

## ペルフルオロアルキル酸類前駆体総量定量のための酸化分解法の検討

横浜国大院・環情 ○中道しほり 北口翔

横浜国大・理工 藤原理沙

横浜国大院・環情研院 益永茂樹

Study of Oxidative Decomposition Method for Quantification of Total Perfluoroalkyl Acid Precursors, by Shihori NAKAMICHI, Sho KITAGUCHI (Grad. Sch. Env. Info. Sci., Yokohama National Univ.), Risa FUJIWARA (Dept. of Sci. Eng., Yokohama National Univ.) Shigeki MASUNAGA (Fac. Env. Info. Sci., Yokohama National Univ.)

### 1. 緒言

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おり、その分解生成物による環境汚染が懸念されている。そこで、 $K_2S_2O_8$  を用いて水酸化ラジカル ( $\cdot OH$ ) を生成させ、PFAAs 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 から PFAAs 前駆体総量を定量する方法が提案された<sup>1)</sup>。しかし、 $K_2S_2O_8$  の熱分解によって生成する硫酸ラジカル ( $SO_4^{\cdot -}$ ) の酸化力が非常に強いいため、鎖長の短い PFCAs (短鎖 PFCAs) まで分解してしまうことが懸念されている。本研究では、異なる酸化剤を用いて既往法<sup>1)</sup>と同様に PFAAs 前駆体を分解し、生成物から PFCAs の生成について考察した。 $\cdot OH$  を生成する酸化分解法として Fenton 法と  $O_3$ /Alkali 法、 $\cdot OH$  に比べ酸化力の劣る方法として  $O_3$  法を用い、PFAAs 前駆体の一種である 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) の酸化分解を行った。

### 2. 実験方法

本研究では、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>) を測定対象とした。N-MeFOSAA 濃度を 200 ng/L に調製した試験水 50 mL に 120 mM の酸化剤を添加し酸化分解を行った。酸化分解後、既往法<sup>1)</sup>に則り前処理を行い、残存する N-MeFOSAA と生成した PFCAs を HPLC-MS/MS を用いて定量した。

### 3. 実験結果および考察

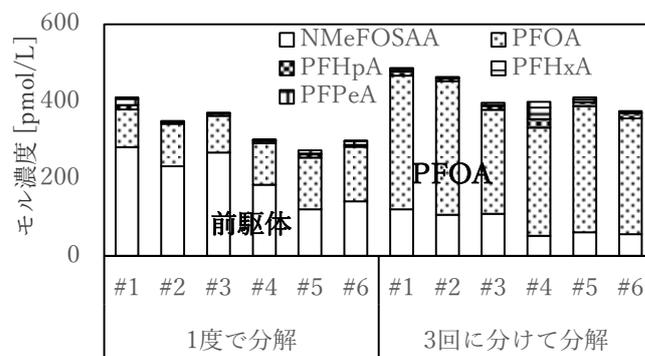
Table 1 に各酸化分解法による酸化分解後の N-MeFOSAA の残存率及び PFCAs の生成率を示す。 $\cdot OH$  を生成する Fenton 法、 $O_3$ /Alkali 法ともに C<sub>5</sub>~C<sub>7</sub> の短鎖 PFCAs の生成が確認された。さらに、 $\cdot OH$  より酸化力の劣る  $O_3$  法においても確認された。これより、N-MeFOSAA の分解において、反応は同一のペルフルオロアルキル基を持つ PFOA で止まらず、短鎖 PFCAs まで進むことが示された。また、 $O_3$ 、 $O_3$ /Alkali 法では、添加した N-MeFOSAA 量に対して、その残存濃度と生成 PFCAs 濃度の総和 (モル濃度) は非常に低かった。 $O_3$  の吹きこみによる試験液の減少が確認されたため、それに伴い対象物質が損失したことが考えられる。Fenton 法に関しては、試験水中の N-MeFOSAA 濃度に対し、過剰量の酸化剤を添加したにも

関わらず、分解せずに残存した N-MeFOSAA が確認された。多量に生成した  $\cdot OH$  同士が反応してしまい消費された可能性がある。

次に、最も PFOA の生成率が良好であった Fenton 法に関して、酸化剤を 3 度に分けて添加し、一度に生成する  $\cdot OH$  量を減少させた。Fig. 1 に酸化剤の添加回数による酸化分解後の N-MeFOSAA と PFCAs 量を示す。酸化剤の添加を 3 度に分けることで N-MeFOSAA の残存率は 22.4% 及び PFOA の生成率は 94.9% となった。このことから、総量と同じ酸化剤でも、添加回数を増やすことで  $\cdot OH$  同士の反応による消費が低減し、PFOA 生成率が向上することが示された。

**Table 1** 各酸化分解による N-MeFOSAA 残存率及び PFOA 生成率 (%) (値は中央値、Fenton 法: n = 6、 $O_3$  及び  $O_3$ /Alkali 法: n = 3)

	PFOA 生成率	短鎖 PFCAs 生成率	N-MeFOSAA 残存率	回収率
Fenton	33.1	4.4	62.6	100.3
$O_3$	0.0	1.7	13.0	14.6
$O_3$ /Alkali	14.3	4.4	4.8	23.0



**Fig. 1** 酸化剤の添加回数による分解生成物の違い

### 4. 結論

本研究より、 $\cdot OH$  のみならず、 $O_3$  による酸化分解法においても短鎖 PFCAs の生成が確認された。Fenton 法では、多量に生成する  $\cdot OH$  同士の反応によって N-MeFOSAA の分解が不十分となることが示唆されたが、分けて添加することで PFOA の生成率を向上できることが明らかになった。

#### 参考文献

- Houtz & Sedlak, Environ. Sci. Technol., 46, 9342-49, 2012