

PFAS 地下水汚染対策、沖縄の湧き水と生物多様性の保全

○山内仁¹・西村章¹・伊禮敏郎²・宮城盛²・草場周作³・安原雅子³

¹流機エンジニアリング・²太名嘉組・³エンバイオ・エンジニアリング

1. はじめに

生物多様性の保全と聞くと、サンゴ礁の保全やトキの保護といった希少生態系の保全・保護の印象が強い方もいるかもしれない。しかし昨今では、生物多様性と生態系サービスがビジネスの永続的経営の土台になっているという認識が広がってきたことで、生物多様性の保全は稀少生態系の保全・保護のみならず、あらゆる人間社会・経済活動の基盤を守るという広義の目的に変化してきており、気候変動と並ぶ重要課題として国内外で認識されてきている。その結果、国や自治体・民間企業が共に力を合わせて、「多様性を破壊する脅威を低減しながら、自然の恵みを人々が持続可能に利用していく世界の実現」が進められつつある。

沖縄県も例外ではない。例えば生物多様性保全の取り組みの一つとして、湧水地帯というその地域ならではの自然環境を活かし、各コミュニティに“せせらぎ”エリアやビオトープを設置するなど、親水地域の増設を都市計画に組み込むことで自然環境を保全すると同時に、住民の健康と福祉、地域の自然環境とのつながりを創出する自治体が増えてきた。

しかし、それらの取り組みの中で問題となっているのが PFAS による湧水汚染である。現在沖縄県内では、公共用水域等の PFAS の指針値（暫定）（PFOS 及び PFOA の合計値 50ng/L、令和 2 年 5 月環境省）を超過した湧水地点が 20 箇所確認されている¹⁾。それら指針値（暫定）超過箇所では、すでに地域住民や県民の憩いの場になっていたエリアやこれから憩いの場所として湧水活用を計画されているエリアも含まれているが、現在は安全上の観点から湧水の利用を停止しているケースが散見されている。

このような状況の中、筆者らは PFAS の湧水汚染で中断している各自治体の生物多様性への取り組みを技術的にサポートする目的で、「憩いの場に集う人たちが安心して湧水と遊べる環境を再び創出する」ことをゴールに活動を進めてきた。

本稿では、現地の PFAS 濃度が指針値（暫定）を超過している湧水や河川水を用いて、プリーツ型フィルターに機能性粉体（本研究では粉末活性炭を使用）を添着した水処理技術：フィルター・機能性粉体法（以下、本技術）を活用して浄化効果を確認するとともに、本技術が機能性粉体を活かし PFAS を効率的に吸着除去する仕組みについて検討した結果を報告する。

2. 沖縄の湧水の地質的成因、水質と歴史文化との関わり

沖縄には湧水が多い。環境省の資料によると湧水の箇所数は 1200 を超えている²⁾。なぜ沖縄には湧水が多いか？ その理由は琉球石灰岩とその下位の島尻層泥岩にある^{3),4),5)}。琉球石灰岩とは、西南諸島に広く分布する石灰岩の地層（約 160 万年前から 40 万年前、地質の時代区分では更新世の地層）である（表 1）。沖縄県においては土地の 30% を占めている。最大の厚さは 150m にもなる。サンゴ礁の働きで形成された比較的新しい時代の石灰岩で、圧密作用をほとんど受けていないことから堆積当時の構造を残したまま多くの気孔を含んでおり、大量の地下水を浸透させる性質がある。一方、島尻層泥岩は水を通しにくい地層である。琉球石灰岩と島尻層泥岩との境界付近には地下水の通り道ができ、琉球石灰岩と島尻層泥岩の境界が露出する斜面に多くの湧水が見られる。

Remediation for PFAS groundwater contamination and Conservation of spring water and biodiversity in Okinawa.

