

整理番号	2023-J-041	報告者氏名	平野 篤
------	------------	-------	------

研究課題名 飲用水中のフッ素化合物を高度に除去するジルコニア粒子の開発

<代表研究者> 機関名： (国研) 産業技術総合研究所 職名：上級主任研究員 氏名：平野 篤

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

現在、フッ素化合物 (PFAS) による水質汚染は国内外で深刻な環境問題となっている。PFAS は高い化学的安定性と難分解性を有し、環境中および生体内に蓄積することが知られている。疫学研究では、腎臓がん、免疫機能異常、甲状腺疾患、胎児発育への影響など、さまざまな健康リスクとの関連が指摘されており、安全な飲料水の確保に向けた対策が急務である。現在の浄水処理では活性炭吸着法が広く用いられているが、より高性能な吸着材料の開発が求められている。

本研究では、両親媒性分子であるリン脂質と無機酸化物であるジルコニア粒子を組み合わせた複合材料に着目した。具体的には、ジルコニア表面にリン脂質の二重膜様構造を形成させることで、PFAS に対する疎水性および静電相互作用を同時に発現する新規吸着材の創製を目指した。これにより、PFAS の選択的捕捉を実現することが狙いである。

実際に、有機溶媒中でリン脂質とジルコニア粒子を混合することで、リン脂質を粒子表面に固定化できることを確認した。多孔質のジルコニア粒子を用いることでリン脂質の吸着量は最大約 0.2 mg/mg に達し、これは当初の目標値を上回った。一方で、得られたリン脂質-ジルコニア複合体の PFAS 吸着性能は目標値には到達せず、吸着率は 40%未滿にとどまった。この要因として、ジルコニア表面上でリン脂質の二重膜構造が安定に形成されないこと、ならびにリン脂質被覆によりジルコニアの実効表面積が低下したことが挙げられる。一方で、リン脂質を修飾していないジルコニア粒子単体が、PFAS に対して顕著な吸着能を有することを見出した。特に酸性条件下では高い吸着率を示し、Langmuir 型吸着等温式に基づく解析から、飽和吸着量は約 0.2 g/g に達することが明らかとなった。この吸着は主としてジルコニア表面の正電荷と PFAS との静電相互作用に起因すると考えられるが、pH や共存イオンの影響を強く受けることも確認された。

以上の結果から、当初想定したリン脂質による吸着機能の増強効果は限定的である一方、ジルコニア自体の表面特性を活用した PFAS 除去が有効であることが明らかとなった。今後は、ジルコニアの表面改質を通じて中性条件下での吸着能向上および共存イオンの影響低減を図ることにより、低コストかつ高効率な PFAS 除去技術の確立が必要となる。将来的には、社会実装を通じて、公衆衛生および環境保全への貢献が期待される。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

<研究の目的、経過、結果、考察>

## 背景と研究目的

近年、ペルフルオロアルキル化合物 (PFAS) による水質汚染は世界的な環境問題として深刻化している。PFAS は極めて高い化学的安定性と撥水・撥油性を有することから、半導体製造、繊維加工、消火剤など幅広い分野で利用されてきた。一方で、この難分解性ゆえに環境中で長期間残留し、生体内にも蓄積することが知られている。疫学研究においては、腎臓がん、免疫機能異常、甲状腺疾患、胎児発育への影響など、さまざまな健康リスクとの関連が指摘されており、PFAS の効率的除去は喫緊の社会課題となっている。

現在、浄水処理においては活性炭吸着法が広く用いられているが、短鎖 PFAS を含む多様な化合物に対して十分な除去性能を発揮できない場合があり、より高性能かつ選択的な吸着材料の開発が求められている。特に、低濃度領域 (ng/L レベル) での高効率除去と再利用が可能で、環境負荷の低い材料設計が重要である。

