

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

メタウォーター株式会社

1. はじめに

有機フッ素化合物 (PFAS) に関して、国内での水道水源の PFAS 処理技術として評価事例¹⁾が多いのは、粒状活性炭 (GAC) である。一方、同じく吸着プロセスであるイオン交換樹脂 (IER) は、GAC に比べて空塔接触時間 (EBCT) が短いため必要な吸着材の容量を少なくでき、また吸着容量が大きく交換周期が長いいため、廃棄物量を削減できる。逆洗が不要なため、逆洗や排水処理の設備が不要でありメンテナンスが容易である等の長所がある。しかしながら、IER は海外で導入が進んでいるものの、国内での適用事例は少なく、評価方法も確立されていない。

そこで本試験ではパイロット実験により IER の PFAS 除去性評価を行うと同時に、GAC の破過寿命予測に用いられる RSSCT (Rapid Small Scale Column Test) の適用性を評価し、IER の性能評価や寿命予測手法の確立を目的とした。

2. 実験方法

(1) 実験原水

実験原水は、三井水源地 No. 8 取水井 (休止中) の地下水 (8 号井) と三井水源地の原水 (集合水) の 2 種類を用いた。それぞれの PFAS 濃度と採水時期および RSSCT とパイロット実験での使用水源の一覧を表 2-1 に示す。

表 2-1 各水源の PFAS 濃度 [ng/L] と採水時期および各実験での使用水源の一覧

水源	PFOA	PFNA	PFHxS	PFOS	採水時期	RSSCT	パイロット
8 号井	43	56	142	315	2024 年 2 月	○	—
集合水	8~22	6~22	17~65	33~118	2024 年 7 月~	○	○

(2) 吸着材

RSSCT およびパイロット実験で使用した実験原水の水源と吸着材の一覧を表 2-2 に示す。

表 2-2 各実験で使用した水源と吸着材の一覧

実験名	水源	使用吸着剤
RSSCT その 1	8 号井	GAC1、IER1、IER2
RSSCT その 2	集合水	GAC1、IER1、IER3
パイロット実験	集合水	GAC1、IER1、IER2、IER3

(3) RSSCT (迅速小規模カラム試験)

RSSCT は米国の AWWA 試験法 (ASTMD6586)²⁾ で規格化されており、吸着材を粉碎し小粒径化することで、カラム試験を迅速化かつ小規模化し、吸着材の破過寿命を評価する試験である。RSSCT に供するカラムの設計にあたっては、粒子拡散係数が粒子サイズに依存せず、微量有機物の予測に適した CD 式 (Constant diffusivity) を用いた。実験装置のイメージを図 2-1 に示す。また補正係数のイメージを図 2-2 に示す。

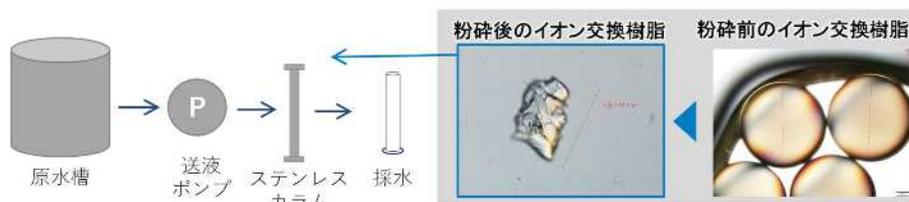


図 2-1 RSSCT 実験装置イメージ

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

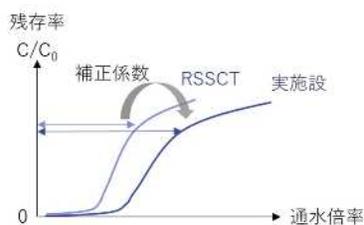


図 2-2 RSSCT とパイロットでの破過曲線のイメージ図

(4) パイロット実験

水道設計指針や吸着材メーカーの推奨値を参考に実設備を想定した実験条件を設定し、吸着材の充填高さは1.5~2mとした。パイロット実験装置のフローを図2-3に示す。なおGAC1の系列のみ逆洗を実施できるものとした。

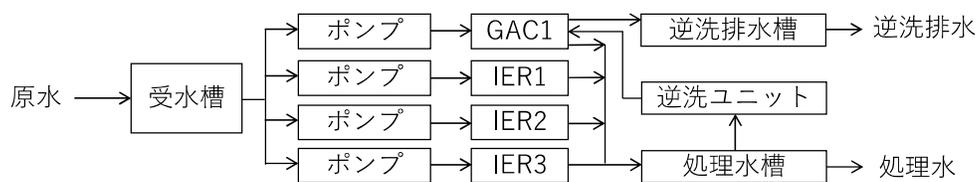


図 2-3 パイロット実験装置フロー

(5) 分析

液体クロマトグラフ質量分析計 (Waters 製 Xevo TQ-S micro タンデム四重極質量分析計) による定量分析を行い、直鎖と分岐鎖の合計値で評価し、定量下限は1ng/Lとした。