Hitoshi Yamauchi¹・Akira Nishimura¹・Irei Toshiro²・Miyagi Sakari²・Kusaba Shusaku³・Yasuhara Masako³

(¹Ryuki Engineering Inc., ²ONAKAGUMI Co., Ltd., ³EnBio Engineering, Inc.)

連絡先：〒108-0073 東京都港区三田 3-4-2 いちご聖坂ビル (株)流機エンジニアリング 山内仁

TEL : 03-3452-7400 FAX : 03-3452-5370 E-mail : h.yamauchi@ryuki.com

沖縄島や宮古島ではこの性質を利用して地下ダムが建設されている。大きな河川が無い沖縄にとって地下水は本土以上に貴重な資源といえる。また各地層の比抵抗値には大きな差異が認められる⁹⁾。滞水層構造の把握のためには比抵抗値の測定は有効な探査法といえる。

沖縄の湧水と本土の湧水とでは水質の特徴に差がある(表2)^{7),8),9)}。沖縄の湧水には宜野湾市 Oyama Hija Ga (大山樋川ガー)を選んだ。同湧水では硬度が特徴的に高く硬度314である。また、本土の湧水と比較すると水温が著しく高く、さらに、ナトリウムイオンおよび塩素イオンがやや高い。この理由は地下水を胚胎している地層が時代の比較的新しい浅海成琉球石灰岩であるためであろうか。湧水の浄化にあたってはこの水質の影響も考慮する必要がある。

沖縄湧水の水温(表2)は気温の年平均値(1972年から2021年平均気温年の値23.0°C、出典気象庁HP)以上である。火山性温泉の無い沖縄で湧水水温が高い理由は、海洋性気団による夏の降水に由来している⁷⁾と示されている。この考えに基けば、降水が湧水となって湧き出てくるまでに、夏の降水と冬の降水が混合する“空間と時間”が地中にあると推定する。今後、湧水の汚染源や拡散領域での原位置浄化にあたっては、この湧水の“空間と時間”の把握が必要である。この調査には表1に示した比抵抗の測定が有効であろうと考える。

表1 琉球石灰岩、島尻層群の地質と比抵抗の特徴

地層名	特徴	模式地	層厚	岩相	堆積環境	年代	地層の比抵抗 (Ω・m)
琉球層群 (琉球石灰岩)	沖縄島中南部に分布し、サンゴ礁複合体や砕屑性石灰岩からなる白色から淡黄色の多孔質な石灰岩の地層。多くの気孔を含んでおり多量の地下水を浸透させる性質がある	沖縄県八重瀬町(旧 東風平町)八重瀬嶽および糸満市与座岳付近	模式地で約50m、うるま市平敷屋付近で最大60m程度、その他の地域では20m程度	淘汰の悪いタイプの砕屑性石灰岩	サンゴ石灰岩は水深10mから50mの礁斜面で、淘汰の悪いタイプの砕屑性石灰岩は水深150mから20mの礁前縁で堆積したと推定されている	170万年～45万年前	300～400(土砂状で粘土が多い) 1,500～2,000(塊状硬質で粘土を含まない)
島尻層群	泥岩(シルト岩)主体。沖縄島や宮古島ではクチャと呼ばれ、風化してきた土壌はジャーガルと呼ばれる。難透水性	沖縄本島南西部	2,600m以上	主に暗灰色シルト岩と砂岩や凝灰岩を挟むシルト岩からなる	半深海(水深約1000m)で堆積したと推定されている	800万年～200万年前	10～20

参考文献3),4),5),6)を参考にして整理

表2 沖縄の湧水と本土の湧水の水質比較

種別/単位	水温 °C	pH	Na ⁺ mg/l	K ⁺ mg/l	CL ⁻ mg/l	Ca ²⁺ mg/l	Mg ²⁺ mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	NO ₃ mg/l
沖縄の湧水 地点 40 Oyama Hija Ga	24.3	7.13	30.0	4.10	44.1	115	6.43	27.8	3.97
						硬度 314			
本土の湧水 名水百選[平成]	15.0	6.9	9.0	2.0	10.1	15.6	4.7	14.6	7.8
						硬度 58			
神奈川県 平均値	-	7.1	23.9	2.7	21.1	25.6	10.9	27.4	23.8

