

(S3-18) 高濃度 PFAS 汚染地下水処理への粉末吸着剤の適用に関する基礎検討（その 2）

○中島 誠¹・今井由香里¹・佐藤徹朗¹・西村 聡²・木滝悠介²・角田真之²¹国際航業株式会社・²株式会社流機エンジニアリング

1. はじめに

近年、ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）やペルフルオロオクタン酸（PFOA）をはじめとするペル／ポリフルオロアルキル化合物（PFAS）による水道水や水環境の汚染が世界的に大きな問題となっており、わが国でも PFOS や PFOA による水道原水や水環境（公共用水域、地下水）の汚染の顕在化が進んでいる。2023 年度（令和 5 年度）に都道府県が実施し環境省へ報告された PFOS 及び PFOA の測定結果では、公共用水域で 981 地点中 56 地点（5.7%）から、地下水で 961 地点中 186 地点（19.4%）から、それぞれ要監視項目である「PFOS 及び PFOA」が指針値（暫定）である 0.00005 mg/L 以下（50 ng/L 以下）を超えて検出されており、他の PFAS も同時に検出された個別事例も報告されている。このような地表水や地下水の PFAS 汚染による人の健康や環境への悪影響をなくすためには、市中に存在している PFAS の環境中への新たな供給（放出）の防止とともに、既に環境中に放出されて土壌・地下水中に蓄積されている PFAS の水環境への拡がりを防止することが重要である。

PFOA や PFOS による土壌・地下水汚染では、汚染原因となった泡消火薬剤の成分として一緒に含まれていた、あるいは PFOA や PFOS の使用停止後に代替物質として使用されていた短鎖のペルフルオロアルキルカルボン酸（PFCA）やペルフルオロアルキルスルホン酸（PFSA）が土壌・地下水中に高濃度で存在していることも多い。そのため、PFOA や PFOS による土壌・地下水汚染に対して地下水揚水処理による汚染源浄化や地下水汚染の拡大防止を行う場合には、地下水中に高濃度で共存する短鎖の PFCA や PFSA も含めた汚染地下水の処理に有効な処理方法・技術を整備していくことが重要であると考えられる。

著者らは、表面積の大きなブリーツフィルターの表面に粉末活性炭を薄く添着し、汚染地下水を通水させて粉末活性炭に PFAS を吸着除去するろ過技術の汚染源対策や地下水汚染拡大防止で揚水した高濃度 PFAS 汚染地下水の処理への適用性を検討するため、PFOA や PFOS を中心に、これらとペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）や 6:2 フルオロテロマースルホン酸（6:2 FTS）が高濃度で含まれた混合汚染水に対する粉末活性炭の吸着特性試験や粉末活性炭添着フィルターへの通水試験を実施した（中島ほか^{1)~4)}など）。

本研究では、PFOA や PFOS とともにそれらより短鎖の PFAS が汚染地下水中に高濃度で存在している場合を想定し、他の粉末活性炭や粉末吸着剤も含め、炭素数 4（C4）、C6 および C8 の PFCA および PFSA（図 1 参照）が高濃度で含まれた混合汚染水に対する複数の粉末吸着剤の PFAS 除去特性について、既報^{5)~7)}で報告したものにさらに試験ケースを加え、有機物の共存による影響および pH や水温の違いによる影響を把握するとともに、単独汚染水の場合との比較により PFAS 間の競争吸着の影響も把握した。

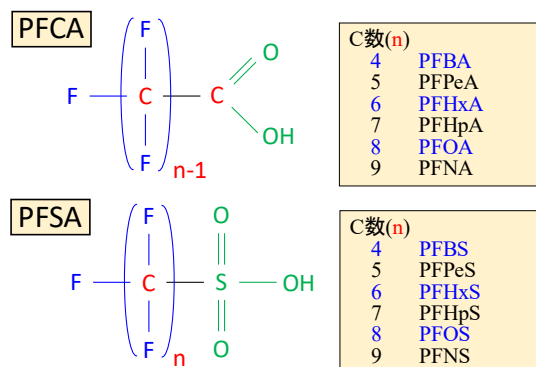


図 1 PFCA および PFSA の構造（C4～C9）

2. 研究手法

2.1 粉末吸着剤

本研究では、粉末吸着剤として、粉末活性炭 2 種（ヤシ殻系粉末活性炭（AC1）、瀝青炭系粉末活性炭（AC2W））およびβ-シクロデキストリンポリマー吸着剤（β-CDP）の 3 種類を使用した。β-CDP は、正の表面電荷を付与した架橋剤を含むβ-シクロデキストリンポリマーを細粒化したものであり、疎水性内部空洞

