

(続紙 1)

京都大学	博士 (地球環境学)	氏名	鈴木 裕識
論文題目	前駆体からの生成ポテンシャルに基づいたペルフルオロ化合物類の下水処理場における動態と下流域の植物への移行に関する研究		
(論文内容の要旨)			
<p>本研究は、新規の残留性有機汚染物質 (POPs) であるペルフルオロ化合物類 (PFCs) について、その前駆体からの生成を考慮した上で下水処理場における汚染実態と挙動の調査、および下水処理水に残留するPFCsの下流環境に生息する植物への移行を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、PFCs 汚染問題について、その負荷源の一つとして指摘される下水処理場を中心に述べ、本研究で進める課題を整理している。あわせて研究の目的と論文構成を提示している。</p> <p>第2章は、文献考察であり、PFCs およびその前駆体について、物理化学的性質、使用状況、毒性、問題の歴史的経緯、処理方法をまとめた上、その環境中での動態を詳細に文献調査し、次章以降の研究推進とデータ解析のための情報を提示している。</p> <p>第3章は、試料中の前駆体から生成するPFCs濃度 (量) をPFCs生成ポテンシャルと定義して、その評価手法を検討している。まず、PFCs生成ポテンシャル評価手法として、試料を塩基性条件下で酸化分解させる手法 (酸化分解法) を検討し、$K_2S_2O_8$ (60 mM) とNaOH (150 mM) を加え、95°C、24時間加温する条件が適切であることを見出している。さらに、その酸化分解条件で、前駆体であるフルオロテロマーアルコール8:2FTOH、フルオロテロマー酸8:2FTCAおよびフルオロテロマー不飽和酸8:2FTUCAより、モル比率で各々11.0%、43.3%、67.8%のPFCsが生成されることを示すとともに、SCANモード等の情報から、8:2FTOHについてその分解経路を推定した。</p> <p>第4章は、国内の5ヵ所の下水処理場での延べ6回の調査を行い、9種のPFCs、14種の前駆体、9種の生成ポテンシャルの挙動を調べている。その結果、5ヵ所の処理場、9種のPFCsのデータ (45ケース) のうち35 (約78%) で、生物処理により存在量の増加が示され、その過程でのPFCs生成が認められた。一方、酸化処理法によって得られたPFCs生成ポテンシャル量とPFCs量を合算して計算する値は、生物処理前後で収支が概ね一致した。分析した全14種の前駆体ともほとんどの試料中濃度が検出下限値以下でデータを得られず、現状の分析技術では個々の前駆体の下水試料中の存在実態の把握は困難である。これより、本研究で提案するPFCs生成ポテンシャルのような評価が重要であることが確認された。</p> <p>第5章は、下水処理場調査からは個々の化合物の挙動検討が困難である点を踏まえ、実験室内に生物処理装置を製作し、代表的なPFCsのペルフルオロオクタン酸PFOAを用いた半回分式生物処理試験、主要な前駆体の8:2FTOHを用いた回分式分解試験を実施している。PFOAの8日間の半回分式生物処理試験では、PFOAの活性汚泥への収着が確認されたことに加え、実下水を流入水とした場合、総排出量が総投入量の約2.0倍と上回る結果を示し、前駆体の分解によるPFOA生成を確認した。次に、8:2FTOHの48時間の回分式分</p>			

解試験では、曝気30分後には添加した8:2FTOHの13~14%が気相に移行する一方で、活性汚泥混合液中では、12時間後にはその残りすべてが消失していた。活性汚泥混合液中の減少を一次反応とみなし単位SS当たりの減少速度係数を求めると、曝気をした場合で0.178 L/g-MLSS/hが得られ、曝気をしない場合の8.7倍となった。また、実験8時間後には8:2FTOHから添加モル量の約19.2%の8:2FTUCAが生成され、48時間後には添加モル量の5.4%のPFOA（7.2%のC6~C9のΣ4種PFCAs）が生成しており、酸化分解の経路と同様に、8:2FTUCA等の中間生成体を経てPFOAや短鎖のPFCAsを生成することが実験により確認された。

