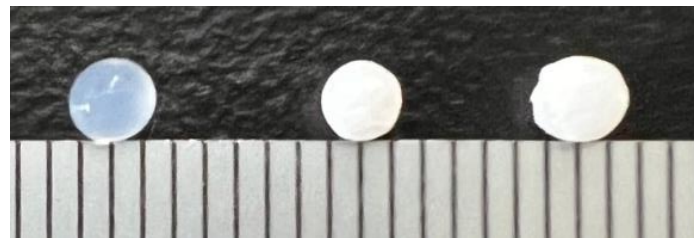


微生物カプセルによるPFAS (有機フッ素化合物)高効率分解技術



金沢大学 理工研究域 地球社会基盤学系

本多 了

パーフルオロアルキル化合物 (PFAS: perfluoroalkyl substance)

炭素鎖が完全にフッ素化された有機フッ素化合物

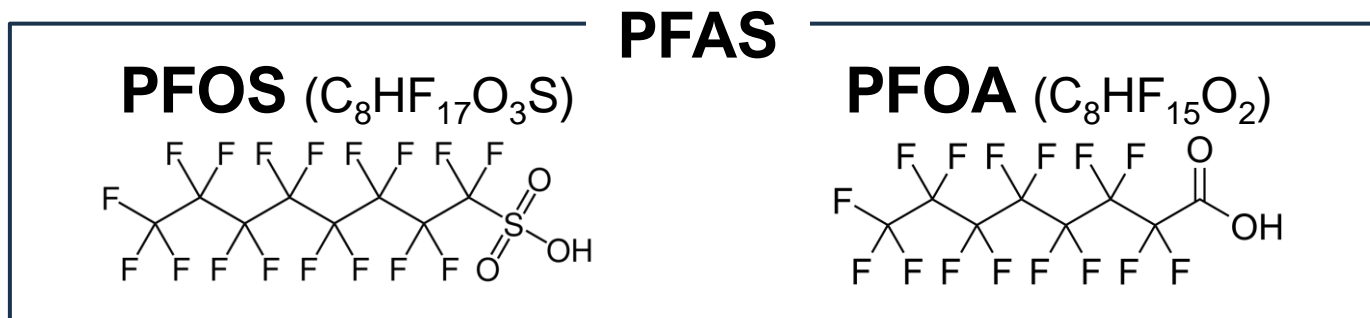
用途：食品包装材，泡消火薬剤，焦付防止剤 等

毒性：入胎児の発育障害，がん，免疫障害

難分解性：生体内半減期 – PFOS 8.7年，PFOA 4.3年

環境中でほとんど分解されないため

「永遠の化学物質 (Forever chemical)」とも呼ばれる



2009年以降，米国・日本等で製造禁止 (PFOS, PFOA)

飲用水基準値 (PFOS, PFOA) :

50 ng/L (日本・暫定目標値), 70 ng/L (米国), 100 ng/L (EU)



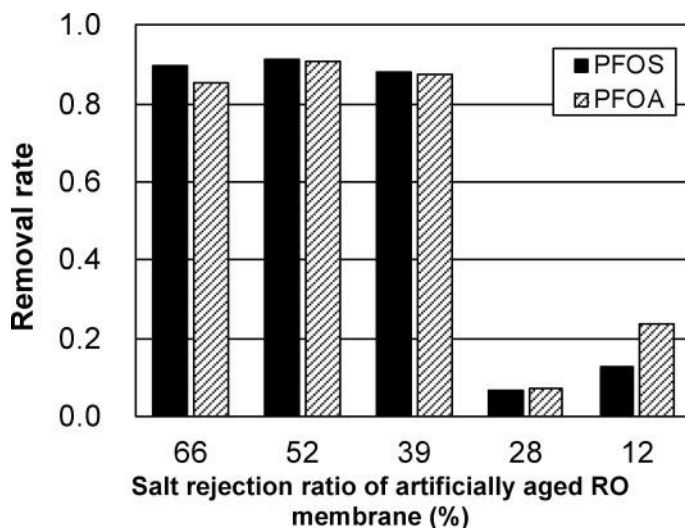
水道水・河川水・野生生物体内での汚染が現在でも報告
(国内では，沖縄米軍基地由来の地下水汚染等が報告)

飲用水源からの除去

- ・ 吸着
- ・ 膜ろ過 など



分離後の無毒化が課題



RO膜の劣化によるPFAS除去率の変化

(Hara-Yamamura et al. 2022. *Chem. Eng. J.* 446, 137398)