Basic study on the application of powder adsorbents to the treatment of groundwater highly contaminated by PFAS, Part 2. Makoto Nakashima¹, Yukari Imai¹, Tetsuro Sato¹, Satoshi Nishimura², Yusuke Kitaki² and Masayuki Kakuta²
 (¹Kokusai Kogyo Co., Ltd., ²Ryuki Engineering Inc.)

連絡先：〒169-0074 東京都新宿区北新宿 2-21-1 新宿フロントタワー 14 階 国際航業（株） 中島 誠
 TEL 03-6327-1988 FAX 03-5656-8694 E-mail makoto_nakashima@kk-grp.jp

(0.78 nm) による PFAS の疎水性尾部 (C-F 鎖部分) とのホスト・ゲスト複合体形成と表面での静電吸着により PFAS を除去するものである^{8)~10)}。各粉末吸着剤の粒子径、比表面積、および細孔径については既報^{6,7)}で報告したとおりであり、AC1 は AC2W に比べて粒子径や比表面積が大きく全細孔容積が小さい、ウルトラミクロ孔 (<0.7~2 nm) が多く、スーパーミクロ孔 (0.7~2 nm) やメソ孔 (2~50 nm) が少ないという特徴を有している。電気泳動法によるゼータ電位 pH タイトレーション測定で得られたゼロ電荷点 (PZC) は、AC1 が pH2 未満、AC2W が pH 5.5、 β -CDP が pH 12 超であった。粉末吸着剤の表面とアニオン性 PFAS の間では、PZC を超える pH で静電反発力が発生し、PZC 未満の pH で静電引力が発生する。

2.2 模擬汚染水

本研究では、井戸水 (地下水) をベースに C4、C6、C8 の PFCA (ペルフルオロブタン酸 (PFBA)、ペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA)、PFOA) および PFSA (ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS)、PFHxS、PFOS) の 6 物質を濃度が各 100 μ g/L となるよう添加・混合した混合汚染水 (MCW)、またはいずれか 1 物質を濃度が 100 μ g/L となるよう添加・混合した単独汚染水 (SCW) を、試験直前に塩酸と水酸化カリウムで所定の pH に調整し、模擬汚染水として用いた。各 PFAS は、標準試薬 (粉末試薬) をそれぞれメタノールに溶解させた後、井戸水 (地下水) で希釈・混合しており、模擬汚染水のメタノール濃度は 0.07% (v/v) となっている。模擬汚染水の作成に用いた井戸水の水質は既報^{6,7)}で報告したとおりである。

2.3 試験方法

表 1 に示す各ケースの条件で、各粉末吸着剤について吸着特性試験 (バッチ試験) を行い、平衡状態における粉末吸着剤添加量と各 PFAS 濃度の関係を把握した。いずれのケースも各 PFAS の設定濃度は 100 μ g/L である。基本としたケースは、混合汚染水 (DCM)、有機物添加なし、pH 7、水温 25°C のケース (M) であり、混合汚染水では、有機物としてフミン酸を全有機炭素濃度 (TOC) 換算で 15

表 1 吸着特性試験の試験ケース

ケース	PFAS	有機物添加量	pH	水温 (°C)	粉末吸着剤添加量(mg)
M	6 物質	なし	7	25	1,5,10,15,20
M-OC	6 物質	15 mg/L*	7	25	1,5,10,15,20
M-pH5	6 物質	なし	5	25	1,5,10,15,20
M-pH9	6 物質	なし	9	25	1,5,10,15,20
M-T10	6 物質	なし	7	10	20
M-T40	6 物質	なし	7	40	20
S	1 物質	なし	7	25	20
S-OC	1 物質	15 mg/L*	7	25	20
S-pH5	1 物質	なし	5	25	20
S-pH9	1 物質	なし	9	25	20
S-T10	1 物質	なし	7	10	20
S-T40	1 物質	なし	7	40	20

