有機フッ素化合物（PFAS）汚染地下水に対する透過性地下水浄化壁の適用性検討

根岸 昌範＊1・近藤 俊介＊1・島田 曜輔＊2・高畑 陽＊1

Keywords : poly- and perfluoroalkyl substance, groundwater contamination, granular activated carbon, permeable reactive barrier
有機フッ素化合物，地下水汚染，粒状活性炭，地下水浄化壁

1. はじめに

ペルフルオロオクタン酸（PFOA），ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS），ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）などをはじめとする有機フッ素化合物（PFAS）類に対する環境リスクへの懸念が世界的に注目を集めている。わが国においても公共用水域や地下水中から検出され社会問題化しつつあり， 2020 年 5 月に「PFOS 及び PFOA」が水質要監視項目に追加され指針値（暫定）が示されて以降，汚染状況の把握や市中在庫量の推定，専門家会議での総合的な対応の検討が進められている [1)]。また，残留性有機汚染物質（POPs）に関するストックホルム条約（POPs 条約）の第 10 回締約国会議の結果を受けて，2023 年 12 月付けで PFHxS が化審法の第一種指定物質となり製造や輸入が禁止されている [2)]。更に，2023 年 11 月には国際がん研究機関（IARC）により，PFOA をグループI（ヒトに対する発がん性がある）に分類する評価が決定されている [3)]。

以上のような状況から，公共用水域における PFAS 類についての調査事例が増えつつあり，地方公共団体から環境省に報告のあった令和 4 年度の PFOS 及び PFOA の調査結果では，暫定の指針値（PFOS と PFOA の合算値で 50ng/L）を超過した地点は 16 都府県の 111 地点（うち地下水が 74 地点）に及んでいる [4)]。各都道府県等における現状の対応としては，指針値を超過した水を飲用しないよう，当該井戸の所有者等に対して必要に応じて指導・助言等を行う手段が取られているが，今後は必要に応じてリスクを回避するための適切な措置が求められていくことになると考えられる。

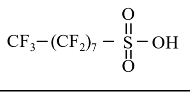
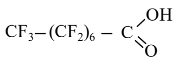
本論文では，PFOS および PFOA による地下水汚染の特徴と対策技術をまとめると共に，透過性地下水浄化壁による汚染地下水拡散防止技術の適用を目指し，浄化材のスクリーニング試験や連続通水方式の室内カラム試験を実施した結果について報告する。

2. PFOS および PFOA による地下水汚染の特徴と対策技術

2.1 PFOS および PFOA による地下水汚染の特徴

PFOS および PFOA の主な用途を表-1 に示す。親水性と疎水性を併せ持ち，耐熱性や化学的安定性も兼ね備えていることから，表面処理剤や泡消火剤として活用されてきた。フッ化アルキルの合成は，テフロン樹脂の加工性向上させるため， 3M 社が 1940 年代に電気化学的フッ化プロセスを商業化したことに始まる [5)]。

表-1 PFOS および PFOA の主な用途
Table 1 Major applications of PFOS and PFOA

物質名	ペルフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）	ペルフルオロオクタン酸（PFOA）
分子式	$C_8F_{17}O_3SH$※ ※塩の場合:H が K(カリウム塩)など	$C_8F_{15}O_2H$※※ ※※塩の場合:H が NH_3（アンモニウム塩）など
構造式		
主用途	半導体用反射防止剤・レジスト 金属メッキ処理剤 泡消火薬剤	フッ素ポリマー加工助剤 界面活性剤

＊1 技術センター 社会基盤技術研究部 環境研究室
＊2 クリーンエネルギー・環境事業推進本部 資源循環技術部 土壌環境技術室

PFOS および PFOA は難分解有機化合物であり，嫌気性細菌によって塩素化エチレン類の還元脱塩素反応の進行が確認できる長期的な室内培養試験において，共存する PFAS 類はふっ素への脱ハロゲン化が生じなかった [6]。近年，特定の *Pseudomonas* 属細菌による PFOA や PFOS の分解に関する報告例もあるが [7]，このような細菌は普遍的には存在せず，一般に C-F 結合は化学的にも安定であるため，PFOA や PFOS は長期的に安定で地盤環境中への残留性が高いと考えられている。

