

Point

放射光X線散乱解析(WAXS/SAXS)により、PFASの凝集構造を分子・ナノスケールで解析しました。今回の解析から、 CF_2 基数・濃度・溶媒の種類が凝集体の形成や大きさに影響することが明らかになりました。また、従来の濃度分析では把握できないPFASの凝集状態を、放射光によって評価できることを確認しました。

放射光でみるPFASの凝集構造

環境創造研究所 化学部門 エコチル調査プロジェクト部 北村 龍史、リスク評価部 戸田 美沙、経営企画本部 宮本 信一

はじめに

ペルフルオロアルキル化合物およびポリフルオロアルキル化合物(以下、PFAS)は、1万種以上が知られる有機フッ素化合物の総称です。耐熱性・耐薬品性・難燃性・撥水性・撥油性等に優れ、日用品から産業用途まで幅広く利用されています。一方で、自然環境では分解されにくく、環境や生物への蓄積が社会的問題となっています。

近年、 CF_2 基数が大きいPFASでは、フッ素鎖同士が相互作用して自己集合し、凝集構造を形成するという報告¹⁾があり、注目されています。PFASが凝集体として存在する場合、土壌等への吸着、水中での移動、環境中での残留性が変化し、PFASの移動・分配・残留といった環境挙動に影響を及ぼす可能性があります。

本技術開発では、放射光を用いたX線散乱解析により、PFAS分子の凝集構造の確認を試みました。特に、分子構造の CF_2 基数(図1)・濃度・溶媒の種類が凝集構造形成に及ぼす影響について調べました。

解析方法

放射光は、光速近くまで加速した電子の進路を磁場で曲げる際に発生する強い電磁波であり、通常の光学顕微鏡では確認できないナノスケールの構造評価が可能です。

解析は、3GeV高輝度放射光施設NanoTerasu(仙台市、施設設置者：(国研)量子科学技術研究開発機構)のビームラインBL08において、4種類のPFASを対象に実施しました。X線広角散乱解析(WAXS)により、フッ素鎖同士の分子間距離や分子配列の秩序性を評価し、X線小角散乱解析(SAXS)により、凝集体の形成の有無および大きさを評価しました。両手法を組み合わせることで、PFASの凝集構造を分子・ナノスケールで総合的に評価しました(図1)。

【粉末試料】

PFBA(CF_2 基数：2、以下 CF_2 基数を括弧内の数字で示す)、PFNA(7)、PFDA(8)について、WAXS解析で凝集構造を評価した。

【溶液試料】

PFOA(6)、PFNA(7)、PFDA(8)を、メタノールおよびアセトニトリルに溶解した。1%・10%・100%(w/v)の3段階の濃度に調製した溶液をキャピラリーガラス管に封入し、SAXS解析で凝集体の形成を確認した。

放射光X線散乱解析で評価可能な内容

手法	サイズ	評価可能な内容
X線広角散乱解析(WAXS)	1nm未満	分子同士の近い距離での並び方(分子間距離、分子の配列状態)
X線小角散乱解析(SAXS)	約1~100nm	比較的大きな構造(凝集体の有無や大きさ)

PFASの種類(CF_2 基数)	鎖長	WAXS	SAXS
PFBA(2)	短鎖	○	
PFOA(6)	長鎖		○
PFNA(7)	長鎖	○	
PFDA(8)	長鎖	○	○

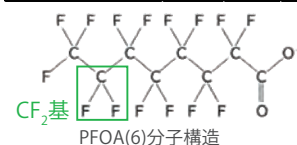


図1 放射光によるPFASの解析

みえてきた凝集構造

(1)WAXS解析結果(粉末試料)

粉末試料のWAXS散乱プロファイルと比較した結果、 CF_2 基数が大きいほど散乱強度に鋭いピークが検出され、分子配列の秩序性が向上する傾向が認められました(図2)。ただし、粉末試料は分子が高密度に存在する条件であるため、環境水や産業排水中の状態を直接反映しているとはいえません。

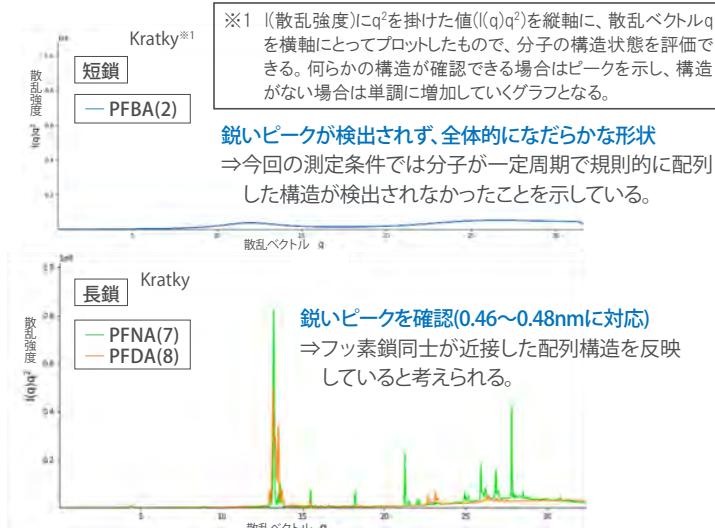


図2 WAXS散乱プロファイル(粉末試料)

