

2014 年 1 月 24 日

大阪産業大学大学院

工学研究科委員会構成員 各位

主審査委員：大阪産業大学大学院工学研究科環境開発工学専攻
専攻担当 尾崎 博明



副審査委員：大阪産業大学大学院工学研究科環境開発工学専攻
専攻担当 玉野 富雄



副審査委員：大阪産業大学大学院工学研究科生産システム工学専攻
専攻担当 草場 光博



副審査委員：大阪産業大学名誉教授

菅原 正孝



博士学位論文審査および最終試験結果報告書

標記の件について、下記の者の審査結果等を別紙の通り報告いたします。
ついては、ご査収のほど宜しくお願いいたします。

記

申請者 学籍番号： 09DT01
工学研究科 環境開発工学専攻 博士後期課程
(フリガナ) チン カメイ
氏 名： 陳 霞明

論文題目： 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

学 歴： 2007 年 4 月 大阪産業大学大学院工学研究科都市創造工学専攻
修士課程入学
2009 年 3 月 同上 修了
2009 年 4 月 大阪産業大学大学院工学研究科環境開発工学専攻博士後期課程進学
2014 年 3 月 同上 修了見込

以上

[注] (1) 日付は西暦により表記すること。

(2) 題目を外国語で表記する場合には、日本語訳を () 付して記入すること。

(A4)

論 文 内 容 の 要 旨

申請者 (フリガナ) 氏 名 : チン 陳 カメイ 霞 明

論文題目: 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

本論文は、残留性有機微量汚染物質として世界的に注目を集めている有機フッ素化合物(PFCs)を対象として、上・下水、排水に適用可能な高効率処理法である低圧逆浸透膜による分離・濃縮について検討を行ったものである。PFCsの膜分離における影響因子と分離特性を予測するために有用な膜及び溶質の化学的指標とを明らかにし、また従来ほとんど検討されていないPFCsの膜分離機構について考究した。さらに、PFCsの実処理に適用するための基礎的知見を得るために、分離に及ぼす共存物質の影響についても検討した。

本論文の構成は7章からなっている。

第1章では論文全体の序論として、有機フッ素化合物(PFCs)に関する一般的な化学的特性、環境・生体影響及び規制動向、処理技術の現況のほか、低圧逆浸透法を中心とする膜分離法の概要と溶質分離に関する従来の研究、さらにPFCsを対象として低圧逆浸透膜処理を行う研究の背景・位置づけと既往の研究の動向についてまとめ、本研究の意義と目的を明確にしている。

第2章では、本研究で用いるPFCsの化学的性質について記述した上で、有機フッ素化合物測定に未だ公定法が設定されていないことに鑑み、炭素数8のパーフルオロオクタン酸(PFOA)やパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)をはじめ、パーフルオロヘキサ酸(PFHpA、炭素数6)などの炭素数が異なる類縁化合物のLC/MS/MSを用いる分析方法について検討した。具体的には、PFCsは通常分析で用いる器具(例えばプラスチック製品)からの溶出や器具への吸着が顕著であるため、PFCs分析に適切な器具を選定した上で、LC/MS/MSを用いる定量分析法について、内部標準物質として¹³Cラベル化体を用いるなど分析手順及び質量分析条件に関する検討を行い、PFCsを高回収し、安定した測定が可能な一斉同時定量分析方法を確立した。

第3章では、水中に比較的溶けやすい炭素数8のPFOSとPFOA及び炭素鎖の長さが異なる4種類の類縁化合物を対象とし、塩(NaCl)除去性能が異なる4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。その結果、6種類のPFCsの除去率はいずれも95%以上となった。また除去率のpH依存性について検討を行った結果、分画分子量が150程度の膜によるPFCsの除去率はpH3~9のいずれのpH条件でも高く、pH依存性は認められなかった。一方、より塩除去性能が低い2種の膜(分画分子量150~200と分画分子量600~800)では、pH3の条件下では膜の分画分子量以下あるいはそれに近い溶質(例えば、パーフルオロブタンスルホン酸(PFBS))の除去率が他のpH条件下での除去率より10~20%低下していた。pH3は膜の等電点に近