このような背景のもと、代表研究者は、生体膜の基本構成要素である「リン脂質」と無機酸化物である「ジルコニア」を組み合わせた複合材料に着目した。リン脂質は疎水性アルキル鎖と親水性リン酸基を併せ持つ両親媒性分子であり、PFAS 分子に対して疎水性相互作用および静電相互作用の双方を介した吸着が期待される。他方、ジルコニアは高い機械的強度と優れた化学的安定性を有するとともに、リン酸基との強い親和性を示すことから、リン脂質を安定に固定化するための基盤材料として有望である。本研究では、ジルコニア表面にリン脂質の二重膜様構造を形成させることで、PFAS を効率的に捕捉可能な新規吸着材料を創製することを目的とした。本複合材料は粉体として容易に取り扱うことができるため、既存の浄水システムへの適用に加え、家庭用浄水器や簡易ろ過装置への展開も可能である。これにより、大規模な水処理インフラに依存せず、地域や規模を問わない柔軟な PFAS 対策が実現できる。

## 複合体の形成と吸着特性

有機溶媒中でリン脂質とジルコニア粒子を混合することにより、リン脂質をジルコニア粒子表面に固定化したリン脂質-ジルコニア複合体を作製した。具体的には、20 mM のリン脂質 (ジオレオイルホスファチジルグリセロール (DOPG)) を溶解したクロロホルム溶液 (200  $\mu$ L) にジルコニア粒子 2 mg を添加し、25°C で 30 分間回転振盪することで、リン脂質と粒子表面との相互作用を促した。その後、遠心分離により固液分離を行い、上澄み液中に残存する未吸着リン脂質の濃度をエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) により定量した。初期濃度との差から DOPG の吸着率を算出した。本実験では、リン脂質二重膜の形成および有効吸着面積の増大を目的として、比表面積の大きい多孔質ジルコニア粒子を用いた。その結果、混合時のリン脂質濃度の増加に伴い吸着量が増大する傾向が確認され、リン脂質濃度 20 mM においては約 0.2 mg/mg の吸着量が得られ、本研究で設定した目標値を上回った。この結果は、ジルコニア表面においてリン脂質が効率的に固定化されていることを示している。さらに、ゼータ電位測定により、ジルコニア粒子が無機リン酸塩 (リン酸ナトリウム) と明確に相互作用することが示された。これらの結果を踏まえると、リン脂質のリン酸基に由来する負電荷と、ジルコニア表面の正電荷との静電相互作用が吸着の主因であると考えられる。このような相互作用は他のリン酸化合物においても報告されており、本系においても同様の機構が支配的であることが推察される。以上より、ジルコニアはリン脂質を安定に担持できる材料であることが示された。本手法により得られた DOPG-ジルコニア複合体の PFOA 吸着特性について、以下に述べる。

## 複合体の PFAS 吸着試験

研究期間内においては、複合体の PFAS 吸着性能は目標値 (PFAS 除去効果: 100 ng/L  $\rightarrow$  1 ng/L 以下) には到達しなかった。実験では、吸着密度 0.1 mg/mg の DOPG-ジルコニア複合材 (2 mg) を、1.5 mM の PFOA 水溶液 (200  $\mu$ L) と 25°C で 17 時間以上混合した後、遠心分離を行った。上澄み

液中の未吸着 PFOA 濃度をエレクトロスプレーイオン化質量分析法 (ESI-MS) により定量し、初期濃度との差から吸着率を算出した。その結果、吸着率は 40%未満にとどまることが明らかになった。リン脂質がジルコニア表面に結合すること自体は確認されたことから、ジルコニア粒子表面でリン脂質の二重膜が安定に形成されないことが原因であると考えられる。複合化は有機溶媒中で行われたため、疎水性相互作用に基づく二重膜形成が有機溶媒によって阻害された可能性がある。加えて、DOPG の被覆によりジルコニア表面の実効表面積が低下したことも吸着性能低下の一因と考えられる。これらの課題を解決するには、リン脂質の固定化条件の再検討が必要である。一方で注目すべき結果として、当初の想定に反し、ジルコニア粒子単体が比較的高い PFOA 吸着率 (約 90%) を示すことが明らかとなった。

