

13 フッ素系化合物の物理化学的処理法に関する基礎的研究

Treatment of perfluorocompounds(PFCs) by UV physicochemical process

京都大学 西村 文武、林 佳史、高木 明寛、日高 平、津野 洋

Kyoto Univ. Fumitake NISHIMURA, Yoshifumi HAYASHI, Akihiro TAKAGI, Taira HIDAKA, Hiroshi TSUNO

1. はじめに

有機フッ素化合物(PFCs)は、耐熱性、界面活性、難分解性、光透過性などの優れた特性を有することから、コーティング剤、界面活性剤、消化剤、撥水剤、乳化剤の成分などとして日用品から産業分野まで様々な用途として使用されている¹⁾。その中で、ペルフルオロオクタスルホン酸(PFOS)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA)は、水環境中や生体内において高頻度かつ高濃度で検出されており^{2,3,4)}、生物への高蓄積性や毒性を有することから^{2,3,4)}、汚染防止に向けた世界的な取り組みが必要とされる微量有機汚染物質である。2009年には、PFOSとその塩ならびにPFOSF(PFOSフルオリド)はストックホルム条約の附属書Bに追加され、PFOAに関しても検討段階にある⁵⁾。PFOSおよびPFOAは廃水中から除去されなければならないが、その難分解性のために処理は難しく、活性炭吸着⁶⁾や膜処理による分離⁷⁾での一定の除去の有効性は報告されているものの、活性炭の再生や分離濃縮水の処理の問題点もあり⁸⁾、より有効な分解除去技術の確立が希求されている。しかしながら有機フッ素化合物中の炭素・フッ素結合は強固であり、生物分解は言うまでもなく、また種々の生物難分解性物質の処理に適用されるオゾン処理でも分解は難しいことが知られている。しかし近年、添加剤を加えた紫外線照射法により分解されるとの報告があり、その工学的応用にも関心が持たれている。本研究では、廃水中に含まれるPFOSおよびPFOAの物理化学的処理、とりわけ紫外線を活用した分解技術を確立することを目的に、PFOSおよびPFOAを含む試水を対象に種々の紫外線処理実験を行い、分解機構の解明と操作因子についての考察を試みた。

2. 実験方法および分析方法

図1に示す紫外線反応器を用いて、試水の紫外線(UV)処理を行った。反応器は円柱型で中心部に、紫外線ランプを差し込めるように、ドーナツ状の空洞がある二重構造となっている。反応器の外部はガラス製であり、内部は紫外線を通過させるために石英ガラス管を使用している。ガラス管の内径 6.4cmおよび石英ガラス管の外径 2.2cmで有効容積は 845 mLである。紫外線ランプは、254nmに主波長を持つ殺菌用ランプ(AZ-14、日本フォトサイエンス製、以下「UV254」と表示)と 185nmと 254nmに主波長を持つ酸化用ランプ(AY-5、日本フォトサイエンス製、以下「UV185」と表示)の2種類の低圧水銀ランプを用い、紫外線ランプ制御盤(SteriFine、US-1/4、日本フォトサイエンス製)にて遠隔操作した。どちらのUVランプも電力 8W、ランプの発光長 20cmで管径 1.5cmである。UVランプの線量率は、ヨウ化カリウム線量計^{9,10)}により求めたところ、254nmでは両ランプで同じで 15.8 mW/cm²であり、UV185 ランプの 185nmのそれは 1.6 mW/cm²程度であった。処理操作では、反応器に試水を充満させ紫外線照射を行った。反応器内の試水はスターラで攪拌し、所定時間に反応器のコックを開け、サンプリング用注射器にて反応器上部よりサンプルを一定量採取した。また水温は、反応器外部に装着したウォータージャケットで、22±5℃に保った。

