

(78) 紫外線処理による有機フッ素化合物の 分解除去特性に関する研究

西村 文武^{1*}・津野 洋¹・林 佳史¹・松村 千里²・中野 武^{2,3}

¹京都大学大学院工学研究科(〒615-8540 京都市西京区京都大学桂C1)

²(財)ひょうご環境創造協会兵庫県環境研究センター(〒654-0037 兵庫県神戸市須磨区行平町3-1-27)

³大阪大学大学院工学研究科(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

* E-mail: f.nishimura@kt5.ecs.kyoto-u.ac.jp

PFOSおよびPFOAを含む試水を対象に種々の紫外線処理実験を行った。PFOAは、波長254nmの紫外線を1.76mW/cm²(試水)で照射した条件下で、添加K₂S₂O₈ 1mmolあたり0.00132mmolのPFOAが6時間で分解された。その分解では、より短鎖のPFHpA, PFHxA, PFPeAおよびPFBAに順次分解され、無機化された。K₂S₂O₈添加条件下での紫外線照射の結果生成する硫酸の生成速度は、K₂S₂O₈濃度にほぼ比例していることがわかり、その比例定数として0.51 μmol/mM/sが示された。更にK₂S₂O₈濃度を上げると照射紫外線の利用効率を高めうることが示された。また硫酸生成速度とフッ化物イオン生成速度は比例関係にあり、硫酸ラジカル1molあたり0.0044molのF原子が遊離する結果となった。またPFOAは、波長185nmの紫外線を0.176mW/cm²照射した条件下で0.024mM(10mg/L)が6時間で90%以上分解された。この分解では、より短鎖のPFCAs経由と他の反応メカニズムの存在も示された。そして、254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²照射した条件下で、0.3mMのKIを添加することにより、処理12時間でPFOAは60%、PFOSは35%程度が分解されることが示された。

Key Words : PFOS, PFOA, UV treatment,

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)は、耐熱性、界面活性、難分解性、光透過性などの優れた特性を有することから、コーティング剤、界面活性剤、泡消火剤、撥水剤などとして日用品から産業分野まで様々な用途で使用されている¹⁾。その中で、ペルフルオロオクタスルホン酸(PFOS)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA)は、水環境中や生体内において高頻度かつ高濃度で検出されており^{2, 3, 4, 5)}、生物への高蓄積性や毒性を有することから^{2, 4, 5)}、汚染防止に向けた世界的な取り組みが必要とされる微量有機汚染物質である。2009年には、PFOSとその塩ならびにPFOSF(PFOSフルオリド)はストックホルム条約の附属書Bに追加され、PFOAに関しても検討段階にある⁶⁾。

PFOSおよびPFOAは廃水中から除去されなければならないが、その難分解性のために処理は難しく、活性炭吸着^{7, 8)}や膜処理による分離^{8, 9, 10)}での一定の除去の有効性は報告されているものの、活性炭の再生や分離濃縮水の処理の問題点もあり¹¹⁾、より有効な分解除去技術の確

立が希求されている。しかしながら有機フッ素化合物の炭素・フッ素結合は強固であり、生物分解は言うまでもなく、また種々の生物難分解性物質の処理に適用されるオゾン処理でも分解は難しいことが知られている。

Chenら¹²⁾は、紫外線照射によるPFOAの分解を試み、低圧水銀ランプ(波長254nm)ではK₂S₂O₈の添加により、また低圧水銀ランプ(波長254+185nm)ではK₂S₂O₈の添加なしに、分解しうることを報告している。Quら¹³⁾はKI添加紫外線処理によりPFOAの分解とFの遊離を確認している。Horiら¹⁴⁾はヘテロポリ酸添加および水銀・キセノン照射によるPFOAの分解を明らかにし、その反応メカニズムはFとCO₂を生成させつつ炭素数の少ないPFCAsに逐次分解されると推測した。PFOSについては研究が少ないが、Parkら¹⁵⁾はKI添加紫外線処理によりPFOSの分解が可能なことを明らかにしている。このように紫外線処理によりPFOSやPFOAの分解の効果については研究報告されているが、実用上あるいは工学的観点から評価を行っている例は必ずしも多くはない。ChenらはK₂S₂O₈の添加は、照射条件によらずにPFOAの分解を促

進ずるとしているが、照射に関する設計操作因子やその定量的評価を詳細には行っていない¹²⁾。Horiらは200Wのキセノンランプを用いて50mMの $S_2O_8^{2-}$ を用いて1.35mMのPFOAを4時間以内で分解した結果を示しているが、光子反応や量子収率面からの評価は示していない¹⁶⁾。山田も種々の紫外線処理でのPFOS、PFOAの挙動結果を示しているが、反応の動力学解析は行っていない¹⁷⁾。実排水への適用を考えるとときには操作因子や反応メカニズム、化学量論や効率に関する基礎的な知見を収集し整理することが必要となる。しかしながら、不明な点も多く技術の確立が必要である。

高いエネルギーを有する紫外線は、その波長を吸収する有機化合物の分子結合を切断しうる^{18, 19)}。また、 $K_2S_2O_8$ を添加し波長248～351nmの紫外線を照射すると酸化力の非常に強い $SO_4^{\cdot-}$ ラジカル(ORP=2.5～3.1V)²⁰⁾が生成される^{21, 22)}。 $K_2S_2O_8$ 共存下での紫外線処理は、 $SO_4^{\cdot-}$ ラジカルの酸化力を利用して水中の有機物を分解する促進光分解法のひとつである。またKI溶液に紫外線を照射すると還元力の非常に強い水と電子 e_{aq}^- (ORP = -2.9V)が生成され有機ハロゲン化合物の脱ハロゲン化が可能となり^{13, 15)}、これは還元力を利用した促進光分解法のひとつとして知られている。この処理法では、Iラジカルは再びIとなり、Iは消費されることはない。

