

電気化学的処理法によるPFOAおよびPFOSの分解と構造異性体ごとの除去特性について

大阪産業大学 新産業研究会開発センター 正会員 ○谷口 省吾
 大阪産業大学工学部都市創造工学科 正会員 尾崎 博明
 大阪産業大学工学部都市創造工学科 正会員 林 新太郎
 大阪産業大学大学院工学研究科 非会員 田中 嵩人

1.はじめに

難分解性の有機フッ素化合物であるPFOS(ペルフルオロオクタンスルホン酸)は化審法(化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律について)第一種特定化学物質に追加(2010年4月1日)されており、除外規定のある製品以外は使用が制限された。また、除外規定が適用される産業においては、廃棄物の適切な処理が必要となる。排水中のPFOSについては活性炭による吸着や膜分離などにより除去が可能であるが、使用済みの活性炭や濃縮水の再処理が必要であり分解処理法の検討が必要である。著者らは電気化学的処理法によりPFOSを分解による除去が可能であることを明らかにしてきた¹⁾。PFOSについては、製品中の不純物として異性体が含まれているが、異性体を分離して測定を行った例は少なく、異性体ごとの分解特性について検討を行っている例はほとんど見られない。そこで、電気化学的処理法によるPFOSの分解とPFOS異性体の除去特性の違いについて検討を行った。

2.実験方法

(1)実験方法

電気化学的処理法で用いた実験装置を図-1に示す。電極はメッシュ状にした白金電極(直径50mm、厚さ1mm、枠0.7φ)を用いた。電源は直流安定化電源を用い、1.0Aの定電流で通電を行った。電解槽には1Lのポリビーカーを用い、溶液をスターラーで攪拌しながら実験を行った。

PFOS試験溶液は、1Lの超純水にPFOSの試薬((株ワコーケミカル製:LotDPH0490))を総PFOS濃度が20mg/Lになるように溶解させ、電解質として硫酸ナトリウムを0.05mol/Lになるように溶解させた。

PFOA試験溶液についても同様に作成した。試料の採取は1時間毎

に行い、実験は6時間行った。採取した試料は50%メタノール水溶液で希釈し¹³Cでラベル化されたPFOAとPFOS(Wellington Laboratories製)を内部標準物質として10μg/lとなるように添加し測定溶液とした。

(2)測定方法

PFOAおよびPFOSの測定は、LC/MS/MS(3200QTRAP:株式会社 エービー・サイエックス製)で行った。ピークの同定と検量線作成のために用いた標準液は、含有してい

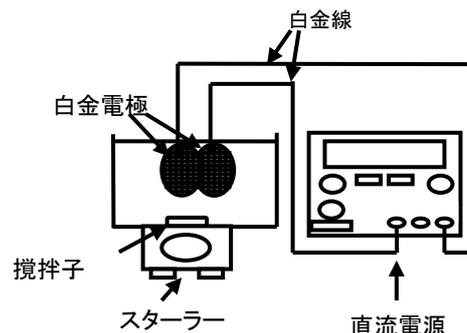


図-1 実験装置概要図

表-1 PFOS異性体の組成

グループ	名称	%
1	Potassium 5,5-di(trifluoromethyl)perfluorohexane sulfonate + 他3種類	1.18
2	Potassium 1-trifluoromethylperfluoroheptane sulfonate Potassium 6-trifluoromethylperfluoroheptane sulfonate	11.4
3	Potassium 2-trifluoromethylperfluoroheptane sulfonate	24.4
	Potassium 3-trifluoromethylperfluoroheptane sulfonate	
	Potassium 4-trifluoromethylperfluoroheptane sulfonate	
L	Potassium Perfluorooctane sulfonate	62.3

【キーワード】電気化学的処理法 PFOS 異性体

【連絡先】〒574-8530 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 谷口省吾 電話:072-875-3001(代)

FAX:072-875-3076 メール:taniguch@cnt.osaka-sandai.ac.jp

る異性体の構造と構成が明らかになっているT-PFOS

(Wellington Laboratories製)を用いてPFOS異性体の同定と定量を行った。表-2に分離可能であつPFOSの異性体を示す。

LC/MS/MSの測定条件は、HPLCカラムにZORBAX EclipseXDB-C18(アジレントテクノロジー(株))を用い移動相を10mMギ酸アンモニウム水溶液とアセトニトリルを55:45の割合でアイソクラチック条件により送液した。流量は0.2ml/minである。イオン化法はESIネガティブでMRM(Multiple Reaction Monitoring)法により測定を行った。図-2にPFOS標準物質のMRMクロマトグラフを示す。本測定条件では、最後のピークである直鎖のPFOS以外に3つのピークの分離が可能であったことから合計4種類のPFOSについて定量を行った。