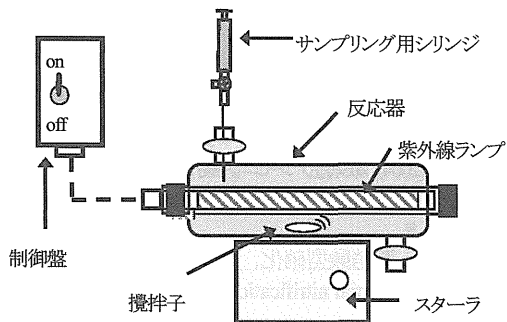


図1 回分式紫外線処理装置

試水は、超純水に0.1mMリン酸緩衝液(pH7)を加え、濃度が10mg/L程度あるいは10μg/L程度となるようにPFOAあるいはPFOSを溶解したものであり、これに紫外線を当てる実験(UV単独処理)、試水にK₂S₂O₈あるいはKIを所定濃度になるように加え紫外線を当てる実験(各々UV/K₂S₂O₈あるいはUV/KI処理と表示)を行った。なおUV254/KI処理においては水和電子の生成が進行するようにpHは9に設定し、無酸素条件を維持するために窒素を300mL/minでパージした。実験条件を表1にまとめて示す。処理対照試水および所定時間の処理後に採取したサンプルを対象に、TOC(燃焼赤外線分析法、TOC計)、F(イオンクロマトグラフCD検出法)、SO₄²⁻(イオンクロマトグラフCD検出法)、S₂O₈²⁻(219nmでの吸光光度分析法)、ならびにPFCs(PFOS、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBA：高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析法：LC-MS/MS、LC：ACQUITY UPLC (Waters), MS：QUATTRO PREMIER(Waters))について分析を行った。

3. 結果および考察

PFOAあるいはPFOSが10mg/Lの場合の処理時間に対するこれらの残存率およびF遊離率を図2に示す。PFOAは、UV254単独処理では分解は困難であったが、K₂S₂O₈を10mMとなるように加えたUV254/K₂S₂O₈処理では分解されFが遊離され、12時間の処理でPFOA残存率およびF遊離率は各々34%および23%となった。なおTOC残存率は72%であった。UV254/K₂S₂O₈処理で生成される酸化力の強いSO₄²⁻ラジカルにより分解されたと考えられる。一方、PFOSはUV254/K₂S₂O₈処理でも分解が困難であった。これは、官能基のカルボキシル基とスルホ基に対するSO₄²⁻ラジカルの酸化反応特性に差異があるためと考えられる。

PFOAの分解に有効性が示されたUV254/K₂S₂O₈処理において、初期PFOA濃度10mg/Lで、初期K₂S₂O₈濃度が異なる条件(0~20mM)下で処理を行った結果を図3に示す。S₂O₈²⁻は指数関数的に減少し、生成したSO₄²⁻ラジカルは電子を取り込み速やかにSO₄²⁻となることが示されている。S₂O₈²⁻の減少量とSO₄²⁻の生成量はモル比で1:2であった。また、PFOAの分解は初期K₂S₂O₈濃度に比例し、K₂S₂O₈が無くなると停止した。これらからPFOAの分解はSO₄²⁻ラジカルによることが示されている。本実験では、主として254nmの紫外線が照射され、その線量率は15.8 mW/cm²である。このとき波長254nmの光子は毎秒3.16×10⁶ mol発生していることになる。SO₄²⁻生成はS₂O₈²⁻と光子hνとの反応(S₂O₈²⁻+hν→2SO₄²⁻・、SO₄²⁻・+e⁻→SO₄²⁻)の結果とすると、光子がすべてS₂O₈²⁻と反応するとし、またSO₄²⁻ラジカルは速やかに反応しSO₄²⁻になるならば、SO₄²⁻の生成速度は毎秒7.32×10⁶ molとなる。図4にK₂S₂O₈濃度と硫酸生成速度との関係を示す。今回の実験条件内では、反応速度はK₂S₂O₈濃度にほぼ比例していることがわかり、更にK₂S₂O₈濃度を上げると照射紫外線の利用効率を高めうることを示された。このPFOA分解過程でのPFCAsの挙動を、初期K₂S₂O₈が20mMの場合を例として図5に示す。PFOAの分解過程でPFOAより短鎖のPFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBAが生成されている。このケースでのF原子およびC原子の収支を図6に示す。PFCAs(炭素数4~8)およびFによりF原子の収支はとれている。ま