く、膜と溶質との電気的反発力が弱いため一部の溶質が膜孔を通り抜けて除去率が低下し、またその他の pH 条件では膜と溶質間の電気化学的作用が支配的となり高い除去率が得られたものと考えられる。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。塩除去性能が 50%程度の膜についても pH5 の条件では 95%以上の除去率が得られたことから、荷電性の膜を用いると PFCs を有効に除去ができることを明らかにした。

第 4 章では、有機フッ素化合物(PFCs)が直鎖構造を有することから、除去率に及ぼす分子形状の影響について調べた結果を示した。PFCs のモデル分子としてその分子形状に相似とした直鎖構造のポリエチレングリコール(PEGs, 6 種)と球状に近い糖類化合物(グルコースやスクロースなど 7 種)をマーカー分子として、2 種類の低圧逆浸透膜による分離実験を行い、膜分離における分子形状の影響について検討した。その結果、塩除去性能が 90%程度の低圧逆浸透膜では 2 種類のマーカー分子の分画性能に顕著な差が見られなかった。一方、塩除去性能が 50%程度の膜では、球状に近い糖類化合物の分画性能は膜の分画分子量(600~800 程度)に近い値であったが、直鎖構造である PEGs の除去率はいずれも 30%以下となっていた。このことから、分子量が 200 以上の溶質でも PEGs のように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。

また、膜の電気的反発力の弱い膜等電点の付近の pH 下で、直鎖構造である PFCs の分離における分子サイズの影響について、溶質の分子量(MW)及び分子モデリング法により求めた分子長さ(ML)と分子体積(MV)を用いて検討した結果、これら 3 つの分子サイズ指標はいずれも値が大きくなると PFCs の除去率も高くなる傾向があった。同様に直鎖構造の PEGs の実験結果と比較すると、PFCs の除去率の方が高くなっていたことから、本実験の pH 条件では、解離基を有する PFCs と膜との溶質のわずかな電気的反発力あるいは溶質の膜への収着が原因で生じる膜孔の不完全閉塞により、見かけ上の膜分画性能が高くなる可能性があることを指摘した。

第 5 章では、PFCs が親水基と疎水基を併せ持つ特異な構造を有することから、このような基の存在の膜分離への影響を明らかにするために、PFOA と PFOS のほか炭素数の異なる 4 種類の PFCs を対象とし、NaCl 除去率が 90%と 50%の比較的ルーズな 2 種類の低圧逆浸透膜による分離実験を行い、分離に及ぼす膜と溶質との疎水性相互作用の影響について調べ、論じた。膜面収着実験の結果からは、pH3 の条件で 2 種類の膜ともにパーフルオロカルボン酸類(PFOAs)及びパーフルオロスルホン酸類(PFOSs)の分子量が低い(すなわち疎水性が低い)物質ほど膜への収着量が減少した。また、この膜の等電点付近にある pH3 では、実験前後の試料水濃度変化より求めた膜/水分配係数(Log K_{mw})と除去率との間には良い相関が示され、 K_{mw} が小さいほど除去率が低下することがわかった。すなわち Log K_{mw} の小さい PFCs は膜へはあまり収着せずに膜を透過しやすいことが明らかになった。PFOS と PFOA は Log K_{mw} が他の溶質よりも大きくなり除去率も高くなったが、炭素鎖が短い他の PFCs よりも分子量が大きい上に、親水基と疎水基をとにもつことから解離基である親水基が電気的反発力を受けながら疎水基が膜に向かって収着する可能性を示唆した。一方、pH7 の条件でも膜への収着量が減少したが、この場合は、解離した溶質と膜との間の電気的反発力が PFCs の膜への接近を妨げ、膜により排除されたと考えられた。以上の結果に基づき本章では、低圧逆浸透法における疎水性を加味した溶質の膜分離機構を新たに提案した。

