新規吸着材を用いた有機フッ素化合物（PFOS／PFOA）の吸着試験

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

１．はじめに

有機フッ素化合物は撥水・撥油性，防食性，耐熱性など様々な性質を持ち，コーティング剤，表面処理剤，乳化剤，泡消火剤，コーティング剤などに利用される．そのうちペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）とペルフルオロオクタン酸（PFOA）については環境中で分解されにくく，有害性や蓄積性を有するため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）を始め，国内外で様々な規制が行われるようになってきている．令和 2 年 5 月には，環境省より PFOS と PFOA は要監視項目に追加され，公共用水域において PFOS と PFOA の合計値として 0.00005 mg/L 以下という指針値（暫定）が設けられた．水環境中から PFOS と PFOA を除去する手段としてはイオン交換樹脂や活性炭，鉱物への吸着や，アルミや鉄の添加による凝集沈殿などが挙げられる．イオン交換樹脂や活性炭による吸着では，PFOS/PFOA 吸着後に再生するコストが大きくなるため，本研究では両吸着材に匹敵する性能を持ち，再生利用が容易な新規吸着材の開発を目指している．本報では，新規吸着材（合成鉱物）を用いた PFOS/PFOA の吸着実験を行い，その吸着効率や特性を市販のイオン交換樹脂および活性炭と比較して検討した結果を示す．

２．試験方法

PFOS/PFOA の標準試薬および泡消火剤を用いて，PFOS/PFOA 模擬汚染水を作製した．標準試薬を用いて調製した模擬汚染水を「試薬汚染水」，泡消火剤を用いて調製した模擬汚染水を「泡消火剤汚染水」とする．試験に用いた泡消火剤を**写真１**に示す．泡消火剤の PFOS 濃度は 49,000 μg/L であった．この泡消火剤の TOC を測定すると 190,000 mg/L であったことから主成分は PFOS/PFOA 以外の有機化合物であると考えられるが，本試験では PFOS/PFOA のみに着目して分析・試験を実施した．

試薬汚染水および泡消火剤汚染水を用いて，吸着試験を実施した．試験にはメーカーが異なる 4 種類の既存吸着材（イオン交換樹脂），活性炭（ヤシ殻，粒状），新規吸着材を用いた（**表１**）．新規吸着材は陰イオンを吸着する合成鉱物である．PFOS 試薬汚染水で全種類（A~F）の吸着材の吸着試験を行い，PFOA 試薬汚染水および泡消火剤汚染水の試験では一部の吸着材を用いて試験を行った．PFOS 試薬汚染水の PFOS 初期濃度は 4.3~4.9 μg/L，PFOA 試薬汚染水の PFOA 初期濃度は 3.8~3.9 μg/L とした．泡消火剤汚染水の PFOS 初期濃度は 0.89~1.7 μg/L，PFOA 初期濃度は 1.0 μg/L とした．それぞれ 2L のポリ容器に 1L ずつ入れ，所定量の吸着材を添加して 1 時間振とうした．吸着材の添加量は既知の吸着性能に基づいて設定し，0.001~10 g/L とした．振とう後の溶液の全量を，0.45 μm のセルロースアセテート性のフィルターを用いて減圧ろ過したろ液を検液とした．検液中に含まれる PFOS/PFOA を固相抽出ポリマーに吸着させ，0.1%アンモニア/メタノール溶液によって溶出した後，窒素ガスを吹き付けて濃縮し，LC-MS/MS によって濃度を測定した．

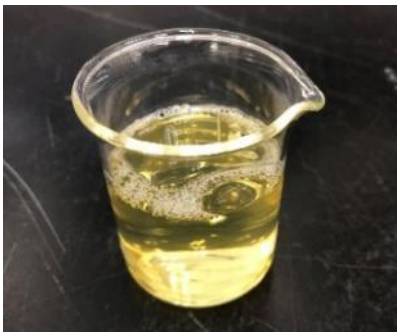

写真１　試験に用いた泡消火剤

表１　試験に用いた吸着材

記号	名称	分類
A	既存吸着材A	イオン交換樹脂
B	既存吸着材B	イオン交換樹脂
C	既存吸着材C	イオン交換樹脂
D	既存吸着材D	イオン交換樹脂
E	活性炭	活性炭
F	新規吸着材	合成鉱物

キーワード　有機フッ素化合物，PFOS，PFOA，吸着材，吸着処理
連絡先　〒135-8530　東京都江東区越中島三丁目 4-17　清水建設㈱　技術研究所　ＴＥＬ090-2637-5811

