

## 過マンガン酸カリウム , 線による フェノール系内分泌撹乱化学物質の分解

Decomposition of Phenolic Endocrine Disrupting Chemicals by Potassium Permanganate and -ray Irradiation

阿部 康弘

Yasuhiro ABE

過マンガン酸カリウム(KMnO<sub>4</sub>)によるフェノール系内分泌撹乱化学物質(P-EDCs:phenol,4-*t*-butylphenol(BuP), bisphenol A(BPA))の分解実験を行い,その分解挙動,分解効率を有機物に対して最も優れた分解能を有する 線照射 と比較した。高速液体クロマトグラフ測定(HPLC測定),イオンクロマトグラフ測定(IC測定),全有機炭素量測定 (TOC測定)より,KMnO<sub>4</sub>分解では直接的な開環反応,線分解ではOHの付加-置換反応を介して低級有機酸,無機炭 素が生成することが分かった。また,電子数でKMnO<sub>4</sub>を線と比較した場合,phenolでは線と同等の分解効率を得る ために約3倍量のKMnO<sub>4</sub>添加量が必要であるのに対し,BuP,BPAでは両者で同等の分解効率を示した。さらに,P-EDCs分解における有機酸・無機炭素生成率は両分解法でほぼ同等の性能が発現した。

## 1緒 言

近年,内分泌搅乱化学物質(Endocrine Disrupting Chemicals: EDCs)による水環境への汚染が問題視され ている。日本では,具体的な対応方針をとりまとめた文 書を発行し,その中で内分泌撹乱作用があると疑われる 化学物質が公表された1)。これら化学物質のうち,ジク ロロジフェニルトリクロロエタン(DDT), ジクロロジ フェニルジクロロエチレン(DDE), ポリ塩化ビフェニ ル(PCB)等,明らかに強い内分泌撹乱作用を有する化 学物質に関しては,排出抑制や使用禁止などの措置が取 られているのに対し, ビスフェノールAやアルキルフェ ノール等のフェノール系内分泌撹乱化学物質はプラスチ ック,工業用洗剤等の原料として汎用的に使用されてい る。河川<sup>2)</sup>,下水<sup>3,4)</sup>,埋立地浸出水<sup>5,6)</sup>のモニタリング結 果では、フェノール系内分泌撹乱化学物質が極めて高確 率,高濃度で検出されており,これら化学物質を野生生 物,そして人体に影響の少ない低級有機酸,無機炭素へ と分解する効果的な処理方法が望まれるようになった。

過マンガン酸カリウム(KMnO<sub>4</sub>)は強力な酸化剤として知られており,下記の反応式に示すように,フェノー

ルを最終的に無機炭素まで分解することができる<sup>7)</sup>。

 $3C_6H_5OH + 28KMnO_4 + 5H_2O$  $18CO_2 + 28KOH + 28MnO_2$  (1)

また,低コストである,取り扱い易い等の利点も有し, KMnO4は米国においてフェノールを分解するための水 処理剤として広く用いられている<sup>8)</sup>。著者はKMnO4をノ ニルフェノール,ビスフェノールA,2,4ジクロロフェノ ール,フェノール等のフェノール系内分泌撹乱化学物質 を含有した排水に適用するための予備的実験を行い,こ れら化学物質がKMnO4により分解され,その反応速度 定数はノニルフェノール > ビスフェノールA > 2,4ジク ロロフェノール > フェノールの順であることを明らかに した<sup>9,10)</sup>。しかし,KMnO4を実処理場で使用するには, 分解生成物がどのようなものであるか,そしてその他処 理方法と比較して分解効率はどの程度であるかを明確に する必要がある。

一方,OHラジカルは最も強い酸化力を有し,水中の 有機化合物を分解する有効な手法として知られている。 UV 照射,イオン照射,放電処理などがOHラジカルを 発生させる手法として一般的であるが,UV照射,放電 処理では高密度にOHラジカルを発生させることが困難 である,透過力が弱い等の問題点が指摘されている。一 方,X線,線照射では低濃度の有機化合物と反応する に充分なOHラジカルを生成させることができ,高効率 な水処理法として注目されてきている。

