

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公 募 区 分 : 環境問題対応型研究 (一般課題)

研究予定期間 : 令和3 (2021) 年度 ~ 令和5 (2023) 年度

課 題 番 号 : 【5-2101】

体系的番号 : (J P M E E R F 2 0 2 1 5 0 0 1)

研 究 課 題 : 「土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と
効率的除去技術の開発」

Research Title : Development of Behavior Prediction Methods and Effective Removal
Technologies for Perfluorinated Compounds in Soil and Water Systems

研 究 代 表 者 : 田中周平

研究代表機関 : 京都大学

研究分担機関 : 沖縄県企業局、国立研究開発法人産業技術総合研究所

研究協力機関 :

研 究 領 域 : 安全確保領域

キ ー ワ ー ド : PFAS、PFOS、PFOA、土壌、地下水

令和6 (2024) 年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
I. 成果の概要	4
1. はじめに（研究背景等）	7
2. 研究開発目的	7
3. 研究目標	7
4. 研究開発内容	8
5. 研究成果	14
5-1. 成果の概要	14
5-2. 研究目標の達成状況	15
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	19
6. 研究成果の発表状況の概要	23
6-1. 成果の件数	23
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	23
7. 国際共同研究等の状況	24
8. 研究者略歴	24
II. 成果の詳細	26
II-1 サブテーマ1「土壤中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」	26
〔サブテーマ1要旨〕	26
1. サブテーマ1研究開発目的	26
2. サブテーマ1研究目標	26
3. サブテーマ1研究開発内容	26
4. サブテーマ1結果及び考察	30
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	40
II-2 サブテーマ2「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」	41
〔サブテーマ2要旨〕	41
1. サブテーマ2研究開発目的	41
2. サブテーマ2研究目標	42
3. サブテーマ2研究開発内容	42
4. サブテーマ2結果及び考察	47
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	53
II-3 サブテーマ3「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化」	55
〔サブテーマ3要旨〕	55
1. サブテーマ3研究開発目的	55
2. サブテーマ3研究目標	55
3. サブテーマ3研究開発内容	55
4. サブテーマ3結果及び考察	62
5. サブテーマ3研究目標の達成状況	68
II-4 サブテーマ4「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」	70
〔サブテーマ4要旨〕	70
1. サブテーマ4研究開発目的	70
2. サブテーマ4研究目標	70
3. サブテーマ4研究開発内容	70
4. サブテーマ4結果及び考察	75

5. サブテーマ4 研究目標の達成状況	83
Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細	84
（1） 成果の件数	84
（2） 誌上発表	84
（3） 口頭発表	86
（4） 知的財産権	88
（5） 「国民との科学・技術対話」の実施	88
（6） マスメディア等への公表・報道等	89
（7） 研究成果による受賞	89
（8） その他の成果発表	90

別紙 公募審査・中間評価結果への対応

I. 成果の概要
 <課題情報>

公 募 区 分 :	環境問題対応型研究（一般課題）
研 究 実 施 期 間 :	令和3年度（2021年度） ～ 令和5年度（2023年度）
課 題 番 号 :	【5-2101】
研 究 課 題 :	「土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発」
研 究 代 表 者 :	田中周平（京都大学大学院地球環境学堂 准教授）
重点課題（主）:	【重点課題⑮】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究
重点課題（副）:	【重点課題⑯】大気・水・土壌等の環境管理・改善のための対策技術の高度化及び評価・解明に関する研究
行政要請研究テーマ（行政ニーズ）:	（5-10）土壌・水系における有機フッ素化合物に関する挙動予測手法の開発と除去技術に関する研究
研 究 領 域 :	安全確保領域

<キーワード>

PFAS

PFOS

PFOA

土壌

地下水

<研究体制>

サブテーマ1「土壌中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
沖縄県	企業局	主幹	小島 健司	
沖縄県	企業局	主幹	塩川 敦司	2023年度

サブテーマ2「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」

<サブテーマ2リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
-----	-----	-----	----	------

京都大学	地球環境学堂	教授	勝見 武	
京都大学	地球環境学堂	准教授	高井 敦史	

＜サブテーマ 2 研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
京都大学	地球環境学堂	助教	加藤 智大（2021～2023年度）
京都大学	地球環境学堂	修士課程	吉村 比呂（2022～2023年度）

サブテーマ 3 「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化」

＜サブテーマ 3 リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
産業技術総合研究所	地質調査総合センター	グループ長、主任研究員	保高 徹生	
産業技術総合研究所	ナノ材料研究部門	グループ長	川本 徹	
産業技術総合研究所	ナノ材料研究部門	研究員	臼田 初穂	
産業技術総合研究所	ナノ材料研究部門	主任研究員	南 公隆	2023年度

サブテーマ 4 「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」

＜サブテーマ 4 リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
京都大学	地球環境学堂	准教授	田中 周平	

＜サブテーマ 4 研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
京都大学	地球環境学堂	研究員	李文驕（2022～2023年度）
京都大学	地球環境学堂	研究員	雪岡 聖（2021年度）

＜研究経費（間接経費を含む）＞			
年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	27,376千円	8,212千円	35,588千円
2022	26,610千円	7,980千円	34,590千円
2023	26,790千円	8,034千円	34,824千円
合計	80,776千円	24,226千円	105,002千円

1. はじめに（研究背景等）

テフロン[®]の製造に使われ、製品にも含まれるPFOAについて、2003年にUSEPAが「人間にとっておそらく発がん性物質である」と発表して以降、ペルオキシソームの増殖、肝臓の肥大、ステロイドホルモン生産量の変化、体重の減少、発生毒性、生殖毒性、神経毒性等の影響が報告されてきた。近年では、腎臓、肝臓、肺に蓄積する傾向にあり、肺においては深刻な損傷発現があると報告されている。国際的には、2009年、POPs条約においてPFOSと類縁化合物が附属書Bに指定され、また、2016年にはUSEPAが生涯健康勧告値としてのPFOSとPFOAの合計濃度を70 ng/Lと発表した。一方で国内では、2020年5月、厚生労働省が飲料水質に関する暫定的な指針値として50 ng/L（PFOS、PFOAの合算値）を設置した。また、中央環境審議会の答申でも、PFOS、PFOA が公共用水域及び地下水の要監視項目とされ、暫定的な指針値が設定された。しかし、例えば沖縄県の北谷浄水場供給水では80 ng/LのPFOSが検出され、住民への健康影響が心配されている他、嘉手納空軍基地排水ではPFOSの最高濃度として1,320 ng/Lが確認されているなど、米軍施設などからの消泡剤の飛散・流出等による土壌や地下水の汚染リスクが懸念されている。こうしたPFOSなどの有機フッ素化合物類（以下PFASs）については、従来から実施されている通常の浄水処理では除去することが困難とされており、こうした特性を持つPFASsに対して今後適切な対策を進めていくために、国内においても水系だけでなく土壌系を含めた包括的な挙動等の把握やリスク評価、そして効果的かつ効率的な土壌地下水汚染調査や分析そして効果的かつ効率的な土壌汚染調査や分析、対策に資する知見の蓄積が求められている。

2. 研究開発目的

本研究では、PFASsの包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価・管理方法の構築を大きな目的として、リスク評価・管理に必要な4つ要素である、①地下水汚染リスクを評価可能な溶出試験法の検討、②土壌・地下水中での挙動パラメータの取得、③物質移動予測に基づく環境動態評価およびリスク評価、④対策技術の基礎的検討を行い、各研究成果を有機的に結合させ、土壌汚染対策法や法対象外の汚染サイトにおけるPFOS、PFOA等による土壌地下水汚染管理の指針を整備する。さらに政策課題であるPFOS、PFOA等の将来的な調査法、地下水汚染の到達距離の評価、対策方法に関するガイドライン作成に寄与することで、土壌・地下水中のPFOS、PFOAの総合的なリスク管理の立案を主目的とする。

3. 研究目標

全体目標	土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発を全体目標とする。特に、PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類の包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価・管理において必要な4つ要素である、①地下水汚染リスクの評価に資する溶出試験法の提案、②土壌・地下水中での挙動パラメータの取得、③物質移動予測に基づく環境動態評価と土壌汚染対策法における地下水汚染の到達距離に必要な知見の収集、④土壌汚染対策法における措置対策ガイドラインへ掲載可能な土壌・地下水汚染に適用可能な対策技術の開発を進め、それぞれの基盤情報を整備することで土壌汚染対策法や法対象外の汚染サイトにおけるPFOS、PFOA等による土壌地下水汚染管理の指針を整備し、将来的な調査法、対策方法に関するガイドライン作成に寄与する。
------	---

サブテーマ 1	「土壌中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」
サブテーマ 1 実施機関	沖縄県企業局
サブテーマ 1 目標	PFOS、PFOA等の実汚染サイトの土壌中でのPFASsの濃度分布を把握し、物質毎の我が国の土壌での浸透特性を把握するとともに、PFASs実汚染土壌からのバッチ溶出試験における溶出特性を把握する。これに基づき、土壌汚染対策法にPFOS、PFOAが導入された場合に必要となる溶出試験法（案）を提示する。

サブテーマ 2	「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」
サブテーマ 2 実施機関	京都大学地球環境学堂 社会基盤親和技術論分野
サブテーマ 2 目標	PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物を対象とした精度の良いバッチ式(回分式)吸着試験とカラム通水試験の試験法を確立する。有機フッ素化合物類の土に対する分配係数を求める。有機フッ素化合物類の土壌層における遅延係数等を求める。異なる複数種の土材料を用いて試験を行い、土質特性と物質移行パラメータの関係を明らかにする。

サブテーマ 3	「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化」
サブテーマ 3 実施機関	産業技術総合研究所
サブテーマ 3 目標	1次元もしくは2次元シミュレーションに基づきPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認する。PFOS、PFOAの土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価する。両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS、PFOAの吸着効率を求める。泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価する。

サブテーマ 4	「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」
サブテーマ 4 実施機関	京都大学地球環境学堂 環境調和型産業論分野
サブテーマ 4 目標	PFOS系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 PFOA系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 土壌掘削、土壌洗浄の場合に必要な溶媒量を明らかにする。 原位置浄化を行う場合に、PFOS、PFOAの洗浄にかかる時間を明らかにする。 土壌洗浄により得られたPFASs廃液を濃縮するための最適なイオン交換樹脂を選定する。濃縮されたPFASs廃液に対して、PFOS、PFOAを選択的に分離するための最適なNF膜とその運転条件を明らかにする。

4. 研究開発内容

4. 1. 土壌中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立

4. 1. 1. 実汚染サイトにおけるボーリング調査と環境省告示46号試験

サブテーマ 1 では、PFOS等の実汚染サイトとして嘉手納飛行場周辺の3地点、PFOA等実汚染サイトとして大阪府摂津市の2地点の計5地点を選定し、深度別に溶出試験を行った。PFOS等実汚染サイトの2地点は、嘉手納飛行場の地下水下流と考えられている北側（嘉手納町屋良地内）に位置し、過去の沖縄県企業局で実施した調査において高濃度のPFOS等が検出されている2つの観測孔の間に位置する地点で、山地形にあたる1地点（沖縄R3）、谷地形にあたる1地点（沖縄R5）を選定した。もう1地点は、嘉手納飛行場を源流として飛行場の南側から東側へ流れる大工廻川近傍で、消火訓練場跡の下流となる地点（沖縄市大工廻地内）を選定した。また、PFOA等実汚染サイトの選定にあたっては関係行政機関の方々と協議し、大阪府摂津市の2地点（大阪R4、大阪R5）を選定した。

4. 1. 2. 環境省告示46号試験に準拠したPFASsの溶出試験

各サイトから得られたボーリングコア試料について、深度別に環境庁告示第46号付表（以下、告示法）に準拠した溶出試験を行い、沖縄R3、沖縄R4についてはPFASs8種（炭素数4～10, 12）、PFCAs12種（炭素数5～14, 16, 18）の計20物質を、沖縄R5についてはGenXを加えた計21物質についての溶出特性を確認した。検液のPFASs測定は、沖縄県企業局で採用しているLC-MS/MSによる直接注入法を用いて行った。

4. 1. 3. 実汚染土壌中の35種のPFASs含有量の分析

PFCAs13種（C4～14, 16, 18）, PFASs8種（C4～10, 12）, 14種のAFFF系（消火剤由来系）PFASsの全35種のPFASs含有量の分析をHPLC-MS/MSを用いて行った。7種のPFCAs（C4, 6, 8, 9, 10, 11, 12）, 2種のPFASs（C6, 8）の標準サロゲート物質を溶媒抽出直前の土壌試料に添加した。

4. 2. 土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得

4. 2. 1. 回分式の吸着試験による日本の土へのPFOS・PFOAの吸着特性評価

日本固有の土壌への吸着特性評価を目的に、①吸着平衡に至る振とう時間の検討、②反応速度論を用いたモデル化、③4種類の土壌への吸着特性と土質特性との関係性の評価を実施した。土試料として、珪砂7号、まさ土、沖縄県特有の土壌である中頭マージと島尻マージの4種類の土を使用した。使用前に2 mm以下にふるい分けし四分法により分取した。全有機炭素濃度（TOC）、強熱減量、水溶性成分含有量、化学組成を分析した。

4. 2. 2. カラム式の吸着試験による日本の土へのPFOSの吸着特性評価

4種類の日本の土へのPFOSの吸着特性評価を目的にカラム試験を実施し、①破過曲線の取得、②一次元移流分散方程式の適用評価、③物質移行パラメータ（遅延係数や分配係数など）の取得、④4種類の土への収分配係数と土質特性や流出液の化学特性との関係性を評価した。沖縄県特有の3種類の土（中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル）と日本の畑地などで使用される高有機質土である黒土を使用した。試験では2 mm以下にふるい分けしたものを使用した。粒度分布は基本的にふるい分析と沈降分析によって算出したが、島尻マージのみふるい分け試験が適用できなかったためレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2300, 島津製作所）を用いて測定した。移流分散解析を行う際、未知数である分散係数を推定するための非吸着性トレーサーには塩化ナトリウムを使用した。

4. 2. 3. 琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価に向けた浸漬式の吸着試験

沖縄県の帯水層に広く分布する琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価を目的に浸漬式の吸着試験を実施した。主要なバッチ吸着試験のガイドラインとして環境省の土壌汚染対策法ガイドライン第3編や米国環境保護庁や日本原子力学会の測定方法などがあるが、いずれも試験に用いる試料の最低量が1～5 g、粒径が2～9.5 mm以下を対象としている。一方で、本研究の評価対象である琉球石灰岩は岩石状で粒径の大きな試料のため、できる限り現場条件に近づけることを考えた。そこで、サブテーマ1から入手した有姿の琉球石灰岩を用い、既存のタンクリーチング試験を参考に浸漬式の吸着試験を実施して吸着速度や分配係数を評価した。

浸漬式吸着試験では、琉球石灰岩の質量を測定し、容量3 Lのポリプロピレン製バケツ（直径17 cm, 高さ15 cm）内に液固比が10 L/kgに相当する体積のPFOSを含む溶液を調製した。初期濃度は令和4年度に実施された有機フッ素化合物環境中残留実態調査に基づき0.05～5 µg/Lの範囲で設定し、0.071～3.4 µg/Lの溶液を作製した。試験時の温度は20℃、繰返し回数は3とした。固液接触時間が24, 48, 96時間となった時にステンレス攪拌棒を用いて溶液を攪拌し、検液として10 mLを採取した。

4. 2. 4. 土質特性と物質移行パラメータの関係の評価

土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動の予測に向けて回分式やカラム式の吸着試験から求めたPFOSやPFOAの土への分配係数と土質特性の関係を評価した。それぞれ4種類の土を使用して分配係数を取得し、TOCや強熱減量、比表面積等の土質特性を測定し、分配係数と土質特性の関係を回帰分析によって評価した。

4. 3. シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化

4. 3. 1. 物質移動予測に基づくPFOS、PFOAの地下水汚染の到達距離の評価

PFOS, PFOAの土壤汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価することを目的として、分配係数の評価および地下水汚染の到達距離の評価を以下の方法で実施した。汚染物質の移動で重要となる分配係数 (K_d) や有機炭素・水分配係数 (K_{oc}) について、国内の土壤に関する文献が確認されなかったことから、(1) 国内土壤に対するカラム通水試験結果から数値解析モデルを用いた逆推定を実施するとともに、(2) 分配係数・有機炭素・水分配係数について、海外文献および(1)の結果、サブテーマ2で得られたデータから整理した。

得られた分配係数を用いて、土壤汚染対策法ガイドラインにおける「地下水汚染の到達距離」に組み込み可能なパラメータ情報の整理および「地下水汚染の到達距離」に関する基礎的知見の提供することを目的として、「到達距離計算ツール」で採用されているDomenicoの解析式を用いて計算を実施した。解析条件は「到達距離計算ツール」と同様、安全側として帯水層の深度方向を考慮しない平面二次元解析解(帯水層すべてが汚染されているとし、深度方向の分散を考慮しない)とし、汚染源の地下水濃度は一定として評価を実施した。評価時間は「到達距離計算ツール」と同様に100年とし、100年後の地下水中の濃度を計算し暫定指針値(0.00005 mg/L)以下となる距離を汚染の到達範囲として評価した。

4. 3. 2. 両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS・PFOAの新規吸着材検討

PFOS, PFOA等の分離回収に適した両親媒性分子の探索

PFOS, PFOAの分離回収に適した両親媒性分子を見つけるために、両親媒性分子の疎水基の構造を変えて25℃での吸着挙動を調べた。両親媒性分子としてDMPC(1,2-ジミリスチル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、POPC(1-パルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、DOPC(1,2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、DPPC(1,2-パルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)を選択した。

実験ではまず両親媒性分子を超音波で超純水中に分散させ、マルチラメラベシクル(MLV)を形成させた。この懸濁液をDOPCとPOPCは-196℃から常温まで、DPPCは50℃まで、凍結融解サイクルを10回繰り返した。次に、凍結融解と同じ温度でエクストルーダーを用いて、孔径400 nmと100 nmの二重ポリカーボネート膜を通して11回押し出して、一枚膜の二重膜小胞(SUV)を形成させた。吸着実験は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)製の透析セルを用いて、報告されている方法(Ebert *et al.* 2020)と同様の方法で行った。

PFOS, PFOA等を吸着させた二重膜小胞を凝集沈殿させる条件の検討

二重膜小胞でPFOS、PFOAを吸着後、凝集沈殿させることを想定しているため、二重膜小胞を凝集沈殿させる条件の検討を行った。塩・酸・塩基としては、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸鉄(II)を用い、5, 50, 500 mmol/Lとなるように添加した。塩・酸・塩基の添加実験の次に、市販の凝集沈殿材を用いて吸着後の分離を行った。1 g/Lの大豆レシチン分散液25 mLに各凝集沈殿材それぞれを25 mg添加し、振とう後静置した。

実廃水を用いた多成分存在下における吸着・回収を可能にする条件の検討

実際のPFOS, PFOA除去では夾雑物が存在し問題となる可能性があるため、夾雑物存在下において二重膜小胞による吸着実験を行った。沖縄県嘉手納町比謝川流域の湧水からPFASを含む環境水を採取し、PFOSを超純水に溶かして添加し、当初の濃度となるように調製した。この環境水にDMPCを分散させ96時間以上振とうした。凝集沈殿材SP-3602Gを用いて凝集沈殿させ、その後上澄みを約100倍濃縮後、LC-MS/MSにより上澄み中のPFAS濃度を測定し、吸着量を見積もった。

4. 3. 3. シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化

シミュレーションに基づきPFOS, PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認、さらに泡消火剤の漏えい等による土壤・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価するため、(1)対象地域の3次元水理地質構造モデルを構築して、平衡状態を想定した3次元地下水流動の定常解析を実施、(2)PFASが高濃度で観測されている地点への前方粒子追跡の結果から仮定の汚染源位置を設定、(3)3次元移流分散解析により汚染物質の移行挙動をシミュレーションの実施、(4)汚染対策として揚水井戸や遮水壁等の対策を考慮したシミュレーションによる各種対策手法の効果の評価を実施した。

水理地質構造モデルおよび地下水流動解析

国土地理院地形標高データ及び産業技術総合研究保有の3次元地質構造モデルデータを用いて、3次元地下水流動解析を行うための3次元水理地質構造モデル（格子モデル）を作成した。平面格子は50 m×50 mの構造格子として空間分割した。この平面格子モデルを深度方向に押し出し、地層境界面を考慮して層厚の異なる複数層のレイヤー構造状に分割し、地質区分毎の識別子を割り当て、水理物性値等の組み込みに利用できるデータとして3次元格子モデルを作成した。深度方向のモデル化範囲は、基盤岩が達すると推定される十分な深度として標高-200mまでとした。格子モデルの作成はGroundwater Modeling System上で行い、3次元水理地質構造モデルの更新他に伴う変更を効率的に反映できるようデータセット化した。GMSはv10.6を用いた。構築モデルの総格子数は635,475であった。地下水流動解析は、MODFLOW-NWT（Version 1.1.3）の定常状態モデルとし、河川・湖沼および帯水層に係るパッケージであるSFR2、LAK3およびUZPの3つのパッケージを用いた。

パーティクルトラッキングと汚染源の設定

MODPATH Version 4.00（V4, Release 2, 4-2001）を用いて、解析対象領域内に分布させたパーティクルセットの前方追跡により、仮想の汚染源位置の設定を実施した。パーティクルの配置数は226ヶ所で、解析対象領域内の空隙率はすべての格子で一律0.3とし、前方追跡の期間は7,300日とした。仮想の汚染源位置は、沖縄県企業局による平成30年度の嘉手納基地周辺地下水調査結果において、高濃度のPFOSが測定された「水質調査-1」への流入経路上と仮定した。

移流分散解析

仮想の汚染源位置から一定濃度（比濃度1.0）が常に排出され続けると仮定し、汚染源の位置、汚染源の範囲、分配係数（ K_d ）を変数とした移流分散解析を行い、各条件での比濃度分布を求めた。実際に現地において計測された水質計測結果とシミュレーションにより求めた比濃度との相関分析を行い、汚染源位置と分配係数（ K_d ）毎の代表ケースを選定して、各ケースにおける想定汚染源排出濃度を設定した。その後、MT3D-USGS（Version 1.1.0）を用いて、吸着遅延効果を考慮した移流分散解析を実施した。仮想の汚染源から漏洩する汚染物質の濃度は一定比濃度（1.0）、初期状態での濃度分布はゼロとして、50年後までの物質移動をシミュレーションした。

汚染源位置・汚染源範囲・分配係数（ K_d ）を変数とした比濃度による移流分散解析を行い、各条件で求めた比濃度とサブテーマ1、4により計測された水質計測結果との相関分析結果から、汚染源位置と分配係数（ K_d ）毎の代表ケースを選定し、各ケースにおける想定汚染源排出濃度を設定した。汚染源位置（近傍・中央）2ケース、分配係数（ K_d ：0.152、0.76、1.52、7.6 L/kg）4ケースの合計8ケース（No.1～8）を基本とし、各ケースで汚染源範囲（50 m範囲、100 m範囲、150 m範囲、200 m範囲、250 m範囲、500 m範囲）を変数として計算し、水質調査地点における実測値と計算値から各ケースで適合度が高い汚染源範囲を選定した。

4. 3. 4. シミュレーションによる対策効果の評価

汚染対策として、揚水井戸による地下水揚水対策、遮水壁の設置、汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源の土壤洗浄の4つを対象とした。揚水対策と遮水壁対策は、地下水流動場に影響を与えるため、それぞれの数理モデルを含めた地下水流動解析を実施し、得られた流動場に基づいて移流分散解析を行った。汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源土壌の土壤洗浄は、移流分散解析での汚染源排出濃度を調整して解析を実施した。

揚水井戸を含む地下水流動解析は、MODFLOW-NWT（Version 1.1.3）の定常状態モデルとし、井戸に係るパッケージであるWELパッケージを追加して実施した。汚染源の位置に因らず、揚水井戸の設置数は5ヶ所（ただし、汚染源位置に応じて揚水井戸の場所を変更する）として、1ヶ所当たりの揚水量を500、1,000、3,000 [m³/日]（総揚水量2,500、5,000、15,000 [m³/日]）の3パターンとした。

遮水壁を含む地下水流動解析は、遮水壁が配置される格子の透水係数（ K ）を、水平方向と鉛直方向ともに微小値（ 10^{-10} [m/日]）とすることで模擬した。汚染源の位置に因らず、遮水壁の水平方向格子数は9つ分（ただし、汚染源位置に応じて遮水壁の場所を変更する）として、帯水層の下端までの設置を想

定し、深度方向に1層から7層までに設置するとした。

汚染源の土壤汚染掘削除去は、設定した仮想の汚染源から漏洩する汚染物質がなくなると仮定し、当該エリアの汚染物質濃度を0 [ng/L]として移流分散解析を実施した。

汚染源の土壤洗浄対策は、サブテーマ4の実験結果から、仮想の汚染源から漏洩する汚染物質の濃度を50 [ng/L]として移流分散解析を実施した。汚染対策を考慮した移流分散解析で得られた濃度分布から、水質調査地点に該当する格子の濃度を求め、各対策の効果を評価した。

コスト評価は、対策の効果として50 ng/L以下を達成した条件を対象に実施した（汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源土壌の土壤洗浄が対象）。汚染対策深度は、汚染源の設定した深度10 mまでとして、汚染土壌量を計算した。現時点で国内のPFASの土壤汚染対策に関するコスト情報は不足しているが、一般的には土壤洗浄法が安価であることを踏まえ、掘削除去5万円/m³、土壤洗浄法3万円/m³として試算した。

4. 4. PFOS, PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発

4. 4. 1. PFOS系, PFOA系実汚染土壌に対する最適洗浄溶媒の選択に関する回分式振とう試験

令和3年度にサブテーマ1より実施したボーリング調査で得られた0～1 m試料を対象に回分式振とう試験を行った。試験で用いた有機溶媒の概要を表0-1（表4-1）に示す。

表0-1（表4-1）回分式振とう試験で用いた有機溶媒の概要（全25段階）

	水	1%	5%	20%	40%	60%	80%	95%	100%
エタノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メタノール		○	○	○	○	○	○	○	○
アセトニトリル		○	○	○	○	○	○	○	○

* %は有機溶媒の体積比を示す。

回分式試験において96時間の振とう後、すぐに遠心分離機（2,000 rpmで20分）によって固液分離し、回収率を求めるために上澄みにサロゲート（5 ng）を添加してから孔径1 μmのろ紙を用いてろ過を行った。すべての試料をHPLC-MS/MSより21種PFAAsおよび9種サロゲート（炭素鎖4, 6, 8, 9, 10, 11, 12のPFCAsと炭素鎖6, 8のPFASs）を同時に定量した。前処理中の損失や測定時の夾雑物によるイオン化阻害を9種サロゲートの濃度により得られた回収率を用いて最終的な21種PFAAs濃度を補正した。

4. 4. 2. PFOS系, PFOA系実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒に関する連続式カラム通水試験

PFOS系実汚染土壌における連続式カラム通液試験を2回に分けて行った。1回目は環境への影響を考慮した溶媒5 %（メタノール、エタノール）および地下水への溶出量を推定するための模擬雨水（超純水）を用いて行った。2回目は土壌からPFOSを効率的に洗浄するため高濃度溶媒80%（メタノール、エタノール、アセトニトリル）を用いて行った。使用した実汚染土壌は上記の回分式振とう試験と同じく沖縄嘉手納屋良地内（R3）で採取した0～1 mのボーリング試料であった。PFOA系実汚染土壌における連続式カラム通液試験は、回分式振とう試験も全6段階の溶媒を用いて行った。

4. 4. 3. PFOS系, PFOA系実汚染土壌の洗浄に必要な時間および溶媒量の算出方法

カラム通水試験の結果に基づき、PFOS系, PFOA系実汚染土壌1 kgに対して洗浄に必要な溶媒量および洗浄時間を計算した。また、実汚染土壌を100%洗浄する場合および地下水に溶け出すPFOSとPFOAの合計濃度が暫定値の50 ng/Lを下回る場合に必要時間および溶媒量を推定した。実汚染土壌を100%洗浄する場合に必要な通水量 V (L) および時間 T (日) を算出するための計算式を以下に示す。ただし C_x を累積液固比 x (L/S) 時のPFASs溶出濃度 (ng/L)、 v (L/min) を通水速度、 M をカラムに充填したPFASs質量 (ng)、 m を累積液固比528までのPFASsの溶出量 (ng) とし、10.0は充填量 (g) とした。

$$V = \frac{M - m}{(C_{352} + C_{396} + C_{440} + C_{484} + C_{528})/5} + 528 \times 10.0$$

$$T = \frac{V}{v \times 60 \times 24}$$

累積液固比528以降の溶出については、固液比352, 396, 440, 484, 528の5点の溶出濃度の平均値で溶出し続けると仮定した。累積固液比528までの溶出量と土壌試料の含有量から土壌試料に残るPFASs含有量を算出し、平均溶出濃度で除することで残り必要な通水量および時間を算出した。

4. 4. 4. 土壌洗浄PFASs廃液の濃縮に適したイオン交換樹脂の検討のための回分式振とう試験

土壌洗浄PFASs廃液を効率的に濃縮するためのイオン交換樹脂を検討するため、PFOS標準液を用いて作成した模擬PFOS廃液を対象に振とう試験（25℃, 120 rpm, 96時間）を行った。濃縮用吸着剤として、粒状活性炭1種（GAC: F400）および強塩基性陰イオン交換樹脂2種（PFA400, PFA694）（Purolite）を用いた。水および有機溶媒（5%アセトニトリル）を用いて実汚染土壌を洗浄し、得られたそれぞれのPFASs廃液を用いて同条件で振とう試験を行い、PFASs廃液の濃縮効率を検討した。5%アセトニトリルの場合、有機溶媒含有率が活性炭とイオン交換樹脂の効率に影響を及ぼす可能性があると予測され、5%アセトニトリルのPFASs廃液をさらに水で有機溶媒含有率を1%、0.5%、0.1%に希釈して検討を行った。実汚染土壌は沖縄嘉手納屋良地内（R3）の深度2～3 mのボーリング試料を用いた。

4. 4. 5. PFOS, PFOAを選択的に分離する最適なNF膜の検討

荷電反発を利用したNF膜2種（NTR7450, NF270）を用いてPFOS・PFOAをPFASs廃液から選択的に分離・回収する技術を検討した。NF膜を用いた処理に供するPFASs廃液は高濃度のイオンを含むと予想されるため、既往文献よりNaCl阻止率が低くPFASs阻止率が高いNTR7450（日東電工）とNF270（Film Tech）を用いた。どちらの分離膜も乾いた状態で入手したため、使用前に純水（デミエースDX-15, KURITA）を1時間以上透過させることでコンディショニングを行った。本研究で用いた膜処理実験装置の概要を図0-1（図4-2）に示す。本装置はクロスフロー型のろ過装置であり、ポンプ部（FTU-1, メンブレンソルテック）に平膜用のテストセル（C10-T, 日東電工）を接続して用いた。

PFOA標準液を用いて作成した模擬PFOA廃液（1,250 ng/L）およびNTR7450を用いてPFOAを分離・回収する運転条件を検討した。次に実汚染土壌（大阪R4）を水で洗浄して得られたPFASs廃液からNF膜2種（NTR7450, NF270）を用いてPFOS, PFOAをはじめ各PFASsに対する回収効率を検討した。

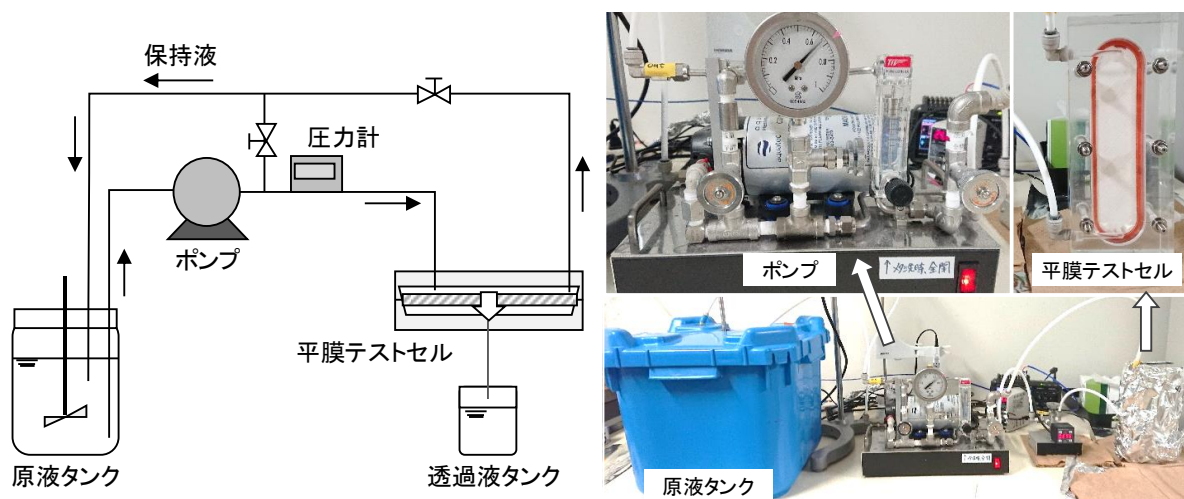


図0-1（図4-2）膜処理実験装置の概要

4. 4. 6. 土壌試料における酸化可能前駆体試験法（TOP Assay）の開発

既存の酸化可能前駆体法（TOP Assay）は水試料中存在する未知前駆体のPFAAs生成ポテンシャルを推定する手法である。これまでは土壌試料に应用する場合、酸化不足等の要因でPFAAs含有量よりも低い濃度が検出され、生成ポテンシャルの推定が困難であった。本研究では、土壌試料に適用可能なTOP

Assay法の検討を下記の3つの条件で行った。条件1では土壌からPFASsの抽出に用いた有機溶媒量が酸化過程に及ぼす影響を検討し、条件2ではアルカリ条件（pH13）で酸化した液体試料がOasis WAXを用いた固相抽出の効率に及ぼす影響を検討し、条件3では前駆体標準液を用いてTOP Assay法の妥当性の確認を行った。その後、確立したTOP Assay法を令和4年度に沖縄大工廻周辺で採取した土質が異なる深度別の実汚染土壌（16試料）に応用し、実際のPFASs汚染サイトのPFAAs生成ポテンシャルを推定した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

全体としては、PFASsの包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価・管理方法の構築を行った（4.1, 4.2, 4.3, 4.4）。これまで報告例が少なかった鉛直方向へのPFASs汚染の分布および浸透特性を求めするために、沖縄、大阪の実汚染サイトにおいて、計5本の土壌ボーリング調査を実施し、計122 m分のコア試料について前駆体を含む35種のPFASsの溶出特性、含有量を明らかにした（2）。土壌中のPFASs分析法が確立されていない中、本研究ではHiggins&Luthy（2006）の方法を改良し、回収率88～109%の結果を得る分析手順を明らかにした（図0-2）。

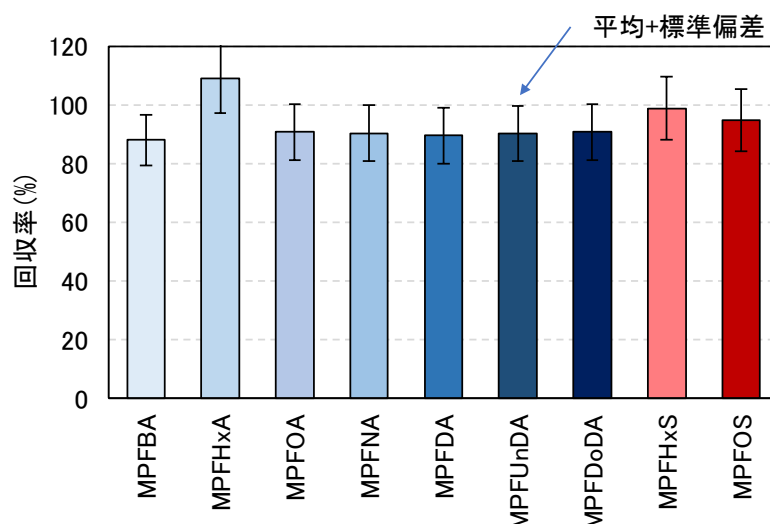


図0-2 土壌中のPFASs分析法の改良により得られた回収率（サロゲートの添加回収試験）

さらに従来、環境水や汚泥等に用いられてきたTOP Assay法を土壌試料に適用するための改良点を明らかにし、土壌中におけるPFASs生成ポテンシャルの分析を可能とした（36）。以下にサブテーマごとの主な成果を記す。

サブテーマ1では、土壌鉛直分布中のPFASs汚染状況の把握と溶出試験方法の検討を課題とし、前述のボーリング調査（4.1.1）に加え、土壌汚染対策法にPFOS, PFOAが入った場合に基準と比較するための試験法を検討した（4.1.2, 4.1.4）。具体的には土壌溶出試験（4.1.2）、含有量試験（4.1.3）の適用可否の判断を行い、溶媒の詳細条件を検討した（4.1.4）。有機物を多く含む土壌からは水によるPFAS溶出量が琉球石灰岩と比較し50%程度になることなどを指摘した。鉛直分布では、有機質の埋土層に長鎖のPFASsが蓄積し、琉球石灰岩層では鉛直方向にクロマト状にPFASsが分布すること、さらにPFHxA等は地下水を通じて水平方向にも移動することが示された（2）。

サブテーマ2では、土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得を目的に、回分式試験（4.2.1）、カラム試験（4.2.2）を実施し、土壌・地下水中の遅延係数を明らかにした。さらにAD会合での指摘を受けて、琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価に向けた浸漬式の吸着試験（4.2.3）を追加で実施した。珪砂、マサ土、黒土に加えて、沖縄県特有の土壌（中頭マーグ、島尻マーグ、ジャーガル）を使用し、PFASsの溶出特性評価を行った結果、それぞれの分配係数、遅延係数等を明らかにした（1）。土質特性と物質移行パラメータの関係を評価（4.2.4）し、TOCや強熱減量が分配

係数と正の相関関係があることが分かった（7）。

サブテーマ3では、シミュレーションによるPFOS、PFOA等の地下水中の物質移動予測とリスク管理法の高度化を目的に、過去のPFASs汚染事例を収集し、地下水中のPFOS、PFOAの物質移動評価方法を確立した（4.3.1, 4.3.3）。さらにサブテーマ1, 2で得られた知見を用いることで、シミュレーションの精度の向上を図る（22）とともに、新規吸着材の開発・性能評価（4.3.2）および各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価した（4.3.4）。新規吸着材の開発では両親媒性分子の疎水基が二重結合を持たない、かつ液晶相に二重膜がPFOS、PFOAの吸着に効果的であることが示された（21）。これらの関連技術2件の特許出願が完了している（38, 39）。

サブテーマ4では、PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発を課題とし、実汚染土壌に水、エタノール、メタノール、アセトニトリル等の種々の溶媒を異なる濃度（全25段階）で添加し、回分式振とう試験を行い、前駆体を含む35種のPFASsを分析した（4.4.1）。その結果、80%アセトニトリルによる溶出が最適であることが示された（30）。現在、多くの場所で求められている掘削土壌の洗浄用溶媒の選択時に有用な知見を示した。PFOS系、PFOA系の実汚染土壌を用いて連続式カラム通水試験（4.4.2）を実施し、PFOS系汚染土壌には80%アセトニトリルが有用であり、PFOA系汚染土壌には水が有用であることを示した（33）。特に、PFOA系汚染土壌を環境への負荷の少ない水で洗浄可能であるという結果を示したことは、原位置浄化に向けて有用な知見となった。また、土壌洗浄により得られたPFASs廃液をイオン交換樹脂により濃縮（4.4.4）する試験を行った結果、PFA400が廃液からのPFASs吸着に有効であることが示された（32）。さらに荷電反発を利用したNF膜により、PFOS、PFOAを選択的に分離し、再利用するための回収技術を開発した（4.4.5）。

以上の結果、本研究成果については、環境省が作成した「土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSに係る暫定測定方法」の検討など、環境政策等に貢献する形で、既に広く活用され始めている。また、知的財産権も2件取得するなど、実用性の高い成果を得ている。口頭発表が30件あり、多くの学会で特に修士課程学生による発表が行われた結果、4件の受賞を得るなど、学会における評価も高い。査読が完了した論文数は2編であるが、現在、国際論文2編が査読中であり、さらに国際論文2編の論文作成が完了したところである。5本のボーリング調査の結果、98試料のPFASs溶出試験、122試料のPFASs含有量試験など3年目まで実データの取得に取り組んだ結果、上記のように論文化できる多くの成果を得ている。

5-2. 研究目標の達成状況

<全体の達成状況>・・・・・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発」

全体目標	全体の達成状況
土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発を全体目標とする。特に、PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類の包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価・管理において必要な4つ要素である、①地下水汚染リスクの評価に資する溶出試験法の提案、②土壌・地下水での挙動パラメータの取得、③物質移動予測に基づく環境動態評価と土壌汚染対策法における地下水汚染の到達距離に必要な知見の収集、④土壌汚染対策法における措置対策ガイドラインへ掲載可能な土壌・地下水汚染に適用可能な対策技術の開発を進め、それぞれの基盤情報を整備することで土壌汚染対策法や法対象外の汚染サイトにおけるPFOS、PFOA等による土壌地下水汚染管理の指針を整備し、将来的な調査法、対	PFASsの包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価・管理方法の構築の主目的を達成するために①～④の4つの要素別に計15の小目標を立てて研究を推進し、小目標をすべて達成することができた。①では沖縄県嘉手納周辺、大阪府摂津市周辺の実汚染土壌を対象に当初の予定以上の5本のボーリング調査を実施し、98試料のPFASs溶出試験、122試料のPFASs含有量試験を実施し、それらの結果を整理し土質、対象物質別の溶出試験法を提示した。②では有機フッ素化合物を対象とした回分式吸着試験、カラム通水試験法を確立し、地盤内挙動の評価に必要な物質移行パラメータ（分配係数、遅延係数等）を取得した。③では地下水中の物質移動予測の評価法を確立し、土壌汚染対策法の適用を視野に入れ「汚染の到達範囲」

策方法に関するガイドライン作成に寄与する。	を評価した。④では実汚染土壌を対象とした対策技術の開発を進め、掘削土壌の洗浄に有効な溶媒や原位置浄化にかかる時間を示し、さらに洗浄により発生したPFASs廃液を効率的に濃縮するイオン交換樹脂、選択的に分離するNF膜を提示した。これらの成果は、PFOS, PFOA等による土壌地下水汚染管理に有効であり、将来的な調査法、対策方法に関するガイドライン作成に寄与する要素技術である。
-----------------------	--

＜【サブテーマ1】達成状況＞・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「土壌中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」

サブテーマ1 目標	サブテーマ1 の達成状況
PFOS、PFOA等の実汚染サイトの土壌中でのPFASsの濃度分布を把握し、物質毎の我が国の土壌での浸透特性を把握するとともに、PFASs実汚染土壌からのバッチ溶出試験における溶出特性を把握する。これに基づき、土壌汚染対策法にPFOS、PFOAが導入された場合に必要となる溶出試験法（案）を提示する。	1. PFOS, PFOA等の実汚染サイトの土壌中でのPFASsの濃度分布の把握では、沖縄嘉手納周辺、大阪摂津市周辺で計5本（計122 m）のボーリング調査（4.1.1）を実施し、PFOS, PFOAを含む21PFASsと14種類の前駆体の分析を98試料について実施することができた（2）。当初PFOS, PFOA系で各1本ずつのボーリング調査を予定していたが、沖縄県、摂津市や国内外におけるPFAS汚染への関心が高まる中、計5本のボーリング調査を実施し、目標以上の成果を上げることができた。 2. PFASs実汚染土壌からのバッチ溶出試験における溶出特性の把握では、全98試料からのPFASs溶出量を定量することができた（4.1.2）。土質特性の異なる土壌から信頼性の高いデータを収集することができ目標を達成した。 3. 土壌汚染対策法にPFOS, PFOAが導入された場合に必要となる溶出試験法案の提示については、上記の実汚染土壌を用いて、土質、対象物質別の溶出試験法を提示することができた（4.1.4）。特に環境庁告示46号試験のみではなく、サブテーマ4で実施した25段階の溶媒による溶出特性試験の結果、土壌中のPFASs含有量試験結果（4.1.3）を比較することで、土質別の溶出試験法を提示することができ、当初の目的を達成した。沖縄県企業局がサブテーマ1として加わり、嘉手納基地周辺におけるボーリング調査を展開することができた。一方で、論文や口頭発表などの報告は、業務上、連名にすることが難しかったが、サブテーマ4と連携することで、査読論文（2）化を進めることができた。

