道路排水中の陰イオン除去に適した吸着材のスクリーニング

東北大学工学部　学生会員　○繁泉恒河
東北大学大学院工学研究科　正会員　中野和典　野村宗弘　西村修
東北大学大学院工学研究科　相川良雄
東北大学工学部技術部系支援班　丸尾千佳子

1. はじめに

市街地・道路流出水等のノンポイント汚染が環境へ与える影響の相対的な増大，流出水による合流式下水道のオーバーフローや都市型水害の問題及び気候変動による将来的な水資源の問題を背景に雨水・流出水の浸透及び滞留による総合的な都市雨水管理の必要性が高まっている．近年，地下水汚染が指摘されている有機フッ素化合物(PFCs)の汚染源の 1 つに道路流出水が挙げられている．この物質は難分解性であるため都市雨水管理においては吸着処理が適していると考えられる．PFCs の吸着処理については活性炭の有効性 [1]が報告されているがコストが高いという難点があり，道路流出水処理に利用可能な材料について比較検討した例はない．さらに，環境中での存在濃度である ng/L オーダーでの吸着に関する知見は乏しいのが現状である．そこで本研究では，道路流出水処理に利用可能な土木系材料を見出す事を目的として ng/L オーダーの低濃度における有機フッ素化合物(PFCs)の除去性能と共存陰イオンの影響を検討した．

2. 実験方法

PFOS に対する共存陰イオンとして NO_3^-，PO_4^{3-}および $Cr_2O_7^{2-}$を対象とし 15 種類(**表 1**)の吸着材の PFOS 吸着性能の比較に用いた．試験水は道路流出水 [2]を模擬し，pH を 6.5～7.5 に調整したミリ Q 水に PFOS，NO_3^-，PO_4^{3-}および $Cr_2O_7^{2-}$の濃度がそれぞれ 100ng/L，2.5mg/L，0.2mg/L および 0.004mg/L となるように添加した．実験を行った対象物質の組み合わせを**表 2** に示す。固液比を 1:1000 とし，1 つの吸着材につき 3 サンプルを供試した. 吸着材及び試験水を共栓付遠沈管に入れ 20℃の室温において 130rpm で 24 時間振とうし，吸着前後の各イオン濃度を測定し，吸着率を求めた.

3. 結果及び考察

(1) 1 成分系(PFOS)での各吸着材における除去率

15 種類の吸着材で得られた除去率を**図 1** に示す. PFOS 除去率は粉末活性炭が最も良く 100%であった. 粉末活性炭を除いた 14 種類の吸着材の中では a-c のハイドロタルサイト系及び d，f，g の水酸化セリウム系の吸着材が他の吸着材より良い除去率を示した.

(2) 1 成分系及び 4 成分系(PFOS，NO_3^-，PO_4^{3-}および $Cr_2O_7^{2-}$)における除去率の比較

1 成分系の吸着実験において用いた 15 種類の吸着材中で比較的良好な吸着率を示した 7 種類の吸着材を選択し，4 成分系での吸着実験を行った. 得られた結果を 1 成分系

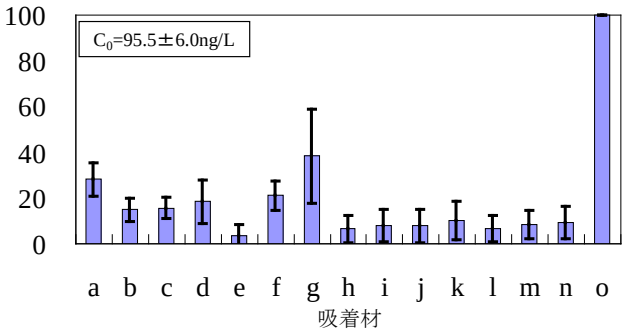

図 1　1 成分系(PFOS)での各吸着材の PFOS 除去率(n=3)

