

PFAS 処理における膜表面物質の蛍光 X 線分析

○安原雅子¹・草場周作¹・嘉手苺智子²・新垣千紘²・西村聡³・山内仁³

¹株式会社エンバイオ・エンジニアリング・²株式会社太名嘉組・³株式会社流機エンジニアリング

1. はじめに

昨今、地下水の PFAS 汚染が問題となっている中、汚染源での措置は困難な状況が多く、まずは利用する地下水の処理技術の向上が求められている。沖縄県では 2023 年に粉末活性炭と膜処理を組み合わせた湧水の PFAS 処理¹⁾を開始しており、筆者らは、リアルタイムでの当該施設の管理や、定期的な水質の監視を実施している。

PFAS 処理の方法は活性炭による吸着除去であるため、破過状況をモニタリングしているが、水処理装置としての運用は膜処理に近く、膜の劣化とファウリング(膜表面や膜細孔に堆積する障害物)の状況も評価中である。表 1 に示すように、膜モジュールの劣化とファウリングには複数の要因が存在する。それらの中で寄与度が高い要因を特定し、その原因物質を解析して対応策を施すことで、より効率の良い水処理が可能となる。

ファウリングの原因物質の解析のために付着物の成分分析が必要であるが、水処理を運用しながらのフィルター検査を考慮すると、非破壊かつオンサイトでの表面分析が望ましく、その技術開発が必要である。

本件では、鉱物資源調査や土壌汚染調査で使用されているハンドヘルド型蛍光 X 線分析装置を用いて、付着物の表面分析を行ったので、その結果について報告する。

表 1 膜モジュールの劣化とファウリングの定義と内容

分類	定義	内容		
劣化	膜自身の変質により生じた不可避的な膜性能の低下	物理的劣化 圧密劣化 損傷 乾燥	長期的な圧力負荷による膜構造の緻密化(クリープ変形) 原水中の固形物や、振動による膜面の傷や摩耗、破断 乾燥、収縮による膜構造の不可逆的な変化	
		化学的劣化 加水分解 老化	膜が pH や温度などの作用による分解 酸化剤により膜材質変化や分解	
		生物化学的变化	微生物による膜材質化または分泌物の作用による変化	
ファウリング	膜自身の変質でなく外的因子により生じた膜性能の低下	付着層	ケーキ層	供給水中の懸濁物質が膜面上に蓄積されて形成される層
			ゲル層	濃縮により溶解性高分子等の膜表面濃度が上昇し膜面に形成されるゲル状の非流動性の層
			スケール層	濃縮により難溶解性物質が溶解度を超えて膜面に析出した層
			吸着層	供給水中に含有される膜に対して吸着性の大きな物質が膜面上に吸着されて形成される層
		目詰まり	固体：膜の多孔質部の吸着、析出、捕捉などによる閉塞 液体：疎水性膜の多孔質部が気体で置換(乾燥)	
		流路閉塞	膜モジュールの供給流路あるいはろ過水流路が固形で閉塞して流れなくなる	

「水道施設設計指針 2012」(厚生労働省²⁾をもとに作成

Fluorescence X-ray Analysis of Membrane Surface Substances in PFAS Treatment

Masako Yasuhara¹, Shusaku Kusaba¹, Satoko Kadekaru², Chihiro Arakaki², Satoshi Nishimura³ and Hitoshi Yamauchi³

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

連絡先：〒101-0044 東京都千代田区鍛冶町 2-2-2 (株)エンバイオ・エンジニアリング 安原雅子

TEL 03-5297-7288 FAX 03-5297-0242 E-mail m_yasuhara@enbio-eng.com

2. 調査概要

2.1 測定機器

測定機器は、ロジウムをターゲット金属とする X線管球を使用する株式会社堀場製作所製のハンドヘルド型蛍光 X線分析装置 (MESA-630)を使用した。この装置の対象元素は、マグネシウム(Mg (12))〜ウラン(U (92))である。

2.2 測定対象

測定対象は、ストレーナ(60 メッシュ)内のケーキ層、使用前の粉末活性炭、フィルターに付着したケーキ層(粉末活性炭と付着物が混合)とした。ただし、装置が運転中でフィルターに付着したケーキ層を測定できなかったため、代わりにフィルター洗浄後に脱水装置に溜まった脱水ケーキを測定した。試料は下記の手順で作製した。

1) ストレーナ内のケーキ層

PFAS 水処理装置の原水取り込み口に装着しているストレーナ内に溜まったケーキ層を、高分子膜の上に約 2 cm 四方に薄く置き、その上に高分子膜を置く。

2) 使用前の粉末活性炭

高分子膜に使用前の粉末活性炭を薬 2 cm 使用に薄く置き、その上に高分子膜を置く。

3) 脱水ケーキ

フィルター洗浄後に脱水装置に溜まった脱水ケーキを、高分子膜の上に約 2 cm 四方に薄く置き、その上に高分子膜を置く。

試料の上下に使用した高分子膜は、Spex SamplePrep (現 Cole-Parmer) 社製の厚さ 5 μm のポロプロピレンの高分子膜を用いた。



写真1 ストレーナ内ケーキ層
(土砂状)



