

## コールドトラップ法によるペルフルオロ化合物の電解後生成ガス中のフッ素化合物捕集の試み

京都大学大学院 工学研究科 学生会員 ○橋口 亜由未  
 京都大学 原子炉実験所 正会員 藤川 陽子  
 京都大学大学院 工学研究科 正会員 米田 稔  
 大阪産業大学 工学部 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

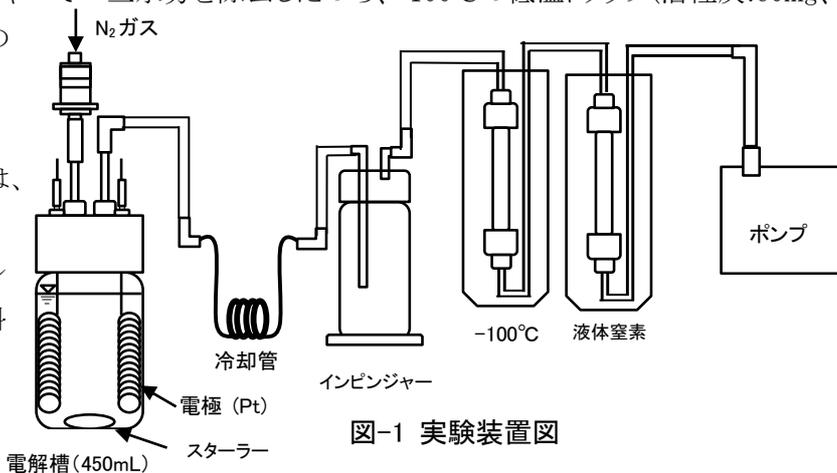
ペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) は化学的に非常に安定な化合物であり、優れた界面活性剤として世界中で多く使用されてきた。しかしながら、環境中への残留性や人体への毒性と蓄積性が懸念されてきたことから、2009 年に第 4 回残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) で付属書 B に追加された。また、日本では化学物質審査規制法 (化審法) においても規制され、原則として製造や輸入が禁止された。このような規制が進む一方で、エッジング加工などを行う一部の産業では代替品がないことから現在もなお使用され続けており、それらの排水処理法の開発が急務となっている。

これまでの研究で、著者らは電気分解法で水中に存在する PFOS およびその他のペルフルオロ化合物 (PFCs) の分解実験を行い、分解前後のフッ素の物質収支に基づいてマスバランスをとることを試みてきたが、PFCs 分解に伴って生成するガス中のフッ素化合物の捕捉は困難であった。

そこで、本研究では、PFOS 分解前後のフッ素収支を得ることを目的とし、PFOS の電気分解に伴って生成するガスを  $-100^{\circ}\text{C}$  および液体窒素 (約  $-195^{\circ}\text{C}$ ) のコールドトラップ中の活性炭カラムで捕捉し、燃焼イオンクロマトグラフィー法で総フッ素分析に供した。

### 2. 実験方法

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)) が  $4\text{mg/L}$ 、電解質として使用した  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $50\text{mmol/L}$  となるように作成した溶液  $450\text{mL}$  を試験溶液 (PFOS 量は  $1.8\text{mg}$ 、フッ素量は  $1.16\text{mg}$ ) とした。電極には白金電極 (表面積  $265\text{mm}^2$ ) を使用し、直流安定化電源により最大  $33\text{V}$  で  $1.0\text{A}$  (電流密度  $3.90 \times 10^2\text{mA/cm}^2$ ) の定電流を 120 分間通電した。分解時に発生するガスは高純度の窒素ガス ( $0.3\text{L/min}$ ) でパージしてガスタイトの電解槽から追い出し、 $0^{\circ}\text{C}$  の条件下の冷却管およびインピンジャーで一旦水分を除去したのち、 $-100^{\circ}\text{C}$  の低温トラップ (活性炭:  $60\text{mg}$ 、石英ウール:  $30\text{mg}$ ) と  $-195^{\circ}\text{C}$  の液体窒素中の活性炭充填セル (活性炭:  $90\text{mg}$ 、石英ウール:  $30\text{mg}$ ) で捕集した。試験溶液中では PFOS 濃度にバラつきがあるため、濃度分析は、Oasis WAX (ウォータース (株)) で固相抽出後にメタノール  $4\text{mL}$ 、 $0.1\%$  アンモニア/メタノール  $4\text{mL}$  の順で溶出したもので行った。なお、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。実験装置を図-1 に示す。



なお、電解後溶液中の陰イオン分析はイオンクロマトグラフィー ((ICS-2000: 日本ダイオネクス)、総フッ素分析は (AQF-100: 三菱化学アナリテック) で行った。