そこで本研究では、KMnO<sub>4</sub>および 線によるフェノ ール系内分泌撹乱化学物質 [P-EDCs: Phenol, 4-*t*butylphenol(BuP), Bisphenol A(BPA)]の分解実験を 行い、両者の分解挙動、分解効率を比較することから、 KMnO<sub>4</sub> が P-EDCs を含有する排水処理に適用可能かど うか検討する事を目的とした。

## 2 実 験

2.1 試 薬

本実験で使用した P-EDCs の化学構造を Fig. 1 に示 す。BuP, BPA には GL サイエンス株式会社製,内分泌 撹乱化学物質標準品(99%)を使用した。Phenol, KMnO4 には関東化学株式会社製,特級試薬(純度99% 以上)を用いた。また,HPLC 測定で使用するメタノー ルには和光純薬株式会社製の HPLC グレード品を使用し た。さらに超純水は MILLIPORE Milli-Q PLUS(電気伝 導度 18.2 M cm<sup>-1</sup>, pH 6.5)より供給した。その他本実 験で使用した試薬類には全て関東化学株式会社製,特級 試薬(純度 99%以上)を用いた。



Fig. 1 Chemical structures of P-EDCs used in this study.

#### 2.2 P-EDCs 溶液の調製

Phenol, BuP, BPAを50µM(M=mol dm<sup>-3</sup>)となる ように超音波を用いて超純水に溶解させた。試料溶液 1.5 dm<sup>3</sup>を2.0 dm<sup>3</sup>のガラス容器に入れ,15 分間バプリ ングすることにより空気飽和させた。これら試料を 50 cm<sup>3</sup>のガラス製ねじ口瓶(40 x 75 mm,ガラス厚さ 1 mm)に入れ,2.3 の分解処理を行った。

#### 2.3 P-EDCs の分解

KMnO<sub>4</sub>を超純水に溶解させ,0.2 wt%,2.0 wt% KMnO<sub>4</sub> 水溶液を調製した。試料溶液に KMnO<sub>4</sub> 濃度が10,20, 40,80,120,180,240 µ M となるように KMnO<sub>4</sub> 水溶 液を所定量添加し,24 時間,室温(25)にて反応させ た。

線分解は 25 において<sup>60</sup>Co 線源(12 x 450 mm) を用いて行った(日本原子力研究所高崎研究所)。 線照 射装置の概要を Fig. 2 に示す。吸収線量は 33.3,66.5, 133,267,400,600,800,2,400 Gy とし,200 Gy h<sup>-1</sup>の 線量率で照射した。照射後に不安定な分解生成物が存 在することを考慮し,2.4 の各種分析は照射後直ちに行 った。



Fig. 2 The apparatus for -ray irradiation in Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Research Institute.

## 2.4 分 析

#### 2.4.1 高速液体クロマトグラフ測定(HPLC 測定)

高速液体クロマトグラフ(HPLC: Aglient 1100 series, UV/vis 検出器: 280 nm)を用いて,残存 P-EDCs,およ び分解過程で生成した芳香族系中間体の定性,定量分析 を行った。カラムは Shodex 製 Rspak DE-613(2.1 mm i.d. x 100 mm, 40 ), 溶離液には水-メタノール(25:
 75, 1.0 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)を使用して各化合物の分離を行った。
 中間体の定性,定量分析は,予め濃度の既知である標準
 物質とリテンションタイム,ピーク面積を比較すること
 により行った。

