PFOS/PFOA を含有する水に対する浄化技術の開発

前田建設工業(株)　正会員　○芳賀　直樹　正会員　國井　聡
前田建設工業(株)　正会員　赤松　佑介　正会員　河野　浩之
前田建設工業(株)　正会員　竹澤　正太郎

１．はじめに

有機フッ素化合物（PFOS・PFOA 等）は，熱的・化学的安定性に優れ，多様な用途で使用されてきた一方で，環境残留性，及び人体蓄毒性が懸念され，国内外での製造・使用が規制されつつある．しかし，危険性が認知されるまで，過去には盛んに使用されてきたことから，昨今では土壌・地下水環境中への汚染が顕在化しつつあり，調査・対策手法の確立が急務である．[1)]

国内では，水質汚濁防止法の要監視項目に位置付けられ，PFOS・PFOA の合計値 50ng/L(暫定指針値)が設定され，さらには同法上の指定物質とされ，漏出等の事故が発生した際の報告義務が課されている．また，令和 5 年度には環境省において PFAS に対する総合戦略検討専門家会議が開催され，有機フッ素化合物汚染問題に対する方針についての議論が開始された．[2)]

土壌・地下水等の環境中への汚染だけではなく，近年では，消火用水貯水槽内での有機フッ素化合物による汚染事例も報告されている．令和 4 年 7 月防衛省より公表された「自衛隊施設における泡消火設備専用水槽水質調査結果について」では，これまで PFOS を使用したことのある泡消火設備の水槽の水に対して水質調査を実施し，半分以上の水槽から 50ng/L を超える PFOS・PFOA 含有水が発見された．[3)] 今後，官民を含めた全国各地の空港や消防設備関連施設においても同様に，有機フッ素化合物を含有する水に対する浄化ニーズが生ずると考えられるが，これら消火用水貯水槽水の PFOS・PFOA 濃度は 50ng/L をわずかに上回るものから数十万 ng/L を超えるものまで多岐に渡り，浄化手法の確立も困難であることが予想される．

そこで，当社では貯水槽近傍に設置できる浄化設備によって，貯水槽内の PFOS・PFOA 含有水を直接浄化する工法の開発を行った．この浄化装置を用いて，貯水槽内の消火用水を保持したまま，循環処理によって PFOS・PFOA を除去することが可能となれば， 万が一の際，消火活動に支障をきたす懸念を払拭できるとともに，廃棄のための運搬コスト削減に寄与できると考えられる．

本報告では，開発した浄化設備「De-POP’s ION」を用いて PFOS・PFOA 含有量の高低 2 種類の濃度及び各濃度での濁質の有無の計 4 ケースにて試験を行い，PFOS・PFOA 除去能力と除去速度の評価を行った結果を報告する．

２．水処理装置「De-POP’s ION」技術概要

(1) 概要

貯水槽内の有機フッ素化合物含有水の浄化処理工法を想定し，水処理装置「De-POP’s ION」 (以下，本装置)を開発した．[5)] 本装置はトラック等の一般汎用車両で簡易に搬送可能であり，汚染サイト近傍へ輸送・設置することで，速やかに浄化処理を開始することが可能である．

なお，PFOS の吸着材として，活性炭 [6)]やイオン交換樹脂 [7)]を用いた浄化事例が報告されているが，本装置は運搬を前提にコンパクトな設備容量であることを設計思想としたため，有機フッ素化合物の吸着専用に開発され，PFOS・PFOA に対する吸着容量が高いアニオン交換性樹脂を採用した．

キーワード　PFAS，浄化，消火用水貯水槽，イオン交換樹脂
連絡先　〒302-0021　茨城県取手市寺田 5270　前田建設工業株式会社　ICI 総合センター　TEL0297-85-6171



