

ゲーサイトを用いたビスフェノール類 の分解・無害化



平成 19 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 分子素材工学専攻

分析環境化学講座

杉井 麻友子

	目次	Page
第 1 章	序論	… 1
1.	緒言	… 1
2.	外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)	… 2
3.	ゲーサイト (α -FeOOH)	… 4
第 2 章	ゲーサイトを用いたビスフェノール類の分解	… 8
1.	緒言	… 8
1-1	ビスフェノール類	… 8
1-1-1	ビスフェノール A	… 8
1-1-2	ビスフェノール E	… 9
1-1-3	ビスフェノール F	… 9
1-2	本研究の目的	… 10
2.	実験	… 11
2-1	試薬	… 11
2-2	器具・装置	… 11
2-3	分析機器	… 12
2-4	分解実験操作	… 13
2-4-1	実験操作	… 13
2-4-2	分析方法	… 13
3.	結果と考察	… 16
3-1	ビスフェノール類の分解における pH の影響	… 16
3-2	ビスフェノール F の分解における針鉄鉍添加量の影響	… 18
3-3	ビスフェノール F の分解における初期過酸化水素濃度の影響	… 20
3-4	ビスフェノール類の分解における反応時間の影響	… 22
3-5	ビスフェノール類の分解における過酸化水素の消費	… 26
3-6	ビスフェノール F のフロンティア電子密度と部分電荷	… 28

3-7	ビスフェノール類の分解における GC-MS 分析	… 30
3-7-1	分析結果	… 31
3-7-1-1	ビスフェノール A	… 31
3-7-1-2	ビスフェノール E	… 37
3-7-1-3	ビスフェノール F	… 42
3-7-1-4	反応経路の解明	… 46
3-8	SEM を用いた分解反応前後におけるゲーサイト表面の形態変化	… 48
3-9	XRD を用いた分解反応前後におけるゲーサイト表面の形態変化の確認	… 50
4.	結言	… 52
第 3 章	ゲーサイトを用いたリニュロンの分解	… 53
1.	緒言	… 53
1-1	リニュロン	… 53
1-2	本研究の目的	… 54
2.	実験	… 55
2-1	試薬	… 55
2-2	器具・実験装置	… 55
2-3	分析装置	… 56
2-4	実験操作	… 57
2-4-1	分解実験操作	… 57
2-4-2	リニュロン濃度の測定	… 57
2-4-3	無機イオン濃度の測定	… 58
2-4-4	TOC 量の測定	… 58
2-4-5	反応中間体の分析	… 59
3.	結果と考察	… 61
3-1	リニュロンの分解における反応時間の影響	… 61
3-2	リニュロンの分解における針鉄鉱添加量の影響	… 63
3-3	リニュロンの分解における過酸化水素初期濃度の影響	… 65

3-4 リニュロンの分解における初期 pH の影響	… 67
3-5 リニュロンの分解における無機イオンの生成量	… 69
3-6 リニュロンの分解における TOC の残存量	… 71
3-7 分解生成物と反応経路	… 73
3-7-1 分析結果	… 74
3-7-1-1 リニュロン	… 74
3-7-1-2 反応経路の解明	… 81
4. 結言	… 83
第 4 章 結論	… 84
参考文献	… 85
論文目録	… 87
謝辞	… 88

第1章 序論

1. 緒言

17世紀に始まった産業革命以降、様々な産業が発展し、今日までノンストップで駆け上がってきた。特に20世紀は人類にとって飛躍の世紀で政治的革命や科学的革命など、これらによって我々は豊かな生活、環境を得たように思えた。しかし、この発展は生活水準の向上のみならず、負の遺産も残してきた。戦前は石油化学産業が発展した後、20世紀末からはデジタル技術に代表される光学産業が注目を浴びる中、重金属や有機化学物質による環境汚染が表面化し、現在も二酸化炭素の増加やオゾンホール拡大、資源の枯渇などが問題となってきた。

この様に、科学技術の発展に伴って、地球温暖化、酸性雨、砂漠化、オゾン層破壊などの環境問題が生じた。しかし、近年になってそれらとは別に新しい環境問題が懸念されており、それは外因性内分泌攪乱化学物質いわゆる環境ホルモンの問題と呼ばれている。環境ホルモンの問題が従来の公害問題、環境問題と区別される点は、その影響が世代を超えて現れ、10万種ともいわれる人工的な化学物質が、毎日の食生活の中で影響を与える可能性を有することである。また、この問題は、影響の現れる汚染濃度が10億分の1、あるいは1兆分の1という極めて低レベルであること、すでに地球レベルでの汚染が進行していることなど、従来の公害問題、環境問題とは異なる特徴を表す深刻な問題である。

科学技術の進歩により工業が発展し、環境汚染が進んだ一方で、農業の発展に伴う環境汚染も無視することができない。農業は、大気、水、土壌が一体となった自然環境下で営まれる産業で、環境汚染とは関係のないものであるが、これらの自然環境が、近代工業の急速な発展の影響や農業の生産性向上のために、工業用産物の多様化ならびに農業生産の廃棄物などによる汚染が生じ、その結果、農業生産物の減収、品質の劣化、生態系に直接有害となる特定物質の汚染などが見られるようになり、農業による環境汚染が生じた。

その代表的なものが、農薬汚染である。農産物の生産性を向上させるために大量の農薬を用いた結果、大気、水、土壌が農薬によって汚染されることとなった。農薬には発ガン性など様々な毒性があり、また、近年になって農薬の外因性内分泌攪乱作用も見い出され、農薬の環境汚染はより一層深刻なものとなっている。また、外因性内分泌攪乱化学物質がプラスチック製品の原料に用いられ、食品や飲料の汚染も問題となってきた。外因性内分泌攪乱化学物質の河川および沿岸海域での濃度レベルも、様々なモニタリングにより報告されてきた。しかし、水域への放出、水環境中での輸送過程、分解・吸着・脱着・堆積などの除去機構、環境への残留までを一連の系として扱う動態の研究はほとんど行われていないのが現状である。

従って、地球温暖化など従来の環境問題とは別のこの新しい環境問題に対する解決方法を考える必要がある。本研究では、農薬と外因性内分泌攪乱化学物質の除去方法として、ゲーサイトを用いた安価で、簡便な分解方法の研究を行った。

2. 外因性内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)

2-1 環境ホルモンの背景

1996 年、米国の動物学者シーア・コルボーンらが「Our Stolen Future」を発表して以来、環境中に存在している化学物質の自然環境に与える影響が、外因性内分泌攪乱化学物質いわゆる環境ホルモン問題として大きく取り上げられるようになった。

環境中に放出された化学物質の生態系への影響は以前から懸念されていたが、今までは、致死作用(急性および慢性毒性)、催奇性、発ガン性といった点のみに焦点が当てられてきた。しかし、近年になって、化学物質が生体内であたかもホルモンのように作用して内分泌系を攪乱するという報告がなされてきたため、新たに内分泌乱という観点からの対策が必要となってきた。

環境省では、内分泌攪乱化学物質問題について、1998 年に、「人や野生生物の内分泌作用を攪乱し、生殖機能障害、悪性腫瘍等を引き起こす可能性のある内分泌攪乱化学物質(いわゆる環境ホルモン)による環境汚染は、科学的には未解明な点が多く残されているものの、それが生物生存の基本条件に関わるものであり、世代を超えた深刻な影響をもたらす恐れがあることから環境保全上の重要課題」と位置づけそれまでの科学的知見や今後の対応方針等を「内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について・環境ホルモン戦略計画 SPEED'98・」として取りまとめた。また、内分泌攪乱作用の有無、強弱、メカニズム等を解明するため、優先して調査研究を進めていく必要性の高い物質群として、化学物質 65 物質をリストアップし、各種の取組みを進めている。

2-2 外因性内分泌攪乱化学物質の作用様式

外因性内分泌攪乱化学物質の生態系への作用様式には、以下のものが挙げられる。

(1) ホルモンレセプターと直接作用

環境ホルモンと疑われている物質にはホルモンレセプターへ直接結合し、ホルモン作用を発現するものがある。環境ホルモンが本来のホルモンと競合したり、結合を阻害したり、相加的や相乗的な効果を示すことが報告されている。DES(ジエチルスチルベストロール)などの合成ホルモン製剤や DDT、フタル酸エステル類などがこの範疇に入る。

(2) 他のレセプターを介する作用

ダイオキシン類など芳香族炭化水素レセプターに結合して、結果としてホルモン様作用を発現する。

(3) 代謝阻害剤

ステロイド代謝を阻害する化学物質。アロマトラーゼ(芳香化炭素)や 5α -レダクターゼ阻

害剤などが、ステロイドホルモン代謝に影響を与え、結果として性分化に異常を与える。

(4) 他のシステムを介する作用

神経系や免疫系は内分泌系と複雑なフィードバック系を形成している。そのため、胎児期や成長期に神経系や免疫系へ影響を与える物質が、間接的に神経系や免疫系の発育に影響を与える。

2・3 生態系への影響

近年、世界各地で野生生物への様々な生殖異常が報告されている。生殖機能の変化として、雄の雌化、生殖機能の低下、孵化率の低下、子の生存率の低下、性ホルモン分泌および活性低下、生殖行動の異常などがある。このように、これまで自然界で観測され、動物実験で証明されている数多くの生殖系の異常は、胎児期に、それも発生の初期に微量の化学物質に曝露し、その化学物質が性ホルモンのように作用したため、正常な性文化プロセスに異常を起こしたと考えられる。生殖異常の野生生物が見つかった生息環境の汚染物質や動物の体内蓄積を測定すると、ほとんどの場合、いろいろな種類の環境汚染化学物質の濃度が高いことが報告されている。

また、人の健康影響と危惧されているものとして、男性においては精子数の減少、精巣ガンや前立腺ガンの増加、女性においては不妊症、子宮内膜症や卵巣ガンの増加などが挙げられる。

このような生態系への影響が懸念されているにも関わらず、現在使用されている環境ホルモンは数多く存在しており、除去・分解・無害化などの処理方法を確立させておく必要がある。ビスフェノール A、フタル酸エステル、農薬などの物質は現在も環境中に放出され続けており、早急に対策を立てることが渴望されている。

3. ゲーサイト (α -FeOOH)

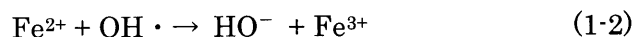
3-1 鉄と過酸化水素の反応

難分解性有機化合物を、酸化・分解させる方法として微生物、オゾン、そして酸化チタンなどの光触媒を用いる方法や、鉄と過酸化水素の反応などが知られている。

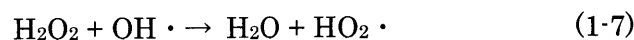
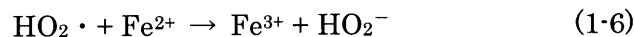
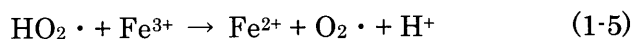
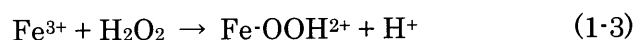
1894 年 H.J.H Fenton が、過酸化水素存在下で鉄やその他いくらかの種類の金属が特別な酸素輸送特性を示すことを発見した。つまり、鉄などは高反応性のヒドロキシルラジカル($\text{OH}\cdot$)を生成する強い触媒活性を持っていることがわかった。この反応を現在はフェントン反応(Fenton reaction)と呼んでおり、次の式のように表される。



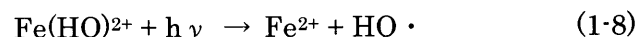
$\text{OH}\cdot$ の反応性は高く $\text{HO}_2\cdot$ よりもずっと高い。そして、ほとんどの有機化合物の水素引き抜き反応や C-C 不飽和結合への付加反応を行い、有機化合物を酸化させる。 Fe^{2+} が過剰に存在すると Fe^{2+} と反応する。(Eq.(1-2))



また、 Fe^{3+} は過酸化水素を分解し酸素と水を生成する。



Eq.(1-3)・(1-5)の反応は擬フェントン反応(Fenton like reaction)と呼ばれている。Eq.(1-4)の反応は Eq.(1-1)の反応に比べて反応速度が速く、過酸化水素が十分にあるとき Fe^{3+} から還元されてできる Fe^{2+} は少ないが、光照射によりその還元反応速度は向上する。(光フェントン反応)



今までにこれら鉄/過酸化水素/光を用いた研究は数多く報告されている。

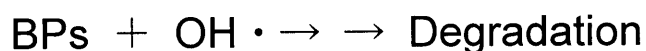
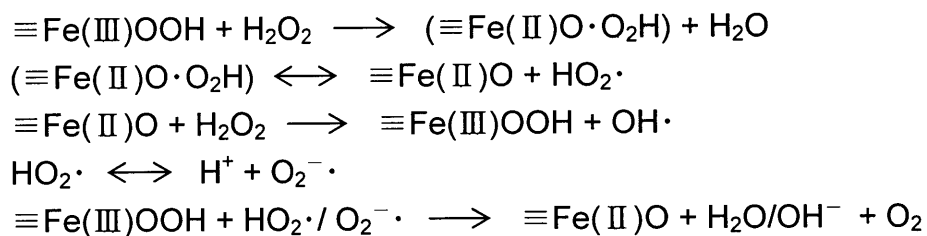
3-2 針鉄鉱（ゲーサイト）

鉄は、その原子核がエネルギー的に最も安定であるからであり、宇宙での存在比は高いと言われている。地球では、地球内部の主成分として考えられており、地殻中では6.2%存在し金属元素ではアルミニウムについて多く存在している元素である。その主要鉱石は赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱であるが、これらが開裂や鉱物粒界への地下水等の侵入による水-鉱物相互作用の結果、二次鉱物が生成する。この鉄の二次鉱物で最も豊富に存在しているのが針鉄鉱（ゲーサイト）である。結晶は斜方晶系で β 相、 γ 相とは異質異像関係にある。以下に主な性質を示す。これまで吸着剤や固体としての表面に起こる不均一触媒反応が報告されている。

Color	Brown, Reddish brown, Yellowish brown, Brownish yellow, Ocher yellow
Density	3.3 – 4.3, Average = 3.8
Diaphaniety	Subtranslucent to opaque
Hardness	5-5.5 – Apatite-Lnife Blade
Luminescence	None
Luster	Adamantine – Silky
Streak	Yellowish brown

3・3 中性域におけるゲーサイトと過酸化水素の反応

中性域における α -FeOOH/H₂O₂ の反応は以下の通りである。

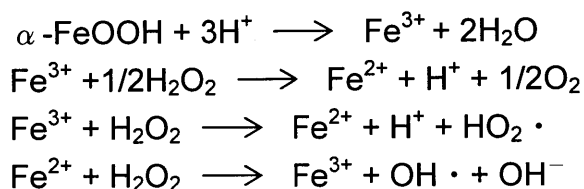


まず、ゲーサイトと過酸化水素が反応し、2 価の酸化鉄が生成する。この酸化鉄が過酸化水素と反応し、ゲーサイトはまた元の 3 価に酸化すると共に、強い酸化力を持つヒドロキシルラジカルが生成する。このヒドロキシルラジカルがビスフェノール類を攻撃し、分解・無害化していくと考えられる。また、ヒドロペルオキシドラジカルが水素イオンとスーパーオキシドアニオンラジカルとなり、ヒドロペルオキシドラジカルとスーパーオキシドアニオンラジカルによりゲーサイトが 2 価の酸化鉄になる系も考えられる。

中性域では、ゲーサイトから鉄イオンが生成してこないことから、ゲーサイト表面上にビスフェノール類が吸着し、ゲーサイト表面上において分解反応が進行すると考えられる。

3-4 酸性域におけるゲーサイトと過酸化水素の反応

酸性域における α -FeOOH/H₂O₂ の反応は以下の通りである。



まず、針鉄鉱が水に溶解する。そして溶解した鉄は Fe^{3+} として水中にとどまる。その Fe^{3+} は過酸化水素に還元されて Fe^{2+} となり、また過酸化水素と反応して $\text{HO}_2\cdot$ を発生させる。 Fe^{3+} を含む反応式は序論で参照したものと若干相違はあるが、 Fe^{2+} と $\text{HO}_2\cdot$ を発生させるということは同じである。そして Fe^{2+} は過酸化水素と反応し Fe^{3+} となり過酸化水素は $\text{OH}\cdot$ と OH^- に分解される。つまり、序論で触れた擬フェントン反応、続いてフェントン反応が起こり、それらにより生成した $\text{OH}\cdot$ や $\text{HO}_2\cdot$ のラジカル類がリニューロンを攻撃し、分解に至ると考えられる。なお、本反応系は pH2 という条件で行っており、針鉄鉱の固体表面における吸着作用はほとんどないと考えられる。

反応の初期段階で反応速度が遅いのは、針鉄鉱が水溶液に十分溶解していないからである。針鉄鉱はもともと常温、常圧下で安定な化合物なので、十分に溶解するのに時間を要し、溶解している鉄イオン量が少ないとフェントン反応も起こりにくく、発生するラジカル量が少ないと分解反応も起こりにくい、ということが予想される。

第2章 ゲーサイトを用いたビスフェノール類の分解

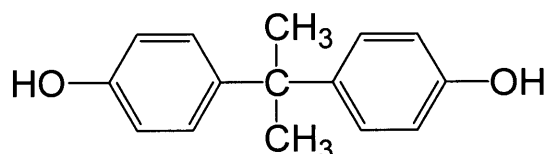
1. 緒言

1-1 ビスフェノール類

本研究において、ホルモン様作用が確認されたビスフェノール A とビスフェノール E, F はビスフェノール A の構造によく似ているため、将来毒性を有する可能性があるとして、これらを選択した。ビスフェノール類の構造、詳細を以下に示す。

1-1-1 ビスフェノール A

現在、全世界で 7・8 万種類の化学物質が使用されており、その中で環境ホルモンと疑われている物質は約 65 種類ある。ビスフェノール A はその中の一つで、エポキシ樹脂、ポリカーボネート、防カビ剤、抗酸化剤、ゴム、歯科材料、缶の内側のコーティングに使用されている。年間 35 万トンのビスフェノール A が生産されている。ビスフェノール A はパラ位水酸基を持つジフェニル化合物である。

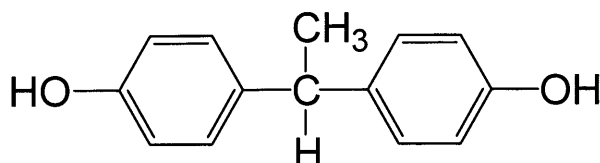


Bisphenol A (BPA)

ビスフェノール A は血清中で高いエストロゲン活性を示すことが指摘されており、マウス胎仔血清でビスフェノール A はオクチルフェノールの 563 倍のエストロゲン活性を示したことが報告されている。また、ヒトが摂取していると考えられるのと等量(ppb)のビスフェノール A をマウスの胎仔期に処理すると、成熟した雄の前立腺重量が増加することも明らかになっている。このようにビスフェノール A は生態系への影響が懸念されており、河川水、低質、プラスチックの廃棄物場などや魚の体内など生物からも検出されている。また、ビスフェノール A の水への溶解度は 120・300 ppm であり、工場の排水には高濃度のビスフェノール A が存在し、汚染の原因となっている。従って、ビスフェノール A の環境中への放出を阻止すると共に、ビスフェノール A の分解、無害化技術の開発が急務である。

1-1-2 ビスフェノール E

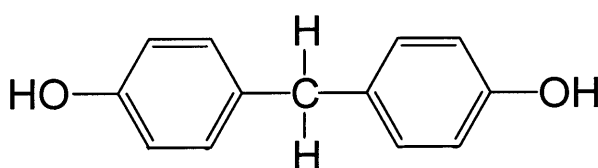
未だ毒性は確認されていないが、ビスフェノール A の構造に非常によく類似している。これは、耐熱性、電気特性、弾性等の特性を活かし、積層板、封止剤などの高機能製品に用いられる特殊エポキシ樹脂の原料として使用されている。例えば、パソコン、携帯電話、光ディスク等に用いられている。



Bisphenol E (BPE)

1-1-3 ビスフェノール F

未だ毒性は確認されていないが、ビスフェノール E と同様にビスフェノール A の構造に非常によく類似している。エストロゲン活性は、ビスフェノール A に比べ 10 分の 1 と低いものの、多量に使用されれば、河川水、海水、底質への残留が懸念される。これは、電気・電子機器に使用するプラスチックを難燃化する難燃剤や接着性、耐熱性、電気絶縁性、耐食性を有するエポキシ樹脂の原料として使用されている。例えば、電気電子、光学、医療機器等に使用されている。



Bisphenol F (BPF)

1-2 本研究の目的

先に述べてきたように、ビスフェノール類はエポキシ樹脂の原料として普及しており、世界中で多量に使用されている。ビスフェノール E と F の毒性は未だ確認されてはいないが、ビスフェノール A がホルモン様作用を持つことは明らかである。また、最も豊富に存在している鉄の二次鉱物である針鉄鉱は安価な鉄化合物として様々な方面で期待されている。よって、この針鉄鉱を用いて、ビスフェノール類の分解を検討した。

2. 実験

2-1 試薬

ビスフェノール A	ナカライテスク(株)
ビスフェノール E	和光純薬工業(株)
ビスフェノール F	和光純薬工業(株)
針鉄鉱(ゲーサイト)	Aldrich 社
過酸化水素	三徳化学工業(株)
硫酸	ナカライテスク(株)
アセトニトリル	関東化学(株)
アルゴン	川瀬産業(株)
高純度空気	川瀬産業(株)
ジクロロメタン	関東化学(株)
<i>n</i> -ヘキサン	和光純薬工業(株)
メタノール	ナカライテスク(株)

2-2 器具・装置

パイレックスガラス製反応器	井内盛栄堂(株)
化学天秤	(株)島津製作所
ガラス電極式水素イオン濃度計	堀場製作所(株)
減圧濾過用フィルターホルダー	アドバンテック東洋(株)
減圧容器	アドバンテック東洋(株)
吸引ポンプ	岩城硝子(株)
シェイカー	井内盛栄堂(株)
0.45 μm メンブランフィルター	アドバンテック東洋(株)
固相抽出ディスク エムポアディスク C18	3M

2-3 分析機器

可視紫外分光光度計

UV-1650PC

(株)島津製作所

高速液体クロマトグラフ

カラム : ODS-3 (4.6×150 mm)

紫外吸収検出器

ポンプ

GL Science

GL Science

GL-7410

GL-7450

走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope : SEM)

S-4000

(株)日立製作所

X線回折計(X-ray Diffractometer : XRD)

RINT 2000/PC シリーズ

リガク(株)

ガスクロマトグラフ・質量分析計(GC-MS)

GCMS-QP5050A

カラム : HP-5 (0.32 mm×30 m)

(株)島津製作所

Hewlett-Packard

2-4 分解実験操作

2-4-1 実験操作

・ビスフェノール類溶液の調製

20 ppm ビスフェノール類溶液は超純水器で処理した水にビスフェノール類をスターラーで攪拌しながら溶解させた。また、溶液の調製、保存は遮光した状態で行った。pH の調製には硫酸を用いた。

・ビスフェノール類の分解実験

ビスフェノール類溶液 15 mL をパイレックスガラス製反応器中に入れ、過酸化水素を加え、針鉄鉍を加えて反応を開始した。反応容器の攪拌はシェイカーを用いて行った。そして一定時間攪拌後、メタノール 1 mL を加え反応を停止させた。

2-4-2 分析方法

・ビスフェノール類濃度の測定

反応停止後の試料を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料中のビスフェノール類濃度を HPLC により測定した。分析条件を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Analytical conditions.