第6章では、下水処理場下流域におけるPFCs汚染実態と植物への移行を検討するため、放流水で高濃度PFCsが観察されている下水処理場の下流域で調査（3回）するとともに、室内野菜栽培実験を行っている。調査結果からは、PFHxAが下水処理水で最大76,300 ng/L（2013年）、底質と植物（ヨシ）で最大24,200、35,300 ng/kg-dry（2013年）が検出され、底質や植物への移行が確認された。一方、PFOAはヨシでは処理場の下流で最大9,400 ng/kg-dryで検出され、上流と比べ26~150倍程度含有率が高く、下流の底質コアでは15cm以深部で含有率が10,000 ng/kg-dryを越えていた。調査した処理場の放流水中のPFOA濃度は2005年に36,800 ng/Lで検出されて以降は数百ng/L以下に減少しており、過去に排出されたPFOAが底質に残留し、植物に移行していることが示唆された。栽培実験結果からは、PFCsおよびPFCs生成ポテンシャルを含む下水試料を用いたコマツナ・ラディッシュ栽培において、実験後に存在したPFHxA量は59~80 ngと算出されたが、これは投入量6~26 ngの3.1倍~10.6倍にあたり、投入したPFHxA生成ポテンシャル量51~52 ngを考慮することで量的関係が概ね一致する結果となった。野菜の栽培過程（24日間）におけるPFCs生成が示唆された。また、PFHxAは野菜に移行した量のうち24~71%が葉に移行しており、葉物野菜への移行が懸念された。

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)

ペルフルオロ化合物類 PFCs は、2009 年に残留性有機物 POPs に関わるストックホルム条約に追加登録されたペルフルオロオクタンスルホン酸 PFOS やペルフルオロオクタン酸 PFOA をはじめとして、世界規模での汚染に注目を集めている。PFCs は不揮発性で、水環境中における汚染が懸念される中、世界各地で下水処理場を経て負荷量が増加するとの報告がされ始めた。この現象の要因として疑われるのが、生物処理過程における前駆体からの PFCs 生成である。しかしながら、水環境中の前駆体の存在実態の把握は困難であり、PFCs の環境汚染が問題となって十年余、上記の現象についてその要因究明を目指した研究はほとんどない。また、既往の POPs 研究にならって PFCs について動物を対象とした生物蓄積性の研究が多く進められてきたが、水を介して栄養を吸収する植物については研究事例が極めて少ない。

本論文は、そのような状況のなか、前駆体から生成する PFCs 濃度 (量) を PFCs 生成ポテンシャルとして評価する手法を検討し、実下水処理場の調査に適用するとともに、室内実験により単純な PFCs の挙動を検証し、生物処理過程における前駆体からの PFCs 生成の仮説の証明を試みたものである。さらに下水処理場から放流される PFCs について、下流域の植物への移行に着目し、知見の集積を図っている。

本研究の学術的に重要な意義として 2 点を示すことができる。一つは、PFCs の前駆体として問題視される化学物質群に関して、環境中における汚染実態に関する報告例が極めて少ない中、個々の前駆体の分析方法を開発して物質ごとに知見を集める従来のアプローチに捉われず、前駆体から生成する PFCs 濃度 (量) を包括的に評価する手法を見出し、実下水処理場調査に適用し存在実態を把握した点にある。さらに、調査結果のみでは把握できない個々の PFCs と前駆体の挙動について、室内実験による研究手順を開発し、PFOA について生物処理過程で活性汚泥への収着と前駆体からの生成、前駆体の一つであるフルオロテロマーアルコール 8:2FTOH について好気性生物処理下での分解促進と PFOA 生成率の上昇等々、上記の説明を後押しする重要な発見をしている。

もう一つの学術的意義は、下水処理水中の PFCs の移行経路として、下流河川中の底質と植物を確認し、特に底質には過去に排出された PFCs が数年間残留し、同環境で生育する植物への移行傾向を示した点である。さらに、上記の説の検証のため、植物栽培実験による研究手順を開発し、土への残留や、下水試料中に含まれた前駆体からの PFCs 生成を確認するなど重要な発見をした。また、近年の PFOS や PFOA への規制強化に伴い代替使用が進んでいるペルフルオロヘキサン酸 PFHxA について、PFOS や PFOA と比較して植物中に移行しやすい傾向を示した。これは今後対策が求められるであろう PFHxA 汚染問題について、大きく貢献する知見である。

一方、地球環境学における意義は、途上国では技術面や金銭面で分析が困難な前駆体について、生成ポテンシャル評価手法を用いることで、比較的廉価かつ簡易、そして確立された PFCs 分析方法に則って評価する手法を提示した点である。この結果、人工の有機フッ素化合物が関わる先進国産業の国外生産拠点となっている諸

途上国において、汚染実態データの蓄積に大きく貢献できると考える。

また、本研究は、社会的な意義でも価値が大きい。本研究で示した PFCs 生成ポテンシャル評価手法では、これまでに顕在化されてこなかった前駆体からの潜在的な PFCs 汚染データを提供できる。このようなデータを蓄積することで、将来にわたる、前駆体を考慮した PFCs の管理、対策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27年2月12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