表 1 実験条件

処理法	UV254		UV254/K ₂ S ₂ O ₈				
対象物質	PFOS	PFOA	PFOS	PFOA			
初期濃度 mg/L(*μg/L)	11.0	9.63	7.40	10.2	13.6	10.9	9.73*
温度 °C	23.6	25.3	19.2	20.7	21.2	19.0	23.4
pH	6.95	6.99	6.98	7.00	6.99	6.96	6.99
最大処理時間	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h
K ₂ S ₂ O ₈ (mM)	-		10	5	10	20	10

処理法	UV185					UV185/K ₂ S ₂ O ₈		UV185/KI	
対象物質	PFOS		PFOA			PFOS	PFOA	PFOS	PFOA
初期濃度 mg/L(*μg/L)	6.03	21.0	7.33	11.8	9.93*	9.08	10.3	6.20	11.9
温度 °C	25.0	21.5	18.0	19.5	23.3	24.3	21.4	18.4	23.8
pH	6.99	6.97	6.98	6.98	7.01	6.97	6.98	9.02	9.09
最大処理時間	12h	8d	12h	12h	12h	12h	12h	12h	12h
K ₂ S ₂ O ₈ /KI(mM)	-					10	10	0.3	0.3

た、処理12時間後のTOCも一致している。これらよりPFOAは順次より短鎖のPFCAsに分解され、無機化されることが考えられる。UV254/ $K_2S_2O_8$ 処理で、PFOAが分解されることが示された。この実験では、波長254nmの紫外線を試水845mLに $1.5W(15.8mW/cm^2 \times \pi \times 1.5cm \times 20cm)$ 照射、すなわち $1.76 mW/cm^3$ 照射した条件下で、添加 $K_2S_2O_8$ の添加1mmolあたり0.00132mmolのPFOAが6時間で分解しうる(図3参照)ことが示された。

UV185を用いた処理では、紫外線単独処理でも $K_2S_2O_8$ を添加したケースでもPFOAの処理が出来ることが明らかになった。波長185nmの紫外線を $0.176mW/cm^3$ 照射した条件下で0.024mM(10mg/L)のPFOSを6時間で90%以上分解しうるが示された。また、UV185/ $K_2S_2O_8$ 処理では、254nmの波長の紫外線と $1.76 mW/cm^3$ および波長185nmの紫外線を $0.176 mW/cm^3$ 照射した条件下で、添加 $K_2S_2O_8$ の添加1mmあたり0.00168mMの