Analyte	: Bisphenols
Column	: ODS-3
Eluent	: CH ₃ CN/H ₂ O 50/50(v/v)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Wavelength	: 277 nm
Injection volume	: 20 μL

・ 走査型電子顕微鏡

反応後の溶液からゲーサイトのみを濾過により取り出し、一昼夜乾燥させたものを用いた。

・ X線回折 (XRD) 測定

SEM の手法と同様に、ゲーサイトを採取した。実験条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2. Analytical conditions.

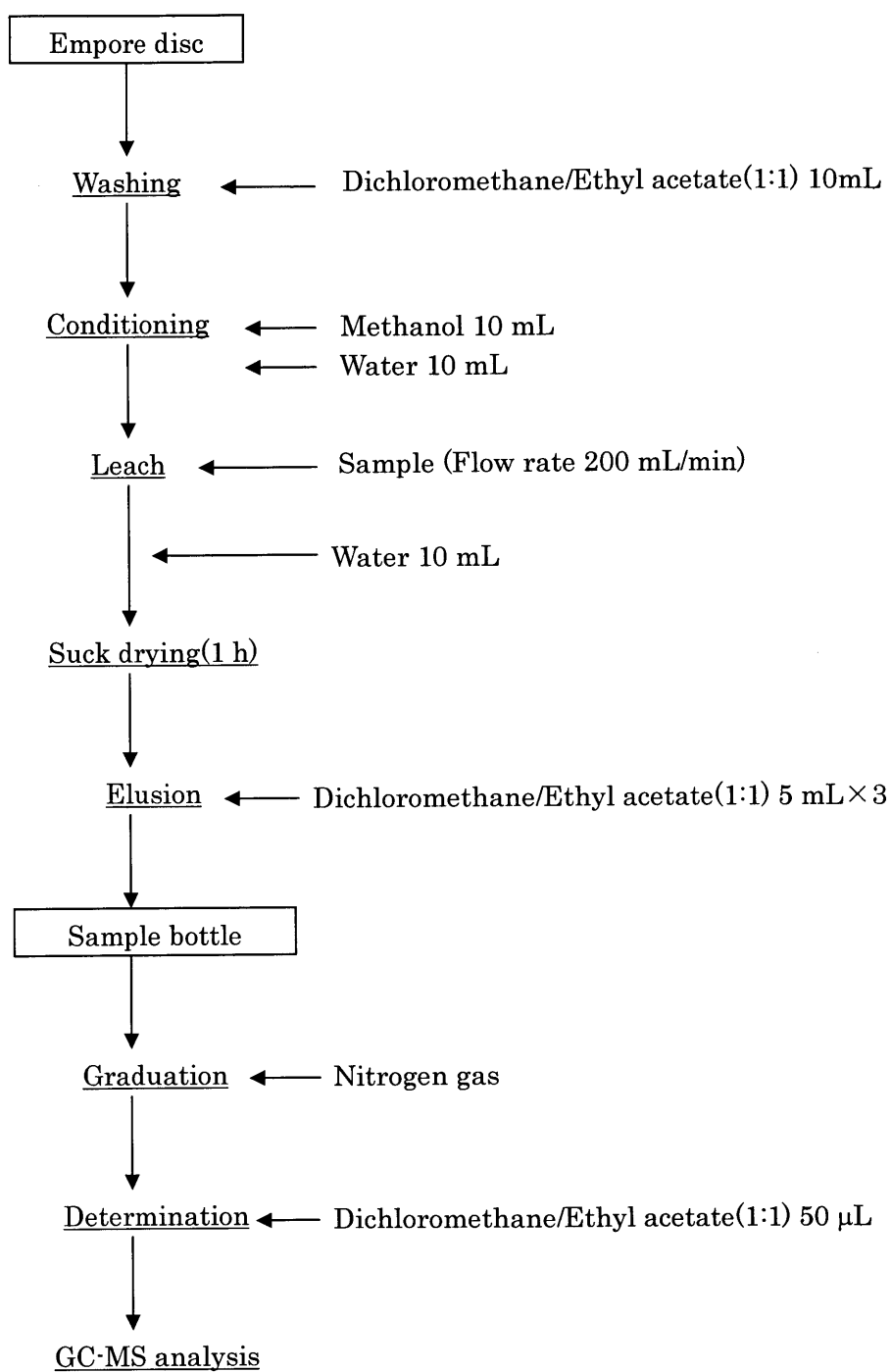
X-ray	: Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$)
X-ray generation	: 40 kV and 150 mA
Scan step	: 0.02°
Scan speed	: 2° / min
Scan range	: $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$

・ 反応中間体生成物の測定

反応停止剤を添加せずすぐに 0.45m メンブランフィルターで濾過し、時間を置かずに固相抽出を行った。そして濃縮後の試料をガスクロマトグラフィー質量分析計(GC-MS)を用いて反応中間生成物の測定をした。固相抽出操作を Scheme 2-1 に、GC-MS 分析条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. Analytical conditions.

Column	: HP-5(0.32 mm \times 30 m, film thickness : 0.25 μm)
Rising temperature program	: 50°C(3 min) \rightarrow up5°C/min \rightarrow 200°C(0min) \rightarrow 1°C/min \rightarrow 210°C(0min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 280°C(3min)
Carrier gas	: He
Ionization method	: EI method
Injection volume	: 1 μL



Scheme 2-1.Solid-phase extraction procedure.

3. 結果と考察

3-1 ビスフェノール類の分解における pH の影響

本研究では、まず針鉄鉱または過酸化水素のみで、ビスフェノール類を分解できるか否かを検討したが、結果はほとんど分解しなかった。そこで、過酸化水素を加え分解を試みた。その結果、高速クロマトグラフによる反応後のビスフェノール類のピークが減少することが確認できた。この系によりビスフェノール類の分解が可能であることを示唆している。従って、これ以降で高速液体クロマトグラフ (HPLC) を用い、針鉄鉱/過酸化水素系を用いたビスフェノール F の分解における各種条件 (初期 pH、針鉄鉱添加量、初期過酸化水素濃度) を検討し、ビスフェノール A、E、F の分解反応時間を検討した。フロンティア電子密度の計算結果より、ヒドロキシラジカルに攻撃されやすいビスフェノールの部位を考察した。分解反応前後さらにガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS) で中間体を同定、反応経路を考察する。

最適条件を決定する際の分解率は、ビスフェノール類初期濃度に対する反応後のビスフェノール類濃度を計算することにより得た。

まず、ビスフェノール F の分解における pH の影響を検討した。その結果を Figure 3-1、その実験条件を Table 3-1 に示す。

Table 3-1. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
Bisphenol F concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
Temperature	: 25°C

初期 pH の範囲は 2 – 9 で検討した。最も分解率が高くなったのは、pH 2 の時であった。これは、高い酸性度の中で生成した鉄イオンと過酸化水素が反応 (フェントン反応) により高い分解率が得られたと考えられる。しかし、中性域と比較してもほとんど差がみられなかったため、その他の実験では pH 調整を行わず pH 6 で行った。

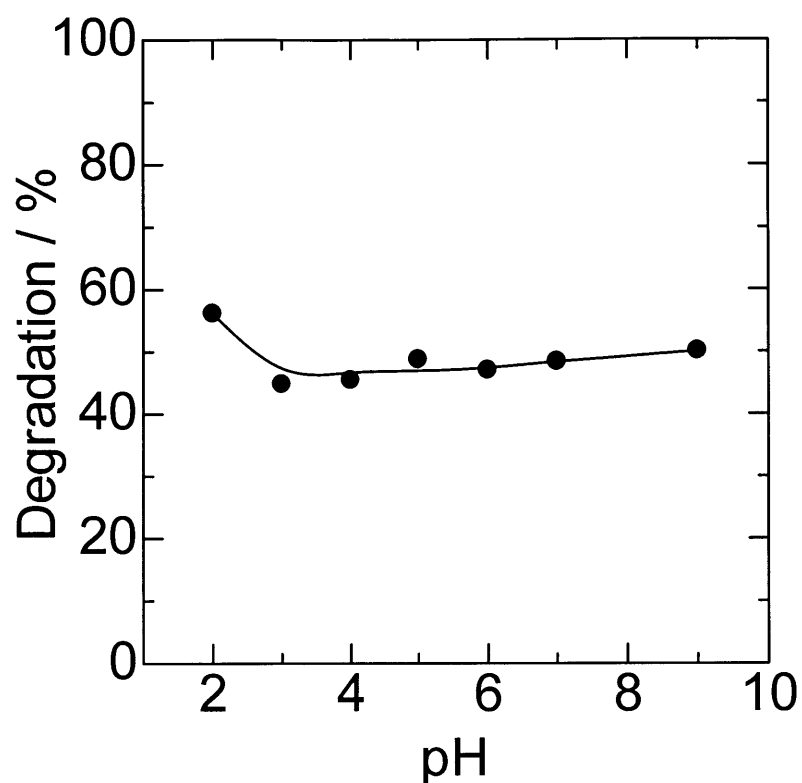


Figure 3-1. Effect of pH on the degradation of BPF.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
Temperature	: 25°C

3-2 ビスフェノール F の分解における針鉄鉱添加量の影響

ビスフェノール F の分解における針鉄鉱添加量の影響を Figure 3-2 に示す。実験条件は下記の Table 3-2 の通りである。針鉄鉱量は 0 - 350 mg の範囲で検討し、粒径は 30 - 50 mesh のものを用いた。

針鉄鉱量が 0 mg の時、ビスフェノール F は分解しなかったが、針鉄鉱量の増加に伴い、分解率も増加した。針鉄鉱が 300 mg の時、約 70 % ビスフェノール F を分解することができ、300 mg 以降ではほぼ分解率は一定となった。これは、過剰な針鉄鉱の存在によりビスフェノール F の分解を抑制していると考えられる。従って、最適針鉄鉱量を 300 mg とした。

また、この結果より針鉄鉱量に対してヒドロキシルラジカルは比例的に生成されないことが分かった。

Table 3-2. Experimental conditions.

Reaction time	: 2 h
Bisphenol F concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

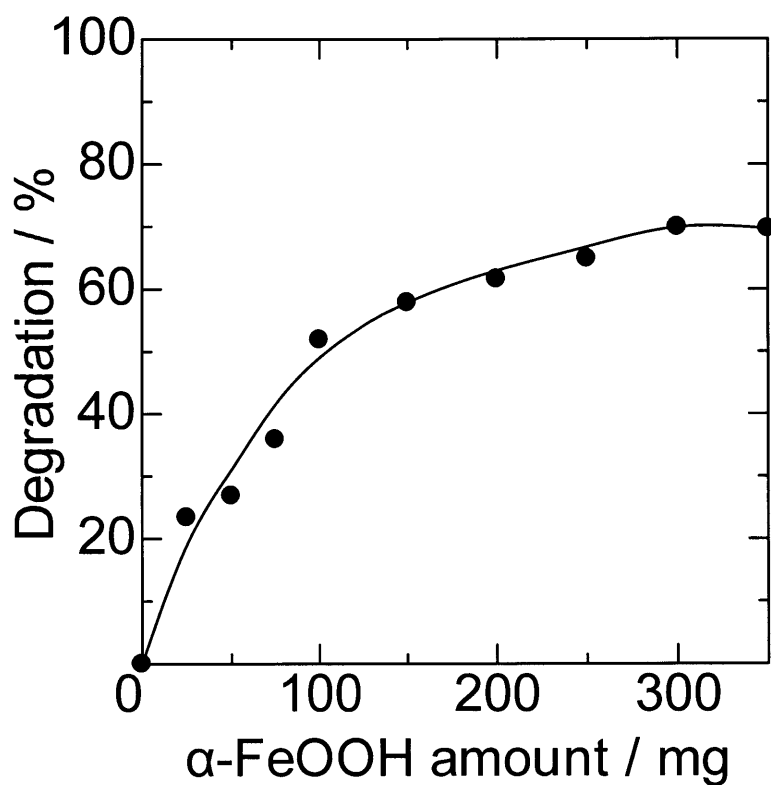


Figure 3-2. Effect of goethite amount.

Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

3-3 ビスフェノール F の分解における初期過酸化水素濃度の影響

過酸化水素はゲーサイトから 2 価の酸化鉄を生成するための重要な因子である。そこで、様々な過酸化水素濃度の影響の検討を行った。ビスフェノール F の分解における初期過酸化水素濃度の影響を Figure 3-3 に示す。実験条件は下記の Table 3-3 の通りである。過酸化水素量は 0 – 1.5 M の範囲で検討した。

過酸化水素濃度の増加に伴い、ビスフェノール F の分解率も増加した。ビスフェノール F は、高濃度の過酸化水素でしか分解することができなかった。高濃度の過酸化水素は環境に負荷をかける懸念があるため、ビスフェノール F を 60 % 分解することが可能な 0.5 M を過酸化水素濃度の最適とした。

Table 3-3. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
pH	: 6
Temperature	: 25°C

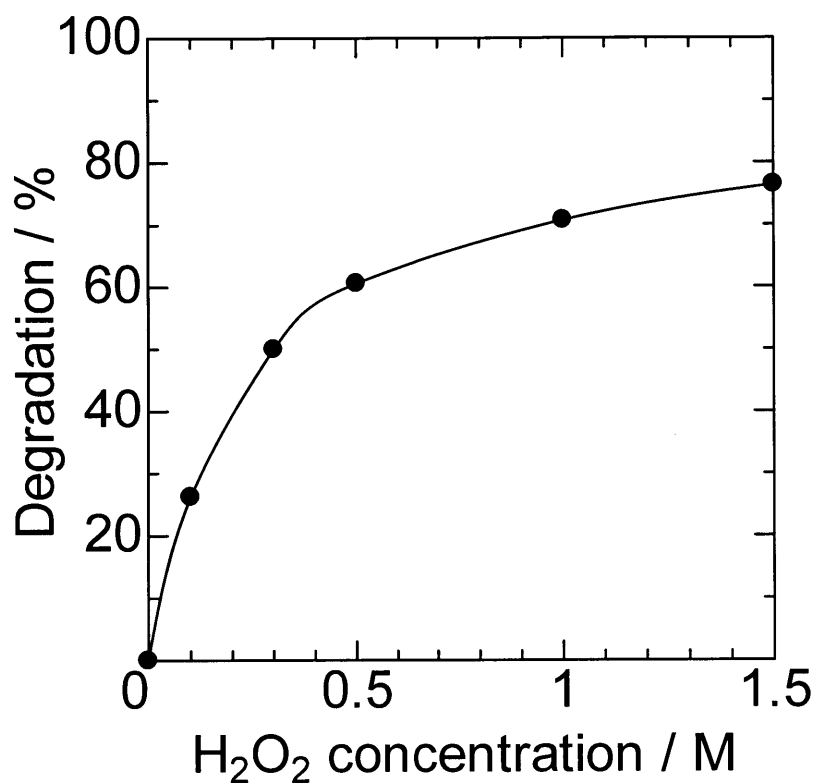


Figure 3-3. Effect of H₂O₂ concentration.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
pH	: 6
Temperature	: 25°C

3-4 ビスフェノール類の分解における反応時間の影響

これまで分解における各種条件の影響を検討した。続いて、その最適条件下における分解反応時間の影響について検討した。

ビスフェノール類の分解における反応時間の影響を Figure 3-4-1、酸洗浄し活性化したゲルサイトを用いたときの反応時間の影響を Figure 3-4-2 に示す。また、4 時間反応させた後に再び過酸化水素を加えたときの反応時間の影響を Figure 3-4-3 に示す。実験条件は下記の Table 3-4 の通りである。反応時間は 0 – 8 h の範囲で検討した。

Figure 3-4-1 において、ビスフェノール F の分解率は分解開始後 2 時間まで急激に向上し、2 時間以降では緩やかに分解率は増加していき、8 h で約 80 % 分解することができた。また、ビスフェノール A と E において、分解開始後 1 時間まで急激に分解率は向上し、1 時間以降では約 40 % でほぼ一定となった。この違いは、ビスフェノール構造の中心炭素に隣接する官能基の違いだと考えられる。次に Figure 3-4-2 において、ビスフェノール類全ての分解率は 8 時間で 90 % 以上であった。従って、針鉄鉱の酸洗浄は針鉄鉱の活性を向上させ、より効果的にビスフェノール類を分解できることが分かった。また、Figure 3-4-3 において、4 時間反応させた後に、再び過酸化水素を添加しても最終的な分解率はほとんど変わらなかった。従って、分解速度の失速は過酸化水素不足ではないことが考えられる。

これらの結果より、ビスフェノール類の初期構造はほぼ完全に壊れたと言える。しかし、8 時間後の溶液でも分解生成有機物質、すなわちビスフェノール類の分解中間体が存在していると予想される。これらの中間体は有害である可能性が低い、完全に無害化するにはさらに分解反応を起こす必要があると考えられる。

Table 3-4. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

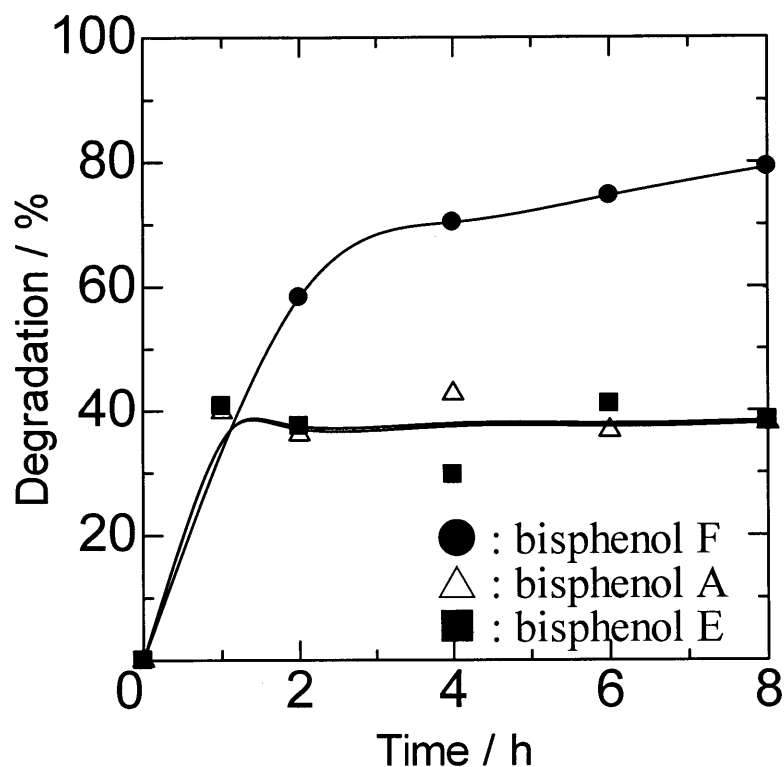


Figure 3-4-1. Effect of time on degradation of BPs.

α -FeOOH	: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

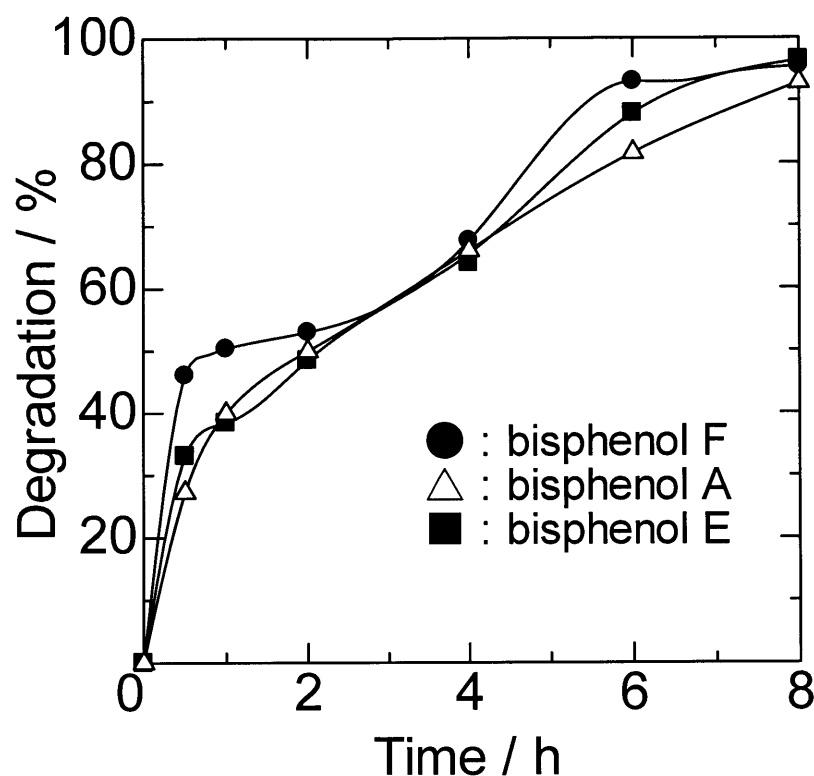


Figure 3-4-2. Effect of time on degradation of BPs using acid-treated goethite.

α -FeOOH	: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

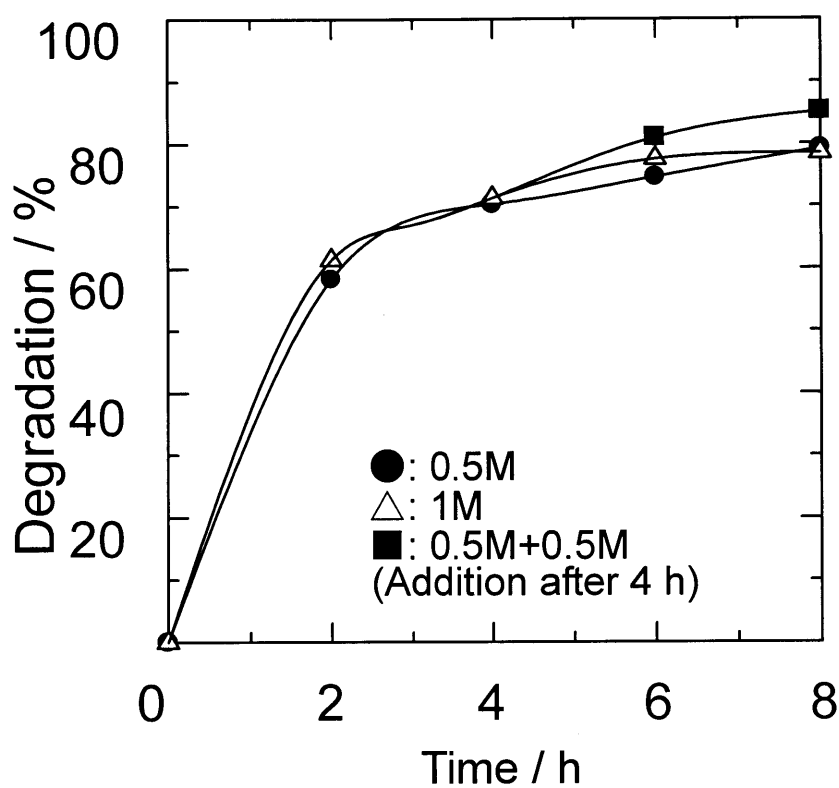


Figure 3-4-3. Effect of time on degradation of BPs with the addition of H_2O_2 after 4 h.