写真2 脱水ケーキ
(汚泥状)

2.3 調査方法

本調査では、ファウリングの原因物質が対象地域の地盤、帯水層に由来する物質であると想定して、氷見らの手法³⁾に従って実施した。各エネルギーチャンネルに対する測定強度のデータを Excel ファイルとして PC にエクスポートし、縦軸を測定強度、横軸をエネルギー値としてグラフを作成した。

元素の特定は、グラフのピークを確認し、ハンドヘルド型蛍光 X線分析装置で計測可能な元素の特性 X線エネルギーと重なりを確認した。

3. 調査結果と考察

1) ストレーナ内ケーキ層

管球電圧 13 kV で測定した原水に含まれる土粒子の特性 X線スペクトルを図 1 に示す。

原水は、琉球石灰岩の層を通る湧水⁴⁾であることから、カルシウム分を多く含むと想定していた。

図 1 からは、カルシウム以外にもアルミニウム、ケイ素、リン、カリウム、チタン、マンガン、鉄のピークが認められた。

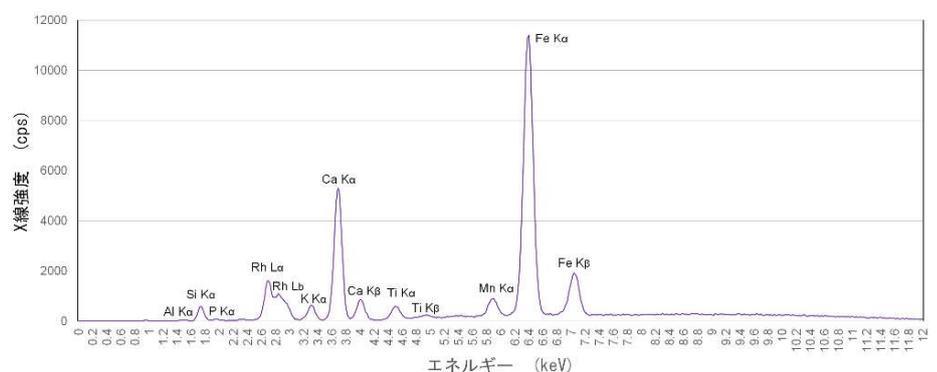


図1 ストレーナ内ケーキ層の特性 X線スペクトル(管球電圧 13kV)

2) 使用前の粉末活性炭及び脱水ケーキ

管球電圧 13kV で測定した使用前の粉末活性炭及び脱水ケーキの特性 X線スペクトルを重ね合わせたものを図 2 に、同様に管球電圧 25kV で測定した特性 X線スペクトルを図 3 に示す。

使用されている粉末活性炭は、ヤシ殻を原材料としている。

図2及び図3から、使用前の粉末活性炭には、ケイ素、硫黄、塩素、アルゴン、カリウム、カルシウム、鉄のピークが認められた。

鉄、カルシウム、マンガン、チタンは、脱水ケーキのピークが使用前粉末活性炭より高い。

脱水ケーキには、上記のピークに加え、チタン、マンガン、臭素のピークが認められた。

ストレーナ内ケーキ層の特性X線スペクトルでは、ケイ素とカリウムのピークが同程度であるが、脱水ケーキの特性X線スペクトルではケイ素のピークは低い。

これらの結果から、顕著なピークが認められた鉄、カルシウム、マンガンが膜ファウリングの原因として影響している可能性が考えられる。これらの元素は、原水に含まれる土粒子にも確認されたが、湧水にも含まれると考えられる。

脱水ケーキの特性X線スペクトルで認められた臭素について、臭素は海水起源であることが考えられるが、海水起源であれば、塩素が含まれる^{5),6)}。しかし、図2から、脱水ケーキに含まれる塩素のピークは、使用前粉末活性炭に含まれる塩素のピークより低かった。

臭素は、難燃剤、医薬品、農薬、消毒剤、消火剤等の用途にも利用されていることから⁶⁾、人為的由来の可能性も考えられる。

3. まとめ

試験の結果、ケーキ層に含まれる物質の解析にハンドヘルド型蛍光X線分析装置が適用可能であること、解析までに約1日とオンサイトで対応できる作業量であることがわかった。

今後は、ケーキ層だけでなく、スケールや膜の目詰まりに対してもハンドヘルド型蛍光X線分析装置による測定を行い、ファウリングの評価を継続する計画である。また、本調査で認められた元素は、水質や環境の変化により異なる化学種で存在することが考えられるため、存在形態についても評価を進める予定である。