＜【サブテーマ2】達成状況＞・・・・・・・・・・ 2. 目標を上回る成果をあげた

「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物を対象とした精度の良いバッチ式（回分式）吸着試験とカラム通水試験の試験法を確立する。有機フッ素化合物類	1. 回分式吸着試験、カラム通水試験を実施した結果、図2-3に示すように回分式の吸着試験では繰り返し数3回の条件で概ね高い精度で再現性が得

の土に対する分配係数を求める。有機フッ素化合物類の土壌層における遅延係数等を求める。異なる複数種の土材料を用いて試験を行い、土質特性と物質移行パラメータの関係を明らかにする。	られ目標通りの成果が得られた。 2. 回分式試験とカラム試験から、それぞれ分配係数と遅延係数を取得した。回分式試験では、PFOAの4種類の土への分配係数は珪砂、マサ土、中頭産マージ、島尻マージでそれぞれ、$K_d = 1.1, 2.0, 1.9, 0.96$ L/kgであった。PFOSの吸着等温線は非線形のモデルに適合する結果であったため分配係数は一意には定まらないが、例えば中頭産マージでは$C = 0.01, 0.1, 0.5$ mg/Lの時に$K_d = 28, 8.4, 0.92$ L/kg、島尻マージでは$C = 0.01, 0.1, 0.5$ mg/Lの時に$K_d = 21, 13, 3.4$ L/kgの分配係数が推定される結果が得られた。一方で、カラム試験では遅延係数を求めて分配係数に換算したところ、図2-7に示すように、沖縄の3種類の土（中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル）で$K_d = 0.6 \sim 4.7$ L/kg、黒土では$K_d = 65 \sim 118$ L/kgであった。一方、脱着過程で得られた分配係数は沖縄の3種類の土が$K_d = 0.23 \sim 4.2$ L/kg、黒土が$K_d = 38 \sim 78$ L/kgであり、黒土では他の土に比べて1～3オーダー程度大きい分配係数が得られた（1）。特に2, 3年目の研究で沖縄の土だけでなく、日本に分布する有機物を多く含む土も対象に実験できたことから、現在は日本全国で報告事例があるPFASの土壌・地下水汚染調査や対策技術の開発に資する結果が得られており、目標を上回る成果をあげられた。 3. 回分式試験とカラム試験の結果から、比表面積、TOC、蛍光X線分析で測定したAl含有量や400℃での強熱減量といった土質特性との相関から、物質移行パラメータを簡便に予測しうる方法を検証した（7）。その結果、例えばカラム試験からは図2-7に示すように、分配係数とTOCや400℃強熱減量との間に正の相関が、土の懸濁液のpHとの間に負の相関がそれぞれ確認されたことから、有機物含有量や懸濁液のpHがPFOSの吸着に寄与する土質特性であると示唆された。特に、400℃での強熱減量試験はTOC測定に比べて簡易に実施しうるため、PFOSの蓄積が想定される土質のスクリーニングを行いうる成果が得られ、目標通りの成果が得られたと言える。
--	---

<【サブテーマ3】達成状況>

2. 目標を上回る成果をあげた

「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化」

サブテーマ3 目標	サブテーマ3の達成状況
1次元もしくは2次元シミュレーションに基づきPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認する。PFOS、PFOAの土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価する。両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS、PFOAの吸着効率を求める。泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価する。	1. 1次元シミュレーションを実施し、PFOS、PFOAの物質移動予測を行い、既往文献で得られている実測データとの適合度を比較した結果、十分な妥当性の確認ができ（図3-6）目標を達成した。 2. PFOS、PFOA等を対象として、既往文献から得られる物質移動パラメータおよびサブテーマ1で得られた溶出挙動、サブテーマ2で得られた分配係数等の知見を考慮し土壌汚染対策法における「地下水汚染の到達距離」を計算した（図3-7, 図3-8）。環境省モデルに組み込み可能なパラメータ情

	報を整理した。上記のように目標を達成した。 3. 両親媒性分子の疎水基が二重結合を持たないもの、かつ膜が柔らかい相状態である液晶相の二重膜がPFOS, PFOAの吸着に望ましいことを見出した。今回使用した二重膜小胞の中で吸着能が最も高かったDMPCの場合、PFOS, PFOAの二重膜小胞への分配係数はそれぞれ、5.3×10^5 L/kg, 4.9×10^3 L/kgと高い値が得られた（図3-10）。PFOS, PFOA吸着後の二重膜小胞を凝集沈澱させる検討においては、塩、酸、塩基は適さないことが分かった（21）。一方で、数種類の市販の凝集沈澱材を検討し、無機系の凝集沈澱材であるSP-3602GPが環境水中でも二重膜小胞を凝集沈澱させられることを見出した。PFOSを高濃度含む環境水として、沖縄県嘉手納町比謝川流域の湧水から採取し実験を行った結果、DMPC二重膜小胞を用いてPFOS, PFOAの吸着が可能であり、吸着後に凝集沈澱させて分離可能であることを示した。上記のように目標を達成した。 4. 実際の泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染が発生した地域を対象として、3次元水理地質構造モデルの構築、3次元地下水流動の定常解析、前方粒子追跡の結果から仮想の汚染源位置を設定、3次元移流分散解析により汚染物質の移行挙動についてシミュレーションを実施した（図3-13）。さらに、各種対策評価（22）として、揚水井戸、遮水壁に加えて、汚染源除去、テーマ4で開発した原位置土壌洗浄法のリスク削減効果を評価した（図3-14, 図3-15）。上記のように目標を上回る成果をあげた。
--	---

< 【サブテーマ4】 達成状況 > 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」

サブテーマ4目標	サブテーマ4の達成状況
PFOS系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 PFOA系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 土壌掘削、土壌洗浄の場合の必要な溶媒量を明らかにする。 原位置浄化を行う場合に、PFOS、PFOAの洗浄にかかる時間を明らかにする。 土壌洗浄により得られたPFASs廃液を濃縮するための最適なイオン交換樹脂を選定する。濃縮されたPFASs廃液に対して、PFOS、PFOAを選択的に分離するための最適なNF膜とその運転条件を明らかにする。	1. PFOS系, PFOA系実汚染土壌を用いた連続式カラム通液試験を行った結果、PFOSとPFOAの土壌からの溶出挙動が異なるため、それぞれの実汚染土壌の原位置浄化における最適な洗浄溶媒が異なった。褐色の粘土分を主体とした埋土層の有機成分の高い土壌を対象とする場合、原位置での洗浄ではなく土壌を掘削し、80%アセトニトリルなどの溶媒で洗浄することが望ましいと考えられた（図4-6）。一方でPFOA系の実汚染土壌の場合、水による洗浄が有効であることが示された（図4-7）（3）。水の場合、周囲の環境への影響が小さいと考えられることから、実現現場での原位置浄化への適用が可能であると考えられた。以上より、当初の目標を達成することができた。 2. PFOS系, PFOA系実汚染土壌に対して25段階の溶媒による回分式振とう試験を行った結果、アセトニトリル80%による洗浄効果が高いことが示された（図4-4）。土壌を掘削し、溶媒による洗浄を行う際には80%アセトニトリルを用いると効率的

	である。以上より当初の目標を達成することができた。 3. 沖縄嘉手納屋良地内の実汚染土壌において溶媒による洗浄速度を0.3 L/hourとした場合、必要な80%アセトニトリルの量はPFOS系実汚染土壌で40 L、洗浄時間は4.9日間となった。溶出PFOS濃度を仮に50 ng/Lを下回るようにする場合、それにかかる時間は水による洗浄でも8.6日間であり、溶出PFOS濃度を下げるためには水による土壌洗浄も有効であることが示唆された（表4-9）。以上より当初の目標を達成することができた。 4. 土壌洗浄PFASs廃液を効率的に濃縮するためのイオン交換樹脂を検討するため、PFOS標準液を用いて作成した模擬PFOS廃液を対象に振とう試験（25℃, 120 rpm, 96時間）を行った結果、実汚染土壌洗浄水中のPFA400によるPFOS吸着量は、粒状活性炭の3.5倍であり、PFA400は実汚染土壌からの洗浄廃液中のPFOS回収に有用であることが示された。その他のPFASsに対してもPFA400のPFOS吸着量は、PFA694や粒状活性炭よりも多く、粒状活性炭と比較すると、PFOAで1.8倍、PFHxSで1.2倍、PFHxAで2.3倍であった（図4-9）（32）。以上より当初の目標を達成することができた。 5. 荷電反発を利用したNF膜2種（NTR7450, NF270）を用いてPFOS, PFOAをPFASs廃液から選択的に分離、回収する試験を個なった結果、NTR7450の阻止率は89.6%から91.2%を推移した。PFOA濃度46,200 ng/Lまで濃縮することができ、その際の最終容積は100 mLであった（図4-11）。つまり130倍濃縮することができた。NTR7450の分画分子量は10,000と大きいいためNF270よりも大量の廃水を処理することが期待できる。土壌洗浄後の濃縮PFASs廃水の処理は重要な課題であり、本方法によって水分量を約1/100まで減少することができたことは、例えば焼却処理時のエネルギー節約につながるなど、実用化が期待される結果となった。以上より当初の目標を達成することができた。 6. 本研究で確立した土壌試料に対するTOP Assay法は、土壌試料中のPFAAs生成ポテンシャルを包括的に評価することが可能であると示された。洗浄溶媒の残存量、固相抽出前のpHの調整の必要性など、考慮すべき手順を示すことができた（図4-12, 図4-13）（36）。以上より当初の目標を大きく上回る成果を達成することができた。
--	--

5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

＜得られた研究成果の学術的意義＞

【サブテーマ1】

実汚染サイトにおける鉛直方向の汚染状況把握を行った。国内では土壌や地下水中のPFOS、PFOAに関する面的な汚染状況の調査等は多数行われているが、鉛直方向の把握はほとんど実施されていないことから、本研究は先導性がある。また、現在国内で暫定的な土壌調査方法を国が作成しているのはPFASsではPFOS、PFOA、PFHxSの3物質であるが、本研究では35物質を対象としており、規制強化ならびに規制物質の増加が進んでいる世界情勢を鑑みても、将来の環境研究における基礎的資料としても、学術的

価値は非常に高く、新規性を有している。

【サブテーマ2】

PFOSをはじめとした有機フッ素化合物類は難揮発性と難分解性の物質であり、親水性と疎水性の双方を有する物質であることが知られている。よって、これまでの土壌・地下水汚染の分野で研究されてきたヒ素や鉛などの重金属等やトリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物とは異なり、有機フッ素化合物類は親水基と疎水基を併せ持ち水と油の両方に溶解得るため、重金属等のように地盤中で土粒子に吸着され不飽和帯に留まるのか、揮発性有機化合物のように地下水帯に達して汚染が拡大するのかは未解明であった。

以上の背景からサブテーマ2では、内径5 cm、高さ10 cmの鉛直一次元カラムを用いたカラム式の吸着試験を実施して流出液中のPFOS濃度の経時変化を評価した。その後、既存の一次元移流分散方程式の解析解をフィッティングして分配係数の取得を試みるとともに、実験値と解析解の適合度を評価することで従来の土壌・地下水汚染シミュレーションの適用可能性を議論した。その結果、実験値への解析解のフィッティングから、PFOSやPFOAの地盤中での移動の様子は既存の一次元移流分散方程式の解析解である程度予測しうることを示した点で学術的に意義のある成果が得られたと言える。また、土質特性と分配係数の相関を分析し、分配係数とTOCや400℃での強熱減量との間の正の相関関係、土の懸濁液のpHとの間の負の相関関係を示した点でPFOSの土への吸着に関する重要な示唆が得られた。さらに、沖縄固有の特殊土である琉球石灰岩とPFOSの吸着特性評価も行い、PFOSを含む溶液に琉球石灰岩を24, 48, 96時間浸漬することで7.7, 7.6, 9.7 L/kgの分配係数を取得した点で新しい知見が得られたと言える。

【サブテーマ3】

吸着材開発において、細胞膜に似た構造を持つ二重膜小胞をPFOS、PFOAの吸着に用いる点は我々が調べる限り先例が無く独創的といえる。二重膜小胞は親水基や疎水基の構造が異なる様々な組み合わせが存在しており、最適な組み合わせを探索することにより選択性や吸着性能を高めることができるという点で、発展性があると言える。

【サブテーマ4】

実汚染土壌におけるPFASs物質毎の溶出特性を濃度が異なる3種の有機溶媒（エタノール、メタノール、アセトニトリル）および水を用いて総合的に評価することで新たな知見を広げた。上記の知見は、実際の汚染サイトの汚染状況により有効な原位置洗浄溶媒の選択を可能にするなど科学面で現場技術に貢献できる。さらに土壌洗浄廃液からイオン交換樹脂を用いてPFASsを濃縮し、または荷電反発を利用したNF膜よりPFOS、PFOAを選択的に分離・回収する技術は独創的かつ高い新規性を有している。さらに、従来の水試料に応用する酸化可能前駆体法（TOP Assay）を土壌試料に適用する方法を確立することができた。今後、PFASs土壌汚染の包括的なモニタリングや地下水への溶出リスク等の評価に貢献することが期待される成果であると言える。

＜行政等に既に貢献した成果＞

【サブテーマ1，4】

環境省からの要請を受け、沖縄県内および大阪府内で採取した土壌コア試料（5試料、各1 kgwet）を提供した。これらの試料は、同省が2023年7月に公表した「土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSに係る暫定測定方法」の検討の過程で用いられ、具体的な行政の成果に反映された。

【サブテーマ2，3，4】

環境省および土壌環境センターから研究成果に対するヒアリングを受け（サブテーマ4は2023年2月、サブテーマ2，3は2024年2月）、環境省におけるPFAS対策に関する技術的知見を供給した。

【サブテーマ4】

環境省から依頼を受け、環境省土壌環境基準等検討調査業務（第2回検討会）において「土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発」について資料を提供し概要を説明した。

環境省から依頼を受け、D飛行場の担当に研究代表者のPFASs関連論文10編のデジタルファイルを送った。

A自治体環境管理課と共同でA自治体の地下水中のPFAS調査を実施し、調査結果を2024年4月10日に担当者に報告した。

B自治体環境管理課からB自治体北部におけるPFAS汚染について相談を受け現地の水、植物、土壌中のPFAS調査を実施し具体的な緊急対策案について提案した。

C自治体から地下水中のPFAS汚染について相談を受け、具体的な対策案を提案した。C自治体水質改善対策委員会の委員として、本研究成果の一部を現場に反映することに貢献する。

＜行政等に貢献することが見込まれる成果＞

【サブテーマ1】

蓄積された我が国の実際汚染サイトにおける深度別PFASs濃度分布データは極めて貴重で、このような体系的な環境情報基盤データの整備が日本国の環境政策の確立に貢献する見通しが立つ。提案した溶媒抽出法は、実汚染土壌における現時点でのPFASs溶出特性の把握だけではなく、将来的に地下水に溶け出すリスクの評価に資する溶出試験法の提案にも貢献できる。

【サブテーマ2】

主に、1) PFOSに対する従来の土壌・地下水汚染シミュレーションの飽和帯での適用可能性、2) PFOSやPFOAの土壌・地下水リスク解析の実施に向けた分配係数の取得、3) 土壌・地下水汚染調査方法に関する示唆の3点で行政等に貢献することが見込まれる成果が得られたと言える。1) について土壌汚染対策法では、土壌汚染が確認された場合、地下水汚染が到達し得る範囲内に飲用井戸等がある土地は要措置区域に指定されることから、環境省が提供している計算ツール（Domenicoの式を用いた移流分散解析）で計算を行って地下水汚染の到達距離を推定することとされている。サブテーマ2では、沖縄県に分布する3種類の土と日本の表層土壌として広く分布する黒土を用いた飽和一次元のカラム吸着試験から、**図2-6**に示すように、PFOSの地盤中での移動の様子は、飽和帯であれば既存の一次元移流分散方程式の解析解である程度予測しうることを示した。一方で、既往研究で有機フッ素化合物類が空気と水の気液界面に蓄積されることが指摘されていることから、今後は不飽和条件での既存のシミュレーション方法の適用可能性を議論する必要があるが、1) PFOSに対する従来の土壌・地下水汚染シミュレーションの飽和帯での適用可能性を示した点で行政等に貢献することが見込まれる成果が得られたと言える。2) に関して、ヒ素や鉛などの重金属等やトリクロロエチレンなどの揮発性有機化合物を対象とした吸着試験はこれまで数多く実施されており、土-溶液間の分配係数は数多く蓄積されてきた。そのため上記の環境省のツールでは重金属等や揮発性有機化合物の分配係数として安全側のリスク評価となりうるデフォルト値が提供されており、吸着試験を行わなくてもリスク評価を行えるようになっていた。PFOSやPFOAをはじめとした有機フッ素化合物類の分配係数のデフォルト値は提供されていない中で、サブテーマ2では4種類の土を用いた回分式試験とカラム試験を実施して分配係数を取得できており、回分式試験でPFOAを対象とした試験からは分配係数が概ね1~2 L/kg程度であること、カラム試験でPFOSを対象とした試験からは沖縄の土で0.6~4.7 L/kg、黒土では65~118 L/kgであった。なお、カラム試験で取得したPFOSの分配係数を土の有機炭素含有率で除して土壌吸着係数（ $\text{Log } K_{oc}$ ）に換算すると1.7~3.7 L/kgの範囲であった。有機フッ素化合物類を対象とした吸着試験は、メタノールによる器具の洗浄やLC-MS/MSによる定量化など精緻な作業が求められて時間と手間を要するため、土壌・地下水のリスク解析に使用できる分配係数をデフォルト値として提供することには大きな意義がある。今後は森林褐色土など、さらに広範な土壌を対象とすることで沖縄での土壌・地下水汚染対策だけでなく、有機フッ素化合物類の環境中の挙動の把握に広く寄与できると言える。以上、2) PFOS, PFOAの土壌・地下水リスク解析の実施に向けた分配係数の取得も行政への貢献が見込まれる重要な成果が得られたと言える。3) について土壌汚染対策法では、物質毎の特性から重金属等では表層土壌、揮発性有機化合物などは土壌ガスを測定してスクリーニングを行った後に土壌を採取して物質の濃度を測定する。このような中、先に示したようにPFOS, PFOAは他の汚染物質とは異なる挙動を示す可能性が指摘されており、土に吸着しないと想定して地下水を採取すべきか、表層土壌にある程度残留すると想定して表層土壌を採取すべきかなど、首尾よく汚染の把握を行うためのスクリーニング方法は未解明であった。そのような中で、サブテーマ2のカラム試験ではTOCや400℃での強熱減量の値が大きい黒土でPFOSに対する比較的大きな分配係数が

得られたことから、表層土壌に有機物が多く含まれる場合にはPFOSが蓄積する可能性が示された。一方で、吸着試験後に通水溶液を蒸留水に切り替えた脱着ポテンシャルの評価から、一度吸着したPFOSのうち60～80%程度が脱着する可能性も示唆された。脱着したPFOSが地下水に到達する可能性も考えられることから、地下水の調査をスクリーニングとして実施し、汚染が確認された場合には表層土壌の調査を行うことが合理的な可能性がある。

【サブテーマ3】

PFOS, PFOA等を対象として、分配係数等の知見を考慮し、土壌汚染対策法ガイドラインに組み込み可能な「地下水汚染の到達距離」を計算した。また、パラメータを整理し、「地下水汚染の到達距離」計算ツール等の環境省モデルで活用可能な形に整理した。本成果を活用してPFOAやPFOSに汚染されている水の処理をするための吸着材の開発に貢献できる。

【サブテーマ4】

土壌中のPFASs分析法が確立されていない中、本研究ではHiggins & Luthy (2006) の方法を改良し、回収率88～109%の結果を得る分析手順を明らかにした。さらに従来、環境水や汚泥等に用いられてきたTOP Assay法を土壌試料に適用するための改良点を明らかにし、土壌中におけるPFASs生成ポテンシャルの分析を可能とした。活性汚泥の農地利用など今後、国内におけるPFASs土壌汚染サイトは増加する可能性があり、本研究により開発された分析法を用いることで、それら潜在的汚染源の探索など予見的な対策を行うことができる。

PFOS, PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発を課題とし、実汚染土壌に水、エタノール、メタノール、アセトニトリル等の種々の溶媒を異なる濃度（全25段階）で添加し、回分式振とう試験を行い、前駆体を含む35種のPFASsを分析した結果、80%アセトニトリルによる溶出が最適であることが示された。現在、多くの場所で求められている掘削土壌の洗浄用溶媒の選択時に有用な知見を示した。PFOS系、PFOA系の実汚染土壌を用いて連続式カラム通水試験を実施し、PFOS系汚染土壌には80%アセトニトリルが有用であり、PFOA系汚染土壌には水が有用であることを示した。特に、PFOA系汚染土壌を環境への負荷の少ない水で洗浄可能であるという結果を示したことは、原位置浄化に向けて有用な知見となった。また、土壌洗浄により得られたPFASs廃液をイオン交換樹脂により濃縮する試験を行った結果、PFA400が廃液からのPFASs吸着に有効であることが示された。さらに荷電反発を利用したNF膜により、PFOS, PFOAを選択的に分離し、再利用するための回収技術を開発した。

以上の結果、本研究成果については、環境省が作成した「土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSに係る暫定測定方法」の検討など、環境政策等に貢献する形で、既に広く活用され始めている。また、知的財産権も2件取得するなど、実用性の高い成果を得ている。口頭発表が30件あり、多くの学会で特に修士課程学生による発表が行われた結果、4件の受賞を得るなど、学会における評価も高い。査読が完了した論文数は2編であるが、現在、国際論文2編が査読中であり、さらに国際論文2編の論文作成が完了したところである。5本のボーリング調査の結果、98試料のPFASs溶出試験、122試料のPFASs含有量試験など3年目まで実データの取得に取り組んだ結果、上記のように論文化できる多くの成果を得ている。

6. 研究成果の発表状況の概要

6-1. 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	2
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	3
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	2
口頭発表（学会等・査読なし）：	3 0
知的財産権：	2
「国民との科学・技術対話」の実施：	3
マスコミ等への公表・報道等：	2
研究成果による受賞：	4
その他の成果発表：	1

6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
1	吉村比呂，岡田雄臣，高井敦史，加藤智大，雪岡聖，田中周平，保高徹生，勝見武，日本固有の土へのPFOSの吸着特性評価。材料. 2024, 73, 1, 64～69. https://doi.org/10.2472/jsms.73.64
2	田中周平，北地優太，李文驕，航空軍事施設周辺土壌のPFASs含有量の鉛直分布と地下水との関係，土木学会論文集G（環境）2023, 79, 25, 23-25049(1)-23-25049(7) doi.org/10.2208/jscej.23-25049
3	杉込秀太郎，田中周平，李文驕，レメディエーションに向けたペルおよびポリフルオロアルキル物質（PFASs）の鉛直分布調査と上向流カラム通水試験，環境衛生工学研究,36,3,16-17（2022）
7	Tomohiro Kato, Hiro Yoshimura, Atsushi Takai, Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Takeshi Katsumi. Breakthrough curves of perfluorooctane sulfonate on Japanese host soils. GeoEnvironMeet2024. 2024.
2 1	臼田初穂、三島好江、豊島喬太、桜井孝二、高村智恵子、南公隆、川本徹，リン脂質ベシクルに対する有機フッ素化合物の吸着挙動，第74回コロイドおよび界面化学討論会（2023），長野
2 2	Tetsuo Yasutaka, Nobuko Murai, Koji Mori, Tsukasa Fujita, Evaluation of countermeasure options for areas of groundwater and river contamination by large scale PFOS and PFOA in Japan. SETAC Europe 34th Annual Meeting (2024)、Seville、Spain
3 0	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, HASHIKOMI Shutaro, 環境化学物質3学会合同大会（2022）Desorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from silty clay soil: Evaluation based on batch and column tests

3 2	XU Yiming, TANAKA Shuhei, LI Wenjiao, 第57回日本水環境学会年会 (2023) Removal feasibility of different sorbents for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in wastewater generated from the soil flushing process.
3 3	杉込秀太朗, 田中周平, 李文驕, 第57回日本水環境学会年会 (2023) 長鎖PFCAsおよび前駆物質を含む汚染土壌の原位置浄化を想定した連続カラム溶出試験
3 6	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, IKEO Takuma, HASHIKOMI Shutaro, 第58回日本水環境学会年会 (2024) Comprehensive Study on Extraction and Quantification of Legacy and Newly Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Soil in Terms of Target Analysis and Total Oxidizable Precursor Assay

※この欄の成果番号は「Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細」と共通です。

7. 国際共同研究等の状況

＜国際共同研究等の概要＞

PFASの土壌汚染の専門家であるオーストラリア国Charles Sturt UniversityのCSU EngineeringのLalantha Senevirathna博士と共同で「In situ soil flushing to remediate confined soil contaminated with PFOS- an innovative solution for emerging environmental issue」に関する共同研究を行い、特にPFAS汚染土壌のremediationに関する技術的交流を行った。新型コロナウイルス感染症の影響で直接の訪問は止まっていたが、2024年10月から約1か月、京都大学地球環境学堂の修士学生がオーストラリアのPFAS汚染土壌を対象に継続研究を進めることとなった。

＜相手機関・国・地域名＞	
機関名	国・地域名（本部所在地等）
Charles Sturt University	オーストラリア連邦

8. 研究者略歴

＜研究代表者略歴＞	
代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
田中周平	立命館大学大学院理工学研究科博士課程後期課程修了 博士（工学） 京都大学助手、助教を経て、 現在、京都大学地球環境学堂准教授 環境省「PFOA等のリスク評価等に関する検討会」委員 専門は環境工学、研究テーマは環境汚染制御技術の開発

＜研究分担者（サブテーマリーダー）略歴＞		
分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
1) 小島健司	琉球大学理学部化学科卒業 学士（理学） 現在、沖縄県企業局配水管理課主幹 主に沖縄の水源におけるPFAS汚染を研究	
2) 勝見武	京都大学工学研究科土木工学専攻修士課程修了 工学博士	

	1991年京都大学防災研究所助手、 2000年立命館大学理工学部土木工学科助教授 2002年京都大学大学院地球環境学堂助教授を経て、 2009年京都大学大学院地球環境学堂教授 現在に至る 主に環境地盤工学を研究	
3) 保高徹生	横浜国立大学環境情報学研究科修了 博士（環境学） 産業技術総合研究所 地質調査総合センター研究員、 主任研究員を経て、現在、同研究グループ長 北海道大学工学研究員客員教授 主に環境リスク評価を研究	
4) 田中周平	立命館大学大学院理工学研究科博士課程後期課程修了 博士（工学） 京都大学助手、助教を経て、 現在、京都大学地球環境学堂准教授 環境省「PFOA等のリスク評価等に関する検討会」委員 専門は環境工学、研究テーマは環境汚染制御技術の開発	

Ⅱ. 成果の詳細

Ⅱ-1 サブテーマ1「土壤中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」

【サブテーマ1要旨】

サブテーマ1では、PFOS系実汚染サイトとして沖縄県嘉手納飛行場周辺を、PFOA系実汚染サイトとして大阪府摂津市を選定し、計5本（計122 m）のボーリング調査を実施した。得られたコア試料を深度別に環境庁告示第46号による溶出試験、サブテーマ4で開発した土壤中PFASs含有量分析を行い、土壤鉛直分布中のPFASs汚染状況を把握するとともに物質の浸透特性と溶出特性を把握した。25段階の溶媒による溶出試験により得られた溶媒抽出法と環境庁告示46号試験の結果を比較し、土壤汚染対策法にPFOS、PFOAが入った場合に基準と比較するための試験法と溶媒の詳細条件を検討した。

沖縄県嘉手納屋良地内の土壤ボーリング試料を対象に21種類のPFASs（13種類のPFCAs, 8種類のPFASs）と14種類のPFASs前駆体を分析した結果、35物質中20物質が定量下限値以上で検出され、深さ別の平均値はPFOSが最大であり2,620 ng/kg-dry, 続いてPFHxAで2,280 ng/kg-dry, 3番目は8:2FTSであり360 ng/kg-dry, 4番目は6:2FTSで222 ng/kg-dryであった。表層土壤中のPFOS含有量は28,000 ng/kg-dryであり、バックグラウンドの中央値（Rankin *et al.*, 2016）の180倍であり、周辺の地下水から最大1,530 ng/LのPFOSが検出された。

大阪府摂津市内の土壤ボーリング試料についても同様の分析を行った結果、35物質中10物質が定量下限値以上で検出され、深さ別の平均値はPFOAが最大であり4,920 ng/kg-dry, 続いてPFHxAで393 ng/kg-dry, 3番目はPFHpAであり291 ng/kg-dry, 4番目はPFDAで240 ng/kg-dryであった。中層土壤中のPFOA含有量は12,300 ng/kg-dryであり、バックグラウンドの中央値（Rankin *et al.*, 2016）の79倍であった。

1. サブテーマ1研究開発目的

サブテーマ1では土壤鉛直分布中のPFASs汚染状況の把握と溶出試験方法の検討を課題とし、野外調査に加え、土壤汚染対策法にPFOS、PFOAが入った場合に基準と比較するための試験法を検討する。具体的には土壤溶出試験、含有量試験の適用可否の判断を行い、溶媒の詳細条件を検討する。

2. サブテーマ1研究目標

サブテーマ1	「土壤中の有機フッ素化合物類の分布特性の把握と溶出試験法の確立」
サブテーマ1 実施機関	沖縄県企業局
サブテーマ1 目標	PFOS、PFOA等の実汚染サイトの土壤中でのPFASsの濃度分布を把握し、物質毎の我が国の土壤での浸透特性を把握するとともに、PFASs実汚染土壤からのバッチ溶出試験における溶出特性を把握する。これに基づき、土壤汚染対策法にPFOS、PFOAが導入された場合に必要となる溶出試験法（案）を提示する。

3. サブテーマ1研究開発内容

3. 1. 実汚染サイトにおけるボーリング調査と環境省告示46号試験

サブテーマ1では、PFOS等の実汚染サイトとして嘉手納飛行場周辺の3地点（図1-1参照）、PFOA等実汚染サイトとして大阪府摂津市の2地点（図1-2参照）の計5地点を選定し、深度別に溶出試験を行った。PFOS等実汚染サイトの2地点は、嘉手納飛行場の地下水下流と考えられている北側（嘉手納町屋良地内）に位置し、過去の沖縄県企業局で実施した調査において高濃度のPFOS等が検出されている2つの観測孔の間に位置する地点で、山地形にあたる1地点（沖縄R3）、谷地形にあたる1地点（沖縄R5）を選定した。もう1地点は、嘉手納飛行場を源流として飛行場の南側から東側へ流れる大工廻川近傍で、消火訓練場跡の下流となる地点（沖縄市大工廻地内（沖縄R4））を選定した。また、PFOA等実汚染サイトの選定にあたっては環境省、大阪府、摂津市の方々と協議し、大阪府摂津市の2地点（大阪R4, 大阪R5）を選定した。

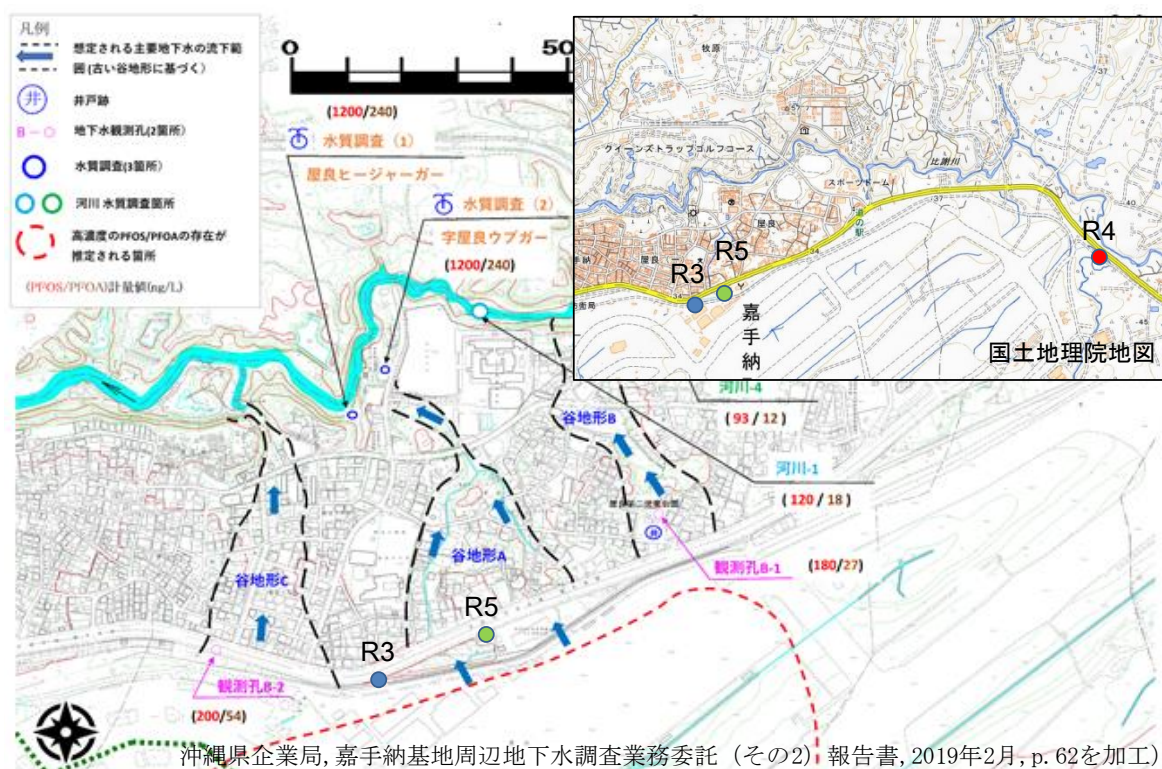


図1-1 令和3～5年度PFOS系実汚染土壌ボーリング地点(沖縄嘉手納周辺)

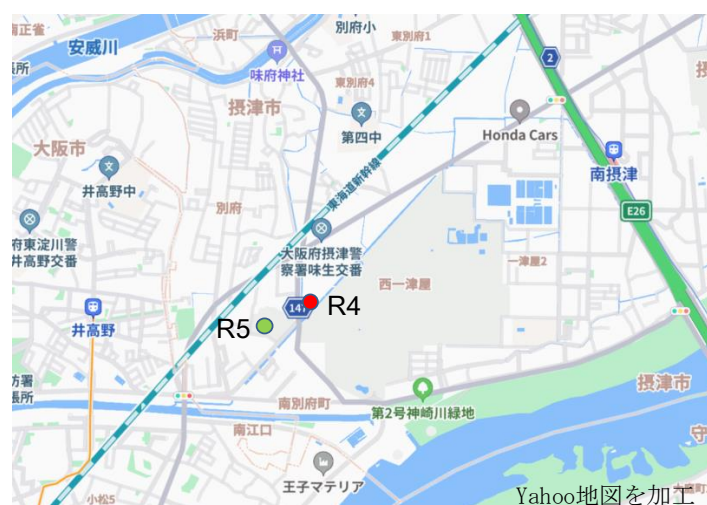


図1-2 令和4～5年度PFOA系実汚染土壌ボーリング地点(大阪摂津市)

3. 2. 環境省告示46号試験によるPFASsの溶出試験

各サイトから得られたボーリングコア試料について、深度別に環境庁告示第46号付表（以下、告示法）に基づく溶出試験を行い、沖縄R3、沖縄R4についてはPFASs（Perfluoroalkyl sulfonic acids）8種（炭素数4～10, 12）、PFCAs（Perfluoroalkyl carboxylic acids）12種（炭素数5～14, 16, 18）の計20物質を、沖縄R5についてはHFPO-DA（Hexafluoropropylene oxide dimer acid：通称GenX）を加えた計21物質についての溶出特性を確認した。

溶出試験法の検討にあたり、得られた土壌試料に対して環境庁告示第46号試験（以下、告示法）に基づき検液を作成し、得られた検液に対してPFBAを除く20種類のPFASsとpHおよび導電率を測定した。告示法に基づく検液の作成手順を図1-3に示す。1 mごとに分取した土壌試料それぞれに対し前処理を行い検液を作成した。添加する純水にはPFOSおよびPFOAへの影響を考慮し蒸留水-Plus-（関東化学株式会社

製LC/MS用、以下、純水）を使用した。振とう容器にはポリエチレン製の角瓶（1,000 mL）、メンブレンフィルターはセルロース混合エステル（0.45 μm × ϕ 90 mm）を使用した。また、1回の前処理につき4試料を振とう容器で取り扱うことができたが、1つは純水のみを振とう容器に添加し、操作ブランクとした。

検液のPFASs測定は、沖縄県企業局で採用しているLC-MS/MSによる直接注入法を用いて行った。検量線作成用の標準原液としてPFAC-MXC（ウェリントンラボラトリーズ社製各2,000 ng/mL）を、サロゲート内標準原液としてMPFAC-C-ES（同社製各2,000 ng/mL）を使用した。検量線の作成および検液の前処理には、それぞれをメタノール-Plus-（関東化学株式会社製LC/MS用）で規定の濃度に希釈したものを標準液として使用した。検液の前処理にはメタノール-Plus-を使用した。LC/MSの移動相にはメタノール-Plus-と1 mol/L酢酸アンモニウム溶液（関東化学株式会社製）、純水、アセトニトリル-Plus-（同社製LC/MS用）を使用した。ポリプロピレン製の遠沈管（15 mL、ラブコン社製）に検液4 mLを採取し、サロゲート内標準液（2,000 ng/L溶液）を50 μL 添加後、メタノールを6 mL添加した。その後、試料をボルテックスミキサーで攪拌し、0.2 μm メンブレンフィルターでろ過したものをポリエチレン製の測定バイアル（2 mL）に入れ、LC-MS/MSで測定した。また、検量線の上限を超過する試料については、検量線の上限を超過しないよう希釈倍率を設定し、その倍率分のサロゲート標準液を添加した上で、メンブレンフィルターでのろ過後に純水：メタノール＝4：6とした溶媒で希釈し測定した。LC-MS/MSは、Agilent社製1260Infinity II（高速液体クロマトグラフ）、Sciex社製Triple Quad 5500+（質量分析装置）を用いた。

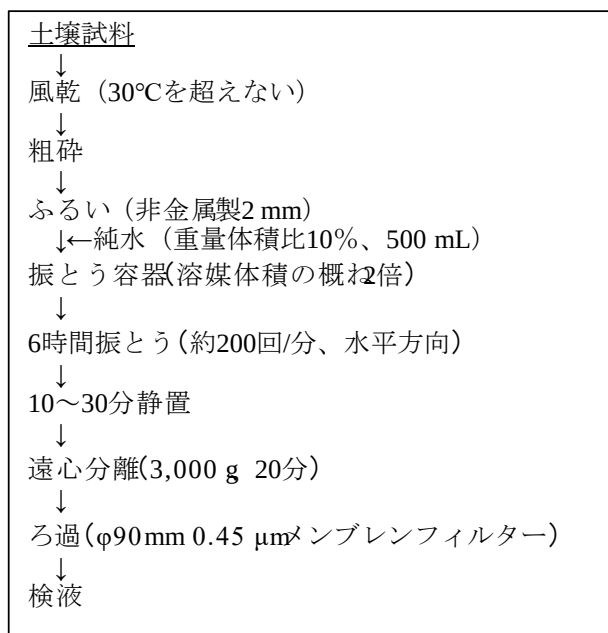


図1-3 告示法に基づく検液の作成手順

3. 3. 実汚染土壤中の35種のPFASs含有量の分析

各年度のボーリング試料を1 mごとに区分に分割した後、冷暗所にて保管した。速やかに1 mごとの試料を粗砕・混合することで均質化した後、各分析に必要な分量ごとに分配し、サブテーマ4と連携して下記の手順に従って前処理を行った。土壌試料を凍結乾燥機（東京理化器械株式会社, FDU-2200）を用いて凍結乾燥し、粒径2 mm以上の粒子をふるいにより除去した後、ホモジナイズを行った。ホモジナイズ済みの試料約0.5 gを15 mL遠沈管に分取し、下記のように超音波抽出を4回繰り返した。超音波抽出では、0.1 M NH_4OH 含むメタノール4 mLを分取した土壌試料に添加し、溶媒と試料が均一に混ざるように十分にボルテックスし、超音波洗浄器の中に入れ15分間抽出した。その後、2,330 rcfで30分間遠心分離し、上澄みを抽出液として取り分けた。超音波抽出の後、ENVI-Carb（Supelco）とシリンジフィルター（Agilent, 0.2 μm ）により抽出液をクリーンアップした。最後に抽出液を窒素パージにより1 mLに濃縮し、検液として定量分析まで冷蔵保存した。

各試料の検液において全35種のPFASs含有量の分析をHPLC-MS/MSを用いて行った。具体的に13種の

ペルフルオロカルボン酸類 (PFCAs, C4-14, 16, 18), 8種のペルフルオロスルホン酸類 (PFSA, C4~10, 12), 14種のAFF系(消火剤由来系) PFASsの分析を実施した。分析対象の35種のPFASsの詳細を表1-1に示す。検量線は各PFASsにおいて、0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 2.5, 5, 7.5, 10 ng/mLの9点で作成し、 R^2 値が概ね0.995以上であることを確認し、分析試料の定量を行った。分析試料の分析値が10 ng/mLを大きく超えた場合は、適宜検量線の範囲で検出されるように希釈し再分析した。21種のPFAAsに関しては、溶媒への抽出の過程での損失を考慮して補正を行った。7種のPFCAs (C4, 6, 8, 9, 10, 11, 12), 2種のPFSA (C6, 8) の標準サロゲート物質を溶媒抽出直前の土壌試料に添加した。これを7試料において行い、回収率の平均値を物質ごとにもとめて含有量の算出に使用した。標準サロゲート物質のない鎖長のPFCAs, PFSAに関しては、それぞれ鎖長の近いPFCAs, PFSA回収率を算出に使用した。また、14種のAFF系PFASsに関しては、回収率を100%と仮定して算出した。HPLC-MS/MSの装置検出下限値・定量下限値を求めるために濃度0.1 ng/mLの標準物質を7回定量し、測定結果の標準偏差の3倍を検出下限値とし、10倍を定量下限値とした。ただし、0.1 ng/mLにおいて変動係数が30%を超えた物質に関しては、0.5 ng/mLで同様の操作を行い、検出下限値および定量下限値を算出した。

表1-1 分析対象の35種のPFASsの詳細

		略称	物質名	分子式	分子量	
14AFF	221PFAAs	13PFCAs	PFBA	Perfluorobutanic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₂ COOH	217
			PFPeA	Perfluoropentanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₃ COOH	264
			PFHxA	Perfluorohexanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₄ COOH	314
			PFHpA	Perfluoroheptanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₅ COOH	364
			PFOA	Perfluorooctanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₆ COOH	414
			PFNA	Perfluorononanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₇ COOH	464
			PFDA	Perfluorodecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₈ COOH	514
			PFUnDA	Perfluoroundecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₉ COOH	564
			PFDoDA	Perfluorododecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₀ COOH	614
			PFTTrDA	Perfluorotridecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ COOH	664
			PFTeDA	Perfluorotetradecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₂ COOH	714
			PFHxDA	Perfluorohexadecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₄ COOH	814
			PFODA	Perfluorooctadecanoic Acid	CF ₃ (CF ₂) ₁₆ COOH	914
		8PFSA	PFBS	Perfluorobutanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₃ H	299
			PFPeS	Perfluoropentanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₄ SO ₃ H	349
	PFHxS		Perfluorohexanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₃ H	399	
	PFHpS		Perfluoroheptanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₆ SO ₃ H	449	
	PFOS		Perfluorooctanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₃ H	499	
	PFNS		Perfluorononanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₈ SO ₃ H	549	
	PFDS		Perfluorodecanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₉ SO ₃ H	599	
	PFDoDS		Perfluorododecanesulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₁₁ SO ₃ H	699	
	FTSs	4:2FTS	4:2 fluorotelomer sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₃ (CH ₂) ₂ SO ₃ H	328	
		6:2FTS	6:2 fluorotelomer sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ SO ₃ H	428	
		8:2FTS	8:2 fluorotelomer sulfonate	CF ₃ (CF ₂) ₇ (CH ₂) ₂ SO ₃ H	528	
	FASAs	FBSA	Perfluoro-1-butanefulfoamide	CF ₃ (CF ₂) ₃ SO ₂ NH ₂	299	
		FHxSA	Perfluoro-1-hexanesulfonamide	CF ₃ (CF ₂) ₅ SO ₂ NH ₂	399	
		FOSA	Perfluoro-1-octanesulfonamide	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₂ NH ₂	499	
		FOSAA	Perfluoro-1-octanesulfonamide acid	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₂ NHCOOH	543	
		N-MeFOSAA	2-(N-Methylperfluorooctanesulfonamido)acetic acid	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₂ NHCH ₂ COOH	571	
		N-EtFOSAA	N-ethylperfluorooctane sulfonamido acetic acid	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₂ NH(CH ₃)COOH	558	
		N-MeFOSE	2-(N-methylperfluoro-1-octanesulfonamide)-ethanol	CF ₃ (CF ₂) ₇ SO ₂ NCH ₃ (C ₂ H ₄ OH)	557	