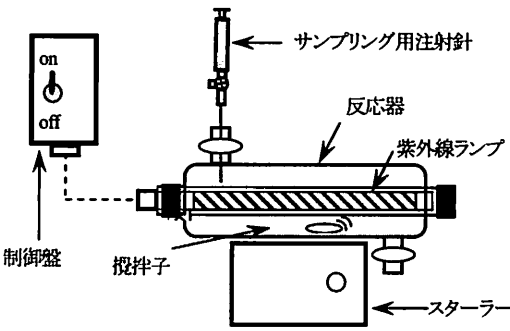


図-1 回分式紫外線処理装置

本研究では、廃水中に含まれるPFOSおよびPFOAの紫外線による分解技術を確立することを目的に、PFOSおよびPFOAを含む試水を対象に種々の紫外線処理実験を行い、分解機構の解明と処理システム構築に関する設計・操作因子についての考察を試みた。

2. 実験方法

図-1に示す紫外線反応器を用いて、試水の紫外線(UV)処理を行った。反応器は円柱型で中心部に、紫外線ランプを差し込めるように、ドーナツ状の空洞がある二重構造となっている。反応器の外部はガラス製であり、内部は紫外線を通過させるために石英ガラス管を使用している。ガラス管の内径6.4cmおよび石英ガラス管の外径2.2cm、ならびに長さ27.5cmで有効容積は845 mLである。紫外線ランプは、254nmに主波長を持つ殺菌用ランプ(AZ-14、日本フォトサイエンス製、以下「UV254」と表示)と185nmと254nmに主波長を持つ酸化用ランプ(AY-5、日本フォトサイエンス製、以下「UV185」と表示)の2種類の低圧水銀ランプを用い、紫外線ランプ制御盤(SteriFine、US-1/4、日本フォトサイエンス製)にて遠隔操作した。どちらのUVランプも電力8W、ランプの発光長20cmで管径1.5cmである。UVランプの線量率は、ヨウ化カリウム線量計^{23, 24)}により求めたところ、254nmでは両

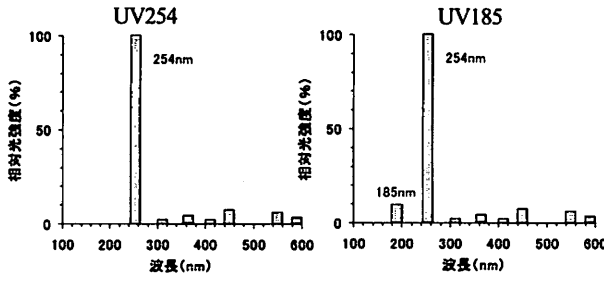


図-2 紫外線ランプの波長特性

表-1 実験条件

処理法	UV254		UV254/ $K_2S_2O_8$				
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA			
対象物質	PFOS	PFOA	PFOS	PFOS	PFOA	PFOA	PFOA
初期濃度 mg/L(*:μg/L)	11.0	9.63	7.40	10.2	13.6	10.9	9.73*
温度 °C	23.6	25.3	19.2	20.7	21.2	19.0	23.4
pH	6.95	6.99	6.98	7.00	6.99	6.96	6.99
最大処理時間	12h	12h	12h	12 h	12 h	12 h	12 h
$K_2S_2O_8$ (mM)	-	-	10	5	10	20	10

処理法	UV185					UV185/ $K_2S_2O_8$		UV185/KI	
	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
対象物質	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA	PFOA	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
初期濃度 mg/L(*:μg/L)	6.03	21.0	7.33	11.8	9.93*	9.08	10.3	6.20	11.9
温度 °C	25.0	21.5	18.0	19.5	23.3	24.3	21.4	18.4	23.8
pH	6.99	6.97	6.98	6.98	7.01	6.97	6.98	9.02	9.09
最大処理時間	12 h	8 d	12 h	12 h	12 h	12h	12h	12 h	12 h
$K_2S_2O_8$ /KI (mM)	-	-	-	-	-	10	10	0.3	0.3

ランプで同じで15.8 mW/cm²であり、UV185ランプの185nmのそれは1.6 mW/cm²程度であった。両ランプの波長に対する相対光強度を図-2に示す。

処理操作では、反応器に試水を充満させ紫外線照射を行った。反応器内の試水はスターラーで攪拌し、所定時間に反応器のコックを開け、サンプリング用注射器にて反応器上部よりサンプルを一定量採取した。また水温は、反応器外部に装着したウォータージャケット、22±5℃に保った。

試水は、超純水に0.1mMリン酸緩衝液(pH7)を加え、濃度が10mg/L程度あるいは10μg/L程度となるようにPFOAあるいはPFOSを溶解したものであり、これに紫外線を当てる実験(UV単独処理)、試水にK₂S₂O₈あるいはKIを所定濃度になるように加え紫外線を当てる実験(各々UV/K₂S₂O₈あるいはUV/KI処理と表示)を行った。なおUV254/KI処理においては水和電子の生成が進行するようにpHは9に設定し、無酸素条件を維持するために窒素を300mL/minでバージした。実験条件を表-1にまとめて示す。

