

機関番号：34407

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2010

課題番号：20241021

研究課題名（和文） 有機フッ素化合物など強難分解性物質の水・汚泥処理系における挙動と新分解法開発

研究課題名（英文） Development of New Degradation Methods of Strongly Persistent organic Pollutants like Perfluorocompounds in Water and Sludge Treatment System

研究代表者 尾崎 博明 (OZAKI HIROAKI)

大阪産業大学・工学部・教授

研究者番号：40135520

研究成果の概要（和文）：

現在、有機フッ素化合物等の強難分解性物質による環境汚染が世界的に問題になっている。本研究では、PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）や PFOA（ペルフルオロオクタン酸）などの有機フッ素化合物や家庭用殺菌剤等を対象とし、それらの分析手法を確立した上で、主な排出源である下水処理場における挙動を把握した。処理では低圧逆浸透法による分離が有効であることを示すとともに、紫外線照射法、電気分解法や間接熱脱着法等の分解法を開発し、分解挙動を明らかにした。また、バイオアッセイ法により PFOS が細胞障害や遺伝子発現に影響を及ぼすことを示した。

研究成果の概要（英文）：

Detection of perfluorocompounds (PFCs) such as PFOS (perfluorooctane sulfonate) and PFOA (perfluorooctanoic acid) particularly in water environment has raised serious concerns among people due to persistent and toxic characteristics of the compounds. As the first step in this investigation, a LC/MS/MS method for simultaneous quantification of different types of PFCs with appropriate pretreatments for water and solid samples was developed. PFOS and PFOA were almost separated by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane. In addition, PFOA was effectively degraded by UV photolysis with combined wavelengths (i.e. 185 nm + 254 nm). Moreover, both PFOA and PFOS were very effectively degraded with electrolytic methods using platinum electrodes. Several PFCs including PFOS and PFOA in solid phase were effectively eliminated by indirect thermal desorption technique with temperature more than 600 °C. Test results on MN assay with CHO cells and MTT assay with HepG2 cells suggested PFOS toxicity to the cells resulting in lipid metabolism disorder.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	24,000,000	7,200,000	31,200,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	30,800,000	9,240,000	40,040,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境保全技術、難分解性物質、有機フッ素化合物、合成抗菌剤、バイオアッセイ

1. 研究開始当初の背景

新たな環境汚染物質として PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸)、PFOA (ペルフルオロオクタン酸) などの残留性有機フッ素化合物 (PFCs) や家庭用抗菌剤が世界的に問題となっている。一方、これらの物質の下水処理場や水環境中の挙動についてはあまり知られていない。また、強難分解性であるがゆえに従来法ではほとんど処理できないことが明らかになっており、新たな処理方法の開発が急務になっている。

このような状況下において当該研究グループでは、種々の方法を検討した結果、低圧逆浸透法による分離や、紫外線照射法、電気分解法、間接熱脱着法 (固体系) などによる分解が適用可能ではないかとの感触を得ていた。

また、有機フッ素化合物の中でも PFOS は規制がなされたことからより注目を集めるようになり、体重減少や発がん性などの毒性が指摘されている。しかし、PFOS 自体の毒性にも不明な点があり、PFOS 以外の有機フッ素化合物や分解副生成物の毒性についてはほとんど明らかではない。本研究のように対象物質の分解を指向する場合、PFOS の毒性評価はもとより処理による毒性低減の評価が重要であり、バイオアッセイ法の確立が期待される。

2. 研究の目的

本研究では PFOS (ペルフルオロオクタンスルホン酸) や PFOA (ペルフルオロオクタン酸) 等の有機フッ素化合物や家庭用抗菌剤などの強難分解性物質を対象に、人と環境へのリスクの低減を目指した排出削減技術を開発することをめざして研究を行った。具体的な研究目的を以下に列挙する。

(1) 分析の公定法が設定されていない各種

有機フッ素化合物について「前処理 - LC/MS/MS」による精確度の高い同時分析方法を確立する。

(2) 主な排出源である下水処理場において各種有機フッ素化合物の挙動を調査し、処理状況を把握する。

(3) 各種有機フッ素化合物の水中からの分離法として低圧逆浸透法の有効性を明らかにするとともに、難分解性有機物質の分解に有効な分解手法を開発する。

(4) 特に有害性が懸念される PFOS を対象に、バイオアッセイ法によりその細胞障害や遺伝子発現に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 有機フッ素化合物の分析手法の開発

