

実証結果報告書

- 1) 提案者の名称 株式会社奥村組
(協力機関：室町ケミカル株式会社)
- 2) 実証の区分 PFOS 等の濃度低減のための対策技術の公募【水2現地】
- 3) 提案技術の名称 PFAS 除去用イオン交換樹脂を用いた処理実証
- 4) 技術の分類/適用段階 吸着/実証レベル
- 5) 実証の期間 令和7年8月20日～令和8年2月13日

1. 技術の概要

1.1 原理と特徴

1.1.1 イオン交換樹脂の吸着原理

イオン交換樹脂を使った水処理の歴史は長く、1930年代には工業的に製造されるようになり、1940年代には現在と同じスチレン系の重合体によるイオン交換樹脂が工業的に合成されるようになった。さらに第二次世界大戦後の高度成長とともに広く使用されることとなり、純水製造や硬水の軟水化などの用途で広く用いられている。このようなイオン交換樹脂の普及にあわせ、水処理装置の開発も進められており、様々な分野で実用化されている技術である。

イオン交換樹脂による不純物等の除去原理としては、対象物質が持つ正または負の電荷を帯びた官能基と樹脂が持つ反対の電荷を帯びた官能基間に生じるイオン交換反応による吸着が主な作用である。本実証で対象とする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) (以下、PFOS 等) はカルボキシル基やスルホ基を持ち、負の電荷を帯びているため、これらの物質の除去にはアニオン交換樹脂が使用されている。さらに、PFOS 等は 8 個の炭素分子が直列に繋がった構造を有しており、この疎水基とイオン交換樹脂との間に疎水性相互作用 (疎水性結合) も生じることとなり、これら 2 種類の作用によって強固に吸着される。PFOS と PFOA を比較した場合、スルホ基を有する PFOS の方が疎水性相互作用が強く、吸着されやすいことが知られている。また、その他の PFAS 類についても同様に炭素数が 4 個と疎水基の短いペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) から順に炭素数の多い物質の方が吸着しやすいと考えられる。イオン交換樹脂の種類を表 1-1 に、一般的なイオン交換樹脂による PFOS 等の吸着のイメージを図 1-1 に示す。

表 1-1 イオン交換樹脂の種類と特徴

分類	官能基の例	特徴
強酸性カチオン樹脂	スルホン酸基	幅広い pH 領域で使用でき、どのようなプラスイオンでも吸着可能。 純水の製造から排水中の金属回収など、汎用性が高く使用されている。
弱酸性カチオン樹脂	カルボン酸基 (メタクリル系) カルボン酸基 (アクリル系)	強酸性カチオン交換樹脂よりも交換容量が大きい一方で、酸性領域では使用できない。 再生による交換容量の回復はしやすいが、イオンの選択性が小さい。
強塩基性アニオン樹脂	4級アミノトリメチルアンモニウム基 (I型) 4級アミノジメチルエタノールアンモニウム基 (II型)	幅広い pH 領域で使用でき、どのようなマイナスイオンでも吸着可能。 II型は塩基性がやや低く弱酸イオンに対する交換性が劣る一方、再生しやすい特性がある。
弱塩基性アニオン樹脂 (今回使用)	3級アミン (ポリアミン) 3級アミン (ジメチルアミン) 1級アミン	強塩基性アニオン交換樹脂よりも交換容量が大きい一方で、アルカリ性領域では使用できない。 再生による交換容量の回復はしやすいが、イオンの選択性が小さい。
キレート樹脂	イミノジ酢酸 ポリアミン	特定の金属イオンと非常に強く結合して錯体を形成するため、排水基準に定められているカドミウム、鉛、銅、亜鉛などを含有する重金属排水の処理に利用。

1.1.2 使用したイオン交換樹脂の特徴

上述の通り、本実証では弱塩基性アニオン樹脂の一種である室町ケミカル株式会社製 Muromac WMT-718B（以下、本樹脂）を使用する。イオン交換樹脂は官能基や粒径、イオン交換容量等の違いにより多くの商品が販売されている。さらに、高純度イオン交換樹脂と呼ばれる特定の物質の除去に特化した樹脂も開発されている。国内外で PFOS 等除去に特化したものとして広く使用されているイオン交換樹脂は、この専用開発品に該当する。専用開発品は高い除去能力を有しているが、価格が高く、種類も少なく、安定した供給に不安があるのが現状である。

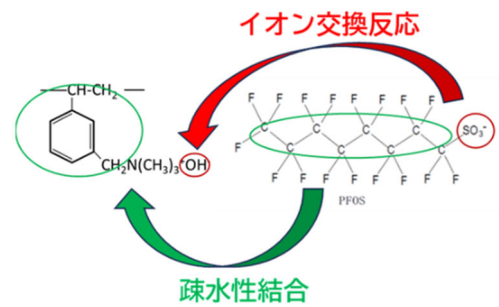


図 1-1 吸着のイメージ

一方で本実証で用いた樹脂は、数ある一般的な水処理用アニオン樹脂から PFOS 等除去に適した製品（汎用品）を厳選したもので、専用開発品に比べ価格（本実証試験で使用した数量の場合、現時点では概ね 4 割程度安価）や供給面（専用開発品の納期が現時点では 1 年程度のところを 3 カ月程度で納品）で取り扱いやすいものである。本樹脂の母体構造はポリスチレン+ジビニルベンゼンで、構造はマクロポーラスである。また、本樹脂は官能基がプロトン化されていない遊離塩基型であり、吸着する際には対象物をカウンターごと吸着するという特徴がある。表 1-2 に本樹脂のスペック表を示す。

表 1-2 Muromac WMT-718B のスペック

樹脂名	Muromac WMT-718B-FB
分類	弱塩基性陰イオン交換樹脂
母体構造	スチレン、ジビニルベンゼンの共重合体 マクロポーラス型
総交換容量	≥1.5 eq/L
水分含有率	50~60 %
平均粒径	0.50~0.60 mm
均一係数	1.1
市販イオン形	FB

古田ら 2024（添付資料 1）では本樹脂を用いた室内試験結果を基に吸着性能について評価しており、十分な PFOS 等に対する吸着性能を有していることを報告している（図 1-2）。また、イオン交換樹脂を用いた PFOS 等除去技術は類似技術である活性炭処理とよく比較される。一般的にイオン交換樹脂は活性炭に比べ吸着容量が大きく吸着された物質は安定して再溶出され難い。さらに、活性炭では除去が難しい PFBA も除去することが可能とされている。本樹脂においても図 1-2 に示す通り活性炭よりも高い吸着能を有し、さらに PFBA に対しても吸着能があることが確認されている。（図中の PFHxS はペルフルオロヘキサンスルホン酸、PFDoA はペルフルオロドデカン酸）また、表 1-3 では活性炭と本樹脂のカラム吸着試験結果を示しており、PFOS+PFOA 濃度が 67,100 ng/L 程度の溶液に対して、活性炭では 126 時間経過時点で処理水濃度が検出されている一方で、本樹脂は 168 時間経過時点でも不検出となっている。さらに、カラム試験の結果から本樹

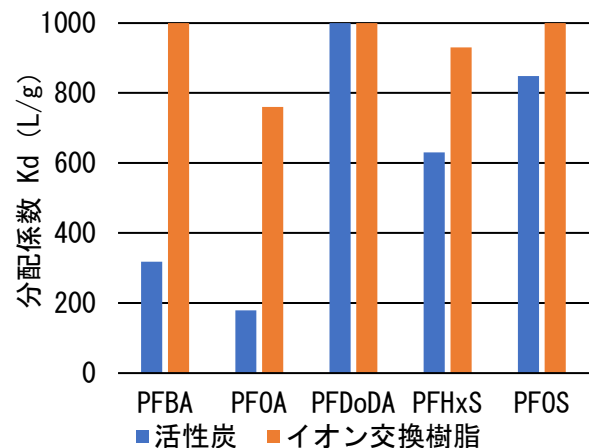


図 1-2 バッチ式吸着試験結果（古田ら 2024 より引用）

表 1-3 カラム式吸着試験結果（古田ら 2024 より引用）

測定時間	PFOS		PFOA	
	活性炭	本樹脂	活性炭	本樹脂
初期	4,100		63,000	
84 時間経過	<5	<5	<5	<5
126 時間経過	16	<5	12	<5
168 時間経過	12	<5	6	<5

脂 1L 当たりの PFOS+PFOA 吸着量を計算すると 225 mg/L-R であり、この吸着容量から本試験の樹脂量を決定した。

また、表 1-1 に示す通り一般的な弱塩基性アニオン樹脂の特徴としてイオンの選択性が小さいとされているが、本樹脂は塩素などの陰イオンが原水中に含まれていたとしても PFOS 等吸着量への影響は少ないことが室内試験で確認されている。

1.2 技術の対策目標

表 1-4 実証試験の評価目標と方法

番号	項目	目的	目標	方法
①	PFOS+PFOA 濃度	・PFOS 等の除去効果の評価 ・空間速度と吸着能関係評価	処理後の PFOS+PFOA 濃度 50 ng/L 以下	実証試験における公定法分析結果を基に評価
②	①以外 ^{※1} の PFAS 濃度	浸透水からの PFAS 除去の評価	濃度変化の把握	① 同様の手順で LC-MS/MS にて分析を行い、結果を基に評価
③	PFOS+PFOA 吸着量	イオン交換樹脂の吸着可能量の評価	イオン交換樹脂への吸着量の把握	試験後のイオン交換樹脂より PFOS、PFOA を抽出し、①同様の方法で分析を行い、結果を基に評価
④	処理コスト	低コスト性を評価	1,000 円/m ³ 以下	実証試験データを基に評価
⑤	環境への負荷	電気使用による二酸化炭素排出量の削減を評価	1.0 kg-CO ₂ /m ³ 以下 ^{※2}	実証試験データを基に評価
⑥		周辺環境に対する低負荷性を評価	騒音:50 dB 以下 振動:60 dB 以下	実証試験における公定法分析結果を基に評価

- ※1 ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS C4)、ペルフルオロペンタンスルホン酸 (PFPeS C5)、ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS C6)、ペルフルオロヘプタンスルホン酸 (PFHpS C7)、ペルフルオロノナン-1-スルホン酸 (PFNS C9)、ペルフルオロデカンスルホン酸 (PFDS C10)、ペルフルオロドデカンスルホン酸 (PFDoS C12)、ペルフルオロブタン酸 (PFBA C4)、ペルフルオロペンタン酸 (PFPeA C5)、ペルフルオロヘキサン酸 (PFHxA C6)、ペルフルオロヘプタン酸 (PFHpA C7)、ペルフルオロノナン酸 (PFNA C9)、ペルフルオロデカン酸 (PFDA C10)、ペルフルオロウンデカン酸 (PFUnA C11)、ペルフルオロドデカン酸 (PFDoA C12)、ペルフルオロトリデカン酸 (PFTrDA C13)、ペルフルオロテトラデカン酸 (PFTeDA C14)、ペルフルオロヘキサデカン酸 (PFHxDA C16)、ペルフルオロオクタデカン酸 (PFOcDA C18)
- ※2 ランニングによる CO₂ 排出量

2. 実証試験結果

2.1 実証試験方法

2.1.1 試験場所に関する情報

本試験は熊本県熊本市内の安定型処分場から排出される浸透水の集水桝付近で実施した。浸透水量は試験を開始した 9 月上旬は 12~15 m³/日程度排出されていたが次第に減少し、試験を終了した 12 月上旬には 2.3 m³/日であった (図 2-1)。また、浸透水中の PFOS および PFOA の濃度は浸透水量が少ないほど高くなる傾向が認められ、試験開始当初は 2,000~2,500 ng/L であったが、終了時には 3,500 ng/L 程度であった。試験計画時点では、PFOS+PFOA 濃度を 4,000 ng/L 以下で想定しており、実際にはやや低い

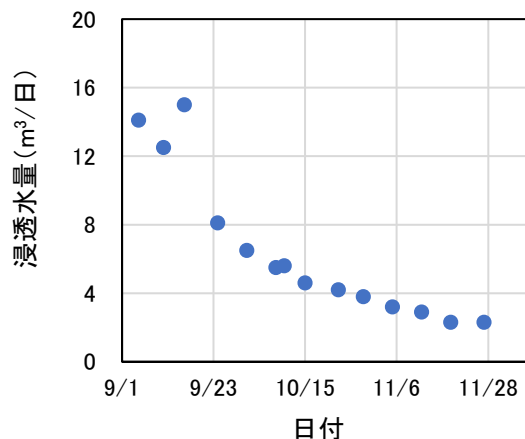


図 2-1 浸透水量の推移

濃度であった。一方で、計画当初には想定していなかった PFOS 等以外の PFAS が多く含まれており、本試験で測定を行った 21 項目の PFAS の合計（以下、総 PFAS）濃度で見ると試験期間中の平均値は 45,892 ng/L であった。

その他の水質分析結果としては、pH は弱アルカリ性で、浮遊物質量は不検出であった。また、カルシウム分が比較的高い値であり、炭酸水素イオンと反応して炭酸カルシウムスケールが発生する可能性がある水質であった。また、PFAS 吸着の阻害要素となり得る TOC 分が高い値であるため、その成分について確認するため LC-OCD 分析を行った。

浸透水量と PFOS+PFOA 濃度の関係を図 2-2 に、浸透水中の PFAS 濃度（試験期間中の平均値）を表 2-1 に、PFAS 以外の各種イオン濃度の測定結果を表 2-2 に、LC-OCD 分析の結果を表 2-3 に示す。

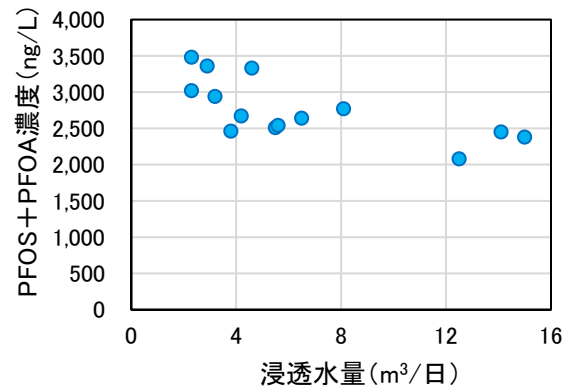


図 2-2 浸透水の PFOS 等濃度と浸透水量

表 2-1 浸透水の平均 PFAS 濃度

項目	濃度 (ng/L)	項目	濃度 (ng/L)	項目	濃度 (ng/L)
PFOS	158	PFHps	3	PFNA	286
PFOA	2,542	PFBA	4,650	PFDA	90
PFBS	1,508	PFPeA	17,583	PFUnDA	6
PFPeS	20	PFHxA	14,500	PFDoDA	5
PFHxS	65	PFHpA	4,475	合計	45,892

表 2-2 PFAS 以外の水質測定結果

項目	10月28日採取	11月6日採取
カルシウム濃度 (mg/L)	130	120
マグネシウム濃度 (mg/L)	49	52
シリカ濃度 (mg/L)	71	71
鉄濃度 (mg/L)	< 0.1	< 0.1
マンガン濃度 (mg/L)	0.10	0.014
ナトリウム濃度 (mg/L)	210	210
カリウム濃度 (mg/L)	57	56
炭酸水素イオン濃度 (mg/L)	440	440
硫酸イオン濃度 (mg/L)	520	510
硝酸イオン濃度 (mg/L)	4.5	4.5
塩素イオン濃度 (mg/L)	95	95
有機体炭素 (mg/L)	17	17
pH	8.4 (22°C)	8.1 (20°C)
電気伝導度 (μS/cm)	2,337	2,321
浮遊物質 (mg/L)	< 2	< 2

表 2-3 LC-OCD 分析結果

分析項目	分子量	単位	測定結果
溶存有機化合物 (DOC)	—	ppb-c	19,306
生体高分子 (糖、タンパク質、核酸など BIO polymers)	>>20,000	ppb-c	39
フミン質 (フミン酸、フルボ酸)	~1000	ppb-c	8,248
フミン質崩壊物質	300-500	ppb-c	3,342
低分子有機物	<350	ppb-c	6,239
低分子有機酸	<350	ppb-c	453

2.1.1 試験の方法

イオン交換樹脂を充填した樹脂塔に浸透水を通水することで PFOS 等を除去する試験を行った。樹脂塔は 25 L 容量を 3 本直列で接続した系統と 50 L 容量を 3 本直列で接続した系統に通水し、各樹脂塔間に設置したバルブから処理水を採水することで、空間速度 (SV) と PFAS 除去効果の関係について評価した。さらに、通水終了後樹脂塔内の本樹脂を深度毎に分取し、PFAS 吸着量等の分析を行った。