水溶解度は PFOS が数 100 mg/L オーダーであるのに対して，PFOA は 9,500 mg/L の報告があり [8]，いずれも飲料水の暫定目標値（合算で 50ng/L）より大幅に高いため，PFOA や PFOS が地下水に溶解して目標値を超過する汚染域が帯水層中に拡がるリスクが高い。また，PFOS および PFOA は界面活性がある化学物質のため，地盤を構成する土壌との相互作用の目安となるオクタノール/水分配係数のような疎水性パラメータ（大きい方が土壌へ吸着しやすい）の測定が困難である。土壌における分配係数を実験的に評価した例では，PFOA と比較して PFOS の方が 4 倍程度高い値となった [9]。これは，分子構造上で PFOS のフッ化アルキル鎖（$-CF_2-$）が PFOA より長いため，疎水性が強いためと考えられる。以上の水溶解度や土壌に対する分配係数から，地盤中における周辺環境への地下水拡散リスクは PFOS より PFOA の方が高いと示唆される。

2.2 PFOS および PFOA による地下水汚染の対策技術

PFOS や PFOA で汚染された地下水の既往の浄化対策は，揚水による汚染源対策やバリア井戸による拡散防止技術の検討がほとんどである。揚水した汚染地下水は，陰イオン交換樹脂や活性炭により吸着処理されている。PFAS 類の吸着性能に特化したイオン交換樹脂の開発や [10]，アルカリ賦活法を用いて比表面積も大きい PFAS 除去用の高機能活性炭なども開発されている [11]。また，界面活性剤を利用した泡沫分離法による地下水中からの PFAS 除去に関する報告例もある [12]。

揚水以外の方法では，粒径 1～2μm の活性炭をポリマーで分散させてスラリー化したものを地中に注入することで，PFAS に対する吸着反応ゾーンを構築する手法が報告されている [13]。しかしながら，このような手法は地盤中に浄化材を注入する際の均質性が課題となっており，PFAS を除去するために必要な量の活性炭を設計で定めた場所（位置，深度）に確実に設置するためには，物理的に掘削して浄化材と置換する方法で構築する透過性地下水浄化壁が確実な受動的浄化（Passive Treatment）手法と考えている。

3. 地下水浄化壁の適用性評価試験

3.1 検討の概要

筆者らは，図-1 に示す透過性地下水浄化壁工法をマルチバリア®と称して，様々な汚染物質に対応できるメンテナンスフリーの汚染地下水拡散防止対策として実績を積み上げてきた [14]。揮発性有機化合物や農薬類等に対して粒状活性炭を浄化材として用いるマルチバリアも実績があり，活性炭の選定や配合量に対する検証も行ってきた。PFAS 汚染地下水に対してもこれまでの知見を基に，粒状活性炭を透水性母材に貧配合で使用する透過性地下水浄化壁の適用を想定して，一連の室内試験を計画した。

具体的には，浄化材として用いる活性炭のスクリーニング試験，実汚染地下水での室内カラム試験，X 線 CT による活性炭の分布状況の直接観察を実施し，透過性地下水浄化壁への適用可能性を検証した。

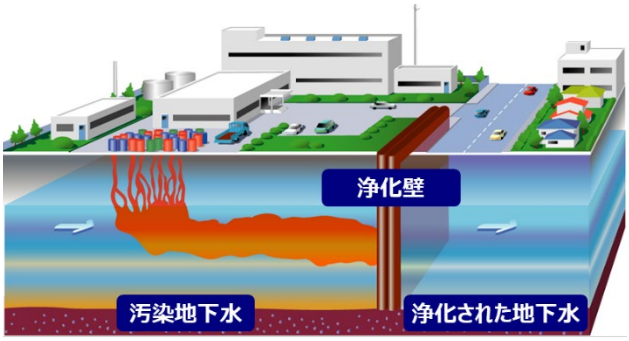


図-1 透過性地下水浄化壁工法の概要
Fig.1 Schematic diagram of permeable reactive barrier

3.2 浄化材のスクリーニング試験

3.2.1 試験方法

試験対象とした活性炭は，表-2 に示す 6 銘柄とした。いずれも粒状活性炭の汎用品であり，粒径範囲が 0.5～2.4 mm の製品を選択した。表中に併記した pH 値は，活性炭に 10 倍重量の蒸留水を添加混合し，静置後に上澄み液を測定した結果である。

