

〈一般研究課題〉 フッ素循環型社会を目指したフッ素化合物  
分解法の開発

助成研究者 名古屋工業大学 住井 裕司



## フッ素循環型社会を目指したフッ素化合物分解法の開発

住井 裕司  
(名古屋工業大学)

## Studies of Degradation of Perfluorinated Compounds

Yuji Sumii  
(Nagoya Institute of Technology)

### Abstract :

Perfluoroalkyl substances (PFAS), in which all hydrogen in hydrocarbons is replaced by fluorine, have unique properties such as water and oil repellency, heat resistance, and chemical resistance, and are widely used as water repellents, surface treatment agents, emulsifiers, and fire extinguishing agents. On the other hand, the disposal method of PFAS have become major social problems in recent years because some PFAS caused the environmental damage. For example, perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS), a family of PFAS, have been used as surfactants, fluoropolymer processing aids, and fire extinguishing agents in the past, but their production, import, and use have been prohibited. Although development of degradation methods for PFAS has been attempted, most of them require high energy such as heating to several hundred degrees Celsius or electrolysis, special equipment for degradation, and generation of hydrogen fluoride which resulted in erosion of the reaction tanks, and these problems have not led to industrial use of PFAS. Therefore, the development of a simple and mild method to degrade PFAS is desired. We focused on the ball milling process as an efficient degradation method for PFAS, and the use of potassium hydroxide and DMSO. As a result, we found that the perfluoroalkyl carboxylic acid was degraded by ball milling through the use of potassium hydroxide and DMSO.

## 1. はじめに

炭化水素中のすべての水素がフッ素に置き換えられたパーフルオロアルキル化合物(perfluoroalkyl substances, PFAS)は、撥水・撥油性、耐熱性、耐薬品性といった独特な性質を有しており、撥水剤や表面処理剤、乳化剤、消火剤などに幅広く用いられている。一方、PFAS類は、近年使用後の廃棄方法や一部のPFASによる環境破壊が大きな社会問題となっている。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は耐熱性に優れているために樹脂やコーティング剤に利用されているが、焼却には高温が必要であるだけでなく焼却の際に発生するフッ化水素の影響で、焼却炉を劣化させるため、廃棄されるPTFEのほとんどは埋め立てによって処分されている。また、パーフルオロオクタン酸(perfluorooctanoic acid, PFOA)やパーフルオロオクタンスルホン酸(PFOS)は、かつて界面活性剤やフッ素樹脂加工助剤、消火剤として利用されていた<sup>1)</sup>が、工業排水として流出することによる河川汚染が重要な問題になり、製造・輸入・使用が禁止されている。PFASの分解が難しい理由は、炭素が形成する結合の中で最も強固な結合である炭素-フッ素結合と<sup>2)</sup>、剛直なパーフルオロアルキル(Rf)鎖の分子構造に起因しており<sup>3)</sup>、PFASは物理的にも化学的にも高度に安定である。これまでもPFASの分解方法の開発は取り組まれているが、ほとんどの場合、数百°Cの加熱や電気分解など高エネルギー、それらを発生させる特別な反応装置を必要とすること、高エネルギーを利用するとフッ化水素が発生して反応槽が浸食されることが問題であり、工業的利用には至っていない<sup>4)</sup>。そのため、簡便かつ穏和にPFASを分解処理できる手法の開発が望まれている。

## 2. 分解方法の提案および実験方法

PFASは高分子と低分子に大別でき、PTFEなど樹脂は高分子であり、PFOAやPFOSは低分子に分類される<sup>5)</sup>。低分子PFASであるPFOAとPFOSは、パーフルオロアルキル(Rf)基の隣接位にそれぞれカルボキシ基(-CO<sub>2</sub>H)とスルホン酸基(-SO<sub>3</sub>H)を有した構造である。カルボキシ基とスルホン酸基は、脱炭酸、あるいは脱スルホン酸化することにより、分解反応は進行することが期待される。