N-AP-FHxSA	N-(3-dimethylaminopropan-1-yl)perfluoro1hexane-sulfonamide	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_3)_2$	484
N-TAmP-FH xSA	N-[3-(perfluoro-1-hexanesulfonamido)propan-1-yl]-N,N,N-trimethylammonium	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$	498
6:2FTAB	N-(carboxymethyl)-N,N-dimethyl-N-[3-(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-octanesulfonamido)propan-1-yl]ammonium	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}$	570
8Cl-PFOS	8-Chloro-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-hexadecafluoro-1-octanesulfonic acid	$\text{CClF}_2(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3\text{H}$	515

3. 4. 溶媒溶出による土壤中PFASsの新規溶出試験法の検討

サブテーマ4と連携し、実汚染土壌試料を用いて将来的に地下水に溶け出す可能性がある可給態PFOS・PFOAの推定方法の検討を行った。具体的には、PFASs含有量の高い実汚染土壌において、有機溶媒3種（エタノール、メタノール、アセトニトリル）と超純水をそれぞれ異なる比率で混合し、全25段階の有機溶媒（表1-2）を用いて回分式振とう試験より溶出試験を行った。次に、80%アセトニトリルを用いて、令和4年度に採取した実汚染土壌のボーリング試料（沖縄R4）の深度別PFOS・PFOA溶出量を環境庁告示46号試験法の溶出量と比較し、新規溶媒溶出法の妥当性を検討した。

表1-2 回分式試験で用いた有機溶媒の概要（全25段階）

	水	1%	5%	20%	40%	60%	80%	95%	100%
エタノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メタノール		○	○	○	○	○	○	○	○
アセトニトリル		○	○	○	○	○	○	○	○

* %は有機溶媒の体積比を示す。

4. サブテーマ1 結果及び考察

4. 1. 各サイトの土壌コア試料と土質特性

5地点のボーリング試料の詳細については付録に示し、各土質特性の要約を下記に記す。

4. 1. 1. 沖縄嘉手納町屋良地内（R3）

コア写真と地質状況を表1-3に示す。標高30.3 mにあり深度39 mまでボーリングを行った。深度3 mまでは褐色の粘土分を主体とした堰土層、3～9.4 mは褐色の粘土を主体とし、石灰岩礫、石英礫等が混入する洪積層、9.4～37.1 mは礫分が石灰岩塊を主体となり、シルト分が混入する琉球層群石灰岩、37.1 mより深いところは名護層千枚岩となっていたことから0～36 mについて深度別に溶出試験を行った。溶出液のpHは7～8 mにおいて6.6と弱酸性となった。他の深度はすべて弱アルカリ性を呈し7.5～9.1であった。導電率は30～140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内にあった。深度0～4 m、9～10 mで100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えて比較的高く、その他の深度では100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。

表1-3 沖縄嘉手納町屋良地内の土壌コア試料の概要

埋土層 GL ±0.00 ～ -3.00 m
埋土。表層3 cmはアスファルト。深度0.03～0.30 m間は路盤材（砂礫）。深度0.30 m以深では、褐色の粘土分を主体とし、シルト分及びφ2～30 mm程の石灰岩礫、コンクリート礫等を混入する。所々、砂分（細～中砂主体）を含む箇所を挟在する。中含水比。中塑性。深度2.30 m以深では、礫分の混入量が減少する。

第四紀更新世（洪積層） GL -3.00 ～ -9.40 m
第四紀更新世（洪積層）。褐色の粘土を主体とし、φ2～10 mm程の石灰岩礫、垂角～垂円礫状を呈する石英礫等を混入する。中～高含水比。高塑性。深度6.50～7.20 m間では、砂分（中～細砂主体）を

混入する。深度9.00 m以深では、礫分の混入量が増し、粘土質砂礫状を呈する。
琉球層群琉球石灰岩層 GL -9.40 ~ -37.10 m
琉球層群琉球石灰岩の未固結部優勢層。礫分は石灰岩塊を主体とし、シルト分を混入する。砂分は細～中砂を主体とする。高含水比。深度9.80～10.15 m間では、石灰岩中の空隙（空洞）が確認される。深度18.00～19.00 m間、深度21.00～24.10 m間では、シルト分の混入量が減少し、シルト混じり砂礫状を呈する。深度21.50～21.80 m間では、石灰岩中の空隙（空洞）が確認される。深度35.90～36.90 m間では、石灰岩の岩状部を主体とし、短棒状コアを主体に採取される。
国頭層群名護層
強風化千枚岩：GL-37.10 ~ -37.95 m
国頭層群名護層千枚岩の強風化部。岩の組織は若干確認されるものの造岩鉱物及び粒子は風化作用を受けて著しく軟質化しており、岩質も非常に軟らかい。残存礫は指圧で容易に破碎される。岩級区分はD級を示す。
中風化千枚岩：GL-37.95 ~ -39.00 m
国頭層群名護層千枚岩の中風化部。岩の組織は確認されるものの、造岩鉱物及び粒子は風化作用を受けて軟質化しており、岩質も軟らかくなっている。節理あるいは亀裂間の粘着力は減少し、ハンマーの軽打によって割れ目に沿って岩塊が剥奪し、剥奪面には細粒分が残留する。ハンマーによって打診すれば、濁った音を出す。岩級区分はD～CL級を示す。


4. 1. 2. 沖縄大工廻地内 (R4)

標高34.7 mにあり深度18 mまでボーリングを行った。深度4.3 mまでは粘性土を主体とした埋土層、4.3～9.5 mは粘性土を主体とし砂分が混じる洪積層、9.5～16.1 mは琉球層群石灰岩、16.1～18.0 mは名護層群千枚岩となっていたことから0～16 mについて深度別に溶出試験を行った。溶出液のpHはすべて弱アルカリ性を呈し8.5～9.2であった。導電率は45～140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内にあり、深度0～3 mで100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えていたが、それ以外は64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。

4. 1. 3. 沖縄市屋良地内 (R5)

標高30.8 mにあり深度50 mまでボーリングを行った。深度1.4 mまでは埋土層、深度1.4～32.0 mは琉球層群石灰岩で10.7 mまでは礫状が主体で、10.7 m以深ではシルト分の含有が多くなっている。32.0～49.1 mはシルトを多く含み、礫状の石灰岩、千枚岩を主体とする国頭礫層で、49.1～50.0 mは名護層群千枚岩となっていたことから0～49 mについて深度別に溶出試験を行った。溶出液はすべてpH7.6～9.2の弱アルカリ性を呈した。導電率は表層0～3 mで110～140 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とやや高く、それ以深では27～28 mで最高163 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、41～42 mで119 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を検出した以外はすべて70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であった。特に40 m以深では50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下と低くなっていた。

4. 1. 4. 大阪府摂津市内 (R4)

コア写真と地質状況を表1-4に示す。深度10 mまでボーリングを行った。深度1.8 mまでは砂礫層、深度1.8～2.7 mまでは砂混じり粘土層で深度2.7～4.9 mがシルト混じり砂層、深度4.9～5.9 mが砂質粘土層であり、以深は粘土層であった。溶出液のpHは、深度2～6 mで酸性を呈し、最も低いところで3～4 mの5.9であった。その以外ではアルカリ性を呈し、表層と9～10 mが高くなっていた。導電率は140～340 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 程度で、表層が最も低く、深くなるにつれて導電率が高くなる傾向にあった。

表1-4 大阪府摂津市の土壌コア試料の概要

砂礫層 GL ± 0.00 ~ -1.80 m
表層10 cmはアスファルト。深度0.10～0.15 m間は路盤材（碎石）。深度0.15 m以深では、暗灰～暗褐色の砂礫であり、 $\phi 2 \sim 30$ mm程の垂円礫、垂角礫を主体とする。砂は中砂～粗砂が主体

砂混じり粘土層 GL -1.80 ~ -2.70 m

暗青灰色。粘性が強く全体に細砂が含まれる。
シルト混じり砂層 GL -2.70 ～ -4.90 m
暗灰色。微細砂～細砂が主体。-4.50 m付近に礫が混じる。
砂質粘土層 GL -4.90 ～ -5.90 m
暗灰色。粘性が強く、砂は細砂が主体

粘土層 GL -5.90 ～ -10.15 m
暗灰色。粘性が強く、-6.00～-6.80 m付近で含水量が多い。-8.00～-9.00 m付近で微細砂が混在する。

4. 1. 5. 大阪府摂津市内 (R5)

深度10 mまでボーリングを行った。深度0.2 mまでは砂層、深度0.85 mまではシルト混じり砂、深度1.1 mまではシルト質砂層であり、深度2.9 mまでは砂質シルト層であった。深度3.6 mまでシルト質粘土、深度4.3 mまで有機質粘土層であり、以降、8.0 mまではシルト質砂、礫混じり砂層であった。溶出液のpHは、深度2～8 mで酸性を呈しており、5～6 mで2.8と強酸を呈している部分もあった。導電率は0～4 mでは80 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満と低い、4～6 mは1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ を超過し、それ以降では数百 $\mu\text{S}/\text{cm}$ となっていた。

4. 2. 実汚染サイトにおける土壌中のPFASs溶出濃度の深度方向プロファイル (環境省告示46号試験)

4. 2. 1. 沖縄嘉手納町屋良地内 (R3)

沖縄嘉手納町屋良地内 (R3) のボーリング試料37点の土壌試料のうち、23点について検液を作成し測定を行った。地表からの深さ別の測定結果を図1-4に示す。

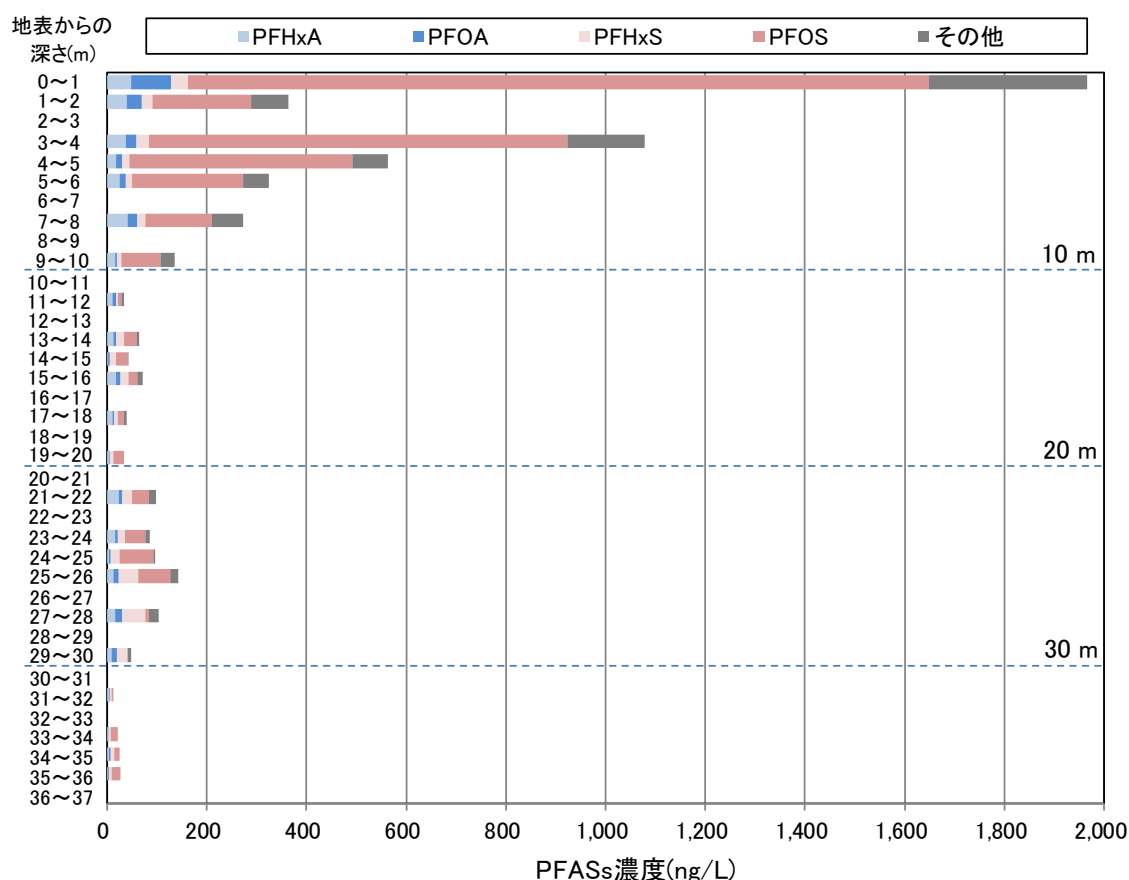


図1-4 環境省告示46号試験による沖縄嘉手納町土壌(R3)の深さ別のPFASs溶出濃度

告示法に基づく前処理の結果では、主にC9以下のPFASsが検出された。中でもPFOSが最大1,500 ng/Lと高い濃度で検出されており、これまでも付近の地下水から1,530 ng/LのPFOSが確認されていることから妥当な結果であると考えられた。いずれのPFASsにおいても0～10 m地点で高い値が確認され、次い

で25 m付近で高い値が確認された。

4. 2. 2. 沖縄大工廻地内 (R4)

沖縄大工廻地内 (R4) のボーリング試料16点の土壌試料のうち16点について検液を作成し測定を行った。地表からの深さ別の測定結果を図1-5に示す。

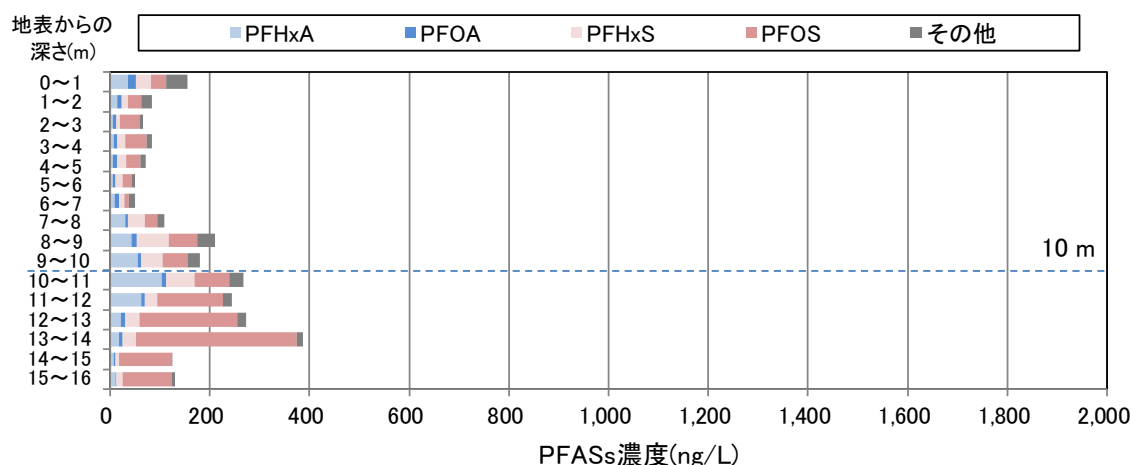


図1-5 環境庁告示46号試験による沖縄大工廻地内土壌(R4)の深さ別のPFASs溶出濃度

PFASsは炭素数4~9、PFCAsは炭素数5~11の計13種類のPFASsが検出された。検出されたPFASsの総量では深度13~14 mが約390 ng/Lと最も高く、1~7 m以外では100 ng/Lを超過していた。表層から孔内水位が確認された6.1 mまでは濃度が下がる傾向にあり、それ以深では徐々に濃度が高くなった。各物質の総量に占める割合はPFOSが高く、特に11 m以深で50%以上を占めた。対して5~11 mではPFOSの割合は低くなり、PFHxSとPFHxAの割合が高くなった。

4. 2. 3. 沖縄市屋良地内 (R5)

沖縄市屋良地内 (R5) のボーリング試料49点の土壌試料のうち49点について検液を作成し測定を行った。地表からの深さ別の環境庁告示46号試験の測定結果を図1-6に示す。炭素数4~8、10のPFASsと炭素数5~12のPFCAsの計14種のPFASsが検出された。PFASsの総量では表層 (0~1m) が約390 ng/Lと最も高かった。表層から3 mまでは濃度が高かったが3~11 mまでは比較的低濃度で、12 m以深から100 ng/Lを超過し、22~23 mで一旦低濃度になるが、31 m付近まで高濃度層が続いており、特に16~19 m、26~29 mの検出濃度が高かった。総量に占める割合はPFOSが高い傾向にあったが、23~25 mではPFOSの割合は低くなり、代わってPFHxSの割合が高くなった。

4. 2. 4. 大阪府摂津市内 (R4)

大阪府摂津市内 (大阪R4) のボーリング試料10点の土壌試料のうち、10点について検液を作成し測定を行った。地表からの深さ別の環境庁告示46号試験の測定結果を図1-7に示す。PFASsは炭素数4, 8、PFCAsは炭素数5~11の計9種類が検出された。検出されたPFASsの総量では5~6 mで約850 ng/Lと最も高く、その深度を境に表層と低層へ濃度が低くなる傾向にあった。各物質の総量に占める割合はPFOAが圧倒的に高く、すべての深度で50%を超えていた。PFASsはほとんど検出されず、PFBSとPFOSが検出されたが数ng/Lであった。PFCAsでは炭素数11以下が検出され、特にPFHxA, PFHpA, PFOAの濃度が比較的高かった。PFHxAは1~2 mで42 ng/Lと最も濃度が高く、深度6 m以下では濃度が減少傾向にあった。PFOAは最も濃度が高く、5~6 mで750 ng/Lが検出され、それ以深では減少傾向にあった。

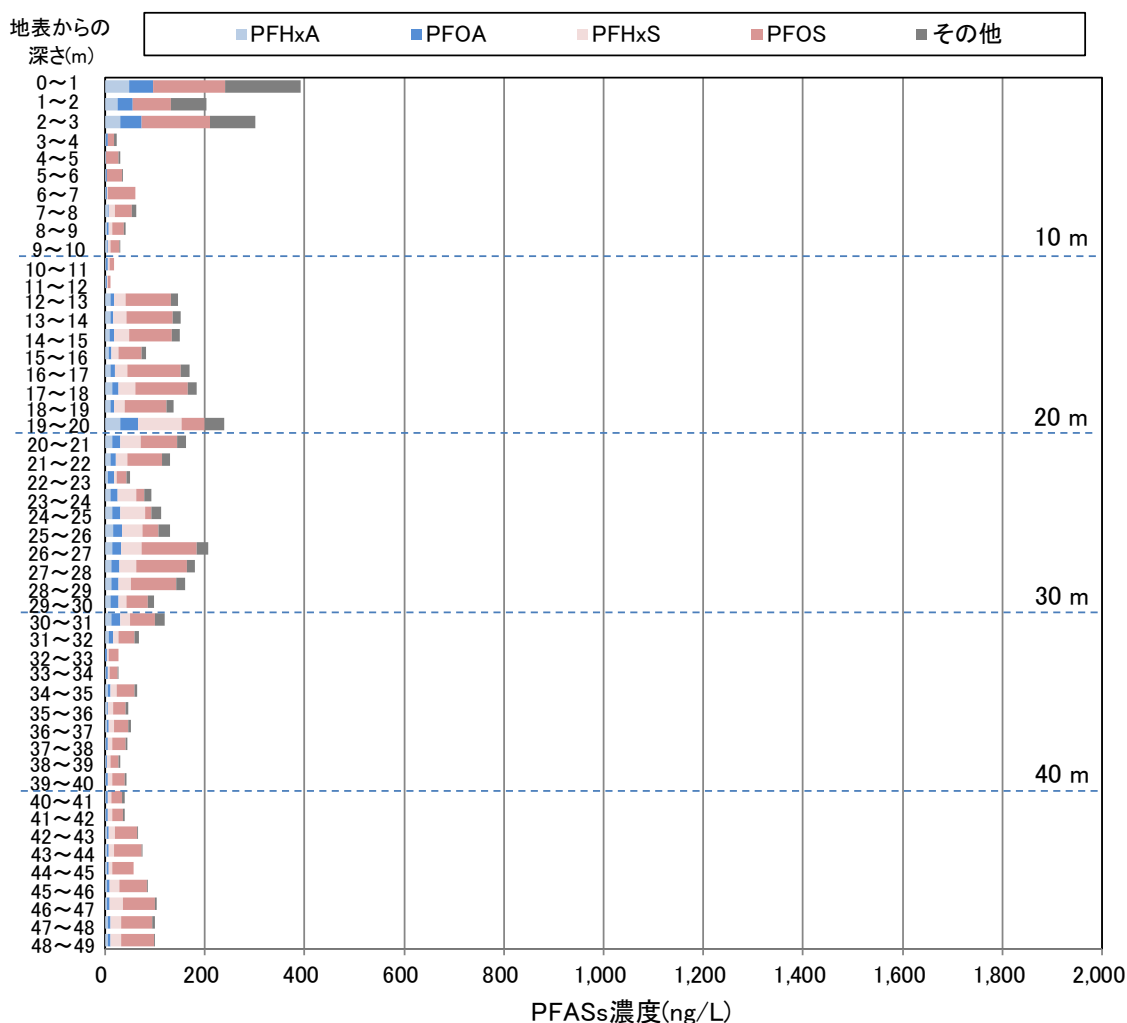


図1-6 環境庁告示46号試験による沖縄市屋良地内土壌(R5)の深さ別のPFASs溶出濃度

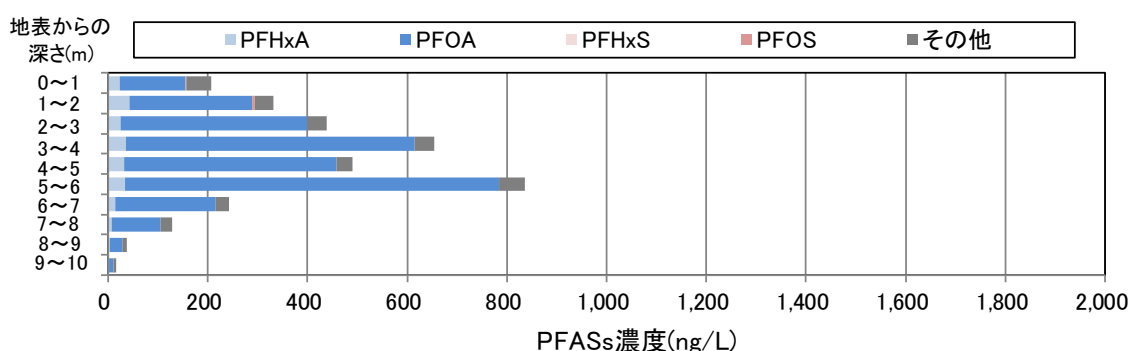


図1-7 環境庁告示46号試験による大阪府摂津市土壌(R4)の深さ別のPFASs溶出濃度

4. 2. 5. 大阪府摂津市内 (R5)

大阪府摂津市内（大阪R5）のボーリング試料10点の土壌試料のうち、10点について検液を作成し測定を行った。地表からの深さ別の環境庁告示46号試験の測定結果を図1-8に示す。PFASsは炭素数4、8、PFCAsは炭素数5～12が検出された。検出されたPFASsの総量では表層（0～1 m）が約1,550 ng/Lと最も高く深くなるにつれて濃度は低下していた。各物質の総量に占める割合は、大阪R4と同様にPFOAが圧倒的に高く、4～5 m以外では50%を超えていた。PFASsはPFOSが表層0～1 mで30 ng/L検出された以外はPFOSとPFBSで数ng/Lが検出された。PFCAsでは炭素数11以下が検出され、PFHxAとPFOAが高い濃度で検出された。

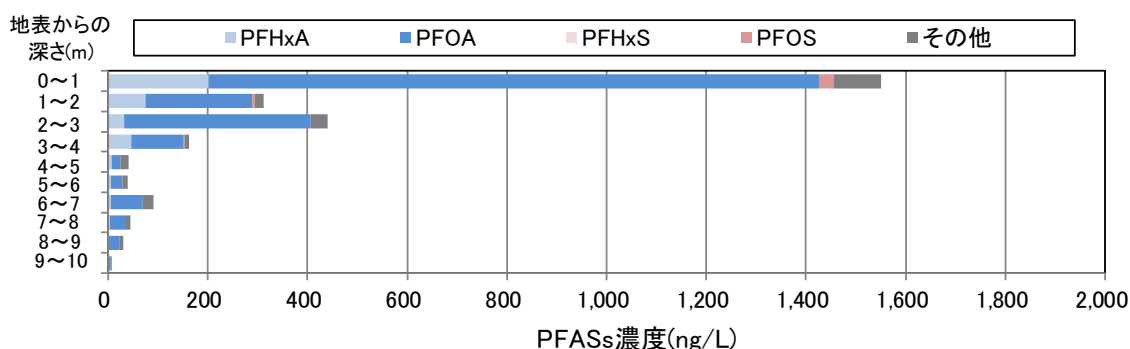


図1-8 環境庁告示46号試験による大阪府摂津市土壌(R5)の深さ別のPFASs溶出濃度

4. 3. 実汚染サイトにおける土壌中の35種PFASs含有量の深度方向プロファイル

4. 3. 1. 沖縄嘉手納町屋良地内 (R3)

沖縄嘉手納町屋良地内土壌中の21PFASsおよび14前駆物質の含有量を地表からの深さ別に図1-9に示す。深さ別の平均値はPFOSが最大であり2,620 ng/kg-dry, 続いてPFHxAで2,280 ng/kg-dryであり、この2物質が優占していた。3番目は8:2FTSであり360 ng/kg-dry, 4番目は6:2FTSで222 ng/kg-dry, 5番目はPFPeAで215 ng/kg-dry, 6番目はPFHxSで154 ng/kg-dryであった。21PFASsと14前駆物質の合計値は0~1 mでもっとも高く40,700 ng/kg-dryであった。続いて2~3 mで高く36,400 ng/kg-dry、3~4 mで33,300 ng/kg-dryであり、表層付近に多く含有していた。上記3試料ではPFOSが優占しており、それぞれ28,000 ng/kg-dry, 27,500 ng/kg-dry, 23,800 ng/kg-dryであった。2~11 mでは前駆物質である8:2FTSと6:2FTSが比較的高く含有していた(121~3,410 ng/kg-dry)。12 m以深ではPFHxAが高含有量で検出され、23~24 mで最大10,200 ng/kg-dryであった。地下水位付近の23~26 mにおいて特に短鎖系のPFASsが検出されたことから、上流部から溶出した短鎖系PFASsが地下水に流れ出し、水平方向にも広がっていることが示唆された。

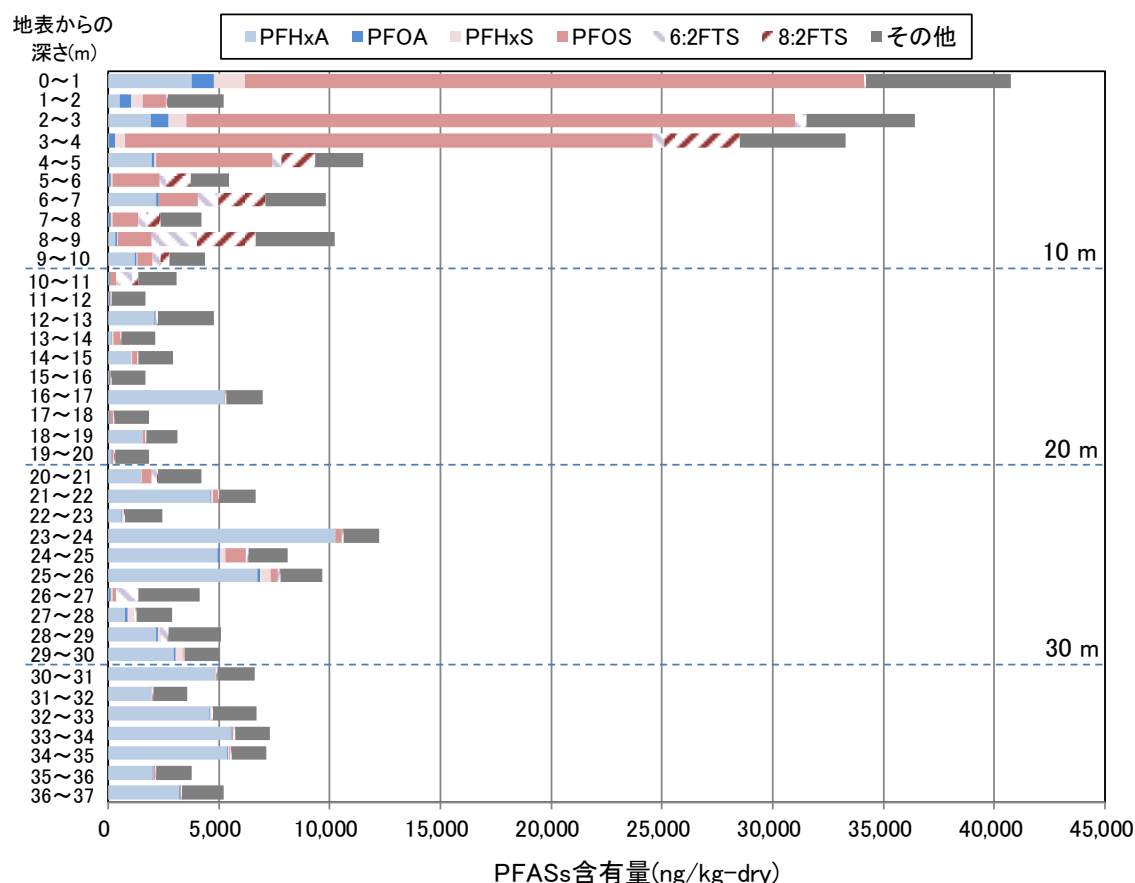


図1-9 沖縄嘉手納町屋良地内土壌 (R3) の地表からの深さ別のPFASs含有量

4. 3. 2. 沖縄大工廻地内 (R4)

沖縄大工廻地内土壌中の21PFASsおよび14前駆物質の含有量を地表からの深さ別に図1-10に示す。深さ別の平均値はPFDAが最大であり1,170 ng/kg-dry、続いてPFOSで1,140 ng/kg-dry、3番目はPFDoDAであり1,080 ng/kg-dry、この3物質が優占していた。4番目はPFTeDAで528 ng/kg-dry、5番目はPFHxAで471 ng/kg-dry、6番目はPFOAで422 ng/kg-dryであった。21PFASsと14前駆物質の合計値は11～12 mでもっとも高く10,900 ng/kg-dryであった。続いて10～11 mで高く10,100 ng/kg-dry、9～10 mで9,630 ng/kg-dryであり、深層部付近に多く含有していた。特に11 m以深ではPFOSが優占しており、それぞれ2,450 ng/kg-dry、3,920 ng/kg-dry、3,780 ng/kg-dryであった。また、7～12 mではN-TAmP-FHxSAやFHxSA等のAFFFも最大2,940 ng/kg-dryで検出された。溶媒抽出により長鎖のPFCAsが多く検出されることが分かった。つまり、土壌中には疎水性の強いPFCAsが多く残存しており、告示46号試験では検出することが困難であったことが分かった。以降、水による溶出と溶媒による溶出結果を比較し、物質別の特性を考察する。

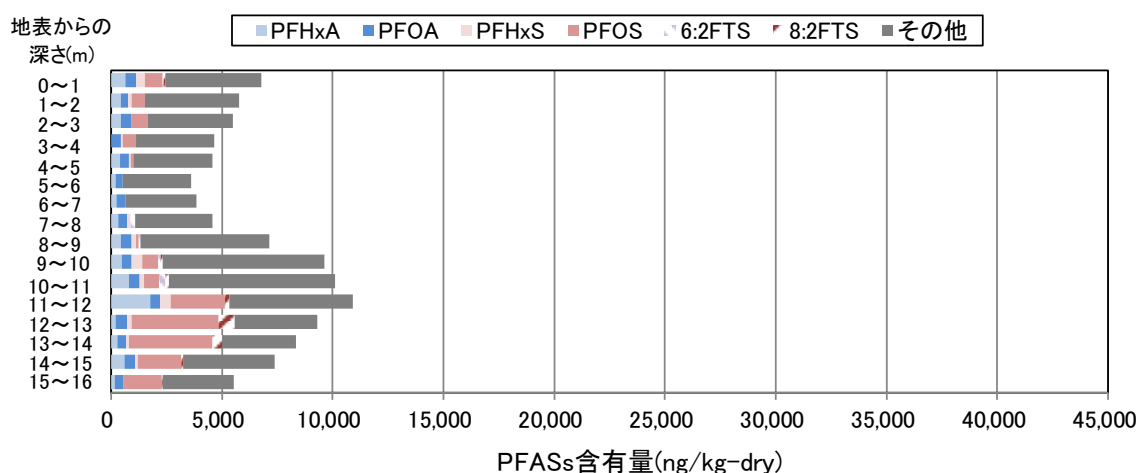


図1-10 沖縄大工廻地内土壌 (R4) の地表からの深さ別のPFASs含有量

4. 3. 3. 沖縄市屋良地内 (R5)

沖縄市屋良地内土壌 (R5) 中の21PFASsおよび14前駆物質の含有量を地表からの深さ別に図1-11に示す。深さ別の平均値はPFHxAが最大であり1,940 ng/kg-dry、続いてPFOSで668 ng/kg-dry、3番目は6:2FTSで289 ng/Lであり、この3物質が優占していた。21PFASsと14前駆物質の合計値は0～1 mでもっとも高く26,100 ng/kg-dryであった。続いて14～15 mで高く15,900 ng/kg-dry、8～9 mで12,700 ng/kg-dryであり、琉球石灰岩層の礫部に多く含有していた。琉球石灰岩層の礫部ではPFHxAが高濃度で検出された。表層0～1 mからはPFDSが1,780 ng/kg-dry、PFDAが1,520 ng/kg-dryとなり、長鎖のPFASsが高濃度になる傾向であった。こちらも溶媒抽出により、これまで不明であった残留PFASsの存在が明らかとなった。

4. 3. 4. 大阪府摂津市内 (R4)

大阪府摂津市内土壌 (R4) 中の21PFASsおよび14前駆物質の含有量を地表からの深さ別に図1-12に示す。深さ別の平均値はPFOAが最大であり4,430 ng/kg-dry、続いてPFPeSで616 ng/kg-dry、3番目はPFHxAであり393 ng/kg-dry、4番目はPFHpAで235 ng/kg-dry、5番目はPFNAで185 ng/kg-dry、6番目はPFBSで146 ng/kg-dryであった。21PFASsと14前駆物質の合計値は5～6 mでもっとも高く13,800 ng/kg-dryであった。続いて2～3 mで高く11,300 ng/kg-dry、4～5 mで9,460 ng/kg-dryであり、表層付近よりも深度2～6 mに多く含有していた。砂質粘土層に高く残存する傾向が見られた。

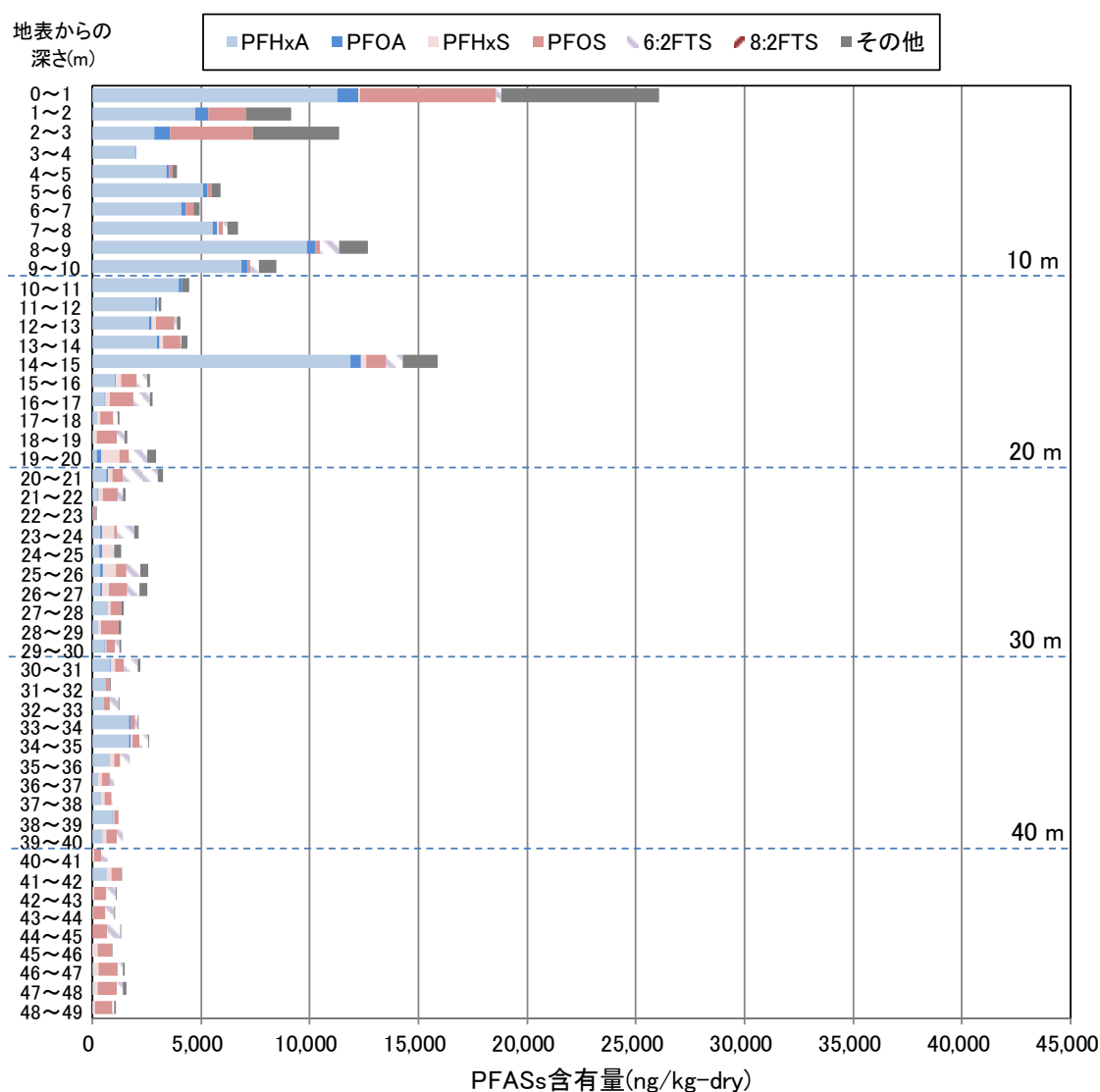


図1-11 沖縄市屋良地内土壌 (R5) の地表からの深さ別のPFASs含有量

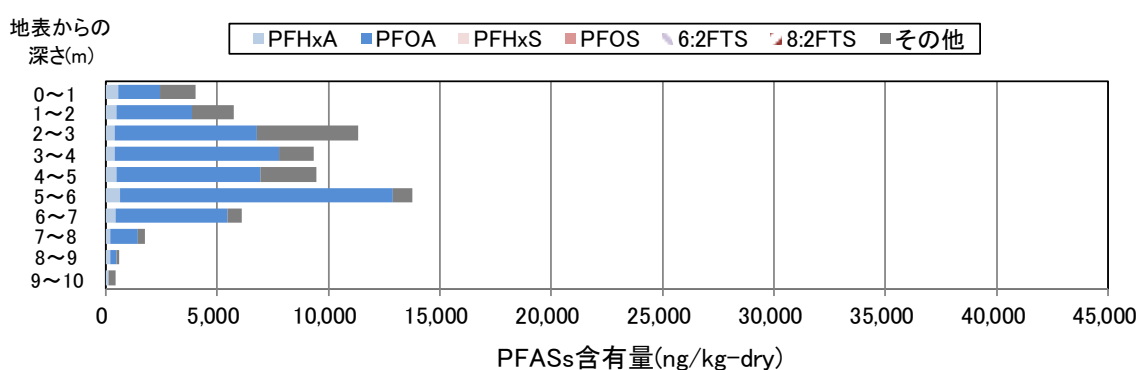


図1-12 大阪府摂津市土壌 (R4) の地表からの深さ別のPFASs含有量

4. 3. 5. 大阪府摂津市内 (R5)

大阪府摂津市内土壌 (R5) 中の21PFASsおよび14前駆物質の含有量を地表からの深さ別に図1-13に示す。深さ別の平均値はPFOAが最大であり2,050 ng/kg-dry、続いてPFHxAで956 ng/kg-dryであり、この2物質が優占していた。3番目はPFHpAであり122 ng/kg-dry、4番目はPFBAで109 ng/kg-dry、5番目はPFDoDAで60 ng/kg-dry、6番目はPFPeAで54 ng/kg-dryであった。21PFASsと14前駆物質の合計値は3~4 mでもっとも高く9,240 ng/kg-dryであった。続いて0~1 mで高く8,320 ng/kg-dryであり、表層と有機質粘土層に多く含有していた。

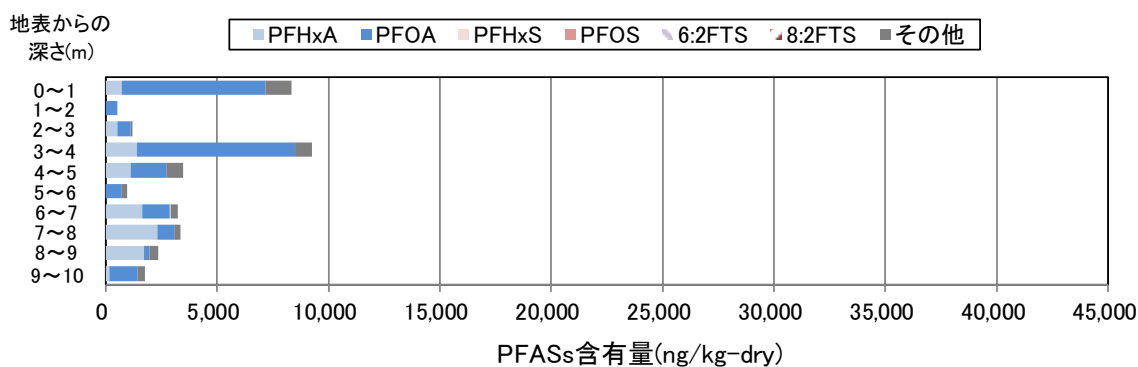


図1-13 大阪府摂津市土壌（R5）の地表からの深さ別のPFASs含有量

4. 4. 実汚染土壌中のPFASs含有量と環境省告示46号試験による溶出濃度との関係の検討

環境省告示46号試験による沖縄嘉手納屋良地内土壌（R3）からの溶出PFOS濃度とPFOS含有量との関係を図1-14に示す。PFOS含有量が大きくなるにともない溶出PFOS濃度も高くなる傾向を示した。

