

(S1-02) PFOS 等による土壌・地下水汚染の浄化・対策技術に関する 適用性の検討と評価

○塩尻大輔¹・鈴木奨士¹・大山将¹・渡辺菜月¹・仁平義祐¹・

PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会¹

¹土壌環境センター

1. はじめに

近年、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）およびペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）等の有機フッ素化合物（PFAS）は規制が強化されつつあり、その動向が注目されている。国内でも環境省や都道府県等が実施した調査において、河川や地下水等から指針値（暫定）50 ng/L を超過する PFOS や PFOA が確認されているが、調査や対策方法などの技術情報が整理されているとはいえない。本報では、一般社団法人土壌環境センター「PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会」で検討している PFOS 等およびその前駆体の物性や土壌・地下水中的挙動、浄化・対策技術の現状を踏まえ^{1,2)}、さらに国内外の浄化・対策技術情報を収集し、実用性が高いと考えられる技術を絞り込み、その適用性の検討と評価を行った。なお本報では、対策技術を調査している中で前駆体まで検討された事例がほとんどないため、前報にて PFOS 等として定義した 15 物質²⁾を検討の対象とした。

2. PFOS 等による土壌・地下水汚染の浄化・対策技術の絞り込みと主要技術の評価

PFOS 等の浄化・対策技術の検討にあたり、国内および海外の情報収集を行った。国内文献調査は投稿論文（査読付論文）および直近 4 年の学会発表（日本水環境学会、環境化学討論会、地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会、廃棄物資源循環学会、土木学会、日本水道協会水道研究発表会、防衛施設学会）を調査した。また、海外文献等調査として論文収集の他、主に米国や EU で取りまとめられている情報（ITRC³⁾、SERDP & ESTCP⁴⁾、USEPA⁵⁾、EU/LIFE SOuRCE⁶⁾等）を収集・整理した。次に収集情報を浄化・対策技術ごとに分類し、その原理や適用段階・適用事例、浄化効果、長所・短所等を確認、比較して、国内への適用可能性を評価した。

収集した情報をもとに、PFOS 等の浄化・対策技術として 15 種類を絞り込み、場外埋立、固化・安定化、吸着・分離、分解の 4 種類に大分類した。さらに吸着・分離として活性炭、イオン交換、膜ろ過・逆浸透膜、土壌洗浄、泡沫分離、ファイトレメディエーションの 6 種類に、分解として焼却・熱処理、化学酸化、還元、超音波、バイオレメディエーション、超臨界、紫外線の 7 種類に分類し、表 1 にまとめた。15 種類の技術のうち、固化・安定化、活性炭、膜ろ過・逆浸透膜、土壌洗浄、焼却・熱処理、化学酸化の 6 種類が特に国内への適用可能性が高い主要技術であると評価した。主要技術以外の浄化効果、注意点、適用可能性評価等を表 2 に示す。

3. 主要技術の原理、適用段階・適用事例、効果、注意点等

3.1 固化・安定化

PFOS 等で汚染された土壌または地盤に対して、セメント系、粘土系、活性炭、フライアッシュ、バイオ炭等の資材を混合することで、PFOS 等を化学的または物理的に安定な形態で吸着または保持し、土壌中 PFOS 等の移動性を低減させる技術である。固化・安定化することで、降水に伴う地下浸透または地下水面下での汚染拡散を抑制することを目的とする。

海外では PFOS 等を対象とする固化・安定化材が上市されておりその効果が報告されている。泡消火剤の影響を受けたサイトにて、活性炭と水酸化アルミニウムを主成分とする安定材または改質ベントナイト粘土を主成分とする安定材をそれぞれセメントと複合使用することで、セメントのみで改良した試験系と比較して PFOS、PFOA、PFHxS、ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxA）の液固比 2、振とう 48 時間における溶出量が

Investigation and applicability evaluation of remediation technologies for soil and groundwater contaminated with Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.)

Daisuke Shiojiri¹, Shoji Suzuki¹, Sho Oyama¹, Natsuki Watanabe¹, Yoshisuke Nihei¹, and Study group of investigation and remediation methods for soil and groundwater contaminated with Per- and Polyfluoroalkyl substances (PFOS, etc.) and their precursors¹ (¹GEPC)

連絡先：〒102-0083 東京都千代田区麴町 4-5 KS ビル 3F （一社）土壌環境センター
TEL 03-5215-5955 FAX 03-5215-5954 E-mail info@gepc.or.jp

