

## コンクリートからの PFOS 等溶出対策および PFOS 等含有水の浄化事例

|           |     |     |     |
|-----------|-----|-----|-----|
| 前田建設工業(株) | 正会員 | ○國井 | 聡   |
| 前田建設工業(株) |     | 林   | 夕紀子 |
| 前田建設工業(株) | 正会員 | 森川  | 純   |
| 前田建設工業(株) | 正会員 | 芳賀  | 直樹  |

### 1. はじめに

有機フッ素化合物の中で、ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物の総称を PFAS と呼び、代表的な物質としてペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) 及びペルフルオロヘキサスルホン酸 (PFHxS) がある。本論においては、これら 3 物質のことを PFOS 等と呼称する。水質汚濁防止法において、PFOS・PFOA は要監視項目に位置付けられており<sup>1)</sup>、PFHxS は要調査項目に設定されている。また、新たに令和 8 年 4 月より、PFOS と PFOA の合算値 50ng/L が水道水質基準として定められた<sup>2)</sup>。PFOS はこれまで泡消火薬剤として広く用いられてきたが、2021 年度以降、環境省では PFOS・PFOA 非含有の製品へ置き換えを進めるように指導を進めている<sup>3)</sup>。その結果、環境省にて、日本国内に存在する PFOS 等含有泡消火薬剤の全国調査を実施したところ、令和 2 年度では 338.8 万 L であったのに対し、令和 4 年では 185.0 万 L へ減少したことが明らかとなった<sup>4)</sup>。一方で、薬剤を置き換えたとしても、過去に PFOS 等含有泡消火薬剤を使用した履歴のある消火設備や、それらの液体が一度でも通水された配管は全国に多数設置され、現在も使用されている。そのため、これらの泡消火設備は、置き換え前の泡消火薬剤に由来する PFOS 等が付着・残存している可能性が高い。

商業施設や庁舎等に設置される泡消火設備は、「泡消火薬剤原液タンク」、「配管」、「ポンプ設備」、泡消火薬剤原液を希釈するための水を溜めおく「貯水槽」等から構成されている<sup>5)</sup>。近年、消火専用水槽内の水から PFOS 等が検出される事例が報告されており<sup>6)</sup>、有事の際に PFOS 等が含まれる水を用いて消火活動を行うと、環境中に PFOS 等が飛散し、周辺環境が汚染される懸念がある。そのため、貯水槽に貯留された PFOS 等含有水を清浄な水へ置き換える作業が進められている。

ここで、泡消火設備に付帯する貯水槽は、コンクリート製の貯水槽が用いられることがある。コンクリートは、内部に微細構造を有する材質特性上、外部の液相・気相をコンクリート内部に拡散させることが知られている<sup>7)</sup>。その結果、重金属類の汚染物質含有水を貯水したコンクリートでは、コンクリートにも重金属類の浸透が確認されている。PFOS 等は水に対して容易に溶ける性質 (PFOS :  $3.7 \times 10^2 \text{mg/L}$ , PFOA :  $9.5 \times 10^3 \text{mg/L}$ , PFHxS :  $6.2 \times 10^3 \text{mg/L}$ )<sup>8)</sup>があり、重金属類と同様に、液相を介して、コンクリート内部に拡散する可能性がある。そのため、PFOS 等を含む水がコンクリート製貯水槽に長期間貯留された場合、コンクリート内部へ PFOS 等が浸透すると考えられる。また、PFOS 等は分子構造に親水性基を有しており、これらは二価の陽イオンと静電相互作用により結合し、移動特性に影響を与えることが指摘されている<sup>9)</sup>。図-1.1 に分子構造式を示す。親水性基として、PFOS と PFHxS はスルホン基、PFOA はカルキシ基を有しており、これらが陰イオンとなる。一方、コンクリー

