

## 《 解 説 》

## 水中有機フッ素化合物吸着剤としてのMOFの可能性

今野大輝\*・遠藤海咲\*\*

水環境汚染は、世界的な経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。水環境中に存在する汚染物質の中でも、有機フッ素化合物は極めて安定な化合物であり、深刻な環境残留性や生体蓄積性を有し、分解による無害化処理が困難であることから、既存技術の延長線上にはない新たな処理技術の登場が期待されている。本稿では、有機フッ素化合物の中でもペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) に焦点を当て、多孔性錯体結晶である金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) を新たな吸着剤として適用することを目指した。イミダゾレート錯体結晶である ZIF-67 については粒子径の微小化効果を、テレフタレート錯体結晶である UiO-66 については適切な官能基の修飾効果をそれぞれ確認することで、PFOS 吸着剤としての可能性を明らかにした。

キーワード：金属有機構造体、有機フッ素化合物、ペルフルオロオクタンスルホン酸、ZIF-67、UiO-66

## 1. はじめに

地球温暖化や資源・エネルギー枯渇と並ぶ重要な環境問題として位置づけられる水環境汚染は、世界的な経済発展や産業構造の高度化によってその深刻さが増している。産業排水に起因する各種有機物<sup>1,2)</sup>や重金属イオン<sup>3,4)</sup>、そして生活排水に起因する医薬化合物やパーソナルケア物質など<sup>5-7)</sup>、水環境中に存在する汚染物質は多岐にわたる。このような水環境汚染物質の中でも有機フッ素化合物 (Perfluorinated compounds, PFCs, 図1) は深刻な環境残留性や生体蓄積性を有しており、自然界ではほとんど分解されずに河川などの環境水中に広く残存していることが明らかとなっている<sup>8,9)</sup>。有機フッ素化合物の中でもペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctane sulfonate, PFOS) は、環境水中だけではなく野生動物の体内にも高濃度で存在していることが報告されており<sup>10-12)</sup>、平成21年5月にPOPs条約

の付属書Bへ追加掲載されたことで、現在では世界的に製造・使用・輸出入が制限されている。日本国内においては、これまで水道法による規制や目標値は設定されていなかったものの、令和2年4月1日より水道水質に関する基準における位置づけが「要検討項目」から「水質管理目標設定項目」に変更されたとともに、PFOSはペルフルオロオクタンスルホン酸 (Perfluorooctanoic acid, PFOA, 令和元年5月にPOPs条約の付属書Aへの追加掲載が決定) との合算値で50 ng/L以下とする暫定目標値が適用されるに至っている。環境省による水環境調査では、平均値としてはPFOS・PFOAの検出濃度が暫定目標値を下回るレベルにあるものの、有機フッ素化合物の製造・使用実績がある施設周辺や有機フッ素化合物を主成分とする泡消火剤を保有・使用する施設の周辺水域においては、この暫定目標から超過した濃度が多く検出されたと報告している。このように水環境中に存在する有機フッ素化合物の高効率処理技術の開発は世界的な課題となっているが、水環境中に希薄に存在し、かつ強固なC-F結合(結合エネルギー485 kJ/mol)を有する有機フッ素化合物を分解・無害化することは容易ではないため、現在は主に一般的な活性炭による吸着処理が採用されている。しかしながら活性炭は有機フッ素化合物に対して十分な吸着容量を示さないことから<sup>13-15)</sup>、既存の概念を覆

