

# 過硫酸カリウム-水酸化ラジカル法を用いた ペルフルオロアルキル酸類前駆体総量定量法における酸化分解時間の検討

○藤原 理沙<sup>1</sup> 中道 しほり<sup>2</sup> 北口 翔<sup>2</sup> 益永 茂樹<sup>3</sup>

<sup>1</sup>横浜国立大学 理工学部 <sup>2</sup>横浜国立大学 大学院環境情報学府 <sup>3</sup>横浜国立大学 大学院環境情報研究院

## 研究目的

背景1

POPs条約により一部のペルフルオロアルキル酸類(PFAAs)の規制が始まった。しかし、分解によりPFAAsを生じるPFAAs前駆体は規制対象ではないため使用され続け、環境中にも存在している。

背景2

そこで環境や製品中の前駆体総量の把握のため、過硫酸を用いて発生させた水酸化ラジカルによる酸化分解法が提案<sup>1)</sup>された。

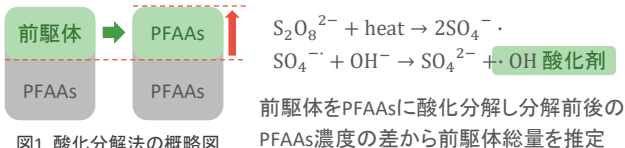


図1. 酸化分解法の概略図

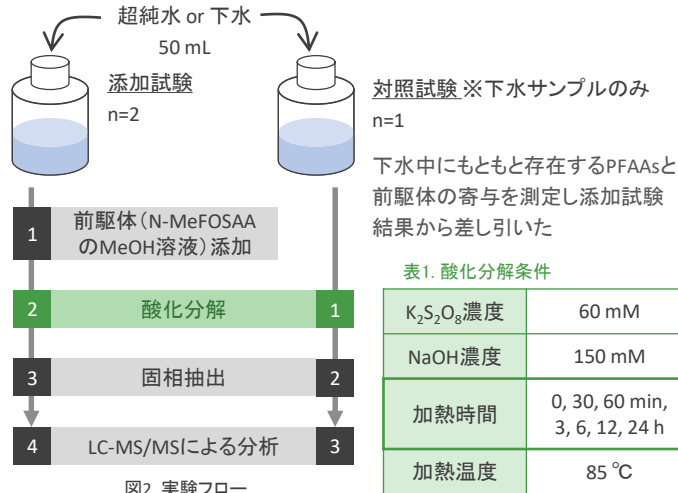
背景3

しかし、不完全な分解や短鎖PFAAsの生成等の課題を抱えており、酸化分解条件が最適ではない可能性が指摘されている。

目的

過硫酸カリウム-水酸化ラジカル法を用いて実環境サンプルを測定する上での最適な酸化分解時間(既往法は6 h)を検討する。

## 実験方法



## 結果と考察

### 対照試験結果

物質名(Cn)はその物質のもつアルキル鎖長がnであることを意味する  
PFPeA, PFHxA, およびPFHpAは、PFOAと同様に末端構造がカルボン酸で、炭素鎖長が短い物質であり、ここでは短鎖PFAAsと呼ぶ

