

(続紙 1)

京都大学	博士 (地球環境学)	氏名	JIRA KONGPRAN
論文題目	Study on Contamination of Fluorotelomer Alcohols (FTOHs) and Perfluoroalkyl Carboxylates (PFCAs) in Air in Thailand and Japan, and their Distribution to Water Environment (タイ王国と日本の大気環境におけるフッ素テロマーアルコール類とペルフルオロカルボン酸の存在実態の把握と水環境への移行に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究は、新規 POPs (残留性有機汚染物) である PFCAs (ペルフルオロカルボン酸) とその主要前駆体と考えられるフッ素テロマーアルコール類 (FTOHs) について、日本およびタイ国での調査・実験により、環境中の汚染実態とその水環境への移行過程に関して検討したものであり、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景となる PFCAs 汚染問題とその世界的汚染の原因と考えられる前駆体について国際的研究動向を述べ、本研究で注目する両物質の水環境への移行・反応について検討すべき事項を整理している。あわせて研究の目的、方法さらに論文構成を提示している。</p> <p>第2章は、文献考察であり、PFCAs および FTOHs についての物理化学的性質、使用状況、問題の歴史的経緯、毒性をまとめた上、その環境中での動態について詳細な文献調査を実施し、次章以降の研究推進とデータ解析のための情報をまとめている。</p> <p>第3章は、タイ国を対象とした大気環境中の PFCAs および FTOHs の調査結果から、途上国における汚染の現況を考察している。バンコク都内の7カ所の下水処理場およびバンコク周辺地域の3カ所の工業団地廃水処理場、1カ所の都市下水処理場、4カ所の居住地域で屋外大気を、マンション、事務所など7カ所の室内空気を採取し、その TPM (全粒子)、ガス態および粒子態の PFCAs および FTOHs を計測した。その結果、全地点で、PFCAs、FTOHs とも検出され、その濃度レベルは、それぞれ 4~110 pg/m³、1,630-13,030 pg/m³ と先進国の報告例と比較して高い状況にあった。存在形態では、PFCAs が粒子態、FTOHs がガス態でおもに存在していた。また、一週間にわたる外気連続調査を工業団地廃水処理場、工業団地、居住地域で実施したが、その結果は、廃水処理場が FTOHs で 10,000~16,000 pg/m³、PFCAs が 96~160 pg/m³ と恒常的に高い濃度で検出され、工業団地廃水処理場が主要な汚染源となっていることが示された。</p> <p>第4章では日本において同様の大気調査を、FTOHs 製造工場廃水処理施設、FTOHs 使用工場廃水処理施設、汚染源周辺地域、および汚染源から離れた場所の4地域、7地点で実施している。その結果、FTOHs 製造および使用工場廃水処理施設では、数十万 pg/m³ のきわめて高い FTOHs が検出される一方、汚染源周辺地域、および汚染源から離れた場所では、FTOHs、PFCAs とも数十~数千 pg/m³ の比較的低濃度となっていることが示され、場所による差の大きいことが示された。また、活性炭空気洗浄機を用いた室内実験で、室内 FTOHs 環境改善に洗浄機が効果を持つことも検証している。</p> <p>第5章では大気環境から降水を通じて水環境に移行する FTOHs および PFCAs の汚染実態と汚染経路を把握するため、通常居住地の大気中の FTOHs および PFCAs 濃度調査、同地での降水の FTOHs および PFCAs 負荷量調査、降水の太陽照射による FTOHs および</p>			

PFCAs 挙動把握実験を行っている。その結果、PFCAs は大気中（平均 140 pg/m^3 ）でも降水（平均 15.1 ng/L ）でも検出され、降水を通じて大気環境から水環境に移行している一方、FTOHs は大気中では高濃度（平均 1800 pg/m^3 ）で存在する一方、降水では検出限界以下（ $<10 \text{ ng/L}$ ）で降水が大気から主要な除去過程ではないことを見出した。降水によるPFCsのフラックスは、1降雨あたり $0.1\sim 2 \mu\text{g/m}^2$ 、年間で $20\mu\text{g/m}^2$ と算定された。降水の太陽光照射実験により、PFCAs が数週間で $18\sim 190\%$ 増加することが見出され、環境中に PFCAs の前駆体となる物質が存在し、それが日射により PFCAs 汚染に寄与していることが示された。

