

理学部化学科 堀 久男 教授の研究グループが
有機フッ素化合物「フッ素テロマー界面活性剤」の高効率な分解・無機化に成功しました。

【本件のポイント】

- フッ素テロマー界面活性剤とはペルフルオロアルキル基(一般式 C_nF_{2n+1} -)にエチレン基が結合した構造($C_nF_{2n+1}CH_2CH_2-$)に、さまざまな官能基が結合して界面活性剤としての機能を持つ有機フッ素化合物。
- フッ素テロマー界面活性剤は炭素・フッ素結合よりも弱い炭素・水素結合を持つ。このため環境残留性が問題となっているペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS, $C_8F_{17}SO_3H$)やペルフルオロオクタン酸 (PFOA, $C_7F_{15}COOH$)のような、末端官能基以外が全てペルフルオロアルキル基で構成される化合物よりも容易に分解しそうであるが、フッ化物イオンまで分解させることは難しかった。
- 今回対象としたのは PFOS/PFOA 代替物質で FSC と呼ばれる高機能なフッ素テロマー界面活性剤。過マンガン酸カリウムと酸素ガスを共存させた亜臨界水反応でフッ化物イオン、二酸化炭素および硫酸イオンまで効果的に分解できることを発見した。

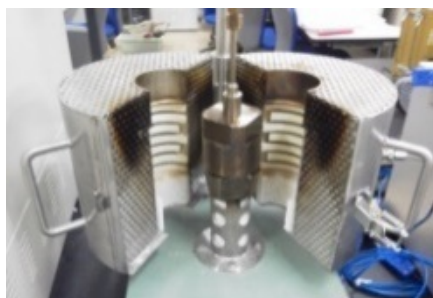


写真1. 亜臨界水実験用の耐圧反応容器

【研究概要】

有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つ重要な化学物質であるが、近年になって環境残留性や生体蓄積性といった負の側面が明らかになっている。環境中で検出されているのは主に界面活性剤として用いられてきたペルフルオロアルカンスルホン酸類($C_nF_{2n+1}SO_3H$)やペルフルオロカルボン酸類($C_nF_{2n+1}COOH$)である。これらのうち、上述の PFOS や PFOA は既に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) で製造や使用が厳しく制限あるいは禁止されている。フッ素テロマー界面活性剤には PFOS/PFOA が問題になる前から使われていたものもあるし、PFOS/PFOA 問題の顕在化後に代替品として導入されたものもある。

有機フッ素化合物の廃棄物処理のためにはフッ化物イオンまで分解、すなわち無機化することが重要である。フッ素テロマー界面活性剤は炭素・水素(C-H)結合を持つため、ペルフルオロアルカンスルホン酸類やペルフルオロカルボン酸類のような、C-H 結合を持たないものよりも容易に分解できると考えがちである。ところが実際にはフッ素テロマー界面活性剤を反応させると、フッ素原子

を含まない部分が壊れて 1H-ペルフルオロアルカン類($C_nF_{2n+1}H$)が生成しやすい。これは非常に安定で、フッ化物イオンまで分解させることは相当困難である。

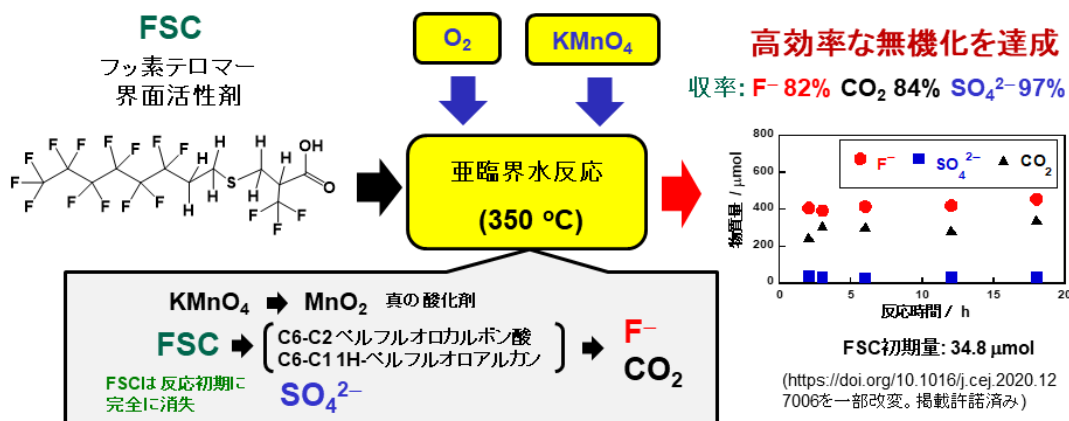
本研究ではFSCについて高温・高圧にある液体の水、すなわち亜臨界水を用いた反応を検討した。その結果、過マンガン酸カリウム($KMnO_4$)と酸素ガス(O_2)を共存して $350\text{ }^\circ\text{C}$ で反応させると FSC は完全に消失し、フッ化物イオン、二酸化炭素および硫酸イオンまでそれぞれ 82、84、97%の収率（それぞれ FSC 初期量中のフッ素、炭素、硫黄原子数を基準にした収率）で効果的に分解できることを発見した。