謝辞

本調査において、丸茂克美氏にはハンドヘルド型蛍光X線分析装置の計測、評価方法についてご指導頂いた。この場を借りて感謝の意を表す。

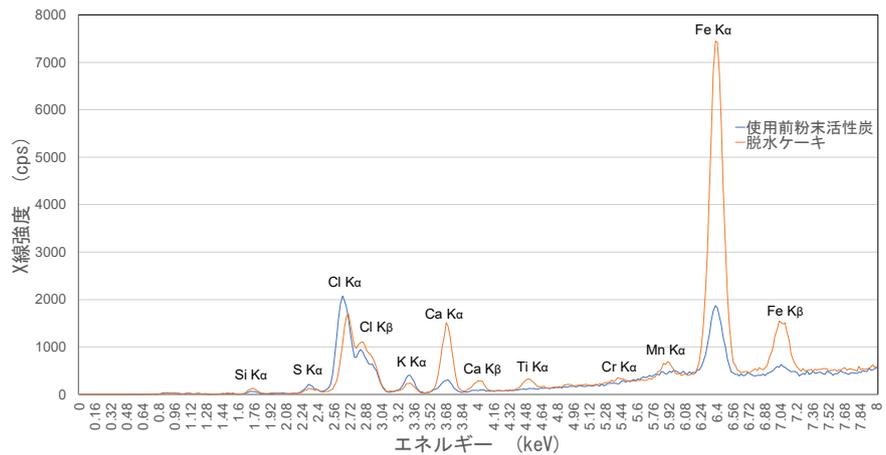


図2 使用前粉末活性炭と脱水ケーキの特性X線スペクトル(管球電圧 13kV)

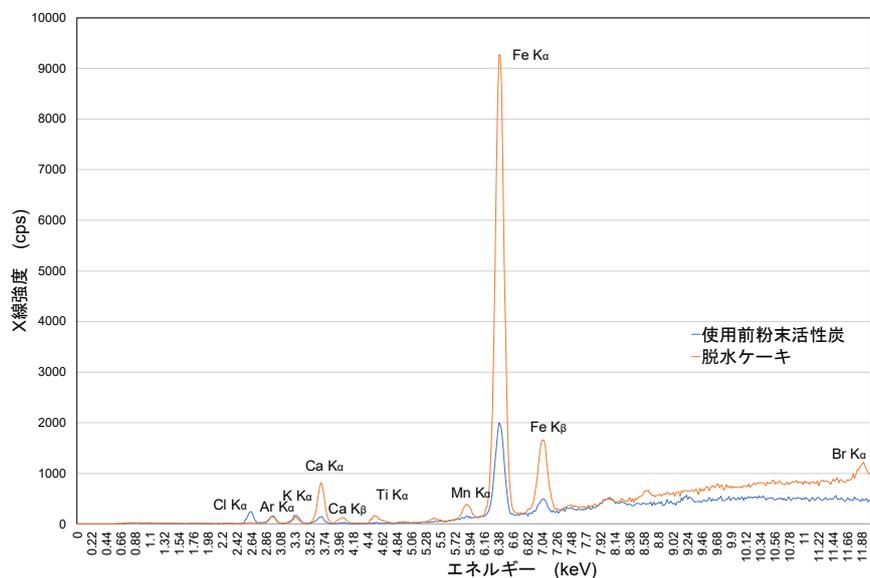


図3 使用前粉末活性炭と脱水ケーキの特性X線スペクトル(管球電圧 25kV)

参考文献

- 1) 山内仁, 西村章, 伊禮敏郎, 宮城盛, 草場周作, 安原雅子(2023) : PFAS 地下水汚染対策、沖縄の湧き水と生物多様性の保全, 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, pp. 438 - 443.
- 2) 水道施設設計指針 2012, 厚生労働省, 5. 浄水施設(抜粋版), p. 89
- 3) 氷見翼, 小林亮平, 丸茂克美 (2019) : ハンドヘルド型蛍光 X 線分析計による地質標準試料の化学分析, X 線分析の進歩 50, pp. 113-136
- 4) 川満一史, 島野安雄, 藪崎志穂 (2011) : 名水を訪ねて (94) 沖縄本島中部の名水, 地下水学会誌 第 53 巻 第 3 号, pp. 309 - 316
- 5) 野崎義行 (1997) : 最新の海水の元素組成表(1996 年版)とその解説, 日本海水学会誌 51 巻(1997)5 号, pp. 302 - 308
- 6) 立川真理子 (2007) : 臭素—その用途と環境での変化, 化学と教育 55 巻 10 号(2007 年), pp. 514 - 517