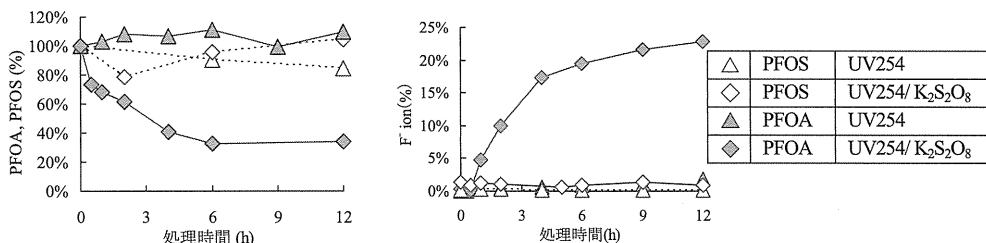


図2 PFOAおよびPFOSの紫外線処理(UV254)におけるそれらの残存率およびFイオンの遊離率の経時変化

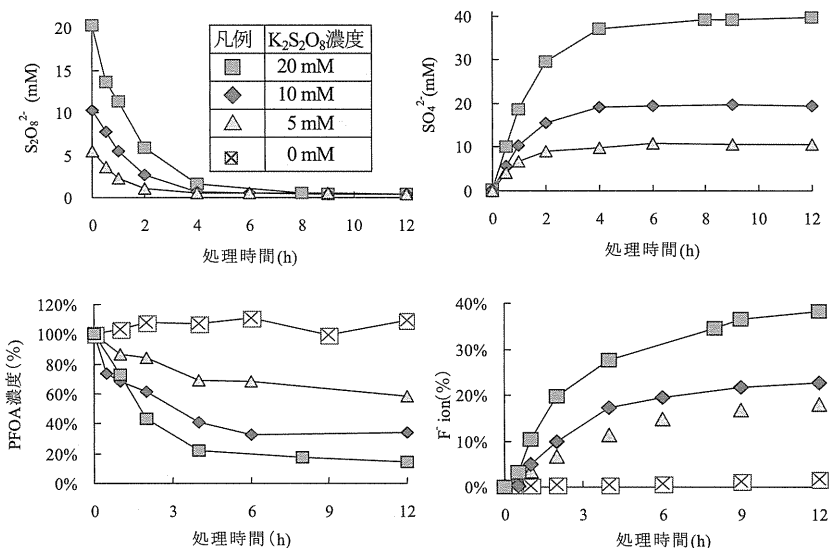


図3 UV254/ $K_2S_2O_8$ 処理における $K_2S_2O_8$ 、 SO_4^{2-} 、PFOAおよびFイオンの遊離率の経時変化

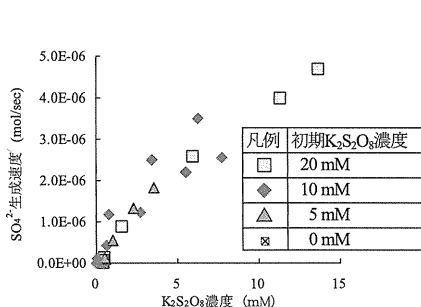


図4 $K_2S_2O_8$ 濃度と硫酸生成速度との関係

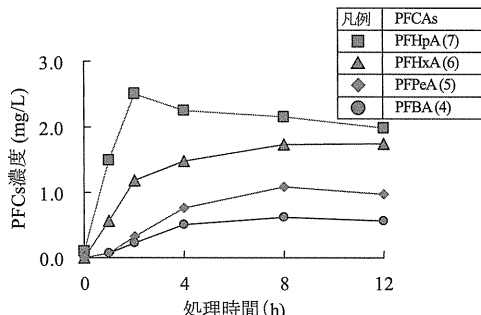


図5 UV254/ $K_2S_2O_8$ 処理におけるPFOA分解過程でのPFCAsの挙動 ($K_2S_2O_8$ 20mM)

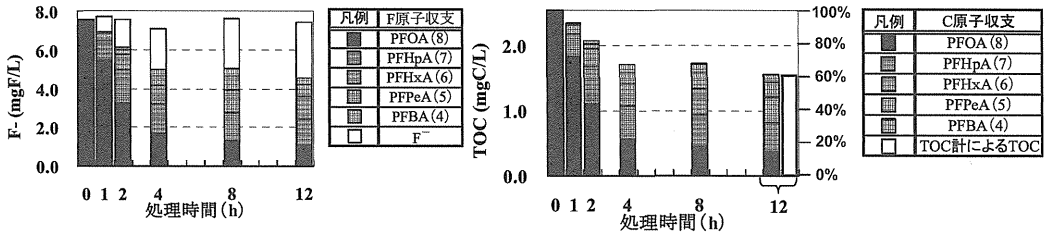


図6 UV254/K₂S₂O₈処理におけるF原子およびTOCの収支 (K₂S₂O₈ 20mM)