表1 選定した浄化・対策技術の分類と原理、適用段階

技術の分類 (※主要技術)	場外埋立	※固化・安定化	吸着・分離					
			※活性炭	イオン交換	※膜ろ過・逆浸透膜	※土壌洗浄	泡沫分離	ファイトレメディエーション
技術の原理	汚染土壌を掘削除去し、場外の遮水性を有した構造をもつ遮断型・管理型最終処分場に埋め立てる	固化：セメント等と混合して溶出リスクを軽減。安定化：PFOS等と反応して移動性、反応性を低下	粒状または粉末活性炭のマイクロ孔(～2nm)への物理的吸着除去。イオン交換樹脂や膜ろ過等との併用も有効	イオン交換基で地下水等からPFOS等を吸着除去(溶媒による脱離)も可能	膜ろ過：微細な孔が空いた膜にPFOS等を補足・濃縮して除去	汚染物質が吸着している程度を分離または洗浄液中に溶解等させることにより、汚染物質を土壌より抽出分離	PFOS等を気泡に吸着・浮上させ、水面上に泡沫を生成させて分離回収・除去	植物の根からPFOS等を吸収、蓄積、安定化、分解する技術。根圏の微生物を利用する場合も含む
浄化媒体	土壌	土壌	水	水	水	土壌	水	土壌、水
適用段階	現場適用済	現場適用済	現場適用済	現場適用済	現場適用済	現場適用済	現場適用済	パイロットスケール
技術の分類 (※主要技術)	分解							
	※焼却・熱処理	※化学酸化	還元	超音波	バイオレメディエーション	超臨界	紫外線	
技術の原理	1,100°C以上でPFOS等を熱分解し、オフガスをスクラパーで捕捉。1,000°C以下で処理できる技術も含む	酸化剤のラジカル反応でC-F結合を破壊してPFOS等を分解。過電圧で破壊する電気化学酸化も含む	還元触媒や水和電子、ゼロ価鉄等を用いて脱ハロゲン化反応で分解。電子ビームによる分解も含む	超音波で微小気泡を形成してPFOS等を吸着除去。気泡が内破する際に微小気泡が高温・高圧となりC-F結合を分解	栄養剤を添加し、PFOS等の質化能を有する微生物を活性化することでPFOS等を分解	374°C、22 MPa以上の超臨界状態の水で、非極性の有機化合物等を溶解させ、触媒反応を加速させて分解	紫外線(UV)のエネルギーで光化学的分解。UVで活性化された光触媒で分解される技術も含む	
浄化媒体	土壌	水	土壌、水	水	土壌、水	水	水	
適用段階	パイロットスケール	パイロットスケール	ラボスケール	パイロットスケール	ラボスケール	ベンチスケール	ラボスケール	