受理日：2022年5月7日

\*東邦大学理学部生命環境科学科

〒274-8510 千葉県船橋市三山2-2-1

E-mail: hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp

\*\*東京工業大学物質理工学院応用化学系

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

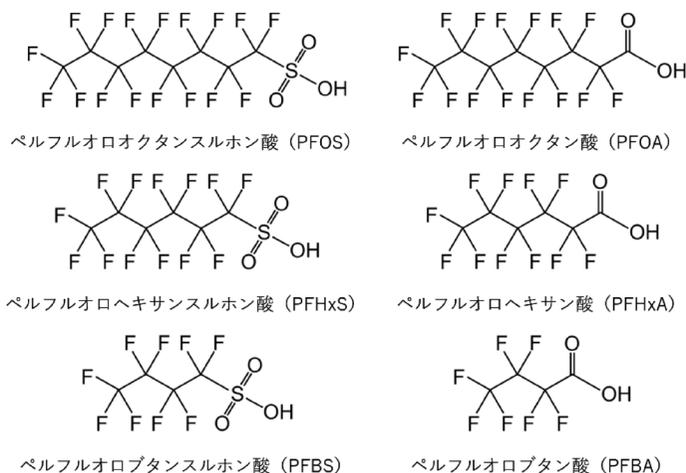


図1. 有機フッ素化合物の例

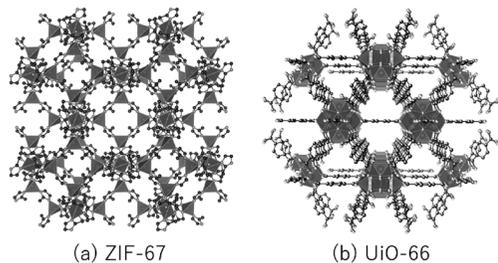


図2. (a) ZIF-67と(b) UiO-66の骨格構造

す新規吸着剤の登場が期待されている。

一方、多孔性錯体結晶の金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOF) は、次世代の分子分離材料として大きな関心と期待が寄せられている<sup>16,17)</sup>。MOFは金属イオンと有機リンカーの配位結合で構成される規則性多孔体であり、大きな比表面積や細孔空間をもつだけでなく、金属イオンと有機リンカーの組み合わせによって吸着質に対する選択性を容易に制御することが可能である。中でもイミダゾレート骨格のZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks) やテラフタレート骨格のUiO (Universitetet i Oslo) などのシリーズは化学的安定性が高く、他のMOFに比べて加水分解性も比較的低いことから、水質浄化向けの液相吸着剤として多くの研究例が報告されており、十分な可能性を有している。本稿では、コバルトイオンと2-メチルイミダゾールから構成されるZIF-67、およびジルコニウムオキソクラスターとテラフタル酸から構成されるUiO-66について(図

2)、結晶サイズの微小化効果や官能基の修飾効果をそれぞれ明らかにし、基礎的な知見を得ることで、PFOS吸着剤としてのフィジビリティを確認した。

## 2. ZIF-67とUiO-66の合成

ZIF-67は常温常圧下の水溶液中で合成し、非イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレン(20)オレイルエーテルの添加有無によって、その結晶サイズを制御した<sup>18,19)</sup>。得られた試料の分析結果を図3に示す。IRスペクトルからはCo-N結合に起因する吸収( $422\text{ cm}^{-1}$ )と2-メチルイミダゾールの分子構造に起因する吸収( $995, 1146, 1584, 2929, 3136\text{ cm}^{-1}$ )が確認され、さらに固有のX線回折パターンを示したことから、得られた結晶はZIF-67の骨格構造であることが確認できた。さらに $\text{N}_2$ 吸着等温線をBET法と $t$ 法によって解析したところ、比表面積の値は同程度にもかかわらず( $S_{\text{BET}}=1630\text{ m}^2/\text{g}$ と $1650\text{ m}^2/\text{g}$ )、外表面積の値は大きく異なる結果となった( $S_{\text{Ext}}=11\text{ m}^2/\text{g}$ と $52\text{ m}^2/\text{g}$ )。これはSEM画像からも明らかのように、結晶サイズの違いが大きく影響していると考えられる( $D_{\text{average}}=3.0\text{ }\mu\text{m}$ と $150\text{ nm}$ )。以上の結果から、結晶サイズが大小異なる高結晶性のZIF-67を合成することができたと判断した。

またUiO-66は、塩酸を添加した $N,N$ -ジメチルホルムアミドを合成溶媒に用いて、ソルボサーマル法によって合成した<sup>20)</sup>。UiO-66には様々な官能基を導入できることが知られており、本稿ではUiO-66

