

電気化学的方法により生成した鉄(VI)酸カリウムによるノニルフェノールの分解

岩手大学工学部 学生会員 ○菊地孝太郎 百鳥仁 Warunee Limmun
 岩手大学理工学部 正会員 笹本誠 石川奈緒 伊藤歩

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などを通じた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やその周辺環境の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、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)を用いて分解できることを明らかにした¹⁾。しかしながら、湿式法での K_2FeO_4 の製法は硝酸イオンや塩化物イオンを含む廃液が生じる。また、 K_2FeO_4 によるNPの分解生成物については不明のままである。

以上より、電気化学的方法による純度の高い鉄酸カリウム塩の生成を試みると共に、鉄(VI)酸カリウムによるNPの分解生成物の質量分析を試みた。

2. 実験方法

(1) 塩橋の作成

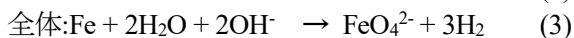
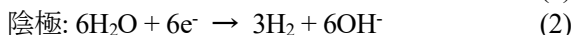
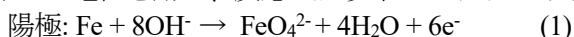
使用した薬品は、水酸化カリウム、塩化カリウム、硝酸カリウム(それぞれ以下 KOH、KCl、 KNO_3 とする)である。濃度の条件は以下の通りに設定した。

- ①飽和 KOH ②飽和 KNO_3 ③飽和 KCl
 ④KCl: 3.04 mol/L ⑤KOH: 7.0 mol/L + KNO_3 : 0.9 mol/L
 ⑥KOH: 9.5 mol/L + KNO_3 : 1.2 mol/L
 ⑦KOH: 15.0 mol/L + KNO_3 : 1.7 mol/L
 ⑧KOH: 7.125 mol/L + KCl: 1.14 mol/L
 ⑨KOH: 7.125 mol/L + KCl: 1.52 mol/L
 ⑩KOH: 7.125 mol/L + KCl: 2.29 mol/L
 ⑪KOH: 4.75 mol/L + KCl: 1.53 mol/L

これらの水溶液中に寒天を 30 g/L になるように加え、寒天が溶解するまで加熱した。その後、シリンジを用いて高さ 16 cm、幅 8 cm、内径 4 mm のガラス U 字管中に溶液を充填し、流出を防ぐため管の両端をガラスフィルターで栓をした。

(2) 電気化学的方法による K_2FeO_4 の作成

使用した薬品は、KOH、KCl、 KNO_3 である。陽極には鉄片、陰極には白金でコーティングしたメッシュ状の Ti 電極を用い、反応式は以下のとおりである。

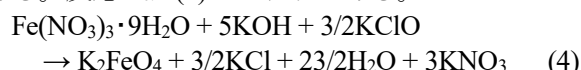


実験前に鉄電極を 3 mol/L の塩酸で洗浄した。Fe 電極側の 1 L 容量のビーカーには 14.5 mol/L の KOH 水溶液を 100 mL 入れ、Ti 電極側のビーカーには水面の高さ

が等しくなるように 14.5 mol/L の KOH 水溶液を入れた。その後、直流電源に接続し、電圧 30 V 程度で通電した時の電流値を測定した。

(3) NP の分解実験と分解生成物の質量分析

ここでは、 K_2FeO_4 を、Li²⁾による湿式法に基づき作成した。使用した薬品は、KOH、次亜塩素酸カリウム(有効塩素濃度 5~7%)および硝酸第二鉄・9 水和物である。反応式は(4)のとおりである。



次亜塩素酸カリウム溶液 20 mL に KOH を 9 g 加え、マグネットスターラーを用いて攪拌した。強アルカリ状態にし、硝酸第二鉄・9 水和物を 3.75 g 加えて 1 時間攪拌した。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 2 時間攪拌した。その後、溶液をろ過(ADVANTEC, GF-75)し、ろ紙上の沈殿物を一日凍結した後、更に一日真空凍結乾燥し、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 で吸光度を測定した。

4-NP の標準物質をメタノールに溶解し、5 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 NP 濃度が 20 mg/L と 200 mg/L になるように、超純水を用いてそれぞれ 1 L ビーカーに希釈し、硫酸で pH を 3 に調節したものを試験液とした。作成した K_2FeO_4 の粉末を Fe(VI)濃度が 4-NP のモル基準で 5 倍量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。粉末の添加前と添加から 60 分後に、試料を採取した。濃縮管に試料 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 分取した。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、ジクロロメタンを加え 1 mL にし、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。測定は下水試験方法(追補暫定版)⁴⁾に従って行った。実験は 3 連で行った。上記とは別に分解実験前後での試験液を KOH 水溶液で中和した後にろ過(ADVANTEC, GF-75)し、ろ液とメタノールの割合を 1:1 で混合したものを測定試料とし、LC-MS/MS(Waters, xevoTQD)で以下の条件により試料中に存在する物質の質量分析を行った。

キーワード： 下水汚泥 ノニルフェノール 分解 鉄(VI)酸カリウム 電気化学的生成法

連絡先： 岩手大学 岩手県盛岡市上田 4-3-5、TEL：019-621-644

LC 条件

移動相 A: 0.005%ギ酸水溶液

移動相 B: 100%メタノール

移動相組成: A:B=5:5、流速: 0.5 mL/min、注入量: 3

μL

MS/MS 条件

イオン化法: ESI ネガティブ

Precursor ion (m/z): 219 Product ion (m/z): 133

3. 実験結果

表-1 に塩橋に用いた溶質と電流値を示す。複数の溶質を用いることで電流値が最大 0.07 A まで上昇した。溶液が紫色に変化しており、 K_2FeO_4 の生成を確認したが、生成に 120 時間を要し、時間の経過によって沈殿物が赤茶色に変化したことから、鉄 K_2FeO_4 を電気合成するには、より速やかに生成するためにより高い電流値となるように改良する必要がある。