$\alpha\text{-FeOOH}$: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
pH	: 6
Temperature	: 25°C

3-5 ビスフェノール類の分解における過酸化水素の消費

3-4 では時間の影響について検討したので、その時の過酸化水素の消費量について検討した。

分解反応中における過酸化水素量の変化を Figure 3-5 に示す。実験条件は下記の Table 3-5 の通りである。反応時間は 0 – 6 h の範囲で検討した。

時間の増加に伴い、過酸化水素量は消費された。過酸化水素は反応時間 30 分までに急激に消費され、その後徐々に過酸化水素は消費された。したがって、過酸化水素とゲーサイトとの反応は比較的速いと予測される。また、3-4 で見られるように反応速度の失速は、ゲーサイト表面における酸化鉄の生成に起因すると考えられる。

Table 3-5. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

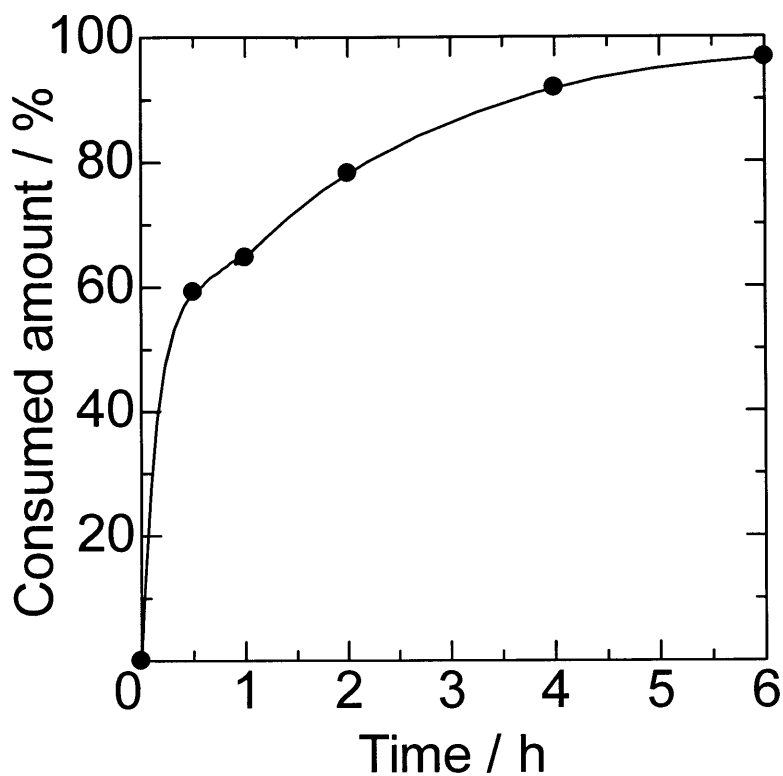


Figure 3-5. Effect of reaction time on H₂O₂ consumed.

α -FeOOH	: 300 mg
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

3-6 ビスフェノール F のフロンティア電子密度と部分電荷

共役化合物の置換反応の遷移状態において特に重要な役割を果たす最高被占有軌道(HOMO)、最低空軌道(LUMO)をフロンティア軌道といい、その軌道を占める電子をフロンティア電子という。フロンティア電子理論によると、分子内で求電子的、求核的、ラジカルの反応の起こりやすい位置は次のように予測されている。

- ・求電子的反応が起こるのは、基底状態で HOMO に属する電子密度が最も大きい位置
- ・求核的反応が起こるのは、基底状態で LUMO に属する電子密度が最も大きい位置
- ・ラジカルの反応の場合は、HOMO と LUMO のそれぞれに電子が 1 個ずつ配置された時、その 2 個の電子密度の和が最も大きい位置

ここで求める Frontier electron density は、ラジカルの反応の起こりやすい位置を予測し、Point charge は電子密度の分布を求めるものである。

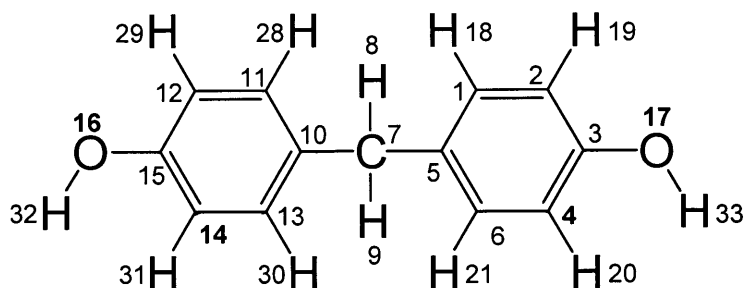
理論計算結果より分解経路を考察する一つの指標にした。フロンティア電子密度を求めることによって、ゲーサイトで生じるラジカル種がどの部位を攻撃し易いかということが分かる。また、求める Point charge は分子内でその原子が正の電荷を帯びているか、負の電荷を帯びているかが分かり、ゲーサイト表面への吸着する部位がどこであるかという目安になる。理論計算によって求められたビスフェノール F の構造と計算結果を Table 3-6 に示す。

Table 3-6 により、フロンティア電子密度の高い C 3、C 5、C 10、C 15 の部位でヒドロキシルラジカルの攻撃を受けやすいと考えられる。

また、Point charge の計算結果より、O 原子が特に負電荷が高いことが分かった。ゲーサイト表面は pH 7 より酸性側では正に、塩基性側では負に帯電し、 pH_{zpc} は 7 である。したがって、用いたビスフェノール水溶液の pH は調整時 6 であることからゲーサイト表面は正に帯電していると思われる。このことから、ビスフェノール F はヒドロキシル基の部位で吸着されやすいと考えられる。

Table 3-6. Frontier Density and Partial Charge.

Atom List ID	Frontier Density	Partial Charge	Atom List ID	Frontier Density	Partial Charge
C1	0.121	-0.097	C15	0.188	0.076
C2	0.133	-0.157	O16	0.067	-0.252
C3	0.188	0.076	O17	0.067	-0.252
C4	0.130	-0.212	H18	0.000	0.134
C5	0.212	-0.108	H19	0.000	0.150
C6	0.125	-0.083	H20	0.000	0.134
C7	0.014	-0.077	H21	0.000	0.141
H8	0.018	0.095	H28	0.000	0.134
H9	0.018	0.095	H29	0.000	0.150
C10	0.212	-0.108	H30	0.000	0.141
C11	0.121	-0.097	H31	0.000	0.134
C12	0.133	-0.156	H32	0.000	0.217
C13	0.125	-0.083	H33	0.000	0.217
C14	0.130	-0.212			



3-7 ビスフェノール類の分解における GC-MS 分析

これまでの記述でビスフェノール類は 8 時間で約 90% 分解したが、分解のメカニズムを解き明かすことはできない。また、3-6 でフロンティア電子密度の結果より、ラジカル種の攻撃部位が分かった。その攻撃される部位を考慮し、ここで GC-MS 分析により中間体を同定し、具体的な分解反応経路を考察した。

実験条件を Table 3-7-1 に示す。反応時間はある程度分解反応が進行しているが、完全分解まで至っていない時間(2 時間)で行った。

Table 3-7-1. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPs concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

3-7-1 分析結果

反応後、固相抽出を行って GC-MS 分析を行った結果を述べる。

3-7-1-1 ビスフェノール A

反応時間が 2 時間の時のトータルイオンクロマトグラムを Figure 3-7-1 に示す。その結果、反応時間が 2 時間のときビスフェノール A 以外に次の Table 3-7-2 に示すような中間体と考えられる化合物が検出された。化合物特定の根拠をビスフェノール A とその中間体のマススペクトルを Figure 3-7-2,3,4,5,6 に示して説明する。

Figure3-7-1 において保持時間が 37 分に出現した。クロマトグラム中、最も高いピークはビスフェノール A である。Figure 3-7-2 のマススペクトルにおける $m/z = 213$ の特徴的な分子イオンピークをはじめ、よく一致した。なお、ビスフェノール A 標準試料の GC-MS 分析を行い、そのピーク位置を確認した。


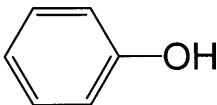
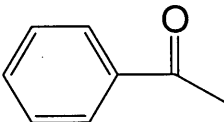
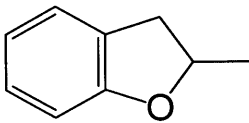
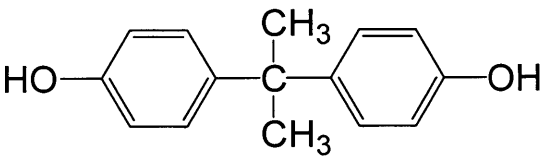
化合物 1 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 4.65 分で検出され、そのマススペクトルは $m/z = 108$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 54$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、ビスフェノール A の中心炭素に隣接する炭素の部分で開裂し、OH 基が付加したパラベンゾキノンだと考えられる。

化合物 2 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 6.5 分で検出され、そのマススペクトルは $m/z = 94$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 60$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、中心炭素に隣接する炭素の部分で開裂し生成したフェノールだと考えられる。

化合物 3 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 8.85 分で検出され、そのマススペクトルは $m/z = 120$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 105$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、中心炭素の部分で開裂し OH 基の付加、還元により生成したアセトフェノンだと考えられる。

化合物 4 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 16.05 分で検出され、そのマススペクトルは $m/z = 134$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 119, 94$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、中心炭素の部分で開裂し OH 基の付加、還元により生成したベンゾフランだと考えられる。

Table 3-7-2. Intermediates obtained by Bisphenol A degradation at 2 hours.

Peak No.	Retention time (min)	Molecular weight (m/z)	Intermediates
1	4.65	108	
2	6.5	94	
3	8.85	120	
4	16.05	134	
5	40	228	

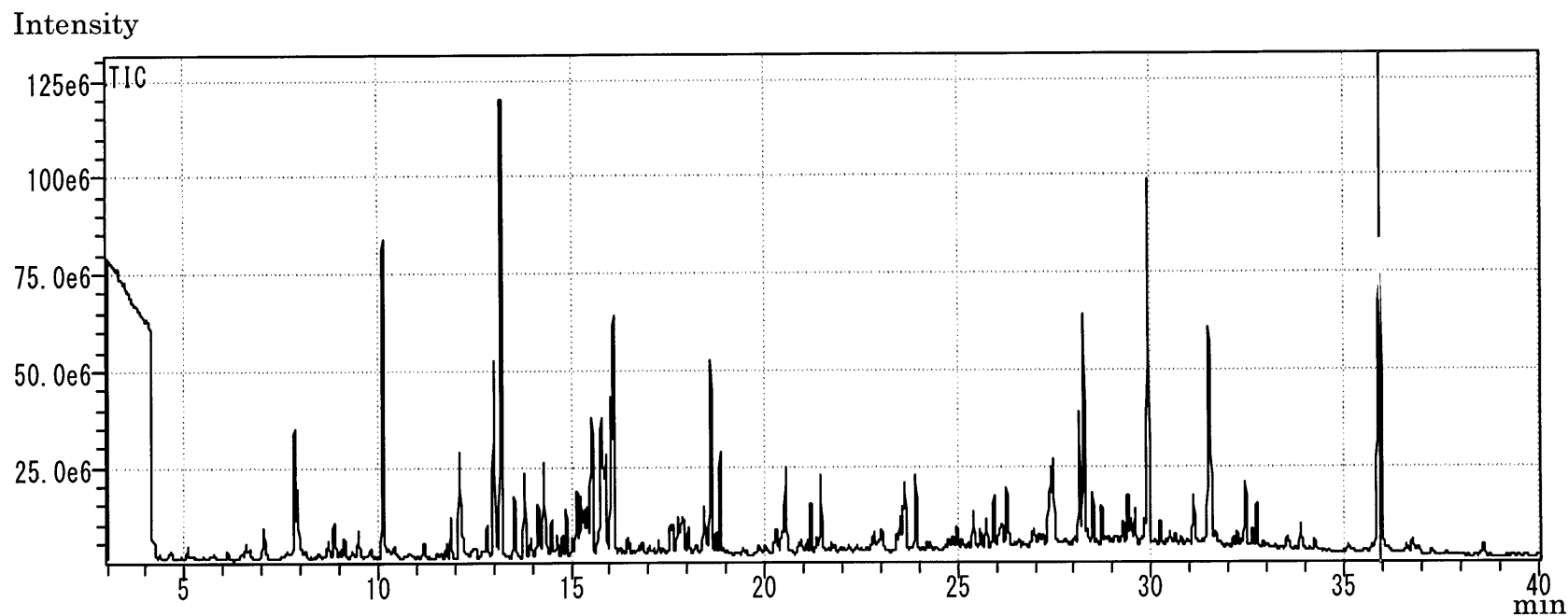


Figure 3-7-1. GC-MS-EI total ion chromatogram obtained for a SPE extract of Bisphenol A solution after reaction for 2 h.

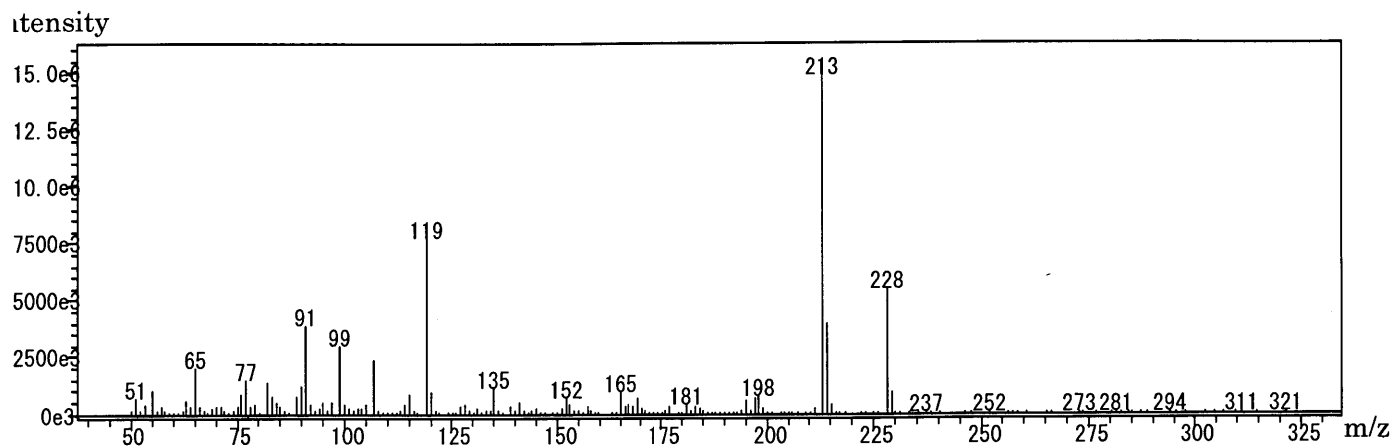


Figure 3-7-2. Mass spectra of Bisphenol A.

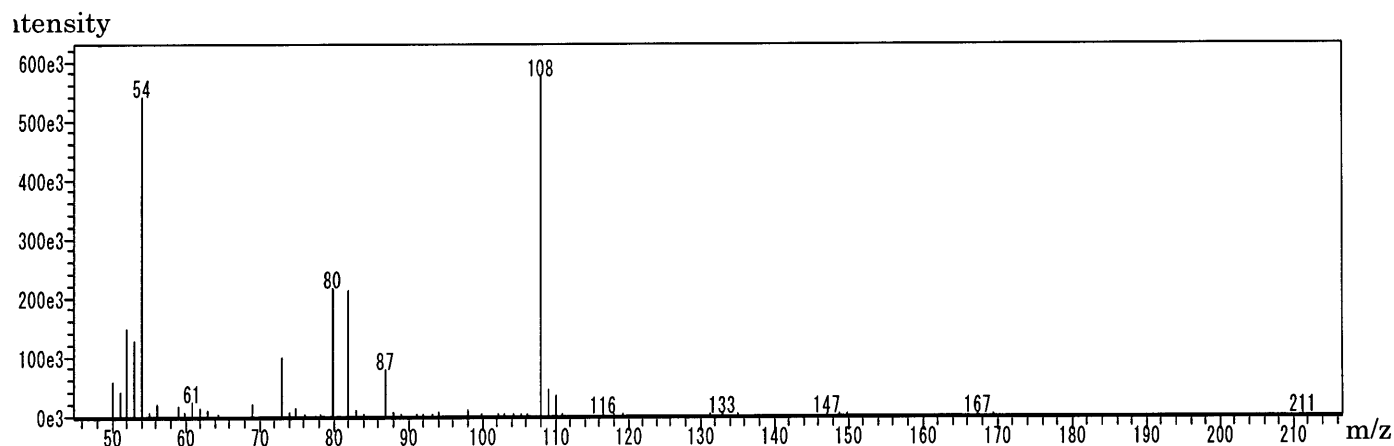


Figure 3-7-3. Mass spectra of compound 1 produced in the degradation of Bisphenol A after reaction for 2 h.

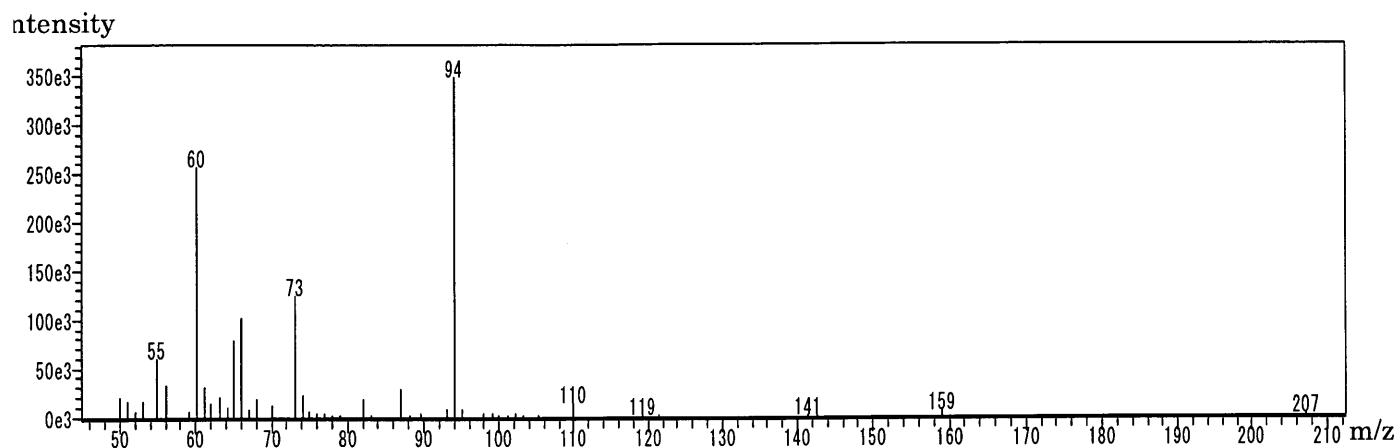


Figure 3-7-4. Mass spectra of compound 2 produced in the degradation of Bisphenol A after reaction for 2 h.

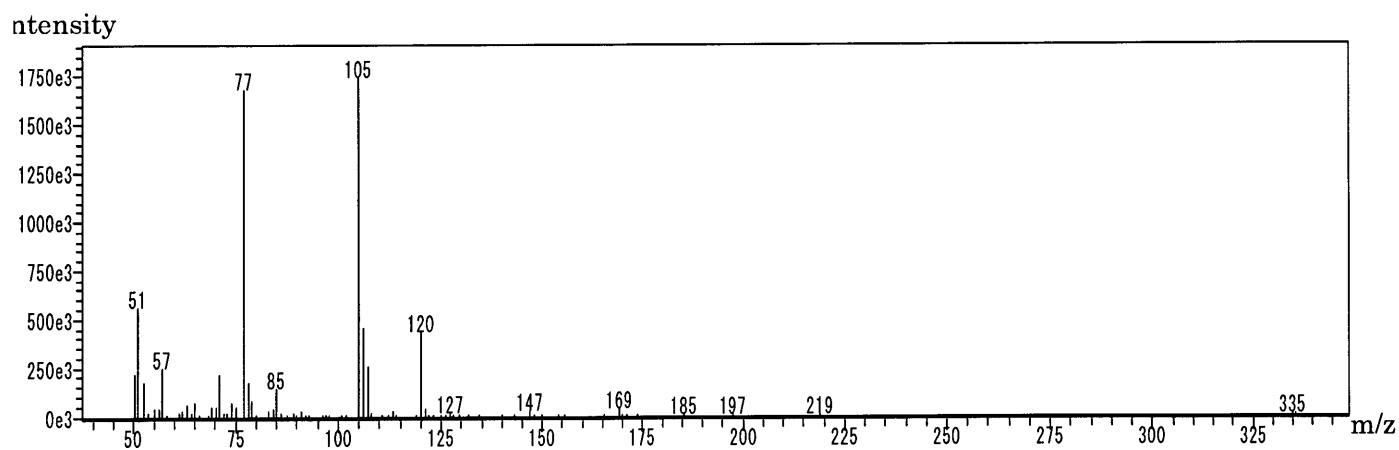


Figure 3-7-5. Mass spectra of compound 3 produced in the degradation of Bisphenol A after reaction for 2 h.

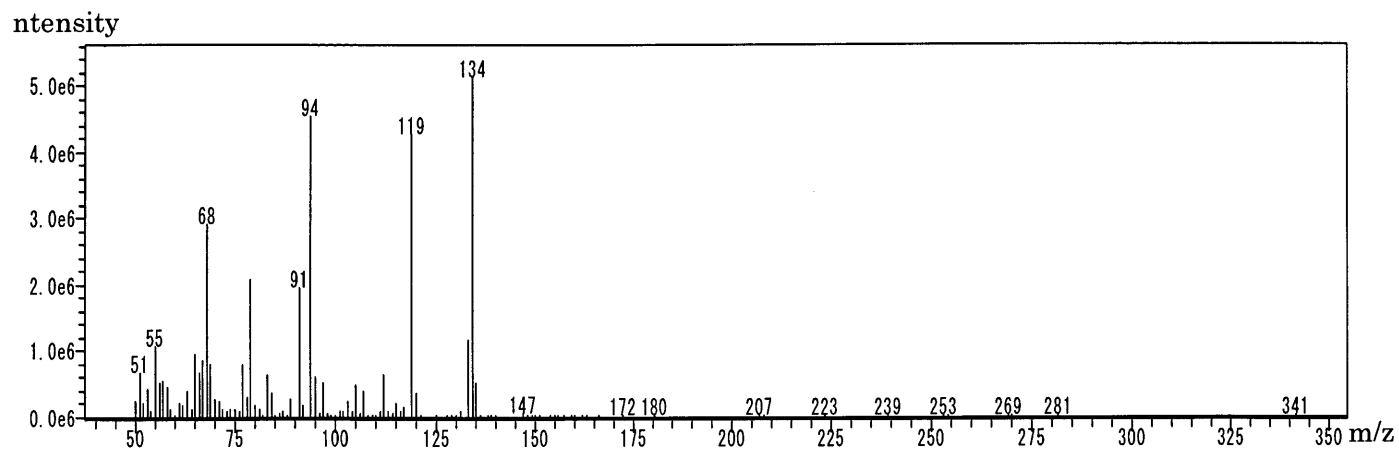


Figure 3-7-6. Mass spectra of compound 4 produced in the degradation of Bisphenol A after reaction for 2 h.

