

B-9 回分式実験による PFOS, PFOA の活性炭吸着特性に及ぼす初期濃度、共存物質の影響の検討

○木村 功二^{1*}・藤井 滋穂²・田中 周平¹・邱 勇¹・野添 宗裕¹

¹ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜 1-2)

² 京都大学大学院地球環境学堂 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

*E-mail: k.kimura@biwa.eqc.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

近年、撥水剤や表面処理剤、消化剤などの用途に家庭用から工業用まで幅広く用いられている有機フッ素化合物 PFOS (Perfluorooctane Sulfonate)、PFOA (Perfluorooctanoic Acid) の汚染が静かに注目を集め始めている。PFOS は高い蓄積性や肝毒性が報告されており、2005 年 6 月 POPs 会議において付属書 A 物質 (製造・使用、輸出入の原則禁止) に指定するよう提案され現在審議が行われている。PFOA に関しては、2005 年 6 月に米国 EPA が「人間にとっておそらく発がん性物質である (PFOA is a 'likely' carcinogen in humans)」と警告をしており、2006 年 11 月飲料水において排出事業者が責任を持つ濃度として 500 ng/L を設定している¹⁾。日本では、2002 年 12 月に PFOS、PFOA がともに化審法の第 2 種監視化学物質に指定されたが、規制は特に行われていない。

現在、PFOS、PFOA は数 ng/L～数 µg/L の微量レベルで河川水や水道水中でも検出されるなど広範囲での汚染が報告されている。大阪市などの高度浄水処理施設を設置した地域の水道水中でも検出されるなどオゾン+活性炭処理においても完全には除去されていない可能性が示唆されている²⁾。下水処理場においては PFOS、PFOA 濃度が減少せず、むしろ増加して環境中に放出されていることも調査結果から推測されている³⁾。そこで、本研究では PFOS、PFOA の除去技術の確立のため、水処理によく用いられる活性炭処理に着目し、

- 1) PFOS、PFOA の単独・共存が吸着特性に及ぼす影響
- 2) 初期濃度が吸着特性に及ぼす影響
- 3) 環境水中の溶存有機物が吸着特性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験および分析の方法

(1) 回分式実験の方法⁴⁾

実験の概要、手順をそれぞれ図 1、図 2 に示す。実験に用いた活性炭は、Filtrisorb 400 (三菱化学カルゴン株式会社製) を粒径 0.075 mm 以下に加工し粉末活性炭として用いた。活性炭は、超純水で煮沸洗浄後、105 °C で 2 日間乾燥し粉碎、ふるい分けを行い、実験前に超純水中で吸引脱気し試料とした。標準溶液は PFOS ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、和光純薬製)、PFOA ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-$ 、和光純薬製) をそれぞれ少量のメタノールに溶解させ、超純水を加えることにより作成した。これを超純水もしくは琵琶湖水 (ろ過後) に所定量添加することで初期濃度 50 mg/L、100 µg/L、100 ng/L の実験対象試料とした。それぞれ pH を一定に保つためリン酸緩衝液 (濃度: 0.02 N、0.001 N、0.00004 N) を添加した。

振とうは、恒温振とう器で 25 °C、120 rpm の条件下で行った。活性炭の添加方法は、10 mg までは電子天秤 (島津製) で計量し、それ以下の場合は正確に調整した 200 mg/L の活性炭懸濁液をスターラーで攪拌しながらマイクロピペットで滴下した。振とう時間は別途行った予備実験によりほぼ平衡に達していることを確認し設定した。実験の手順を表 1 に示す。表 1 の Run2、3 より 1) PFOS、PFOA の単独・共存の影響、Run1、3、5 より 2) 初期濃度の影響、Run3、4 より 3) 溶存有機物の影響を検討した。

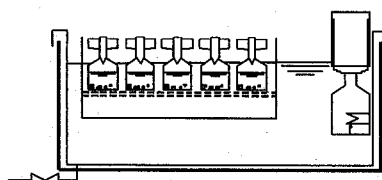


図1 吸着回分式実験の概要

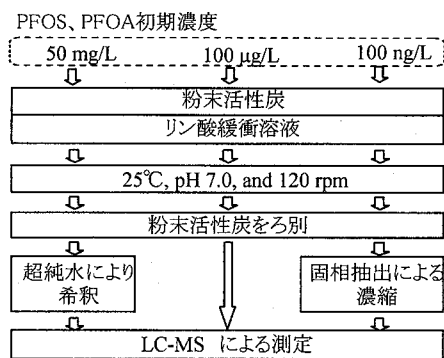


図2 実験手順

表1 回分式実験の条件

Run	対象物質	濃度 (µg/L)	溶媒	粉末活性炭濃度 (mg/L)	時間 (h)
1	PFOS + PFOA	各50000	超純水	20, 40, 60, 80, 100, 125, 150, 175, 200, blank	168
2	PFOS	100	超純水	0.1, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, blank	48
2	PFOA	100	超純水	0.1, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0, 2.4, 2.8, 3.2, blank	48
3	PFOS	各100	超純水	0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.4, 3.6, 3.8, 4.0, blank	48
4	PFOS + PFOA	各100	琵琶湖水	blank	48
5	PFOS + PFOA	各0.1	超純水	0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0, blank	48