処理対照試水を所定時間の処理後に採取したサンプルを対象に、TOC(燃焼赤外線分析法、TOC計)、F(イオンクロマトグラフCD検出法)、SO₄²⁻(イオンクロマトグラフCD検出法)、S₂O₈²⁻(219nmでの吸光度分析法)、ならびにPFCs(PFOS、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBA：高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析法：LC-MS/MS、LC：ACQUITY UPLC(Waters)、MS：QUATTRO PREMIER(Waters))について分析を行った。LC-MS/MSの分析条件の詳細について表-2に示す。

3. 実験結果および考察

表-2 LC-MS/MS 分析条件

LC 条件	
Instrument	ACQUITY UPLC (waters)
Column	UPLC BEH C18 2.1×50mm
Retention gap Column	UPLC BEH C18 2.1×100mm
Mobile Phase	A : 2mM Ammonium Acetate aq
	B : Acetonitrile
Gradient	0.0 → 8.0 min B : 1 → 95% 8.0 → 9.0 min B : 95%
Flow rate	0.3 mL/min
Column temp.	50 °C
Injection volume	5 μL
MS 条件	
Instrument	QUATTRO PREMIER (waters)
Ionization Mode	ESI(-)
Source temp	120 °C
Desolvation temp	300 °C
Capillary voltage	1 kV
Cone gas flow	50 L/Hr
Desolvation gas flow	600 L/Hr
Collision Gas Flow	0.1 mL/Min
Mode	SRM

(1) UV254単独処理およびUV254/K₂S₂O₈処理

PFOAあるいはPFOSが10mg/L程度の場合の処理時間に対するこれらの残存率およびF遊離率を図-3に示す。PFOAは、UV254単独処理では分解は困難であったが、K₂S₂O₈を10mMとなるように加えたUV254/K₂S₂O₈処理では分解されFが遊離され、12時間の処理でPFOA残存率およびF遊離率は各々34%および23%となった。なおTOC残存率は72%であった。UV254/K₂S₂O₈処理では生成される酸化力の強いSO₄[•]ラジカルにより分解されたと考えられる。一方、PFOSはUV254/K₂S₂O₈処理でも分解が困難であった。これは、官能基のカルボキシル基とスルホ基に対するSO₄[•]ラジカルの酸化反応特性に差異があるためと考えられる。

PFOAの分解に有効性が示されたUV254/K₂S₂O₈処理において、初期PFOA濃度10mg/L程度で、初期K₂S₂O₈濃度が異なる条件(0~20mM)下で処理を行った結果を図-4に示す。S₂O₈²⁻は指数関数的に減少し、生成したSO₄[•]ラジカルは電子を取り込み速やかにSO₄²⁻となることが示されている。S₂O₈²⁻の減少量とSO₄²⁻の生成量はモル比で1:2であった。また、PFOAの分解は初期K₂S₂O₈濃度に比例し、K₂S₂O₈が無くなると停止した。これらからPFOAの分解はSO₄[•]ラジカルによることが示されている。本実験では、主として254nmの紫外線が照射され、その線量率は15.8 mW/cm²である。このとき波長254nmの光子は毎秒3.16×10⁶ mol(15.8×10³ W/cm²×(20cm×1.5cm×π×λ[m])/(N_A[1/mol]×h[Js]×C[m/s])), λ:波長254×10⁹m, N_A:アボガドロ数[1/mol], h:プランク定数[Js], C:光速[m/s])発生していることになる。SO₄²⁻生成はS₂O₈²⁻と光子hνとの反応(S₂O₈²⁻+hν→2SO₄[•], SO₄[•]+e⁻→SO₄²⁻)の結果とすると、光子がすべてS₂O₈²⁻と反応するとし、またSO₄[•]ラジカルは速やかに反応しSO₄²⁻になるならば、SO₄²⁻の生成速度は毎秒6.32×10⁶ molとなる。図-5に、図-4に示した結果より算出した、K₂S₂O₈濃度とK₂S₂O₈添加条件下で紫外線照射する際に生成する硫酸の生成速度との関係を示す。今回の実験条件内では、硫酸生成速度はK₂S₂O₈濃度にはほぼ比例していることがわかり、その比例定数として0.51 μmol/mM/sであることが示された。更にK₂S₂O₈濃度を上げると照射紫外線の利用効率を高めうることが示された。また硫酸生成速度とフッ化物イオン生成速度との関係を示す。両者は比例関係にあることが示されている。PFOAは分子内にF原子を15個有している。硫酸生成速度は硫酸ラジカル生成速度と同等であると考えられるため硫酸ラジカル1molあたり0.0044molのF原子が遊離したことがわかる。このPFOA分解過程でのPFCAsの挙動を、初期K₂S₂O₈が20mMの場合を例として図-6に示す。PFOAの分解過程でPFOAより短鎖のPFHpA、PFHxA、

PFPeAおよびPFBAが生成されている。このケースでのF原子およびC原子の収支を図-7に示す。PFCAs(炭素数4~8)およびFによりF原子の収支はとれている。また、処理12時間後のTOCも一致している。これらよりPFOAは順次より短鎖のPFCAsに分解され、無機化されと考えられる。

UV254/K₂S₂O₈処理で、PFOAが分解されることが示された。この実験では、波長254nmの紫外線を試水845mLに1.5W(15.8mW/cm²×π×1.5cm×20cm)照射、すなわち1.76 mW/cm²照射した条件下で、添加K₂S₂O₈の添加1mmolあたり0.00132mmolのPFOAが6時間で分解しうる(図-4参照)ことが示された。

