

環境水中に含まれる PFOS/PFOA 等（PFAS 類）の処理技術の開発 — キャビテーションによる分解処理および粉末活性炭による吸着処理 —

Development of Treatment Technology for PFOS/PFOA (PFASs) in Environmental Water — Decomposition Treatment by Cavitation and Adsorption Treatment by Powdered Activated Carbon —

大山 将*¹ 松生 隆司*²
Sho Oyama Takashi Matsuike
中島 卓夫*² 平尾 壽啓*²
Takuo Nakashima Toshihiro Hirao

要旨

近年、有機フッ素化合物（PFAS 類）による汚染に注目が集まっている。特に PFOS や PFOA は第一種特定化学物質に指定され、原則として製造・輸入・使用が禁止されているが、河川水や地下水等の環境水から PFOS/PFOA 等が幅広く検出されている状況にあり、環境省は専門家会議を設置して今後の対応について議論を進めている。本報告では、環境水中に含まれる PFOS/PFOA 等（PFAS）類に対する処理技術として検討を進めているキャビテーションによる分解処理および粉末活性炭による吸着処理について紹介する。

キーワード：PFOS/PFOA PFAS 環境水 キャビテーション 粉末活性炭

1. はじめに

近年、有機フッ素化合物（PFCs）の中でも PFAS（ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物）による環境水等の汚染に注目が集まっている^{たとえば 1)}。特にペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）およびペルフルオロオクタン酸（PFOA）は残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）の付属書 B および付属書 A への掲載をふまえ、化学物質の審査および製造等の規制に関する法律（化審法）において第一種特定化学物質に指定されており、原則として製造・輸入・使用が禁止されている。また、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）についても 2022 年 6 月に POPs 条約の付属書 A への追加掲載が決定され²⁾、2024 年春以降に第一種特定化学物質に指定される見込みである³⁾。しかしながら、これら PFAS 類は撥水性および撥油性を有し、熱・化学的安定性に優れていることから、撥水剤、コーティング剤、泡消火剤等に 70 年以上⁴⁾ 広く使用されてきたこともあり、環境省の調査でも PFOS/PFOA^{5) ~7)} および PFHxS^{8) 9)} が河川水や地下水等から幅広く検出されている。2020 年には水道水質基準の水質管理目標設定項目および水質環境基準の要監視項目に PFOS/PFOA がそれぞれ追加され^{10) 11)}、目標値（暫定）および指針値（暫定）として 50 ng/L（PFOS および PFOA の合算値）が設定された。また、PFHxS については 2021 年 3 月に水質環境基準の要調査項目¹²⁾、2021 年 4 月に水道水質基

準の要検討項目¹³⁾ にそれぞれ追加された。

PFOS/PFOA 等の PFAS 類は化学的に極めて安定性が高く、水溶性かつ不揮発性の物質であるため、環境中に放出された場合には水系に移行しやすく、難分解性のため長期的に環境中に残留すると考えられている¹⁴⁾。PFOS/PFOA および PFHxS が河川水や地下水等から幅広く検出されている状況をふまえ、著者らはまず環境水中に含まれる PFAS 類を低コストで直接分解処理する手法の開発に着手し、純水中の PFOS/PFOA が超音波照射で生じるキャビテーションバブルの圧壊時に気液界面領域で熱分解する¹⁵⁾ という報告を基に、水中高速水噴流によるキャビテーションを利用した PFOS/PFOA 等の分解処理について基礎的検討を行ってきた。また、速やかに社会実装可能で、かつ低コストの PFAS 類に対する水処理技術として「粉末活性炭による吸着処理」に着目し、分解処理と併行して検討を進めてきた。

本報告では、PFOS/PFOA 等の PFAS 類を含む実際の河川水、地下水を用いて実施した、キャビテーション技術を活用した分解処理¹⁶⁾、および、粉末活性炭を用いた吸着処理¹⁷⁾ に関する検討の結果について紹介する。

2. キャビテーションによる分解処理

環境水中に含まれる PFAS 類を低コストで直接分解処理する手法の開発に着手した当初、まずはオゾンと過酸化水素水¹⁸⁾、もしくはオゾンと UV による促進酸化法を検討し

*1 技術研究所 大阪テクノセンター

*2 環境エンジニアリング本部 環境技術部

た。一般的に PFOS/PFOA は OH ラジカルとの反応性が極めて低いため促進酸化法では分解できない¹⁹⁾とされるが、促進酸化法で分解されたとの報告²⁰⁾もあったためである。そこで、PFOS を 2~6 ng/L 程度、PFOA を 40~58 ng/L 程度含む実際の地下水を用いて、報告²⁰⁾とほぼ同条件で促進酸化法 ($O_3 + H_2O_2$ 、 $O_3 + UV$) を数回試みたが、PFOS/PFOA の有意な分解を確認することができなかった。

次のステップとして、キャビテーションを利用した PFOS/PFOA 等を分解処理する方法の検討に移行した。キャビテーションを得る手法としては、将来的な連続処理も想定し、水中高速水噴流技術²¹⁾を活用することとした。

2.1 水中高速水噴流によるキャビテーション

2.1.1 概要

キャビテーションとは、液体の流れの中の圧力差により圧力が液体の飽和蒸気圧まで低下したときに液体が沸騰して短時間に微小な泡の発生と、その後の速度低下（圧力の回復）時に泡の消滅が起きる物理現象である。泡が消滅する瞬間にその中心で周囲の液体が衝突するため、微小ながら強い衝撃波が発生する。ポンプではこの衝撃波により騒音・振動が発生し、インペラ表面の壊食を引き起こす。水中高速水噴流の流れ場で発生するキャビテーションは、流動キャビテーションとして分類され、キャビテーション気泡が崩壊するときにヒドロキシラジカルが発生することが報告されている²²⁾。また、水中高速水噴流によるキャビテーション技術は殺菌水処理や珪藻プランクトンを破壊する赤潮対策等にも活用されている²³⁾。

2.1.2 キャビテーション試験設備

キャビテーション発生装置は（株）ワイビーエム製の長方形型および円筒形の噴流ボックスを使用した。噴流ボックス入口のノズル（（株）いけうち製、CP 型直進ノズル）から高圧プランジャーポンプ（スーパー工業（株）製、SAR-3014N3-60、7.5 kW）で実験水槽内の試料水を噴流ボックス内部に噴出し、そのまま実験水槽に戻して循環させた。循環する試料水は冷却蛇管で水温を 45~48℃ の範囲に冷却した。実験水槽にはウルトラファインバブル（以下、UFB という。1μm 未満の気泡）発生装置として（株）ワイビーエム製のフォームジェット（FJP-3；50 L/min 小型試験機）を設置して、キャビテーション発生の核²⁴⁾となりうる窒素 UFB もしくはアルゴン UFB を生成させた。試験設備の構成と配置を図 1、写真 1 に、長方形型および円筒形の噴流ボックスを写真 2 に示す。なお、噴流ボックス内で発生するキャビテーションの強さは、噴流ボックス表面に伝播する振動を加速度ピックアップ（リオン（株）製、PV-90B）で、騒音を精密騒音計（リオン（株）製、NL-52）で測定し、

FFT アナライザ（オメガウェーブ（株）製、EZA-2）を用いて FFT 解析（Fast Fourier Transform 解析；高速フーリエ変換）により評価した。

