

鉄(VI)酸カリウムによるノニルフェノールモノエトキシレートの化学的分解

岩手大学 学生会員 ○川村有海 Warunee Limmun

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

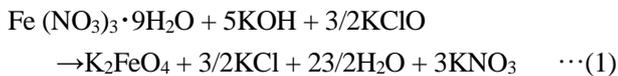
下水汚泥にはリン・窒素・有機物質等が多く含まれており、緑農地利用に適している。しかし、下水汚泥には重金属類や内分泌攪乱物質も含まれており、未処理のまま利用することで土壌汚染や地下水汚染に繋がる可能性がある。

本研究は、緑農地利用促進のため、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、湿式法で生成した鉄(VI)酸カリウム(K_2FeO_4)を用いて内分泌攪乱物質であるノニルフェノール(NP)を分解できることを明らかにした。そこで、さらに NP の前駆物質である NP モノエトキシレート(NP_1EO)に対する化学的分解性を評価するため分解実験を行った。

2. 実験方法

2.1 鉄(VI)酸カリウムの作成

K_2FeO_4 は、Li ら²⁾による湿式の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(KOH)、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⁸⁾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。

また、粉末中の Fe(VI)濃度を把握するため、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。

2.2 NP_1EO 分解に及ぼす pH の影響

NP_1EO の標準物質(Kanto Chemical Industry、純度 99.9%)をメタノールに溶解し、2 g/L となるように作成したものを標準原液とした。この原液を濃度が 100 $\mu\text{g/L}$ となるように超純水で希釈し、これを試験液とした。0.5 M の H_2SO_4 を用いて試験液の pH を 2、2.5、3、3.5、4、5 に調整した後、作成した K_2FeO_4 粉末を Fe(VI)

濃度が 1 mg/L、5 mg/L および 10 mg/L となるように攪拌しながら添加し、 NP_1EO の分解実験を行った。1 時間後に pH を測定した後、50 mL 試料を採取し、Fe(VI)の反応抑止剤として 5 mM チオ硫酸塩溶液を 1.25 mL 添加した。この混合液をろ過(ADVANTEC、GF-75)した。メタノールと超純水でコンディショニングした固相抽出カートリッジ(Waters、Sep-pak PS2)にろ液 10 mL を通し、吸引器で 10 分間乾燥後、メタノール 10 mL で溶出させ、0.2 mL まで窒素ガスで濃縮した後、メタノールで 1 mL にした。水とメタノールの割合が 1:1 となるように試料に超純水を加えたものを測定試料とし、LC-MS/MS(Waters、xevoTQD)で以下の条件により測定した。

LC 条件

カラム: Acquity UPLC BHE SHIELD RP18 1.7 μm
2.1×150 mm

移動相 A: 0.005% ギ酸

移動相 B: 100% メタノール

移動相組成: A:B=6:4、流速: 0.3 mL/min、注入量: 5 μL

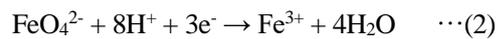
MS/MS 条件

イオン化法: ESI ポジティブ

Precursor ion (m/z): 282.200 Product ion (m/z): 127.000

2.3 Fe(VI)と Fe(III)による NP_1EO 除去の比較

Fe(VI)は、反応式(2)に示すように凝集効果を有する Fe(III)に還元される。



そのため Fe(VI)と Fe(III)による NP_1EO の除去機構を比較する実験を行った。2.2 と同様に試験液を作成し、試験液の pH を 3 に調整した後、作成した K_2FeO_4 粉末と硫酸第二鉄水溶液($Fe_2(SO_4)_3$)を Fe の全濃度が 40 mg/L となるようにそれぞれ添加し、0.5 M または 0.1 M の H_2SO_4 と 1 M の KOH を用いて pH を 4 に調整しながら 1 時間攪拌した。その後、採取した試料を 2 つに分け、一方は 2.2 で述べた手順により前処理(反応抑止剤の添加、ろ過、固相抽出)を行い、もう一方は試料の pH を 0.5 M の H_2SO_4 を用いて 2.5 に低下して鉄の沈殿物を溶かしてから前処理を行い、LC/MS/MS を用いて NP_1EO の分析を行った。 K_2FeO_4 を用いた試料では鉄の全濃度を把握するため、沈殿物の溶解前後の試料を誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES、Shimadzu、ICPE-9000)で測定を行った。

キーワード： 下水汚泥 鉄(VI)酸カリウム ノニルフェノールモノエトキシレート(NP_1EO)