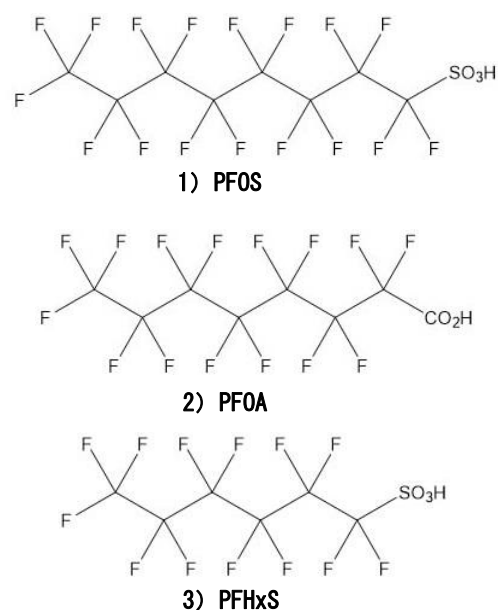


図-1.1 PFAS の分子構造

キーワード 有機フッ素化合物, PFOS, PFOA, 防食被覆工法, 水処理

連絡先 〒302-0021 茨城県取手市寺原 5270 前田建設工業株式会社 ICI 総合センター TEL 0297-85-6171

トは  $\text{Ca}^{2+}$  イオンを多く含むため、PFOS 等の溶出挙動に影響する可能性がある。

それらを裏付けるように、自治体庁舎内で発生した泡消火薬剤の漏出事故により、コンクリート製の湧水槽に PFOS・PFOA が流入した事例がある<sup>10)</sup>。この事例では、コンクリート製水槽内を水による洗浄を繰り返し実施したものの、再度貯水した水から高濃度の PFOS・PFOA が検出されている。これは、コンクリート製水槽の躯体表面及び内部に PFOS・PFOA が付着・浸透しており、これらが貯水された清浄な水に再溶出したと考えられる。そのため、一旦、PFOS 等を含む水と一定期間接触したコンクリート製水槽に、新規に清浄な水を貯水しても、PFOS 等が再溶出することを懸念されるため、再溶出を防止する策を講じる必要がある。

海外でも、消防訓練場から採取した PFOS 等を含浸するコンクリートコアサンプルに対して長期的溶出挙動に関する調査により、雨水等を介した周辺汚染の可能性が示唆された報告例もある<sup>11,12)</sup>。

本論では、吸着剤による PFOS 等浄化工法と合わせ、コンクリートに対する PFOS 等溶出防止対策を実施し、貯水槽内の PFOS 等濃度を定量下限値以下まで処理したことを報告する。

2. 室内試験検討

(1) 課題

PFOS 等を含有するコンクリート供試体を作製し、それを清浄な水に静置した際の PFOS 等溶出挙動を確認した。また、比較対象として、PFOS 等を含有するコンクリート表面に樹脂等を用いて被覆する方法を検討した。防食被覆工法に使用される樹脂をコンクリート表面に塗布し、液相との界面で生じる PFOS 等の移動を物理的に遮蔽し、コンクリート表面及び内部に存在する PFOS 等を封じ込めた場合の効果を検証した。この防食被覆工法には、下水道等において一般的に用いられる工法として、日本下水道事業団の C 種相当を採用した。

(2) 試験方法

本論におけるコンクリート供試体は、表-2.1 に示す配合条件にて作製し、60mm×60 mm×300 mm の供試体を得た。水道水に各初期濃度が、100,000ng/L となるように PFOS, PFOA, 及び PFHxS 試薬を添加し、3 成分からなる PFAS 溶液を調製した。なお、使用した水道水には PFOS 等が含まれていないことを予め確認している。コンクリート供試体を PFAS 溶液に 5 日間浸漬し、コンクリート内へ PFOS 等を含浸させた。図-2.1 にフロー図を示す。浸漬した供試体をバット上に取り出し、5 日間風乾した。その後、コンクリート内部への PFOS 等含浸量を測定した。次に、防食被覆コンクリート供試体の作製を行った、前述の方法にて作製した PFOS 等含浸コンクリート供試体を表面処理し、素地調整材、プライマー、防食材の順で塗布した。これらは表面を塗布してから 1 日間乾燥させた後に裏塗することで、供試体全面を塗装した。日本下水道事業団の C 種相当の塗装膜となる

