

(続紙 1)

京都大学	博士（地球環境学）	氏名	KARNWADEE WILAINGAM
論文題目	Development of effective removal procedures of perfluorohexanoic acid (PFHxA) from industrial wastewater by adsorption and regeneration（産業廃水中のペルフルオロヘキサン酸（PFHxA）の吸着・再生による効率的除去手順の開発）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>Perfluorohexanoic acid (PFHxA) is one kind of perfluorinated chemicals (PFCs) which is widely used in various consumer products and industrial applications. It is persistent during natural degradation processes as well as toxic, so that wastewater containing PFHxA from industries can cause severe pollution. Thus, it is important to remove PFHxA from industrial wastewater before discharging into water environments. The main objective of this study is to develop effective removal procedures of PFHxA from industrial wastewater by adsorption and regeneration. This study consists of 9 chapters.</p> <p>Chapter 1 stated the research background, objectives and research framework.</p> <p>Chapter 2 reviewed current publications related to the properties, toxicities, and occurrences of PFHxA. Removal techniques of PFCs such as advance oxidation, membrane filtration and coagulation were briefly summarized, and the adsorption mechanisms of PFCs were focused.</p> <p>Chapter 3 presented the materials and methods of chapter 4 to 8.</p> <p>Chapter 4 showed the results of PFCs contamination surveys in ten central wastewater treatment plants (WWTPs) in Thailand and one wastewater treatment process of a fluorochemical factory in Japan. Total PFCs concentrations in the effluent of central WWTPs ranged from 15 to 1,030 ng/L in Thailand. Among ten WWTPs, the highest total PFCs concentration were 1,030 ng/L, and its predominant PFC was PFHxA, while PFHxA concentrations were detected from 4 to 73 mg/L (4,000,000 to 73,000,000 ng/L) in the treatment process of a fluorochemical factory.</p> <p>Chapter 5 investigated adsorption rates and capacities of PFHxA onto five anion exchange polymers (PFA300, PFA400, A860, BA103 and MN102), non-ion exchange polymers (XAD4)</p>			

and granular activated carbon (GAC) in both synthetic and fluorochemical factory's wastewaters. All adsorbents reached the equilibrium concentration within 96 hours, and adsorption capacity data were fitted with the *Freundlich* equation. BA103 had the highest adsorption capacities in synthetic wastewater (412 mg/g) and fluorochemical wastewater (37 mg/g).

Chapter 6 identified the effects of interferences (inorganic ions and DOC) and adsorption conditions (pH and temperature) on PFHxA adsorption onto selected adsorbents. Both of inorganic ions (NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, KCl, and CaCl₂) and DOC reduced adsorption capacities of PFHxA onto BA103 in wastewater, but inorganic ions showed higher influences. The optimum pH range was 6 to 7 for adsorption of PFHxA onto BA103, while optimum temperature was 35 to 40 °C.

Chapter 7 evaluated PFHxA regeneration efficiencies and their reusability of spent adsorbents in fluorochemical wastewater. The regeneration efficiency of BA103 exceeded 99% by 5% NaCl in MeOH:*Milli-Q* water (7: 3) solution. The spent BA103 was able to be reused as an adsorbent by regeneration, and showed 92% of removal efficiency after 10 cycles.

Chapter 8 applied adsorption and regeneration (chapter 5 and 7) techniques to remove PFHxA by column experiments containing (PFA300, PFA400, BA103 and GAC) in fluorochemical wastewater. Among four adsorbents, BA103 showed the best performance to remove PFHxA in fluorochemical wastewater. Exhausted column of BA103 was regenerated by 5% NaCl in MeOH:*Milli-Q* water (7:3), the regeneration efficiency of PFHxA was more than 99%.

Chapter 9 summarized the main conclusions of this research and the recommendations for further researches were given out.

(論文審査の結果の要旨)

2009年5月、残留性有機物POPsに関わるストックホルム条約にPFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）が、追加登録されるなど、2000年以降、類似化学物質のPFOA（ペルフルオロオクタン酸）を含むPFCs（ペルフルオロ化合物）の世界規模の汚染が急速に注目を集め、先進国を中心として規制が進められている。しかしながら、PFOS、PFOAとも、多数あるPFCs（ペルフルオロ化合物）の1種類に過ぎず、それらへの規制が強まる中、産業界ではその炭素鎖がより短い近縁PFCs種へ代替化を進めている。その結果、C6物質であるPFHxA（ペルフルオロヘキサン酸）の製造使用量は急速に増えており、その対策を検討することは、喫緊の課題となりつつある。また、先進国での規制の強化に伴い、まだ規制の実質化の進んでいない、開発途上国にプラントの移転が進んでいる点も見逃せない。

本論文は、そのような状況のなか、PFHxAを中心に11種類のPFCsについて、タイ国の10ヶ所の工業団地および国内のフッ素産業工場を対象に、その汚染実態の調査を行った。加えて、PFHxAの処理方法として吸着による除去に注目し、その基礎的な特性把握実験から実用化に向けた各種のプロセス実験を実施したものである。

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、多くのPFCsについて詳細な調査汚染状況調査を途上国で実施した点である。PFCsは最近注目され、かつその測定が高コストのため、途上国では調査事例は少なく、数値報告だけでも価値を有するが、多数の下水処理場・工業団地廃水処理場でシステムティックに調査されたデータはきわめて貴重である。その中でPFHxAが途上国でもPFCs汚染の主要汚濁物となっている実態を報告したことは重要である。

もう一つは、PFHxAの除去方法として注目した吸着について、単に吸着結果を求めるだけでなく、基礎反応部分から装置化まで一連のプロセスを検討した点である。その中には、吸着剤の選定・温度/pH/イオン強度の把握・共存有機物の影響など、基本的な吸着特性を回分実験により詳細に把握するとともに、吸着剤再生実験、吸着カラムによる連続実験、実廃水を用いた通水試験等々、実用化に向けた一連の研究を展開している。PFCsの除去には様々な研究が実施されているが、基礎研究レベルのものがほとんどで、実用化を意識した研究はきわめて少なく、本研究により、吸脱着プロセスをPFHxAの実用プロセスとする基本データはほぼ準備でき、今後の実用化が待たれるところである。

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有機残留汚染物（POPs）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たことが上げられる。POPsにはPCBなど多くの研究がある化学物質もあるが、PFHxAについては、ほとんど情報がない。そのPFCsをとりわけデータの少ない

途上国で実施したことは、きわめて重要である。PFCsは、先進国では今後大幅に製造・使用が減少しつつあるが、その一方で、規制の緩い開発途上国にその工場を移転し、汚染の拡散が懸念される。そのような中、積極的に工業団地を受け入れているタイで調査した結果は、地球環境学上きわめて意義深い。

また、本研究は、社会的な意義でも価値が大きい。PFHxAは、通常の下水处理・廃水处理では除去されず、浄水場でも除去困難なため、一旦環境中で汚染が進むと、水道を通じ市民への影響も大きく懸念される。そのため、各種の除去研究が進められているが、それらの多くはコスト等を見捨てており実用化困難なものがほとんどである。本研究では、実用化を主眼に、吸着、再生方法を検討し、実用化のための連続通水実験等を行っている。本研究結果で示した道筋をたどることでその実用化のための進路が見いだせたものと考えられる。

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8月5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