□: 基本条件、□: 基本ケース (M) と異なる条件

* 有機物として添加したフミン酸の TOC 換算での添加量

mg/L 分添加したケース (M-OM)、pH を 5 または 9 としたケース (M-pH5、M-pH9)、水温を 10°C または 40°C としたケース (M-T10、M-T40) を設定した。また、PFAS 間の競争吸着の影響がないときの各 PFAS の吸着特性を把握するために、単独汚染水 (SCW) についても同様の条件で各試験ケースを設定した (S、S-OM、S-pH5、S-pH9、S-T10、S-T40)。前半に試験したケース M、M-OC、M-pH5、M-pH9 では、粉末吸着剤の添加量を 1~20 mg の間で 5 水準設定し、粉末吸着剤の添加量と各 PFAS の残留率の関係も把握した。後半に試験した他のケースでは、粉末吸着剤の添加量を 1 水準 (20 mg) に固定して吸着特性試験を行った。

吸着特性試験では、所定量の粉末吸着剤を 300 mL フラスコに秤量し、所定の pH に調整した混合汚染水または単独汚染水を 200 mL 入れた後、所定の恒温条件の下で 200 rpm で 120 時間連続振とうして、振とう後の各 PFAS の濃度を液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC/MS) で行った (一部の試験では液体クロマトグラフィー・タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) を使用)。連続振とう時間の 120 時間は、各粉末吸着剤の添加量を 1 mg として行った平衡時間確認試験の結果に基づき設定した^{6,7)}。

3. 試験結果と考察

3.1 粉末吸着剤の添加量と各 PFAS 残留率の関係 (ケース M、M-OM、M-pH5、M-pH9)

粉末吸着剤の添加量を 5 水準設定したケース M、M-OM、M-pH5、M-pH9 の 4 つのケースについて、図 2~図 5 に粉末吸着剤の添加量と各 PFAS の残留率の関係を示す。全体として、粉末吸着剤の添加量が少なくなると PFOS、PFOA、PFHxS の残留率は低く、添加量の増加とともに PFHxA および PFBS の残留率も大きく低下し、さらに添加量が増えると PFBA の残留率も低くなるという傾向にあった。これらの傾向は PFAS 間の競争吸着の状況を表している。なお、一部のケースの一部の PFAS で粉末活性炭の添加量が多くなると残留率が高くなる傾向が確認されたが、これらはいずれも残留率が 0.024% 以下と高い除去率 (99.976% 以上) の状態

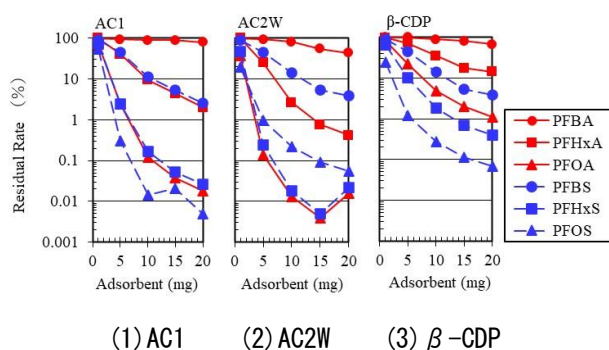


図2 粉末吸着剤添加量と各 PFAS 残留率の関係
(ケース M)

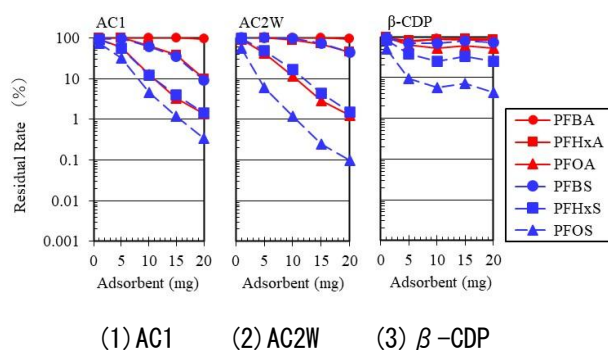


図3 粉末吸着剤添加量と各 PFAS 残留率の関係
(ケース M-OM)