写真 2.1　イオン交換樹脂の外観

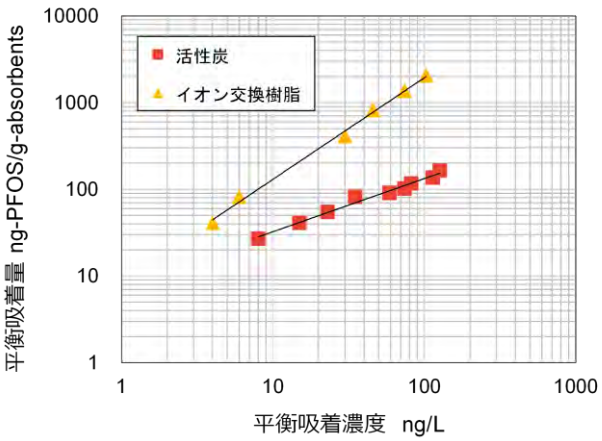


図 2.1　各吸着剤の吸着容量確認結果

(2) 装置構成

装置の全景を**写真 2.2** に示す．本装置は、処理対象水中の濁質（SS）を除去する除濁装置ユニットと，その後段に水中の有機フッ素化合物を吸着するイオン交換樹脂ユニットの 2 つから構成される．



写真 2.2　水処理装置「De-POP's ION」全景

(3) 装置仕様

本装置の仕様を以下に示す．

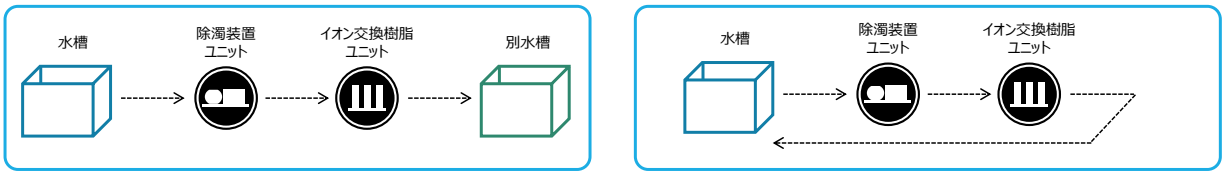
表 2.1　装置仕様

処理能力	常用 5.2m³/h （イオン交換樹脂ユニット 1 機での稼働の場合）
除濁装置ユニット	ユニットサイズ：1,700mm×2,100mm （砂ろ過装置　90L×2 塔）
	ユニットサイズ：3,600mm×1,900mm （逆洗水槽）
イオン交換樹脂ユニット	ユニットサイズ：2,600mm×1,800mm （イオン交換樹脂塔　50L×6 塔）

(4) 運転方法

地上に設置した水槽中に，試薬で調整した 6m³ の有機フッ素化合物含有水（以降，試験水と記す）を用意した．水槽近傍に本装置を設置し，水中ポンプを用いて，模擬試験水を除濁装置ユニット，イオン交換樹脂ユニットの順で通し，試験水中の PFOS・PFOA の浄化処理を実施した．浄化方式の模式図を以下に示す．

浄化した水を装置系外に放出する「a)ワンスルー処理」ではなく，水槽へ返送する「b)循環式」とすることで，水槽内に水を保ったままでの浄化を試みた．



a) ワンスルー式の通水方法　　b) 循環式の通水方法

図 2.2　運転方法の模式図

３．実証試験方法

(1) 試料水調整

試験に用いる水は，研究施設内の給水設備より供給可能な地下水を用いた．試験水に濁質を加える場合には，研究施設内のビオトープより採取した有機分を多く含む底泥（平均粒径 100μm 程度）を模擬濁質として加えた．また，試料水に PFOS・PFOA を加える場合には，下記に示す PFOS・PFOA 試薬を所定量添加した．試験に用いる原水量は 6m³ 程度とし，PFOA 濃度は，PFOS の初期濃度の 10%濃度となるように設定し PFOA 試薬を添加した．

試験に供した試験水の構成を**表 3.1** に，使用した試薬類を**表 3.2** に示す．

表 3.1　試験ケースごとの各成分濃度

試験ケース	PFAS 含有水 設定濃度(ng/L)		濁質設定濃度 (mg/L)
	PFOS	PFOA	
ケース ①	1,000	100	無
ケース ②	1,000	100	30
ケース ③	1,000,000	100,000	無
ケース ④	1,000,000	100,000	30