PFOA 模擬溶液は市販の PFOA 標準試薬（富士フイルム和光純薬製）を蒸留水に溶解し，0.01 mg/L～1 mg/L の範囲で調整した。500 mL の PP 製容器に活性炭 3g と PFOA 模擬溶液 300 g の条件で封入し，液固比は固定して添加濃度を変化させる試験条件とした。作成した試験体は，20°C恒温室内において回転型振とう装置により 10 rpm で 24 時間反応させた。試験後に容器内の上澄み水を孔径 0.45μm のフィルター（メチルセルロース製）

でろ過したものを分析検液とした。検液に含まれるPFOA 濃度の測定は,「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)付表 1」の方法に準拠した [15]。なお,活性炭を含まない条件も同様の操作で試験(コントロール試験)を実施し,その分析値を初期濃度として採用した。

表-2　試験対象の活性炭銘柄と性状
Table 2　List of granular activated carbons

区分	試料名	pH (-)	その他性状
ヤシ殻系	A	6.98	粒状活性炭 粒径は 8～32mesh (およそ 0.5～2.4mm) 一般的な水蒸気賦活炭
	B	9.86	
	C	10.2	
石炭系	D	5.40	
	E	6.92	
	F	9.44	

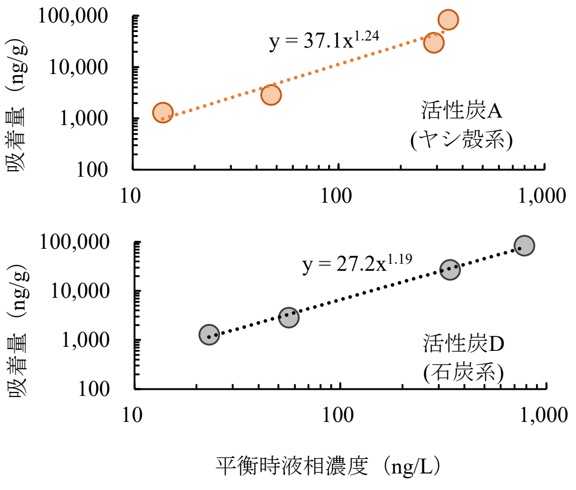


図-3　活性炭 A および D の吸着等温線
Fig.3　Adsorption isomers for granular activated carbon sample A and D

3.2.2　試験結果および考察

図-2 に 6 種類の活性炭について,同一条件で比較した試験結果を示す。コントロール試験での濃度(29,000 ng/L)に対して,吸着処理後の濃度は 47～240 ng/L といずれの銘柄でも 99 %を超える除去率となったが,同じ原料の中では pH が低い活性炭 A(ヤシ殻系)および活性炭 D(石炭系)の除去率が高かった。なお,表-2 に示した活性炭の pH 値と,図-2 に示した吸着試験後の検液 pH 値が異なるのは,液固比と振とう時間が異なるためと考えられる。

図-3 に活性炭 A および活性炭 D について作成した PFOA の吸着等温線を示す。横軸は平衡時の液相濃度を,縦軸はその時の活性炭単位重量あたりの吸着量を示す。なお,図中のプロットは実験データを,破線は Freundlich 型の吸着等温線で近似した結果を示す。いずれも同程度の吸着性能を示し,飲料水の暫定基準である 50 ng/L を液相濃度とした際には,3,000～5,000 ng/g 程度の活性炭吸着量が期待できる評価結果であった。