表-2.1 コンクリートの配合条件

| 項目            | 記号               | 条件                        |
|---------------|------------------|---------------------------|
| 水セメント比        | W/C              | 47 %                      |
| スランプ          | Sl               | 15.0 ± 2.0 cm             |
| 空気量           | A                | 1.0 ± 1.0 %               |
| 粗骨材最大寸法       | G <sub>MAX</sub> | 15 mm                     |
| 塩化物量          | Cl <sup>-</sup>  | 0.30 kg/m <sup>3</sup> 以下 |
| アルカリ骨材反応の抑制対策 | -                | 無害と判定された骨材を使用             |

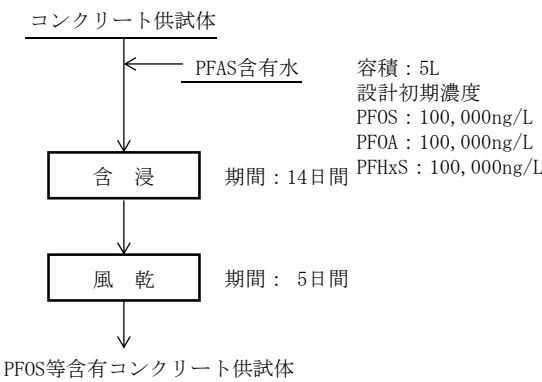


図-2.1 PFOS 等含有コンクリートの作製



写真-2.1 コンクリート供試体



写真-2.2 防食被覆した供試体  
(モノクロ写真)

表-2.2 LC-MS/MS の測定条件

| 1) LC 条件 |                                    | 2) MS/MS 条件 |                                      |
|----------|------------------------------------|-------------|--------------------------------------|
| 機器名称     | : SCIEX社製 ExionLC                  | 機器名称        | : SCIEX社製 QTRAP4500                  |
| カラム      | : Phenomenex社製 Kinetex             | カラム         | : ESI Negative                       |
| 注入量      | : 15 $\mu$ L                       | SRM条件       | : PFOS 499→80 (定量用) 499→80 (確認用)     |
| カラム温度    | : 40 $^{\circ}$ C                  |             | : PFOA 413→369 (定量用) 413→169 (確認用)   |
| 移動相      | : A液 (0.02% 酢酸, 2mM酢酸アンモニウム含有水)    |             | : PFHxS 399→80 (定量用) 399→99 (確認用)    |
|          | B液 (メタノール)                         |             | $^{13}$ C <sub>8</sub> -PFOS 507→80  |
|          | 0~8.25min A液: 80%→2.0% B液: 20%→98% |             | $^{13}$ C <sub>8</sub> -PFOA 421→376 |
|          | 8.25~11min A液: 2.0% B液: 98%        |             | $^{13}$ C <sub>3</sub> -PFHxS 402→80 |
|          | 11~11.1min A液: 2.0→80% B液: 98→20%  |             |                                      |
|          | 11.1~15min A液: 80% B液: 20%         |             |                                      |
| 流速       | : 0.6 mL/min                       |             |                                      |

ように 2 回に分けて防食層を塗装し、ウェットゲージを用いて十分な施工膜厚を確保できているかを確認した。実際の施工を想定し、防食層塗布後にピンホールが発生した場合、発生箇所を点検し、補修作業を実施している。防食被覆材を十分に硬化させるため、最終層を塗布後に 2 週間気中にて養生した。

PFOS 等含浸コンクリート供試体（防食塗装なし）および防食被覆済の供試体を、個別の容器に準備した水道水 5L 中に 14 日間浸漬した。浸漬期間中に水相を複数回にわたって定期的に採取し、LC-MS/MS を用いて、PFOS 等濃度を測定した。

