

B-43 道路流出水中のペルフルオロ オクタンスルホン酸(PFOS)の 吸着除去に及ぼす共存物質の影響

○ 繁泉 恒河^{1*}・中野 和典²・丸尾 知佳子¹・野村 宗弘¹・
相川 良雄¹・西村 修¹

¹東北大学大学院工学研究科(〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-06)

²日本大学工学部土木工学科(〒963-8642 福島県郡山市田村町徳定字中河原1番地)

* E-mail: kougas@eco.civil.tohoku.ac.jp

1. 序論

近年、有機フッ素化合物(PFCs)が国内外の河川、海域、地下水および湧水など多くの水環境から検出される事が報告され、PFCsの水環境汚染が指摘されている¹⁾。PFCsは疎水性部分にペルフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1})、親水性部分にスルホ基またはカルボキシル基を持った陰イオン界面活性剤であり、特に炭素数8のペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)について難分解性および生物濃縮性が指摘され、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質へと追加されている。この動きを受けてアメリカミネソタ州において環境基準が設定されており、日本においても化学物質の審査および製造等の規制に関する法律において第1種特定化学物質に指定され、水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準についても検討が始まる²⁾など、さらに規制が進むと考えられる。今後、環境中の挙動を解明し、除去技術を開発する事が求められる物質である。

PFOSの環境汚染の中でも特に都市域で問題となっているのは地下水汚染である。PFOSは土壌吸着定数 K_d として7-35の値が報告²⁾されており、また環境中の濃度が ng/L オーダーであることから地下水汚染が生じにくい物質であると考えられるが、実際の地下水においては汚染源である道路流出水や下水処理水と同程度の濃度で検出されている。PFOSの吸着について活性炭および陰イオン交換樹脂を用いた研究が行われている。活性炭はPFOSの除去に有効で³⁾、その吸着には疎水性相互作用が重要な役割を果たす事⁴⁾、さらに陰イオン交換による吸着も可能である事⁵⁾が明らかにされている。しかしなが

ら、これらの研究はPFOS単独で行われたものが多く、土壌中の挙動の解明には至っていない。土壌中での挙動について、Murakamiら⁶⁾の土壌カラム実験では一部のカラムで実験後期に流入以上の濃度でのPFOSの流出が見られたが、その他のカラムでは流出水におけるPFOS濃度の低下が見られた。一方で高部ら⁷⁾は土壌カラム実験において流入に対して流出でPFC濃度が減少しなかったと報告しており、これらの知見からPFOSの除去に影響を及ぼす要因は複雑であると考えられる。

本研究ではPFOSの吸着に影響を及ぼす要因として共存物質の存在に着目した。Murakamiら⁶⁾およびHansenら⁸⁾はPFOSおよび炭素数が異なるPFOSの類縁体が共存した条件でのそれぞれの吸着量について、炭素数が多いほど吸着量が増加する事を明らかにした。また、木村ら⁹⁾はPFOSと親水性部分にカルボキシル基を持つペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOA)が共存する条件では、競合の影響を受けPFOAの吸着量が減少したと報告した。炭素数の増加に伴い疎水性が増加する事、またPFOSの $\log K_{ow}$ はPFOAよりも高い事から、PFOSの吸着にPFOSより疎水性が高い物質の存在が影響を与える可能性は高い。

そこで本研究では土壌中のPFOSの挙動を解明する事を目的とし、PFOSの吸着に及ぼす疎水性物質の共存の影響を検討した。共存物質には自動車に由来して環境中で検出されている疎水性物質であるピレンを用いた。

2. 実験方法

(1) 吸着剤および実験方法

実験に用いた活性炭は、粉末活性炭(ナカライテスク

株式会社製、おがくずを原料として製造)を超純水で煮沸洗浄後、105℃で2日間乾燥し、粉碎およびふるいわけを行い、0.063mm以下を粉末活性炭とした。実験前に超純水中で吸引脱気し用いた。

各実験の条件を表-1に示す。標準溶液はペルフルオロオクタンスルホン酸(東京化成工業株式会社)およびピレン(関東化学株式会社)のメタノール溶液を作成し、0.1MNaOH水溶液でpH7に調整した超純水に所定量添加する事で作成した。振とうは、20℃、130rpmの条件下で行った。活性炭の添加方法は、200mg/Lに調整した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。振とう後0.22μmメンブレンフィルター(マイレクスLG、メルク株式会社)でろ過した。

(2) 分析方法

PFOSの分析は島津製作所のLC/MS-2020を使用した。定量限界は1μg/Lおよび検出限界は10ng/Lだった。LC/MSの測定条件は次の通りである。分析カラムはShim-Pak XR-ODS(φ2.0mm, 7.5cm, 粒子径2.2μm), ガードカラムはShim-Pak XR-ODS(φ3.0mm, 3cm, 粒子径2.2μm)を用いた。流速は0.4ml/min, インジェクションボリュームは10μlとし、移動相には5mM酢酸アンモニウム水溶液(A)とアセトニトリル(B)を用いてグラジエント条件(25%B(0分)→85%B(4分-5分)→25%B(5.01分-10分))により分析を行った。MSではESI-ネガティブモードを用いた。

