

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2011

課題番号：20246086

研究課題名（和文）ペルフルオロ化合物の都市環境域内での動態解析とヒトへのリスク低減シナリオ提案

研究課題名（英文）Occurrences and behavior of perfluorinated compounds in urban environment and proposal of scenario for health risk reduction

研究代表者

藤井 滋穂 (FUJII SHIGEO)

京都大学・地球環境学堂・教授

研究者番号：10135535

研究成果の概要（和文）：ペルフルオロ化合物の都市環境域内での動態解析とヒトへのリスク低減シナリオ提案を主目的とし、①各種形態の測定方法の開発、②都市水環境中の移行量の定量的把握、③産業社会構造解析に基づくマスフロー解析、④ヒトへの暴露量推定モデル作成とリスク回避シナリオ作成を行った。その結果、1) 下水試料懸濁態の簡便かつ再現性の高い分析方法を開発した。2) 特許情報を元に用途および関連製品の探索を行い 18 の用途と 1,589 の関連製品を特定した。3) 各種ポリマーによる吸着処理の有効性が示された。

研究成果の概要（英文）：1) Development of analytical procedures of perfluorinated compounds (PFCs) in wastewater samples, 2) Quantitative analysis of PFCs distribution in urban water environments, 3) Mass flow analysis of PFCs by industrial sociology, and 4) Estimation of amount of PFCs exposure to human and scenario analysis for risk reduction, were carried out in order to examine occurrences and behavior of PFCs in urban environment and to propose scenario for health risk reduction. 1) Simple and time-saving as well as showing high accuracy and precision was developed. 2) As a result of performing the use of PFOS, and search of allied products based on patent information, the use of 18 and the allied products of 1,589 were specified. 3) Effectiveness of the adsorption processing by polymers was shown as a countermeasure in sources.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	19,300,000	5,790,000	25,090,000
2009 年度	6,700,000	2,010,000	8,710,000
2010 年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2011 年度	3,900,000	1,170,000	5,070,000
年度			
総計	35,800,000	10,740,000	46,540,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：ペルフルオロ化合物、分析法、水環境中動態、マスフロー、上下水処理場

1. 研究開始当初の背景

PFOS/PFOA に関わる問題は、欧米を中心として学問的な正確さは不明なまま、実務的

に削減の方向に向かっている。しかし、その対応の中には、規制の緩い途上国への生産ラインの移設や、炭素数や付加フッ素が異なる

類似化合物の代替使用などが含まれ、将来への不安を残している。類似代替物の利用は、代替フロンやアスベストのように、数年から数十年の時間差はあるが、最終的に禁止の方向に向かう場合もあり、ペルフルオロ化合物においても同様のことが懸念される。代替品は、もともとの化合物と同一か類似の官能基に持っており、それが代替作用を発現する。その官能基自体が毒性として発現する場合は、当然、代替品も毒性を持つ。もう一つの課題として、問題となっている化合物、たとえば PFOS/PFOA が他の化合物から自然の反応で変化し、生成される危険性がある。たとえばフッ素化テロマーアルコールの一つである 8:2FTOH は自然環境下で PFOA に変化する可能性をもつ。これら化学物質の環境中での挙動を考える上では、このような先駆体について、定量的な情報が必要となるが、それについてはほとんど調べられていない。さらに、ペルフルオロ化合物の挙動では、特定排出源の影響が極めて高いことが示唆された。これは、自然科学的な環境循環よりもさらに産業社会的な物質フローがより重要なことを示し、これらを考慮した対策が重要であった。

2. 研究の目的

本研究では、単に PFOS や PFOA などの単独化合物にとどまらず、ペルフルオロ化合物の流域内物質循環を主要テーマとする。その際、環境水、上水道、下水道という水循環に伴う動きとともに、産業社会活動（商品購入消費）にも注目してその動態を検討した。そしてその結果に基づき、ヒトへのリスクを評価し、その低減のためのシナリオ提案を行った。この達成のため、下記の点を具体的課題として設定した。

- (1) 各種形態のペルフルオロ化合物測定方法の開発
- (2) 都市水環境中のペルフルオロ化合物移行量の定量的把握
- (3) 産業社会構造解析に基づくペルフルオロ化合物マスフロー解析
- (4) ヒトへのペルフルオロ化合物暴露量推定モデル作成とそのリスク回避シナリオ作成