注: 琵琶湖水はGF/Bろ紙(Whatman製)でろ過後使用。

(2) 分析の方法⁵⁾

分析は、液体クロマトグラフ質量分析計 (LC/MS) で行った。HPLC には、UMA (Michrom BioResources 製)、MS には TSQ7000 (Thermo Electron 製) を使用した。HPLC カラムは Zorbax Eclipse XDB-C18 (Agilent 製, 2.1 mm φ × 150 mm) を用い、移動相には 10 mM 酢酸アンモニウム水溶液 (移動相 A) とアセトニトリル (移動相 B) を用いてグラジエント条件により分析を行った。流速は 0.1 mL/min、インジェクトボリュームは 10 µL とした。MS では、イオン化は ESI 法、測定はネガティブイオンモードを用いた。検量線は、1 µg/L ~ 100 µg/L で作成し、その範囲内に収まるように高濃度のサンプルは超純水により希釈した。低濃度のサンプルはカートリッジ Presep-C Agri (Short, Wako 製) を用いて固相抽出を行い 1000 mL を 1 mL に濃縮し測定した。琵琶湖水サンプル測定の際にも夾雑物質除去のため固相抽出を行った。

3. 結果および考察

(1) PFOS, PFOA の共存が吸着特性に及ぼす影響

初期濃度 100 µg/L の PFOS, PFOA が単独に存在する単独系(Run2)と混合させた共存系(Run3)の 2 つの系で吸着実験を行った。共存系において活性炭を 1.0 mg/L 添加した条件での経時変化を図 3 に示す。振とう開始約 3 時間ではほぼ平衡に達し、PFOS は約 70%、PFOA は約 20%

除去され、除去率に大きな差が見られた。

単独系、共存系それぞれに活性炭を添加しその平衡濃度と添加量の関係を図 4 に示す。PFOS は、単独系、共存系ともにほぼ同様の挙動を示した。PFOA に関しては単独系がより高い除去率を示し、PFOS との共存によって除去率が低下したことが示された。これにより、PFOS の吸着能が PFOA より高く PFOA との共存状態では PFOS の方が容易に除去されることが示唆された。吸着等温線を図 5 に示す。初期濃度 100 µg/L での活性炭吸着量は PFOS (単独系; 30 ~ 120 mg/g, 共存系; 15 ~ 40 mg/g)、PFOA (単独系; 20 ~ 45 mg/g, 共存系; 10 ~ 20 mg/g) であった。PFOS, PFOA とともに共存系において吸着量が低下し共存による影響が見られた。PFOA は平衡濃度 60 µg/L 以上の濃度域で右下がりとなり共存の影響が顕著に見られた。これは活性炭添加量が少なく競合が生じ PFOS が優先的に吸着されたためであると推測された。

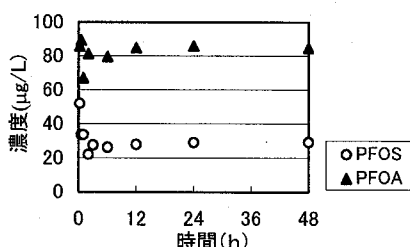


図3 初期濃度100 µg/LのPFOS、PFOA共存系における濃度の経時変化

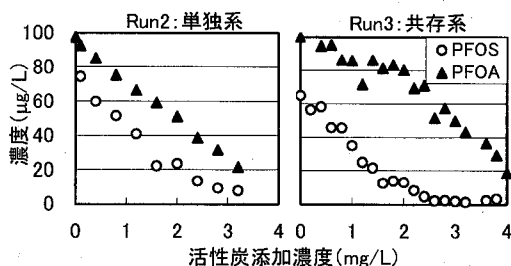


図4 共存系と単独系における除去曲線

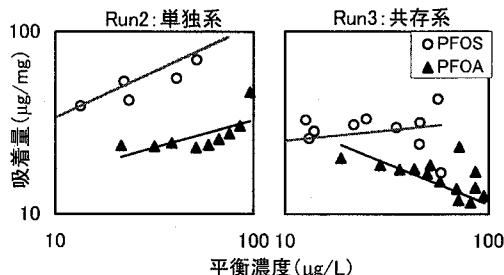


図5 共存系と単独系における吸着等温線

(2) 初期濃度が吸着特性に及ぼす影響

PFOS, PFOA が初期濃度 50 mg/L の系(Run1)と 100 ng/L の系(Run5)を用いて、初期濃度が吸着特性に及ぼす影響

を検討した。活性炭添加濃度と PFOS、PFOA 濃度の関係を図 6 に示す。初期濃度 50 mg/L の系では、活性炭添加濃度 0.15 g/L 以上において PFOS は 99% 以上の除去率を示し、PFOA は約 50% であった。初期濃度 100 ng/L の系では活性炭添加濃度が 0.25 mg/L 以下では PFOS、PFOA がほとんど除去されず、PFOS、PFOA とともに類似の挙動を示し共存の影響はあまり見られなかった。図 4-右(Run3: 100 µg/L)と比較しても mg/L において共存の影響が強く PFOS と PFOA の除去率に大きな差が見られた。また、初期濃度の違いにより PFOS の活性炭への吸着量は、ng/L と mg/L を比較して 0.1~0.01 mg/g、200~2000 mg/g と大きな違いが確認され ng/L における PFOS、PFOA の除去が困難である可能性が示唆された。

