

鉄(VI)酸カリウムによるノニルフェノールの分解生成物の生分解性について

岩手大学 学生会員 ○佐藤巧夢 百鳥仁 Warunee Limmun

岩手大学 正会員 伊藤歩 石川奈緒 海田輝之 非会員 笹本誠

1. はじめに

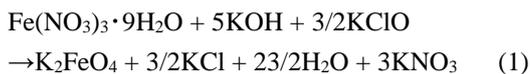
下水汚泥はリン、窒素、有機物等を含んでおり、肥料や土壌改良資材としての緑農地利用に適している。しかしながら、下水汚泥には、重金属類や内分泌攪乱物質も含まれており、未処理のまま使用すると土壌汚染に繋がる可能性がある。

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指している。先の研究では、強い酸化力を持つ鉄(VI)酸カリウム(以下 K_2FeO_4 とする)を用いて内分泌攪乱物質であるノニルフェノール(以下 NP とする)を分解できることを明らかにした¹⁾。次の段階として、 K_2FeO_4 による分解生成物が緑農地利用等で環境中に放出された際に生分解を経て無機化されるのかどうかを明らかにする必要がある。本実験では、放射性同位体炭素 ^{14}C から構成された NP を用いたトレーサー実験により、分解副生成物の生分解性について検討した。

2. 実験方法

(1) K_2FeO_4 の作成

K_2FeO_4 は、Li ら²⁾による湿式法に基づき簡易的に作成した。使用する薬品は、水酸化カリウム(以下 KOH とする)、次亜塩素酸カリウム(KClO、残留塩素濃度 5~7%)、硝酸第二鉄・9水和物($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)である。反応式は(1)のとおりである。



KClO 溶液 20 mL に KOH を 9 g 加え、マグネティックスターラーを用いて攪拌する。強アルカリ状態にして、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を 3.75 g 加えて 1 時間攪拌する。新実験化学講座³⁾に基づき、飽和 KOH 水溶液を加え、常温で更に 1 時間攪拌する。その後、溶液をろ過(ADVANTEC, GF-75)し、ろ紙上の沈殿物を 110 °C で 2 時間乾燥した後、乳鉢で粉末状にした。

その後、粉末中の Fe(VI)濃度を把握するために、粉末 0.1 g を超純水に溶かし、ABTS 試薬を用いて発色させ、分光光度計(JASCO、V-530)を用いて波長 410 nm で測定した。純度は 27%であった。

(2) トレーサー実験

NP の標準物質をメタノールに溶解し、1 g/L に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希釈した 100 mL の NP 水溶液に、ベンゼン環の炭素が ^{14}C で置換された NP 溶液を 75 μ L 加えたものを NP の試験溶液とした。この試験溶液を 3 つに分け、そのうち 2 つに後述の Fe(VI)濃度となるように、作成した K_2FeO_4 水溶液を加えた。その後、pH がアルカリ性のままでは微生物に影響を及ぼす恐れがあるため、3.6%の塩酸を用いて pH を弱酸性に調整した。これらの 3 種類の試料をそれぞれ 3 連で用意したガラスバイアル(アズワン株式会社、20 mL)に 1 mL ずつ小分けし(測定毎に潰す方式)、質量を電子量りで測定してからビニール袋に入れた状態にして振とう機(125 rpm 25°C)を用いて培養し、NP の分解実験を行った(実験試料を入れる前のバイアルの質量は事前に測定)。Fe(VI)の濃度の組み合わせとしては、0.5 mg/L、1 mg/L と 5 mg/L、10 mg/L とした。なお、Fe(VI)濃度が 1 mg/L 以上では NP 濃度が減少し、NP が K_2FeO_4 によって分解されることをあらかじめ確認している。 K_2FeO_4 水溶液添加 24 時間後に NP およびその分解副生成物の生分解性を評価するために、上述の 3 種類の試料に活性汚泥を加えた。汚泥は都南浄化センターから採取した余剰汚泥(TS : 約 5,000~6,000 mg/L)を使用し、バイアル中の汚泥濃度が 1,500 mg/L 程度になるよう 0.4~0.6 mL を添加した。汚泥の培養培地としては OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3⁴⁾に準拠した無機培地を使用し、バイアルに 0.2 mL を加えた。なお、比較のために余剰汚泥を加えない条件も準備した。