次の第6章では、8:2FTOH に 254nm の紫外線を照射することで、8:2FTOH の挙動および PFCAs の生成について実験室で検討した。 2.16 , 21.6 , 216 nmol/L の3段階の初期濃度で実験したが、どの初期濃度でも一次反動的に減少し、一次反応速度は、 $0.19\sim 0.30 \text{ h}^{-1}$ 、半減期は $2.3\sim 3 \text{ h}$ であった。一方、C5～C9の各種の PFCAs が生成されたが、総量でも8:2FTOH の $1.0\sim 1.8\%$ に過ぎないことが示された。また、8:2FTOH の減少は数時間でほぼ終了するが、PFCAs の増加は実験時間（ 24 h ）中、継続して進行しており、FTOHs から単純に PFCAs に分解するのではなく、多数の反応が同時あるいは逐次、進行していることが見出された。5種類の PFCAs の他、15の分解副産物が確認され、その主なものとしてフルオロテロマー酸 (FTCAs)およびフルオロテロマー不飽和酸(FTUCAs)の存在が、SCAN モードにより推定された。

第7章は結論であり、論文を総括するとともに今後の課題を示している。

(論文審査の結果の要旨)

ペルフルオロオクタン酸 PFOA は、2009 年に残留性有機物 POPs に関わるストックホルム条約の追加登録されたペルフルオロオクタンスルホン酸 PFOS とともに、ペルフルオロ化合物 PFCs の代表的化合物として、世界規模での汚染に注目を集めている。PFOA を含むペルフルオロカルボン酸 PFCAs は、不揮発性で単純な大気経路では拡散が限定されると考えられるが、実際には極地を含め世界中での汚染が確認されている。そこで、類似化合物で分解により PFCAs になりうる PFCAs 前駆物質のうち、揮発性の高いものが、大気を通じて世界中に拡散し、それが世界規模での PFCAs 汚染を引き起こしたとの考えが示されるようになった。フッ素テロマーアルコール類 FTOHs は、この原因としてもっとも疑われる PFCAs 前駆物質である。しかしながら、PFCAs の環境汚染が問題となって十年余、FTOHs が注目されるようになって五年余りの現状においては、それらに関する研究はほとんどなされておらず、上記の推定の真偽すら検討しうる段階ではない。

本論文は、そのような状況のなか、FTOHs および PFCAs の屋外および室内の大気環境を、先進国（日本）と途上国（タイ）との両方で調査するとともに、降水による大気から水環境への移動および光分解による PFCAs の生成の屋外および室内実験により検討したもので、上記の FTOHs を前駆物質とする PFCAs の地球規模汚染の仮説の証明を試みたものである。

本研究の学術的に重要な意義とし 2 点を示すことができる。ひとつは、FTOHs として拡散し、その後分解して PFCAs 汚染を引き起こすという従来の説を検証するために、各種の調査と実験を組み合わせた研究手順を開発した点にある。この一連の調査・実験により、大気濃度と降水濃度との関係、太陽照射による FTOHs、PFCAs の挙動等々、部分的ながらその機序が解明された。FTOHs の水中濃度測定限界などの理由により、不明な点が多いが、大気中には PFCAs より 1 ケタ以上多い濃度で FTOHs が存在すること、FTOHs の光分解副産物で PFCAs が生成すること、降水中には PFCAs が見出されることなど、重要な発見がある。

2 番目としては、従来の FTOHs が大気中に拡散し、それが PFCAs となり、地球の様々な PFCAs 汚染の原因となる説だけでは、水環境の PFCAs 汚染の全貌を解明できないことを、逆に示した点である。その理由としては、大気中に多数の FTOHs が存在するが、降水中では FTOHs 濃度は測定限界以下で少なくとも PFCAs を大幅に超える濃度ではないこと、FTOHs は光分解により消失し、PFCAs を生成するものの、その割合は 1~2% のきわめて低濃度であること、さらに降水を太陽光に照射すると、PFCAs を明確に増加させるが、その降水中では FTOHs が検出されていないことなどであり、複雑な経路で PFCAs 汚染が進行することを示した。

一方、地球環境学における意義としては、今後の主要環境問題となる PFCAs について、日本のみならずタイで実施して世界規模での汚染実態を明らかにしようとしたことが上げられる。いまだ先進国ですら報告例が限られる大気中 FTOHs 濃度を、世界で初めて途上国で測定・報告した点ではきわめて価値がある。またその報告も、単なるスポットデータではなく、屋外の 7 ケ所と屋内 7 ケ所で PFCAs も同時に調査するものである。さらに 3 ケ所で 1 週間にわたる連続調査によりその濃度変動も把

握するものとなっている。

また、本研究は、社会的な意義でも価値が大きい。PFCAs 汚染の問題は、その前駆体の問題を合わせて検討する必要があるが、その重要前駆体といわれる FTOHs について、大気濃度を室外、室内で求めることで、発生量推定の基礎データを得ている。このような調査を積み重ねることで、将来にわたる、FTOHs 問題を検討する資料となりうると考えられる。

以上の成果により、本研究は、地球環境学の発展に大きく貢献した。よって本論文は博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成26年8月19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。

要旨公開可能日： _____ 年 _____ 月 _____ 日以降