物理化学的分解

- ・ 光触媒, 電気化学分解, 光化学分解など

高エネルギー消費・高コスト

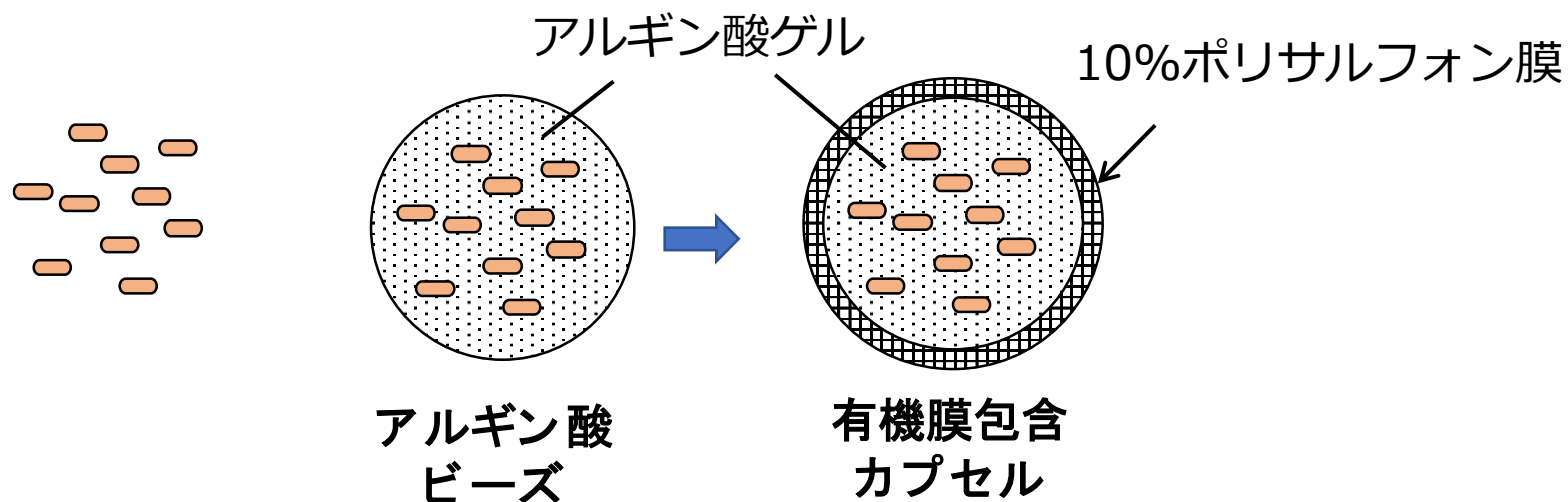
| 物質 | 光触媒 | 濃度 (μmol/L) | 分解率 (%) |
|------|--|-------------|---------|
| PFOA | H ₂ O ₂ /UV UV-可視光照射 | 29.6 | 26.5 |
| | | 29.6 | 13.3 |
| PFOS | UV 照射 | 40 | 27.2 |
| PFOA | S ₂ O ₈ ²⁻ | 29.6 | 100 |
| PFCA | Fe ³⁺ /Fe ²⁺ O ₂ UV 照射 | 67.3 | 64.5 |
| | | 50-67.3 | 98.6 |
| PFOA | TiO ₂ /UV Pb-TiO ₂ /UV | 50 | 18.6 |
| | | | 99.9 |

生物分解

- ・ 単離・集積したPFAS分解微生物 (細菌・真菌)

分解が遅い

| 微生物 | 物質 | 濃度 (mg/L) | 時間 (days) | 分解率 (%) |
|-----------------------------|------|-----------|-----------|---------|
| Pseudomonas aeruginosa | PFOS | 1.4-1.6 | 2 | 67 |
| Pseudomonas plecoglossicida | PFOS | 1000.0 | 90 | 75 |
| 混合培養系 (好気) | PFOS | 5.0 | ~30 | 0 |
| | PFOA | 5.0 | | 100 |
| Pseudomonas parafulva | PFOA | 500.0 | 4 | 48 |
| Acidimicrobium sp. | PFOS | 100.0 | 100 | 23-50 |
| | PFOA | | | |



微生物カプセル

有用微生物をゲルや有機膜カプセルに封入

- 他の細菌との競合から保護
- 外部環境による細胞ストレスから保護

+ 難分解性物質の分解が促進される例あり

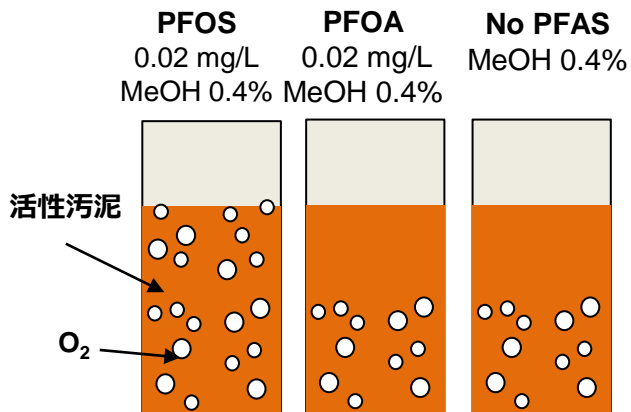
- フェノール, 農薬類 (クロルピリホス, クマホス) など

PFAS分解微生物に応用することで
高効率なPFASの生物分解プロセスの実現

1. 活性汚泥からの PFOS除去細菌の集積

1. 活性汚泥からのPFOS除去細菌の集積と選抜

1) 半回分式培養による馴致



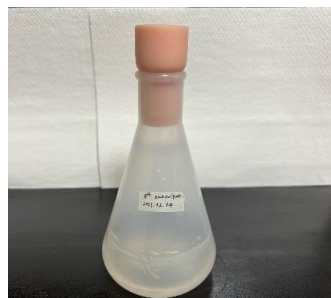
バッチ除去試験



| PFOS | PFOA |
|-----------|-----------|
| 0.02 mg/L | 0.02 mg/L |
| MeOH 0.4% | MeOH 0.4% |

2) 継代培養による集積 (4世代)