水環境中で広く検出される炭素数 4 から 14 の PFOA 類及び炭素数 4 から 8 と 10 の PFOS 類を対象物質として、前処理用の抽出カートリッジと抽出用溶媒の選定、手順について繰り返し試験し、「前処理 - LC/MS/MS」による高感度、同時分析法について検討した。また、水試料中の懸濁物質や土壌、汚泥等の固体試料からの対象物質抽出方法について検討した。

(2) 下水処理場における有機フッ素化合物等の挙動

4 か所の下水処理場において、流入下水、処理過程水と放流水中の 16 種類の有機フッ素化合物 (PFCs) や家庭用抗菌剤について調査し、処理特性を比較検討した

(3) 強難分解性物質対応の水処理技術

① 低圧逆浸透膜による分離、濃縮

分離膜として、NaCl 除去率が 99.5%、99.0%、90.0%及び 55.0%の 4 種の低圧逆浸透膜を用い、5 種類の PFCs (PFOA、PFOS のほ

か炭素数 4 から 7 の類縁化合物、濃度 1.0mg/L) について回分分離実験 (操作圧力: 0.30MPa) を行い、分離特性について検討した。

② 紫外線利用による分解

ガラス製反応槽に入れた PFOA 溶液 (1.0mg/L) に、波長 254nm と 185nm の真空紫外線を照射する回分実験を行い、分解特性について検討した。また、水道水、河川水、二次処理水に PFOA を 1.0mg/L の濃度になるように添加した試料についても同様に実験を行い、共存物質の影響について調べた。

③ 電気分解法の適用

表面をメッシュ状にした白金電極 (直径 50mm、厚さ 1mm、枠 0.7φ) を電解槽 (3L ガラス容器) に設置し、定電流 (1.0 A) で回分式の電気分解実験を行った。試験溶液には、1L の超純水に PFOS 又は PFOA が 20mg/L になるように添加した。また、実処理を念頭に置き、GA-100 のろ紙でろ過した二次処理水に 5 種類の PFCs (PFBS (C4)、PFHxS (C6)、PFHpS (C7)、PFOS (C8)、PFDS (C10)) をそれぞれ 0.5mg/L になるように添加し、各 PFCs の電気分解挙動について検討した。

(4) 強難分解性物質を含む固体物質系の加熱による処理

本研究では、PFOA および PFOS を含む汚染土壌を対象として、間接熱脱着法による加熱浄化について室内実験により検討を加えた。

PFOA あるいは PFOS で汚染させた黒ボク土 (土壌中の含有量 (濃度) は 25mg/kg) を石英セルに乗せて石英管に封入し、チューブ炉の中で加熱し、土壌への残留分、揮発分を測定することで分解率を算出した。

(5) 有機フッ素化合物の毒性試験

PFOS の毒性を明らかにするために、チャイニーズ・ハムスター卵巣 (CHO) 細胞 (JCRB) を

用いる *in vitro* 小核試験 (染色体の構造異常誘発や数的異常を検出する方法) を行った。また、ヒト肝臓癌由来 HepG2 細胞に対する PFOS の細胞障害性を確認するために MTT アッセイを行った。

4. 研究成果

(1) 有機フッ素化合物の分析手法の開発

水試料の前処理方法の確立をめざして、固相の選択や固相からの対象物質の溶出方法について検討を繰り返した。その結果、弱イオン交換性の固相を用いて抽出を行い、メタノール溶液による第 1 分画と 0.1%アンモニア-メタノール溶液による第 2 分画にて溶出する方法により、中性物質の夾雑物など測定の妨害となる夾雑成分を取り除くことが可能であることがわかった。この前処理方法を用いて LC/MS/MS 測定を行ったところ、試料 500ml における定量限界値は 0.02ng/L ~ 1.83ng/L であった。また、水試料中の懸濁物質や土壌、汚泥等の固体試料については、高速溶媒抽出法によりメタノールで抽出した後、弱陰イオン交換性の固相を用いて再抽出を行う方法を確立した。確立した分析手法を用いて、河川水や下水などの水試料や汚泥などの固体試料について、多種類の有機フッ素化合物の同時分析を行った。

