

# 亜臨界水で有機フッ素化合物を無害化

## 環境残留性のパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)を分解

近年、表面処理剤や乳化剤などに用いられてきた一部の有機フッ素化合物が、環境水や生物中に残存していることが報告されている。PFOSはその典型で、生体での蓄積性が高く、継続的に摂取した場合の毒性の発現が懸念されている。われわれはPFOSおよびその関連物質の水溶液に鉄粉を入れて亜臨界水にすると、フッ化物イオンまで効果的に分解・無害化できることを発見した。今後は、この方法を排水処理や、フッ素資源のリサイクルなどに応用していきたい。

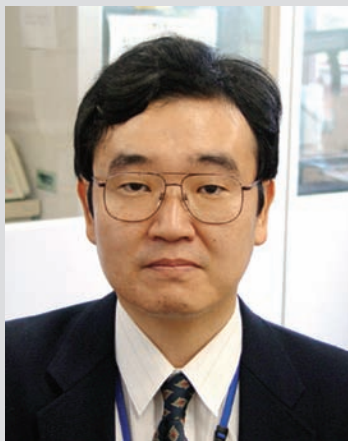
Perfluorooctanesulfonate (PFOS) and related chemicals have been widely used as surface treatment agents, emulsifying agents and so on. Their high stability consequently results in environmental persistence and bioaccumulation. Techniques to decompose them to harmless species at stationary sources are desired. The method should involve cleavage of the C-F bonds to form F<sup>-</sup> ions, because a waste-treatment process for F<sup>-</sup> was already established. PFOS and other related chemicals can be efficiently decomposed to F<sup>-</sup> ions using iron and subcritical water. This method was also effective to PFOS contained in a coating agent used in a real manufacturing process.

堀 久男 ほり ひさお

h-hori@aist.go.jp

環境管理技術研究部門  
未規制物質研究グループ グループ長  
(つくばセンター)

1993年工業技術院資源環境技術総合研究所入所。1997-98年マックスプランク研究所客員研究員、2001年独法化により産総研環境管理研究部門主任研究員。2004年5月から現職。環境負荷物質を低エネルギー的な手法（たとえば光触媒）で分解することや、付加価値の高い物質に変換することに取り組んできた。現在はPFOS/PFOA（パーフルオロオクタンスルホン酸）等のリスクが顕在化してきた有機フッ素化合物を光触媒、亜臨界水その他の方法で分解・無害化することや、環境動態把握のための反応性の解明、グリセリン廃棄物からの水素生成などに取り組んでいる。



### 有機フッ素化合物「PFOS」

炭素原子とフッ素原子で構成される有機フッ素化合物は、耐熱性や耐薬品性に優れ、有機溶媒中でも発泡できることや、光をほとんど吸収しないといった他の物質では実現できない特異的な性質を持つため多くの産業で使われてきた。これらの化合物は大量に使用されているわけではないが、化学的にも熱的にもきわめて安定なため環境中に残留することが多い。

PFOS (Perfluorooctanesulfonate の略称)は、日本語ではパーフルオロオクタンスルホン酸と呼ばれるが、厳密にはパーフルオロオクタンスルホン酸(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H)の陰イオン(C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)で

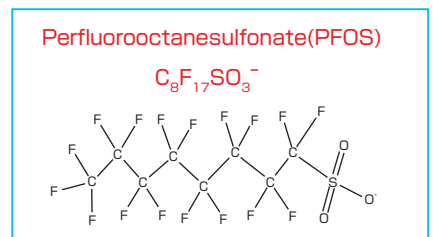


図1 PFOSの化学構造

ある(図1)。PFOSとその関連物質は、撥水剤、表面処理剤、防汚剤、消火剤、コーティング剤などに用いられてきたが、地球規模での環境残留性と生体蓄積性が明らかになったため、2002年4月に米国環境保護局(EPA)が用途を限定する規制を行い、同年11月に経済協力開発機構(OECD)がリスクアセスメントの結果を公表した。同年12月には、わが国でも「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」の指定物質(現在の第二種監視化学物質)になった。2005年6月には、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)締約国会議において対象物質に加えるように提案され、国際的にも本格的な規制が検討される段階になっている。

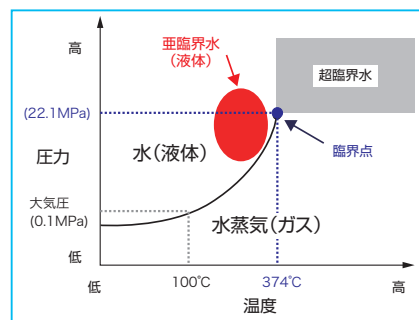


図2 水の状態図

有害化学物質の環境や生物への悪影響を防止するためには、環境に漏洩しないように適切に使用し、発生する廃棄物を無害化する必要がある。ところがPFOSは非常に安定(炭素-フッ素結合は炭素が形成する共有結合で最強)で、焼却するには膨大なエネルギーを必要とするだけでなく、生成するフッ化水素ガスが焼却炉の壁材を傷めるなどの問題もある。そこで、これを低コストで効果的に分解・無害化する方法の開発が望まれていた。