3. 実験結果 (RSSCT)

3.1 RSSCT その1 (8号井)

縦軸を処理水中のPFAS濃度、横軸をRSSCTでの通水倍率で表したときの各PFASの破過曲線を図3-1に示す。

破過までの通水倍率は、PFOA、PFNAの場合 IER1>GAC1>IER2、PFHxSの場合 IER1>IER2>GAC1、PFOSの場合 IER1=IER2>GAC1であった。IER2はPFOSについてはほぼ検出されなかったがPFOA、PFNAにおいては粒状活性炭より早く破過した。

3.2 RSSCT その2 (集合水)

実験結果を図3-2に示す。今回測定した4項目のPFASにおいて、IER1とIER3は600,000BV通水まで検出されなかった。GAC1は約130,000BV通水時にPFOAは2ng/L、PFNAは1ng/L、PFHxSは5ng/L、PFOSは2ng/Lが検出された。破過までの通水倍率はIER1=IER3>GAC1であった。

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

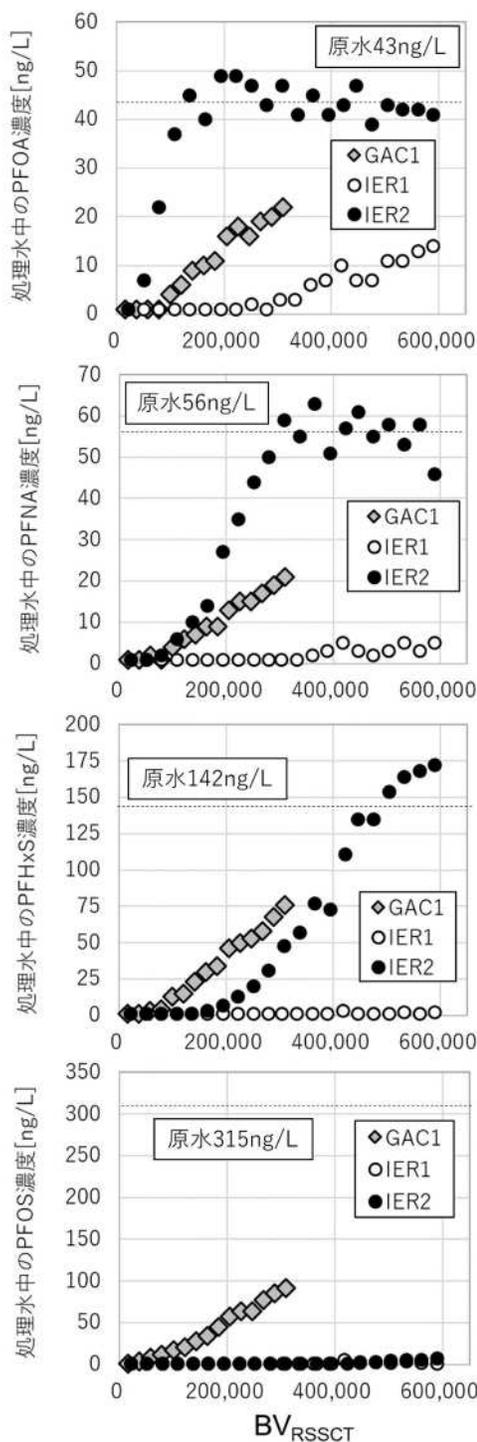


図 3-1 RSSCT 結果 (8号井)

