

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301
 研究種目：挑戦的萌芽研究
 研究期間：2011～2012
 課題番号：23656330
 研究課題名（和文） UV 分解を利用した有機フッ素化合物の迅速・簡易測定装置の開発
 研究課題名（英文） Development of a simple and rapid PFCs measurement instrument by using UV radiation.
 研究代表者
 藤井 滋穂 (FUJII SHIGEO)
 京都大学・地球環境学堂・教授
 研究者番号：10135535

研究成果の概要（和文）：有機フッ素化合物全量を迅速かつ廉価で測定する方法の開発を試みた。そのため、試料を酸性酸化剤添加条件下で UV 照射し、有機フッ素化合物を分解してフッ素をイオン化し、それを蒸留で回収した後、比色法で定量する方法を検討した。その結果、酸化剤として過硫酸カリウムを用い、適切な酸性条件のもと 10 分程度照射することで、短鎖のペルフルオロアルキル酸類については、60～100%の分解・回収率を得ることをでき、高濃度な工場廃水等では実用化の可能性のあることを示した。

研究成果の概要（英文）：A rapid and cheap analytical method for organic fluorinated compounds (OFCs) was investigated to measure the whole amount of organic fluoride in water. The method consisted of OFCs decomposition by UV radiation with oxidant and acid addition, distillation for fluorine ion recovery, and colorimetric quantification of fluorine ion. By many experiments, an optimal condition, about ten minutes UV radiation with suitable potassium persulfate and sulfuric acid addition, was identified to provide 60 – 100 % decomposition of perfluorinated short-chain alkyl acids. This also suggested applicability of this method in factories that deal high concentration OFCs water.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：有機フッ素化合物，測定法，迅速・簡易化，UV 分解

1. 研究開始当初の背景

(1) 有機フッ素化合物の規制の必要性

有機フッ素化合物は、撥水、耐熱、潤滑など化学的に優れた特性を有するため、1950 年代から工業化が活発化し、1980 年代からは需要が大きく増大してきた。しかし、20 世紀末に PFCs（ペルフルオロ化合物）の一種である PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）、PFOA（ペルフルオロオクタン酸）が環境中に広く分布し、かつ難分解性、毒性、生体蓄積性を持つことが報告されるようになった。その結果、2009 年第 4 回ストックホルム条約締

結国会議で PFOS の製造・使用禁止物質への追加が承認され、PFOS、PFOA の製造・輸入・使用が国内外で禁止・制限されるようになった。しかし、その代替品として短炭素鎖の PFCs への移行が進みつつある。代表者らの調査では、PFOS、PFOA 以外にも環境中でこれらと同レベル濃度で検出される PFCs もあった。今後の対策や規制を考える上では、PFCs 全体としての規制が必要となる。

(2) PFCs 濃度測定方法の問題点

PFCs 管理ではその濃度測定が基本となる

が、現在の方法は、固相抽出と LC/MS/MS (低炭素鎖には GC/MS/MS) との組み合わせを原則とし、個々の PFCs を低濃度 (数十 pg/L 程度) まで測定しうるが、測定機械・消耗品コストがきわめて高価でかつ手順が煩雑である。工場廃水管理など多数の地点や時間を対象とする日常的なモニタリングには不適である。

2. 研究の目的

本研究では、上記の欠点を克服する手法として、試料を湿式分解して大半の有機フッ素化合物中の F を遊離させ、定量する手法を検討する。この一連の流れを自動分析化することで、多数のサンプルを廉価で迅速に測定する装置の開発を試みる。その可能性に関わる基礎調査は完了しており、本研究ではその最適分解条件の把握、共存物質の影響把握など、実用化に向けた条件の明確化を目的とする。

3. 研究の方法

上記目的のため、基本装置として、BLTEC 製オートアナライザー 3 を用い、そのモジュールを本分析方法に適合するように配置した (図 1)。同装置は、高精度の定量ポンプで試料・試薬・空気を送付し、それらを混合・反応させることで、連続測定が可能である。本研究では、I. 試料に酸・酸化剤を添加し UV 照射分解、II. 蒸留助剤を加え、フッ素イオンを蒸留回収、III. 比色による定量、の 3 プロセスを組み合わせている。

I の分解過程では、過硫酸カリウムおよび硫酸を添加して図 2 に示す UV ランプ照射装置に試料を通過させた。UV ランプ (ウシオ電機製 UL0-6DQ、出力 6W、254 nm と 185 nm の紫外線) の周りに試料が循環する石英コイルを配置し、本コイルをヒーターで覆うことで反応温度を制御できるようにしている。

II の蒸留操作は、分解液からフッ素イオンを回収するためのもので、蒸留用ガラスコイルは内径 1.6 mm、長さ 5 フィート、蒸留温度は 150°C、熱媒体はシリコンオイルを使用した。ヒーターの電力は 600W であった。