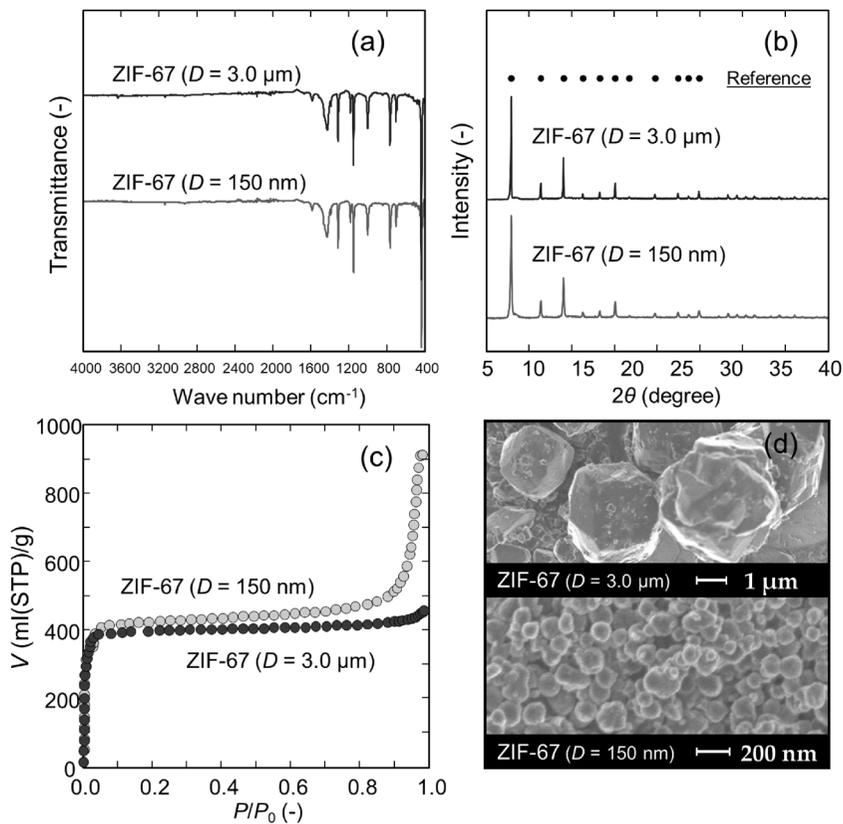


図3. ZIF-67の特性評価 (a) IR スペクトル, (b) X線回折パターン, (c) N<sub>2</sub>吸着等温線, (d) SEM 画像

の有機リンカーであるテレフタル酸を2-アミノテレフタル酸に変更することで、アミノ基を修飾した UiO-66 (UiO-66-NH<sub>2</sub>) を合成した。得られた試料の分析結果を図4に示す。これらの合成試料のIRスペクトルからはジルコニウムオキソクラスターに起因する吸収 (476, 556, 657, 742 cm<sup>-1</sup>) とテレフタル酸に起因する吸収 (1391, 1588 cm<sup>-1</sup>) が確認され<sup>21)</sup>、UiO-66-NH<sub>2</sub>についてはアミノ基に起因する吸収 (3386, 3487 cm<sup>-1</sup>) を確認することができた<sup>22)</sup>。さらに固有のX線回折パターンを示したことから、得られた結晶はUiO-66骨格を有することが確認できた。さらにN<sub>2</sub>吸着等温線をBET法によって解析したところ、アミノ基の修飾によって比表面積の値は低下するものの ( $S_{\text{BET}} = 1530 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $1220 \text{ m}^2/\text{g}$  に低下)、どちらも既報と同程度の高い値を示したことから<sup>22, 23)</sup>、高結晶性のUiO-66とUiO-66-NH<sub>2</sub>を合成できたと判断した。