#### 2.4.2 イオンクロマトグラフ測定(IC 測定)

サプレッサー式イオンクロマトグラフ(IC: Metrohm 761 Compact IC)を用いて,分解過程で生成した有機酸 の定性,定量分析を行った。カラムは Shodex 製 IC SI 90-4E(4.0 mm i.d. x 250 mm,室温),溶離液には1.8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と1.7 mM NaHCO<sub>3</sub>の混合溶液を用いて各 有機酸を分離した(1.2 cm<sup>3</sup> min<sup>1</sup>)。有機酸の定性,定量 分析は,予め濃度の既知である標準物質とのリテンショ ンタイム,ピーク面積を比較することにより行った。サ プレッサーの再生には 20 mM の硫酸を使用した。

### 2.4.3 全有機炭素量測定(TOC 測定)

TOC 分析機(Shimadzu TOC Vwp)を用いて試料中 の全有機炭素量測定を行った。全炭素量測定(TC),無 機炭素量測定(IC)における検量線の作成にはそれぞれ フタル酸カリウム,NaHCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(等モル)水溶液を 使用した。TOC の完全酸化には85 における UV 照射, およびペルオキシニ硫酸ナトリウムにより行った。生成 した二酸化炭素は非分散式赤外検出器により測定した。

## 3 結 果

## 3.1 KMnO<sub>4</sub>による P-EDCs の分解

KMnO<sub>4</sub> による分解後の試料は 24 h 反応後,薄い黄色に 呈色し,この黄色は KMnO<sub>4</sub> の添加量を増やすほど濃く なる傾向が見られた。また, P-EDCs を含まない KMnO<sub>4</sub> 水溶液を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で還元処理した試料も同様の黄色に変色 した。

20  $\mu$  M の KMnO<sub>4</sub> で分解した P-EDCs 試料,および KMnO<sub>4</sub> 水溶液を H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> で還元処理した試料の HPLC クロ マトグラムを Fig. 3 に示す。Phenol, BuP, BPA 分解試 料に見られるリテンションタイムが 3 min 以下のピーク (a),(b)は KMnO<sub>4</sub> の添加量に伴って増加した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> による KMnO<sub>4</sub> の還元試料においても同様のピークが見 られることから,ピーク(a),(b)は P-EDCs に起因す る化合物ではないと推察される。通常,KMnO<sub>4</sub>は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と反応し,二酸化マンガン,もしくはそれに関連するマ ンガン化合物に還元される<sup>11,12</sup>。従って,ピーク(a), (b)は MnO<sub>2</sub>,もしくはそれに関連した化合物に起因し ていると思われる。また,BPA 試料に小さなピーク(e) が観察されたが,このピークがどのような化合物か同定 することはできなかった。



Fig. 3 HPLC Chromatograms of P-EDC samples decomposed by  $20 \mu M$  of KMnO<sub>4</sub> and (KMnO<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 280 nm. Peaks:(a) and (b) colloidal MnO<sub>2</sub>, (c)Phenol, (d)BuP, (f)BPA, and (e)unknown.

Fig. 4 に KMnO<sub>4</sub> 分解における P-EDCs の濃度変化を 示す。Phenol 濃度は KMnO<sub>4</sub> 添加量に伴って曲線的に減 少し,240 µ M で完全分解した。一方,BuP および BPA 濃度は直線的に減少し,phenol で必要な 1/3 の KMnO<sub>4</sub> 添加量で完全に分解した。



Fig. 4 Decrease in P-EDCs with the addition of KMnO<sub>4</sub>.

Fig. 5 に 240  $\mu$  M の KMnO<sub>4</sub> で分解した P-EDCs 試料 の IC クロマトグラムを示す。分解後の試料では有機酸 としてギ酸(a), リンゴ酸(b), マレイン酸(c), シュ ウ酸(d)が同定され, KMnO<sub>4</sub>により P-EDCs が低級有 機酸まで分解されることが分かった。



Fig. 5 IC Chromatograms of P-EDC samples decomposed by 240 μ M of KMnO<sub>4</sub>.
(a)Formic acid, (b)Malic acid, (c) Maleic acid, and (d)Oxalic acid.

