

異なる気体を用いた紫外線による PFOA の分解について

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 岡田達也
 大阪産業大学新産業開発センター 非会員 Rabindra Raj Giri
 大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明
 大阪産業大学工学部 正会員 林 新太郎

1.はじめに

近年、有機フッ素化合物(Perfluorocompounds : PFCs)が世界中で広く用いられ、人々の身の周りに多量に存在していることが知られている。しかし、PFCs の中でも PFOA, PFOS は生物への蓄積性、毒性等があることから、生態系や人体に対して悪影響を及ぼすことが懸念されている。これを受け日本では PFOS, PFOA とともに化審法の第 2 種監視化学物質に指定されている。また、PFOS, PFOA とともに既存の下水処理では処理できないことからこれらの物質が未処理のまま環境中に放出されており¹⁾、分解処理法の開発が急務となっている。その中、短波長紫外線照射によって PFOA が分解可能であることが見出されている²⁾。しかし、その分解過程や最適条件についてはまだ知見があまりない。そこで、本研究では異なる気体を用いた短波長紫外線による PFOA の分解実験を行い、気体別の PFOA 分解について検討を行った。

2.実験方法

(1)実験装置

図 1 に実験装置図を示す。PFOA の分解には短波長紫外線である 185nm が有効に作用することが明らかとなっており²⁾、その短波長紫外線を照射する低圧水銀ランプ (SEN 製 UVL20PS-6 20W)を使用した。また、短波長紫外線を透過することが出来るランプ保護ジャケットを合成石英ガラスで作成し、これを用いて実験を行った。

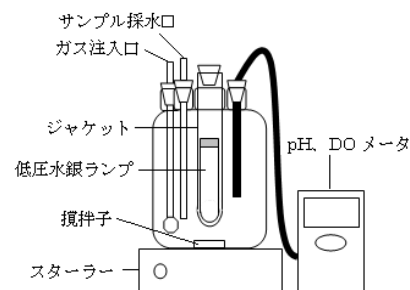


図1 実験装置

(2)実験方法

PFOA(和光純薬工業(株)製 CAS 335-67-1)1.0mg/L 溶液を 1.4L 作製し、反応槽内に入れスターラーを用いて約 300rpm の回転数で攪拌しながら低圧水銀ランプを用いて紫外線照射を行った。実験中に気体を反応層内に注入し実験を行った。気体は窒素、空気、酸素および気体注入なしの 4 つの条件とし、気体注入は 400mL/min でガス注入口より行った。紫外線照射 20 分前から気体注入を開始し、溶液の状態を安定させた後、実験を開始した。実験中、一定時間ごとにサンプル採水口より採水し、3 時間実験を行った。

(3)測定方法

PFOA 濃度は LC/MS/MS(3200QTRAP:AppliedBiosystems)にて、フッ素イオン濃度はイオンクロマトグラフ(Dionex 製 ICS-2000)にて測定を行った。また、溶存酸素の測定には pH・DO メータ(メトラー・トレード社 Seven GO pH/ORP/Ion/DO meter SG68)を用いた。

3.結果及び考察

(1)PFOA の分解率およびフッ素イオン化率

図 2 に 3 時間後の PFOA 分解率とフッ素イオン化率を示す。また、フッ素イオン化率を求めるためにまず PFOA 中に含まれるフッ素量を求め(式(1))、その後式(1)の計算結果を利用してフッ素イオン化率(式(2))を求めた。

$$[(M_F)/(M_{PFOA})] \times X = Y \quad \cdots (1) \quad \text{フッ素イオン化率(\%)} = (Z/Y) \times 100 \quad \cdots (2)$$

M_F : PFOA 内のフッ素の総物質質量 (g/mol) M_{PFOA} : PFOA の物質質量 (g/mol), X : PFOA 初期濃度 ($\mu\text{g/L}$)

Y : PFOA 中に含まれるフッ素量 ($\mu\text{g/L}$) Z : フッ素イオン化率濃度($\mu\text{g/L}$)

図 2 より 3 時間後の PFOA 分解率は窒素注入が 88%、ガス注入なしが 87%とほぼ同様の結果となり、酸素注入が 74%と一番低い結果と

キーワード PFOA 短波長紫外線 紫外線処理 低圧水銀ランプ 溶存酸素

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内 3-1-1 大阪産業大学 メールアドレス s09mk01@sub.osaka-sandai.ac.jp

なったことから、窒素注入、ガス注入なしが高い分解率になることが明らかとなった。3時間後のフッ素イオン化率は窒素注入が24%と一番高く、空気注入と酸素注入が8%と同じように低い結果となることから、窒素注入条件において最も効率的に分解が起こり、フッ素にまで分解されていることが明らかになった。しかし、実験3時間においてフッ素イオン化は100%に達していないため、PFOAの完全な分解には至らず、PFOAの副生成物として残留しているものと考えられる。

(2)1次分解速度定数

図3には実験時間2時間での1次分解速度定数を示す。1次分解速度定数は濃度に比例する関係にあり、この数値が高いほどPFOA分解への反応性が高いといえる。1次分解速度定数は式(3)で求めた。なお、1次分解速度定数はPFOA分解率が2時間で急激に分解が進み、その後緩やかに分解が進むことから1次分解速度定数は2時間で算出した。

$$k_1 = \frac{-\ln \frac{C}{C_0}}{t} \quad \dots(3) \quad \begin{matrix} k_1: 1次分解速度定数(1/h) \\ C: 時間 t における濃度(mol/L) \\ C_0: 初期濃度(mol/L) \\ t: 実験時間(min) \end{matrix}$$

