

## 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 25 年 6 月 4 日現在

機関番号：14301  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22360214  
 研究課題名（和文） アジアメガシティにおける生活関連化学物質の環境動態解析と効率的対策の検討  
 研究課題名（英文） Environmental fate analysis of perfluorinated compounds in Asian megacities and development of effective removal methods  
 研究代表者  
 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

研究成果の概要（和文）：有機フッ素化合物類を対象に、アジアメガシティの水環境、大気、土壌、地下水中の挙動を検討した。対象はベトナム国ダナン市、バンコク市、那覇市、大阪市とした。吸着処理試験を行った結果、PFOA に対して粒状活性炭の約 3 倍の吸着能を持つイオン交換ポリマーを見出し、実廃水を対象とした連続試験においても効率的であることを示した。さらに紫外線による効率的な分解条件を見出した。水生植物ヨシと底泥調査の結果、PFCAs の土壌への蓄積と植物への移行を明らかにした。

研究成果の概要（英文）： Distribution of Perfluorinated compounds were investigated in water environment, air environment, soil, groundwater in Asian megacities (Da Nang city in VietNam, Bangkok city in Thailand, Naha city in Okinawa island, and Osaka city). As a result of batch experiments of adsorption, an effective ion exchange polymer which had about 3 times absorption ability of a granular active carbon for PFOA was found. This was effective in a continuous experiments for real industrial waste water. In addition to it, an effective decomposition condition by ultraviolet radiation was shown. As a result of investigations of aquatic plant *Phragmites communis* and sedimentation, accumulation of PFCAs in soil and absorption by aquatic plants were shown.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	6,900,000	2,070,000	8,970,000
2011 年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012 年度	2,900,000	870,000	3,770,000
年度			
年度			
総計	13,900,000	4,170,000	18,070,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土壌・水環境

キーワード：有機フッ素化合物類、生活関連化学物質、PFOS、PFOA、アジアメガシティ

## 1. 研究開始当初の背景

人工的に作り出された有機化合物が地球上のさまざまな人々を含め生物から高濃度で検出され問題となっている。アジアの新興

国（中国、タイ、マレーシア、インド）などでは急速に工業が発達し多くの化学物質が利用されている反面、環境面での対策が遅れており、深刻な水質汚濁の問題が報告されて

いる。水の利用率も急速に増えており、人口増加も伴って水不足が生じ始めており、将来の水資源の確保へのニーズは高い。そこで下水処理水などの再利用が検討されている。テフロン製の製造に使われ、製品にも含まれる化学物質ペルフルオロオクタン酸（以下 PFOA）が、テフロン樹脂の加熱で外部に出る恐れがあると推測されている。アメリカ環境保護局は、PFOA は「人間にとっておそらく発ガン性物質である」との毒性に関するリスク評価案をまとめた。また、ペルフルオロオクタンスルホン酸（以下 PFOS）は難分解性、生物濃縮性、哺乳類への毒性があり、ラットに対する肝細胞腺腫と甲状腺細胞の濾胞性膿瘍（Hazard assessment, 2003）および血清蛋白質への結合と内分泌かく乱作用（Jones P.D., *Env. Tox. and Chem.*, 2003）が報告された。除去技術の研究では、製造業者である Dupont が粒状活性炭を用いた除去技術の開発を行った（Pabon Martial, *Dioxin* 2006）が、対象が高濃度に限られていること、また共存物質の影響等の物理化学的メカニズムの解明に対するアプローチが不十分であるため、さまざまな特徴を持つ産業廃水への適用には至っていない。国内では、光触媒を用いた PFOA の分解・無害化法（H. Hori *et al.*, *Env.Sci. & Tec.* 2004）が示されたが、懸濁物質等の様々な形態を含む大量の産業排水へ適用するには、操作法が複雑でありコスト面からも汎用性に欠けると考えられる。本研究では PFCs に代表される新規化学物質汚染の現況を明らかにし、既存の処理工程で未処理の化合物を明らかにする。①特に汚染の潜在的拡大が懸念されるアジアメガシティにおいて現場型の対策を提案する点、②紫外線や活性炭を用いた汎用性のある処理方法を提案する点、③長鎖、短鎖の PFCs を含む複数の新規化学物質を測定する点が新しい。PFCs の製造メーカーは近年、PFOA の炭素鎖を 8 から 6 に変更した PFHxA を代用し始めている。また、日本では特に PFNA（炭素鎖 9）が高濃度で検出されており炭素鎖長の異なるペルフルオロカルボン酸（以下 PFCA）による環境汚染が懸念される。代表研究者は科研費萌芽研究（H20-21）により、有機フッ素化合物類の排出源推定のためには、炭素数の異なる同様の化合物類を同時に分析することで、排出源の推定が可能であることを示した。つまり、有機フッ素化合物排出源により、排出する PFCs の構成に特徴があり、業態別に異なることがわかった。同時に、これらの物質が産業排水処理工程、下水処理場で処理が困難であり、河川を経て浄水場での処理も困難なことから、水道水を通した人への暴露が明らかになった。このような経緯を鑑み、淀川水系のような下水処理水の二次利用が盛んな地域でのより高度な処理