3-7-1-2 ビスフェノール E

反応時間が 2 時間の時のトータルイオンクロマトグラムを Figure 3-7-7 に示す。その結果、反応時間が 2 時間のときビスフェノール E 以外に次の Table 3-7-3 に示すような中間体と考えられる化合物が検出された。化合物特定の根拠をビスフェノール E とその中間体のマスペクトルを Figure 3-7-8,9,10,11 に示して説明する。


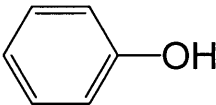
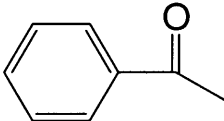
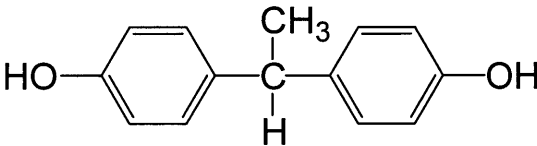
Figure 3-7-7 において保持時間が 34 分に出現した。クロマトグラム中、最も高いピークはビスフェノール E である。Figure 3-7-8 のマスペクトルにおける $m/z = 214$ の特徴的な分子イオンピークをはじめ、よく一致した。なお、ビスフェノール E 標準試料の GC-MS 分析を行い、そのピーク位置を確認した。

化合物 1 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 4.66 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 108$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 54, 82$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、ビスフェノール E の中心炭素に隣接する炭素の部分で開裂し、OH 基が付加したパラベンゾキノンだと考えられる。

化合物 2 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 6.5 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 94$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 66$ それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、中心炭素に隣接する炭素の部分で開裂し生成したフェノールだと考えられる。

化合物 3 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 8.85 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 120$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 105, 77$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、中心炭素の部分で開裂し OH 基の付加、還元により生成したアセトフェノンだと考えられる。

Table 3-7-3. Intermediates obtained by Bisphenol E degradation at 2 hours.

Peak No.	Retention time (min)	Molecular weight (m/z)	Intermediates
1	4.66	108	
2	6.5	94	
3	8.85	120	
6	34.8	214	

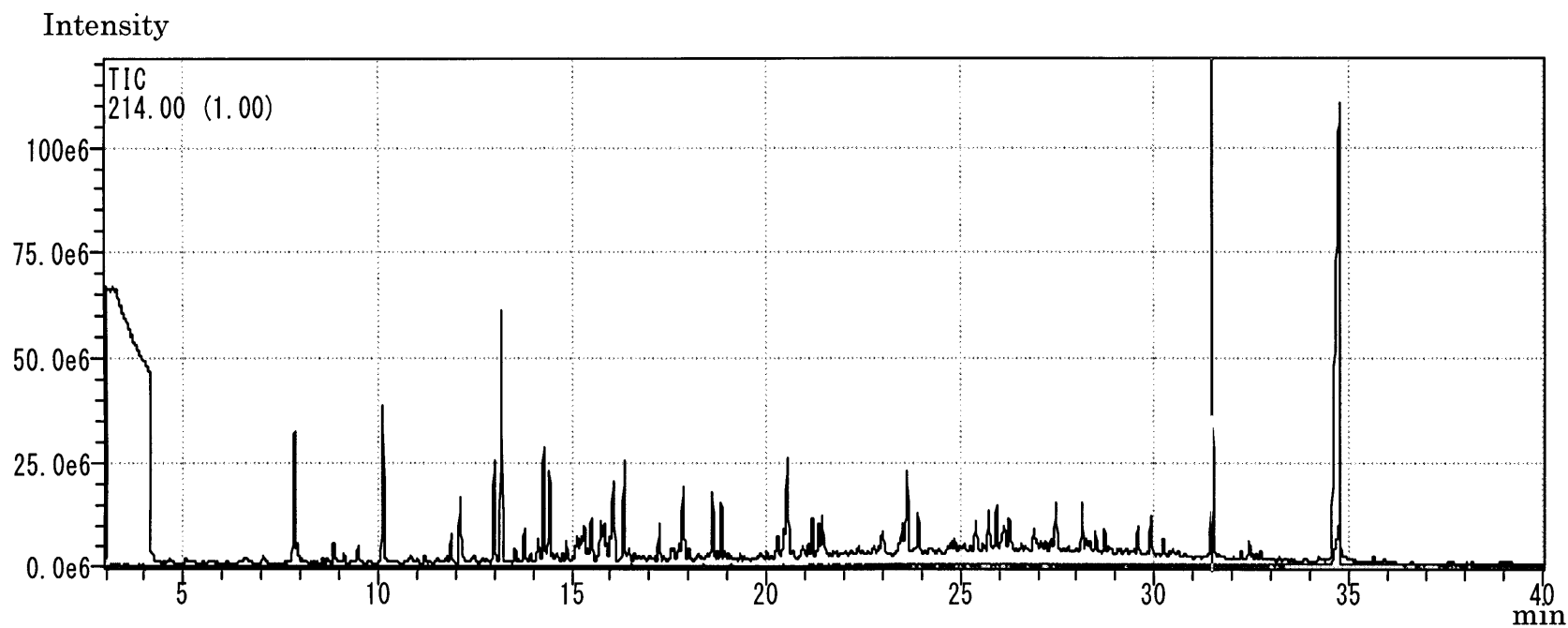


Figure 3-7-7. GC-MS-EI total ion chromatogram obtained for a SPE extract of Bisphenol E solution after reaction for 2 h.

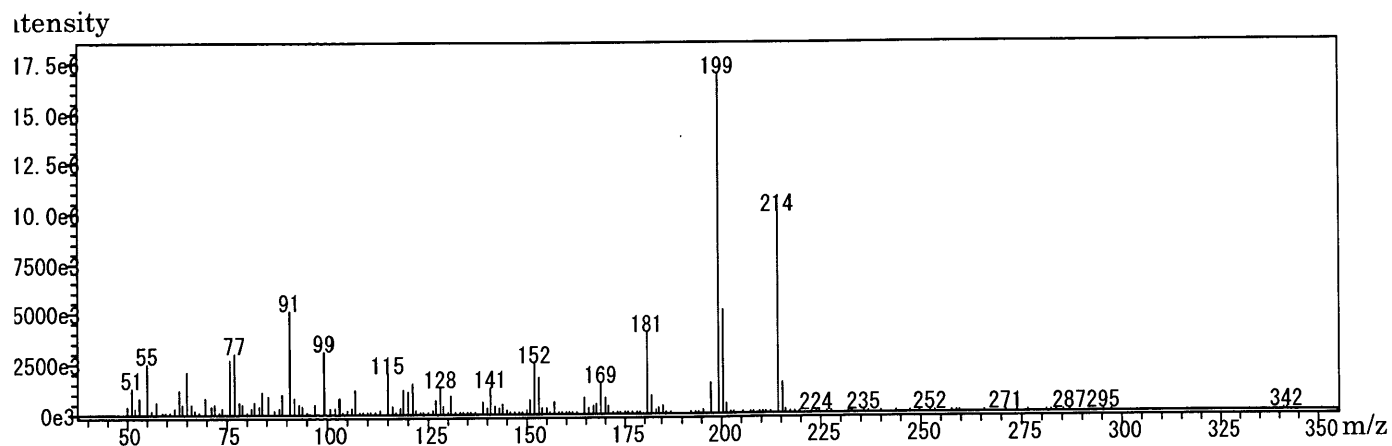


Figure 3-7-8. Mass spectra of Bisphenol E.

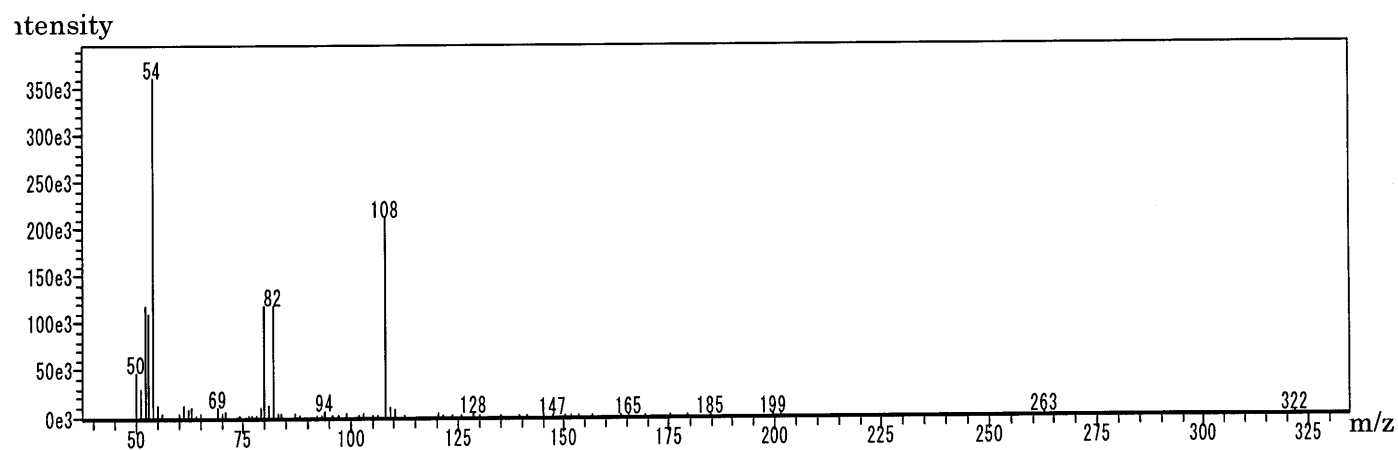


Figure 3-7-9. Mass spectra of compound 1 produced in the degradation of Bisphenol E after reaction for 2 h.

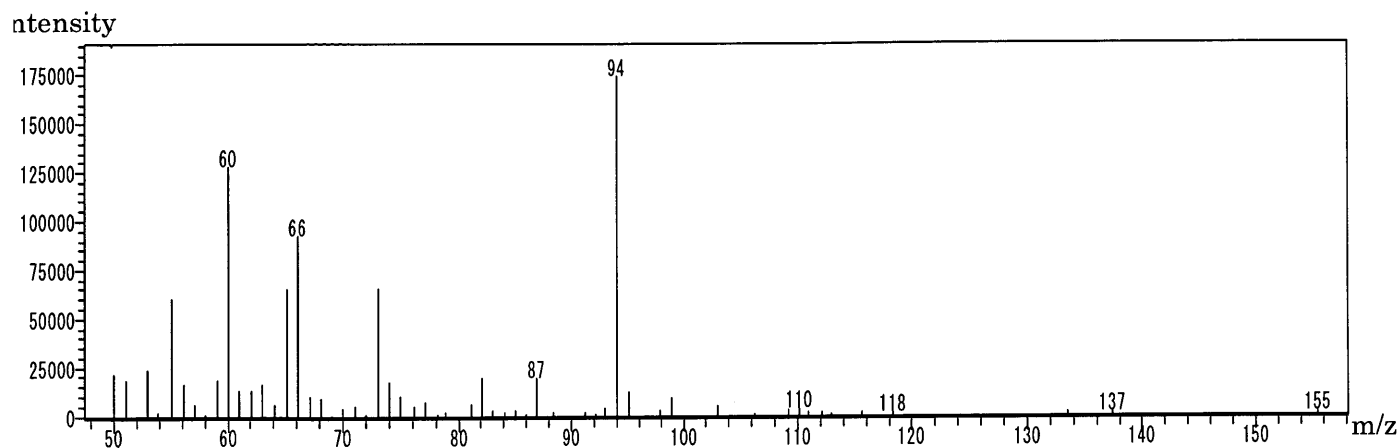


Figure 3-7-10. Mass spectra of compound 2 produced in the degradation of Bisphenol E after reaction for 2 h.

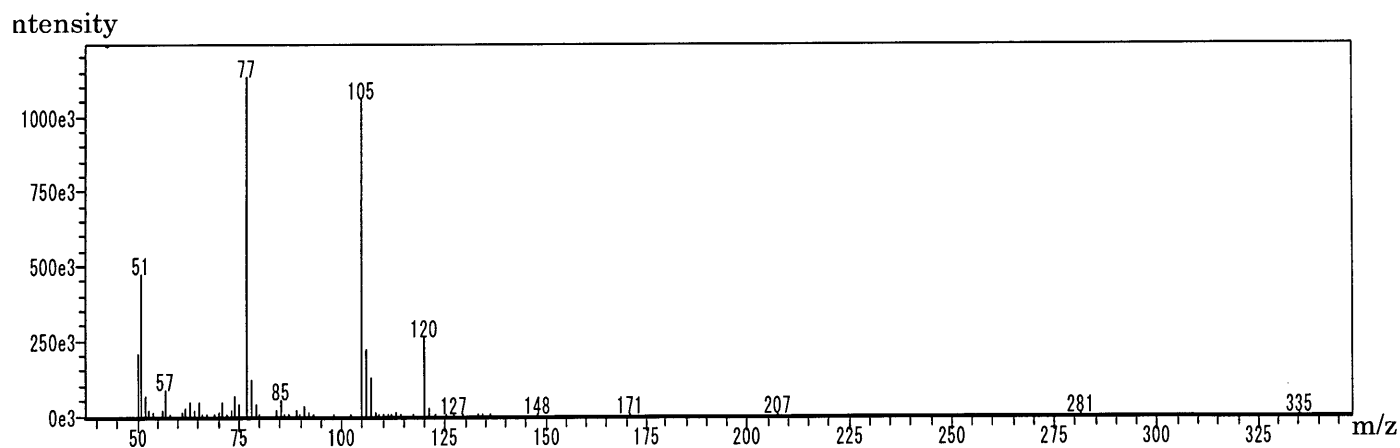


Figure 3-7-11. Mass spectra of compound 3 produced in the degradation of Bisphenol E after reaction for 2 h.

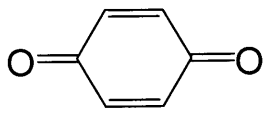
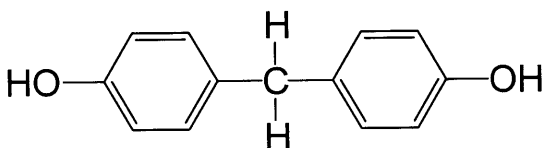
3-7-1-3 ビスフェノール F について

反応時間が 2 時間の時のトータルイオンクロマトグラムを Figure 3-7-12 に示す。その結果、反応時間が 2 時間のときビスフェノール F 以外に次の Table 3-7-4 に示すような中間体と考えられる化合物が検出された。化合物特定の根拠をビスフェノール F とその中間体のマスペクトルを Figure 3-7-13,14 に示して説明する。

Figure 3-7-12 において保持時間が 33 分に出現した。クロマトグラム中、最も高いピークはビスフェノール F である。Figure 3-7-13 のマスペクトルにおける $m/z = 200$ の特徴的な分子イオンピークをはじめ、よく一致した。なお、ビスフェノール F 標準試料の GC-MS 分析を行い、そのピーク位置を確認した。

化合物 1 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 4.65 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 108$ の主な分子イオンピーク以外に $m/z = 54$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、ビスフェノール F の中心炭素に隣接する炭素の部分で開裂し、OH 基が付加したパラベンゾキノンだと考えられる。

Table 3-7-4. Intermediates obtained by Bisphenol F degradation at 2 hours.

Peak No.	Retention time (min)	Molecular weight (m/z)	Intermediates
1	4.65	108	
7	33.6	200	

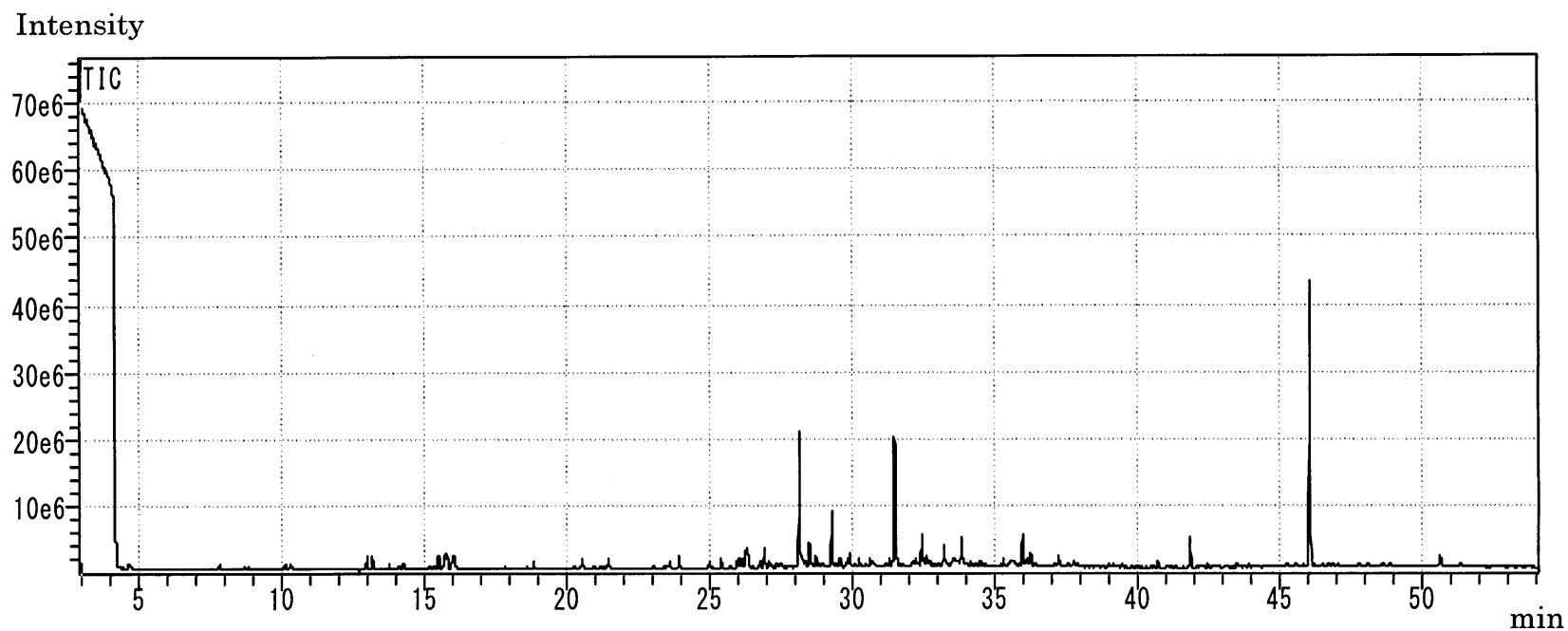


Figure 3-7-12. GC-MS-EI total ion chromatogram obtained for a SPE extract of Bisphenol F solution after reaction for 2 h.

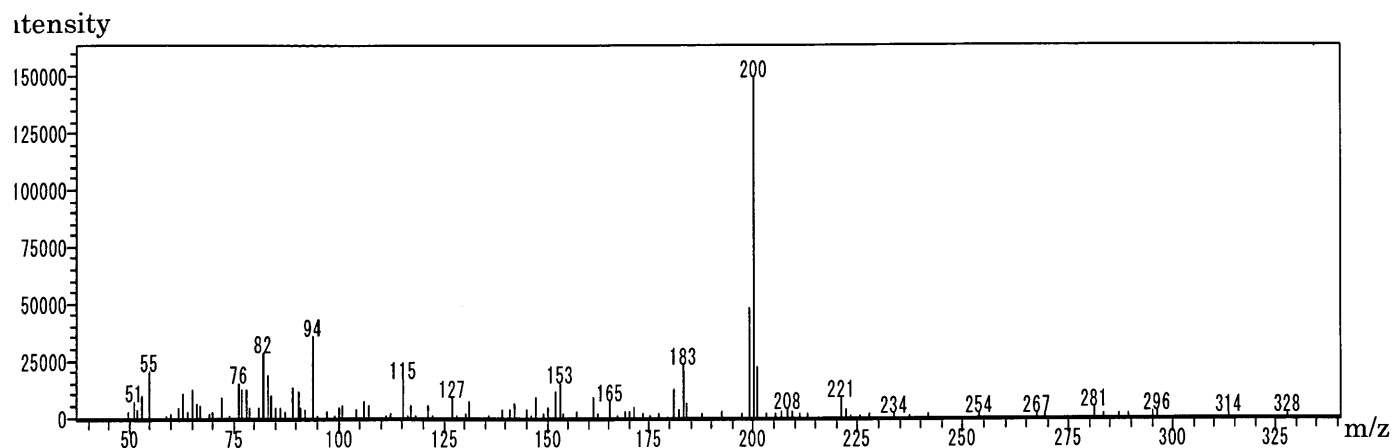


Figure 3-7-13. Mass spectra of Bisphenol F.

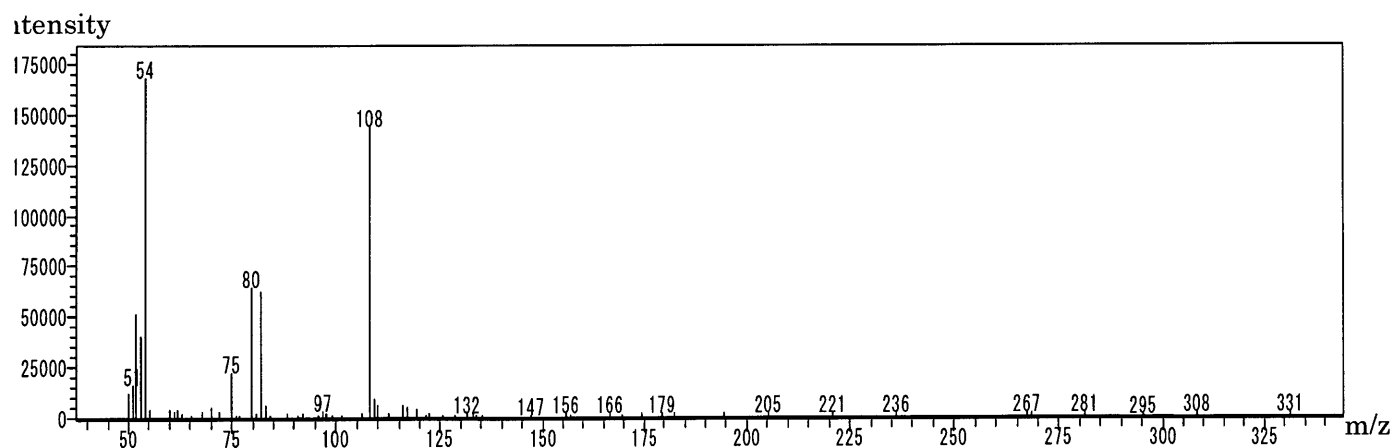


Figure 3-7-14. Mass spectra of compound 1 produced in the degradation of Bisphenol F after reaction for 2 h.