この方法は Elsevier 社（オランダを本拠とする国際的な学術出版社）が発行する化学工学専門誌 Chemical Engineering Journal の 2021 年 2 月 1 日号に掲載された。

H. Hori, T. Ushio, T. Asai, R. Honma, N. Eid, B. Ameduri, Efficient mineralization of a novel fluorotelomer surfactant, 2H,3H,3H,5H,5H,6H,6H-4-thia-perfluoro(2-methyl)-1-dodecanoic acid, in superheated water induced by a combination of potassium permanganate and dioxygen, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127006>.

なお、今回の成果は独立行政法人日本学術振興会の科学研究費補助金の支援を受けて得られたものである。また、FSC はフランスの Institut Charles Gerhardt, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM の Bruno Ameduri 博士らが合成し、提供されたものである。

本研究の反応スキーム



詳細は参考資料（このファイルの 4 ページ以降）をご覧ください

【プロフィール】

理学部 化学科 教授 堀 久男

【略歴】

2010年4月～現在 神奈川大学理学部 教授

2004年5月～2010年3月 独立行政法人（現国立研究開発法人）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

2001年4月～2004年4月 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
1997～1998年 マックスプランク石炭科学研究所（ドイツ）客員研究員（科学技術庁長期在外研究員併任）

1994年10月～2001年3月 通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所主任研究員

1993年4月～1994年9月 通商産業省 工業技術院 資源環境技術総合研究所研究員

1990年4月～1993年3月（株）東芝 研究開発センター 研究員

1990年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科応用化学専攻後期博士課程修了（工学博士）

【受賞】

2017年10月

リサイクル技術開発本多賞(第22回) 「光化学的手法による水中からのレニウムの効率的な回収」
一般社団法人産業環境管理協会

2007年5月

第15回化学・バイオつくば賞「環境残留性有機フッ素化合物の分解・無害化反応システムの開発」
化学・バイオつくば財団

本研究の詳細

【背景】

炭素原子とフッ素原子から形成される有機フッ素化合物は耐熱性、耐薬品性等の優れた性質を持つ重要な化学物質であるが、環境残留性や生体蓄積性、廃棄物の分解処理が困難なこと、さらには原料（蛍石）の入手難といった側面が近年になって顕在化している。これらのうち、ペルフルオロカルボン酸類($C_nF_{2n+1}COOH$)やペルフルオロアルカンスルホン酸類($C_nF_{2n+1}SO_3H$)は多くの産業界で界面活性剤の構成成分として用いられてきた。ところが2000年頃からこれらの一部が環境水中や野生生物中に存在していることが明らかとなった。その典型がペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS, $C_8F_{17}SO_3H$)およびペルフルオロオクタン酸(PFOA, $C_7F_{15}COOH$)である。環境残留性や生体影響に関する研究の進行により PFOS は2009年5月に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）で附属書B物質（製造、使用、輸出入の制限）に、PFOAも2019年5月に同条約の附属書A物質（廃絶）に指定された。

有機フッ素化合物の環境リスクの低減のためには有害性の度合いに応じて廃棄物の分解・無害化処理を行う必要があるが、炭素・フッ素(C-F)結合は炭素が形成する共有結合では最強なため容易に分解しない。焼却は可能であるものの、高温が必要であるだけでなく、生成するフッ化水素ガスによる焼却炉材の劣化が問題となっている。PFOS/PFOAについては既に多くの分解に関する研究が行われ、2020年12月までに著者らの初期の報告も含め200を超える学術論文が出版されている。