2.1.2 試験装置

試験で使用した試験装置の写真を写真 2-1 に、装置の概略を図 2-3 に、設備一覧を表 2-4 に示す。



写真 2-1 水処理試験装置

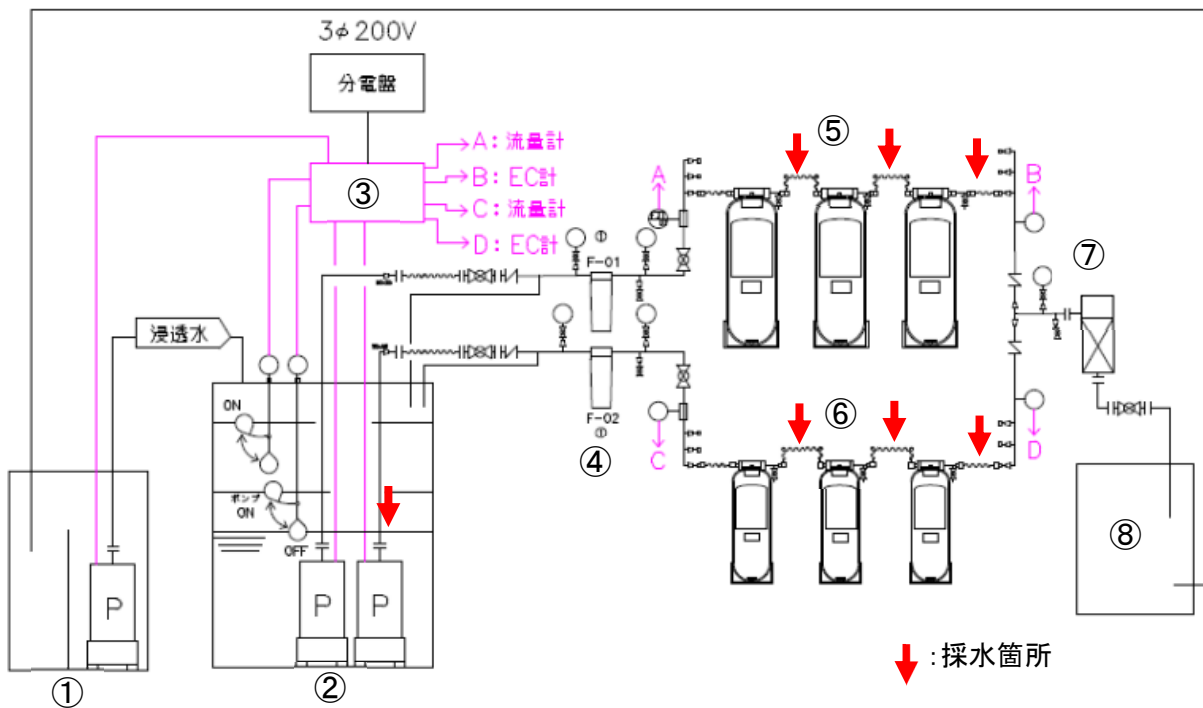


図 2-3 水処理試験装置

表 2-4 水処理装置の設備一覧

番号*	名称	説明
①	集水桝	既設浸透水排水槽内に設置したステンレス製の桝 オーバーフローした水量を把握できるよう三角堰と水位センサーを設置
②	原水槽	2 m ³ 容量のポリローリータンク 試験期間中に藻の発生が生じたため途中から黒色のシートで覆った
③	制御盤	①の水位、②中のポンプの稼働時間、⑤⑥に送る水の流速と積算流量、 処理水の電気伝導度を記録するためのロガーと①②の水位制御および異常流量等による非常停止機能
④	糸巻フィルター	#100 μm の糸巻フィルター 樹脂塔が閉塞して⑤⑥の 1 本目撤去時点で#10 μm を④後段に追加
⑤	25 L 樹脂塔	イオン交換樹脂を充填した FRP 製の処理塔で各系統 3 本を直列で接続 10/10 時点で 1 本目が閉塞したため 1 本目を撤去
⑥	50 L 樹脂塔	10/23 時点で浸透水量が 3.5 m ³ /日以下まで減少したため以降⑤のみ通水
⑦	レジンキャッチャー	樹脂の流出を防止するためのフィルター
⑧	排水槽	排水配管内に空気を取り込み、サイフォンを防止するための槽

※図 2-3 の番号と連動

2.1.3 計画からの変更点

計画からの変更点について表 2-5 にまとめる。

表 2-5 計画からの変更点

番号	変更点	理由
1	集水桝と装置流入前の戻り配管、排水槽の追加	・処理しきれないオーバーフローした水量を把握するため
2	通水する樹脂等の本数を途中変更	・表 2-4⑤⑥の説明に示す通り
3	1 本目樹脂塔の詳細な調査の実施 (図 2-4)	・1 本目の樹脂等閉塞の原因を究明するため
4	PFAS 以外の分析頻度を追加	・1 本目の樹脂等閉塞の原因を究明するため
5	PFAS 分析検体数を変更	・上記 3 番の通り、通水する樹脂塔の変更に伴い、採水箇所数が増えられたため ・PFOS 等以外の PFAS 濃度が非常に高く (着手後に判明)、それらの物質の挙動についても把握するべきという委員意見を受けたため
6	気温の影響を確認するための試験を追加	・委員意見を受けて実施
7	原水槽を変更	・設置場所が狭く安全に荷下ろしができるポリローリーに変更
8	騒音・振動測定地点の変更	・障害物等により測定できない地点が存在
9	イオン交換樹脂の処理業者変更	・想定していた業者に他事業所からの受入れが多く、本実証の廃棄物の受入れが困難と言われたため

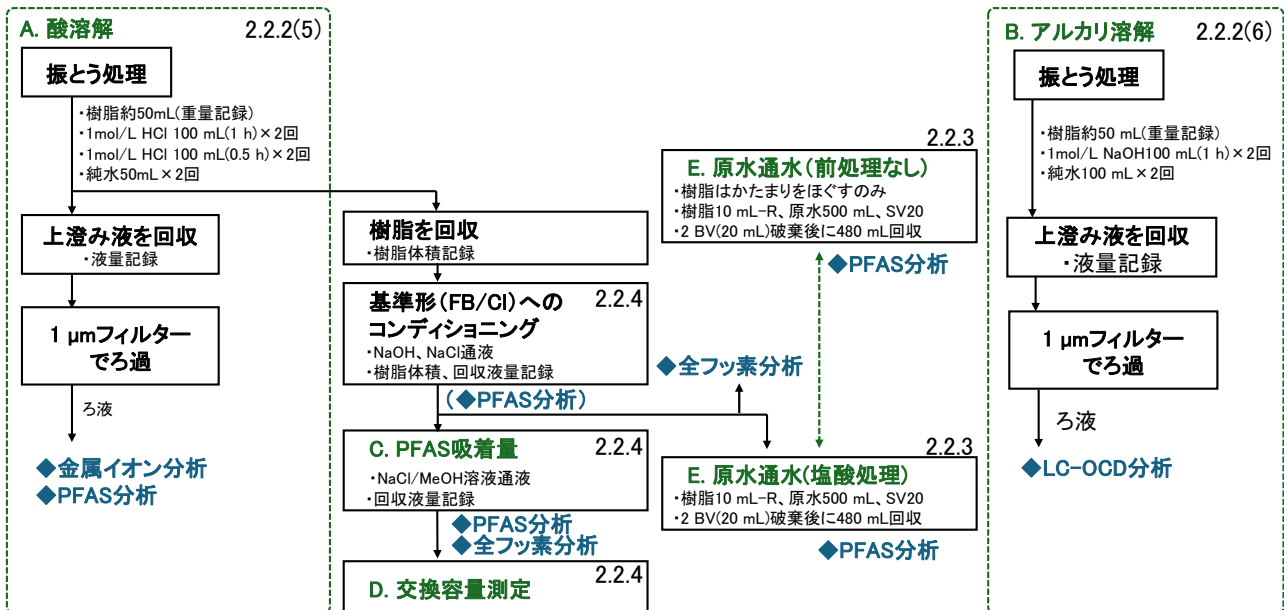


図 2-4 1 本目樹脂塔の詳細な調査内容

2.2 実証試験結果

2.2.1 水処理試験の結果

上述の通り、当初計画では 25 L 容量と 50 L 容量の樹脂塔をそれぞれ 3 本直列に接続し、2 系統で通水を続ける予定であったが、各系統の 1 本目の樹脂塔が閉塞し、10 月 10 日にこれらを撤去して 2 本目から通水するように変更した。また、浸透水量が開始時点から減少傾向にあり、10 月 23 日時点で 3.5 m³/日以下となり、試験期間中に目標達成ができない可能性があるかと判断し、25 L 容量の系統のみに通水するように変更した。PFAS 分析結果報告書を巻末資料 2 に、25L 容量の樹脂塔 1 本目と 2 本目後で採取した処理水の PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA および PFOA の濃度変化を図 2-5 に、吸着率の推移を図 2-6 に、各物質の累積吸着量の推移を図 2-7、総 PFAS の累積吸着量の推移を図 2-8 に示す。なお、PFOS に関しては試験期間中、検出されることはなかったため含んでいない。また、設置した処理装置からの排水（樹脂塔 3 本目後段）では、試験期間中の PFOS および PFOA 濃度は 5 ng/L 未満で維持された。

処理水中の濃度は炭素数の少ない PFBA から PFPeA、PFHxA、PFHpA、そして PFOA の順に検出されるようになる。1 本目樹脂塔後段では、87 m³ 通水（3,470 BV : Bed Volume 通水倍率）時点で PFOA が検出（3 ng/L）されており、撤去前の 129 m³ 通水（5,160 BV）時点では 5 ng/L へと上昇傾向が確認され

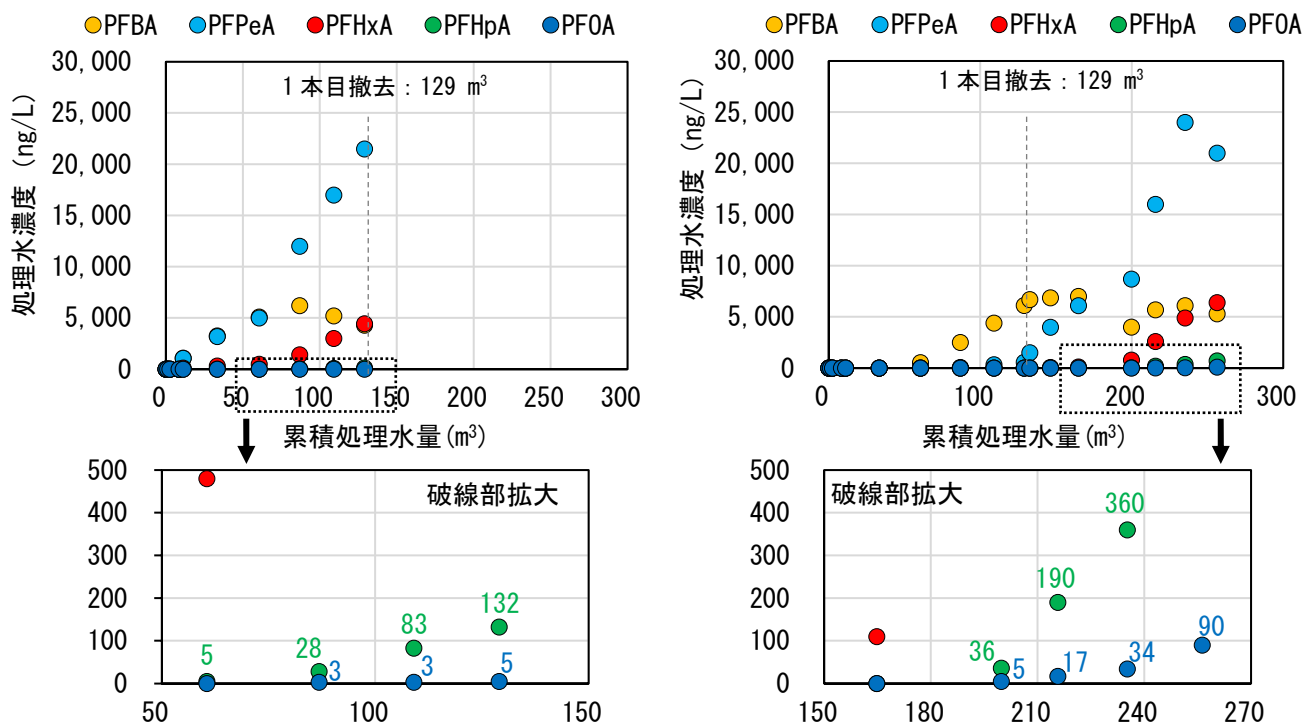


図 2-5 処理水中の各種 PFAS 濃度（左：25L 樹脂塔 1 本目後 右：25L 樹脂塔 2 本目後）

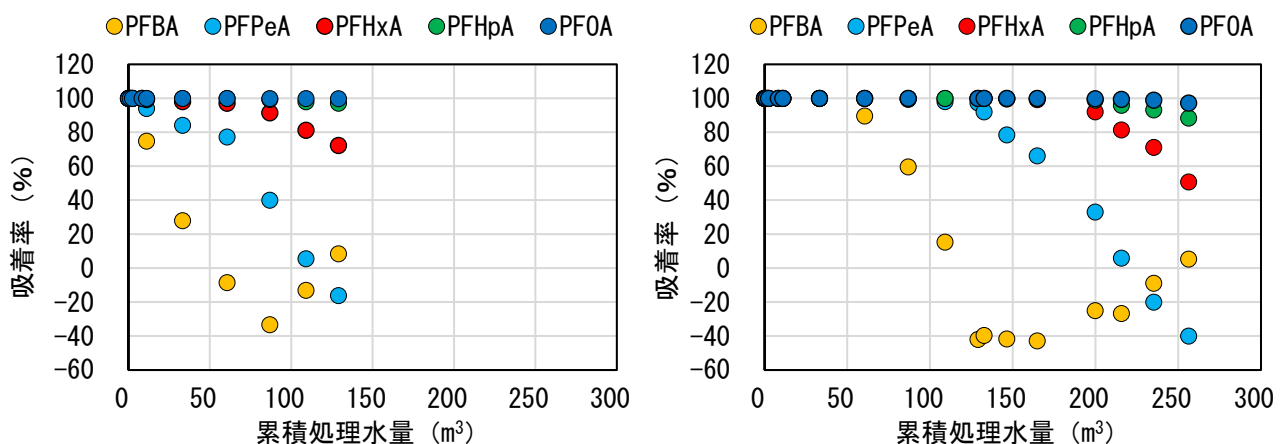


図 2-6 各種 PFAS 吸着率の推移（左：25L 樹脂塔 1 本目後 右：25L 樹脂塔 2 本目後）

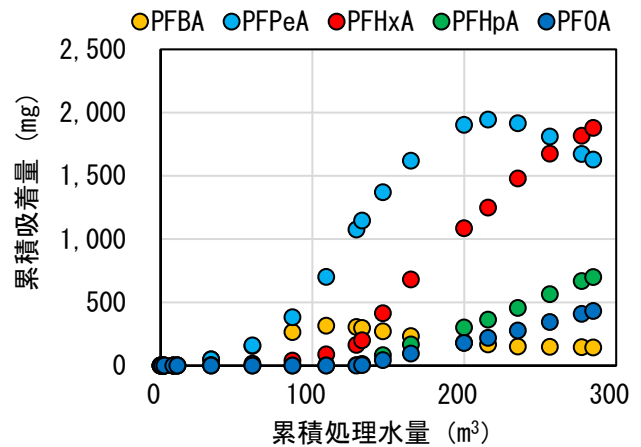
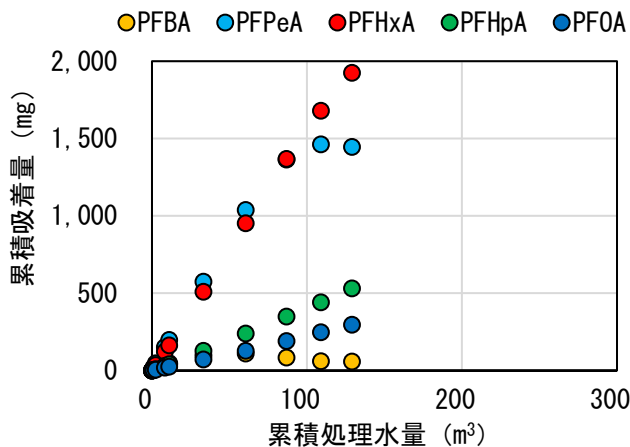


図 2-7 累積吸着量の推移 (左 : 25L 樹脂塔 1 本目後 右 : 25L 樹脂塔 2 本目後)

た。2 本目の樹脂塔後では、200 m³ 通水時点で PFOA が検出 (5 ng/L) されるようになり、256 m³ 通水時点で 90 ng/L と指針値 (50ng/L) を超過した。

