

平成21年6月22日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19310059

研究課題名(和文) 還元反応に基づく生体蓄積性有機フッ素化合物の非焼却分解・無害化システム

研究課題名(英文) Development of chemical reaction system for the decomposition of bioaccumulative fluorochemicals

研究代表者

堀 久男 (HORI HISAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

研究者番号：50357951

研究成果の概要：近年、界面活性剤等に用いられてきた有機フッ素化合物の一部、すなわちペルフルオロアルキルスルホン酸類、ペルフルオロカルボン酸類、およびそれらの誘導体が環境水に残留し、生物中に蓄積していることが報告されている。そこで本研究ではこれらを焼却によらず、穏和な条件で分解・無害化する化学反応システムの開発を目指した。その結果、ペルフルオロアルキルスルホン酸類は、亜臨界水中で鉄粉を還元剤として用いることでフッ化物イオンまで効果的に分解できること、ペルフルオロカルボン酸類は、ペルオキシ二硫酸イオンを添加した 80℃程度の温水中で迅速にフッ化物イオンと二酸化炭素まで分解できること等を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2008年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
年度			
総計	12,700,000	3,810,000	16,510,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術

キーワード：有機フッ素化合物、分解、無害化、亜臨界水、熱水、光触媒、PFOA、PFOS

1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物は界面活性剤やコーティング剤等の様々な用途に用いられてきたが、一部が環境水に残留し、生物中に蓄積していることが報告されている。その典型がペルフルオロアルキルスルホン酸類（パーフルオロアルキルスルホン酸類、PFAS類； $C_nF_{2n+1}SO_3H$, n : 1以上の整数）とペルフルオロカルボン酸類（パーフルオロカルボン酸類、PFCA類； $C_nF_{2n+1}COOH$ ）である。このため発生源対策として工場廃棄物（用途から

排水が多い）、さらには汚染土壌・地下水中のこれらを分解・無害化することが求められている。しかしながらPFAS類やPFCA類は強力な炭素・フッ素結合から成り立っているため熱的、化学的に非常に安定で、原子レベルまでの熱分解には約1000℃の高温を必要とする。また、焼却では生成するフッ化水素ガスが焼却炉材を激しく劣化させるという問題がある。このため焼却に代わり、エネルギーコストが低い分解・無害化方法の開発が望まれている。

2. 研究の目的

水中のこれらの化合物をフッ化物イオンまで分解できれば、既存のカルシウム処理で環境無害なフッ化カルシウムに変換できる。フッ化カルシウムはフッ化水素の原料で、フッ化水素はフッ素樹脂も含め全有機フッ素化合物の原料である。従ってフッ化物イオンまで分解可能な反応技術は環境無害化のみならず、特定国に資源（螢石：フッ化カルシウムの鉱石）が偏在し、需給が逼迫しつつあるフッ素資源の循環利用にも貢献できる。そこで本研究はこのように安定な有機フッ素化合物を焼却によらず、低エネルギーコストで分解できる化学反応システムを開発することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 亜臨界水・超臨界水を用いた PFAS 類の還元分解

反応は耐圧容器にアルゴン雰囲気中でペルフルオロヘキサンスルホン酸塩(PFHS; $C_6F_{13}SO_3^-$)等の PFAS 類(カリウム塩)の水溶液と鉄粉を入れ、密封して 150~380°C に加熱することで行った。反応後の水相中の化学種の分析はエレクトロスプレーイオン化質量分析、電気伝導度検出 HPLC およびイオンクロマトグラフィーで、ガス相の分析はガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフ質量分析(GCMS)で、鉄粉の分析は光電子分光法および X 線回折で行った。

(2) 鉄イオンの酸化還元反応を利用した PFCA 類の光触媒分解

対象物質には PFOA 代替品として普及しつつある炭素数 2~5 の短鎖 PFCA 類を主に用いた。反応は PFCA 類と Fe^{3+} を含む水溶液を耐フッ素性光反応装置内に置き、酸素ガスを充填した後に水銀・キセノン灯から紫外・可視光(220~460 nm)を照射して行った。水相の化学種の変化は電気伝導度検出 HPLC, イオン排除クロマトグラフィー, イオンクロマトグラフィーおよび電子スピン共鳴分光法(ESR)で、ガス相のそれはガスクロマトグラフィーおよび GCMS で分析した。