© Japan Society of Civil Engineers

３．試験結果および考察

試薬汚染水での吸着試験から得られた吸着材添加量と PFOS/PFOA 平衡濃度の関係を**図１**と**図２**に，泡消火剤汚染水での吸着試験から得られた吸着材添加量と PFOS/PFOA 平衡濃度の関係を**図３**と**図４**に示す．なお，図中の緑破線は PFOS/PFOA 濃度合計値の指針値（暫定）を示している．試薬汚染水での吸着試験では， PFOS と PFOA のいずれにおいても，5 g/L の活性炭（図中 E）を用いた場合のみで平衡濃度が指針値（暫定）以下となった．泡消火剤汚染水での吸着試験では，PFOS については新規吸着材（図中 F）が他の吸着材と比べて平衡濃度が低くなり，5 g/L 以上の添加で平衡濃度が指針値（暫定）以下となった．一方で PFOA については，新規吸着材が 1g/L 以上，吸着材 A と活性炭が 5 g/L 以上の添加で平衡濃度が指針値（暫定）以下となった．本報の試験条件では，試薬汚染水に対しては，5 g/L の活性炭の添加により PFOS, PFOA の平衡濃度がそれぞれ 0.5 μg/L 以下となった．それに対して，泡消火剤汚染水対しては新規吸着材が最も低い PFOS 平衡濃度を示した．この違いが生じた原因のひとつとして，PFOS/PFOA の標準試薬には PFOS/PFOA 以外の有機化合物は含まれていない一方で，泡消火剤には PFOS/PFOA 以外の有機化合物が大量に含まれているため，競合阻害が生じたと考えている．活性炭は有機化合物，特に高分子量の有機物が含まれている場合，活性炭の PFOS/PFOA の吸着能が阻害されることが分かっている [1]．一方，鉱物を吸着材として用いる場合に吸着効率に影響を及ぼす要因は pH，電気伝導率，カルシウムイオンなどが考えられており [2]，活性炭と比べて有機化合物の影響が少なかったと考えている．

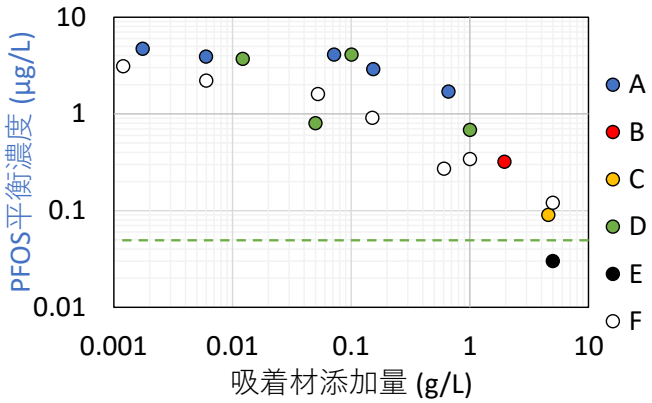

図１　試薬汚染水での PFOS 吸着試験結果

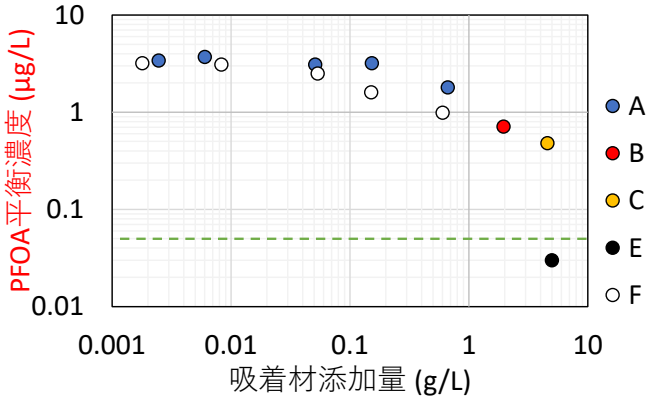

図２　試薬汚染水での PFOA 吸着試験結果

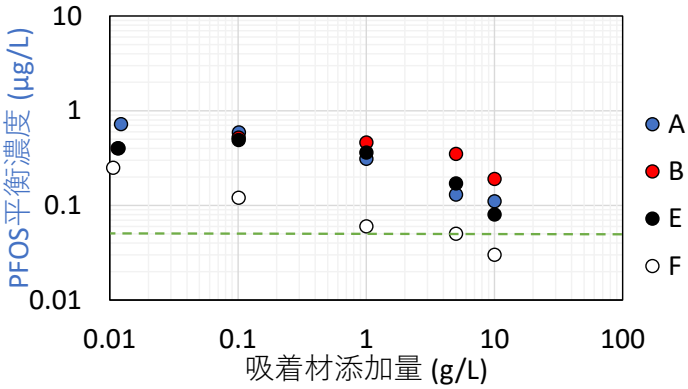

図３　泡消火剤汚染水での PFOS 吸着試験結果

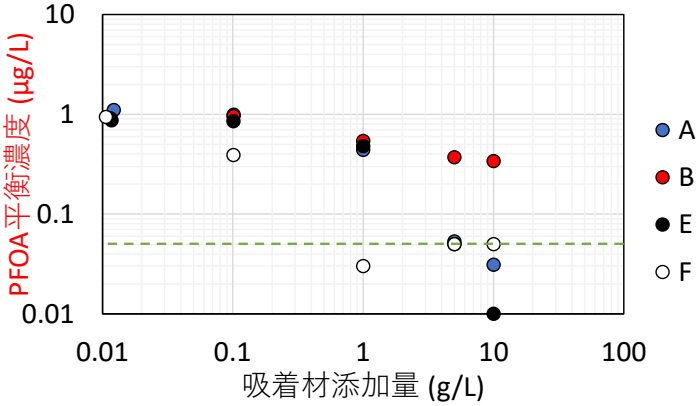

図４　泡消火剤汚染水での PFOA 吸着試験結果

参考文献

1) Jing Yu, et. al., Effect of Effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon, *Hazardous Materials*, Vol. 225-226, pp.99-106, 2012.

2) Chuyang Y. Tang, et. al., Effect of solution chemistry on the adsorption of perfluorooctane sulfonate onto mineral surfaces, *Water Research*, Vol. 44, Issue 8, pp.2654-2662, 2010.

© Japan Society of Civil Engineers