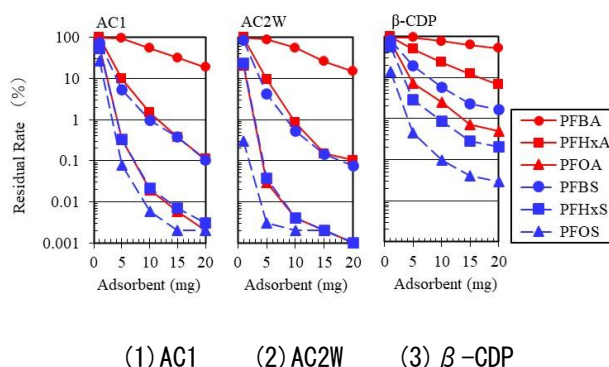


図4 粉末吸着剤添加量と各 PFAS 残留率の関係
(ケース M-pH5)

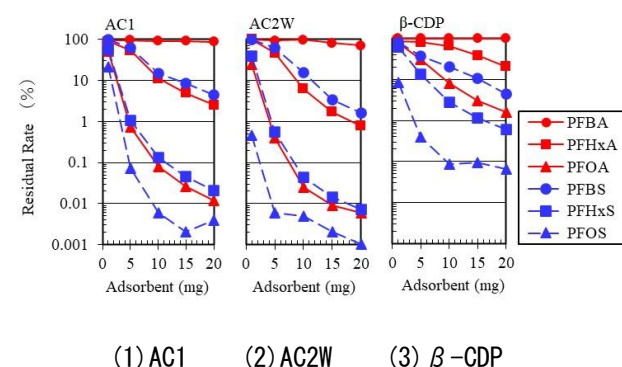


図5 粉末吸着剤添加量と各 PFAS 残留率の関係
(ケース M-pH9)

で確認された事象であり、残留率の増加幅も 0.0014～0.017%とわずかであることから、供試体の違いなどによる試験誤差の影響である可能性が考えられる。

粉末吸着剤ごとに添加量と各 PFAS 残留率の関係をみると、添加量の違いに関わらず、各 PFAS の残留率の順位は同じであり、ケース M の AC2W 以外では粉末活性炭 (AC1、AC2W) における各 PFAS の残留率が $PFOS < [PFOA \approx PFHxS] < [PFHxA \approx PFBS] < PFBA$ の関係にあった。PFOA と PFHxS の残留率がほぼ等しいという結果は AC1 および石炭系粉末活性炭を用いて行った過去の吸着特性試験の結果でも確認されており^{1)~3)}、粉末活性炭に共通する特徴である可能性がある。PFOA は PFHxS より、PFHxA は PFBS よりそれぞれ C 数が 2 大きい、PFOA と PFHxA は官能基 (カルボシル基、-COOH) に C が一つ含まれているため、フッ素化アルキル鎖の長さの差は 1 である (図 1 参照)。

3.2 各種条件の違いによる各 PFAS の残留率への影響 (全ケース)

ケース M、M-OM、M-pH5、M-pH9 の吸着特性試験における粉末吸着剤添加量 20 mg のときの試験結果および他のケースの吸着特性試験結果 (粉末吸着剤添加量は 20 mg) をもとに、粉末吸着剤の添加量が 20 mg (添加濃度 100 mg/L) のときの混合汚染水および単独汚染水における共存有機物の有無および pH や水温の違いによる各 PFAS の残留率の違いを整理した。

PFAS ごとに残留率の値とその変化幅に大きな差があることから、以降の図は Y 軸 (残留率) を対数軸で表している。

3.2.1 共存 PFAS の影響

図 6 に、単独汚染水における各ケースにおける各 PFAS の残留率と混合汚染水における同じ試験条件のケースにおける各 PFAS の残留率の相関関係を示す。β-CDP の基本ケース (ケース M とケース S) で混合汚染水における残留率が単独汚染水のときに比べて PFHxS と PFOS で 195 倍と 69 倍、AC1 の PFHxA で 11 倍となったが、これら以外は各 PFAS の混合汚染水と単独汚染水における残留率の差は 10 倍以下の範囲であった。高濃度で共存する他の 5 種類の PFAS との競争吸着により対象とする PFAS の残留率が 10 倍以上大きくなることは少なく、除去率が 1/10 以下になるほど競争吸着の影響を受ける可能性は低いと考えられる。