表2 主要技術以外の浄化効果、注意点、適用可能性評価等

技術の分類	場外埋立	吸着・分離			
		イオン交換	泡沫分離	ファイトレメディエーション	
効果の概要	掘削した土壌とともにPFOS等は完全に除去され、そのまま最終処分場に移動。	<p>【汚染水からの除去効果の例】</p> <p>■海外パイロットスケール⁷⁾</p> <p>イオン交換樹脂による吸着とプラズマ分解技術を組み合わせ。イオン交換樹脂ではPFASを95%以上除去。イオン交換樹脂に吸着されたPFASのうち95%を溶脱しプラズマ分解処理。</p> <p>■海外パイロットスケール⁸⁾</p> <p>イオン交換樹脂(SORBIX™ RePURE Regenerable)を用いて旧空軍基地の地下水を浄化。初期濃度PFOA: 11,500 ng/L。PFOS: 27,400 ng/L。Total PFAS: 94,500 ng/L。PFASの99.99%以上の除去を確認。イオン交換樹脂は再生使用可能。</p>	<p>【汚染水からの除去効果の例】</p> <p>■海外パイロットスケール¹⁰⁾</p> <p>土壌洗浄後の浸出水を対象に50 L/minの空気流量で30分泡沫分離。短鎖は水への溶解度が高く、水-空気界面への吸着が弱いため除去困難。長鎖のPFOSは一貫して除去できた(95～99%)。除去率はPFAS>PFOA。</p> <p>■海外パイロットスケール¹¹⁾</p> <p>PFAS 2,400±400 ng/Lの埋立地浸出水を対象に0～20 L/minの空気流量で30分泡沫分離。接触時間20分を下回ると除去効率が低下。空気流量は7.5 L/minを下回ると効率が低下。短鎖PFOAsは除去されず。PFOSは約95%、PFOAは約92%の除去率。PFNSIは100%。PFASsが高い除去率。</p>	<p>【汚染土壌や汚染水からの除去効果の例】</p> <p>■海外パイロットスケール¹²⁾</p> <p>灌漑用水中のPFASを対象に沼地のわらを利用。3m²のメインタンクに苗木200本、流入量275 L/day。接触時間: 5～7日。長期的にはPFASを吸収できる結果(30.53 mg PFAS/約50m²除去)。</p> <p>■海外ラボスケール¹³⁾</p> <p>ヒマワリ、カラスナ、産業用大麻を用いたポット試験。模擬汚染土壌(各1 μg/g)で3ヶ月生育。PFAS取り込み効率はヒマワリ0.2～33%、カラスナ0.2～14%、麻0.2～24%。全植物においてPFUnDAとPFDoDAは除去率が最も高く、効率が高かったのはPFPeA(14～33%)、PFBA(12～30%)等。除去効率は短鎖PFASが高い。</p>	
物性との関係	土壌に強く吸着していれば土壌とともに除去可能。短鎖よりも長鎖、PFOAs(ペルフルオロカルボン酸類)よりもPFASs(ペルフルオロスルホン酸類)の方が掘削除去効果は高い可能性あり。溶出しやすい短鎖やPFOAsは地下水に残る可能性あり。	PFOAsよりもPFASsの方が吸着量が多いとされている。 ^{8,9)}	水への溶解度が高く水-空気界面への吸着力が弱い短鎖よりも、溶解度が低く吸着力が強い長鎖の方が、またPFOAsよりもPFASsの方が分離効率＝除去率が高い可能性あり。	水への溶解度が高い短鎖の方が取り込み効率＝除去率が高い。一方、長鎖の高い疎水性は、生物学的利用能、植物内輸送を制限するが、根の表面および土壌粒子への吸着を増加させる。	
長所	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 十分な場外埋立場所さえあれば、大量の土壌を迅速かつ確実に処理可能。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 実用性の高い処理技術であり、パイロット試験、現場適用試験も実施されている。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 膜ろ過等の方法が既存の水処理方法として一般的で比較的低コスト。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 低コスト、低環境負荷型の方法。 	
短所	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 管理型処分場の場合、浸出水の管理が必要。地下水汚染は別途対応が必要。 処分場の構造や、埋立を選択できる汚染レベルを決める必要がある。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 破過に伴いイオン交換樹脂の交換作業、または樹脂の再生が必要。最終的には廃棄物処分が必要。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 処理後の二次処理が必要。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 処理効率が低く、長い期間が必要。 処理範囲は植物が到達する範囲に限られる。 処理後の植物の回収・処分が必要。 	
措置への適用可能性	場外(掘削)	オンサイト(揚水)	オンサイト(揚水)	原位置	
国内への適用可能性評価	技術面での適用可能性は高い。ただし、処分場側の浸出水処理設備の検討が必須。また、処分場の構造と照らし合わせ、埋立を選択できる汚染レベル等の今後の法規制も含め慎重に検討が必要。	現場適用試験も実施されており、適用可能性は高い。活性炭と併用も可能。ただし、鎖長や官能基等の物性によって吸着効率が異なる。破過した樹脂および濃縮液は廃棄物処分となる。	従来の水処理システムへの導入が比較的容易であることから、適用が可能であると考えられる。鎖長や官能基等の物性によって除去効率が異なることに留意が必要。	低コストで低環境負荷型の技術であるといえるが、処理効率が低く浄化に長時間を要し浄化範囲が限定されることから、限られた期間や確実な浄化が求められるサイトへの適用は難しいと考えられる。	
技術の分類	分解				
	還元	超音波	バイオレメディエーション	超臨界	紫外線
効果の概要	<p>【分解効果の例】</p> <p>■海外ラボスケール¹⁴⁾</p> <p>電子ビーム(eBeam)による分解。土壌中のPFOS濃度が1,738 ng/gから0.12 ng/gに減少(>99.99%)。PFOAは98.6%減少。地下水中のPFOS濃度は3,851 ng/Lから465.5 ng/Lに減少(87.91%)。PFOAは53.7%減少。</p> <p>■海外ラボスケール¹⁵⁾</p> <p>可溶性マグネシウムアルミニウムナトリウム複塩による還元分解。分解だけではなく、部分的な吸着反応による除去の可能性もありと言及。除去率：PFOA 38%～PFDA 96%(反応時間1時間)。</p>	<p>【分解効果の例】</p> <p>■海外パイロットスケール¹⁷⁾</p> <p>地下水PFAS汚染サイトにおける超音波分解リアクターを備えた移動式浄化装置による揚水処理。電力密度が高い条件(700 kHz, 305 W/L, 25°C)で高いPFAS分解効果(15種類のPFAS)について除去率93～100%を確認。</p> <p>■海外ラボスケール¹⁸⁾</p> <p>PFOS溶液を超音波処理(44,400,500,1,000 kHz at 200 W/L)。PFOSの分解率は0%、96.9%、93.8%、91.2%であった。短鎖副産物(PFHxA, PFHxA, PFPA)の生成が確認されたが、マスバランス1%未満であり、処理時間を長くすると短鎖副産物も検出下限値となった。</p>	<p>【分解効果の例】</p> <p>■海外ラボスケール¹⁹⁾</p> <p>Fe Annonex 反応菌: <i>Acidimicrobium</i> sp. A6株を使用したPFOAの分解試験。PFOA初期濃度: 100 mg/Lのバイアル内の長期培養試験で、30日後に約40%濃度の低下が確認された。</p> <p>■海外ラボスケール²⁰⁾</p> <p>白色腐食菌を使用して6,2FTOH(3.17 mg/L)と8,2FTOH(3.0 mg/L)の分解試験を実施した。6,2FTOHは51.7%、8,2FTOHは27.9%の減少率を示し、副産物としてPFHxA、PFOAの合成が確認された。</p>	<p>【分解効果の例】</p> <p>■海外ベンチスケール²¹⁾</p> <p>374°C、22.1 MPaの超臨界状態による泡消火剤溶液の分解試験。溶液中の全PFAS濃度: 1,000 μg/Lについて、99.99%の分解率を確認した。一方で、反応副産物として部分的にフッ素化した炭化水素が確認された。</p> <p>■国内ベンチスケール²²⁾</p> <p>PFHxSは350°Cの純粋な亜臨界水では反応性に乏しいことを確認。380°Cの超臨界水でより反応し、ゼロ化触媒を入れることで、亜臨界水、超臨界水ともに鉄非使用条件と比べて、4.13～16.0倍の高い分解効率を示した。</p>	<p>【分解効果の例】</p> <p>■海外ラボスケール²³⁾</p> <p>Pt/SiC又はTiO₂触媒を使用した水系のPFOS/PFOA分解試験。Pt/SiC触媒の方が30%速い初期分解速度を示した。TiO₂触媒は分解効率の低下と短鎖PFASs(PFHxA, PFHxA, PFPeA, PFBA, PFPa)の残留が確認された。</p> <p>■海外ラボスケール²⁴⁾</p> <p>アミノラウリン酸(ALA)及びキトサンで修飾したモンモリロナイト、インドール酢酸によるPFOSの分解試験。PFOS: 10 ppmのPFOS汚染地下水で検討した結果、10時間で60%以上の分解が確認された。副産物として炭素鎖8の部分的に脱フッ素化した類似化合物が確認された。</p>
物性との関係	第一級炭素、第二級炭素、第三級炭素の順にその炭素に結合しているFのC-F結合エネルギーは低くなる。そのため、分岐構造を持つPFOS等は分岐構造を持たないPFOS等より脱ハロゲン化しやすい ¹⁶⁾ 。	多くの事例で分解副産物はないことが確認されているが、短鎖PFOS等の生成が確認された事例もあり、長鎖の方が分解されやすく、同じ鎖長の場合PFOAsの方がPFASsよりも高い分解率を示した。 ¹⁷⁾	文献が少なく、不明。PFOAの濃度低下が確認されているが、副産物も検討している例がない。FTOH(フッ素化マールコール)類からPFOAsの合成の報告あり。	長鎖、短鎖にかかわらず処理可能。ただし、反応が不十分だと分解副産物の生成の可能性あり。類似化合物の報告例はあり ²¹⁾ 。	
長所	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 他の分解技術より比較的低エネルギー。 資材や触媒の開発が進めば原位置分解が可能。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> ng/Lからμg/LオーダーまでPFOS等を分解でき、短鎖PFOS等の生成量も少ない可能性がある。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 実用化が進めば原位置分解が可能。 栄養剤注入の場合、比較的安価。 	<p>【長所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 実用化すれば、分解能力は非常に高い。 	
短所	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 前駆体や長鎖PFOS等からの短鎖PFOS等や分解副産物の可能性あり。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 超音波処理単独でPFOS等を分解するには、一定以上の電力密度と周波数が必要で処理に要するコストは高い。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 菌類の同定、最適条件の検討、注入する場合の申請/許可等の課題あり。 分解まで時間を要する可能性が高い。 前駆体からの生成の可能性あり。 	<p>【短所】</p> <ul style="list-style-type: none"> 高温高圧を維持するためのエネルギー、設備コストが高い。 分解副産物の可能性あり。 	
措置への適用可能性	原位置、オンサイト(掘削、揚水)、場外(掘削)	オンサイト(揚水)	原位置、オンサイト(掘削、揚水)、場外(掘削)	オンサイト(揚水)	オンサイト(揚水)
国内への適用可能性評価	還元分解が確認されているがラボスケールにとどまっている。分解率も低く前駆体や長鎖PFOS等から短鎖PFOS等や分解副産物ができる問題の解決も必要。現段階での適用は難しい。	検討実績が少ないものの、超音波処理によってPFOS等を高効率で分解する条件は確立されているが、超音波単独で処理するには特殊な装置の開発が必要となり、現段階での適用は難しい。	現段階では菌の同定までとどろいておらず、適用は難しいと考えられる。長鎖PFOS等から短鎖の分解副産物の生成や前駆体からPFOS等の合成の懸念もある。	分解効率は高く、PCB等の分野で国内適用例もあるため、適用は可能であると考えられるが、分解のためのエネルギー、設備コストが高額と考えられる。また、分解副産物の評価に至らず。	

