

間接熱脱着法を用いた土壌中有機フッ素化合物の処理に関する研究

大阪産業大学新産業研究開発センター 非会員 ○南淳志

大阪産業大学新産業研究開発センター 正会員 谷口省吾

大阪産業大学工学部 正会員 尾崎博明

1.はじめに

近年、様々な分野において幅広く使用されてきた有機フッ素化合物による環境汚染が、問題視されている。その中でもペルフルオロオクタン酸(以下、PFOA)、ペルフルオロオクタンスルホン酸(以下、PFOS)については、毒性、蓄積性などの観点から、将来の健康被害などが懸念されている。

現在、環境中の有機フッ素化合物についての報告は、地下水汚染、河川水汚染など水環境中が主となっており、汚染土壌についての報告はされていない。しかし、土壌汚染の可能性を有していると考えられる。そのため、有機フッ素化合物による汚染土壌には、新たに無害化、処理技術の開発が必要になると考えられる。

そこで、著者らはダイオキシン類の汚染土壌の処理方法として実績のある「間接熱脱着法」を有機フッ素化合物による汚染土壌への適用の可能性について研究を行ってきた。これまでの結果では、400℃以上の加熱でPFOA、PFOSともに99%以上が気化、分解していることを明らかにした。しかし、現在のところ気化、分解挙動などについては把握できていない。そのため、本研究の目的は、土壌中有機フッ素化合物の気化、分解挙動について総フッ素測定により検討を行った。

2.実験方法

2.1 間接熱脱着試験の方法

間接熱脱着処理を行う加熱部には、チューブ炉(KTF055N, 光洋サーモシステム(株))の中に石英管(長さ900mm,内径28.5mm)を通した管状炉を用いた。加熱時間は昇温時間20分、恒温時間20分の合計40分とした。石英管内には純空気を200ml/minで供給し加熱雰囲気とした。試験土には、黒ボク土を用いた。黒ボク土10gを石英セルに量り入れ、PFOA、PFOSが2000 μ gとなるようにメタノールにて溶解させた標準溶液を添加した。加熱温度の条件は、200℃で実施した。気化したガスの捕集をするため、捕集液として超純水、メタノール、ヘキサンを200mlずつ入れたインピンジャーを3連で設置した。

加熱後、すぐに石英セルごと試験土を取り出した。試験土は放冷後、高速溶媒抽出装置(ASE-300,日本ダイオネクス(株))で超純水、メタノール、ヘキサンによる抽出を行った。抽出条件は加熱温度を100℃で15分間保持し、これを2回繰り返して抽出を行った。抽出液は石英管の洗液と混合し定溶後、バイアルに採取し土壌部として測定試料とした。インピンジャー内の吸収液は、インピンジャーの洗液を合わせてガス部として測定を行った。土壌部、ガス部ともにLC/MS/MS(3200QTRAP,アブリッドバイオシステムズ(株))で測定した。

2.2 測定方法

総フッ素測定では、総フッ素測定装置(AQF-100F, 三菱化学アナリテック/ICS-2000, 日本ダイオネクス(株))を用いて土壌部、気化部の総フッ素濃度を測定した。総フッ素測定装置とは、自動試料燃焼装置と高感度のイオンクロマトグラフを接続したものである。

測定原理は、有機ハロゲン試料などをアルゴン、酸素ガス中で高温熱分解し、分解後のハロゲン化水素、

キーワード：間接熱脱着法、PFOA、PFOS、土壌汚染、修復技術

連絡先：〒547-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1 大阪産業大学 新産業研究開発センター TEL 072-875-3001

ハロゲンガスとなった試料を吸収液に捕集する。捕集後の吸収液中には、ハロゲン化物イオンなどとなり、それを接続したイオンクロマトグラフにて定量を行う。

3.結果および考察

実験結果は、式(1)、(2)で求めた総フッ素回収率、PFOA、PFOS 回収率で評価を行った。図 1 に PFOA の実験結果を、図 2 に PFOS の実験結果を示す。