参考文献7),8),9)を引用して整理

「カー」とは沖縄の言葉で井戸または湧水を指す。また、共同井戸を村(ムラ)ガーと呼び、湧き水を樋(とい)から受けてくむ井戸を「樋川(ヒージャー)」という。沖縄の集落には「村ガー」と呼ばれる湧水や井戸がある。村ガーは長い間沖縄の人々の生活を支える重要な水源となってきた。これら湧水の多くは、そこに人間が住みつき、人々の生活が始まった「村落の発生」と強い関係がある。琉球の先史時代(縄文時代から奈良、平安時代に相当)、琉球列島では採貝や狩漁の生活を続けていたとみられている。この時代、人々は湧水を求めて移動し、泉が見つかるとその近くに移住したと考えられている。琉球王国時代の集落は井戸を中心に形成されていた。「カー」はとても神聖な場所で、今もなお信仰の対象として沖縄各地に残されている⁵⁾と

いう。「カー」は本土の人が想う以上に沖縄の宝物といえる。ところが、この沖縄の湧水で近年、PFASによる地下水汚染が顕在化している。160万年の地質的歴史を経てこの地に形成され、数万年にわたる沖縄の人々の生活を支えてきた湧水（写真1など）。この湧水が、地質的歴史・人間の歴史の長い時間の中でほんの一瞬といえる今、使えない状態にされつつある。写真1は名勝「森の川」の湧水である。いずみは段丘崖の下端から湧き出ている。中位段丘と低位段丘を境する段丘崖である。この付近の地質を調べたところ、琉球石灰岩の分布域であり下位の島尻層泥岩の分布は認められない。この辺りの湧水は琉球石灰岩中から湧出しているようである。この湧水には天女がもく浴したという羽衣伝説がある。現地の碑には「子供が出生したときの産水、正月の若水をとる泉であり、地域の方々との結びつきが深く、大切な場所」と記されている。しかし、ここでもPFASの汚染が見つかり、飲用は禁止（写真1中：中央の看板）されている。写真1左：陶版には、子供たちが遊び、水を汲み、水で洗い、拝所で手を合わせる“PFASで汚染される前の光景”が描かれている。



写真1 宜野湾市 名勝「森の川」の湧水

3. 湧き水・河川水の処理結果と評価

沖縄本島中部の湧水（表3のA）および河川水（同B,C）を対象として本技術によるPFAS除去試験を実施した。湧水AはSSが不検出で濁度が小さい。総硬度は最も高い。一方、河川水A,Bは採取時には褐色に混濁しておりSSおよび濁度は比較的大きな値であった。精密ろ過膜でろ過・水処理を行う場合、粒子、結晶およびバイオマテリアルがろ過膜表面に付着し、ろ過膜を閉塞させる作用（ファウリング）の防止が重要になる。河川水の処理にあたっては、以下の手順でSSを除去した後に、本技術による処理を行なった。

試験手順

- ① 試料B,Cに対して、原水に凝集剤（市販の無機系凝集剤12%溶液を原水に200ppm）を添加
- ② 当該水を精密ろ過膜（直径70mm平膜¹⁰⁾）を使用した減圧ろ過型試験器¹¹⁾を用いる。SSを除去

表3 原水および処理水の濃度

採取時期	2022年	濃度		
		1月	9月	
項目	単位	湧水	河川水	
		A	B	C
PFOS	ng/L	160	48	38
PFOA	ng/L	38	5	11
PFHxS	ng/L	94	15	18
SS（浮遊物質質量）	mg/L	< 1	17	29
濁度	度	0.1	8	11
TOC	mg/L	1.2	3.6	3.9
COD	mg/L	< 0.5	5.7	5.8
BOD	mg/L	1.8	1.2	3.4
総硬度	CaCO ₃ mg/L	258	103	150