表 3.2　試薬類一覧

名称	詳細
PFOS 試薬	東京化成工業株式会社製, CAS No. 1763-23-1, 純度 98%
PFOA 試薬	東京化成工業株式会社製, CAS No. 335-67-1, 純度 98%

(2) 試験操作

上記，(1)試料水調整で調整した試験水を 5m^3/h 程度の速度で De-POP's ION に通水し，水槽内，及びイオン交換樹脂ユニット出口の PFOS・PFOA 濃度を測定することにより，初期濃度の高低及び濁質の有無による浄化効果の違いを確認した.

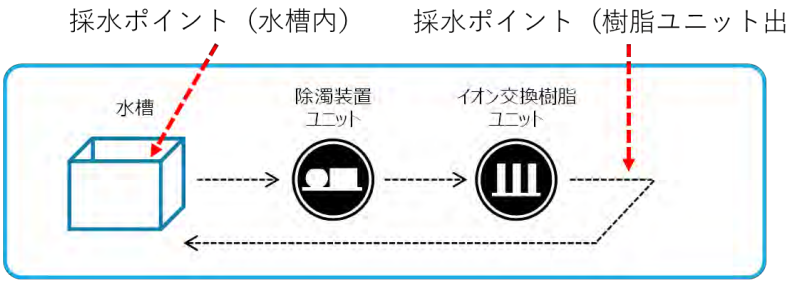


図 3.1　採水ポイント略図

分析項目は PFOS・PFOA の 2 項目とし，測定分析は「PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項（令和 4 年 9 月　環境省）資料 5」に準じて行った.

表 3.3　分析条件

LC条件			
機器名称	：	SCIEX社製	ExionLC
カラム	：	Phenomenex社製 Kinetex® C18 2.6μm 50×3.0mm	
注入量	：	15μL	
カラム温度	：	40℃	
移動相	：	A液：0.02%ギ酸、2mM酢酸アンモニウム含有水	
		B液：メタノール	
	0～8.25min	A液：80%→2.0%	B液：20%→98%
	8.25～11min	A液：2.0%	B液：98%
	11～11.1min	A液：2.0%→80%	B液：98%→20%
	11.1～15min	A液：80%	B液：20%
流速：	0.6mL/min		

MS/MS条件				
機器名称	：	SCIEX社製	QTRAP4500	
イオン化法	：	ESI Negative		
SRM条件	：	PFOS	499→80(定量用)	499→99(確認用)
		PFOA	413→369(定量用)	413→169(確認用)
		PFHxS	399→80(定量用)	399→99(確認用)
		$^{13}C_8$-PFOS	507→80	
		$^{13}C_8$-PFOA	421→376	
		$^{13}C_3$-PFHxS	402→80	



写真 3.1　液体クロマトグラフ質量分析計

4．試験結果

(1) 低濃度試料での試験結果

低濃度試料の初期濃度等の測定結果を**表 4.1** に示す.

表 4.1　PFOS・PFOA 初期濃度及び通水速度

試験ケース	PFAS 含有水濃度(ng/L)			濁質 (mg/L)	通水速度 (m^3/h)
	PFOS	PFOA	合計		
ケース ①	540	85	630	無	5.4
ケース ②	640	90	730	24	5.4

上記条件にて本装置を稼働し，1 時間ごとに水槽内の試験水を採水して，PFOS・PFOA 濃度を確認した．PFOS・PFOA 濃度の経時変化を以下に示す.