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

3. 実験結果

3.1 NP₁EO 分解に及ぼす pH の影響

図-1 はそれぞれの初期 pH と Fe(VI)濃度に対する NP₁EO の除去率、図-2 は初期 pH と添加 1 時間後の最終 pH を示している。図-1 より、Fe(VI)濃度が 10 mg/L の場合では初期 pH 3 の条件で 78% と高い除去率を示した。それぞれの濃度別に除去率を比較すると 1 mg/L のときは初期 pH 3、5 mg/L のときは初期 pH 3.5 で高い除去率を示した。自作した K₂FeO₄ は不純物として KOH を含んでいると考えられ、さらに反応式(2)で示したように酸化反応によって酸を消費するため、添加量が多いほど pH が上昇する。初期 pH 3 で高い除去率を示した Fe(VI)濃度 10 mg/L の条件では、図-2 より、最終 pH は 4 に近い値を示した。しかし、初期 pH 3.5 以上の条件では、最終 pH が 9 以上の値を示し、除去率も低下している。その他の Fe(VI)濃度であっても、最終 pH が 7 以上のアルカリ条件や 3 より低い強い酸性条件では除去率が低くなった。以上のことから、初期 pH は 3~3.5 に調整することで NP₁EO の分解が効率的に起こり、反応後の pH が 9 以上になると除去率が低下することが分かった。

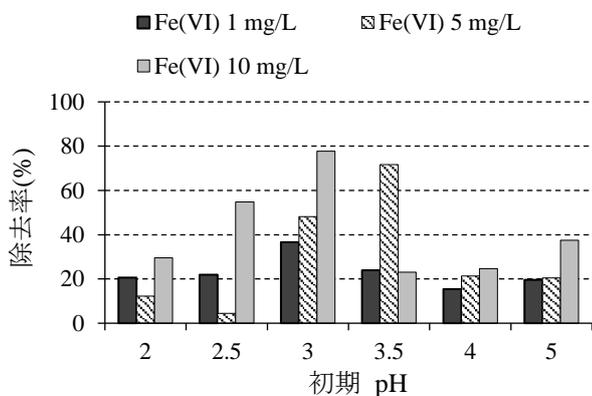


図-1 各 Fe(VI)濃度の初期 pH と除去率

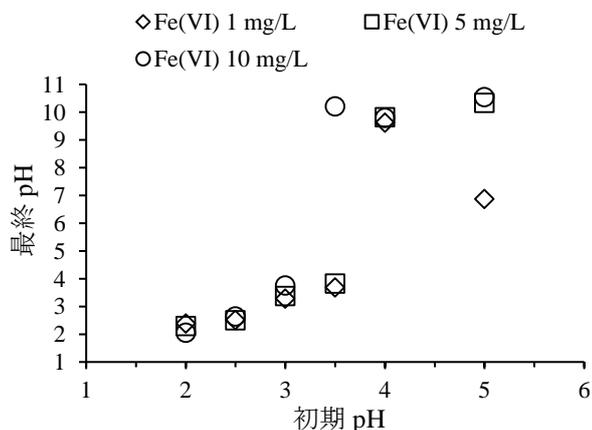


図-2 初期 pH と Fe(VI)添加 1 時間後の最終 pH

3.2 Fe(VI)と Fe(III)による NP₁EO 除去の比較

表-1、表-2 は Fe(III)と Fe(VI)の添加前、添加 1 時間後および沈殿物溶解後の NP₁EO の濃度を示している。表-1 より、Fe(III)の添加 1 時間後に NP₁EO 濃度が半分程度に減少していることがわかる。しかし、沈殿物を溶解すると NP₁EO 濃度が増加し、添加前と比較して除去率は約 5%であった。したがって、Fe₂(SO₄)₃ 溶液を添加した場合での NP₁EO の除去は水酸化鉄(III)による凝集沈殿のためであると推察される。一方、Fe(VI)を添加した場合には沈殿物溶解後に Fe 濃度は上昇したが、NP₁EO 濃度は上昇せず、除去率は約 95%であった。したがって、NP₁EO の除去は Fe(VI)による分解のためであることが分かった。

表-1 Fe(III)による NP₁EO の除去

	pH	NP ₁ EO 平均濃度(μg/L)
添加前	3.0	79.0 ± 0.6
添加 1 時間後	3.9	39.2 ± 2.7
沈殿物溶解後	2.5	72.9 ± 3.5

表-2 Fe(VI)による NP₁EO の除去

	pH	NP ₁ EO 平均濃度(μg/L)	全 Fe 濃度 (mg/L)
添加前	3.0	72.5 ± 8.2	-
添加 1 時間後	4.1	5.8 ± 0.7	0.19
沈殿物溶解後	2.5	3.7 ± 1.3	46.6

4. まとめ

K₂FeO₄ による NP₁EO の分解に適した初期 pH 条件は 3~3.5 であるが、反応後の pH が 9 以上になると除去率が低下することが分かった。また、水試料において Fe(VI)は NP₁EO に対する分解作用があることが分かった。今後は、K₂FeO₄ による汚泥試料での NP₁EO の除去を検討する予定である。

参考文献

- 1) 真嶋遊、鉄(VI)酸カリウム生成とノニルフェノール類の化学的分解特性、岩手大学修士論文、2015。
- 2) Li, C., Li, X. Z. and Graham N., A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61(4), 537-543, 2005.
- 3) 日本化学会編、新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)、丸善株式会社、1977。