3-7-1-4 反応経路の解明

ここでは、3-6 で論じてきた理論計算、3-7 で論じてきた分解中間体の同定の結果から、ビスフェノールの分解における反応経路を考察し、提案した。その結果を Scheme 3-7 に示す。

化合物 1 から 4 は、GC-MS によって同定された化合物である。また、GC-MS により同定することは出来なかったが、理論計算結果より、C(5,10)(中心炭素に隣接する炭素)上のフロンティア電子密度が最も高かったことから、ヒドロキシルラジカルの攻撃を受け、開環反応により化合物 a,b,c,d のような芳香族炭化水素が生成していることも考えられる。

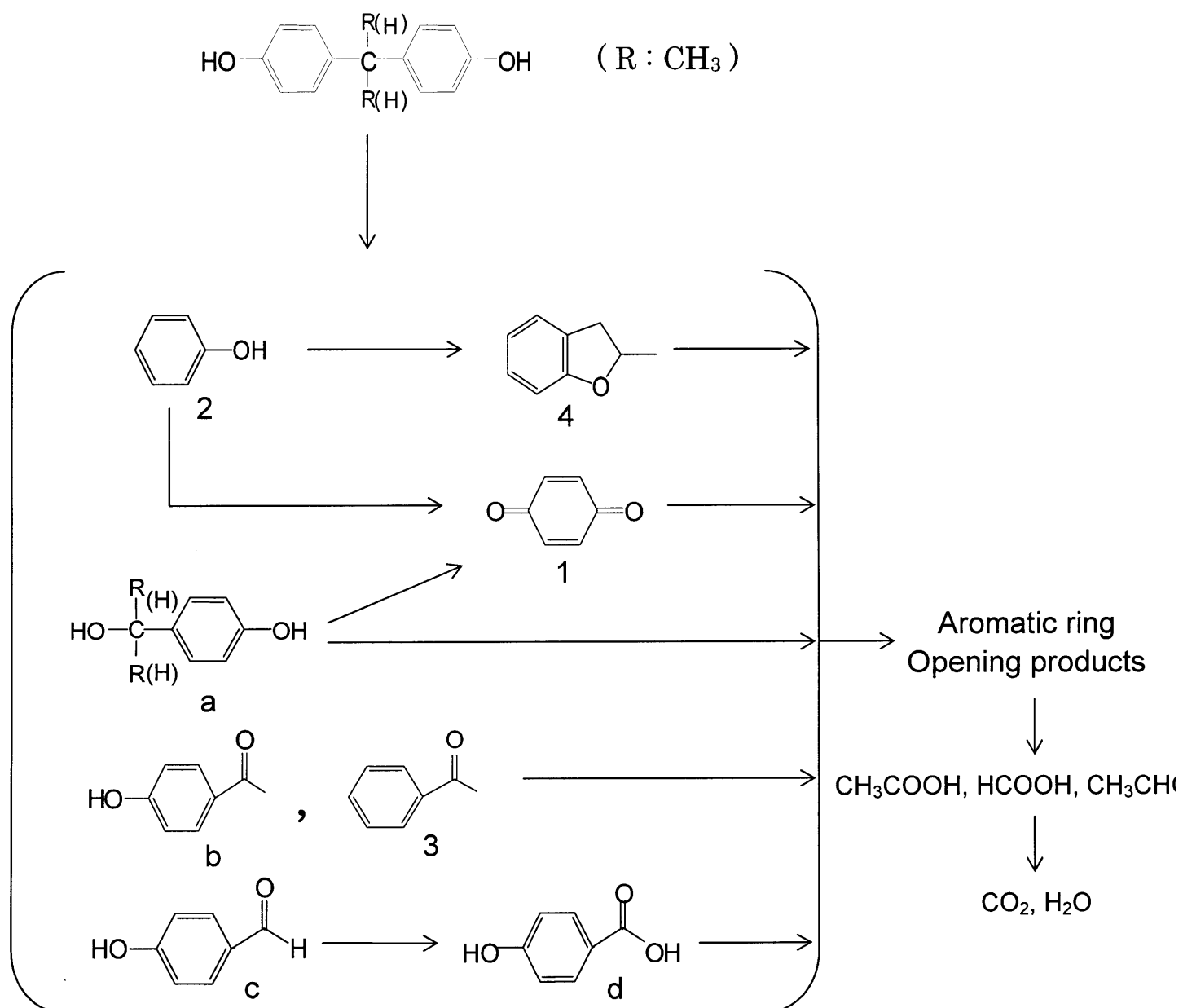
ビスフェノール類の分解は、主にヒドロキシルラジカルの攻撃を受けて進行すると考えられる。中心炭素に隣接する炭素への攻撃によりヒドロキシル化、脱アルキル化を経て徐々に分解していく経路が考えられる。

反応経路は複雑なので簡単に図示することは不可能であるが、代表的な反応を詳細に考察する。中心炭素に隣接する炭素に攻撃を受けた場合、化合物 3,a,b,c,d と化合物 2 が生成してくると考えられる。化合物 2 は、化合物 4 を経由し、また更にヒドロキシル化を受け化合物 1 へと進行し、分解していくと考えられる。化合物 a は側鎖へのヒドロキシルラジカルの攻撃を受け、化合物 1 を経由し、分解が進行する経路、もしくはそのまま分解していく経路が考えられる。化合物 3 のヒドロキシル化により化合物 b になり分解が進行する、もしくは化合物 b が化合物 3 になり分解が進行すると考えられる。化合物 c はヒドロキシル化を受け、化合物 d になり分解が進行すると考えられる。

このように、これらのビスフェノール類は様々な反応を受け、ベンゼン環の開環に至り、最終的に酢酸、ギ酸、アセトアルデヒド、二酸化炭素、水に無機化されると考えられる。

以上の様に、ビスフェノール類の分解経路を提案したが、ベンゼン環の開環反応により生成した脂肪族炭化水素類の同定は GC-MS 分析では困難で限界がある。従って、更に詳細に検討するためには、LC-MS などの分析手法を用いた研究が必要とされる。

Scheme 3-7. Proposed degradation pathway of Bisphenols.



3-8 SEM を用いた分解反応前後におけるゲーサイト表面の形態変化

本研究の分解反応機構では、分解反応中にゲーサイト表面に安定な酸化鉄が生成してくると思われている。この酸化鉄の生成は、ゲーサイトの不活性化の原因となるのではないかと考えられた。そこで、ゲーサイト表面上への酸化鉄の生成確認を SEM により観察した。

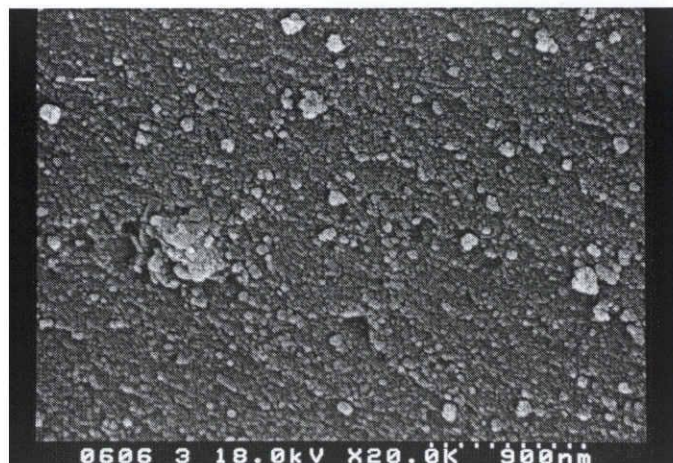
Figure 3-8 に分解反応前後におけるゲーサイト表面の形態を示す。実験条件を Table 3-8 に示す。(a)は分解反応前、(b)は分解反応後の SEM 画像である。分解反応後には、ゲーサイト表面が粗くなっていることが確認された。これは、ゲーサイト表面に酸化鉄が生成してきたのではないかと推察する。

また、(c)は酸洗浄したゲーサイトを用いた時の分解反応前、(d)は分解反応後の SEM 画像である。酸洗浄したゲーサイトの場合でもゲーサイト表面が粗くなっていることが確認された。表面に酸化鉄が生成してきたと考えられる。

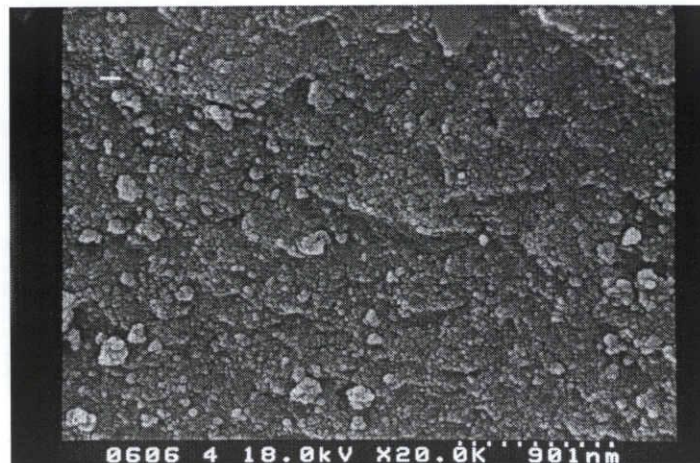
Table 3-8. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

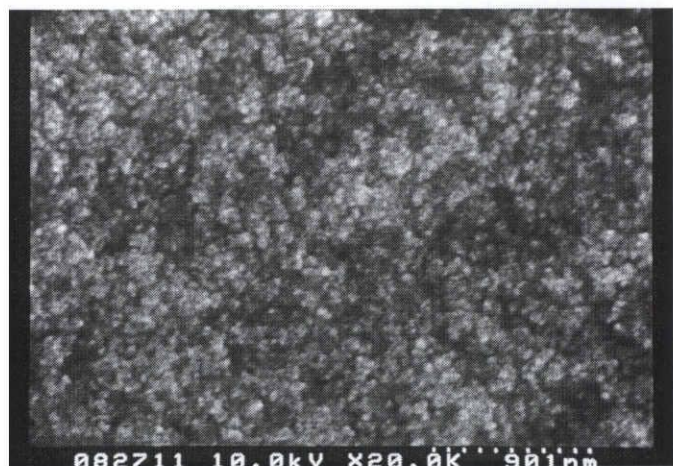
) Before reaction without acid-treatment.



(b) After reaction without acid-treatment.



) Before reaction with acid-treatment.



(d) After reaction with acid-treatment.

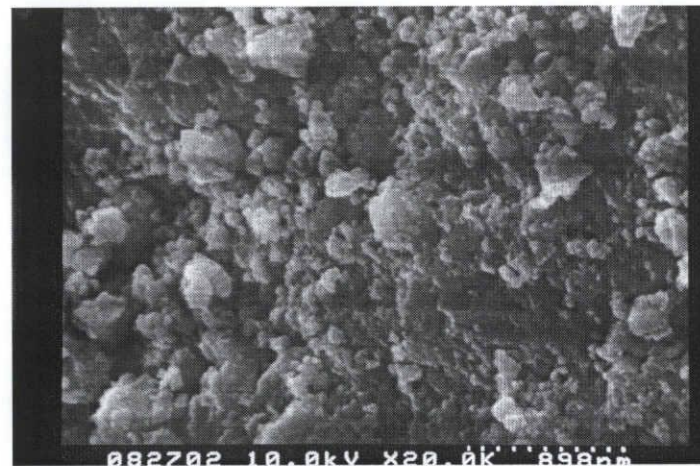


Figure 3-8. Surface morphology of goethite before and after reaction.

3-9 XRD を用いた分解反応前後におけるゲーサイト表面の形態変化の確認

3-8 では、画像によりゲーサイト表面の形態変化を確認した。また、表面形態を確認するために、XRD により表面への酸化鉄の生成を確認することにした。

反応前の XRD パターンを Figure 3-9-1、反応後の XRD パターンを Figure 3-9-2、実験条件を Table 3-9 に示す。ここでの(a)が α -FeOOH、(b)が Fe_3O_4 を示す。反応前後を比較すると、回折角 2θ が 30° 、 65° の時、 Fe_3O_4 のピークが増加していることが確認できる。これは、反応後にゲーサイト表面上に酸化鉄が生成してきていることを示している。

しかし、反応前後において、ゲーサイトの表面形態の変化はほとんど見られなかった。

Table 3-9. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 300 mg
Reaction time	: 2 h
BPF concentration	: 10 mg/L
Sample volume	: 15 mL
H_2O_2 concentration	: 0.5 M
pH	: 6
Temperature	: 25°C

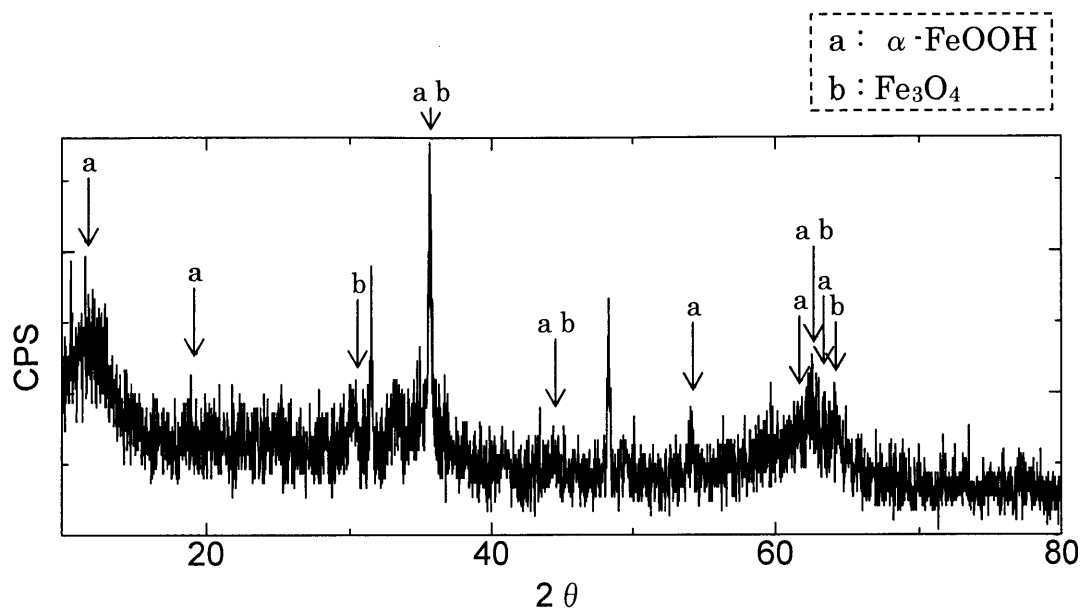


Figure 3-9-1. XRD pattern of goethite before reaction.

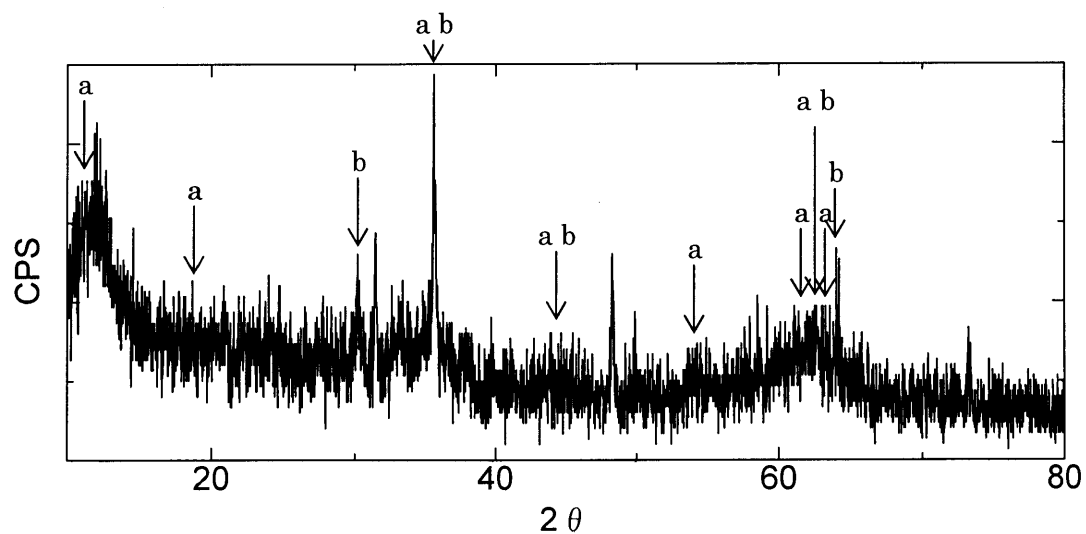


Figure 3-9-2. XRD pattern of goethite after reaction(2 h).

4. 結言

ゲーサイトのみではビスフェノール類を分解することが出来なかったが、ゲーサイトに過酸化水素を加えることで分解することができた。最適条件はゲーサイト 300 mg、過酸化水素濃度 0.5 mM、pH 6 であり、最適条件下でビスフェノール類は 8 時間で約 90 %以上分解された。pH を酸から塩基まで変化させてもほぼ分解率は変わらなかった。また、過酸化水素の消費は速いが分解速度に依存しないことから、ビスフェノールの分解に至るまでの反応機構においてゲーサイトと過酸化水素との反応による酸化鉄の生成段階が律速であると考えられる。

GC-MS 分析では 8 つの反応中間体が検出され、それをもとに分解反応経路を考察した。それにより、本法を用いたビスフェノール類の分解における最終生成物は二酸化炭素、水であると考えられる。その確認のために TOC 測定を試みたが、用いられたゲーサイト自身に有機物質が付着・混在するなど、汚染の程度が大きく、TOC 測定でこれらを確認することはできなかった。

本法は、最も豊富に存在している鉄の二次鉱物であるゲーサイトを用いて安価・簡便に難分解性有機化合物を分解できたが、OH ラジカル生成のメカニズムを考慮するとまだ改良の余地はある。本研究の系に光照射を加えることで、分解反応効率は飛躍的に向上しビスフェノール類が完全に無機化に至ることが期待できる。

第3章 ゲーサイトを用いたリニュロンの分解

1. 緒言

1-1 リニュロン

リニュロンは尿素系除草剤であり、主に麦類、インゲン豆、大豆、落花生、トウモロコシ、ニンジン、ジャガイモ、ネギ、アスパラガス、さつまいも、にら、ハッカ、桑などの耕作地、梨、桃、林檎、葡萄などの果樹園などで使用されており、2003年の使用量は約80トンである。

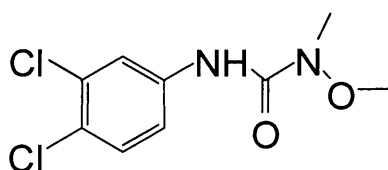
EUでは2000年にリニュロンを「優先的に対策を取るべき環境ホルモン物質」に指定している。またアメリカ環境保護局（EPA: Environmental Protection Agency）によって発ガン性物質に指定されており、さらにアメリカ化学アカデミーは最も発ガンの危険性が高い農薬と判定している。しかし日本では環境ホルモンには指定されておらず、急性毒性は弱、劇毒法は普通類としており、対応の遅れが見られる。

動物実験において、リニュロンを妊娠ラットに投与したところ、胎児に奇形がみられた事例が報告されている。この影響はリニュロンが抗男性ホルモン作用をもつためであると考えられる。男性生殖器系は抗男性ホルモン性を示す物質に非常に影響を受けやすく、それらの物質に子宮内で被爆されると、雄ラットの子供に奇形が少量の投与で誘導されるのである。他にはうさぎの耳に湿布した結果、角化症が発現した例も報告されている。また、リニュロン中にはテトラクロロベンゼン（人にクロロアクネ、ニワトリに水腫を起こす物質）を不純物として28.4 ppmも含むものがあることも報告されている。

人体中毒症状としては、吐き気、嘔吐、腹痛、下痢、メトヘモグロビン血症があり、接触によって皮膚粘膜刺激が起きる。

環境汚染の面では土壌中半減期38～67日、水中半減期16～41日と非常に長く、また代謝物として3,4-ジクロロアニリンやテトラクロロゾベンゼンが生成し、強固に残留することもあると考えられる。

これだけ毒性が確認されているにもかかわらず、リニュロンの分解・無害化技術の検討はほとんどなされていない。したがって、リニュロンの環境中への放出を阻止すると共に迅速で簡便な分解・無害化技術の開発が切望されている。



Linuron

1-2 本研究の目的

農薬の中には内分泌攪乱作用や毒性をもつものがあり、その分解・無害化技術の開発が急速な課題である。リニュロンは除草剤として使用されており、2003 年には 80 トン使用された。発ガン性、変異原性、魚類への強い毒性が懸念されている。またリニュロンは難分解性であり土壌中、水中へ残留することが考えられる。よってリニュロンの分解・無害化が急務である。また、最も豊富に存在している鉄の二次鉱物である針鉄鉱は安価な鉄化合物として様々な方面で期待されている。従って、本研究ではこの針鉄鉱を用いたリニュロンの分解法の開発を目指した。

基礎研究としてリニュロンの初期分解における諸条件の検討を行った。また、無害化の程度を認識するために、最終生成物であると予想される塩化物イオン、硝酸イオンの定量、および TOC 量の測定を行った。さらに中間体を同定し反応経路を考察した。

2. 実験

2-1 試薬

リニュロン	和光純薬工業(株)
針鉄鉍	Aldrich 社
過酸化水素	三得化学工業(株)
メタノール	ナカライテスク(株)
硫酸	ナカライテスク(株)
アセトニトリル	関東化学(株)
ジクロロメタン	ナカライテスク(株)
n-ヘキサン	ナカライテスク(株)
硫酸ナトリウム	ナカライテスク(株)
高純度空気	住友精化(株)

2-2 器具・実験装置

パイレックスガラス製反応容器	井内盛栄堂(株)
化学天秤	島津製作所(株)
ガラス電極式水素イオン濃度計 D-21	堀場製作所(株)
減圧濾過用フィルターフォルダー KG-47	アドバンティック東洋(株)
減圧容器 VT-500	アドバンティック東洋(株)
吸引ポンプ FTP-10A	岩城硝子(株)
シェイカー	井内盛栄堂(株)
0.45 μm メンブランフィルター DISMIC-25CS	アドバンティック東洋(株)

2-3 分析装置

高速液体クロマトグラフィー (HPLC)

紫外吸収検出器	UVIDEC-100-VI 型	日本分光工業(株)
ポンプ	L-7110	日立製作所(株)
カラム	CHROMSPHER POLY C18 REPEAL (ϕ 4.5 mm \times 150 mm)	VARIAN
レコーダー	RC-150	日本分光工業(株)

イオンクロマトグラフ (IC) (陰イオン)

電気伝導検出器	L-3270	島津製作所(株)
ポンプ	L-6000	島津製作所(株)
カラム	#2710-SK-OC (ϕ 4.5 mm \times 50 mm)	昭和電工(株)
恒温槽	655A-52	島津製作所(株)
レコーダー	C-R5A	島津製作所(株)

全有機体炭素計

TOC-VE

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC-MS)

	GCMS-QP5000	島津製作所(株)
カラム	HP-5	Hewlett-packard

2-4 実験操作

2-4-1 分解実験操作

・リニュロン溶液の調整

10 %リニュロン溶液は超純水器 (GSH-2000、アドバンスティック東洋(株))で処理した水にリニュロンをスターラーで攪拌しながら溶解させた。また、溶液の調製、保存は遮光した状態で行った。pH 調製には硫酸を用いた。

・リニュロンの分解実験

リニュロン溶液をパイレックスガラス製反応容器中に入れ、pH を調製し、過酸化水素、針鉄鉍を加え、全体積を 30 mL とし反応を開始した。反応容器の攪拌はシェイカーを用いて行った。そして一定時間攪拌後メタノール 1 mL を加え、反応を停止させた。

2-4-2 リニュロン濃度の測定

反応停止後の試料を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料中のリニュロン濃度を HPLC により測定した。分析条件を Table 2-1 に示す。

Table 2-1. Analytical conditions.