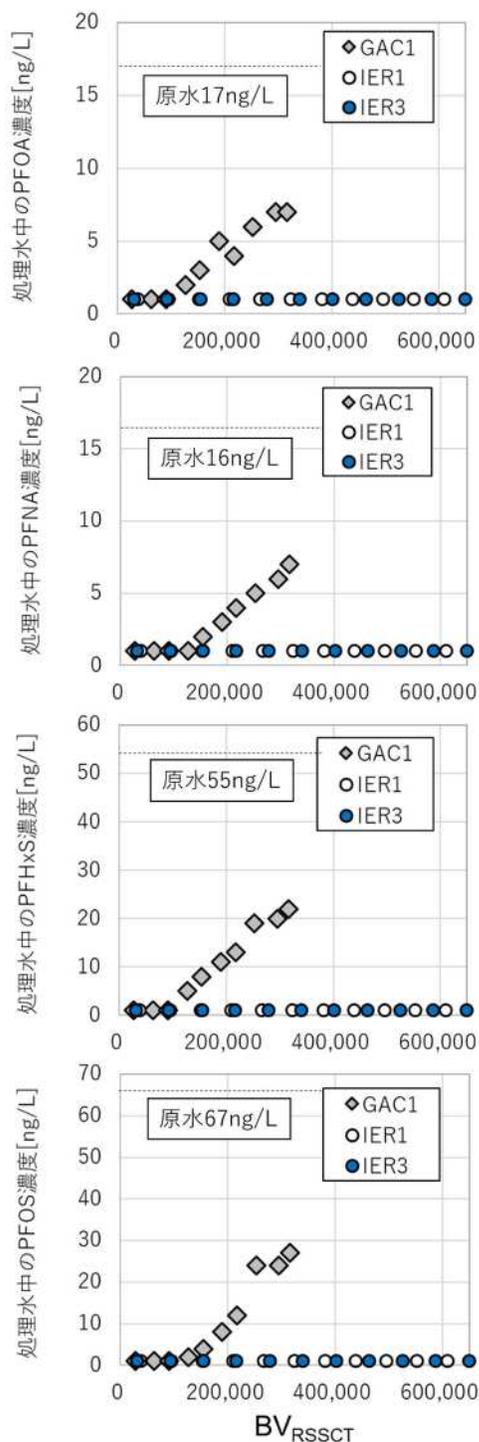


図 3-2 RSSCT 結果 (集合水)

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

3.3 RSSCT 結果の比較

IER1 と GAC1 について、各水源における RSSCT の結果を PFOS と PFOA の合算値で整理した図を図 3-3 に示す。なお水質管理目標設定項目における目標値 50ng/L の 20%である 10ng/L を破線で示した。

PFOS と PFOA の合算値 10ng/L 到達までの通水倍率は、GAC1 の場合 8 号井で約 60,000BV、集合水で約 170,000BV に対し、IER1 は 8 号井で約 400,000BV、集合水では 600,000BV 時点でも 10ng/L を超過しない結果であった。IER1 は GAC1 に比べて、8 号井の場合約 6.6 倍、集合水の場合約 3.5 倍以上（IER は 600,000BV でも破過しなかったため未確定）となる。

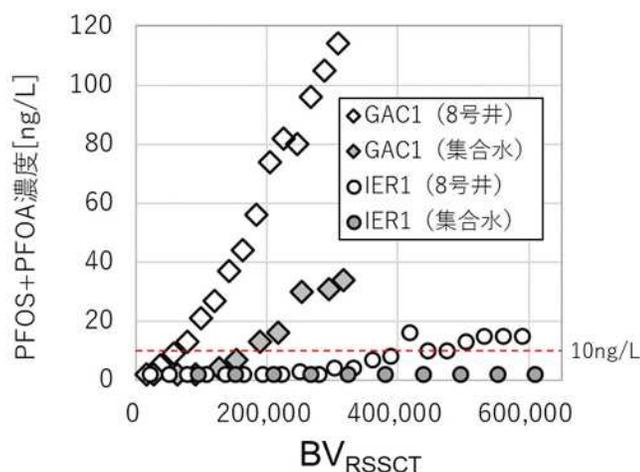


図 3-3 8 号井と集合水の RSSCT の比較

4. 実験結果 (パイロット)