(2) UV185単独処理およびUV185/K₂S₂O₈処理

PFOAあるいはPFOSが10mg/L程度の場合の処理時間に対するこれらの残存率およびF遊離率を図-8に示す。UV185単独処理およびK₂S₂O₈を10mMとなるように加えた時のUV185/K₂S₂O₈処理でPFOAは分解されFが遊離された。12時間の処理でPFOA残存率およびF遊離率は

UV185単独処理で各々0.4%および91%、ならびにUV185/K₂S₂O₈処理で各々14%および51%となり、UV185単独処理の方が効率が高かった。なおTOC残存率は19%ならびに46%であった。一方、PFOSではUV185単独処理でFの生成は確認できたが、12時間処理でその遊離率は5%であり、分解は非常に遅いことが示された。事実、8日間にわたる長時間処理を行った場合でも、PFOSは59%残存しFの遊離率は14%であった。一般にカルボニル化合物は光エネルギーにより分解しやすい²⁵⁾ことが知られているため、UV185単独処理でもPFOAの分解が生じたと考えられる。

PFOAの分解に有効性が示されたUV185単独処理におけるPFOA分解過程でのPFCAsの挙動を図-9に示す。PFOAの分解過程でPFOAより短鎖のPFHpA, PFHxA, PFPeAおよびPFBAが生成されている。F原子およびC原子の収支を図-10に示す。F原子の収支では、PFCAs(炭素数4~8)およびFにより収支はとれず、2時間の処理で不明なF原子が多く存在し、その後不明な部分は減少し、12時間の処理ではほぼ収支がとれた。また処理12時間後

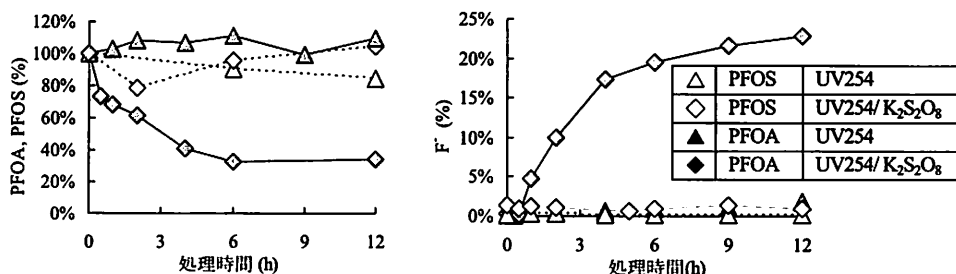


図-3 PFOAおよびPFOSの紫外線処理(UV254)におけるそれらの残存率およびフッ化物イオン(F-)の遊離率の経時変化

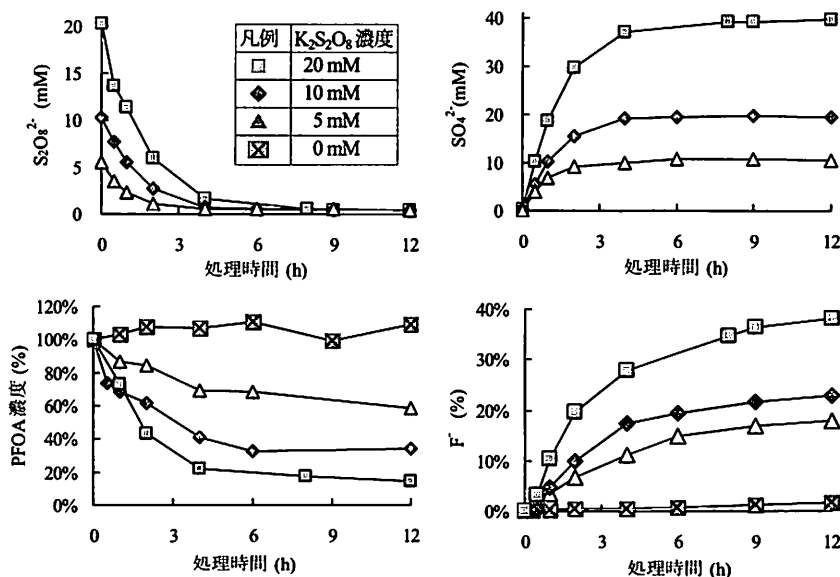


図-4 UV254/K₂S₂O₈処理におけるK₂S₂O₈, SO₄²⁻, PFOAおよびフッ化物イオン(F-)の遊離率の経時変化

TOCでも不明なTOCが存在することが示された。反応の途中でF原子の収支がとれなかったことについては、ここで測定した以外のより短鎖のPFCAs(C_2F_5COOH ,

CF_3COOH)が生成・存在したことが考えられたが、炭素収支でPFCAsの合計炭素量とTOC量が異なることから、PFCAs以外の分解産物の存在も考えられた。PFOAの分