PFOS 2 mg/L + PFOA 2 mg/L
MeOH 0.4%



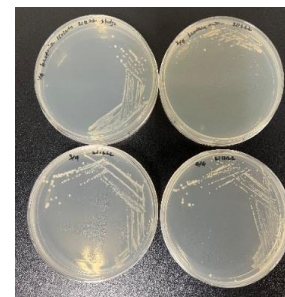
バッチ除去試験



PFOS 2 mg/L + PFOA 2 mg/L
MeOH 0.4%

3) 寒天培地上での釣菌

PFOS 2 mg/L
MeOH 0.4%



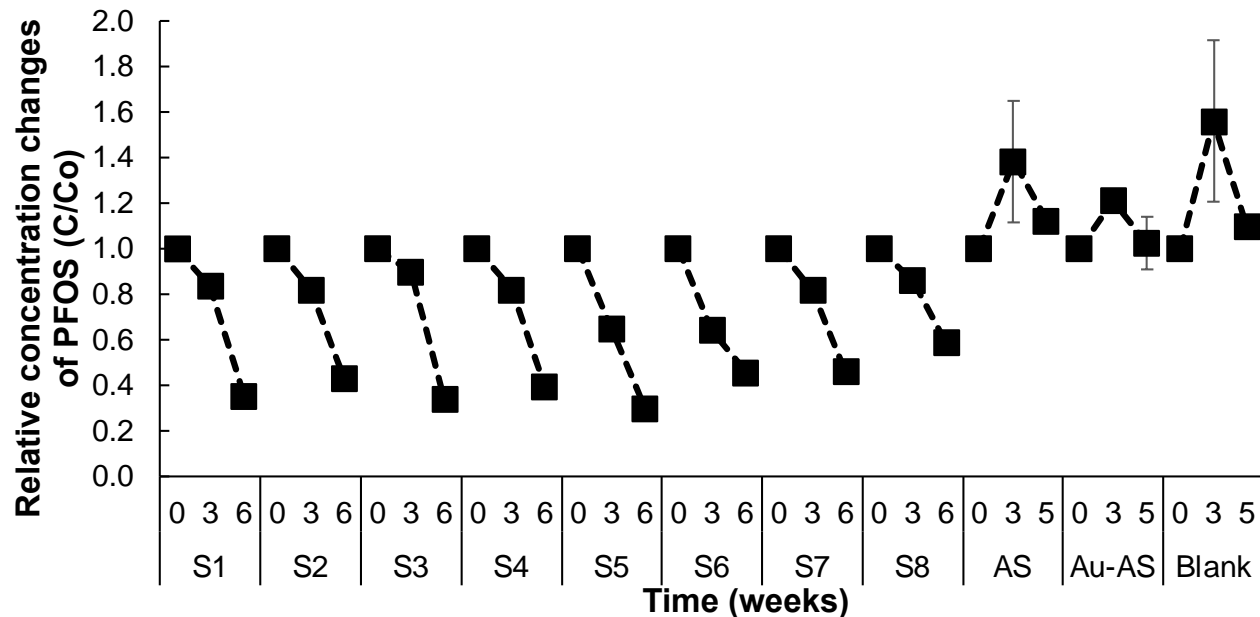
バッチ除去試験



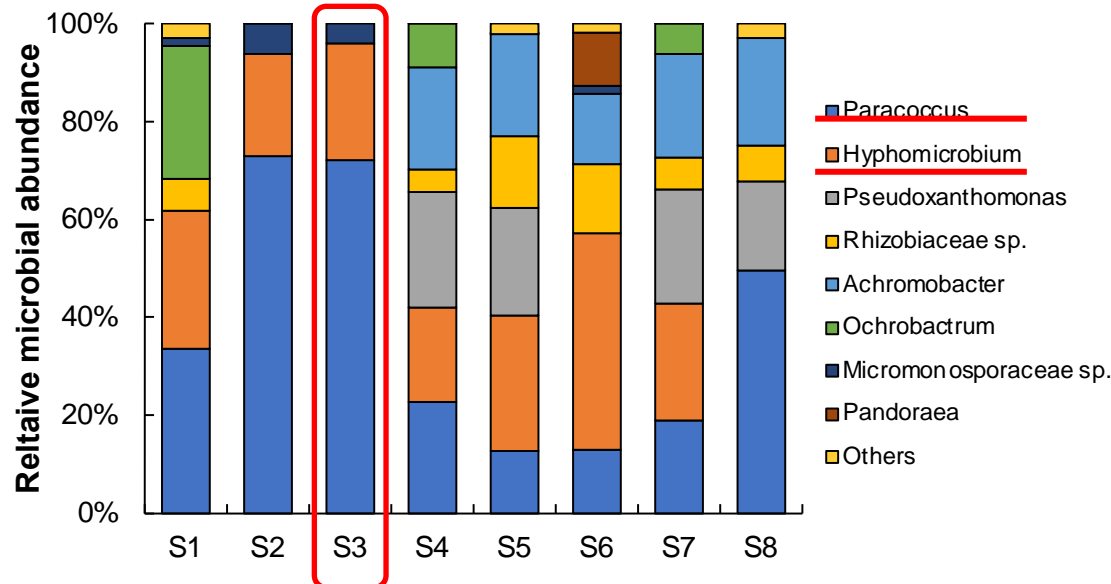
PFOS 2 mg/L
MeOH 0.4%

微生物カプセルに用いるPFAS除去細菌を選抜

1. 活性汚泥からのPFOS除去細菌の集積と選抜



- **6週間で最大70%の除去**
- 馴致→継代培養により、活性汚泥からPFOS分解細菌の集積が可能



- 完全な単離はできなかった。
- ***Paracoccus*, *Hyphomicrobium*属が多く見られた**

PFOS除去率が高く、構成細菌種が少ない
S3を微生物カプセル用に選抜

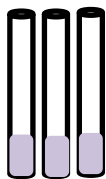
Sorn et al. (2023) *Chemosphere* 329, 138585.

2. 微生物カプセルによる PFOS除去性能の評価

※特願2022-169286

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：微生物カプセルへの封入

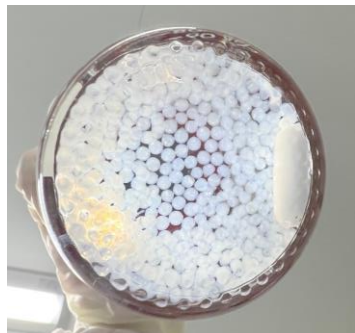
PFOS分解細菌
集積体 (S3)
培養液



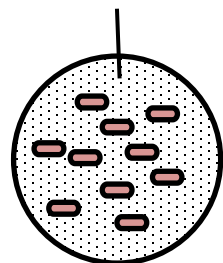
3% (w/v) CaCl₂

2% (w/v) alginate
+ 0.2% (w/v) 培養液

アルギン酸ゲルビーズ



アルギン酸ゲル

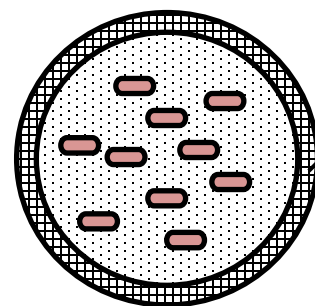
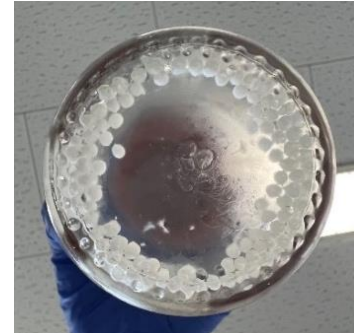