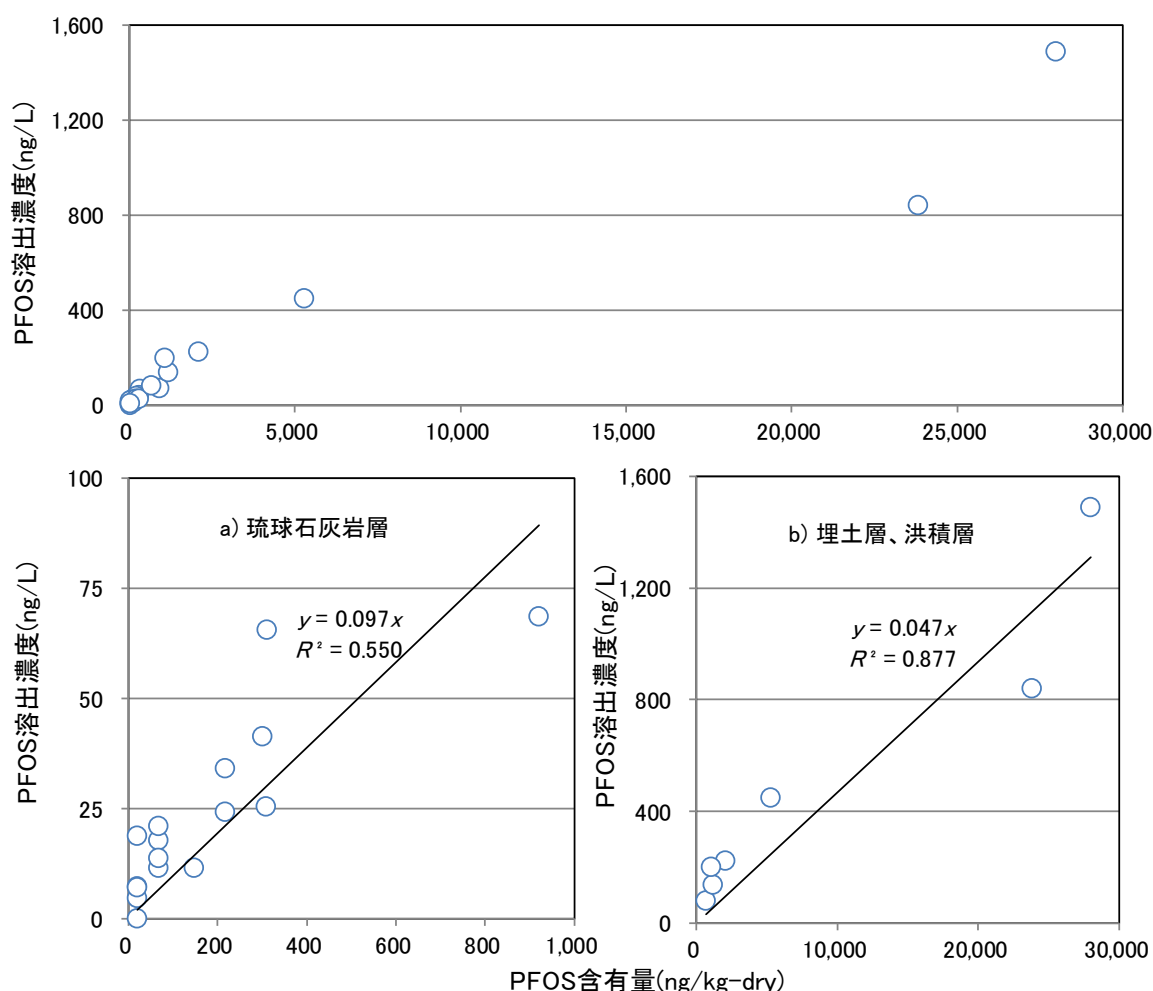


図1-14 沖縄嘉手納屋良地内土壌（R3）からのPFOS溶出濃度とPFOS含有量との関係

下図a)に琉球石灰岩層におけるデータをプロットしたところ、傾きが0.097となり、PFOS溶出濃度（ng/L）はPFOS含有量（ng/kg-dry）の約1/10であることが示された。一方、表層付近の埋土層と10 mまでの洪積層の結果を下図b)に示す。こちらの傾きは0.047であり、PFOS溶出濃度（ng/L）はPFOS含有量（ng/kg-dry）の約1/20であることが示された。埋土層、洪積層の強熱減量は4～7%と比較的高く、有機成分の多く含まれている土壌については、水による溶出では不十分であることが示唆された。一方、琉球石灰岩層などの有機物成分が比較的少ない土壌については、水による溶出値の約10倍が土壌のPFOS

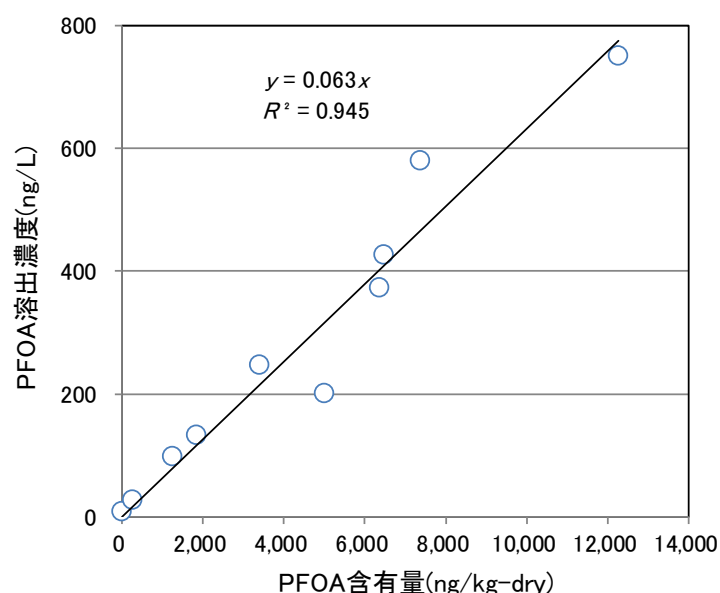


図1-15 大阪府摂津市内土壌（R4）からのPFOA溶出濃度とPFOA含有量との関係

含有量であると推測できる結果となった。

環境庁告示46号試験による大阪府摂津市内土壌（R4）からの溶出PFOA濃度とPFOA含有量との関係を図1-15に示す。PFOA含有量が大きくなるにともない溶出PFOA濃度も高くなる傾向を示した。傾きが0.063となり、PFOA溶出濃度（ng/L）はPFOA含有量（ng/kg-dry）の約1/16であることが示された。高濃度のPFOAが溶出した土壌は砂質土壌が多く、水による溶出が可能であることが示唆された。

4. 5. 溶媒溶出法と環境庁告示46号試験法の比較

土質が異なる深度別実汚染土壌16試料（沖縄R4）を対象に溶媒溶出法と環境庁告示46号試験法を用いたPFASs溶出量の比較を図1-16に示す。上段はPFOSの結果を下段はPFDAの結果を示す。80%アセトニトリルを用いた溶媒抽出を行うと土壌中のPFOS含有量と正の相関関係が得られた（ $R^2=0.75$ ）。上段右の水による溶出結果では有機成分の高い土壌試料からの溶出量が低くなる傾向が示されたが、80%アセトニトリルによる溶出ではその影響が小さくなることが示唆された。下段左は80%アセトニトリルによるPFDA溶出濃度とPFDA含有量の関係を示す。水では溶出が困難であった長鎖のPFASsについても80%アセトニトリルを用いることで溶出可能であった。

4. 6. 土壌汚染対策法にPFOS, PFOAおよび総PFASが導入された場合に必要となる溶出試験法の提案

上記の通り、土壌中のPFASs含有量と環境庁告示46号試験によるPFASs溶出量を比較した結果、PFOS, PFOAについてはおおよそ正の相関関係が得られることが分かった。環境庁告示46号試験は、実環境におけるPFOS, PFOAの溶出を評価する試験法として適用可能であると判断された。ただし、本研究により、土質特性によっては溶出割合が変わることが示唆された。つまり、有機成分の高い土壌からのPFOS溶出量は砂質分からの溶出量の半分程度と評価されることを留意する必要がある。

溶媒抽出法としては25段階の溶媒を用いて21種PFASsの溶出特性を検討した。その結果、80%アセトニトリルが最も多くPFASsを溶出することが分かった。80%アセトニトリルを用いた溶媒抽出法は、特に長鎖のPFCAsの溶出に有効であり、現在、ストックホルム条約の下部審議機関であるPOPRCでの長鎖PFCAsの規制に関する審議の結果次第では、将来、長鎖PFCAsについても検討対象となる可能性を考えると、溶媒抽出法の検討も必要であると考えられた。

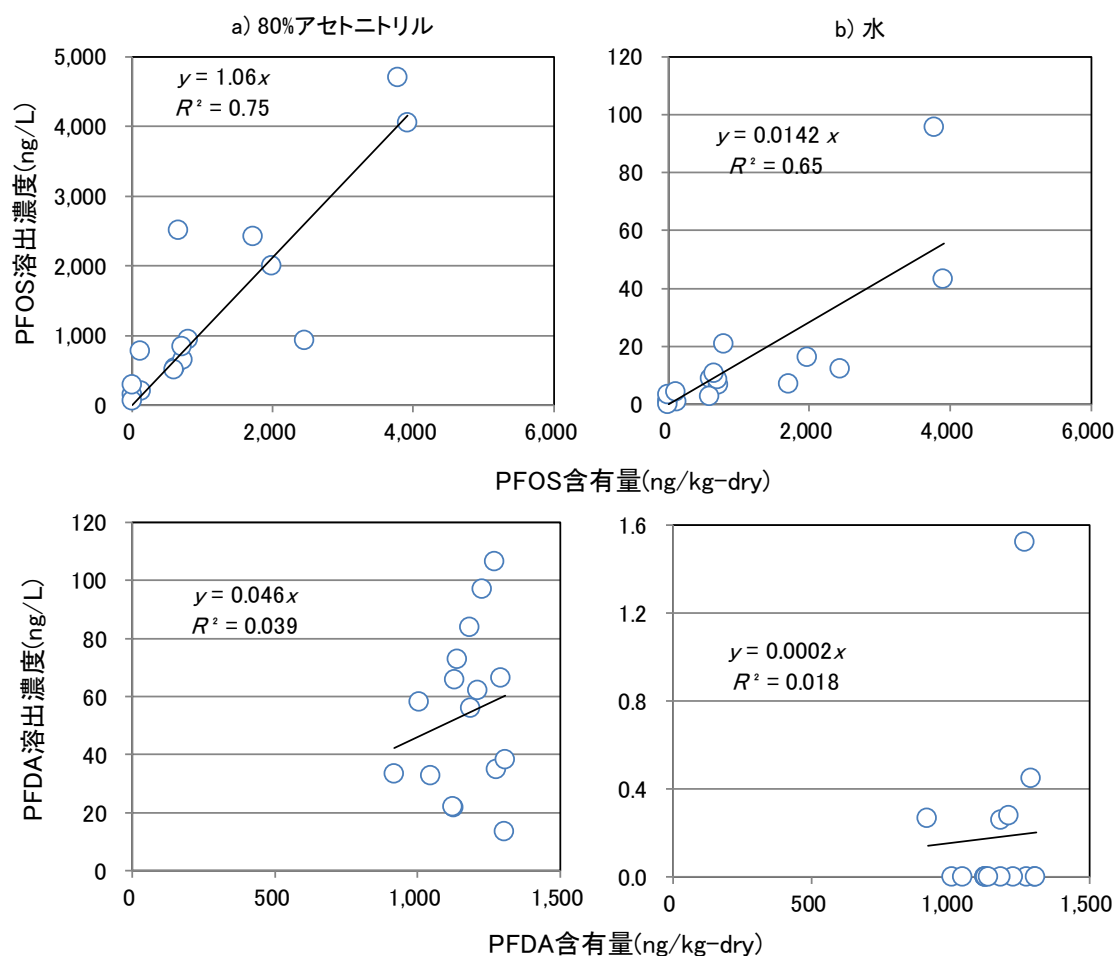


図1-16 新規溶媒溶出法を用いたときのPFASs溶出濃度と環境庁告示46号試験法の比較

5. サブテーマ1 研究目標の達成状況

PFOS, PFOA等の実汚染サイトの土壌中でのPFASsの濃度分布の把握では、沖縄嘉手納周辺、大阪摂津市周辺で計5本（計122 m）のボーリング調査を実施し、PFOS, PFOAを含む21PFASsと14種類の前駆体の分析を98試料について実施することができた。当初PFOS, PFOA系で各1本ずつのボーリング調査を予定していたが、沖縄県、摂津市や国内外におけるPFAS汚染への関心が高まる中、計5本のボーリング調査を実施し、目標以上の成果を上げることができた。PFASs実汚染土壌からのバッチ溶出試験における溶出特性の把握では、全98試料からのPFASs溶出量を定量することができた。土質特性の異なる土壌から信頼性の高いデータを収集することができ目標を達成した。土壌汚染対策法にPFOS, PFOAが導入された場合に必要となる溶出試験法案の提示については、上記の実汚染土壌を用いて、土質、対象物質別の溶出試験法を提示することができた。特に環境庁告示46号試験のみではなく、サブテーマ4で実施した25段階の溶媒による溶出特性試験の結果、土壌中のPFASs含有量試験結果を比較することで、土質別の溶出試験法を提示することができ、当初の目的を達成した。沖縄県企業局がサブテーマ1として加わり、嘉手納基地周辺におけるボーリング調査を展開することができた。一方で、論文や口頭発表などの報告は、立場上、連名にすることが難しかったが、サブテーマ4と連携することで、査読論文文化を進めることができた。

Ⅱ－２ サブテーマ２「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」

【サブテーマ２要旨】

サブテーマ２では、土と有機フッ素化合物類の吸着反応の評価を実施した。特に沖縄県ではPFOSによる土壌・地下水汚染が課題となっていることから、PFOSの地盤中での挙動評価を中心に実施した。具体的には、1) PFOSやPFOA等の有機フッ素化合物を対象とした精度の良いバッチ式（回分式）吸着試験とカラム通水試験の試験法を確立すること、2) 有機フッ素化合物類の土に対する分配係数や遅延係数等を求めること、3) 異なる複数種の土材料を用いて試験を行って土質特性と物質移行パラメータの関係を明らかにすることを目的とした。

回分式の吸着試験では4種類の土（珪砂、まさ土、中頭産マージ、島尻マージ）を対象に、PFOSとPFOAについて異なる濃度で作製した複数種の溶液を土と所定の液固比で混合して振とうし、土－溶媒間での分配係数を求めた。また、振とう時間をパラメータとして擬一次、擬二次反応速度モデルのフィッティングも行った。その結果、吸着反応が平衡に近づくには少なくとも24時間程度の振とう時間を確保する必要があること、擬一次・擬二次反応速度モデルに概ね適合することが明らかになり、PFOSの初期濃度が小さいほど短時間で吸着平衡に至る可能性が示唆された。また、初期濃度をパラメータとした試験では繰り返し回数3回の下で一定の再現性が確認され、Langmuir型の吸着等温線をフィッティングすると珪砂、まさ土、中頭産マージ、島尻マージの飽和吸着量はそれぞれ1.2, 3.5, 3.3, 7.1 mg/kgと計算された。土の全有機炭素濃度（TOC）や酸化アルミニウム含有量、細粒分含有率と吸着量の間に正の相関があったことから、試料の土質特性がPFOSの吸着性に大きく影響することが示唆された。

実地盤における浸透挙動の模擬を目的に、内径5 cm、高さ10 cmの鉛直一次元カラムを用いたカラム式の吸着試験を実施し、流出液中のPFOS濃度の経時変化を評価した。カラム試験では沖縄県に分布する3種類の土（中頭産マージ、島尻マージ、ジャージル）と黒土の4種類を用いた。カラム試験後には移流分散方程式の解析解をフィッティングすることで分配係数を求めた。また、吸着試験後に蒸留水を通水することで再溶出（脱着）したPFOS量を評価した。その結果、カラム試験の吸着過程で得られた分配係数は沖縄の土で0.6～4.7 L/kg、黒土では65～118 L/kgであった。一方、脱着過程で得られた分配係数は沖縄の土が0.23～4.2 L/kg、黒土が38～78 L/kgであり、黒土では他の土に比べて1～3オーダー程度大きい分配係数が得られた。また、島尻マージと黒土の分配係数には濃度依存性が確認された。さらに、本研究から算出された4種類の土へのPFOSの脱着率は63～84%程度であった。また、分配係数とTOCや400℃での強熱減量との間に正の相関が土の懸濁液のpHとの間に負の相関がそれぞれ確認されたことから、有機物含有量や懸濁液のpHがPFOSの吸着に寄与する土質特性であると示唆された。特に、400℃での強熱減量試験はTOC測定に比べて簡易に実施しうるため、PFOSの蓄積が想定される土質のスクリーニングに資する可能性がある。

沖縄に広く分布する琉球石灰岩層を対象とした浸漬式の吸着試験も実施した。具体的には、入手した琉球石灰岩の粒径は90%以上が粗礫（19～75 mm）に区分されたことから、有姿の状態での吸着試験を行った。その結果、24～96時間浸漬することでPFOSの琉球石灰岩への吸着率は40～50%の範囲で推移し、顕著な濃度依存性は確認されなかった。また、吸着等温線はHenry型に適合し、分配係数は固液接触時間24, 48, 96時間でそれぞれ7.7, 7.6, 9.7 L/kgであった。以上の実験から、PFOSに対する一定の吸着性能を発揮する可能性が示唆された。

1. サブテーマ２研究開発目的

有機フッ素化合物類による土壌・地下水汚染の報告事例が増えており、土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法の開発が求められている。特に、PFOSやPFOAなどの有機フッ素化合物類の土壌・地下水での挙動パラメータの取得は、包括的かつ体系的な土壌地下水汚染のリスク評価と管理に向けて重要な事項である。そのような中、サブテーマ２では土（特に原地盤）と有機フッ素化合物類の基礎的な反応性を評価することでリスク評価方法と適切な対策工の措置に向けた吸着試験方法の開発を進める。将来的には、土壌・地下水汚染の調査法や対策方法に関するガイドライン作成への寄与も目指している。以上より、土壌・公共用水域・地下水等の環境中での物質移動評価のパラメータの取得を目的に回分式の吸着試験やカラム式の吸着試験を実施して土壌・地下水中の分配係数や遅延係数

を明らかにすることを目標とした。特に、有機フッ素化合物類の中でもPFOSによる土壌・地下水汚染が沖縄県で課題となっていることから、沖縄に分布する土壌を使用してPFOSやPFOAを対象とした土の吸着試験を行った。なお、他のサブテーマとの関連として、サブテーマ1を担当する沖縄県から沖縄に分布する土壌を入手した。また、サブテーマ2で取得した分配係数は逐次サブテーマ3に共有し、3次元シミュレーションへ反映することで地下水中の物質移動予測とリスク管理法の高度化を進めた。サブテーマ4とは有機フッ素化合物の化学分析に際して協働した。

2. サブテーマ2 研究目標

サブテーマ2	「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」
サブテーマ2 実施機関	京都大学 地球環境学堂 社会基盤親和技術論分野
サブテーマ2 目標	PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物を対象とした精度の良いバッチ式（回分式）吸着試験とカラム通水試験の試験法を確立する。有機フッ素化合物類の土に対する分配係数を求める。有機フッ素化合物類の土壌層における遅延係数等を求める。異なる複数種の土材料を用いて試験を行い、土質特性と物質移行パラメータの関係を明らかにする。

3. サブテーマ2 研究開発内容

3. 1. 回分式の吸着試験による日本の土へのPFOS・PFOAの吸着特性評価

土壌中での汚染物質の移動性を評価するための一般的な方法として回分式の吸着試験がある。容器に土と汚染物質を含む溶液を入れ、所定の時間振とうした後に溶液の平衡濃度を求めることで土への吸着量を評価する試験である。日本国内での有機フッ素化合物類に関する研究の多くが水環境に関するものであり、地盤環境中での有機フッ素化合物類の挙動を評価した研究は限られていた。日本での土壌・地下水汚染のリスク評価に向け、日本の土への有機フッ素化合物類の吸着特性と土質特性との関係性を評価が不可欠である。日本固有の土壌への吸着特性評価を目的に、①吸着平衡に至る振とう時間の検討、②反応速度論を用いたモデル化、③4種類の土壌への吸着特性と土質特性との関係性の評価を実施した。

土試料として表2-1に示すように、珪砂7号、まさ土、沖縄県特有の土壌である中頭マージと島尻マージの4種類の土を使用した。使用前に2 mm以下にふるい分けし四分法により分取した。全有機炭素濃度（TOC）の測定には全有機炭素計（TOC-VCSH、島津製作所）と固体試料燃焼装置（SSM-5000A）を用いた。また強熱減量はJIS規格（750° C）に従って測定した。水溶性成分含有量はJGS 0241に従い、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（700 Series ICP-OES, Agilent Technologies）を用いて測定した。化学組成の測定にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX-720、島津製作所）を用いた。試薬としてPFOS（Potassium perfluoro-1-octanesulfonate, 純度92.7%, AccuStandard）、PFOA（Perfluoro-n-octanoic acid, 純度100%, AccuStandard）、メタノール（純度99.7+%, 富士フイルム和光純薬）、1 mol/L酢酸アンモニウム溶液（HPLC用、富士フイルム和光純薬）、アセトニトリル（純度99.9+%, 富士フイルム和光純薬）を用いた。

表2-1 回分式吸着試験で用いた土試料の基礎物性

		珪砂7号	まさ土	中頭産マージ	島尻マージ
土粒子密度 (g/cm ³)		2.628	2.727	2.749	2.769
粒度分布 (%)	0.075-2 mm	98.0	68.9	36.9	0
	<0.075 mm	2.0	31.1	63.1	100
全有機炭素濃度 (TOC) (%)		0.03	0.12	0.09	0.44
強熱減量 (%)		0.30	2.4	5.4	13
水溶性成分	Mg	0.90	10	20	21

含有量 (mg/kg)	Ca	5.2	76	397	101
化学組成 (%)	SiO ₂	88.2	50.4	56.7	31.7
	Fe ₂ O ₃	-	17.4	13.4	33.2
	Al ₂ O ₃	7.0	16.1	20.1	26.2
	Others	4.8	16.1	9.8	8.2
写真					

回分式吸着試験の方法

容量100 mLのPP製のボトルに液固比が10 L/kgになるようにPFOSまたはPFOAを含む溶液50 mLと土試料5 gを混合した。PFOSやPFOAは水よりもメタノールに溶けやすい性質を有することからPFOSやPFOAの溶液は試薬をメタノールに溶かしたもの（以下、ストック溶液）を後述する所定の初期濃度になるように蒸留水で希釈することで調製した。次に、恒温装置（FMS-1000, EYELA）内に搭載した振とう機（MMS-1020, EYELA）を用いて上記のボトルを所定の時間水平振とうした。このとき恒温装置内の温度は20° C, 振とう速度は200 rpmとした。振とう後にボトルを5分間静置し上澄み液を容量50 mLの遠沈管に30 mL程度移し、3,000 rpmで20分間遠心分離した。その後、上澄み液を孔径0.45 μmのメンブレンフィルターでろ過し必要に応じて超純水で希釈して検液を作製した。最後にピペットでバイアルに100 μL以上添加し、バイアルキャップで密閉してから高速液体クロマトグラフ質量分析装置（LC-MS/MS）を用いてPFOSやPFOAの濃度を測定した。なお、検液とストック溶液は冷蔵庫内で保存し、取り扱う前には超音波洗浄機（MCD-27, アズワン）で40 Hzの超音波振動を5分間与えボルテックスミキサーで十分に攪拌した。

バッチ吸着試験の条件を表2-2に示す。①吸着平衡に至る振とう時間の評価試験では、珪砂7号とまさ土を使用し初期濃度はPFOSで0.1, 1.0 mg/L, PFOAで0.1 mg/L, 振とう時間は10分～96時間で設定した。②土への吸着特性評価試験では、珪砂7号, まさ土, 中頭産マージ, 島尻マージ4種類すべての土を使用し、PFOSの初期濃度は0.05～1.0 mg/L, PFOAの初期濃度は0.001～0.1 mg/L, 振とう時間は前述の試験結果に基づいて24時間とした。なお、PFOSの汚染源では高濃度でPFOSが存在する可能性があり、高濃度域での移行特性の評価も求められていたことから、既往研究と比べて比較的高い濃度を設定した。

表2-2 回分式吸着試験で設定した実験条件

	①吸着平衡に至る振とう時間の評価試験	②土への吸着特性評価試験
PFOS の初期濃度	0.1, 1 mg/L	0.05～1 mg/L
PFOA の初期濃度	0.1, 1 mg/L	0.001～0.1 mg/L
土試料	珪砂 7 号, まさ土	珪砂 7 号, まさ土 中頭産マージ, 島尻マージ
振とう時間	10 分～96 時間の範囲	24 時間
液固比	10 L/kg	

検液中のPFOSやPFOA濃度の分析には前述のLC-MS/MSを用いた。LCには1200SL (Agilent), MS/MSには6470 Triple Quadrupole (Agilent)を用いた。カラムにはZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1×100 mm, Agilent)を、溶離液には5 mmol/L酢酸アンモニウム溶液、有機溶媒系溶離液にはアセトニトリルを用い、グラジエント溶離法により物質を分離した。イオン化はAgilent Jet Stream (AJS) イオン源を用いてネガティブモードESI法で、イオンの検出にはMRM (Multiple Reaction Monitoring) モードを用いた。プリカーサー

イオンとプロダクトイオンの質量電荷比 m/z は、それぞれ499と80に設定した。LC-MS/MSの検出限界値と定量下限値はそれぞれ0.02 $\mu\text{g/L}$, 0.06 $\mu\text{g/L}$ であった。

3. 2. カラム式の吸着試験による日本の土へのPFOSの吸着特性評価

土壌・地下水汚染のリスク評価を行う場合に、カラム式の吸着試験を行って分配係数を取得する場合がある。カラム試験とはアクリル円筒に充填した供試体に汚染物質を含む溶液を連続的に通水し、流出液中に含まれる汚染物質濃度の経時変化から土の吸脱着性能を評価する試験である。そのため、カラム試験は回分式の試験に比べて実地盤の条件により近い試験と言える。世界的にこれまでPFOSの土への吸着を評価した回分式の試験は数多く行われている。PFOSを対象としたカラム試験も行われているが、それらの多くがイオン交換樹脂や活性炭、バイオ炭による浄化を目的とした水環境や化学工学分野の研究である。PFOSの土への吸着特性を評価したカラム試験として、ローム質砂や石英砂を用いた事例があるがPFOSの分配係数と土質特性との関係性の評価に焦点を当てたカラム試験例は限られている。以上のことから、日本でのPFOSによる土壌・地下水汚染リスクの評価に向けて、日本の土へのPFOSの吸脱着特性をより実現場の条件に近いカラム試験で評価する必要があると言える。上記の背景を踏まえ、4種類の日本の土へのPFOSの吸脱着特性評価を目的にカラム試験を実施し、①破過曲線の取得、②一次元移流分散方程式の適用評価、③物質移行パラメータ（遅延係数や分配係数など）の取得、④4種類の土への収分配係数と土質特性や流出液の化学特性との関係性を評価した。

沖縄県特有の3種類の土（中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル）と日本の畑地などで使用される高有機質土である黒土を使用した。試験では2 mm以下にふるい分けしたものを使用した。それぞれの土の土質特性を表2-3に示す。粒度分布は基本的にふるい分析と沈降分析によって算出したが、島尻マージのみふるい分け試験が適用できなかったためレーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2300、島津製作所）を用いて測定した。比表面積（SSABET）は比表面積細孔分布測定装置（BELSORP 18PLUS-HT、日本ベル）を用いて窒素ガス吸着-BET法により測定した。TOCの測定には全有機炭素計（TOC-LCSH/CSN、島津製作所）と固体試料燃焼装置（SSM-5000A）を用いた。強熱減量はJIS規格（750° C）と400° Cで測定した。元素組成の測定にはエネルギー分散型蛍光X線分析装置（EDX-720、島津製作所）を用いた。

PFOSの試薬として、Heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt（PFOS：98%，ALDRICH社）を使用した。内部標準物質には13C8-PFOS（99%，AccuStandard社・CIL社）を使用した。移流分散解析を行う際、未知数である分散係数を推定するための非吸着性トレーサーには塩化ナトリウム（NaCl）（試薬特級，富士フイルム和光純薬）を使用した。PFOSは1,000 mg/Lになるようにメタノールに溶解させ、試験に使用するPFOSのストック溶液として100 mLのポリプロピレン製のボトルで調製した。ストック溶液は冷凍庫で最長3ヶ月間保存した。

表2-3 カラム式吸着試験で用いた土試料の基礎物性

	中頭産 マージ	島尻 マージ	ジャーガル	黒土
概観				
土粒子密度 (g/cm^3)	2.749	2.769	2.336	2.436
粒度分布				
砂分 [0.075 - 2 mm] (%)	41.3	0.7	59.5	75.2
シルト分 [0.005 - 0.075 mm] (%)	29.5	60.8	23.6	16.9
粘土分 [<0.005 mm] (%)	29.2	38.5	16.9	7.9
比表面積 (SSA_{BET}) (m^2/g)	26.4	82.8	9.2	20.3
pH	8.2	7.4	8.4	5.1
全有機炭素濃度 (TOC) (%)	0.09	0.44	1.19	12.2
強熱減量 (400 °C) (%)	1.7	7.6	3.3	29.2
強熱減量 (750 °C) (%)	5.4	12.9	20.3	31.2

陽イオン交換容量 (CEC) (cmol(+)/kg)	7.1	15.4	19.8	12.5
化学組成 (%)				
SiO ₂	56.7	31.7	22.1	26.4
Fe ₂ O ₃	13.4	33.2	21.7	47.4
Al ₂ O ₃	20.1	26.2	8.1	16.7
CaO	0.5	0.7	40.5	1.7
Others	9.3	8.2	7.6	7.8

カラム吸着試験の方法

カラム吸着試験では、内径5 cm、高さ10 cmの亚克力製円筒カラムを使用した。各土は50°Cで2日間乾燥した後に5層に分けて充填した。その際、各層は125 gのランマーを高さ25 cmから3回自由落下させて突き固めた。中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル、黒土の乾燥密度はそれぞれ1.2, 0.93, 1.1, 0.74 g/cm³であり、間隙率はそれぞれ0.55, 0.66, 0.52, 0.70であった。カラムの上端と下端には有孔亚克力板と孔径1 μmの濾紙を挿入した。試験開始前に定量ポンプを用いて蒸留水を上向流で通水し、液面がカラムの上端に達したことを確認した後に通水を停止して72時間静置した。

吸着過程では、PFOS濃度が1,000 mg/Lのストック溶液を蒸留水で希釈することで初期濃度 $C_0 = 0.01, 0.1, 0.5$ mg/Lに調製したPFOS溶液を定量ポンプを用いておよそ36 mL/hで上向きに通水した。流出液は定期的にPP製のボトルに回収し、吸着量が概ね平衡に達したと判断した時点（流出液のPFOS濃度 / 初期濃度 = $C/C_0 > 0.9$ ）で吸着過程を終了した。吸着過程の終了後、直ちに通水溶液を蒸留水に切り替えて、吸着過程と同じ流速で脱着過程を開始した。脱着過程では、吸着過程終了時の流出液のPFOS濃度を初期濃度 C_{0d} とし、 $C/C_{0d} < 0.1$ になるまで蒸留水を通水した。

流出液のpHは採水後、直ちにpHメーター（F-54、堀場製作所）を用いて測定した。孔径0.45 μmのメンブレンフィルターで流出液をろ過した後、検液の陽イオン濃度をICP発光分析装置で測定した。PFOS濃度の測定に際して検液をメタノールで希釈し、孔径が0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過した後、LC-MS/MSを用いて定量した。検量線は0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10 μg/Lの7点で作製した。

一次元の移流分散方程式のフィッティングによる分配係数の推定

本研究では分配係数を計算するにあたり、カラム吸着試験で得られた破過曲線に対し（式2.1）に示すような移流分散方程式の解析解を最小二乗法によってフィッティングすることで、分散係数 D （cm²/h）や遅延係数 R （-）を推定した。（式2.1）は一次元の移流分散方程式をフラックス一定の上部境界条件、無限遠で濃度勾配ゼロの下部境界条件で解くことで得られる解析解であり、重金属等の吸着性能を評価した先行研究でも用いられている。

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{RL - vt}{(4RDt)^{1/2}} \right] + \left(\frac{v^2 t}{\pi RD} \right)^{1/2} \exp \left[-\frac{(RL - vt)^2}{4RDt} \right] - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vL}{D} + \frac{v^2 t}{RD} \right) \exp \left(\frac{vL}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[\frac{RL + vt}{(4RDt)^{1/2}} \right] \quad (\text{式 2.1})$$

ここで、 C はカラム最頂部の物質濃度（mg/L）、 t は時間（h）、 L はカラム長（cm）、 v は流速（cm/h）である。なお、採取口（採水チューブ出口）の濃度を実測値として求めることが一般的なため、カラム最上部の濃度となるように採水チューブ等の体積を計算して時間補正する必要がある。

D や R は、それぞれ分散長 λ （cm）と分配係数 K_d （cm³/g）の間に（式2.2）と（式2.3）に示すような関係がある。カラム吸着試験から K_d を取得するためには、まず R を取得することが多い。

$$D = \lambda \times v \quad (\text{式 2.2})$$

$$R = 1 + \frac{\rho_d K_d}{\theta} \quad (\text{式 2.3})$$

ここで、 ρ_d は供試体の乾燥密度 (g/cm^3)， v は流速 (cm/h)， θ は体積含水率 (-) である。(式2.1) と (式2.2) の v はカラム通水試験時の通水速度 r ($= 36 \text{ mL}/\text{h}$) とは異なることに注意する必要がある。カラム吸着試験の実験値と(式2.1)に示す解析解をフィッティングする際には、流出液を採水した時間と解析解で考慮する時間 t が異なるため、先行研究で示されているような補正を行って破過曲線を取得した。

3. 3. 琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価に向けた浸漬式の吸着試験

沖縄県の帯水層に広く分布する琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価を目的に浸漬式の吸着試験を実施した。主要なバッチ吸着試験のガイドラインとして環境省の土壤汚染対策法ガイドライン第3編や米国環境保護庁や日本原子力学会の測定方法などがあるが、いずれも試験に用いる試料の最低量が1~5 g、粒径が2~9.5 mm以下を対象としている。一方で、本研究の評価対象である琉球石灰岩は岩石状で粒径の大きな試料のため、できる限り現場条件に近づけることを考えた。そこで、サブテーマ1から入手した有姿の琉球石灰岩を用い、既存のタンクリーチング試験を参考に浸漬式の吸着試験を実施して吸着速度や分配係数を評価した。

試験にはふるい分けした後、粒径ごとに金属バット内で自然乾燥したものを使用した。琉球石灰岩の土質特性を表2-4に示す。なお、琉球石灰岩の粒径はノギスを用いてx-y-z軸で長さを測定し、少なくとも1方向が50~75 mmとなるもので、かつ質量が100~150 g程度のものを使用した。

表2-4 浸漬式吸着試験に用いた琉球石灰岩の基礎物性

密度 (g/cm ³) (JGS 2132), 含水比 (%) (JGS 2134)		2.43, 0
粒度分布 (%) (JIS A 1204)	粗礫 [19-75 mm]	90.7
	中礫 [4.75-19 mm]	9.3
50%粒径 D_{50} (mm), 均等係数 U_c		29.9, 1.72
TOC, TC, IC (%)		0.4, 11.9, 11.5
懸濁液のpH, EC (mS/m)		9.6, 27
元素組成 (%)	CaO, Fe ₂ O ₃ , K ₂ O	98.8, 0.8, 0.4

浸漬式吸着試験の方法

浸漬式吸着試験の概要を図2-1に示す。はじめに琉球石灰岩の質量を測定し、容量3 Lのポリプロピレン製バケツ(直径17 cm, 高さ15 cm)内に液固比が10 L/kgに相当する体積のPFOSを含む溶液を調製した。初期濃度は令和4年度に実施された有機フッ素化合物環境中残留実態調査に基づき0.05~5 $\mu\text{g}/\text{L}$ の範囲で設定し、0.071~3.4 $\mu\text{g}/\text{L}$ の溶液を作製した。試験時の温度は20℃、繰返し回数は3とした。固液接触時間が24, 48, 96時間となった時にステンレス攪拌棒を用いて溶液を攪拌し、検液として10 mLを採取した。この際、バケツ内のPFOS溶液は1,000~1,500 mL程度であったので、採取した10 mLが液固比の変動に与える影響は小さいと判断した。

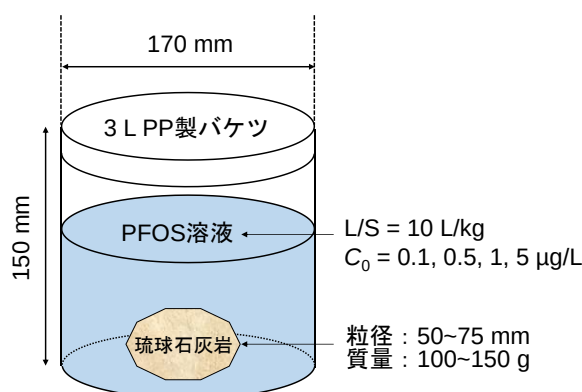


図2-1 浸漬式吸着試験の概要

3. 4. 土質特性と物質移行パラメータの関係の評価

有機フッ素化合物類による土壌・地下水汚染の報告事例は近年増加しており、汚染の調査が求められている。このような中で、PFOSやPFOAが蓄積しやすい土の特性を明らかにできれば、効率的な浄化対策の施工、合理的な土壌汚染調査に貢献しうる。よってサブテーマ2では、土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動の予測に向けて、回分式やカラム式の吸着試験から求められたPFOSやPFOAの土への分配係数と土質特性の関係を評価した。

サブテーマ2の研究のうち回分式やカラム式の吸着試験ではそれぞれ4種類の土を使用して分配係数を取得した。表2-1や表2-3に示すようにTOCや強熱減量、比表面積といった土質特性を測定したことから、分配係数と土質特性の関係を回帰分析によって評価した。

4. サブテーマ2結果及び考察

4. 1. 回分式の吸着試験による日本の土へのPFOS・PFOAの吸着特性評価

4. 1. 1. 吸着平衡に至る振とう時間の評価

振とう時間と吸着率との関係を図2-2に示す。プロットは平均値を表しており凡例は土の種類と初期濃度（mg/L）をそれぞれ示している。吸着率 S （%）は以下の（式2.4）によって算出し、実験値に対して（式2.5）に示す擬一次反応速度式と（式2.6）に示す擬二次反応速度式を最小二乗法によりフィッティングした。

$$S = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (\text{式 2.4})$$

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{式 2.5})$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{式 2.6})$$

ここで、 S は吸着率（%）， C_0 は初期濃度（mg/L）， C は溶液中のPFOSの濃度（mg/L）， Q_t （mg/kg）は時間 t （h）でのPFOSの吸着量， Q_e （mg/kg）は平衡時のPFOSの吸着量， k_1 （ h^{-1} ）は擬一次吸着速度定数， k_2 （ $\text{mg}/(\text{kg h})$ ）は擬二次吸着速度定数である。

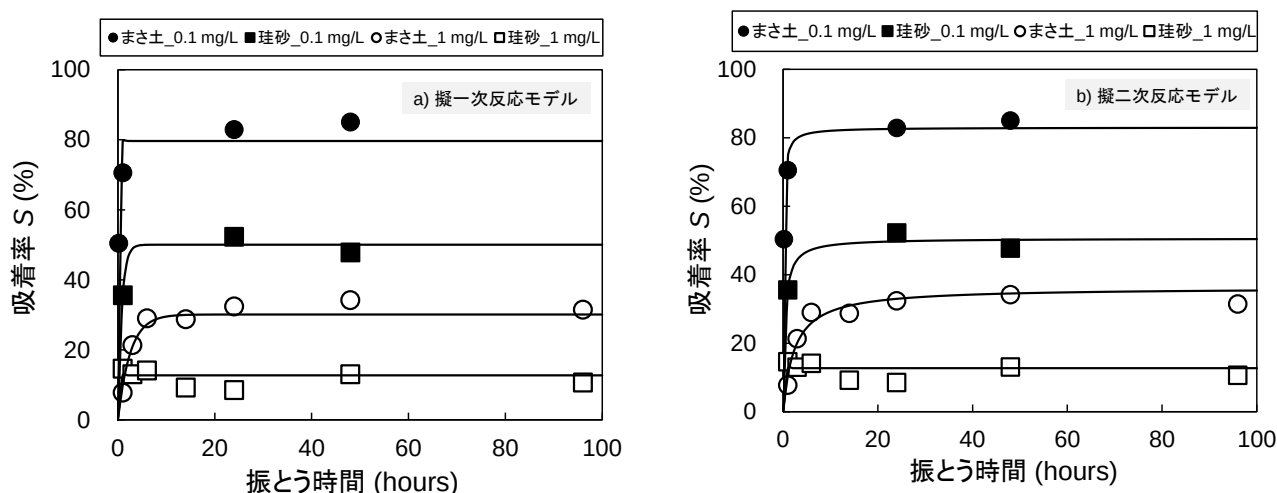


図2-2 振とう時間とPFOSの吸着率の関係

フィッティングで得られたパラメータを表2-5に示す。珪砂の初期濃度が1 mg/Lのケースを除いて、概ね擬一次、擬二次反応速度モデルに適合した。いずれの反応速度モデルでもPFOSの初期濃度が小さいほど反応速度定数 k_1 , k_2 が大きいことが分かる。このことから、初期濃度が小さいほど短い時間で吸着平衡に至ることが推測される結果となった。また、本研究の試験条件の下では24時間程度の水平振とう時間を確保することで、PFOSの土への吸着反応が平衡に近づく可能性が高いと示唆された。この傾向は海外の土を対象とした研究事例とも整合していた。以上の結果から、以降の吸着試験では振とう時間を24時間とした。また、PFOAと珪砂、まさ土の吸着試験でも類似の傾向が得られた。

表2-5 擬一次、擬二次反応速度モデルのフィッティングパラメータ

	PFOSの初期濃度	擬一次反応速度モデル			擬二次反応速度モデル		
		Q_e	k_1	R^2	Q_e	k_2	R^2
珪砂7号	0.1 mg/L	0.50	1.2	0.93	0.51	4.7	0.92
	1 mg/L	1.27	17	0.26	1.3	8.8×10^6	0.40
まさ土	0.1 mg/L	0.80	5.9	0.84	0.83	10.4	0.97
	1 mg/L	3.0	0.39	0.97	3.6	0.12	0.93

4. 1. 2. 吸着等温線の取得と分配係数の算出

PFOSの初期濃度をパラメータとしたバッチ吸着試験の試験結果を図2-3示す。得られた平衡濃度から土への吸着量を算定して、(式2.7)と(式2.8)に示すLangmuir型とFreundlich型の吸着等温式を最小二乗法でフィッティングし吸着等温線を取得した。フィッティングで得られたパラメータを表2-6に示す。ここで、 $q_{\max}$ は飽和吸着量 (mg/kg)、 K_L は吸着平衡定数 (L/mg)、 K_F は吸着係数 ((mg/kg) / (mg/L)ⁿ)、 n は吸着指数 (-) ($0 < n < 1$) である。珪砂7号を除くすべての土で実験値はLangmuir型により適合した。吸着等温線のモデルに関わらず吸着量は低濃度域 (0~0.2 mg/L) ではまさ土が最大で、高濃度域 (0.2~1.0 mg/L) では島尻マージが最大であった。一方で濃度域に関わらず珪砂7号が最小であった。図2-3から分配係数 K_d を取得することを考える。Langmuir型の吸着等温線である(式2.7)の両辺を平衡濃度 C で微分すると、左辺が K_d に相当する値となることから、本研究では(式2.7)を微分して右辺に各種パラメータを代入することで K_d を求めた。その結果、中頭産マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5$ mg/Lの時に $K_d = 28, 8.4, 0.92$ L/kgが、島尻マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5$ mg/Lの時に $K_d = 21, 13, 3.4$ L/kgがそれぞれ得られた。

$$q = \frac{q_{\max} K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{式 2.7})$$

$$q = K_F C^n \quad (\text{式 2.8})$$

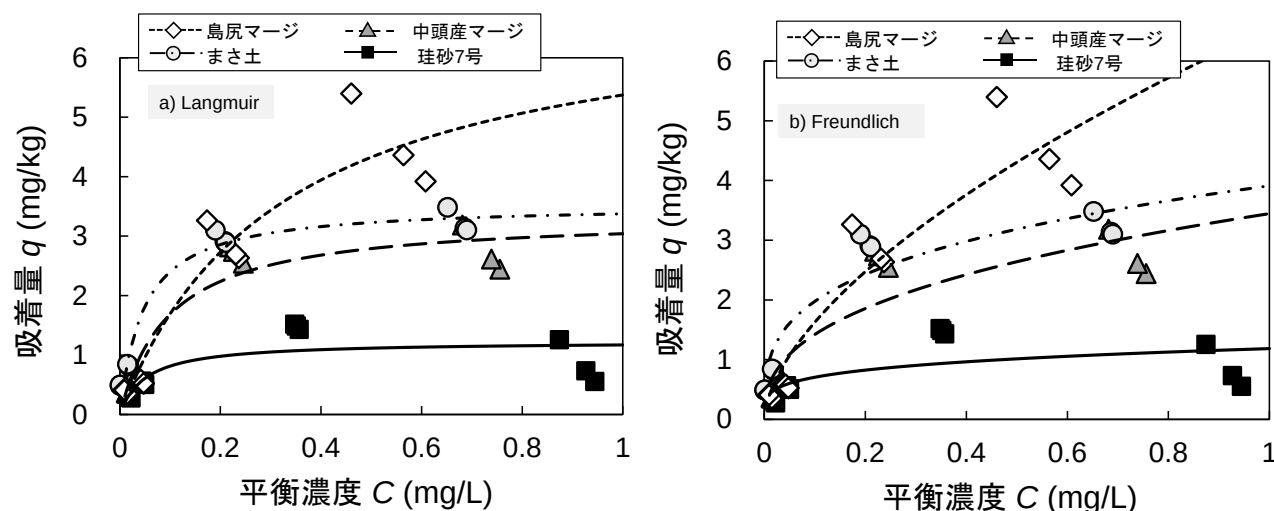


図2-3 PFOSと4種類の土の吸着試験から得られた吸着等温線

表2-6 吸着等温線のフィッティングパラメータ

	Langmuir型			Freundlich型		
	$q_{\max}$	K_L	R^2	K_F	n	R^2
珪砂7号	1.2	20	0.59	1.2	0.23	0.40
まさ土	3.5	21	0.97	3.9	0.30	0.92
中頭産マージ	3.3	10	0.93	3.5	0.38	0.81
島尻マージ	7.1	3.1	0.91	6.6	0.60	0.89