Analyte	: Linuron
Column	: CHROMSPHER POLY C18 REPEAL
Eluent	: CH ₃ CN/H ₂ O 30/70(v/v)
Flow rate	: 1.0 mL/min
Wavelength	: 250 nm
Injection volume	: 20 μL

2-4-3 無機イオン濃度の測定

反応停止後の試料を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、試料中の NO_3^- 、 Cl^- の濃度を陰イオン用クロマトグラフィーにより測定した。それぞれのイオンの検量線は、塩化アンモニウム、硝酸カリウムを用いてそれぞれの濃度既知の溶液を調製し作成した。陰イオンの分析条件を Table 2-2 に示す。

Table 2-2. Analytical conditions.

Analyte	: NO_3^- 、 Cl^-
Column	: #2710-SK-IC
Eluent	: 1 mM $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOH})$
Flow rate	: 0.70 mL/min
Column temperature	: 40°C
Injection volume	: 20 μL

2-4-4 TOC 量の測定

反応停止後の試料を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、高純度空気で 10 分間スパーキング処理し、全有機体炭素計により測定した。検量線の作成にはフタル酸水素カリウムを用いた。分析条件を Table 2-3 に示す。

Table 2-3. Analytical conditions.

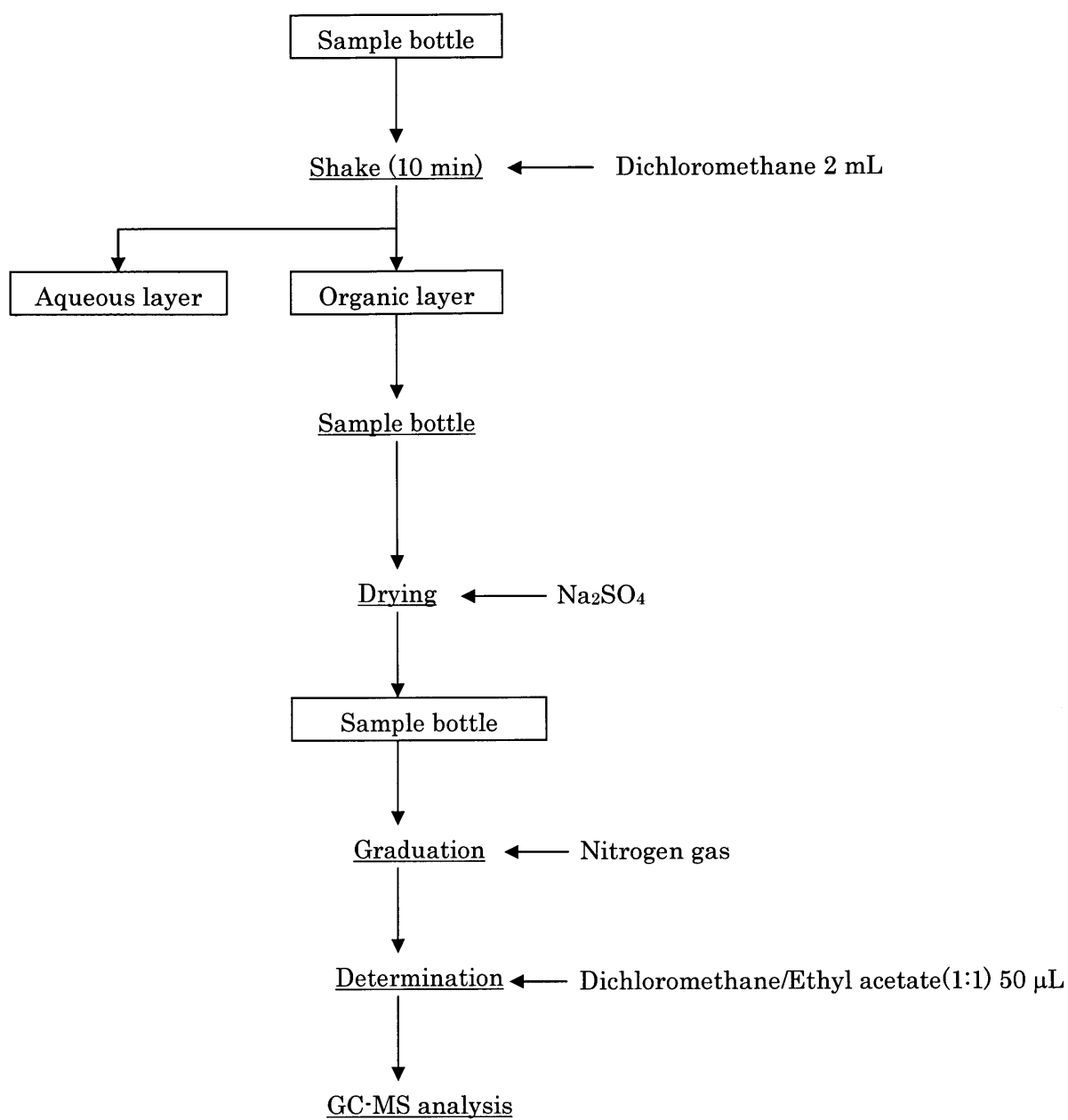
Carrier gas	: rich air
Pressure of carrier gas	: 200 kPa
Flow rate of carrier gas	: 150 mL/min
Furnas temperature	: 680°C
Injection volume	: 10 μL

2-4-5 反応中間体の分析

反応停止後の試料をジクロロメタンに溶解させ、液-液抽出した後、窒素濃縮した試料をGC/MSで分析した。分析条件をTable 2-4に示す。また液-液抽出・窒素濃縮の略図をScheme 2-1に示す。

Table 2-4. Analytical conditions.

Column	: HP-5(ϕ :0.32 mm 30 m Film thickness: 0.25 μ m)
Temp. program	: 50°C (3min) \rightarrow up 5°C/min \rightarrow 250°C (5min)
Carrier gas	: He (99.9%)
Ionization	: Electron ionization method (EI)
Injection volume	: 1 μ L



Scheme 2-1. Liquid-phase extraction procedure.

3. 結果と考察

3-1 リニュロンの分解における反応時間の影響

本研究では、まず針鉄鉱のみでリニュロンを分解できるか否かを検討したところ、ほとんど分解が起こらなかった。そこで、先ほどの系にさらに過酸化水素を加え、pHを調整した系での分解を試みた。その結果、高速液体クロマトグラフにより反応後リニュロンのピーク（紫外線吸収検出器におけるピーク波長 250 nm）が減少することを確認した。これはこの系によりリニュロンの分解が可能であることを示唆している。よって、これ以降の実験では高速液体クロマトグラフ（HPLC）を用いて、針鉄鉱/過酸化水素の系を用いたリニュロンの分解における様々な条件（反応時間、針鉄鉱の添加量、過酸化水素初期濃度、初期 pH）を検討し、さらに無機イオンや有機体炭素を測定して、ガスクロマトグラフー質量分析計（GC-MS）で中間体を同定、反応経路を考察する。

まず、リニュロンの分解における反応時間の影響を検討した。その結果を Figure 3-1、その実験条件を Table 3-1 に示す。

分解率はリニュロンの初期濃度に対する反応後のリニュロン濃度を計算することにより算出した。分解開始から 1 時間までは分解率が緩やかに高くなったが、その後は急激に向上し、4 時間後には再度緩やかに分解率が高くなり、7 時間で完全分解した。これまで酸化チタンなどの光触媒や鉄を用いた難分解性有機化合物の分解研究では、その分解の反応次数が 1 次や 1/2 であることを示している。しかし、 α -FeOOH/H₂O₂ による分解反応はそれらとは異なる結果となった。

Table 3-1. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

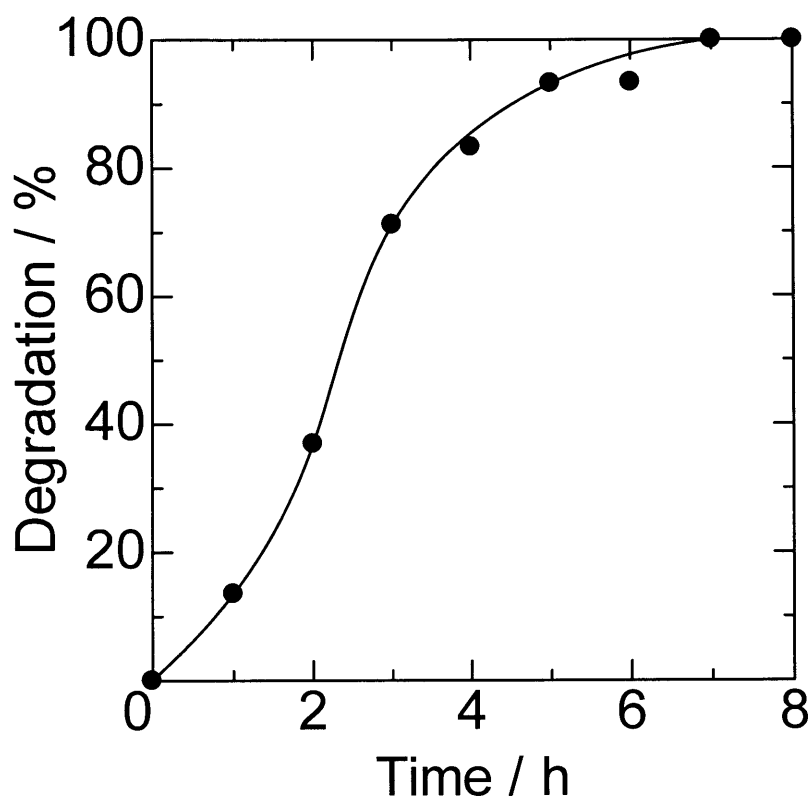


Figure 3-1. Effect of time on the degradation of Linuron.

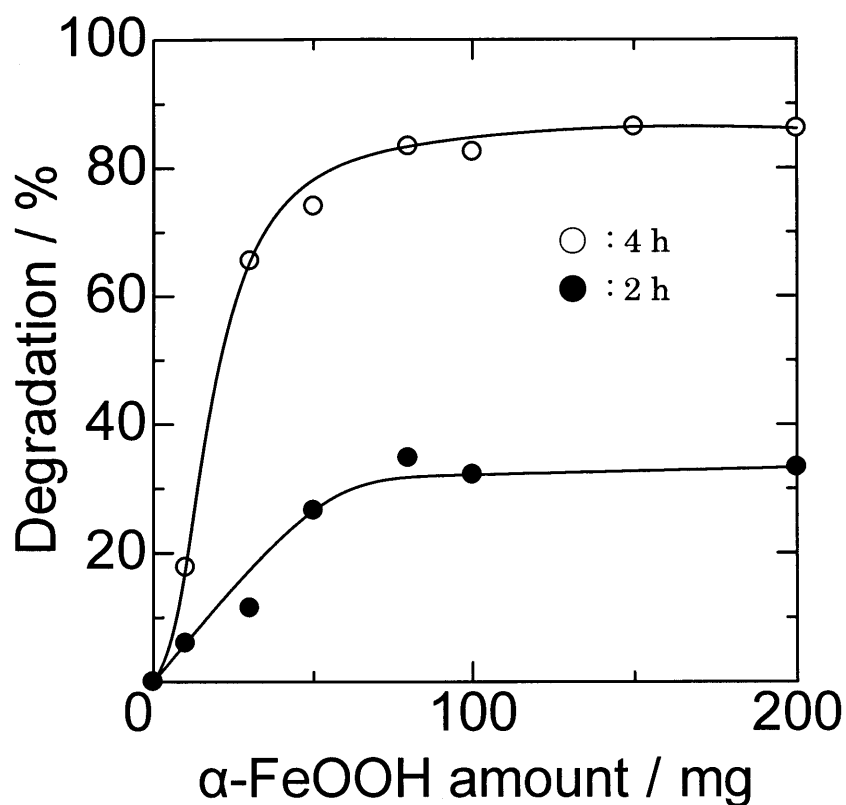
α -FeOOH	: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-2 リニュロンの分解における針鉄鉍添加量の影響

Figure 3-2 に反応時間が 2 時間、4 時間の条件における針鉄鉍添加量に対するリニュロンの分解率の変化を示す。実験条件を Table 3-2 に示す。添加量の増加と共に分解曲線の勾配が急になった。これは針鉄鉍量の増加により単位時間あたりの溶存鉄イオン量が増加したためである。針鉄鉍量は 0-200 mg の範囲で検討し、粒径は 30-50 mesh のものを用いた。これらにより、針鉄鉍量が 80 mg 以降では分解率がほぼ一定となった。その理由として、溶出する鉄イオンがある一定以上でヒドロキシルラジカルの捕捉剤として働くためと考えられる。したがって、針鉄鉍の最適添加量を 80 mg とした。

Table 3-2. Experimental conditions.

Reaction time	: 2, 4 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C



**Figure 3-2. Effect of goethite amount
on the degradation of Linuron.**

Reaction time	: 2, 4 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-3 リニュロンの分解における過酸化水素初期濃度の影響

リニュロンの分解における過酸化水素初期濃度の影響を Figure 3-3 に示す。実験条件を Table 3-3 に示す。100 mM 以下の時、濃度とリニュロンの分解率は直線的な関係があることが分かった。そして、100 mM から 200 mM の間は緩やかに増加し、200 mM 以降で減少した。これは過酸化水素濃度が高いため、過酸化水素から生成する $\text{OH}\cdot$ の再結合が原因と考えられる。ゆえに、過酸化水素濃度の最適条件を 200 mM とした。

Table 3-3.Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Reaction time	: 4 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
pH	: 2
Temperature	: 25°C

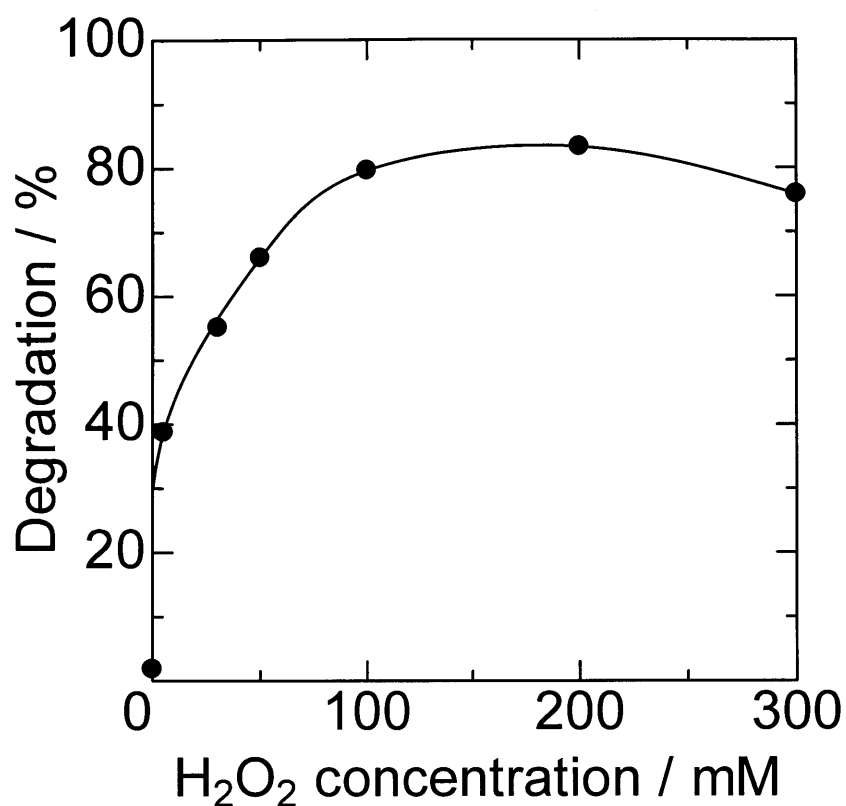


Figure 3-3. Effect of H₂O₂ concentration on the degradation of Linuron.

α -FeOOH	: 80 mg
Reaction time	: 4 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-4 リニュロンの分解における初期 pH の影響

水溶液中での反応を考察するのに、pH という因子は必要不可欠な要素である。リニュロンの分解における初期 pH の影響を Figure 3-4 に示す。実験条件を Table 3-4 に示す。初期 pH の範囲は 1.8 - 2.5 で検討した。先にも述べたが、針鉄鉱は常温、常圧下において安定な化合物であるので、溶解させるには比較的高い酸性度が要求される。Figure 4-4 より、pH が低くなるにつれてリニュロンの分解率は向上し pH が 2 以下で曲線の傾きは緩やかになった。これは酸性度が高い水溶液に針鉄鉱を加えると針鉄鉱が速い速度で溶解し、このとき固体の針鉄鉱の表面は溶解により微小の穴が無数にあいている。この穴の中で鉄の溶解反応と鉄イオンと過酸化水素の反応が瞬時に起こり、物質移動速度が速くなるからだと考えられる。しかしながら pH2 未満という条件は酸性度が高く、工業的、農業的な応用を考慮すると危険や環境面の負荷が大きく、また pH を調整するのに高いコストが必要となる。よって最適 pH を 2 とした。

Table 3-4. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Reaction time	: 2 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
Temperature	: 25°C

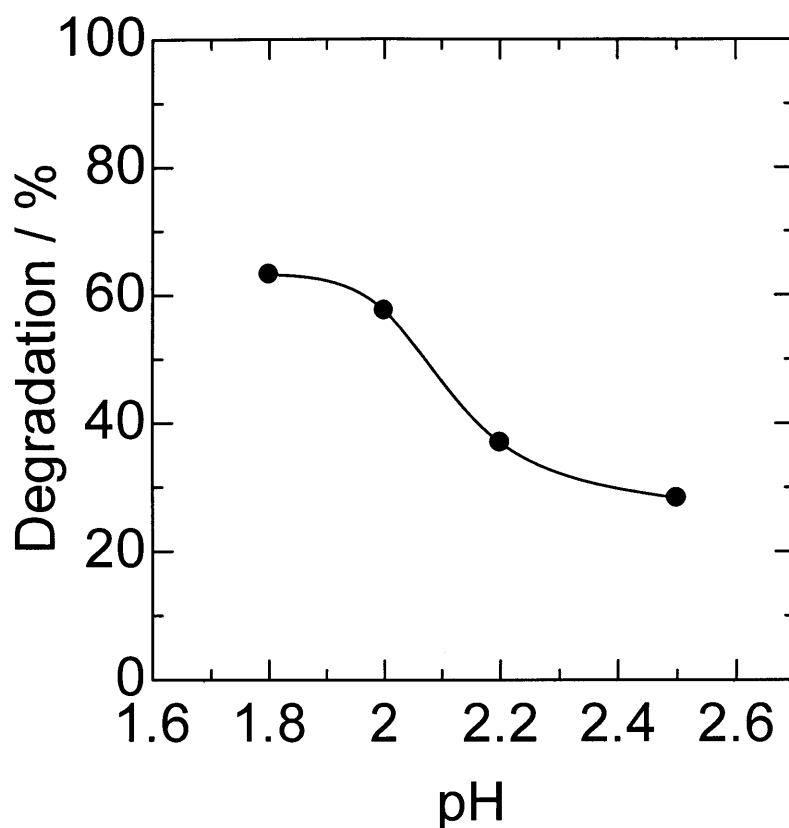


Fig. 3-4. Effect of pH on the degradation of Linuron.

α -FeOOH	: 80 mg
Reaction time	: 2 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
Temperature	: 25°C

3-5 リニュロンの分解における無機イオンの生成量

難分解性有機化合物の分解において、分解反応中間体が存在したままではその中間体も毒性を持っている可能性がある。よって、ただその構造を壊すだけでなく完全に無害な無機イオンまで分解する必要がある。

Figure 3-5 にリニュロンの分解における無機イオンの生成量を示し、その実験条件を Table 3-5 に示す。塩化物イオンの生成量は、反応時間が 5 時間までは増加し続け、それ以降は一定であった。また硝酸イオンはアンモニウムイオンがさらに酸化したものだが、この針鉄鉱/過酸化水素の系では硝酸イオンまで酸化することはできなかった。

Table 3-5.Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

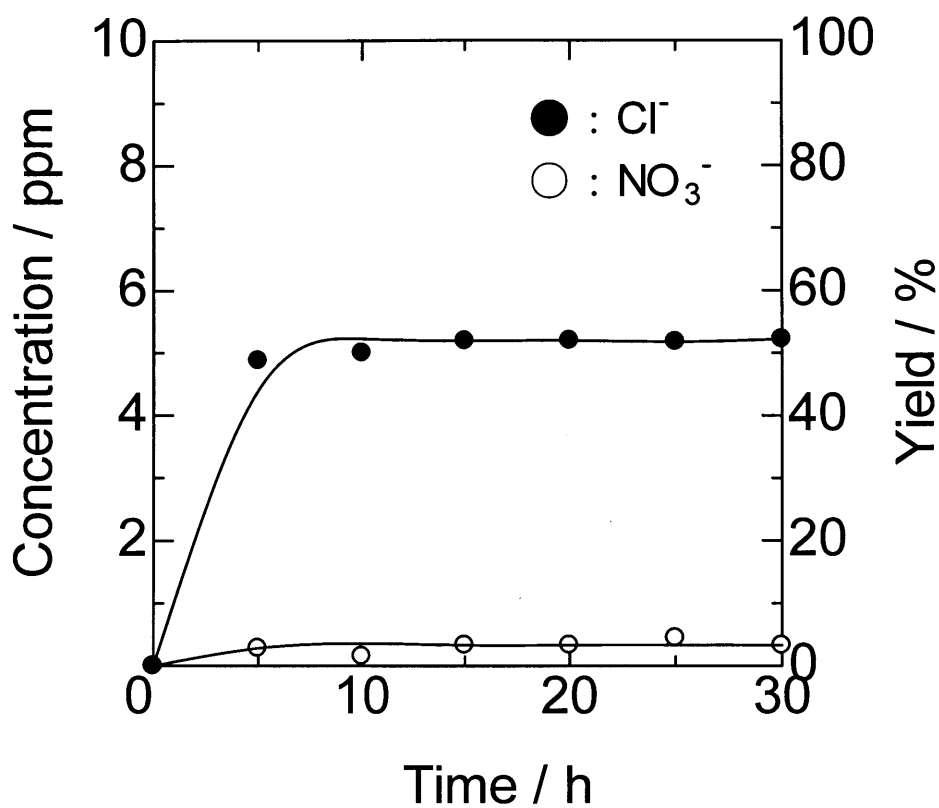


Figure 3-5. Formation of Cl^- and NO_3^- during the degradation of Linuron.