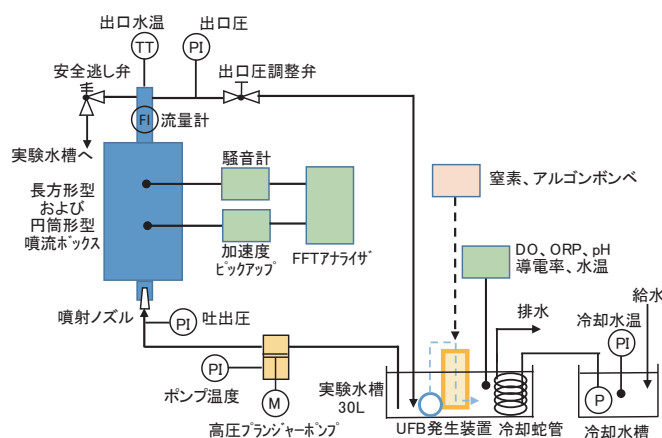


図 1 キャビテーション試験設備の構成

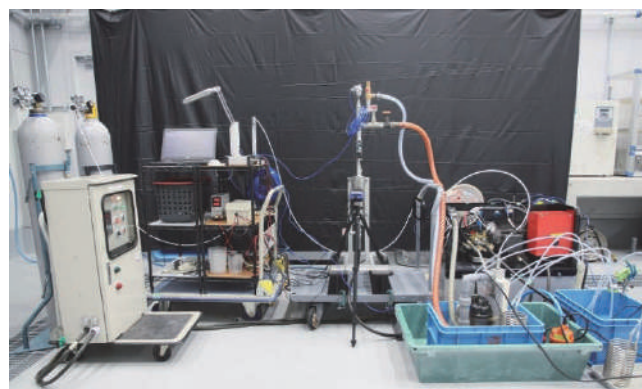
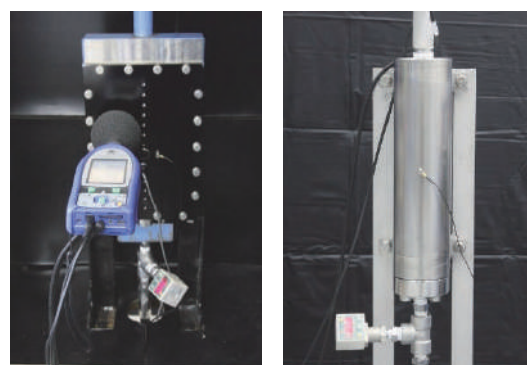


写真 1 キャビテーション試験設備の配置



長方形型 円筒形型

写真 2 噴流ボックス

2.1.3 キャビテーション発生の最適化

キャビテーションの発生する強さは、噴流ボックスの噴射ノズル径や吐出圧力といった噴射条件に対して、出口圧力の変化が大きく影響を及ぼすことを確認した。特に、加速度検出信号の FFT 解析では、25kHz~35kHz 帯（超音波域）の加速度デシベル値が出口圧力の変化に対して顕著に変動した。FFT 解析画面例を図 2 に示す。

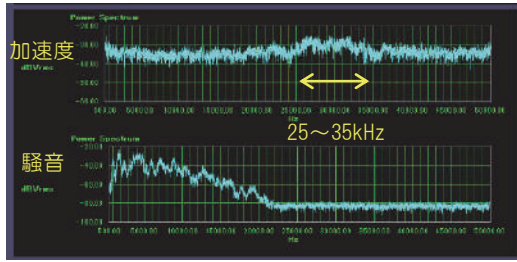


図2 FFT解析画面

式(1)で示す無次元数で定義されるキャビテーション数 σ ²⁵⁾を使用し、キャビテーション強さが最大となる最適な噴射条件を、25kHz~35kHz帯の加速度デシベル値が最大を示す条件から求めることとした。

$$\begin{aligned} \text{キャビテーション数 } \sigma &= (P_2 - P_v) / ((1/2) \times \rho U^2) \\ &= (P_2 - P_v) / (P_1 - P_2) \quad \dots \dots (1) \end{aligned}$$

ここで、 P_v : 飽和蒸気圧、 ρ : 密度、 U : 噴流の吐出速度、 P_1 : 吐出圧力、 P_2 : 出口圧力

ノズル径 $\phi 1.6 \text{ mm}$ におけるキャビテーション数 σ に対する25kHz~35kHz帯の加速度デシベル値を図3に示す。

吐出圧力が高いほど加速度デシベル値は大きく、それぞれの吐出圧力に対応してキャビテーション数が0.06~0.07付近で加速度デシベル値がピークを示すことが確認できた。

そこで、PFOS/PFOA等を含む実際の地下水、河川水を処理対象(試料水)とした、水中高速水噴流による分解処理

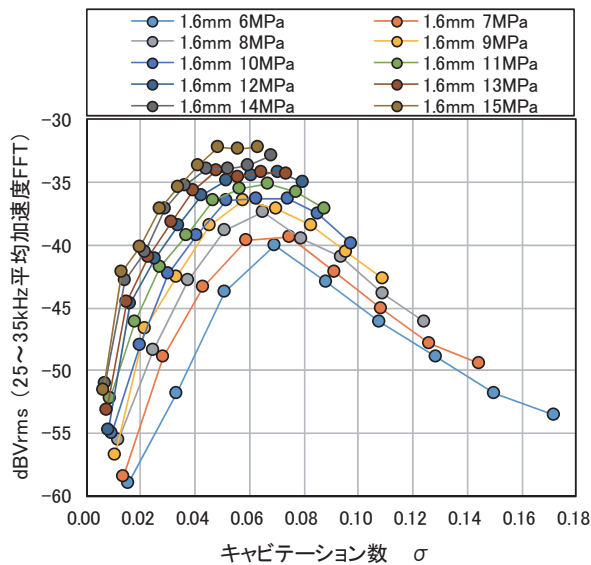


図3 キャビテーション数と加速度デシベル値

試験においては、ノズル径、吐出圧力に応じて出口圧力を最適化し、キャビテーションの強さが最大となる噴射条件で試験を実施することとした。

2.2 分解処理試験

2.2.1 試料水の性状および分析方法

水中高速水噴流キャビテーションによる分解処理試験の試料水として、PFOS/PFOA等のPFAS類を含む実際の河川水(試料水B、試料水C)を使用した。試料水のpH、TOC、鉄・マンガン濃度、PFOS/PFOA等の濃度を表1に示す。

試料水・処理水中のPFOS/PFOA等の分析は、環境省通知¹¹⁾の付表1およびJIS K 0450-70-10に示された方法に従い固相抽出-LC/MS/MS法で行った。混合標準液を用いてPFOS類(PFSA:ペルフルオロスルホン酸類)はC4~C10(PFBS~PFDS、ただしC9:PFNSを除く。またC5:PFPeSはC6:PFHxS標準を用いた半定量)、PFOA類(PFCA:ペルフルオロカルボン酸類)はC4~C14(PFBA~PFTeDA)の同族体を直鎖体のみおよび直鎖体+分岐異性体で定量しているが、本報告では直鎖体のみ結果を示している。

また、pHはJIS K 0102-12.1、TOCはJIS K 0102-22.1、鉄はJIS K 0102-57.4、マンガンはJIS K 0102-56.4に従って測定した。

試料水Bは河川水でPFOAが3,900 ng/L、C6のPFHxAが21,000 ng/Lと高濃度であり、PFOA類(PFCAs)を主体としてC4~C12の同族体を含んでいた。試料水C(①、②は試料採水日が同じであるが測定時期が異なる)は試料水Bとは異なる河川水で、PFOS/PFOAの合算値は640~650 ng/L、C6

表1 試料水の性状およびPFOS/PFOA等の濃度

分析項目	単位	試料水B	試料水C①	試料水C②	
		河川水	河川水	河川水	
pH	-	7.8	7.3	6.9	
TOC	mg/L	4.5	2.0	1.9	
鉄	mg/L	0.6	2.5	2.1	
マンガン	mg/L	0.1	17	17	
PFOS類	C4 PFBS	ng/L	3	440	510
	C5 PFPeS	ng/L	<1	230	410
	C6 PFHxS	ng/L	2	1600	1700
	C7 PFHpS	ng/L	<1	59	74
	C8 PFOS	ng/L	8	400	410
C10 PFDS	ng/L	<1	<1	<1	
PFOA類	C4 PFBA	ng/L	420	210	170
	C5 PFPeA	ng/L	240	490	570
	C6 PFHxA	ng/L	21000	630	670
	C7 PFHpA	ng/L	230	200	270
	C8 PFOA	ng/L	3900	240	240
	C9 PFNA	ng/L	130	610	570
	C10 PFDA	ng/L	170	2	4
	C11 PFUnDA	ng/L	35	16	20
	C12 PFDoDA	ng/L	17	<1	<1
	C13 PFTTrDA	ng/L	<1	<1	<1
C14 PFTeDA	ng/L	<1	<1	<1	

※PFOS類/PFOA類は直鎖体のみ結果を示している

の PFHxS が 1,600~1,700 ng/L、PFHxA が 630~670 ng/L であり、PFOS 類 (PFSAs) は C4~C7、PFOA 類は C4~C11 の同族体を含んでいた。また、鉄、マンガン濃度が他の試料と比較して高い値であった。