③ 凝集処理した試料B,CをPFAS測定検体とする

④ 試料A,B,C（B,Cは②処理後の試料）を本技術でろ過処理（減圧ろ過型試験器を使用）

使用機能性粉体：市販のヤシ殻活性炭、D50=12μm、乾燥減量（wt%）5以下、比表面積（m²/g）1,020以上1,310以下、活性炭添着量500g/m²

処理の結果、処理後の濃度は全て不検出となった（図1）。沖縄湧水に特徴的な高い総硬度や河川水で特徴的なSSが存在してもフィルターのファウリングを防止する前処理を行うなどにより十分な除去効果を得ることを確認した。一方、凝集処理だけではPFOSは概ね50%程度の除去率であったが、PFOAおよびPFHxSでは優位な除去効果は認められなかった。従来の凝集沈澱法ではPFAS除去は困難であることを確認した。

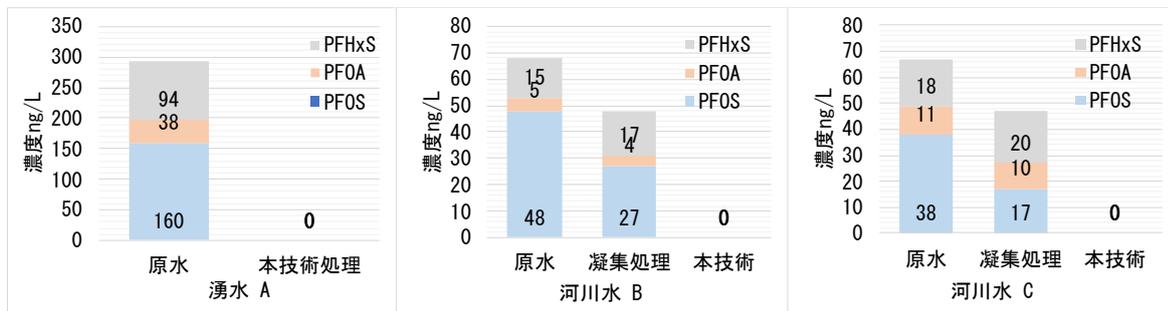


図1 原水濃度と処理後濃度 0=1ng/L未満

4. フィルター・機能性粉体法での処理手順

処理手順を以下に示す。

- ① 原水に浮遊物質、コロイドおよび有機成分がある場合や、バイオフィウリングを防止するために、少量の凝集剤添加やオゾンマイクロバブル処理、次亜塩素酸ナトリウム添加などを行う。
- ② 粉末活性炭をフィルター表面に添着させて、粉末活性炭薄層をフィルター表面に形成する（以下、添着層）。活性炭量は標準 $300\text{g}/\text{m}^2 \sim 700\text{g}/\text{m}^2$ で、添着層の厚さは約 $0.6\text{mm} \sim 1.4\text{mm}$ になる。
- ③ 原水を添着層でろ過して汚染物質を吸着除去する。ろ過する際の透過流束（Flux）は標準 $100 \sim 400\text{LMH}$ ($\text{L}/\text{m}^2/\text{h}$)。活性炭量 $300\text{g}/\text{m}^2$ 、Flux が 200LMH の場合ではろ過水の添着層通過時間は約10秒となる。
- ④ 粉末活性炭は汚濁物質を吸着するにつれ、その吸着能力は低下、破過する。破過のタイミングは、事前に活性炭の対象物質吸着容量を知った上で、処理水の濃度や処理量により把握する。
- ⑤ 活性炭が破過するタイミングで、自動で活性炭の入れ替えを行う。
- ⑥ PFAS等の有害物質の処理後では、使用済み活性炭は脱水し容器に封入して廃棄物として処分。無害な畜産排水処理では使用済み活性炭の肥料化を開発中。