PFOAが6時間で分解しうることが示された。

KIを0.3mM添加してのPFOAおよびPFOSのUV254/KI処理では、PFOAもPFOSも分解されFが遊離する結果となった。UV254/KI処理では、嫌気性条件下および254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²照射した条件下で、0.3mMのKIを添加することにより、処理12時間でPFOAは60%、PFOSは35%程度が分解された。この主機構は水和電子の還元力による脱フッ素化反応であると考えられるが、さらなる効率化のためには、生成したe_{aq}⁻はI₃⁻などにより消費されるために、最適なI濃度の条件(最適なKI濃度)を検討する必要がある。

5. 結論

- 1) PFOAは、UV254/K₂S₂O₈処理で分解されFが遊離されることが明らかにされた。この分解は、波長254nmの紫外線照射によりS₂O₈²⁻より生成したSO₄^{•-}ラジカルによるものであり、分解過程でPFOAより短鎖のPFHpA、PFHxA、PFPeAおよびPFBAに順次分解され、無機化されることが明らかにされた。
- 2) 波長254nmの紫外線を1.76mW/cm²(試水)で照射した条件下で、添加K₂S₂O₈の添加1mmolあたり0.00132mmolのPFOAが6時間で分解しうることが示された。更にK₂S₂O₈濃度を上げると照射紫外線の利用効率を高めうることが示された。
- 3) KIを0.3mM添加しての嫌気性条件下でのUV254/KI処理では、PFOAもPFOSも分解されFが遊離することが示され、254nmの波長の紫外線を1.76mW/cm²照射した条件下で、0.3mMのKIを添加することにより、処理12時間でPFOAは60%、PFOSは35%程度が分解されることが示された。

謝辞 本研究の一部は、平成22年度循環型社会形成推進科学研究費補助金(研究課題番号K22037)により実施されました。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 村上道夫, 滝沢智: フッ素系界面活性剤の水環境汚染の現況と今後の展望, *水環境学会誌* Vol.33, No.8, pp.103-114, (2010)
- 2) J. P. Giesy, K. Kannan: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife., *Environ. Sci. Technol.*, Vol.35, pp.1339-1342, (2001)
- 3) K. Kannan, J. Koistinen, K. Beckmen, T. Evans, J. F. Gorzelany, K. K. Hansen, P. D. Jones, E. Helle, M. Nyman, J. P. Giesy: Accumulation of Perfluorooctane Sulfonate in Marine Mammals, *Environ. Sci. Technol.* Vol.35, pp.1593-1598, (2001)
- 4) Burris J., Lundberg J., Olsen G, Simpson C., Mandel J.: Determination of serum half-lives of several fluorochemicals Interim Report #2, US EPAAR226-1086, (2002)
- 5) Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) website (2009)
<http://chm.pops.int/Programmes/NewPOPs/The9newPOPs/tabid/672/language/en-US/Default.aspx>
- 6) Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Mimura, M., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K.: Perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in raw and treated tap water from Osaka, Japan, *Chemosphere* Vol.72, pp.1409-1412, (2008)
- 7) Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S., Leckie, J. O.: Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater, *Environ. Sci. Technol.* Vol.40, pp.7343-7349, (2006)
- 8) 高木総吉, 安達史恵, 宮野啓一, 小泉義彦, 田中榮次, 渡邊功: 浄水処理過程における有機フッ素化合物の挙動について, 第18回環境化学討論会, 口頭発表, 講演要旨集 pp.238-239, (2009)
- 9) 廣戸裕子, 大瀧雅寛: 中圧ランプに対応した化学量計, 第11回日本水環境学会シンポジウム講演集 pp.64-65, (2008)
- 10) R.O.Rahn, M.I.Stefan, J.R.Bolton, E.Goren, P. Shaw, K.R.Lykke: Quantum Yield of the Iodide-Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentrations, *Photochemistry and Photobiology* Vol.78, No.2, pp.146-152, (2003)

キーワード : 有機フッ素化合物、紫外線処理

Key Words : Perfluorocompounds(PFCs), Ultraviolet treatment