Fig. 6 に中間体として生成した有機酸中の炭素量の合計,および TOC 減少率(無機炭素生成率)を示す。ここで,TOC 減少率は以下の式を用いて算出した。



Fig. 6 Total carbon concentration of organic acids formed by the decomposition of P-EDCs and decrease in TOC with the addition of KMnO<sub>4</sub>.

Decrease in TOC =

{(TOC<sub>0</sub> - TOC)/TOC<sub>0</sub>} x 100(%) (2) TOC<sub>0</sub>:分解実験前の全有機炭素量(mg dm<sup>-3</sup>) TOC:分解実験後の全有機炭素量(mg dm<sup>-3</sup>)

KMnO<sub>4</sub>による phenol 分解では,反応初期からの直線 的な有機酸生成量,TOC 減少率の増加が見られた。一方, BuP,BPA 分解における有機酸生成量,TOC 減少率は 80 µ M 以上で直線的に増加した。また,有機酸生成量お よび TOC 減少率は phenol > BuP > BPA の順であった。

## 3.2 線による P-EDCs の分解

吸収線量 400 Gy で照射した P-EDCs 試料の HPLCク ロマトグラムを Fig. 7 に示す。 線による分解後の phenol, BuP 試料ではカテコール(e), ハイドロキノン (d), ヒドロキシハイドロキノン(c), そして 4-*t*-ブチ ルカテコール(BuCa (k)等の水酸基の結合した化合物 が観察された。BPA 試料でも大きなピーク(q)および (p)が見られるが, これらが水酸基の結合した化合物か どうか明らかにすることはできなかった。また, BuP, BPA ではその他のピーク(g-j),(m-o)が検出されたが, これら化合物についても同定することはできなかった。



Fig. 7 HPLC chromatograms of P-EDC samples irradiated by -ray at 400 Gy. = 280 nm. Peaks:(c)hydroxyhydroquinone,(d) hydroquinone,(e)catechol,(f)phenol,(k) BuCa, (I)BuP,(r)BPA,(a-b)(g-j) and (m-q)unknown.

Fig.8 に 線分解における P-EDCs の濃度変化を示す。 各 P-EDCs 濃度は吸収線量に伴って減少し,800 Gy で完 全に分解した。また,三種化合物間の濃度減少曲線にほ とんど差異は見られなかった。



Fig. 8 Decrease in P-EDCs as a function of absorbed dose.

Fig. 9(a)-(c)に水酸基の結合した化合物の濃度,そ して BPA で同定できなかった分解主生成物である生成 物 P,Q(それぞれ Fig.7のピーク(p),(9)に対応)の 面積を示す。Fig. 9 から分かるように, P-EDCs 分解の 分解主生成物であるカテコール,ハイドロキノン,BuCa, そして生成物Qは270Gyまで増加し,その後減少する 傾向が見られた。Phenol 分解試料のヒドロキシハイドロ キノン, BPA 分解試料の生成物 Pは, カテコール, ハイ ドロキノン,生成物Qが減少する270Gy以上で増加した。

線分解試料の IC 測定では, KMnO4 分解同様, ギ酸, リンゴ酸,マレイン酸,シュウ酸が検出され, 線照射 により P-EDCs が低級有機酸まで分解されることが分か った。Fig. 10 に中間体として生成した有機酸中の炭素量 の合計,および式(2)を用いて算出した TOC 減少率を 示す。Fig. 10 から分かるように , 線による P-EDCs 分 解で生成する有機酸および TOC 減少率は, Fig.9 に示し た水酸基の結合した化合物濃度が減少する 270 Gy 以上 で急激に増加する傾向が見られた。また, P-EDCs が完 全分解する 800 Gy までの有機酸および TOC 減少率は phenol > BuP > BPA の順であった。



Fig. 9 Concentrations of hydroxylated compounds and peak area of product P and Q (attributed to peaks (p) and (q) in Fig. 7) as a function of the absorbed dose : (a) phenol, (b) BuP, and (c) BPA.



Fig.10 Total carbon concentration of organic acids formed by the decomposition of P-EDCs and decrease in TOC as a function of absorbed dose.

