

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23310057

研究課題名(和文) 緊要な対策を要する強難分解性有機フッ素化合物の分解・無害化新技術の開発

研究課題名(英文) The Novel Cutting-edge Technologies to Eliminate Refractory Perfluorinated Compounds in Water Environment

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、PFOS(Perfluorooctane sulfonate)などの極めて難分解な各種有機フッ素化合物(PFCs)を対象として、下水処理場内における動態や新処理技術開発について詳細に検討した。処理技術開発では、各種の低圧逆浸透膜によるPFCsの分離効率と分離機構を明かにした。また、分解に伴う中間生成物を把握しながら、最も難分解なPFOSが電気分解法で分解しうること、真空紫外線を用いる反応装置を新たに開発し、PFOA(Perfluorooctanoic acid)などのPFCs分解に極めて有効であること、固相中PFOSが間接熱脱着法で分解できることなどを示した。

研究成果の概要(英文)：This study aimed to develop novel technologies for degrading perfluorinated compounds (PFCs) in wastewater and sludge. Advanced analytical techniques were developed for quantitation of the compounds and their degradation products. Low pressure reverse osmosis membrane filtration was very effective to retain the compounds. Perfluorooctane sulfonate (PFOS), the most refractory compound among the PFCs, was degraded very effectively in wastewater and sludge by electrolysis and indirect thermal desorption method (over 400 °C) respectively. Various kinds of intermediates in water phase were observed during electrolytic degradation of PFOS while low molecular weight PFCs at very low concentrations were detected in gas phase. Photolytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution was greatly enhanced (almost one hundred percent PFOA removal and 70% defluorination ratio) in a novel photo-reactor that utilizes vacuum VUV (185 nm) emitted by low-pressure lamps.

研究分野：微量汚染物質制御

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 有機フッ素化合物 PFOS PFOA 低圧逆浸透法 電気分解法 紫外線分解法 間接熱脱着法

1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物(PFCs)は極めて強い難分解性と環境や人体への蓄積性、発がん性の可能性などにより、新たな残留性有機化合物として最近、世界的に注目されている。有機フッ素化合物のうちPFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)とその塩及びPFOSF(ペルフルオロオクタンスルホン酸フルオリド)が、2009年5月にPOPs条約の規制物質に追加され、2010年4月からわが国でも化審法第1種特定化学物質に指定された。問題となるPFCsにはPFOSのほかにPFOAがあり、さらにPFOSやPFOAの類縁化合物(PFTeDAのようなC14化合物からPFBSのようなC4化合物まで多種)を加えると検討が必要な物質は多岐にわたる。

当該研究グループでは従来、PFOSやPFOAのような主なPFCsの河川中や下水処理場内挙動を明らかにしてきた。またこれらの物質の分解法として電気分解法や紫外線法が一定程度有効であることを明らかにしてきた。しかしながら、PFOSをはじめとする各種有機フッ素化合物を十分に分解、処理できる技術は確立されておらず、効率的な分解法の開発が急務となっている。各種有機フッ素化合物の分解挙動については未知な部分が多く、PFOSのようなC8化合物からC7以下の各種PFCsへの分解過程やこれらの中間生成物の挙動などについても未解明な点が多い。

2. 研究の目的

本研究では、極めて難分解なPFOSやPFOAのみならず、それらの代替物質や分解中間生成物として見出される各種のPFCsに焦点を当て、・分解効率、分解過程、分解中間生成物の追跡に必要な微量分析方法、前処理方法の開発、・下水処理場等における水中や固相中におけるそれらの物質の挙動、・膜法によるそれらの物質の分離・濃縮法と分離機構、・ほとんど見出されていないPFOS等の分解技術の開発、・PFOSやPFOAの分解過程と中間生成物の挙動、・PFCs分解への間接熱脱着法の適用、等について検討し、PFCsの新分解・無害化技術の開発に関する総合的な研究を行った。

3. 研究の方法

各種有機フッ素化合物の水環境中や下水処理場内の挙動を明らかにするとともに、これら有機フッ素化合物を濃縮・分離、分解する新処理技術を開発する研究を行った。具体的な研究の方法は以下のとおりである。

(1) 各種有機フッ素化合物とそれらの分解生成物の分析手法の開発

下水やその処理水、分解実験における水試料中のPFCsの分析については、従来からの検討で得た結果より、固相抽出(Oasis HLBカートリッジ、30%メタノール及びアセトニトリル/メタノール(4:1))により得た抽出液をLC/MS/MSにより同定、定量する方法によった。