①アルギン酸
ゲルビーズ

5%-PSf 膜カプセル

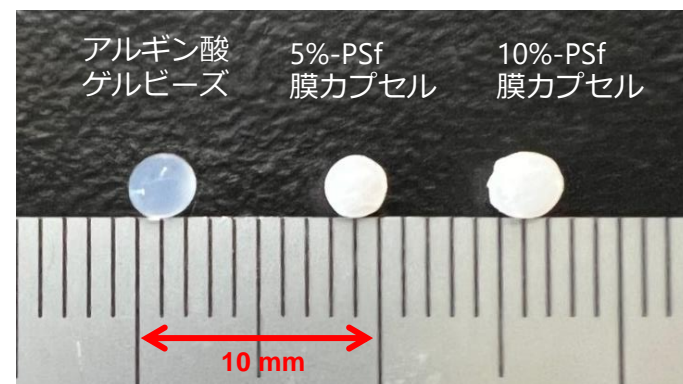


10%-PSf 膜カプセル



有機膜
カプセル

- ②5%ポリサルフォン膜 (5%-PSf)
- ③10%ポリサルフォン膜 (10%-PSf)



アルギン酸
ゲルビーズ

5%-PSf
膜カプセル

10%-PSf
膜カプセル

10 mm

PSf = ポリサルフォン

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：PFOS除去・吸着実験

試験A:【植種あり】微生物カプセルによるバッチ除去実験 (n=3)

| | 植種 | PFOS |
|------------------|-----|--------|
| 微生物懸濁液 | Yes | 2 mg/L |
| アルギン酸ゲルビーズ | Yes | 2 mg/L |
| 5%-PSf 微生物カプセル | Yes | 2 mg/L |
| 10%-PSf 微生物カプセル | Yes | 2 mg/L |
| Blank (PFOS培地のみ) | Yes | 2 mg/L |

試験B:【植種なし】カプセル素材による吸着実験 (n=2)

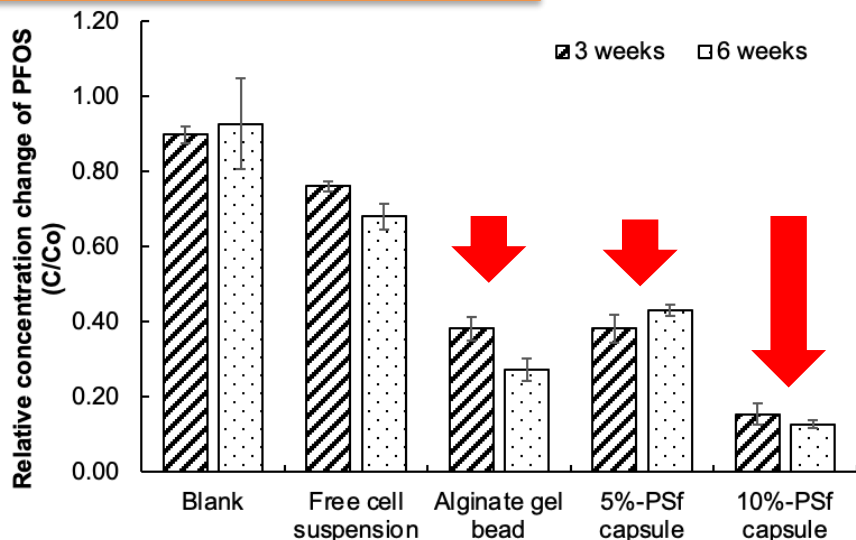
| | 植種 | PFOS |
|------------------|----|--------|
| アルギン酸ゲルビーズ | No | 2 mg/L |
| 5%-PSf 微生物カプセル | No | 2 mg/L |
| 10%-PSf 微生物カプセル | No | 2 mg/L |
| Blank (PFOS培地のみ) | No | 2 mg/L |