96.7～98.9%低減し、2年以上継続して浸出液中の濃度低減効果が確認された事例がある²⁵⁾。また、ニュージーランドでPFASを含有した汚染サイトの土壌(PFOS: 10～1,400 µg/kg, PFOA: 3.5～18 µg/kg, PFHxS: 4.4～94 µg/kg)に対して活性炭と水酸化アルミニウムを主成分とする安定材を2%混合し、検出下限以下(PFOS, PFOA, PFHxS: <0.01 µg/L)まで低減された後に埋立処分が実施されている²⁶⁾。固化・安定化は海外では実証的な検討が進んでおり、国内でも適用可能性は高い技術と考えられる。一方で、高有機物土壌と低有機物土壌を対象にバイオ炭によるPFASの溶出量低減を検討した結果、低有機物土壌の方が少ない添加率で高い抑制率が確認されたことが報告されており²⁷⁾、国内の様々な土質に対する効果、中でも日本で特徴的な有機物に富む土壌への溶出量低減効果の確認が重要であると考えられる。また、バイオ炭のような細孔を有する資材を有機物に富む土壌へ適用する場合、競合吸着することでPFOS等の溶出量低減効果が阻害される可能性にも留意が必要である。固化・安定化の長期的浸出挙動の評価としては、海外では長期養生後の溶出試験の実施例が報告されている。不溶化バイオ炭または活性炭を混合処理した汚染土壌を屋内の密閉容器内で養生後、溶出試験で評価し、処理4年後にバイオ炭処理区、活性炭処理区の一部区画の溶出量低減効果の劣化が報告されている²⁸⁾。PFOS等の地盤中の挙動が明確でないことや評価法の規格が定められていないことから、慎重に適用性の検討を進めていくことが望ましい。