2.2.2 処理条件

水中高速水噴流キャビテーションによる分解処理試験の処理条件を表 2 に示す。処理対象水量は 30L とし、長方形噴流ボックスを用いた試料水 B、C①のケースでは処理時間 180 分 (3 時間) でバッチ処理を行い、円筒形噴流ボックスを用いた試料水 C②のケースでは処理時間 360 分 (6 時間) でバッチ処理を行った。経時的な処理効果を確認するため、1.5 時間後、3 時間後、5 時間後、6 時間後にそれぞれ分析用試料として必要最小量を採水して分析した。なお、UFB のガス種類として窒素を用いることを基本としているが、試料水 B、C①のケースでは比較としてアルゴンを用いたケースも実施し、ガスの種類が処理効果に与える影響を調査した。

表 2 処理条件

処理対象試料	試料水B	試料水C①	試料水C②
水量 L	30		
噴流ボックス	長方形		円筒形
ノズル型式	直噴ノズル(GP)		
ノズル径 mm	2.0		
吐出圧力 MPa	12		
出口圧力 MPa	0.7		
水温 °C	46.5	47.3	44.7
キャビテーション数 σ	0.070		
吐出量 L/min	27.7		30.1
処理時間 min	180		360
処理循環回数	166		361
UFBガス種類	窒素N2/アルゴンAr		窒素N2
UFBガス量 L/min	0.5		

2.2.3 試験結果

2.2.3.1 長方形噴流ボックス

試料水 B の結果を図 4 に示す。キャビテーションによる分解処理 (ノズル径: 2.0 mm、吐出圧力: 12 MPa) により、窒素 UFB のケースでは、PFOS が 8→<1 ng/L (低減率 87.5% 以上)、PFOA が 3,900→2,200 ng/L (低減率 43.6%) と濃度がそれぞれ低減し、PFOS /PFOA の合算値は 3,908→2,200 ng/L (低減率 43.7%) となった。PFOS/PFOA 以外の同族体 (PFOS 類 (PFSAs) : C4~C6、PFOA 類 (PFCAs) : C4~C12) は PFOA 類 (PFCAs) の C4~C6 を除き、キャビテーションによる分解処理によりおおむね濃度が低減した。アルゴン UFB のケースでも、PFOS が 8→2 ng/L (低減率 75%)、PFOA が 3,900→2,500 ng/L (低減率 35.9%) と濃度がそれぞれ低減したが、窒素 UFB ケースとアルゴン UFB ケースの結果を比較す

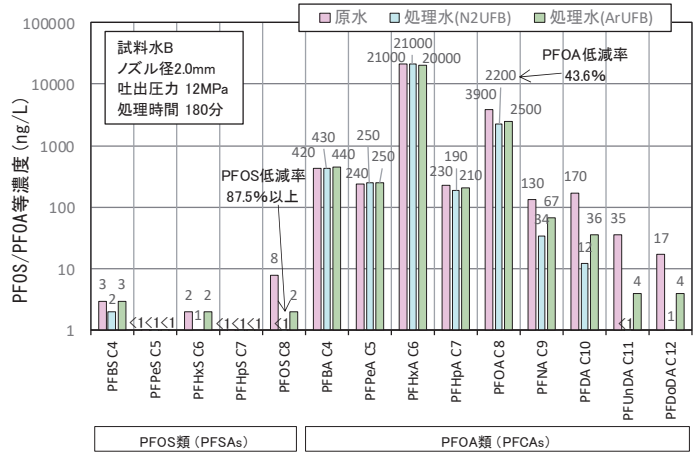


図 4 試料水 B の分解処理結果

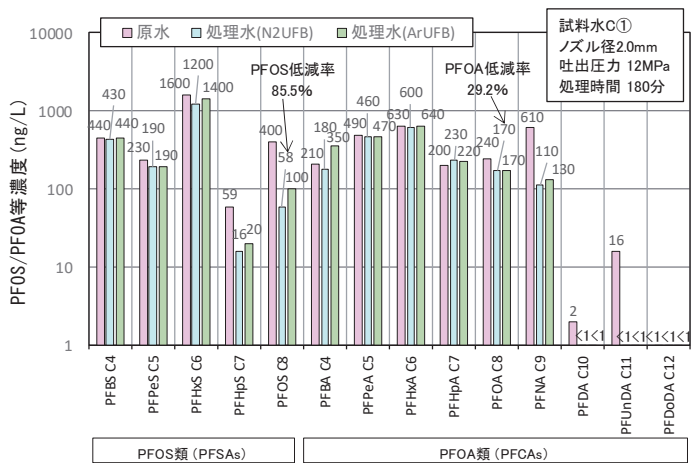


図 5 試料水 C①の分解処理結果

ると、窒素 UFB ケースの方が若干、キャビテーションによる分解処理効果が高い結果であった。なお、どちらのケースの処理水についても着色等の変状は認められなかった。

試料水 C① (河川水) の結果を図 5 に示す。キャビテーションによる分解処理 (ノズル径: 2.0 mm、吐出圧力: 12 MPa) により、窒素 UFB のケースでは、PFOS が 400→58 ng/L (低減率 85.5%)、PFOA が 240→170 ng/L (低減率 29.2%) と濃度がそれぞれ低減し、PFOS /PFOA の合算値は 640→228 ng/L (低減率 64.4%) となった。PFOS/PFOA 以外の同族体 (PFOS 類 (PFSAs) : C4~C7、PFOA 類 (PFCAs) : C4~C11) は PFOA 類 (PFCAs) の C7 を除き、キャビテーションによる分解処理によりおおむね濃度が低減した。アルゴン UFB のケースでも、PFOS が 400→100 ng/L (低減率 75%)、PFOA が 240→170 ng/L (低減率 29.2%) と濃度がそれぞれ低減した。窒素 UFB ケースとアルゴン UFB ケースの結果を比較すると、試料水 B の場合と同様に、窒素 UFB ケースの方が若干、キャビテーションによる分解処理効果が高い結果であった。なお、試料 C①には鉄が 2.5 mg/L、マンガンが 17 mg/L 含まれていたが、どちらのケースの処理水についても着色等の変状は

認められなかった。

2.2.3.2 円筒形噴流ボックス

試料水 C② (河川水) の結果を図 6～図 8 に示す。円筒形噴流ボックスを用いたキャビテーションによる分解処理 (ノズル径: 2.0 mm、吐出圧力: 12 MPa) により、PFOS が 410→48 ng/L (3 時間後、低減率 88.3%) →17 ng/L (6 時間後、低減率 95.9%)、PFOA が 240→130 ng/L (3 時間後、低減率 45.8%) →81 ng/L (6 時間後、低減率 66.3%) と濃度がそれぞれ低減し、PFOS/PFOA の合算値は 650→178 ng/L (3 時間後、低減率 72.6%) →98 ng/L (6 時間後、低減率 84.9%) となった。処理時間の経過とともに PFOS/PFOA の濃度は低下する傾向が確認できた。なお、長方形型噴流ボックスで試料水 C①を処理した結果と 3 時間後の低減率で比較すると、円筒形噴流ボックスを用いた処理の方が PFOS/PFOA 濃度の低減率はともに高かった。

PFOS/PFOA 以外の同族体 (PFOS 類 (PFSAs) : C4～C7、PFOA 類 (PFCAs) : C4～C11) の処理時間の経過と濃度の関係を確認すると、PFOS 類 (PFSAs) では C7:PFHpS、C6:PFHxA は C8:PFOS と同様に漸減、C5:PFPeS は 3 時間後までは漸減するがその後漸増、C4:PFBS は 5 時間後にやや濃度が増加するが 6 時間後に若干低下した。PFOA 類 (PFCAs) では C11:PFUnDA、C10:PFDA、C9:PFNA は C8:PFOA と同様に漸減、C7:PFHpA、C5:PFPeA は漸減・漸増・漸減、C6:PFHxA、C4:PFBA は漸増・漸減という挙動を示した。PFPeS を除くと最終的に濃度は低下傾向を示した。なお、試料 C②には鉄が 2.1 mg/L、マンガンが 17 mg/L 含まれていたが、処理水に着色等の変状は特に認められなかった。