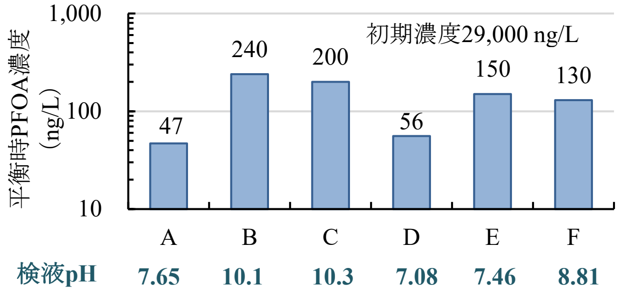


図-2　処理後の PFOA 濃度と pH
Fig.2　PFOA concentration and pH after treatment

3.2.3　耐用年数の試算

室内バッチ試験で得られた活性炭 D の PFOA に対する吸着等温線から,浄化壁を想定した場合の耐用年数を試算した。表-3 に設定条件を示す。活性炭配合量を重量比 2～5%で厚さ 1m の浄化壁を設置した場合に,PFOA 濃度 1,000 ng/L の汚染地下水が一般的な地下水流速で流入し続けることとした。流入した PFOA は浄化壁中の活性炭に速やかに吸着平衡に達するものとし,固相と液相の分配は等温線に従うものとして,逐次的に一次元で計算した PFOA 出口濃度と経過年数の関係を図-4 に示す。いずれの場合も計算上は 20 年以上の耐用年数が期待できる結果であった。

本節での検討は,材料選定試験段階の結果に基づくものである。実用に際しては,浄化壁を模擬した通水条件下での除去性能の検証,実汚染水に含まれる共存有機物など水質阻害要因の影響,浄化材中でのショートパスや活性炭飽和吸着後の再溶出リスクの評価など,さまざまな観点での追加検証が必要となる。

表-3　耐用年数試算の設定条件
Table 3　Parameter settings for evaluating lifetime

パラメータ	設定値
流入 PFOA 濃度	1,000 [ng/L]
活性炭配合量	2、3、5 [wt%]
浄化壁厚さ	1 [m]
地下水実流速	0.5 [m/day]
浄化材密度(乾燥状態)	1.6 [g/cm³]

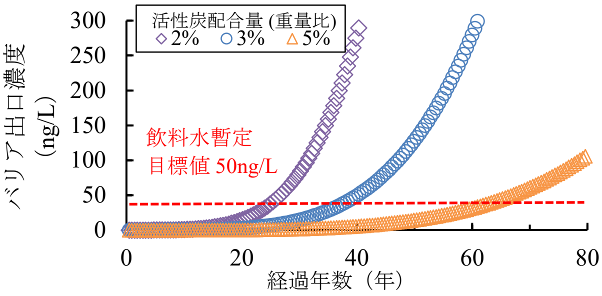


図-4　経過年数と浄化壁出口濃度の試算結果
Fig.4　Calculation result of PFOA concentration in effluent

3.3　連続通水試験での性能確認

3.3.1　試験方法

図-5 に示すアクリル製カラム（内径 D=10 cm）に高さ 10 cm の浄化壁を模擬した浄化材充填区間を設置し，原水を一定流量で供給する室内試験を実施した。

通水原水には実汚染地下水を使用した。表-4 に PFAS 類濃度とその他水質の測定結果を示す。PFAS 類は比較的低濃度であったが，飲料水の暫定基準は超過しており，低濃度領域での除去効果を検証した。前章のバッチ試験で吸着性能が高かった活性炭 A（ヤシ殻系）と活性炭 D（石炭系）を浄化材として用い，透水性母材である 4 号珪砂にそれぞれ重量で 5 %配合した。なお，原水の貯留容器には比較的PFAS 類の吸着が少ないとされる PP 製のものを使用したが，流路となるチューブは PE 材，カラムもアクリル材を用いたため，4 号珪砂のみを充填したコントロール試験も合わせて実施して活性炭以外の試験装置への吸着の影響を評価した。カラム試験条件を表-5 にまとめる。

なお，本試験では入手できた地下水試料量が限られていたため，地下水流速程度の通水量条件のもとで，通水初期の結果から飲料水の暫定基準に合致する処理水が得られるか評価することを目的とした。

3.3.2　試験結果および考察

カラム通水前と通水後の PFOA，PFOS，PFHxS の 3 成分について，カラム内の間隙体積の 3 倍量を通水した時点の処理水を分析した結果を表-6 に示す。珪砂のみを充填したコントロール試験（Case 1）の結果から，PFOA と PFHxS については通水過程における減少量は小さかったが，PFOS はカラム出口側の処理水から検出されなかったことから，通水過程で何かに吸着したものと推察された。既往の研究においても，珪砂を使用したカラム試験で通水初期段階の吸着現象が報告されていることから [16]，3 成分のなかでは PFOS の疎水性が相対的に強く，短期間の通水試験による評価が難しいことが示された。