(3) ペルオキシ二硫酸イオンを用いたフルオロテロマー不飽和カルボン酸類の光分解

フルオロテロマー不飽和カルボン酸類($C_nF_{2n+1}CF=CHCOOH$; $n:1$ 以上の整数)とは最近になって環境中で検出されている PFCA 関連物質で、PFCA 類よりも有害性が高い。ここでは例として $C_3F_7CF=CHCOOH$ についてペルオキシ二硫酸イオン(過硫酸イオン; $S_2O_8^{2-}$)の光分解で発生させた硫酸イオンラジカルで分解することを検討した。反応は酸素雰囲気下で水銀・キセノン灯から紫

外・可視光照射して行った。

(4) ペルオキシ二硫酸イオンを用いた PFCA 類の熱水分解

ペルフルオロオクタン酸(PFOA)等の PFCA 類について、ペルオキシ二硫酸イオンを酸化剤として密閉容器中で熱水分解させることを検討した。反応は耐圧反応容器に空気雰囲気中で PFCA 類と $S_2O_8^{2-}$ (カリウム塩)を入れ、密封して加熱することで行った。一定時間経過後、室温まで急速に冷却し、気相および水中の成分を分析した。

4. 研究成果

(1) PFAS 類の亜臨界水・超臨界水分解

PFHS 等を 250~350°C の亜臨界水中で鉄粉を添加することでフッ化物イオンと硫酸イオンまで効果的に還元分解できること、鉄粉の比表面積を増加させることで反応が促進すること、ガス相には二酸化炭素と微量のトリフルオロメタンが生成することを明らかにした。反応温度を 380°C まで高めて超臨界水の状態にすると分解反応はさらに促進された。図 1 に PFHS 初期濃度 741 μM , 鉄粉初期量 9.61 mmol, 液量 8 ml で 6 時間反応させた場合の PFHS 残存率およびフッ化物イオンと硫酸イオンの収率の温度依存性を示す。

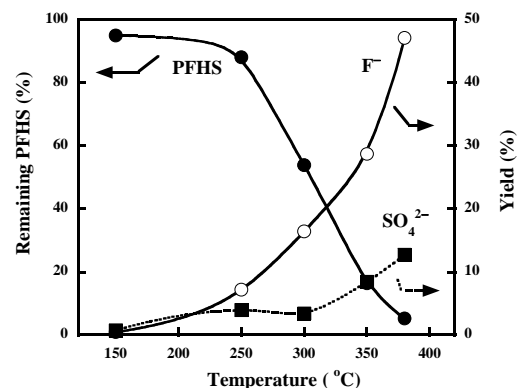


図 1. PFHS 分解反応の温度依存性

(2) 鉄イオンの酸化還元反応を利用した PFCA 類の光触媒分解

図 2 にペルフルオロペンタン酸(PFPeA; C_4F_9COOH)の分解の様子を示す。ここで PFPeA と Fe^{3+} の初期濃度はそれぞれ 67.3 mM, 5.0 mM である。光照射により PFPeA 量は時間と共に指数関数的に減少し、 F^- と CO_2 が生成した。アルゴン雰囲気中で反応させた場合、PFPeA の分解率は大幅に低下し、同時に水相中の鉄イオンのうち、 Fe^{2+} の割合が 24 時間で 93.3%に達した。一方酸素雰囲気の場合は Fe^{2+} の割合は 0.70%であった。この結果は、酸素は Fe^{2+} の Fe^{3+} への再酸化過程

に必要であることを意味している。また、 FeCl_3 を用いた場合、分解率は明らかに低下した。このことは Fe^{3+} と PFPeA の錯形成が分解反応の進行に重要であることを示唆し、ESR の測定結果もそれを支持した。