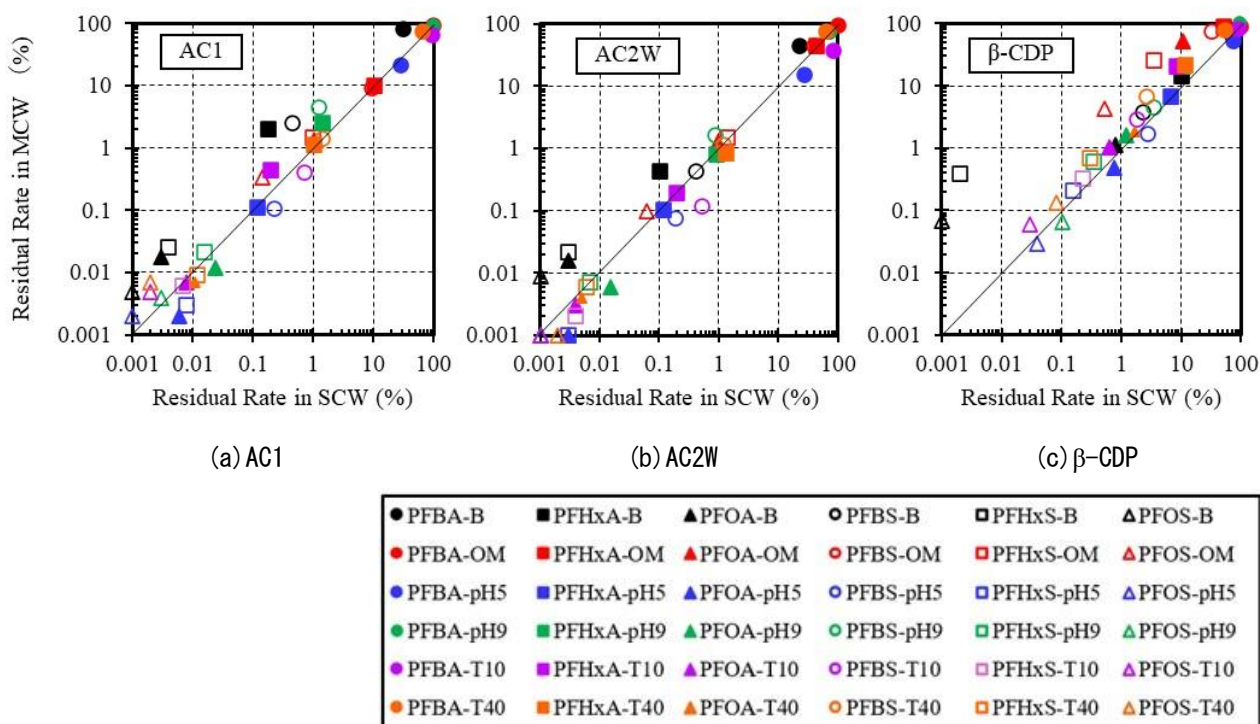


図6 単独汚染水と混合汚染水における同じ試験条件のもとでのPFASの残留率の相関関係
(Bは基本ケース(ケースSとケースM))