一方で，活性炭を配合した試験条件では，ヤシ殻系 A で PFOA が 0.2 ng/L 検出された以外は全て定量下限値（PFOA で 0.2 ng/L，PFHxS で 0.1 ng/L）未満となり，処理水中の PFOA および PFHxS を極めて低濃度まで除去できることを確認した。

以上の検討結果から，浄化壁を模擬して作成した粒状活性炭 5%を含む透水性地盤を，滞留時間約 28 時間（線速度で 0.36 cm/h）程度で通過する条件であれば，汎用の粒状活性炭を使用した浄化壁による拡散防止対策が可能であると考えられた。

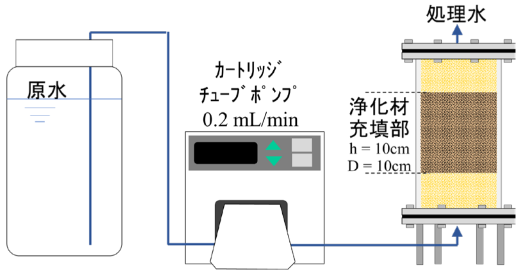


図-5　室内カラム試験の概要
Fig.5　Laboratory column test

表-4　供試地下水の性状
Table 4　Properties of groundwater sample

区分	記号	単位	測定値
PFAS 類	PFOS	ng/L	360
	PFOA	ng/L	65
	PFHxS	ng/L	210
一般水質	pH	－	7.47
	EC	mS/m	72.6
主要イオン類	Cl^-	mg/L	26
	NO_3^-	mg/L	7.1
	HCO_3^-	mg/L	190
	SO_4^{2-}	mg/L	170
	Na^+	mg/L	44
	Mg^{2+}	mg/L	9.2
	Ca^{2+}	mg/L	100
	K^+	mg/L	2.8
全有機炭素	TOC	mg/L	11

表-5　カラム試験条件一覧
Table 5　Parameter settings for column test

Case No.	1	2	3
活性炭	なし(コントロール)	活性炭 A	活性炭 D
配合量	―	5% (w/w)	5% (w/w)
透水性母材	4 号珪砂	4 号珪砂	4 号珪砂
滞留時間	約 28 h		
線速度	0.36 cm/h		

表-6　カラム試験結果
Table 6　Test result of column experiment

測定対象		PFAS 類(ng/L)		
		PFOS	PFOA	PFHxS
原水		360	65	210
カラム処理水	Case 1：珪砂のみ	<0.1	55	180
	Case 2：活性炭 A	<0.1	0.2	<0.1
	Case 3：活性炭 D	<0.1	<0.2	<0.1

3.4　X 線 CT スキャナによる活性炭分布評価

3.4.1　検討の位置づけ

排水処理の活性炭吸着塔と異なり，透過性地下水浄化壁工法で使用する活性炭は重量比で数%母材の中で分散して存在している。一方で，本工法は自然の地下水流動を利用する原位置処理方法であり，排水処理と比較して通水速度は圧倒的に小さい。このような条件で実施した前節のカラム試験では，活性炭が貧配合の浄化材を使用しても，PFAS 類の濃度を定量下限値である 0.1 ng/L オーダーまで低減できることが確認された。

しかしながら，浄化材中の活性炭の分布に偏りがあると PFAS と活性炭の接触効率が低下し，極めて低濃度に設定された目標濃度に合致しない懸念があり，活性炭の空間分布を把握することが必要である。

ここでは，粒状活性炭と母材（珪砂）に明確な密度差があることから，X 線 CT スキャナにより浄化材中の粒状活性炭の存在状態などを可視化することを試みた。

3.4.2　試験方法

4 号珪砂に重量比で 2%，3%，5%で活性炭 A を配合した浄化材を作製し，円筒形の PP 容器（Φ 62 mm×h102 mm）に充填した試験体に対して X 線 CT スキャナ（ScanXmateRD300WSS900，コムスキャンテクノ株式会社）による撮影を実施した。X 線 CT の撮影条件は，管電圧が 160 kV，電流が 400μA とし（照射フィルター：Cu 1.0 mm)，解像度は 74μm/pixel でスライス数は 1,084 とした。得られた CT 画像に対して marker based watershed 法 [17]によるセグメンテーションを行い，活性炭，珪砂，空隙で分離した三値化画像を作成した。同三値化画像を用いて，各断面における各相が占める比率を計算した。