超音波照射による PFOS/PFOA の分解を検討した事例¹⁵⁾では、60 分後の分解生成物を ESI/MS (エレクトロスプレーイオン化質量分析) を用いて観察されている。PFOA からは PFOA を含む $CF_3(CF_2)_nCOO^-$ ($n=0\sim6$) および $CF_3(CF_2)_5SO_3^-$ 、 $CF_3(CF_2)_5SO_3^-$ に相当するピークが、PFOA からは $CF_3(CF_2)_nCOO^-$ ($n=0\sim5$) に相当するピークが確認されている。これらは、PFOS からスルホ基 (-SO₃H) や CF₂ の解離、PFOA から CF₂ の解離が生じていることを示しており、キャビテーションによる熱分解により、ペルフルオロアルキル基 ($CF_3(CF_2)_n^-$) の低分子化 (n の減少)、ペルフルオロアルキル基とスルホ基の再結合が生じていると考えられている。また、PFOS から生じる $CF_3(CF_2)_nCOO^-$ ($n=0\sim6$)、PFOA から生じる $CF_3(CF_2)_nCOO^-$ ($n=0\sim5$) の濃度変化が LC/MS/MS で観察されており、各物質の濃度の増加もしくは増加・減少の傾向をふまえ、キャビテーションによる分解過程でペルフルオロアルキル基 ($CF_3(CF_2)_n^-$) が低分子化していくことが示されている。著者らが実施した水中高速水噴流キャビテーションによる PFOS/PFOA 等の分解処理においても、超音

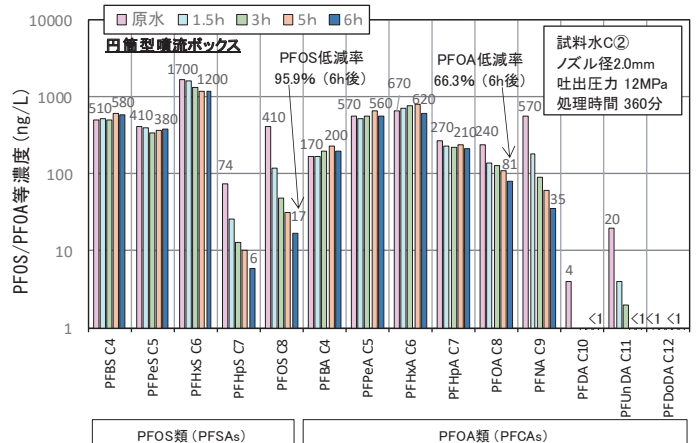


図 6 試料水 C②の分解処理結果

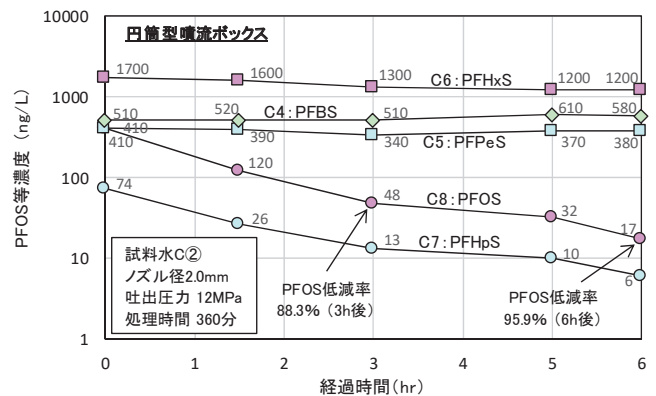


図 7 試料水 C②の分解処理結果 (PFOS 類 (PFSAs))

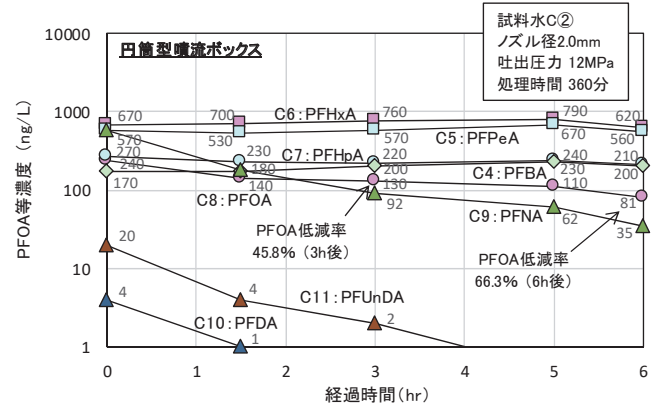


図 8 試料水 C②の分解処理結果 (PFOA 類 (PFCAs))

波照射と同様の熱分解が生じており、PFOS/PFOA 等が分解しているものと考えている。

2.2.4 キャビテーション分解処理試験まとめ

環境水中に含まれる PFOS/PFOA 等の PFAS 類の浄化技術として、新たに水中高速水噴流により生じるキャビテーションを活用した分解処理を考案し、実際の河川水を用いた分解処理試験を行った。その結果、①水中高速水噴流により生じるキャビテーションにより PFOS/PFOA 濃度が低下すること、②円筒形噴流ボックスの方が長方形型より PFOS/PFOA 濃度の低減率が高かったこと、③キャビテーシ

ヨン核として窒素 UFB の方がアルゴン UFB より効果が高いこと、④PFOS/PFOA 以外の同族体についても濃度の低減が可能であること、などを確認した。今後、さらに効率的な処理方法を検討し、連続処理に向けた取り組みを進めていきたいと考えている。

3. 粉末活性炭による吸着処理

当社は過去に旧日本軍の毒ガス弾等に使用された化学物質の一つである有機ヒ素化合物（主にジフェニルアルシ酸）^{たとえば 26)} による地下水汚染に対して「粉末活性炭吸着＋凝集沈澱処理」を適用して地下水処理を行った経験がある。この際、吸着性の低いジフェニルアルシ酸に対して酸性雰囲気中で粉末活性炭吸着させる²⁷⁾ ことで、安定して地下水中からジフェニルアルシ酸を吸着・除去することが可能である²⁸⁾ ことを経験した。粒状活性炭や粉末活性炭に対する PFOS/PFOA の吸着特性について文献調査した結果、中性雰囲気と比較して酸性雰囲気の方が PFOS/PFOA の活性炭への吸着量は増加すること^{29) 30)} が示されており、ジフェニルアルシ酸の場合と同様の傾向であった。そこで、ジフェニルアルシ酸等の有機ヒ素化合物を含む地下水の粉末活性炭吸着処理の経験を活かし、PFOS/PFOA 等の PFAS 類を含む環境水の粉末活性炭を用いた吸着処理実験を実施した。PFAS 類を吸着した粉末活性炭の最終的な無害化処理の方法も勘案し、処理水を得る固液分離技術には精密ろ過(MF)膜領域の膜分離技術（ろ過処理技術）を採用した。

3.1 吸着処理実験方法

3.1.1 粉末活性炭

実験には比較的安価で取り扱いが容易な 3 種類の粉末活性炭（WET 品；湿潤状態）を準備した。原料別に木質（活性炭 A）、ヤシ／木質（活性炭 B）、石炭（活性炭 C）の 3 種類で、いずれも水蒸気賦活で製造された一般的な製品で、浄水・排水処理、有機物除去等の用途に使用されている。WET 品の粉末活性炭であるため、メーカーから発行される試験成績表に記載された乾燥減量（水分量）の規格値および試験値を確認する意味で水分量を実測し、その値を用いて粉末活性炭の固形分質量を算出した。

3.1.2 試料水の性状および分析方法

粉末活性炭による吸着処理実験の試料水として、PFOS/PFOA 等の PFAS 類を含む実際の河川水（試料水 B、試料水 C）および地下水（試料水 D）を使用した。試料水の pH、TOC、鉄・マンガン濃度、主な PFAS 類として PFOS（C8）、PFHxS（C6）、PFOA（C8）、PFHxA（C6）の濃度を表 3 に示す。なお、試料水 B、試料水 C については、2. の検討で使用した試

料水と基本的には同じものである。試料水 B、試料水 C は試料採取日が異なる複数の試料を使用しており、同一試料でも測定時期が異なる場合もあることから、濃度の範囲を示している。また、試料水や処理水中の PFOS/PFOA 等の分析方法は 2.2.1 で記載した方法と同様である。