の必要性を着想した。また、アジアメガシティでは急激な人口増加に対して将来的に深刻な水不足が懸念されており、下水処理水などの有効利用が必要となる。その場合、現状施設で処理が困難な新規化学物質に対してより高度な処理が必要となると着想した。

## 2. 研究の目的

本研究では、生活関連の化学物質（有機フッ素系界面活性剤（以下 PFCs）およびその類縁化合物、新規化学物質 UV25 等）、農薬、多環芳香族系炭化水素（以下 PAHs）を対象に、アジアメガシティの水環境、大気、土壌、地下水での挙動を明らかにし効率的対策を提言することを目的とする。特に下水処理水の挙動に着目し、水不足が懸念されるメガシティにおける将来の有効利用の可能性について質、量、安全性、経済性の面から考察する。そして、使用中の製品や廃棄処理時の環境放出も含めて、製造、製品、発生源、最終分解成分、曝露経路などの調査およびリスク評価を行い、必要な措置を明確にする。最後に、化学工場、製紙工場、自動車工場、産業廃棄物集積場、下水処理場等の種々の発生源における効率的な処理装置を提案することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、生活関連の化学物質（PFCs およびその類縁化合物、新規化学物質 UV25 等）、農薬、PAHs を対象に、(1) 溶出試験による日常生活用品からの溶出機構の解明、(2) 局所的発生源での効率的回収および処理対策の検討、(3) 大気降下物中の現存量の把握、(4) 雨天時流出機構の解明と効率的対策の検討、(5) 下水処理場での処理効率調査と新規処理方法の提案、(6) 浄水場での処理効率調査と新規処理方法の提案、(7) 高濃度排出源での生物濃縮状況調査を行うことで、アジアメガシティにおける生活関連化学物質の環境動態解析と効率的対策の検討を進めた。これらの調査・実験結果を集約し、都市水循環系における挙動モデルを作成し、効率的対策を実施する最適場所・規模・内容を検討した。

## 4. 研究成果

生活関連の化学物質を対象に、アジアメガシティの水環境、大気、土壌、地下水での挙動を明らかにし効率的対策を提言するため、以下の研究を実施し成果を得た。対象都市は、ベトナム国ダナン市、タイ王国バンコク市、沖縄県那覇市、大阪府大阪市とした。(1) 日常生活用品からの溶出試験では、各種の溶出試験を行い、PTFE ガスケットからの PFOA 溶出を確認した。(2) 局所的発生源での効率的回収および処理対策の検討では、産業廃水処理場放流水への効率的回収方法と

