

エネルギーの異なる紫外線ランプを用いた水中 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 ○郭 ギョウ

大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明

大阪産業大学新産業研究開発センター 正会員 高浪 龍平

非会員 Rabindra Raj Giri

1. はじめに

PFOA(Perfluorooctanoic acid)は耐熱性、界面活性、難分解性などの優れた物理化学特性を持つことから界面活性剤、コーティング剤の製造過程で使われている。一方、水環境中において高頻度で検出されている他、日本、中国、アメリカ、スウェーデンなどの国では、人間の血液中からも検出され¹⁾、発がん性や胎児の発育を支障するなどの健康被害が懸念されている。

PFOA の処理に向けた光分解の研究では、短波長紫外線の照射により PFOA の分解が可能であることが明らかとなっている²⁾。しかし、紫外線の照射エネルギーと PFOA の分解に関する研究は見られない。本研究では出力が 20W と 110W の低圧水銀紫外線ランプ(以下 紫外線ランプと略する)を光源として、PFOA の紫外線光分解実験を行い、エネルギーの異なる紫外線ランプによる水中 PFOA の分解および分解後の副生成物について検討した。

2. 実験方法

図-1 に用いた実験装置を示す。光源にはセン特殊光源 (株) 製の 20W 紫外線ランプ(型番:UVL20PS-6)と 110W 紫外線ランプ(型番: EUV110US-94L)を使用し、有効波長は 185nm と 254nm である。PFOA の分解は主に 185nm の紫外線によることが解っているため²⁾、本研究では 185nm の紫外線に着目した。表-1 に 2 つ紫外線ランプの紫外線照度および照度比を示す。

初期濃度 1000 μ g /L の PFOA 溶液 1.4L を反応槽に投入し、紫外線ランプをランプ保護管に装着した後、反応槽に挿入した。PFOA 溶液を 300rpm の速度で攪拌しながら紫外線を 180 分照射した。紫外線ランプの熱により溶液の温度が上昇することを防ぐために、反応槽の外側にビニールチューブを巻きつけ、冷却水を循環させ冷却した。一定時間ごとにサンプル採取口より試料を採水した。

試料中の PFOA 濃度および副生成物濃度は液体クロマトグラフ質量分析計(LC/MS/MS)により、フッ素イオン濃度はイオンクロマトグラフにより測定した。また、PFOA 初期濃度から算出した実験前のフッ素量をもとに式-1 によりフッ素イオン化率を求めた。

フッ素イオン化率(%)=

$$\frac{\text{フッ素イオン濃度} \times \text{PFOA の分子量}}{\text{F の原子量} \times \text{PFOA 中の F の個数[15]} \times \text{PFOA 初期濃度}} \times 100 \cdots \text{(式-1)}$$

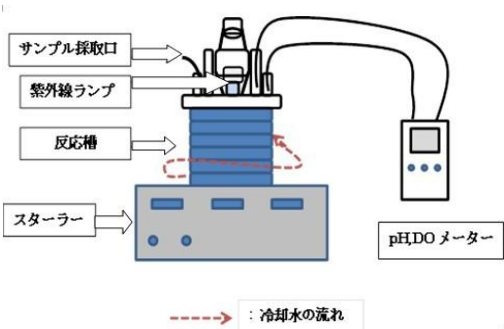


図-1 実験装置

表-1 紫外線ランプ別の紫外線照度および照度比

ランプ出力	紫外線照度 (mW/cm ²)	照度比 (110W/20W)
20W	5.1	4.1
110W	20.7	

キーワード PFOA, 光分解, 短波長紫外線, 低圧水銀ランプ

連絡先 〒575-8530 大阪府中垣内 3-1-1 大阪産業大学環境工学研究室 T E L 072-875-3001 (3737)

3. 結果および考察

出力 20W と 110W の紫外線ランプにおける PFOA 除去率の経時変化を図-2、フッ素イオン化率の経時変化を図-3 に示す。20W と 110W の紫外線ランプによる 180 分経過後の PFOA 除去率は 87.3%、99.6%であり、フッ素イオン化率はそれぞれ 20.5%と 59.4%であった。したがって、紫外線ランプの出力にかかわらず、PFOA の分解は可能であった。しかし、それぞれのフッ素イオン化は除去率の増加ほどは進まず、実験時間内での完全な分解には至らなかった。また、2 つランプによる実験後のフッ素イオン化率には約 3 倍の差が見られた。