測定の際には、バイアル内のサンプル中の CO_2 を除去するために窒素ガスで脱気してからシンチレーションカクテル(PerkinElmer、HIONIC-FLUOR)をサンプルの 10 倍量となるように加えて液体シンチレーションカウンター(Aloka、LSC-5100)を用いて ^{14}C 濃度を測定した。

Fe(VI)を添加してからカクテルを加えるまでの反応時間を 30 分とした。汚泥添加の際には、添加後すぐにカクテルを加えている。また、Fe(VI)濃度の組み合わせが 0.5 mg/L、1 mg/L の際の実験では、条件ごとに pH 確認用のサンプルを用意して経過日数ごとの pH を pH メーター(HORIBA、LAQUA twin)で測定した。

3. 実験結果

図-1 と図-2 は試料の単位質量あたりの ^{14}C 濃度の

キーワード : ^{14}C 分解 ノニルフェノール 鉄(VI)酸カリウム

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

減少率の経時変化を示す。減少率の算出には以下の式を用いた。

$$\text{減少率(\%)} = \frac{\text{初期値(Bq/g)} - \text{測定値(Bq/g)}}{\text{初期値(Bq/g)}} \quad (2)$$

初期値には Fe 添加前の脱気したサンプルの ¹⁴C 濃度を採用し、Fe(VI)濃度が 5 mg/L と 10 mg/L の場合には 145 Bq/g、0.5 mg/L と 1 mg/L の場合には 109 Bq/g であった。

図-1 によると、Fe(VI)濃度 5 mg/L では添加後 30 分で減少率が 30%程度まで上昇し、その後は減少率がほとんど変化しなかった。次に Fe(VI)濃度 5 mg/L に汚泥を加えたものについてみると、汚泥添加直後の 24 時間目では Fe(VI)添加のみの条件と同様に 30%まで上昇し、168 時間後では 40%程度まで上昇した。Fe(VI) 10 mg/L においては 30 分後の時点で約 10%の減少率を示し、その後はほぼ変化しなかった。Fe 10 mg/L に汚泥を加えたものは 24 時間に Fe(VI)添加のみの条件と同様に 10%の減少率を示し、168 時間後に 25%程度まで上昇した。汚泥のみの条件では、Fe が添加されていないに関わらず、144 時間後に 60%まで上昇していた。

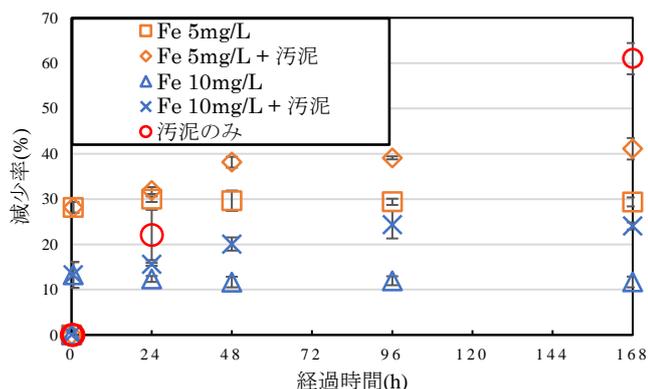


図-1 ¹⁴C の減少率の経時変化(Fe(VI)濃度 : 5 mg/L と 10 mg/L の場合)