4.1 処理水の PFAS 分析結果

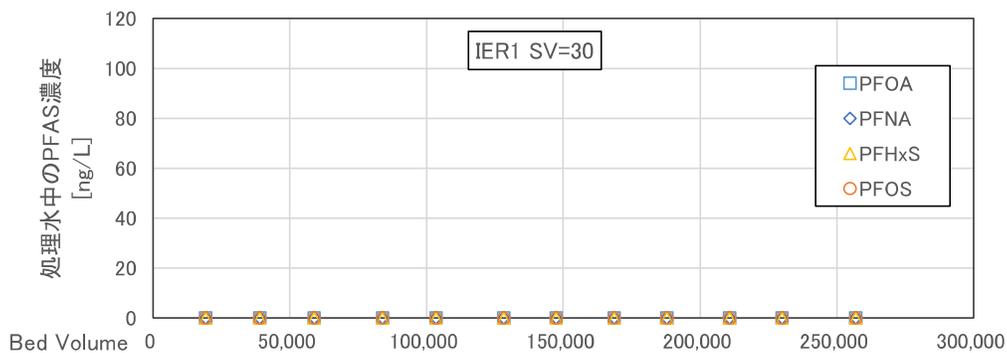
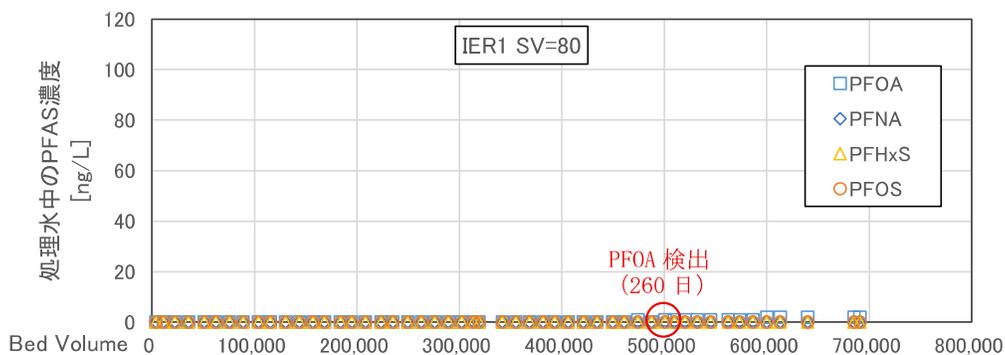
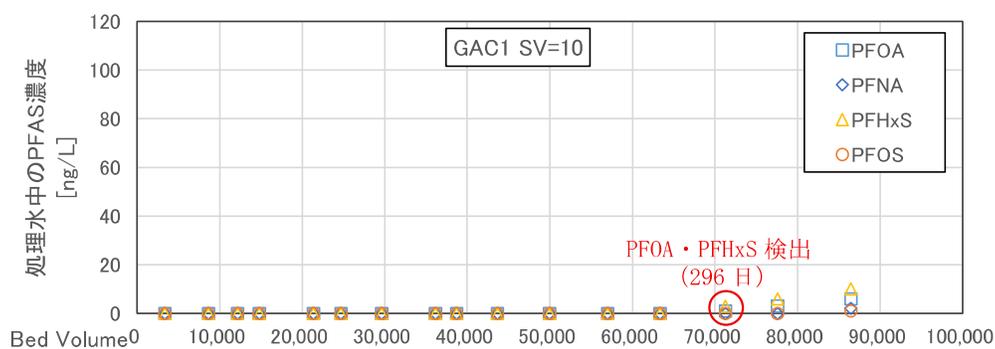
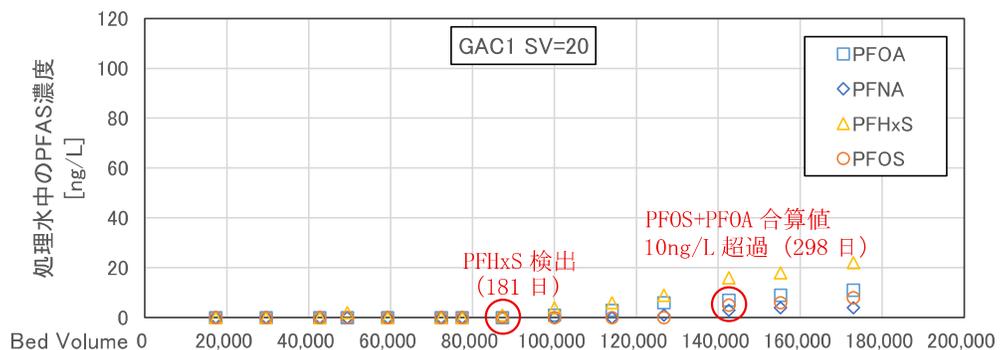
パイロット装置には複数のサンプリングノズルを設けており（GAC は SV=20、10、IER は SV=80、30、20）、横軸を通水倍率で整理した処理水の PFAS 分析結果を図 4-1 に示す。

IER1、IER3 の SV=30、20 の処理水中の PFAS（PFOA、PFNA、PFHxS、PFOS）は通水期間（7/14 時点、GAC1：364 日、IER1～3：360 日、なお左記の通水日数には設備メンテナンス等での停止時間は含まない）において検出下限値以下であった。SV=80 において IER1 は約 500,000BV（260 日）、IER3 は約 690,000BV（360 日）で PFOA が 1ng/L 検出された。