3.2 活性炭

活性炭を用いた水中のPFOS等の浄化・対策技術の主な原理は吸着除去である²⁹⁾。主な原理は、マイナスに帯電したPFOS等が活性炭中のプラスに帯電するサイトに作用して吸着する静電相互作用、およびPFOS等のC-F結合が有する疎水部と活性炭の疎水域が相互作用することによって吸着する疎水性相互作用とされる³⁰⁾。

国内における活性炭を用いたPFOS等の浄化・対策技術は水道分野において検討が進められており、2023年11月に「水道におけるPFASの処理技術等に関する資料集」が公表³¹⁾され、粉末活性炭および粒状活性炭処理、イオン交換処理等が詳しく紹介されている。近年の学会発表等においても、浄水場等の実際の処理過程で粒状活性炭および粉末活性炭を用いたPFASの除去特性や活性炭の破過特性に関して発表されている³²⁾。活性炭を用いた浄化手法は浄水場等において長年適用されている技術であることから、汚染された地下水等を揚水した際の浄化・対策技術としても現場適用性の高い技術であると考えられる。また、沖縄ではイオン交換樹脂を用いて初期濃度PFOS: 1,500 ng/L、PFOA: 150 ng/L、ペルフルオロブタン酸(PFBA): 44 ng/Lの河川水を処理してPFOS、PFOAが50 ng/L以下まで低減し、PFBAは定量下限(0.2 ng/L)未満まで除去されている³³⁾。一方、海外では環境水を用いたパイロット試験の事例が報告されている。カナダでは消火訓練跡地における地下水を揚水後、粒状活性炭に通水させることで、PFOS: 28 µg/L、PFOA: 22 µg/L、PFHxS: 105 µg/L、PFBA: 16 µg/Lの初期濃度がPFOS: <0.02 µg/L、PFOA: <0.001 µg/L、PFHxSおよびPFBA: 0.004 µg/Lまで低減した³⁴⁾。米国では粒状活性炭およびイオン交換樹脂を併せて用いた連続処理において、単独で処理した場合よりもPFASの除去効率が向上し、破過の期間が延長されることを報告している³⁵⁾。活性炭吸着の留意点として、長鎖のPFOS等は比較的吸着されやすく破過までの期間が長い、短鎖のPFOS等は吸着されにくく破過の期間が短い傾向であるとされている。PFOS等の種類に応じて活性炭やイオン交換樹脂を組み合わせたシステムとすることで、効果的な浄化対策が実現可能と考えられる。なお、PFOS等の吸着処理後の廃活性炭、廃イオン交換樹脂および再生後の廃濃縮液は、PFOS等が濃縮されているため適正な管理および処分が必要となる。

3.3 膜ろ過・逆浸透膜

ろ過膜は、孔の大きさ、分離対象の大きさにより、精密ろ過膜(Micro Filtration: MF膜)、限外ろ過膜(Ultra Filtration: UF膜)、ナノろ過膜(Nano Filtration: NF膜)や逆浸透膜(Reverse Osmosis: RO膜)に分類される。

膜ろ過は水中のPFOS等の分離にも適用でき、海外では揚水した地下水をNF膜やRO膜を用いて浄化した事例が報告されている。米国では実際に稼働している水処理施設で膜ろ過の効果を検証しており、揚水した地下水をRO膜で処理することでPFOSやPFOA等の長鎖からPFBS(ペルフルオロブタンスルホン酸)やPFBA等の短鎖まで高い除去率が確認されている(最高除去率はPFOS 99%、PFOA 98%、PFBS 98%、PFBA 95%)³⁶⁾。他にもスウェーデンではパイロットプラントにてNF膜に地下水を通過させることで膜ろ過の浄化効果の検証を行っており、この事例においても長鎖から短鎖(C4～C9)まで、全てのPFASについて高い除去率(90%以上)が報告されている³⁷⁾。以上の事例から、NF膜やRO膜を用いた膜ろ過は、PFOS等の鎖長(短鎖～長鎖)や官能基(カルボン酸またはスルホン酸)に関係なく全てのPFOS等に対して有効な浄化技術であると考えられ、揚水した地下水や埋立処分場の浸出水など様々なPFOS等による汚染水に適用可能性がある。ただし、膜の交換やろ過の結果生じた高濃度のPFOS等による濃縮水についての適正な処理が必要である。