して、イオン交換ポリマーによる吸着処理と紫外線照射による分解試験を行った。その結果、粒状活性炭の約3倍の吸着能を持つイオン交換ポリマーを見出した。分解試験では添加剤を加えることで約10分でPFOAを100%分解する操作条件が明らかとなった。さらに、ペルフルオロカルボン酸の分解過程をMSスペクトルにより明らかにした。また、PFOSについても80%を超える分解条件を示した。(3) 大気拡散した前駆物質の測定法の確立では、エアサンプラーにより回収したフッ素テロマーアルコールをGC-MSにて分析するための前処理手順を確立し、1 µg/Lの4種のFTOHを定量することが可能となった。また、従来大気中での検出されていたFTOHを産業廃水処理水からも高濃度で検出した。(4) 雨天時流出機構の解明と効率的対策の検討では、降水によって地表面が洗い流され、PFCsが河川へ負荷されている可能性が示された。炭素鎖が長いPFCsほど懸濁態に分配する傾向が見られ、雨天時にSSに吸着した炭素鎖の長いPFCsが河川に負荷される可能性が示唆された。さらにペルフルオロアルキルスルホン酸類とペルフルオロアルキルカルボン酸類では懸濁態への分配特性が異なることが示された。(5) アジアメガシティにおける下水処理場での処理効率調査では、バンコク、ダナン、大連、滋賀、沖縄にて調査を実施し、水質と処理特性について比較検討した。バンコクでは産業廃水処理工程で数百 ng/LのPFOS、PFOAが検出され、家庭排水処理工程からは数十 ng/LのPFCsが検出された。ダナン市では、湖沼からPFOS、PFOAが数百 ng/L、産業廃水、家庭排水から数十 ng/L 検出された。また、廃棄物処分場の浸出水からも数百 ng/LのPFBS、PFOAを検出した。大連では、下水処理場の流入水から数十 ng/LのPFBS、PFHxA、PFOS、PFOAを検出した。滋賀県の下水処理場では、数百 ng/LのPFOAと百 ng/L弱のPFHxAを検出した。一方でPFOSはほとんど検出されなかった。沖縄では、PFOSが数十 ng/L、PFOAが十 ng/L程度検出された。PFHxAは低濃度であった。このように都市によって高濃度に検出されるPFCsが異なる結果となった。これは、もともとPFASsを主に使用していた地域とPFCAsを主に使用していた地域の違いと、また近年の規制によるPFOAからPFHxAの使用へと移り変わりなどの進捗状況が都市によって異なることを示したと考えられる。(6) アジアメガシティにおける浄水場での処理効率調査では、ダナン、沖縄にて調査を実施した。ダナン市では水道水、地下水から数 ng/LのPFOS、PFOAを検出した。沖縄では水道水、地下水から数十 ng/LのPFOSを検出した。また、水源として利用されている一部の河川からは数百 ng/LのPFOSが検出された。そこで、沖縄のPFCs

汚染実態と浄水処理を想定した膜処理に関する研究を進めた結果、次の知見が得られた。沖縄の水環境では嘉手納周辺で局地的にPFCs汚染が深刻であり、水源として用いている浄水場では現状の高度浄水処理でもPFCsはほとんど除去されず、浄水中から平均でPFOSが31 ng/Lで検出された。模擬水を用いた種々のRO・NF膜処理試験の結果、公称NaCl阻止率が50%と低いスルホン系負荷電NF膜で、荷電反発による高PFOS阻止率(>90%)が得られた。また、膜面洗浄によるPFOS阻止率への影響も確認されず、実処理への適用可能性が示唆された。沖縄の実浄水処理水試験においても、NTR7450はすべての処理水に対し、概ね95%のPFCs阻止率を獲得し、実浄水処理に対する適用可能性が支持された。また、本膜処理を汚染が顕著な比謝川河川水のみにも適用した場合、浄水中のPFOSを10 ng/Lまで低減できることが示唆された。今後は、モジュールを用いた長期的なNTR7450による実浄水処理水試験を重ね、PFCs除去性能の確実性、透過フラックスやファウリングの発生頻度、前処理方法の検討など、実質的な造水能力の検討を行う必要がある。(7) 高濃度排出源での生物濃縮状況の把握では、PFCAs汚染が顕著な大阪府内の河川にて水生植物ヨシと底泥を採取し土壌への蓄積と、植物への移行を明らかにした。(1)-(7)により挙動に関する情報が集積されたことに意義がある。特に、PFCsは下水処理場等で従来の化学物質とは異なる挙動をすることが指摘されていたが、前駆物質であるFTOHが水環境中からも検出されたことは、今後の挙動解明に大きく寄与すると示唆される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計19件)

①鈴木裕識, 田中周平, 藤井滋穂, Chinagarn Kunacheva, 林益啓, 齋藤憲光, 下水処理場生物処理工程におけるペルフルオロオクタン酸の活性汚泥への吸着挙動および生成ポテンシャルの検討, 環境工学研究論文集, 査読有, DOI: なし, 68巻(2012), III333-III340

② Pattarawan CHULARUEANGAKSORN, Shuhei TANAKA, Chinagarn KUNACHEVA, Shigeo FUJII, Hidenori HARADA and Suwanna Kitpati BOONTANON, Contamination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Seven Municipal Waste Water Treatment Plants in Bangkok, Thailand, 環境工学研究論文集, 査読有, DOI: なし, 68巻(2012), III341-III349

