

ペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) 前駆体総量の定量に対する下水中夾雑物質の影響

横国大 院環情 根岸純也、Ye Feng、徳村雅弘、益永茂樹

Effects of sewage impurity on the quantification of total perfluoroalkyl acid (PFAA) precursors, by Junya NEGISHI, Feng YE, Masahiro TOKUMURA, Shigeki MASUNAGA (Grad. Sch. Env. & Inf. Sci., Yokohama National Univ.)

1. はじめに

2009 年に POPs 条約によりペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs) の規制が始まった。しかし分解によって PFAAs を生じる多数の前駆体は規制対象でないため使用されつづき、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。これに対して、 $\cdot\text{OH}$ を用いた酸化分解反応による前駆体総量の定量法が提案されたが¹⁾、酸化分解条件が最適化されていない可能性が指摘されている²⁾。さらにこの定量法には、下水中の夾雑物質による影響が懸念される。本研究ではこの定量法の酸化分解条件を最適化し、夾雑物質による影響について検討する。

2. 実験方法

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) を酸化分解対象、6 種類の PFAAs (PFBA、PFPeA、PFHxA、PFHpA、PFOA、PFNA) を生成対象として測定した。酸化分解では既往研究に従い¹⁾、酸化剤としてペルオキソ二硫酸カリウム ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、pH 調整剤として NaOH を添加後に加熱した。この反応では $\cdot\text{OH}$ が生成し³⁾、前駆体を酸化分解する。以下に、推定される N-MeFOSAA の酸化分解反応式 1 を示す。本研究では既往研究の酸化分解条件 (表 1) をそのまま採用した¹⁾。N-MeFOSAA と生成した PFAAs の定量は HPLC-MS/MS により行い、分解率と生成率をそれぞれ算出した。実験は超純水を用いて 6 回行った。

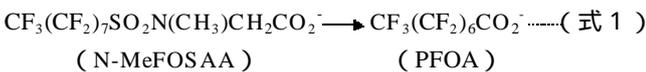


表 1 本研究で用いた酸化分解条件¹⁾

条件	条件値
酸化剤 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 濃度	60 mM
pH 調整剤 (NaOH) 濃度	125 mM
加熱温度	85 °C
加熱時間	6 h

3. 実験結果

図 1 に各回の N-MeFOSAA 分解率を示す。初めの 3 回は値が変動したが、4~6 回目で分解率は 40~60% に収束した。また、図 2 に PFOA 生成率 (生成した PFOA のモル濃度 / 初期 N-MeFOSAA のモル濃度) を示す。N-MeFOSAA の分解と同様の経過をたどり、4~6 回目に生成率は約 20% に収束した。既往研究では N-MeFOSAA 分解率は 100%、PFOA 生成率は約 110% と報告されている¹⁾。また、酸化剤濃度を 0 mM、60 mM、120 mM と変動さ

せた実験を行った。酸化剤濃度が 120 mM では 60 mM と比較して、N-MeFOSAA 分解率が約 14%、PFOA 生成率が約 9% 上昇した。この結果を図 3 と 4 に示す。

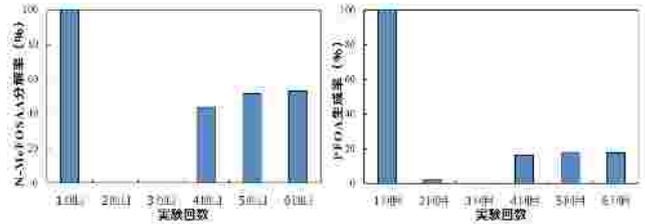


図 1 N-MeFOSAA の繰返し分解実験における分解率の変化 図 2 N-MeFOSAA の繰返し分解実験における PFOA 生成率の変化

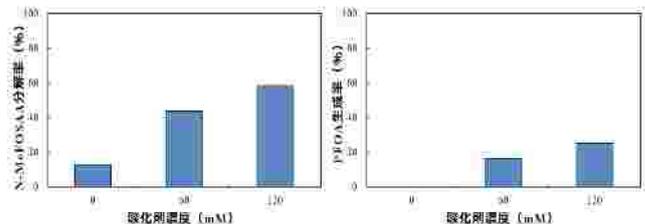


図 3 酸化剤濃度に応じた N-MeFOSAA 分解率の変化 図 4 酸化剤濃度に応じた PFOA 生成率の変化

4. 考察

本研究で得られた分解率は既往研究と比較して著しく低く、同様の結果が他の前駆体でも報告されている²⁾。これは表 1 に示す酸化分解条件が最適化されていないためであると考えられる。そこで酸化剤濃度を 2 倍にしたところ、N-MeFOSAA 分解率と PFOA 生成率はともに上昇したが、既往研究の結果よりは低かった。

5. 結論

本研究により、既往研究で提案されている前駆体総量定量法の酸化分解条件は最適化されていないことが強く示唆された。したがって今後は最適な酸化分解条件を得るため、酸化剤濃度を含む表 1 の条件を変えて実験を行う。さらに、得られた条件に対する下水中の夾雑物質による影響の有無を検討する。

参考文献

1) Houtz & Sedlak, Environmental Science & Technology, 46, 9342-49, 2012.
 2) 鈴木ら, 第 17 回水環境学会シンポ講演集, 72-73, 2014.
 3) Johnson et al., Environmental Science & Technology, 42, 9350-56, 2008.