(2) 下水処理場における有機フッ素化合物等の挙動

対象とした処理場の流入下水および放流水中に含まれていた主な PFCs は、カルボン酸類では PFBA (C4)、PFPeA (C5)、PFOA (C8)、PFNA (C9) であり、スルホン酸類では PFBS (C4)、PFOS (C8) であった。全ての処理場の放流水中には、流入下水に含まれる 16 種類の PFCs の 75.1 ~ 82.4% が残留しており、活性汚泥法を主体とした下水処理では PFCs の除去は困難であることを示していた。また、放流水中の

PFCs の 82%は溶存態として存在していた。また、PFCs は最初沈殿汚泥として 11%除去されるが、返送汚泥中には 159.3%が存在し、PFCs は活性汚泥に吸着し処理場内に蓄積しており、返送汚泥に吸着していた PFCs が生物反応槽で脱着することで除去率が低くなっていると考えられた。また、余剰汚泥には 3.9%しか移行せず汚泥の引き抜きによる系外への排出が少ないことがわかった。

なお、家庭用抗菌剤である Triclocarban や Triclosan は生物反応槽内において比較的高濃度で存在していたが、生物反応槽後ではこれらの化合物の濃度は大きく低下しており、微生物による分解は困難であるが、活性汚泥に吸着することにより除去されていると考えられた。

(3) 強難分解性物質対応の水処理技術

① 低圧逆浸透膜による分離・濃縮

PFOA については塩除去率が 90%以上の膜により 100%近い除去率が得られた。PFOS については除去率は若干低下したものの、塩除去率が 99%以上の膜により 90%程度、塩除去率が 90%程度の膜により約 84%の除去率となった。また、PFOA と PFOS の類縁化合物については、塩除去率が 90%程度の膜により 94%以上の除去率が得られた。分離には分子量の大きさが関与し、分子の長さ（炭素数）による影響は見られなかった。一方、塩除去率が 50%程度の膜（分画分子量:250）では PFOA と PFOS の除去率は 40%以下にとどまった。この結果は、有機フッ素化合物の分子量は比較的高いものの、化学構造が直鎖であることに起因すると考えられた。なお、河川水中の PFOA と PFOS の低圧逆浸透膜による除去率は、蒸留水中のそれより若干低下したが大きくは変わらなかった。

② 紫外線利用による分解

波長 254nm と 185nm の真空紫外線とを含む紫外線照射により PFOA（初期濃度 0.05~1.0 mg/L）は 90%以上が分解され、濃度にもよるが PFOA 中の 20~65%のフッ素が脱離することがわかった。分解副生成物としてはギ酸や酢酸のほか unknown（未同定）な物質も見出され、PFOA の C-C 結合の一部が切断されていることが確認できた。紫外線による通常の難分解性有機物の分解では OH ラジカルによる分解が考えられるが、PFOA の場合は酸素やオゾンの存在がむしろ分解を阻害する結果が得られたことから、紫外線のエネルギーが直接的に PFOA の分子間結合に作用して切断することにより分解されると推察された。

河川水や二次処理水中の PFOA の分解挙動について検討したところ、いずれも一定量が分解することを確認したが、TOC 濃度が高い試料水ほど PFOA 分解率が低く、フッ素イオン化率も低かった。これは、紫外線のエネルギーが共存有機物によって消費され、PFOA 分解に利用されるエネルギーが減少したことによると考えられる。

PFOA の分解に OH ラジカルでなく真空紫外線が有効であるとの上記知見は重要である。引き続き PFOS についても同様な検討を行っている。

なお、家庭用抗菌剤の Triclosan は紫外線によりほとんどが分解されたが、Triclocarban は除去率 50%程度にとどまり、過酸化水素水の添加により分解率が高まる結果を得ている。

