

次亜塩素酸カリウムと硝酸第二鉄の混合液によるノニルフェノールの分解

岩手大学 学生会員 ○野田悠介 真嶋遊
岩手大学 正会員 笹本誠 石川奈緒 伊藤歩 海田輝之

1. はじめに

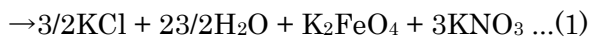
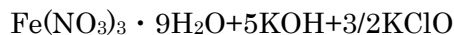
下水汚泥はリン、窒素、有機物等を含んでおり、肥料・土壌改良資材などの緑農地利用に適している。しかし、下水汚泥には、重金属類や内分泌攪乱物質も含まれており、未処理のまま使用すると土壌汚染に繋がる可能性がある。

本研究は、緑農地利用促進のために、下水汚泥中のリンを損なわずに、有害物質を除去する技術の開発を目的としている。先の研究では、内分泌攪乱物質であるノニルフェノール (NP) を対象とし、強い酸化力を持つ鉄(VI)酸カリウム(K_2FeO_4)を用いて NP を分解できることを明らかにした。しかし、使用していた鉄(VI)酸カリウム試薬が製造中止となり、入手することが困難となった。そこで、鉄(VI)酸カリウムの原料である次亜塩素酸カリウムと硝酸第二鉄の混合液による NP 分解を検討した。

2. 実験方法

(1) 混合液の作成

混合液は、Li ら¹⁾による湿式の鉄酸カリウム作成方法に基づき作成した。使用する薬品は、水酸化カリウム、次亜塩素酸カリウム(残留塩素濃度 5~7%)、硝酸第二鉄・9 水和物である。反応式は(1)のとおりである。



次亜塩素酸カリウム溶液 20 mL に水酸化カリウムを 12 g 加えマグネットスターラーを用いて攪拌する。反応の際、発熱するので冷やしながらか行。強アルカリ状態にして、硝酸第二鉄・9 水和物を 3.75 g 加え 20 分攪拌する。この時点で、Fe(VI)酸イオンが生じる。本方法では、この後、水酸化カリウムや有機溶媒による洗浄を行い、純度の高い鉄酸カリウムを回収するが、本研究ではこれらの操作を省略した。

ABTS 試薬を用いて、作成した混合液中の Fe(VI)酸イオン濃度を調べた。しかし、混合液中の Fe(VI)酸イオンに加えて残留塩素も ABTS 試薬と反応してしまったため、正確な Fe(VI)酸イオン濃度を測定することはできなかった。そこで、吸光度に基づいて酸化剤の消費を追跡した。また、混合液の塩化物濃度をパックテストで分析したところ、混合液を作成するときに添加した次亜塩素酸カリウム溶液中の塩素濃度とほとんど同じ濃度の塩化物が検出された。このことから、混合液を作成する段階で次亜塩素酸の多くが、反応式(1)に示すように硝酸第二鉄と反応したと考えられる。

(2) NP 分解

4-ノニルフェノールの標準物質をメタノールに溶解し、1 g/L となるように作製したものを、標準原液とした。この原液を 1 mg/L になるように、超純水を用いて 1 L ビーカーに希釈し、これを試験液とした。作成した混合液を 25℃の恒温室内で Fe 濃度が 0.1、0.5、1.0 mg/L となるように、攪拌しながら試験液に添加し、NP 分解実験を行った(表-1)。混合液には未反応の塩素が残っている可能性があり、その場合、Fe(VI)酸イオンに加えて、残留塩素も NP を分解することが考えられる²⁾。また、次亜塩素酸カリウムも酸化剤として用いられることが多い。そこで比較のために、次亜塩素酸カリウム溶液のみでの NP 分解も検討し、混合液を作成するときに添加する次亜塩素酸カリウム溶液の塩素濃度に合わせて行った(表-1)。