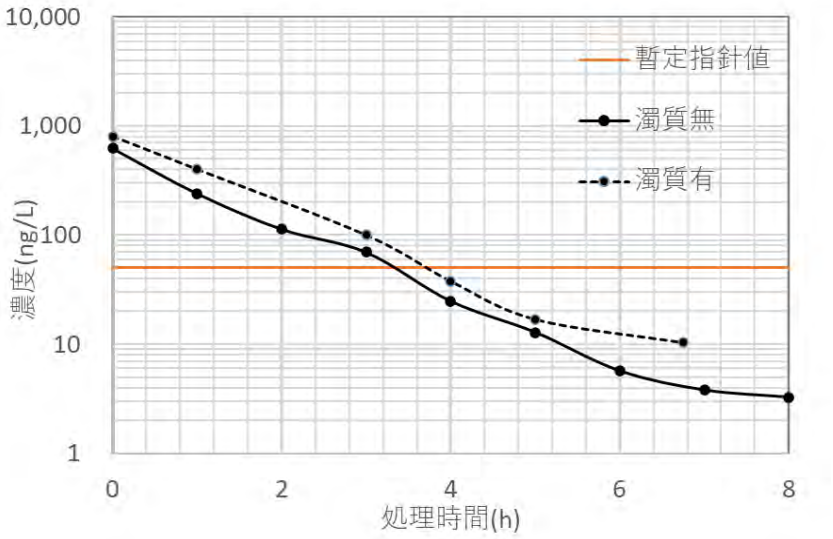


図 4.1　PFOS・PFOA 濃度　経時変化

通水開始直後から，水槽内の PFOS・PFOA 濃度は下がり始め，3～4 時間の処理で暫定指針値 50ng/L を下回った．処理時間 5 時間までの時点で，濁質の有無による浄化速度の差は見られなかった.

(2) 高濃度試料での試験結果

高濃度試験水の初期濃度等の測定結果を**表 4.2** に示す.

表 4.2　PFOS・PFOA 初期濃度及び通水速度

試験ケース	PFAS 含有水濃度(ng/L)			濁質 (mg/L)	通水速度 (m^3/h)
	PFOS	PFOA	合計		
ケース ③	940,000	100,000	1,000,000	無	5.4
ケース ④	770,000	72,000	850,000	39	5.4

上記条件にて本装置を稼働し，1 時間ごとに水槽内の試験水を採水して，PFOS・PFOA 濃度を確認した．PFOS・PFOA 濃度の経時変化を以下に示す.

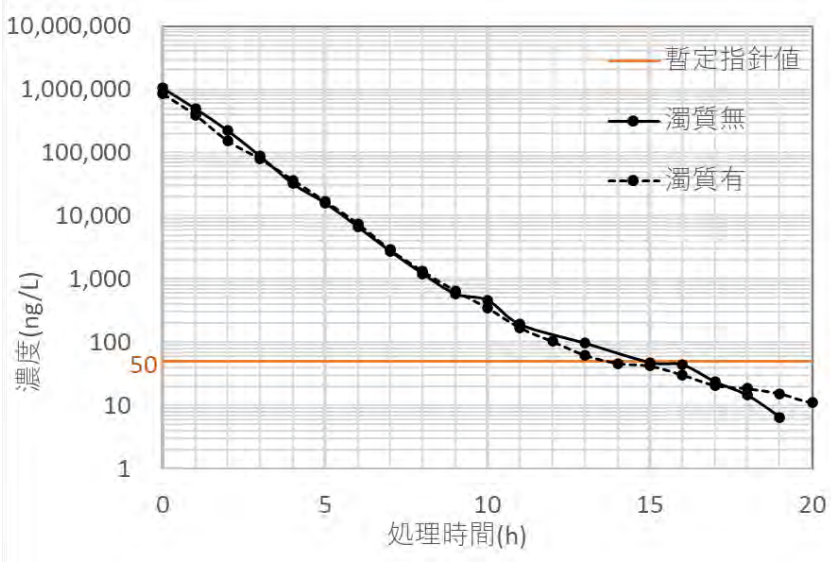


図 4.2　PFOS・PFOA 濃度　経時変化

水槽内の PFOS・PFOA 濃度は，15 時間前後の処理で暫定指針値 50ng/L を下回った．浄化速度に関しては，濁質の有無による差は見られなかった．

５．考察

(1) 浄化能力

上記 4 ケースにおいて，採水時間における水槽内の PFOS・PFOA 濃度（処理前）とイオン交換樹脂ユニット出口の PFOS・PFOA 濃度（処理後）を比較することにより，本装置の浄化能力を評価した．