汚泥などの固相中のPFCsは高速溶媒抽出法(ASE)により抽出後、上記と同様に分析した。また、PFOS生成への前駆物質の1つと考えられるフッ素テロマーアルコール(FTOHs)については、ジクロロメタン抽出-GC/MS/MSにより分析した

本研究ではさらに分解にともなう中間生成物を把握することを試み、液中の各種PFCsをLC/MS/MSにより、またガス化したPFCsをGC/MS/MSにより分析した。しかしながら、とくに低分子化したPFCsをこれらの分析法により把握することは容易ではなく、液中のPFCsの分子量を正確に把握するためにUPLC/TOF/MSを、また、ガス化したPFCsについてはPIXE/PIGE法による検討を行った。また、燃焼イオンクロマトグラフィーを用いて分解過程における短鎖有機フッ素化合物を含むフッ素化合物の収支を追跡した。

(2) 水環境中における各種有機フッ素化合物の存在状況調査

処理量約19万m³/日の下水処理場の流入水、最初沈殿池流出水、活性汚泥処理水、返送汚泥水、引抜き汚泥、放流水等を採水し、これら各種処理過程水及び汚泥中の16種類の有機フッ素化合物を分析し、処理系内における物質収支をとった。

(3) PFOSをはじめとする各種PFCsの濃縮・分解技術の開発と分解生成物の消長

低圧逆浸透法による各種PFCsの分離・濃縮特性と分離機構

水中に比較的溶解しやすい炭素数8のPFOSとPFOA及び炭素鎖の長さが異なる4種類のPFOS及びPFOA類縁化合物を対象とし、塩(NaCl)除去性能が50.0%から99.5%まで異なる5種類の低圧逆浸透膜を用いてステンレス製回分実験装置によるPFCsの分離実験(pH無調整及び調整、0.3MPa)を行った。

電気分解法によるPFOSの分解と分解生成物

蒸留水に電解質としてNaHCO₃を加えた供試液や下水二次処理水にPFOSやPFOAをはじめとする各種有機フッ素化合物を添加(各1mg/L)した溶液を対象として、回分式で電気分解実験(白金電極、1.0A)を行い、対象物質の分解特性や中間生成物について調べた。また、¹²C-PFOS及びM8PFOS(¹³C-PFOS)を添加した系で電気分解を行い、揮発物質をマイナス100℃で活性炭を用いて捕集し、PFOSの低分子量の分解生成物についてLC/MS/MSやGC/MS/MS、UPLC/TOF/MS、PIXEPIGE法を用いて検討した。

PFCsの短波長紫外線による効率的な分解法の開発

非常に難分解なPFOAが紫外線によって一定程度分解することが従来の研究から明らかになっているが、本研究では、従来の紫外線(UVC、波長254nm)と真空紫外線(VUV、波長185nm)

とを併用する新しい反応槽（波長254nm + 185nmと表記）を開発し、PFOA溶液（50～1000 μg/L）の分解実験を行った。

PFCsとその前駆物質の熱的手法による土壌からの分離・分解

土壌中のPFOS、PFOA、PFNA(C9)および4種のFTOHを対象に間接熱脱着法による加熱処理を試み、分解挙動について検討した。この際、熱脱着により揮発した成分を活性炭で捕集し、燃焼イオンクロマトグラフ法を用いる総フッ素分析法により、系内におけるフッ素の移行と収支を追跡した。

(4) 有機フッ素化合物の毒性試験

本研究グループでは従来、PFOSの毒性について、CHO細胞を用いる細胞小核試験やMTTアッセイによるHepG2に対する細胞障害性試験を行い、高濃度での結果ではあるがその影響を明らかにしてきた。また、PFOSは他の毒性物質が共存する場合、その毒性を増幅する作用があることを見出してきた。しかしながら、短鎖のPFCsの毒性に関する知見がないため、さらに炭素数4のPFBSについて毒性試験を行った。

4. 研究成果

(1) 各種有機フッ素化合物とそれらの分解生成物の分析手法の開発

水中の各種 PFCs の LC/MS/MS を用いる定性・定量分析法とその前処理法、汚泥や土壌などの固相からの PFCs の抽出と LC/MS/MS を用いる分析法については従来から成果を積み重ねているが、各種 PFCs の混合系からの同時分析法を精確度高く分析する手法を確立しえた。また、「研究の方法」の項で記述したように、分解生成物である低分子量の有機フッ素化合物を UPLC/TOF/MS や PIXE/PIGE 法により分析する方法を示しえたことは新たな成果と言える。さらに、分解前後のフッ素の収支をとる方法として、燃焼イオンクロマトグラフィー法による手法を開発できたことも大きな成果である。これらの成果は、分解技術の開発に関する「研究成果」の項に具現化して示す。