微生物カプセル投入量：
 培養液 5 mL相当：PFOS培地 100 mL

2. 微生物カプセルによるPFOS除去

除去試験【微生物あり】



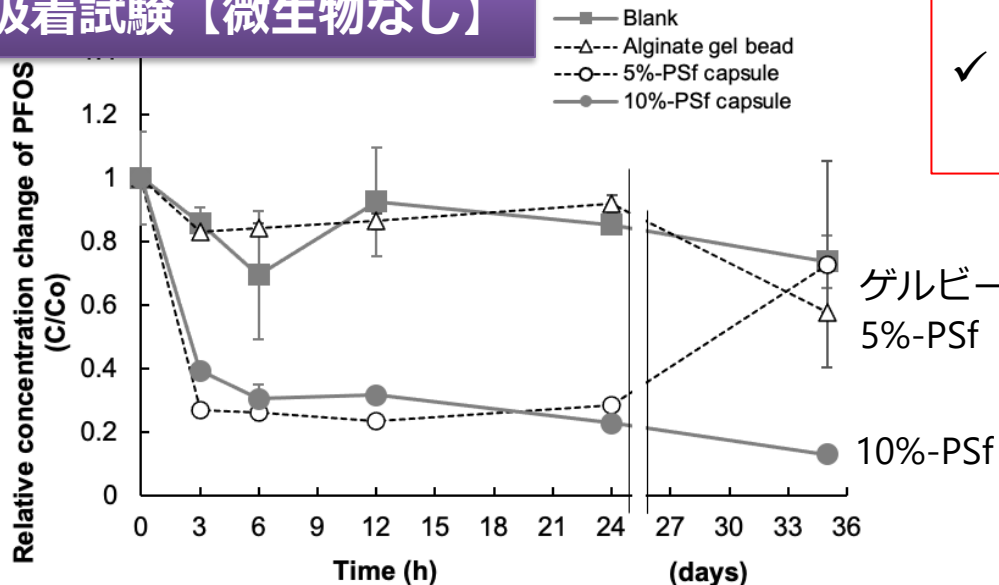
◆ 除去試験

- 懸濁液より、ゲルやカプセルで細菌を固定した方が除去率が高い。
- **10%-PSf膜カプセルが最も除去率が高い**

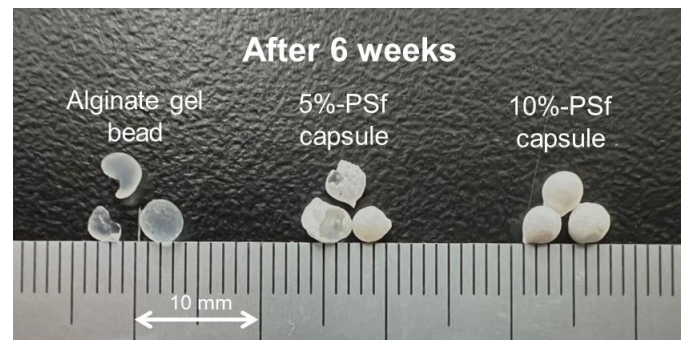
◆ 吸着試験

- アルギン酸ゲルでは吸着なし
- **PSf膜ではPFOS吸着が起こっている。**
 - 10%-PSf : 安定的に吸着
 - 5%-PSf : 5週間後には脱着

吸着試験【微生物なし】



- ✓ **微生物固定によってPFOS生物学的除去が促進** (c.f. アルギン酸・5%-PSfの結果)
- ✓ **PSf膜によるPFOS吸着も同時に起こっている**

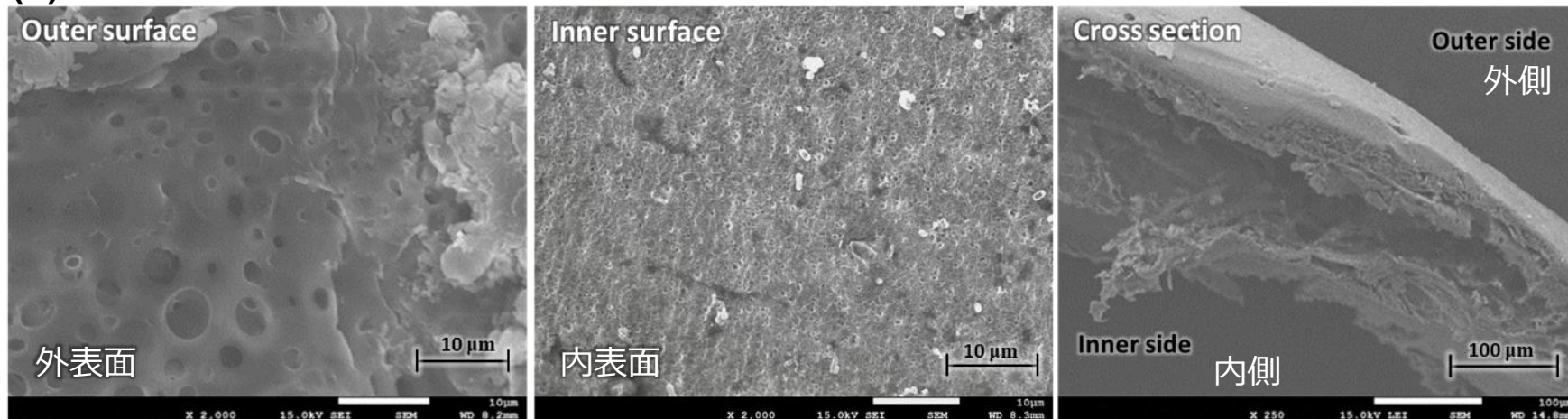


※10%-PSf以外は翌日にカプセル崩壊

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：カプセルの有機膜の構造

Sorn et al. (2023) *Chemosphere* 329, 138585.