③ 電気分解法の適用

電気分解実験の結果、溶液中の PFOS と PFOA はそれぞれ 94.5%、96.3%が除去された。また、処理前後の炭素収支から PFOS の 66.8%、PFOA の 75.4%が無機化していることがわか

った。このことから、PFOS と PFOA は電気分解分解によりほぼ除去されるが、分解副生成物として何らかの有機フッ素化合物が残留していると予測された。なお、塩化ナトリウムと硫酸ナトリウムの2種類の電解質を用いて分解実験をおこなった結果、両電解質とも分解が可能であった。塩化ナトリウムの場合については酸化力のある遊離塩素が生成するが、除去率に大きな差が見られないことから遊離塩素の影響は少なく、電極表面の反応により分解していると考えられる。

(4) 強難分解性物質を含む固体物質系の加熱による処理

PFOA や PFOS のみの系で加熱温度を変えたところ、PFOA は 200℃以上で 38%が分解し、400℃以上で分解率は 100%となった。PFOS についてはPFOA と比較すると 200℃での分解率は低いが、同様に分解されており、400℃以上で高い分解率を示した。また、土壤に付着した PFOA は 200℃でも 86.2%の分解率を示した。PFOS については、加熱温度が 200℃の場合 PFOS 単独では全く分解されなかったが、土壤に付着した PFOS は約 20%が分解された。また、400℃では PFOS 単独での分解率が 60%である一方、土壤に付着した PFOS はほぼ分解された。土壤に付着した PFOA や PFOS の分解率が高くなる要因はまだ明らかではないが、土壤に含まれる金属などの触媒様の働きによる可能性がある。なお、分解生成物の挙動については未だ明確ではない

(5) 有機フッ素化合物の毒性試験

本研究ではまず、CHO 細胞を用いた細胞小核試験を行い、同試験法が PFOS ならびに環境水中に見られる汚染物質の遺伝毒性を評価するのに適用可能であることを明らかにした。この試験では PFOS は単独で遺伝毒性

を有するとともに共存する物質の遺伝毒性を増強させる可能性があることが示唆された。また、抗がん剤のマイトマイシン C (MMC) に PFOS および PFOA を混合し *umu* 試験を行った結果、PFOS において強い反応阻害が確認され、PFOS が共存することで反応阻害が促進されることが明らかとなった。PFOS のこの毒性増幅作用についてはさらに検討が必要な重要な知見であると考えている。

また、MTT アッセイにより HepG2 細胞に対する細胞障害性試験を行ったところ、PFOS は 100 μ mol/L 以下では細胞増殖促進に働き、200 μ mol/L 以上では致死的に働くことが示された。さらに、PFOS が脂質代謝、特に PPAR α の活性化に影響を及ぼすことについて遺伝子レベルで評価したが、PFOS 単独暴露で PPAR α 関連遺伝子の発現量に変化が見られたことから PFOS が PPAR α のリガンドとなり、関連遺伝子の発現に関与することが示された。

PFOS をはじめ有機フッ素化合物の毒性評価は未だ十分になされているとは言えない。以上のような検討が、処理による毒性低減の評価にも役立つようさらに検討を行おうとしている。また、有機フッ素化合物のみでなく種々の有害物質の毒性評価法の確立につながることを期待している。

本研究では、強難分解性有機物のうち特に有機フッ素化合物を中心に、分析法や処理技術及び毒性評価法の開発等について極めて新規な研究を行い、その成果の中には、紫外線分解法や電気分解法、間接熱脱着法による有機フッ素化合物分解法の開発、バイオアッセイ法による毒性評価法の確立など、斬新で実処理に有用なものも数多くある。本研究で扱った強難分解性有機物に関する研究は少なく、さらに研究を展開していく予定である。

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] ※全文査読付 (計10件)

(1) R. R. Giri, H. Ozaki, T. Morigaki, S. Taniguchi and R. Takanami : UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution, Water Science and Technology, Vol. 63 , No. 2, 276-282 (2011. 2).