III の比色操作は、BLTEC が開発したもので、蒸留を前処理として自動的に行う方式で JIS K 0102 34. に規定されているフッ素化合物分析手順に準拠する。

本研究では、純水に PFCAs (ペルフルオロカルボン酸類) 1 種のみを 3.0mg/L の濃度で加えたものを原則として試料とした。ただし、いくつか実験の目的に応じてそのほかの試料も検討している。

4. 研究成果

上記装置を用い、様々な条件での有機フッ素化合物の測定可能性を実験した。分析対象の有機フッ素化合物の測定可能性を示す指標として、試料中の有機フッ素のうちフッ素

イオンとして定量された割合 (分解率) を求め、評価に利用した。多数の実験を実施したが、本報告では、(1)酸化剤濃度・酸添加量、(2)試料有機フッ素化合物濃度、(3)反応温度、(4)共存有機物濃度、(5)有機フッ素化合物種、について結果を示す。

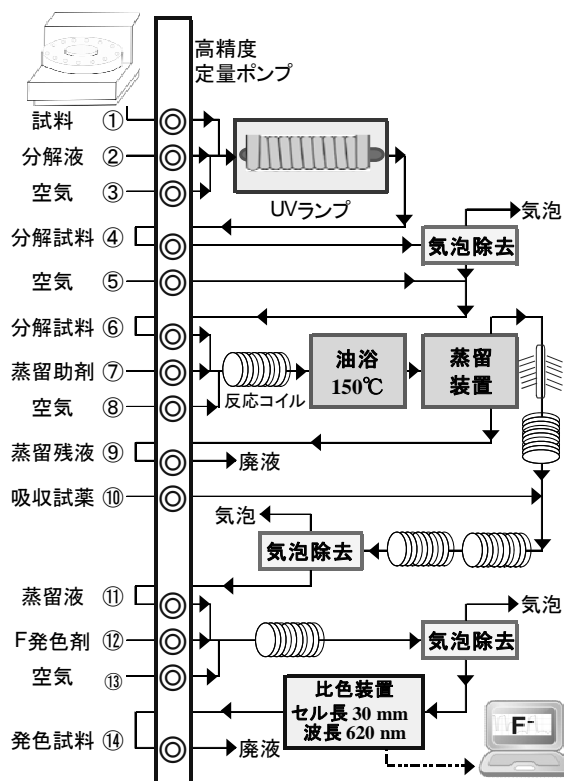


図 1 分析装置の流れ図

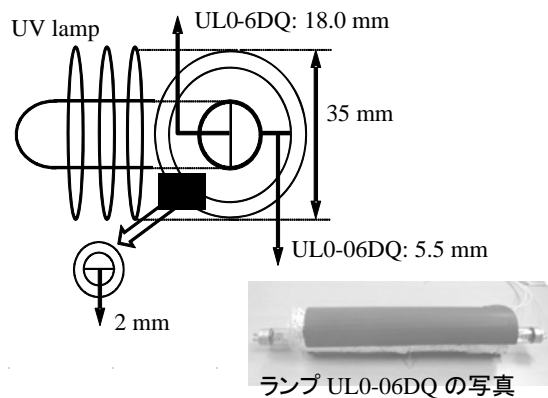


図 2 紫外線照射部詳細

(1) 酸化剤・酸の影響

酸化剤 (過硫酸カリウム)、酸 (硫酸) の添加量の影響例として、図 3 に PFOA 3.0mg/L の結果を示す。酸化剤・酸ともその添加量が増大で分解率は増加傾向をもつ。しかし酸では 0.4mol/L 以上ではあまり効果がなく、ある程度の最適値の存在を示唆している。

過硫酸カリウムは、その飽和濃度に近い 0.16 mol/L まで実験したが、頭打ちとなる濃

度は見いだせなかった。なお、過硫酸カリウムの添加量は、試料 PFOA の完全酸化に必要な量の数十～数百倍ある。

他の PFCAs についても同様の実験を行ったが、ほぼ類似の傾向を示した。ただし、最高分解率は、有機フッ素の種類によって異なっていた。本点は(5)で議論する。

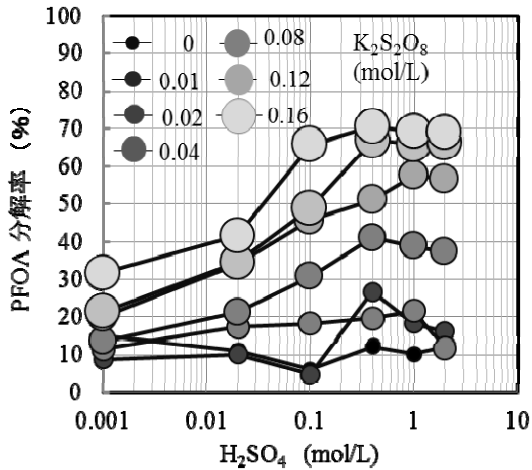


図3 酸化剤・酸の影響 (PFOA)