③河野佑太, 田中周平, 藤井滋穂, 埜村朋之, 連続流れ式紫外線反応装置を用いたペルフ

ルオロ化合物類の完全分解条件の検討, 環境技術学会研究発表会予稿集, 査読無, 12 巻 (2012), 116-117

④ Binaya Raj Shivakoti, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Nguyen Pham Hong Lien, Munehiro Nozoe, Chinagarn Kunacheva, Risa Okamoto, STMLD Seneviratne and Hiroaki Tanaka, Perfluorinated Compounds (PFCs) in Yodo River System, Japan, Water Science & Technology, 査読有, DOI: 10.2166/wst, 63 巻 1 号(2011), 115-123

⑤ Chinagarn Kunacheva, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Suwanna Kitpati Boontanon, Chanatip Musirat, Thana Wongwattana, Binaya Raj Shivakoti, Mass Flows of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Central Wastewater Treatment Plants of Industrial Zones in Thailand, Chemosphere, 査読有, DOI:10.1016/j.chemosphere.2011.02.059, 83 巻 6 号(2011), 737-744

⑥ Chinagarn Kunacheva, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Suwanna Kitpati Boontanon, Chanatip Musirat and Thana Wongwattana, Determination of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Solid and Liquid Phase River Water Samples in Chao Phraya River, Thailand, Water Science & Technology, 査読有, DOI: 10.2166/wst.2011.686, 64 巻 3 号 (2011), 684-692

⑦ 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, 環境工学研究論文集, 査読有, DOI: なし, 67 巻 7 号 (2011), III257-III265

⑧ Binaya Raj Shivakoti, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Chinagarn Kunacheva, Suwanna Kitpati Boontanon, Chanatip Musirat, S.T.M.L.D. Seneviratne and Hiroaki Tanaka, Occurrences and Behavior of Perfluorinated Compounds (PFCs) in Several Wastewater Treatment Plants (WWTPs) in Japan and Thailand, J. Environ. Monit., 査読有, DOI: 10.1039/b927287a, 12 巻 6 号(2010), 1255-1264

⑨ S.T.M.L.D.Senevirathna, S.Tanaka, S.Fujii, C.Kunacheva, H.Harada, B.R. Shivakoti and R.Okamoto, A Comparative Study of Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) onto Granular Activated Carbon, Ion-Exchange Polymers and Non-Ion-Exchange Polymers, Chemosphere PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS AND DIOXINS, 査読有, DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.053, 80 巻 6 号

(2010), 647-651

⑩ S.T.M.L.D.Senevirathna, S.Tanaka, S.Fujii, C.Kunacheva, H.Harada, B.H.A.K.T.Ariyadasa and B.R.Shivakoti, Adsorption of Perfluorooctane Sulfonate (n-PFOS) onto Non Ion-Exchange Polymers and Granular Activated Carbon: Batch and Column Test, Desalination, 査読有, DOI:10.1016/j.desal.2010.05.005, 260 巻 1-3 号(2010), 29-33

⑪ Chinagarn Kunacheva, Shigeo Fujii, Shuhe Tanaka, Suwanna Kitpati Boontanon, Somrutai Poothong, Thana Wongwattana and Binaya Raj Shivakoti, Perfluorinated Compounds Contamination in Tap Water and bottled Water in Bangkok, Thailand, Journal of Water Supply :Research and Tecnology - AQUA, 査読有, DOI:10.2166/aqua.2010.063, 59 巻 5 号 (2010), 345-354

⑫ B.R.Shivakoti, S.Fujii, M.Nozone, S.Tanaka and C.Kunacheva, Perfluorinated Chemicals (PFCs) in Water Purification Plants (WPPs) with Advanced Treatment Processes, Water Science & Technology: Water Supply, 査読有, DOI:10.2166/ws.2010.707, 10 巻 1 号(2010), 87-95

⑬ STMLD. Senevirathna, Shuhe TANAKA, Shigeo FUJII, Chinagarn KUNACHEVA, Hidenori HARADA and Tharaka ARIYADASA, Applicability of Cationic Organic Coagulants to Remove Perfluorinated Compounds, 環境工学研究論文集, 査読有, DOI: なし, 47 巻(2010), 167-173

⑭ 田中周平, ペルフルオロ化合物類による水環境汚染の実態, 水環境学会誌, 査読無, 33 巻 5 号(2010), 156-159

[学会発表] (計 40 件)