表-1 混合液による NP 分解の条件

NP濃度(mg/L)	Fe濃度(mg/L)	Cl 濃度(mg/L)
1	0.1	0.24
	0.5	1.2
	1	2.4

混合液あるいは次亜塩素酸カリウム溶液の添加前と添加後 1、5、15、30、60 分に、試料を 3 つずつ採取した。濃縮管に試料を 5 mL、メタノール 2 mL、ジクロロメタン 1 mL を入れ、10 分間振とうし、1 時間静置した。ジクロロメタンの層が下に沈殿するので、それ以外の部分を取り除き、シリンジで 0.2 mL 分取する。分取した試料に内標準物質であるアントラセン d-10 (関東化学、環境分析用) を 0.2 mL 加え、NP を誘導体化(トリメチルシリル化)するために、N,O-ビストリフルオロアセトアミド(和光純薬工業、環境分析用)を 0.2 mL 添加した。1 時間静置したものを測定試料とした。NP 濃度を GC-MS (Agilent, 7890A/5975C) により測定した。分析は下水試験方法(追補暫定版)³⁾に従って行った。

3. 実験結果

図-1 に混合液を添加した場合での NP 濃度、pH および吸光度の経時変化を示す。図-1(a)を見ると、Fe 濃度 0.1 mg/L の条件では、時間が経過しても NP はほとんど分解されなかった。Fe 濃度 0.5 mg/L の条件では、混合液を加えた直後に、NP を 0.8 mg/L まで分解した。添加 15 分後には、およそ半分を分解し、60 分後には、0.3 mg/L まで分解した。Fe 濃度 1.0 mg/L の条件では、混合液の添加直後には半分ほど分解した。そして、時間経過により分解されていき、60 分後にはほぼすべて分解できた。

キーワード： ノニルフェノール 鉄(VI)酸カリウム 次亜塩素酸カリウム

連絡先： 岩手大学 岩手県盛岡市上田 4-3-5、TEL：019-621-6449

図-1(b)に示す pH は、混合液を添加する前を 0 時間目としており、その pH は約 5.7 であったが、混合液添加後に 9~10 まで増加した。Fe 濃度 0.5、1.0 mg/L の条件では、pH はほぼ一定であった。

図-1(c)は、ABTS 試薬を用いた場合での吸光度を示しており、吸光度の減少は、混合液中の酸化剤の消費を意味する。吸光度を見ると、NP 無しの Fe 濃度 1.0 mg/L の条件では、ほぼ一定の値であり、Fe 濃度 0.5、1.0mg/L の条件では、吸光度が減少した。このことから、NP と反応し、Fe(VI)酸イオンまたは残留塩素が消費されたと考えられる。