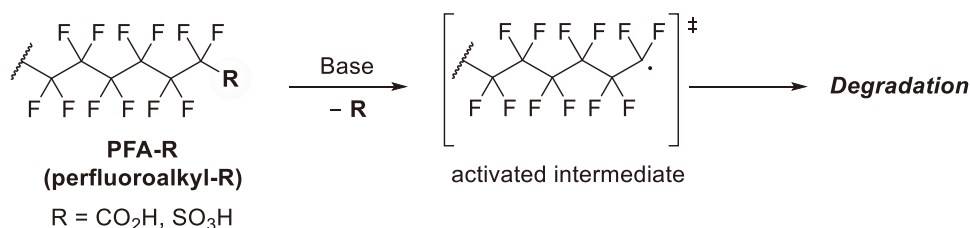


図1. PFOAとPFOSの推定分解反応

PFASを効率良く分解する方法として、粉碎装置による破壊(ボールミリング)、水熱液化、レーザー処理、プラズマ分解、塩基分解などがある。これらの中で、我々はボールミリングに注目した(図2)。ボールミリングは、通常の圧力下で、溶媒を使わずに直接分解処理できる手法である。これまでの研究で、様々な粉碎試薬を使ってPFAS(特にPFOSとPFOA)を分解することができることが報告され

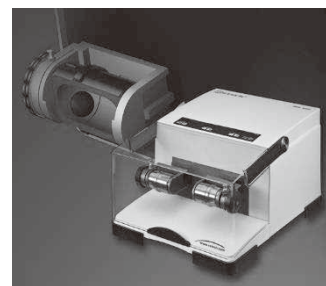


図2. ボールミル装置  
(Retsch製 MM300)

ている<sup>6,7)</sup>。なかでも、水酸化カリウムを用いたボールミリングでは、PFOSの約90%のフッ素をフッ化物イオンに変換できるが、この技術は長時間の処理が必要など、まだ改善すべき点が残されている。とりわけ問題とされることは、湿気によって水酸化カリウムが固まりを作り、反応を遅らせることである。そこで我々は補助溶媒としてDMSOを添加することを考えた。カリウム系塩基はDMSO中で使用すると、カリウムイオンがDMSOに包摂されることにより、水酸化イオン(OH<sup>-</sup>)が極めて強い塩基性を示すことが知られており(図3)<sup>8)</sup>、この効果を利用することでPFASの分解速度を大幅に向上させる可能性がある。

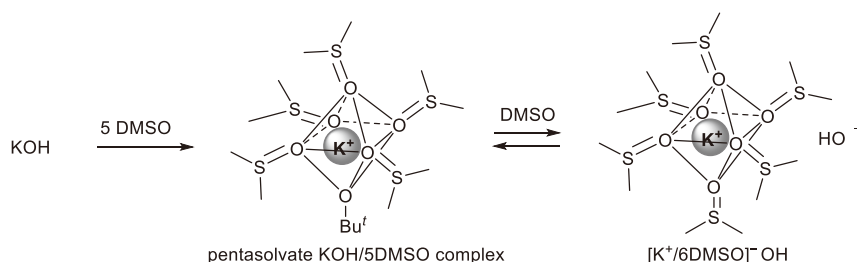


図3. カリウムイオンがDMSOに包摂される機構

そこで、PFOAに対して、DMSO存在下、水酸化カリウムを加えたボールミリングによる分解反応の進捗を評価することとした。ボールミリング終了後、蒸留水と有機溶媒を加えた後、有機層と水層を分離した。水層は凍結乾燥機を用いて乾燥させ、有機層は減圧濃縮した。水層および有機層から得られた残渣をそれぞれ重溶媒(D<sub>2</sub>OまたはDMSO-*d*<sub>6</sub>)に溶解させ、<sup>19</sup>F-NMRを測定して、分解の進行状況を解析した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 パーフルオロアルキル化合物の分解

全炭素数9のパーフルオロアルキルカルボン酸(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H)をボールミル容器に入れ、DMSOと34当量の水酸化カリウムを加えて種々の反応温度で30分間振盪させた後、HexaneとEtOAcを加えて有機層と水層を分離し、有機層をDMSO-*d*<sub>6</sub>に溶解して<sup>19</sup>F-NMRを測定した。その結果、反応温度が100 °Cの場合、パーフルオロアルキルカルボン酸(CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>H)の60%が分解消失されていることを観測した(図4)。



されているため、連鎖的に分解反応を誘発すると思われる。分解物は安定なテトラフルオロエチレン(TFE)と $\text{HCF}_2\text{CF}_3$ (ペンタフルオロエタン, HFC125)であるため、反応は速やかに進行すると考えることができる。現時点では、分解生成物であるTFEとHFC125の確認には至っていない。これらは低沸点のガスであるため、反応温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ では気化して確認することができないためであると考察できる。今後、分析法を精査してTFEとHFC125の生成を確認していきたい。

