

## ペルフルオロアルキル酸前駆体総量定量法の課題と改善策

○中道しほり<sup>1</sup>, 根岸純也<sup>1</sup>, 北口翔<sup>2</sup>, 徳村雅弘<sup>3</sup>, 益永茂樹<sup>3</sup>

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

### 【はじめに】

POPs 条約により、一部のペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) が規制されているが、環境中での分解によって PFAAs を生成する前駆体は使用が続いている。これらの前駆体は多数存在するため、個々に定量することは困難であり、環境中での PFAAs 前駆体の全貌を把握するのは困難である。近年、PFAA 前駆体を分子内のペルフルオロアルキル基に対応したペルフルオロアルキルカルボン酸類 (PFCAs) まで酸化分解し、生成した PFCAs を測定することで PFAA 前駆体総量を定量する方法が提案された<sup>1)</sup>。この方法では、ペルオキソ二硫酸カリウム ( $K_2S_2O_8$ ) の熱分解により硫酸ラジカル ( $SO_4\cdot$ ) を生成し、さらに  $SO_4\cdot$  からヒドロキシラジカル ( $\cdot OH$ ) を生成して PFAA 前駆体を酸化分解している。しかし、 $K_2S_2O_8$  の熱分解によって生成する  $SO_4\cdot$  の酸化力は非常に強いため、短鎖 PFCAs まで分解してしまうことが懸念されている。6:2 フルオロテロマーンスルホン酸塩や、8:2 フルオロテロマーンスルホン酸塩では、対応する鎖長の PFCAs への変換率はそれぞれ  $22\% \pm 2$ 、 $21\% \pm 2\%$  となっており、短鎖 PFCAs まで分解してしまうことが報告されている<sup>1)</sup>。本研究では、PFAA 前駆体の一種であり、既往研究でも検討されている N-メチルペルフルオロオクタンスルホン酸アミド酢酸 (N-MeFOSAA) を酸化分解することで<sup>1)</sup>、対応する鎖長を持つペルフルオロオクタン酸 (PFOA) が生成するか検討し、 $K_2S_2O_8$  による分解方法の課題を確認するとともに、 $K_2S_2O_8$  を用いた定量法に代わる新たな PFAA 前駆体総量の定量法として、二価の鉄イオンと過酸化水素によって  $\cdot OH$  を生成するフェントン法を検討した。

### 【方法】

本研究では、前駆物質の N-MeFOSAA (炭素鎖長=C<sub>8</sub>、以下同様) と、4 種類の PFCAs (PFPeA (C<sub>5</sub>)、PFHxA (C<sub>6</sub>)、PFHpA (C<sub>7</sub>)、PFOA (C<sub>8</sub>)) を測定対象とし、2 種の酸化分解法により検討した。 $K_2S_2O_8$  を用いた既往研究では、試験水に酸化剤として 60 mM の  $K_2S_2O_8$  を添加し、150 mM の NaOH を添加して  $\cdot OH$  を生成させている<sup>1)</sup>。本研究では、60 mM の  $K_2S_2O_8$  を添加し、次いで 125 mM の NaOH を添加して  $\cdot OH$  を生成させた。恒温液槽にて 85 °C で 6 時間加熱し、酸化分解を行った。フェントン法では、試料液の pH を 3 に合わせ、 $K_2S_2O_8$  を用いた酸化分解法と同量の  $\cdot OH$  を発生させるために 120 mM の硫酸鉄七水和物 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) を添加した後、120 mM の過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) を添加し、15 分間超音波拡散装置で拡散させた。酸化分解後、残存する N-MeFOSAA と生成した PFCAs を HPLC-MS/MS を用いて定量した。

---

## Quantification of total perfluoroalkyl acid precursors: Problems and possible improvements

Shihori NAKAMICHI<sup>1</sup>, Junya NEGISHI<sup>1</sup>, Sho KITAGUCHI<sup>2</sup>, Masahiro TOKUMURA<sup>3</sup>, Shigeki MASUNAGA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

<sup>2</sup> College of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>3</sup> Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

## 【結果と考察】

図 1 に  $K_2S_2O_8$  を用いた酸化分解前後の N-MeFOSAA と PFCAs のモル濃度を示す。全てのサンプルで 1.31~51.3 pmol/L の短鎖 PFCAs が確認された。既往研究では、前駆体の分解率は PFOA の生成率は  $110\% \pm 8\%$  であり、短鎖の PFCAs は確認されなかった<sup>1)</sup>。各サンプルで生成される短鎖 PFCAs の種類や量が異なることから、 $K_2S_2O_8$  を用いた方法では、結果に差が生じやすいため、より安定して PFOA を生成できるような酸化分解法が適切であると考えられる。