また、吸着率の推移 (図 2-6) をみると、1 本目、2 本目の樹脂塔いずれも上記処理水中の濃度上昇と同様に炭素数の少ない物質から順に低下する傾向が認められる。さらに、PFBA や PFPeA では吸着率がマイナスとなり、流入濃度よりも流出濃度の方が高い現象が生じている。これは、これらの物質よりも吸着されやすい PFHxA や PFHpA 等の物質に置き換わり樹脂から放出されるためと考えられる。

1 本目の PFOA 流出が確認された時点 (87 m³ 通水) までの PFOA 吸着量は 190.6 mg である。一方で 2 本目の PFOA 流出が確認された時点 (200 m³) までの PFOA 吸着量は 179.4 mg と少ない。同時点での総 PFAS 吸着量は 1 本目が 3,537.5 mg (11.9 mmol)、2 本目は 3,785.4 mg (13.2 mmol) と 2 本目の方が多い。成分ごとに見ると短鎖の PFBA (1 本目 83.7 mg、2 本目 182.6 mg) や PFPeA (1 本目 1,366.3 mg、2 本目 1,894.1 mg) で 2 本目の方が吸着量は多く、PFHxA (1 本目 1,368.3 mg、2 本目 1,085.2 mg) や PFHpA (1 本目 349.0 mg、2 本目 302.2 mg) では PFOA 同様に 1 本目の方が吸着量は多くなっている。2 本目の樹脂塔の方が少ない PFOA 吸着量の時点で流出し始めた原因は、PFOA が流入してくる時点で既に PFBA や PFPeA が多く流入して吸着されており、PFOA はこれらを押し出して吸着する必要があったと考えられる。そのため、未吸着状態で PFOA の吸着が始まった 1 本目に比べ見かけの吸着速度が遅くなり、流出するタイミングが早まったと考察する。

直列に接続した樹脂塔を順次交換しながら水処理を継続する場合、イオン交換樹脂を無駄なく使い切るためには、可能な限り前段の樹脂塔に PFOS 等を吸着させた状態で交換することが望ましい。一方で、後段の樹脂塔には、本試験における 2 本目の樹脂塔と同様に、先行して短鎖 PFAS が流入していると考えられる。そのため、樹脂塔の交換時期や容量を設定する際には、2 本目の樹脂塔における PFOS 等の流出開始処理水量を指標として用いることが適切であると考えられる。

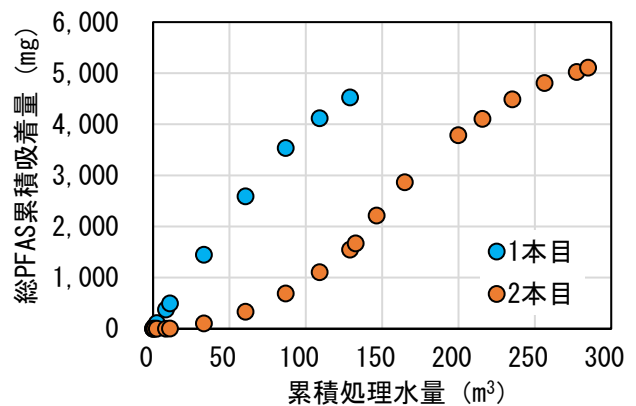


図 2-8 総 PFAS の累積吸着量の推移

2.2.2 樹脂塔閉塞の原因の究明

(1) 浸透水と処理水の水質

試験期間中に原水槽や配管内にスケールが発生しており、樹脂塔閉塞の原因の可能性が示唆された。そのため、浸透水と処理水に対して主要な陽イオンと陰イオン（カルシウム、マグネシウム、シリカ、鉄、マンガン、ナトリウム、カリウム、炭酸水素イオン、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオン）濃度を比較した。分析結果を表 2-6 に示す。

浸透水と処理水の水質を比較するとカルシウムと炭酸水素イオン濃度の減少が認められる。水道配管に通す水の水質を評価する数値としてランゲリア指数という指標がある。マイナスの場合は腐食傾向を示し、プラスの場合はスケール析出傾向を示す。表 2-6 の浸透水の分析結果からランゲリア指数を算出すると 1.3 と高い数値であり、スケールが析出しやすい水質に位置付けられる。さらに、カルシウムと炭酸水素イオン濃度の減少量から 1.0 m³ の浸透水を処理した時に装置内で析出している炭酸カルシウム量を計算すると 25 g となり、装置内で多くのスケールが発生していると考えられる。

表 2-6 水質測定結果

項目	浸透水	処理水
カルシウム (mg/L)	120	110
マグネシウム (mg/L)	52	50
シリカ (mg/L)	71	71
鉄 (mg/L)	<0.1	<0.1
マンガン (mg/L)	0.02	<0.01
ナトリウム (mg/L)	200	200
カリウム (mg/L)	62	62
炭酸水素イオン (HCO ₃ ⁻ mg/L)	420	390
硫酸イオン (mg/L)	520	520
硝酸イオン (mg/L)	5.3	5.6
塩素イオン (mg/L)	93	94
pH	8.4	8.1

(2) 樹脂塔の解体作業

樹脂塔閉塞の原因を確認するため 25 L 樹脂塔 1 本目を切断し、内部の状況を確認するとともに、6 分割（表面～20 mm（以下、試料 A）、20～120 mm（以下、試料 B）、120～240 mm（以下、試料 C）、240～360 mm（以下、試料 D）、360～480 mm（以下、試料 E）、480～600 mm（以下、試料 F））して試料を採取し、各種試験を実施した。樹脂塔の解体状況を写真 2-2 に、各写真の説明を表 2-7 に示す。

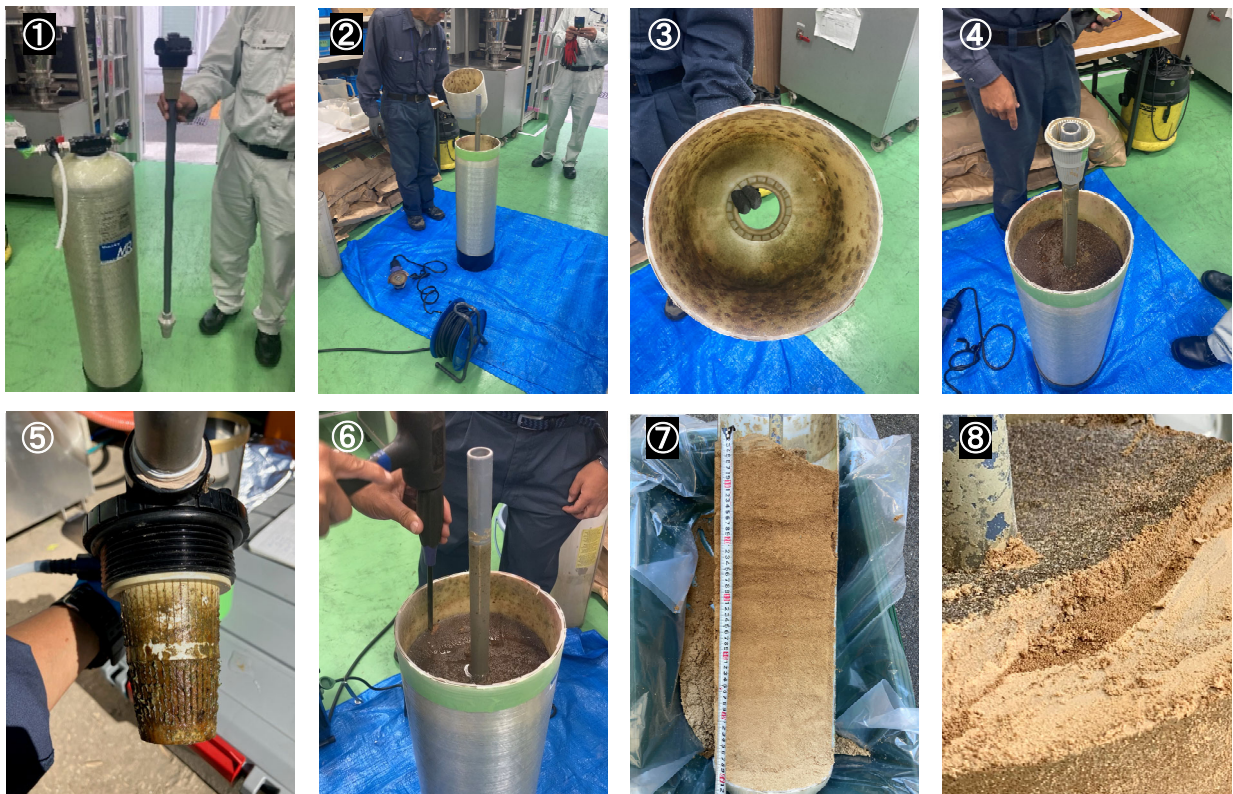


写真 2-2 樹脂塔の解体状況

表 2-7 写真の説明

番号	項目	内容
①	解体前樹脂塔	解体前の樹脂塔の様子
②	上部切断	イオン交換樹脂上部の空洞部分を切断
③	樹脂塔上部内側	付着した藻と思われる暗緑色の染みが確認できる
④	流入側スクリーン	上部に設置されたスリット幅は 0.2 mm 程度のスクリーン
⑤	流入側スクリーン（取外し直後）	④を現地で取り外した直後の様子で、藻類が付着している
⑥	固化状況確認	樹脂表面にマイナスドライバーをあててハンマーで打撃したが、わずかに貫入する程度まで固化していた
⑦	縦断方向切断	縦断方向に切断し、表面を削って整地した様子 縞状に見えるのは削った痕跡で、表面は上部から下部へ徐々に色が薄くなる様子と横断方向の外側と内側で色に差がないことが確認できる（偏流がない）
⑧	樹脂表面	上端表面は暗緑色を呈しており、樹脂の形状は確認できないが、数 mm 内部は茶色で樹脂の形状を確認することができる

(3) 深度毎の透水性

委員の現地視察の際に樹脂塔の透水性について確認することはできないかという意見があったことを受け、ミニディスクインフィルトローメーター（METER 社）を用いて簡易不飽和透水試験を実施した。試験の様子を写真 2-3 に、試験の結果を表 2-8 に示す。

透水係数は浅い深度程小さくなる傾向が認められ、表面では特に透水性が悪い状況であったことから、表面の透水性を回復することで通水が可能となる可能性があると考えられた。そこで、11月5日時点で2本目の樹脂塔の流速が0.2 m³/時間まで低下したため、表面から数 cm 程度ドリルビットを用いてほぐす作業（以下、改善作業）を行った。これにより流速は時間当たり 0.6 m³/時間まで改善した。さらに、2週間後の11月19日には再度0.2 m³/時間まで減少したため、改善作業を行ったが、流速は0.4 m³/時間までの改善にとどまり、11月27日には再度流量が減少したため改善作業を行ったが、ほとんど改善は認められず、現地試験最終日の12月5日では、より流速の回復は少なかった。これは、樹脂塔上部から閉塞が進み、表面付近よりも深い位置の透水性が律速となり改善されなくなったためと考えられる。なお、この改善作業は2本目のPFOAの流出が確認された時点（200 m³）よりも後（215 m³以降）に実施したため、2.2.1のPFOA流出タイミング評価への影響はない。

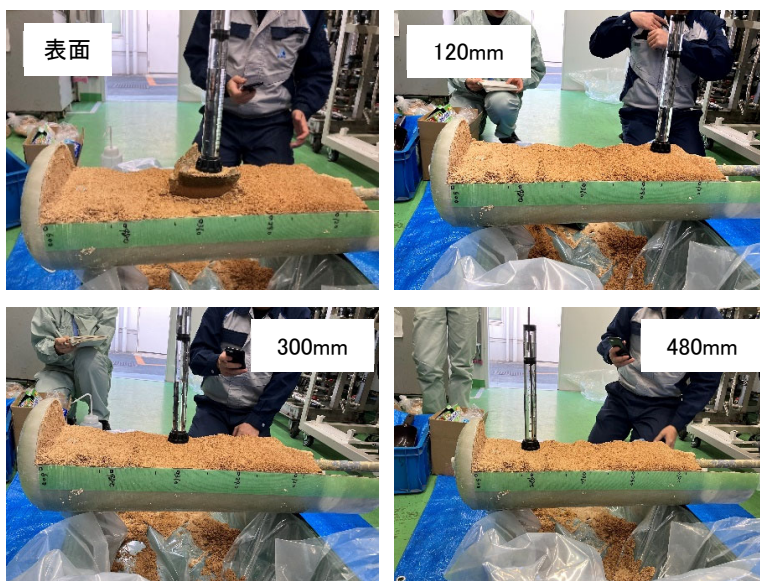


写真 2-3 樹脂塔内の透水試験の様子

表 2-8 透水試験結果

深度	透水係数
表面	2.7×10 ⁻⁵ cm/s
120 mm	6.3×10 ⁻³ cm/s
300 mm	8.0×10 ⁻³ cm/s
480 mm	0.031 cm/s

(4) 樹脂の顕微鏡観察

採取した樹脂サンプル表面の付着物を確認するため顕微鏡による観察を行い、さらにレーザー誘起ブレイクダウン分光法（LIBS）により成分分析を行った。写真 2-4 に顕微鏡写真を、表 2-9 に写真の説明を示す。

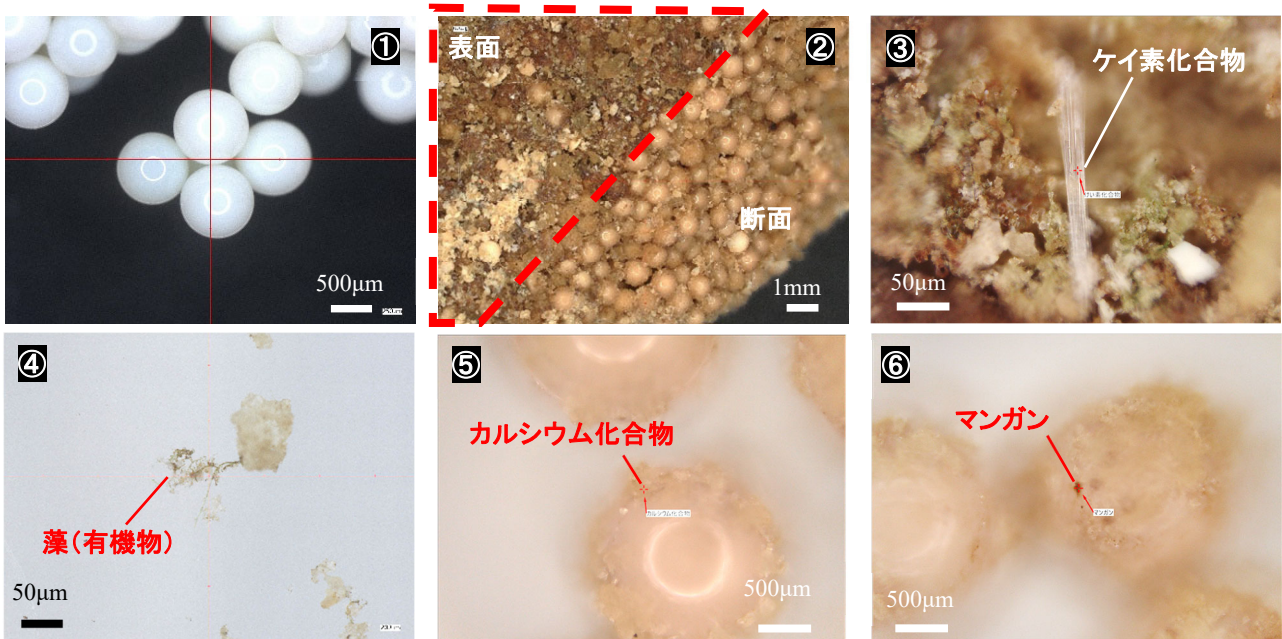


写真 2-4 顕微鏡写真

表 2-9 写真の説明

番号	項目	内容
①	新品樹脂	本樹脂 Φ1 mm 程度の白色の球体
②	樹脂塔 表面	表面に多量の沈殿物があり樹脂の形状は確認できない 数 mm 内部に入ると樹脂の形状を確認することができる
③	樹脂塔表面上 拡大	わずかに含まれるケイ素化合物の結晶（LIBS で成分確認）
④	樹脂塔表面上 拡大	わずかに含まれる藻類（LIBS の成分分析では有機物と判定）
⑤	樹脂表面付着物	LIBS の成分分析でカルシウム化合物であることを確認 深い程少なくなるが樹脂の粒間を埋めるように晶出
⑥	樹脂表面付着物	⑤の一部に黒色の斑点があり、これは LIBS の成分分析でマンガンと判定