#### 4考 察

#### 4.1 分解挙動の比較

KMnO<sub>4</sub>により分解した P-EDCs 試料の HPLC クロマ トグラムでは, BPA 試料を除いて芳香族系化合物は検出 されていない(Fig.3)。BPA 試料に見られる分解生成物 (e)はリテンションタイムが速く,ピーク面積が小さい ことから副反応により生じた低分子量の化合物と推察さ れる。また,大きなピーク(a),(b)が検出されている が,これらは二酸化マンガン,もしくはマンガンに関連 した化合物の光散乱によるものである。加えて,Fig.6 に見られるように,KMnO<sub>4</sub>による分解過程では,様々 な低級有機酸,無機炭素量の増加が認められる。以上の ことから,KMnO<sub>4</sub>による P-EDCs 分解では,直接的な 開環反応を経由した有機酸,無機炭素への分解過程が推 察される(Scheme 1)。

KMnO<sub>4</sub>による P-EDCs 分解では, phenol よりも BuP, BPA の方が分解しやすい(Fig. 4)。これは前報文で述べ た KMnO<sub>4</sub>のフェノール類に対する反応性(NP > BPA > phenol)に起因する<sup>9,10)</sup>。すなわち,反応性の低い phenol 分解では, KMnO<sub>4</sub> は phenol だけではなく開環反 応により生成した有機系中間体と反応する。従って, phenol 濃度の減少は曲線的であり(Fig.4),有機酸生成 量,TOC 減少率は反応初期から直線的に増加する (Fig.6)。一方,反応性の高いBuP,BPAの分解では, KMnO4は開環反応により生成した反応中間体よりも BuP,BPAと優先的に反応する。従って,直線的なBuP, BPAの濃度減少(Fig.4),およびこれら化合物の完全分 解後における有機酸生成量の増加,TOCの減少が観察 される(Fig.6)。また,BuP,BPAはphenolよりも分 解されやすいが(Fig.4),有機酸生成量,TOC減少率は phenolと比べて低い(Fig.6)。このことより,BuP, BPAの開環反応により生成する未同定の化合物は複雑な 化学構造を有しており,KMnO4によるこれら化合物の 有機酸,無機炭素への分解が困難であると考えられる。

一方, 線による phenol および BuP の分解反応の初期では,カテコール,ハイドロキノン,BuCa 等の水酸基の結合した芳香族系化合物が見られ,OH ラジカルによる付加-置換反応が起きていることが分かる(Fig.7,9(a),(b))。また,phenol分解におけるヒドロキシハイドロキノンの生成量は,カテコール,ハイドロキノンの減少に伴って増加していることから,OH ラジカルの反







Scheme 2 Oxidative pathways of P-EDCs by -ray irradiation.

応サイトが存在している場合には,さらなる付加-置換 反応が起きる可能性が考えられる(Fig.9(a))。

BPA 試料では,生成物Qは270Gyまで増加し,生成 物Pは生成物Qの減少に伴って増加する(Fig.9(c))。 この挙動は,Fig.9(a)に見られるカテコール,ハイド ロキノン,ヒドロキシハイドロキノンのものと非常に類 似している。通常,ベンゼン等の芳香族系化合物を含有 する水試料に線,X線を照射することにより,水酸基 の結合した化合物が生成することはよく知られている<sup>13)</sup>。 従って,生成物PおよびQはBPAに水酸基の結合した 化合物であり,生成物Pは生成物QにさらにOH ラジカ ルが付加-置換した化合物と考えられる。