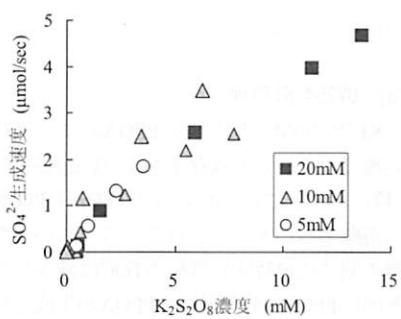


図-5(a) $K_2S_2O_8$ 濃度と硫酸生成速度との関係

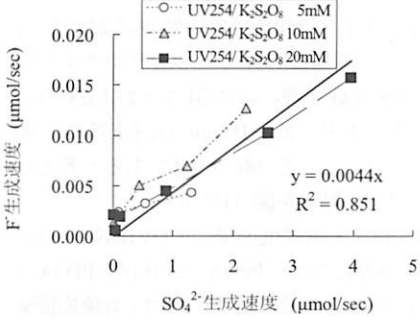


図-5(b) 硫酸生成速度とF生成速度との関係

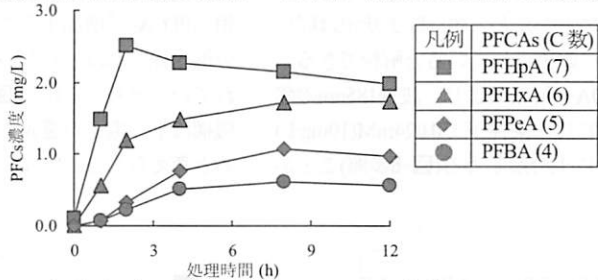


図-6 UV254/ $K_2S_2O_8$ 処理におけるPFOA分解過程でのPFCAsの挙動 ($K_2S_2O_8$ 20mM)

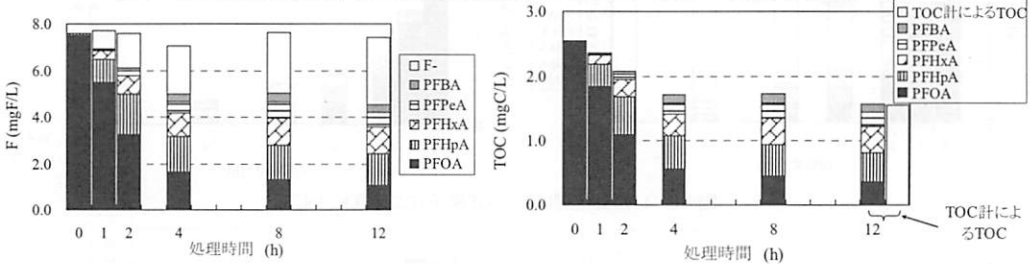


図-7 UV254/ $K_2S_2O_8$ 処理におけるF原子およびTOCの収支 ($K_2S_2O_8$ 20mM)

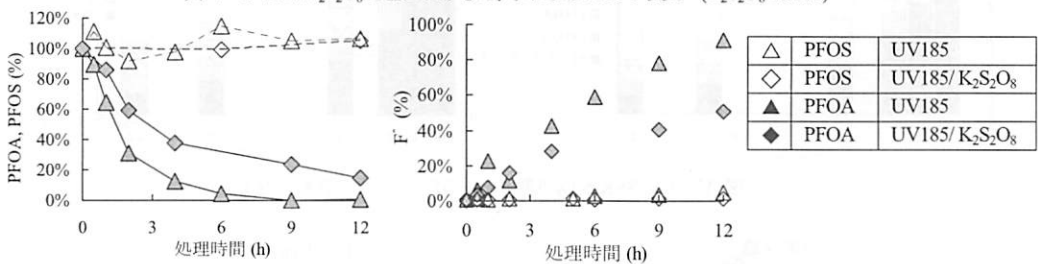


図-8 PFOAおよびPFOSの紫外線処理(UV185)におけるそれらの残存率およびFの遊離率の経時変化

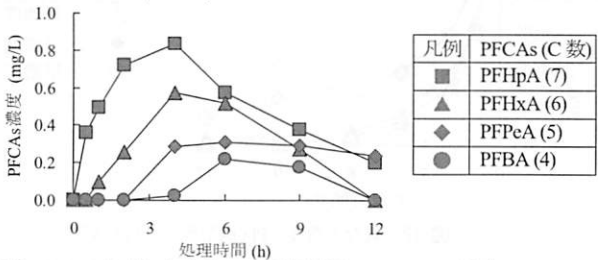


図-9 UV185処理におけるPFOA分解過程でのPFCAsの挙動

解では順次より短鎖のPFCAsに分解され無機化されるメカニズムと他の反応メカニズムの存在も示唆された。

UV185ランプでもUV254ランプと同強度の波長254nmの光が出ており、また波長185nmの光強度は10%であることから(図-2参照)、UV185/K₂S₂O₈処理においてもUV254/K₂S₂O₈処理と同様にS₂O₈²⁻からSO₄[•]ラジカルが生成された。UV185/K₂S₂O₈処理におけるF原子およびC原子の収支もほぼとれており、波長185nmの光もK₂S₂O₈に吸収され、SO₄[•]ラジカルによる分解が主体であると考えられた。このケースでの結果を図-11に示す。

PFOAが10μg/L程度と低濃度の場合のUV184処理およびUV254/K₂S₂O₈処理におけるPFOA除去状況をPFOAが高濃度(10mg/L)の場合と同時に図-12に示す。対象物質当たりの照射紫外線エネルギー量、またはSO₄[•]ラジカル量は約1000倍も異なるにもかかわらず、除去状況は同様であった。一次反応的に除去されていると解釈できる。

0 UV185処理でのPFOA分解結果より、波長185nmの紫外線を0.176mW/cm²照射した条件下で0.024mM(10mg/L)のPFOAを6時間で90%以上分解しうる(図-8参照)ことが

示された。また、UV185/K₂S₂O₈処理では、254nmの波長の紫外線を1.76 mW/cm²および波長185nmの紫外線を0.176 mW/cm²照射した条件下で、添加K₂S₂O₈の添加1mMあたり0.00168mMのPFOAが6時間で分解しうる(図-8参照)ことが示された。