① P. Chularueangakorn, S. Tanaka, S. Fujii, C. Kunacheva, D.Q.Hung, and Y.Suzuki, Adsorption of Perfluorooctane Sulphonate and Perfluorooctanoic Acid onto Anion-exchange Resins by Batch Experiment, 8<sup>th</sup> IWA World Water Congress & Exhibition, 2012.9.16-21, 韓国・釜山

② Chinagarn Kunacheva, Shuhe Tanaka, Shigeo Fujii, Yuji Suzuki, Chularueangakorn Pattarawan, Optimization of Solid Phase Extraction For Perfluorinated Compounds Analysis in Water Sample, 第 19 回国際質量分析会議, 2012. 9.15-21, 京都市国際交流会館

③C. Kunacheva, S.Tanaka, S.Fujii, J.Shimizu, S. Takahashi and B.R.Shivakoti, Distribution of Perfluorinated Compounds in Sea Water and Sediment in East China Sea, Dioxin 2012, 2012.8.26-31, Cairns, Queensland, Australia

④P. Chularueangksorn, S.Tanaka, S.Fijii, C. Kunacheva, B.H.A.K.T.Ariyadasa, S.T.M.L.D. Senevirathne, Study on Removal of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Exchange Resins and Regeneration of PFA300 Resin, 21<sup>th</sup> KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, 2012.7.13, The National University of Singapore, Singapore

⑤Chinagarn KUNACHEVA, Shuhei TANAKA, Shigeo FUJII, Junko SHIMIZU, Binaya Raj SHIVAKOTI, B.H.A.K.T. ARIYADASA and Shin TAKAHASHI, Occurrences and Transport of Perfluorinated Compounds in East China Sea, 21<sup>th</sup> KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, 2012.7.13, The National University of Singapore, Singapore

⑥ Shuhei Tanaka, Shigeo Fujii, Yuki Suto, Chinagarn Kunacheva, Dinh Quang Hung, Hidenori Harada, Tomoyuki Nomura, , Effects of UV Irradiation on Decomposition of Perfluorinated Compounds in Aqueous Solution, IWA World Water Congress and Exhibition 2011, 2011.10.2-6, 東京国際フォーラム

⑦C. KUNACHEVA, S. TANAKA, S. FUJII, M. NOZOE, Y. SUZUKI, and B.R. SHIVAKOTI, Occurrences of Solid and Liquid Phase Perfluorinated Compounds (PFCs) in a Municipal Wastewater Treatment Plant in JAPAN, The 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology, 2011.9.8-11, Rhodes, Greece

⑧Yuji Suzuki, Shuhei Tanaka, Shigeo Fujii and Chinagarn Kunacheva, Occurrence of Perfluorinated Compounds (PFCs) with Different Carbon Chain Length in a Wastewater Treatment Plant in Japan, 20<sup>th</sup> KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, 2011.6.27-30, Nantou, Taiwan

⑨ Shuhei Tanaka, Shigeo Fujii, B.H.A.K.T. Ariyadasa, Lalantha Senevirathne, Chularueangksorn Pattarawan, Chinagarn Kunacheva, and Koji Kimura, Study on Removal Efficiencies of Perfluorinated Compounds (PFCs) by Non-Ion Exchange Polymers and Ion Exchange Polymers Adsorption, 20<sup>th</sup> KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental

Engineering, 2011.6.27-30, Nantou, Taiwan

⑩ STMLD.Senevirathna, S.Fujii, S.Tanaka, Gamunu Herath, L.Attanayake, Occurrence of Perfluorinated compounds in Sri Lankan Waters, 14th IWA Conference on Diffuse Pollution and Eutrophication, 2010.9.12-17, Beaupré, Québec, Canada

⑪ STMLD.Seneviratne, S.Fujii, S.Tanaka, H. Harada, Removal of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Polymer Sorbents, IWA World Water Congress and Exhibition 2010, 2010.9.19-24, Montreal, CANADA

⑫STMLD.SENEVIRATHNA, Shuhei TANAKA, Shigeo FUJII, Chinagan KUNACHEVA, Hedenori HARADA, Tharaka ARIYADASA and Hung DINH, Treatment of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) by Combined Coagulation and Adsorption Processes, 19<sup>th</sup> KAIST-KU-NTU-NUS Symposium on Environmental Engineering, 2010.6.27-30, 京都大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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