線による分解反応の後期では,カテコール,ハイド ロキノン,BuCa,生成物P,Qの減少に伴った有機酸生 成量,TOC減少率の増加が見られる(Fig.10)。このこ とから,反応後期では,水酸基の結合した化合物の開環 反応が起きていると考えられる。以上のことより,線 によるP-EDCs分解では反応初期にOH ラジカルの付加 置換反応が進行して水酸基の結合した化合物が生成し, その後これらが開環して有機酸,無機炭素へと分解する ものと思われる(Scheme 2)。 線による P-EDCs の分解曲線に,ほとんど差異は見 られない(Fig. 8)。特に,反応初期での分解曲線は一致 していることから,OH ラジカルによる付加-置換反応は phenol に結合した置換基による影響が少ないと考えられ る。また,Fig. 10 に見られるように,各P-EDCs が完全 分解するまでの有機酸生成量,TOC 減少率は phenol > BuP > BPAの順となっている。このことより,phenol に水酸基の結合した化合物の方が,BuP,BPAで生成す るものより分解されやすいことが分かる。後者は Fig.7 の HPLC クロマトグラムに見られる未同定の化合物 (BuP 試料:(g-j),BPA試料:(m-o))を介して有機酸, 無機炭素まで分解されるものと思われる。

#### 4.2 分解効率の比較

KMnO<sub>4</sub> は反応系の pH を変化させることで酸化力に差 異が現れる。通常,その酸化力は酸性 > 中性 > アルカ リ性の順で高くなり,酸性では5,中性では3,アルカ リ性では1つの電子を授受することができる<sup>14.15)</sup>。本実 験の場合,実際の排水処理を考慮し中性付近で分解反応 を行っているため,KMnO<sub>4</sub> は3ヶの電子を授受している と考えることができる。

一方,中性の水が 線のエネルギーを吸収すると,下 記の反応式のように水酸化物ラジカル,水素ラジカル, 水和電子,過酸化水素,水素イオン,水酸化物イオン, 水素が生成し,これら活性種により水中の汚染物質が分 解される<sup>16</sup>。

# $H_2O \longrightarrow OH + H + e_{aq} + H_2O_2 + H^+ + OH + H_2 \quad (3)$ (2.8)(0.55)(2.7)(0.7)(3.2)(0.5)(0.45)

式(3)において,括弧内の数値は試料が100 eV のエ ネルギーを吸収した時に生成する活性種の分子数を表す (G値)。ここで,これら活性種の内,H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,H<sup>+</sup>,OH, H<sub>2</sub>は比較的安定であるが, $e_{aq}$ ,H,OHは有機化合物 との反応性が高い。Linらは,これら活性種とphenolの 反応速度定数<sup>16,17)</sup>,および式(3)のG値を用いて,各活 性種のphenol分解に対する寄与率を算出し( $e_{aq}$ :0.4%, H:5.4%,OH:94.2%),放射線によるphenolの分解 では,基本的に電子を一つ受けとることのできるOH に 依存すると考察している<sup>18</sup>。

以上のことより,KMnO₄, 線による水中のP-EDCs 分解は,一つの指標としてこれら化合物から受け取る電 子数で比較することができる。

Fig. 11 に電子数で比較した時の KMnO<sub>4</sub> , 線分解に おける P-EDCs の濃度変化を示す。Fig. 11 から分かるよ うに ,KMnO<sub>4</sub> では phenol を完全分解するために 720 μ M の電子数が必要であるのに対し, 線では電子数 240 µ M で phenol を完全分解することができる。このことから,

線と同等の phenol 分解効率を得るためには,約3倍 量の KMnO<sub>4</sub> 添加量が必要であることが分かる。一方, BuP, BPA は KMnO<sub>4</sub>, 線ともに電子数 240 µ M で完 全に分解されており,両分解法が同等の分解効率を有す ることが分かる。この挙動は 4.1 で考察したように, KMnO<sub>4</sub>による phenol の分解では,phenol だけではなく 反応過程で生成した中間体と反応していること,そして KMnO<sub>4</sub>による BuP, BPA の分解では,中間体よりも BuP, BPA と選択的に反応することに起因するためと思 われる。



Fig.11 Decrease in P-EDCs for KMnO<sub>4</sub> and -ray irradiation as a function of the number of electrons.