(3) UV254/KI処理

KIを0.3mM添加してのPFOAおよびPFOSのUV254/KI処理でのこれらの残存率およびF遊離率の時間変化を図-13に示す。この処理によりPFOAもPFOSも分解されFが遊離することが示されている。しかしながら、Fの分離の割には12時間処理後のTOCは減少しなかった(図-14参照)。PFOSの分解過程でPFOAが生成され、12時間の処理時間内は増加し、同時にその他のPFHpA～PFBAの短鎖のPFCAsが増加することが確認された。またPFOAの分解過程ではほとんどがPFCAs以外の未知物質に分解されていると考えられる(図-15参照)。UV254/KI処理での主機構は水和電子の還元力による脱フッ素化反応であるためと考えられる。すなわち、ヨウ化物イオンからUV254

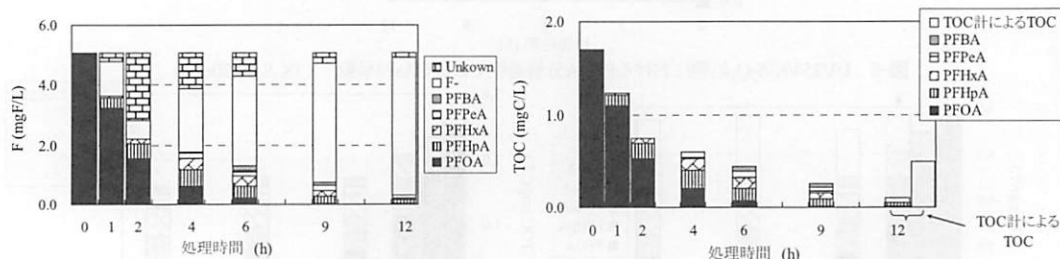


図-10 UV185処理におけるF原子およびTOCの収支

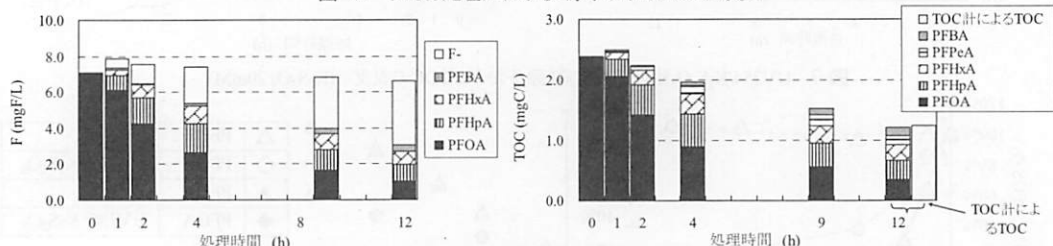


図-11 UV185/K₂S₂O₈処理におけるF原子およびTOCの収支

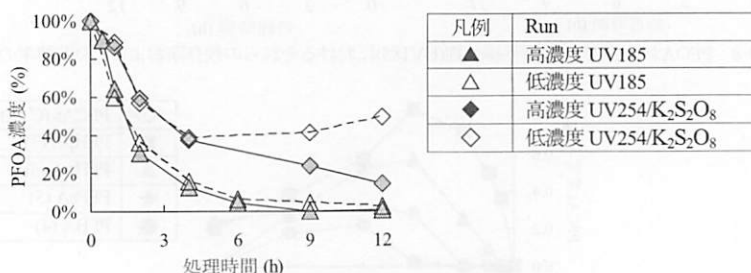


図-12 異なる濃度のPFOA処理でのPFOA残存率

により還元力の強い水和電子 e_{aq}^- が生成し、これが有機フッ素化合物のF原子を遊離させ、そしてF原子の遊離した有機フッ素化合物は安定を失い容易に分解されと考えられる。UV254/KI処理によるPFOSの還元分解反応機構を図-16に示す。

UV254/KI処理では、嫌気性条件下および254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²照射した条件下で、0.3mMのKIを添加することにより、処理12時間でPFOAは60%、PFOSは35%程度が分解されることが示された(図-12参照)。この処理により、PFOSへの処理に適應できる技術となる可能性があることが示された。さらなる効率化が望まれる。このためには、生成した e_{aq}^- はI₃⁻などにより消費されるために、最適なI⁻濃度の条件(最適なKI濃度)を検討する必要がある。

4. 結論

本研究では、PFOSおよびPFOAを含む試水を対象に種々の紫外線処理実験を行い、分解機構の解明と紫外線処理法の操作因子についての考察を試みた。得られた主な結果は以下のとおりである。

1) PFOAは、UV254/K₂S₂O₈処理で分解されFが遊離され

ることが明らかにされた。この分解は、波長254nmの紫外線照射によりS₂O₈²⁻より生成したSO₄[•]ラジカルによるものであり、分解過程でPFOAより短鎖のPFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBAに順次分解され、無機化されることが明らかにされた。

2) 波長254nmの紫外線を1.76mW/cm²(試水)で照射した条件下で、添加K₂S₂O₈の添加1mmolあたり0.00132mmolのPFOAが6時間で分解しうることが示された。硫酸生成速度はK₂S₂O₈濃度にはほぼ比例していることがわかり、その比例定数として0.51 μmol/mM/sが示された。更にK₂S₂O₈濃度を上げると照射紫外線の利用効率を高めうることが示された。また硫酸生成速度とフッ化物イオン生成速度は比例関係にあり、硫酸ラジカル1molあたり0.0044molのF原子が遊離する結果となった。