以上の章で、PFCs の低圧逆浸透膜による分離特性とその分離機構についての知見が得られたことを踏まえ、第 6 章では実排水への適用を指向し、超純水系と人工下水をバッググラウンドとした系において塩除去性能が異なる 3 種類の低圧逆浸透膜による 6 種類の PFCs の分離実験を行い、その除去性能及び共存物質の影響について検討を行った。その結果、超純水系における各 PFCs の除去率はいずれも 94% 以上であり、溶液の初期 pH 条件がやや高い人工下水をバッググラウンドとした系では除去率がさらに数%程度高くなっていた。比較のためによりルーズな低圧逆浸透膜 (NaCl 除去率 50%) による 6 種類の医薬品類(Pharmaceutical and Personal Care Products: PPCPs)について同様の実験を行ったところ、解離性 PPCPs は電気化学的作用が働くことにより除去率が高くなったが、非解離状態にある PPCPs は、いずれの系においても除去率が 55%以下となった。非解離状態にある PPCPs の超純水系と人工下水をバッググラウンドとした系の実験結果と比較して、本実験の pH 条件下で常に解離している PFCs の分離では、膜への疎水性吸着よりも膜と溶質と間の電気化学的作用が支配的となり、人工下水の添加による共存物質の影響があまり認められなかったと考えられ、下水などの実処理においては有利な結果となった。

最後に、第 7 章では、以上の研究成果を結論としてまとめている。

2014 年 1 月 24 日

審査委員会

主審査委員 尾崎博明



[注] (1) 日付は西暦により表記すること。

(2) 題目を外国語で表記する場合には、日本語訳を () 付して記入すること。

(A4)

論文審査結果の要旨および最終試験の結果

申請者 (フリガナ) 氏名：チン 陳 カメイ 霞 明

論文題目 低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

本論文は、残留性有機微量汚染物質として世界的に注目を集めている有機フッ素化合物(PFCs)を対象として、高効率処理法である低圧逆浸透膜による分離・濃縮における影響因子と分離特性を予測するために有用な膜及び溶質の化学的指標を明らかにし、また従来ほとんど検討されていない PFCs の膜分離機構について考究したものである。さらに、PFCs の実処理に適用するための基礎的知見を得るために、分離に及ぼす共存物質の影響についても検討している。得られた成果は以下のとおりである。

1. 対象とする炭素数 8 のパーフルオロオクタン酸(PFOA) やパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS) 及びそれらの類縁化合物の測定に公定法が無いことから、これらの対象物質を高回収し、安定した測定が可能な LC/MS/MS を用いる一斉同時定量分析方法を確立した。
2. 塩除去性能が異なる低圧逆浸透膜を用いて各種 PFCs の分離実験を行った結果、分画分子量が 150~200 程度の低圧逆浸透膜は、分子量が 264 (PFPeA : Perfluoropentanoic acid) 以上の PFCs を効率的に分離できることを明らかにした。また、分画分子量がより大きな膜を用いた場合は膜の等電点付近で PFCs の除去率が低下することを見出した。
3. 溶質の分子量(MW)及び分子モデリング法により求めた分子長さ(ML)と分子体積(MV)の 3 つの指標が大きくなると PFCs の除去率も高くなる傾向があることを示し、塩除去性能が 50%程度の膜では、PFCs のように直鎖構造を有する分子は膜孔から通過しやすいことを明らかにした。
4. PFCs は親水基と疎水基を併せ持つ特異な構造を有しており、疎水性の膜への膜/水分配係数(LogK_{mw})が大きくなるほど除去率が高くなることを見出し、溶質の膜への収着特性及び膜分離効率予測に関し、溶質の疎水性が分子ふるい作用や膜-溶質間の電気化学的相互作用とともに膜分離の支配因子であることを明らかにした。この結果に基づき、疎水性を加味した溶質の膜分離機構を新たに提案した。
5. 共存物質の膜分離特性に及ぼす影響について検討し、人工下水程度の有機物質の存在下では PFCs の除去率の低下は見られず、分離特性の面からは下水などの実処理への適用も可能であることを示した。

(審査委員会の所見)

本論文は、新たな水質汚染物質である有機フッ素化合物の低圧逆浸透法による分離・濃縮について詳細に実験的な検討を行い、分離挙動とその影響因子、分離機構をはじめ共存物質の影響などを明らかにしたものである。同法の上水、下水、排水処理への応用に資するための基礎的知見として、工学的に極めて有用な知見を与えており、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、学位論文公聴会を 2014 年 1 月 7 日に実施し、同公聴会において最終試験を質疑応答により行い合格と認めた。以上、論文審査および最終試験の結果より本申請は学位授与に十分に値するものと判定した。

2014 年 1 月 24 日

審査委員会

主審査委員 尾崎博明

