

ペルフルオロアルキル酸類前駆体総量の定量に対する OH ラジカルスカベンジャーの影響

○根岸純也¹, 徳村雅弘², 益永茂樹²

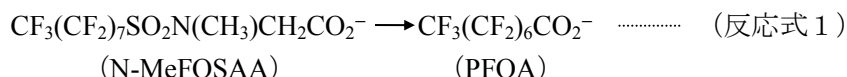
(¹横浜国立大学 大学院環境情報学府,²横浜国立大学 大学院環境情報研究院)

【はじめに】

ペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) には優れた界面活性があるため、1950 年代より消火剤やフライパンの撥水・撥油加工等に使用されてきたが、2009 年に POPs 条約により、一部の PFAAs の規制が始まった。しかし、分解によって PFAAs を生じる多数の前駆体は規制対象ではないため使用されつづけている。これら前駆体は下水中にも存在しているが、種類が多いため全貌が把握されていない。そこで前駆体をペルフルオロアルキルカルボン酸類 (PFCAs) に酸化分解し、分解前後の PFCAs 存在量の差から前駆体総量を定量する方法が提案された¹⁾。酸化分解にはペルオキソ二硫酸カリウム ($K_2S_2O_8$) の熱分解により生成した硫酸ラジカル ($\cdot SO_4^-$) を OH ラジカル ($\cdot OH$) に変換して用いている²⁾。中間生成物の $\cdot SO_4^-$ は酸化力が強いため、 CF_2-CF_2 結合の切断により前駆体が短鎖 PFCAs まで分解することが疑われる。また、下水などの試料では夾雑物質が $\cdot OH$ スカベンジャーとして働き、前駆体が十分に PFCAs に酸化分解されない可能性がある。そこで本研究では、メタノールを $\cdot OH$ スカベンジャーとして用い、この定量法に対する下水中の夾雑物質の影響を考察するとともに、前駆体の適切な定量条件を探索した。

【方法】

本研究では PFAAs 前駆体である 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)、5 種類の PFCAs (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA) を測定対象とした。酸化分解では既往研究に従い¹⁾、酸化剤として $K_2S_2O_8$ を 60 mM、pH 調整剤として NaOH を 125 mM 添加後に恒温槽にて 85 °C で 6 h 加熱した。 $\cdot OH$ による N-MeFOSAA の酸化分解を反応式 1 に示す¹⁾。N-MeFOSAA と生成した PFCAs の定量は HPLC-MS/MS により行い、N-MeFOSAA の分解率 (分解した N-MeFOSAA モル濃度/初期 N-MeFOSAA モル濃度) と PFOA の生成率 (生成した PFOA モル濃度/初期 N-MeFOSAA モル濃度) をそれぞれ算出した。実験は夾雑物質による影響を考慮する必要のない超純水を用いて行い、 $\cdot OH$ スカベンジャーとしてメタノールを添加した。



【結果と考察】

メタノール添加濃度に応じた N-MeFOSAA 分解率の変化を図 1 (左) に示す。N-MeFOSAA 分解率

Effect of OH-radical scavenger on the quantification of the total perfluoroalkyl acid precursors

Junya NEGISHI¹, Masahiro TOKUMURA², Shigeki MASUNAGA²

¹Graduated School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

²Faculty of Environment and Information Sciences, Yokohama National University

はメタノール添加濃度が 0.42 g/L 以下のときにほぼ 100%であった。また、PFOA 生成率の変化を図 1 (中央) に示す。PFOA 生成率は添加メタノール濃度が低いほど高くなる傾向がみられたが、メタノールを全く添加しないときは、統計的に有意ではないものの ($p = 0.4566$)、低下傾向を示した。メタノールの添加濃度に応じた酸化分解後の短鎖 PFCAs のモル濃度を図 1(右)に、酸化分解前後の N-MeFOSAA および PFCAs のモル濃度の変化を図 2 に示す。添加メタノール濃度が低いほど N-MeFOSAA は分解したが、炭素鎖長の短い PFCAs の生成はメタノール添加量が 0.3~0.5 g/L ではほとんど見られず、その範囲の上下で増加した。これは、 $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ 結合が切断されることにより短鎖の PFCAs (PFHpA, PFHxA, PFHpA) が生成したと見られ、 $\cdot\text{OH}$ より酸化力の強い中間生成物である $\cdot\text{SO}_4^-$ が反応に寄与したことが示唆された。