表 3 試料水の性状および PFOS/PFOA 等の濃度

分析項目	単位	試料水B	試料水C	試料水D
		河川水	河川水	地下水
pH	—	7.3 ~ 7.8	6.8 ~ 7.4	7.9
TOC	mg/L	3.8 ~ 6.3	1.8 ~ 2.3	0.4
鉄	mg/L	0.2 ~ 1.0	2.0 ~ 3.3	<0.1
マンガン	mg/L	<0.1 ~ 0.2	1.2 ~ 17	<0.1
主な PFAS 類含有状況	ng/L	PFCAs が主体 PFOA : 3,600 ~ 6,700 PFHxA : 12,000 ~ 22,000	PFOS : 140~500 PFHxS : 670~2,200 PFOA : 140~300 PFHxA : 350~670	PFOS : 270 PFHxS : 390 PFOA : 19 PFHxA : 66

※PFAS類は直鎖体のみの結果を示している

試料水 B は河川水で PFCAs を主体として含んでおり、PFOA が 3,600~6,700 ng/L、PFHxA が 12,000~22,000 ng/L と高濃度で、他に C4~C12 の同族体を含んでいた。また、PFASs も低濃度であるが PFOS、PFHxS、PFBS（C4）が含まれていた。

試料水 C は試料水 B とは異なる河川水で、PFOS が 140~500 ng/L、PFHxS が 670~2,200 ng/L、PFOA が 140~300 ng/L、PFHxA が 350~670 ng/L 含まれていた。他に PFASs は C4~C7、PFCAs は C4~C11 の同族体を含んでいた。鉄、マンガン濃度が他の試料と比較して高い値であった。

試料水 D は地下水試料で、地理的条件から PFASs を主体として含んでいると想定していたが、実際に採取した試料水の濃度は PFOS が 270 ng/L、PFHxS が 390 ng/L であった。また、PFOA が 19 ng/L、PFHxA が 66 ng/L 含まれており、PFCAs、PFASs は他に C4~C7 の同族体を含んでいた。

3.1.3 粉末活性炭の PFAS 類吸着量比較実験

試料水 B および試料水 C を用いて、粉末活性炭 A~C の PFAS 類吸着量の把握を行った。容量 2L の PP 製ディスポーザルカップに試料水 2L を量り取り、粉末活性炭 A~C を添加量 100 mg-dry/L 程度を基本として、25 mg-dry/L~最大 540 mg-dry/L の範囲で数水準変化させて試料水に添加し、写真 3 に示すように攪拌機を用いて室温で 1 時間攪拌した。攪拌中に pH 調整は行わなかった。攪拌終了後に速やかに 5C ろ紙でろ過してろ水を得



写真 3 吸着実験状況

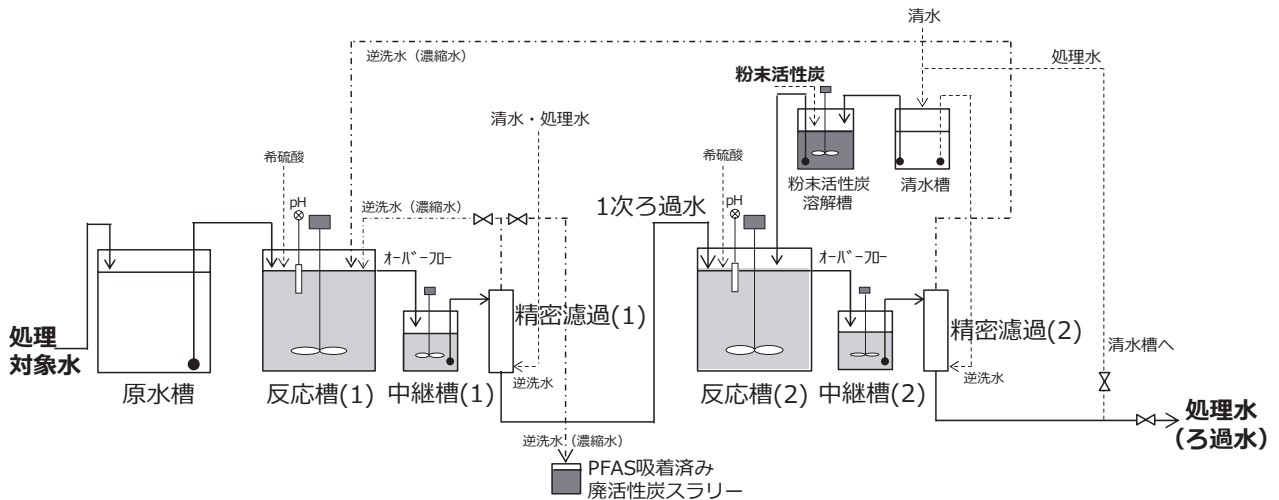


図9 想定している PFAS を含む環境水の粉末活性炭を用いた吸着処理の基本フロー (2 段階処理ケース)

た。試料水およびろ水の中の PFAS 類濃度を差し引いた値から、粉末活性炭への吸着量を算出した。

3.1.4 室内吸着処理試験

実処理で想定している吸着処理フロー (図 9) を勘案し、図 10 に示すフローで、試料水 B~D を用いて 50L 規模の室内吸着処理試験をバッチ試験で実施した。図 9 で示した連続処理フローは安定した処理を確保するため 2 段階の処理をイメージしているが、

PFAS 類濃度によっては 1 段のみでの処理も想定している。図 10 に示す試験フローにおいて、処理水①は 1 段階処理での処理水を想定して処理効果を確認するものである。

室内吸着処理試験では、処理水槽に 70L の PE 製ポリペールを使用した。試料水 B~D の原水①および処理水②に所定量の粉末活性炭 (活性炭 A) および原水②に精密濾過装置の逆洗水 (濃縮水) を添加し、ミニ水中ポンプ (HY-304、吐出量 25 L/min) 2 台を使用して 1 時間攪拌することで吸着処理とした。精密濾過にはフィルター精度 0.15 μm × 99.95% の親水性 PTFE プリーツ型フィルターろ過装置³¹⁾³²⁾ ((株)流機エンジニアリング製、ECO クリーン 1N、6 L/min) を使用した。精密濾過によりろ過したろ水を「処理水」とした。プリーツフィルターで捕捉した粉末活性炭を処理水で逆洗した「逆洗水 (濃縮水)」は原水へ返送もしくは最終残渣として回収・保管した。実験は 20℃ 前後の室温で行い、pH を調整するケースでは、工業用希硫酸 (62.5%) を用いて適宜 pH 調整を行った。試験状況の例を写真 4 に示す。

3.2 吸着処理実験結果

3.2.1 粉末活性炭への PFAS 類吸着量の比較

試料水 B および試料水 C を用いて、粉末活性炭 A~C の

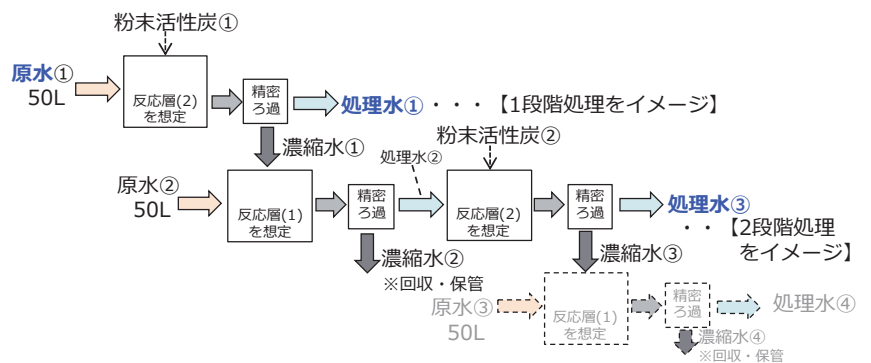


図 10 室内吸着処理試験のフロー (バッチ試験)

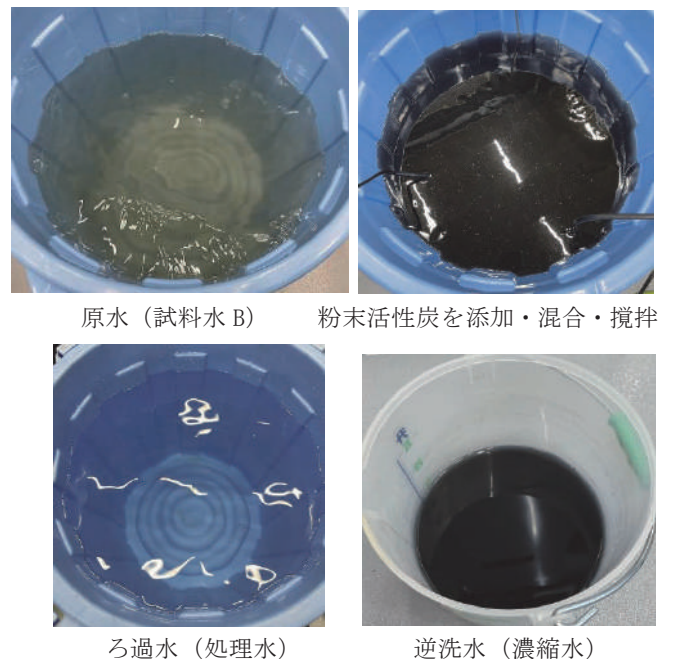


写真 4 室内吸着試験状況 (試料水 B)