3. 研究の方法

(1) 抽出方法の検討

高速溶媒抽出法（以下 ASE 法）、振とう抽出法（以下振とう法）、超音波抽出法（以下超音波法）の 3 方法を検討した。なお、抽出方法を比較する前に振とう法を用いて抽出溶媒（メタノール、アセトニトリル）を検討した結果、PFBA、PFUnA、PFDoA を除くすべての PFCs でメタノールの方が抽出量が多かった。

(2) 河川 PFCs 濃度に及ぼす工場廃水の影響調査

琵琶湖流入河川の野洲川流域を対象として、直鎖長の異なる 12 種類の PFCs を分析した。調査は 2009 年 11 月 26 日に採水し、野洲川流域の本流 6 地点、支流 9 地点、工業廃水 9 地点で実施した。試料は 2L PET ボトルに保存し、実験室にて分析を行った。分析方法は、HPLC は 1200SL、MS/MS は G6410A Triple Quad (Agilent)を用いた。

(3) 特許情報を用いた化学物質の用途探索手法の検討

産業界における PFOS 規制対応動向と規制に向けた課題の抽出を目的にアンケート調査を実施した。また、技術情報の蓄積である特許情報を元に、PFOS の用途および関連製品の探索を行った。

(4) 浄水に含まれる PFOS の除去を目的とした RO・NF 膜処理試験

クロスフロー型のスパラル膜モジュールを模した実験装置を用いて、RO1 種類、NF4 種類の平膜（すべて日東電工社製）を試験した。原液には初期濃度 100 ng/L の PFOS 溶液（溶媒は純水）を用い、初期膜間圧力を 0.700 MPa、循環流量を 1.0 ± 0.1 L/min に保った。pH、水温の調整、膜洗浄は行わなかった。運転開始後、0, 6, 12, 24, 36, 48, 60, 72 時間後に透過液を 500 mL、透過液採取開始時と終了時に原液タンク内溶液（濃縮液）を 50 mL ずつ採取し、PFOS 濃度を分析した。また、濃縮液採取時にメスシリンダーにより透過流量を、0, 24, 48, 72 時間後に濃縮液と透過液の TOC を測定した。

分析は、透過液、濃縮液を固相カートリッジ Oasis® WAX (Waters 製)を用いて、それぞれ 1000 倍、50 倍に濃縮し、HPLC-MS/MS により分析した。HPLC に 1200SL、MS/MS に 6410 Triple Quadrupole (ともに Agilent 製)を用いた。なお、PFOS の純水における 5 μ g 添加回収実験による回収率は 91%、分析機器の IDL は 7 ng/L、IQL は 22 ng/L であった。TOC の測定には TOC-V CSN (SHIMADZU 製)を用いた。

4. 研究成果

(1) 夾雑物がない試料の抽出方法の検討

ASE 法、振とう法、超音波法で標準添加ろ紙のみを抽出した結果、PFCAs に対し高い回収率を示したのは振とう法であり PFBA で 50%、PFDA で 84%であった。一方、PFASs が高い回収率を示したのは超音波法であり、PFOS で 75%、PFBS で 93%であった。ASE 法は PFOS で 72%、PFHxS で 80%と良好な回収率を示したが、PFBA で 17%、PFNA で 40%と他の方法と比較して低かった。また、

変動係数は、3つの方法のうち振とう法が最も小さかった。よって、コンタミネーションが少なく、回収率と再現性の良好な超音波法と振とう法を用いて、活性汚泥と脱水ケーキの分析方法を検討した。

(2) 活性汚泥の抽出方法の検討

振とう法により得た抽出液に Envi-Carb 処理を施すことで、活性汚泥中の PFCs の回収率が 59~123%に向上し、回収率の変動係数も 20%以内に収まった。複雑な操作および試薬を必要としないメタノール振とう法と、時間がかからず簡便な Envi-Carb 処理を用いる本方法により、良好な精度と確度をもった分析ができることが示された。振とう法と Envi-Carb 処理を多様な下水試料に適用した結果、高い回収率と再現性を持った分析結果を得ることができ、この方法が下水試料の懸濁態 PFCs 分析に適用可能であることが確かめられた。