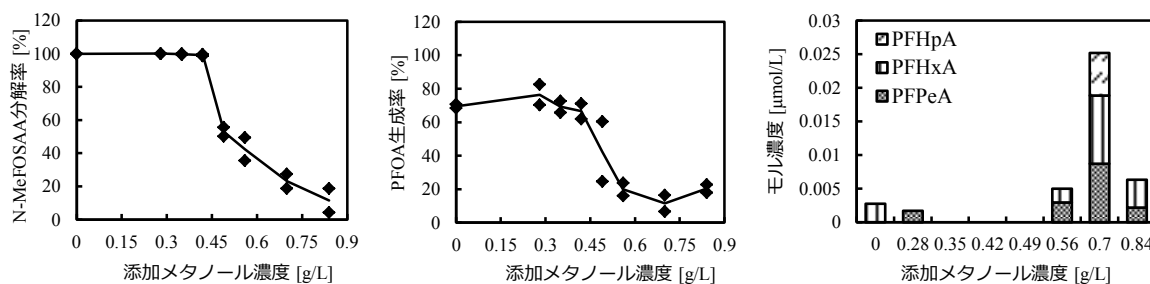


図 1 N-MeFOSAA 分解率 (左)、PFOA 生成率 (中央)、および、酸化分解後に生成した短鎖 PFCAs のモル濃度 (右) に対するメタノール添加濃度の影響 (各 n=2)

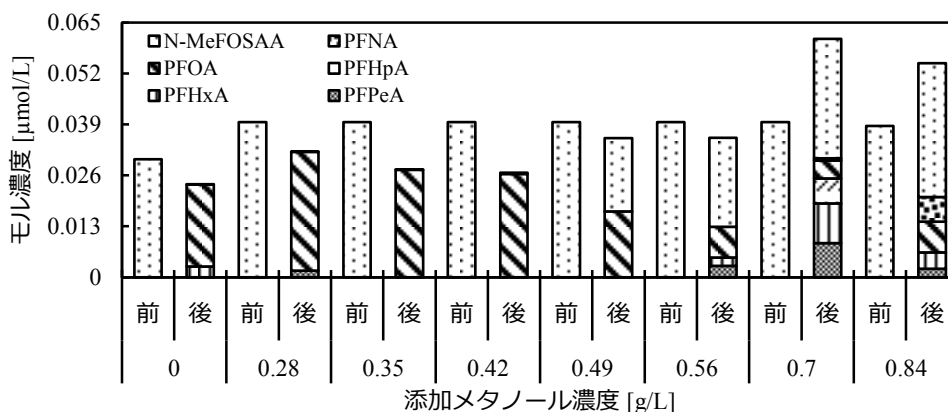


図 2 異なるメタノール添加濃度における酸化分解前後の N-MeFOSAA と PFCAs のモル濃度 (各 n=2)

【結論】

本研究より、 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャー濃度が低いほど前駆体の分解率および PFOA の生成率が向上したが、スカベンジャーが全く存在しない場合は PFOA の生成率は低くなり、前駆体を過小評価することが示唆された。一方、 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャー濃度がある濃度を超えると、短鎖の PFCAs の生成が観察された。 $\cdot\text{OH}$ スカベンジャー濃度が高いため、中間産物の $\cdot\text{SO}_4^-$ が直接反応に参加し $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ 結合が切断された可能性が考えられる。そこで、今後は $\text{CF}_2\text{-CF}_2$ 結合の切断に寄与する $\cdot\text{SO}_4^-$ を介さない酸化法を用いた前駆体の分解について検討し、より適切な前駆体総量の定量法の開発を目指したい。

【参考文献】

- 1) Houtz & Sedlak, Environmental Science & Technology, 46, 9342-49, 2012.
- 2) Johnson et al., Environmental Science & Technology, 42, 9350-56, 2008.