1次分解速度定数値は窒素注入を行った条件にて最も高く、ガス注入なし、空気注入、酸素注入の順となった。フッ素イオンの生成量については窒素注入とガス注入なし、酸素注入が同じような値となっている。これよりPFOAの分解速度、フッ素イオンの生成速度ともに窒素注入条件で最も高く、窒素注入する条件が一番有効であると考えられる。

(3)溶液中の溶存酸素(DO)濃度

図4にDO濃度の経時変化を示す。酸素注入をした場合におけるDO濃度が最も高く38mg/Lあり時間が経過するごとに減少し、180分後には34mg/Lとなった。空気を使用した場合のDO濃度は7mg/Lだったが時間が経過するごとに減少し、180分後には5.9mg/Lとなった。ガス注入なしの場合のDO濃度は8mg/Lあったが開始20分で0mg/Lとなった。窒素注入の場合は実験開始時からDO濃度は0mg/Lであった。各気体による溶存酸素濃度の関係はPFOA分解率、フッ素イオン化率と関連が見られ、DO濃度が低い場合において高いPFOA分解率およびフッ素イオン化率となった。

4.まとめ

異なる気体を用いた短波長紫外線によるPFOAの分解実験により、PFOA分解率は窒素注入およびガス注入なしの結果が空気注入および酸素注入の結果を上回り、フッ素イオン化率についても同様の結果となった。1次分解速度定数では窒素注入条件において最も速いPFOA分解が起こっていることが明らかになった。また、溶液中のDO濃度測定結果より、PFOA分解には溶存酸素濃度が低い場合において分解が効率的に起こり、フッ素イオン化率も高くなることがわかった。

【参考文献】1) 広瀬知直、尾崎博明、谷口省吾、菅野悦次、中平亨：下水処理過程におけるPFOAおよびPFOSの挙動について：土木学会年次学術講演会講演概要集 Disk2 page.ROMBUNNO.7-002 (2008)

2) CHEN jine, et al. : Photodegradation of perfluorooctanoic acid by 185nm vacuum ultraviolet light : journal of Environmental Sciences 19(2007)PP387-390

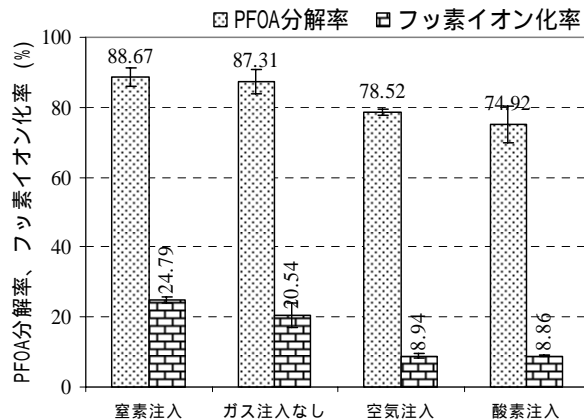


図2 3時間後のPFOA分解率、フッ素イオン化率

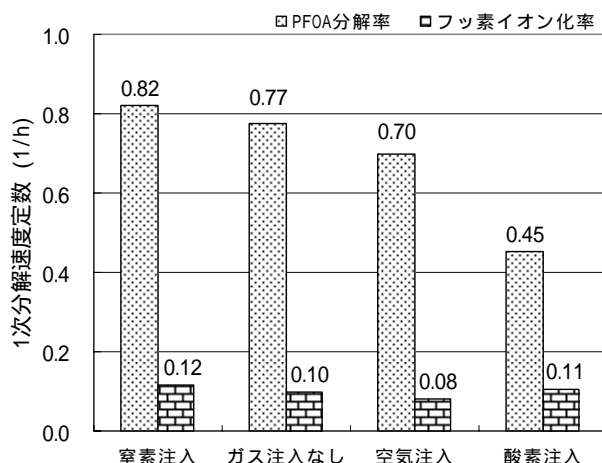


図3 2時間での1次分解速度定数

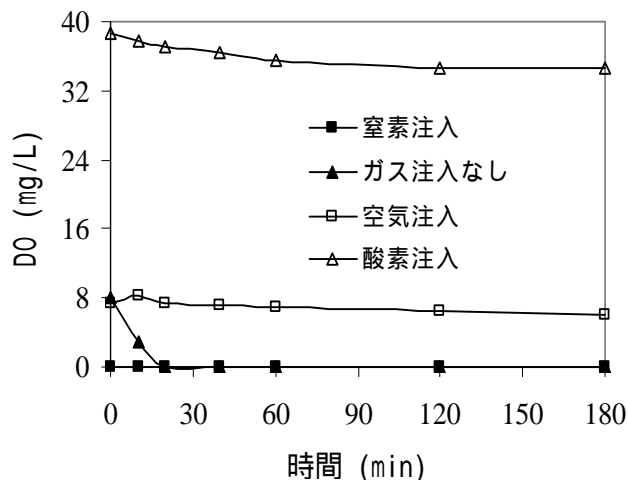


図4 DO濃度の経時変化