3. 結果及び考察

(1) 吸着速度 (Run1)

PFOS 濃度の時間推移を図-1に示す。振とう開始約1時間で平衡に達した。PFOSの吸着における活性炭の平衡時間は同じ初期濃度で実験を行った木村ら⁹⁾は3時間、またmg/Lオーダーで実験を行ったYuら⁴⁾は平衡時間を4時間と報告しているが、本実験ではそれらよりも短い時間で平衡に達した。また、Run1における平衡時のPFOS濃度は75μg/Lであった。同じ初期濃度および活性炭添加濃度で行われた木村ら⁹⁾の実験結果では30μg/Lであり、本実験よりも低かった。吸着時間について、本実験で用いた活性炭のPFOS吸着能力が低かった事が早く平衡に達した一因と考えられた。本実験で用いた活性炭の原料はおがくずであるが、木村ら⁹⁾の実験で用いられた活性炭の原料は瀝青炭であった。この事から吸着量が既往の研究と比較して低いのは、原料が異なる事に起因する活性炭の吸着特性の差異に影響を受けたためと考えられた。

(2) 共存物質がPFOSの吸着に与える影響 (Run2 および 3)

PFOSが単独に存在する系(Run2)およびPFOSとピレンを共存させた共存系(Run3)における粉末活性炭の吸着等

表-1 実験条件

Run	Materials	Concentration	Concentration of Activated	time(hr)
1	PFOS	100μg/L	blank, 1	24
2	PFOS	100μg/L	blank, 0.5, 1.5, 2.5, 3.0, 3.5, 5.0	3
3	PFOS + Pyrene	100μg/L + 1mg/L	blank, 1, 3, 5, 7, 8, 9	3

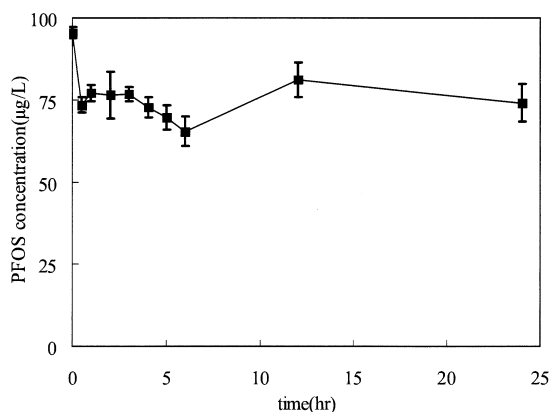


図-1 PFOS 濃度の経時変化

温線を図-2に示す。また、実験から得られたLangmuirモデルおよびFreundlichモデルの係数を表-2に示す。

LangmuirモデルおよびFreundlichモデルは以下の式を用いた。

$$\text{Langmuirモデル: } Q_t = \frac{Q_{\max} \times K_{il} \times C_{iw}}{1 + K_{il} \times C_{iw}}$$

$$\text{Freundlichモデル: } Q_t = K_{if} \times C_{iw}^n$$

Q_t : 吸着量(μg/g)

$Q_{\max}$: 飽和吸着量(μg/g)

K_{il} : Langmuir 係数

K_{if} : Freundlich 係数

n : 定数(<1)

C_{iw} : 液層中PFOS濃度

PFOS単独系(Run2)および共存系(Run3)ともにFreundlichモデルでの決定係数がLangmuirモデルよりも高かった。これはHansenら⁸⁾およびYuら⁴⁾と同じ傾向であった。

PFOS単独系(Run2)および共存系(Run3)におけるPFOSの吸着量を比較すると差はほとんどなかった。この結果から、本実験の条件の範囲では、PFOSの吸着に対してピレンが影響しない事が明らかになった。本実験で共存物質として用いたピレンはPFOSよりも疎水性が強く、設定した初期濃度はPFOSの10倍であった。また用いた活性炭のPFOS吸着量が大きくない事から、本実験の条件は疎水性相互作用による吸着が影響を受けやすいと

考えた。これらの結果から、PFOS の吸着において共存する疎水性物質は PFOS の吸着に影響を及ぼしにくい事が示唆された。

(3) PFOS の土壌中の挙動に対する考察

PFOS の土壌への吸着は疎水性相互作用によると考えられ、既往の研究から陰イオン交換樹脂、有機-モンモリロナイト¹⁰⁾および活性炭による PFOS の吸着についても疎水性相互作用が重要な役割を果たす事が指摘されている。一方で本研究では PFOS よりも疎水的であるピレンは PFOS の吸着に影響を及ぼさない結果となった。

