

## B-73 間接熱脱着法によるPFOAおよび 関連物質の分離と分解について

○谷口 省吾<sup>1\*</sup>・内山 善基<sup>2</sup>・尾崎 博明<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大阪産業大学 新産業研究開発センター (〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

<sup>2</sup>大阪産業大学大学院 工学研究科 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

<sup>3</sup>大阪産業大学 工学部 都市創造工学科 (〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

\* E-mail: taniguch@cmt.osaka-sandai.ac.jp

### 1. はじめに

近年、ペルフルオロオクタン酸(PFOA)などの有機フッ素化合物(PFCs)による水環境中の汚染が顕在化しておりPFCsの環境中での挙動について多くの研究が行われている。PFOSは界面活性剤として用いられ、撥水コート剤や消泡消化剤、表面加工剤、樹脂製品の剥離剤など多くの製品で利用されている物質である。PFOAもフッ素製品の助剤として多用されており、環境中での検出例が多い。

日本国内では、主に水環境中でPFCsが検出されているが、地下水と下水処理水が放流されている河川で高い濃度のPFOAが検出された場合もあり、地下水より高濃度で検出されたことは、地下水と接する土壌にもPFOAが存在していると考えられ発生源では土壌に含まれていると推測される。

また、現在のところ土壌のPFCsによる汚染サイトは顕在化していないが、土壌の場合では、無機フッ素による土壌汚染は多くあり、これらの事例の中には汚染源となる事業所の種別によってはPFCsも含まれていると考えられPFCsによる土壌汚染は潜在的に存在すると推測される。無機フッ素汚染土壌の処理方法としては不溶化、固化処理が主であるが、PFCsの浄化には適用はできない。そのため、難分解性のPFOAやPFOSなどPFCsの除去が可能な処理方法を選択する必要がある。

PFCsの処理方法としては同じく難分解性有機化合物であるダイオキシン類汚染土壌の処理方法に適用の可能性があると考えられる。これまで著者らはダイオキシン類汚染土壌の浄化方法として研究を行ってきた「間接熱脱着法」に着目した。間接熱脱着法は、汚染土壌を間接的に加熱し汚染物質を気化させ土壌より汚染物質を分離する技術である。

本研究では、PFCsの中でも環境中濃度が比較的高いPFOAとPFOAの前駆物質の可能性のあるFTOHs(フルオロテロマーアルコール類)の6:2FTOHと8:2FTOHを対象として間接熱脱着法における土壌からの除去特性について加熱

温度を変えて検討を行った。

### 2. 実験方法

#### (1)実験装置および方法

実験装置を図2に示す。加熱には電気加熱式の管状炉を用いた。管状炉に石英製の管をいれその中にPFOAおよびFTOHsを添加した土壌を20gを石英製のセルに入れ加熱を行った。加熱雰囲気は加熱中は高純度の空気を200ml/minで石英管内に流した。加熱温度は200,400°Cの2条件で検討を行った。加熱時間は設定温度までの昇温時間を20分間、設定温度に達してから20分間は温度を保持し合計40分間加熱を行った。

排出ガスは超純水を入れたインピンジャーで捕集を行った。FTOHsの実験では、野尻ら<sup>2)</sup>の捕集方法を参考にしてインピンジャー後段に取り付けた固相抽出用のカラム(Presep-C Agri:和光純薬工業(株))で化合物の捕集を行った。

実験に用いた土壌はまき土を用いメタノールに溶解させたPFOA、6:2FTOH、8:2FTOHを1mg添加し実験に供した。

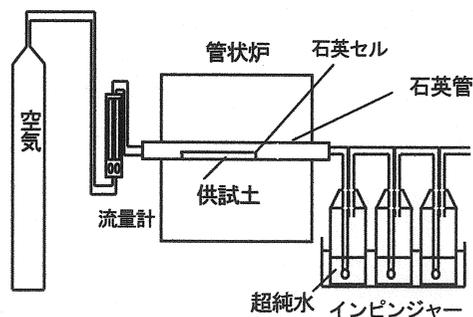


図2 実験装置図

## (2)分析方法

### a) PFOAの分析方法

土壌については、ASE(高速溶媒抽出法)によりメタノールで抽出を行った。土壌抽出液とインピンジャー内の超純水はLC/MS/MS(3200QTRAP: 株式会社 エービー・サイエックス)で測定を行った。