表 1　15 種類の吸着材の特徴

	分類	名称	構成成分	粒径(μm) D_{10}	D_{30}	D_{50}	D_{60}
a	ハイドロタルサイト(HT)系	ハイドロタルサイトA	ハイドロタルサイト(HT)	6	16	22	25
b		ハイドロタルサイトB	HT+$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 4H_2O$ 配合比1：1	11	24	40	50
c		ハイドロタルサイトC	HT+$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 4H_2O$ $Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 4H_2O$比が高い	6	14	24	31
d	水酸化セリウム系	READ-F	$CeO_n(OH)_{4-n}$	590	600	620	630
e		READ-As		-	-	-	-
f		READ-B		560	600	620	630
g		ウィークス-RE	$Ce(OH)_4$，天然鉱物，塩化カルシウム	3	7	13	16
h	浄水発生土	PSI浄水発生土	ポリシリカ鉄(PSI)	-	-	-	-
i		PAC浄水発生土	ポリ塩化アルミニウム(PAC)	-	-	-	-
k	その他	転炉スラグ		-	-	-	-
l		ケイ酸エース	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2)\cdot 4H_2O$	-	-	-	-
m		フミン酸		-	-	-	-
n		シリカゲル60	SiO_2	230-400mesh			
o		活性アルミナ300	Al_2O_3	300mesh			
		粉末活性炭		7	15	24	28

表 2　実験を行った対象物質の組合せ

実験系		PFOS (100ng/L)	NO_3^- (2.5mg/L)	PO_4^{3-} (0.2mg/L)	$Cr_2O_7^{2-}$ (0.004mg/L)
1成分		○	-	-	-
		-	○	-	-
		-	-	○	-
		-	-	-	○
2成分	A	○	○	-	-
	B	○	-	○	-
	C	○	-	-	○
3成分	A	○	○	○	-
	B	○	○	-	○
	C	○	-	○	○
4成分		○	○	○	○

keywords：道路流出水，共存陰イオン，Perfluorooctane sulfonate(PFOS)，吸着

連絡先：〒980-8579　宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06　東北大学工学部　建築・社会環境工学科

での PFOS 除去率と比較した(図 2). 4 成分系において PFOS 除去率は粉末活性炭では変化せず, 吸着材 c を除く 5 種類では向上した. この事から PFOS と, 同じ陰イオンであり, 濃度が PFOS よりも 10-10^4 オーダー高いにもかかわらず, PFOS と NO_3^-, PO_4^{3-}および $Cr_2O_7^{2-}$との間では競合が起きない事が示唆された. これに対し NO_3^-および $Cr_2O_7^{2-}$の除去率は低下した事から陰イオン種によっては競合が起きている事が分かった. 用いた吸着材の NO_3^-, PO_4^{3-}および $Cr_2O_7^{2-}$に対する選択性は, 除去率を比較すると NO_3^-< $Cr_2O_7^{2-}$ < PO_4^{3-}であり, これは一般的に知られる無機イオン交換体の選択性 [3]と同じであった.

(3) PFOS の吸着に及ぼす共存陰イオンの影響の検討

4 成分系での吸着実験において吸着率が向上した要因を明らかにするため, 最も吸着率が向上したウィークス-RE について共存陰イオンの組合せを変えて吸着実験を行った. 異なる成分系でのウィークス-RE における PFOS の除去率の比較を図 3 に示す. 2 成分系以上の系, 特に 4 成分系においてばらつきが大きいが, これらの吸着率が 1 成分系におけるばらつきの範囲内にある事から, PFOS の吸着へ共存陰イオンが及ぼす影響はほとんどない事が示