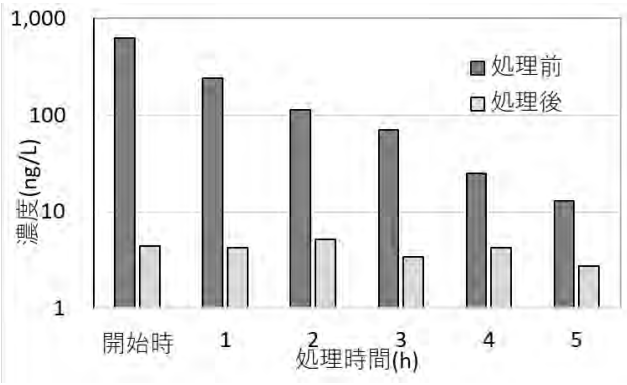


図 5.1　ケース① (低濃度・濁質無)

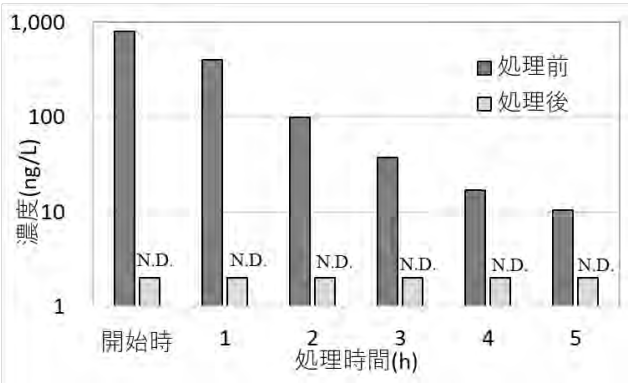


図 5.2　ケース② (低濃度・濁質有)

ケース①，ケース②においては，浄化開始直後からイオン交換樹脂ユニット出口の PFOS・PFOA 濃度（処理後）は 1 桁となっており，水槽内の PFOS・PFOA 濃度（処理前）が 1,000ng/L 程度であれば，濁質の有無にかかわらず 50ng/L(暫定指針値)の 1/10 以下程度まで浄化する能力があることが確認された．

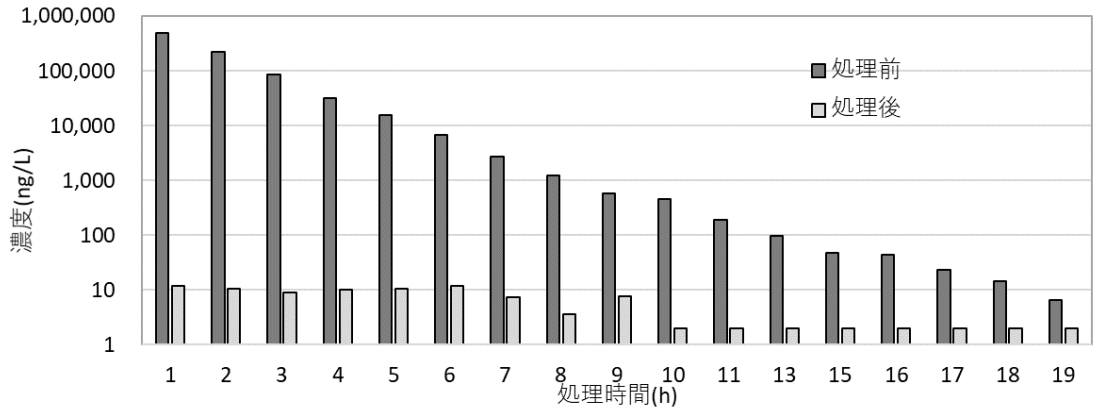


図 5.3　ケース③ (高濃度・濁質無)