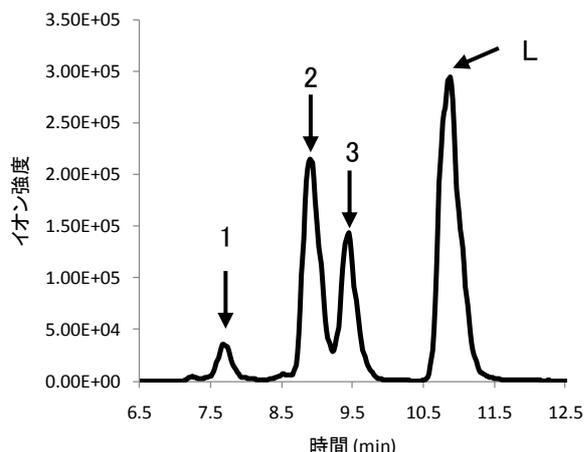


図-2 異性体を分離したPFOSのクロマトグラム

3.結果および考察

(1) PFOAおよびPFOSの除去率

図-3にPFOAおよびPFOSの除去率の経時変化を示す。PFOAは時間が経過するごとに除去率は上昇し、360分後では96.3%の除去率となった。PFOSについては、PFOAと除去率を比較すると300分まではPFOAの除去率よりも下回っているが、360分後には94.5%の除去率となりPFOAと同様の除去率となった。

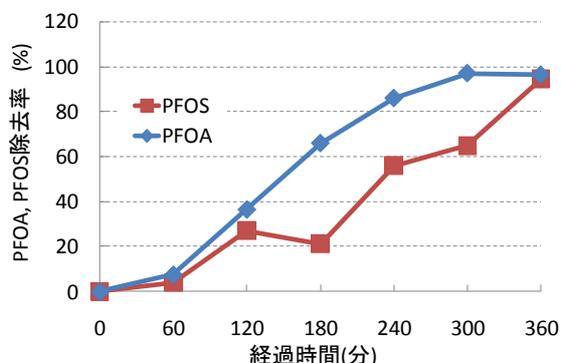


図-3 PFOAおよびPFOS除去率の経時変化

(2) PFOS異性体ごとの分解

図-4に360分後の電気化学的処理における4種類のPFOS異性体の除去率を示す。図-4に示す結果は電解質濃度が低い条件で行った結果である。これは分解が難しい条件行なったことにより、異性体ごとの除去率の差が大きくなったことによる。したがって、図-3に実験とは異なる実験により得られた結果である。

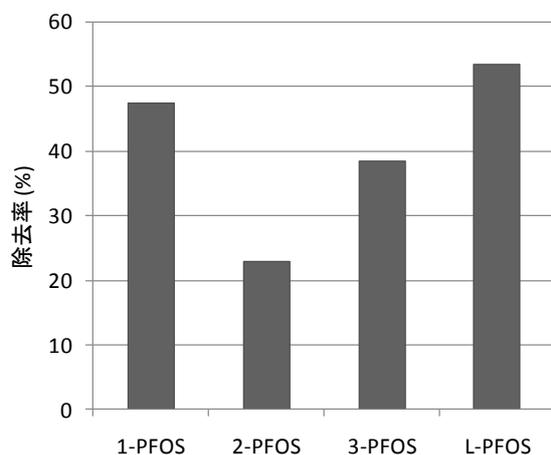


図-4 360分後のPFOS異性体ごとの除去率

360分後の除去率が最も高かったのは直鎖のPFOSであった。除去率が低かったのはクロマトグラム中の2番目に溶出している異性体であった。この異性体は、Trifluoromethyl(CF3)がPerfluoroheptane sulfonateの2~5の位置に結合しているPFOSを含んでいる。このように、電気化学的処理においてはPFOS異性体で除去特性が異なることを示した。

4.まとめ

本研究により、電気化学的処理法により水中にPFOAおよびPFOSの分解による除去が可能であることを示した。また、PFOS異性体によっては除去特性が異なることを示した。異性体によって除去特性が異なる要因については明らかではなく今後の課題である。

[参考文献] 1) 田中嵩人ら: 電気分解処理法による有機フッ素化合物の分解および分解過程の検討, 第44回日本水環境学会年会講演集, p420, 2010