KMnO<sub>4</sub>, 線による P-EDCs 分解の有機酸,無機炭素 生成量を比較するため,下記の式から有機酸転換率 *CR<sub>OA</sub>*,無機炭素転換率 *CR<sub>IC</sub>*,そして有機酸・無機炭素 転換率 *CR<sub>OA+IC</sub>*を算出した。

 $CR_{OA} = A / T \times 100(\%)$  (4)

$$CR_{IC} = B / T \times 100(\%)$$
 (5)

$$CR_{OA+IC} = (A+B)/T \times 100(\%)$$
 (6)

A: 全有機酸中の炭素量(µM)

- B:分解実験前後の TOC から算出した無機炭素量(µM)
- T: P-EDCs 中の初期炭素濃度(phenol 300 µ M, BuP 500 µ M, BPA 750 µ M)

Fig. 12 に有機酸・無機炭素転換率 CR<sub>OA+IC</sub>の比較結

果,そして Table 1 に本実験での最大添加量である 720
 μM における *CR<sub>OA</sub>*, *CR<sub>IC</sub>*,そして *CR<sub>OA+IC</sub>*を示す。
 Fig. 12 から分かるように,両分解法ともに添加量に伴って *CR<sub>OA+IC</sub>*が増加しており,P-EDCs が有機酸・無機炭素まで分解されることが確認できる。両者の有機酸・無機炭素の生成挙動は全く異なっているが,最大添加量である 720 μ M でほぼ同等の *CR<sub>OA+IC</sub>* 値を示している(Fig. 12, Table 1)。とりわけ,phenol 分解での

*CR<sub>OA+IC</sub>*値は100%であり,両分解法でphenolが完全 に有機酸・無機炭素へと分解されていることが分かる。 しかし,KMnO4,線のP-EDCs分解における*CR<sub>OA</sub>*, *CR<sub>IC</sub>*を比較すると(Table 1),いずれのP-EDCsにおい てもKMnO4よりも線の方が高い*CR<sub>IC</sub>*を示している。 これは線照射により生成するOH ラジカルがKMnO4 よりも高い酸化還元電位を有する事に起因するためと思 われる。



Fig.12 Conversion ratio  $CR_{OA+IC}$ , for KMnO<sub>4</sub>(a) and -ray irradiation(b) as a function of the number of electrons. See the text for the definition of the conversion ratio.

720 µM of Elections Using KMhO <sub>4</sub> and γ-ray infadiation						
	KMnO <sub>4</sub> / %			γ-ray irradiation / %		
	CR <sub>OA</sub>	CR <sub>IC</sub>	CR <sub>OA+IC</sub>	CR <sub>OA</sub>	CR <sub>IC</sub>	CR <sub>OA+IC</sub>
Phenol	79	21	100	36	64	100
BuP	37	12	49	20	36	56
BPA	17	8	25	18	13	31

Table 1 Conversion Ratios  $CR_{OA}$ ,  $CR_{IC}$ , and  $CR_{OA+IC}$ , for the Decomposition of P-EDCs with 720 µM of Electrons Using KMnQ, and y-ray irradiation <sup>1</sup>)

1) See text for the definitions of the conversion ratios.

## 5 結 論

KMnO<sub>4</sub>による P-EDCs(phenol, BuP, BPA)分解を 評価するため,その分解挙動,分解効率を有機物に対し て最も優れた分解能を有する 線照射と比較した。 KMnO<sub>4</sub>分解では直接的な開環反応から有機酸・無機炭 素が生成し,線照射では OH ラジカルの付加-置換反応 を介して有機酸・無機炭素が生成した。さらに,KMnO<sub>4</sub>,