(5) 酸溶解処理

樹脂塔の閉塞の原因としてスケールの可能性が示唆されたことを受け、1 本目樹脂塔から分取した樹脂サンプルを塩酸で溶解処理し、成分分析と顕微鏡観察を行った。

顕微鏡写真のとおり、浅い深度の樹脂の方が付着物は多く、塩酸を添加した際に写真 2-5 のように激しく発泡し、反応後は樹脂の付着物は溶解しなくなった。この溶解液の成分としてはカルシウムが最も多く、スケールの成分としては炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、リン酸カルシウムが考えられるが、塩酸添加で激しく発泡したことやリンや硫黄の量がカルシウム量に比べ少ないこと、浸透水のランゲリア指数が非常に高いことから、スケールの大部分は炭酸カルシウムであると考えられる。試料 A のカルシウム量が最も多く、樹脂 1 L-R あたりの炭酸カルシウム付着量に換算すると、420 g となる。

さらに、PFAS がカルシウムスケールに吸着している可能性が示唆されたため、酸処理液中の 21 項目の PFAS 濃度の測定を行った。酸処理により PFAS の溶出が確認されたが、PFAS 量とカルシウム量の間には正の相関は認められないことから、カルシウムスケール中に PFAS が吸着している可能性は低いと考えられる。

処理の手順を以下に、顕微鏡写真を写真 2-6 に、金属イオン濃度の分析結果を表 2-10 に、PFAS 濃度の分析結果を表 2-11 および巻末資料 3 に示す。

〈処理手順〉

- ① 試料 A、B、D、F と新品の樹脂をそれぞれ 50 mL-R 分取する。
- ② 1 mol/L の塩酸を 100 mL 添加し、1 時間振とう後上澄み液を回収する。
- ③ 上澄み液の pH を測定し、全ての試験区が酸性となるまで②③を繰り返す（4 回実施）。
- ④ 純水 50 mL を添加し、上澄みを回収する。この操作を 2 回実施する。
- ⑤ 顕微鏡で樹脂表面の様子を観察する。
- ⑥ ④⑤で回収した溶液を 1 μm フィルターでろ過し、ろ液の金属イオン濃度（ICP 分析）と PFAS 濃度を分析する。

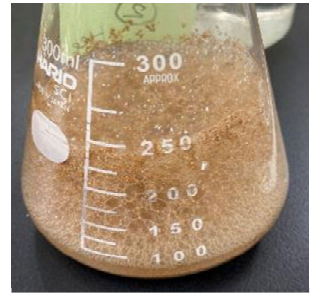
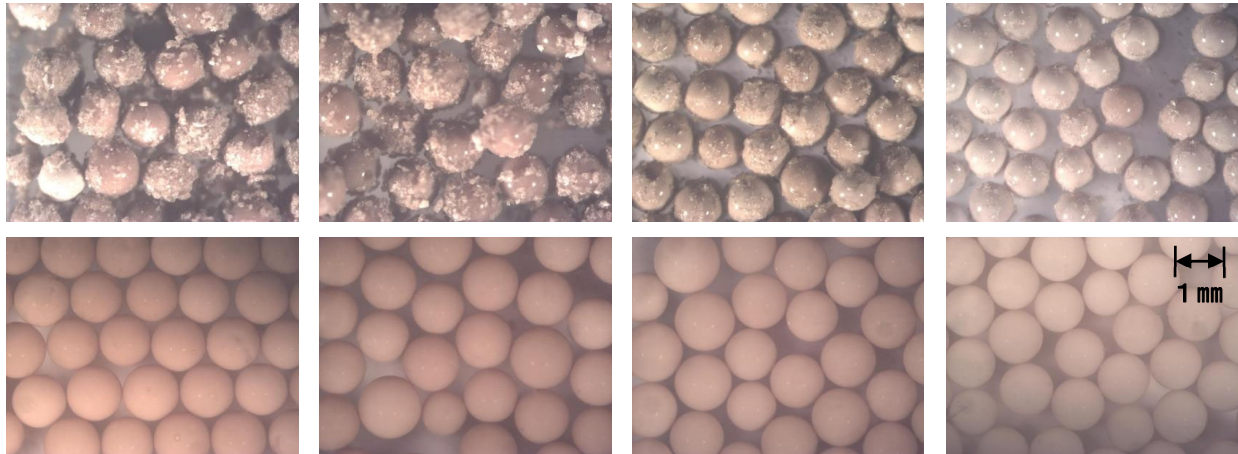


写真 2-5 塩酸添加状況



試料 A (表面 ~ 20 mm)

試料 B (20 ~ 120 mm)

試料 D (240 ~ 360 mm)

試料 F (480 ~ 600 mm)

写真 2-6 顕微鏡写真 (上 : 処理前 下 : 処理後)

表 2-10 金属イオン濃度の分析結果

測定項目	試料 A 0 ~ 20 mm	試料 B 20 ~ 120 mm	試料 D 240 ~ 360 mm	試料 F 480 ~ 600 mm	新品
Al (g/L-R)	0.17	0.08	<0.06	<0.06	<0.005
Ba (g/L-R)	0.08	0.03	<0.01	<0.01	<0.001
Ca (g/L-R)	168	66.2	22.2	13.8	<0.005
Fe (g/L-R)	0.58	0.19	0.06	0.03	<0.001
K (g/L-R)	<0.9	<0.6	<0.6	<0.6	<0.05
Mg (g/L-R)	2.90	1.22	0.48	0.32	<0.001
Mn (g/L-R)	0.79	0.33	0.09	0.04	<0.001
Na (g/L-R)	<0.9	<0.6	<0.6	<0.6	<0.05
Si (g/L-R)	0.39	0.16	0.08	0.06	<0.001
Sr (g/L-R)	0.31	0.11	0.04	0.02	<0.001
Cu (g/L-R)	0.06	0.04	0.04	0.02	<0.001
P (g/L-R)	0.71	0.26	0.08	0.05	<0.001
S (g/L-R)	6.46	2.58	1.53	1.65	0.64

表 2-11 PFAS 濃度の分析結果

項目※	試料 A 0~20 mm	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 480~600 mm	新品
PFOS (mg/L-R)	0.0895	0.0465	<0.000035	<0.000035	<0.000035
PFOA (mg/L-R)	1.2807	1.2563	0.7262	0.0367	0.0001
PFBS (mg/L-R)	1.6316	1.1181	0.2976	0.0111	<0.000035
PFPeS (mg/L-R)	0.0193	0.0151	0.0096	0.0133	<0.000035
PFHxS (mg/L-R)	0.0719	0.0427	0.0019	0.0018	<0.000035
PFHpS (mg/L-R)	0.0032	0.0020	<0.000035	<0.000035	<0.000035
PFBA (mg/L-R)	1.5439	1.3819	2.2619	3.6667	<0.000035
PFPeA (mg/L-R)	12.1053	10.4271	19.0476	28.8889	<0.000035
PFHxA (mg/L-R)	17.3684	16.3317	19.0476	10.6667	0.0001
PFHpA (mg/L-R)	4.7368	3.7688	3.0952	0.5111	<0.000035
PFNA (mg/L-R)	0.0702	0.0553	0.0250	<0.000035	<0.000035
PFDA (mg/L-R)	0.0081	0.0055	<0.000035	<0.000035	<0.000035
総 PFAS (mg/L-R)	38.9288	34.4510	44.5127	43.7962	0.0002
総 PFAS/Ca	0.0002	0.0005	0.002	0.0032	-

※定量下限値超過の項目のみ記載

(6) アルカリ溶解処理

樹脂塔の閉塞の原因として藻類などの有機物の可能性が示唆されたことを受け、1 本目樹脂塔から分取した樹脂サンプルを水酸化ナトリウムで溶解処理し、LC-OCD 分析を行った。

結果、溶存有機化合物の量は試料 A でやや高い値ではあるが、全体として大きな差は認められなかった。成分としてはフミン質成分が最も多く、藻類由来の成分として含まれる糖やたんぱく質等生体高分子はわずかであり、深度による差は認められなかった。フミン質成分については表 2-12 に示すとおり、浸透水中に含まれるもので、本樹脂に吸着していたものが溶出したものと思われる。以上の結果から、藻類による樹脂塔の閉塞への影響は小さいと考えられる。

表 2-12 LC-OCD 分析結果

分析項目	分子量	単位	樹脂 1 L あたり換算値 (g/L-R)				新品
			試料 A 0~20 mm	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 480~600 mm	
FB/Cl 形樹脂体積	-	mL-R	28.5	39.8	42.0	45.0	50.8
回収液量	-	mL	500	500	500	500	500
溶存有機化合物 (DOC)	-	ppb-c	7.5	4.6	4.5	4.1	0.047
疎水性有機化合物 (HOC)	-	ppb-c	-	-	-	-	-
親水性有機化合物 (CDOD)	-	ppb-c	7.5	4.6	4.5	4.1	0.047
生体高分子※ (BIO polymers)	>>20,000	ppb-c	0.016	0.007	0.019	0.020	0.0011
		%DOC	0.22	0.16	0.42	0.49	2.4
溶存有機態窒素 (DON)	>>20,000	ppb-N	0.0035	0.00053	0.0051	-	-
(BIO polymers 中のタンパク質割合)		%	64.0	21.0	80.0	-	-
フミン質 (フミン酸、フルボ酸)	~1000	ppb-c	5.6	3.3	3.4	3.4	0.026
		%DOC	75	72	75	82	55
溶存有機態窒素 (DON)	~1000	ppb-N	0.17	0.08	0.11	0.09	0.00079
芳香族性		L/(mg*m)	-	-	-	-	-
分子量		g/mol	-	-	-	-	-
フミン質崩壊物質	300-500	ppb-c	0.91	0.58	0.48	0.42	0.0046
		%DOC	12	13	11	10	10
低分子有機物	<350	ppb-c	0.90	0.66	0.59	0.31	0.02
		%DOC	12	14	13	7.4	33
低分子有機酸	<350	ppb-c	0.00	0.03	0.03	0.01	-
		%DOC	0.0	0.6	0.6	0.2	-

※糖、タンパク質、核酸など

(7) 樹脂塔閉塞の原因究明のまとめ

樹脂閉塞の原因について以下にまとめ、試験結果のまとめを表 2-13 に示す。

- ・カルシウム付着量が最も多く、炭酸カルシウムと推測され、炭酸カルシウム量に換算すると最上部では 420 g/L-R の吸着量となる。
- ・PFAS 溶出量は他と比べ少なく、上部～下部で大きな差はない。PFAS については樹脂吸着分が酸によって一定の割合で溶出したと考えられる。
- ・PFAS 溶出量とカルシウム量に相関が認められないことから、PFAS がカルシウムスケールに吸着している可能性は低いと考えられる。
- ・アルカリ処理液中の DOC は試料 A（表面付近）でやや多い（7.4 g/L-R）が上部～下部で大きな差は見られない。成分としては藻を由来とする生体高分子は少なく（0.016 g/L-R）、酸処理液中のカルシウム量（168 g/L-R）に比べ少ない。
- ・以上の結果より、閉塞の原因の主成分は炭酸カルシウムであり、有機物、藻、微粒子なども一部含まれるが、樹脂カートリッジ閉塞の直接的な原因である可能性は低いと考えられる。

表 2-13 試験結果のまとめ

処理	測定項目	試料 A 0~20 mm	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 480~600 mm	新品	
酸 処理液	Ca 付着量(g/L-R)	168	66.2	22.2	13.8	<0.005	
	総 PFAS 溶出量(g/L-R)	0.039	0.034	0.045	0.044	1.6×10^{-4}	
	総 PFAS 溶出量/Ca 付着量	0.0002	0.0005	0.0020	0.0032	-	
	酸不溶解物(g/L-R)	9.8	4.5	0.41	0.37	<0.04	
	酸不溶解物/Ca 付着量	0.058	0.068	0.027	0.029	-	
アルカリ 処理液	DOC (g/L-R)	7.4	4.6	4.5	4.1	0.05	
	DOC/Ca 付着量	0.044	0.069	0.20	0.30	-	
	DOC 内訳	生体高分子 (g/L-R)	0.016	0.0073	0.019	0.020	0.0011
		フミン質 (g/L-R)	5.6	3.3	3.4	3.4	0.025
		フミン質崩壊物質 (g/L-R)	0.91	0.58	0.48	0.42	0.00079
		低分子有機物 (g/L-R)	0.90	0.66	0.59	0.31	0.015
		低分子有機酸 (g/L-R)	0.00007	0.03	0.03	0.01	-
	アルカリ不溶解物(g/L-R) ※参考値	115	58.0	22.0	12.0	<0.03	
アルカリ不溶解物/Ca 付着量	0.69	0.88	1.0	0.88	-		

(8) カルシウムスケール対策の検討

安定した水処理を継続するためにはカルシウムスケールの発生による樹脂塔閉塞を抑制する必要がある。カルシウムスケール対策としては、装置流入前にカルシウムを除去する方法と沈殿しないように pH 調整を行う方法がある。

前者にはイオン交換樹脂を用いた軟水法や炭酸ナトリウムを添加してカルシウムイオンを沈殿させ除去するアルカリ凝集沈殿法がある。本実証で対象とした水質の場合、軟水法ではイオン交換樹脂 100 L-R を浸透水 20 m³ 処理毎に再生させる必要があり、発生する PFOS 等を含む廃液処理や再生に使用する薬品の管理などを考慮すると安定型処分場での利用は難しいと考える。また、凝集沈殿法においても薬品の管理に加え PFOS 等を含む汚泥の処分が必要となり同様に利用は難しいと考える。

後者は、2.2.2(1)で示すランゲリア指数を 0 付近まで低下させるように pH を調整（pH 7.0 以下）する方法であり、pH 調整には塩酸あるいは硫酸の添加が考えられる。硫酸を使用する場合、硫酸カルシウムとしての沈殿も考えられるが、対象地の水質で pH 7.0 程度までの処理に必要な添加量(110.5 mg/L)であれば溶解度積を超過することはないため、硫酸での処理も可能と考える。一方で、PFOS 等除去装

置の前段に pH 処理装置の設置と消防法あるいは労働安全衛生法、毒物及び劇物取締法上の薬品の管理等が必要となる。薬品の管理が可能な場合は、追加設備が少ないこの対策が有効であると考えられる。

薬品の使用が困難な場合には、樹脂塔がスケールにより閉塞する前に破過するサイズのものを選択する方法が考えられる。この方法の場合、樹脂塔を多く接続する必要性が生じ、さらに交換頻度が多くなるという課題がある。

2.2.3 1 本目樹脂塔内の深度毎の残吸着能の確認

1 本目樹脂塔から分取した樹脂をほぐし、カラム通水試験を行うことで、各深度の樹脂の吸着能について評価した。また、上述の酸溶解処理によりスケールを除去し、コンディショニングを行った樹脂に対しても同様の吸着試験を行い、吸着能の変化について確認した。試験手順を以下に、試験結果を表 2-14 および巻末資料 4 に示す。

試料 B では PFOA が指針値の 11 倍以上の濃度で検出されており、PFOS も検出されている。PFBA および PFPeA は樹脂塔底部まで破過しており、PFHxA も試料 B では 80%以上が流出する結果であった。酸処理およびコンディショニングを行った樹脂では、全ての項目で酸処理を行っていない試験系よりも多く吸着する結果となった。特に、PFBA や PFPeA では除去率がマイナス（長鎖の PFAS に押し出されている状況）から 80%以上除去できるまで回復している。これは、スケール除去による浸透水と樹脂の接触面積の増加の影響も考えられるが、表 2-14 に示す通り、酸処理により樹脂に吸着されていた PFAS の一部が溶出したことにより、樹脂の吸着容量が回復したことも要因と考えられる。

〈試験手順〉

- ① 樹脂塔から採取した試料 B、D、F の樹脂の塊をほぐす。
- ② ①の樹脂を 2 分割し、片方に 2.2.2 (5) に示す方法で酸溶解処理を行う。
- ③ ②の樹脂に 1 mol/L NaOH 2 BV→押出 3 BV→1 mol/L NaCl 1 BV→押出 3 BV→洗浄の手順でイオン形コンディショニングを行う。
- ④ ①と③操作後のサンプルから 10 mL-R 分取し、10 mL 容量の PP 製カラムに充填する。
- ⑤ 現場から採取した浸透水を SV=20 h⁻¹ の速度で 500 mL 下向きに通水する。
- ⑥ 20 mL 通水以降の通液を回収し、21 項目の PFAS を分析する。

表 2-14 吸着試験結果（単位：ng/L）

項目	原水	新品	酸処理なし			酸処理あり		
			試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm	試料 B 220~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 480~600 mm
PFOS	160	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2
PFOA	2,500	<2	570	110	3	57	11	<2
PFBS	1,400	<2	430	92	7	100	16	<2
PFPeS	17	<2	8	8	8	<2	<2	<2
PFHxS	52	<2	6	<2	<2	<2	<2	<2
PFHpS	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
PFBA	4,400	<2	4,000	4,700	5,000	470	520	620
PFPeA	19,000	<2	20,000	26,000	24,000	2,200	2,800	3,300
PFHxA	16,000	<2	13,000	9,900	3,400	1,800	1,400	600
PFHpA	4,900	<2	1,600	760	97	300	100	9
PFNA	250	<2	29	2	<2	2	<2	<2
PFDA	89	<2	4	<2	<2	<2	<2	<2
PFUnDA	5	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2
PFDoDA	2	<2	<2	<2	<2	<2	<2	<2