3.4.3　試験結果および考察

X 線 CT 画像について，供試体断面積に占める活性炭の比率を図-6 に示す。供試体の鉛直方向に厚さ 1 mm ずつデータを平均してプロットした。測定位置でのばらつきは供試体充填作業に由来するものと考えられるが，専有面積比率は活性炭配合量と概ね相関があった。全深度での供試体断面積に占める活性炭比率の平均値は重量比 2%配合で 7.3%，3%配合で 9.3%，5%配合で 13%となり，ばらつきの指標である CV 値はいずれも 10%前後であった。2%配合と 5%配合について，供試体厚さ 1cm と 2cm での活性炭占有部を可視化して CT 画像に重ねた結果を図-7 に示す。着色部が活性炭の存在位置を示し，図-7 に示す厚さ 1 cm 重ね合わせ画像では配合 5%でも活性炭が存在しない白い部分が若干存在したが，2 cm 重ね合わせ画像では通水方向の全断面に必ず活性炭が存在する状態となった。2%配合だと厚さ 2 cm でも未着色部がピンホール状に分散して残存した。

以上より，排水処理のように圧力損失がかかるような通水速度ではなく，1 時間あたり数 cm 程度の地下水流動条件下であれば，活性炭配合量が 5%程度存在すれば，地下水が浄化壁内における流動過程で活性炭に接触せずに通過する危険性は低くなると考えられた。

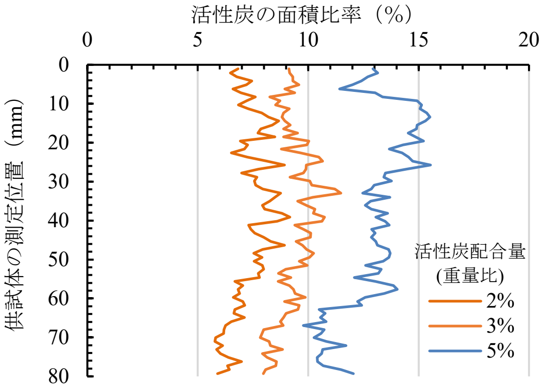


図-6　供試体断面積に占める活性炭の面積比率
Fig.6　Cross-sectional areas of GAC in reactive media

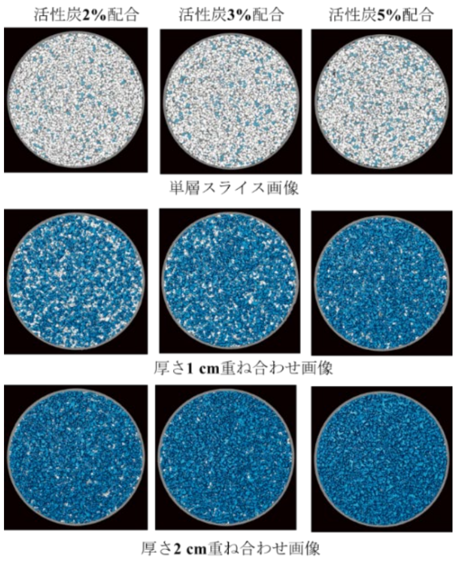


図-7　浄化材厚さと活性炭占有部の解析画像
Fig.7　Analysis images of GAC distribution in reactive media

4. まとめと今後の課題

有機フッ素化合物（PFAS）類を含んだ汚染地下水に対して，粒状活性炭を透水性母材に貧配合で使用する地下水浄化壁の適用を想定して一連の室内試験を実施した結果以下の知見が得られた。

１）市販の複数の粒状活性炭について PFOA 吸着性能を比較した結果，ヤシ殻系および石炭系の中でも pH が相対的に低いものが PFOA 吸着性能に優れていることが明らかとなった。

２）吸着性能の高い活性炭を使用して実汚染地下に対する連続通水方式での除去効果を評価する室内カラム試験を実施した結果，一般的な地下水流速の範囲であれば，粒状活性炭を重量比で 5%配合した浄化材により PFOA や PFHxS を分析定量下限値レベルまで低減できることが示された。

３）X 線 CT スキャナで活性炭の空間分布を把握したところ，活性炭配合量 5%の条件で 2cm の厚さがあれば，通水方向の全断面に必ず活性炭が存在する状態となることがわかった。