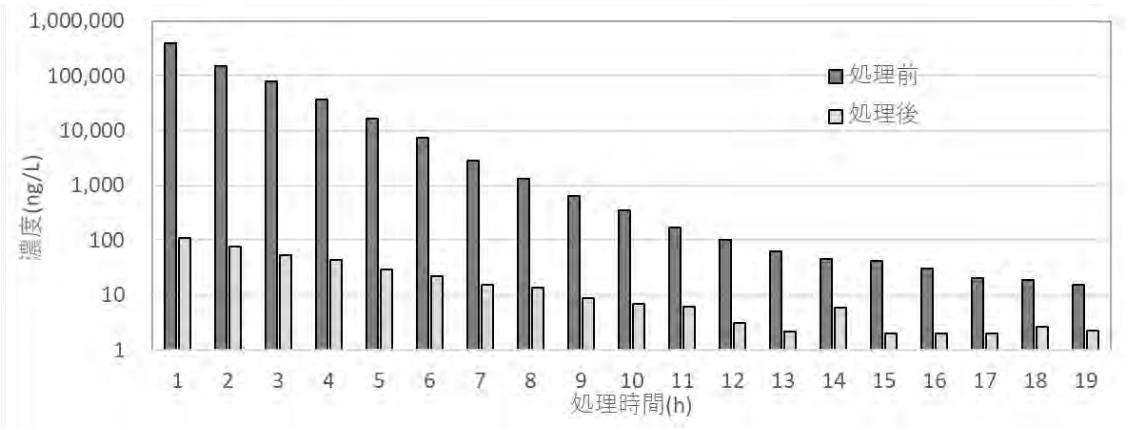


図 5.4　ケース④ (高濃度・濁質有)

ケース③では，処理前濃度で約 500,000ng/L の試験水が，処理後では 12ng/L となり，50ng/L を十分に下回っていた．

ケース④では，処理前濃度で約 400,000ng/L の試験水が，処理後では 110ng/L となり，ケース③と比較して高い数値となった．原因として，除濁装置の性能低下による微細な濁質の影響のため PFOS・PFOA とイオン交換樹脂の接触阻害が発生した可能性や，環境水中含有物によるイオン交換樹脂の吸着阻害が考えられた．これらの点は今後の検討課題とするが，浄化によって濃度は 1/3,600 になっており，外部放流を想定しない循環処理においては十分な性能と言える結果であった．

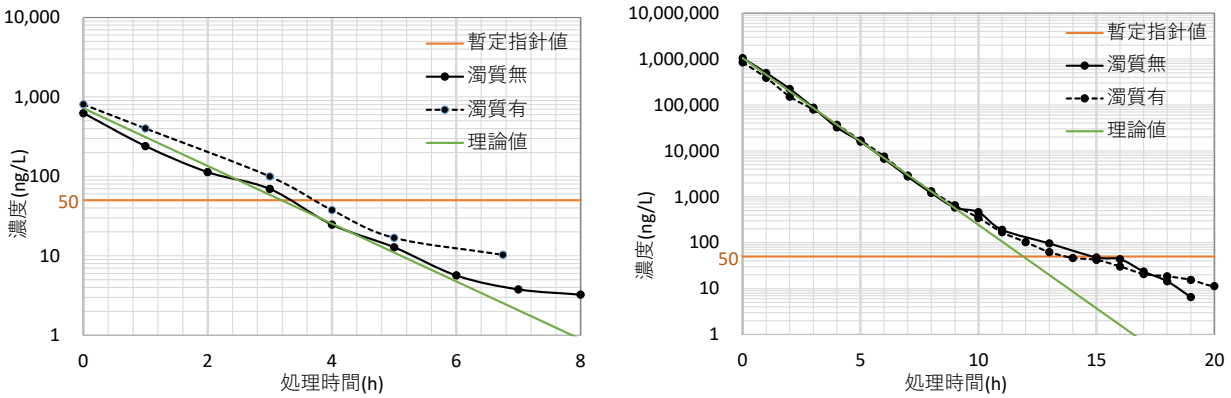
(2) 浄化速度

処理された水の PFOS・PFOA 濃度が 0 になると仮定した場合，初期濃度(ng/L)を C_0，処理後の濃度(ng/L)を C_t，経過時間(h)を t とすると，循環処理による水槽内の PFOS・PFOA 濃度は，以下の式で表される．