### 3. PFOS吸着特性評価

ZIF-67とUiO-66のPFOS吸着特性評価は、恒温振とう機を用いた遠沈管によるバッチ式で行い、液体クロマトグラフィー質量分析計(LC-MS)によって吸着実験前後の水溶液濃度を測定することでPFOS吸着量を算出した。平衡吸着容量を確認する上での実験条件は、水溶液量  $V = 40.0 \text{ mL}$ 、水溶液温度  $T = 20.0^\circ\text{C}$ 、PFOS初期濃度  $C_0 = 500.0 \text{ mg/L}$ 、吸着剤投入量  $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$  とし、任意の時間ごとに水溶液サンプルを回収して、都度PFOS濃度の測定を行った。吸着等温線を作成する上での実験条件も同様に、水溶液量  $V = 40.0 \text{ mL}$ 、水溶液温度  $T = 20.0^\circ\text{C}$ 、PFOS初期濃度  $C_0 = 50.0\text{--}500.0 \text{ mg/L}$ 、吸着剤投入量  $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$  とし、吸着開始24h後(≒吸着平衡)の水溶液サンプルを回収してPFOS濃度を測定することで、各平衡濃度  $C_e$  における平衡吸着量  $q_e$  を算出した。

各吸着剤のPFOS吸着容量を図5に示す。従来吸

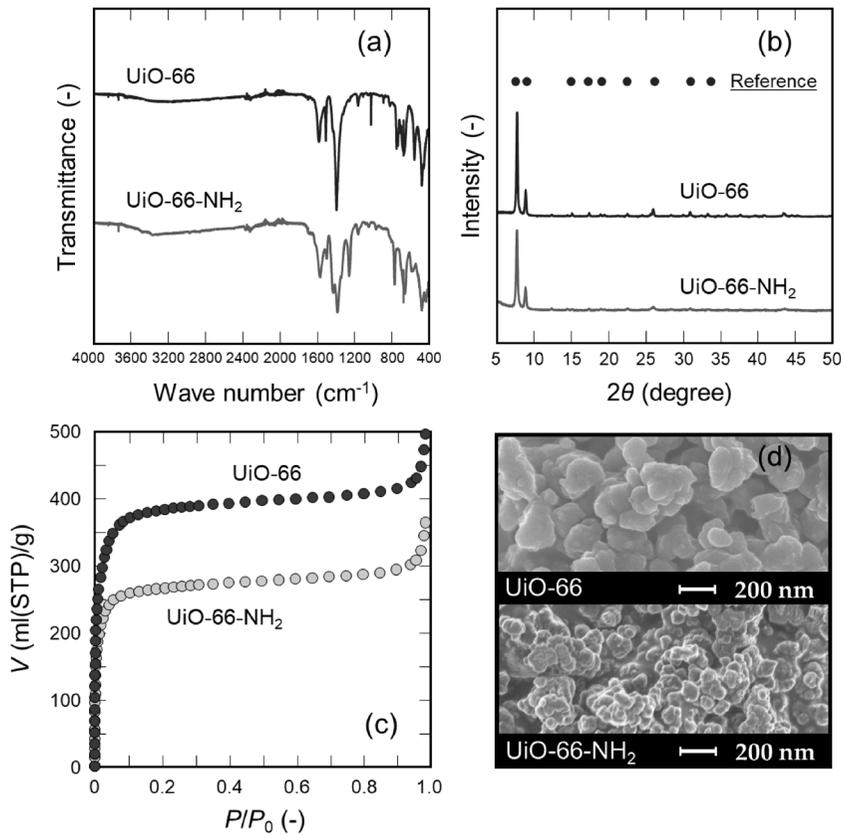


図4. UiO-66の特性評価 (a) IR スペクトル, (b) X線回折パターン, (c) N<sub>2</sub>吸着等温線, (d) SEM画像

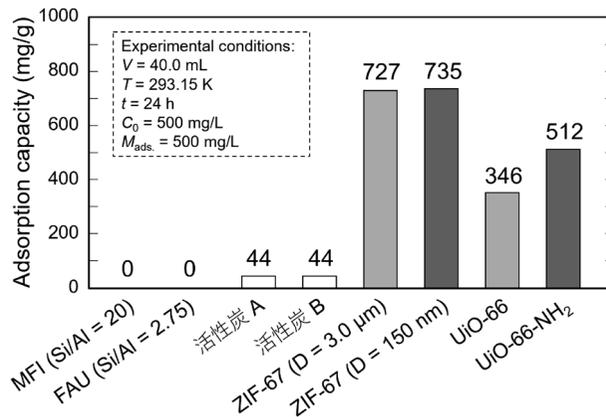


図5. 各吸着剤のPFOSに対する平衡吸着容量. 実験条件:  $V=40.0$  mL,  $T=20.0^{\circ}\text{C}$ ,  $t=24$  h,  $C_0=500.0$  mg/L,  $M_{\text{ads}}=500.0$  mg/L

着剤であるゼオライト (MFI型 (Si/Al=20) と FAU型 (Si/Al=2.75) を使用) や活性炭 (浄水器用 (A) と上水用 (B) を使用) は PFOS に対して十分な吸着容量を発揮しなかった一方で, ZIF-67 と UiO-66 は高

い吸着容量となった。ZIF-67については, 本実験条件においておよそ 730 mg/g の吸着容量となり, 結晶サイズに依らない値を示した<sup>24)</sup>。これは合成した結晶サイズの異なる ZIF-67 結晶の細孔容積値に