### (3) 分析方法

PFOS 等含浸コンクリート供試体中の PFOS 等含有量の測定は、公定法が存在しないため、土壤中 PFAS 含有量の測定方法である「土壤中の PFOS, PFOA 及び PFHxS の暫定測定方法について」<sup>13)</sup>を参考とした。図-2.2 にコンクリート中に含まれる PFOS 等の抽出フローを示す。既報にて添加量と溶出量の比較から、当該方法でも収率良く PFOS 等含有量の評価ができることを確認している<sup>14)</sup>。PFOS 等含浸コンクリート供試体を粉碎し、粉体に 0.3%アンモニアメタノール溶液を添加し、超音波照射することで、固相から液相に PFOS 等に移行させた。液相中の PFOS 等の分析は、JIS K 0450-70-10 および環境省通知<sup>15)</sup>に従い実施した。PFOS 等は LC-MS/MS を用いて行った。表-2.2 に測定条件を示す。LC は ExionLC (SCIEX 社製)、カラムは Kinetex C18 2.6 $\mu$ m 50 $\times$ 3.0mm (Phenomenex 社製)、MS は QTRAP4500 (SCIEX 社製)を用いた。

### (4) 試験結果と考察

作製した PFAS 溶液の各濃度は、PFOS が 123,373ng/L、PFOA が 94,969ng/L、PFHxS が 15,3581ng/L であった。この溶液中にコンクリート供試体を浸漬させ、PFOS 等含有コンクリートを得た。PFOS 等含有コンクリート中に存在する PFOS 等を図-2.3 に示す。3 成分の中で PFOS

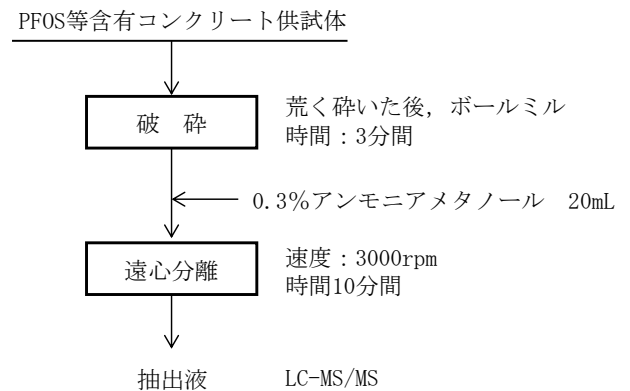


図-2.2 コンクリート中 PFOS 等の抽出フロー

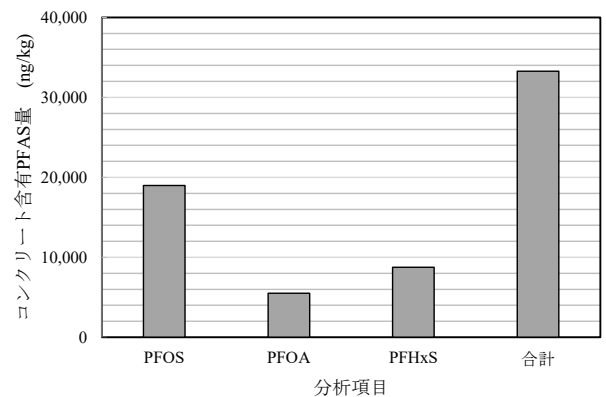


図-2.3 コンクリート中の PFOS 等含有量

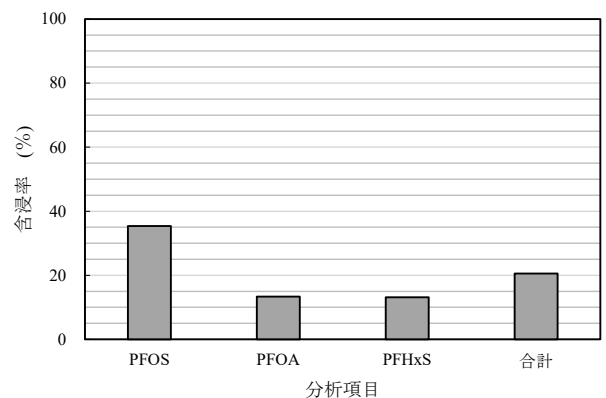


図-2.4 コンクリートへの PFOS 等含浸率

含有量が最も多く 18,992ng/kg 結果となった。このことから、実際に用いられているコンクリート貯水槽でも、高濃度 PFOS 等溶液を溜め置いた場合には、同様に PFOS が含浸していることが想定される。ここで、PFOS 等溶液中に存在する初期 PFOS 等量 (ng) を母数とし、含浸した PFOS 等量 (ng) から含浸率 (%) を求めた。以下、式 [1] に示す。

