

(続紙 1)

京都大学	博士 (地球環境学)	氏名	DINH QUANG HUNG
論文題目	Development of a Rapid and Easy Measurement Protocol for Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) by a Continuous Flow Analysis (連続流れ分析によるペルフルオロカルボン酸類の迅速簡便測定プロトコルの開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>Perfluorinated carboxylic acids (PFCAs) belong to a group of perfluorinated compounds (PFCs) that were considered as global contaminants to be monitored. However, observation data of PFCAs are not frequently reported in both of water environment and industries because their current analytical methods require extremely expensive instruments and costly consumption materials for each measurement. In addition, these methods also require complicated procedures and a long time. Therefore, it is highly demanded to develop a fast, easy and less expensive analytical method for these compounds. As a such method, this study investigated a continuous flow analysis using the AutoAnalyzer, which consisted of PFCAs decomposition process by ultraviolet (UV) irradiation and fluoride measurement by the colorimetric method.</p> <p>The thesis consists of eight chapters. Chapter 1 stated the research background, objectives and research framework, and Chapter 2 surveyed literatures to summarize the latest information on PFCs and their analytical methods of PFCs.</p> <p>Chapter 3 investigated PFCs concentrations in tap water, river and lake water, two domestic and two industrial wastewater treatment plants (WWTPs), and a landfill site in Da Nang, Vietnam. PFCs were founded in surface water, wastewater and tap water at a concentration level of ng/L, and the dominant PFCs were PFCAs. The results suggested that treatment facilities at the WWTPs were not able to effectively remove PFCs in wastewater.</p> <p>Chapter 4 investigated possibility of continuous decomposition of PFCAs by UV irradiation with oxidant addition, and the effects of irradiation duration and wavelengths were examined on decomposition of Perfluorononanoic acid (PFOA) and Perfluorononanoic acid (PFNA) dissolved in <i>Milli-Q</i> at concentration of 10 µg/L. The results showed that these PFCs were decomposed faster in irradiation of UV 254 and 185 nm wave lengths light (UV<sub>254+185</sub>) than in that of UV 254</p>			

nm wave length light (UV<sub>254</sub>). The decomposition rate was 100% for PFOA and 99% for PFNA under irradiation of UV<sub>254+185</sub> in 60 minutes.

Chapter 5 developed a continuous flow system for continuous decomposition of PFCAs and quantification of released fluoride. The layout of debubblers, rebubblers and stabilizers in the system was examined to archive better signals for quantification of fluoride concentrations. Then, several experimental conditions were investigated to understand their effects on decomposition rates. These conditions included concentrations of acid, oxidant and initial PFCAs, and temperature of UV/Heating unit. Under irradiated of UV<sub>254+185</sub> at the temperature of 65°C, the highest decomposition rates of PFCAs were observed in conditions of 0.4 mol/L of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.16 mol/L of K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Initial PFCAs concentration (3 ~ 10 mg/L) slightly affected decomposition rates of PFCAs, but temperature did much more.

Chapter 6 studied the effects of interferences on the continuous flow analysis of total organic fluoride (TOF) from PFCAs. As organic interferences, glucose, humic acid (HA), and methanol were examined in the continuous flow analysis. The results showed that glucose at concentration of 1 ~ 100 mg/L affected slightly the decomposition rates of PFCAs while HA (1 ~ 100 mg/L) and methanol (0.1 ~ 1.0 % v/v) did not. The most important finding was the negative effect of chloride on fluoride signals, which might be caused by hypochlorite (HOCl) converted from chloride during UV irradiation. It was also found that this interference can be solved by addition of ascorbic acid in absorption reagent.

Chapter 7 developed a protocol for measurement of TOF in actual samples that contain inorganic fluoride (IC). The methods were successfully applied in the case of PFCAs/*Milli-Q* and PFCAs/effluents of WWTPs. The results were acceptable and the developed protocol might stimulate further researches for the method establishment.

Chapter 8 summarized the main conclusions of this research and the recommendations for further researches.

(論文審査の結果の要旨)

2009年5月、残留性有機汚染物質POPsに関わるストックホルム条約にPFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）が、追加登録されるなど、2000年以降、類似化学物質のPFOA（ペルフルオロオクタン酸）を含むPFCs（ペルフルオロ化合物）の世界規模の汚染が急速に注目を集め、先進国を中心として規制が進められている。しかしながら、PFOS、PFOAとも、多数あるPFCs（ペルフルオロ化合物）の1種類に過ぎず、それらへの規制が強まる中、産業界ではその炭素鎖が短い近縁種等の他のPFCsへの代替化が進められており、PFCs全体としての把握が重要となってきた。

一方、PFCsの分析は、濃縮、LC-MS/MS分析など、現在一般的に実施されている分析方法は、pg/Lレベルに至る極低濃度の個別分析を可能にする一方、その測定装置、1分析あたりの消耗品費はきわめて高価である上、分析手順は複雑である。このため、工場排水のモニタリング等、定期的な分析を行うことは、実質的には不可能となっている。

本研究は、そのような背景をもとに、廉価かつ迅速な分析法の開発を目指すものである。そのため、試料中のPFCsを分解してフッ素イオンを生じさせ、それを比色法で分析する方法についての基本分析手順を、実験により検証した。

本研究の学術的に重要な意義として次の2点を示すことができる。一つは、まったく新しい原理に基づくPFCs測定法を案出した点である。従来法は、濃縮・分離に基づく個別成分分析か、あるいは活性炭吸着によるPFCsの濃縮とその燃焼により生じるフッ素イオンのイオンクロマトによる分析であり、これらはいずれも流れ分析が困難な回分過程を含んでいる。これに対し、本研究では、UV照射、蒸留、比色分析を巧みに組み合わせた新しい分析法である。このことにより、流れ分析を可能とし、AutoAnalyser分析装置による自動分析化の道を開いている。

もう一つは、単なる分析原理の開発だけでなく、基礎反応部分から装置化まで一連のプロセスを検討し、新たな分析法開発に必要な手順を提示した点である。検討項目には、照射UVの波長、酸化剤濃度、温度、酸濃度などの分解条件の検討、各種有機物・無機物による妨害条件の検討、実試料に適用する際に必要となる無機フッ素濃度を測定する手順の検討、等である。これらは、本分析法にのみならず、他の水質項目・物質の測定でも類似の検討が必要なものであり、その内容は大いに参考になるものである。

一方、地球環境学における意義としては、今後その管理が重要となるPFCsについて、迅速・安価な測定方法の開発への道を開いた点である。PFCsは、多数の種類があるが、いずれも人工化学物質であり、限られた数の工場で製造されている。PFCsの多くは、ほぼ自然界で分解されないことから、もっとも有効な手段は、製造過程での不用意な

排出をできる限り、最小化することであるが、現状の分析法は高価、複雑かつ長時間を要するため、これらの方法で、モニタリングすることは実質的に不可能に近い。本法は、極低濃度分析には不向きであるが、連続タイプの分析方法であり、また比較的短時間・廉価であるため、最終的な排出水を含め、工場の製造過程のラインでのモニタリングに適用可能となっている。このため、環境への総排出量を検討する上で、効果的な製造工場の対策にもっとも有効となる。また、個別物質ではなく、総量として把握できる点も、今後ますます規制対象が増える可能性のある各種のPFCs種をコントロールする上で有効と考えられる。本点は、社会的な意義でもきわめて価値が大きいと考えられる。

以上の成果により、本研究は、地球環境学の発展に大きく貢献した。よって本論文は博士（地球環境学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年12月2日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公開可能日： \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日以降