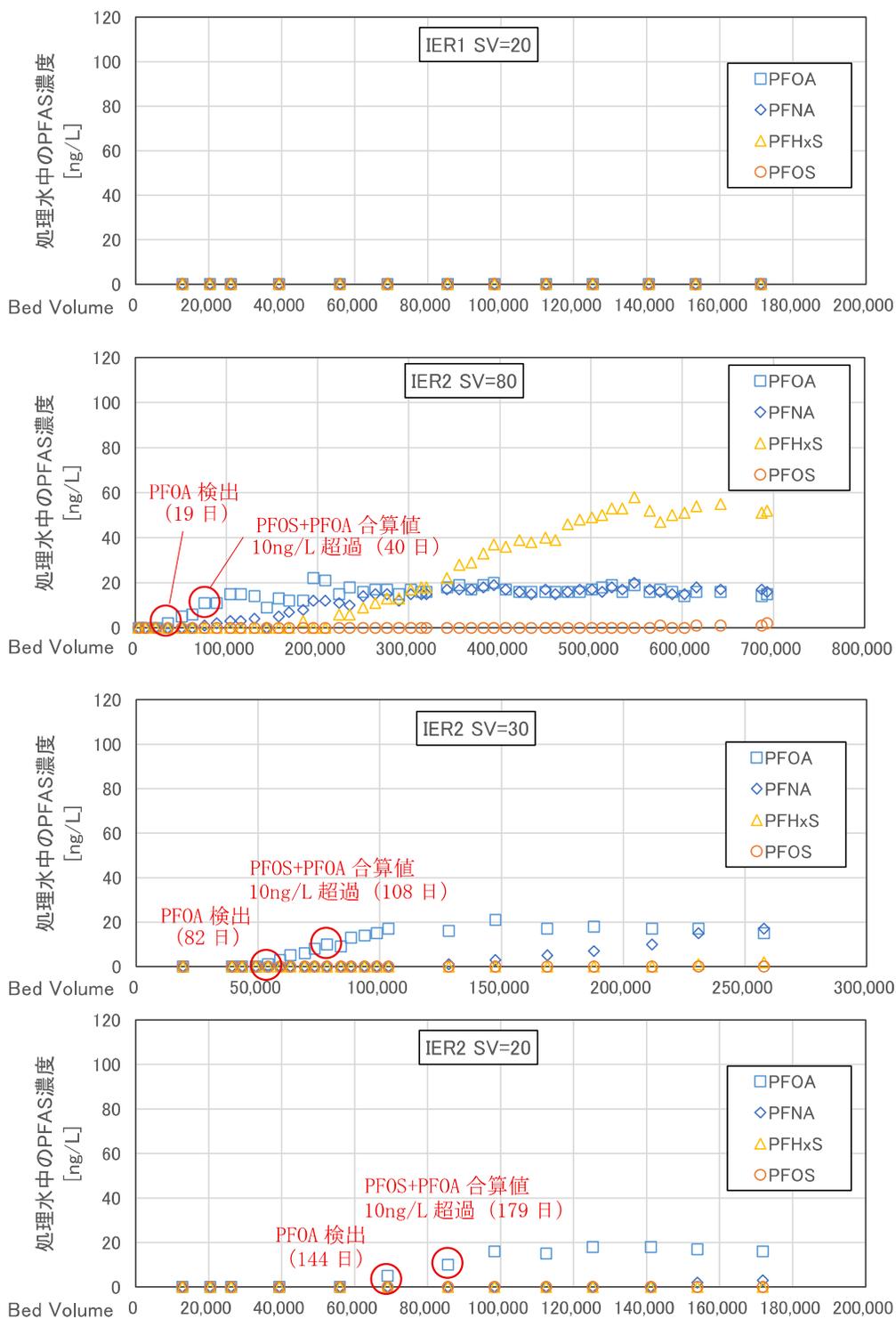
GAC1 は SV=20 において約 87,000BV（181 日）で PFHxS が 1ng/L が検出され、約 143,000BV（298 日）で PFOS と PFOA の合算値が 10ng/L を超過した。SV=10 からは約 71,000BV（296 日）で PFOA と PFHxS がそれぞれ 1ng/L、3ng/L 検出された。

IER2 は SV=80 において約 36,000BV（19 日）で PFOA が 2ng/L、SV=30 では約 59,000BV（82 日）で PFOA が 3ng/L、SV=20 からは約 69,000BV（144 日）で PFOA が 5ng/L 検出され、PFOS と PFOA の合算値が 10ng/L を超過した通水倍率は、SV=80 では約 76,000BV（40 日）、SV=30 では約 78,000BV（108 日）、SV=20 では約 86,000BV（179 日）であった。