$$\text{含浸率} = (C \times W) / (X_1 \times V_1) \times 100 \quad [1]$$

ここで、C：コンクリート中の PFOS 等濃度 (ng/kg)，W：コンクリート重量(kg)，X<sub>1</sub>：原水 PFOS 等濃度 (ng/L)，V<sub>1</sub>：原水容量 (L) である。

図-2.4 にコンクリート中への PFOS 等の含浸率を示す。PFOS が 35.4% と最も含浸率が高く、PFOA と PFHxS は同程度の含浸率であったことが分かる。

作製した PFOS 等含浸コンクリート供試体を水道水で満たした容器内へ浸漬し、溶出試験を実施した。容器内の水を適時採水し、溶出液中の PFOS 等濃度を測定した。

図-2.5 に PFOS 等含浸コンクリート供試体の溶出試験結果を示す。PFOS 等濃度は短時間で上昇した後、118h 以降では濃度変化が小さくなり、平衡状態に至った。

一方で、防食被覆した PFOS 等含有コンクリートでも同様に溶出特性の評価を行った。図-2.6 に防食塗膜処理後の溶出試験結果を示す。355h までの期間で PFOS 等濃度の最大値は 1.1ng/l であった。溶出液中の PFOS 等濃度はほぼ検出されず、濃度の上昇は確認されなかったことから、溶出防止対策として有効であるといえる。

### 3. 実際の浄化案件

#### (1) 現場概要

泡消火設備に付帯するコンクリート製の貯水槽にて、貯留水中に PFOS 等が検出された事案であり、消火設備の機能性を回復するため、水中の PFOS 等濃度を低減する必要があった。対象となる消火用貯水槽は敷地内に 3 箇所あり、サイト①では PFOS 等初期濃度 1,726ng/L、貯水量 94m<sup>3</sup>、サイト②では PFOS 等初期濃度 660ng/L、貯水量 44m<sup>3</sup>、サイト③では PFOS 等初期濃度 32,500ng/L、貯水量 750m<sup>3</sup> であった。これら 3 箇所の貯水槽全てにおいて濃度低減後の PFOS 等目標濃度 50ng/L 以下となるように水処理を実施した。泡消火設備に付帯する PFOS 等含有水は、現状焼却処分されることが一般的であり、PFOS 等含有廃棄物を処分可能な処分場まで輸送する必要がある。ここでは対象水の合計が 888m<sup>3</sup> に及ぶが、これを処分場まで輸送することは、近隣に PFOS 等含有廃棄物の処分施設が存在せず、物理的に困難な環境であった。そこで、オンサイトでの PFOS 等含有水の浄化処理を行うことを検討し、貯水槽近傍に水処理装置を設置し吸着処理を行った。

#### (2) 施工方法

PFOS 等含有水を貯留するコンクリート貯水槽は内部に PFOS 等が含浸しているものと想定して施工を行った。図-3.1 に施工完了時の概略図を示す。PFOS 等含有水の浄化処理によって、水を清浄な状態に回復するだけでは、コンクリート壁面から水中への PFOS 等の溶出が生じ、水中の PFOS 等濃度の上昇が懸念される。そのため、壁面全面に防食被覆を行った後に吸着処理した処理水を水槽に戻すこととした。なお、水槽に処理水