※定量下限値超過の項目のみ記載

※吸着試験前にコンディショニング処理を実施

2.2.4 樹脂塔内の PFAS 吸着量の分布

樹脂塔内では浸透水を上から下へ通水を行うため、充填したイオン交換樹脂の上端から順に破過が進行すると考えられる。また、吸着量の分布を確認することにより、水処理に必要な樹脂量を算出できると考えられる。試験の対象は 1 本目樹脂塔の試料 B~F の 5 深度で行い、2 本目と 3 本目の試料 B、D、F の 3 深度で実施した。分析対象は 21 項目の PFAS とした。また、1 本目樹脂塔の試料 B、D、F および新品の樹脂に対して、PFAS 抽出処理後の樹脂に対して総交換容量の測定を行い、樹脂の劣化状況について確認を行った。

試験手順を以下に示す。なお、1 本目樹脂塔の試料 B、D、F は酸溶解処理、吸着試験前のコンディショニングおよび PFAS 抽出処理の 3 段階で、試料 C、E は酸溶解処理とコンディショニングの溶液の混合液と PFAS 抽出処理の 2 段階で溶液中の PFAS を測定し合計値から吸着量を算出したが、2 本目と 3 本目は一連の操作で生じる溶液を混合して分析検体とした。

〈試験手順（1 本目樹脂塔 B、D、F）〉

- ① 2.2.2 (5) の酸溶解処理を行い、処理を行った塩酸溶液の PFAS 濃度を分析する。
- ② 2.2.3 に示す作業手順の③で使用したコンディショニング液の PFAS 濃度を分析する。(巻末資料 5)
- ③ PFAS 抽出処理として 5%NaCl/70% MeOH 20 BV → 純水を 3 BV 通液し押出を行い、抽出液の PFAS 濃度を分析する。(巻末資料 6)
- ④ ①~③の分析結果を合計することで、樹脂 1 L-R あたりの吸着量を算出する。
- ⑤ ①処理前と③処理後の樹脂を 5 g 程度分取し、燃焼イオンクロマトグラフィー法により全ふっ素含有量を測定する。

〈試験手順（1 本目樹脂塔 C、E）〉

- ① 2.2.2 (5) の酸溶解処理と 2.2.3 のコンディショニング操作を行い、発生する溶液を混合して PFAS 濃度を分析する。
- ② 1 本目樹脂塔 B、D、F の手順③~⑤と同じ操作を行う。

〈試験手順（2、3 本目樹脂塔）〉

- ① 樹脂塔より採取した試料 B、D、E の樹脂をほぐし均一にする。
- ② ①より 20 mL-R の樹脂を分取する。
- ③ 1 mol/L の塩酸を 100 mL 添加し、1 時間振とう後上澄み液を回収する。この操作を 2 回実施する。
- ④ 純水を 50 mL 添加し攪拌後、上澄み液を回収する。この操作を 2 回実施する。
- ⑤ 1 μm メッシュのフィルターでろ過する。
- ⑥ ⑤樹脂をカラムに充填する。
- ⑦ 1 mol/L NaOH を 2 BV を通液 (SV=5 h⁻¹) し、その後純水を 3 BV 通液し押出を行う。
- ⑧ 1 mol/L NaCl を 1 BV を通液 (SV=5 h⁻¹) し、その後純水を 5 BV で押出と洗浄を行う。
- ⑨ 5% NaCl/70% MeOH (NaCl は w/v%、MeOH は v/v%) を 20 BV を通液 (SV=5 h⁻¹) し、その後純水を 3 BV 通液し押出を行う。
- ⑩ ③④⑦⑧⑨で生じる溶液を混合し、PFAS 分析を行う。(巻末資料 7) なお、試料 B、D では混合液の pH が中性となりカルシウムの析出が確認されたため、4H-HCl を添加して試験体とした。

(1) 1 本目樹脂塔の分析結果

抽出処理後の総交換容量の測定結果を表 2-15 に、各試料に対する操作段階ごとの PFAS 抽出量を表 2-16 (重量) 及び表 2-17 (mol 数) に、各操作段階での抽出割合を表 2-18 に、全ふっ素含有量の分析結果を表 2-19 に示す。

表 2-15 抽出処理後の総交換容量測定結果

測定項目	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm	新品
総交換容量(eq/L-R)	1.7	1.7	1.7	1.7

表 2-16 PFAS 抽出量 (重量)

分析項目	抽出量(mg/L-R)												
	試料 B 20~120 mm			資料 C 120~240 mm		試料 D 240~360 mm			試料 E 360~480 mm		試料 F 480~600 mm		
	酸	CD*	抽出	酸 CD*	抽出	酸	CD*	抽出	酸 CD*	抽出	酸	CD*	抽出
PFOS	0.046	0.0027	4.0	0.023	1.1	—	—	0.048	—	—	—	—	—
PFOA	1.3	0.39	40	1.84	25	0.73	0.092	10	0.26	2.5	0.036	0.0021	0.33
PFBS	1.1	0.22	25	0.84	14	0.30	0.039	5.0	0.090	1.3	0.011	0.0043	0.18
PFPeS	0.015	0.0019	0.45	0.010	0.22	0.0096	—	0.040	0.0099	0.010	0.013	0.0065	0.0083
PFHxS	0.043	0.0038	1.6	0.016	0.55	0.0019	—	0.060	—	—	0.0018	—	—
PFHpS	0.0020	—	0.093	—	0.021	—	—	—	—	—	—	—	—
PFBA	1.4	0.29	1.0	1.84	1.4	2.23	0.27	1.4	2.8	2.1	3.7	0.41	2.4
PFPeA	10.4	2.1	25	17	30	19	2.7	40	30	58	29	3.5	58
PFHxA	16	3.0	78	23	90	19	2.5	90	18	75	11	1.3	50
PFHpA	3.8	0.93	45	4.3	40	3.1	0.31	25	1.5	13	0.51	0.044	3.5
PFNA	0.055	0.021	5.5	0.15	2.8	0.025	0.0025	0.65	0.0049	0.070	—	—	0.0030
PFDA	0.0055	0.0034	2.1	0.041	0.88	—	—	0.12	—	0.0065	—	—	—
PFUnDA	—	—	0.21	—	0.060	—	—	0.0045	—	—	—	—	—
PFDoDA	—	—	0.16	—	0.040	—	—	—	—	—	—	—	—
PFTTrDA	—	—	0.0068	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PFTeDA	—	—	0.0048	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
総 PFAS	34.45	6.9	230	49	210	45	5.9	170	52	150	44	5.3	110
総 PFAS	270			250		220			200		160		

*CD : コンディショニング

— : 定量下限値 (0.000035 ng/L-R) 未満

表 2-17 PFAS 抽出量 (mol 数)

分析項目	抽出量(μmol/L-R)													定量 下限値
	試料 B 20~120 mm			資料 C 120~240 mm		試料 D 240~360 mm			試料 E 360~480 mm		試料 F 480~600 mm			
	酸	CD※	抽出	酸 CD※	抽出	酸	CD※	抽出	酸 CD※	抽出	酸	CD※	抽出	
PFOS	0.093	0.0055	8.0	0.045	2.1	—	—	0.10	—	—	—	—	—	0.000045
PFOA	3.0	0.94	97	4.4	60	1.8	0.22	25	0.62	6.0	0.089	0.0051	0.79	0.000055
PFBS	3.7	0.72	83	2.8	45	0.99	0.13	17	0.30	4.3	0.037	0.014	0.60	0.000076
PFPeS	0.04	0.0056	1.3	0.029	0.62	0.028	—	0.11	0.028	0.029	0.038	0.019	0.024	0.000065
PFHxS	0.11	0.0094	4.1	0.040	1.4	—	—	0.15	—	—	0.0044	—	—	0.000057
PFHpS	0.0044	—	0.21	—	0.047	—	—	—	—	—	—	—	—	0.000050
PFBA	6.5	1.3	4.8	8.6	6.7	11	1.3	6.5	13	9.9	17	1.9	11	0.000106
PFPeA	40	7.8	94	64	110	72	10	150	110	220	110	13	220	0.000086
PFHxA	52	9.5	250	72	290	61	7.84	290	56	240	34	4.1	160	0.000072
PFHpA	10	2.5	120	12	110	8.5	0.86	69	42	34	1.4	0.12	9.6	0.000062
PFNA	0.12	0.044	12	0.32	5.9	0.054	0.0053	1.4	0.011	0.15	—	—	0.0065	0.000049
PFDA	0.011	0.007	4.1	0.079	1.7	—	—	0.22	—	0.013	—	—	—	0.000044
PFUnDA	—	—	0.36	—	0.11	—	—	0.0080	—	—	—	—	—	0.000040
PFDoDA	—	—	0.26	—	0.065	—	—	—	—	—	—	—	—	0.000037
PFTTrDA	—	—	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.000034
PFTeDA	—	—	0.0067	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.000032
総 PFAS	120	20	680	160	630	150	20	560	190	510	160	20	400	
総 PFAS	820			800		730			700		580			

※CD：コンディショニング

—：定量下限値未満

表 2-18 処理段階ごとの抽出割合

分析項目	抽出割合(%)												
	試料 B 20~120 mm			資料 C 120~240 mm		試料 D 240~360 mm			試料 E 360~480 mm		試料 F 480~600 mm		
	酸	CD※	抽出	酸 CD	抽出	酸	CD	抽出	酸 CD	抽出	酸	CD	抽出
PFOS	1.1	0.1	98.8	2.1	97.9	0.0	0.0	100.0	—	—	—	—	—
PFOA	3.0	0.9	96.1	6.8	93.2	6.6	0.8	92.6	9.4	90.6	10.1	0.6	89.3
PFBS	4.2	0.8	94.9	5.9	94.1	5.6	0.7	93.7	6.6	93.4	5.7	2.2	92.1
PFPeS	3.2	0.4	96.4	4.4	95.6	19.4	0.0	80.6	49.1	50.9	47.4	23.2	29.3
PFHxS	2.6	0.2	97.2	2.8	97.2	3.1	0.0	96.9	—	—	100.0	0.0	0.0
PFHpS	2.1	0.0	97.9	0.0	100.0	—	—	—	—	—	—	—	—
PFBA	51.3	10.6	38.1	56.3	43.7	57.5	6.8	35.6	56.8	43.2	56.6	6.3	37.1
PFPeA	28.0	5.5	66.5	35.9	64.1	30.9	4.4	64.8	34.4	65.6	32.1	3.9	64.0
PFHxA	16.9	3.1	80.1	20.1	79.9	17.1	2.2	80.7	19.0	81.0	17.2	2.1	80.7
PFHpA	7.6	1.9	90.6	9.7	90.3	10.9	1.1	88.0	10.9	89.1	12.6	1.1	86.3
PFNA	1.0	0.4	98.6	5.1	94.9	3.7	0.4	95.9	6.6	93.4	0.0	0.0	100.0
PFDA	0.3	0.2	99.6	4.5	95.5	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0	—	—	—
PFUnDA	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0	—	—	—	—	—
PFDoDA	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0	—	—	—	—	—	—	—	—
PFTTrDA	0.0	0.0	100.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
PFTeDA	0.0	0.0	100.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
総 PFAS	12.8	2.6	84.6	19.1	80.9	20.0	2.6	77.4	25.8	74.2	26.9	3.2	69.9

※CD：コンディショニング

表 2-19 抽出処理前後の全フッ素含有量測定結果

測定項目		試料 B 20~120 mm	資料 C 120~240 mm	試料 D 240~360 mm	試料 E 360~480 mm	試料 F 480~600 mm	新品
全フッ素含有量	抽出 処理前	mg/kg-R	550	400	260	190	150
		mg/L-R	388	287	181	134	103
	抽出 処理後	mg/kg-R	27	11	<5	<5	<5
		mg/L-R	19	8	-	-	-

※容積あたりの含有量は処理時点で計測した見かけ比重より算出

2.2.1 に示す通り 1 本目の樹脂塔は 5,161 BV (129 m³) まで通水し、PFOA が流出し始める傾向が認められる程度に通水した状態である。この間スケールの付着などの影響を受け、樹脂が劣化している可能性も予想されたが、表 2-15 に示す通り全ての深度で新品樹脂と同じ総イオン交換容量となっており、樹脂の劣化が生じていないことが分かった。また、表 2-19 の抽出処理前後の全ふっ素含有量の結果から 95%以上のふっ素を除去できており、今回実施した抽出処理によって本樹脂の再生が可能でといえる。

抽出量の割合が全体の 1.0 mg/L-R 以上の物質の各操作段階での抽出量を比較すると (図 2-9) PFOS および PFOA では 95%以上が抽出処理で抽出されており、これらの物質の抽出には有機溶媒と塩での処理が必要であることがわかる。一方で炭素数が少なくなるにつれて酸処理での抽出割合が増加し、炭素数 4 の PFBA では酸処理で 50%以上が抽出されている。これは、2.2.3 に示す酸処理後の吸着試験の結果とあわせると、PFBA を対象とした吸着処理の場合、塩酸処理のみでの樹脂再生の可能性が示唆された。ただし、本実証における PFBA の吸着可能量は 5 mg/L-R 程度であり、さらに長鎖の PFAS が存在する場合には、押し出されて流出する可能性があることに注意する必要がある。

総 PFAS 吸着量は重量と分子量のいずれでも深度が浅い程多くなる傾向が認められ (図 2-10)、樹脂塔全体での平均総 PFAS 吸着量は 222.4 mg/L-R であり、mol 数では 0.73 mmol である。一方で現地試験結果から算出した樹脂塔 1 本目の累積 PFAS 吸着量は 181.1mg/L-R であり、抽出処理から求めた PFAS 吸着量に比べやや少ない (約 80%)。これは浸透水の PFAS 濃度の変動や水処理装置の流量計の最小単位が 0.1 m³/時間であるため、累積流量が実数に比べ少なく集計されていた等の原因が考えられる。

1 本目樹脂塔の PFOA が流出し始める 87 m³ 時点の総 PFAS 吸着量は 141.5 mg/L-R であり、mol 数では 0.47 mmol/L-R である。ここに上記樹脂塔の総吸着量と処理水から計算した総吸着量の比を掛けると 176.9 mg/L-R (0.59 mmol/L-R) となる。これに対し当初計画の数量計算で採用した古田ら 2024 における室内試験の結果では、PFOA + PFOS + PFHxS の模擬液で吸着量は 240 mg/L-R (0.58 mmol/L-R) である。短鎖 PFAS が含まれるため重量は本試験の方が低くなっているが、mol 数では同程度となっている。

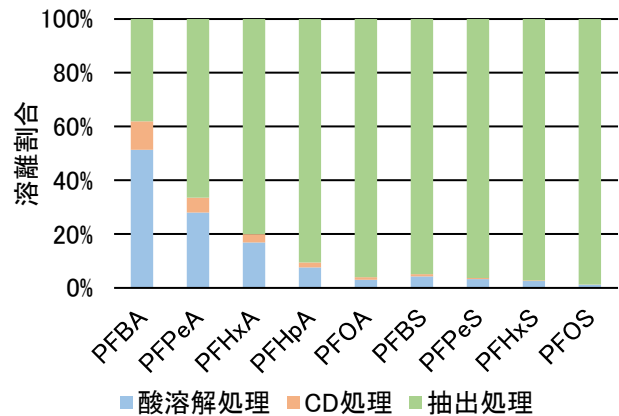


図 2-9 試料 B の各物質の操作段階での抽出割合

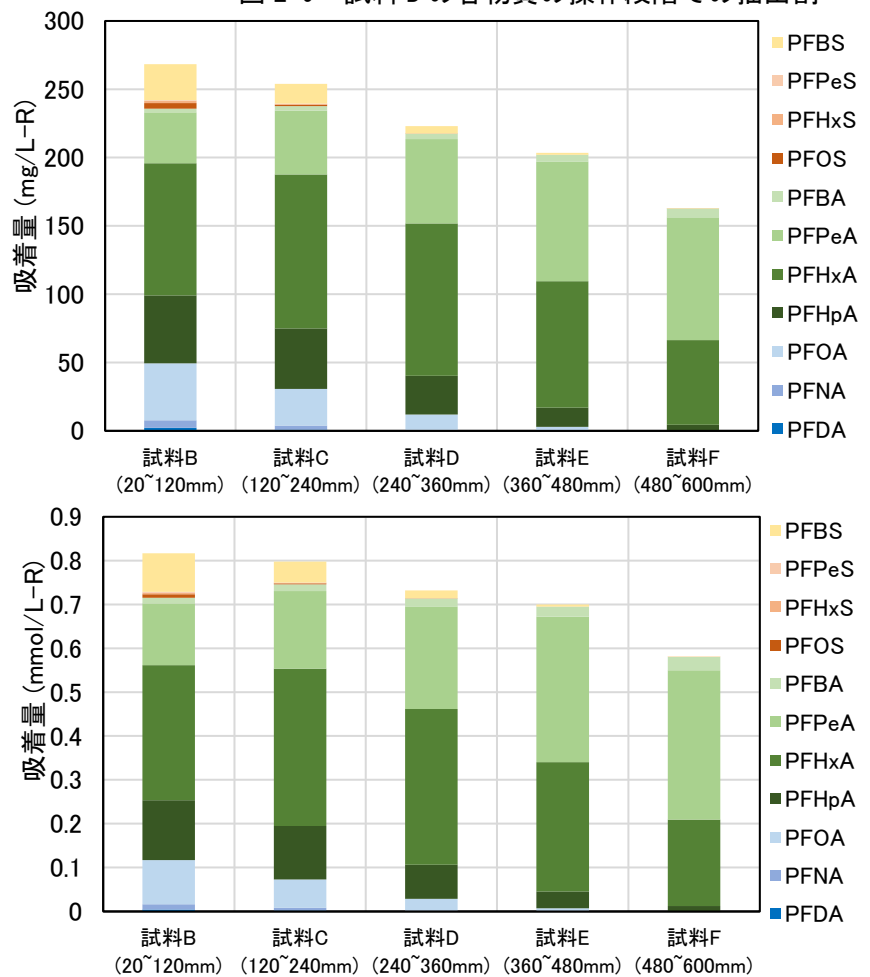


図 2-10 深度毎の PFAS 吸着量 (上: 重量 下: mol 数)