PFOSと関連物質の廃棄物は、その用途から水中(排水中)に存在するケースが多い。もしこれをフッ化物イオン(F<sup>-</sup>)まで分解できれば、既存の排水処理法によって環境に無害なフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>、蛍石)に変換することができる。フッ化カルシウムは、酸処理で重要な工業原料であるフッ化水素酸にできるため、再資源化も可能になる。

### 亜臨界水の特性

われわれは、PFOSを含む水に鉄粉を入れて亜臨界水の状態にすると、フッ化物イオンにまで分解できることを発見した。周知のように、室温で大気圧(0.1 MPa)下にある水を加熱すると100℃で沸騰して気体(水蒸気)になる(図2)。より高圧の下で加熱すると沸騰温度は高くなる。圧力22.1 MPaで水を加熱すると374℃で沸騰するが、さらに高圧にして水を加熱すると沸騰現象は見られなくなる。

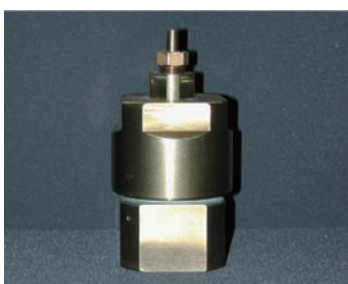


図3 PFOS分解用耐圧容器

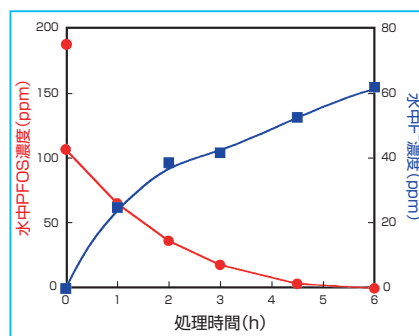


図4 処理によるPFOS濃度の変化

沸騰が起こる最後の圧力(22.1 MPa)と、その場合の沸騰温度(374℃)を臨界点と言い、臨界点を超える温度・圧力の状態にある水を超臨界水、臨界点よりもやや低い領域にある高温、高圧の水(液体)を亜臨界水と言う。亜臨界水や超臨界水は、無極性の有機化合物を溶解したり、有機化合物を加水分解するなど、普通の水にはない性質を持っている。

### PFOSの分解法

今回開発した分解法の概略は以下の通りである。まず、ステンレス製の耐圧容器(内容積34.3 mL)(図3)にアルゴンガス雰囲気中でPFOSの溶けた水(10 mL、PFOS濃度46~186 ppm)と鉄粉(0.54 g)もしくは他の金属粉を入れ、250~350℃の亜臨界水の状態にした。一定時間の経過後、室温に戻し、成分分析を行った。比較のため金属粉を入れない場合についても実験を行ったが、水中のPFOS濃度はわずかしこ減少しなかった(表)。

結果は、鉄粉を入れた場合にPFOSは最も迅速に分解した。例えば、PFOSの初期濃度が186 ppm、反応温度350℃、圧力23.3 MPaの場合、PFOS

金属の種類	反応後の水中のPFOS残存率(%)
なし	90.3
銅	84.7
亜鉛	23.1
鉄	0

反応条件: PFOS初期濃度186 ppm、金属量9.60 mmol、350℃、6時間

表 PFOS分解に対する金属の効果

は6時間で水中から消失し、同時に水中にはフッ化物イオンが高效率で生成した(図4)。PFOSの分解は鉄の表面で起こると考えられる。なお、6時間では鉄の表面にまだPFOSまたはその反応中間体である有機フッ素化合物が検出されたが、処理時間を延長すると鉄の表面のPFOSもフッ化物イオンまで完全に分解した。この方法によれば、電子工業で実際に使用されている表面処理剤中のPFOSや、炭素数2~6の関連物質(パーフルオロアルキルスルホン酸類)の分解も可能であった。

### 今後の展開

この研究によって、これまで適当な分解処理方法がなかったPFOSと関連物質について、フッ化物イオンまで効果的に分解できる反応システムを開発した。今後はこのシステムを実用化するとともに、その対象を、これから使用の増加が見込まれる新しい有機フッ素材料にも拡大する。そして、有機フッ素化合物の環境リスクを低減するだけでなく、世界的に需要が増加して貴重になりつつあるフッ素資源のリサイクルにも貢献していきたい。

#### 関連情報:

- H. Hori et al., Environmental Science & Technology 40, 1049-1054 (2006).
- 特願 2005-127715 「フッ素系有機化合物の熱水分解法」(堀 久男)
- H. Hori et al., Environmental Science & Technology 39, 2383-2388 (2005).