PFAS 類吸着量の把握を行った結果を図 11 に示す。原水で検出された PFAS 類は全て分析しており、それぞれの吸着量を算出しているが、主な PFAS 類として PFASs: PFOS (C8)、

PFHxS (C6) および PFCAs : PFOA (C8)、PFHxA (C6) の結果を示している。なお、吸着処理中に pH 調整は行っておらず、また、粉末活性炭はアルカリ性であることから、ろ水の pH は原水と比較して 0.2~0.7 ポイント上昇した。

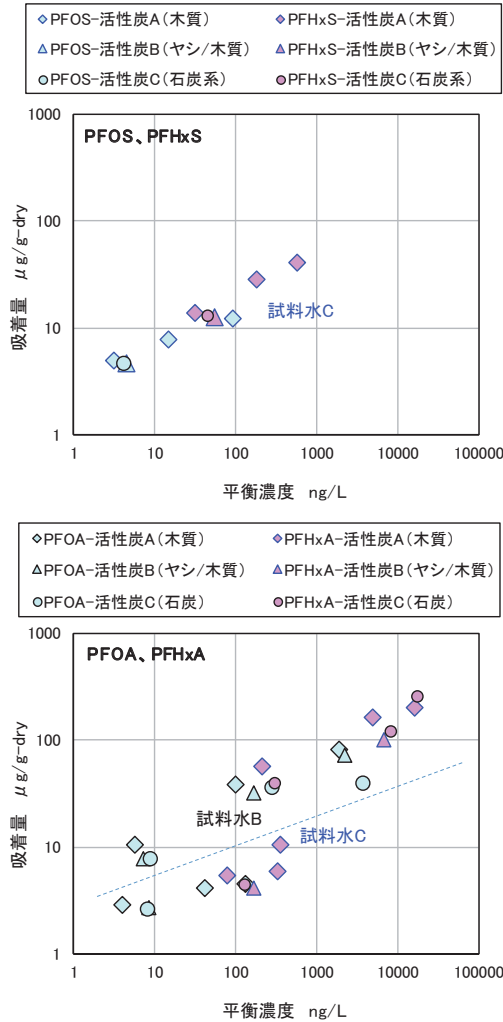


図 11 平衡濃度と吸着量との関係
(上 : PFOS・PFHxS、下 : PFOA、PFHxA)

試料水 C には PFSA_s、PFCAs の両方とも同程度の濃度で含まれていたが、図 11 の結果からは、同様の平衡濃度であれば、PFSA_s (PFOS、PFHxS) の方が PFCAs (PFOA、PFHxA) よりも吸着量が多い結果であった。

試料水 B は PFCAs (PFOA、PFHxA) が主体で高濃度に含まれていたが、試料水 C と比較して、同様の平衡濃度であれば、試料水 B の方が活性炭への PFCAs 吸着量が多い結果であった。

PFSA_s、PFCAs のいずれも、一般的な活性炭の等温吸着線のように平衡濃度と吸着量を整理できる可能性はあるが、対象の水が異なると (試料水 B と C では) PFAS 類の吸着量が異なることが確認できた。対象水によって PFAS 類濃度や

含まれるマトリックスが異なることが要因と推察される。また、当然ではあるが、平衡濃度が高いと吸着量が増加する (水中に吸着する物質が多いと多くの量が吸着し、吸着する物質が少ないと少ない量しか吸着しない)。したがって、平衡濃度が高い状態を処理プロセスの中で作った方が、粉末活性炭の持つ吸着能力をより多く発揮できることに繋がるため、図 9 に示した 2 段処理フローを含め多段階処理フローを検討している次第である。

粉末活性炭の種類 (活性炭 A : 木質、活性炭 B : ヤシ/木質、活性炭 C : 石炭) によって PFAS 類の吸着量に大きな差異は認められなかったが、今回の実験では木質系の活性炭 A の吸着量が他と比較してやや良かったことから、以後の検討は活性炭 A (木質) を使用することとした。

3.2.2 室内吸着処理試験結果

3.2.2.1 試料水 B (河川水)

3.2.1 の結果をふまえ、試料水 B を用いた室内吸着処理試験では、活性炭 A の添加量を 300 mg-dry/L と設定し、比較として添加量を 155 mg-dry/L に減らしたケースの試験を実施した。結果を図 12 に示す。

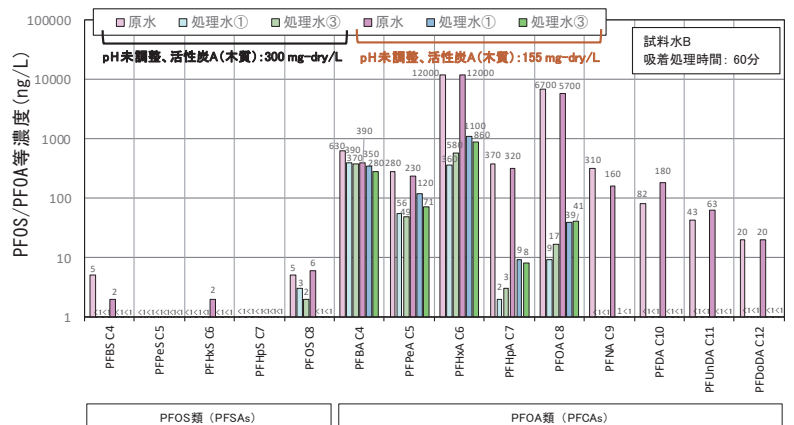


図 12 試料水 B を用いた室内吸着処理試験結果 (その 1)

吸着処理中の pH は調整せず、粉末活性炭の添加により、原水と比較して pH は 0.3~0.5 ポイント上昇した。C9~C12 の PFCAs は処理水①、処理水③とともに定量下限値未満 (1 ng/L 未満) まで濃度が低減した。PFOA (C8)、PFHpA (C7) も活性炭添加量 300 mg-dry/L では 99% 以上、155 mg-dry/L では PFOA は 99% 以上、PFHpA は 97% 以上濃度が低減した。PFHxA (C6) は原水濃度が 12,000 ng/L と高濃度であったが、活性炭添加量 300 mg-dry/L では 95~97%、添加量 155 mg-dry/L では 90~92% 濃度が低減した。PFPeA (C5)、PFBA (C4) と炭素数が少なくなると活性炭への吸着量は低下し、PFBA は活性炭添加量 300 mg-dry/L でも 40% 前後の濃度低減にとどまった。

活性炭添加量が 300 mg-dry/L のケースで、吸着処理中に

pH を 4.0 と酸性雰囲気調整したケースの試験結果を、pH 未調整の結果と併せて図 13 に示す。pH4 の酸性雰囲気中で吸着処理することで、粉末活性炭に対する PFAS の吸着量は増加し、PFOA では 99% 以上→99.9%以上、PFHpA では 97%以上→99%以上、PFHxA では 95~97%→99%以上、PFPeA では 80~82% →96~98%、PFBA についても 40%前後→75~87%と濃度低減効果が向上することが確認できた。PFAS 類を活性炭吸着処理する際に、pH を酸性雰囲気に調整することが非常に効果的であることが判明した。

処理水① (1 段処理) と処理水③ (2 段処理) の PFAS 類濃度を比較すると、吸着処理時に pH 未調整の場合は処理水①の方がやや低濃度であったが、酸性雰囲気中で吸着処理した場合は、明らかに処理水③の方がより低濃度となっていた。粉末活性炭との接触時間は処理水① (1 段処理) の場合より処理水③ (2 段処理) の方が長く、pH 未調整の場合は処理水③の方が pH はやや高くなるため、吸着量の差が見られたものと推測された。

3.2.2.2 試料水 C (河川水)