有機フッ素化合物をフッ化物イオン(F^-)まで分解、すなわち無機化できれば既存の処理技術によりフッ化カルシウム(CaF_2)に変換できる。 CaF_2 の鉱物は蛍石で、硫酸処理により全ての有機フッ素化合物の原料であるフッ化水素酸になるため、入手に制約が多いフッ素資源の循環利用に貢献できる（図1）。

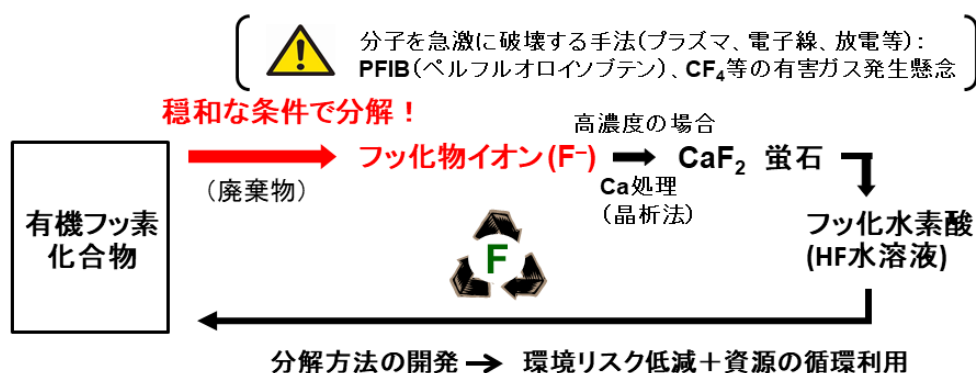


図1. 有機フッ素化合物に望まれる循環利用スキーム

フッ素テロマー界面活性剤(fluorotelomer surfactant)とはペルフルオロアルキル基(C_nF_{2n+1} -)にエチレン基が結合した構造($C_nF_{2n+1}CH_2CH_2-$)に、さまざまな官能基が結合して撥水性等の機能を持たせた化合物である。これらは PFOS/PFOA 問題が発生する前から使用されていたものもあれば (C_8F_{17} 構造を持つものは PFOA と同時に規制された)、問題が認識された後に代替品として導入されたものもある。

フッ素テロマー界面活性剤は C-F 結合よりも弱い炭素・水素(C-H)結合を持つ。このため C-H 結合を全く持たないペルフルオロアルカンスルホン酸類やペルフルオロカルボン酸類よりも容易に分解できると考えがちである。実際一部のものは微生物等の作用でペルフルオロカルボン酸類に変換されるという報告もある。ところが、酸化剤や加熱により人工的に分解させようとする、安定な化合物になって F-まで分解しない場合が多い。水中のペルフルオロカルボン酸は、強い酸化剤を使えばカルボキシ(COOH)基が外れてアルコールになり、そこから HF が脱離して酸フッ化物になり、さらに加水分解して炭素数が1つ少ないペルフルオロカルボン酸になるという機構で最終的にフッ化物イオンと二酸化炭素まで分解する(図2)。ところがフッ素テロマー界面活性剤を同様な手法で反応させるとフッ素原子を含まない部分が優先的に分解して 1-H ペルフルオロアルカン類($C_nF_{2n+1}H$)が生成する(末端の H 原子は水に由来する)。これは非常に安定で、n が小さいものは地球温暖化係数が大きい環境負荷物質でもある。

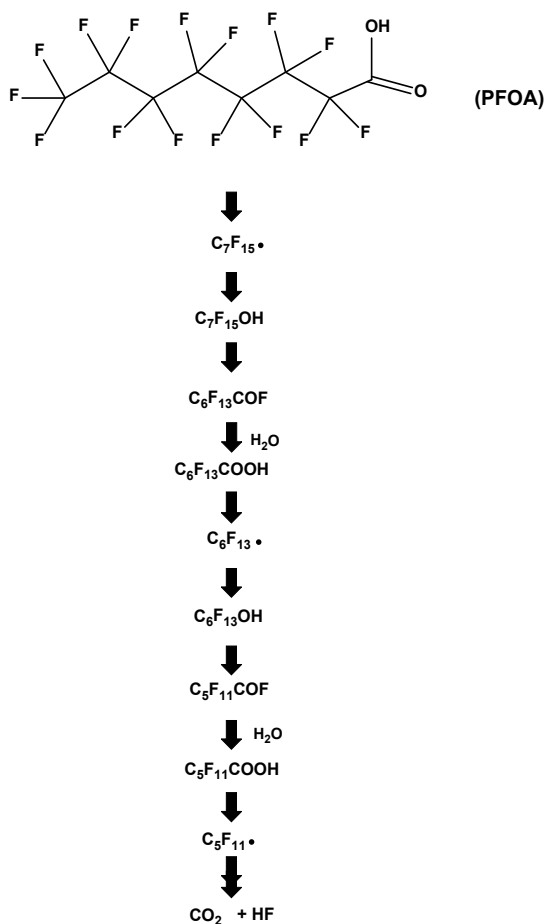


図 2.
ペルフルオロカルボン酸類の酸化
分解機構 (PFOA の場合)