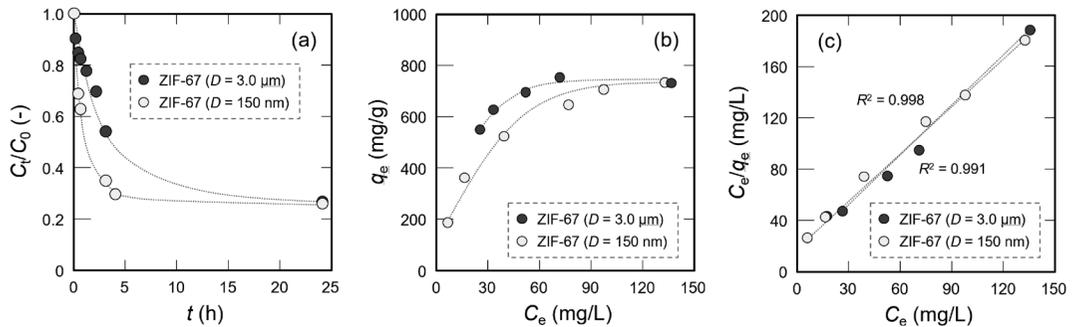


図6. (a) ZIF-67 ( $D = 3 \mu\text{m}$ ,  $150 \text{ nm}$ ) を用いた場合のPFOS濃度の経時変化, (b) 吸着等温線, (c) Langmuirプロット. 実験条件:  $V = 40.0 \text{ mL}$ ,  $T = 20.0^\circ\text{C}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ,  $C_0 = 50.0\text{--}500.0 \text{ mg/L}$ ,  $M_{\text{ads.}} = 500.0 \text{ mg/L}$

表1. ZIF-67のPFOS吸着等温線から求めたLangmuirパラメータ

吸着剤	$K_L$ (L/g)	$\alpha_L$ (L/mg)	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	$R^2$
ZIF-67 ( $D = 3 \mu\text{m}$ )	0.0684	0.0852	802	0.991
ZIF-67 ( $D = 150 \text{ nm}$ )	0.0404	0.0477	846	0.998

大きな違いはないことに起因しており、細孔内にPFOSが吸着された結果であると考えられる(もしPFOSが細孔内に侵入せず、結晶外表面のみに吸着されたとすれば、結晶サイズが小さな(≒外表面積が大きな)ZIF-67の方が多く吸着されるはずである)。この現象をさらに確認するため、ZIF-67を吸着剤に用いた場合の水中PFOS濃度の経時変化を確認し、そして吸着等温線を作成した。その結果を図6に示す。PFOS濃度の経時変化から、結晶サイズの小さなZIF-67の方が短時間で吸着平衡に達していることが確認された。これは結晶サイズの微小化によって単位重量当たりの細孔入口数が増加し、細孔内拡散抵抗が緩和されたためと考えられる。このような吸着速度の向上は、ゼオライトをはじめとする多孔性材料ではよく見られる現象であり<sup>25,26)</sup>、本系においても、結晶サイズの微小化が吸着速度の向上に有効であることが明らかとなった。さらに得られた吸着等温線はLangmuir吸着モデルに適合する結果となった(表1)。Langmuir吸着モデルは均一表面への単分子層吸着を仮定したモデルであり、マイクロ孔をもつ多孔性材料の場合には、細孔内吸着が進行していると簡易的に判断できる(吸着剤の細孔径が小さく、吸着質の分子サイズが大きな場合、細孔内では多分子層吸着とならないため)。ZIF-67が高いPFOS吸着容量を示した理由は必ずしも定かでは