(A) 5%-PSf 微生物カプセル

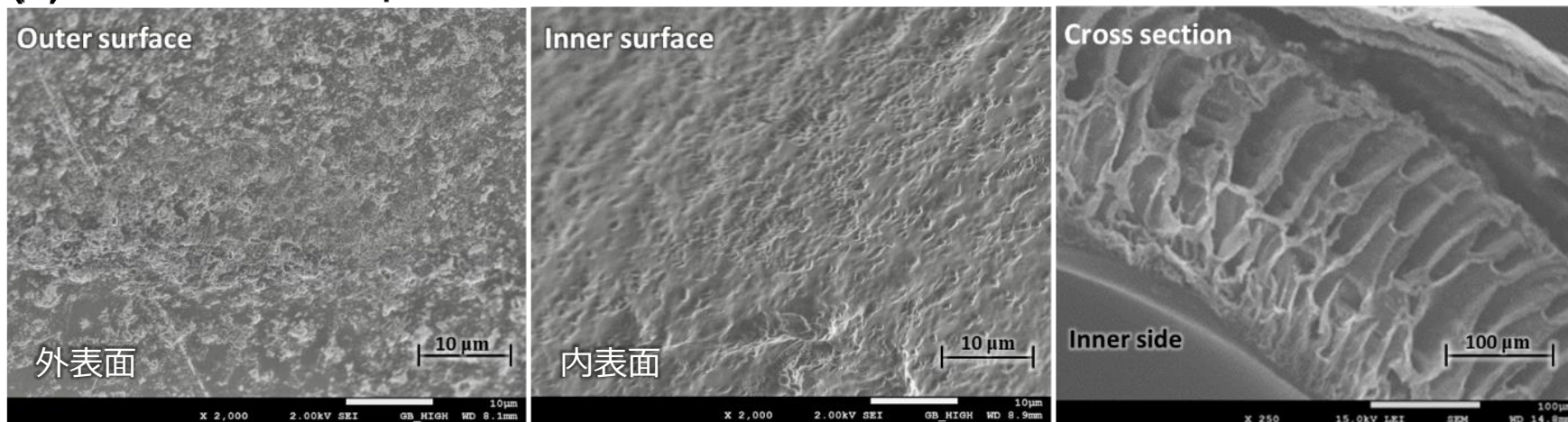


孔径：0.7 – 6 μm

孔径：0.1 – 0.5 μm

膜内部：大きな空隙
膜厚：約200 μm

(B) 10%-PSf 微生物カプセル



孔径：0.3 – 2 μm

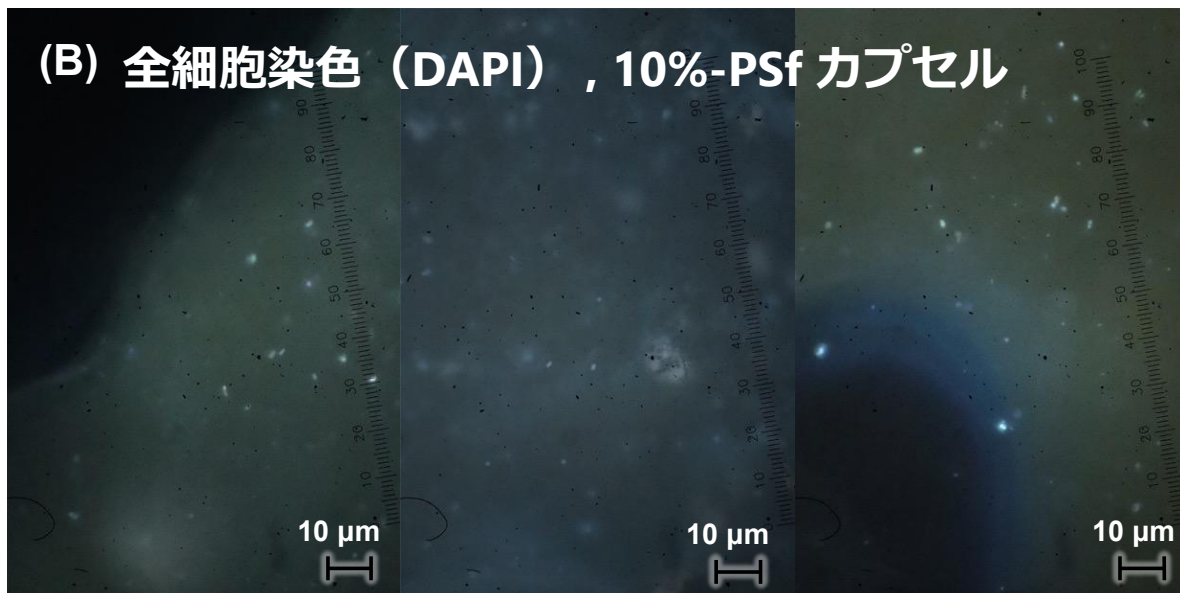
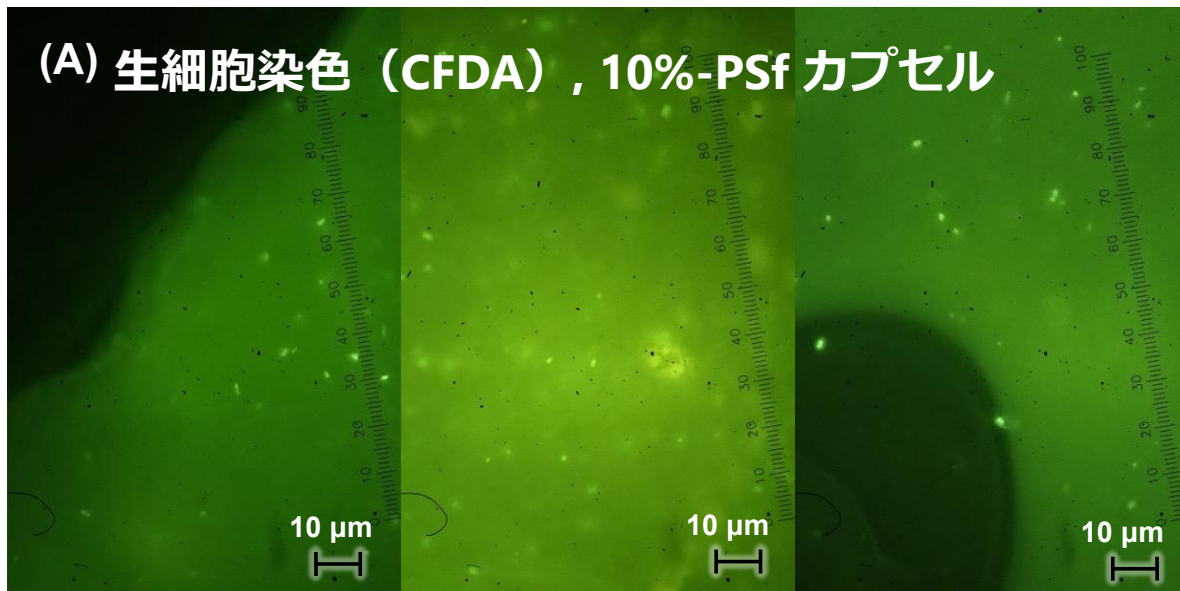
孔径：< 1 μm