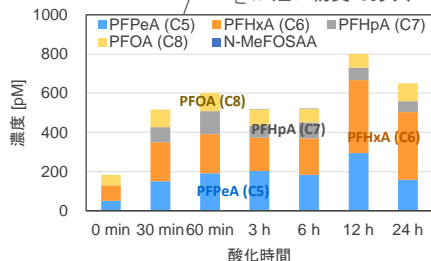


図3. 流入水対照試験におけるPFAAsおよびN-MeFOSAAの濃度変化

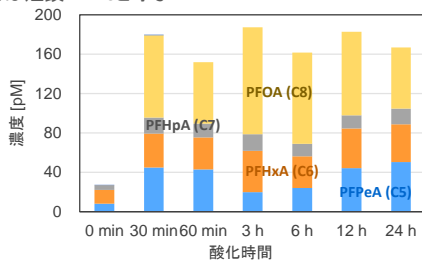


図4. 放流水対照試験におけるPFAAsおよびN-MeFOSAAの濃度変化

### 添加回収試験結果

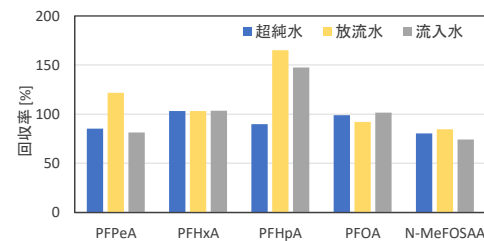


図5. 固相抽出(Oasis WAX)におけるPFAAsおよびN-MeFOSAAの回収率

### 前駆体の酸化分解

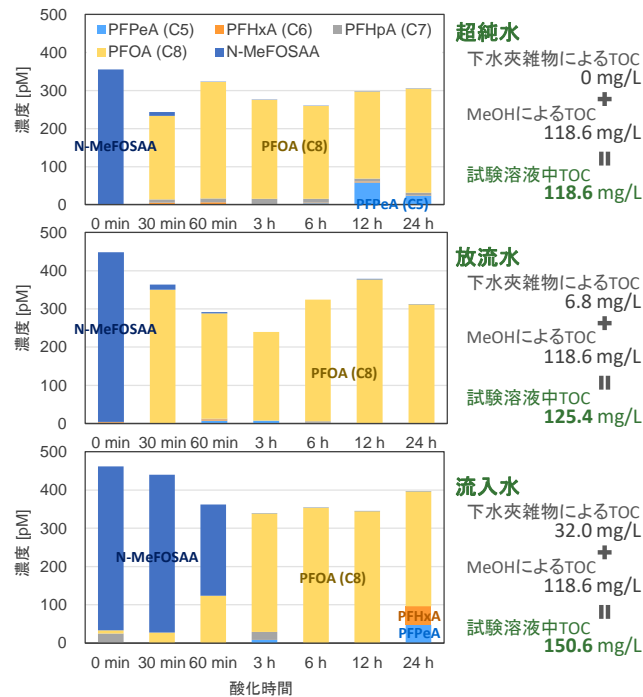


図6. 過硫酸カリウム60 mM、水酸化ナトリウム150 mM存在下(85°C)でのN-MeFOSAAの変換

### 夾雑物による影響

- 1 流入水中での前駆体の分解には超純水、放流水中(30分以内)より長時間(1~3時間)必要であった
- 2 N-MeFOSAAとPFAAsの総モル濃度が減少している部分は測定対象外の間中生成物が生成していると推測されるが、この時間がTOCの高い溶液ほど長くなっており、反応速度が遅かったと推測できる

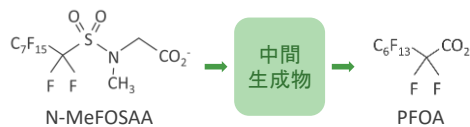


図7. 予測されるN-MeFOSAAの分解経路

夾雑物により前駆体の分解反応・PFAAs生成反応速度が遅くなった

### 酸化分解時間の検討

- 1 既往法(6 h)より長時間の加熱でPFOAが分解し短鎖PFAAsの生成が確認された  
PFOAの生成量から前駆体濃度を推測するため、短鎖PFAAsの生成は前駆体の持つアルキル鎖長を正しく評価できないという問題につながる
- 2 夾雑物により反応速度が遅くなることが確認され、短時間の加熱では不完全な分解が見られるものもあった

今回使用した下水試料では既往研究で提案された加熱時間(6 h)が妥当であった。しかし、夾雑有機物量により適切な分解時間が変わる可能性がある。

## まとめ

過硫酸カリウム-水酸化ラジカル法における最適な酸化分解時間は既往研究で提案された時間と同じ6時間であると示唆された。また、6時間でのPFOA生成率が約70~80%であり比較的良好な結果が得られた。しかし夾雑有機物量やその質により最適な酸化分解時間が変わると考えられ、注意が必要である。また今回検討対象とした前駆体は一つであり、対象を広げた検討が今後必要である。