ないが、ZIF-67が高い疎水性を示す細孔空間をもつ結晶であり、PFOSがもつ完全フッ素化されたアルキル鎖との親和性が高いためであると考えている(詳細については現在検討中である)。

またUiO-66については、官能基を修飾していないUiO-66でも十分なPFOS吸着容量を示したが、アミノ基を修飾することでさらに吸着容量を向上させることができた<sup>27)</sup>。アミノ基の導入によって細孔容積が減少しているにもかかわらず吸着容量が向上したのは、骨格中に導入したアミノ基と、PFOSがもつスルホ基の間で働く静電的相互作用に起因していると考えられる。このようなカチオン/アニオン性の静電的相互作用を利用した吸着特性の向上は多くの報告例があり<sup>28-30)</sup>、本系においても、適切な官能基の導入が吸着容量の向上に有効であることが明らかとなった。またUiO-66-NH<sub>2</sub>について、水中PFOS濃度の経時変化を確認したところ、いずれの濃度条件であっても吸着開始から5 min.程度で平衡に達しており、極めて高い吸着速度を示した(図7)。つまりUiO-66骨格にアミノ基を修飾した場合であっても、細孔内における拡散抵抗は無視できるほど小さいと考えられる。これは今回合成したUiO-66の粒子径が小さいことに加え、UiO-66の細孔入口径(0.60 nm)がZIF-67(0.34 nm)に比べて大きく、またリンカーであるテレフタル酸のフリッピングに

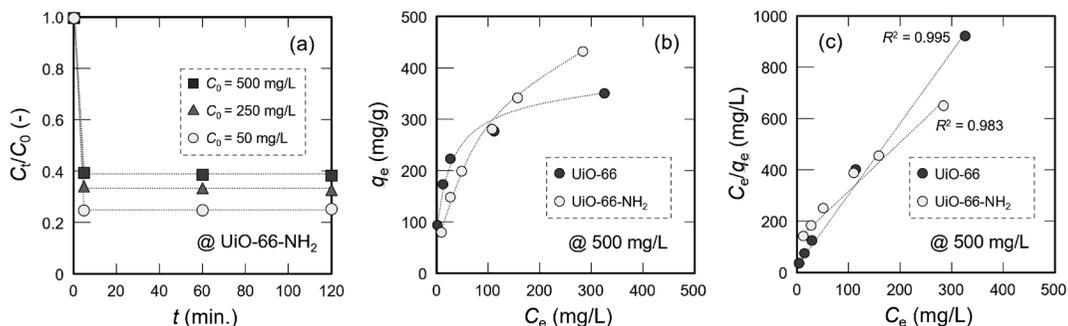


図7. (a) UiO-66-NH<sub>2</sub>を用いた場合のPFOS濃度の経時変化, (b) 吸着等温線, (c) Langmuirプロット. 実験条件:  $V = 40.0$  mL,  $T = 20.0^\circ\text{C}$ ,  $t = 24$  h,  $C_0 = 50.0\text{--}500.0$  mg/L,  $M_{\text{ads.}} = 500.0$  mg/L

表2. UiO-66のPFOS吸着等温線から求めたLangmuirパラメータ

吸着剤	$K_L$ (L/g)	$\alpha_L$ (L/mg)	$q_{\text{max}}$ (mg/g)	$R^2$
UiO-66	0.0188	0.0513	366	0.995
UiO-66-NH <sub>2</sub>	0.0065	0.0121	541	0.983