PFOAと4種類の土の吸着試験から得られた吸着等温線を図2-4に示す。PFOSの試験条件と比べて低濃度域の条件で実施したことが影響した可能性があり、本研究の条件ではPFOAの吸着等温線はHenry型に適合する結果となった。Henry型では直線の傾きが K_d に相当することから、PFOAの4種類の土壌への K_d は珪砂7号、まさ土、中頭産マージ、島尻マージでそれぞれ、1.06, 1.98, 1.94, 0.96 L/kgであった。

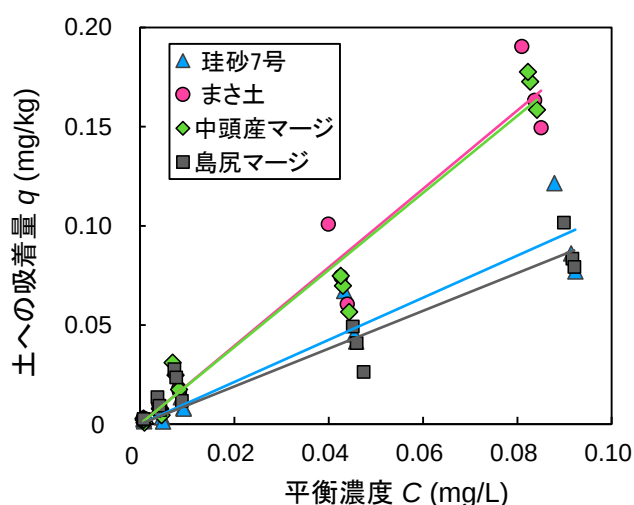


図2-4 PFOAと4種類の土の吸着試験から得られた吸着等温線

4. 1. 3. 吸着特性に及ぼす土質特性の影響

PFOSの吸着量と土質特性との関係性を比較する。ここでは、前節でPFOSの吸着等温線がLangmuir型に適合したことから、吸着の程度を表す飽和吸着量 $q_{\max}$ をPFOSの吸着量の指標として扱う。PFOSの飽和吸着量と土質特性の関係を図2-5に示す。

TOCと飽和吸着量の間には一定の正の相関が確認されたことから、有機物含有量が多いほどPFOSが土に吸着する可能性が考えられる。これはPFOSと土粒子の疎水性相互作用に起因する可能性が高い。なお、既往の研究で疎水性相互作用は、土表面の有機物の疎水部とPFOSの疎水基の分子間力に起因し、特に高分子の有機物とPFOSとの間に働く分子間力は非常に強いことが報告されている。また、強熱減量も土の有機物含有量を示す指標の一つといえる。表2-1に示すように、本研究で使用した土の強熱減量と飽和吸着量の間には一定の正の相関 ($R^2 = 0.92$) が確認されたことから、強熱減量はTOCの代替指標になり得ることが示唆される。

酸化アルミニウム含有量と飽和吸着量の間にも一定の正の相関が確認された。よって、酸化アルミニウム含有量が多いほどPFOSの吸着量が増加する可能性が考えられる。既往の研究では、PFOSが配位子交換反応によってアルミニウム酸化物表面上の水酸基を置換している可能性があることが報告されており、本研究ではアルミニウムを含有する土を用いて類似の傾向を確認した。

細粒分含有率と飽和吸着量の間にも一定の正の相関が確認されたことから、細粒分含有率が多いほどPFOSが土に吸着する可能性が示唆された。細粒分含有率が多いほど、PFOSの吸着に関わるサイト

の面積が大きくなり、PFOSの吸着量も増加する可能性があると考えられる。

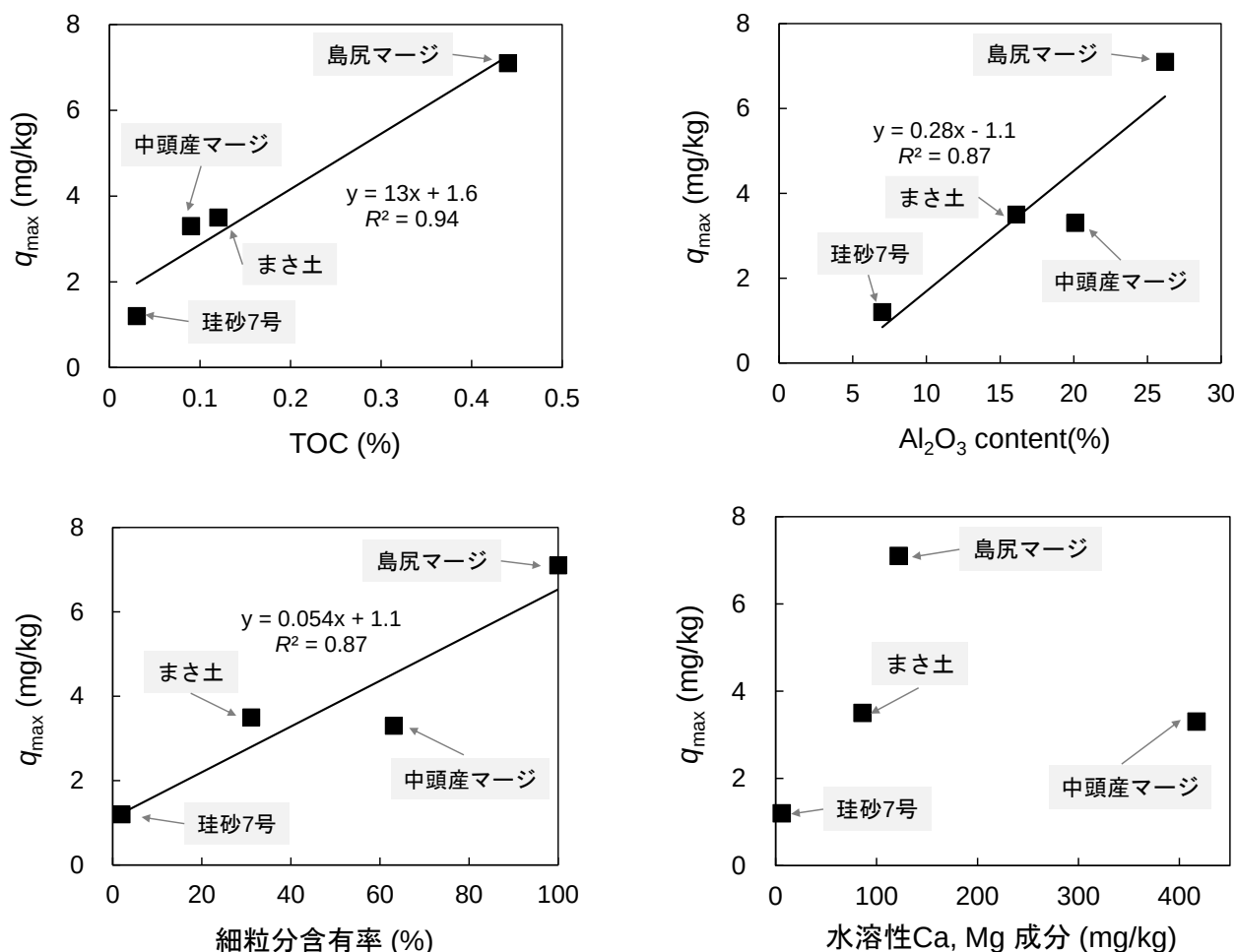


図2-5 PFOSの飽和吸着量 $q_{\max}$ と土質特性の関係

土粒子表面が正に帯電する場合には、負に帯電するPFOSの親水基との間にクーロン力が働くことが考えられる。そのため、PFOSの土壌への吸着メカニズムの一つに静電気相互作用も挙げられる。土表面が負に帯電する場合でも、 Ca^{2+} や Mg^{2+} などの二価の陽イオンが液相に存在すれば、架橋効果によって吸着が促進される可能性が既往の研究で報告されている。そこで本研究でも二価の陽イオンとPFOSの飽和吸着量 $q_{\max}$ との関係性を考察したが、図2-5に示すように水溶性のMgとCa含有量と $q_{\max}$ の間に明確な相関は確認されなかった。よって、二価の陽イオンの存在量に比べて顕著にPFOSの土への吸着に影響を及ぼす因子が存在することが考えられる。TOCや酸化アルミニウム含有量、細粒分含有率と $q_{\max}$ の間には正の相関が見られたことから、強熱減量や細粒分含有率がその因子として考えられる。

4. 2. カラム式の吸着試験による日本の土へのPFOSの吸着特性評価

4. 2. 1. 4種類の土でのPFOSの破過曲線

カラム吸着試験の実験結果を図2-6に示す。縦軸に C/C_0 （流出液濃度 / 流入液濃度），横軸にPore volumes of flow (PVF)を取って整理した。PVFは総通水量を供試体の有効間隙体積で割ることで算出した。遅延がなく移流と分散・拡散が生じる系では、 $\text{PVF} = 1$ のとき $C/C_0 = 0.5$ ， $\text{PVF} = 2$ のとき $C/C_0 = 1$ となる。4種類の土での違い比較するために、流出液のPFOS濃度が $C/C_0 > 0.05$ となるPVFを破過点としてPVFの大小を比較する。図2-6 a), b), c) に示すように、中頭産マーヅ，島尻マーヅ，ジャーガルでは2～3 PVF程度で $C/C_0 > 0.05$ となった一方、d) の黒土では30～70 PVFと1オーダー程度大きかった。また、流入液のPFOS濃度 C_0 の大きさに着目すると、中頭産マーヅ，島尻マーヅ，ジャーガルでは顕著な差異が見られなかった一方、黒土では C_0 の値が大きいほど破過点のPVFは小さくなったため濃度依存性が

確認された。

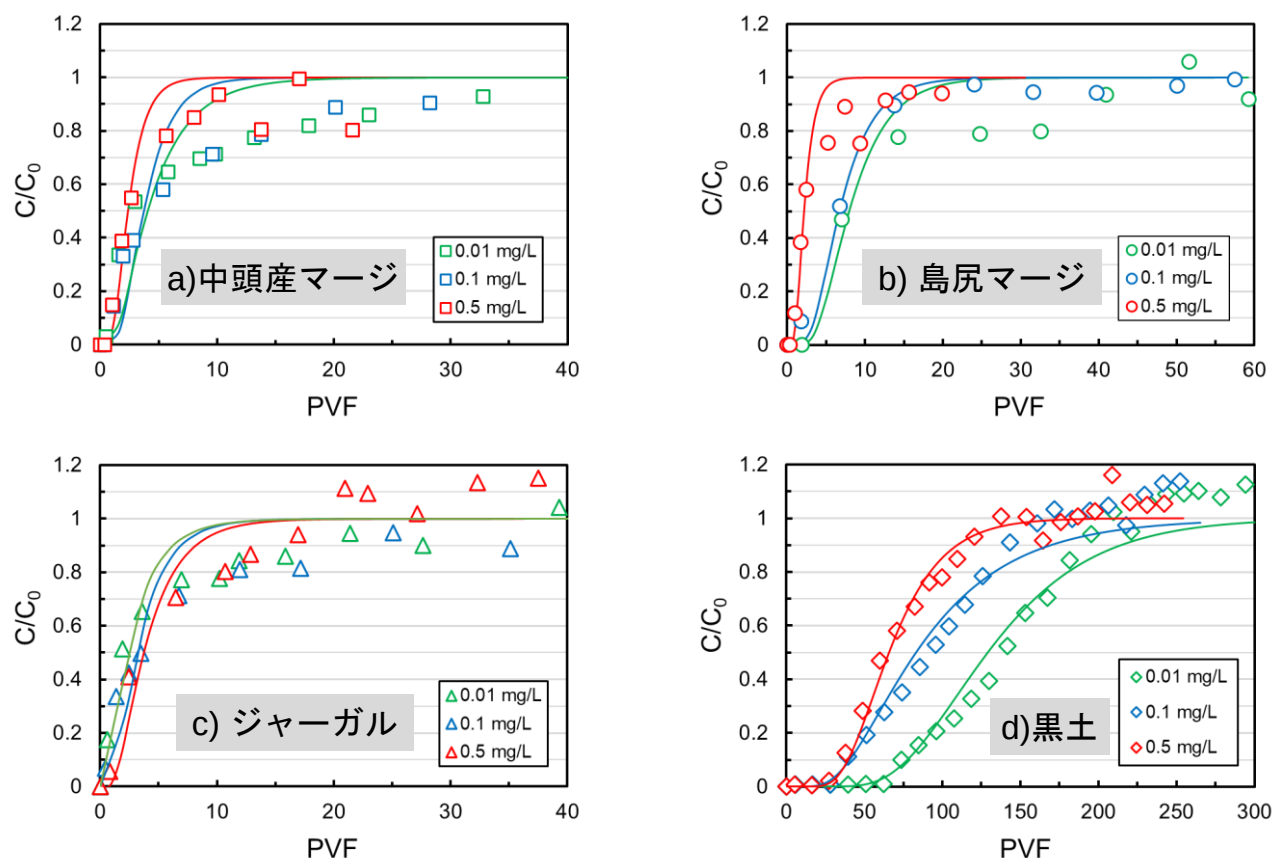


図2-6 カラム吸着試験で得たPFOSの破過曲線

4. 2. 2. 移流分散解析で推定した分散係数と分配係数

分散係数を推定するために実施したトレーサー試験の結果を示す。非吸着性物質の塩化ナトリウム溶液を通水して移流分散方程式の解析解をフィッティングしたところ、中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガルは塩化物イオンを吸着する傾向は確認されず、解析解と実験値は精度よく適合した。一方で黒土では塩化物イオンがわずかに吸着される可能性が示唆された。移流分散解析を通じて推定した分散係数 D は、中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル、黒土でそれぞれ 5.2, 4.6, 11, 2.1 cm^2/s であった。

分配係数 K_d を推定する際には、上記で求めた D を用いて (式2.3) で R のみ未知数となるように条件を定めて移流分散方程式の解析解をフィッティングした。その結果、図2-6に示すように $C/C_0 < 0.5$ の範囲では、実線（解析解）と点（実験値）は比較的精度よく適合し、既存の移流分散方程式を用いてPFOSの遅延の程度は概ね推定できる可能性が示された。一方で $C/C_0 > 0.5$ の範囲では、実験値に対して解析解の値が大きくなるテーリング現象が確認され、今後は $C/C_0 > 0.5$ の吸着特性を予測しうる地中移行特性モデルの提案が求められる結果となった。図2-7に示すように、カラム吸着試験から推定された K_d は、中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガルでは 0.5-5 L/kg、黒土では 60-120 L/kg 程度であった。

回分式の試験とカラム試験から得られた分配係数を比較する。回分式試験で取得したPFOSの分配係数は、中頭産マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5 \text{ mg/L}$ の時に $K_d = 28, 8.4, 0.92 \text{ L/kg}$ が、島尻マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5 \text{ mg/L}$ の時に $K_d = 21, 13, 3.4 \text{ L/kg}$ であった一方で、カラム試験では 0.5-5 L/kg 程度で、カラム試験の方が小さい分配係数が推定される結果となった。回分式試験では振とうによってすべての土粒子とPFOSが完全に接触する一方で、カラム試験では必ずしもPFOS溶液が全ての土粒子と接触するとは限らない上に、供試体中の物質収支（土粒子表面の陽イオン量や有機物量）が変化することから、PFOSの吸着に関わるサイトは回分式試験の方がカラム試験に比べて大きくなることや、カラム試験ではPFOSの吸着に寄与する物質の溶出が起りやすいことが影響した可能性がある。回分式試験とカラム試験から得られた分配

係数が1オーダー程度異なった理由については、今後更なる研究が必要と言える。

4. 2. 3. 土の基礎物性とPFOSに対する分配係数の関係

土の基礎物性とカラム吸着試験で得たPFOSに対する K_d の関係を図2-7に示す。縦軸には表2-3に示した基礎物性のうちa) 比表面積, b) TOC, c) アルミニウム (Al) 含有量, d) 強熱減量を取って横軸に K_d を示す。図2-7 a) に示すように、本研究で取得した K_d と比表面積の間には顕著な相関関係は確認されなかった。一般的に細粒分を多く含む比表面積の大きな土ほど土粒子表面に化学物質を吸着しうるサイトが多くなるため K_d の値は大きくなると推測されるが、この結果から比表面積に比べてより支配的な因子がある可能性が示唆された。

TOCと K_d の関係を図2-7 b) に示す。黒土のTOCは12.2%と他の3種類の土と比べて1-2オーダー高く、推定された K_d も最も大きかった。この結果から土のTOCはPFOSの吸着性能と一定の相関があると言える。この理由として、疎水基を有するPFOSが土に含まれる有機物に吸着した可能性が考えられる。ただし、TOCが1オーダー程度異なるジャーガルと中頭産マージでともに1 L/kg程度の K_d が得られていることから、比較的小さなTOCや K_d の値が得られる付近での相関関係の評価は今後の課題である。

Alと K_d の関係を図2-7 c) に示す。本研究で設定した試験条件ではAlと K_d の間に明確な線形の関係は確認できなかった。先行研究では土に含まれるカルシウム (Ca) やAlといった2, 3価の陽イオンによる架橋効果でPFOSが吸着される可能性が指摘されているが、必ずしもCaやAl含有量が大きいほど K_d が大きくなるわけではない結果が得られた。

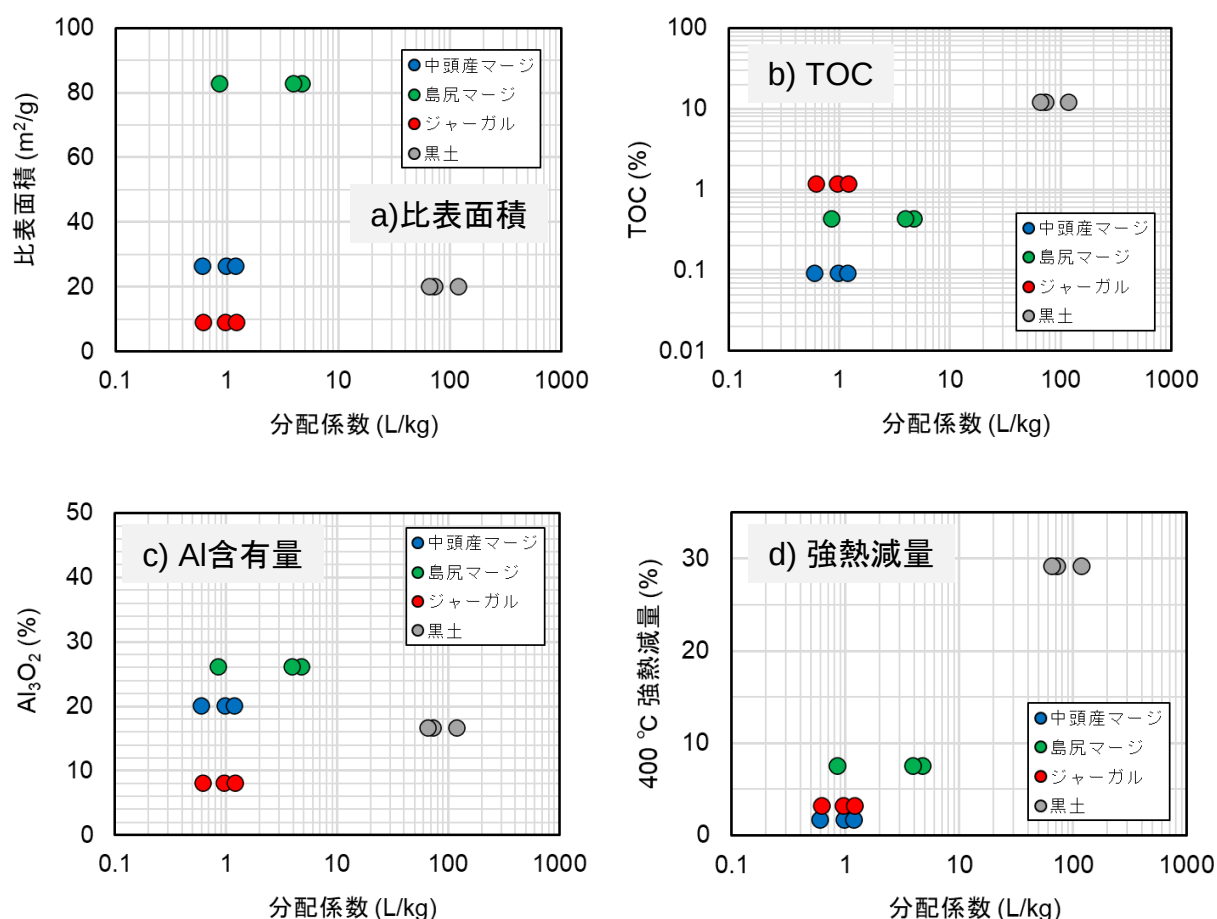


図2-7 土の基礎物性とPFOSに対する分配係数の関係

400°Cの条件で測定した強熱減量と K_d の関係を図2-7 d) に示す。JIS規格 (750°C) での強熱減量は中頭産マージ, 島尻マージ, ジャーガル, 黒土で5.7, 12.9, 20.3%, 31.2%であった。しかし、燃焼温度750 ± 50°Cでは、有機物の他に炭酸塩類や粘土鉱物の結晶水, 揮発性物質などの燃焼が考えられ、特に有機物

の含有量が小さい土では有機物含有量を過大に評価する可能性がある。そのため本研究では燃焼温度400°Cでの強熱減量を測定して、**図2-7 d)**に示す関係性を評価した。400°Cでの強熱減量の値が大きくなるほど推定した K_d の値は大きくなったことから、PFOSの吸着性能を予測する指標として400°C強熱減量の値は有効である可能性が示唆された。

4. 3. 琉球石灰岩へのPFOSの吸着特性評価に向けた浸漬式の吸着試験

4. 3. 1. 固液接触時間と吸着率の関係

固液接触時間と吸着率の関係を**図2-8**に示す。縦軸の吸着率は(式2.4)と同様の計算方法で算出した。凡例に示す0.071, 0.31, 0.65, 3.4 $\mu\text{g/L}$ は、それぞれ浸漬前のPFOSの初期濃度を示している。すべての初期濃度の条件で吸着率は40~50%の範囲で推移し、固液接触時間によって収着率が大きく異なることはなかった。この結果から、本研究で設定した液固比とPFOSの初期濃度(0.071~3.4 $\mu\text{g/L}$)の範囲では、固液接触時間とPFOSの吸着率に及ぼす初期濃度の影響は小さく、いずれの濃度でも溶液中のPFOSの50%程度は琉球石灰岩に吸着することが予想される結果となった。また、24時間で多くのPFOSが琉球石灰岩に吸着される可能性が高いことが示唆された。今後は、より短い固液接触時間を設定した吸着反応速度の評価が求められる。

4. 3. 2. 吸着等温線の取得と分配係数の算出

図2-8で設定した固液接触時間の下でのPFOSの吸着等温線を**図2-9**に示す。本研究では、吸着試験後に得られたPFOSの平衡濃度から土への吸着量を計算した。吸着等温線のモデルをフィッティングしたところ、線形モデルであるHenry型が適合する結果となった。固液接触時間に着目すると24時間と48時間の条件では吸着等温線の形状は概ね一致し、96時間では24, 48時間と比べて吸着量がわずかに大きい結果となった。Henry型では吸着等温線の傾きが分配係数 K_d に相当するため直線の傾きから K_d を求めると、固液接触時間24, 48, 96時間で、 $K_d = 7.7, 7.6, 9.7 \text{ L/kg}$ となり、おおよそ1オーダー程度の分配係数であることが明らかになった。以上より、浸漬式の吸着試験の結果に基づく一定程度のPFOSが琉球石灰岩に吸着される可能性が明らかになった。

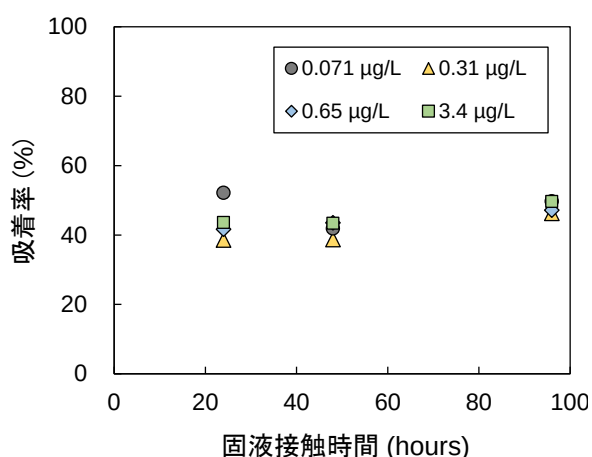


図2-8 固液接触時間と吸着率の関係

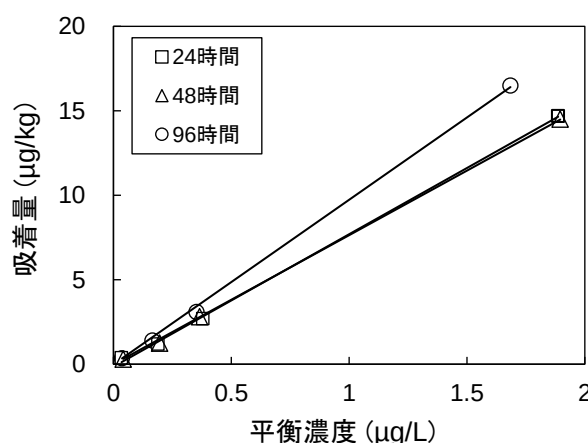


図2-9 琉球石灰岩での吸着等温線

5. サブテーマ2 研究目標の達成状況

当初掲げた研究目標の達成状況を示す。サブテーマ2では、初年度にバッチ式(回分式)吸着試験を、2年目と3年目にカラム通水試験を実施した。その結果、**図2-3**に示すように回分式の吸着試験では、繰り返し数3回の条件で概ね高い精度で再現性が得られ、目標通りの成果が得られたと言える。

回分式試験とカラム試験から、それぞれ分配係数と遅延係数を取得できた。回分式試験では、PFOAの4種類の土への分配係数は珪砂、マサ土、中頭産マーグ、島尻マーグでそれぞれ、 $K_d = 1.1, 2.0, 1.9, 0.96$

L/kgであった。PFOSの吸着等温線は非線形のモデルに適合する結果であったため分配係数は一意には定まらないが、例えば中頭産マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5 \text{ mg/L}$ の時に $K_d = 28, 8.4, 0.92 \text{ L/kg}$ 、島尻マージでは $C = 0.01, 0.1, 0.5 \text{ mg/L}$ の時に $K_d = 21, 13, 3.4 \text{ L/kg}$ の分配係数が推定される結果が得られた。一方で、カラム試験では遅延係数を求めて分配係数に換算したところ、**図2-7**に示すように、沖縄の3種類の土（中頭産マージ、島尻マージ、ジャーガル）で $K_d = 0.6 \sim 4.7 \text{ L/kg}$ 、黒土では $K_d = 65 \sim 118 \text{ L/kg}$ であった。一方、脱着過程で得られた分配係数は沖縄の3種類の土が $K_d = 0.23 \sim 4.2 \text{ L/kg}$ 、黒土が $K_d = 38 \sim 78 \text{ L/kg}$ であり、黒土では他の土に比べて1～3オーダー程度大きい分配係数が得られた。特に、2、3年目の研究では沖縄の土だけでなく、日本に広く分布する有機物を多く含む土も対象に実験できたことから、現在は日本全国で報告事例があるPFASの土壌・地下水汚染調査や対策技術の開発に資する結果が得られており、目標を上回る成果をあげられた。

回分式試験とカラム試験の結果から、比表面積、TOC、蛍光X線分析で測定したAl含有量や400℃での強熱減量といった土質特性との相関から、物質移行パラメータを簡便に予測しうる方法を検証した。その結果、例えばカラム試験からは**図2-7**に示すように、分配係数とTOCや400℃強熱減量との間に正の相関が、土の懸濁液のpHとの間に負の相関がそれぞれ確認されたことから、有機物含有量や懸濁液のpHがPFOSの吸着に寄与する土質特性であると示唆された。特に、400℃の強熱減量試験はTOC測定に比べて簡易に実施しうるため、PFOSの蓄積が想定される土質のスクリーニングを行いうる成果が得られ、目標通りの成果が得られたと言える。

サブテーマ2では、「2. 研究目標」に掲げた当初の3つの目標を達成したことに加えて、さらに沖縄の帯水層に広く分布している琉球石灰岩を対象とした吸着試験を提案し、分配係数を取得することができた。具体的には、**図2-1**に示すような試験条件を設定し、粒径が19～75 mmの有姿の琉球石灰岩を用いた浸漬式の吸着試験を実施した。その結果、粗礫に区分される粒径の琉球石灰岩とPFOSの吸着性能は24, 48, 96時間固液接触時間では大きくは異ならない可能性を明らかにして、分配係数 $K_d = 7.7, 7.6, 9.7 \text{ L/kg}$ をそれぞれの固液接触時間の下で取得した。サブテーマ2の浸漬式の吸着試験から琉球石灰岩とPFOSの分配係数が1オーダー程度であることが示唆された結果を受けて、サブテーマ3での3次元移流分散解析に反映できており、現場の条件により即した解析の実施に貢献しうる重要な成果が得られたと言える。

以上より、サブテーマ2「土壌・公共用水域・地下水等の環境中における物質移動評価のパラメータの取得」では、当初予定していた3つの目標を達成した上で、当初予定に加えて沖縄の帯水層に広く分布している琉球石灰岩を対象とした吸着試験を提案して分配係数まで取得することができたことから、目標を上回る成果を挙げられたと言える。

Ⅱ－３ サブテーマ３「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化」

【サブテーマ３要旨】

サブテーマ３では、シミュレーションによるPFOS、PFOA等の地下水中の物質移動予測とリスク管理法の高度化を研究対象として、1次元もしくは2次元シミュレーションに基づきPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法の確立および実測データで妥当性の確認、PFOS、PFOAの土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」の評価、両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS、PFOAの吸着効率の評価、泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染のモデルサイトにおける各種対策手法の費用対リスク低減効果の評価の4つの研究を推進した。1次元もしくは2次元シミュレーションに基づいたPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立では、1次元シミュレーションを実施し、PFOS、PFOAの物質移動予測を行い、既往文献で得られている実測データとの適合度を比較し十分な妥当性の確認ができた。

PFOS、PFOAの区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」の評価では、既往文献から得られる物質移動パラメータおよびサブテーマ１で得られた溶出挙動、サブテーマ２で得られた分配係数等の知見を考慮し、土壌汚染対策法ガイドラインに組み込み可能な「地下水汚染の到達距離」を評価した。両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS、PFOAの吸着効率の評価では、今回使用した二重膜小胞の中で吸着能が最も高かったDMPCの場合、PFOS、PFOAの二重膜小胞への分配係数はそれぞれ、 5.3×10^5 L/kg、 4.9×10^3 L/kgと高い値を得た。また、実環境での汚染水でもDMPC二重膜小胞を用いてPFOS、PFOAの吸着が可能であることを示した。

実際の泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染が発生した地域を対象として、3次元水理地質構造モデルの構築、3次元地下水流動の定常解析、前方粒子追跡の結果から仮定の汚染源位置を設定、3次元移流分散解析により汚染物質の移行挙動および対策シミュレーションを実施し、リスク削減効果および費用を評価した。

１．サブテーマ３研究開発目的

サブテーマ３ではシミュレーションによるPFOS、PFOA等の地下水中の物質移動予測とリスク管理法の高度化を課題とする。過去のPFASs汚染事例を収集し、地下水中のPFOS、PFOAの物質移動評価方法を確立する。さらにサブテーマ１，２で得られた知見を用いることで、シミュレーションの精度の向上を図るとともに、新規吸着材の開発・性能評価および各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価する。

２．サブテーマ３研究目標

サブテーマ３	「シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度」
サブテーマ３実施機関	産業技術総合研究所
サブテーマ３目標	1次元もしくは2次元シミュレーションに基づきPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認する。 PFOS、PFOAの土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価する。 両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS、PFOAの吸着効率を求める。 泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価する。

３．サブテーマ３研究開発内容

サブテーマ３の概要を図3-1に示す。

３．１．物質移動予測に基づくPFOS、PFOAの地下水汚染の到達距離の評価

PFOS、PFOAの土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価することを目的として、分配係数の評価および地下水汚染の到達距離の評価を以下の方法で実施

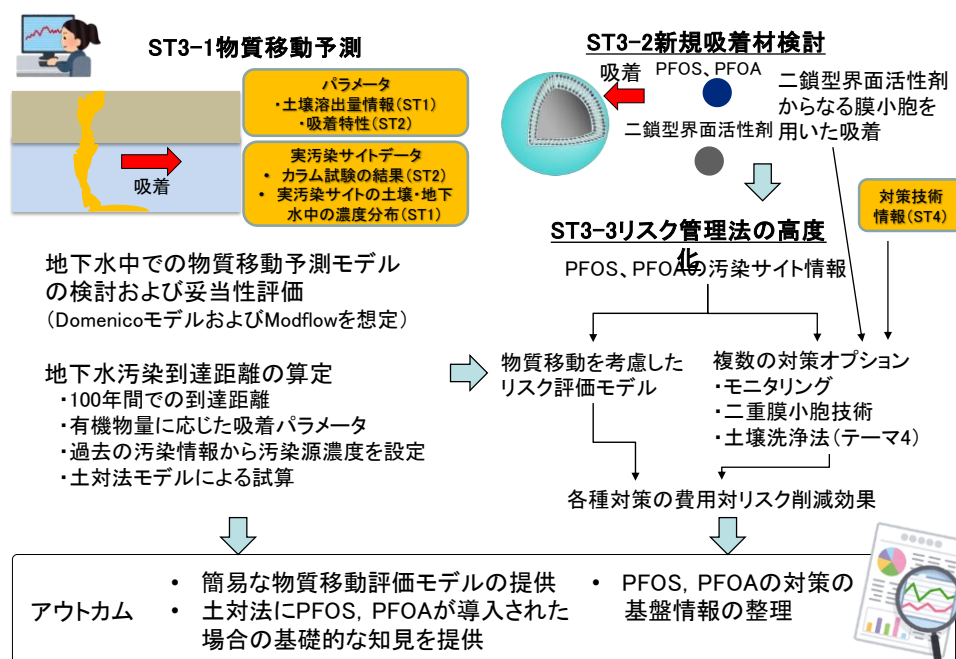


図3-1 サブテーマ3の研究開発の概要

した。汚染物質の移動で重要となる分配係数 (K_d) や有機炭素・水分配係数 (K_{oc}) について、国内の土壌に関する文献が確認されなかったことから、(1) 国内土壌に対するカラム通水試験結果から数値解析モデルを用いた逆推定を実施するとともに、(2) 分配係数・有機炭素・水分配係数について、海外文献および (1) の結果、サブテーマ2で得られたデータから整理した。

(1) 国内土壌に対するカラム通水試験結果から数値解析モデルによる逆推定では、西野ら (2015) が実施したPFCsのカラム通水試験のデータを用いた。カラム試験は、赤玉土を内径2 cmのカラムに、層圧17 cm程度に充填し、カラム上層部に約PFCs水溶液を50 $\mu\text{g/L}$ 1 mLを加えて、超純水を上から注ぎ入れ、自然流下させて20 mLずつ採水し、合計2,000 mLを通水した試験である。本研究では、カラム下部滲出水中のPFOA, PFNA, PFHxA, PFHpA (以下、合わせてPFCsという) の濃度を用いた。

分配係数 (K_d) は不飽和帯の水・物質移動シミュレーションによる逆解析により算定した。計算には不飽和帯の水・物質移動汎用のプログラムであるHYDRUS-1Dを用いた。実験条件を模擬して、土質はLoam、土層厚さは17 cmとし、上部0.17 cmの汚染土壌内に所定量のPFCs (1.044×10^{-10} mg) が含まれるとした。評価期間は1,000時間 (上記の2,000 mLが通過する時間) とし、計算領域は帯水層全体とした。上部境界条件は、水については定常で浸透する条件とし、浸透水中の汚染物質濃度はゼロとした。また、下部境界条件は、水移動は自由地下水面とし、物質移動は濃度勾配ゼロ条件とした。乾燥密度は0.834 g/cm^3 、縦分散長 (0.3, 1.0, 1.7 cm) の3条件、透水係数 (透水係数は1.04 cm/hour) および土壌水分特性曲線はHYDRUS-1DのLoamのデフォルト値とした。また、逆解析で推定するパラメータとして K_d を設定し、シミュレーションを実施した。また、一般に有機汚染物質の土壌への K_d は、 K_{oc} と有機物含有率 (f_{oc}) の積で算定される。そこで、 K_{oc} を求めるために、分配係数を赤玉土の有機物含有率 (f_{oc} : 1.01%) で除して算定した。

得られた分配係数を用いて、土壌汚染対策法ガイドラインにおける「地下水汚染の到達距離」に組み込み可能なパラメータ情報の整理および「地下水汚染の到達距離」に関する基礎的な知見の提供することを目的として、「到達距離計算ツール」で採用されているDomenicoの解析式を用いて計算を実施した。

解析条件は「到達距離計算ツール」と同様、安全側として帯水層の深度方向を考慮しない平面二次元解析解 (帯水層すべてが汚染されているとし、深度方向の分散を考慮しない) とし、汚染源の地下水濃度は一定として評価を実施した。評価時間は「到達距離計算ツール」と同様に100年とし、100年後の地下水中の濃度を計算し暫定指針値 (0.00005 mg/L) 以下となる距離を汚染の到達範囲として評価した。

解析を実施したパラメータの一部を表3-1に示す。

表3-1 計算に用いたパラメータの一部

パラメータ	土質	間隙率	有効間隙率	透水係数 (m/秒)	有機炭素分配係数 (L/kg) (K_{oc})	有機炭素含有率 (f_{oc})	分配係数 (L/kg) (K_d) PFOS, PFOA
値	礫	0.4	0.2	0.001		0.0005	0.315, 0.063
	砂礫	0.4	0.2	0.0001		0.0005	0.315, 0.063
	砂	0.4	0.3	0.00003	PFOS 631 PFOA 126	0.001	0.631, 0.126
	シルト質砂	0.45	0.15	0.000001		0.001	0.631, 0.126
	火山灰質土	0.6	0.2	0.00001		0.01	6.31, 1.26

パラメータは、基本的には「到達距離計算ツール」における設定条件と同一とし、土質に関するパラメータは、礫、砂礫、砂、シルト質砂、火山灰質土の5つを使用した。分配係数を算定するために必要な K_{oc} は、既往文献の中央値 (PFOS : 631 L/kg ($\text{Log}K_{oc}$ 2.8 L/kg)、PFOA 126 ($\text{Log}K_{oc}$ 2.1 L/kg)) を用いた。分配係数は、有機炭素分配係数に有機炭素含有率を乗じて算定した。これらの分配係数はサブテーマ2で得られた分配係数 (PFOS : 631 L/kg ($\text{Log}K_{oc}$ 2.8 L/kg)、PFOA 126) と比較して小さい値であった。また、動水勾配は、1/1,000とし、縦分散長は100 m、横分散長はその1/10とした。土壌汚染の幅は10 m、汚染源地下水濃度は0.0005 mg/L (暫定的な目標値の10倍)、0.005 mg/L (同100倍)、0.05 mg/L (同1,000倍)、0.5 mg/L (同10,000倍)、5 mg/L (同100,000倍) と分解はしない設定とした。

3. 2. 両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS・PFOAの新規吸着材検討

3. 2. 1. PFOS、PFOA等の分離回収に適した両親媒性分子の探索

本研究で想定される吸着様式を図3-2に示す。

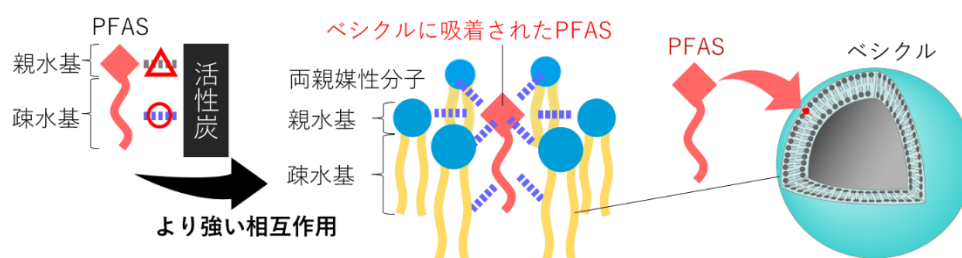


図3-2 想定される吸着様式

PFOS, PFOAの分離回収に適した両親媒性分子を見つけるために、両親媒性分子の疎水基の構造を変えて25℃での吸着挙動を調べた。両親媒性分子としてDMPC (1,2-ジミリスチル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、POPC (1-パルミトイル-2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、DOPC (1,2-オレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン)、DPPC (1,2-パルミトイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン) を選択した。化学構造を図3-3に示す。両親媒性分子からなる二重膜は、低温側では膜が硬く疎水基が側方に秩序を持って配列したゲル相、高温側では膜が柔らかく側方秩序が乱れた液晶相を取ることが知られている。液晶相からゲル相に移る温度は、両親媒性分子の種類によって異なっており、今回用いた両親媒性分子の中で、25℃で液晶相であるのはDMPC, POPC, DOPCであり、ゲル相であるのはDPPCのみである。液晶相を取る両親媒性分子間の違いは疎水基に含まれるシス二重結合数である。DMPC, POPC, DOPCが持つシス二重結合数はそれぞれ0, 1, 2個であり、DOPCは2本の疎水基それぞれにシス二重結合を持つ。シス二重結合の数と吸着性能との相関を調べた。

実験ではまず両親媒性分子を超音波で超純水中に分散させ、マルチラメラベシクル (MLV) を形成させた。この懸濁液をDOPCとPOPCは-196℃から常温まで、DPPCは50℃まで、凍結融解サイクルを10回繰り返した。次に、凍結融解と同じ温度でエクストルーダーを用いて、孔径400 nmと100 nmの二重ポリカーボネート膜を通して11回押し出して、一枚膜の二重膜小胞 (SUV) を形成させた。吸着実験は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) 製の透析セルを用いて、報告されている方法 (Ebert *et al.* 2020) と同様の方法で行った。2つのチャンバーからなる透析セルは孔径2.4 nmのセルロース膜でA側とB側に隔て

化合物名	化学構造
DMPC	
POPC	
DOPC	
DPPC	

図3-3 本実験で用いた吸着材を構成する両親媒性分子

られており、それぞれのチャンバーの体積は等しい。セルロース膜はPFOS, PFOAは透過させるが二重膜小胞は透過させないため、液相中のPFAS濃度を二重膜小胞フリーで測定可能となる。PFASは実験容器に吸着することが知られているため、参照セルとテストセルの2種類のセルを用意した。参照セルでは、A側には水のみを入れ、B側にはPFAS水溶液（以下、PFAS溶液）を入れた。試験セルのA側とB側には、それぞれ二重膜小胞の懸濁液とPFAS溶液を加えた。両方のセルを100 rpmで振とうし、PFASのみがセルロース膜を透過して拡散し、A側とB側のPFAS溶液濃度が等しくなる平衡に達するようにした。二重膜小胞への吸着によるPFOS, PFOAの濃度減少から、実験容器へのPFAS吸着の影響を排除するため、 $V(C_{\text{refB}} - C_{\text{testB}})$ として計算した（ここで、 V 、 C_{refB} 、 C_{testB} はそれぞれ、セル全体積、試験セルのB側のPFAS濃度、参照セルのPFAS濃度である）。