(3) 工業廃水と河川水の PFCs 構成比の関係

野洲川流域における PFCs 濃度分布を溶存態と懸濁態別に検討した結果、すべての工業廃水で PFCs の存在が確認され、各工業廃水は PFCs 構成比に特徴があった。PFCs の構成比を目的変数とし、ユークリッド距離、ワード法によるクラスター分析を行った結果、杣川流域がクラスターⅠ、野洲川下流域がクラスターⅢに分類され、河川と工業廃水の構成に類似性が示された。調査対象 24 地点中 20 地点で PFOA が検出され、平均 PFOA 濃度は、本流 15 ng/L、支流 21 ng/L、工業廃水 44 ng/L であり、下流の工業廃水で 190 ng/L の最高濃度を検出した。野洲川本流における濃度の変化を検討した結果、野洲川上流では 4 ng/L 以下で、杣川合流後の本流で濃度が増加し、溶存態は流下するほど増加した。

(4) 負荷量計算による PFCs の流達性の検討

PFOA の負荷量の分布を検討した結果、野洲川上流では PFOA 量は小さかった。一方、杣川上流には懸濁態 PFOA の負荷源が示唆された。合流後の野洲川の中流地点においても、懸濁態の負荷量が高く流達性が認められたが、その下流では懸濁態 PFOA はほとんど検出されず、溶存態 PFOA の負荷量が増加した。懸濁態は、他の PFCs も含め、濃度、構成、負荷量の分布は局地的である傾向が見られ、溶存態に比べて流達性が低かった。

野洲川の最下流地点の負荷量は、PFOS が 22 g/day PFOA が 23 g/day であった。野洲川流域の下水処理場の流入水中の存在量は PFOS 4 g/day、PFOA 8 g/day と報告されており、流域全体で排出される PFOS の 86%、PFOA の 74%が河川へ直接負荷されていた。

(5) 産業界における PFOS 規制に向けた対応動向とその課題

調査先の約 8 割が対応済であり、具体的な対応内容としては代替物質の利用を進めている場合が多数を占めた。しかし、代替物質の利用を進めても対応としては十分でなく、その後の品質変化が懸念されていた。次に PFOS の使用状況の確認方法としては、取引先から情報収集を行う場合が多数を占めた。この方法に対しては、情報収集にかかる時間や費用、情報の正確さなどに問題があることを指摘されていた。しかし、それ以外に PFOS の利用形態を知るための方法が存在しないのが現状であることが明らかになった。

(6) 特許情報を用いた化学物質の用途探索手法の検討

特許情報からの用途探索の結果、18 の用途と 1,589 の関連製品を特定した。探索の結果を既存の調査結果と比較したところ、一致する用途が見られた上に、未だ報告されていない用途も存在した。また、数量的にも多くの結果を得たことから、検討した方法論は、PFOS をはじめとする汎用性の高い化学物質の用途を網羅的に探索できることが明らかになった。

(7) 産業連関表を用いた PFOS 量の定量評価

規制対応動向の調査では、企業からの個別情報を元に定量的な議論を行うことが難しいことも明らかになった。そこで、社会的統計データを用いたマクロレベルでの PFOS 量に関する議論を行い、評価には半導体(フォトレジスト)を事例とした。その結果、産業連関表(2000)にある 401 部門のうち、54 部門において間接的な PFOS 利用が認められ、部門による PFOS 量の多寡を把握することができた。

(8) PFOS 阻止率と膜素材の関係

各膜の PFOS 阻止率の推移を検討した結果、72 時間後まででは、すべての膜において 96%以上の PFOS 阻止率が得られた。72 時間後の阻止率は R-1(RO 膜)が最も高く、99.9%であった。NaCl 阻止率と 72 時間後の PFOS 阻止率を比較したところ、N-3 および N-4 が低い NaCl 阻止率にもかかわらず、高い PFOS 阻止率が得られた。これらの膜はスルホン化ポリエーテルスルホン膜であり、膜表面に負荷電を持つため、PFOS のスルホン基の負荷電と反発して阻止された可能性が考えられた。