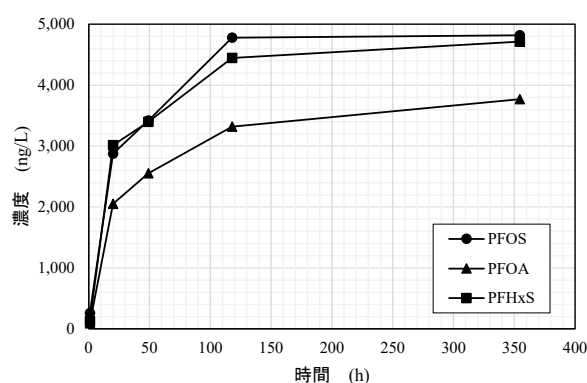


図-2.5 PFOS 等濃度の経時変化

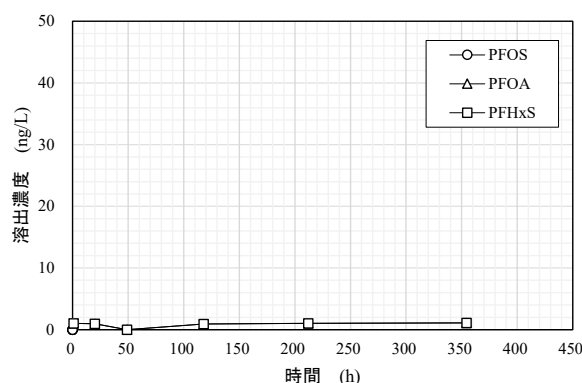


図-2.6 PFOS 等溶出量の経時変化

を戻す前に、防食被覆面は高圧洗浄により洗浄し、その水は全量回収した。また、**図-3.2**に吸着処理によるPFOS等含有水の浄化概略図を示す。水中ポンプを用いて取水し、除濁装置、吸着処理装置の順となるようにホースを接続した。除濁装置では水槽の中に沈殿する懸濁物質の除去を行い、吸着処理装置では吸着材によるPFOS等の除去を行う。PFOS等濃度の確認のため、貯水の水と吸着処理後の水を採水し、濃度の確認を行った。このPFOS等の吸着処理では、吸着材としてイオン交換樹脂を採用した。著者らは既往検討により、イオン交換樹脂300Lに対して、5m<sup>3</sup>/hで通水することでPFOS等濃度1,000,000ng/Lの水に対しても2ng/L以下にまで浄化できることを実大規模の試験にて確認している<sup>16)</sup>。本件においても、PFOS等の最大初期濃度32,500ng/Lに対してイオン交換樹脂300Lで十分に浄化処理できるものと判断した。

(3)結果

原水の測定結果を**表-3.1**に示す。PFOS等の吸着処理の阻害要因として、水中の共存物質がある。陰イオンやTOC等、どの項目においても濃度は低く、イオン交換樹脂の吸着性能に大きな影響を与えるものではないと判断した。**図-3.3**にサイト①～③での吸着処理後のPFOS等濃度を示す。いずれの箇所においても吸着処理後のPFOS等濃度は検出下限値以下(2ng/L以下、以下、NDという)となった。また、防食被覆後に原水槽に水を戻した後においても、PFOS等濃度はNDであったことから、壁面からの溶出を防止することができたといえる。