図-1 に Fe(VI)添加前後での NP 濃度の変化を示す (GC-MS による測定結果)。Fe(VI)を添加することにより NP 濃度が大幅に減少し、NP が分解されていることを確認できた。

図-2 に Fe(VI)添加前後での試験液の MS スペクトルを示す (LC-MS/MS による分析結果)。Fe(VI)添加前に m/z で 219 にピークがみられるが、この物質は NP である。Fe(VI)の添加によって、100 mg/L 及び 10 mg/L の双方で NP のピーク強度が減少し、 m/z で 134 の物質の強度が増加しているため、これが分解生成物であると考えられる。 m/z で 96.9 前後の物質はいずれの図でも強度が大きくなっているため、NP の分解生成物ではないと考えられる。NP の分解生成物は特定できておらず、今後検討する予定である。

4.まとめ

電気化学的方法により K_2FeO_4 を生成できる可能性が示された。しかしながら、湿式法の K_2FeO_4 と比べると純度は劣っており、また、より長い生成時間を要した。今後は電流値の上昇を試みる。また、Fe(VI)による NP の分解生成物の同定については、より詳細に検討する予定である

表-1 塩橋に用いた溶質と電流値

溶質	電流値(A)
飽和 KOH : 28.5 M	0.03
飽和 KNO_3 : 3.53 M	0.01
飽和 KCl : 4.56 M	0.03
KCl: 3.04 M	0.02
KOH : 7 M + KNO_3 : 0.9 M	0.02
KOH : 9.5 M + KNO_3 : 1.2 M	0.07
KOH : 15 M + KNO_3 : 1.7 M	0.05
KOH : 7.13 M + KCl : 1.14 M	0.07
KOH : 7.13 M + KCl : 1.52 M	0.07
KOH : 7.13 M + KCl : 2.29 M	0.06
KOH : 4.7 M + KCl : 1.53 M	0.06

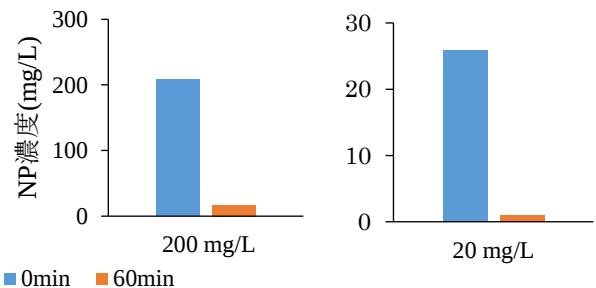


図-1 Fe(VI)添加による NP 濃度の変化

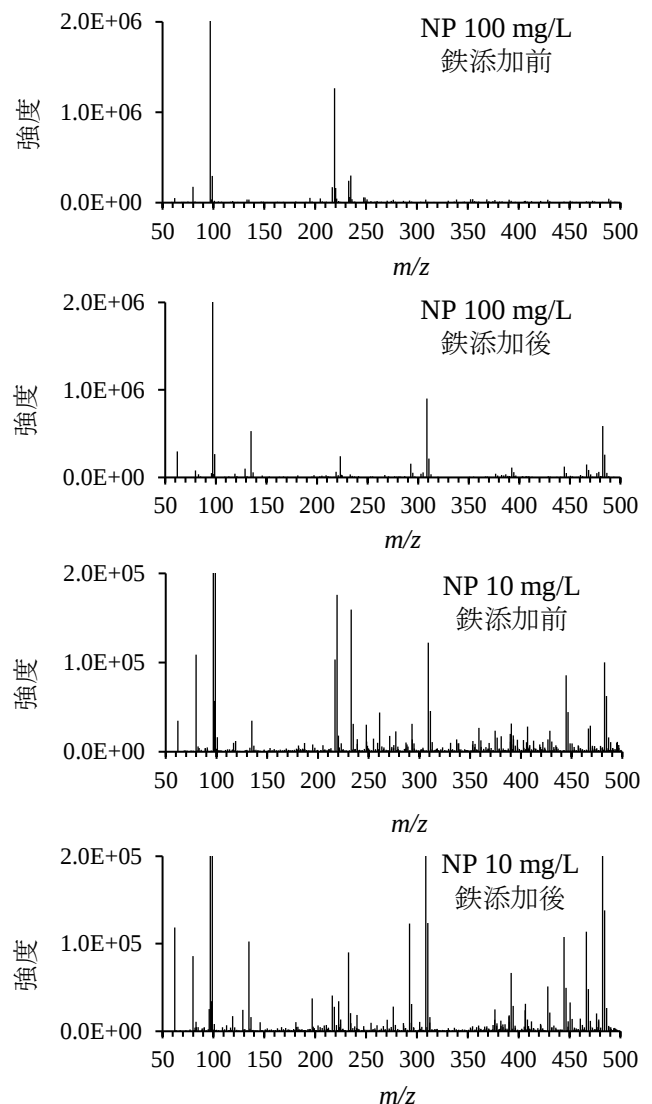


図-2 Fe(VI)添加による NP 試験液の MS スペクトル

参考文献

- 1) 百鳥仁、鉄酸カリウムによるノニルフェノールによる分解とその生成物の生分解性に関する研究、土木学会論文集 G(環境), Vol74, No.7, III_509-III_515, 2018
- 2) C.Li, X.Z.Li, N. Graham (2005) A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61, 537–543.
- 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.
- 4) 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