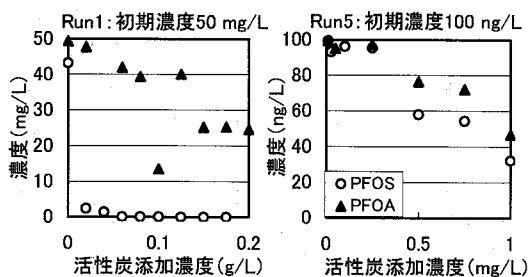


図6 異なる初期濃度における除去曲線
(初期濃度 - 左: 50 mg/L, 右: 100 ng/L)

(3) 環境水中の溶存有機物が吸着特性に及ぼす影響

初期濃度 100 µg/L の PFOS、PFOA 共存溶液を溶媒が超純水の系 (Run3) と琵琶湖水の系 (Run4) の 2 つの系に分けて作成し、溶存有機物が吸着へ及ぼす影響を検討した。結果を図 7 に示す。琵琶湖水中では超純水中と同量の活性炭を添加した場合においても除去率が著しく低下することがわかった。また、その除去率の低下も一様に低下するわけではなく、溶存有機物などの共存物質との吸着競合が複雑に生じていると考えられた。この結果より、浄水場や下水処理場においては、さらに低濃度の PFOS、PFOA が溶存有機物と共存する条件であるため PFOS、PFOA の除去が困難であることが示唆された。

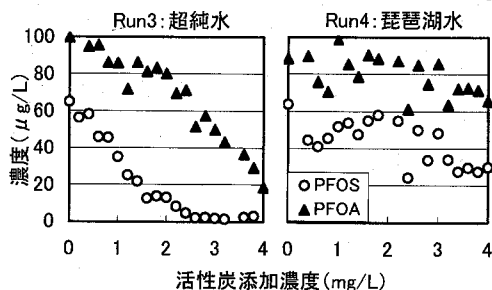


図7 超純水中と琵琶湖水中における
吸着特性の比較

4. まとめ

本研究では、毒性や蓄積性が懸念されている残留性有機フッ素化合物 PFOS、PFOA に着目し、その活性炭への吸着特性を検討し以下の知見を得た。

- 1) PFOS、PFOA とともに共存系において吸着量が低下し共存による影響が見られた。粉末活性炭への吸着量は PFOS (単独系; 30~120 mg/g、共存系; 15~40 mg/g)、PFOA (単独系; 20~45 mg/g、共存系; 10~20 mg/g) であった。
- 2) 初期濃度 50 mg/L の PFOS、PFOA 溶液において共存の影響が強く PFOS と PFOA の除去率に大きな差が見られた。また、初期濃度 100 ng/L における PFOS、PFOA の除去が困難である可能性が示唆された。
- 3) 琵琶湖水中では超純水中と同量の活性炭を添加した場合においても除去率が著しく低下し、溶存有機物などの溶存有機物の影響で活性炭への吸着に競合が生じたものと考えられた。

本研究の結果を踏まえ以下の課題が考えられる。

- 1) PFOS、PFOA 以外の有機フッ素化合物についても活性炭への吸着特性を検討する。
- 2) 連続式実験を行い水処理の現状に即した処理方法の検討 (活性炭の粒径、接触時間、流速、破過時間 etc) を行う。

本研究では科研費 (基盤研究 17360257) ならびに関係機関の多くの方々の援助を受けたことを記し、ここに感謝の意を示す。

参考文献

- 1) U.S.EPA Homepage : DuPont Agree on Measures to Protect Drinking Water Near the DuPont Washington Works (2006)
- 2) Nguyen Pham Hong Lien *et al.*: Perfluorinated Substances in Tap Water of Japan and Several Countries and Their Relationship to Surface Water Contamination, 環境工学研究論文集, vol43, p.611-618, 2006
- 3) 野添宗裕ら: 残留性有機フッ素化合物 PFOS・PFOA の下水処理場における挙動調査, 環境工学研究論文集, vol43, p.105-111, 2006
- 4) 鄭恩貞ら: 活性炭によるエストロゲンの平衡吸着容量特性に関する検討, 環境工学研究論文集, vol.42, pp.253-263, 2005
- 5) 佐々木和明ら: LC/MS による有機フッ素系化合物の分析, 第 8 回水環境学会シンポジウム講演集, pp.126-127, 2005