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価



粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価



粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

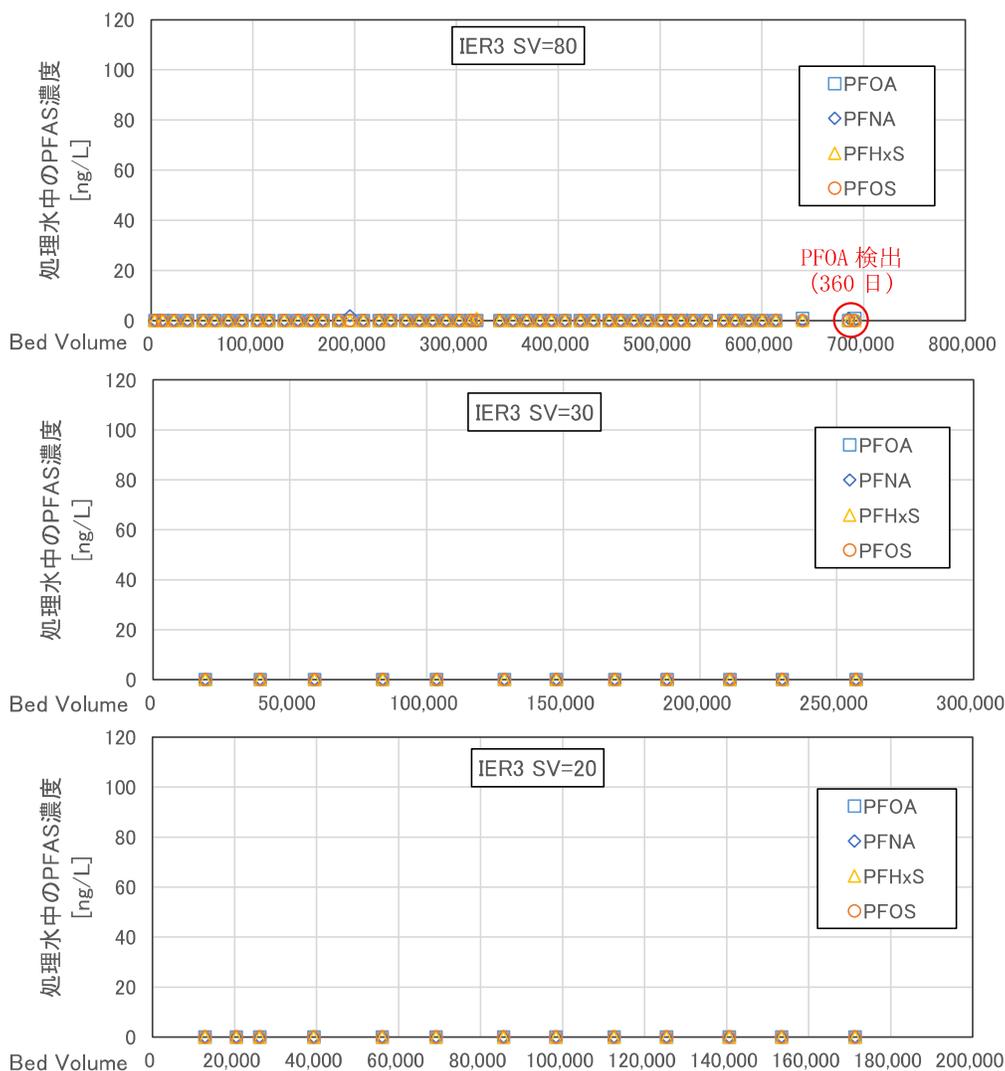


図 4-1 吸着材のサンプリングノズル毎の処理水中のPFAS濃度の推移

4. 2 イオン交換樹脂の通水初期の塩化物イオン濃度と pH

PFAS 処理開始直後の塩化物イオンおよび pH の測定結果を図 4-2、4-3 に示す。使用した IER は陰イオン交換樹脂であり、交換基である塩化物イオンが PFAS との交換で排出される。

原水の塩化物イオンは 6.2~6.7mg/L であり、IER 処理水の塩化物イオンは通水直後が約 50mg/L と最も高い結果であったが、水質基準の 200mg/L 以下であった。その後徐々に減少し、2,750BV で原水と同程度の塩化物イオン濃度となった。

原水の pH は 6.2~6.3 であり、IER 処理水の pH は、IER が通水直後 2.75 と最も低く、pH が 5.8 に到達するまでの通水倍率は、IER1 は 160BV、IER2 は 440BV、IER3 は 150BV であった。