3.4 土壌洗浄

土壌洗浄は、砂や礫などの粗い粒径の土壌よりも粘土やシルトなどの比表面積が大きく細かい粒径の土壌に汚染物質が多く吸着するという原則をもとに、汚染物質が吸着している粒径区分を分級し、また汚染物質を洗浄液中に溶解等させることにより、汚染物質を土壌より抽出する技術である。PFOS 等は水への溶解度が高いが、界面活性剤や酸、キレート剤等の助剤によって洗浄効果を高めることも検討されている¹⁰⁾。

土壌洗浄は重金属等の汚染土壌に対して実用化されている技術であるが、国内で PFOS 等への適用事例はない。海外では、例えばオーストラリアで大規模な土壌洗浄プラントを設置してオンサイト土壌洗浄した事例が報告されている他、スウェーデンでは空港で採取した泡消火薬剤汚染土壌を使用してラボ試験が行われている。液固比 10 でバッチ試験を行った結果、粒径 0.063 mm 以下は洗浄の効果が低かったが、0.063 mm 以上では総 PFAS 780 µg/kg の除去率 47±5.5%、27 µg/kg の除去率 85±6.0%が報告され、短鎖 PFAS は除去率が高かった。また、PFOS を対象にしたカラム試験ではより高い pH とより高い液固比 (pH 11.5, 液固比 40) で除去率 95% と高い除去効果が得られた³⁸⁾。このように土壌への吸着力が強い長鎖よりも吸着力が弱い短鎖、PFASs よりも PFCAs の方が高い洗浄効率を示す可能性があり、また洗浄効率は pH 等の洗浄液の条件にもよる。以上のように海外ではパイロット試験、現場適用試験が複数実施されており、適用は可能であると考えられる。ただし、対象物質の鎖長や官能基等の物性、洗浄水の条件によって洗浄効率が異なることに留意が必要である。また、国内の土質での適用性試験や、洗浄後の洗浄水の処理や濃縮物の処分方法の検討が必要である。

3.5 焼却・熱処理

焼却処理は高温で熱分解し、排ガスを湿式スクラバーで捕捉する。しかし、一般の焼却炉は PFOS 等の分解のために特別に設計されておらず、排ガス中への PFOS 等の排出が懸念されており、米国環境保護庁 (US EPA) が排ガスの試験手順を検討中である。1,000°C以下の熱処理については、米国のベンチスケール試験において、全 PFAS 濃度 A) 56,377 µg/kg および B) 86,819 µg/kg の模擬汚染土壌を①約 480°C15 分、②約 590°C15 分、③約 950°C30 分の条件で熱処理し、①では A) 土壌濃度 16%低減、②では B) 土壌濃度 61%低減、また①②ともわずかに短鎖 PFAS の濃度上昇を確認した。③では A+B) 混合の土壌濃度 99%以上の低減を確認した³⁹⁾。国内では、PFOS 及び PFOA 含有廃棄物を対象として環境省より「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)⁴⁰⁾ が出され、固形状または液状の廃棄物を対象とした処理の技術的な指針が示された。その中で、PFOS 含有廃棄物の焼却処理は約 850°C以上、PFOA 含有廃棄物は約 1,000°C以上 (約 1,100°C以上を推奨) と述べられている。排ガスに関する管理目標値、分析方法、施設の構造・維持管理についての記述もある。また、PFOS および PFOA 等の分解効率が 99.999%以上で、管理目標値の要件を満たす技術であれば上記以外の処理要件や方式による分解処理を排除するものではないとの記述があり、熱処理等の技術についても適用可能性があると考えられる。

3.6 化学酸化

本報での化学酸化は、PFOS 等の汚染水に対して、過硫酸塩等の酸化剤や過酸化水素やオゾン、紫外線を併用した酸化促進法 (AOP) と、酸化電極触媒を用いた過電圧を利用した電気化学酸化技術と定義する。AOP はラジカル反応により C-F 結合や C-C 結合を切断して PFOS 等を分解する⁴¹⁾。一方、OH ラジカルによる AOP は標的物質から引き抜く水素がないため効果がないとされている⁴¹⁾。国内外において、化学酸化は現場適用には至っておらずパイロットスケールまでに留まっている。国内では、過硫酸処理とプラズマ処理の単体処理および組み合わせ処理により、PFOS、PFOA、PFHpA (ペルフルオロヘプタン酸)、PFHxA (ペルフルオロヘキサン酸)、PFPeA (ペルフルオロペンタン酸)、PFBA、PFPrA (ペルフルオロプロピオン酸) (各濃度 100 µmol/L) の除去率を検討し、過硫酸処理は PFOS を分解できないものの、短鎖の PFCAs は高速高効率で分解可能であり、プラズマ処理は PFOS および長鎖の PFCAs を高速高効率で分解可能であるものの、短鎖の PFCAs の分解には適さないことが報告されている⁴¹⁾。そのため、プラズマ処理により PFOS を分解し、その後、過硫酸処理により短鎖の PFCAs を分解することが有効であることを述べている⁴¹⁾。海外のパイロットスケールの事例として、電気化学酸化分解により PFOA、PFOS、PFNA (ペルフルオロノナン酸)、PFHxS、PFHpA、PFBS の除去率を検討し、PFBS は 84.7%、その他の物質は 98%以上の除去率が報告されている⁴²⁾。一方、化学酸化で強固な C-F 結合を切断するのは容易ではなく、反応時間やエネルギー消費量増加に加えて、酸化の過程で前駆体から PFCAs や PFASs の生成が懸念されている⁴³⁾。PFOS 等を完全分解できない場合、長鎖の PFCAs や PFASs から短鎖の PFCAs や PFASs が生成され、後の処理が難しくなる可能性がある。ニューヨーク州の飲料水整備における地下水処理では、AOP (UV/H₂O₂, UV/Cl₂, UV/TiO₂, O₃/H₂O₂) の処理後、PFBS は 405%、PFHxA は 1%、

