

横浜国大・理工 ○藤原理沙, 横浜国大院・環情 中道しほり, 北口翔, 横浜国大院・環情研院 益永茂樹

Effect of Oxidation Time on the Quantification of Perfluoroalkyl Acid Precursors Using the Potassium Persulfate - Hydroxyl Radical Method, by Risa FUJIWARA (Dept. Sci. Eng., Yokohama National Univ.), Shihori NAKAMICHI, Sho KITAGUCHI (Grad. Sch. Env. Info. Sci., Yokohama National Univ.), Shigeki MASUNAGA (Fac. Env. Info. Sci., Yokohama National Univ.)

1. はじめに

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、分解により PFAAs を生じる PFAAs 前駆体は規制対象ではないため多数使用され、環境中にも存在している。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された。¹⁾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。²⁾本研究では、反応の時間変化を追い、前駆体総量の定量に最適な分解時間を検討した。

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、4 種類の PFAAs (PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) を生成対象として測定した。試験液として共存する有機物濃度の異なる超純水および下水処理場の放流水、流入水を用い、N-MeFOSAA を添加して試験溶液とした。放流水と流入水はフィルターロート (細孔径 0.45 μm) を用いてろ過したものを用いた。放流水、流入水の TOC はそれぞれ 6.8, 32.0 mg/L であった。なお、放流水と流入水については N-MeFOSAA を添加しない対照試験を行い、試験水に最初から含まれていた PFAAs とその前駆体の寄与を測定した。これらの結果を添加試験から差し引くことで N-MeFOSAA の分解挙動を算出した。

酸化分解では既往研究¹⁾に従い、酸化剤としてペルオキシ二硫酸カリウム (K₂S₂O₈)、pH 調整剤として NaOH を添加後、加熱した。これにより水酸化ラジカルが生成し、前駆体を酸化分解する。表 1 に本研究の酸化分解条件を示す。既往研究の加熱時間は 6 時間だが本研究では反応の時間変化を追うため 0, 30, 60, 180, 360, 720, 1440 分とした。

N-MeFOSAA および PFAAs の定量は HPLC-MS/MS により行い、試験溶液中濃度を算出した。実験は各溶液、各加熱時間につき 2 回行った。

表 1 本研究で用いた酸化分解条件

条件	条件値
酸化剤濃度	60 mM
pH 調整剤濃度	125 mM
加熱温度	85 °C
加熱時間	0, 30, 60, 180, 360, 720, 1440 分

3. 実験結果

図 1 に N-MeFOSAA の酸化分解における試験溶液中

の前駆体および PFAAs 濃度の時間変化を示す。濃度は 2 回の実験結果の平均値である。超純水、放流水では 1 時間程度で前駆体が分解し PFOA が生成したが、流入水では前駆体の分解に 3 時間を要した。また、超純水、流入水では既往法よりも長時間の酸化分解により短鎖 PFAAs (PFHpA, PFHxA, PFPeA) の生成が見られた。

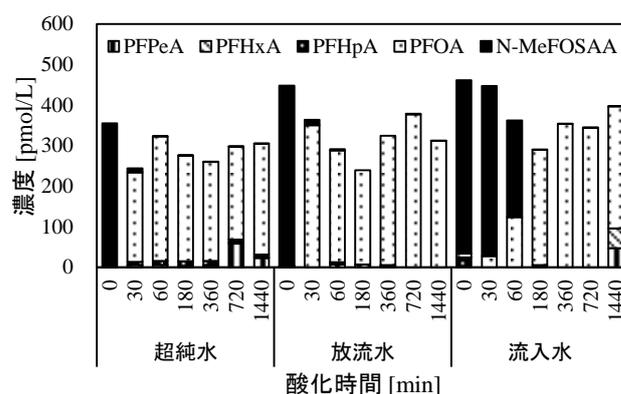


図 1 N-MeFOSAA の酸化分解における試験溶液中の前駆体および PFAAs 濃度の時間変化

4. 考察

本研究で得られた結果より、TOC の高い流入水中での前駆体の分解には超純水、放流水中よりも長時間必要であることが示唆された。また、超純水では 30 分、放流水では 30 分～6 時間、流入水では 1～12 時間で、前駆体と PFAAs の総モル濃度が減少しており、この間に定量対象となっていない中間生成物が生じたことが予測される。この時間が TOC の高い溶液ほど長くなっていたことから、反応は TOC が高いほど遅かったことが推測される。従って、下水中の夾雑物が前駆体の分解と PFAAs の生成反応を阻害し、反応時間が長くなったとみられる。

5. 結論

本研究では PFAAs 前駆体の既往の酸化分解法に対し、前駆体濃度測定における最適な加熱時間を検討した。その結果、既往法より長時間の加熱では短鎖 PFAAs の生成、短時間の加熱では夾雑物による反応の阻害、前駆体の不完全な分解が見られ、既往法の加熱時間である 6 時間が妥当であることが示唆された。今後は加熱時間以外の条件について最適化を進める。

参考文献

- Houtz & Sedlak, Environ. Sci. Technol., 46, 9342-9349, 2012.
- 鈴木ら, 水環境学会シンポ講演集, 17, 72-73, 2014