(2) 水環境における各種有機フッ素化合物の存在状況調査

有機フッ素化合物16種類について下水処理場内の物質収支をとったところ、PFOAとPFOSの多くは懸濁態物質に移行したが、処理場へ流入したそれらは見かけ上ほぼ同濃度で処理場から放流されていた。具体的には例えば、全有機フッ素として5.28g/日（内、溶解性が4.62g/日）が下水処理場に流入し、これを100%とすると、放流水には75.2%（溶解性については95.7%）が流出し、活性汚泥処理水（曝気槽出口）には約250%が含まれていた。また、放流先である寝屋川の上流から下流まで上記PFCsの水中挙動を調査したところ、下

流ではPFOAやPFOSなどのC8の代替物質の可能性があるPFHpA（C7）やPFHeA(C6)などの炭素鎖の短い化合物の濃度が高くなる傾向がみられた。

(3) PFOSをはじめとする各種PFCsの分離・分解技術の開発と分解生成物の消長

低圧逆浸透法による各種PFCsの分離・濃縮特性と分離機構

PFOSなどの分子量が264から500までの6種類のPFCsをNaCl除去率が50.0%から99.5%の5種類の低圧逆浸透膜を用いて膜分離実験を行った結果、pH依存性があるものの膜が荷電性を有する条件ではいずれも約90%以上の除去率が得られた。一方、塩除去率の低い膜では、膜が荷電を有しない低pH領域で除去率が低下し、分子量が200以上の溶質でも直鎖構造を有する分子は膜孔から通過しやすいことが明らかになった。実験結果を総合的にみて、本研究で用いた分画分子量が150～200程度の低圧逆浸透膜は、分子量が264（ペルフルオロペンタン酸（PFPeA））以上のPFCsの除去に有効であると言えた。一般的に、PFCsの除去では分子量によるふるい作用と膜と溶質との電気化学的斥力が主要な分離機構と考えられるが、PFCsは親水基と疎水基を有し、PFCsの膜への疎水性吸着も分離機構の一つであることを指摘した。また、人工下水の添加によるPFCsの分離実験では共存物質の影響があまり認められなかったことから、下水などの実処理においても本研究での実験結果を適用できると考えられた。

電気分解法によるPFOSの分解と分解生成物

蒸留水に電解質として NaHCO₃ を加えた供試液中や下水二次処理水中での電気分解により、PFOS や PFOA はいずれもほぼ 100% が除去された。下水二次処理水中では PFOS とは炭素数が異なる類縁物質である PFHxS(C6)、PFHpS (C7)、PFDS (C10) が 90% 以上除去され、PFBS(C4)が中間生成物として残留することが明らかになった。PFOS 分解後の溶液の飛行時間質量分析計（UPLC/TOF/MS）により精密質量分析を行ったところ、スルホ基近傍の C-C 結合が切れ、C₇F₁₅OH と低分子有機フッ素化合物の CF₂O₃H にまず分解される可能性があることが示されるとともに、低分子有機フッ素化合物が気相中に移送されることが示唆された。しかしながら、揮発成分については捕捉しがたく、LC-MS/MS、GC-MS/MS、UPLC - TOF/MS などでも分子量 100 以下の物質の存在が認められたものの同定できなかった。また、イオンクロマトグラフによりフッ化物イオンも検出できなかった。さらに、¹²C-PFOS 及び M8PFOS(¹³C-PFOS)を添加した系で電気分解を行い、各種 MS 法により同定を試みたところ、これらの物質はフッ素イオン形態ではなく m/z70 以下の物質であるとの知見が得られた。より詳細な検討を行うために、揮発物質をマイナス 100 下で活性炭を用いて捕集

し、PFOS の低分子量の分解生成物について PIXE/PIGE 法により同定を試みているが、測定できた総フッ素量は少なくその消長について現時点では十分に明らかにできなかった。検討を継続している。

PFCsの真空紫外線による効率的分解法の開発

真空紫外線をよく透過させる新しく開発した反応槽を用い、真空紫外線を併用（波長 254nm + 185nm）して照射する実験では、PFOA（1000 µg/L）が約 4 時間でほぼ 100% 分解できた。一方、波長 254nm の紫外線だけを照射した場合は 33.3% の分解にとどまった。分解は一次反応速度式に従い、前者の反応速度は後者の 4 倍以上に達した。脱フッ素化率は真空紫外線併用では 70% 以上となったが、254nm 波長だけでは 0.7% にすぎなかった。反応中間生成物にはフッ化物イオンやギ酸、酢酸のほか未同定の物質があったが、真空紫外線併用では、このような中間生成物が速やかに分解されていくものと考えられる。