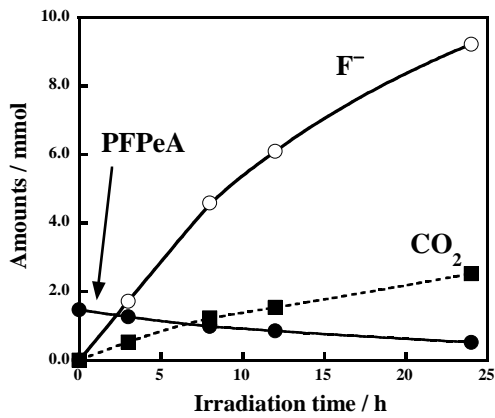


図 2. PFPeA 分解の反応時間依存性

(3) ペルオキシ二硫酸イオンを用いたフルオロテロマー不飽和カルボン酸類の光分解

図 3 に $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CHCOOH}$ 分解反応の照射時間依存性を示す。光照射により $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CHCOOH}$ の濃度は急激に減少し、気相中に CO_2 、水相中に F^- および少量の短鎖 PFCA 類 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$) が生成した。短鎖 PFCA 類はこの分解反応の中間体と考えられ、時間の経過と共に短鎖なものが現れた。また、反応の進行に伴って SO_4^{2-} が生成し、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ のモル数の 2 倍と SO_4^{2-} のモル数の和は常に一定で、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の初期モル数の 2 倍量と同じであった。このことは $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ と SO_4^{2-} のみが硫黄成分として水中に存在していることを意味する。以上のこと

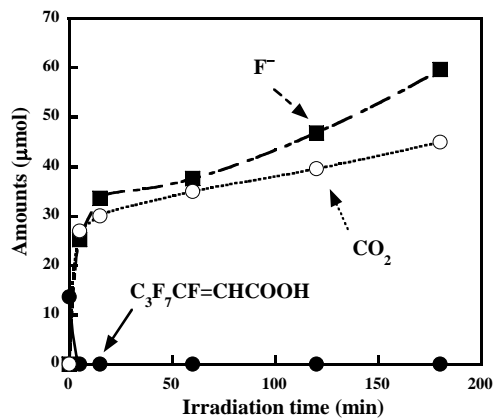


図 3. ペルオキシ二硫酸イオンを用いた $\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CHCOOH}$ 光分解反応の照射時間依存性 ($\text{C}_3\text{F}_7\text{CF}=\text{CHCOOH}$ 初期濃度 $680 \mu\text{M}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 初期濃度 12.5 mM)

からフルオロテロマー不飽和カルボン酸類はペルオキシ二硫酸イオンから発生させた硫酸イオンラジカルによりフッ化物イオンと二酸化炭素まで迅速に光分解できることが分かった。

(4) ペルオキシ二硫酸イオンを用いた PFCA 類の熱水分解

図 4 に PFOA と 134 倍モル過剰の $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を入れた熱水 (80°C) 中における PFOA 分解の時間依存性を示す。 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を入れない場合には PFOA の濃度は全く減少しなかったが、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を入れた場合には迅速に減少し、同時に気相中には CO_2 が、水相中には F^- が生成した (図 4A)。6 時間における F^- および CO_2 の収率 (PFOA 初期量中のフッ素量および炭素量に対する値) は 77.5% および 70.2% であり、効果的に無機化されていることが分かる。水中には微量の短鎖 PFCA 類も検出され (図 4B)、時間の経過と共に短鎖な化学種の出現と消失が見られた。これは PFOA 分解が長鎖種から短鎖種への逐次的な変換を経て進行していることを意味する。

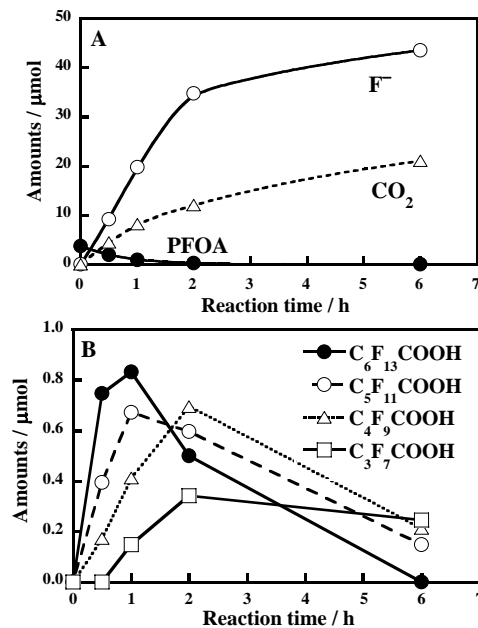


図 4. ペルオキシ二硫酸イオンを用い PFOA 熱水分解反応の時間依存性 (80°C)