(9) 透過フラックスと TOC の関係

各試験における透過フラックスと初期値に対する運転終了時の透過フラックス低下率を検討した結果、72 時間後の透過フラック

スが最も高かったのは N-4 で 2.6 m³/(m²・day) at 25°Cであったが、初期値に対して 51%低下した。濃縮液における TOC はすべての試験において 2.5 mg/L 以下に保たれ、経過時間による著しい上昇はみられなかった。5 種の RO・NF 膜の純水における低濃度 PFOS 阻止率を試験した結果、スルホン化ポリエーテルスルホン製の負荷電 NF 膜が低い NaCl 除去率にもかかわらず、高い PFOS 阻止率が得られた。本結果は、浄水処理においてミネラルを除去することなく、PFOS の除去が期待できることを示唆するものであった。しかし、透過フラックスの大きな低下がみられたため、透過フラックスへの影響因子の検討、および、長期試験による PFOS 阻止性能の継続性、膜面への吸着の検討等を行う必要がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 58 件)

- ① 鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, Chinagarn Kunacheva, 下水試料中に含まれる懸濁態ペルフルオロ化合物類の簡便性・再現性の高い分析方法の提案, 土木学会論文集 G (環境) (環境工学研究論文集第 48 巻), 査読有, 67(7), III257-265, 2011, DOI: 該当なし
- ② Chinagarn Kunacheva, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Suwana Kitpati Boontanon, 他 2 名, Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in solid and liquid phase river water samples in Chao Phraya River, Thailand, Water Science and Technology, 査読有, 64(3), 684-692, 2011, DOI: 10.2166/wst.2011.686
- ③ Binaya R. Shivakoti, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Nguyen Pham Hong Lien, 他 5 名, Perfluorinated compounds (PFCs) in Yodo River system, Japan, Water Science and Technology, 査読有, 63(1), 115-123, 2011, DOI: 10.2166/wst.2011.020
- ④ Chinagarn Kunacheva, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Suwana Kitpati Boontanon, 他 3 名, Mass flows of perfluorinated compounds (PFCs) in central wastewater treatment plants of industrial zones in Thailand, Chemosphere, 査読有, 83(6), 737-744, 2011, DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.02.059
- ⑤ Shivakoti, B. R., Fujii, S., Tanaka, S., Kunacheva, C., 他 3 名, Occurrences and behavior of perfluorinated compounds (PFCs) in several wastewater treatment plants (WWTPs) in Japan and Thailand, Journal of Environ. Monit, 査読有, 12, 1255-1264, 2010, DOI: 10.1039/b927287a
- ⑥ STMLD. Senevirathna, S. Tanaka, S. Fujii, C. Kunacheva, H. Harada, 他 2 名, Adsorption of perfluorooctane sulfonate (n-PFOS) onto non ion-exchange polymers and granular Activated Carbon: Batch and Column test, Desalination, 査読有, 260, 29-33, 2010, DOI: 10.1016/j.desal.2010.05.005
- ⑦ B. R. Shivakoti, S. Fujii, S. Tanaka, C. Kunacheva, Perfluorinated chemicals (PFCs) in water purification plants (WPPs) with advanced treatment processes, Water Science and Technology - water supply, 査読有, 10(1), 87-95, 2010, DOI: 10.2166/ws.2010.707
- ⑧ Chinagarn Kunacheva, Suwana Kitpati Boontanon, Shigeo Fujii, Shuhe Tanaka, 他 3 名, Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Chao Phraya River and Bangpakong River, Thailand, Water Science and Technology, 査読有, 60(4), 975-982, 2009, DOI: 10.2166/wst.2009.462
- ⑨ Jing Yu, Jiangyong Hu, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants, Water Research, 査読有, 43(9), 2399-2408, 2009, DOI: 10.2166/wst.2009.462
- ⑩ Chinagarn Kunacheva, Shigeo Fujii, Shuhe Tanaka, Ann Anton, 他 3 名, Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Water Environment in Malaysia, Advances in Asian Environ. Eng., 査読有, 8(1), 7-12, 2009, DOI: 該当なし
- ⑪ 木村功二, 藤井滋穂, 田中周平, 邱勇, 野添宗裕, 粉末活性炭による残留性有機フッ素化合物類の吸着除去特性および影響要因の検討, 環境工学研究論文集, 査読有, 45, 301-308, 2008, DOI: 該当なし
- ⑫ 田中周平, 藤井滋穂, Nguyen Pham Hong LIEN, 他 4 名, 世界 10 カ国 21 都市の水環境における PFOS・PFOA 汚染の現況, 水環境学会誌, 査読有, 31(11), 665-670, 2008, <http://www.jswe.or.jp/awards/metawater/index.html>
- ⑬ JY Hu, J. Yu, S. Tanaka, S. Fujii,

