

電気化学的処理法における下水二次処理水中のペルフルオロスルホン酸類の除去特性

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 ○橋口 亜由未
 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, 林 新太郎
 大阪産業大学工学部 非会員 中川 真貴

はじめに

ペルフルオロオクタンスルホン酸(以下,PFOSとする)は化学的に安定な構造をしていることから,環境中では分解されにくく高い蓄積性を持つことが知られており,人体への影響が懸念されている.2009年5月に行われた第4回残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)では,DDTなどと並ぶ付属書Bに追加された.また,化学物質審査規制法(化審法)では2010年4月にはPCBなどと並ぶ第一種特定化学物質に指定され,原則として製造・輸入が禁止された.これらのことから,著者らのこれまでの研究では超純水中のペルフルオロスルホン酸類の分解について検討を行い,高い除去率を得てきた¹⁾.しかし,実排水などの共存有機物存在下では電気化学的反応により分解されるペルフルオロスルホン酸類より易分解性の共存有機物の分解に優先的に作用する可能性があるが,電気化学的処理法における実排水中でのペルフルオロスルホン酸類の除去および分解挙動の検討は十分に行われてこなかった.そこで本研究では,下水二次処理水中にPFOSおよびその他の炭素鎖の異なるペルフルオロスルホン酸類を添加し分解実験を行い,電気化学的処理法の適用とそれらの物質の分解挙動の解明について検討を行った.

実験方法

(1)PFOS(C8)添加下水二次処理水の分解実験

下水二次処理水を孔径0.45 μ mのろ紙でろ過して懸濁物を取り除いたのち,1 μ g/LとなるようにPFOS(ヘプタデカフルオロ-1-オクタンスルホン酸:和光純薬工業(株))を添加し,電解質として50mmol/LとなるようにNaHCO₃を添加したものを実験溶液とした.実験にはメッシュ状白金電極(直径50mm,厚さ1mm,枠0.7mm ϕ)を用いて直流安定化電源で1Aの定電流を60分間通電し,0分時から10分ごとに試料を採取した.測定項目は,PFOS(C8)濃度と分解後に生成すると考えられる炭素鎖の異なるPFBS(C4),PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFDS(C10)濃度およびpH,ECとした.

(2)ペルフルオロスルホン酸類添加下水二次処理水の分解実験

下水二次処理水を孔径0.45 μ mのろ紙でろ過し,懸濁物質を除去したのち1 μ g/LになるようにPFBS(C4),PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)の混合標準液(PFS-MAX: Wellington Laboratories Inc.)を添加し,電解質として50mmol/LとなるようにNaHCO₃を添加したものを実験溶液とした.実験溶液1Lをポリビニルに入れ,メッシュ状白金電極(直径50mm,厚さ1mm,枠0.7mm ϕ)を用いて直流安定電源で1Aの定電流を360分間通電し,0分時から60分ごとに試料の採取を行った.測定項目はPFBS(C4),PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)濃度およびpH,ECとした.なお,供試液として用いた下水二次処理水中のペルフルオロスルホン酸類の分析は,Oasis WAX(ウォーターズ(株))で固相抽出後にメタノール4mL,0.1%アンモニア/メタノール4mLの順で溶出した.試料の測定はLC/MS/MS(3200 Q TRAP: (株)エービー・サイエックス)で行った.

結果および考察

(1)PFOS(C8)添加下水二次処理水の分解実験

下水二次処理中に含まれるペルフルオロスルホン酸類濃度を表-1に示す.表-1より下水二次処理水中に含まれるペルフルオロスルホン酸類の濃度は,PFBS(C4)は0.084 μ g/L,PFHxS(C6)は0.034 μ g/L,PFHpS(C7)は0.002 μ g/L,PFOS(C8)は0.002 μ g/L,PFDS(C10)は0.001 μ g/L以下と低い濃度であった.また,PFOS(C8)添加下水二次処理水の分解実験におけるPFOS除去率の経時変化を図-1に,ペルフルオロスルホン酸類の生成率の経時変化を図-2に示す.なお,ペルフルオロスルホン酸類の生成率は,0分時のPFOS(C8)の1molに対して生成されるペルフルオロスルホン酸類の割合である.

