

第Ⅲ部門

PFOS および PFOA を対象とした土のバッチ吸着試験方法の検討

京都大学大学院 学生員 ○吉村 比呂 岡田 雄臣

京都大学大学院 正会員 高井 敦史 加藤 智大 勝見 武

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、耐熱性、耐水性、耐油性、耐薬品性などの多くの特異な物性を有するため、工業、家庭、軍事用品など幅広い用途で使用されてきた。しかし近年、PFOS/PFOA の環境中での難分解性や生物への毒性などの危険性が明らかになり、地下水・土壌汚染のリスクが懸念されている。PFOS/PFOA による土壌汚染のリスク評価の具体的な方法としてバッチ吸着試験が挙げられる。バッチ吸着試験とは、容器に土試料と汚染水を入れ、所定の時間振とうさせて土と対象の汚染物質を接触させ、溶液側の平衡濃度を求めることで、土への吸着量を得る試験である。しかし、PFOS/PFOA は親水基と疎水基を併せ持つため、従来のバッチ吸着試験の適用可能性は未解明である。本研究では PFOS/PFOA のバッチ吸着試験方法の確立を目的に、吸着平衡に至る振とう時間や試験溶液中のメタノール量による吸着量の変化の検討を行い、試験方法の提案を行った。

2. 実験方法

2.1 使用材料 ケイ砂7号、マサ土、沖縄県の特有粘土である島尻マーヅの3種類の土を使用した。マサ土と島尻マーヅは、2mm以下にふるい分けし、分取した。試薬には Potassium perfluoro-1-octanesulfonate (PFOS : 92.7%, AccuStandard 社) と Perfluoro-n-octanoic acid (PFOA : 100%, AccuStandard 社) を使用した。

2.2 振とう時間の影響の評価 振とう時間の影響を表-1 に示すように評価した。土試料はケイ砂とマサ土を使用した。PFOS の初期濃度は 0.1, 1.0mg/L、PFOA の初期濃度は 0.1 mg/L に設定した。100 mL の PP 製ボトルに、液固比が 10 mL/g になるように溶液 50 mL と土試料を 5.0 g を混合し、所定の時間振とうした。振とう速度は 200 rpm、振とう時の温度は 20°C、振とう時間は 1, 3, 6, 14, 24, 48, 96 時間とした。PFOS の初期濃度 0.1 mg/L と PFOA のケースでは、1, 24, 48 時間のみ実施した。振とう後、ボトルを 5 分間静置し、3000 rpm で 20 分間遠心分離を行った。その後、0.45 μm のメンブランフィルターを用いてろ過し、高速液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC-MS/MS) を用いて分析を行った。

2.3 試験溶液中のメタノール含有割合の影響 PFOS/PFOA のバッチ吸着試験の実施にあたって、試験溶液に供与する PFOS/PFOA 溶液はメタノールを用いて作製するため、試験溶液中にメタノールが必然的に含まれる。これは、PFOS/PFOA がメタノールに安定して溶解するためである。しかし、溶液に混在するメタノールがバッチ試験結果に影響を与える可能性が考えられることから、本研究では試験溶液に含まれるメタノール量 (メタノール含有割合) の影響を評価した。試験条件を表-2 に示す。本試験では、PFOS (初期濃度 0.1 mg/L) のみを対象とし、土試料はマサ土と島尻マーヅを使用した。メタノール含有割合は 0.1, 1.0, 10% に設定し、振とう時間は 24 時間とした。その他の試験条件は表-1 と同様である。

3. 実験結果

3.1 吸着が平衡に達する振とう時間の評価 各ケースの振とう時間と吸着率との関係を図-3 に示す。各プロットは平

表-1 振とう時間の影響を評価した試験条件

対象物質	PFOS		PFOA
土試料	マサ土、ケイ砂		マサ土
初期濃度 (mg/L)	0.1	1.0	0.1
振とう時間 (h)	1, 24, 48	1, 3, 6, 14, 24, 48, 96	1, 24, 48
液固比 (mL/g)	10		
振とう速度 (rpm)	200		
温度 (°C)	20		
繰り返し回数	3		