また、総フッ素測定装置の回収実験として、メタノールで溶解させた PFOA、PFOS の標準液を総フッ素測定した。その結果、それぞれの回収率は PFOA が 106%、PFOS が 93%であった。そのため、測定での損失はないものとして以下に考察を行う。

$$\text{総フッ素回収率 (\%)} = (\text{総フッ素量} / \text{添加量 (フッ素換算値)}) \times 100 \dots (1)$$

$$\text{PFOA、PFOS 回収率 (\%)} = (n / \text{添加量}) \times 100 \dots (2)$$

n : LC/MS/MS で算出した PFOA、PFOS 量

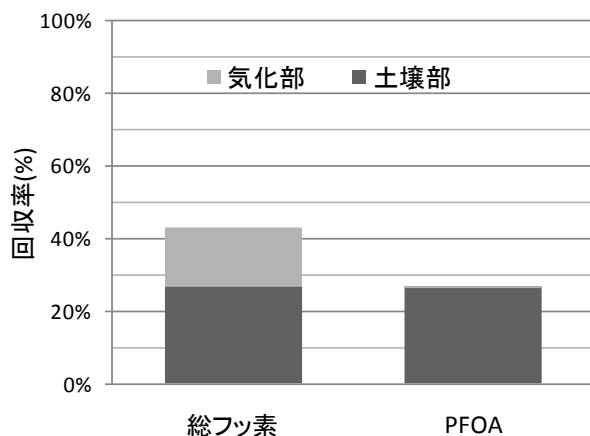


図 1 PFOA の分解挙動

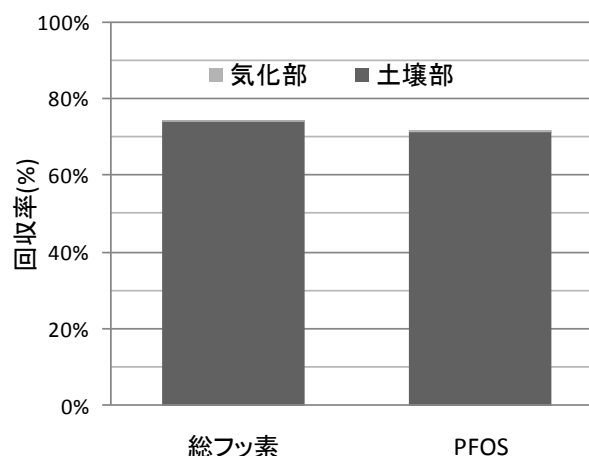


図 2 PFOS の分解挙動

図 1 の PFOA の結果から、土壌部の総フッ素回収率が 26%、土壌部の PFOA 回収率が 27%であった。そのため、土壌に残っていたフッ素は全てが PFOA であり、分解物については土壌に残留していないと考えられる。また、気化部から回収されたフッ素はほとんど PFOA 中のフッ素ではないため、分解されたものが気化部のインピンジャーで捕集されたと考える。しかし、図 2 の PFOS の結果では、土壌中のフッ素は全てが PFOS であるのは同様の傾向であるものの、気化部には、総フッ素が含まれていなかった。これは、PFOS の分解生成物は、四フッ化炭素のような沸点が極めて低く、常温では気体で存在するような物質などが考えられる。そのため、インピンジャー内の捕集液では捕集が困難であったと考えられる。

4.まとめ、今後の展望

本研究では、PFOA の総フッ素回収率は 26%と低い回収率であった。これは、前述のインピンジャーで捕集の困難な分解性生物になった可能性が考えられるものの、土壌部の抽出方法についても再検討を行う必要があると考える。今後は抽出溶媒の組み合わせや、回数の条件を変更して最適な抽出方法を確立させる予定である。また、今回の実験から得た知見をもとに分解生成物の同定を行う予定である。

本研究は、文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業「社会連携研究推進事業」(平成 19～23 年度)の一環として行った。