(2)SAXS解析結果(溶液試料)

より現実的な環境条件を反映させるため、溶液状態での凝集体形成を評価しました。3種類の長鎖PFASを異なる溶媒・濃度で調製した溶液をSAXS解析し、得られた散乱プロファイルを整理しました(表1)。

表1 SAXS解析結果(凝集体由来のプロファイル検出結果)

PFAS濃度	溶媒	PFOA(6)	PFNA(7)	PFDA(8)
1%、10%	アセトニトリル	—	—	—
	メタノール	—	—	—
100%	アセトニトリル	—	+	—
	メタノール	+	+	++

—：凝集体を示す散乱プロファイル無し
 +：凝集体の示唆
 ++：明瞭な凝集体由来の散乱プロファイル

代表例として、PFDA(8)のメタノール溶液の解析結果を図3に示します。濃度1%および10%では散乱が観測されず、凝集体が形成されていないか、解析感度の限界により検出できなかった可能性があります。一方で、濃度100%では幅広いピーク状の散乱が観測され、凝集体の存在が示唆されました。この結果は、高濃度条件では凝集体に由来する散乱がより明確に検出されることを示しています。



図3 PFDA(8)の濃度別SAXSプロファイル(メタノール溶液)

溶媒の種類も凝集体形成に大きく影響する可能性が示されました。メタノール中では解析した全てのPFASで凝集体由来の散乱が確認されたのに対し、アセトニトリル中では、PFNA(7)のみで凝集体の存在を示す散乱が検出されました。

また、濃度100%のメタノール溶液では、CF₂基数の増加に伴い、推定凝集体サイズが段階的に増大する傾向がみられました(図4)。これは、粉末試料で確認された長鎖PFASの分子配列の秩序性の向上と一致しており、CF₂基数が凝集挙動を支配する主要因である可能性が示唆されました。

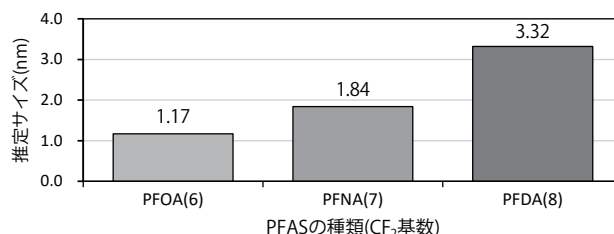


図4 CF₂基数と推定凝集体サイズの関係
 (メタノール溶液、ギニエプロット※2解析結果による整理)

※2 縦軸に散乱強度 $I(q)$ の対数 $\log I(q)$ 、横軸に q^2 をプロットしたものであり、データ点の傾きから凝集体のサイズを見積もることができる

知見の活用

PFASが単分子として存在するか、凝集体として存在するかによって、環境中での移動性や吸着性、処理工程における除去効率に異なる可能性があります。従来の濃度分析だけでは説明が難しい環境挙動が確認される場合、凝集構造の評価が原因究明の糸口となります。

今回、さまざまな条件下で得られたPFAS分子の凝集状態に関する知見は、活性炭、膜分離、イオン交換樹脂等を用いたPFAS除去技術の検討において、材料選定や処理条件の最適化に向けた基礎設計情報として活用できる可能性があります。

おわりに

今回は、放射光を用いたWAXS/SAXS解析により、PFASの凝集構造がCF₂基数・濃度・溶媒の種類に応じて変化することが明らかになりました。この結果から、PFASの環境挙動を理解するうえでは、濃度や化学的安定性に加え、凝集状態の把握も重要である可能性が示されました。一方、環境水や産業排水への適用には測定感度が不足しており、今後は測定の高感度化や試料濃度を高める検討が必要となります。

また、今回の解析・評価結果から、PFASを対象とした放射光分析の有用性が確認できました。放射光分析は環境分野にとどまらず、建設・生命科学・食品・材料等の幅広い産業分野への応用が期待されます。今後もNanoTerasuの放射光を活用し、既存技術の高度化や付加価値の向上を通じて、事業の発展と社会への貢献を推進してまいります。

本稿では、複数のPFAS分子が集まって形成された集合体を「凝集体」、その大きさや分子配列等の構造的特徴を「凝集構造」、凝集体の有無や形成の程度を含む試料中での存在状態を「凝集状態」と表記しています。

〔引用文献〕

- 1) Hasegawa, T.: Physicochemical Nature of Perfluoroalkyl Compounds Induced by Fluorine, The Chemical Record, 17(10), 903–917, 2017. DOI: 10.1002/tcr.201700018.