20W 紫外線ランプの実験後試料より副生成物として PFHpA(Perfluoroheptanoic acid)、PFHxA(Perfluorohexanoic acid)、PFPeA(Perfluoropentanoic acid)、PFBA(Perfluorobutyllic acid)が、110W 紫外線ランプの実験後試料より PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA、PFPrA(Perfluoropropyllic acid)が検出された。したがって、PFOA は光分解によって C-C 結合および C-F 結合が切断され炭素鎖の短い副生成物が生成されたと考えられる。また、110W 紫外線ランプにおいて、より低分子の副生成物が見られ、より強力に分解されているといえる。

PFOA 除去およびフッ素イオン生成に要する時間について着目すると、20W 紫外線ランプの 180 分における PFOA 除去率およびフッ素イオン化率は 87.3%、20.5%であり、110W 紫外線ランプの 40 分におけるそれら(85.4%、23.7%)とほぼ同様で、20W 紫外線ランプと比べ 4.5 倍速くなった。これらの結果は表-1 に示した 185nm の紫外線照度比と類似し、紫外線ランプの出力と PFOA 除去およびフッ素イオン生成には関係が見られた。

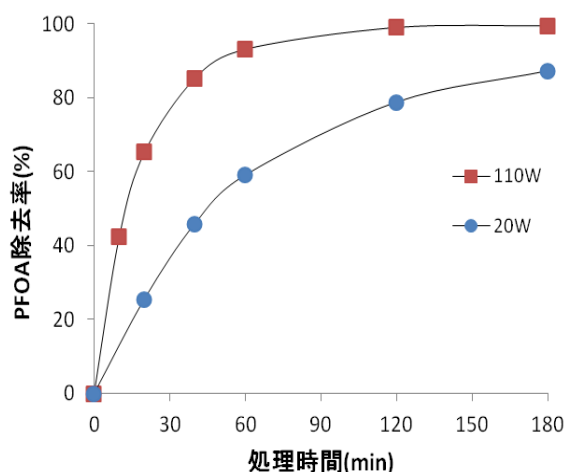


図-2 PFOA 除去率の経時変化

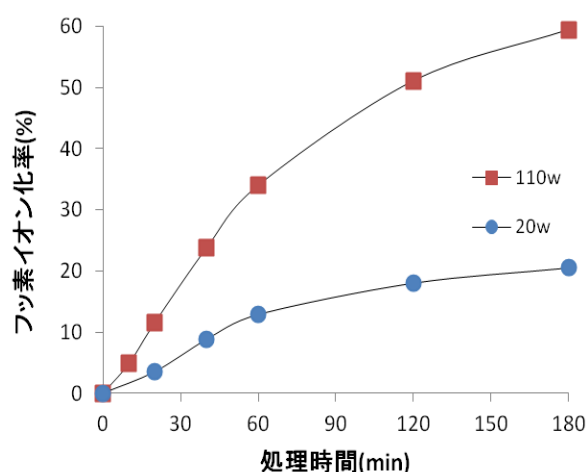


図-3 フッ素イオン化率の経時変化

4. 結論

エネルギーの異なる紫外線ランプを用いた水中の PFOA 分解実験より、紫外線ランプの出力にかかわらず PFOA の分解は可能であったが、完全分解には至らず、出力の高い紫外線においてより速く分解できた。今回用いた紫外線ランプの照度比は約 4 倍であり、これと PFOA の除去率とフッ素イオン生成、副生成物の挙動との間に一定の関係が見られた。

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状と今後の展望, 水環境学会誌, Vol. 33, No. 8, pp. 103-114, 2010.
2. R. R. Giri, H. Ozaki, T. Morigaki, S. Taniguchi and R. Takanami: UV photolysis of perfluorooctanoic acid (PFOA) in dilute aqueous solution, Water Science & Technology, Vol. 63, No. 2, pp. 276-282, 2011.

謝辞 本研究は文部科学省科学研究費基盤研究(B)「緊要な対策を要する強難分解性有機フッ素化合物の分解・無害化新技術の開発」(課題番号 23310057)を受けて実施した。記して謝意を表す。