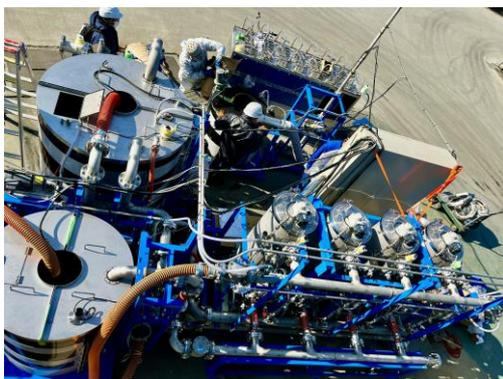


写真2 装置外観

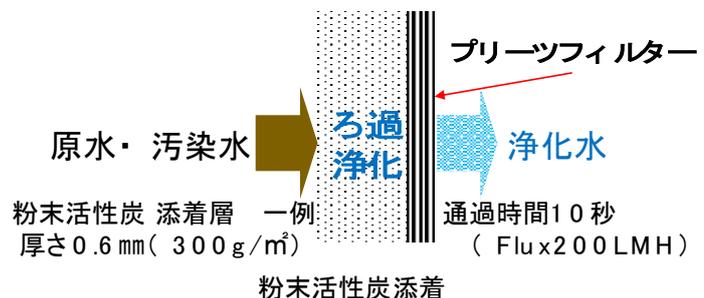


図2 添着層と原水ろ過・浄化の関係

5. 活性炭が細粒化すると“なぜ”能力が高まるのか？

機能性材料を粉体化することで吸着能力が高まり、その粉体（機能性粉体）を本技術で使用することで効率が良くなることは西村（2023）¹²⁾で示されている。粒状活性炭吸着処理や粉末活性炭を用いた攪拌振とうと比較して、本技術を用いた場合の除去率、吸着容量および吸着速度を表4に整理した。

表4 フィルター・機能性粉体法と従来方法との能力比較

項目	粒状活性炭 (GAC)	粉末活性炭 (PAC)
使用方法	活性炭吸着池や充填塔	本技術 フィルター・機能性粉体法
除去率	99.5% ¹³⁾ PFOA 入口濃度 990ng/L→出口濃度 5ng/L	99.99%以上期待できる PFOA 入口濃度 102,752ng/L→出口濃度 2.5ng/L
吸着容量	PFOS,PFOA,PFHxS の合計値 510μg/g ¹⁴⁾ 原水濃度 154ng/L→平衡濃度 103ng/L	PFOA 8,764μg/g 原水濃度 102,753ng/L→処理後濃度 44.4ng/L
吸着速度※1	不可と推定	24~60 時間