PFASの種類間で比較した場合、試料BではPFPeAよりもPFHxAの方が割合は多いが、試料Fでは逆にPFPeAの方が割合は多くなっており、PFPeAの吸着量は試料Bの方が試料Fより少ない。現地試験の結果同様にPFPeAよりも炭素数の多い、PFHxAの吸着量の増加するに伴いPFPeAが押し出されて吸着量を減らしたと考えられる。これはより炭素数の多いPFHpAやPFOAの吸着量増加に伴い短鎖のPFAS吸着量が減少する傾向としても認められる。

PFOSおよびPFOAの深度毎の吸着量を見ると(図2-11)、PFOSは試料Cの深度240mmまでに、99%が吸着しており、試料D(深度360mm)には100%吸着している。PFOAでは、底部の試料Fまで到達しているものの、試料Eの480mmまでに99.5%が吸着している。また、試料Bと試料Cの総PFAS吸着量の差は重量比で5%程度、mol数では2%程度と差が小さいことから、試料Bでは総PFASとしては概ね最大吸着量に達していると考えられる。図2-12では、PFPeAは深くなるほど吸着量が多く、PFHxAは試料Bが試料Cより少なく、試料C以深では減少傾向が認められる。これは、2.2.3で示す短鎖PFASがより長いPFASに置き換わるように押し出されることによると考えられ、PFHxAは試料Cまでは押し出される側で、以深では吸着する側にある。このような短鎖と長鎖の置き換わる反応は継続して生じ、PFOAやPFOSの吸着は継続すると考えられる。

(2) 樹脂塔2本目、3本目の分析結果

2本目の総PFAS吸着量は試料Bで247.7 mg/L-Rであり、1本目の試料B(268.8 mg/L-R)に比べやや低い数値である。これは、11月6日以降の通水流量が減少した際に樹脂表面から5cm程度、ほぐす作業を行ったため、表面付近に偏流が生じたためと考えられる。一方で樹脂塔1本目通水終了時点および2本目と3本目の通水終了時点における各試料採取深度でのBV(2本目樹脂塔表面を樹脂量0L-Rとして計算)と吸着量を見ると(図2-13)、いずれも良い相関があり樹脂塔内を均一に浸

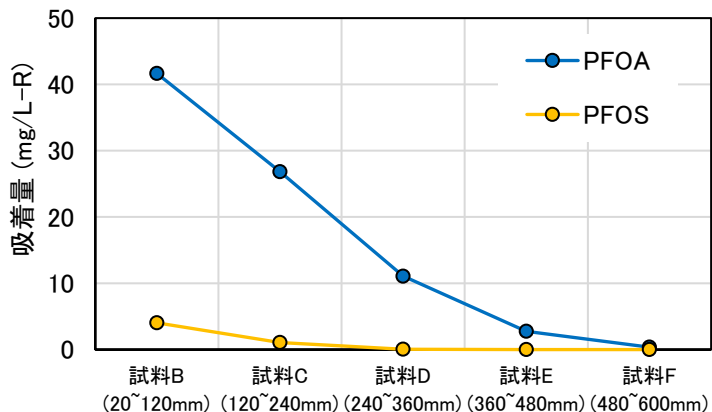


図2-11 深度毎の吸着量 (PFOS・PFOA)

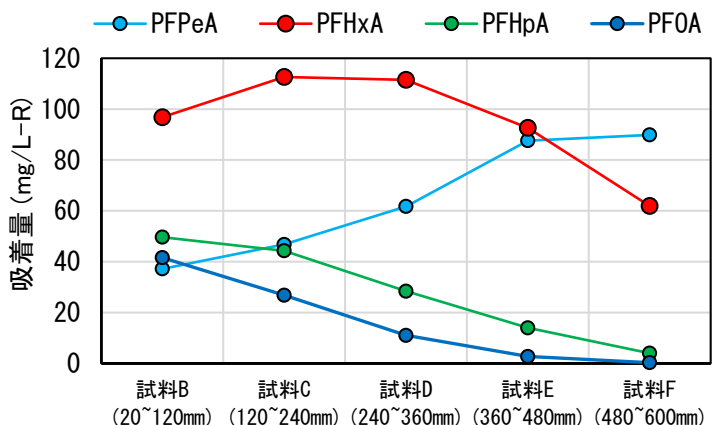


図2-12 深度毎の吸着量 (PFOA他3項目)

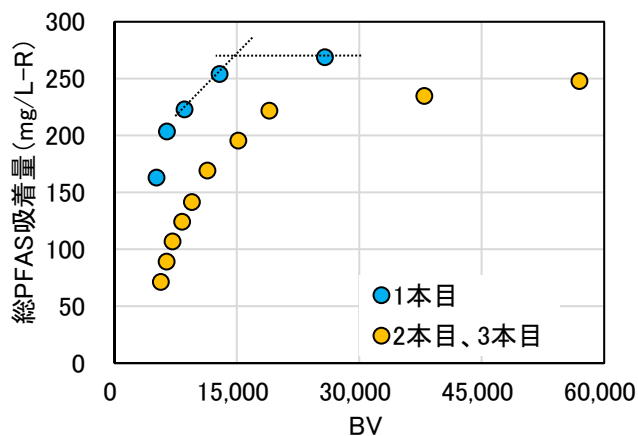


図2-13 BVと総PFAS吸着量

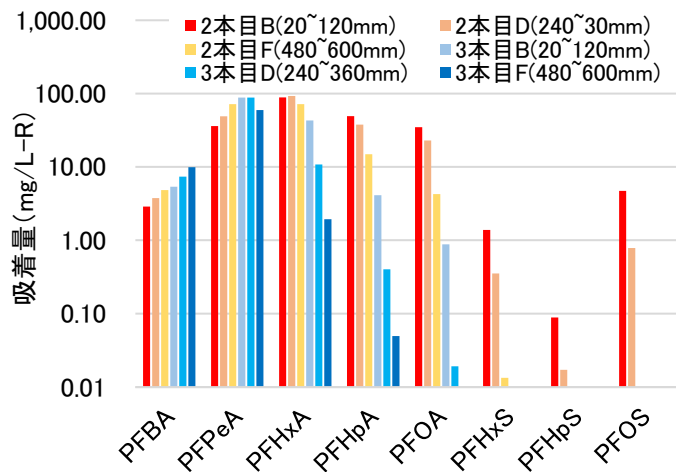


図2-14 深度毎の各種PFAS吸着量

透していたことがわかる。また、1本目樹脂塔の試料 C、D の総 PFAS 吸着量の近似曲線から試料 B の総 PFAS 吸着量 (268.8 mg/L-R) に達する BV の値を計算すると約 15,000 BV となる。なお、2本目、3本目樹脂塔では、通水途中で1本目を撤去したため、同様の方法での通水可能水量の算出はできない。

図 2-14 に 2 本目および 3 本目樹脂塔の深度毎の各種 PFAS 吸着量を示す。結果は 1 本目樹脂塔同様に吸着と押し出しの影響により吸着量が深度により増減しており、ここまで述べた結果と同様である。樹脂塔 2 本目の吸着量を表 2-20 に、3 本目の吸着量を表 2-21 に示す。

表 2-20 樹脂塔 2 本目の吸着量

分析項目	PFAS 吸着量 mg/L-R			PFAS 吸着量 $\mu\text{mol/L-R}$		
	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm
PFOS	4.7	0.78	<0.000035	9.4	1.6	<0.000045
PFOA	35	23	4.3	84	55	10
PFBS	22	11	1.5	74	37	5.1
PFPeS	0.41	0.11	0.020	1.2	0.32	0.059
PFHxS	1.4	0.35	0.013	3.5	0.88	0.033
PFHpS	0.088	0.017	<0.000035	0.20	0.038	<0.000050
PFBA	2.9	3.8	4.8	13	18	22
PFPeA	36	49	72	140	18	270
PFHxA	88	93	72	280	300	230
PFHpA	49	38	15	140	100	41
PFNA	4.8	2.3	0.25	10	5.1	0.54
PFDA	2.7	0.88	0.034	5.3	1.7	0.067
PFUnDA	0.22	0.063	<0.000035	0.38	0.11	<0.000044
PFDoDA	0.15	0.037	<0.000035	0.25	0.060	<0.000040
PFTTrDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000034	<0.000034	<0.000034
PFTeDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000032	<0.000032	<0.000032
総 PFAS	250	220	170	750	700	580

表 2-21 樹脂塔 3 本目の吸着量

分析項目	PFAS 吸着量 mg/L-R			PFAS 吸着量 $\mu\text{mol/L-R}$		
	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm	試料 B 20~120 mm	試料 D 240~360 mm	試料 F 48~600 mm
PFOS	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000045	<0.000045	<0.000045
PFOA	0.88	0.019	<0.000035	2.1	0.046	<0.000055
PFBS	0.21	0.016	0.0059	0.72	0.052	0.020
PFPeS	0.022	0.023	0.017	0.063	0.066	0.048
PFHxS	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000057	<0.000057	<0.000057
PFHpS	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000050	<0.000050	<0.000050
PFBA	5.4	7.4	9.9	25	34	46
PFPeA	88	88	59	330	330	230
PFHxA	43	11	1.9	140	34	6.1
PFHpA	4.1	0.40	0.050	11	1.1	0.14
PFNA	0.022	<0.000035	<0.000035	0.048	<0.000049	<0.000049
PFDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000044	<0.000044	<0.000044
PFUnDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000040	<0.000040	<0.000040
PFDoDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000037	<0.000037	<0.000037
PFTTrDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000034	<0.000034	<0.000034
PFTeDA	<0.000035	<0.000035	<0.000035	<0.000032	<0.000032	<0.000032
総 PFAS	141.433	106.832	71.324	0.509	0.404	0.278

(3) 吸着可能量の検討

本実証試験では PFOA の方が PFOS に比べ早く流出し始めたことから、ここでは PFOA の吸着可能量について検討する。1 本目に比べ 2 本目の方が、樹脂塔全体での既吸着量は多い (1 本目 : 413.4 mg、2 本目 522.5 mg) が、試料 B の吸着量は少ない (1 本目 : 41.65 mg/L-R、2 本目 : 34.82 mg/L-R)。これは、PFOA が 2 本目の樹脂塔に多く流入し始めるまで (1 本目樹脂塔撤去まで) に、1 本目樹脂塔から流出した短鎖 PFAS が先に吸着していたことが原因の可能性として考えられる。一方で、図 2-13 および表 2-22 に示すように、樹脂塔 1 本目と 2 本目の各 PFAS の吸着割合が概ね一致していることから、先に吸着していた短鎖 PFAS が長鎖の PFAS に置き換わるため、その影響は少ないと考えられる。今回、2 本目の表面付近で吸着量が少なくなった主な原因として、11 月 6 日以降で通水流量が減少した際に樹脂表面から 5 cm 程度、ほぐす作業を行ったため、表面付近に偏流が生じたためと考えられる。図 2-15 に試料 B が PFOA に対して破過しているものとして、樹脂塔 1 本目と 2 本目の全ての樹脂が PFOA に対して破過するまでの処理可能水量の計算についてまとめる。

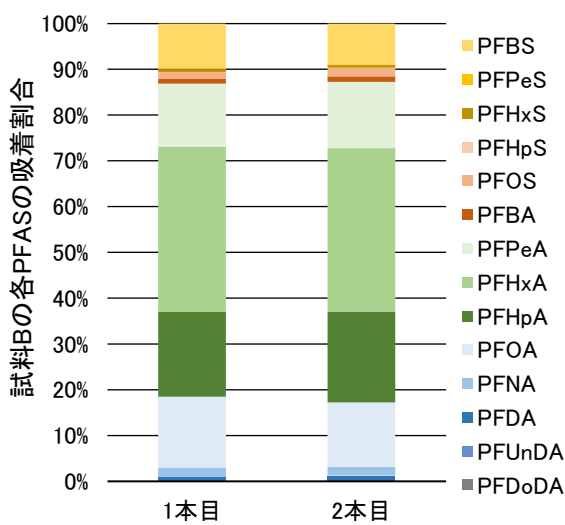
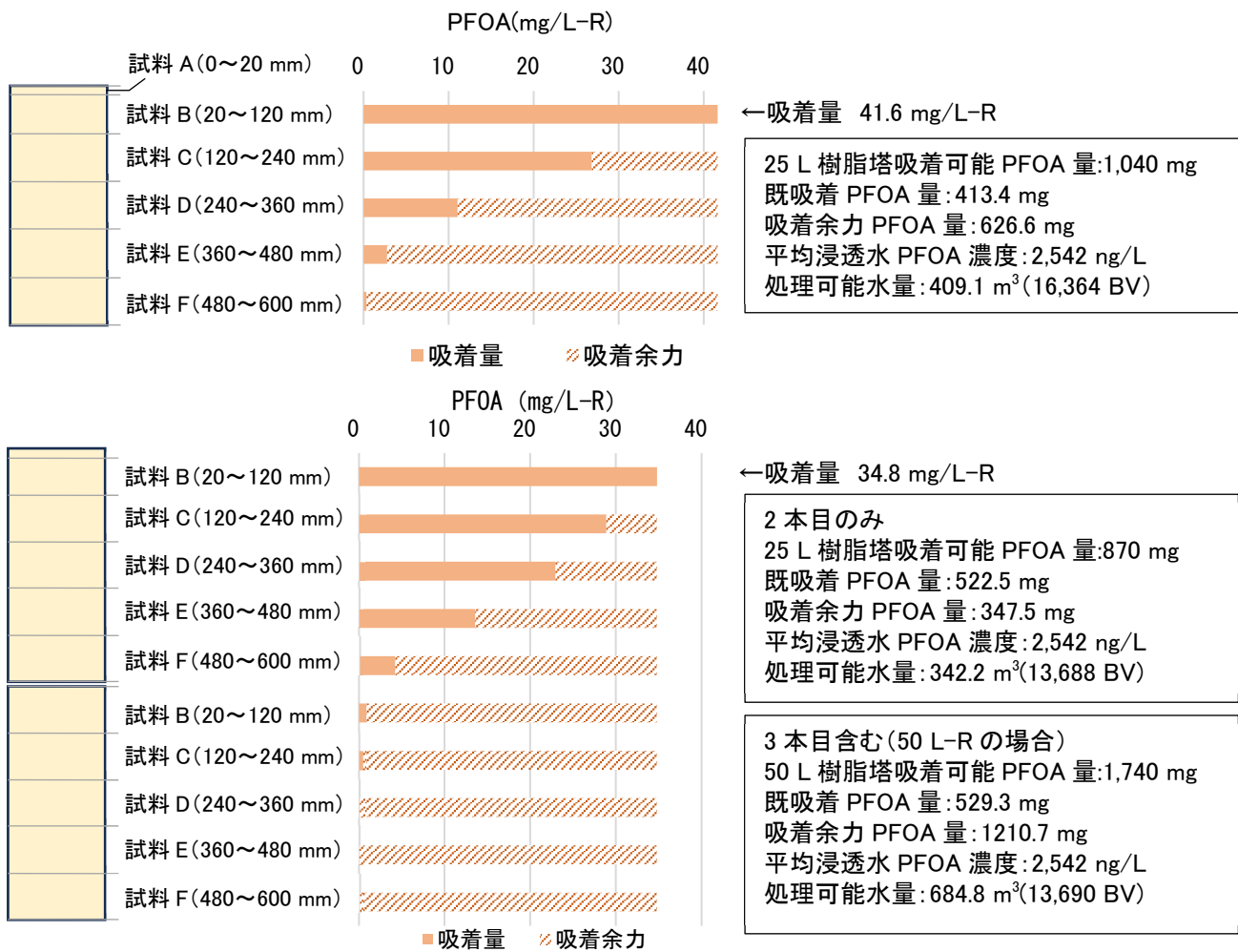