【研究の内容】

本研究ではフッ素テロマー界面活性剤の一種である 2H,3H,3H,5H,5H,6H,6H-4-thia-perfluoro(2-methyl)-1-dodecanoic acid (略称 FSC) について、亜臨界水を用いた分解・無機化を試みた。FSC はフランス国立科学研究センター(CNRS)で開発された PFOS/PFOA 代替品である。さまざまな反応系を検討した結果、過マンガン酸カリウム (KMnO₄)と酸素ガス(O₂)を共存させて 350 °C で反応させると、FSC が効果的に分解・無機化することを発見した。実験手順は以下の通りである。

まずステンレス製の耐圧反応容器に FSC、KMnO₄、および純水を入れる。O₂で容器内を加圧後、350 °C まで昇温する。一定時間経過後、室温まで急速に冷却する。容器からサンプリングバックを用いてガス相を採取した後、容器を開放し、内部の反応混合物を取り出して遠心分離により沈殿と溶液を分け、それぞれの成分を分析する。

図 3 に 34.8 μmol の FSC に対し、0.50 mmol の KMnO₄ と 13.6 mmol の O₂ を添加して反応させた場合の反応液中の F⁻、硫酸イオン(SO₄²⁻)およびガス相中の二酸化炭素(CO₂)の物質量の反応時間依存性を示す。18 時間後の F⁻、CO₂ および SO₄²⁻の収率はそれぞれ 82%、84%、97%となり、FSC 中のフッ素、炭素、および硫黄原子の大半が無機化した。また、いずれの場合も反応液中に FSC は検出されなかった。ガス相中には微量の 1H-ペルフルオロアルカン類も検出された。図 4 にそれらの物質量の時間依存性を示す。6 時間以降減少していることがわかる。

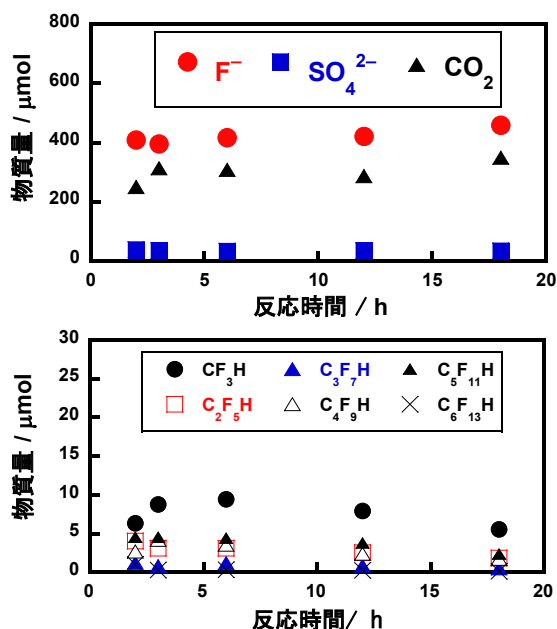


図 3.
主生成物の物質量の反応時間
依存性
(<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127006> を一部改変。
掲載許諾済み)

図 4.
微量生成物の物質量の反応時間
依存性
(<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127006> を一部改変。掲載
許諾済み)

これらの主生成物と微量生成物の物質量を基に反応の物質収支を計算すると、フッ素原子、硫黄原子、および炭素原子の回収率はそれぞれ 96%、97%、91%となり、FSC を構成する元素の原子の大部分の行方を説明できた。また、反応液についてエレクトロス

プレーイオン化質量分析を行ったところ、トリフルオロ酢酸(CF₃COOH)が検出された。さらに KMnO₄ の変化について追跡した結果、反応初期の段階で二酸化マンガン(MnO₂)となること、亜臨界水中で発生した MnO₂ が FSC を分解する真の酸化剤として作用していることが分かった。