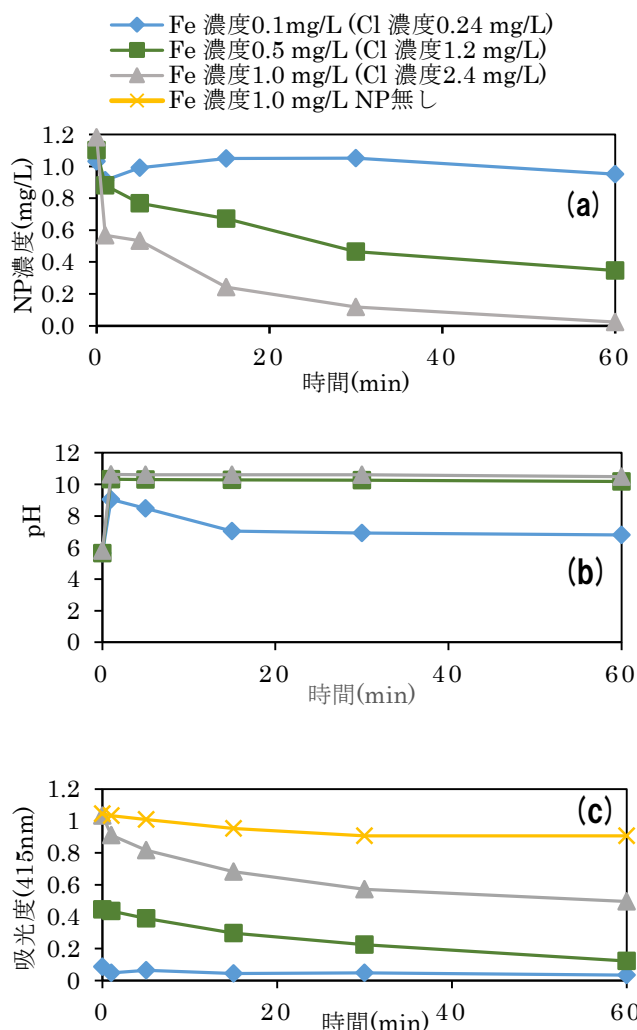


図-1 混合液を添加した場合での NP 濃度、pH および吸光度(415nm)の経時変化

図-2 は、次亜塩素酸カリウム溶液を添加した際の NP 濃度と pH の経時変化を示す。図-2(a)を見ると、Cl 濃度 0.24 mg/L の条件では、時間が経過してもほとんど NP は分解されなかった。Cl 濃度 1.2 mg/L の条件では、NP は時間経過によりわずかに分解され、60 分後には、約 0.7 mg/L まで分解できた。Cl 濃度 2.4 mg/L の条件では、添加直後 NP は約 0.6 mg/L まで分解された。60 分後には 0.2 mg/L まで分解された。Cl 濃度 4.8 mg/L の条件では、添加直後に NP を

すべて分解できていることが分かる。図-2(b)を見ると、時間経過ごとに徐々に pH が減少していることが分かる。

NP の分解について混合液と次亜塩素酸カリウム溶液を比較すると、Cl 濃度 0.24 mg/L では、どちらも NP は分解されなかった。Cl 濃度 1.2 mg/L、2.4 mg/L の条件では、混合液の方が、より高い分解率が得られた。このことから、混合液中に Fe(VI)酸イオンが存在していると考えられ、混合液の方が強い酸化力を持っていることが分かる。

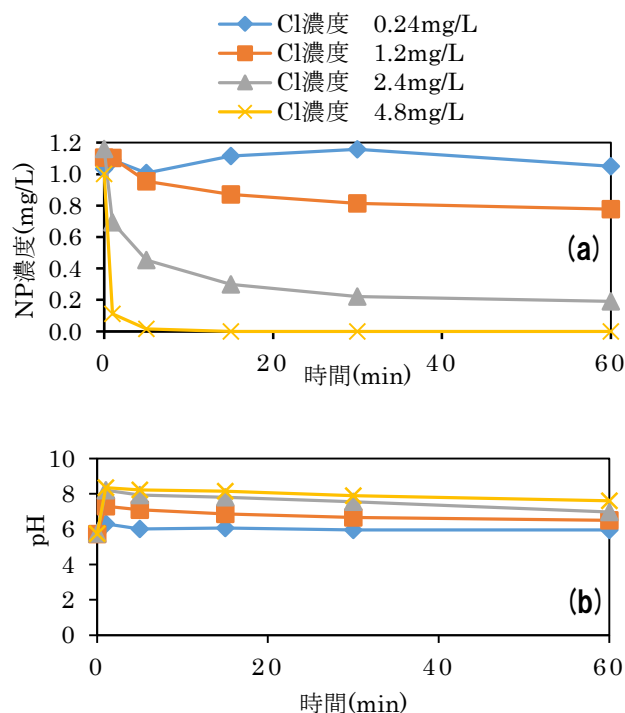


図-2 次亜塩素酸カリウム溶液を添加した場合での NP 濃度と pH の経時変化

4.まとめ

鉄酸カリウムの原料である次亜塩素酸カリウム溶液と硝酸第二鉄・9 水和物の混合液によって、NP を分解できることが分かった。また、次亜塩素酸カリウム溶液のみでも NP を分解できるが、混合液の方が分解力が強いことが分かった。今後は、NP 分解後の生成物の生分解性の確認や汚泥中の NP の分解を検討する必要がある。

[参考文献]

- 1) C.Li, X.Z.Li, N. Graham (2005) A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61, 537-543.
- 2) 北中敦、小越真佐司、鈴木穰 (2003) ノニルフェノールの塩素およびオゾンによる分解、*水環境学会誌*, 26 (5), 307-313.
- 3) 下水試験方法 (追補暫定版) -2002 年版-, 社団法人日本下水道協会、2002.