- Nguyen Pham Hong Lien, Occurrence of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Water and Wastewater of Singapore, *Advances in Asian Environ. Eng.*, 査読有, 7(1), 47-52, 2008, DOI: 該当なし
- ⑭ Nguyen Pham Hong Lien, Shigeo Fujii, Shuheii Tanaka, Munehiro Nozoe, 他3名, Occurrences of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in Water of Southeast Asian Countries, *Advances in Asian Environ. Eng.*, 査読有, 7(1), 33-40, 2008, DOI: 該当なし
- ⑮ Munehiro Nozoe, Shigeo Fujii, Jiangyong Hu and Shuheii Tanaka, Behavior of Perfluorinated Organic Compounds in Several Wastewater Treatment Plants, *Advances in Asian Environ. Eng.*, 査読有, 7(1), 41-46, 2008, DOI: 該当なし
- ⑯ Tanaka, S., Fujii, S., Lien, N.P.H., Nozoe, M., 他11名, Contamination of Perfluorinated Compounds in Water Environment of Asian Countries, *Organohalogen Compounds*, 査読なし, 70, 402-405, 2008, DOI: 該当なし
- [学会発表] (計33件)
- ① 林益啓 (田中周平, 藤井滋穂 他3名), 浄水に含まれる PFOS の除去を目的とした RO・NF 膜処理試験, 第46回日本水環境学会年会, 2012/3/14, 東洋大学(東京都)
- ② 鈴木裕識 (田中周平, 藤井滋穂 他3名), ペルフルオロオクタン酸の好気条件下における活性汚泥への回分式吸着試験, 第46回日本水環境学会年会, 2012/3/14, 東洋大学(東京都)
- ③ S. Tanaka, Effects of UV Irradiation on Decomposition of Perfluorinated Compounds in Aqueous Solution, 4th IWA-Aspire Conference & Exhibition, 2011/10/4, 東京国際フォーラム, Japan
- ④ Shigeo Fujii, Worldwide surveys of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) in water environment in recent years, 12th IWA International Specialized Conference on Watershed and River Basin Management, 2011/9/14, Racife, Brazil
- ⑤ Shuheii Tanaka, STUDY ON REMOVAL EFFICIENCIES OF PERFLUORINATED COMPOUNDS (PFCs) BY NON-ION EXCHANGE POLYMERS AND ION EXCHANGE POLYMERS ADSORPTION, Joint KU-KAIST-NTU-NUS Symposium in Environmental

- Engineering, 2011/6/28, Taipei, Taiwan
- ⑥ S. Fujii, (Shuheii Tanaka, Hidenori Harada included), Global Threat of New Pops Contamination by PFCs and Challenge of Polymer Materials Application for Their Control, Asian Workshop on Polymer Processing, 2010/12/8, Hanoi, Vietnam
- ⑦ Shuheii Tanaka, Examination of an Analytical Procedure of PFOS, PFOA and Perfluorinated Compounds (PFCs) in Wastewater, Joint KU-KAIST-NTU-NUS Symposium in Environmental Engineering, 2008/6/23, Batam, Indonesia
- ⑧ Shigeo Fujii, Behavior of Perfluorinated Compounds in Water Purification Plants with Advanced Treatment Processes, Joint KU-KAIST-NTU-NUS Symposium in Environmental Engineering, 2008/6/23, Batam, Indonesia
- ⑨ 田中周平, 種々の充填剤による有機フッ素化合物類の回分式および連続式吸着処理試験, 第44回日本水環境学会年会, 2010/3/17, 福岡大学
- ⑩ 田中周平, 世界24都市の河川表層水・水道水における PFOS・PFOA 汚染の現況, 第43回日本水環境学会年会, 2009/3/16, 山口大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 滋穂 (FUJII SHIGEYO)
 京都大学・地球環境学堂・教授
 研究者番号: 10135535

(2) 研究分担者

田中 周平 (TANAKA SHUHEI)
 京都大学・地球環境学堂・准教授
 研究者番号: 00378811

内海 秀樹 (UTSUMI HIDEKI)
 京都大学・地球環境学堂・助教
 研究者番号: 10293896
 (H21年度まで研究分担者として参画)

原田 英典 (HARADA HIDENORI)
 京都大学・地球環境学堂・助教
 研究者番号: 40512835
 (H21年度から研究分担者として参画)