3.2.2 共存有機物の影響

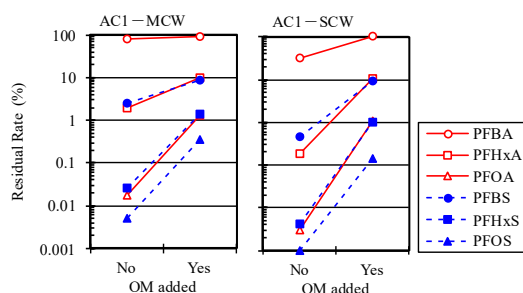
図7に、ケースMとM-OM、SとS-OMに試験結果をもとに、混合汚染水の場合と単独汚染水の場合のそれぞれについて、有機物添加の有無によるPFAS残留率への影響を示す。いずれの粉末吸着剤についても、混合汚染水と単独汚染水の両方で、有機物(フミン酸)がTOC換算で15mg/L添加されたことによる各PFASの残留率の上昇がみられた。有機物添加のない状態ではAC2Wにおける各PFASの残留率がAC1より小さい傾向にあったが、有機物の共存によって両者の残留率の差は小さくなり、AC1のPFBSおよびPFHxAの残留率はAC2Wよりも小さくなった。β-CDPについても有機物添加による各PFASの残留率の上昇が認められ、は、有機物添加のない状態、ある状態のいずれにおいてもβ-CDPにおける各PFASの残留率はAC1やAC2Wよりも大きい傾向が確認された。

3.2.3 pHの影響

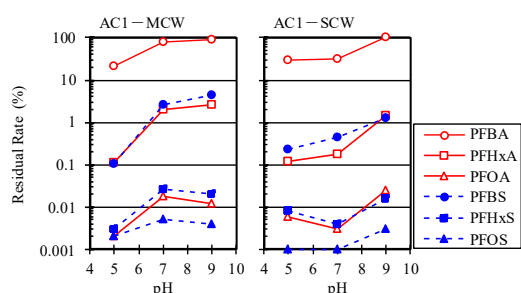
図8に、ケースM、M-pH5、M-pH9の試験結果およびケースS、S-pH5、S-pH9の試験結果をもとに、混合汚染水の場合と単独汚染水の場合のそれぞれについて、pHの違いによるPFAS残留率への影響を示す。各粉末吸着剤のPZCの値から、pH5~9の範囲においてAC1の表面は負に、β-CDPの表面は正に帯電しており、AC2Wの表面はpH 5.5未満のときは負に、pH 5.5を超えると正にそれぞれ帯電していると考えられる。本研究の対象としたPFASはいずれもアニオン性PFASであることから、粉末吸着剤の表面が正に帯電しているときは各PFASとの間に静電吸引力が働き、負に帯電しているときは静電反発力が生じていると考えられる。

全体的な傾向として、pHが高いと各PFASの残留率が高い(吸着量が少ない)という傾向が確認されたが、混合汚染水へのAC1またはAC2Wの添加では、pH9のときの残留率がpH7のときに比べて短鎖PFAS(PFBA、PFBS、PFHxA)で高くなり、長鎖PFAS(PFOS、PFOA、PFHxS)でわずかではあるが低くなるという状況が確認された。pH9のときはpH7のときに比べて短鎖PFASが占める吸着サイトが少なくなり、長鎖PFASが利用できる吸着サイトが大幅に増えたことが長鎖PFASの残留率がわずかに低くなることにつながっている可能性が示唆される。

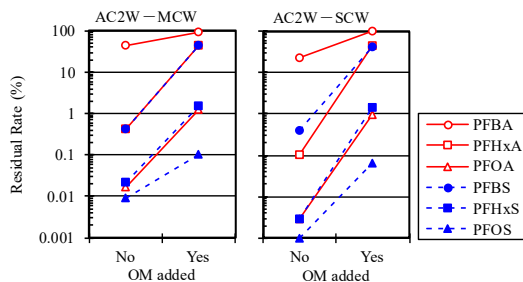
β-CDPについては、単独汚染水におけるpH7のときのPFOSおよびPFOAの残留率が著しく小さな値となったことを除けば、pHによる各PFASの残留率への影響は小さいことが確認された。使用したβ-CDPについて、11種類のPFASの模擬汚染水に対してpH5.5、7、7.5の条件で行われたバッチ試験の結果、PFBAでpH



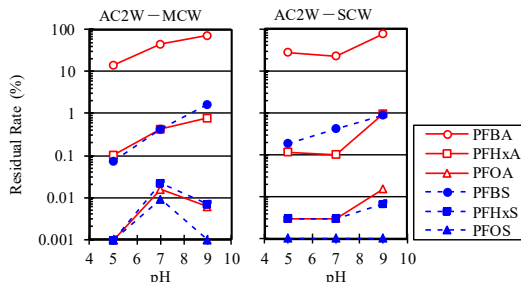
(a) AC1 (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



