

氏名	邱 勇
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第2837号
学位授与の日付	平成19年7月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科都市環境工学専攻
学位論文題目	STUDY ON TREATMENT TECHNOLOGIES FOR PERFLUOROCHEMICALS IN WASTEWATER (下水中のペルフルオロ化合物の処理技術に関する研究)
論文調査委員	(主査) 教授 田中宏明 教授 藤井滋穂 教授 伊藤禎彦

### 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、①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、②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、③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18~125ng/L(平均)、流出水が7~84ng/Lであり、浮遊濃度は、流入水が31~2090ng/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、①5 ng/L～0.5mg/Lの範囲ではFreundlich型の等温吸着式となること、②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、③吸着過程はHSDM modelで説明可能なこと、④NOM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、①UV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、②PFCAの除去は、短炭素数PFCAへの段階的変化で進むこと、③その減少過程を一次反応で表した場合の反応速度定数は $0.1\sim 6\text{ hr}^{-1}$ 程度であり、その速度定数は短炭素鎖の方が大きいこと、④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。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、新規残留性有機汚染物であるペルフルオロ化合物PFCsについて下水処理システム内での汚染の実態とその処理技術を検討するものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 15種のPFCsについて、低濃度、妨害有機物共存下での浮遊性・溶解性形態別分析のため、固相吸着カラム、内部標準物質、固形物付着態抽出法などを検討し、下水等の環境水で最適となる分析手順を確立した。
2. 最新鋭の下水処理場での定期調査から、各PFCsの溶存濃度は流入水が $18\sim 125\text{ ng/L}$ 、流出水が $7\sim 84\text{ ng/L}$ であり、浮遊態濃度は、流入水が $31\sim 2090\text{ ng/L}$ 、放流水が検出限界以下であること、生物処理では汚泥に蓄積した部分の影響が大きいこと、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、などを明らかとした。
3. 粒状活性炭を用いた吸着室内実験により、①Freundlich型の等温吸着式となること、②炭素数が大きいほど吸着されやすいこと、③吸着過程はHSDMモデルで説明可能なこと、④天然有機物は、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、などの知見を得るとともに、実用的な使用を想定したRSSTやSBA法による連続実験で、破過の過程を明らかとした。
4. 促進酸化法に関する実験により、①UV照射は、脂肪酸系PFCs（PFCA）除去には効果的であるが、スルホン酸系には効果が低い、②PFCAの除去は短炭素数PFCAへの段階的変化で進むこと、③その一次反応速度定数は $0.1\sim 6\text{ hr}^{-1}$ 程度で、短炭素鎖の方が大きいこと、④オゾン酸化はこれに比べ効率的ではない、などの成果を得た。

以上、本論文は、現在のペルフルオロ化合物による下水処理場での汚染実態とその対策のための指針をあたえるものとして、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成19年6月25日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。