

Maximum desorption of perfluoroalkyl substances adsorbed on granular activated carbon used in full-scale drinking water treatment plants

中沢 穎文（ノースカロライナ州立大学・博士研究員）

この度は栄誉ある論文奨励賞（廣瀬賞）を授与いただきました。選考委員の先生方をはじめ、日本水環境学会関係者の皆様に感謝申しあげます。受賞対象の研究は私のみの力では到底なせるものではなく、大勢の方々のご協力あっての賜物でした。浅見真理先生、小坂浩司先生、松井佳彦先生には実験実施から論文執筆にかけて細部にわたってご助言いただきました。関係水道事業体の方々には活性炭や水試料の採取にあたり多大なご協力をいただきました。また、本研究は厚労科研（19LA1005, JPMH22LA1007）、JSPS科研費（JP21J01537）の補助を受けて実施しました。この場を借りて心から感謝を申しあげます。

本研究の斬新な点は、PFASが活性炭からどれほど脱着するのかを定量的に評価した点です。以下、背景から順に説明します。浄水処理分野ではPFASという厄介者への対処が課題となっています。PFASは $-CF_3$ か $-CF_2-$ を持つ化学物質の総称であり、その利便性ゆえ様々な工業製品に使用され世界中の環境を汚染しています。PFASは健康リスクが指摘されるとともに水道水源から検出されるため、水道事業ではPFAS対策が求められています。対策の一つとして粒状活性炭による吸着処理が有望視され、先行研究が行われてきましたが、見過ごされてきた問題がありました。それは処理水のPFAS濃度が原水よりも高くなる、つまり、活性炭中のPFASが競合物質により置換され脱着して放出される現象です。これはPFASの吸着が可逆的であり弱いことを示唆しています。このことから、表流水を水源とする浄水場などで流入水が降雨や取水量変化により薄まった場合に、活性炭に吸着していたPFASが簡単に脱着する可能性が考えられます。ところが、脱着対策をしようにも、PFASがどれほど脱着するか、脱着性がPFASの種類によって違うか、という基本的な情報もない状況でした。このような経緯から、我々は本研究の目的を次のように定めました。それは、PFASが活性炭から脱着する量と割合を定量的に評価することです。ポイントは二つあり、PFASの物性の影響を知るために様々な鎖長のカルボン酸とスルホン酸のPFASをターゲットにしたこと、そして、浄水場で高濃度のPFASと溶存有機物がリアルな状態で吸着した活性炭が思いがけずいただけたため、これを実験に使い脱着を評価したことです。実験の方針は二つあり、活性炭層内のPFAS量の分布を知るために有機溶媒を使って活性炭からPFASを抽出する実験、そして、PFASがPFAS-freeの水に脱着可能な量を知るためにPFASを吸着した活性炭を水と長時間接触させる脱着試験を行いました。

溶媒抽出の方法と結果は次のとおりです。活性炭を細かく碎いてから、溶媒と超音波を使ってPFASを抽出しました。抽出量が最大化する条件が知りたかったため、溶媒の種類と超音波時間を振りました。抽出量を最大化する条件

は、メタノールを用いて超音波時間を60分とすればよいことが分かり、この時の抽出量は高速溶媒抽出法によるバリデーションと同程度だったため、抽出条件は妥当と判断しました。こうして定めた抽出方法を使って、浄水場で吸着が進んだ活性炭池の浅部と中央部のPFAS量を比べました。その結果、興味深いことに、PFASの疎水性が弱いものほど深いところに多く、疎水性が強いものほど浅いところに多いということが分かりました。活性炭池では水が上から流入して下へ流出していくため、当然、浅部から吸着容量に達し、深部は吸着量がより少なくなると考えられます。この状態は、PFOAなどの比較的の鎖長が長いPFASが当てはまりました。ところが、疎水性が弱い短鎖PFASは、吸着が活性炭池の深さ全体に及ぶのが早く、しかも脱着が浅部から進行することで、クロマト効果が明確にあらわれたと考えられます。脱着試験の方法と結果は次のとおりです。この実験の狙いは脱着等温線を使ってPFAS-free水への脱着量を定量評価することです。方法は、活性炭をPFAS-freeの水に入れて4ヶ月振とうさせるというシンプルなものです。脱着等温線の考え方方は次のとおりです。PFASは活性炭からゆっくり脱着していざれ平衡に達し、水相濃度が一定になります。この時、活性炭濃度が高いほど脱着するPFASの濃度も高くなると考えられます。平衡時の物質収支式を立てると、左辺を脱着量とすれば、右辺は脱着可能量から活性炭中に残存する量（平衡濃度に比例）を減ずる形であらわれます。したがって、脱着可能量を知るには、PFASの脱着量と平衡濃度の散布図の切片を求めればよいということです。実験に用いた活性炭から脱着したPFASはカルボン酸類が6種（C4～C9）と、スルホン酸類が2種（C4とC6）でした。脱着可能量の大きさはPFOAが最大であり、ほかカルボン酸類が比較的大きく出ました。脱着可能量を活性炭のPFAS負荷量で除すことで脱着率を算出すると、PFASの疎水性が強いほど脱着率が小さい、つまり脱着しにくい傾向があらわれました。ところが、意外にも、疎水性が最も弱い（親水性）PFBAは脱着率がPFOAと同等に低いという結果が得られました。脱着試験の開始前の時点では、活性炭中の吸着量はPFOAについては余裕がある状態だったのに対して、PFBAは脱着がすでに大分進んでいる状態でした。この状態で脱着試験を行った結果、PFOAは疎水性が強いため脱離しにくかった一方で、出がらし状態のPFBAは細孔閉塞により脱着不可能な状態の割合が多かったと考えされました。以上、親水性または低疎水性のPFASは簡単に脱着するため、除去を高効率化するためには吸着の可逆性を低減する措置が重要になると考えられます。

改めて、論文奨励賞をいただき、本当にありがとうございました。受賞を励みとして今後も研究を頑張っていきたいと思います。