### 未修飾ジルコニア粒子の PFAS 吸着性能

上記の結果を踏まえ、リン脂質を用いない未修飾のジルコニア粒子に着目し、その PFAS 吸着能を評価した。本材料はリン脂質を必要としないため、より低コストでの利用が期待される。実験では、各種緩衝液 (グリシン緩衝液、酢酸アンモニウム緩衝液、クエン酸ナトリウム緩衝液、各 500  $\mu$ L) に、0.05~1 mM の PFOA およびジルコニア一次粒子 (0.5 mg) を添加し、25°C で 30 分間混合した。その後、遠心分離により上澄み液を回収し、未吸着 PFOA 濃度を液体クロマトグラフィーにより定量した。得られた結果から、ジルコニアに対する PFOA の飽和吸着量を算出した。なお、本検討では多孔質粒子ではなく、ジルコニアの一次粒子を用いた。ジルコニア粒子への PFOA 吸着量を種々の pH 条件下で検討したところ、吸着挙動は pH に強く依存することが明らかとなった (図 1)。酸性条件では高い吸着率を示した一方で、pH の上昇に伴い吸着率は顕著に低下した。既報では、ジルコニアと同族の無機酸化物であるハフニア (酸化ハフニウム) において、酸性条件下で PFOA 吸着が増強されることが報告されている。これは、ハフニア表面が正に帯電することで PFOA との静電相互作用が強まるためと解釈されている。同様に、ジルコニアも酸性条件下で正電荷を帯びることから、PFOA 吸着には静電相互作用が主要因として関与していると考えられる。一方で、PFOA の  $pK_a$  は約 3.8 であるため、pH 2.5 付近では非解離種の割合が多い。したがって、吸着には静電相互作用に加えて疎水性相互作用も寄与していると考えられる。図 2A には、25°C、10 mM 酢酸アンモニウム溶液 (pH 3.5) における PFOA の吸着等温線を示す。PFOA 濃度の増加に伴い、プロットの傾きは対角線 (破線) に近づく傾向を示し、高濃度領域において吸着が飽和に達することが示唆された。この結果を Langmuir 型吸着等温式に従うと仮定し、PFOA の飽和吸着量を評価した。吸着等温式は以下のように表される。

$$\theta = \frac{Kc}{1+Kc} \quad (1)$$

ここで、 $\theta$  はジルコニア粒子に対する PFOA の吸着率を表し、 $K$  は吸着定数、 $c$  (g/L) は平衡時における未吸着 PFOA の質量濃度を表す。初期濃度  $c_0$  (g/L) との関係は、次式で表

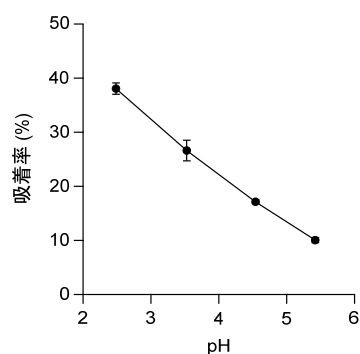


図 1. ジルコニアに対する PFOA 吸着率の pH 依存性.

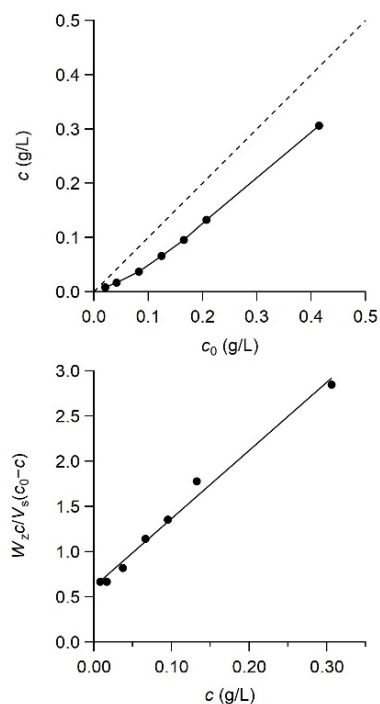


図 2. ジルコニアに対する PFOA の吸着等温線.