B側のサンプルは、水で適切に希釈した後、液体クロマトグラフトリプル四重極質量分析計（LC-MS/MS）を用いて測定した。吸着量と分配係数 K_d (L/kg) = C_v ($\mu\text{g/kg}$) / C_w ($\mu\text{g/L}$)（ここで C_v と C_w はそれぞれ二重膜小胞中と水中のPFAS濃度である）を推定するためにaqueous loss法を採用した。水相中のPFOSおよびPFOAは、LC-MS/MSを用いて試験セルのB側から直接定量した。対応する C_v は、 $V(C_{\text{refB}} - C_{\text{testB}})/A_w$ として計算され、ここで A_w はテストセルのA側の二重膜小胞の総重量である。吸着等温線では、 C'_v (mg/g) = $C_v / 1,000,000$ をプロットした。

3. 2. 2. PFOS、PFOA等を吸着させた二重膜小胞を凝集沈澱させる条件（塩や酸）の検討

二重膜小胞でPFOS、PFOAを吸着後、凝集沈澱させることを想定しているため、二重膜小胞を凝集沈澱させる条件の検討を行った。塩や酸塩基を添加する系と市販の凝集沈澱材を添加する系を行った。塩・酸・塩基としては、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸鉄（Ⅱ）を用い、5, 50, 500 mmol/Lとなるように添加した。塩・酸・塩基の添加実験の次に、市販の凝集沈澱材を用いて吸着後の分離を行った。市販の凝集沈澱材としてはB-2133（日清産業）、HF-8510（アムコン）、ワイビーマックス（ワイビーエム）、ST-2502P（アクト）、WP-5004（アクト）、SP-3602GP（アクト）、きよまる君（KBクリエイト）、U-02、水澄まいる（八千代マイクロサイエンス）を使用した。1 g/Lの大豆レシチン分散液25 mLに各凝集沈澱材それぞれを25 mg添加し、振とう後静置した。

3. 2. 3. 実廃水を用いた多成分存在下における吸着・回収を可能にする条件の検討

実際のPFOS, PFOA除去では夾雑物が存在し問題となる可能性があるため、夾雑物存在下でも二重膜小胞による吸着が可能かを調べるための実験を行った。飲料水中のPFOS, PFOA濃度を低減するニーズを考慮し、実際の廃水に代えて浄水場の原水となる環境水を使用した。沖縄県嘉手納町比謝川流域の湧水からPFASを含む環境水を採取した。ポリタンク等に吸着することでPFAS濃度が低下するため、今回特に注目したPFOSを超純水に溶かして添加し、当初の濃度となるように調製した。この環境水にDMPCを分

散させ96時間以上振とうした。凝集沈澱材SP-3602Gを用いて凝集沈澱させ、その後上澄みを約100倍濃縮した。濃縮後、LC-MS/MSにより上澄み中のPFAS濃度を測定し、吸着量を見積もった。

3. 3. シミュレーションによるPFOS、PFOA等の物質移動予測とリスク管理法の高度化

シミュレーションに基づきPFOS、PFOAの地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認、さらに泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果を評価するため、(1) 対象地域の3次元水理地質構造モデルを構築して、平衡状態を想定した3次元地下水流動の定常解析を実施、(2) PFASが高濃度で観測されている地点への前方粒子追跡の結果から仮定の汚染源位置を設定、(3) 3次元移流分散解析により汚染物質の移行挙動をシミュレーションの実施、(4) 汚染対策として揚水井戸や遮水壁等の対策を考慮したシミュレーションによる各種対策手法の効果の評価を実施した。

3. 3. 1. 水理地質構造モデルおよび地下水流動解析

国土地理院地形標高データ及び産業技術総合研究保有の3次元地質構造モデルデータを用いて、3次元地下水流動解析を行うための3次元水理地質構造モデル（格子モデル）を作成した。解析対象領域の平面格子モデルを図3-4（左）に示す。平面格子は50 m×50 mの構造格子として空間分割した。

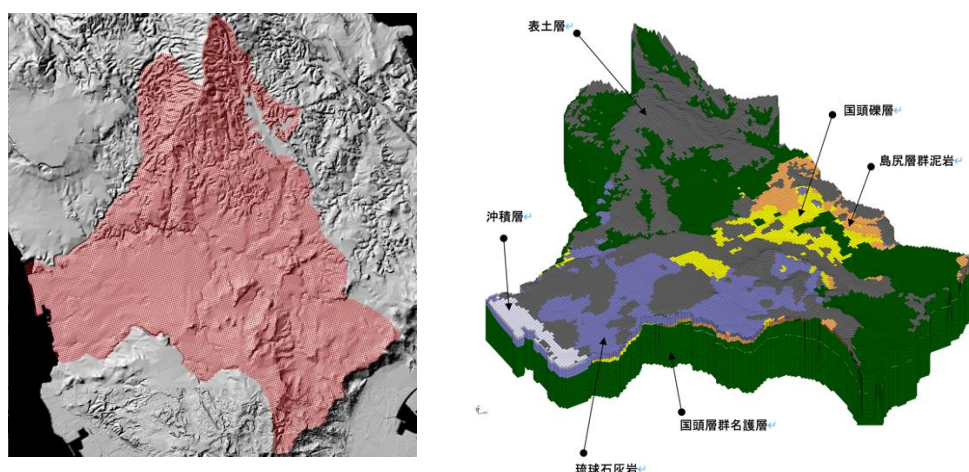


図 3-4 モデル（平面格子モデル（左）、地質区分表示 3 次元格子モデル（右））

この平面格子モデルを深度方向に押し出し、地層境界面を考慮して層厚の異なる複数層のレイヤー構造状に分割し、地質区分毎の識別子を割り当て、水理物性値等の組み込みに利用できるデータとして3次元格子モデルを作成した。深度方向のモデル化範囲は、基盤岩が達すると推定される十分な深度として標高-200mまでとした。格子モデルの作成はGMS（Groundwater Modeling System）上で行い、3次元水理地質構造モデルの更新他に伴う変更を効率的に反映できるようデータセット化した。GMSはv10.6を用いた。また、地質区分による色分けを表した3次元格子モデル鳥瞰図を図3-4（右）に示す。構築モデルの総格子数は635,475であった。地下水流動解析は、MODFLOW-NWT（Version 1.1.3）の定常状態モデルとし、河川・湖沼および帯水層に係るパッケージであるSFR2、LAK3およびUZPの3つのパッケージを用いた。使用した透水係数を表3-2に示す。

表 3-2 地質ごとの透水係数

地質時代		地層名	記号	初期値(m/s)	同定値(m/s)
第四紀	完新世	表層	B	1×10^{-5}	5.79×10^{-6}
		沖積層他	Al	1×10^{-5}	3.34×10^{-5}
		河床堆積物	Ra	1×10^{-5}	←
		湖底堆積物	Rb	考慮しない	←

	更新世	琉球石灰岩	RI	1×10^{-4}	2.01×10^{-4}
		国頭礫層	Kg	1×10^{-4}	6.94×10^{-4}
新第三紀	鮮新世～中新世	島尻層群泥岩	Sh	1×10^{-5}	4.10×10^{-5}
中生代	古第三紀	風化帯	Wz	考慮しない	←
		国頭層群名護層	Knm	1×10^{-8}	1.16×10^{-5}

3. 3. 2. パーティクルトラッキングと汚染源の設定

MODPATH Version 4.00 (V4, Release 2, 4-2001) を用いて、解析対象領域内に分布させたパーティクルセットの前方追跡により、仮想の汚染源位置の設定を実施した。パーティクルの配置数は226ヶ所で、解析対象領域内の空隙率はすべての格子で一律0.3とし、前方追跡の期間は7,300日とした。仮想の汚染源位置は、沖縄県企業局による平成30年度の嘉手納基地周辺地下水調査結果において、高濃度のPFOSが測定された「水質調査-1」への流入経路上と仮定した。

3. 3. 3. 移流分散解析

仮想の汚染源位置から一定濃度（比濃度1.0）が常に排出され続けると仮定し、汚染源の位置、汚染源の範囲、分配係数（ K_d ）を変数とした移流分散解析を行い、各条件での比濃度分布を求めた。実際に現地において計測された水質計測結果とシミュレーションにより求めた比濃度との相関分析を行い、汚染源位置と分配係数（ K_d ）毎の代表ケースを選定して、各ケースにおける想定汚染源排出濃度を設定した。その後、MT3D-USGS（Version 1.1.0）を用いて、吸着遅延効果を考慮した移流分散解析を実施した。仮想の汚染源から漏洩する汚染物質の濃度は一定比濃度（1.0）、初期状態での濃度分布はゼロとして、50年後までの物質移動をシミュレーションした。移流分散解析の各種諸元を表3-3に示す。

表3-3 移流分散解析条件

項目	設定値	備考
空隙率 (porosity)	0.3 [—]	全グリッド一律
縦分散長 (α_L)	100 [m]	全グリッド一律
横分散長 (α_T)	10 [m]	全グリッド一律
バルク密度 (ρ_b)	2,000 [mg/m ³]	全層一律
漏洩源 (point source)	1 [—]	一定比濃度

汚染源位置・汚染源範囲・分配係数（ K_d ）を変数とした比濃度による移流分散解析を行い、各条件で求めた比濃度とサブテーマ1，4により計測された水質計測結果（図3-5）との相関分析結果から、汚染源位置と分配係数（ K_d ）毎の代表ケースを選定し、各ケースにおける想定汚染源排出濃度を設定した。汚染源位置（近傍・中央）2ケース、分配係数（ K_d ：0.152、0.76、1.52、7.6 L/kg）4ケースの合計8ケース（No.1～8）を基本とし、各ケースで汚染源範囲（50 m範囲、100 m範囲、150 m範囲、200 m範囲、250 m範囲、500 m範囲）を変数として計算し、水質調査地点における実測値と計算値から各ケースで適合度が高い汚染源範囲を選定した。

具体的な選定フローは以下の通りである。

- ① 汚染源位置・汚染源範囲・分配係数（ K_d ）を変数とし、5, 10, 20, 30, 40, 50 年後のそれぞれの比濃度分布を求める
- ② 水質調査地点における実測値と算出値（比濃度）の回帰直線 $y = ax$ を算出する（回帰直線のY切片はゼロとする）
- ③ 回帰直線の適合度を表す決定係数（ R^2 ）が1に最も近い汚染源範囲と年数の組合せを汚染源位置と分配係数（ K_d ）毎の代表ケースに選定する
- ④ 選定したケースにおける回帰直線の傾きaの逆数（ $= 1/a$ ）を汚染源での排出濃度に設定する。

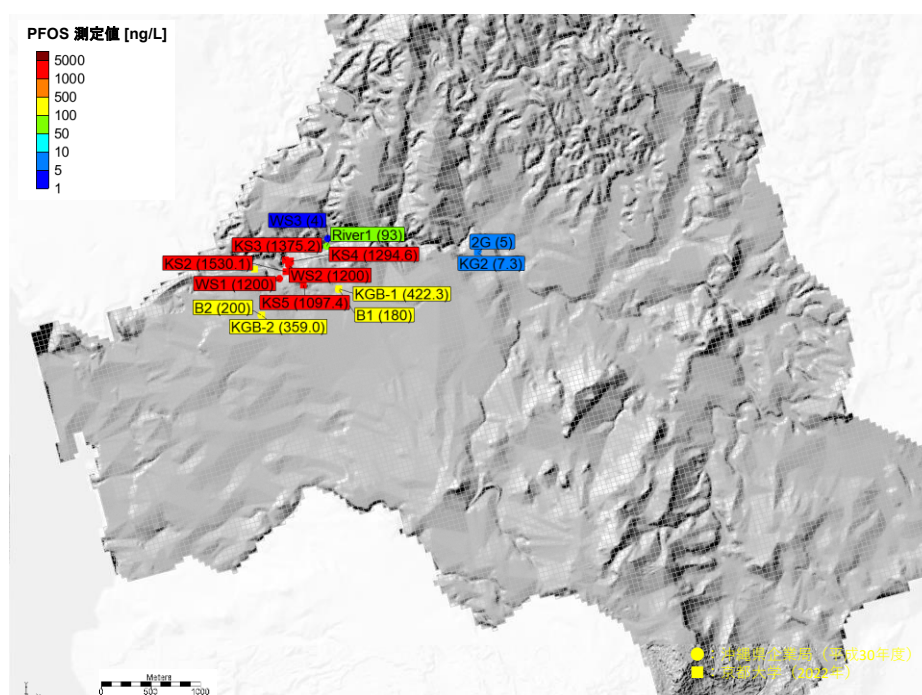


図 3-5 沖縄県企業局（サブテーマ 1）および京都大学（サブテーマ 4）による水質計測地点と濃度

3. 3. 4. シミュレーションによる対策効果の評価

汚染対策として、揚水井戸による地下水揚水対策、遮水壁の設置、汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源の土壤洗浄の4つを対象とした。揚水対策と遮水壁対策は、地下水流動場に影響を与えるため、それぞれの数理モデルを含めた地下水流動解析を実施し、得られた流動場に基づいて移流分散解析を行った。汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源土壌の土壤洗浄は、移流分散解析での汚染源排出濃度を調整して解析を実施した。

揚水井戸を含む地下水流動解析は、MODFLOW-NWT（Version 1.1.3）の定常状態モデルとし、井戸に係るパッケージであるWELパッケージを追加して実施した。汚染源の位置に因らず、揚水井戸の設置数は5ヶ所（ただし、汚染源位置に応じて揚水井戸の場所を変更する）として、1ヶ所当たりの揚水量を500, 1,000, 3,000 [m³/日]（総揚水量2,500, 5,000, 15,000 [m³/日]）の3パターンとした。

遮水壁を含む地下水流動解析は、遮水壁が配置される格子の透水係数（ K ）を、水平方向と鉛直方向ともに微小値（ 10^{-10} [m/日]）とすることで模擬した。汚染源の位置に因らず、遮水壁の水平方向格子数は9つ分（ただし、汚染源位置に応じて遮水壁の場所を変更する）として、帯水層の下端までの設置を想定し、深度方向に1層から7層までに設置するとした。

汚染源の土壤汚染掘削除去は、設定した仮定の汚染源から漏洩する汚染物質がなくなると仮定し、当該エリアの汚染物質濃度を0 [ng/L]として移流分散解析を実施した。

汚染源の土壤洗浄対策は、サブテーマ 4 の実験結果から、仮定の汚染源から漏洩する汚染物質の濃度を50 [ng/L]として移流分散解析を実施した。汚染対策を考慮した移流分散解析で得られた濃度分布から、水質調査地点に該当する格子の濃度を求め、各対策の効果を評価した。

コスト評価は、対策の効果としてWS1およびWS2地点において50 ng/L以下を達成した条件を対象に実施した（汚染源の土壤汚染掘削除去、汚染源土壌の土壤洗浄が対象）。汚染対策深度は、汚染源の設定した深度10 mまでとして、汚染土壌料を計算した。現時点で国内のPFASの土壤汚染対策に関するコスト情報は不足しているが、一般的には土壤洗浄法が安価であることを踏まえ、掘削除去5万円/m³、土壤洗浄法3万円/m³として試算した。

4. サブテーマ3 結果及び考察

4. 1. 物質移動予測に基づくPFOS・PFOAの地下水汚染の到達距離の評価

4. 1. 1. 分配係数および有機炭素・水分分配係数の評価

国内土壌に対するカラム通水試験結果から数値解析モデルによる逆推定の結果の一部を図3-6に示す。逆推定で得られた分配係数をもとにシミュレーションをした結果、実測値と相関を得ることができた。また、逆解析で推定された分配係数を表3-4に示す。本研究で得られた赤玉土の K_d はPFOA 3.8 L/kg、PFOS 27 L/kg、 $\text{Log}K_{oc}$ はPFOA 2.6、PFOS 3.4であった。また、国際的にも分配係数の情報が少ないPFOAおよびPFOSの類縁化合物であるPFNA, PFHxA, PFHpA, PFBS, PFHxS, PFHpSについても、 K_d および $\text{Log}K_{oc}$ を推定できた。一般にPFCsは炭素数が大きくなるほど水オクタノール分配係数が大きくなるため、吸着能が高くなることが知られており、本結果においても、鎖長が大きくなるほど分配係数が増加し、鎖長が4のPFBSと比較して、鎖長が8のPFOSは分配係数、有機炭素・水分分配係数が10倍以上大きくなった。

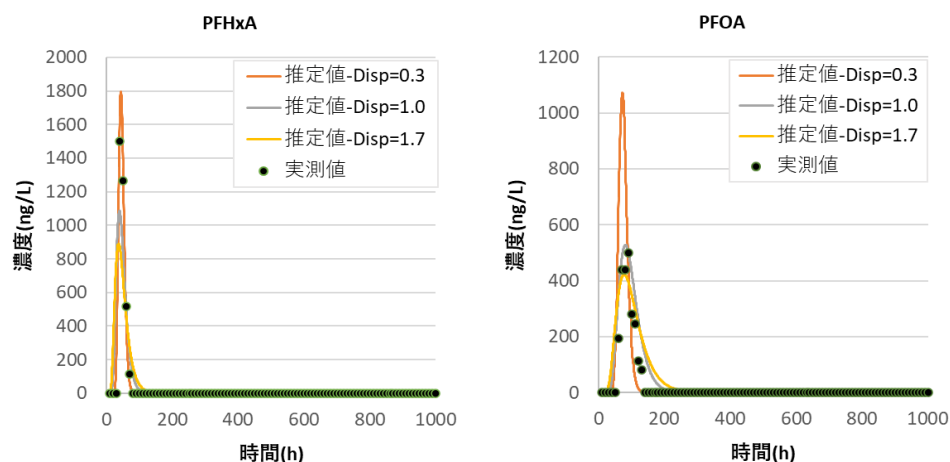


図 3-6 カラム試験結果の実測値とシミュレーションによる推定値
(左) PFHxA、(右) PFOA

表 3-4 逆解析により推定された赤玉土の分配係数および有機炭素・水分分配係数

	炭素数	分配係数 (K_d : L/kg)	有機炭素・水分分配係数 ($\text{Log}K_{oc}$:L/kg)
PFHxA	6	1.6 (1.6~1.7)	2.2 (2.2~2.2)
PFHpA	7	2.2 (2.0~2.4)	2.3 (2.3~2.4)
PFOA	8	3.8 (3.0~4.1)	2.6 (2.5~2.6)
PFNA	9	12 (11~13)	3.1 (3.0~3.1)
PFBS	4	1.6 (1.4~1.8)	2.2 (2.1~2.3)
PFHxS	6	2.2 (2.2~2.3)	2.4 (2.4~2.4)
PFHpS	7	6.0 (5.5~6.6)	2.8 (2.7~2.8)
PFOS	8	27 (25~27)	3.4 (3.4~3.4)

表 3-5 に赤玉土、サブテーマ2 で得られたデータ、海外文献から得られたデータに対する分配係数、有機炭素・水分分配係数について整理を実施した。今回評価した5つの日本の土壌のPFOSの分配係数(K_d)は0.9~2.1 LogL/kg 、PFOAの分配係数(K_d)は0.18~0.58 LogL/kg であり、Zareitalabad (2013) で整理された分配係数の範囲内であった。

表 3-5 分配係数の整理結果

	サンプル	分配係数 ($\text{Log}K_d$: L/kg)	有機炭素・水分分配係数 ($\text{Log}K_{oc}$:L/kg)
PFOS	赤玉土 (本研究)	1.43 (27)	3.4

PFOA	ケイ砂、マサ土、中頭マージ、島尻マージ*（サブテーマ2より）	0.9～2.1（7.8～140）	－
	土壌・底質 Zareitalabad P（2013）	-0.7～120	3.0（2.4～4.7）
	赤玉土（本研究）	0.58（3.8）	2.6
	ケイ砂、マサ土、中頭マージ、島尻マージ*（サブテーマ2より）	0.18～0.38（1.5～2.4）	－
	土壌・底質 Zareitalabad P（2013）	-1.16～0.96	2.1（1.3～4.5）

*各バッチ吸着試験から算定された分配係数の平均値を算定した。

4. 1. 2. PFOS・PFOAの地下水汚染の到達距離の試算

土壌汚染対策法ガイドラインにおける「地下水汚染の到達距離」に組み込み可能なパラメータ情報の整理および「地下水汚染の到達距離」に関する基礎的知見の提供することを目的として、「到達距離計算ツール」で採用されているDomenicoの解析式を用いて表3-5のパラメータをもとに計算を実施した。

PFOSとPFOAの汚染源地下水濃度と地下水汚染の到達距離（暫定目標以下となる距離）の関係を図3-7に示す。土質および汚染源地下水濃度によって到達距離は大きく変化し、汚染源地下水濃度が暫定目標の10倍（0.0005 mg/L）の場合はPFOS、PFOAともに20 m～80 mであるが、暫定目標の100倍（0.005 mg/L）になると50 m（PFOS-シルト質砂）～7,800 m（PFOA-礫）、10,000倍（0.5 mg/L）では100 m（PFOS-シルト質砂）～14,400 m（PFOA-礫）と大きくなることが確認された。

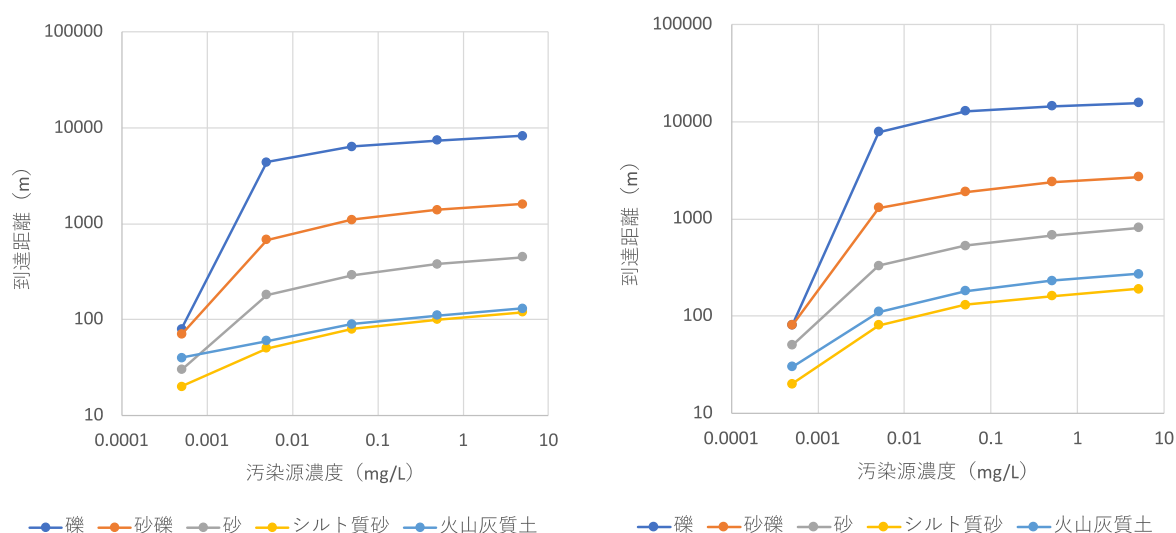


図 3-7 汚染源地下水濃度と地下水汚染の到達距離の関係（左）PFOS、（右）PFOA

同一条件における地下水汚染の到達距離を比較した結果を図3-8に示す。PFOS、PFOAについては汚染源の地下水濃度は未設定であるが、暫定目標の10倍（0.0005 mg/L）～100,000倍の範囲（5 mg/L）における到達距離は80 m～810 mとなっており、クロロエチレンやジクロロメタン等の到達距離と同じオーダーであった。

今回設定した分配係数は、PFOS が0.315～6.31 L/kg、PFOAで0.063～1.26 L/kgであり、日本の5土壌の分配係数よりも小さいため少し保守的な数値である。また、汚染源付近の土壌から溶出するPFOS、PFOA濃度としては、サブテーマ1のボーリング調査の結果では、土壌の溶出試験の最大値がPFOSで1,500 ng/L（0.0015 mg/L）、PFOAが80 ng/L（0.00008 mg/L）であったが、さらなる知見を集積して汚染源濃度を設定することが望まれる。

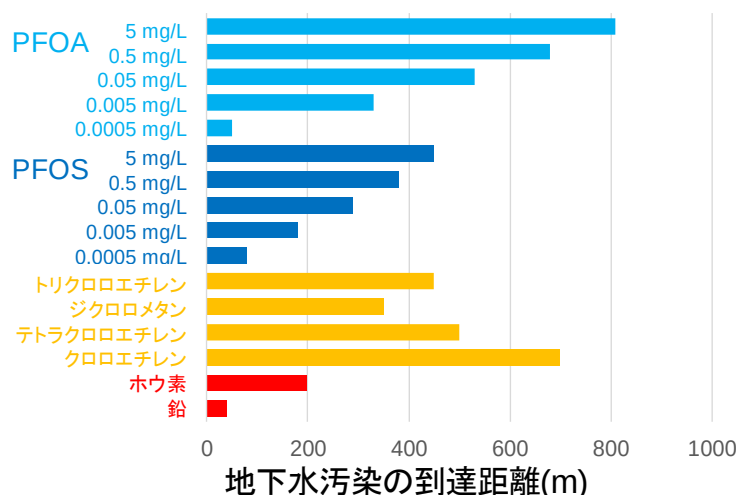


図3-8 同一条件における地下水汚染の到達距離の比較（土質：砂、動水勾配1/1000で計算
PFOS、PFOA以外は到達距離計算ツールで計算、PFOS、PFOAはDomenico式で計算）

4. 2. 両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS・PFOAの吸着

4. 2. 1. PFOS, PFOA等の分離回収に適した両親媒性分子の探索

DMPC, POPC, DOPC, DPPCからなる4種類の二重膜小胞へのPFOSとPFOAの吸着等温線を図3-9に示す。ここでの濃度範囲では、吸着量の飽和は観察されなかった。吸着量は活性炭などの場合と同様に、本研究のすべての二重膜小胞のケースでPFOAよりもPFOSの方が高かった。PFOSの溶解度はPFOAよりも低いいため、水に対する親和性はPFOSよりもPFOAの方が高いと考えられる（純水中25℃でPFOSは550～570 mg/L、PFOAは9,500 mg/L）また、二重膜小胞への親和性もPFOSとPFOAで異なる可能性がある。二重膜小胞とPFASの間の引力的相互作用（静電相互作用や水素結合等）が、カルボキシル基よりもスルホン基の方が強い場合、この違いが吸着挙動の違いを引き起こした可能性がある。

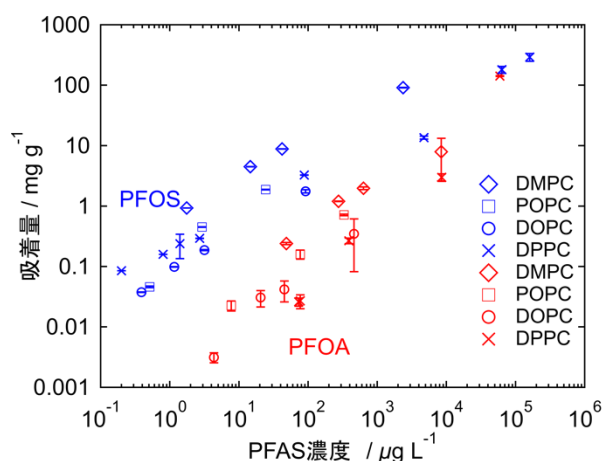


図3-9 25 °Cにおける吸着等温線

液晶相で膜を形成した二重膜小胞（DMPC, POPC, DOPC）の吸着傾向から、直鎖状飽和炭化水素はシス二重結合を持つ不飽和炭化水素よりも親和性が高いことが示唆された。本研究のPFAS濃度範囲において、PFOSとPFOAの吸着量はそれぞれDMPC>POPC>DOPCであった。DMPC, POPC, DOPC分子のシス二重結合の数はそれぞれゼロ, 1, 2であり、シス二重結合の数が少ないほど吸着能が高いことを示している。シス二重結合は、その屈曲構造により鎖間の広範なファンデルワールス相互作用を妨げることで膜の柔軟性を増加させ、膜の粘性を低下させることが知られている。膜の粘性が低いことは、効果的な吸着の有効な理由となり得るが、試験した系では粘性は吸着挙動に影響しないことが明らかになった。

DMPC, POPC, DOPC間の吸着量の違いは、吸着質であるPFOS, PFOAと吸着材である二重膜小胞を構成する両親媒性分子との分子形状の類似性から説明できる。PFASを二重膜小胞に吸着させた場合、PFAS

中のフルオロカーボン鎖とリン脂質中の炭化水素鎖との間にファンデルワールス相互作用が予想されるが、この相互作用は分子形状の類似性に影響されると考えられる。シス二重結合を持たない直鎖飽和炭化水素鎖は、赤外反射吸収分光法（Bensebaa他, 1998; Nuzzo他, 1990; Xd他, 1990）の結果から、常温では主にオールトランス型であることが知られているが、シス二重結合を持つ不飽和炭化水素鎖は二重結合の部分で曲がった構造となる。フルオロカーボン鎖は、水素原子に比べて体積が約70%大きいフッ素原子の静電反発により、らせん構造をとることが知られている（Monde他, 2006）。らせん構造をとる鎖は、曲がった鎖よりもオールトランス型コンフォメーションの鎖の間に入りやすいと考えられる。シス二重結合がゼロのDMPCは今回試験した3種類のリン脂質の中でPFOSとPFOAを最も吸着し、シス二重結合が2つのDOPCは最も吸着せず、シス二重結合が1つのPOPCに吸着した量はDMPCとDOPCの場合の中間であったこともつじつまが合う。分子形状の類似性の影響は、リン脂質膜の他の物理化学的性質にも見られることが知られている。また、念のため、二重膜小胞の直径がPFASの吸着挙動に影響する可能性も調べたが、二重膜小胞の大きさの順序と吸着量の順序は関連しなかった。

DPPCの場合は上記の傾向は当てはまらない。DPPCは飽和炭化水素鎖を持ち、シス二重結合を持たない。しかし、PFOS, PFOAともに吸着量はDMPCの場合より低かった。これは、DPPC膜は25℃でゲル相を形成するため、相の違いによるものと考えられる。脂肪酸の膜と水への分配係数も膜の相状態によって異なることが知られている（Nishimoto他, 2009）。膜粘性は液晶相よりもゲル相の方がはるかに高い。ゲル相と液晶相ほどの粘性の差がある場合は、高い粘性が分子の膜への進入を阻害し始めると考えられる。吸着量と液中のPFOS, PFOAの濃度から算出した分配係数 K_d を図3-10に示す。

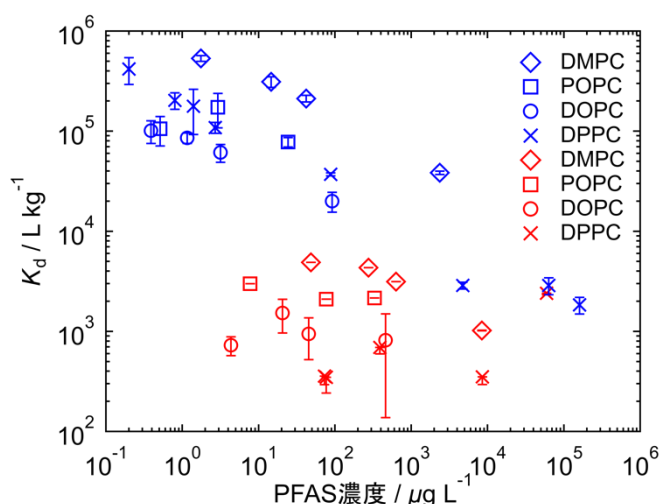


図3-10 25 °Cにおける分配係数 K_d

PFOSとPFOAでは、PFAS濃度が低いほど高い K_d 値が観察された。PFOSについては、 K_d は 5.3×10^5 L/kgに達し、同等の振とう時間で得られた結果では、粒状活性炭（GAC）F300の K_d よりも高かったが、PFOAについては、 K_d は 10^4 L/kg以下の範囲にあり、GAC F400およびF300の K_d （Liu他, 2019 ; Xiao他, 2017）には達しなかったが高い値が得られた。 K_d は二重膜小胞構成成分の疎水性鎖と親水性基の両方を最適化することによって改善されると予想される。DMPCの二重膜小胞を用いて、溶液/吸着材の重量比が500の場合のPFOSとPFOAの除去率を求めた。PFOSは $99.4 \pm 0.2\%$ でありPFOAは $97.1 \pm 0.1\%$ であった。PFOAに比べてPFOSの除去効率が高いことは前述の傾向とも一致する。以上の実験結果から、二重膜小胞を用いてPFOS, PFOAを吸着させる場合、膜が液晶相であることと、シス二重結合が少ないほうが吸着に有利であることがわかった。また、DMPCの二重膜小胞に対するPFOSの吸着については、 K_d は 5.3×10^5 L/kgに達し、高い吸着能を持つことがわかった。

4. 2. 2. PFOS, PFOA等を吸着させた二重膜小胞を凝集沈澱させる条件（塩や酸）の検討

塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸鉄（II）を用い、5, 50, 500 mmol/Lとなる

ように添加した。塩化ナトリウムを二重膜小胞分散液に添加した場合、添加後の濃度が5, 50 mmol/Lではほとんど変化が無かったが、500 mmol/Lでは、白濁していた液が添加後1週間後に透明になり、凝集物が液面に浮いていた。水酸化ナトリウムを添加した場合も5, 50 mmol/Lではほとんど変化が無かったが、500 mmol/Lでは、白濁していた液が添加後1週間後に透明になった。ただし、凝集物は沈殿した。塩化カルシウムの場合は、添加後1日後に添加後の濃度が50, 500 mmol/Lの試料が透明になっていた。凝集物はほとんど液面に浮遊していたが一部沈殿しているものもあった。硫酸鉄（II）を添加した場合、5 mmol/Lの添加ではほとんど変化が無かったが、50, 500 mmol/Lの添加では、底部に凝集沈殿が見られ、上澄みは透明になった。

市販の凝集沈殿材を用いた場合も、添加直後の振とうで液上部に凝集体が確認された。1日経過後には、透明になったものと懸濁したままのものとの差が顕著になった。HF-8510の場合は、ゼリー状になり懸濁したままであった。ワイビーマックスの場合は凝集物が液面と底部との両方に見られたが、液は透明にならなかった。ST-2502P, SP-5004, 水澄まいるの場合は、凝集物が少なく、液は懸濁したままであった。SP-3602GP, きよまる君, U-02の場合は、凝集物が液面に確認され液が透明になった。この3つの凝集沈殿材は無機系の凝集沈殿材である。SP-3602GPを添加した場合の液の透明度が特に高かった。

4. 2. 3. 実廃水を用いた多成分存在下における吸着・回収を可能にする条件の検討

SP-3602GPが最も少ない量で二重膜小胞を凝集沈殿させることができたため、環境水を用いた試験にはSP-3602GPを用いた。環境水中のDMPC二重膜小胞380 mg/Lの凝集に必要な凝集沈殿材（SP-3602GP）量は1,180 mg/L、凝集後のpHは7.9であった。参照試料および試験試料の上澄み中のPFOS濃度は、それぞれ1,420 ng/Lおよび60 ng/Lであり、DMPC二重膜小胞を用いて95.5 wt%のPFOSが除去されたことが示された。参照試料および試験試料の上澄み中のPFOA濃度は、それぞれ160 ng/Lおよび50 ng/Lであり、DMPC二重膜小胞を用いて64.9 wt%のPFOSが除去されたことが示された。この結果は、DMPC二重膜小胞を用いて環境水中のPFOSおよびPFOAを吸着後、凝集沈殿材により凝集沈殿、除去できることを示している。また、今後、二重膜小胞を構成する両親媒性分子の親水基や疎水基を最適化することにより、除去率はさらに向上すると期待される。

4. 3. 土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果の評価

4. 3. 1. 地下水流動シミュレーション結果

水理地質構造モデルおよび地下水流動解析結果を元に作成した地下水位等高線コンターを図3-11に、井戸における地下水位の実測値と解析結果の相関を図3-12に示す。透水係数をキャリブレーションした結果、観測水位に対して計算水位が決定係数（ R^2 ）が0.84と比較的良好な相関を示したため、本モデルを用いて解析した。

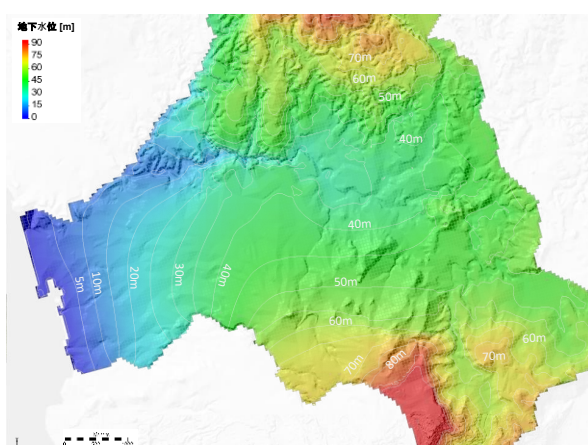


図 3-11 地下水位等高線コンター

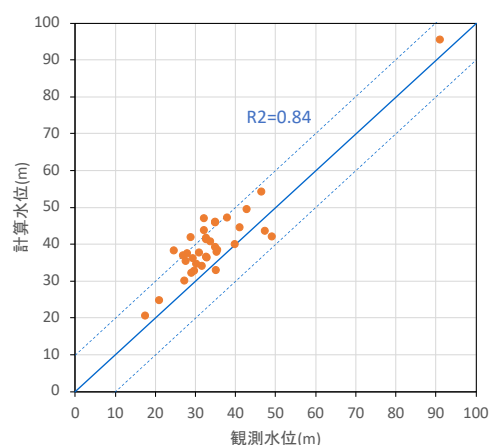


図 3-12 観測水位と計算水位の比較

4. 3. 2. パーティクルトラッキングと汚染源の設定

汚染対策無しでの地下水流動解析結果に基づくパーティクルトラッキングの結果と実測されたPFOS濃度を図3-13に示す。高濃度のPFOSが測定された水質調査-1（WS1）への流入経路上に在る「下流側」と「中央」の2つのエリアを仮定の汚染源位置に設定した（上流側にもいくつか設定をしたが、汚染物質が50年でWS1まで到達しないので、詳細な解析は「下流側」と「中央」のみとした）。

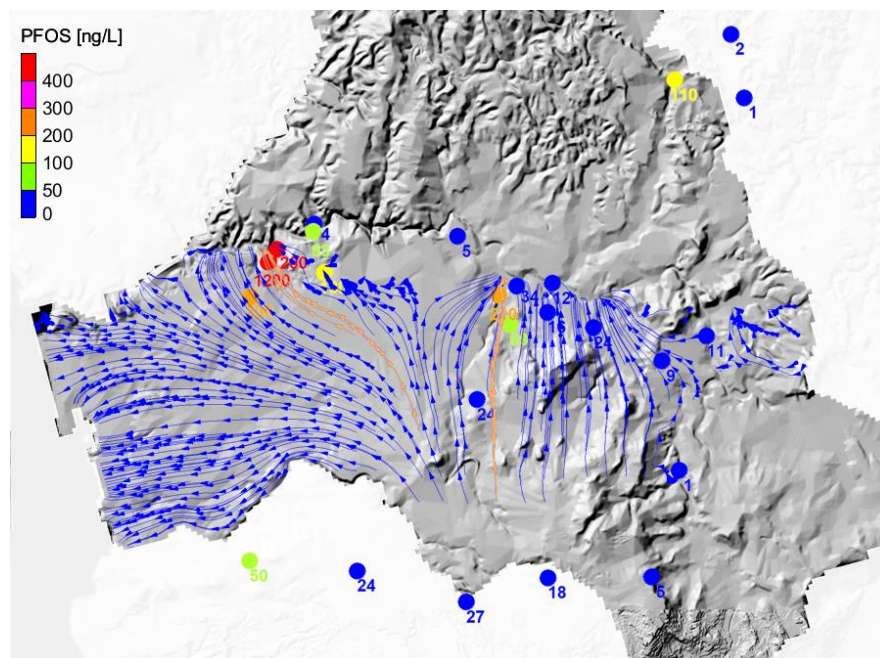


図 3-13 パーティクルトラッキングと地下水中の PFOS 濃度の実測値
(青線：パーティクルトラッキング、橙線：WS1 への流入経路)

4. 3. 3. 移流分散解析結果

汚染源位置・汚染源範囲・分配係数 (K_d) を変数とした移流分散解析の比濃度と水質計測結果との相関分析結果を表3-6に示す。No.1～8の各ケースの適合度が最も高い汚染源範囲、逆解析で計算された汚染源濃度および決定係数（適合度の指標）を示す。決定係数が0.8を超えていたNo.1、2、3、4、6について、汚染対策シミュレーションの対象とした。

表3-6 代表ケースサマリ

No.	K_d [L/kg]	汚染源位置	汚染源範囲	汚染源濃度 [ng/L]	決定係数	対策評価対象
1	0.152	下流側	100 m四方	22,293	0.832	対象
2	0.152	中央	350 m四方	7,786	0.915	対象
3	0.76	下流側	100 m四方	23,580	0.821	対象
4	0.76	中央	350 m四方	10,117	0.903	対象
5	1.52	下流側	50 m四方	127,418	0.788	対象外
6	1.52	中央	500 m四方	10,978	0.890	対象
7	7.6	下流側	250 m四方	77,639	0.732	対象外
8	7.6	中央	50 m四方	20,770,891	0.556	対象外

4. 3. 4. シミュレーションによる対策効果の評価

対象サイトにおける地下水流動方向下流側の高濃度地点であるWS1、WS2地点における地下水揚水対策、遮水壁設置、汚染源土壌汚染掘削除去、汚染源土壌洗浄を適用した場合の50年後までの地下水濃度の変化を図3-14（WS1）と図3-15（WS2）に示す。WS1地点を例にとると、50年後において水質管理目標の指針値（暫定）である50 ng/Lを下回るのは、分配係数が0.152 L/kgのケース（No.1、2）で、対策として汚染源土壌汚染掘削除去、汚染源土壌洗浄を採用した場合となった。一方、No.3、No.4、No.5のケ

ース、汚染源土壤汚染掘削除去、汚染源土壤洗浄を採用した場合、一定程度の濃度低減効果（30%～95%）が確認されたが、50 ng/Lは下回らない計算となった。これらの結果は、汚染源対策の効果については、土壤の分配係数が大きな影響を及ぼすことを示している。また、地下水揚水対策はいずれのケースにおいても大きな効果が得られないこと、遮水壁は一部の条件で地下水濃度の低減が確認されたが、0～60 %程度であった。

本結果は、仮想的な複数の汚染源を設定し、かつ地下水流動が非常に早い特定サイトを対象とした解析結果であるが、汚染源土壤汚染掘削除去、汚染源土壤洗浄が有効であること、また、汚染対策の効果においては、対象地の分配係数が重要なパラメータであることが示された。

