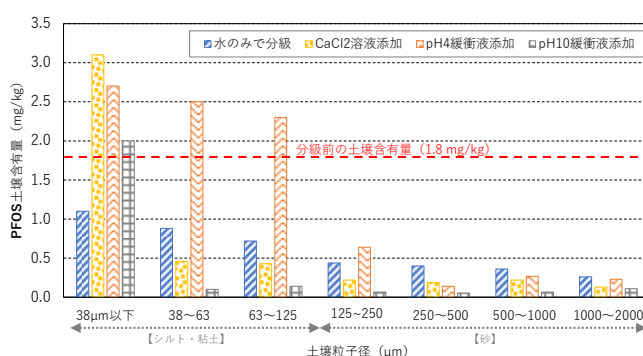


図3 分級後の土壌粒子の粒径ごとの PFOS 含有量分布 (土壌A)

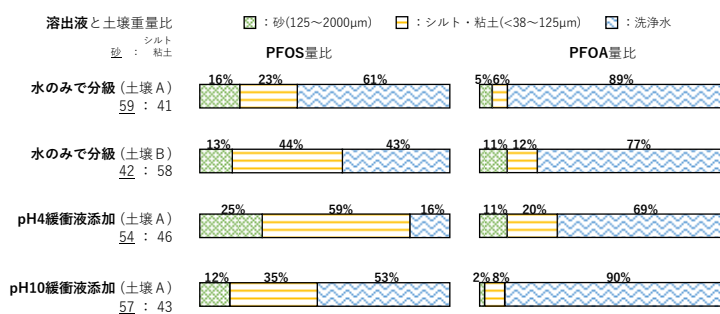


図4 分級後の土質分布と泡消火剤由来 PFOS/PFOA の関係 (土壌A, 土壌B)