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS 除去性能評価

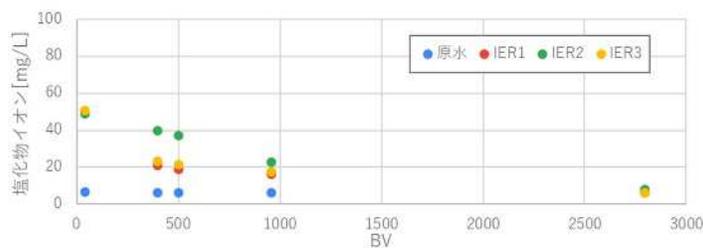


図 4-2 通水初期の塩化物イオン濃度

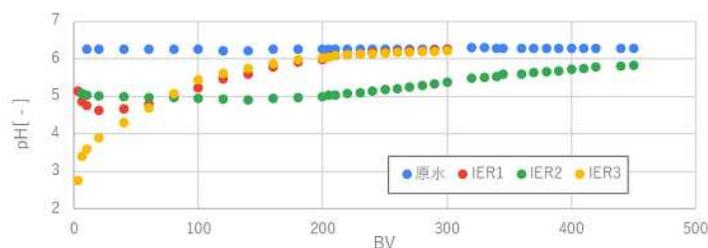


図 4-3 通水初期の pH

4. 3 イオン交換樹脂の通水初期の水質

イオン交換樹脂の通水初期の水質として、各 IER 処理水の pH が 5.8 以上で安定した時点 (IER1 は BV=160、IER2 は BV=440、IER3 は BV=150) に実施した省令十五号別表 1 (水道施設の技術的基準を定める省令) の 40 項目の分析結果を表 4-1 に示す。

いずれの項目も基準値内であることから、いずれのイオン交換樹脂を用いた場合でも水質に問題ないことを確認した。また銅及びその化合物、バリウム及びその化合物は僅かに検出されているが、原水由来であることを確認した。

表 4-1 省令十五号別表 1 (水道施設の技術的基準を定める省令) の 40 項目測定結果

検査項目	単位	基準値	IER1	IER2	IER3
カドミウム及びその化合物	mg/L	0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003
水銀及びその化合物	mg/L	0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005
セレン及びその化合物	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
鉛及びその化合物	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ヒ素及びその化合物	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
六価クロム化合物	mg/L	0.002	<0.002	<0.002	<0.002
亜硝酸態窒素	mg/L	0.004	<0.004	<0.004	<0.004
シアン化物イオン及び塩化シアン	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	mg/L	1.0	<0.02	<0.02	<0.02
ホウ素及びその化合物	mg/L	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
四塩化炭素	mg/L	0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
1,4-ジオキサン	mg/L	0.005	<0.005	<0.005	<0.005

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

検査項目	単位	基準値	IER1	IER2	IER3
シス-1,2-ジクロロエチレン及び トランス-1,2-ジクロロエチレン	mg/L	0.004	<0.001	<0.001	<0.001
ジクロロメタン	mg/L	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
テトラクロロエチレン	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
トリクロロエチレン	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
ベンゼン	mg/L	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
塩素酸	mg/L	0.4	<0.05	<0.05	<0.05
臭素酸	mg/L	0.005	<0.001	<0.001	<0.001
亜鉛及びその化合物	mg/L	0.1	<0.01	<0.01	<0.01
鉄及びその化合物	mg/L	0.03	<0.03	<0.03	<0.03
銅及びその化合物	mg/L	0.1	0.01	0.03	0.01
マンガン及びその化合物	mg/L	0.005	<0.001	<0.001	<0.001
陰イオン界面活性剤	mg/L	0.02	<0.02	<0.02	<0.02
非イオン界面活性剤	mg/L	0.005	<0.002	<0.002	<0.002
フェノール類	mg/L	0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
有機物（全有機炭素(TOC)の量）	mg/L	0.3	<0.2	<0.2	<0.2
味	—	異常でないこと	異常なし	異常なし	異常なし
臭気	—	異常でないこと	異常なし	異常なし	異常なし
色度	度	0.5	<0.5	<0.5	<0.5
アンチモン及びその化合物	mg/L	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
ウラン及びその化合物	mg/L	0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
ニッケル及びその化合物	mg/L	0.002	<0.001	<0.001	<0.001
1,2-ジクロロエタン	mg/L	0.0004	<0.0002	<0.0002	<0.0002
亜塩素酸	mg/L	0.6	<0.05	<0.05	<0.05
二酸化塩素	mg/L	0.6	<0.05	<0.05	<0.05
銀及びその化合物	mg/L	0.01	<0.001	<0.001	<0.001
バリウム及びその化合物	mg/L	0.07	0.007	0.008	0.008
モリブデン及びその化合物	mg/L	0.007	<0.007	<0.007	<0.007
アクリルアミド	mg/L	0.00005	<0.00005	<0.00005	<0.00005