4. まとめ

PFOS等を含む泡消火薬剤は、過去に一般的に流通していたことから、全国各地の消火設備にはPFOS等付

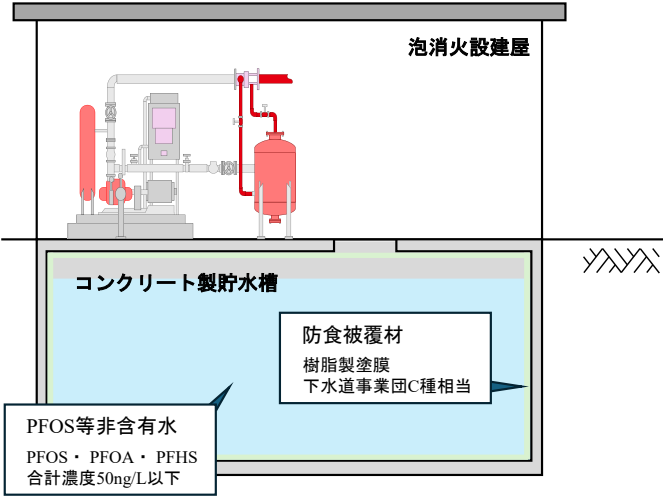


図-3.1 施工完了時の設備概略図

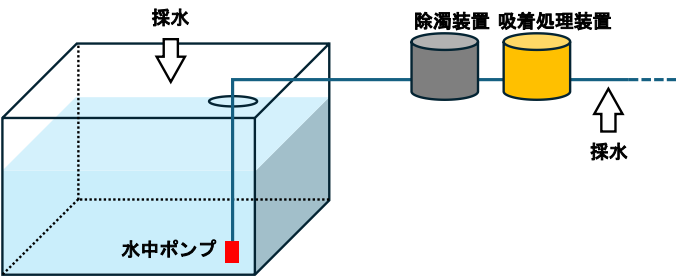


図-3.2 吸着処理によるPFOS等含有水の浄化概略図

表-3.1 各サイトにおける原水の水質分析結果

|              |                       | 単位                      | サイト①  | サイト②  | サイト③   |
|--------------|-----------------------|-------------------------|-------|-------|--------|
| PFAS         | PFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸) | ng/L                    | 1,100 | 330   | 25,000 |
|              | PFOA(ペルフルオロオクタン酸)     | ng/L                    | 126   | 20    | 2,300  |
|              | PFHxS(ペルフルオロヘキサスルホン酸) | ng/L                    | 500   | 310   | 5,200  |
|              | 合計                    | ng/L                    | 1,726 | 660   | 32,500 |
| 陰イオン         | 硫酸イオン                 | mg/L                    | 10    | 7.7   | 18     |
|              | 硝酸イオン                 | mg/L                    | 4     | 1.5   | 4      |
|              | 塩化物イオン                | mg/L                    | 55    | 67.0  | 97     |
|              | フッ化物イオン               | mg/L                    | <0.05 | <0.05 | <0.05  |
| アルカリ度(pH4.8) |                       | mg-CaCO <sub>3</sub> /L | 180   | 52    | 150    |
| 総溶解固形物 (TDS) |                       | mg/L                    | 330   | 270   | 320    |
| 全有機炭素 (TOC)  |                       | mg/L                    | 8     | 11    | 1      |
| pH           |                       | -                       | 9     | 8     | 9      |
| EC           |                       | mS/m                    | 51    | 44    | 50     |