$\alpha\text{-FeOOH}$: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H_2O_2 concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-6 リニュロンの分解における TOC の残存量

TOC(全有機体炭素)が分解反応によりどれだけ減少しているか検討するため、TOC アナライザーで反応後の TOC 残存量を測定した。その結果を Figure 3-6 に、実験条件を Table 3-6 に示す。

TOC は反応開始時から減少し続け、反応時間が 20 時間を過ぎるとほぼ一定となった。Figure 3-6 より、大半の有機体炭素は二酸化炭素に無機化して、炭素を 1 つまたは 2 つ含む中間体が多く存在していると思われる。

Table 3-6. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

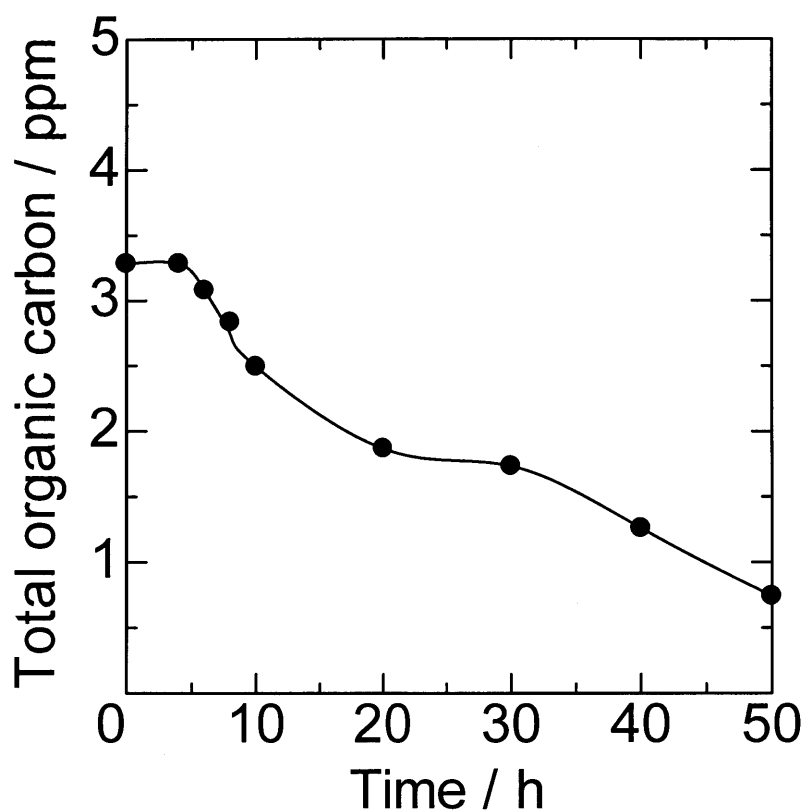


Figure 3-6. Time courses of TOC during the degradation of Linuron.

α -FeOOH	: 80 mg
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 mL
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-7 分解生成物と反応経路

反応停止後の試料を GC/MS で分析し、リニュロンの分解で生じる反応中間体を同定した。実験条件を Table 3-7-1 に、測定結果を Figure.3-7-1 から 3-7-10 に示す。また、検出された物質の保持時間、フラグメントイオン、分子量、分子構造を Table 3-7-2 に示す。

検出された中間体と諸文献を参考に分解の反応経路を考察し、その結果を Scheme 3-1 に示す。リニュロンがヒドロキシルラジカルに攻撃されると、側鎖・ベンゼン環に付加するか、あるいは塩素と置換する。そして更にヒドロキシルラジカルに攻撃されメチル基・アミンが脱離する。そして開環し最終的に無機化に至ると考えられる。本研究では開環後の中間体は検出されていないが、ヒドロキシルラジカルによるベンゼン環の開環は文献で報告されている。

Table 3-7-1. Experimental conditions.

α -FeOOH	: 80 mg
Reaction time	: 2 h
Linuron concentration	: 5 mg/L
Sample volume	: 30 ml
H ₂ O ₂ concentration	: 200 mM
pH	: 2
Temperature	: 25°C

3-7-1 分析結果

反応後、液液抽出を行って GC-MS 分析を行った結果を述べる。

3-7-1-1 リニュロン

反応時間が 2 時間の時のトータルイオンクロマトグラムを Figure 3-7-1 に示す。その結果、反応時間が 2 時間のときリニュロン以外に次の Table 3-7-2 に示すような中間体と考えられる化合物が検出された。化合物特定の根拠をリニュロンとその中間体のマスペクトルを Figure 3-7-2,3,4,5,6,7,8,9,10 に示して説明する。

Figure 3-7-1 において保持時間が 31.8 分に出現した。クロマトグラム中、最も高いピークはリニュロンである。Figure 3-7-2 のマスペクトルにおける $m/z = 248$ の特徴的な分子イオンピークの以外に $m/z = 160, 124, 61$ 、それ以外の小さなピークも一致している。なお、リニュロン標準試料の GC-MS 分析を行い、そのピーク位置を確認した。

化合物 1 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 15.9 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 187$ の主な分子イオンピークの以外に $m/z = 159, 124$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、リニュロンの側鎖が開裂した 4-Isocyanato-1,2-dichloro-benzen だと考えられる。

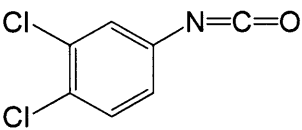
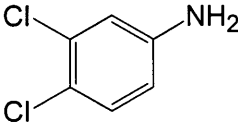
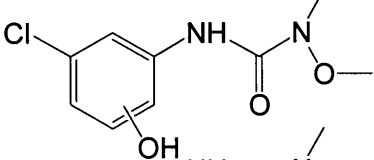
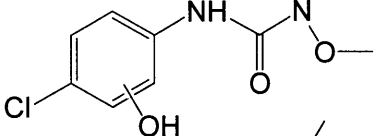
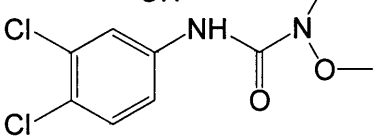
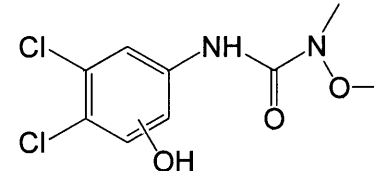
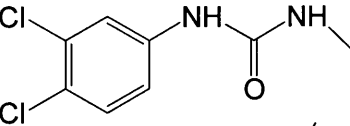
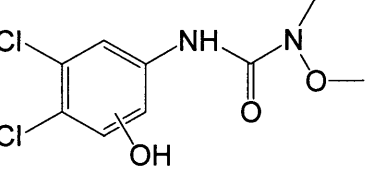
化合物 2 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 19.2 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 161$ の主な分子イオンピークの以外に $m/z = 126, 63$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、リニュロンの側鎖開裂した 3,4-Dichloro-phenylamine だと考えられる。

化合物 3,4 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 30.7、31.0 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 230$ の主な分子イオンピークの以外に $m/z = 169, 142$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、リニュロンの 1 つの塩素がヒドロキシル基に置換した 3-(3-chloro-N-hydroxy-phenyl)-1-methoxy-1-methyl-urea だと考えられる。

化合物 5,6,8 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 33.4、34.3、35.0 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 264$ の主な分子イオンピークの以外に $m/z = 176, 148, 61$ 、それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、リニュロンのベンゼン環にヒドロキシル基が付加した 3-(3,4-dichloro-N-hydroxyphenyl)-1-methoxy-1-methyl-urea だと考えられる。

化合物 7 はトータルイオンクロマトグラム中において保持時間 34.7 分で検出され、そのマスペクトルは $m/z = 218$ の主な分子イオンピークの以外に $m/z = 161$ それ以外の小さなピークも一致している。ゆえに、リニュロンの側鎖の酸素原子が 1 つ取れた 1-(3,4-Dichlorophenyl)-3-methyl-urea だと考えられる。

Table 3-7-2. Intermediates obtained by degradation of Linuron.

Peak No.	Retention time(min)	Detected ions(m/z)	Molecular weight(m/z)	
1	15.9	187,159,124	187	
2	19.2	161,126,63	161	
3	30.7	230,169,142,61	230	
4	31.0	230,169,142	230	
Linuron	31.8	248,160,124,61	248	
5	33.4	264,176,148,61	264	
6	34.3	264,176,148,61	264	
7	34.7	218,161	218	
8	35.0	264,176,148,61	264	

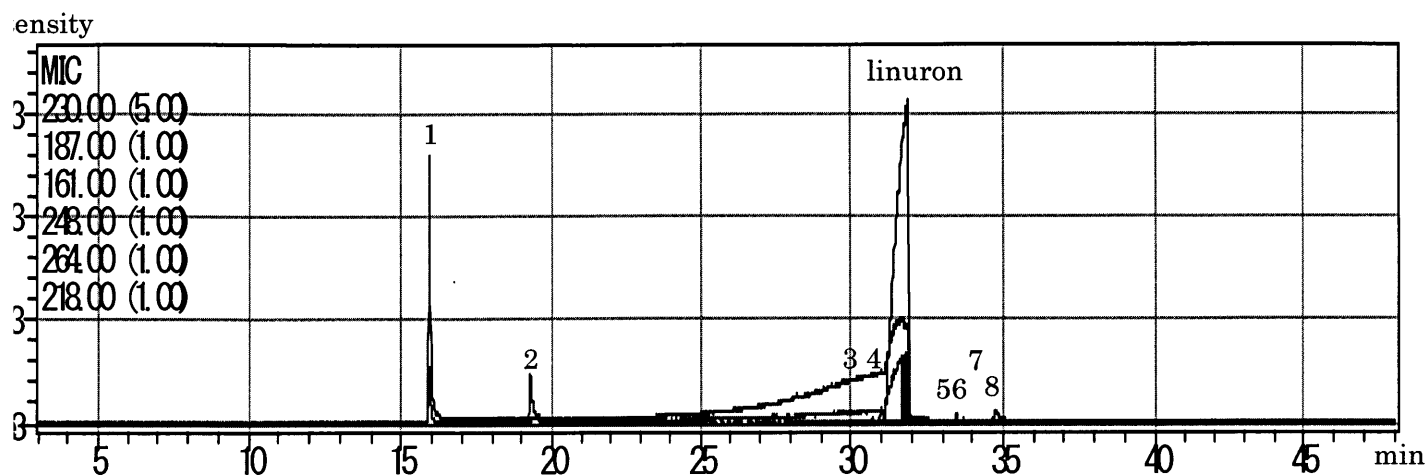


Fig. 3-7-1. Mass ion chromatogram obtained by GC-MS analysis of degradation products of Linuron.

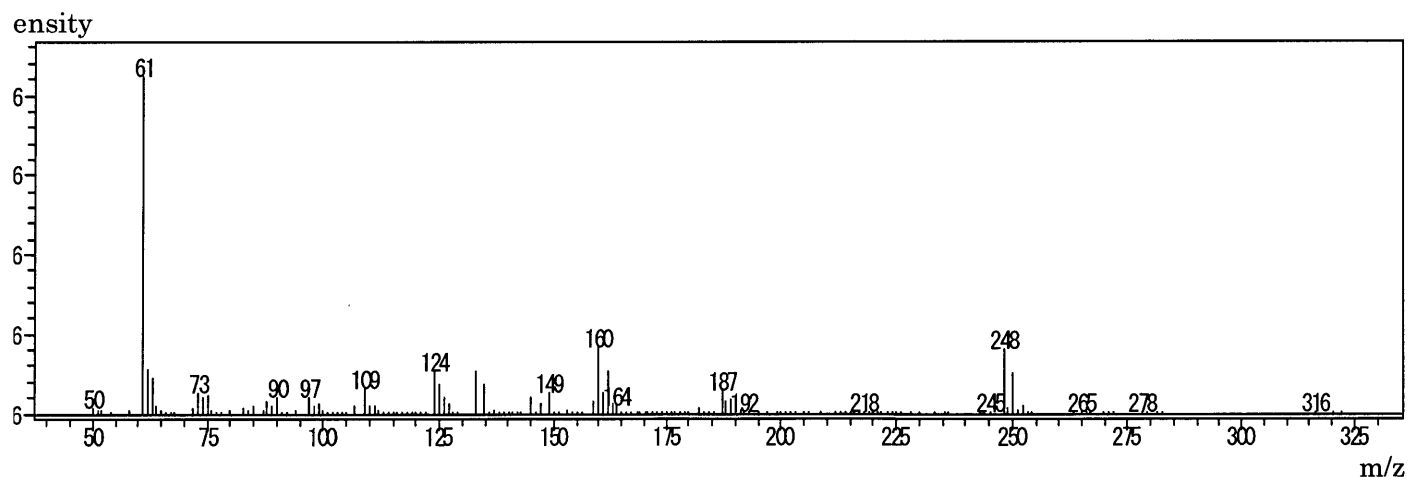


Fig. 3-7-2. Mass spectra of Linuron.

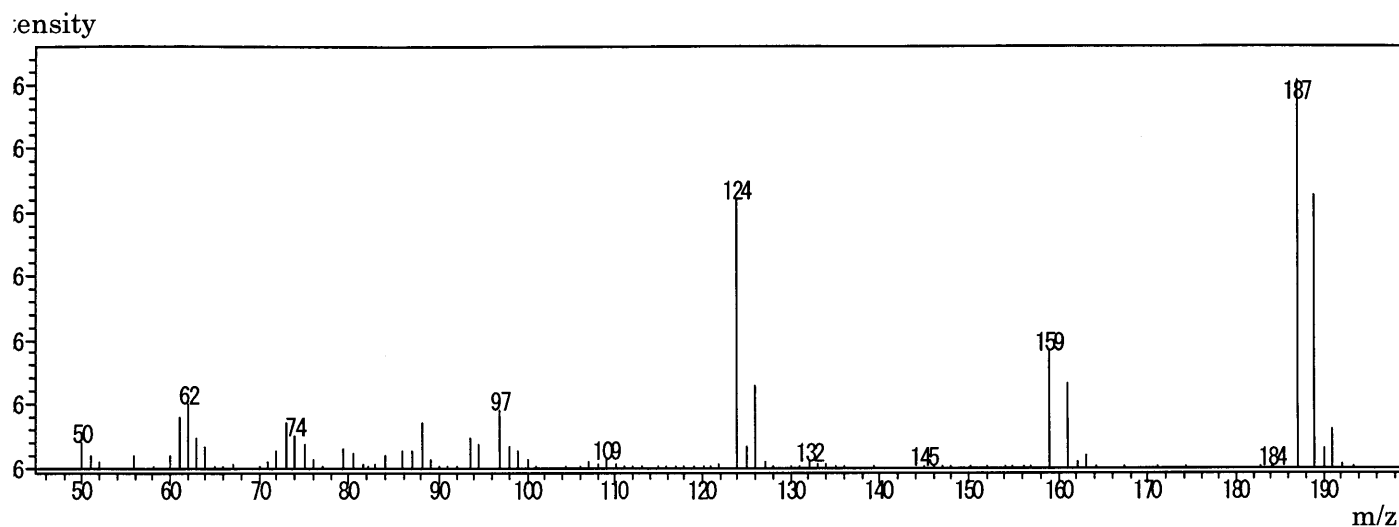


Fig. 3-7-3. Mass spectra of compound 1 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

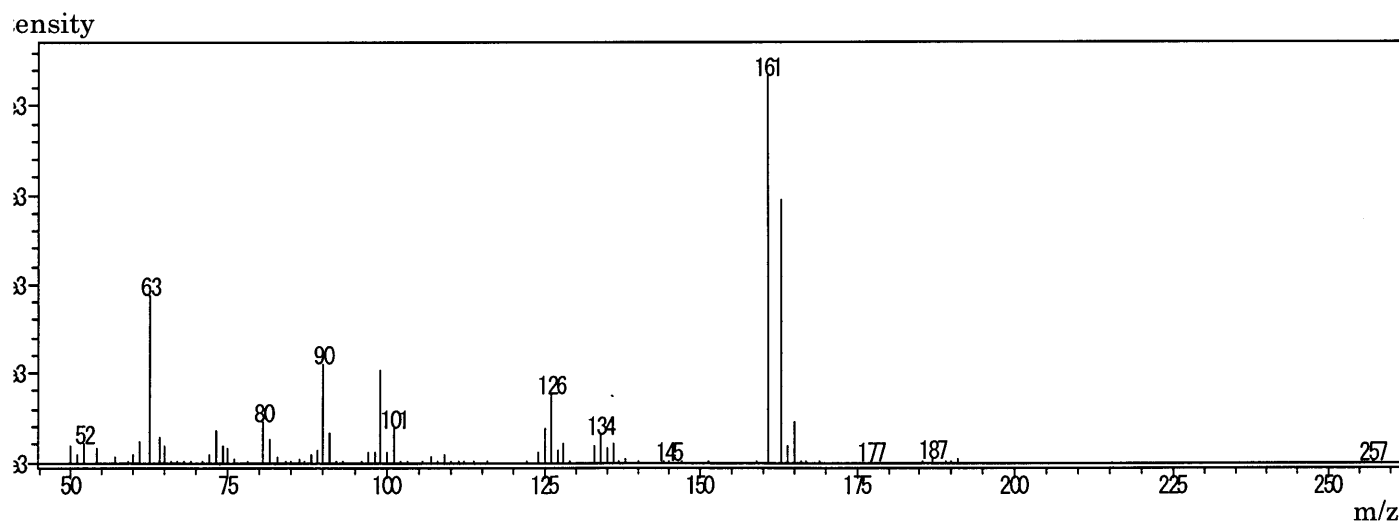


Fig. 3-7-4. Mass spectra of compound 2 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

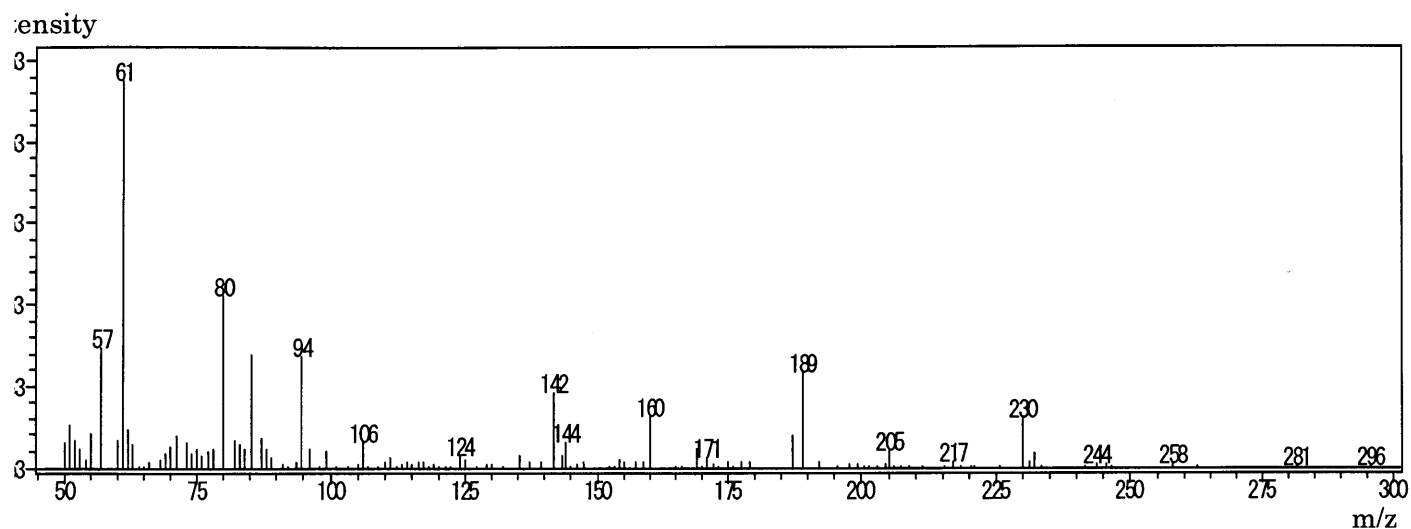


Fig. 3-7-5. Mass spectra of compound 3 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

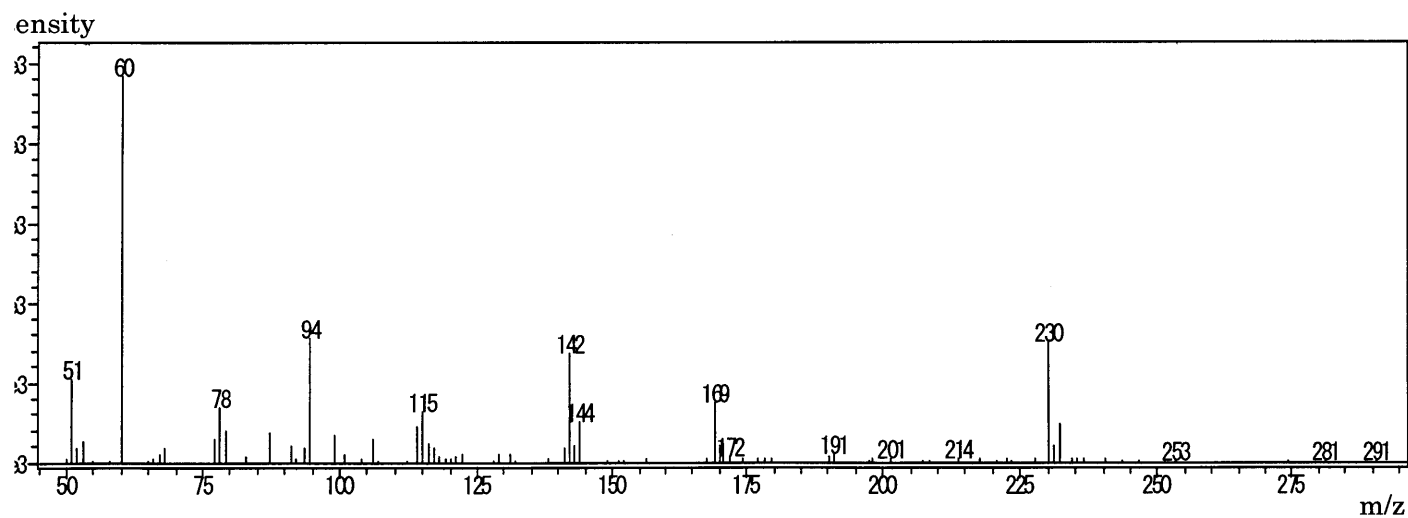


Fig. 3-7-6. Mass spectra of compound 4 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

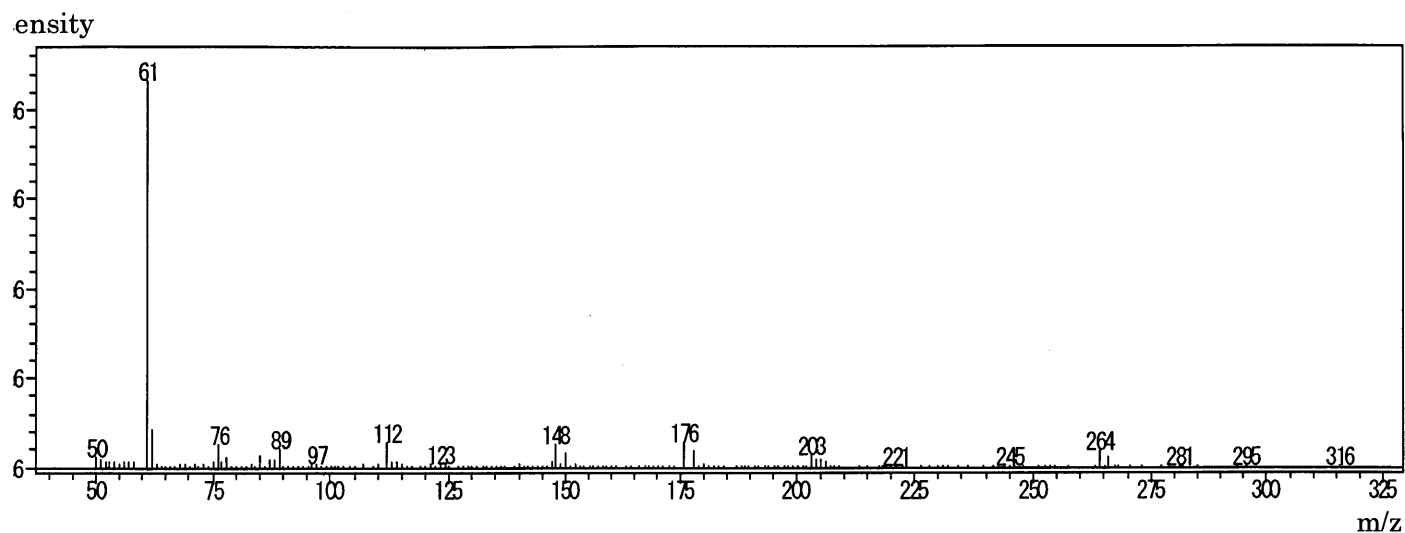


Fig. 3-7-7. Mass spectra of compound 5 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