膜内部：格子状の構造
膜厚：約300 μm

PSf = ポリサルフォン

➡ **膜内部の構造がカプセルの強度に影響**

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：生分解性能



6週間の除去試験後も
カプセル内の細菌の
大半が生存



物理化学的な吸着だけ
でなく
生物学的機構も働いて
いる

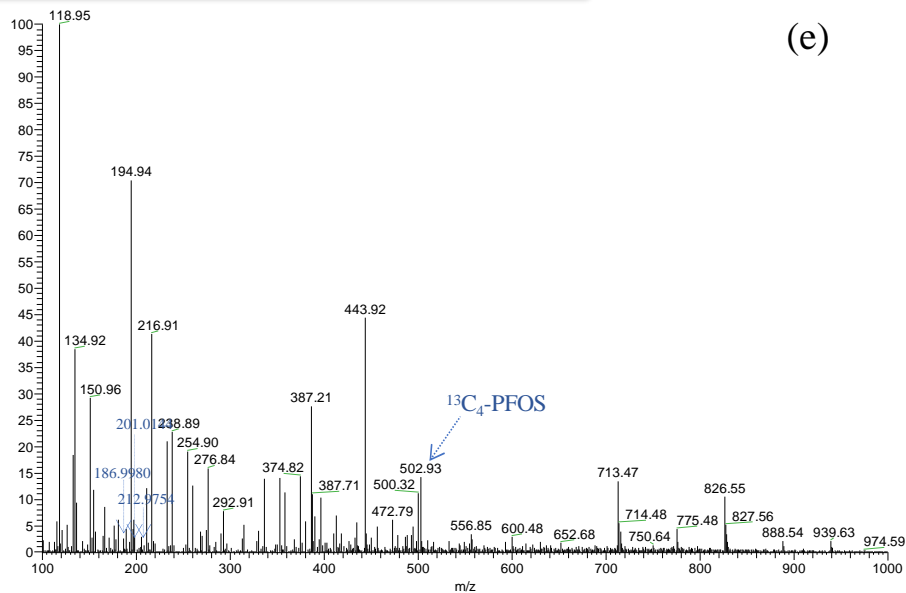
- 生物分解 and/or (biodegradation)
- 生物吸着 (biosorption)

Sorn et al. (2023) *Chemosphere* 329, 138585.

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：生分解性能—PFOS代謝産物

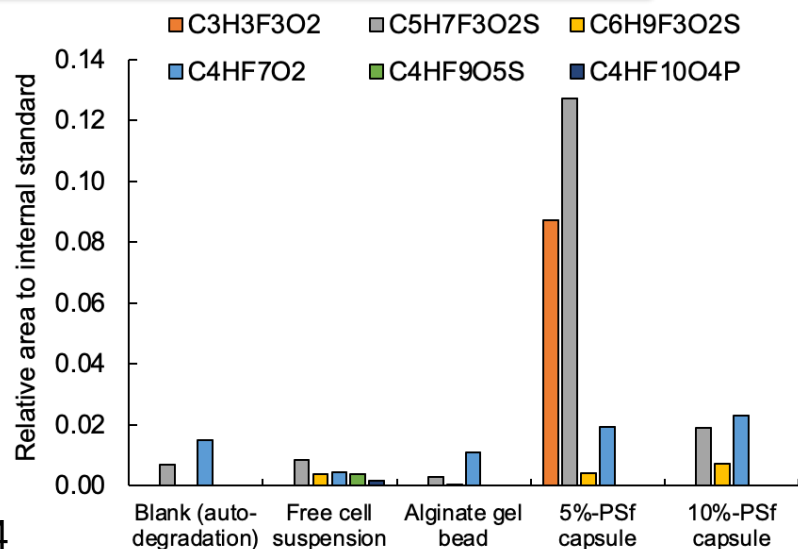
FTMSによる代謝産物分析

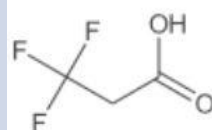
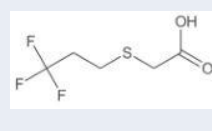
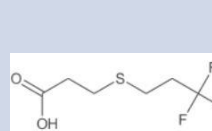
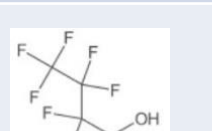
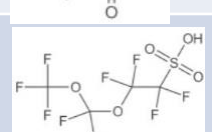
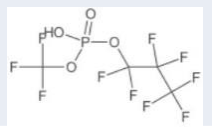
精密質量(10^{-6} レベル)より元素組成を推定



(e)

同位体内部標準とのピーク面積比



| m/z | 元素組成 | 候補物質* | 構造式* |
|----------------|------------------|--|---|
| 126.996 246 | $C_3H_3F_3O_2$ | 3,3,3-trifluoropropionic acid |  |
| 186.998 062 | $C_5H_7F_3O_2S$ | 2-3,3,3-trifluoropropylsulfanyl acetic acid |  |
| 201.014 496 | $C_6H_9F_3O_2S$ | 3-3,3,3-trifluoropropylsulfanyl propanoic acid |  |
| 212.975 403 | $C_4HF_7O_2$ | perfluorobutanoic acid (PFBA) |  |
| 330.935 913 | $C_4HF_9O_5S$ | n.a. |  |
| 332.937 622 | $C_4HF_{10}O_4P$ | n.a. |  |