フェントン法を用いた酸化分解前後の N-MeFOSAA と PFCAs のモル濃度を図 2 (左) に示す。本実験で生成した PFCAs は PFOA のみであった。このことから、フェントン反応による酸化分解では、PFOA がさらに分解した  $C_5 \sim C_7$  の短鎖 PFCAs が生成しないことが示唆された<sup>2)</sup>。この実験では PFOA への変換率が低かったため、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  及び  $H_2O_2$  (フェントン試薬) を 3 回に分けて添加することで、改善を試みた。結果として、N-MeFOSAA の分解率及び PFOA の生成率を向上することができた (図 2 (右))。フェントン試薬を複数回に分けて添加することで、一度に生成する  $\cdot OH$  や水酸化鉄が減少するため、これらによるスカベンジャー反応を防ぐことができたと考えられる。

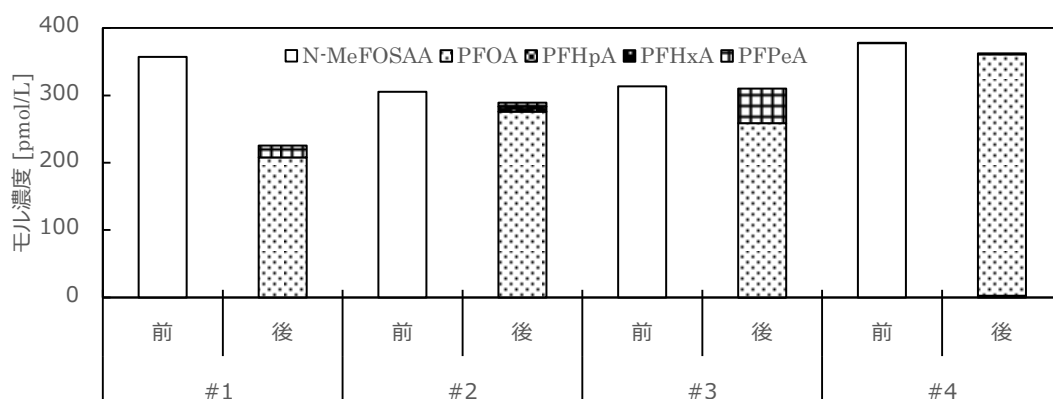


図 1  $K_2S_2O_8$  を用いた酸化分解前後の N-MeFOSAA と PFCAs のモル濃度 (#1~4 は繰り返し試験)

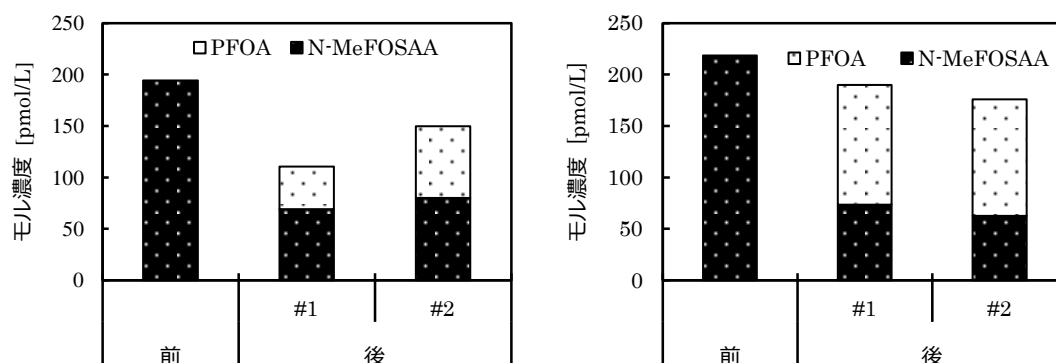


図 2 フェントン法を用いた酸化分解前後の N-MeFOSAA と PFCAs のモル濃度。フェントン試薬をまとめて 1 回で添加した場合 (左) と 3 回に分けて添加した場合 (右) (#1、2 は繰り返し試験)

## 【結論】

$K_2S_2O_8$  を用いて酸化分解することで、短鎖 PFCAs が生成することが確認された。 $K_2S_2O_8$  を用いた酸化分解法では、反応が安定せず、結果に差が生じやすことが考えられる。酸化分解にフェントン法を用いることで、短鎖 PFCAs を生成せずに対応する PFOA に変換できることが示唆された。今後はさらに、短鎖 PFCAs を生じず PFOA 前駆体分解率が高い酸化分解条件を検討したい。

## 【参考文献】

- 1) Houtz & Sedlak, Environmental Science & Technology, 46, 9342-49, 2012.
- 2) Schroder & Meesters Journal of Chromatography A, 1028, 110-119, 2005