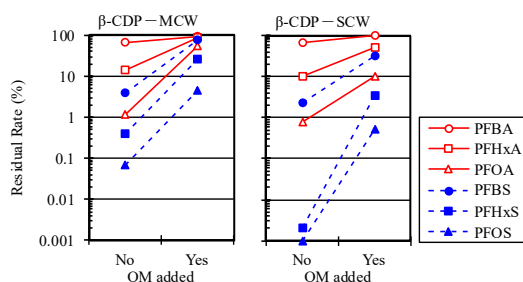
(a) AC1 (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



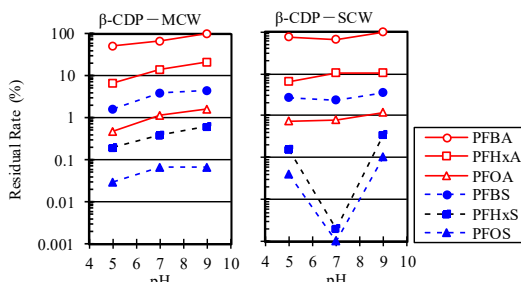
(b) AC2W (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



(b) AC2W (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



(c) β-CDP (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



(c) β-CDP (左：混合汚染水、右：単独汚染水)

図 7 吸着特性試験結果 (有機物の影響)

図 8 吸着特性試験結果 (pH の影響)

が高いほど除去率が低くなる傾向が認められたが、PFBS、PFOA および PFOS の除去率はほとんど変化せず、pH 依存性が認められなかったことが報告されている⁸⁾。今回の吸着特性試験の結果はそれにほぼ一致するものであった。

3.2.4 水温の影響

図 9 に、ケース M、M-pH5、M-pH9 の試験結果およびケース S、S-pH5、S-pH9 の試験結果をもとに、混合汚染水の場合と単独汚染水の場合のそれぞれについて、水温の違いによる PFAS 残留率への影響を示す。AC1 および AC2 では、単独汚染水、混合汚染水のどちらにおいても水温の変化に対して残留率が同様な変化傾向を示す PFAS はほとんどなく、10℃と 25℃の間と 25℃と 40℃の間の関係が逆の傾向を示す PFAS が多くみられた、単独汚染水と混合汚染水とで水温の変化に対する残留率の変化が逆の傾向を示す PFAS もみられた。

水温の変化による活性炭への PFAS の吸着への影響について、温度上昇にともない吸着量が増加するという報告と減少するという報告の両方が存在していることから現状において結論を導くことは困難であるという指摘もあり¹¹⁾、さらなる知見の蓄積が必要である。

水温の変化による β-CDP への PFAS の吸着への影響については、25℃のときの PFOS および PFOA の残留率が著しく小さな値となったことを除けば、水温による各 PFAS の残留率への影響は小さく、各水温の変化に

対する残留率の変化の傾向には、同一 PFAS における単独汚染水と混合汚染水の違い、単独汚染水と混合汚染水のそれぞれにおける PFAS ごとの違いが見られた。

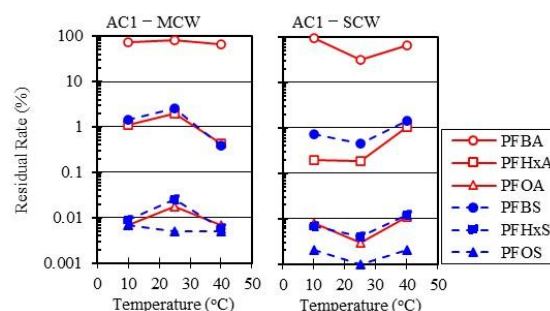
4. おわりに

本研究では、粉末吸着剤として AC1、AC2W および β -CDP を使用し、複数の PFAS による高濃度汚染地下水の処理への適用性について、平衡状態での吸着特性に係る基礎的な知見を蓄積した。把握された共存する PFAS や有機物の存在、pH や水温の影響は、地下水の水質とその変化への対応のほか、アルカリ水の注水・揚水による原位置土壌洗浄、電気発熱法による原位置熱脱着¹²⁾などの水処理への適用性の検討にも有用である。