(2) M. Hashimoto, S. Taniguchi, R. Takanami, R. R. Giri and H. Ozaki : Oxidative degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid(2,4-D) in subcritical and supercritical waters, Water Science & Technology, Vol. 62, No. 3, pp. 484-490 (2010. 12)

(3) R. R. Giri, H. Ozaki, S. Ota, R. Takanami, S. Taniguchi : Degradation of common pharmaceuticals and personal care products in mixed solutions by advanced oxidation techniques International Journal of Environmental Science and Technology, Vol. 7 , No. 2, pp. 251-260 (2010. 2)

(4) H. Ozaki, N. Ikejima, Y. Shimizu, K. Fukami, S. Taniguchi, R. R. Giri, S. Matsui : Rejection of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) by Low Pressure Reverse Osmosis Membrane, Water Science & Technology, Vol. 58, No. 1, pp. 73-81 (2008. 9)

(5) R. R. Giri, H. Ozaki, S. Taniguchi, R. Takanami : Photocatalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water with a new TiO₂ fiber, International Journal of Environmental Science and Technology, vol. 5, No. 1, pp. 17-26 (2008. 1)

[学会発表] (計61件)

(1) 谷口省吾, 内山善基, 尾崎博明 : 負イオン化学イオン化法を用いたGC/MS/MSによる水中フルオロテロマーアルコール類の分析, 第45回日本水環境学会年会講演集, p287 (2011. 3/北海道大学)

(2) 谷口省吾, 尾崎博明, 林新太郎, 田中嵩人 : 電気化学的処理法によるPFOAおよびPFOSの分解と構造異性体ごとの除去特性について, 土木学会第65回年次学術講演会講演集, pp. 123-124 (2010. 9/北海道大学)

(3) 岡田達也, 尾崎博明, 林新太郎, ラビンドラ ラジャ ギリ : 紫外線による有機フッ素化合物のPFOAの分解について, 第44回日本水環境学会年会講演集, p321 (2010. 3/

福岡大学)

(4) 谷口省吾, 田中嵩人, 尾崎博明, 林新太郎 : 電気化学的処理法におけるPFOS構造異性体の分解挙動について, 第44回日本水環境学会年会講演集, p419 (2010. 3/福岡大学)

(5) 陳霞明, 尾崎博明, 谷口省吾, 高浪龍平 : 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離, 土木学会第64回年次学術講演会講演集, pp. 89-90 (2009. 9/福岡大学)

(41) 南淳志, 谷口省吾, 尾崎博明 : 間接熱脱着法を用いた土壌中有機フッ素化合物の処理に関する研究, 土木学会第64回年次学術講演会講演集, pp. 383-384 (2009. 9/福岡大学)

(6) M. Ozaki, T. Shirakawa, R. Takanami, S. Taniguchi, R. R. Giri, H. Ozaki : Effect of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) on genotoxicity of micropollutants in micronucleus assay , 6th IWA/GRA Specialized Conference (MICROPOL & ECOHAZARD 2009) (2009. 7/ Hyatt Regency Hotel San Francisco International Airport, California, USA)

(7) 谷口省吾, 広瀬知直, 尾崎博明, 藤田剛史, 野村知之 : 寝屋川水系におけるPPCPsおよび有機フッ素化合物の挙動, 第43回日本水環境学会年会講演集, p203 (2009. 3/山口大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

尾崎 博明 (OZAKI HIROAKI)
大阪産業大学・工学部・教授
研究者番号 : 40135520

(2) 研究分担者

菅原 正孝 (SUGAHARA MASATAKA)
大阪産業大学・人間環境学部・客員教授
研究者番号 : 60026119

白川 卓 (SIRAKAWA TAKU)
神戸大学・医学部・准教授
研究者番号 : 60026119

山田 修 (YAMADA OSAMU)
大阪産業大学・工学部・教授
研究者番号 : 10140203

濱崎 竜英 (HAMASAKI TATSUhide)
大阪産業大学・人間環境学部・准教授
研究者番号 : 50340617

谷口 省吾 (TANIGUCHI SHOUGO)
大阪産業大学・新産業研究開発センター・研究員
研究者番号 : 40425054

高浪 龍平 (TAKANAMI RYOUHEI)
大阪産業大学・新産業研究開発センター・研究員
研究者番号 : 00440933