※1：原水濃度 PFOA 10 万 ng/L とし、PFOA の除去率 99.9% に達する時間

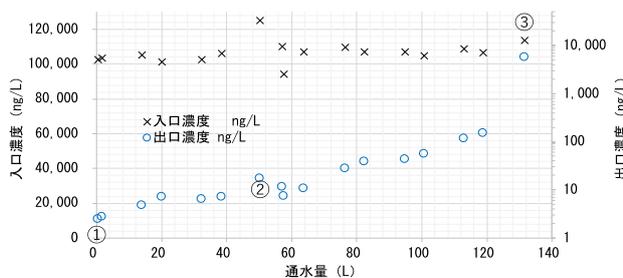


図3 PFOA 入口（原水）濃度と出口（処理水）濃度

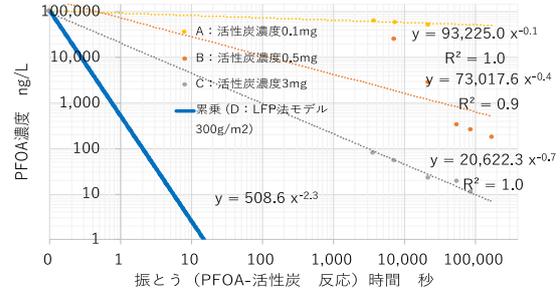


図4 振とう・反応時間と PFOA 濃度

粉末活性炭は、粒子サイズが小さいほど比表面積が大きくなり、また、粒子内拡散距離が短くなることから吸着速度や吸着量が向上する¹⁵⁾ことが知られている。また、本技術での粉末活性炭の大きさを仮に直径 1 m (実際は D50=12μm) とすると、添着層の間隙はわずか 40cm ぐらいである。これだと水は狭い間隙を通過していくので PFAS は活性炭に効果的に引きつけられていくとし、本技術が除去率向上に寄与する仕組みを視覚的に表し、この考え方を“鬼ごっこ理論”と称している¹⁶⁾。次に添着層内での PFAS 濃度低減プロセスの検討結果を示す。PFOA の入口濃度を設定 10 万 ng/L として、本技術で処理された水の濃度（出口濃度）変化を図 3 に示す。ろ過水が添着層を通過する時間が約 10 秒、通水初期の出口濃度は 2.5ng/L である。出口濃度は通水と共にゆっくり加速しながら上昇し、通水量 120L を過ぎた後、出口濃度の急な上昇が認められる。ここには添着層内での吸着と濃度勾配の特徴が表れている。

また、原水の PFOA 濃度約 10 万 ng/L として、液中の粉末活性炭量 (=活性炭密度) を変えて (原水 200mL に対し、粉末活性炭量 A=0.1mg、B=0.5mg、C=3.0mg) 添加・振とうし、振とう (反応) 時間と液中濃度低減の関係を調べた。この結果、活性炭密度別に反応時間と濃度は以下の①関係式で近似された (図 4)。

$$y = ax^{-n} \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、y:濃度 ng/L、x:反応時間、a: 反応 1 秒後の濃度、n: 活性炭量 (活性炭密度) により決まる常数

①関係式を、本技術での「通水初期、粉末活性炭添着層通過時間 (反応時間) 10 秒で出口濃度 2.5ng/L」の条件に当てはめると、この条件での関係式は②となる。

$$y = 508.6x^{-2.3} \quad \dots \textcircled{2}$$

②式を本技術の「反応時間と濃度低減の関係」のモデルとして、前述の図 2 に挿入したのが図 5 である。溶存物質の吸着は添着層の前列から行われる。原水入口側で高い濃度の溶存物質と接し吸着除去が行われている活性炭の最前列を“吸着前線”と呼ぶと、この吸着前線直後の濃度低減は急激と考えられる。活性炭は少ない量でより高い液中濃度に接している方がその吸着容量は大きくなる

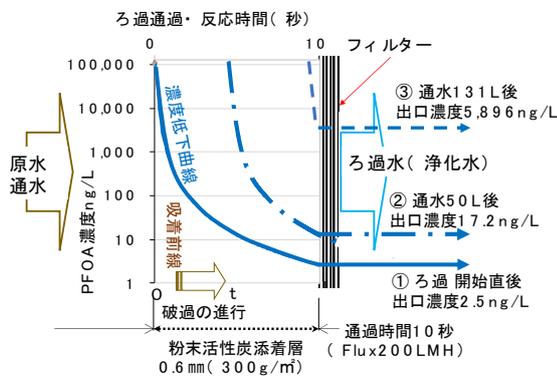


図5 原水の移動とろ過・浄化の進行 (①②③は図3①②③に対応)

11). 吸着前線ではこの状態にあり粉末活性炭の能力を最大限活かした吸着が行われていると考える。また、この吸着前線は活性炭が破過するに従い後方(図5の右側)に移動する。しかし、添着層の後方には未だ吸着能力に余裕がある活性炭が控えており、吸着前線が後方に移動しても高い吸着効果は維持される。この“鬼ごっこ理論”と“吸着前線”の吸着過程が機能性粉体の能力を効果的に活かす仕組みと考えている。