3) UV185単独処理およびK₂S₂O₈を10mMとなるように加えたUV185/K₂S₂O₈処理でPFOAは分解されFが遊離されることが明らかとなった。UV185単独処理におけるPFOA分解過程で、より短鎖のPFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBAが生成されたが、F原子およびC原子の収支より、他の反応メカニズムの存在も示された。またUV185/K₂S₂O₈処理においては多くの紫外線は254nmの波長のものであることもあり、UV254/K₂S₂O₈処理と同様

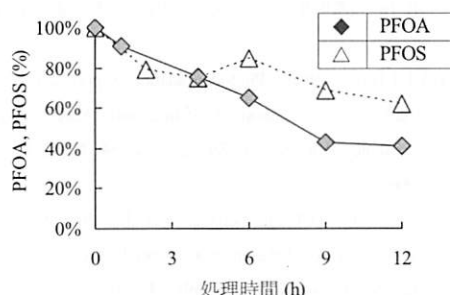


図-13 PFOAおよびPFOSのUV254/KI処理におけるそれらの残存率およびフッ化物イオンの挙動

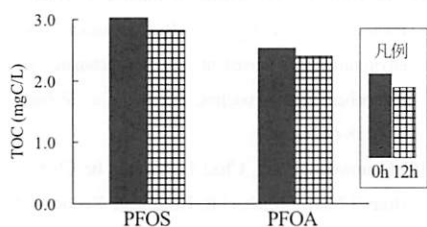
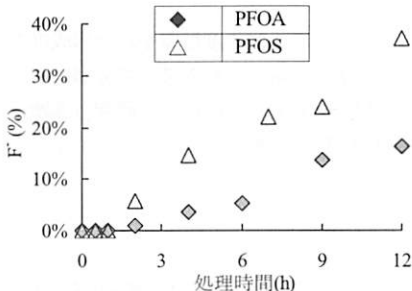


図-14 UV254/KI処理(12h)前後でのTOCの変化

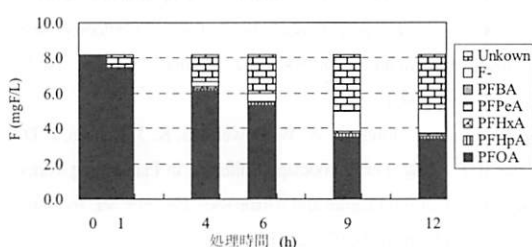


図-15 UV254/KI処理におけるPFOA分解過程でのF原子の挙動

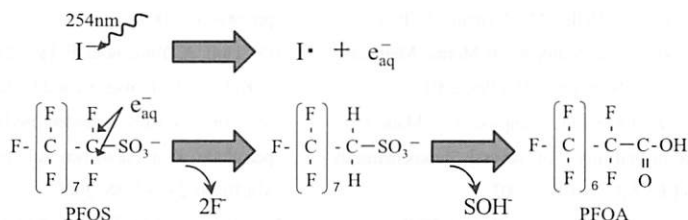


図-16 UV254/KI処理によるPFOSの還元分解反応

の機構による分解であることが明らかにされた。

4) UV184処理およびUV254/K₂S₂O₈処理におけるPFOA除去はその初期濃度にかかわらず同様であり、一次反応的に除去されていると解釈できた。

5) 波長185nmの紫外線を0.176mW/cm²照射した条件下で0.024mM(10mg/L)のPFOAを6時間で90%以上分解しうることが示された。また、UV185/K₂S₂O₈処理では、254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²および波長185nmの紫外線を0.176mW/cm²照射した条件下で、添加K₂S₂O₈の添加1mmolあたり0.00168mmolのPFOAが6時間で分解しうることが示された。

6) PFOSのUV185単独処理は非常に遅く、8日間にわたる長時間処理でも本実験条件下でも、PFOSは59%残存しFの遊離率は14%であった。

7) KIを0.3mM添加しての嫌気性条件下でのUV254/KI処理では、PFOAもPFOSも分解されFが遊離することが示され、254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²照射した条件下で、0.3mMのKIを添加することにより、処理12時間でPFOAは60%、PFOSは35%程度が分解されることが示された。この分解の主機構は水和電子の還元力による脱フッ素化反応であり、PFOSの分解によりPFOAが生成し、次にこれが分解されることも示された。

謝辞：本研究の一部は、平成22年度循環型社会形成推進科学研究補助金「有機フッ素化合物の最終処分場における環境流出挙動の解明と対策技術に関する研究」(課題番号K22037, 代表 松村千里)の補助を受けました。記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 村上道夫, 滝沢智: フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現状と今後の展望, 水環境学会誌, Vol.33, No.8, pp.103-114, 2010.
- 2) J. P. Giesy, K. Kannan: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.7, pp.1339-1342, 2001.
- 3) K. Kannan, J. C. Franson, W. W. Bowerman, K. J. Hansen, P. D. Jones, J. P. Giesy: Perfluorooctane Sulfonate in Fish-Eating Water Birds Including Bald Eagles and Albatrosses, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.15, pp.3065-3070, 2001.
- 4) K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. J. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, No.8, pp.1593-1598, 2001.
- 5) Burris J., Lundberg J., Olsen G., Simpson C., Mandel J.: Determination of serum half-lives of several fluorochemicals Interim Report #2, US EPA AR226-1086, 2002.
- 6) Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)