表-2 メタノール含有割合を変化させた試験条件

対象物質	PFOS
初期濃度 (mg/L)	0.1
土試料	マサ土、島尻マーヅ
メタノール含有割合 (%)	0.1, 1, 10
振とう時間 (h)	24

均値を表しており、凡例は「対象物質_土_初期濃度」をそれぞれ示している。吸着率は以下の式によって算出した。

$$R = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100$$

ここで、 R は吸着率、 C_0 は初期濃度 (mg/L)、 C は溶液中のPFOS/PFOAの濃度 (mg/L) である。

PFOAの初期濃度 0.1 mg/L でのマサ土への吸着率は 1 h で 8%、24 h で 21%、48 h で 23% となった。PFOSの初期濃度 0.1 mg/L でのマサ土への吸着率は、1 h で 70%、24 h で 83%、48 h で 85% となった。PFOSの初期濃度を 1.0 mg/L としたマサ土への吸着率は、6 h まで増加し、それ以降は 29% から 34% の間で推移した。PFOSの初期濃度 0.1 mg/L でのケイ砂への吸着率は、1 h で 35%、24 h で 52%、48 h で 47% となった。時間あたりの変化率で見たとき 24 h から 48 h での吸着率の減少は 1 h から 24 h の吸着率の増加に比べて十分小さいため、有意な減少ではないと考える。PFOSの初期濃度 1.0 mg/L でのケイ砂への吸着率は、6 h から 14 h にかけて 14% から 9.2% に減少し、24 h から 48 h にかけて 8.5% から 13% に増加するなど一貫した傾向は得られなかった。しかし、3 h 以降では 8.5% から 14% の間で推移し、吸着率が一貫して小さいことから、3 h 以降では吸着率はほとんど変化しないと考える。

以上の結果から、いずれのケースでも、24 時間程度の水平振とうで吸着率が概ね一定となることが判明した。つまり、吸着平衡に至るまでの振とう時間は、PFOS/PFOA 共に、土の種類によらず、供与液の濃度にも依存しないと考えられる。このことは、PFOS/PFOA の土壌への吸着反応を評価する際に、接触時間が 24 時間以下であれば吸着反応は非平衡状態であり吸着量を小さく見積もる可能性があることを意味している。中国固有の土壌を用いて PFOA に対するバッチ吸着試験を実施した先行研究でも吸着平衡に至るまでの時間が 24 h 程度であると報告されており、本研究からは日本固有の土壌でも同様に、PFOS/PFOA が吸着平衡に至るまでの時間は 24 h 程度であることが明らかになった。

3.2 メタノール含有割合を変化させたときの吸着特性評価

試験溶液中のメタノール含有割合を変化させたときの PFOS のマサ土と島尻マージへの吸着率を図-2 に示す。

マサ土は、メタノール含有割合が 0.1, 1% の場合、PFOS の吸着率がほぼ 100% であったのに対し、メタノール含有割合が 10% の場合は吸着率が約 80% に低下した。島尻マージはメタノール含有割合によらず PFOS の吸着率は概ね一定であった。以上のことから、マサ土はメタノールによって PFOS の吸着が阻害される可能性があることが示唆された。今後、PFOS や PFOA を対象としたバッチ吸着試験を行う際には、試験溶液中のメタノール含有割合を 1% 以下に設定する必要があると考えられる。

4. おわりに

本研究では、PFOS および PFOA を対象とした土のバッチ吸着試験を行い、以下の結論を得た。

- (1) PFOS/PFOA のケイ砂 7 号、マサ土、島尻マージへの吸着反応は 24 時間程度で平衡に至ることが明らかになった。吸着平衡状態でバッチ吸着試験を行うためには、振とう時間は最低 24 時間とすることが望ましい。
- (2) PFOS はメタノールに溶解しやすく、メタノールが PFOS の吸着を阻害する可能性が示唆された。そのため、バッチ吸着試験を行う際は、溶液中のメタノール含有割合は 1% 以下に設定する必要がある。

参考文献 1) 小泉昭夫ら：永遠の化学物質 水の PFAS 汚染, 岩波ブックレット, 2020

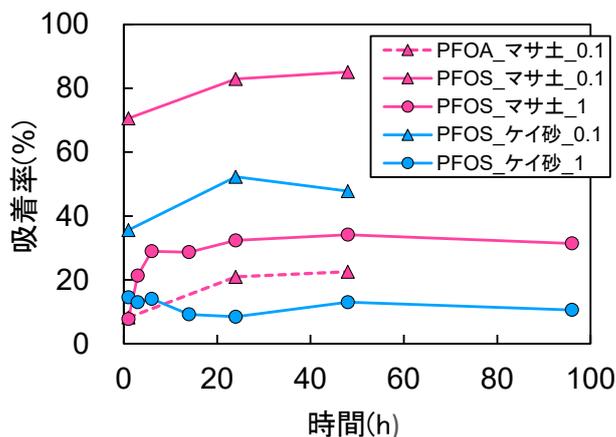


図-1 振とう時間と吸着率の関係

凡例：対象物質_土_初期濃度 (mg/L)

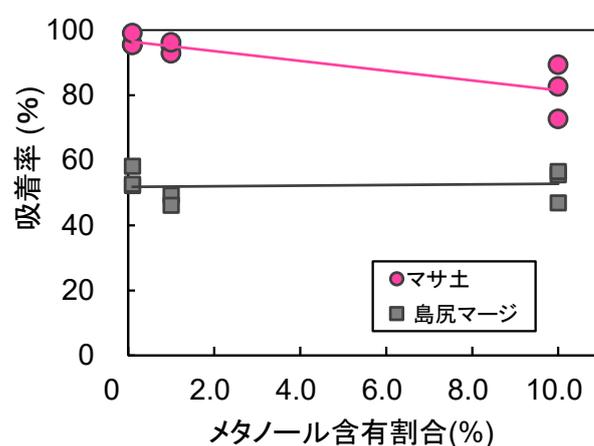


図-2 異なるメタノール含有割合での吸着率