よって0.37 nmから0.92 nmまで変動することや<sup>31)</sup>, さらにはアミノ基を導入しても細孔径に違いはないなど<sup>32)</sup>, これらの複合的な要因によって高い吸着速度を発揮したと推察される。さらにZIF-67と同様の実験条件で得られた吸着等温線はLangmuir吸着モデルに適合する結果となり, 細孔内で吸着現象が進行していると判断できた(表2)。

このように今回はZIF-67とUiO-66を例に挙げて紹介したが, MOFは水中有機フッ素化合物に対する吸着剤として大きなポテンシャルを有しており, 粒子径の微小化や官能基の修飾によって吸着性能を向上できることが確認できた。

#### 4. おわりに

本稿では, MOFを用いた水中PFOS吸着除去に関する基礎的な検討を紹介した。ZIF-67は高いPFOS吸着容量を示し, さらに粒子径を微小化させることで, 吸着速度を向上させることができた。またUiO-66については, 未修飾でも高い吸着容量を示したが, アミノ基を修飾することでさらに吸着容量を向上させることができた。どちらの吸着等温線もLangmuirモデルに従う結果となり, 細孔空間を吸着場として活用できていることが示唆された。

一方で, 今後は実用化を意識したフェーズでの検討が必要である。例えば吸着後の再生利用について, 活性炭の場合には流動炉やロータリーキルン

を用いた800–900°Cの高温賦活(熱再生)が可能であるが, 熱的耐性が良好とはいえないMOFの場合には有機溶媒による脱着操作が有効な手段となる。これまでに我々は, 溶媒脱着によってPFOS吸着後のZIF-67とUiO-66をある程度は再生できることを確認しているが, 現時点で再生条件を最適化するには至っていない。さらに有機フッ素化合物が存在する実環境水中には様々な物質が共存しており, その種類や濃度の変動も大きいことから, 共存物質の影響を詳細に確認する必要がある。これまでに我々は多成分系における吸着挙動も確認しているが, 多くの場合は単成分系のように高い吸着性能を示す一方で, まれに吸着量や選択性が大きくばらつくケースもあり, 品質という面ではMOFの未知な部分も少なくない。さらに大規模水処理設備での使用を目指す場合には, バッチ方式における吸着性能評価ではなく, 流通カラム方式での性能評価が求められる。

このように乗り越えるべき課題は多くあるものの, MOFは水中有機フッ素化合物に対する吸着剤として大きなポテンシャルを有しているといえる。現在MOFは膨大な種類が報告されており, 本格的な社会実装に向けた期待が膨らむばかりである。ガス分離やガス貯蔵の用途で大きな注目を集める先端材料ではあるが, 水処理用途での飛躍的な発展にも期待したい。