この反応は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の熱分解で生成した硫酸イオンラジカルが PFOA を酸化することで進行するため、硫酸イオンラジカルは還元して SO_4^{2-} になることが期待される。実際、PFOA 分解の進行に伴い水中の $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 濃度は減少し、 SO_4^{2-} が生成した。全ての反応時間において水中の硫黄の全モル数は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ の初期モル数の 2 倍量と等しかった。このことは水中に安定に存在している硫黄化合物は $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ と SO_4^{2-} のみであることを意味する。

さらに迅速な分解を期待して反応温度を150°Cに上昇させたところ、PFOAの減少速度は低下し、F⁻およびCO₂の生成も大幅に減少した(6時間における収率はそれぞれ24.6%および37.0%)。これは150°Cのような高温では硫酸イオンラジカルと水との反応が優先してPFOAとの反応が阻害されるためと考えられる。また、150°Cでは気相中に1H-ペルフルオロアルカン類(C_nF_{2n+1}H)も生成した。

以上のことからPFCA類をS₂O₈²⁻により熱水分解させてF⁻を効果的に得るためには、意外なことに80°Cのような低温の熱水、すなわち温水が望ましいことが分かった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計9件)

- ① H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna, Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water, *Environmental Science and Technology*, 42, 7438-7443, 2008, 査読有
- ② H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, M. Murayama, A. Yoshimoto, R. Arakawa, Photocatalytic decomposition of a perfluoroether carboxylic acid by tungstic heteropolyacids in water, *Applied Catalysis B-Environmental*, 82, 58-66, 2008, 査読有
- ③ 堀久男, PFOS/PFOA分解・無害化反応システムの開発, *環境技術*, 37, 16-21, 2008, 査読有
- ④ 堀久男, PFOS/PFOA関連物質の分解・無害化, *環境浄化技術*, 7, 31-36, 2008, 査読無
- ⑤ H. Hori, Y. Nagaoka, T. Sano, S. Kutsuna, Iron-induced decomposition of perfluorohexanesulfonate in sub- and supercritical water, *Chemosphere*, 70, 800-806, 2008, 査読有
- ⑥ 堀久男, 有機フッ素化合物の分解・無害化反応システムの開発, *触媒*, 50, 289-294, 2008, 査読有
- ⑦ H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Persulfate-induced photochemical decomposition of a fluorotelomer unsaturated carboxylic acid in water, *Water Research*, 41, 2962-2968, 2007, 査読有
- ⑧ H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T.

Sano, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Efficient decomposition of perfluoroalkylsulfonates using iron in subcritical water, *Organohalogen Compounds*, 69, 169-172, 2007, 査読有

- ⑨ H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions, *Chemosphere*, 68, 572-578, 2007, 査読有

[学会発表] (計16件)