キーワード PFOS、電気分解、コールドトラップ法、総フッ素分析、フッ素収支

連絡先 〒615-8540 京都市西京区京都大学桂 4 C1-3 号棟 468 号室 TEL 075-383-3356

### 3. 結果と考察

本実験における電解前後での PFOS と総フッ素のマスバランスを図-2 に示す。PFOS 除去率は 46%、フッ素としての除去率は 25%であった。また、-100℃活性炭への PFOS 分解後のフッ素の吸着は見られなかった(検出下限値 2.5mg/kg)。液体窒素中-195℃中の活性炭からは 38 mg/kg の濃度のフッ素が確認されたが、このフッ素量は PFOS 電解前後で損失したフッ素の 0.26%とごくわずかであった。

また、同様の手順で行った吸着実験では、インピンジャーから 0.0095 $\mu$ g (0.0084 %)、冷却管から 1.22  $\mu$ g (0.0065 %)の PFOS が検出された。また、燃焼イオンクロマトグラフィーによる総フッ素分析では、インピンジャーから 0.68 $\mu$ g (0.0047 %)、冷却管から 25.8 $\mu$ g (1.78 %)のフッ素が検出された。イオンクロマトグラフによる電解後溶液の分析ではギ酸標準物質(図-3)と同じリテンションタイムのところに生成物であると考えられる化合物が検出されたが、この物質の同定には至らなかった。

このことから、PFOS 分解後に生成したガス中には有機のフッ素化合物が含まれており、それらの化合物は液体窒素中の活性炭カラムで捕集することは可能であるが、高純度窒素ガスによって活性炭に吸着しているフッ素は破過し、実験系外に流出していると考えら、実験系をガスタイトだけでなく、循環系にすることで活性炭カラムからの破過と流出を防ぐ必要があると考えられる。また、イオンクロマトグラフィーによる分析で電解後溶液から検出された化合物の同定が PFOS 分解経路の解明に大きく寄与すると考えられる。

### 4. まとめ

本実験で得られた知見を以下に示す。

1. 本実験における PFOS の除去率は 46%であった。またその時、電解前後での溶液中の総フッ素の除去率は 25%であった。
2. 電解後に生成するガスを-100℃のコールドトラップ中の活性炭カラムに通気させたが、ガス中のフッ化物は捕捉されなかった。
3. 液体窒素中の活性炭カラムに生成するガスを通気させた場合、活性炭中濃度で 38mg/kg となるフッ素が検出された。しかしながら、これは初期フッ素量の 0.26%とわずかであった。
4. 液体窒素中の活性炭カラムでは電解後に生成されると考えられる低分子の有機フッ素化合物は捕捉できるものの、活性炭が破過しカラム外に流出していることが考えられるため、分解前後のフッ素の物質収支を得るためには実験系全体を循環系にするなどの対応が必要である。
5. 電解後溶液中からはギ酸と同じリテンションタイムをもつ化合物が得られ、この物質の同定が PFOS 電気分解過程の解明に大きく寄与すると考えられる。

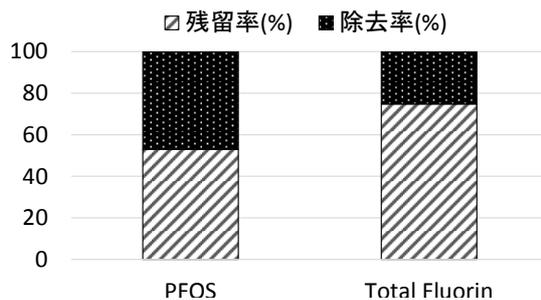


図-2 PFOS と総フッ素のマスバランス

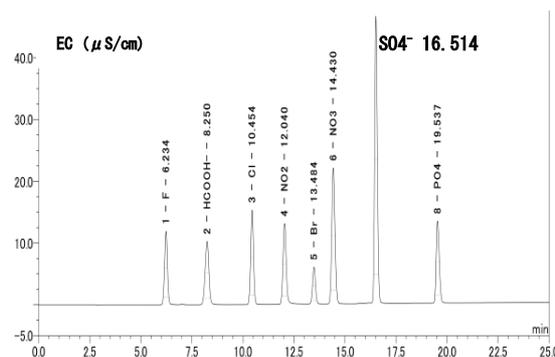


図-3 陰イオン標準物質のクロマトグラム

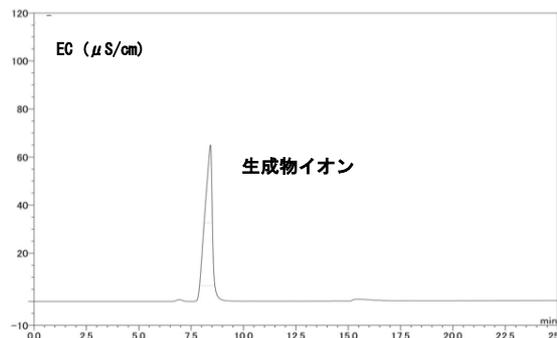


図-4 電解後溶液のクロマトグラム