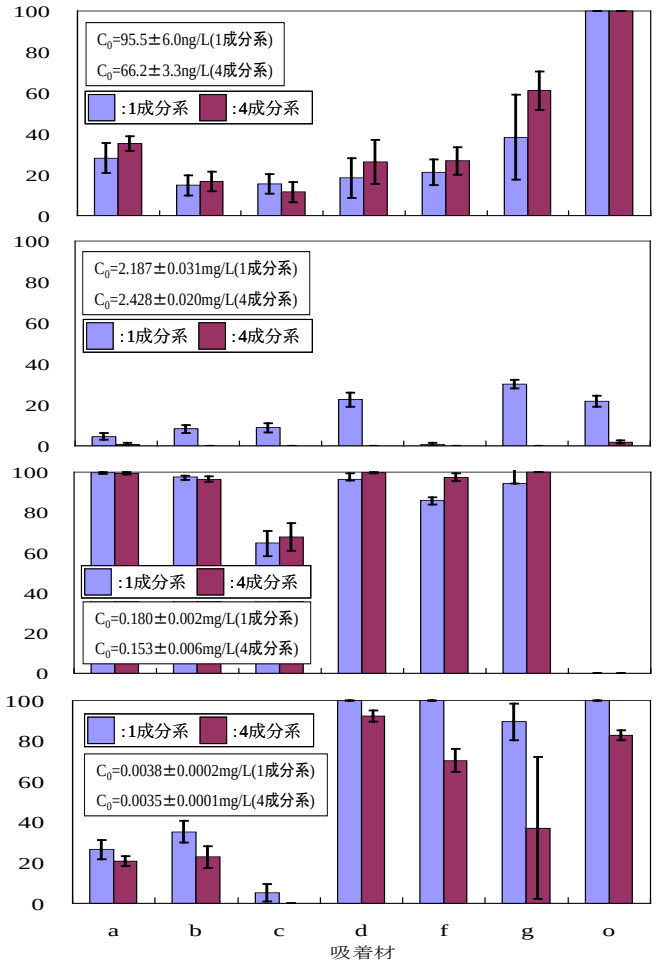

図 2　7 種類の吸着材による 1 成分系及び 4 成分系における各対象物質の除去率の比較(n=3)

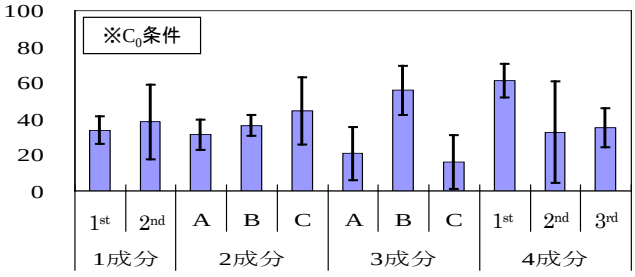

図 3　異なる成分系でのウィークス-RE の PFOS 除去率の比較(n=3)

※95.5±6.0ng/L(1成分1回目), 66.2±3.3ng/L(1成分2回目), 78.5±3.5ng/L(2成分A), 77.2±2.6ng/L(2成分B), 74.6±20.6ng/L(2成分C), 57.5±3.5ng/L(3成分A), 89.8±0.6ng/L(3成分B), 75.2±4.3ng/L(3成分C), 66.2±3.3ng/L(4成分1回目), 69.3±7.7ng/L(4成分2回目), 84.5±1.7ng/L(4成分3回目)

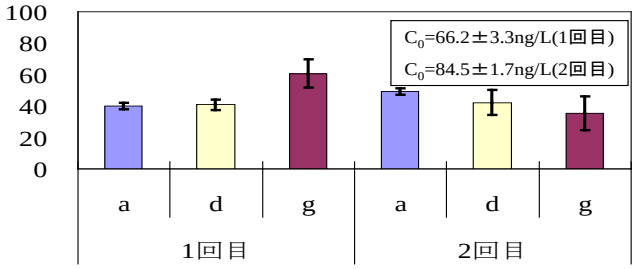

図 4　3 種類の吸着材による 4 成分系での PFOS 除去率の比較(n=3)

唆された. 4 成分系での吸着率の向上はばらつきの範囲内での変動と考えられ, この吸着率の変動はむしろ吸着材の不均一性によるものと考えられた.

(4) 4 成分系における吸着性能の検討

PFOS の吸着に及ぼす共存陰イオンの影響がほとんどない一方でサンプル間のばらつきが大きい事から, 4 成分系における吸着性能の再現性と吸着性能を確かめるために再度 4 成分系での吸着実験を行った. 吸着材は, 4 成分系での吸着実験において粉末活性炭を除いた 6 種類中で比較的良好な吸着率を示した吸着材 a, d, g を用いた. 得られた結果を 1 回目の吸着率と比較した(図 4). 両者において大きな差は見られず, 共存陰イオン存在下においてハイドロタルサイト及び水酸化セリウムは PFOS を 40-60%程度除去可能である事が確かめられた.

4. まとめ

本研究で以下の事が明らかになった.

・ NO_3^-および $Cr_2O_7^{2-}$の吸着においては道路流出水中の陰イオン間で競合が発生するのに対し, これらの共存陰イオンは 10-10^4 オーダー低い ng/L の微小濃度で存在する PFOS の吸着への影響はほとんどない.

・100ng/L 以下という微小濃度かつ共存陰イオンが存在する条件下においてハイドロタルサイトおよび水酸化セリウムは PFOS を 40-60%程度除去可能である.

参考文献

1)M. C. Hansen et al. J. Soils. Sediments, 10, 179-185, 2010
2)M. Murakami et al. Environ. Sci. Technol, 43, 3480-3486, 2009
3) 大井健：無機イオン交換体, NTS, 2010