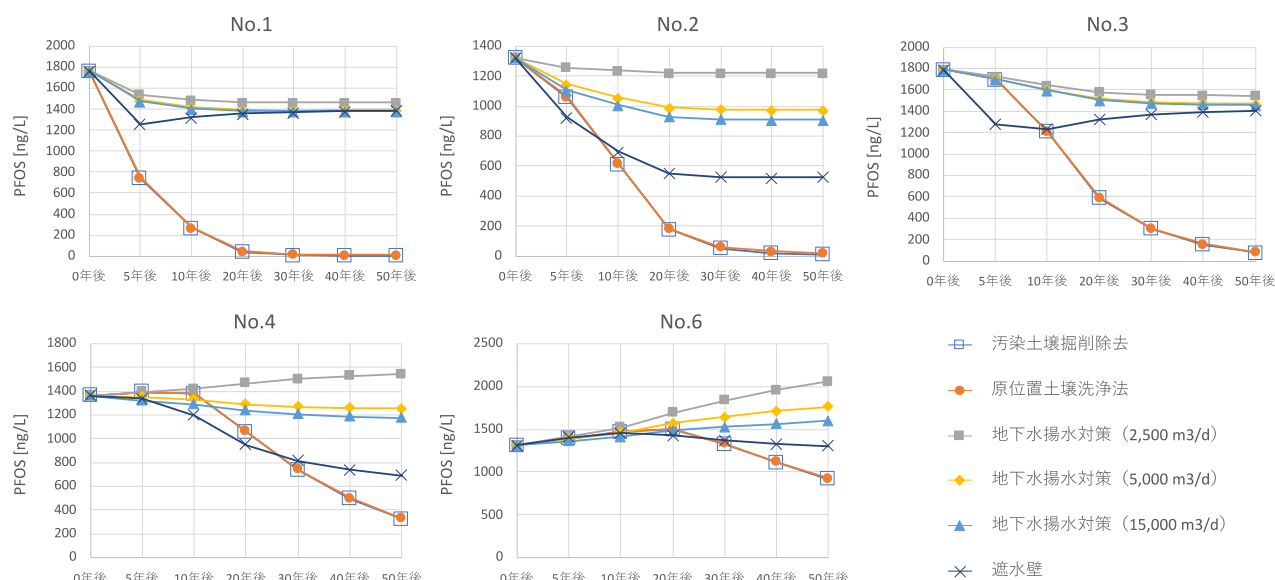


図3-14 シミュレーションによる対策効果の評価（WS1地点）

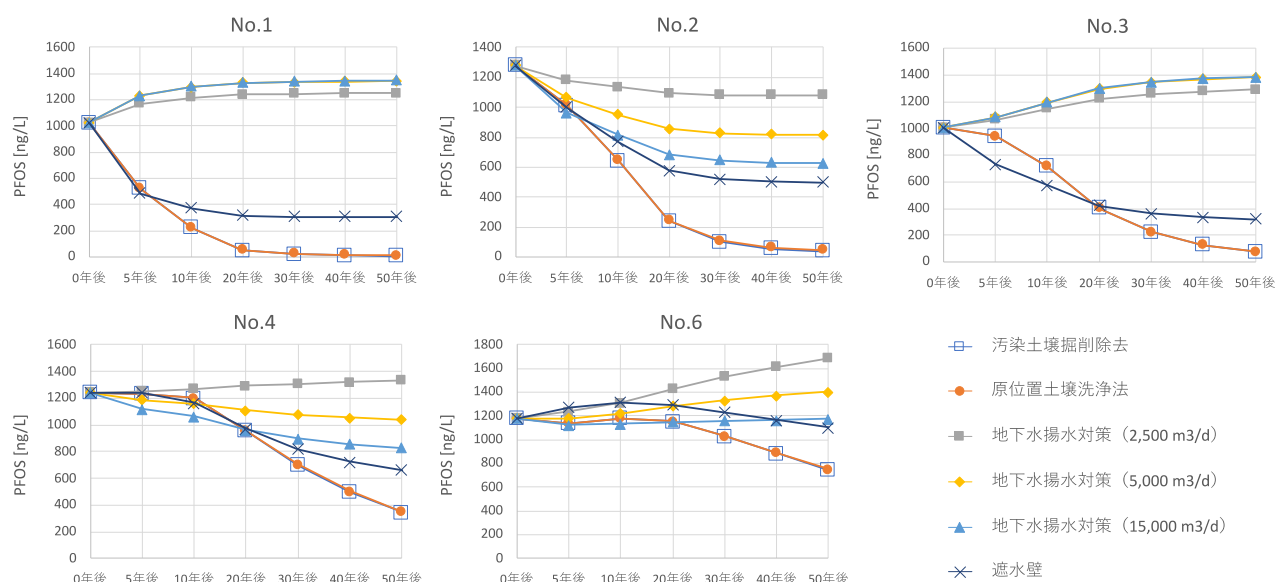


図3-15 シミュレーションによる対策効果の評価（WS2地点）

5. サブテーマ3 研究目標の達成状況

5. 1. 物質移動評価に基づく区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」の評価

目標「1次元もしくは2次元シミュレーションに基づき PFOS, PFOA の地下水中の物質移動予測の評価方法を確立し、実測データで妥当性を確認する」に対して、PFOS, PFOA 等を対象として、1次元シミュレーションを実施し、PFOS, PFOA の物質移動予測を行い、既往文献で得られている実測データとの適合度を比較した。結果、十分な妥当性の確認ができた。また、目標「PFOS, PFOA の土壌汚染対策法の適用を視野に入れ、区域指定の判断に用いられる「汚染の到達範囲」を評価する」に対して、PFOS, PFOA 等を対象として、既往文献から得られる物質移動パラメータおよびサブテーマ1で得られた溶出挙動、サブテーマ2で得られた分配係数等の知見を考慮し、土壌汚染対策法ガイドラインに組み込み可能な「地下水汚染の到達距離」を計算した。また環境省モデルに組み込み可能なパラメータ情報を整理した。以上の結果から本テーマは当初の研究目標十分に達成したといえる。

5. 2. 両親媒性分子からなる二重膜小胞によるPFOS・PFOAの吸着

目標「両親媒性分子からなる二重膜小胞による PFOS・PFOA の吸着を求める」に対して両親媒性分子の疎水基が二重結合を持たないもの、かつ膜が柔らかい相状態である液晶相の二重膜が PFOS, PFOA の吸着に望ましいことを見出した。今回使用した二重膜小胞の中で吸着能が最も高かった DMPC の場合、PFOS, PFOA の二重膜小胞への分配係数はそれぞれ、 5.3×10^5 L/kg、 4.9×10^3 L/kg と高い値が得られた。

「PFOS, PFOA 等を吸着させた二重膜小胞を凝集沈澱させる条件（塩や酸）を検討する」に対しては、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウム、塩化カルシウム、硫酸鉄（II）といった塩、酸、塩基は二重膜小胞の凝集沈澱に適さないことが分かった。一方で、数種類の市販の凝集沈澱材を検討し、無機系凝集沈澱材のうちのいくつかは凝集沈澱に適していることを見出した。さらに「両親媒性分子からなる二重膜小胞を用いた PFOS, PFOA 等の回収について、実際の廃水を用い、多成分存在下でも吸着・回収を可能にする条件を検討する」に対しては、沖縄県嘉手納町比謝川流域の湧水から採取した実際の環境水を用いてカルシウムなどの夾雑物がある場合においても、PFOS, PFOA の吸着が可能であり、吸着後に凝集沈澱させて分離可能であることを示した。以上の結果から本テーマは当初の研究目標を十分に達成したといえる。

5. 3. 土壌・地下水汚染のモデルサイトにおいて、各種対策手法の費用対リスク低減効果の評価

目標「泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染をモデルサイトとし、各種対策手法の費用対リスク低減効果の評価する」に対して、実際の泡消火剤の漏えい等による土壌・地下水汚染が発生した地域を対象として、3次元水理地質構造モデルの構築、3次元地下水流動の定常解析、前方粒子追跡の結果から仮想の汚染源位置を設定、3次元移流分散解析により汚染物質の移行挙動シミュレーションを実施した。さらに、各種対策評価としてとして、揚水井戸、遮水壁に加えて、汚染源除去、サブテーマ4で開発した原位置土壌洗浄法のリスク削減効果および費用を評価した。以上の結果から本テーマは当初の研究目標十分に達成したといえる。

Ⅱ－４ サブテーマ４「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」

【サブテーマ４要旨】

サブテーマ４では、PFOS系、PFOA系実汚染土壌を用いて原位置浄化の最適洗浄溶媒および洗浄にかかる時間と必要溶媒量を明らかにした。異なる濃度の有機溶媒３種（エタノール、メタノール、アセトニトリル）および水（計２５段階）を用いて回分式振とう試験を行い、実汚染土壌から溶出したPFOS、PFOAを含む２１種PFASsを定量した。２１種PFASs物質毎の溶出濃度を比較し、それぞれに対する適切な洗浄溶媒を原位置浄化の場合の洗浄溶媒として選択した。次に洗浄溶媒６種（５％、８０％のエタノール、メタノール、アセトニトリル）を用いて上向流式カラム試験を行い、高濃度PFOS系、PFOA系実汚染土壌における最適洗浄溶媒を明らかにした。また、同土壌試料を用いて雨水による溶出量の推定のためのカラム通水試験を行った。上記の試験から得られた結果に基づき、PFOS系、PFOA系実汚染土壌における最適洗浄溶媒をおよび１００％洗浄にかかる時間と必要溶媒量を計算した。水によるカラム通水試験結果と照合し、土壌から地下水に溶け出すPFOSとPFOAの合計濃度が暫定値を下回るために必要な溶媒量と洗浄時間を推定した。土壌洗浄により得られたPFASs廃液に対して、粒状活性炭およびイオン交換樹脂２種（PFA400、PFA694）を用いて濃縮効率を検討し、さらに荷電反発を利用したNF膜２種（NTR7450、NF270）によりPFOS、PFOAを選択的に分離し、再利用するための回収技術を開発した。

１．サブテーマ４研究開発目的

サブテーマ４ではPFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発を課題とし、PFOS系、PFOA系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を検討する。また、土壌掘削、土壌洗浄の場合に必要な溶媒量を明らかにするとともに、原位置浄化を行う場合の洗浄時間を示すことを目的とする。さらに、土壌洗浄により得られたPFASs廃液を濃縮するための最適なイオン交換樹脂を示すとともに、濃縮されたPFASs廃液に対して選択的にPFOS、PFOAを分離するための方法を示すことを目的とする。

２．サブテーマ４研究目標

サブテーマ４	「PFOS、PFOA等の有機フッ素化合物類に関する効率的除去技術の開発」
サブテーマ４実施機関	京都大学地球環境学堂 環境調和型産業論分野
サブテーマ４目標	PFOS系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 PFOA系の実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒とその濃度を明らかにする。 土壌掘削、土壌洗浄の場合に必要な溶媒量を明らかにする。 原位置浄化を行う場合に、PFOS、PFOAの洗浄にかかる時間を明らかにする。 土壌洗浄により得られたPFASs廃液を濃縮するための最適なイオン交換樹脂を選定する。濃縮されたPFASs廃液に対して、PFOS、PFOAを選択的に分離するための最適なNF膜とその運転条件を明らかにする。

３．サブテーマ４研究開発内容

３．１．PFOS系、PFOA系実汚染土壌に対する最適洗浄溶媒の選択に関する回分式振とう試験

令和３年度にサブテーマ１より実施したボーリング調査で得られた３７試料のうち、地表から０～１ m、４～５ m、９～１０ m、１４～１５ m、１９～２０ m、２４～２５ m、２９～３０ m、３４～３５ mの８試料を凍結乾燥（東京理化学株式会社、FDU-2200）し、ふるい分けにより粒度分布を測定してから２ mm未満の部分均質化した。回分式試験（１００％メタノール、 $w:v = 1:10$ 、１２０ rpm、９６時間、２５℃、遮光）により、前処理した８試料のPFASs含有量を確認した結果、０～１ m試料中のPFASs含有量が一番高かったため、回分式振とう試験に用いることとした。回分式振とう試験で用いた有機溶媒の概要を表４-１に示す。

表４-１ 回分式振とう試験で用いた有機溶媒の概要（全２５段階）

	水	１％	５％	２０％	４０％	６０％	８０％	９５％	１００％
--	---	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	------

エタノール	○	○	○	○	○	○	○	○	○
メタノール		○	○	○	○	○	○	○	○
アセトニトリル		○	○	○	○	○	○	○	○

* %は有機溶媒の体積比を示す。

回分式試験において96時間の振とう後、遠心分離機（2,000 rpmで20分）によって固液分離し、回収率を求めるために上澄みにサロゲート（5 ng）を添加してから孔径1 μm のろ紙を用いてろ過を行った。ろ過した各上澄み試料30 mLを分取し、有機溶媒の体積比が10 %になるようにPFASs-free超純水を添加し、コンディショニングした（5 mLメタノール+5 mL 超純水）Oasis WAXにより固相抽出（5 mL/min）を行った。Oasis WAXから2 mLメタノール+3 mL0.1 %アンモニア入りメタノールで再溶出し、Envi-carbと孔径0.2 μm のシリンジフィルターによりクリーンアップしてから窒素パージを用いて1 mL以下に濃縮を行った。その後、すべての試料をHPLC-MS/MSより表1-1に記載した21種PFAAsおよび9種サロゲート（炭素鎖4, 6, 8, 9, 10, 11, 12のPFCAAsと炭素鎖6, 8のPFSAAs）を同時に定量した。前処理中の損失や測定時の夾雑物によるイオン化阻害を9種サロゲートの濃度により得られた回収率を用いて最終的な21種PFAAs濃度を補正した。

3. 2. PFOS系, PFOA系実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒に関する連続式カラム通水試験

PFOS系実汚染土壌における連続式カラム通液試験を2回に分けて行った。PFOS系汚染土壌に対するカラム試験で用いた有機溶媒の概要を表4-2に示す。1回目は環境への影響を考慮した溶媒5 %（メタノール、エタノール）および地下水への溶出量を推定するための模擬雨水（超純水）を用いて行った。2回目は土壌からPFOSを効率的に洗浄するため高濃度溶媒80%（メタノール、エタノール、アセトニトリル）を用いて行った。使用した実汚染土壌は上記の回分式振とう試験と同じく沖縄嘉手納屋良地内（R3）で採取した0～1 mのボーリング試料であった。

表4-2 PFOS系実汚染土壌に対する連続カラム通液試験で用いた有機溶媒（全6段階）

	0% (水)	5%	80%
エタノール	○	○	○
メタノール		○	○
アセトニトリル		-	○

* %は有機溶媒の体積比を示す

PFOA系実汚染土壌における連続式カラム通液試験は、回分式振とう試験およびPFOS系土壌に対するカラム試験の結果に基づき表4-3に示す全6種の溶媒を用いて行った。

表4-3 PFOA系実汚染土壌に対する連続カラム通液試験で用いた有機溶媒（全6段階）

	0% (水)	1%	5%	80%
エタノール	○	○	○	○
メタノール		-	-	○
アセトニトリル		-	-	○

* %は有機溶媒の体積比を示す

連続式カラム通水試験の概要を図4-1に示す。凍結乾燥後の土壌サンプルを10 g、8.8 cm^3 を分取して直径2 cm、高さ30 cmのPP製カラムに充填した。カラム内の空隙部分にはステンレスビーズを充填し、ガラス繊維ろ紙をカラム出入口に使用して土壌の流出を防いだ。また試験は25℃恒温室内で実施し、上向流に5 mL/minで溶媒を通水した。実験条件を表4-4に示す。各通水溶媒での試験において最大固液比528

(17.6時間)まで通水を行い、31点で試料を採取したのち冷蔵庫で保存した。0% (水) および1%と5%有機溶媒の場合、採取した洗浄液試料を一定量分取し、サロゲート (2.5 ng) を添加してからOasis WAXにより固相抽出 (5 mL/min) を行った。Oasis WAXから2 mLメタノール+3 mL 0.1 %アンモニア入りメタノールで再溶出し、孔径0.2 μm のシリンジフィルターによりクリーンアップしてから窒素パージを用いて1 mL以下に濃縮し、最後にメタノールで1 mLまでに定容した。80%有機溶媒の場合、採取した洗浄液試料1 mLを分取しサロゲート (2.5 ng) を添加し、孔径0.2 μm のシリンジフィルターによりクリーンアップしてから1 mLまでに定容した。その後、すべての試料を回分式振とう試験の試料と同じようにHPLC-MS/MSより定量し、9種サロゲートの濃度により得られた回収率を用いて最終的な21種PFAAs濃度を補正した。

表4-4 連続カラム通水試験の条件

土壌 充填重量	土壌充填 高さ	Bed volume	カラム内径	流速 (上向流)	温度	運転時間
10 g-dry	2.8 cm	8.8 cm ³	2 cm	5 mL/分 (0.3 L/時)	25 °C (遮光)	17.6時間

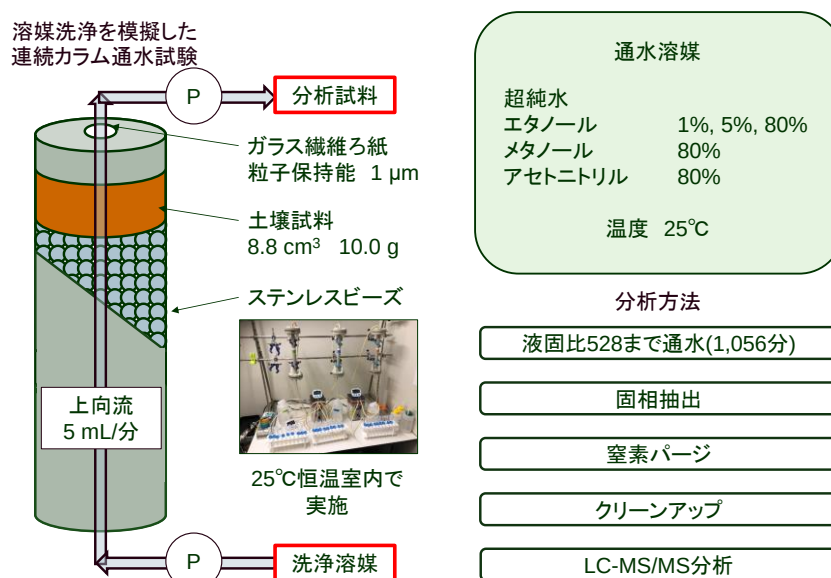


図4-1 連続カラム通水試験の概要

3. 3. PFOS系, PFOA系実汚染土壌の洗浄に必要な時間および溶媒量の算出方法

カラム通水試験の結果に基づき、PFOS系, PFOA系実汚染土壌1 kgに対して洗浄に必要な溶媒量および洗浄時間を計算した。また、実汚染土壌を100%洗浄する場合および地下水に溶け出すPFOSとPFOAの合計濃度が暫定値の50 ng/Lを下回る場合に必要時間および溶媒量を推定した。実汚染土壌を100%洗浄する場合に必要な通水量 V (L) および時間 T (日) を算出するための計算式を以下に示す。ただし C_x を固液比 x 時のPFASs溶出濃度 (ng/L)、 v を通水速度 (L/min)、 M をカラムに充填したPFASs質量 (ng)、 m を固液比528までのPFASsの溶出量 (ng) とし、10.0は充填量 (g) とした。

$$V = \frac{M - m}{(C_{352} + C_{396} + C_{440} + C_{484} + C_{528})/5} + 528 \times 10.0$$

$$T = \frac{V}{v \times 60 \times 24}$$

固液比528以降の溶出については、固液比352, 396, 440, 484, 528の5点の溶出濃度の平均値で溶出し続けると仮定した。固液比528までの溶出量と土壌試料の含有量から土壌試料に残るPFASs含有量を算出し、

平均溶出濃度で除することで残り必要な通水量および時間を算出した。

3. 4. 土壌洗浄PFASs廃液の濃縮に適したイオン交換樹脂の検討のための回分式振とう試験

土壌洗浄PFASs廃液を効率的に濃縮するためのイオン交換樹脂を検討するため、PFOS標準液を用いて作成した模擬PFOS廃液を対象に振とう試験（25℃, 120 rpm, 96時間）を行った。濃縮用吸着剤として、粒状活性炭1種（GAC: F400）および強塩基性陰イオン交換樹脂2種（PFA400, PFA694）（Purolite）を用いた。使用した吸着剤の概要を表4-5に示す。水および有機溶媒（5%アセトニトリル）を用いて実汚染土壌を洗浄し、得られたそれぞれのPFASs廃液を用いて同条件で振とう試験を行い、PFASs廃液の濃縮効率を検討した。5%アセトニトリルの場合、有機溶媒含有率が活性炭とイオン交換樹脂の効率に影響を及ぼす可能性があるとして予測され、5%アセトニトリルのPFASs廃液をさらに水で有機溶媒含有率を1%、0.5%、0.1%に希釈して検討を行った。実汚染土壌は沖縄嘉手納屋良地内（R3）の深度2～3 mのボーリング試料を用いた。すべての振とうを恒温チャンバー（FMS-100, EYELA）および振とう機（MMS-310, EYELA）を用いて25℃, 120 rpm（旋回振とう）、96時間の条件で行った。振とう後ただちに吸着剤を0.2 μm シリンジフィルターで取り除き、分析前にメタノールで希釈した。試験はそれぞれ2回ずつ行われ、その平均値を結果とした。

表4-5 活性炭と吸着剤の概要

種別	製品名	母材の構造	官能基	粒径（mm）	交換容量（eq/L）	表面積（m ² /g）
粒状活性炭（GAC）	Filtrisorb 400	-		0.25-0.50	-	900～1,000
強塩基性陰イオン交換樹脂	PFA400	ゲル型スチレン系	I型第四級アンモニウム基 R-(CH ₃) ₃ N ⁺	0.57	1.4	
	PFA694		複合アミノ基	0.66	0.9	

3. 5. PFOS, PFOAを選択的に分離する最適なNF膜の検討

荷電反発を利用したNF膜2種（NTR7450, NF270）を用いてPFOS・PFOAをPFASs廃液から選択的に分離・回収する技術を検討した。使用したNF膜2種の詳細を表4-6に示す。分離膜の特性は既往文献から得られた値を記載した。NF膜を用いた処理に供するPFASs廃液は高濃度のイオンを含むと予想されるため、既往文献よりNaCl阻止率が低くPFASs阻止率が高いNTR7450（日東電工）とNF270（Film Tech）を用いた。どちらの分離膜も乾いた状態で入手したため、使用前に純水（デミエースDX-15, KURITA）を1時間以上透過させることでコンディショニングを行った。

表4-6 本実験で使用したNF膜の概要

膜名称	種類	分画分子量	NaCl阻止率（%）	ゼータポテンシャル（mV）	製造元
NTR7450	NF	10,000*	55.3	-37.2	日東電工
NF270	NF	200	52.2	-32.6	Film Tech

*ポリエチレングリコールを用いた実測値

本研究で用いた膜処理実験装置の概要を図4-2に示す。本装置はクロスフロー型のろ過装置であり、ポンプ部（FTU-1, メンブレンソルテック）に平膜用のテストセル（C10-T, 日東電工）を接続して用いた。本平膜テストセルは膜面積60 cm²の種々の平膜を試験可能である。流路はスパイラル膜モジュールを模した構造となっている。なお、運転中は微生物の発生を抑制するため、セル全体をアルミホイルで覆い日光を遮断した。原液タンクにはPP製のバケツ（容量約20 L）およびPP製容器（容量約4 L）を用いた。また、原液タンク内の試料は攪拌機を用いて500 rpmで攪拌した。原液タンクは膜処理試験装置の循環流によっても攪拌されるため比較的ゆるやかな攪拌速度に設定した。

PFOA標準液を用いて作成した模擬PFOA廃液（1,250 ng/L）およびNTR7450を用いてPFOAを分離・回収する運転条件を検討した。次に実汚染土壌（大阪R4）を水で洗浄して得られたPFASs廃液からNF膜2種（NTR7450, NF270）を用いてPFOS, PFOAをはじめ各PFASsに対する回収効率を検討した。使用した

PFASs実土壌洗浄のPFASs初期濃度およびpHを表4-7に示す。中性溶液を対象に実験を行った。

表4-7 NF膜2種に使用したPFASs実土壌洗浄のPFASs初期濃度およびpH

	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnDA	pH
NTR7450	22	33	327	23	1,395	111	62	65	7.2
NF270	24	33	124	13	1,185	79	49	50	7.3

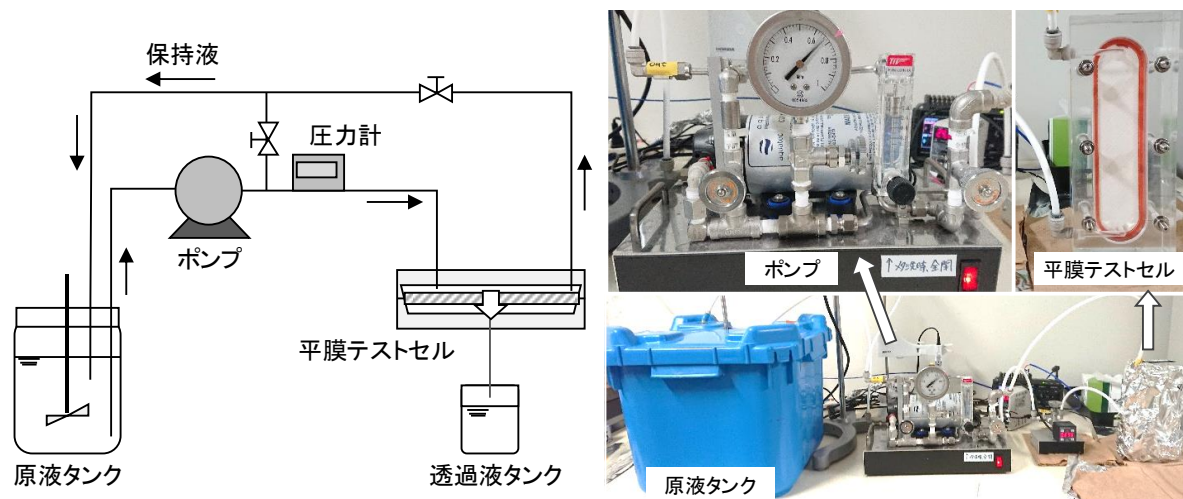


図4-2 膜処理実験装置の概要

3. 6. 土壌試料における酸化可能前駆体試験法 (TOP Assay) の開発

既存の酸化可能前駆体法 (TOP Assay) は水試料中存在する未知前駆体のPFAAs生成ポテンシャルを推定する手法である。土壌試料に応用する場合、酸化不足等の要因でPFAAs含有量よりも低い濃度が検出され、生成ポテンシャルの推定が困難であった。本研究では、土壌試料に適用可能なTOP Assay法の検討を下記の3つの条件で行った。TOP Assay法の手順を図4-3に示す。



図4-3 土壌試料に適用可能なTop Assay法の検討手順

条件1では土壌からPFASsの抽出に用いた有機溶媒量 (主にメタノール) が酸化過程に及ぼす影響を検討するために、実汚染土壌から抽出した2 mLのメタノールPFASs抽出液を1 mLずつ均一分収し、その

内の1 mLをさらに窒素ページより0.1 mLまで定容して比較実験に用いた。TOP Assay法より酸化分解処理後、アルカリ性（pH）の確認を行い、酸化分解の度を21種PFAsの定量により検討した。

条件2ではアルカリ条件（pH13）で酸化した液体試料がOasis WAXを用いた固相抽出の効率に及ぼす影響を検討するために、実土壌試料の抽出液に9種サロゲート物質（5 ng）を添加し、酸化分解処理を行った。酸化分解後の液体試料に対しWAXにより固相抽出する前に塩酸・水酸化ナトリウムによりpHを7附近に調整する手順の有無別に比較試料を作成した。比較試料中の9種サロゲート物質をHPLC-MS/MSにより定量し、回収率を計算してアルカリ性の影響を検討した。さらに実汚染土壌1試料を用いて同様の検討を行った。

条件3では前駆体標準液を用いてTOP Assay法の妥当性の確認を行った。メタノール含有率が10%になるように40 ng/mLのN-MeFOSA標準液を作成し、1 mL分取して確立したTOP Assay法の手順に従い酸化分解処理を行った。その後、液体試料に塩酸・水酸化ナトリウムを適量加えてpHを7附近に調整したのちにWAXにより固相抽出を行った。メタノールを用いてWAXからPFAsを再溶出し、ENVI-Carb (Supelco) とシリンジフィルター (Agilent, 0.2 μ m) によりクリーンアップした。最後に窒素ページにより1 mLに濃縮し、21種PFAsの生成ポテンシャルをHPLC-MS/MSより定量した。

確立したTOP Assay法を令和4年度に沖縄大工廻周辺で採取した土質が異なる深度別の実汚染土壌（16試料）に応用し、実際のPFAs汚染サイトのPFAs生成ポテンシャルを推定した。

4. サブテーマ4 結果及び考察

4. 1. PFOS系・PFOA系実汚染土壌に対する最適洗浄溶媒の検討

沖縄嘉手納屋良地内（R3）で採取した0～1 mボーリング試料からの21種PFAs溶出量と洗浄溶媒との関係を図4-4に示す。水による溶出量は Σ 8PFAsで10,900 ng/kg-dry（内PFOSが10,300 ng/kg-dry）、 Σ 13PFCAsで8,290 ng/kg-dry（内PFPeAが2,680 ng/kg-dry, PFBAが1,270 ng/kg-dry, PFHxAが1,210 ng/kg-dry）であり、短鎖のPFCAsは水により溶出可能であることが示唆された。メタノールの割合を増加させるに従い長鎖のPFAsの溶出が確認され、メタノールについては80%で最大値35,400 ng/kg-dryとなった。一方、メタノール100%では溶出量は31,300 ng/kg-dryに減少した。同様の傾向はエタノールではさらに顕著に表れた。エタノールでは60%で最大溶出量33,400 ng/kg-dryを示した。

図4-4 PFAs実汚染土壌からの21種PFAsの総溶出量と溶媒との関係

環境保全の観点から当初予定していたジクロロメタンの代わりにHPLC-MS/MSにおけるPFAsの分析にも使われるアセトニトリルが溶出溶媒として適切ではないかと考察した。アセトニトリル80%、95%、100%を用いた実験を行った結果、80%アセトニトリルで55,000 ng/kg-dryと最大の溶出量を得た。回分状態で土壌からPFAsを溶離させる溶媒としては、アセトニトリル80%が適していることが示された。

PFOS, PFOAのそれぞれの溶出量と異なる溶媒の関係を図4-5に示す。有機溶媒の濃度の増加と共に（0～80%）PFOSの溶出量が顕著に増加した。80%アセトニトリルで41,000 ng/kg-dryの最大溶出量を得た。PFOS系実汚染土壌の原位置浄化に適する溶媒は80%アセトニトリルであると示唆された。一方、PFOAの溶出量は有機溶媒の濃度の増加との関係が見られなかった。水のみでも80%エタノール・メタノールと同様の溶出効果（約1,000 ng/kg-k_g）が見られた。以上の結果から、PFOA系の実汚染土壌の原位置浄化には水が有効であることが示された。

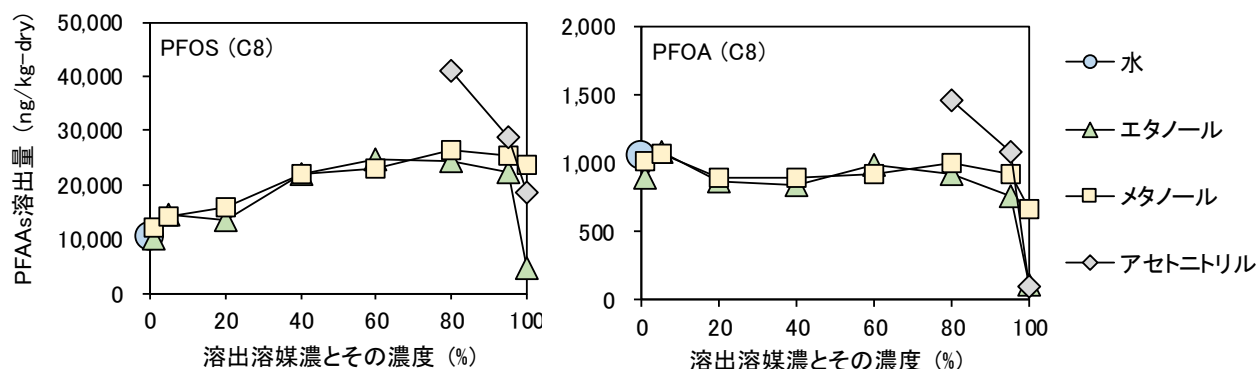


図4-5 実汚染土壌からのPFOSおよびPFOAの溶出量と溶媒との関係

4. 2. PFOS系, PFOA系実汚染土壌に対する最適な洗浄用溶媒の検討

PFOS系実汚染土壌を用いたカラム通水試験の結果を図4-6に示す。横軸は液固比を縦軸はPFOSの溶出割合(%)を示す。水による洗浄では液固比520の時点で23.6%のPFOSの溶出が確認された。カラム通水試験では、80%メタノールが最も多くのPFOSを溶出し、液固比520の時点で79.9%のPFOSを溶出した。続いて80%エタノールで59.4%、80%アセトニトリルで53.4%となった。原位置浄化の際の生物

図4-6 カラム通水試験によるPFOS系実汚染土壌からのPFOS溶出割合

影響を抑えるため5%メタノール、5%エタノールについても検討を行った結果、液固比520の時点でそれぞれ34.3%、37.3%の溶出割合であった。褐色の粘土分を主体とした埋土層であり、強熱減量6.2%と有機成分の高い土壌を対象とする場合、水による洗浄ではPFOSを溶出することは難しいことが分かった。原位置での洗浄ではなく土壌を掘削し、80%アセトニトリルなどの溶媒で洗浄することが望ましいと考えられた。

PFOA系実汚染土壌を用いたカラム通液試験の結果を図4-7に示す。横軸は液固比を縦軸はPFOAの溶出割合(%)を示す。水による洗浄で液固比520の時点で92.0%のPFOAの溶出が確認された。すなわちPFOAの溶出挙動はPFOSの場合とは大きく異なり、水による洗浄でも大部分が溶出することが示された。80%エタノールによる溶出では、液固比35までは水よりもPFOA溶出量が高かったが、それ以降はPFOAの溶出が止まり、液固比520の時点で75.2%の溶出割合であった。次いで、5%エタノールで溶出割合69.4%、1%エタノールで溶出割合61.2%となった。こちらの2つの系は液固比の増加に伴いPFOAの溶出が継続した。強熱減量6.3%の粘土分を主体とした土壌であり、溶媒による溶出力ではなく水による土壌を剥がす力が関係していると考察された。液固比520の時点でのPFOA溶出割合は、80%エタノールで37.9%、80%アセトニトリルで30.2%となった。生物などへの影響を考慮してエタノールの可能性を検討したが、エタノールの粘性がメタノールよりも高く、高濃度のエタノールは実現場での洗浄にはあまり適さない結果となった。PFOA系の実汚染土壌の場合、水による洗浄が有効であることが示された。水の場合、周囲の環境への影響が小さいと考えられることから、実現場での原位置浄化への適用が可能であると考えられた。

図4-7 カラム通水試験によるPFOA系実汚染土壌からのPFOA溶出割合

4. 3. PFOS系・PFOA系実汚染土壌の洗浄に必要な時間および溶媒量

カラム通水試験の結果に基づいて計算したPFOS系, PFOA系実汚染土壌1 kgの洗浄に必要な時間および溶媒量を表4-8に示す。PFOSとPFOAの土壌からの溶出挙動が異なるため、それぞれの実汚染土壌の原位置浄化における最適な洗浄溶媒が異なった。PFOS系実汚染土壌においては80%アセトニトリルが最も効果的な洗浄溶媒であると判断できた。1 kgの実汚染土壌中のPFOS (41,000 ng) を洗浄するには約2,900

Lを要し、洗浄速度がカラム通水試験と同じ（0.3 L/時）とした場合の洗浄時間は約1.1年であった（水の場合5.6年）。一方、PFOA系実汚染土壌における最適な洗浄溶媒は水であり、1 kgの実汚染土壌中のPFOA（138,000 ng）を洗浄するには約980 Lが必要で、洗浄時間約0.4年を要すると推定することができた。

表4-8 PFOS系、PFOA系実汚染土壌1 kgの洗浄に必要な時間および溶媒量

		PFOS系実汚染土壌 (1 kg: 41,000 ng-PFOS)			PFOA系実汚染土壌 (1 kg: 138,000 ng-PFOA)		
		推定洗浄濃度 (ng/L)	溶媒量 (L)	洗浄時間 (年)	推定洗浄濃度 (ng/L)	溶媒量 (L)	洗浄時間 (年)
水		2.1	14,800	5.6	11.3	980	0.4
エタノール	1 %	-	-	-	28.9	1,900	0.7
	5 %	2.6	10,000	3.8	6.6	6,400	2.4
	80 %	10.0	1,700	0.6	-	-	-
メタノール	5 %	2.8	9,700	3.7	-	-	-
	80 %	7.5	2,000	0.8	-	-	-
アセトニトリル	80 %	4.1	2,900	1.1	-	-	-

※カラム通水試験における洗浄液中の濃度が平衡に達成した時の実測定値の平均値を推定洗浄濃度と仮定し、洗浄速度を0.3 L/時として計算

水と種々の溶媒による実汚染土壌（沖縄R3）洗浄時のPFOS溶出濃度と液固比との関係を図4-8に示す。実汚染土壌からのPFOS溶出濃度が50 ng/L未満になるまでの液固比は溶媒によって異なることが分かった。また、地下水暫定基準値よりも溶出濃度が低くなった後も1～10 ng/L程度のPFOSが溶出する傾向にあることが読み取れた。

図4-8 種々の溶媒による実汚染土壌洗浄時のPFOS溶出濃度と液固比との関係

PFOS系、PFOA系の実汚染土壌からの溶出濃度が地下水暫定基準値（50 ng/L）を下回るために必要な溶媒量および時間を表4-9に示す。洗浄速度を0.3 L/hourとした場合、必要な80%アセトニトリルの量はPFOS系実汚染土壌で40 L、洗浄時間は4.9日間となった。溶出PFOS濃度が50 ng/Lを下回るまでにかかる時間は水による洗浄でも8.6日間であり、溶出PFOS濃度を下げるためには水による土壌洗浄も有効であることが示唆された。

表4-9 PFOS系、PFOA系の実汚染土壌からの溶出濃度が地下水暫定基準値を下回るために必要な溶媒量および時間

		PFOS系実汚染土壌		PFOA系実汚染土壌	
		溶媒量 (L)	洗浄時間	溶媒量 (L)	洗浄時間
水	0 %	70	8.6 日	200	24.4 日
エタノール	1 %	-	-	338	41.3 日
	5 %	80	9.8 日	182	22.2 日
	80 %	60	7.3 日	18	2.2 日
メタノール	5 %	70	8.6 日	-	-

	80 %	60	7.3 日	34	4.2 日
アセトニトリル	80 %	40	4.9 日	44	5.4 日

※洗浄速度を 0.3 L/時として計算

PFOA系実汚染土壌については、初期の洗浄能力は80%エタノールでもっとも高く必要溶媒量は18 L、洗浄時間は2.2日間となった。ところが80%エタノールによる洗浄は表面への吸着PFOAのみの洗浄となり液固比520においても37.9%の溶出に留まることから、洗浄溶媒として水を選択することが望ましいと考えられた。PFOS系実汚染土壌と比較して洗浄時間が長いように見えるが、初期の含有PFAS量が3.4倍高いことが影響していると考えられた。

4. 4. 土壌洗浄PFASs廃液の濃縮に適したイオン交換樹脂の検討

PFASs含有量および土壌洗浄廃液の初期PFASs濃度を表4-10に示す。PFOS含有量が33,400 ng/kg-dryであり3,130 ng/LのPFOSが溶出した。また、PFOSのみではなく種々のPFASsを含む土壌を対象とした。

表4-10 実汚染土壌中のPFASs含有量および土壌洗浄廃液の初期PFASs濃度

物質名	PFOS	PFHxS	PFBS	PFPeS	PFHpS	PFNS	PFDS
含有量 (ng/kg-dry)	33,400	2,810	680	379	793	630	176
土壌洗浄廃液 (ng/L)	3,130	263	64	36	74	59	16
物質名	PFOA	PFHxA	PFBA	PFPeA	PFHpA	PFNA	PFDA
含有量 (ng/kg-dry)	1,980	4,310	1,500	3,230	1,890	1,820	1,960
土壌洗浄廃液 (ng/L)	186	404	140	303	178	170	184

5%アセトニトリルによる実汚染土壌洗浄廃水に対するイオン交換樹脂のPFASs吸着量を模擬PFOS廃液の回分式振とう試験の結果と比較し図4-9に示す。

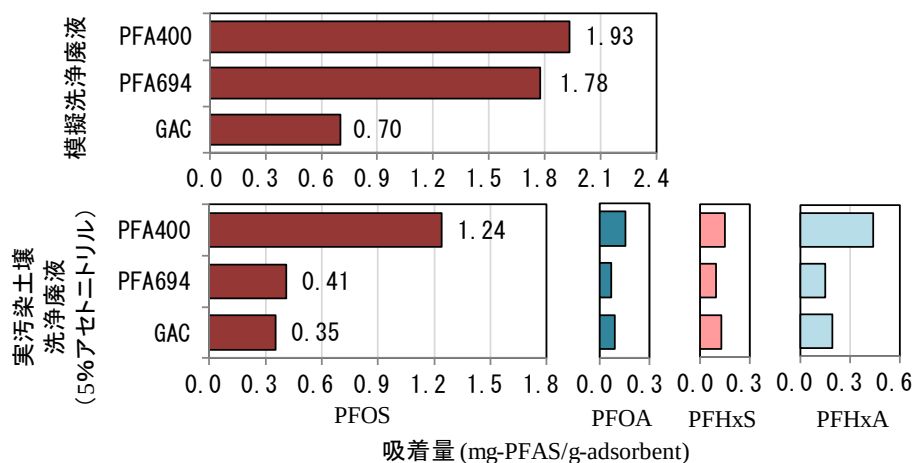


図4-9 5%アセトニトリルによる実汚染土壌洗浄廃水に対するイオン交換樹脂のPFASs吸着量

模擬PFOS廃液中の回分式振とう試験の結果、1 gのPFA400によるPFOS吸着量が1.93 mg/gであり、粒状活性炭の2.8倍であった。PFA694のPFOS吸着量は1.78 mg/gでありPFA400と比較し小さかった。実汚染土壌を5%アセトニトリルで洗浄した際の洗浄廃液中の回分式振とう試験の結果を見ると、PFA400のPFOS吸着量が1.24 mg/gであり約65%に減少した。ところが、PFA694については吸着量が0.41 mg/gにまで減少した。これは模擬廃水中と比較すると約23%に減少したことになる。5%アセトニトリルや実汚染土壌から溶出した有機物質などが影響し、PFA694によるPFOS吸着量を低下させたと考えられた。実汚染土壌洗浄水中のPFA400によるPFOS吸着量は、粒状活性炭の3.5倍であり、PFA400は実汚染土壌からの洗浄廃液中のPFOS回収に有用であることが示された。その他のPFASsに対してはPFA400のPFOS吸着量は、PFA694や粒状活性炭よりも多く、粒状活性炭と比較すると、PFOAで1.8倍、PFHxSで1.2倍、PFHxAで2.3倍であった。

模擬PFOS廃液と実汚染土壌からのPFOS廃液を対象にした粒状活性炭とイオン交換樹脂による回分式振とう試験の結果をアセトニトリル濃度別に図4-10に示す。

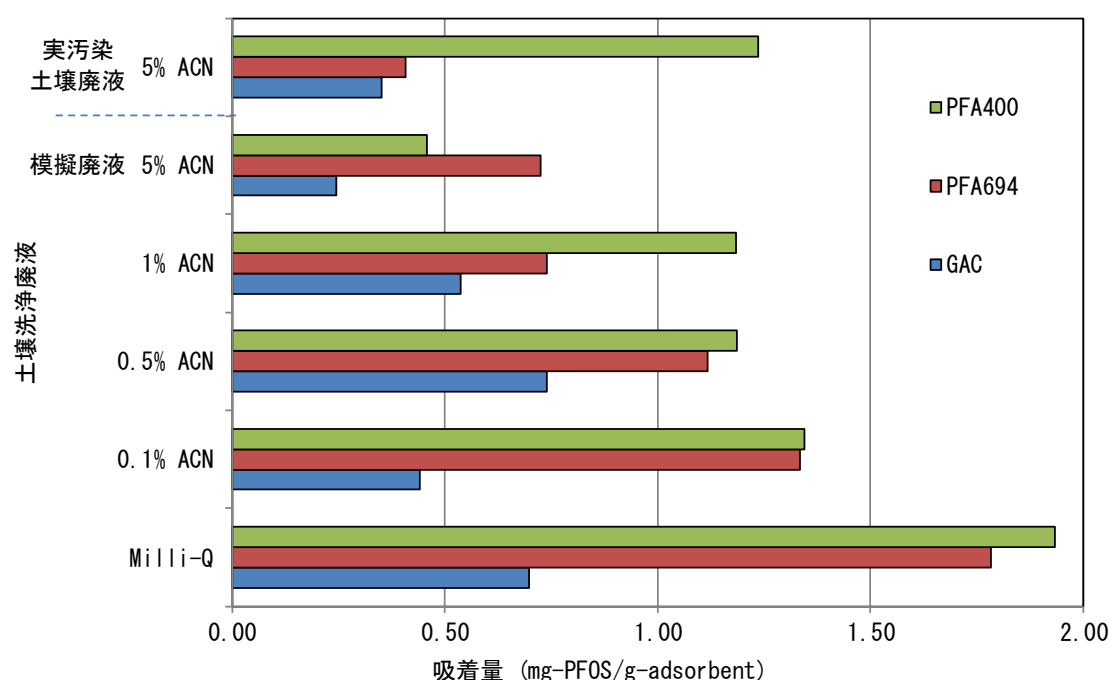


図4-10 濃度別のアセトニトリルによるPFOS洗浄廃水に対するイオン交換樹脂のPFOS吸着量

1 gのPFA694によるPFOS吸着量は、洗浄溶媒であるアセトニトリルの濃度の上昇に伴い減少した。溶媒による土壤洗浄後のPFOSをイオン交換樹脂によって回収するためには、溶媒濃度を下げて行うことが効率的であることが示され、いずれも粒状活性炭よりもPFOS吸着量が大きい結果を示した。