また、PFOS は pH に関わらず陰イオンで存在する事から、PFOS よりも濃度が 10~10000 倍高い陰イオンを共存させ、陰イオン交換可能な吸着剤を用いて PFOS の吸着実験¹¹⁾を行ったが、競合は生じなかった。

ピレン以外の様々な共存物質の影響について検討する必要があるが、さらに活性炭の種類によって吸着性が大きく異なることが示唆されており、実際の土壌における共存条件下での吸着特性を評価する必要があると考えられる。

4. 結論

本研究では、PFOS の吸着に影響を与える要因として共存物質の存在に着目し、疎水性物質であるピレンが共存する条件下における PFOS の活性炭への吸着を検討した。本研究において以下の知見が得られた。

- 1) 活性炭の種類が PFOS の吸着に影響する事が明らかになった。
- 2) 活性炭による PFOS の吸着において、PFOS 単独系とピレン共存系で PFOS 吸着量に大きな差はなく、疎水性物質であるピレンは PFOS の吸着に影響しない事が明らかになった。

謝辞：本研究は、科学研究費補助金(22310043)および東北大学生態適応グローバル COE による研究支援を受けて実施した。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 田中周平：ペルフルオロ化合物類による水環境汚染の実態、水環境学会誌、Vol.33(A), No.5, pp.156-159, 2010.
- 2) 環境省：http://www.env.go.jp/council/05shoken/y051-90/ref04.pdf.
- 3) 村上道夫、滝沢智：フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望、水環境学会誌、Vol.33, No.8, pp.103-114, 2010.
- 4) Qiang Yu, Ruiqi Zhang, Shubo Deng, Jun Huang, Gang Yu : Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: kinetic and isotherm study, Water Research, Vol.43, pp.1150-1158, 2009.
- 5) Shubo Deng, Qiang Yu, Jun Huang, Gang Yu : Removal of perfluor-

表-2 実験から得られた Langmuir モデルおよび Freundlich モデルの定数

	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	$Q_{\max}(\mu\text{g/g})$	$K_{\text{L}}(\text{L}/\mu\text{g})$	r^2	$\log K_{\text{F}}((\mu\text{g/g})(\mu\text{g/L})^{-n})$	n	r^2
Run2	2.5×10^4	0.067	0.17	3.90	0.23	0.32
Run3	3.3×10^4	0.05	0.75	3.72	0.36	0.83

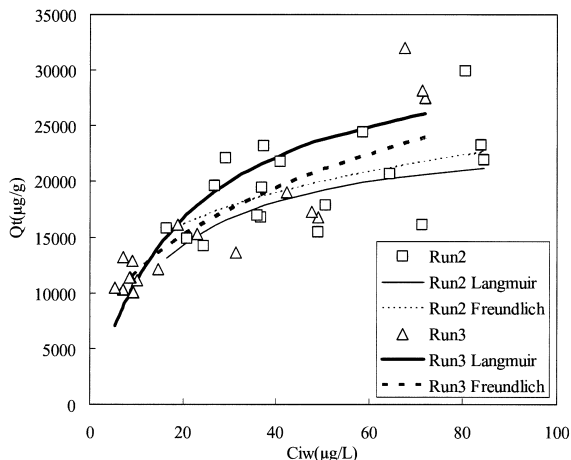


図-2 Run2 および 3 における PFOS の吸着等温線

octane sulfonate from wastewater by anion exchange resins Effects of resin properties and solution chemistry, Water Research, Vol.44, pp.5188-5195, 2010.

6) Michio MURAKAMI, Keisuke KURODA, Nobuyuki SATO, Tetsuo FUKUSHI, Satoshi TAKIZAWA, Hideshige TAKADA : Groundwater pollution by perfluorinated surfactants in Tokyo, Environmental Science & Technology, Vol.43, No.10, 2009.

7) 高部祐剛 Songkeart Phattarapattamawong, 伊藤禎彦, 津野 洋, 日高平, 竹峰秀祐, 松村千里：水処理を目的とした土壌浸透での処理特性に関する研究, 第 46 回日本水環境学会年会講演集, p.75, 2012.

8) Mona C. Hansen, Marion H. Borresen, Martin Schlabach, Gerard Cornelissen : Sorption of perfluorinated compounds from contaminated water to activated carbon, Journal of Soils and Sediments, Vol.10, pp.179-185, 2010.

9) 木村功二, 藤井滋穂, 田中周平, 邱勇, 野添宗裕：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, 第 44 回環境工学研究フォーラム講演集, pp.54-56, 2007.

10) Qin Zhou, Shubo Deng, Qiang Yu, Qiaoying Zhang, Gang Yu, Jun Huang, Hongping He : Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites, Chemosphere, Vol.78, No.6, pp.688-694, 2010.

11) 繁泉恒河, 中野和典, 丸尾知佳子, 野村宗弘, 相川良雄, 西村修：道路流出水中のペルフルオロオクタンサルホン酸 (PFOS) の吸着に及ぼす共存陰イオンの影響評価, 日本水処理生物学会誌, 印刷待ち。