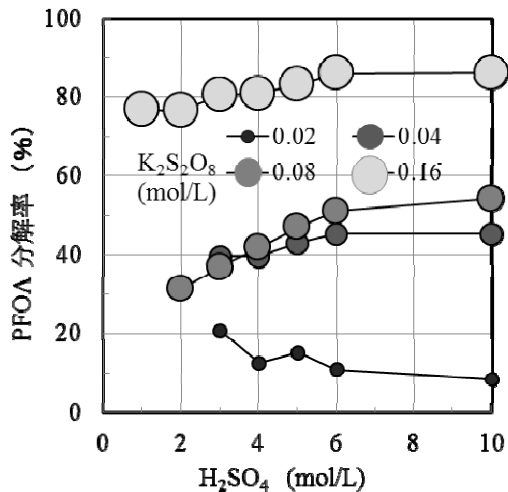


図4 PFOA 濃度の影響

(2) PFCs 濃度影響

被測定対象物の濃度が高くなると、その分解率が低下する現象は、COD など多くの分析法で確認されている。本研究でも、測定対象有機フッ素化合物濃度を 1~10mg/L に変化させ、その影響をみた。また酸化剤との相互影響も考えられるので、その濃度も 0.02、0.04、0.08、0.16 mol/L と変化させ、その影響を調べた。PFOA での結果を図 4 に示す。

予想とは逆に、酸化剤濃度が 0.04 mol/L 以上では初期の PFOA 濃度が高いほど、分解率が高くなった。少なくとも高濃度による分解反応阻害は数 mg/L レベルでは生じないようである。増加する理由には、PFOA 自身が反

応触媒として働くことなどが想定できる。一方、酸化剤濃度が最も少ない 0.02mg/L 場合では、PFOA 濃度上昇により分解率が低下しており、酸化剤消費の影響が現れていると思われる。他の PFCAs でも類似の結果を得た。

(3) 反応温度の影響

分解装置の反応温度を 55°C から 80°C まで変化させ、その影響を見た。ここでも、過硫酸カリウム濃度を変化させた。結果を図 5 に示すが、過硫酸カリウム濃度 0.04~0.16 mol/L のいずれのケースとも、65°C をピークにそれ以上・以下とも、分解率が減少した。化学反応は温度の上昇とともに、反応速度が速くなるもので、当初予想と異なっている。反応温度が高くなると、過硫酸カリウムの分解に伴い生成するガス(酸素)の体積がより増大する。そのため、実際に反応コイルを通過する時間が、55°C から 80°C と増大することで 20 分から 4.4 分まで高温時には反応時間が大幅に縮まった。その影響と予想される。なお、他の PFCAs でも本傾向は確認された。

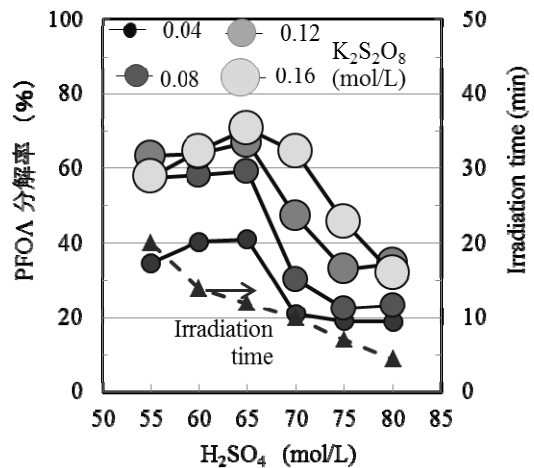


図5 反応温度の影響 (PFOA)

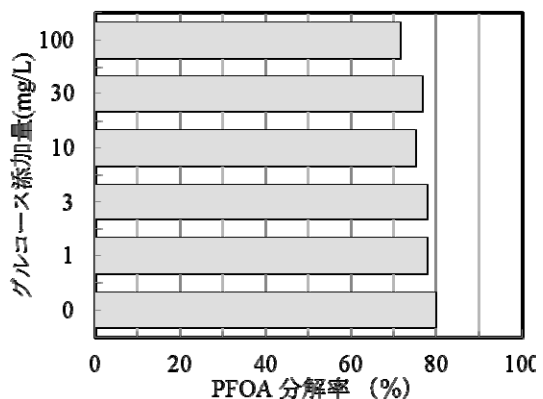


図6 共存有機物の影響 (PFOA)