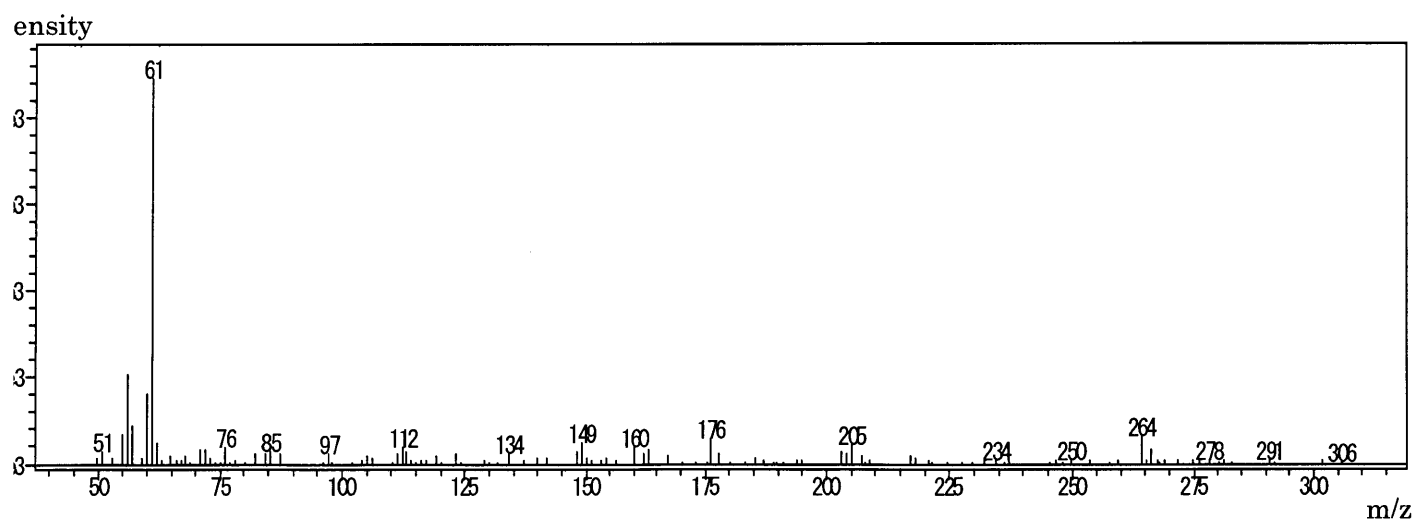


Fig. 3-7-8. Mass spectra of compound 6 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

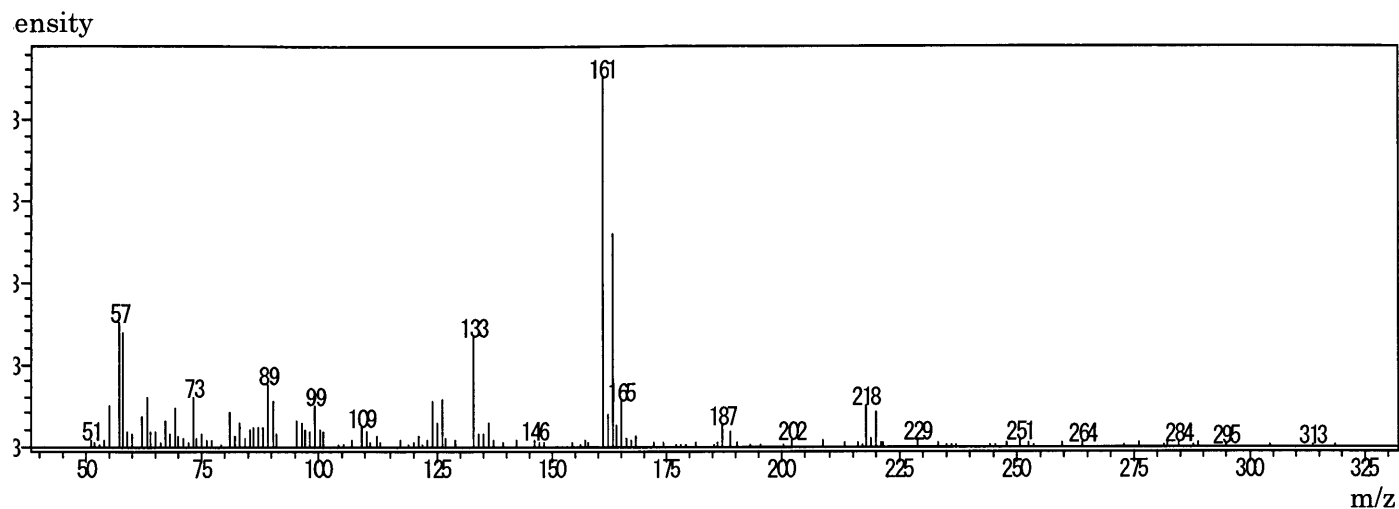


Fig. 3-7-9. Mass spectra of compound 7 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

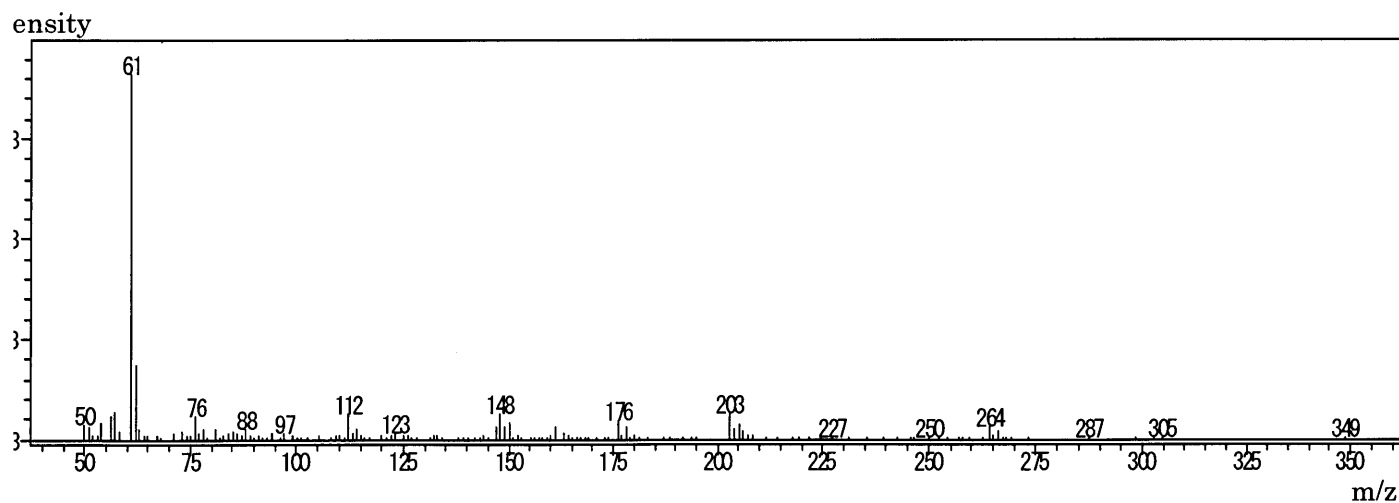


Fig. 3-7-10. Mass spectra of compound 8 generated in degradation of Linuron for 2 hours.

3-7-1-2 反応経路の解明

ここでは、3-7 で論じてきた分解中間体の同定の結果から、リニュロンの分解における反応経路を考察し、提案した。その結果を Scheme 3-1 に示す。

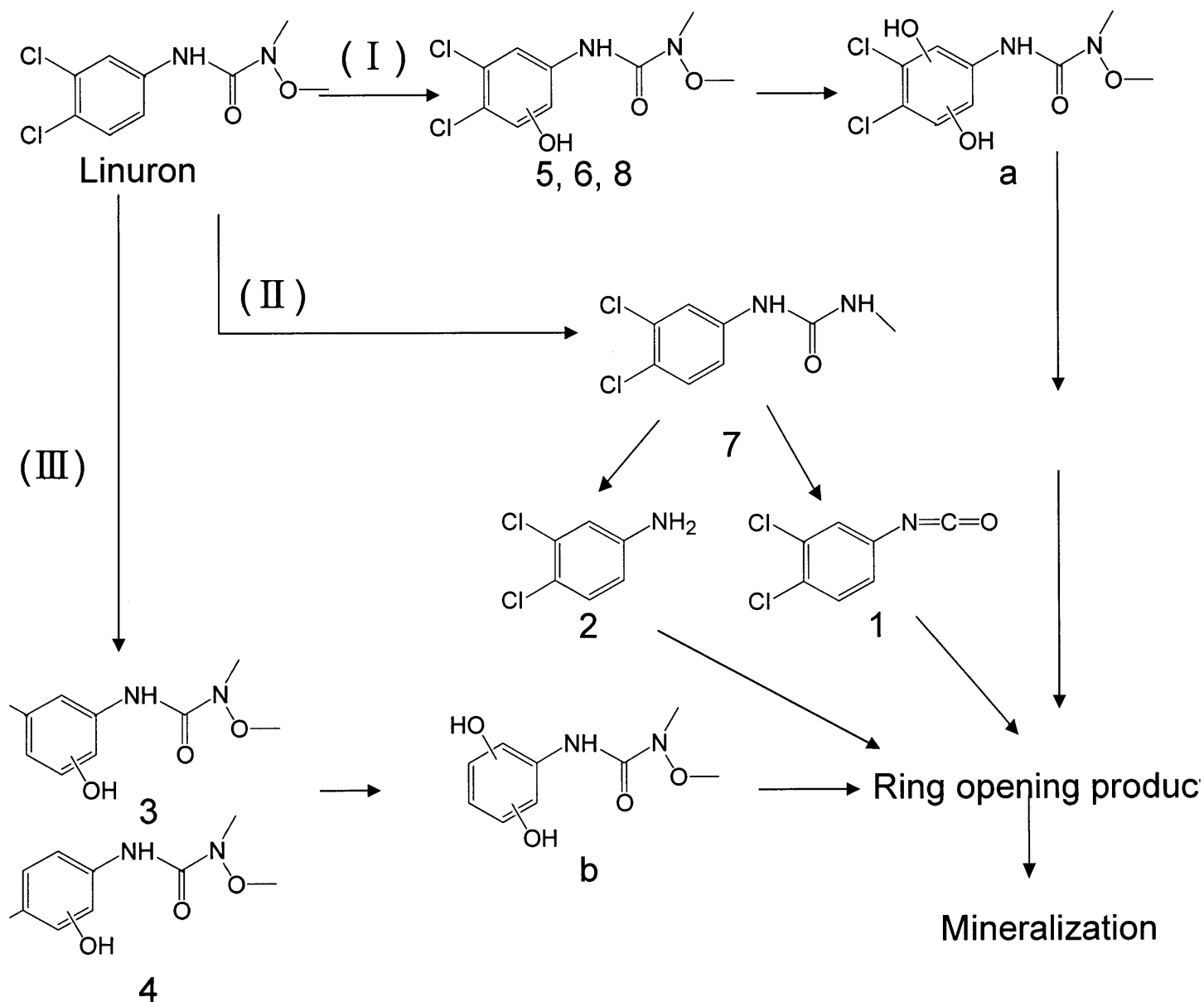
化合物 1 から 8 は、GC-MS によって同定された化合物である。また、GC-MS により同定することは出来なかったが、ヒドロキシルラジカルの攻撃を受け、開環反応により化合物 a,b のような芳香族炭化水素が生成していることも考えられる。

リニュロンの分解は、主にヒドロキシルラジカルの攻撃を受けて進行すると考えられる。側鎖への攻撃によりヒドロキシル化、脱アルキル化を経て徐々に分解していく経路が考えられる。

様々な反応を含むので詳細に考察する。反応経路として(I)、(II)、(III)が考えられる。反応経路(I)において、リニュロンのヒドロキシル化によって生成した化合物 5,6,8 は、更なるヒドロキシル化により化合物 a へと進行し、分解していくと考えられる。反応経路(II)において、ヒドロキシルラジカルによるリニュロンの側鎖への攻撃により、リニュロンは化合物 7 になり、化合物 7 が化合物 1,2 になる経路が考えられる。これらの中間体は、更に分解されていくと予想される。反応経路(III)において、リニュロンは塩素が一つ取れ、ヒドロキシル基が一つ付加した化合物 3,4 になると考えられる。これらは、化合物 b へと進行し、分解していくと考えられる。その後、ベンゼン環が開環反応を受け、脂肪族炭化水素類に転換すると考えられる。

このように、リニュロンは様々な反応を受け、最終的に塩化物イオン、アンモニウムイオン、硝酸イオン、二酸化炭素、水に無機化される。

以上のように、リニュロンの分解経路を提案したが、ベンゼン環の開環反応により生成した脂肪族炭化水素類の同定は GC-MS 分析では困難である。よって、更に詳細に検討するには、LC-MS などの分析手法を用いた研究が必要である。



Scheme 3-1. Degradation pathway of Linuron.

4. 結言

ゲーサイトのみではリニュロンを分解することが出来なかったが、ゲーサイトに過酸化水素を加えてpHを調整することで分解することができた。最適条件はゲーサイト 80 mg、過酸化水素濃度 200 mM、pH 2 であり、最適条件下でリニュロンは7時間で完全分解された。pHは低い方が分解率は高かった。これは、ゲーサイトの溶解量によって分解反応の進行度合が変わるからだと考えられる。無機イオンの生成量は塩化物イオンが 1.47 μM 、アンモニウムイオンが 0.0529 μM 生成し、有機体炭素が 3.3 mg/L から 0.74 mg/L に減少したので、二酸化炭素が生成したと考えられる。しかし、反応時間を長くしても完全な無機化には至らなかった。

GC-MS 分析では8つの反応中間体が検出され、それをもとに分解反応経路を考察した。それにより、本法を用いたリニュロンの分解における最終生成物は二酸化炭素、水、アンモニウムイオン、塩化物イオン、そしてメチルアミンであると考えられる。

ビスフェノール類の結果とは異なり、最適 pH が酸性領域であり、中性域ではほとんど分解が起こらなかった。これは、ビスフェノール類と今回分解を行った農薬(リニュロン)とのゲーサイトへの吸着力の差に理由の一因があると予想される。

本法は、最も豊富に存在している鉄の二次鉱物であるゲーサイトを用いて安価・簡便に難分解性有機化合物を分解できたが、pH や OH ラジカル生成のメカニズムを考慮するとまだ改良の余地はある。本研究の系に光照射を加えることで、分解反応効率は飛躍的に向上しリニュロンが完全に無機化に至ることが期待できる。

第4章 結論

本研究において、ゲーサイトによる分解反応がホルモン様作用を示すビスフェノール類や除草剤であるリニュロンの迅速かつ簡便な分解・無害化方法として有効であることが明らかになった。

また、これらの物質の分解におけるゲーサイト量、pH、過酸化水素濃度、分解反応時間などの条件の影響について明らかとなった。

ゲーサイトを用いた有機物の分解における分解機構は、主にヒドロキシルラジカルなどのラジカル種による酸化分解であり、この他にも電子等による直接酸化還元がある。これらの反応により、最終的に、リニュロンの塩素は塩化物イオンに、窒素はアンモニウムイオンと硝酸イオンに、炭素は二酸化炭素に無機化された。

これらの研究は、今後、外因性内分泌攪乱化学物質や農薬の除去技術において、より実用的な方法への応用が可能であろう。また、地球上に豊富に存在する安価なゲーサイトを用いる方法は、様々な有機汚染物質への応用も期待できる。

特に、同じFe系の分解処理法であるフェントン反応処理では、試料を酸性条件(pH 2-3)にしなければならない。本法はビスフェノール類の分解のように中性条件で処理が行える可能性がある方法であるため、将来的に極めて有益な方法になり得る可能性を秘めている。

参考文献

- (1) 環境ホルモン汚染対策, (株)エヌ・ティー・エヌ (1999)
- (2) 日本化学会編, 季刊 化学総説 No. 50 内分泌かく乱物質研究の最前線, 学会出版センター (2001)
- (3) 環境ホルモンー水産生物に対する影響実態と作用機構ー, 片岡一成, 株式会社恒星社厚生閣
- (4) 農薬毒性の辞典, 植村振作・河村宏・辻万千子・富田重行・前田静夫, (改訂版) (株)三省堂 (2002)
- (5) 日本における農薬の歴史, 松中昭一, 学会出版センター (2002)
- (6) ヘマタイト, マグネタイト, およびゲータイトの pzc と iep の基礎的研究, 伊藤信一・鷲見新一, 東北工業技術試験所報告 第 18 号 昭和 60 年 3 月
- (7) 国立環境研究所ホームページ <http://www.nies.go.jp/index-j.html/>
- (8) アメリカ合衆国環境保護局 (EPA) ホームページ <http://www.epa.gov/>
- (9) Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide on Iron Oxide: Kinetics, Mechanism, and Implications, S.S. Lin, M.D. Gurol, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 1417-1423 (1998)
- (10) Heterogeneous Catalytic Oxidation of Phenanthrene by Hydrogen peroxide in Soil Slurry: Kinetics, Mechanism, and Implication, S. R. Kanel, B. Neppolian, H. Choi, J.W. Yang, *Soil Sediment Contam.*, 12, 101-117 (2003)
- (11) Oxidation of Chlorophenols with Hydrogen Peroxide in the Presence of Goethite, M.C. Lu, *Chemosphere*, 40, 125-130 (2000)
- (12) Role of Goethite Dissolution in the Oxidation of 2-Chlorophenol with Hydrogen Peroxide, M.C. Lu, J.N. Chen, H.H. Huang, *Chemosphere*, 46, 131-136 (2002)
- (13) Photooxidation of Azo Dye in Aqueous Dispersions of $\text{H}_2\text{O}_2/\alpha\text{-FeOOH}$, J. He, W. Ma,

- J. He, J. Zhao, J.C. Yu, *Applied Catal. B: Environ.*, 39, 211-220 (2002)
- (14) Photoreaction of Aromatic Compounds at α -FeOOH/H₂O Interface in the Presence of H₂O₂ : Evidence for Organic-Goethite Surface Complex Formation, J. He, W. Ma, W. Song, J. Zhao, X. Qian, S. Zhang, J.C. Yu, *Wat. Res.*, 39, 119-128(2005)
- (15) Degradation of Drinking Water Disinfection Byproducts by Synthetic Goethite and Magnetite, C.L. Chun, R.M. Hozalaki, W. A. Arnold, *Environ .Sci. Technol.*, 39, 8525-8532 (2005)
- (16) Oxidation of DMSO on Goethite Catalyst in the Presence of H₂O₂ at Natural pH, J. J. Wu, M.M. Ham, J.S. Yang, S.S. Lin, *Catal. Commun.*, 7, 901-906 (2006)
- (17) Kinetic and Microscopic Studies of Reductive Transformations of Organic Contaminants on Goethite, C.L. Chun, R.L. Penn, W. A. Arnold, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3299-3304 (2006)
- (18) Fenton-Like Oxidation of 2,4,6-Trinitrotoluene Using Different Iron Minerals, R. Matta, K. Hanna, S. Chiron, *Sci. Total Environ.*, 385, 245-251 (2007)
- (19) Optimization of Solar Photocatalytic Degradation Conditions of Bisphenol A in Water Using Titanium Dioxide, S. Kaneco, M.A. Rahman, T. Suzuki, H. Katsumata, K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 163, 419-424 (2004)
- (20) Degradation of Bisphenol A in Water by the Photo-Fenton Reaction, H. Katsumata, S. Kawabe, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 162, 297-305 (2004)

論文目録

1. “Degradation of Linuron in Waste Water by Goethite.”
K. Ohta, M. Sugii, H. Katsumata, S. Kaneco, T. Suzuki, H. Hayashi, Y. Yobiko, *ITE Lett. Batt. New Technol. Med.*, 8(3), 605-613 (2007)
2. “Degradation of Pesticides in Aqueous Solution by Goethite.”
M.Sugii, K.Ohta, H.Katsumata, S.Kaneco, T.Suzuki, *Pacificchem 2005*, CD-ROM, poster #749.
3. “ゲオサイトを用いたリニュロンの分解”
杉井麻友子、勝又英之、金子聡、鈴木透、太田清久：日本化学会第 86 春季年会講演要項集, CD-ROM, #2D6-37.
4. “ゲーサイトを用いたビスフェノール F の分解・無害化”
杉井麻友子、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：日本化学会第 87 春季年会講演要項集 CD-ROM, #4F1-12.
5. “ゲーサイトを用いたビスフェノール類の分解・無害化”
杉井麻友子、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 26 回分析化学中部夏季セミナー講演要項集, p. 56.
6. “ゲーサイトを用いたビスフェノール類の分解・無害化”
杉井麻友子、金子聡、勝又英之、鈴木透、太田清久：第 38 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演要項集, p. 120.

謝辞

本研究は、分析環境化学講座の方々の方々の多大なる協力を得て進めることができました。

貴重な御指導、助言をしていただいた太田清久教授、金子聡准教授、勝又英之助教、鈴木透助教、中口敏技官の諸先生方に厚く御礼申し上げます。3年間で得た専門分野の知識や技術、人生の先輩としての数々のアドバイスは私の一生の宝物です。

4年生時に様々な知識を教えていただいた M2 の仲野幸健さん、原田拓也さん、藤井綾さん、古尾竜一さん、松葉啓介さん、渡邊佳史さんと M1 の坂口裕紀さん、千松勇さん、中尾英誉さん、ならびに卒業されました諸先輩方に深く感謝致します。

そして、公私共々お世話になり、苦楽を共にした研究員の今井大蔵さん、増山和晃さん、岡野賢治さん、Ahmed Dabwan さん、Dr の Ferzana Ferdoush さん、この3年間共に研究生活を過ごした高田繕行さん、佐田真希さん、杉本詩織さん、中濱克幸君、李宁さん、どんな時も明るく研究室を盛り上げてくれた M1 の河本結香さんと4年生の内田有衣さん、梅下陽平君、北永裕章君、蔵本和樹君、小林拓也君、中岡優亮君、林和己君、水野裕美さん、三輪託也君に深く感謝いたします。

最後になりましたがいつもあたたかく見守ってくれた家族に心から感謝いたします。本当にありがとうございました。