### b) FTOHsの分析方法

土壌については、ASEによりジクロロメタンで抽出を行った。インピンジャー内の超純水は固相抽出で抽出を行い窒素通気により乾燥後ジクロロメタンで溶出して測定溶液とした。ガス捕集で用いた固相抽出用カラムについてもジクロロメタンで溶出し測定溶液とした。FTOHsの測定はGC/MS/MS(Agilent 7000:アジレントテクノロジー株式会社)で測定を行った。

## 3. 結果および考察

結果については、対象物質の測定溶液中の濃度から土壌への残留を残留率(式1)、気化した割合を気化率(式2)、分解率を(式3)で算出した。図3に200°Cでの結果を示し、図4に400°Cでの結果を示す。

$$\text{残留率(\%)} = (\text{土壌部測定値} / \text{添加量}) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{気化率(\%)} = (\text{ガス部測定値} / \text{添加量}) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{分解率(\%)} = 100 - (\text{残留率} + \text{気化率}) \quad (3)$$

### (1) PFOA

200°Cの加熱では、PFOAは土壌に84.1%残留している。また、気化率は低く、土壌から気化されないが分解率が15.0%あり、土壌中PFOAの一部は気化せず分解されている可能性がある。400°Cでは分解率が99.8%であり気化率が0.11%であることから400°Cの加熱でPFOAは分解により除去されると考えられる。

### (2) 6:2FTOH

6:2FTOHについては、200°Cの場合、残留率が0.93%であり土壌から除去されることが分かる。気化率は50.1%、分解率は48.1%であり気化による分離と分解によって土壌から除去されている。また、400°Cの加熱においても気化と分解の割合に大きな変化は見られなかった。

このことは、加熱により容易に気化していると考えられ、加熱により土壌からの除去は可能であるが、発生ガスの再処理が必要となることから分解率を上昇させるためにはさらに加熱条件の検討が必要であると考えられる。

### (3) 8:2FTOH

8:2FTOHについては残留率が6.13%とわずかに土壌に残留しているが、気化率が85.4%であり土壌から気化によって除去されていることが分かる。400°Cの場合では、気化率が48.9%で、分解率が51.0%となり加熱温度を高くすることで分解率の上昇がみられたが、気化率は48.9%であり発生ガス中に分解

されずに残留することから加熱条件の検討が必要であると考えられる。

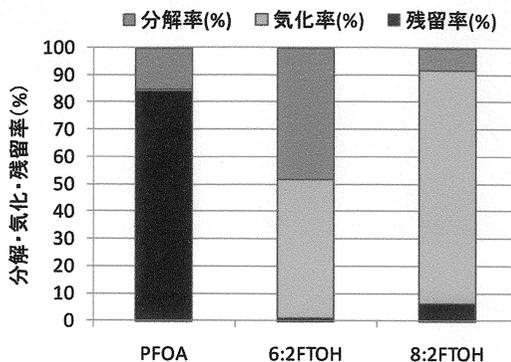


図3 200°CでのPFOA, FTOHsの分解・気化・残留率

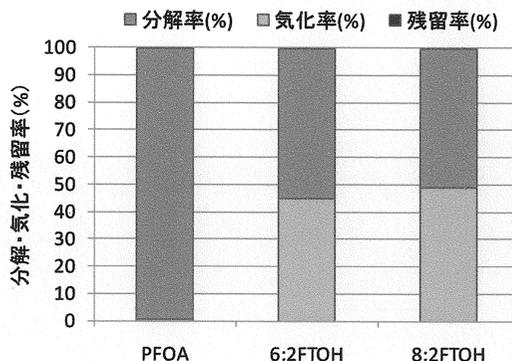


図4 400°CでのPFOA, FTOHsの分解・気化・残留率

## 4. 結論

間接熱脱着法により、土壌中のPFOAおよび6:2FTOH、8:2FTOHを対象として検討を行った結果、400°C以上の加熱によりの土壌からの除去が可能であることを示した。

FTOHsについては揮発性を有する化合物であることから加熱により分解されずに容易に気化してしまうため分解を行うためには加熱条件の検討が必要であると考えられる。

また、間接熱脱着法で処理を行うことで対象物質が分解していることを示したが、低分子のPFCsが生成している可能性もあることから分解後の分解生成物を対象とした分析が必要である。

### [参考文献]

- 1) 谷口ら;間接熱脱着法における土壌中PAHsおよびダイオキシン類の分離と分解について, 環境工学研究論文集, 第42巻, pp15-22, (2005)
- 2) 野尻ら;パージアンドトラップ抽出による埼玉県内の河川水中フルオロテロマーアルコール類の調査, 第19回環境化学討論会講演要旨集 pp494-495, (2010)