

(論文内容の要旨)

本論文は、現在の都市水処理システム内でのペルフルオロ化合物 PFCs ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{A}$) の汚染実態を明らかとするとともに、その改善のための適正処理技術を検討するものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、ほぼ半世紀以上にわたり多様な分野で幅広く使用されてきた PFCs が、POPs (残留性有機汚染物質) として問題となる経緯と、それに対する本研究の目的を示している。

第2章は文献考察であり、ペルフルオロ化合物 PFCs について関連文献をほぼすべて収集精査し、その240論文(内、85%は2000年以降)をもとに、最新の情報をまとめた。これにより、共存物質を含む資料や浮遊物に吸着する化合物の分析が確立しておらず、自然界での挙動把握では適切な分析法の確立が必要なこと、下水処理場での挙動は単発的な調査結果報告しかなく、各単位プロセスの機能評価は不十分であり、その正確な評価には、汚泥と形態変化など物質収支をベースとして調査が必要なこと、活性炭吸着や紫外線光分解が除去に効果をもつが、多数の共存成分を持つ下水のような試料での実験はほとんどなく、それら共存物の影響を把握することが、その実際の適用上の条件であることを見いだした。これにより、本研究で対象とする具体的な研究目標が明らかとなるとともに、その最新の研究情報をまとめることができた。

第3章では、PFCs の分析法を検討している。すでに、比較的共存物質濃度が低い水試料中の溶存態 PFOS・PFOA の測定では、固相吸着を併用した LC-ESI-MS/MS 分析が一般的な測定法として確立されているが、下水処理場を含む一般環境水では、従来法を単純適用しても、正確な PFCs 濃度を把握できない。そこで、溶存成分の濃縮および共存妨害物質の影響軽減のための固相吸着カラムの選定 (C18 と WAX と比較)、内部標準物質 (9H-PFNA ($\text{C}_8\text{HF}_{16}\text{COOH}$) など)、固形性物質抽出法 (液液抽出、アルカリ分解-WAX および高速溶媒抽出-WAX) などを、検討し、下水等の環境水で最適となる分析手順を確立した。検討対象の PFCs は、炭素数 4~18 のペルフルオロ脂肪酸 (PFCA) 12種と、炭素数 5, 8, 10 のペルフルオロアルキルスルホン酸 (PFCS) 3種であり、次章以降もこれら 15種類の PFCs について研究を進めた。

第4章は、定期的な下水処理場調査に基づき、PFCs の下水処理場内での挙動を把握するものではある。このため、窒素・リン除去の高度処理に加え、難分解性 COD 除去のための超高度処理 (オゾン+活性炭ろ過) を有する最新鋭の下水処理場で、流入水他9地点で3ヶ月に渡る定期調査を実施した。各 PFCs の溶存態濃度は、流入水が 18~125 ng/L (平均)、流出水が 7~84 ng/L であり、浮遊

態濃度は、流入水が 31 ~ 2090 ng/L、放流水が検出限界以下であった。最初沈殿池はほとんどの化合物で除去の方向に働いた。しかし、生物処理（活性汚泥法）では、炭素数 7 以下の化合物では効果的な減少を示したが、それより大きい PFCs は、汚泥への蓄積量が大きく、その効果の定量的把握は困難であった。オゾン処理および活性炭処理は、PFCs を除去する方向に働かないことが示された。これは現状の処理条件（オゾン濃度、吸着材の交換率）では、その分解や吸着が不十分で、むしろ前駆物質等からの変換・生成の影響の方が強いことを示唆していた。

第 5 章は、粒状活性炭（GAC）を用いた室内実験の結果とモデル解析によるその特性評価を実施することで、吸着処理について考察している。まず、その吸着機構把握のため、PFCs の合成排水によるバッチ実験を、経過時間、活性炭の種類、活性炭径、活性炭濃度、PFCs 濃度、共存有機物（天然有機物 NOM）の有無、など条件を変えて実施し、平衡時の吸着等温線と吸着速度とを求めた。その結果、5 ng/L ~ 0.5 mg/L の範囲では Freundlich 型の等温吸着式となること、炭素数は吸着平衡に影響し、それが大きいほど吸着されやすいこと、吸着過程は HSDM model で説明可能なこと、NOM の存在は、PFCs の吸着を妨害し、特に炭素数の大きい化合物への影響が大きいこと、など様々な知見を得るとともに、その吸着機構を明らかとした。さらに、実用的な利用を想定し、RSST 法や SBA 法による連続実験を実施し、破過の過程を追跡した。結果は、PFCs の中でも PFOS は除去されやすいこと、NOM の存在はその破過を早めることなどの結果を示した。

第 6 章では、PFCs を単に水相から除去するのではなく、分解する方法として紫外線照射を中心とする促進酸化法に注目して、その効果を検討した。その結果、UV 照射は、PFCA 除去には効果的であるが、PFCS には効果が低いこと、PFCA の除去は、短炭素数 PFCA への段階的変化で進むこと、その減少過程を一次反応で表した場合の反応速度常数は $0.1 \sim 6 \text{hr}^{-1}$ 程度であり、その速度定数は短炭素鎖の方が大きいこと、オゾン酸化はこれに比べ効率的ではないが、その曝気とそれによる発泡作用で見た目の除去は大きいこと、などの成果を得た。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに本分野における将来の研究展望を言及している。

調査委員 京都大学大学院工学研究科
(主査) 教授 田中宏明
京都大学大学院地球環境学堂
教授 藤井滋穂
京都大学大学院地球環境学堂
教授 伊藤禎彦