試料水 C を用いた室内吸着処理試験では、活性炭 A の添加量を 110 mg-dry/L と設定し、吸着処理時に pH 未調整のケース (原水と比較して pH は 0.2~0.4 ポイント上昇) と、pH3.6 の酸性雰囲気に調整したケースの試験を実施した。結果を図 14 に示す。

PFASs (C4~C8) については pH 調整の有無に関わらず 88~99%以上濃度が低減した (PFHpA、PFOA は 1 ng/L 未満まで低減)。pH を酸性雰囲気に調整することで PFBS (C4)、PFPeA (C5) についても 97~99%以上の濃度低減が可能となった。

PFCAs (C4~C11) については、炭素数が多い C7~C11 では pH 調整の有無に関わらず 93~99%以上濃度が低減した (初期濃度が低い PFDA (C10) を除く。PFDA、PFUnDA は 1 ng/L 未満まで低減)。pH を酸性雰囲気に調整すると PFHpA (C7)、PFOA (C8) についてはさらに濃度が低減した。炭素数が少ない C4~C6 では、pH 未調整のケースで明らかに吸着量が減少した。一方、pH を酸性雰囲気に調整すると、pH 未調整のケースと比較して濃度は低減した。処理水③では PFHxA (C6) で 68%→98%、PFPeA (C5) で 66%→96%、PFBA (C4) では 0%→79%と濃度低減効果が大きく向上した。

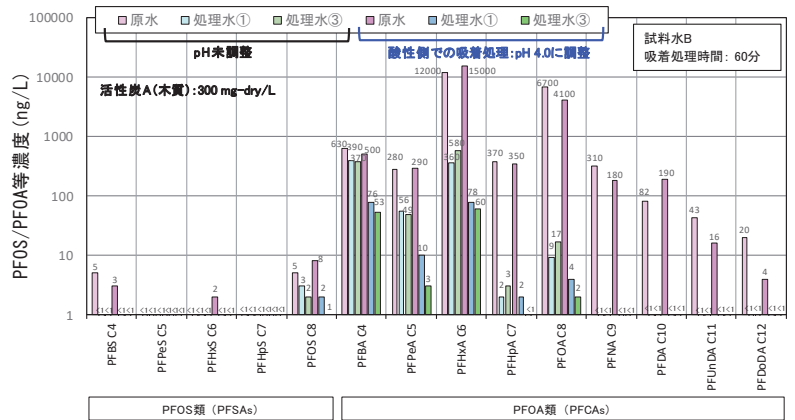


図 13 試験水 B を用いた室内吸着処理試験結果 (その 2)

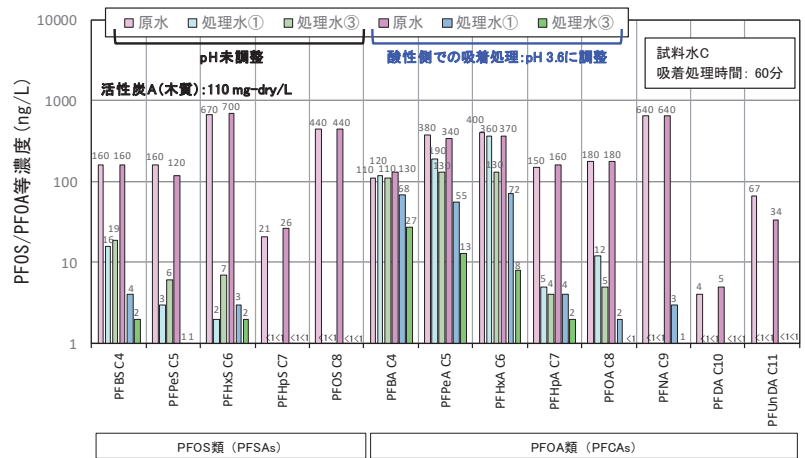


図 14 試験水 C を用いた室内吸着処理試験結果

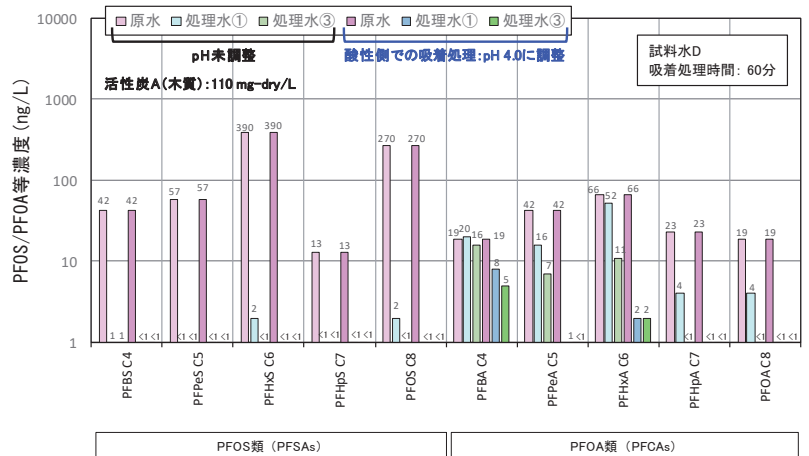


図 15 試験水 D を用いた室内吸着処理試験結果

なお、試料水 C には鉄、マンガンが他の試料水と比較して高い濃度で含まれていたが、PFAS 類吸着処理に支障は見られなかった。

3.2.2.3 試料水 D (地下水)

試料水 D を用いた吸着処理試験では、活性炭 A の添加量を 110 mg-dry/L と設定し、吸着処理時に pH 未調整のケース (原水と比較して pH は 0.1~0.3 ポイント上昇) と、pH4.0

の酸性雰囲気調整したケースの試験を実施した。結果を図 15 に示す。

PFASs (C4~C8) については pH 調整の有無に関わらず 96~99%以上濃度が低減した。

PFCAs (C4~C8) については、炭素数が多い PFHpA (C7)、PFOA (C8) で pH 未調整でも濃度低減効果が高く、pH を酸性雰囲気調整すると PFHpA、PFOA は処理水①、処理水③ともに定量下限値未満(1 ng/L 未満)まで濃度が低減した。炭素数が少ない C4~C6 では、試料水 C のケースと同様に、pH 未調整のケースで明らかに吸着量が減少した。一方、pH を酸性雰囲気調整すると、処理水①、処理水③ともに pH 未調整のケースと比較して濃度は低減した。処理水③では PFHxA (C6) で 83%→96%、PFPeA (C5) で 83%→98%、PFBA (C4) では 15%→73%と濃度低減効果が向上した。

3.3 粉末活性炭吸着処理に関する検討のまとめ

PFOS/PFOA 等の PFAS 類を含む実際の河川水、地下水といった環境水を用いて、粉末活性炭を用いた吸着処理に関する検討を行った。浄水・排水処理、有機物除去等の用途に一般的に使用されている粉末活性炭(木質、ヤシ/木質、石炭)を用いた PFAS 類吸着量比較実験では、活性炭原料によって吸着量に大きな差がないこと、対象水によって平衡濃度と吸着量の関係が異なることを確認した。

実処理で想定している吸着処理フローを模擬した 50L 規模の室内吸着処理試験では、吸着処理時の pH 調整の有無に関わらず PFASs (C4~C8) は粉末活性炭への吸着性がよく、濃度低減効果が大きかった。PFCAs (C4~C12) のうち、炭素数が多い C7~C12 では、吸着処理時の pH 調整の有無に関わらず粉末活性炭への吸着性がよく、濃度低減効果が大きかった。C4~C6 では pH 未調整のケースで明らかに吸着量が減少し、特に PFBA (C4) はほとんど活性炭には吸着しなかった。一方、pH を酸性雰囲気調整すると、pH 未調整のケースと比較して濃度はさらに低減し、PFBA (C4) でも 70~80%程度の濃度低減効果が得られることを確認した。

4. まとめ

近年、有機フッ素化合物の中でも PFAS による環境水等の汚染に注目が集まっており、環境省の調査においても PFOS/PFOA および PFHxS が河川水や地下水等から幅広く検出されている状況をふまえ、著者らは環境水中に含まれる PFAS 類を低コストで処理する方法の検討を進めている。本報告では、PFOS/PFOA 等の PFAS 類を含む実際の河川水、地下水を用いて実施した、水中高速水噴流によるキャビテーションを利用した分解処理と、粉末活性炭による吸着処理