図 2-15 試料 B の各 PFAS の吸着割合

表 2-22 試料 B の各 PFAS の吸着割合

物質名	1 本目		2 本目	
	吸着量 (mg/L-R)	割合 (%)	吸着量 (mg/L-R)	割合 (%)
PFOS	4.05	1.5	4.70	1.9
PFOA	41.65	15.5	34.82	14.1
PFBS	26.34	9.8	22.11	8.9
PFPeS	0.47	0.2	0.41	0.2
PFHxS	1.67	0.6	1.38	0.6
PFHpS	0.09	0.0	0.09	0.0
PFBA	2.70	1.0	2.87	1.2
PFPeA	37.24	13.9	35.92	14.5
PFHxA	96.80	36.0	88.42	35.7
PFHpA	49.70	18.5	49.18	19.9
PFNA	5.58	2.1	4.75	1.9
PFDA	2.14	0.8	2.71	1.1
PFUnDA	0.21	0.1	0.22	0.1
PFDoDA	0.16	0.1	0.16	0.1
総 PFAS	268.77	100	247.74	100



※試料 C、E は上下の分析結果の平均値

図 2-16 樹脂塔内 PFOA 吸着量の分布から見る処理可能水量
(上：樹脂塔 1 本目 下：樹脂塔 2 本目、3 本目)

2.2.5 温度による影響評価

イオン交換樹脂のイオン交換の過程は、最初に溶液中のイオンが樹脂粒子の表面にあると考えられている液境膜を通過して拡散し、樹脂粒子表面に達して交換反応が行われる。次に、樹脂粒子の内部へ拡散して次第に交換が粒子内へ進行していくものと考えられている。この反応の進行の中で温度が低下することでイオンの拡散係数が低下し、上述の樹脂表面や内部での拡散が遅くなり、吸着速度が落ちると考えられる。一方で、弱塩基性アニオン交換樹脂のイオン交換反応は発熱反応であるため、温度上昇により吸着容量が減少する可能性がある。本試験では、水処理装置を屋外に設置しており季節による気温変化による影響を受ける可能性がある。そこで、10月10日に撤去した1本目25L樹脂塔の120mmの深さから採取した樹脂を使ってPFAS吸着能と温度の関係を確認するための試験を行った。なお、既にある程度のPFASを吸着した樹脂を使用することで、分析検体中にPFASが確実に残留して温度による差が確認できるようにした。

(1) 試験の方法

以下の手順で試験を実施した。

- ① 分取したイオン交換樹脂 0.2 g を 250 mL 容量の PP 製容器に入れる。
- ② 実証試験の現場で採取した浸透水を 100 mL 入れる。
- ③ 所定の温度 (5°C、15°C、30°C) に調整した恒温器内の振とう機で 2 時間 100 rpm で振とうする。
- ④ 上積み液を分取して PP 製容器に封入し、分析会社へ送って分析を行う。

※分析項目は PFOS・PFOA に加え、高濃度で含まれていた PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA の 6 項目

(2) 試験の結果と考察

温度と PFAS 吸着能の関係評価のための試験結果を図 2-17 および巻末資料 8 に示す。カルボン酸基を持つ 5 物質では 5°C と 15°C の試験系では大きな差は認められず、30°C の試験系で差が認められた。現地試験において破過が確認されていた PFBA や PFPeA、PFHxA では、原水よりも濃度が高くなっている。一方で、破過していない PFOA や PFHpA は原水より濃度が低下し、30°C で特に低い濃度なり、これに反比例するように既に長鎖 PFAS に追い出される傾向が確認されていた PFBA と PFPeA は 30°C で放出量が増加する傾向が認められた。一般的に弱酸は水温上昇でイオン化度が上がるため、PFOA 等は吸着量が増加したと考えられる。

一方で PFOS は破過していないため浸透水よりも濃度は低く

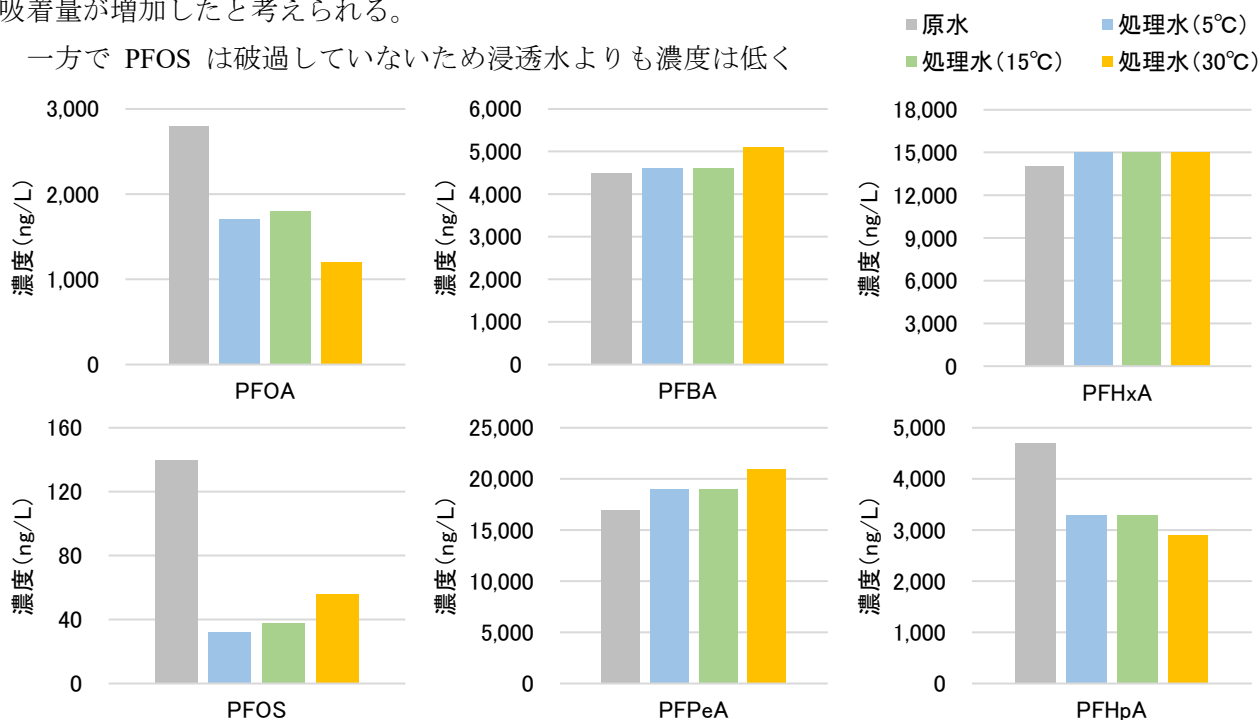


図 2-17 温度と PFAS 吸着量

なっているが、他の物質とは異なり温度が低い方が吸着量は多くなる傾向が認められた。これは PFOS のスルホン酸基の方が PFOA 等のカルボン酸基に比べ、極性が高く、疎水性相互作用による吸着効果が大きいいため、温度上昇に伴い水分子の運動エネルギーが増加し、疎水性相互作用による吸着が弱くなるためと考えられる。

2.2.6 有機物による影響評価

(1) 有機物の吸着試験による PFAS 吸着能への影響評価

表 2-3 に示す通り浸透水中には溶存有機化合物が 19 mg/L 程度含まれており、その成分のうちフミン質 (約 8.2 mg/L) の割合が最も多い。これらの物質の本樹脂への吸着性と PFAS 吸着への影響を評価するため、溶存有機化合物の吸着量を確認するためのカラム試験に加え、有機物の吸着量の経時変化を確認するためのカラム通水試験と現地試験の 10 月 8 日以降の浸透水・処理水の TOC の測定を行った。また、浸透水は褐色を呈しており、処理水では無色となっていたことから、TOC の測定に加え色度の測定も行った。室内試験の手順を以下に示す。

〈浸透水中の溶存有機化合物の本樹脂への吸着性を確認するための室内試験の手順〉

- ① 新品の本樹脂を PVC 製カラムに 40 mL 充填する。
- ② 浸透水を $SV=20 \text{ h}^{-1}$ の速度で通液する。
- ③ 開始直後の 80 mL を破棄後、1 L 通液して LC-OCD 分析を行った。

〈有機物吸着量の経時変化を確認するための室内試験の手順〉

- ① 新品の本樹脂を PP 製カラムに 10 mL 充填する。
- ② 現地で採水した浸透水を SV=20 h⁻¹ の速度で 14 L 通液する。
- ③ 1 L 通液ごとに TOC と色度の測定を行い、13 L 通液時点で PFOA 濃度を測定する。(巻末資料 9)

表 2-23 に示す LC-OCD 分析の結果を見ると、溶存有機化合物が吸着して除去されていることがわかる。特にフミン質成分では除去率が 90 %以上と高い割合であった。

表 2-23 LC-OCD 分析結果

分析項目	分子量	単位	原水	処理水
溶存有機化合物、DOC	-	ppb-c	19,306	6,460
生体高分子(糖、タンパク質、核酸など)、 BIO polymers	>>20,000	ppb-c	39	182
フミン質(フミン酸、フルボ酸)	~1000	ppb-c	8,248	681
フミン質崩壊物質	300-500	ppb-c	3,342	929
低分子有機物	<350	ppb-c	6,239	4,032
低分子有機酸	<350	ppb-c	453	636

BV と TOC、色度および総 PFAS の除去率の関係を図 2-18 に示す。なお、総 PFAS の除去率は現地試験開始から 1 本目樹脂塔を撤去前の 10 月 8 日までの 1 本目樹脂塔後段で採水した処理水の結果である。

TOC と色度のいずれも通液開始から除去率が低下している。室内試験で 1,400 BV 通液した結果と現地試験の 10 月 8 日に各樹脂塔後段で採取した処理水の結果を比較すると概ね同様の結果となったことから、室内試験は中断し、現地試験の浸透水に対して継続して TOC と色度の測定を行うこととした。TOC は 2,000 BV 前後で除去率の勾配が小さくなっているが、色度は継続して低下傾向を示している。総 PFAS の除去率は、TOC のような勾配の変化はなく、色度よりも勾配が大きい傾向を示している。また、PFAS 吸着量が mg オーダーであるのに対し、TOC 吸着量が g オーダーである一方で、2.2.4 で示す通り、現地試験と古田ら 2024 の PFAS 吸着量の間には大きな差が認められないことから、浸透水に含まれる TOC の成分による PFAS 吸着への影響は少ないと考えられる。

図 2-19 に示す処理水の PFOA 濃度と色度の関係を見ると、色度が 5.0 以上の時に PFOA が検出され始める傾向が認められた。この結果は、浸透水の着色の原因である有機物と PFOA が同様の挙動を示す可能性を示唆している。一方で、既報の通り TOC が PFAS 吸着量に与える影響は小さいと考えられることから、色度は PFOA の流出をモニタリングするための有効な指標となる可能性があると考えられる。

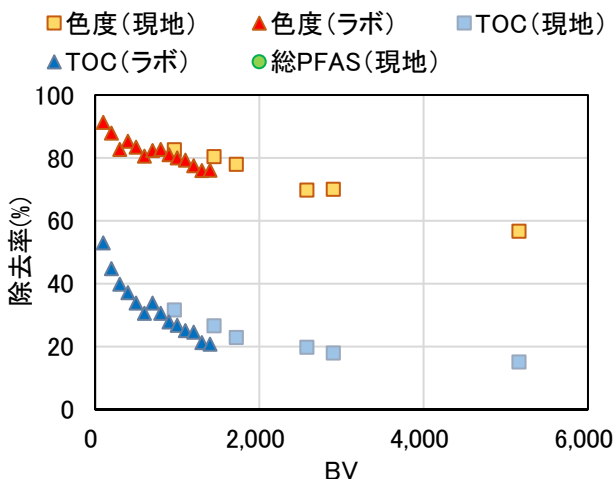


図 2-18 色度と TOC の測定結果

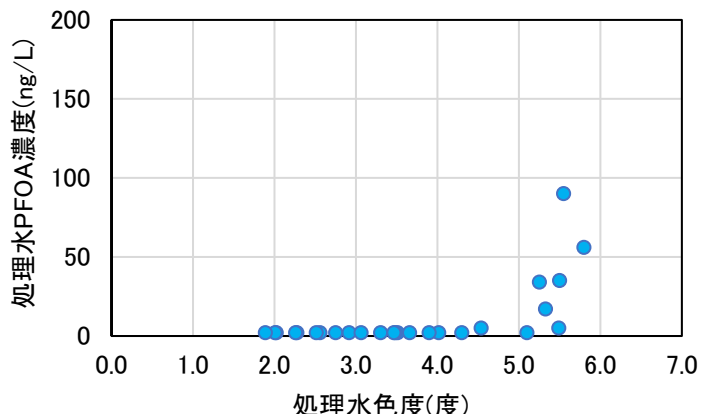


図 2-19 色度と処理水の PFOA 濃度

(2) フミン酸による PFAS 吸着の影響評価試験

浸透水中に含まれるフミン酸が PFAS 吸着能に与える影響を検討するため、フミン酸試薬を用いた室内試験を行った。試験の手順を以下に、試験結果を表 2-24 に示す。

〈試験の手順〉

- ① 新品の本樹脂をフミン酸試薬を溶解した 0.01 N-NaOH 溶液に浸漬し、吸着させる。
- ② フミン酸の炭素含有率を 55%として TOC の減少量からフミン酸の吸着量を算出する。
本試験ではフミン酸吸着量 0 g、4.5 g/L-R、17 g/L-R の 3 ケース実施する。
- ③ 吸着させた樹脂を 10 mL 容量の PP 製カラムに 10 mL 充填する。
- ④ 市水に PFOS が 40,000 ng/L、PFOA が 400,000 ng/L になるように各物質の試薬を添加する。
- ⑤ ④の水溶液の pH を浸透水と同様の 8.2 に調整する。
- ⑥ ③のカラムに⑤の溶液を SV=20 h⁻¹ の速さで 5L (500 BV) 通液する。
- ⑦ 1 L、3 L、5 L 通液した時点でそれぞれ試料を採取し、PFOS および PFOA 濃度の測定を行う。

(巻末資料 10)

表 2-24 フミン酸影響評価試験結果

		PFOS (ng/L)	PFOA (ng/L)
模擬水		39,000	410,000
未吸着	100 BV	7	3
	300 BV	<2	<2
	500 BV	<2	<2
4.5 g/L-R 吸着	100 BV	<2	<2
	300 BV	<2	<2
	500 BV	<2	<2
17 g/L-R 吸着	100 BV	<2	<2
	300 BV	<2	<2
	500 BV	<2	4

試験の結果、17 g/L-R フミン酸を事前に吸着させたケースにおいても、5L (500 BV) 通液下時点で PFOA がわずかに検出される程度であり、十分な吸着が維持されることを確認した。500 BV まで通液した時点での PFOS+PFOA の負荷量は古田ら 2024 において算出された吸着可能量と同じ 225 mg/L-R であることから、フミン酸による PFOS 等の吸着能への影響は小さいと考えられる。

2.3 まとめ

本試験において、対象地の浸透水量は夏季から冬季にかけて減少し、浸透水量が少ない場合に PFOS+PFOA 濃度が高くなる傾向が認められた。また、PFOS 等以外の PFAS を含む 21 項目の PFAS 濃度の合計は試験期間中の平均で約 46,000 ng/L と、計画当初に想定していた PFOS+PFOA 濃度 (4,000 ng/L) の 10 倍以上であった。

処理性能については、設置した処理装置からの排水では、PFOS と PFOA の合算値で 5 ng/L を維持することができた。また、1 本目の樹脂塔後段においても約 3,400 BV まで PFOS および PFOA を検出限界 (2 ng/L) 未満で維持することができた。処理水中の濃度は、炭素数の少ない PFBA から PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA の順に上昇した。また、PFBA および PFPeA は吸着率が 0 %を下回り、放出側に転じる現象が確認された。これは、吸着している PFAS がより吸着されやすい長鎖の PFAS により置換され、放出されたためと考えられる。