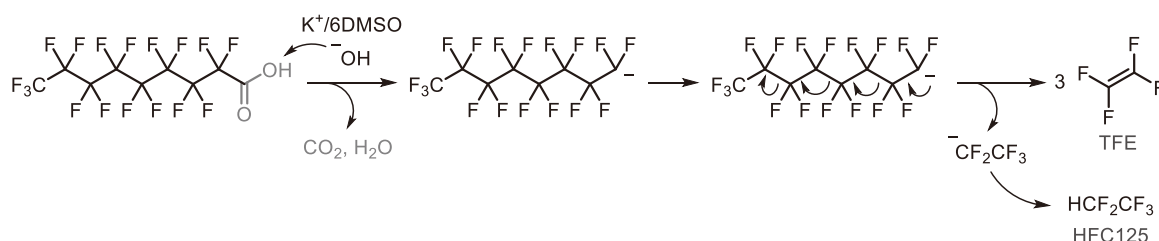


図6.  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$  のDMSOと水酸化カリウムによる推定分解反応機構

なお、この反応をカルボン酸ではなく、スルホン酸誘導体を用いても行ったが、原料回収に終わった。このことからカルボン酸の存在が不可欠であるといえる。

#### 4. まとめ

本研究では穏和な条件でのパーフルオロアルキル化合物の分解を目指し、Rf鎖末端がカルボン酸のパーフルオロアルキル化合物を用いてポールミル分解反応を検討した結果、水酸化カリウムDMSO、 $100$ 度で分解反応が進行することを見出した。カルボキシル基を持たないフッ素化合物と比較することで、反応は脱炭酸によって誘発されることが明らかとなった。この手法は、レーザーやプラズマなど特殊な反応機器を必要とせず、簡便に実施出来るため応用範囲が広いと考えている。現時点では、分解生成物であるテトラフルオロエチレン(TFE)とHFC125の確認には至っていないため、分析手法の開拓が不可欠である。また、炭素鎖の長さの違いにより影響なども調べる必要がある。今後さらなる検討を重ね、フッ素化合物のアップサイクリング技術を確立してフッ素循環型社会を達成したい。

#### 謝辞

本研究は名古屋工業大学大学院工学研究科、柴田研究室で行われたものであり、研究の推進にご助言いただきました柴田哲男教授、並びに本研究の進展に携わった研究室の学生諸氏に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) a) Meegoda, J. N.; Kewalramani, J. A.; Li, B.; Marsh, R. W. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, *17*, 8117. b) Gluge, J.; Scheringer, M.; Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lohmann, R.; Ng, C. A.; Trier, X.; Wang, Z. *Environ. Sci.: Processes Impacts* **2020**, *22*, 2345. c) Krafft, M. P.; Riess, J. G. *Chemosphere* **2015**, *129*, 4- 19. d) Giesy, J. P.; Kannan, K. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 1339- 1342. e) Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40*, 32-44.

- 2) a) O'Hagan, D. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319. b) Zimmer, L. E.; Sparr, C.; Gilmour, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11860–11871. c) Hunter, L. *Beilstein J. Org. Chem.* **2010**, *6*, 38.
- 3) Miller, M. A.; Sletten, E. M. *ChemBioChem* **2020**, *21*, 3451–3462.
- 4) Améduri, B.; Hori, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 4208.
- 5) The European Chemicals Agency (ECHA), *The PFAS Restriction Proposal 2023*. <https://echa.europa.eu/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>
- 6) a) Zhang, K.; Huang, J.; Yu, G.; Zhang, Q.; Deng, S.; Wang, B. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 6471–6477. b) Lu, M.; Cagnetta, G.; Zhang, K.; Huang, J.; Yu, G. *Sci Rep.* **2017**, *7*, 17180.
- 7) a) Gobindlal, K.; Zujovic, Z.; Jaine, J.; Weber, C. C.; Sperry, J. *Environ. Sci. Technol.* **2023**, *57*, 277. b) Gobindlal, K.; Shields, E.; Whitehill, A.; Weber, C. C.; Sperry, J. *Environ. Sci.: Adv.*, **2023**, *2*, 982–989.
- 8) Aggarwal, T.; Hada, K.; Murata, Y.; Sumii, Y.; Tanagawa, K.; Niina, K.; Mori, S.; Escorihuela, J.; Shibata, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307090.