PFHpA は 3.8%、PFHxS は 3.3%、PFOA は 14%、PFOS は 13%、PFNA は 2%濃度上昇したことが報告されている⁴³⁾。この課題を解決するため、単体技術ではなく他の技術と併用した実証実験も行われている⁴⁴⁾。

4. まとめ

本報では PFOS 等による土壌・地下水汚染の浄化・対策技術の情報を収集し、特に国内への適用可能性が高いと評価した主要技術の原理や適用段階・適用事例、浄化効果、長所・短所等をまとめた。有害物質の浄化・対策は、無害な物質に分解することが望ましいと思われるが、PFOS 等は難分解性であるため技術によっては分解に多くのエネルギーが必要になる。また、分解プロセスによっては前駆体や長鎖 PFOS 等から短鎖 PFOS 等や分解副産物が生成する可能性があり、総 PFAS として対応できるのかどうか十分な検討が必要である。吸着・分離は、PFOS 等の鎖長や官能基の違いで除去効率も異なるため、物性を十分考慮する必要があること、それぞれの特徴を活用した技術の組み合わせも考えられることが分かった。現段階では適用が難しいと考えられる技術にも高い分解能力があるものや低コスト・低環境負荷型技術もあり、今後の技術開発に期待したい。

参考文献

- 1) 鶴岡佑樹, 大石雅也, 鈴木義彦, 松本直樹, 森一星, 潜在的規制物質の調査・対策スキームの検討部(2022): PFOS、PFOA、PFHxS による土壌・地下水汚染の調査・対策の現状, 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講演集, S1-1.
- 2) 藤崎幸市郎, 中村太郎, 塩尻大輔, 生越恵, 鎌田明秀, PFOS 等およびその前駆体を対象にした土壌・地下水汚染に係る調査・対策方法検討部会(2023): PFOS 等およびその前駆体を対象にした物性比較と土壌・地下水中の挙動に関する特性の評価について, 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, S4-17.
- 3) Interstate Technology and Regulatory Council [ITRC]. <https://pfas-1.itrcweb.org/12-treatment-technologies/>
- 4) SERDP & ESTCP. <https://serdp-estcp.mil/focusareas/e18ec5da-d0de-47da-99f9-a07328558149/pfas-afff>
- 5) Contaminated Site Clean-Up Information U.S. EPA. <https://clu-in.org/default.cfm>
- 6) The LIFE SOuRCE project. <https://life-source.se/en/start/>
- 7) Hagelin Na et al.(2022): Removal and destruction of PFAS and co-occurring chemicals from groundwater via extraction and treatment with ion exchange media, and on-site regeneration, distillation, and plasma destruction, ESTCP Project ER18-5015.
- 8) McKeown P et al.(2023): 75 million gallons later 5year update on world's first regenerable resin system treating PFAS, AEHS Foundation 32nd Annual International Conference on Soil, Water, Energy and Air.
- 9) Quinnan J, Pulikkal V(2022): Improved Longevity and Selectivity of PFAS Groundwater Treatment Using Sub-Micron Powdered Activated Carbon (SPAC) and Ceramic Membrane Filtration (CMF), ESTCP Project ER19-5181.
- 10) Mahinroosta R and Senevirathna L(2020): A review of the emerging treatment technologies for PFAS contaminated soils, Journal of Environmental Management 255, 109896.
- 11) Smith SJ et al.(2022): Pilot-scale continuous foam fractionation for the removal of Per-and Polyfluoroalkyl substances (PFAS) from landfill leachate, ACS EST Water 2022, 2, 5, 841-851.
- 12) LIFE PHOENIX project, <https://www.lifephoenix.eu/en/>
- 13) Nassazzi W et al.(2023): Phytoextraction of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) and the influence of supplements on the performance of short-rotation crops, Environmental Pollution, 333, 122038.
- 14) Pillai SD(2020): Ex situ remediation of Investigation-derived wastes containing PFAS by electron beam technology, SERDP Project ER18-1620 FINAL REPORT.
- 15) Arvaniti OS et al.(2015): Reductive degradation of perfluorinated compounds in water using Mg-aminoclay coated nanoscale zero valent iron. Chemical Engineering Journal, 262, 15, 133-139.
- 16) Schaefer C et al.(2020): Investigating electrocatalytic and catalytic approaches for in situ treatment of perfluoroalkyl contaminants in groundwater, SERDP Project ER-2424 FINAL REPORT.
- 17) Poonam RK et al.(2022): Field demonstration of a sonolysis reactor for treatment of PFAS-contaminated groundwater, Journal of Environmental Engineering 148(11).
- 18) Richard JW et al.(2020): Ultrasonic degradation of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) correlated with sonochemical and sonoluminescence characterisation, Ultrasonics Sonochemistry, 68, 105196.
- 19) Shima MW et al.(2023): Modeling the kinetics of perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acid biodegradation by *Acidimicrobium* sp. Strain A6 during the feammox process, Journal of Hazardous Materials, 448, 130903.