処理水中の PFOA 濃度が検出されるまでの PFOA 吸着量は、1 本目よりも 2 本目の方がやや少なかった。これは、1 本目撤去時点で既に PFBA や PFPeA が多く流入して吸着されており、PFOA はこれらを押し出して吸着する必要があったためと推察される。

樹脂塔の閉塞については、カルシウムスケールの析出が主因であることが判明した。塩酸を用いてスケールを除去した結果、イオン交換容量の低下は認められなかった。また、塩酸処理により PFBA は約 50%、PFPeA は約 30%が溶離し、吸着能が回復した。

塩化ナトリウムとメタノールを用いたイオン交換樹脂からの PFAS 抽出処理により 95%以上の PFAS を回収できることが確認された。さらに、抽出処理後の総交換容量が新品のイオン交換樹脂と同じ (1.7 eq/L-R) であったことから、同様の操作によってイオン交換樹脂再生の可能性が示唆された。

今回の総 PFAS 吸着量 (21 項目) は、古田ら 2024 の PFAS3 項目の室内試験結果と同程度であり、本樹脂 1 L あたりの PFOA 吸着可能量は約 35 mg/L-R であった。温度の影響については、5°C と 15°C の環境下では吸着能に大きな差は認められなかった。さらに、フミン酸による PFOS 等の吸着能への影響は小さいと考えられる。

本実証試験で得られた結果を踏まえて試験で使用した Muromac WMT-718B の適応範囲を以下に示す。

塩濃度：電気伝導度で 0~2,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内の水質

例として水道水、環境水 (河川水、地下水)、工場排水、最終処分場浸透水が挙げられる。ただし、市水を用いたラボ試験 (200 $\mu\text{S}/\text{cm}$) と実証試験 (2,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) での総 PFAS 吸着量に差が見られなかったことから、2,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上の水質においても事前にラボ試験で確認することで適応できる可能性は高い。塩水のような数%の塩が共存している水質においては、より PFAS との吸着が強い樹脂を使用する必要があると考える。

有機物：全有機炭素量で 0~19 mg/L の範囲内の水質

本実証試験での浸透水はフミン質を主とする有機物が高濃度で存在していたが、市水を用いたラボ試験と総 PFAS 吸着量に差が見られなかったこと、フミン酸を本樹脂に多量に吸着させた状態でも PFOS 等の吸着量は減少しなかったことから、本樹脂が PFOS 等に対して高い選択性を有していることを確認した。そのため、環境水や最終処分場浸透水中の有機物に対しては、大きな影響なく使用可能と考える。ただし、工場排水など、フミン酸よりも高分子かつ疎水性の高い有機物が多量に含まれる場合は事前検証が必要である。

前処理の有無

対象となる水について事前に水質分析を実施し、ランゲリア指数を算出し析出リスクについて検討する。析出リスクが高い場合は前段で酸添加での pH 調整を実施することで、幅広い水に対して使用可能と考える。

3. 実証試験の評価項目

3.1 対策技術の有効性

本技術で用いた弱塩基性アニオン交換樹脂は、PFOS・PFOAをはじめとする陰イオン性PFASに対して高い選択的吸着性能を示し、実排水条件下においても目標の処理効果が得られた。実証試験では、PFOS（平均 158 ng/L）、PFOA（平均 2,542 ng/L）を含み、総PFAS濃度が 45,892 ng/L を超える排水に対して、処理水中PFOS+PFOA濃度を環境省指針値である 50 ng/L 未満まで安定して低減することが可能であった。

また、安定型処分場浸出水に特有の有機物（フミン酸等）やカルシウム等の溶存塩類を含む水質条件においても、樹脂の総PFAS吸着量は室内試験結果とほぼ同等であり、性能低下は限定的であった。このことから、本樹脂がPFASに対して高い選択性を有し、共存物質の影響を比較的受けにくいことが確認された。

さらに、室内試験と実証試験におけるPFASの吸着量や破過特性の差が小さいことから、室内試験データを用いて現場スケールでの樹脂量や交換時期を概ね推定できる可能性が示された。これは、設計性や運用計画の策定において本技術の有効性を高める重要な知見である。

一方、安定した水処理を継続するためにはカルシウムスケールの発生による樹脂塔閉塞を抑制する必要がある。対策としては、装置流入前にカルシウムを除去する方法と沈殿しないようにpH調整を行う方法がある。本実証で対象とした水質の場合、pHを塩酸あるいは硫酸の添加で調整（pH 7.0 以下）する方法が適している。

以上より、本技術は高濃度PFASを含む排水に対して高い除去性能を示すとともに、共存物質の影響を受けにくく、室内試験をベースにした設計が可能である点から、実用性の高いPFAS除去技術として十分に有効であることが確認された。なお、PFOS等の吸着とは別に樹脂塔の閉塞等の問題が生じるような水質の場合は、前処理の実施が必要となる場合がある。

3.2 対策技術の新規性・将来性

国内でPFAS除去に使用されているイオン交換樹脂は専用開発品が主流である一方、今回採用した樹脂は汎用品であり、コスト・供給安定性・調達性の面で優れ、実装性の高いPFAS処理技術として位置づけられる。さらに、活性炭と比較して本樹脂は長鎖PFASのみならず短鎖PFASにも吸着能を示し、破過遅延効果に優れる。また、同様に高い除去性能を有するROやナノろ過などの膜分離技術がPFASを高濃度に含む濃縮廃液の継続的な保管・管理を要するのに対し、イオン交換方式では廃棄物管理の中心が固形物である使用済み樹脂となるため、液体廃棄物の漏えいリスクが小さく、現場での取扱いが比較的容易である。これらの特徴から、本技術は装置構成が簡易でエネルギー負荷が小さく、既存設備への後付け導入や段階的拡張が容易である。このため、本技術は幅広い水質条件に対して適用可能性が高く、国内PFAS対策において実用性と将来性を備えた処理技術であると評価できる。さらに将来的には、処理水質におけるPFOA濃度と色度の原因成分の関係を整理することで、色度を用いたオンライン監視や維持管理の高度化・自動監視システムへの応用が期待される。さらに、本実証試験でイオン交換樹脂の再生ができる可能性があることを確認できた。国内でPFAS除去に使用されている専用開発品の多くはPFAS吸着に特化した特殊官能基のため再生が困難であり、本樹脂を用いた技術は資源循環の観点においても有効な技術となり得る。

3.3 対策技術の経済効率性

3.3.1 処理コストに関する評価

カルシウムスケール対策として中和処理を PFOS 等処理装置前に設置する場合のランニングコストを計算する。処理コスト算出の条件を表 3-1 に、算出したコストを表 3-2 に、処理水量の違いによる中和装置とメンテナンス費について表 3-3 に示す。

日当たりの平均処理水量を 20 m³とした場合のランニングコストは、中和処理なしで 858 円/m³、中和処理を含め 1,125 円/m³となり、中和処理なしでは目標値（1,000 円以下）を達成した。

表 3-1 処理コスト算出条件

No.	項目	条件	備考
①	PFOA 濃度	2,542 ng/L	試験期間中の平均値
②	樹脂 1L の吸着可能 PFOA 量	34.8 mg/L-R	図 2-16 より
③	樹脂塔サイズ	50 L 容量	
④	樹脂塔 1 本で吸着可能な PFOA 量	1,740 mg	②×③
⑤	1 本目全破過時点での 2 本目への PFOA 流出量	529.3 mg	図 2-16 より
⑥	1 本目撤去後に 2 本目が吸着できる PFOA 量	1,210.7 mg	④-⑤
⑦	1 本目撤去後に 2 本目が処理できる浸透水量	476.3 m ³	⑥÷①÷1,000
⑧	ポンプ能力（装置送液用）	4.8 m ³ /時間（揚程 5 m）	0.15 kW
⑨	ポンプ能力（装置送液用）	9 m ³ /時間（揚程 10 m）	0.75 kW
⑩	電気使用量	0.40 kW/m ³ -浸透水	1,023 円/kW
⑪	樹脂塔本数	6 本	3 本×2 列 最大 50 m ³ /日処理可能
⑫	通水速度	SV=20 h ⁻¹	時間あたり 3 m ³ 処理
⑬	中和装置	1 台	能力：4~7 m ³ /時間 83,000 円/台月
⑭	中和装置 電気使用量	0.03 kW/m ³	消費電力 0.16 kW 時間 5m ³ 処理想定
⑮	硫酸使用量	116 mg/L-浸透水	95%硫酸 6kg 缶 5,000 円/缶
⑯	樹脂処分	年 1 回 搬出	処分 650 円/L-R 運搬：95,000 円/回 樹脂塔交換回数 5 回
⑰	樹脂処分量 日処理量 20m ³ 想定	765 L-R	年水量=20m ³ /日×365 日=7,300m ³ 年樹脂塔量：7,300m ³ ÷⑦=15.3 本 年樹脂量：15.3 本×50L-R/本=765L-R
⑱	メンテナンス	月 1 回	2 名 15,000 円/人 半日 樹脂交換、薬剤補充等

表 3-2 算出したコスト

項目	式	1m ³ 処理の単価
電気料金	0.24 kW×1023 円	255 円
樹脂購入費	4,500 円/L÷(476.3 m ³ ÷50 L)	472 円
樹脂処分費 処理量 20 m ³ 想定	(650 円×765 L-R+95,000 円)÷20m ³ ÷365 日	81 円
メンテナンス費 処理量 20 m ³ 想定	15,000 円×2 名×1 回÷20m ³ ÷30 日	50 円
小計（スケール対策なし）		858 円
中和装置 電気料金	0.03 kW×1023 円	31 円
硫酸（pH 調整用）	5,000 円÷6,000 g×116 g	97 円
中和装置 日処理量 20 m ³ 想定	83,000 円/台÷20 m ³ ÷30 日	139 円
合計（スケール対策あり）		1,125 円

表 3-3 1 日あたりの処理水量と中和装置リースおよびメンテナンス費

条件	式	1m ³ 処理あたりの単価
中和装置リース 日処理量 10 m ³	83,000 円/台÷10 m ³ ÷30 日	277 円
中和装置リース 日処理量 20 m ³	83,000 円/台÷20 m ³ ÷30 日	139 円
中和装置リース 日処理量 30 m ³	83,000 円/台÷30 m ³ ÷30 日	92 円
中和装置リース 日処理量 50 m ³	83,000 円/台÷50m ³ ÷30 日	55 円
メンテナンス 日処理量 10 m ³	15,000 円×2 名×1 回÷10 m ³ ÷30 日	100 円
メンテナンス 日処理量 20 m ³	15,000 円×2 名×1 回÷20 m ³ ÷30 日	50 円
メンテナンス 日処理量 30 m ³	15,000 円×2 名×1 回÷30 m ³ ÷30 日	34 円
メンテナンス 日処理量 50 m ³	15,000 円×2 名×1 回÷50 m ³ ÷30 日	12 円

3.4 対策技術の環境保全

3.4.1 騒音・振動の発生に関する評価

本技術で音や振動を発生する設備は、装置に水を送る水中ポンプのみである。装置運転前後での騒音および振動の測定を行った。使用した騒音計はリオン社の精密騒音計 NL-52、振動計はリオン社の振動レベル計 VM-53A であり、いずれも計量法の JIS 規格に適合した製品である。測定地点は、装置の四方で測定するとしていたが、北東側が植物が多く生えた法面であり、南東側には既設の浸透水放流槽が存在したため、測定地点を図 3-1 に示す配置に変更した。

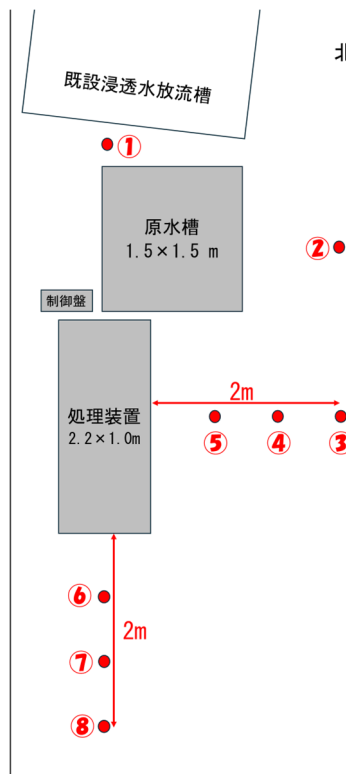


図 3-1 測定地点



写真 3-1 騒音振動測定状況

騒音の測定結果は、蝉の鳴

き声や付近で行われていた工事により運転前においても運転後に比べ高い値となっている。運転中の騒音は水中ポンプが設置されている原水タンク周辺で目標値 (50 dB) を超過しているが、原水タンクから 5 m 程度離れた⑥地点では目標値を満足する結果であった。振動は、全ての地点で目標値である 60dB を満足した。以上の結果より、装置設置場所と敷地境界の離隔が 5.0m 以上離れている場合は騒音対策は不要な技術であると評価する。なお、本試験では水中ポンプを原水タンク底につけて設置しており、これを浮かせて設置することによりより騒音の発生を抑制することが可能である。

表 3-4 振動・騒音測定結果

項目	測定日	測定地点									
		①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧		
騒音 (dB)	運転前	40.9	47.6	46.8	44.5	52.2	49.6	54.3	60.4		
	運転中	58.9	66.6	53.7	57.1	56.2	46.9	48.0	46.3		
	運転後	41.8	40.5	38.0	43.1	30.6	35.2	34.8	33.1		
振動 (dB)	X	運転前	35.7	33.8	20.9		35	38.7		36.1	
			Y	29.8	23.3	18.5		35.4	35.5		26.7
			Z	38.7	19.3	26.1		43.7	44.2		37
	X	運転中	35.8	37.1	36.5	34.3	35.5	41	38.3	40.6	
			Y	32.9	33.1	33.5	33.7	29.9	15	32.1	14.3
			Z	39.9	41.3	39.9	40.5	33.8	19.1	40.6	20
	X	運転後	13.8	15.6	18.1	16.6	20.1	17.2	15.5	18.8	
			Y	15.0	17.4	20.1	14.3	14.7	17.4	17.6	16.1
			Z	16.1	17.6	18.6	16.0	15.8	20.5	19.1	19.7

※目標値：騒音 50 dB、振動 60 dB

3.4.2 CO₂発生量に関する評価

本技術はCO₂を発生させる内燃機関は存在せず、使用する電源は水処理装置へ送る水中ポンプのみである。ここでは、消費電力量と処理水量から処理水量1m³当たりの消費電力量を導き出し、さらに九州電力が公表している2024年度のCO₂排出係数を掛けて処理水量1m³当たりのCO₂発生量を算出した。なお、消費電力量は九州電力の電気料金請求書で確認し、評価は2系統に連続して通水を行っていた9月請求分の期間である9月1日から9月20日までの期間で行った。結果、浸透水1m³処理当たりのCO₂排出量は0.87kg-CO₂/m³であり、目標とした1.0kg-CO₂/m³を満足した。なお、本試験では、浸透水量が50m³/日で設計しており、実際の浸透水量よりも消費電力量の多いポンプを使用しており、さらに2系統に水を送るためポンプを2台稼働していたことから、実処理量にあわせたポンプを選定することでよりCO₂の排出量は抑えられると考える。

表3-5にCO₂排出量の計算についてまとめる。

表 3-5 CO₂ 排出量

項目	数値
期間	9/1～9/18
電気使用量	376 kWh
処理水量*	136.1 m ³
1m ³ 処理あたりの電気使用量	2.8 kWh/m ³
CO ₂ 排出係数	0.310 kg-CO ₂ /kWh
1m ³ 処理あたりのCO ₂ 排出量	0.87 kg-CO ₂ /m ³

4. 当該技術の今後の展望

本試験は安定型処分場から発生する浸透水を対象としており、現場には排水処理設備などは存在せず、設備メンテナンスなどを行う専門家も配置されていない。これは、全国に点在する安定型処分場のほとんどが同様の状況である。そのため、新たに設置する水処理装置は可能な限り単純な構造であり、かつ不安定な水質や水量に対しても対応ができるものが望ましいと考えられる。

本技術の国内普及に向けては、安定型処分場でも運転可能な単純構成と、水量・水質変動を踏まえた標準設計指針（SV・段数・交換 BV・吸着容量等）の明確化が重要である。短鎖 PFAS の押し出し挙動を前提とした段替え・列入替えの交換アルゴリズムを設計段階で示し、計画的な交換運用とコスト最適化を図る必要がある。監視については、本試験で色度と PFOA 濃度の関係が破過兆候の指標となる可能性が見いだされた。今後は色の原因物質の同定とサイト横断の相関検証、簡易センサーと定期分析を組み合わせた二段モニタリングの標準化を進める。併せて、使用済み樹脂の回収・適正処理体制と、設置・監視・安全衛生・緊急対応を包含する導入ガイドを整備し、複数現場での長期追跡により設計・運用テンプレートを磨き込むことで、全国展開に資する実装モデルの確立を目指す。