次に、Fe(VI)濃度が 0.5 mg/L と 1 mg/L の場合について説明する。本実験での試料の pH は Fe のみ添加の条件では 7.2~8.4 であり、汚泥を添加した条件では 6.9~7.3 の範囲であった。図-2 をみると、Fe(VI)添加無で脱気条件では、減少率は 24 時間で 13%、48 時間以降は 20~25%程度であった。図には示さないが、脱気無の条件では、培養期間中の ¹⁴C 濃度は脱気有の条件と同程度であり、脱気による NP の揮散はなかった。しかしながら、培養中の攪拌によって NP の一部が揮散した可能性が考えられる。

Fe(VI) 1 mg/L においては Fe 添加 30 分後で減少率は 16%程度になり、72 時間以降は 23~30%となった。Fe(VI) 1 mg/L に汚泥を加えたものは 24 時間後に Fe(VI) 添加のみの条件とほぼ同じ減少率であったが、48 時間後には 48%程度まで上昇し、192 時間後には 64%になった。Fe(VI) 0.5 mg/L のものは 30 分後で減少率は 16%程度になり、その後は 20~30%程度となった。Fe(VI) 0.5

mg/L に汚泥を加えたものは 24 時間後に減少率が 25%程度になり、48 時間後に 46%まで上昇し、192 時間後では 62%まで上昇した。汚泥のみの条件では、24 時間後に 18%まで上昇し、192 時間後には 60%になった。

Fe のみ添加した条件の 30 分後での減少率の増加は、Fe(VI)による NP の分解により、CO₂ または揮発性の分解副生成物が生じたことによるものか、Fe の凝集作用により測定が妨げられた可能性が考えられる。

汚泥のみを添加した条件では、24 時間目から 48 時間目にかけて減少率が顕著に増加した。これは、汚泥中の微生物による生物学的反応によって NP の一部が揮発性の物質に変化したためと考えられるが、さらに検討が必要である。

Fe(VI)および汚泥を添加した条件では、汚泥のみを添加した条件と同様の推移を示し、192 時間後では汚泥のみのものよりもわずかに減少率が高くなった。Fe(VI)による NP の分解副生成物は NP と同程度の生分解性を示したが、NP よりも高い生分解性は確認できなかった。

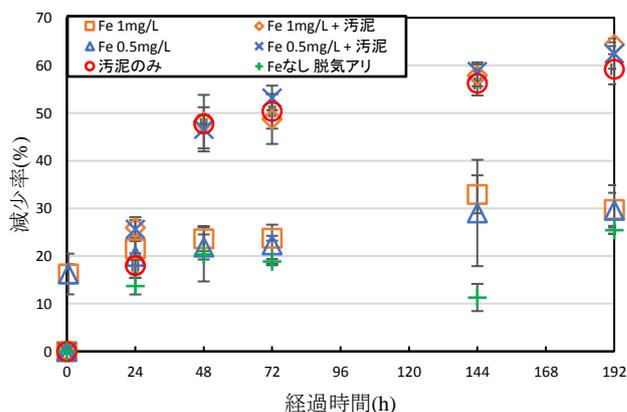


図-2 ¹⁴C の減少率の経時変化(Fe(VI)濃度 : 0.5 mg/L と 1 mg/L の場合)

4.まとめ

K₂FeO₄ による NP の分解副生成物は、微生物による生物学的反応によって減少することが示された。しかし、分解副生成物の微生物反応による減少率は NP と同程度であり、分解副生成物が NP よりも高い生分解性を示すことは確認できなかった。

参考文献

- 1) 松村直人、鉄(VI)酸イオンを用いた下水消化汚泥中の有害物質除去手法の開発、岩手大学修士論文、2015。
- 2) C.Li, X.Z.Li, N. Graham A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61, 537-543, 2005.
- 3) 新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II) 日本化学会著丸善出版、1997。
- 4) OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 3 http://www.oecd-ilibrary.org/environment/oecd-guidelines-for-the-testing-of-chemicals-section-3-degradation-and-accumulation_2074577x