- 20) Tseng NY(2012): Feasibility of biodegradation of polyfluoroalkyl and perfluoroalkyl substances, UCLA, Electronic Thesis and Dissertation.
- 21) Sahle-Demessie E et al.(2022): Industrial SCWO for the treatment of PFAS/AFFF within a water matrix, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-22/257.
- 22) Hori H et al.(2008): Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub- and supercritical water, *Chemosphere* 70, pp.800-806.
- 23) Henderen Z et al.(2019): Effective destruction of PFAS in water by modified SiC-based photocatalysts, SERDP Project FINAL REPORT, ER18-1513.
- 24) Dong H(2020): Complete reductive defluorination of PFAS by hydrated electrons generated from 3-indole-acetic-acid in chitosan-modified montmorillonite, SERDP Project FINAL REPORT, ER18-1526.
- 25) McDonough JT et al.(2022): Field-scale demonstration of PFAS leachability following in situ soil stabilization, *ACS Omega*, 7, 419-429.
- 26) Rembind HP: Offsite immobilisation and disposal of PFAS impacted soil in New Zealand.
- 27) Sørmo E et al.(2021): Stabilization of PFAS-contaminated soil with activated biochar, *Science of the Total Environment*, 763, 144034.
- 28) Navarro DA et al.(2023): Stabilisation of PFAS in soils: long-term effectiveness of carbon-based soil amendments, *Environmental Pollution*, 323, 121249.
- 29) Wang W et al.(2019): Adsorption behavior and mechanism of the PFOS substitute OBS (sodium p-perfluorooxynonane sulfonate) on activated carbon, *Royal society open science*, 6, 191069.
- 30) Yu Q et al.(2009): Sorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate on activated carbons and resin: Kinetic and isotherm study, *Water Research*, 43, 1150-1158.
- 31) 水道における PFAS の処理技術等に関する研究会(2023):水道における PFAS の処理技術等に関する資料集.
- 32) 小坂浩司, 吉田伸江, 中沢禎文, 浅見真理, 松井佳彦, 秋葉道宏(2022): 浄水場における活性炭処理による有機フッ素化合物の除去, *日本水環境学会年会講演要旨集*, 3-C-09-2, 252.
- 33) 中村俊裕, 八尾英也, 横田治雄, 屋嘉比康彦, 高橋あかね, 望月寛盛(2022): イオン交換技術による PFAS 除去の検討～PFAS から水を守る～Part 2, *環境化学物質 3 学会合同大会*, P-152.
- 34) Paterson L et al.(2021): Remediation of perfluorinated chemicals at a former fire fighting training area, <https://esaa.org/wp-content/uploads/2021/04/08-Paterson.pdf>
- 35) Croll H(2022): Cottage Grove Pilot Study Final Report, <https://3msettlement.state.mn.us/sites/3msettlement/files/2023-02/c-pfc3-22.pdf>
- 36) Timothy DA et al.(2014): Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems, *Water Research*, 51, 246-255.
- 37) Lindegren K(2015): Evaluation of the removal efficiency of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water using nanofiltration membranes, active carbon and anion exchange.
- 38) Jean Noel et al.(2024): Combination of separation and degradation methods after PFAS soil washing, *Science of the Total Environment* 907, 168137.
- 39) Javaherian, M et al.(2016): Bench-Scale VEG Research & Development Study: Implementation Memorandum for Ex-Situ Thermal Desorption of Perfluoroalkyl Compounds (PFCs) in Soils, Technical Memorandum, 26 Feb 2016.
- 40) 環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課(2022): 「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).
- 41) 北川譲, 小林明弘, 竹内希, 安岡康一(2014): プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせた水中有機フッ素化合物分解, *電気学会論文誌 A*, Vol.134, No.11, 591-597.
- 42) Chaplin B and Shah A(2020): Reactive electrochemical membrane (REM) reactors for the oxidation of PFAS-impacted water, SERDP Project ER18-1491.
- 43) Venkatesan AK et al.(2022): Hydroxyl-radical based advanced oxidation processes can increase perfluoroalkyl substances beyond drinking water standards: Results from a pilot study, *Science of The Total Environment*, 847, 157577.
- 44) Liang S et al.(2022): Field demonstration of coupling ion-exchange resin with electrochemical oxidation for enhanced treatment of pre- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater, *Chemical Engineering Journal Advances*, 9, 100216.