* MS-DIALデータベースによる推定

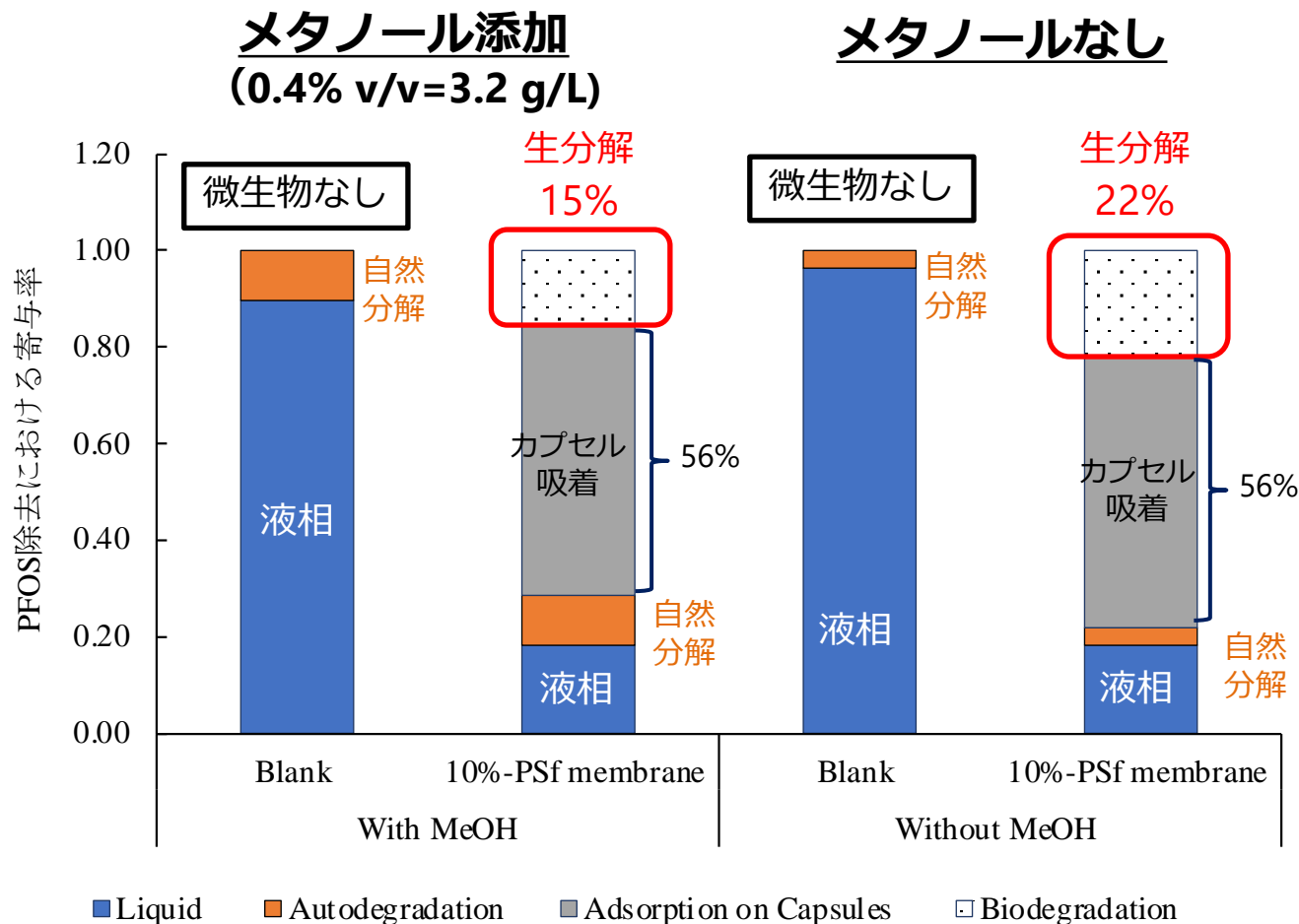
PFOSの生物分解も起こっている

Sorn et al. (2023) *Chemosphere* 329, 138585.

2. 微生物カプセルによるPFOS除去：生分解性能—メタノールの効果

バッチ分解試験

- 河川水 + PFOS 2mg/L
- 6週間培養



集積したPFOS分解株は、
メタノールによる基質添加しなくてもPFOS分解可能

新技術の特徴・従来技術との比較

- 従来技術では困難だったPFASの生物処理に成功した。
- カプセル表面膜へのPFASの吸着効果によって、従来の生物分解手法よりも除去速度を大幅な高速化に成功した。
- 本技術の適用により、PFASの物理化学除去と分解による無毒化を組み合わせた効率的なプロセス設計が可能になる。

想定される用途

- 今後のさらなる規制強化が想定されるPFAS含有排水処理および浄水処理への適用が想定される。
- 水道原水となる地下水等の連続処理のほか、PFAS含有排水の処理、または、膜ろ過処理後の濃縮水の無毒化処理への適用が期待できる。

実用化に向けた課題

- 現在，膜カプセルは一粒ずつ手作業で制作している。機械化可能な膜カプセルの製造方法が必要。
- 実用化に向けて、さまざまな排水や環境水での実証が必要。
- より分解性能の高いPFAS分解微生物の探索。特に，現段階ではPFOS分解は可能であるが，より分解が困難なPFOA分解微生物の探索。

企業への期待

- 機械化可能な膜カプセルの製造プロセスの開発。膜カプセルはPFAS分解以外のさまざまな有用微生物の応用に適用可能であり、効率的な製造プロセスができれば、応用の幅が大きく広がる。
- 実際の環境水やPFAS排水濃縮液を用いた実証実験・プロセス開発
- 新たなPFAS分解細菌の探索

企業への貢献、PRポイント

- 膜カプセルの製造手法，PFAS分解微生物の集積手法に関する技術指導
- プロセス開発における助言・技術指導
- 実証実験のための環境水サンプルの採取・提供

本技術に関する知的財産権

| | |
|-------|-------------------------------------|
| 発明の名称 | PFAS分解細菌カプセル及び そのPFAS処理方法 |
| 出願番号 | 特願2022-169286 |
| 出願人 | 金沢大学 |
| 発明者 | 本多 了、Sorn Sovannlaksmy、 山村(原) 宏江 |

お問い合わせ先

金沢大学ティ・エル・オー

T E L 076-264-6115
e-mail info@kutlo.co.jp