$$C_t = C_0 \times e^{(-kt)}$$

この式において，t=0 のときの濃度 C_0 は，処理前の水槽内の汚染物質濃度である．また，k は処理対象水量と通水速度から算出される定数である．従って，処理前の水槽内の PFOS・PFOA 濃度，処理水量，通水速度が決まれば，時間とともに変化する処理後の濃度を求めることができる．なお，上記の式は，水槽内の PFOS・PFOA 濃度が常に均一である場合の式であり，水槽内の水の攪拌不足による局所的な滞留が生じた場合には差異が生じる。

上記の式による理論値と，実際の浄化処理による濃度変化を比較し，浄化に要した時間の妥当性を確認した．



a)低濃度試料での試験　　b)高濃度試料での試験

図 5.5　理論式による浄化速度と試験結果の比較

低濃度試料での試験，高濃度試料での試験，それぞれの結果を上述した理論式より導いた浄化速度と比較したところ，いずれの試験ケースにおいても低濃度域で理論値と若干のずれが生じる傾向にあるものの，おおよそ同等の浄化速度を得られていることが確認できた．

低濃度域で理論値より浄化速度が遅くなる原因の一つとして，水槽内の濃度の不均一性が考えられる．理論値は循環処理において浄化された水が水槽内に戻った時点で瞬時に水槽内の PFOS・PFOA 濃度が均一になることが前提である。一方で、実際の浄化処理では PFOS・PFOA 濃度が不均一になるため、この理想的な状況を作りだすことは困難である．したがって，本装置の能力としては，理論値と完全に一致する必要はない．本試験において，おおよそ理論値に近い浄化速度が得られたことにより，傾向管理に適用することが十分に可能であることを確認した。実域での浄化においても，浄化処理に要する時間をあらかじめ推定し，工程管理が可能となることが確認された．

６．終わりに

本試験により「De-POP's ION」によって，PFOS・PFOA 含有水を浄化できることが確認された．一方で，消火用水貯水槽を対象とした処理に限らず，環境水，各種排水の処理を対象とした場合，浄化対象となる水質は多岐に渡るため，その中に含まれる雑多な共存物質によって，浄化性能の低下も想定される．そのため，これら共存物質の影響を網羅的に把握し，前処理手法や吸着材の選択を含めた浄化工法の構築が必要と考える．今後，本装置の開発で得られた知見を基にさらなるデータの収集に努め，実用化を進める所存である．

７．参考文献

1) 鶴岡佑樹ら，PFOS，PFOA 及び PFHxS による土壌・地下水汚染の調査・対策技術の現状，第 27 回 地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，2023

2) 環境省，PFOS・PFOA に係る水質の目標値等の専門家会議(第 1 回)の開催について，令和 5 年 1 月 17 日

3) 防衛省，自衛隊施設における泡消火設備専用水槽水質調査結果について，令和 4 年 7 月 22 日

4) 環境省環境再生・試験循環局廃棄物規制課，PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項，令和 4 年 9 月

5) 防衛施設学会別冊　防衛施設新技術情報　Vol．13，p．37-38，2022

6) 小坂浩司ら，全国の浄水場における有機フッ素化合物の存在実態と活性炭処理による除去性の評価，　水道研究発表会要旨集，p670-671，令和 3 年度

7) 加藤雄大ら，新吸着剤を用いた有機フッ素化合物(PFOS/PFOA)の吸着実験，　令和 4 年度土木学会全国大会第 77 回年次学術講演会，2022