される。

$$c = c_0 - \theta \alpha \frac{W_z}{V_s} \quad (2)$$

ここで、 $\alpha$ はジルコニア粒子重量あたりのPFOAの飽和吸着重量、 $W_z$ (g)と $V_s$ (L)はそれぞれジルコニア粒子の重量と溶液体積である。式(1)および式(2)を組み合わせることにより、以下の関係式が導かれる。

$$\frac{W_z c}{V_s(c_0 - c)} = \frac{1}{\alpha K} + \frac{c}{\alpha} \quad (3)$$

式(3)に基づき、左辺を縦軸、平衡濃度  $c$  を横軸としてプロットすることで、直線の傾きから飽和吸着量  $\alpha$  (g/g) を求めた。図 2B に代表的な結果を示す。直線回帰の結果、 $\alpha$  は約 0.2 g/g と求められ、ジルコニア粒子重量の約 20% に相当する PFOA を最大で吸着可能であることが明らかとなった。さらに、25°C、10 mM グリシン緩衝液 (pH 2.5) においても、酢酸アンモニウム緩衝液の場合と同様に  $\alpha$  は約 0.2 g/g であった。これらの結果から、pH は飽和吸着量  $\alpha$  ではなく、吸着定数  $K$  に影響を及ぼすことが明らかとなった。

以上のように、PFOA の吸着性能は酸性条件下で高いものの、実際の浄水環境は中性付近である場合が多い。したがって、中性条件における吸着性能の向上が今後の重要な課題である。たとえば、ジルコニア表面の改質などによる吸着特性の制御が有効と考えられる。さらに、ジルコニアによる PFOA 吸着は共存イオンの影響を強く受けることが明らかとなっている。特に、多価陰イオンの存在下では吸着能が著しく低下する傾向が観察された。例えば、クエン酸ナトリウムを含む緩衝液を用いた場合、pH 2.5~6.5 の広い範囲において PFOA 吸着の顕著な低下が確認された。これは、クエン酸イオンが静電相互作用によりジルコニア表面に優先的に吸着し、PFOA の結合サイトを占有したためと考えられる。同様に、リン酸ナトリウムのような多価陰イオンがジルコニア表面に吸着することも報告されている。以上の結果から、ジルコニアによる PFOA 吸着を高効率で達成するためには、水中の多価陰イオンの存在が重要な制限因子となることが示された。実用化に際しては、これら共存成分の影響を低減するための前処理や条件設計が不可欠である。

### 今後の展望と社会的意義

本研究では、リン脂質-ジルコニア複合体の設計および評価を通じて、当初想定していたリン脂質修飾による吸着機能の増強効果は限定的である一方、未修飾ジルコニア粒子自体が PFAS に対して有意な吸着能を有することを明らかにした。この結果は、ジルコニアそのものが有する界面特性を活用する新たな材料設計アプローチの可能性を示している。今後の課題としては、吸着挙動の pH 依存性を考慮した上で、ジルコニア表面への官能基導入による吸着特性の精密制御が挙げられる。例えば、中性条件下においても高い吸着能を発現させることを目的として、塩基性官能基や疎水性基を導入し、多点相互作用を利用した吸着機構の構築が有望である。また、PFAS は PFOA や PFOS を含む多様な分子群から構成されており、炭素鎖長や官能基構造の違いにより吸着挙動が大きく異なる。そのため、分子構造と吸着特性との相関を体系的に理解し、幅広い PFAS に適用可能な材料設計指針を確立することが求められる。さらに、実用化を見据えた検討として、共存イオンの影響を低減する前処理技術や、吸着材の再生性および繰り返し使用に関する評価も不可欠である。

本研究は、PFAS 汚染という深刻な環境課題に対し、材料科学の観点から新たな解決策を提示するものであり、持続可能な水環境の実現に向けた基盤的知見を提供した。ジルコニアは資源的に豊富であるとともに、生体適合性、耐久性、化学的安定性に優れていることから、環境調和型材料として高い潜在力を有する。これらの特性を有効に活用することで、低コストかつ高効率な PFAS 除去システムの構築が可能となり、家庭用浄水器や小規模水処理装置への応用が期待される。今後、技術的成熟と社会実装が進むことで、公衆衛生および環境保全の両面において大きな波及効果をもたらすことが期待される。