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

4. 3 粒状活性炭の逆洗排水水質分析結果

逆洗排水の分析結果を表4-2に示す。

今回測定した逆洗排水中の4項目のPFAS濃度は、通水期間の増加に伴い、増加傾向にあった。

表4-2 逆洗排水分析結果

採水日	原水				逆洗排水 (GAC1)			
	PFOA	PFNA	PFHxS	PFOS	PFOA	PFNA	PFHxS	PFOS
	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
2024/7/10	13	14	46	55	3	2	7	3
2024/7/29	15	13	49	51	3	2	9	5
2024/9/2	17	15	54	75	4	4	12	10
2024/10/1	13	16	42	49	5	5	12	12
2024/10/31	18	15	48	61	7	5	19	14
2024/12/3	17	15	46	62	9	8	21	24
2025/1/7	14	14	38	59	10	8	22	23
2025/2/3	20	20	58	96	11	9	27	34
2025/3/5	17	16	47	73	10	10	28	32
2025/4/1	18	18	53	72	12	11	30	31
2025/05/7	16	17	50	83	11	9	35	37
2025/06/3	8	6	17	34	13	11	35	45
2025/07/1	15	16	42	63	14	14	37	38

5. まとめ

①RSSCT その1 (8号井)

- ・ 破過までの通水倍率は、PFOA、PFNAの場合 IER1>GAC1>IER2、PFHxSの場合 IER1>IER2>GAC1、PFOSの場合 IER1=IER2>GAC1であった。
- ・ IER2はPFOSについてはほぼ検出されなかったがPFOA、PFNAにおいては粒状活性炭より早く破過した。

②RSSCT その2 (集合水)

- ・ 今回測定した4項目のPFASにおいて、IER1とIER3は600,000BV通水まで検出されなかった。GAC1は約130,000BV通水時にPFHxSは5ng/L、PFOSは2ng/L、PFOAは2ng/L、PFNAは1ng/Lが検出された。破過までの通水倍率はIER1=IER3>GAC1であった。
- ・ 8号井と集合水の結果の比較において、PFOSとPFOAの合算値10ng/L到達までの通水倍率は、GAC1の場合、8号井で約60,000BV、集合水で約170,000BVに対し、IER1は8号井で約400,000BV、集合水では600,000BVまでの範囲において10ng/Lを超過しない結果であった。

粒状活性炭およびイオン交換樹脂のPFAS除去性能評価

- ・ PFOS と PFOA の合算値 10ng/L 到達までの通水倍率で比較すると、IER1 は GAC1 に比べて、8号井の場合約 6.6 倍、集合水の場合約 3.5 倍以上（IER は 600,000BV でも破過しなかったため未確定）となる。
- ③パイロット（集合水）
- ・ IER1、IER3 の SV=30、20 の処理水中の PFAS（PFOA、PFNA、PFHxS、PFOS）は通水期間（7/14 時点、GAC1：364 日、IER1～3：360 日）において検出下限値以下であった。SV=80 において IER1 は約 500,000BV（260 日）、IER3 は約 690,000BV（360 日）で PFOA が検出された。
 - ・ GAC1 は SV=20 において 87,000BV（181 日）で PFHxS、SV=10 からは約 71,000BV（296 日）で PFOA と PFHxS が検出された。SV=20 では約 143,000BV（298 日）で PFOS と PFOA の合算値が 10ng/L を超過した。
 - ・ IER2 は SV=80 において約 36,000BV（19 日）、SV=30 では約 59,000BV（82 日）、SV=20 からは約 69,000BV（144 日）で PFOA が検出された。PFOS と PFOA の合算値が 10ng/L を超過した通水倍率は、SV=80 では約 76,000BV（40 日）、SV=30 では約 78,000BV（108 日）、SV=20 では約 86,000BV（179 日）であった。
 - ・ IER 処理水の塩化物イオンは通水直後が約 50mg/L と最も高い結果であったが、水質基準の 200mg/L 以下であった。その後徐々に減少し、2,750BV で原水と同程度の塩化物イオン濃度となった。
 - ・ IER 処理水の pH が 5.8 に到達するまでの通水倍率は、IER1 は 160BV、IER2 は 440BV、IER3 は 150BV であった。
 - ・ IER 処理水の pH が 5.8 以上で安定した際の省令十五号別表 1（水道施設の技術的基準を定める省令）の 40 項目において、いずれの項目も基準値内であり、水質に問題ないことを確認した。
 - ・ 今回測定した逆洗排水中の 4 項目の PFAS 濃度は、通水期間の増加に伴い、増加傾向にあった。

今後パイロット実験を継続して実施し、今回 RSSCT で得られた破過曲線との比較から補正係数を検証する予定である。

6. 参考文献

- 1) 福原次朗ら，RSSCT 法を用いた市販粒状活性炭の PFOS 等吸着性能評価，令和 3 年度全国会議（水道研究発表会），p. 220-221，2022.
- 2) ASTM International, ASTM D6586-03(2014) Standard Practice for the Prediction of Contaminant Adsorption On GAC In Aqueous Systems Using Rapid Small-Scale Column Tests, 2014.

以上