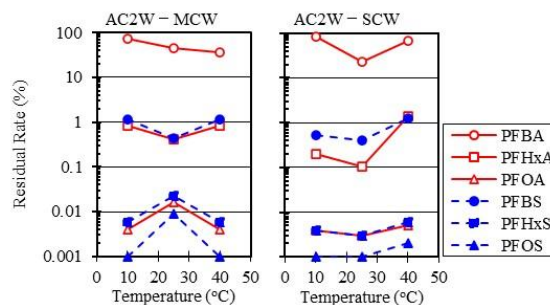
今後は、共存有機物の濃度、pH、水温を変えた条件で高濃度 PFAS 汚染水の粉末吸着剤添着フィルターへの連続通水試験を行い、PFAS の長期的な除去特性およびファウリングの発生状況などを把握する予定である。

参考文献

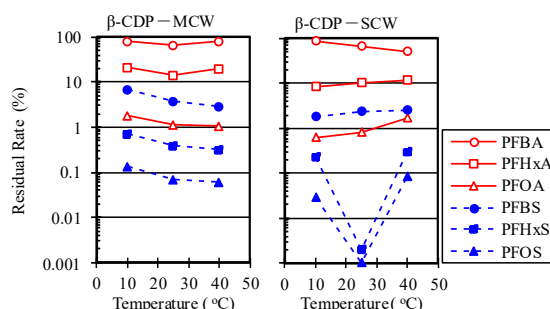
- 1) 中島 誠ほか (2022) 粉末活性炭吸着プリーツフィルターを用いた PFOA/PFOS 汚染地下水処理に関する検討, 第 27 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 103-108.
- 2) 中島 誠ほか (2023) 粉末活性炭添着プリーツフィルターによる PFOA/PFOS/PFHxS 汚染地下水処理に関わる基礎検討, 第 28 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, 176-181.
- 3) 中島 誠ほか (2023) 粉末活性炭添着フィルター水処理装置の PFAS 汚染地下水浄化への適用性に関する基礎検討 (その 2), 日本地下水学会 2023 年秋季講演会講演予稿, 112-117.
- 4) 中島 誠ほか (2024) 粉末活性炭添着プリーツフィルターによる高濃度 PFAS 汚染地下水処理に関する検討, 第 29 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, 70-75.
- 5) 中島 誠ほか (2025) 高濃度 PFAS 汚染地下水の揚水処理対策への複数の粉末吸着剤の適用性に関する基礎検討, 第 59 回日本水環境学会年会講演集, 435.
- 6) 中島 誠ほか (2025) 高濃度 PFAS 汚染地下水処理への粉末吸着剤の適用に関する基礎検討, 第 30 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, 208-213.
- 7) 中島 誠ほか (2025) 土壌・地下水汚染対策のための粉末吸着剤の PFAS 除去特性に関する基礎検討, 第 16 回環境地盤工学シンポジウム発表論文集, 502-509.
- 8) Ching, C. et al. (2020) β -cyclodextrin polymers with different cross-linkers and ion-exchange resins exhibit variable adsorption of anionic, zwitterionic, and nonionic PFASs, *Environ. Sci. Technol.*, 54(19), 12693-12702.
- 9) Wang, R. et al. (2020) Evaluating the removal of per- and polyfluoroalkyl substances from contaminated groundwater with different adsorbents using a suspect screening approach, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7(12), 954-960.
- 10) Ling, Y. et al. (2021) Novel cyclodextrin polymer adsorbents for PFAS removal. Kempistry, D.M. and Racz, L. (Eds.) "Forever Chemicals: Environmental, Economic, and Social Equity Concerns with PFAS in the Environment", CRC Press, 291-313.
- 11) Pranić, M. et al. (2025) Temperature impacts PFAS adsorption on activated carbon. *ACS EST Water*, 5, 52330-5242.
- 12) 佐藤徹朗 (2025) PFAS の土壌・地下水中での挙動特性と原位置浄化対策, 紙パ技協誌, 79(12), 1079-1086.



(a) AC1 (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



(b) AC2W (左：混合汚染水、右：単独汚染水)



(c) β -CDP (左：混合汚染水、右：単独汚染水)

図9 吸着特性試験結果 (水温の影響)