6. まとめおよび展望

フィルター・機能性粉体法はフィルター技術で機能性粉体の能力を効果的に活かす水処理方法である。この方法を用いることにより、環境課題を解決しながら従来方法よりエネルギーコストを削減することが可能になる。しかしながら本技術にも課題はある。その一つは対象原水が精密ろ過膜でろ過できなければこの処理方法は使えないことである。発生元ごとに様々な水質である原水に対してファウリングを防ぎ十分な Flux でろ過ができるように、殺菌、浮遊物質やコロイド物質の除去、有機物の分解処理、油分の除去等、原水の水質に応じた前処理法の確立が必要である。また、TOC や界面活性剤などが共存する水質では PFAS の十分な浄化より先に活性炭は TOC により破過してしまう。PFAS 水処理設計にあたっては TOC などの他の溶存成分の活性炭吸着を評価し対応策を用意しておかなければならない。PFAS を選択的に吸着する機能性粉体の開発が重要であり、紹介いただけたらありがたい。

参考文献

- 1) 沖縄県(2022)：令和4年度(夏季)有機フッ素化合物環境中残留実態調査の結果について
- 2) 環境省(2021)：環境保全ポータルサイト
- 3) 氏家 宏, 兼子尚知(2006)：那覇及び沖縄市南部地域の地質, 地域地質研究報告 5万分の1地質図幅, 那覇(18)第13・14号 NG-52-27-3・7
- 4) 寒河江健一, ハンブレ マーク, 小田原啓, 千代延俊, 佐藤時幸, 樺元淳一, 高柳栄子, 井龍康文(2012)：沖縄本島南部に分布する琉球層群の層序, 地質学雑誌, 第118巻第2号, p.117-136.
- 5) 日本地下水学会(2021)：2021年秋季講演会現地見学会しおり
- 6) 森一司, 加藤俊典, 西田研, 小田友也(1997)：宮古島砂川地下ダム流域における垂直電気探査の適用性, 応用地質, 第38巻第2号, p.54-64
- 7) 東田盛善, 佐竹洋, 渡久山章(2001)：沖縄島の湧水と河川水の化学的特徴と同位体組成, 地球化学, 35, p27-41.
- 8) 藪崎志穂, 島野安雄(2009)：平成の名水百選の水質特性, 地下水学会誌, 第51巻第2号, p127-139.
- 9) 石坂信之, 粟屋 徹, 平野富雄(1993)：神奈川県地下水の主要化学成分について, 神奈川温泉地学研究所報告, 第24巻第2号, p27-48.
- 10) 西村章, 西村聡(2020)：濁水処理コスト 1/10 を実現した革新的膜処理装置(ECO クリーン), 一般社団法人 日本産業機械工業会主催 第46回優秀環境装置表彰資料, p.39-57.
- 11) 山内仁, 西村章, 西村聡, 木滝悠介, 渡部一孝, 矢部千尋(2022)：プリーツフィルター・機能性粉体法による難分解性有機化合物の除去, 第28回地下水土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, p7-11.
- 12) 西村章, 山内仁(2022)：新技術・プリーツフィルター機能性粉体法(略称 LFP 法)による PFAS 汚染地下水の浄化, 化学装置, 2022年8月号, p.56-61.
- 13) 稲田康志, 林広宣, 服部晋也, 森口泰男, 宮田雅典(2010)：有機フッ素化合物の淀川水系における動向と浄水処理過程における挙動, 第54回日本水道協会関西地方支部研究発表会発表概要集, p.79-82.
- 14) 沖縄県企業局(2021)：北谷浄水場粒状活性炭実施設計業務委託報告書
- 15) 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 佐々木洋志, 中野優(2008)：活性炭の超微粉化が活性炭吸着に与える効果, 環境工学研究論文集, 第45巻, p.309-315.
- 16) 西村章, 山内仁(2023)：機能性粉体の能力を活かす ECO クリーン LFP と PFAS 汚染地下水の浄化, 化学装置, 2023年3月号, p10-14.