## 謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(若手研究 21K17907)、高橋産業経済研究財団、八洲環境技術振興財団の助成を受けて実施されたものです。ここに記し、深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) J. Sánchez-Avila, J. Bonet, G. Velasco, S. Lacorte, *Sci. Total Environ.*, **407**, 4157 (2009).
- 2) L. Bao, K. A. Maruya, S. A. Snyder, E. Y. Zeng, *Environ. Pollut.*, **163**, 100 (2012).
- 3) D. B. Johnson, K. B. Hallberg, *Sci. Total Environ.*, **338**, 3 (2005).
- 4) A. Akcil, S. Koldas, *J. Cleaner Prod.*, **14**, 1139 (2006).
- 5) M. Carballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llompert, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T. Ternes, *Water Res.*, **38**, 2918 (2004).
- 6) P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, D. B. Reissman, *Sci. Total Environ.*, **329**, 99 (2004).
- 7) J. B. Ellis, *Environ. Pollut.*, **144**, 184 (2006).
- 8) M. K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, J. P. Giesy, J. Zheng, Z. Fang, S. H. Im, P. K. S. Lam, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4056 (2004).
- 9) O. S. Arvaniti, A. S. Stasinakis, *Sci. Total Environ.*, **524–525**, 81 (2015).
- 10) R. Renner, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 154A (2001).
- 11) M. Houde, A. O. De Silva, D. C. G. Muir, R. J. Letcher, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 7962 (2011).
- 12) S. Saikat, I. Kreis, B. Davies, S. Bridgman, R. Kamanyire, *Environ. Sci. Processes Impacts*, **15**, 329 (2013).
- 13) V. Ochoa-Herrera, R. Sierra-Alvarez, *Chemosphere*, **72**, 1588 (2008).
- 14) S. Takagi, F. Adachi, K. Miyano, Y. Koizumi, H. Tanaka, I. Watanabe, S. Tanabe, K. Kannan, *Water Res.*, **45**, 3925 (2011).
- 15) Z. Du, S. Deng, Y. Bei, Q. Huang, B. Wang, J. Huang, G. Yu, *J. Hazard Mater.*, **274**, 443 (2014).
- 16) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 17) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 18) H. Konno, S. Sasaki, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Chem. Lett.*, **47**, 620 (2018).
- 19) A. Tanihara, K. Kikuchi, H. Konno, *Inorg. Chem. Commun.*, **131**, 108782 (2021).
- 20) M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colón, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *Chem. Commun.*, **49**, 9449 (2013).
- 21) C. Wang, X. Liu, J. P. Chen, K. Li, *Sci. Rep.*, **5**, 16613 (2015).
- 22) Y. Jiang, C. Liu, J. Caro, A. Huang, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **274**, 203 (2019).
- 23) L. Desidery, M. S. Yusubov, S. Zhuiykov, F. Verpooy, *Catal. Commun.*, **117**, 33 (2018).
- 24) H. Konno, Y. Nakasaka, K. Yasuda, M. Omata, T. Masuda, *Catal. Today*, **352**, 220 (2020).
- 25) H. Konno, R. Ohnaka, J. Nishimura, T. Tago, Y. Nakasaka, T. Masuda, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 4265 (2014).
- 26) H. Konno, T. Okamura, T. Kawahara, Y. Nakasaka, T. Tago, T. Masuda, *Chem. Eng. J.*, **207–208**, 490 (2012).
- 27) M. Endoh, H. Konno, *Chem. Lett.*, **50**, 1592 (2021).
- 28) K. A. Lin, Y. Liu, S. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **461**, 79 (2016).
- 29) X. Fang, S. Wu, Y. Wu, W. Yang, Y. Li, J. He, P. Hong, M. Nie, C. Xie, Z. Wu, K. Zhang, L. Kong, J. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **518**, 146226 (2020).
- 30) H. Saleem, U. Rafique, R. P. Davies, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **221**, 238 (2016).
- 31) S. Friebe, B. Geppert, F. Steinbach, J. Carog, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 12878 (2017).
- 32) Y. Cao, H. Zhang, F. Song, T. Huang, J. Ji, Q. Zhong, W. Chu, Q. Xu, *Materials*, **11**, 589 (2018).

# Potential of Metal–organic Frameworks as New Adsorbents for Removal of Perfluorinated Compounds from Aqueous Solution

Hiroki Konno\* and Misaki Endoh\*\*

\*Department of Environmental Science, Faculty of Science, Toho University

\*\*Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Water pollution is becoming increasingly serious with global economic development and the sophistication of industrial structures. In aquatic environments, perfluorinated compounds pose particular risks because of their extreme stability, which endows them with serious environmental persistence and bioaccumulation properties. Moreover, their detoxification via decomposition is difficult. Here, we studied the adsorptive removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) as a class of perfluorinated compounds using metal–organic frameworks (MOFs), which are porous coordination polymers, as new adsorbents. The potential of the porous imidazolate framework ZIF-67 and the porous terephthalate framework UiO-66 as PFOS adsorbents was verified on the basis of the effect of downsizing the crystal and modification with functional groups, respectively.

Key words: metal–organic frameworks, perfluorinated compounds, perfluorooctane sulfonate, ZIF-67, UiO-66

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.