website, 2009,

<http://chim.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>

- 7) 三矢律子, 染谷暁子, 細田窓男, 松崎智洋, 大原憲司: PFOS及びPFOAの実態調査と浄水処理における除去性, 第58回全国水道研究発表会論文集, pp.554-555, 2007.
- 8) Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K.: Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan, *Chemosphere*, Vol.72, No.10, pp.1409-1412, 2008.
- 9) C. Y. Tang, Q. S. Fu, C. S. Criddle, and J. O. Leckie: Effect of flux (transmembrane pressure) and membrane properties on fouling and rejection of reverse osmosis and nanofiltration membranes treating perfluorooctane sulfonate containing wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.41, No.6, pp.2008-2014, 2007.
- 10) C. Y. Tang, Q. S. Fu, A. P. Robertson, C. S. Criddle, and J. O. Leckie: Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.40, No.23, pp.7343-7349, 2006.
- 11) 高木総吉, 安達史恵, 宮野啓一, 小泉義彦, 田中榮次, 渡邊功: 浄水処理過程における有機フッ素化合物の挙動について, 第18回環境化学討論会, 口頭発表, 講演要旨集, pp.238-239, 2009.
- 12) J. Chen, P. Zhang: Photodegradation of perfluorooctanoic acid in water under irradiation of 254nm and 185nm light by use of persulfate, *Wat. Sci. & Technol.*, Vol.54, No.11-12, pp.317-325, 2006.
- 13) Yan, Qu, Chaojie Zhang, Fei Li, Jing Chen, Qi Zhou: Photo-reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water, *Wat. Res.* Vol.44, No.9, pp.2939-2947, 2010.
- 14) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, R. Arakawa: Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.38, No.22, pp.6118-6124, 2004.
- 15) Hyunwoong Park, Chad D. Vecitis, Jie Cheng, Wonyong Choi, Brian T. Mader, Michael R. Hoffmann: Reductive Defluorination of Aqueous Perfluorinated Alkyl Surfactants: Effects of Ionic Headgroup and Chain Length, *J. Phys. Chem. A*, Vol.113, No.4, pp.690-696, 2009.
- 16) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kiatagawa and R. Arakawa: Efficient decomposition of environmentally, persistent perfluorocarboxylic acids by use of persulfate as a photochemical, oxidant, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39, pp. 2383-2388, 2005.
- 17) 山田信吾, 内藤勇太, 山本貴士, 野馬幸生, 細見正明: ヘル

- フルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) およびペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の紫外線分解処理挙動, 化学工学論文集, 第 34 巻, 第 3 号, pp. 410-414, 2008
- 18) WHO: Guidelines for Drinking-water Quality 3rd, Vol.1, Recommendations, 2004.
- 19) 荻田 堯, 八田博司, 鍵谷勤: 短波長紫外線による水中トリハロメタンの酸化分解, 環境技術, Vol.12, No.6, pp.370-372, 1983.
- 20) 高野宏美: 国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策, 技術情報協会, 2008.
- 21) Herrmann H.: On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O[•]-OH, SO(x)- and Cl in aqueous solution., *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol.9, No.30, pp.3935-3964, 2007.
- 22) Tsao M.S., Wilmarth, W.K.: The aqueous chemistry of inorganic free radicals. I. The mechanism of the photolytic decomposition of aqueous persulfate ion and evidence regarding the sulfate-hydroxyl radical interconversion equilibrium., *J. Phys. Chem.* Vol.63, No.3, pp.346-353, 1959.
- 23) 廣戸裕子, 大瀧雅寛: 中圧ランプに対応した化学光量計, 第 11 回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.64-65, 2008.
- 24) R.O.Rahn, M.I.Stefan, J.R.Bolton, E.Goren, P. Shaw, K. R. Lykke: Quantum Yield of the Iodide-Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentrations, *Photochem. Photobiol.*, Vol.78, No.2, pp.146-152, 2003.
- 25) 井本稔: 有機電子論解説, 東京化学同人, 1990.

(2011.5.30 受付)

Degradation Characteristics of Perfluorocompounds by Radiation of Ultra Violet Lamp

Fumitake NISHIMURA¹, Hiroshi TSUNO¹, Yoshifumi HAYASHI¹, Chisato MATSUMURA² and Takeshi NAKANO^{2,3}

¹Dept. of Environmental Engineering, Kyoto University

²Hyogo prefectural Institute of Environmental Science

³Graduate School of Engineering, Osaka University

Degradation of PFOA and PFOS in water by UV radiation was experimentally discussed. 0.00132 mM of PFOA was degraded per added 1mM K₂S₂O₈ during 6 hours of UV irradiation with wave length of 254 nm at 1.76 mW/cm³ of water. PFOA was degraded through the shorter chain of PFCAs such as PFHpA, PFHxA, PFPeA and PFBA, and mineralized. SO₄²⁻ generation rate was almost proportional to K₂S₂O₈ concentration, and the value of the proportional constant was 0.51 μmol/mM/s. This suggests that the UV utilization efficiency can be increased if K₂S₂O₈ concentration is increased. SO₄²⁻ generation rate was also proportional to F[•] generation rate, and it was suggested that 0.0044mol of F atom was released per 1 mol of sulfate radical. And more than 90% of 0.024 mM PFOA was also degraded during 6 hours UV irradiation with wave length of 185 nm at 0.176 mW/cm³ of water. In this degradation process, the other degradation path way was also suggested in addition to the path way through shorter chain PFCAs. PFOA and PFOS were reductively degraded by 60 % and 35 %, respectively, under existence of 0.3 mM KI during 12 hours UV irradiation with wave length of 245 nm at 1.76 mW/cm³ of water. PFOS was degraded and mineralized by defluorodization reaction with e_{aq}⁻ through PFOA.