

S24007

アロフェンへの有機フッ素化合物の吸着

Adsorption of perfluoroalkyl substances on allophane

佐野 佳祐^a・橋本 洋平^a・家路 豊成^b
Keisuke Sano, Yohey Hashimoto, and Toyonari Yaji^a東京農工大学 先進学際科学府
Graduate School of Advanced Interdisciplinary Science,
Tokyo University of Agriculture and Technology^b立命館大学 SR センター
The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

有機フッ素化合物 (PFAS) は、難分解性や生体蓄積性から環境汚染が深刻な問題となっている。本研究では、東京都多摩地域の地盤を形成する黒ボク土に典型的に含まれるアルミニウムケイ酸塩鉱物のアロフェンを対象として、ペルフルオロオクタタン酸 (PFOA) の異なる吸着時間でのアロフェンへの吸着機構を明らかにすることを目的とした。Al の K 吸収端 XANES スペクトルでは、PFOA を吸着させたアロフェンは、吸着前のアロフェンと同様のピークを示し、特に変化がみられなかった。この結果と、他の標準試料のスペクトルとの比較により、アロフェンへの PFOA の吸着機構としては、化学結合よりも静電相互作用による吸着が関与していることが示唆された。

Perfluoroalkyl substances (PFAS) have become a serious environmental concern due to their persistence and bioaccumulative properties. This study aims to elucidate the adsorption mechanism of perfluorooctanoic acid (PFOA) on allophane, an aluminosilicate typically found in the soil in the Tokyo area. The Al K-edge XANES spectra showed that allophane adsorbing PFOA exhibited peaks similar to those of allophane before adsorption, with no significant changes observed. This result, along with comparisons with spectra of other standard compounds, suggests that the adsorption mechanism of PFOA on allophane is dominated mainly by electrostatic interactions.

Keywords: PFAS, Allophane, adsorption, Al K-edge XANES

背景と研究目的

有機フッ素化合物 (PFAS) は、難分解性や生体蓄積性から水環境汚染が深刻な問題となっており、国内で汚染が広がっている。しかし、土壌中での PFAS の動態研究は少なく、特に地下水への溶出機構を解明するには土壌中での吸着特性の把握が不可欠である。一方、多摩地域の地盤を形成する黒ボク土に典型的に含まれるアルミノケイ酸塩鉱物のアロフェンは、高い比表面積や表面電荷を有することから、PFAS の吸着に寄与していると考えられるが、これまで研究事例がない。今回実験に用いたペルフルオロカルボン酸類は、主に水素イオンを解離して陰イオンとして環境中に存在しており、正電荷との反応性が高い。また、土壌の酸性化が進行すると、アロフェン表面の水酸基が正電荷を帯び、陰イオンとの反応性を増す。よって、土壌中においてアロフェンが PFAS の移動性や滞留性を決定している可能性が示唆される。そこで、PFAS の中でも発がん性を有するペルフルオロオクタタン酸 (PFOA) のアロフェンへの吸着機構を解明することを目的とし、Al K-edge XANES 分析を行った。

実験

PFOA を吸着させた合成アロフェンを分析した。アロフェンは、試薬のモル比を Si/Al = 1/1 で混合し、水熱合成した。合成したアロフェンに PFOA を含む溶液を添加し、最大で 168 時間振とうした。

PFOA吸着後のアロフェンを洗浄して凍結乾燥した後、カーボンテープに塗布してAl吸収端XANES測定に供した。標準試料として、酢酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、合成したアロフェンを用いた。立命館大学SRセンター BL-10において、AlのK吸収端XANESスペクトルを測定した。測定モードは蛍光法 (PFY) と電子収量法 (TEY) にて行った。XANESスペクトルの標準化はAthenaソフトウェアを用いた。

結果および考察

図1に、PFOAを吸着させたアロフェンのAl K-edge XANESスペクトルを示した。測定モードはPFYである。標準試料の酢酸アルミニウムは、1569 eVに吸収端と1583 eVに幅広いピークが見られた。フッ化アルミニウムは、1571 eVに吸収端が見られ、1576、1587 eVにもピークが見られた。合成アロフェンは、1568 eVに吸収端と1571 eVに弱いピークが見られた。PFOAを吸着させたアロフェンのXANESスペクトルには、酢酸アルミニウムやフッ化アルミニウムに特徴的なピークが検出されず、吸着前のアロフェンと同様のスペクトルを示した。PFOAとアロフェンの反応時間が長くなっても、XANESスペクトルの全体的な形状は変化しなかった。

PFOAが吸着したアロフェンのAl XANESスペクトルの形状が、標準試料の酢酸アルミニウムと類似していれば、PFOAがアロフェン表面のAlとPFOAの末端基であるカルボキシル基が化学結合していると考えられる。しかし、PFOAを吸着したアロフェンのXANESスペクトルの形状は、酢酸アルミニウムではなく、アロフェンに類似していた。このことから、アロフェンへのPFOAの吸着には化学結合よりも、アロフェン表面における静電相互作用が関与していると考えられる。本結果を参考にして、その他の分光分析も活用して、吸着機構を検証していく予定である。

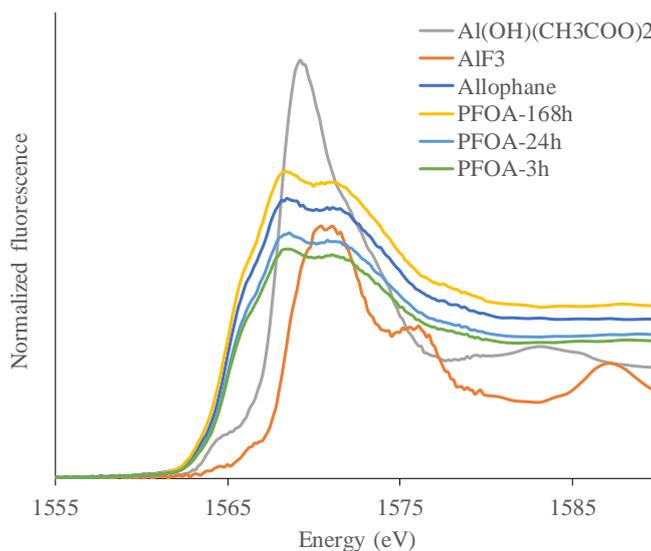


図1. PFOAと3, 24, 168時間吸着反応後のアロフェンのAl K-edge XANESスペクトル

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は国内の学会（発表先未定）にて成果公開予定である。