に関する検討の結果について紹介した。

水中高速水噴流によって生じるキャビテーションを活用した分解処理については、キャビテーションにより PFOS/PFOA 濃度が低下すること、長方形型と比較して円筒形型の噴流ボックスを用いた方が PFOS/PFOA 濃度の低減率が高かったこと、キャビテーション核として窒素 UFB の効果が高いこと、PFOS/PFOA 以外の同族体についても特に C6~C7 の PFASs、C9~C11 の PFCAs で濃度の低減が可能であること、などを確認した。

粉末活性炭を用いた吸着処理については、活性炭原料(木質、ヤシ/木質、石炭)によって吸着量に大きな差がないこと、対象水によって平衡濃度と吸着量の関係が異なること、吸着処理時の pH 調整の有無に関わらず PFASs (C4~C8)・PFCAs (C7~C12) は粉末活性炭への吸着性がよく、濃度低減効果が大きいことを確認した。加えて、吸着処理時の pH を酸性雰囲気調整することにより、C4~C6 の PFCAs に対する吸着能力が大きく向上し、PFBA (C4) でも 70~80%程度の濃度低減効果が得られることを確認した。

なお、粉末活性炭による吸着処理後には PFAS 類を吸着した使用済み活性炭(廃活性炭)が発生することになり、今回の室内吸着処理試験では精密濾過後の「逆洗水(濃縮水)」がこれに該当する。この廃活性炭に含まれる PFAS 類については、最終的には、適切かつ確実に分解処理される必要があると考えられる。現在、「PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項」³³⁾に合致し、環境負荷を低減させた、PFAS 類含有廃活性炭の新たな分解処理技術の開発を進めており、今後それらの技術開発の結果についても報告していきたい。

謝 辞

環境水中に含まれる PFOS/PFOA 等のキャビテーション技術による分解処理については(株)ワイビーエムとの共同開発で検討した結果について掲載した。共同開発に携わったファインバブル事業開発部の大越俊一氏、大坪修平氏、宇川岳史氏に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 東京新聞:「発がん性疑い物質「PFAS」を追う」の記事一覧、
https://www.tokyo-np.co.jp/tags_topic/PFAS (2023年5月閲覧)
- 2) 環境省:ストックホルム条約、バーゼル条約及びロッテルダム条約締約国会議の結果について、
<https://www.env.go.jp/press/111174.html> (2023年5月閲覧)
- 3) 厚生労働省・経済産業省・環境省:ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) 及びその塩の第一種特定化学物質への指定等に係るスケジュールについて (報告)、
https://www.meti.go.jp/shingikai/kagakubusshitsu/shinsa/pdf/222_03_00.pdf (2023年5月閲覧)
- 4) 堀久男:有機フッ素化合物の国際規制動向と分解無害化・再資源化反応の開発、オレオサイエンス、第16巻、第3号、pp. 111-118、2016
- 5) 環境省:令和元年度PFOS及びPFOA全国存在状況把握調査の結果について、<https://www.env.go.jp/press/108091.html> (2023年5月閲覧)
- 6) 環境省:令和2年度有機フッ素化合物全国存在状況把握調査の結果について、<https://www.env.go.jp/press/109708.html> (2023年5月閲覧)
- 7) 環境省:令和3年度公共用水域水質測定結果及び地下水質測定結果について、https://www.env.go.jp/press/press_01089.html (2023年5月閲覧)
- 8) 環境省:有機フッ素化合物全国存在状況調査(令和元年度、2年度)、https://www.env.go.jp/water/pfospfoa/post_123.html (2023年5月閲覧)
- 9) 環境省:令和3年度要調査項目等存在状況調査、<https://www.env.go.jp/content/000045453.pdf> (2023年5月閲覧)
- 10) 厚生労働省:水質基準に関する省令の一部改正等について(施行通知)、生食発0330第1号、令和2年3月30日
- 11) 環境省:水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について(通知)、環水大発第2005281号・環水大土発第2005282号、令和2年5月28日
- 12) 環境省:ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS) について、環水大発第2103262号、令和3年3月26日
- 13) 厚生労働省:「水質基準に関する省令の制定及び水道法施行規則の一部改正等について」の一部改正における留意事項について、薬生水発0326号第2号、令和3年3月26日
- 14) 環境省・厚生労働省:PFOS及びPFOAに関する対応の手引き、令和2年6月
- 15) Hiroshi Moriwaki, Youichi Takagi, Masanobu Tanaka, Kenshiro Tsuruho, Kenji Okitsu, and Yasuaki Maeda: Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid, Environ. Sci. Technol., Vol. 39, No. 9, pp. 3388-3392, 2005
- 16) 大山将、松生隆司、大坪修平、宇川岳史:環境水中に含まれるPFOS/PFOAのキャビテーション技術による分解処理に関する基礎的検討、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講演集、S4-02、pp. 300-305、2022
- 17) 大山将、松生隆司、中島卓夫、平尾壽啓:環境水中に含まれるPFOS/PFOA等(PFAS類)の粉末活性炭吸着処理に関する検討、第28回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、S2-18、pp. 195-200、2023
- 18) 大山将、松生隆司、永塚典幸、大坪修平、宇川岳史:青森県県境廃棄物浸出水に含まれる1,4-ジオキサンに対するオゾンウルトラファインバブル技術を用いた直接促進酸化処理に関する現地実証実験、第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、S4-02、pp. 142-147、2021
- 19) 堀久男:有機フッ素化合物の分解反応の開発、ファルマシア、Vol. 50, No. 1, pp. 54-58、2014
- 20) 佐藤徹朗、瀬野光太、窪田成紀、中島誠:PFOS/PFOAを対象とした電気発熱法ハイブリッドによる原位置土壌・地下水浄化技術の開発、第26回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集、S4-09、pp. 178-147、2021
- 21) 祖山均、山内由章、安達保則、佐藤一教、進藤丈典、大場利三郎:高速水中水噴流まわりのキャビテーション気泡雲の高速写真観察、日本機械学会論文集B編、第59巻、562号、pp. 1919-1924、1993
- 22) 東北大学祖山研究室:一キャビテーションテクノロジーの新展開ー 化学的作用の活用、<https://web.tohoku.ac.jp/ism/menu4/image/chem.pdf> (2023年5月閲覧)
- 23) 増本輝男、田中守、大坪修平、貝通丸浩、真方勝哉:キャビテーションの環境への適用、第12回キャビテーションに関するシンポジウム、日本学術会議、pp. 25-28、2004
- 24) 日本機械学会:機械工学便覧 基礎編 α4編、第12章キャビテーション、12・5・1 壊食 (erosion) の機構、p. 141、2006
- 25) 星野柊、祖山均:ベンチュリ管スロート部におけるキャビテーションの衝撃エネルギーに及ぼす噴射条件の影響の評価、日本機械学会論文集、第83巻、855号、17-00400、2017
- 26) 環境省 国内における毒ガス弾等に関する総合調査検討会:茨城県神栖市における汚染メカニズム解明のための調査 地下水汚染シミュレーション等報告書、2007
- 27) 環境省:有機ヒ素化合物の汚染源周辺地域における高濃度汚染対策について、平成20年度第3回国内における毒ガス弾等に関する総合調査検討会 資料3-2、2009
- 28) 環境省:茨城県神栖市における有機ヒ素化合物の高濃度汚染対策のまとめ(案)、平成23年度第5回国内における毒ガス

- 弾等に関する総合調査検討会 資料 5、2012
- 29) Qiang Yua, Ruiqi Zhanga, Shubo Denga, Jun Huang, Gang Yu : Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study, *Water Res.*, 43, pp.1150-1158, 2009
- 30) Wei Chen, Xiaoping Zhang, Mairambek Mamadiev, Zihao Wang : Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on polyacrylonitrile fiber derived activated carbon fibers: in comparison with activated carbon, *RSC Adv.*, 7, pp.927-938, 2017
- 31) 山内仁、西村章、西村聡、木滝悠介、渡部一孝、矢部千尋 : プリーツフィルター・機能性粉体法による難分解性有機化合物の除去、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講演集、S1-02、pp.7-11、2022
- 32) 中島誠、瀬野光太、佐藤徹朗、平裕貴、西村章、西村聡 : 粉末活性炭添着プリーツフィルターを用いた PFOA/PFOS 汚染地下水処理に関する検討、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講演集、S2-01、pp.103-108、2022
- 33) 環境省 : 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