以上のことから反応機構を考えると図5のようになる。

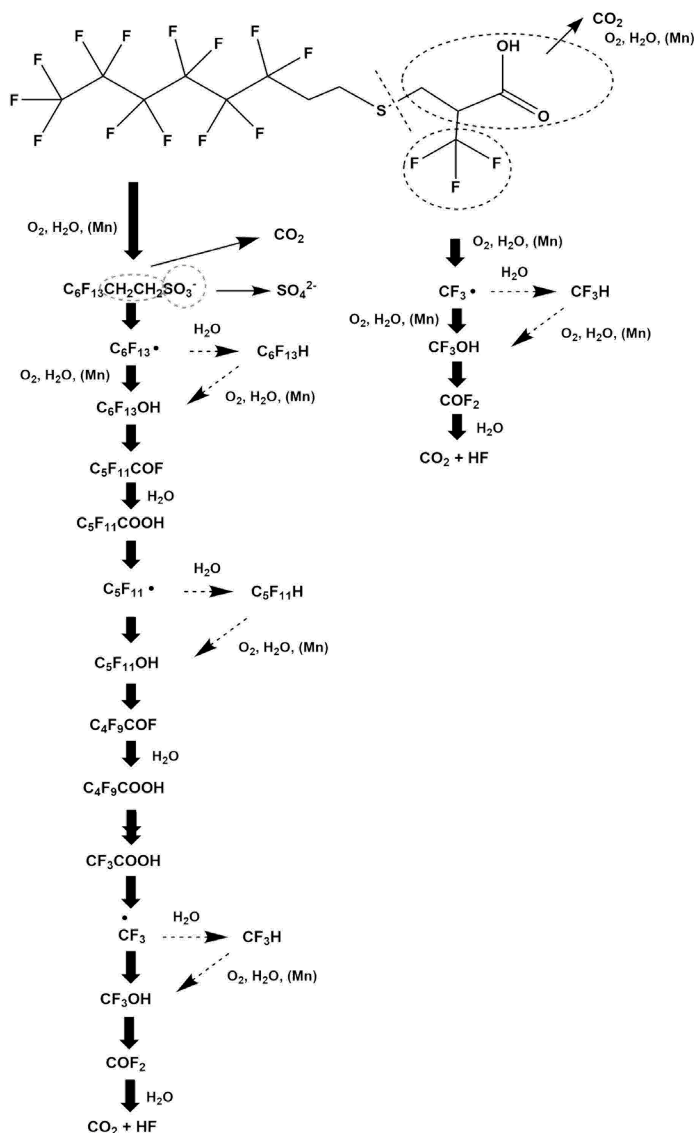


図 5. 想定される FSC の分解機構。(Mn)は反応系内で発生した MnO₂
 (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127006>. 掲載許諾済み)

最終生成物として微量の CF₃COOH が検出されたことは、この反応系でも図 2 の場合のようなペルフルオロアルキル基が短いペルフルオロカルボン酸を経由する酸化分解

が起きていると考えられる。また、ガス相にさまざまな炭素数の微量の1H-ペルフルオロアルカン類が検出され、その物質量が長時間反応させると減少していることから、この反応系では1H-ペルフルオロアルカン類が副生するものの、分解できることがわかる。FSCの効果的な分解には KMnO_4 と O_2 の両方が必要であり、片方のみだと反応性は大きく低下した。

【今後の予定】

本研究ではFSCの効果的な分解・無機化方法を開発した。フッ素テロマー界面活性剤には多くの種類があるが、その分解挙動の研究例は少なく、それも大半が環境中でPFOAのようなペルフルオロカルボン酸類に変換するかどうか調べたもので、廃棄物処理を志向したものは数件しかない。今後はこの方法を他のフッ素テロマー界面活性剤のみならず、フッ素系イオン液体やフッ素ポリマー等の先端フッ素材料にも適用し、フッ素資源の循環利用システムの構築に貢献したいと考えている。

以上

【本件に関するお問い合わせ】

<研究に関すること>

堀 久男 (神奈川県 理学部化学科 教授)

電話 (0463)59-4111(代)

E-mail : h-hori@kanagawa-u.ac.jp

神奈川県 研究支援部 平塚研究支援課

電話 (0463)59-4111(代)

E-mail : kenkyu-hshien@kanagawa-u.ac.jp

PR 発信元 〒221-8686 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1
神奈川県 広報部
電話 (045) 481-5661(代) FAX (045) 481-9300
E-mail : kohou-info@kanagawa-u.ac.jp
URL : <https://www.kanagawa-u.ac.jp/>