キーワード 電気化学的処理法, PFOS, 下水二次処理水

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1 大阪産業大学7号館7205室 TEL072-875-3001(3737)

図-1より,PFOSは10分以内に53.3%除去され,その後の除去率はゆるやかに上昇し,今回の実験では60分間で92.2%まで分解されることが判る.図-2より,実験開始時である0分時点でPFBS(C4),PFHxS(C6),PFHpS(C7)などが検出されていることが判るが,表-1で示すように,これらの物質は下水二次処理水中に含まれていることや,PFOS製品中に不純物として含まれていることが原因であると考えられる.PFHpS(C7)は30分以内にほぼ100%分解され,PFHxS(C6)も40分までは徐々に分解される傾向にある.PFBS(C4)は10分間で不純物として含まれているものの除去がみられるが,それ以降30分までは増加する傾向にあり,30分以降からは徐々に減少していくことが判る.このことから,PFOS(C8),が除去されるにつれてPFBS(C4)が生成されることが考えられる.

(2) ペルフルオロスルホン酸類添加下水二次処理水の分解実験

ペルフルオロスルホン酸類添加下水二次処理水の分解実験における5種類のペルフルオロスルホン酸類の除去率の経時変化を図-3に示す.図-3より,PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)の4種類のペルフルオロスルホン酸類の除去率はPFHxS(C6)では97.2%,PFHpS(C7)ではほぼ100%,PFOS(C8)では99.1%,PFDS(C10)では94.9%であり,60分以内に速やかに除去されているが,PFBS(C4)については濃度が上昇したことから除去率はマイナスの値となった.PFBS(C4)ではその他のペルフルオロスルホン酸類の除去が急速に進む60分時までは見かけの除去率は-23.8%となり,240分以降からは除去率が時間変化とともに上昇することが判る.このことから,電気化学処理法におけるペルフルオロスルホン酸類の分解ではPFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)の除去後にPFBS(C4)が生成され,生成されたPFBS(C4)が分解されるという分解経路をたどっていると考えられる.

まとめ

下水二次処理水中にPFOS(C8)および炭素鎖の5種類のペルフルオロスルホン酸類を添加した場合の電気化学的処理法における分解実験で得られた知見を以下に示す.

- 1) 電気化学的処理法は共存有機物の存在する下水二次処理水中においてもPFOS(C8)の分解に有効であった.
- 2) PFOS添加下水二次処理水における分解実験では,PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8)の3種類の物質の除去に伴い,PFBS(C4)が生成されるが,生成されたPFBS(C4)も時間の経過とともに除去される.
- 3) ペルフルオロスルホン酸類添加下水二次処理水における分解実験では,PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)の4種類のペルフルオロスルホン酸類では60分以内に除去され,PFOS添加下水二次処理水における分解実験と同様にそれらの分解に伴ってPFBS(C4)が生成される.そのため,生成されたPFBS(C4)は360分間では高い除去率を得ることができなかった.
- 4) PFOS(C8)およびペルフルオロスルホン酸類添加下水二次処理水における分解実験では,PFHxS(C6),PFHpS(C7),PFOS(C8),PFDS(C10)の除去は比較的速やかに行われるが,それらの分解後生成物であるPFBS(C4)除去には時間がかかる.

<参考文献>

- 1) 田中嵩人ら: 電気化学的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)

なお,本研究は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業である「社会連携推進事業」(平成19年～23年度)の一環として行った.

表-1 下水二次処理水中のペルフルオロスルホン酸類濃度

	濃度(μ g/L)
PFBS	0.084
PFHxS	0.034
PFHpS	0.002
PFOS	0.002
PFDS	0.001以下

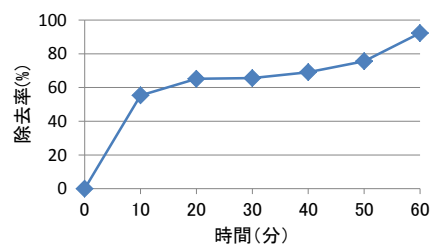


図-1 PFOS(C8)除去率の経時変化

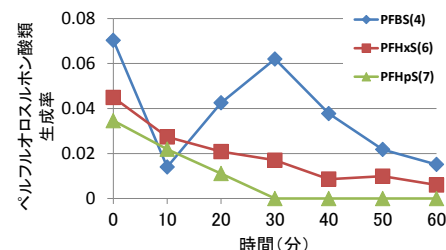


図-2 ペルフルオロスルホン酸類生成率

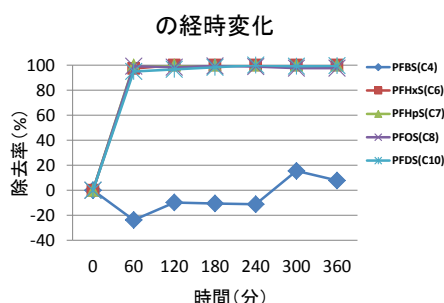


図-3 ペルフルオロスルホン酸類除去率の経時変化