(4) 共存有機物の影響

通常の水試料では、有機フッ素以外の化合

物があり、それらが添加酸化剤等と反応し、結果として有機フッ素化合物の分解率を低下することが予想される。そこで、グルコースを共存物質例とし、濃度 0~100mg/L 範囲で影響を調べた。PFOA の結果を図 6 に示す。本図より、共存有機物により分解率が減少する可能性が存在すること、ただし、グルコース 100mg/L 以下の場合、分解率 10% 以下の影響であり、大幅なものではないことがわかった。他の PFCAs でも本傾向は確認された。

(5) 有機フッ素化合物種別分解率

以上は、PFOA の結果であるが、そのほかの有機フッ素の場合について、その分解率を比較する。実験した化学種は、炭素数 4~12 の PFCAs 9 種と炭素数 4、6、8 の PFASs (ペルフルオロアルキルスルホン酸) 3 種である。結果を図 7 に示す。図をみるように、低炭素鎖 PFCAs は 60~100% とかなり高い分解率が認められたが、PFASs 類はいずれも 20% 以下と高くない。これらについては、現在の分解方法では不十分であり、酸化剤の変更、触媒の検討等、分析方法を見直す必要がある。

PFCAs の場合は、 $n=4\sim6$ の低炭素鎖物質ではほぼ 100%、長鎖になるほど、分解率が低下する傾向がある。とりわけ、炭素鎖が 10 以上では分解率がかなり低くなる。別の実験で、炭素 10 以上の PFCAs はきわめて吸着しやすいことを見いだしており、分析装置チューブ等での吸着の影響が無視できないことを示すと考えられる。PFOA、PFNA でもその影響が一部現れているものと思われる。

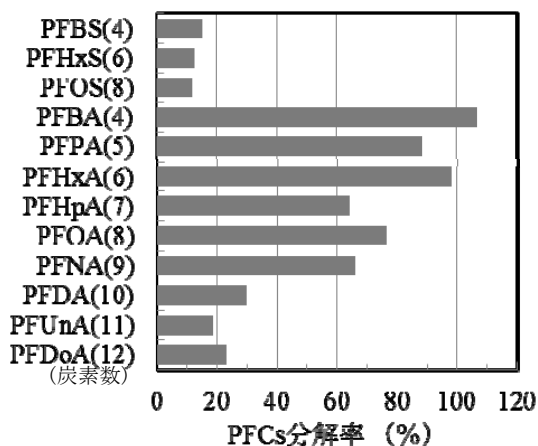


図 7 各 PFCAs・PFASs の分解性

(6) まとめと今後の課題

本研究では、酸化剤添加 UV 分解+蒸留分離+フッ素イオン比色分析を組み合わせた新たな有機フッ素化合物測定法の開発を目指した。本一連の研究により、少なくとも短鎖の PFCa 類については、廉価な連続分析の可能性が認められた。今後の課題は、実際の工場廃水等で適用し、共存物質の影響の有無

を詳細に検討することである。一方、PFASs については、現方法では依然分解率が低いので、新たな酸化剤や触媒等利用と、分解方法を検討する必要が認められた。

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 7 件)

- ① S. Tanaka, S. Fujii, Y. Suto, C. Kunacheva, D. Q. Hung and T. Nomura, Effects of UV Irradiation on Decomposition of Perfluorinated Compounds in Aqueous Solution, USB Proceedings of the 4th IWA-Aspire Conference & Exhibition, 査読無, Vol.4, (2011), 7p.
- ② Hung Dinh, Shuhei Tanaka, Shigeo Fujii, Chinagarn Kunacheva, and Yuki Suto, Effect of UV Irradiation Time and Wavelength on Decomposition of Perfluorinated Compounds in Aqueous Solution, Journal of Science and Technology, Special Issue for IFGTM 2011, University of Danang, 査読無, Vol.45, No.4, (2011), 66-71

[学会発表] (計 5 件)

- ① Dinh Q. HUNG, Effects of acid and oxidant concentrations on continuous flow analysis of PFCAs by a colorimetric method, 第 47 回日本水環境学会年会, 2013/3/11-13, 大阪工業大学大宮キャンパス
- ② 河野佑太, 連続流れ式紫外線反応装置を用いたペルフルオロ化合物類の完全分解条件の検討, 第 12 回環境技術学会研究発表会, 2012/9/3, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス(滋賀県)
- ③ 河野佑太, 過硫酸カリウム/紫外線照射によるペルフルオロ化合物類の分解条件の検討, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012/3/14-16, 東洋大学白山第二キャンパス(東京都)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 滋穂 (FUJII SHIGEO)
京都大学・地球環境学堂・教授
研究者番号: 10135535

(2) 研究分担者

田中 周平 (TANAKA SHUHEI)
京都大学・地球環境学堂・准教授
研究者番号: 00378811

原田 英典 (HARADA HIDENORI)
京都大学・地球環境学堂・助教
研究者番号: 40512835