また、254nm の紫外線のみを照射する PFOA 分解実験では初期 pH の影響は小さいが、PFOA 濃度が低いほど、また DO 濃度が低いほど PFOS 分解率及びフッ素イオン化率が高くなり、分解は紫外線が PFOA の分子結合に直接に作用することにより生じると考えられた。一方、真空紫外線（185nm）を含むより強力な低波長紫外線（VUV）を酸化雰囲気中で照射した場合、PFOA は中間生成物を経て最も効率的に無機化した。KI 共存時のような電子放出源がある場合、PFOA の中間生成物の存在が明確でなく、PFOA の分解性も低く、還元条件での分解は不利であることがわかった。真空紫外線による PFOA 分解は新処理法開発にとって大きな成果と言えるが、その分解機構についてはさらに検討の余地がある。

PFCsとその前駆物質の熱的手法による土壌からの分離・分解

土壌中のPFOS、PFOA、PFNA(C9)および4種のFTOHを対象に間接熱脱着法による加熱処理を試みたところ、沸点が低い物質ほど土壌からの除去が進み、いずれも400 で土壌からほぼ消失することを明らかにした。また、総フッ素分析によりPFOSの系内におけるフッ素の移行について検討したところ、400 の加熱においては、土壌等の残留部からフッ素化合物は検出されず、やはりPFOSが土壌から除去されていることが確認された。気相中にもPFOS は無く、有機または無機の有機フッ素化合物及びフッ化物イオンとして気相中へ移行したことが確認された。したがって、今回対象とした有機フッ素化合物は400 の加熱により土壌からの除去と無機化に向けた分解がなされることがわかった。

有機フッ素化合物の処理方法の提案 本研究において水中及び固相中の PFCs の

濃縮、分解・無害化手法として各種の手法について検討した結果、PFCs の濃縮法としては低圧逆浸透法が有効であり、「低圧逆浸透法 - 真空紫外線分解法、電気分解法」を提案できた。また、固相中 PFCs については加熱分解法として間接熱脱着法による処理が適用可能である。

(4) 有機フッ素化合物の毒性試験

PFOS 及びその中間生成物である PFBS の生体への影響を、細胞生存率、ROS 生成量、ミトコンドリア膜電位ならびに PPAR 活性化能を指標に培養細胞（COS-1 細胞と HepG2 細胞）を用いて評価した。PFOS の曝露では、両細胞とも 200 µmol/L 以上で細胞生存率の低下が見られるなど有意な影響が見られた。一方、PFBS 曝露では有意な変化は認められなかった。今後は他の短鎖の PFCs についてもさらに検討の必要がある。

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 7 件)

Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Xiao Guo, Ryohei Takanami, Shogo Taniguchi, Efficacies of UVC and VUV photolysis for mineralization of pharmaceutical compounds in mixed aqueous solution, Desalination and Water Treatment, 査読有, 印刷中 2014

DOI: 10.1080/19443994.2014.923204

AYUMI HASHIGUCHI, MINORU YONEDA, YOKO FUJIKAWA, HIROAKI OZAKI, SHOGO TANIGUCHI, RABINDRA RAJ GIRI 他 2 名, FLUORINE MASS BALANCE IN ELECTROLYTIC DEGRADATION OF PERFLUOROCTANE SULFONATE IN AQUEOUS SOLUTION, International Journal of PIXE, 査読有, 受理 2014

X. CHEN, H. Ozaki, R.R. Giri, S. Taniguchi, R. Takanami, Low-pressure reverse osmosis membrane separation of non-fluorinated and perfluorinated organic compounds in water, Desalination and Water Treatment, 査読有, 印刷中 2013

DOI: 10.1080/19443994.2013.815588

R.R. Giri, H. Ozaki, X. Guo, R. Takanami & S. Taniguchi, Oxidative-reductive photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water, International Journal of Environmental Science and Technology, International Journal of Environmental Science and Technology 査読有, Vol. 11, 5, 2013, pp. 1277-1284

DOI: 10.1007/s 13762-013-0312-2
Xiaming Chen, Hiroaki Ozaki, Rabindra Raj Giri, Shogo Taniguchi, Ryohei