線による P-EDCs の濃度減少を電子数で比較した場 合,phenol 分解では 線の方が優れた分解効率を示した が,BuP,BPA では同等の性能が発現した。また,P-EDCs の有機酸・無機炭素生成率を比較した場合,両者 でほぼ同等の性能を示した。以上の結果(KMnO4では直 接的な開環反応から非環状化合物が生成する,有機物に 対して最も優れた分解能を有する 線とほぼ同等のP-EDCs 分解効率を有する)に加え,コスト,取り扱い易 さ等の水処理の必須な利点を考慮すると,KMnO4はP-EDCs を含有する排水処理に有効な手法の一つと考えら れる。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり,群馬大学工学部・角田欣一教 授,梅村智也助手,そして日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ・小嶋拓治グ ループリーダー,瀧上真知子博士,田口光正博士に多大 なるご指導,ご助言を賜りました。ここに記して厚く御 礼申し上げます。

### 参考文献

- Strategic Programs on Environmental Endocrine Disruptors '98/Japan Environment Agenc(SPEED '98/JEA)
- 2) M. Kamata and Y. Magara, *J. Water and Waste*, 44, 28 (2002)

- 3) S. Kuribayashi and M. Goto, *J. Water and Waste*, 42, 24(2000)
- 4) S. Matsui, J. Adachi, and T. Matuda, J. Water and Waste, 44, 1(2002)
- A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto, T. Uehiro, O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, Y. Ono, Y. Kawagoshi, K. Baba, and Y. Noma, *Journal of Chromatography A*, 774, 321 (1997)
- A. Yasuhara, H. Shiraishi, M. Nishikawa, T. Yamamoto,
   O. Nakasugi, T. Okumura, K. Kenmotsu, H. Fukui, M. Nagase, and Y. Kawagoshi, *Waste Management & Research*, 17, 186(1999).
- P. A. Vella, G. Deshinsky, J. E. Boll, J. Munder, and W. M. Joyce, J. Water Poll. Control Fed., 62, 907(1990).
- B) D. G. Lee and C. F. Sebastian, *Can. J. Chem.*, 59, 2776 (1981)
- Y. Abe, T. Umemura, and K. Tsunoda, J. Chem. Sci. Jpn., 4, 239(2001)
- 10) Y. Abe, CREATIVE, 3, 35( 2002 ).
- 11) M. C. Weltzien, Compt. Rend., 62, 642(1866)
- 12) M. C. Weltzien, Chem. News, 14, 2(1866).
- M. G. Nickelsen and W. J. Cooper, *Environ. Sci. Tech.*, 26, 144(1992)
- 14) A. Sacco and L. Naldini, Gazz. *Chem. Ital.*, 86, 207 (1956)
- 15) A. Carrington and M. C. R. Symons, *Chem. Rev.*, 63, 443(1963)
- 16) J. W. T. Spinks and R. J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry ", John Wiley & Sons, New York (1976)
- 17) G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17, 512(1987)
- 18) K. Lin, W. J. Cooper, M. G. Nickelsen, C. N. Kurucz, and T. D. Waite, *Appl. Radiat. Isot.*, 46, 1307(1995)

#### Abstract

The decomposition of phenolic endocrine disrupting chemicals (P-EDCs), such as phenol, 4-*t*-butylphenol (BuP), and bisphenol A (BPA), in aqueous solutions by potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>) was studied, and its decomposition behavior, and efficiency were compared with those of <sup>60</sup>Co -ray irradiation. High performance liquid chromatography (HPLC), ion chromatography (IC) and total organic carbon (TOC) measurements were employed for analyses of the decomposition products. Various organic acids and inorganic carbon were formed in the decomposition of P-EDCs. They were formed via direct aromatic ring cleavage in the case of KMnO<sub>4</sub> and via OH addition-substitution reactions, followed by aromatic ring cleavage, in the case of -ray irradiation. Comparing the decrease in the P-EDCs based on the number of electrons, the amount of KMnO<sub>4</sub> required to completely eliminate BuP and BPA was comparable to that of -ray irradiation, although three-times more KMnO<sub>4</sub> was needed for the complete elimination of phenol than -ray irradiation. Moreover, the conversion ratio of P-EDCs into organic acids and inorganic carbon in both methods was almost the same.



A 氏名 阿部 康弘 Yasuhiro ABE 所属 電材事業本部 電材営業部