これまで透過性地下水浄化壁は揮発性有機化合物などで汚染された工場などの事業所の敷地境界から地下水汚染の拡散を防止するために設置されていた。有機フッ素化合物で汚染された地下水が対象の場合でも汚染源が特定されている際には同様の措置の適用が期待できる。一方，有機フッ素化合物による地下水汚染が比較的低濃度ながら広域で検出され，汚染源が不明である事例も報告されている。このような場合は水利用をしている井戸（特に水道水源井戸や飲用井戸）の汚染を防ぐことが重要であると考えられることから，地下水源の上流部に透過性地下水浄化壁を設置することが有効な対策方法になると考えている。今後は，長期的な連続通水試験による耐久性の評価や飽和吸着後の脱着量の確認などの追加検証に加え，実規模試験等による検証を通じて，PFAS 類汚染地下水の浄化壁による拡散防止対策の実施適用に向けた取り組みを継続していく予定である。

参考文献

1) 環境省：PFAS に関する環境省の最近の取組について，中央環境審議会水環境・土壌農薬部会（第 11 回），資料 5, 2023.
2) 経済産業省：「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律施行令の一部を改正する政令」が閣議決定されました，経済産業省ニュースリリース（11 月 28 日），2023.
3) IARC : Carcinogenicity of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid， NEWS, volume 25, Issue 1, pp.16-17，2024.
4) 環境省：令和 4 年度公共用水域及び地下水の PFOS 及び PFOA 調査結果一覧，2024.
5) 高柳俊夫：フッ素化界面活性剤の環境拡散と生体蓄積，ぶんせき，No.4，pp.170-171，2006.
6) JSC Liou, B. Szostek, CM DeRito, EL Madsen : Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid，Chemosphere, 80.2，pp.176-183，2010.
7) Chiriac FL, Stoica C, Iftode C, Pirvu F, Petre VA, Paun I, Pascu LF, Vasile GG, Nita-Lazar M. : Bacterial Biodegradation of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorosulfonic Acid (PFOS) Using Pure *Pseudomonas* Strains，Sustainability，15, 14000，2023.
8) 環境省：化学物質の環境リスク評価　第 6 巻，2008.
9) Nguyen TMH, Bräunig J, Thompson K, Thompson J, Kabiri S, Navarro DA, Kookana RS, Grimison C, Barnes CM, Higgins CP, McLaughlin MJ, Mueller JF. : Influences of Chemical Properties, Soil Properties, and Solution pH on Soil-Water Partitioning Coefficients of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs), Environ Sci Technol，54，24，pp.15883-15892，2020.
10) ランクセス株式会社：汚染水から PFAS を効率的に除去するためのイオン交換樹脂製品群を拡充，2023. https://lanxess.co.jp/jp/media-japan/media-japan/press-releases-japan/2023-1031j/ （2024 年 7 月閲覧）
11) 株式会社 MC エバテック：炭素技術レポート”PFAS 除去用高性能活性炭のご紹介”，2023. https://www.mcet.co.jp/service/carbon/img/technical_pdf/carbon_03.pdf（2024 年 7 月閲覧）
12) D. J. Burns, P. Stevenson, P. J. C. Murphy : PFAS removal from groundwaters using Surface‐Active Foam Fractionation，Remediation，vol.31, pp.19-33, 2021.
13) N. Georgios, A. Lutz, K. D. Berggren, L. Gareth, F. Jim, B. Jonny, R. Erik, S. Matilda, F. Fritjof : In-situ application of colloidal activated carbon for PFAS-contaminated soil and groundwater: A Swedish case study，Remediation, vol.33, pp.101-110, 2023.
14) 根岸昌範：地下水流動を妨げずに事業継続できる汚染地下水の拡散防止技術, 建設機械施工, vol.69, No.6, pp.14-20, 2017.
15) 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），環水大水発第 2005281 号，2020.
16) 吉村比呂, Shao Yingzhou, 加藤智大，高井敦史，田中周平，勝見武：カラム試験による珪砂と島尻マージへの PFOS の吸脱着特性評価，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，pp.191-194, 2023.
17) S. Beucher and F. Meyer : The morphological approach to segmentation, the watershed transformation, Mathematical morphology in image processing, chapter 12, pages 433-481, 1993.