4. 5. PFOS, PFOAを選択的に分離する最適なNF膜の検討

PFOA系実汚染土壌（R4）を水で洗浄した際のPFAS洗浄廃液の濃縮試験結果を図4-11に示す。横軸は土壤洗浄液中のPFOA濃度を縦軸はPFOAの阻止率を示す。土壤洗浄液は13 Lであり、透過流速1.0 L/分、圧力0.7 MPaで54時間連続運転した。実験開始直後、以降12時間ごとに採水を行い、透過液、土壤洗浄液中のPFASs濃度を分析した。NF270の阻止率は91.1%から94.9%を推移した。PFOA濃度32,300 ng/Lまで濃縮することができ、その際の最終容積は150 mLであった。つまり87倍濃縮することができた。一方、NTR7450の阻止率は89.6%から91.2%を推移した。PFOA濃度46,200 ng/Lまで濃縮することができ、その際の最終容積は100 mLであった。つまり130倍濃縮することができた。NTR7450の分画分子量は10,000と大きいいためNF270よりも大量の廃水を処理することが期待できる。土壤洗浄後の濃縮PFASs廃水の処理は重要な課題であり、本方法によって水分量を約1/100まで減少することができたことは、例えば焼却処理時のエネルギー節約につながるなど、実用化が期待される結果となった。

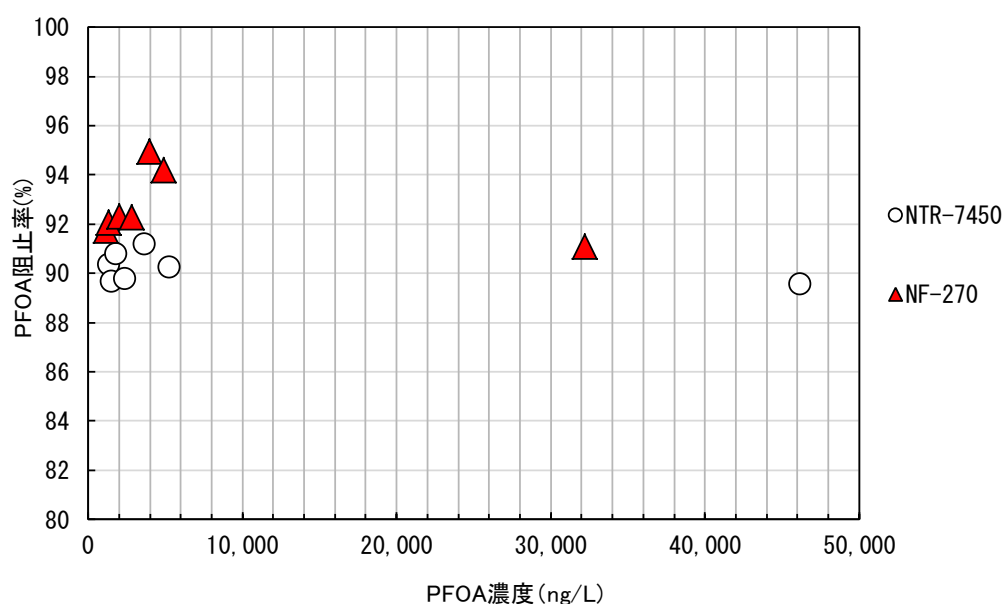


図4-11 PFOA系実汚染土壌（R4）を水で洗浄した際のPFAS洗浄廃液の濃縮試験結果

4. 6. 土壌試料における酸化可能前駆体法（TOP Assay）の提案および妥当性の検討

メタノールがTOP Assay前後のpHに及ぼす影響を表4-11に示す。TOP Assayは強アルカリ性条件下で行うことでPFASs前駆体をPFAAsに変化することができる。ブランク状態のpHは12.72であったが、メタノールを1 mL添加するとTOP Assay後の試料中のpHが9.90, 9.83に低下した。すなわち、土壌試料からPFASsを溶出するために使用した有機溶媒が残存した場合、pHを強アルカリ性条件下に保つことができず、いくつかのPFAAsが分解していたことが示唆された。メタノールの添加量が0.1 mLときは、TOP Assay後の試料中のpHが11.97, 12.25と強アルカリ条件下に保たれた。これまでの方法で土壌洗浄PFASs溶液をTOP Assayにかけた場合、有機溶媒の存在が余分に酸化分解液を消費し、強アルカリ性条件の維持ができず未知前駆体の酸化を阻害したと示唆された。

表4-11 残存メタノールがTop Assay後のpHに及ぼす影響の検討結果

pH への影響	試料の詳細	pH (TOP 前)	pH (TOP 後)
ブランク (0 mL MeOH)	K ₂ S ₂ O ₈ と NaOH の分解液に 1 mL 超純水を添加	12.72	12.72
1 mL MeOH ①	K ₂ S ₂ O ₈ と NaOH の分解液に MeOH により汚染土壌から抽出した PFASs 溶液を 1 mL を添加	12.72	9.90
1 mL MeOH ②		12.72	9.83
0.1 mL MeOH ①	K ₂ S ₂ O ₈ と NaOH の分解液に MeOH により汚染土壌から抽出した PFASs 溶液を 0.1 mL まで濃縮して添加し、さらに 0.9 mL 超純水（体積を一致にするため）を添加	12.72	11.97
0.1 mL MeOH ②		12.72	12.25

条件1で検討した土壌からPFASsの抽出に用いたメタノール量が酸化に及ぼす影響を図4-12に示す。TOP Assay前は39,300 ng/kg-dryであったΣ21PFASs含有量が、メタノール1 mL添加系では34,700 ng/kg-dryに減少した。強アルカリが保たれなかった結果、一部のPFAAsが分解したと推測される。メタノール0.1 mL添加系では62,400 ng/kg-dryとなった。内訳をみると炭素数9～12のPFCAsが増加しており、これらの前駆体がTOP AssayによってPFAAsに変換されたと推察された。このように土壌試料へTOP Assay法を応用する場合、十分な酸化分解のため有機溶媒を用いた抽出液の量を0.1 mLまで減らすことが重要であることが示された。

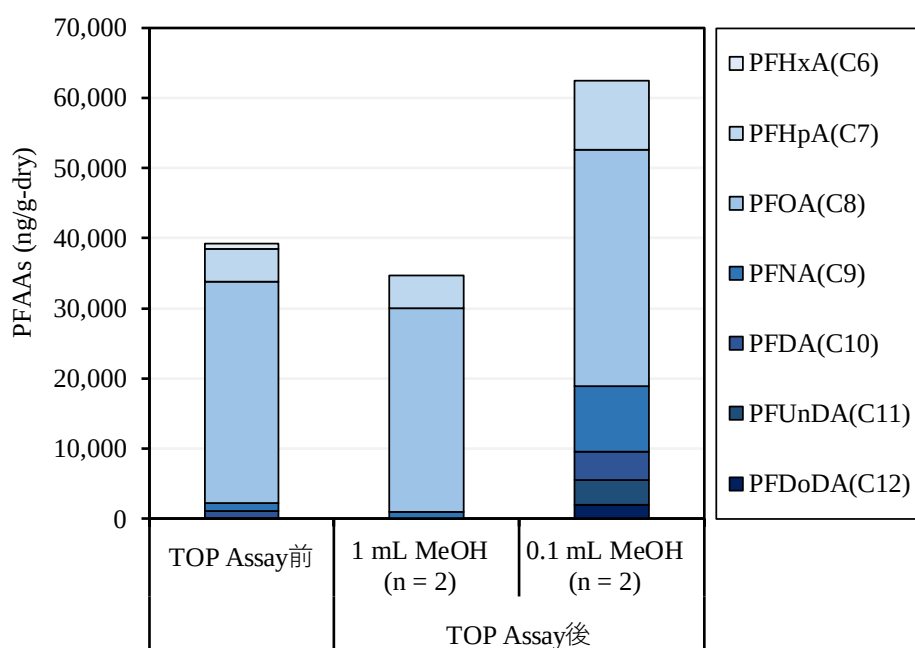
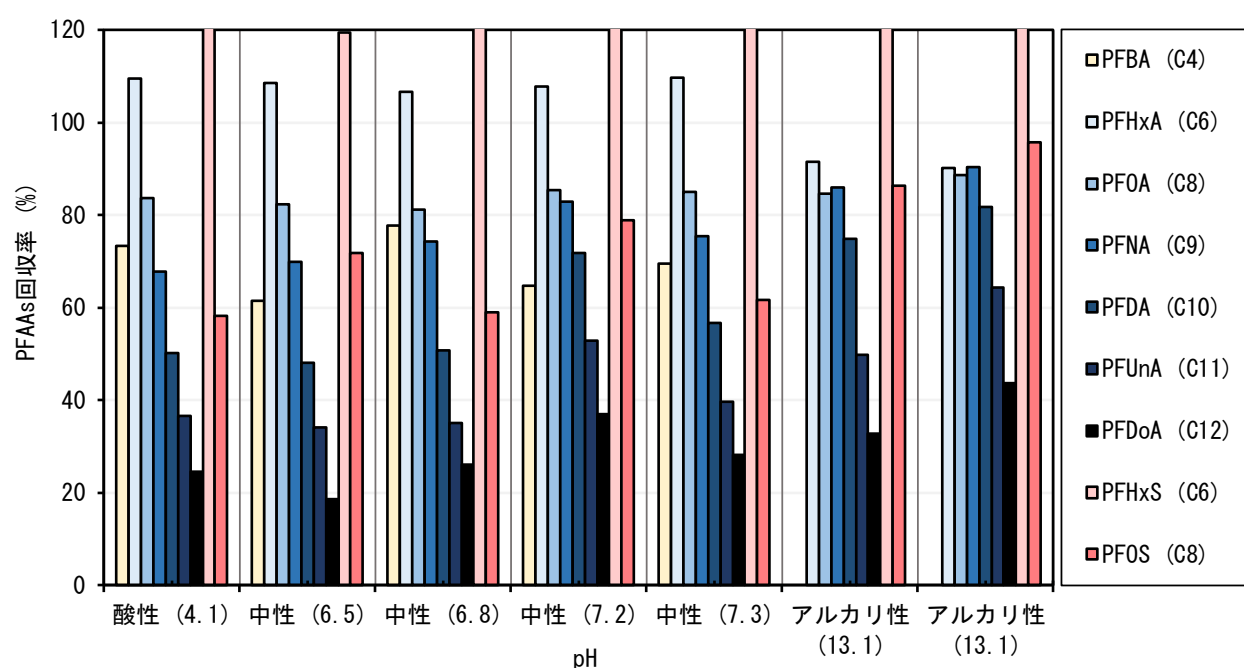


図4-12 メタノールの残存がTOP Assayの酸化過程に及ぼす影響

条件2で検討したアルカリ条件（pH13）で酸化した液体試料を固相カートリッジ（Oasis WAX）に供する際のpHがPFAAsの回収率に及ぼす影響を図4-13に示す。



図（4-13）PFAAsの固相抽出効率に及ぼすpHの影響

強アルカリ性（pH13）のままでWAXを用いて固相抽出を行う場合、一部のPFAAsの回収率が低下し、特にPFBA（C4）ではほぼ回収できないことが分かった。一方、pHを酸性（pH4）に調整した場合、長鎖PFCAsの回収率の低下が見られた。つまり、中性付近に調整後、固相抽出を行うことが重要であることが示された。

実汚染土壌を対象にTOP Assayを行った際の液体試料のpHがPFAAs生成ポテンシャルに及ぼす影響を図4-14に示す。pH調整なしの強アルカリ性の場合、一部の前駆体はPFAAsに変換されていたが、短鎖PFCAs（C4、C5）の前駆体からの生成は見られなかった。酸化処理後の強アルカリ性液体試料を固相カートリッジ（OASIS WAX）を用いて分析する場合、塩酸や水酸化ナトリウムを用いてpHを7付近に調整することが必要である。

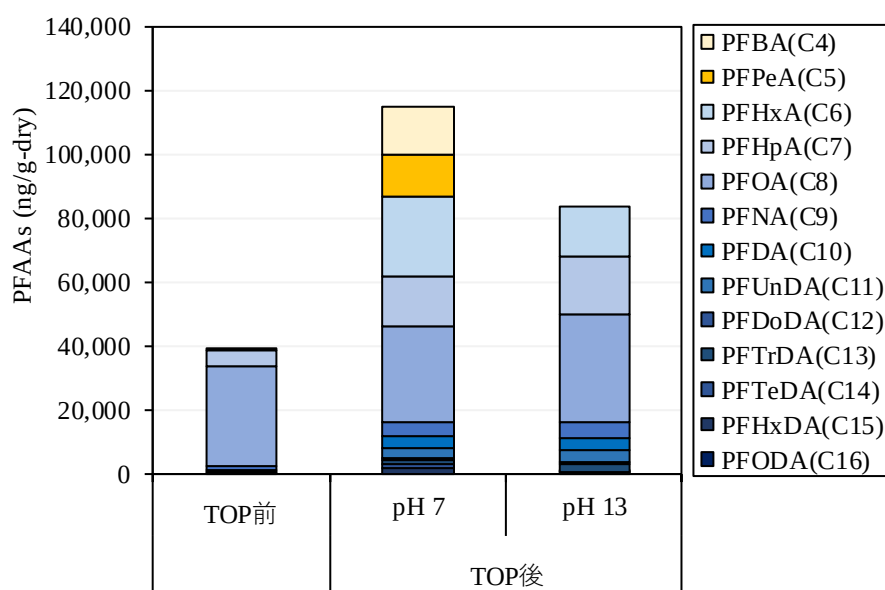


図4-14 実汚染土壌におけるTOP Assay後液体試料のpHが生成ポテンシャルに及ぼす影響

条件3でPFAAs前駆体標準液(*N*-MeFOSA)を用いたTOP Assay法の妥当性の検討結果を表4-12に示す。*N*-MeFOSAからPFAAsへ変化した量をnmolベースおよびF元素として計算した。nmolベースでは合計86%、F元素としては合計71%の*N*-MeFOSAがTOP Assay法よりPFCAs(C4～C8)に変化した。本研究で確立した土壌試料に対するTOP Assay法は、土壌試料中のPFAAs生成ポテンシャルを包括的に評価することが可能であると示された。

表4-12 TOP Assayによる*N*-MeFOSAからのPFAAsの生成率

	生成率 (%)					
	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	合計
nmol ベース	15.2	13.7	5.5	4.8	46.7	86.0
F 元素ベース	7.6	8.6	4.2	4.2	46.7	71.3

4. 7. 実汚染土壌が含有するPFAS生成ポテンシャルの分析

本推進費で確立した土壌試料に対するTOP Assay法を沖縄大工廻地内土壌(R4)のコア試料に適用した結果を図4-15に示す。深度1～2 mの試料以外ではPFAAs含有量と比べ、極めて高いPFAAs生成ポテンシャルが検出された。4試料のいずれからも14種AFFF前駆体は未検出・定量下限であったが短鎖PFCAs(C4～C7)において高い生成ポテンシャルを示した。この結果から実際のPFASs汚染サイトに存在する未知前駆体がPFAAs含有量の約半分以上の生成ポテンシャルを有することが示唆された。

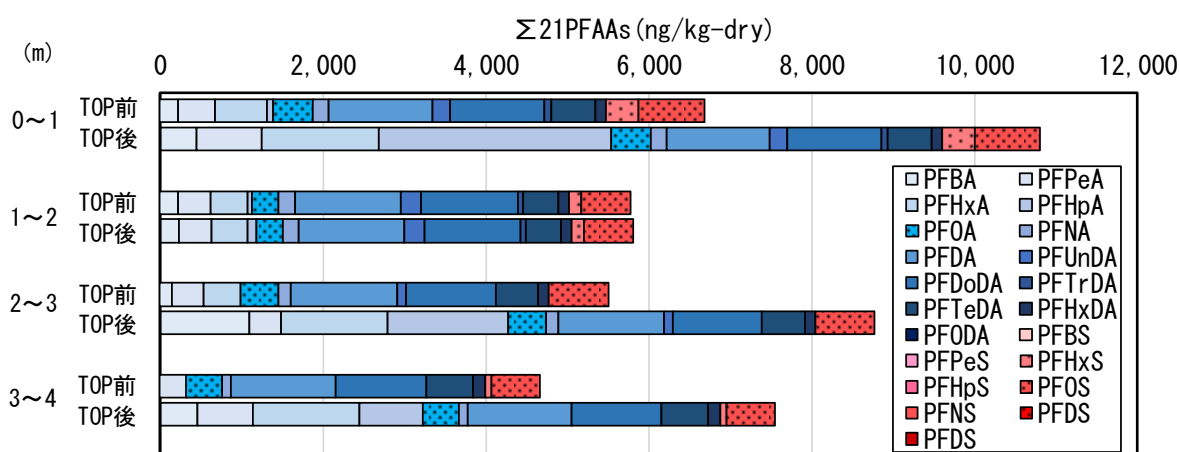


図4-15 実汚染土壌におけるTOP Assay前後の21種PFAAs含有量の変化

5. サブテーマ4 研究目標の達成状況

5. 1. PFOS系, PFOA系の実汚染土壌に対する最適な洗浄溶媒とその濃度

PFOS 系, PFOA 系実汚染土壌を用いた連続式カラム通液試験を行った結果、PFOS と PFOA の土壌からの溶出挙動が異なるため、それぞれの実汚染土壌の原位置浄化における最適な洗浄溶媒が異なった。褐色の粘土分を主体とした埋土層の有機成分の高い土壌を対象とする場合、水による洗浄では PFOS を溶出することは難しいことが分かった。原位置での洗浄ではなく土壌を掘削し、80%アセトニトリルなどの溶媒で洗浄することが望ましいと考えられた。一方で PFOA 系の実汚染土壌の場合、水による洗浄が有効であることが示された。水の場合、周囲の環境への影響が小さいと考えられることから、実現場での原位置浄化への適用が可能であると考えられた。以上より、当初の目標を達成することができた。

5. 2. 土壌掘削、土壌洗浄の場合に必要な溶媒

PFOS 系, PFOA 系実汚染土壌に対して 25 段階の溶媒による回分式振とう試験を行った結果、アセトニトリル 80%による洗浄効果が高いことが示された。土壌を掘削し、溶媒による洗浄を行う際には 80%アセトニトリルを用いると効率的である。以上より当初の目標を達成することができた。

5. 3. 原位置浄化を行う場合にPFOS, PFOAの洗浄にかかる時間

溶媒による洗浄速度を 0.3 L/hour とした場合、必要な 80%アセトニトリルの量は PFOS 系実汚染土壌で 40 L、洗浄時間は 4.9 日間となった。溶出 PFOS 濃度が 50 ng/L を下回るまでにかかる時間は水による洗浄でも 8.6 日間であり、溶出 PFOS 濃度を下げるためには水による土壌洗浄も有効であることが示唆された。PFOA 系実汚染土壌については、初期の洗浄能力は 80%エタノールでもっとも高く必要溶媒量は 18L、洗浄時間は 2.2 日間となった。ところが 80%エタノールによる洗浄は表面への吸着 PFOA のみの洗浄となり液固比 520 においても 37.9%の溶出に留まることから、洗浄溶媒として水を選択することが望ましいと考えられた。以上より当初の目標を達成することができた。

5. 4. 土壌洗浄により得られたPFASs廃液を濃縮するための最適なイオン交換樹脂

土壌洗浄 PFASs 廃液を効率的に濃縮するためのイオン交換樹脂を検討するため、PFOS 標準液を用いて作成した模擬 PFOS 廃液を対象に振とう試験（25°C, 120 rpm, 96 時間）を行った結果、実汚染土壌洗浄水中の PFA400 による PFOS 吸着量は、粒状活性炭の 3.5 倍であり、PFA400 は実汚染土壌からの洗浄廃液中の PFOS 回収に有用であることが示された。その他の PFASs に対しても PFA400 の PFOS 吸着量は、PFA694 や粒状活性炭よりも多く、粒状活性炭と比較すると、PFOA で 1.8 倍、PFHxS で 1.2 倍、PFHxA で 2.3 倍であった。以上より当初の目標を達成することができた。

5. 5. 濃縮されたPFASs廃液に対してPFOS, PFOAを選択的に分離するための最適なNF膜

荷電反発を利用した NF 膜 2 種（NTR7450, NF270）を用いて PFOS・PFOA を PFASs 廃液から選択的に分離・回収する試験を個なつた結果、NTR7450 の阻止率は 89.6%から 91.2%を推移した。PFOA 濃度 46,200 ng/L まで濃縮することができ、その際の最終容積は 100 mL であった。つまり 130 倍濃縮することができた。NTR7450 の分画分子量は 10,000 と大きいため NF270 よりも大量の廃水を処理することが期待できる。土壌洗浄後の濃縮 PFASs 廃水の処理は重要な課題であり、本方法によって水分量を約 1/100 まで減少することができたことは、例えば焼却処理時のエネルギー節約につながるなど、実用化が期待される結果となった。以上より当初の目標を達成することができた。

5. 6. 土壌試料における酸化可能前駆体分析法（TOP Assay）の提案

本研究で確立した土壌試料に対する TOP Assay 法は、土壌試料中の PFAAs 生成ポテンシャルを包括的に評価することが可能であると示された。洗浄溶媒の残存量、固相抽出前の pH の調整の必要性など、考慮すべき手順を示すことができた。以上より当初の目標を大きく上回る成果を達成することができた。

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	2
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	3
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	2
口頭発表（学会等・査読なし）：	3 0
知的財産権：	2
「国民との科学・技術対話」の実施：	3
マスコミ等への公表・報道等：	2
研究成果による受賞：	4
その他の成果発表：	1

(2) 誌上発表

< 査読付き論文 >

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
1	吉村比呂，岡田雄臣，高井敦史，加藤智大，雪岡聖，田中周平，保高徹生，勝見武，日本固有の土へのPFOSの吸着特性評価．材料. 2024, 73, 1, 64～69. https://doi.org/10.2472/jsms.73.64

成果 番号	【サブテーマ3】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ4】の査読付き論文
2	田中周平, 北地優太, 李文驕, 航空軍事施設周辺土壌のPFASs含有量の鉛直分布と地下水との関係, 土木学会論文集G(環境) 2023, 79, 25, 23-25049(1)-23-25049(7) doi.org/10.2208/jscej.23-25049

＜査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）＞

成果 番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ4】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

＜その他誌上発表（査読なし）＞

成果 番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ4】のその他誌上発表（査読なし）
3	栢込秀太郎, 田中周平, 李文驕, レメディエーションに向けたペルおよびポリフルオロアルキル物質（PFASs）の鉛直分布調査と上向流カラム通水試験, 環境衛生工学研究, 36, 3, 16-17（2022）
4	田中周平, 土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発, 日本水環境学会第68回セミナー「PFOS, PFOAおよびその他のPFASをとりまく国内外の現状

	と課題」講演要旨集, 3-4 (2023)
5	平井祐介, 村上道夫, 井上知也, 田中周平, 永井孝志, 浅見真理, 畝山智香子, 清水右郷, リスク学の視点からPFAS規制のありかたを話し合う, 日本リスク学会第36回年次大会企画セッション開催報告 (2024)

(3) 口頭発表

<口頭発表(国際学会等・査読付き)>

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
6	吉村比呂, 岡田雄臣, 高井敦史, 加藤智大, 雪岡聖, 田中周平, 保高徹生, 勝見武. PFOA共存下でのPFOSのバッチ吸着試験方法の検討と土への吸着特性評価. 第15回地盤改良シンポジウム. 2022, Vol. 15, pp. 459-464.
7	Tomohiro Kato, Hiro Yoshimura, Atsushi Takai, Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Takeshi Katsumi. Breakthrough curves of perfluorooctane sulfonate on Japanese host soils. GeoEnvironMeet2024. 2024.

成果番号	【サブテーマ3】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ4】の口頭発表(国際学会等・査読付き)
	特に記載すべき事項はない。

<口頭発表(学会等・査読なし)>

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表(学会等・査読なし)
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の口頭発表(学会等・査読なし)
8	吉村比呂, 岡田雄臣, 高井敦史, 加藤智大, 勝見武. PFOSおよびPFOAを対象とした土のバッチ吸着試験方法の検討. 土木学会関西支部年次学術講演会. 2022, III-4.
9	吉村比呂, 岡田雄臣, 高井敦史, 加藤智大, 雪岡聖, 田中周平, 保高徹生, 勝見武. バッチ吸着試験によるPFOSおよびPFOAの土への吸着特性評価. 第57回地盤工学研究発表会. 2022, 21-10-1-01.
10	Hiro Yoshimura, Takaomi Okada, Atsushi Takai, Tomohiro Kato, Takeshi Katsumi, Tetsuo Yasutaka, Satoru Yukioka, Shuhei Tanaka. Evaluating Sorption Performance of PFOS and PFOA on Local Soils in Japan. Proceedings of 20th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering (GEE 2022). 2022, pp. 73-80.
11	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. 2023, S2-17.

1 2	Tomohiro Kato, Hiro Yoshimura, Atsushi Takai, Lincoln W. Gathuka, Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Takeshi Katsumi. Column sorption tests against perfluorooctane sulfonate (PFOS) on silica sand and Mahji. Proceedings of 21st Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering (GEE 2023). 2023, p. 54.
1 3	吉村比呂, 高井敦史, 加藤智大, 勝見武, 田中周平, 保高徹生. 浸漬バッチ試験によるPFOSの琉球石灰岩への収着特性評価. 第58回地盤工学研究発表会. 2023, 13-4-2-05.
1 4	加藤智大, 吉村比呂, 高井敦史, 田中周平, Li Wenjiao, 勝見武. カラム吸着試験でのPFOSの分配係数と土の基礎物性の関係. 第29回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会. 2024,

成果 番号	【サブテーマ3】の口頭発表（学会等・査読なし）
1 5	保高徹生, 砂川優樹, リヒンキ, 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（2022）PFOS・PFOAの地下水汚染の到達距離の試算
1 6	石本帆乃, 保高徹生, 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（2022）カラム試験データを用いたPFCsの分配係数の推定
1 7	保高徹生, 石本帆乃, 第57回地盤工学研究発表会（2022）カラム試験データを用いたPFOS等の分配係数の推定
1 8	Tetsuo Yasutaka, Nobuko Murai, Koji Mori, Tsukasa Fujita, Source Estimation for Large-Scale PFOS and PFOA Contaminated Groundwater and River Areas in Japan, Goldschmidt 2023, LYON, France
1 9	鈴木寿一, 保高徹生, 米国EPA安全飲料水法第一種飲料水規則に基づく基準値案策定の根拠から見たPFAS類リスク評価の一考察, 第36回日本リスク学会年次大会（2023）、札幌
2 0	臼田初穂, 三島好江, 南公隆, 川本徹, 液中の希薄有機フッ素化合物回収用吸着剤の開発, 日本化学会第103春季年会（2023）、千葉
2 1	臼田初穂, 三島好江, 豊島喬太, 桜井孝二, 高村智恵子, 南公隆, 川本徹, リン脂質 ベシクルに対する有機フッ素化合物の吸着挙動, 第74回コロイドおよび界面化学討論会（2023）、長野
2 2	Tetsuo Yasutaka, Nobuko Murai, Koji Mori, Tsukasa Fujita, Evaluation of countermeasure options for areas of groundwater and river contamination by large scale PFOS and PFOA in Japan. SETAC Europe 34th Annual Meeting (2024), Seville, Spain

成果 番号	【サブテーマ4】の口頭発表（学会等・査読なし）
2 3	北地優太, 田中周平, 雪岡聖, 芳野浩志, 第24回日本水環境学会シンポジウム（2021）沖縄県比謝川におけるペルおよびポリフルオロアルキル物質（PFASs）の河川水, 底質および地下水, 土壌間の分配
2 4	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, 第24回日本水環境学会シンポジウム（2021）Extraction Efficiencies of Organic Solvents Mixed with Water at Different Ratios for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Contaminated Soil from the Hija River Basin of Okinawa
2 5	雪岡聖, 田中周平, 北地優太, 松川桜子, 第24回日本水環境学会シンポジウム（2021）LC-MS/MSによるペルフルオロアルキルエーテルカルボン酸類（PFECAs）の分析条件の検討
2 6	北地優太, 田中周平, 雪岡聖, 李文驕, 第56回日本水環境学会年会（2022）沖縄県の航空関連施設周辺における現地ボーリング調査による土壌中のPFASsの濃度プロファイルの検討
2 7	栢込秀太郎, 田中周平, 雪岡聖, Li Wenjiao, 北地優太, 第56回日本水環境学会年会（2022）PFASs実汚染土壌の原位置浄化を想定した連続カラム溶出試験
2 8	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, HASHIKOMI Shutaro, 第56回日本水環境学会年会（2022）Feasible Approach for Remediating Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFASs) Contaminated Soil in Okinawa by Soil Flushing with Water-Organic Solvents: Evaluation Based on Batch and Column Tests
2 9	雪岡聖, 田中周平, 北地優太, 李文驕, 越後信哉, 第56回日本水環境学会年会（2022）消火剤汚染が疑われる河川底質および表層土壌中のペルおよびポリフルオロアルキル物質（PFASs）のスクリーニング分析
3 0	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, HASHIKOMI Shutaro, 環境化学物質3学会合同大会（2022）Desorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from silty

	clay soil: Evaluation based on batch and column tests
3 1	Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Naoki Wase, Kazuhide Hayakawa, Yasuro Fuse, 第59回環境工学研究フォーラム (2022) Estimation of historical deposition behaviors of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in sediments from Lake Biwa
3 2	XU Yiming, TANAKA Shuhei, LI Wenjiao, 第57回日本水環境学会年会 (2023) Removal feasibility of different sorbents for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in wastewater generated from the soil flushing process.
3 3	栢込秀太郎, 田中周平, 李文驕, 第57回日本水環境学会年会 (2023) 長鎖PFCAsおよび前駆物質を含む汚染土壌の原位置浄化を想定した連続カラム溶出試験
3 4	池尾拓馬, 田中周平, 李文驕, 越後信哉, 第57回日本水環境学会年会講演集 (2023) 琵琶湖・淀川流域における新規およびLegacy PFASs汚染の現況とTOP Assayによる前駆体負荷量の推定
3 5	北地優太, 田中周平, 雪岡聖, 越後信哉, XU Yiming, 第57回日本水環境学会年会講演集 (2023) 沖縄県の航空関連施設周辺の地下水・表層水中のPFASsを対象としたスクリーニング分析による未知物質の探索
3 6	LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, IKEO Takuma, HASHIKOMI Shutaro, 第58回日本水環境学会年会 (2024) Comprehensive Study on Extraction and Quantification of Legacy and Newly Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Soil in Terms of Target Analysis and Total Oxidizable Precursor Assay
3 7	高橋元総, 田中周平, 李文驕, 池尾拓馬, 栢込秀太郎, 保高徹生, 第58回日本水環境学会年会 (2024) 航空関連施設周辺の地下水・表層水中の21種PFAAsおよび14種泡消火剤系前駆体分析による排出源推定方法の検討

(4) 知的財産権

成果 番号	発明者	出願者	名称	出願以降 の番号	出願 年月日
3 8	臼田初穂、川本徹、南公隆	国立研究開発法人産業技術総合研究所	水中のペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質を吸着ないし濃縮する水処理用吸着材、及び該吸着材を用いた水処理方法、並びに該吸着材を用いた水中のペルフルオロアルキル及びポリフルオロアルキル物質濃度の測定方法	特願 2023-032968	2023年3月3日
3 9	臼田初穂、川本徹、南公隆	国立研究開発法人産業技術総合研究所	水中のペルフルオロアルキルおよびポリフルオロアルキル物質を吸着ないし濃縮する水処理用吸着材、及び該吸着材を用いた水処理方法、並びに該吸着材を用いた水中のペルフルオロアルキル及びポリフルオロアルキル物質濃度の測定方法	特願 2024-026444 (成果5への追加出願)	2024年2月26日

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果 番号	【サブテーマ1】の実施状況
----------	---------------

	特に記載すべき事項はない。
--	---------------

成果 番号	【サブテーマ2】の実施状況
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ3】の実施状況
40	2023	臼田初穂、絵具や化粧品に使われているナノ材料を用いた汚染物質回収、国際メンタリングワークショップJoshikai in Fukushima 2023, 主催：原子力損害賠償・廃炉等支援機構（NDF）, 共催：経済協力開発機構原子力機関（OECD/NEA）, 福島県, 2023年7月29,30日

成果 番号	実施 年度	【サブテーマ4】の実施状況
41	2022	田中周平、土壌・水系における有機フッ素化合物類に関する挙動予測手法と効率的除去技術の開発、第68回セミナー「PFOS, PFOAおよびその他のPFASをとりまく国内外の現状と課題」（学会設立50周年記念事業）主催・日本水環境学会、後援・全国環境研協議会、2023年1月24日、オンライン開催、視聴者約200名
42	2023	田中周平、上下水処理を含む有機フッ素化合物類の環境動態と土壌・地下水対策、主催・関西水道水質協議会、2023年11月13日、KITENA新大阪、参加者約100名

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果 番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ3】のメディア報道等
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ4】のメディア報道等
43	田中周平、2023年12月7日、PFASなど知見共有 関西水道水質協議会、新たな課題に強い関心、日本水道新聞
44	田中周平、2024年3月1日、aperza TV, ライフサイクルとして捉えるべきPFASと対策の技術、企業経営とPFAS対策, サーキュラーエコノミーへの対応の展望

(7) 研究成果による受賞

成果 番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
----------	--------------------

	特に記載すべき事項はない。
--	---------------

成果 番号	【サブテーマ 2】の研究成果による受賞
4 5	吉村比呂、第15回地盤改良シンポジウム優秀発表者賞、2022.

成果 番号	【サブテーマ 3】の研究成果による受賞
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 4】の研究成果による受賞
4 6	栢込秀太郎、第56回年会学生ポスター発表賞（ライオン賞）、日本水環境学会年会、令和4年3月17日
4 7	李文驕、田中周平、和世直輝、早川和秀、布施泰朗、第59回優秀ポスター発表賞、土木学会環境工学研究フォーラム、令和4年12月1日
4 8	池尾拓馬、第57回年会優秀発表賞（クリタ賞）、日本水環境学会年会、令和5年3月16日

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ 1】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 2】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 3】のその他の成果発表
	特に記載すべき事項はない。

成果 番号	【サブテーマ 4】のその他の成果発表
4 9	田中周平（共著）、PFASの規制動向と対応技術、ISBN：978-4-86798-027-9、技術情報協会

Abstract

[Research Title]

Development of Behavior Prediction Methods and Effective Removal Technologies for Perfluorinated Compounds in Soil and Water Systems

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Tanaka Shuhei
(PI ORCID) :	ORCID0000-0001-9029-5938
Principal Institution :	Kyoto University Kyoto City, 606-8501, JAPAN Tel: +81-75-753-5171 Fax: +81-75-753-3335 E-mail: tanaka.shuhei.3u@kyoto-u.ac.jp
Cooperated by :	Okinawa Prefectural Enterprise Bureau, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Keywords :	PFAS, PFOS, PFOA, Soil, Groundwater

[Abstract]

We developed behavior prediction methods and effective removal technologies for perfluorinated compounds in soil and water systems. In order to determine the distribution and penetration characteristics of PFASs contamination in the vertical direction, a total of five soil boring explorations were conducted in Okinawa and Osaka, and the elution characteristics and content of 35 PFASs including precursors were clarified in a total of 122 m of core samples. Main achievements are described below.

1) We improved the procedure of Higgins & Luthy (2006) and clarified the analysis procedure to obtain a recovery rate of 88~109%. In addition, we clarified the improvement of the TOP Assay method, which has been used for environmental water and sludge, to apply to soil samples, and made it possible to analyze the potential for PFASs generation in soil.

2) We examined a test method to compare the contamination of PFOS and PFOA with the standards when they were included in the Soil Contamination Countermeasures Act. In the vertical distribution, it was shown that long-chain PFASs accumulate in the organic soil layer, PFASs are distributed chromatographically in the vertical direction in the ryukyu limestone layer, and PFHxA and other substances also move horizontally through groundwater.

3) We conducted batch tests and a column tests to clarify the delay coefficients in soil and groundwater. The relationship between soil properties and material transfer parameters was evaluated, and it was found that TOC and ignition loss were positively correlated with the partition coefficient.

4) We collected past cases of PFASs contamination and established a method for evaluating the mass transfer of PFOS and PFOA in groundwater. In the development of a new adsorbent, it was shown that the hydrophobic group of the amphiphilic molecule does not have a double bond, and that the double membrane in the liquid crystal phase is effective in adsorbing PFOS and PFOA.

5) Various solvents such as water, ethanol, methanol, and acetonitrile were added to the actual contaminated soil at different concentrations, and batch shaking tests were performed, and 35 types of

PFASs including precursors were analyzed. Continuous column tests were conducted using actual PFOS-based and PFOA-contaminated soils, and it was shown that 80% acetonitrile was useful for PFOS-based contaminated soils and water was useful for PFOA-contaminated soils. In addition, we have developed a recovery technology to selectively separate and reuse PFOS and PFOA using NF membranes that use charge repulsion.

[References]

Tomohiro Kato, Hiro Yoshimura, Atsushi Takai, Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Takeshi Katsumi (2024). Breakthrough curves of perfluorooctane sulfonate on Japanese host soils. GeoEnvironMeet2024.
Hiro Yoshimura, Takaomi Okada, Atsushi Takai, Tomohiro Kato, Takeshi Katsumi, Tetsuo Yasutaka, Satoru Yukioka, Shuhei Tanaka (2022). Evaluating Sorption Performance of PFOS and PFOA on Local Soils in Japan. Proceedings of 20th Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering (GEE 2022).pp. 73-80.
Tomohiro Kato, Hiro Yoshimura, Atsushi Takai, Lincoln W. Gathuka, Wenjiao Li, Shuhei Tanaka, Takeshi Katsumi (2023). Column sorption tests against perfluorooctane sulfonate (PFOS) on silica sand and Mahji. Proceedings of 21st Global Joint Seminar on Geo-Environmental Engineering (GEE 2023). ,p. 54.
Tetsuo Yasutaka, Nobuko Murai, Koji Mori, Tsukasa Fujita (2023), Source Estimation for Large-Scale PFOS and PFOA Contaminated Groundwater and River Areas in Japan, Goldschmidt 2023, LYON, France
Tetsuo Yasutaka, Nobuko Murai, Koji Mori, Tsukasa Fujita (2024), Evaluation of countermeasure options for areas of groundwater and river contamination by large scale PFOS and PFOA in Japan. SETAC Europe 34th Annual Meeting, Seville, Spain
LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta (2021). Extraction Efficiencies of Organic Solvents Mixed with Water at Different Ratios for Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Contaminated Soil from the Hija River Basin of Okinawa, 24 th JSWE symposium
LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, HASHIKOMI Shutaro (2022). Feasible Approach for Remediating Per- and Polyfluoroalkyl Substance (PFASs) Contaminated Soil in Okinawa by Soil Flushing with Water-Organic Solvents: Evaluation Based on Batch and Column Tests, 56 th JSWE annual conference
LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, YUKIOKA Satoru, KITAJI Yuta, HASHIKOMI Shutaro (2022). Desorption behavior of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from silty clay soil: Evaluation based on batch and column tests, Joint Conference on Environmental Chemicals
XU Yiming, TANAKA Shuhei, LI Wenjiao (2023). Removal feasibility of different sorbents for Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in wastewater generated from the soil flushing process, 57th JSWE annual conference
LI Wenjiao, TANAKA Shuhei, IKEO Takuma, HASHIKOMI Shutaro (2024). Comprehensive Study on Extraction and Quantification of Legacy and Newly Emerging Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs) in Soil in Terms of Target Analysis and Total Oxidizable Precursor Assay, 58th JSWE annual conference

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

指摘等	対応状況・非対応理由等
採択時コメント「近年表流水や地下水のPFOS・PFOA汚染の実態は明らかにされつつあるが、動態は未解明である。PFOS・PFOAは従来の汚染物質とは少し異なる化学特性（界面活性）を有するので、その土壌中動態は大変興味深い。除染・回収技術の研究も良く計画されているので成果が期待できる。」	本研究により土壌汚染から地下水への移行、地下水を通じた環境への拡散についての動態をシミュレーションと詳細な実態調査により明らかにすることができた。除去技術についても洗浄溶媒の選定、PFASs洗浄廃液の処理方法について具体的な成果を提示することができた。
採択時コメント「POPsの中でも水溶性が高く、土壌中の挙動が未解明なため、PFOS、PFOAに加え、PFASs全体についての成果を期待する。」	21種のPFAAsに加えて14種の前駆体の分析を行った。さらにTOP Assay法を土壌試料に適用する方法を確立し、酸化可能前駆体の総量の分析に成功した。
採択時コメント「独創性、新規性に優れていると思う。非常に良く計画され、実現性が高いと思う。」	原位置洗浄やイオン交換樹脂による洗浄廃液中のPFASsの濃縮、NF膜による選択的分離など先進的な研究を進めることができた。
採択時コメント「この研究の発想とは逆に汚染が見つかった場合に地理的側面の有無にもよるかと思うが汚染源を推定,同定することは可能になるか。」	サブテーマ3による物質動態シミュレーションによって汚染源の逆推定も可能となった。特に嘉手納基地内など調査が難しい場合に有効な手段となった。
採択時コメント「重要な削減対象物質であり、地下水地盤の挙動、前駆体評価、水からの分離技術の開発など緊急性のある研究提案と思う。」	土壌汚染から地下水への移行、水環境中での物質動態解析、前駆体評価、分離技術の開発を進めることができた。
採択時コメント「有機フッ素化合物類に関する知見のニーズは高まっており、研究の進展を期待する。」	採択後、さらにニーズが高まっており、時宜を得た研究となった。
採択時コメント「水に比較的溶解しやすいPFOS等の土壌地下水中の動態解明は極めて時宜を得た研究テーマである。特に地下水の調査手法や処理技術の開発は行政上のニーズが高く将来の展開を期待したい。」	地下水の調査手法、動態解析の方法を示すことができた。さらに、処理技術を開発し、土質ごと、物質ごとの適切な処理方法を提案することができた。
採択時コメント「効率的除去技術の開発に特に期待する。」	原位置浄化の場合の洗浄溶媒、廃液中PFASsの回収方法などを開発した。

採択時コメント「PFOS, PFOAに変化する化学物質を含む泡消火剤等が何かを実験的に明らかにすることも併せて検討できないか。」	消火剤に使用されているPFASs前駆体を検出することができた。
採択時コメント「研究開発の到達目標、知財や技術移転の考え方・予定はどのような状況かより明確になると良い。」	到達目標を明らかにし、2つの特許技術を出願することができた。
中間評価コメント「PFAS/PFOSの環境汚染は喫緊の問題で米国でも規制が強化されつつあり時宜を得た研究である。地下水などの土壌調査には様々な制約があるなど困難な課題であるが詳細に取り組んでいる。ボーリングによる地質調査や地下水水質調査など現地観測に基づいて基盤となる知見・データ（情報）の着実な集積、それらに基づいたPFOS等の動態モデル作成を期待する。その際、開発されたモデルの妥当性を実際の汚染データに基づいて検討するとともに将来の汚染の広がり動向に関して不確定性を含めて議論してほしい。地域住民の関心事であるので、結果の公表や調査地点の選定も地元の理解を得て行ってほしい。」	サブテーマ2の基礎実験で得たパラメータなどを使用し、サブテーマ3で物質動態シミュレーションを行い、サブテーマ1と4で行った現場での実データを用いて妥当性の評価を実施した。またボーリング調査の実施にあたっては、環境省、沖縄県企業局、大阪府、摂津市、大阪市の方々と協議し、航空軍事基地周辺やフッ素化学工場周辺にて貴重な試料を得ることができた。調査結果の一部は、大阪市によって、地域住民にも公表されている。