Takanami : Distribution and Diffusion Behaviors of Perfluorinated Compounds with Low Pressure Reverse Osmosis Membranes, *Journal of Water and Environment Technology*, 査読有, Vol.10, 4, 2012, pp.449-461
http://www.researchgate.net/publication/234060492_Distribution_and_diffusion_behaviors_of_perfluorinated_compounds_with_low-pressure_reverse_osmosis_membranes
R.R.Giri, H.Ozaki, S.Taniguchi, R.Takanami 他 2 名, Water matrix effect on UV photodegradation of perfluorooctanoic acid, *Water Science & Technology*, 査読有, Vol.64, 10, 2011, 1980-1986
DOI:10.2166/wst.2011.825
Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Tatsuya Okada, Shogo Taniguchi, Ryohei Takanami, Factors influencing UV photo-decomposition of perfluorooctanoic acid in water, *Chemical Engineering Journal*, 査読有, 180, 2012, pp.197-203
DOI:10.1016/j.cej.2011.11.049

〔学会発表〕(計 9 件)

婁宇、陳霞明、尾崎博明、林新太郎、膜等電点付近での低圧逆浸透膜による疎水性溶質の分離、第 48 回日本水環境学会、2014.3.18、東北大学
Shogo Taniguchi, Ayumi Hashiguchi, Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Application of combined UPLC-TOF-MS and combustion ion chromatography for electrolytic degradation mechanism of PFOS in water, 19th International Mass Spectrometry Conference, 2012.9.20, Kyoto International Conference Center
郭ギョウ、尾崎博明、谷口省吾、Rabindra Raj Giri、エネルギーの異なる紫外線ランプを用いた水中 PFOA の分解について、土木学会第 67 回年次学術講演会、2012.9.10、佐賀大学
Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Ryohei Takanami, Shogo Taniguchi, Xiao Guo, Motoaki Hasegawa, Oxidative-reductive photodecomposition of perfluorooctanoic acid in water, The 8th IWA World Water Congress and Exhibition, 2012.9, 韓国(釜山)
Xiaming CHEN, Hiroaki OZAKI, Shogo TANIGUCHI, Rabindra Raj GIRI, Ryohei TAKANAMI, Diffusion permeability of organic fluorine compounds in low-pressure reverse osmosis membrane, *Water and Environment Technology Conference*, 2012.6.29, The University of Tokyo
衣川菜美、白川卓、高浪龍平、尾崎博明、

有機フッ素化合物とその分解産物の細胞への影響について、第 46 回日本水環境学会、2012.3.14、東洋大学
橋口垂由未、谷口省吾、尾崎博明、林新太郎、電気分解法における通電条件の変化によるペルフルオロスルホン酸類分解生成物の影響について、第 46 回日本水環境学会、2012.3.14、東洋大学
Shogo Taniguchi, Ryohei Takanami, Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Shintaro Hayashi, Fates of Perfluorinated Compounds and Pharmaceutical and Personal Care Products in a Conventional Wastewater Treatment Plant: A Mass Balance Approach, The 4rd IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2011.10.4, Tokyo International Forum
Rabindra Raj Giri, Hiroaki Ozaki, Tatsuya Okada, Syu Takikita, Shogo Taniguchi, Ryohei Takanami, Water Matrix Effect on UV Photodegradation of Perfluorooctanoic Acid, The 4rd IWA-ASPIRE Conference & Exhibition, 2011.10.4, Tokyo International Forum

〔図書〕(計 2 件)

尾崎博明、谷口省吾、高浪龍平、株式会社エヌ・ティー・エス、排水・汚水処理技術修正 Vol.2(PPCPs・有機フッ素化合物) 2013、9

尾崎博明、高浪龍平 他、株式会社シーエムシー出版、水浄化技術の最新動向、2011、178-185

〔その他〕

ホームページ等

http://www.osaka-sandai.ac.jp/cgi-bin/cms/rdproject.cgi?rdproject_cd=o7UEeKPF0b

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

藤川 陽子 (FUJIKAWA, Yoko)
京都大学・原子炉実験所・准教授
研究者番号：90178145

白川 卓 (SHIRAKAWA, Taku)
神戸大学・大学院保健学研究科・准教授
研究者番号：30171044

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

Rabindra Giri
大阪産業大学・新産業研究開発センター・
客員講師
研究者番号：70568493

谷口 省吾 (TANIGUCHI, Syogo)
大阪産業大学・工学部・契約助手
研究者番号：40425054

高浪 龍平 (TAKANAMI, Ryohei)
大阪産業大学・工学部・契約助手
研究者番号：00440933