- ① 堀久男, 長岡裕美子, 村山美沙子, 忽那周三, ペルオキシ二硫酸塩を用いたフッ素系界面活性剤の温水分解, 日本化学会第89春季年会, 2009年3月28日, 船橋
- ② 堀久男, 長岡裕美子, 村山美沙子, 忽那周三, ペルオキシ二硫酸塩を用いたペルフルオロカルボン酸類および関連物質の温水分解, 第43回日本水環境学会年会, 2009年3月17日, 山口
- ③ 堀久男, 環境残留性有機フッ素化合物の分解・無害化反応の開発 一貴重となりつつあるフッ素資源の循環利用を目指して一, 第19回 神奈川大学平塚シンポジウム-環境と化学3-, 2009年3月13日, 平塚
- ④ 堀久男, 環境残留性有機フッ素化合物の規制動向と対策技術の研究状況, 日本水環境学会・産業排水の処理・回収技術研究委員会新年講演会, 2009年1月20日, 東京
- ⑤ 堀久男, 長岡裕美子, 村山美沙子, 忽那周三, ペルオキシ二硫酸塩を用いたフッ素系界面活性剤の温水分解, 第32回フッ素化学討論会, 2008年11月17日, 名古屋
- ⑥ 堀久男, 山本亜理, 小池和英, 忽那周三, 大坂一生, 荒川隆一, 硫酸イオンラジカルを活性種として用いた水中のフルオロテロマー不飽和カルボン酸の光分解, 2008年光化学討論会, 2008年9月13日, 堺
- ⑦ H. Hori, A. Yamamoto, K. Koike, S. Kutsuna, Photocatalytic decomposition of a new fluorochemical surfactant: perfluoroether carboxylic acid in water, 1st International Workshop Fluorinated Surfactants: New Developments, 2008年6月27日, Idstein, Germany
- ⑧ 堀久男, 長岡裕美子, 忽那周三, 酸化チタンによる空气中フルオロテロマーア

- ルコールの光触媒分解挙動, 第 17 回環境化学討論会, 2008 年 6 月 12 日, 神戸
- ⑨ 堀 久男, 山本亜理, 小池和英, 忽那周三, 鉄イオンの酸化還元反応を利用した環境残留性パーフルオロカルボン酸類の光触媒分解, 日本化学会第 88 春季年会, 2008 年 3 月 26 日, 豊島区
- ⑩ 堀 久男, 山本亜理, 小池和英, 忽那周三, 鉄イオンの酸化還元反応を利用した短鎖パーフルオロカルボン酸類の光触媒分解, 第 42 回日本水環境学会年会, 2008 年 3 月 20 日, 名古屋市
- ⑪ 堀 久男, 長岡裕美子, 忽那周三, 酸化チタンを用いた空気中フルオロテロマーアルコールの光触媒分解, 第 31 回フッ素化学討論会, 2007 年 10 月 25 日, 弘前市
- ⑫ 堀 久男, 長岡裕美子, 忽那周三, 酸化チタンによる空気中フルオロテロマーアルコールの光触媒分解反応, 2007 年光化学討論会, 2007 年 9 月 26 日, 松本市
- ⑬ 堀 久男, 山本亜理, 小池和英, 忽那周三, ヘテロポリ酸を用いた新規フッ素系界面活性剤の光触媒分解反応, 第 57 回錯体化学討論会, 2007 年 9 月 25 日, 名古屋市
- ⑭ H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Efficient decomposition of perfluoroalkylsulfonates using iron in subcritical water, 27th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2007), 2007 年 9 月 3 日, Tokyo
- ⑮ H. Hori, Y. Nagaoka, S. Kutsuna, Efficient decomposition of perfluoroalkylsulfonates using iron in subcritical water, 15th European Symposium on Fluorine Chemistry, 2007 年 7 月 19 日, Prague
- ⑯ 堀 久男, 長岡裕美子, 忽那周三, 亜臨界水と鉄粉を用いた環境残留性パーフルオロアルキルスルホン酸類の分解処理の検討, 第 16 回環境化学討論会, 2007 年 6 月 20 日, 北九州市

[図書] (計 3 件)

- ① H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa, Efficient decomposition of perfluoroalkylsulfonates using iron in subcritical water, in Persistent Organic Pollutants (POPs) Research in Asia (Editor: M. Morita), 173-179, 2008 年 10 月 30 日発行
- ② 堀 久男, 国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策, 第 1 章 PFOS/PFOA 概論, 第 2 章 PFOS/PFOA

- の規制動向, 第 3 章 対策技術の開発状況, 技術情報協会, 2008 年 3 月 31 日発行
- ③ 堀 久男, 各種手法による有機物の分解技術の開発, (情情報機構, 261-269, 2007 年 5 月 30 日発行

6. 研究組織

(1) 研究代表者

堀 久男 (HORI HISAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・研究グループ長

研究者番号: 50357951

(2) 研究分担者

忽那 周三 (KUTSUNA SHUZO)

独立行政法人産業技術総合研究所・環境管理技術研究部門・主任研究員

研究者番号: 60344131