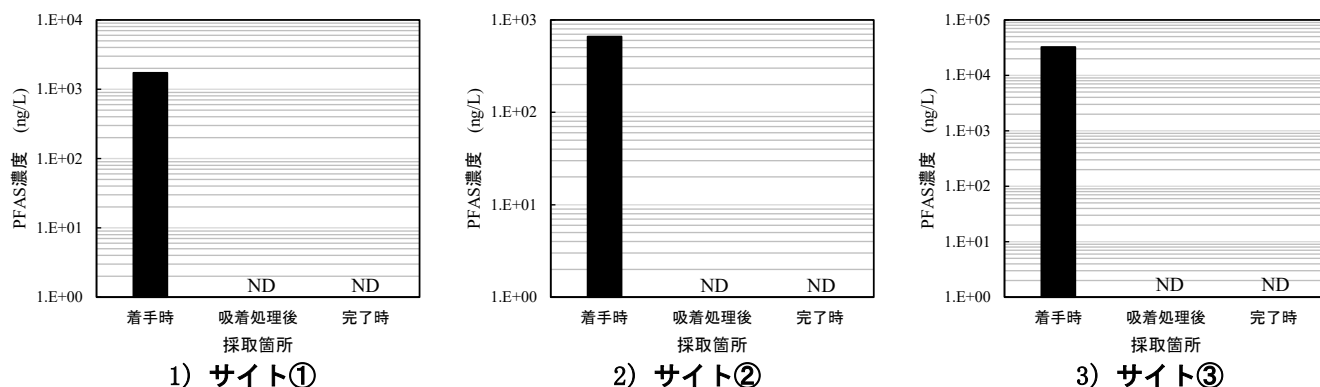


図-3.3 各施工サイトにおけるPFOS等濃度の測定結果

着・残留している可能性がある。特に、消火設備に付帯する貯水槽中の水ではPFOS等が混入した事例が全国各地で確認されている。コンクリートに含浸したPFOS等は水に対して溶出することで、2次的な汚染を発生する可能性があり、拡散防止対策が必要である。その中で、防食被覆により、液相との物理的な遮断は、溶出防止に非常に効果があることを確認した。また、PFOS等含有水の確実な処分方法として焼却処分があるが、これに代わる手段として、吸着処理が有効であると考えられる。これらの複数の技術の組合せによって、高濃度PFOS等含有水を有する、もしくは含有していた貯水槽において、PFOS等濃度を低減できることが確認された。

#### 参考文献

- 1) 環境省：環水大発第2005281号、環水大土発第2005282号、令和2年5月28日
- 2) 環境省：環境省令第十九号、環境省令第二十号、令和7年6月30日
- 3) 一般社団法人日本消火装置工業会：消火設備の維持管理に関するご提案、2017年3月
- 4) 環境省：PFOS等含有阿波消火薬剤全国在庫量調査の結果について、2024年11月1日
- 5) 一般社団法人泡消火装置工業会：泡消火設備、<http://shosoko.or.jp/equipment/awa.html>
- 6) 防衛省：防衛省・自衛隊が保有するPFOS含有泡消火薬剤等の処理完了予定時期等について、令和5年10月6日、<https://www.mod.go.jp/j/press/news/2023/10/06b.pdf>
- 7) 羽原俊祐、沢木大介：硬化コンクリートの空隙構造とその物性、Gypsum&Lime, No.240, p314-323, 1992
- 8) 鶴岡佑基、大石雅也、鈴木義彦、松木直樹、森一星：PFOS、PFOAおよびPFHxSによる土壌・地下水汚染の調査・対策技術の現状、第27回地下水・土壌とその防止対策に関する研究集会、p1-6, 2022
- 9) Hugo Campos-Pereira, Jennifer Makselon, Dan B. Kleja, Isabel Prater, Ingrid Kogel-Knabner, Lutz Ahrens, Jon Petter Gustafsson : Binding of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by organic soil materials with different structural composition – Charge- and concentration-dependent sorption behavior, Chemosphere, 297, 2022
- 10) 沖縄県：沖縄県庁泡消火剤流出、令和6年2月15日  
<https://www.pref.okinawa.lg.jp/kensei/kencho/1014074/1022967.html>
- 11) Phong K.Thai : Release of perfluoroalkyl substances from AFFF-impacted concrete in a firefighting training ground (FTG) under repeated rainfall, Journal of Hazardous Materials Letters, 3, 2022
- 12) Christine Baduel : Perfluoroalkyl substances in a firefighting training ground (FTG), distribution and potential future release, Journal of Hazardous Materials, 296, p.46-53, 2015
- 13) 環境省：土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSに係る暫定測定方法（溶出量試験）  
<https://www.env.go.jp/content/000150448.pdf>

- 14) 芳賀直樹, 林夕紀子, 國井聡, 森川純: セメント供試体に含まれる PFOS 等の含有量分析に関する基礎的検討, 第 33 回環境化学討論会, p.236 - 237, 2025
- 15) 環境省: 水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について (通知), 環水大発第 2005281 号・環水大土発第 2005282 号, 令和 2 年 5 月 28 日
- 16) 國井聡, 太田匡哉, 梅原悠平, 芳賀直樹: 可搬式水処理装置による消火用貯水槽内有機フッ素化合物含有水の浄化工法, 令和 5 年度土木学会全国大会第 78 回年次学術講演会, 2023