

氏 名	りんまん わるにー Limmun Warunee
本籍（国籍）	タイ王国
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	工博 第312号
学位授与年月日	令和2年3月23日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当 課程博士
研究科及び専攻	工学研究科フロンティア物質工学専攻
学位論文 題目	Removal of nonylphenolic compounds from water and sewage sludge using ferrate (鉄酸塩を用いた水および下水汚泥からのノニルフェノール類の除去)
学位審査委員	主査 教授 伊藤 歩 副査 教授 平原 英俊 副査 教授 寺崎 正紀 副査 准教授 石川 奈緒

論文内容の要旨

Nonylphenolic compounds such as nonylphenol (NP) and nonylphenol monoethoxylate (NP1EO) are partially degraded in conventional wastewater treatment processes and are persistent in sludge over a long period. These compounds have toxic and estrogenic effects on humans and animals. However, sewage sludge can be reused as a raw material for fertilizers. Consequently, the removal of these compounds is necessary before it is recycled and/or discharged into the environment. In this study, potassium ferrate (K_2FeO_4 , Fe(VI)) was used as an environment-friendly oxidizing agent to mediate NP and NP1EO removal. K_2FeO_4 can be prepared by wet chemical or electrochemical methods.

In Chapter 2, the K_2FeO_4 preparation by the modified wet chemical method increased the purity of K_2FeO_4 and the recovery of total iron from 30% to 70% and from 50% to 80%, respectively. On the other hand, the purity of K_2FeO_4 was around 30% by the electrochemical method.

In Chapter 3, the removal of NP and NP1EO from water and sewage sludge using K_2FeO_4 was investigated. The application of K_2FeO_4 produced by the wet chemical method (Purity 30%) has good potential to remove NP and NP1EO from water and sludge samples. The NP removal efficiency was enhanced by increasing the mass ratio to 5:1 (Fe(VI):NP) for water samples. Conversely, increasing of K_2FeO_4 dosage did not always improve the removal efficiency of NP from sludge samples because K_2FeO_4 probably

reacted with organic matter eluted from sludge solid by alkalization. The removal efficiencies of NP and NP1EO varied with initial and final pH values, which depended on the K_2FeO_4 dosage. The optimum pH range differed between NP and NP1EO for water samples. The optimum initial pH values for the removal of NP and NP1EO were acidic condition (pH 3-4) in water samples. The final pH should be between 3 and 6 for the optimal NP1EO removal from water and sludge samples. Therefore, acidifying samples before adding K_2FeO_4 precipitate is necessary. Additionally, NP and NP1EO removals were found to be due to degradation by Fe(VI).

In Chapter 4, characterizations of degradation products from NP with Fe(VI) were investigated. The biodegradability of NP and its degradation products was evaluated using NP labeled with ^{14}C as a tracer. Adding Fe(VI) to the NP solution spiked with the tracer resulted in a slight decrease in the concentration of ^{14}C , demonstrating partial mineralization of NP and formation of degradation products. The estrogenic activity of NP treated with Fe(VI) in water samples was studied using a yeast estrogen screen (YES). The estrogen activity of NP decreased with increasing the mass ratio of Fe(VI) to NP more than 2.5. Furthermore, the degradation products from NP with Fe(VI) were estimated based on mass spectra, which detected a unique peak at m/z 223 at a low intensity. It is likely that four hydrogen atoms were added to NP through the degradation with Fe(VI).

In Chapter 5, the bioavailability of phosphorus in sludge treated with Fe(VI) was evaluated using different extraction reagents such as water, 2% formic acid, 2% citric acid and neutral ammonium citrate. These results demonstrated that sludge treated with Fe(VI) improved phosphorus bioavailability and could be utilized as a raw material for organic fertilizer, although the treated sludge needs to be neutralized before its use as fertilizer.

In conclusion, the addition of K_2FeO_4 can enhance nonylphenolic compounds removal efficiency from water and sewage sludge. NP treated with K_2FeO_4 was transformed into more biodegradable and less estrogenically active products. These would help reduce the adverse effects of nonylphenolic compounds in environments. Also, sludge treated with K_2FeO_4 could be beneficially utilized as organic fertilizers.

論文審査結果の要旨

下水処理から生じる汚泥は、有機物や窒素、リンなどの肥効成分を含むことから、嫌気性消化を通じたバイオガスのエネルギー利用や有機系肥料の原料としての利用が期待できる。しかしながら、下水には家庭や工場からの廃水に由来する重金属類や内分泌かく乱物質などの残留性微量汚染物質も含まれており、下水および汚泥の処理を通じて汚染物質が汚泥中に濃縮される。特に、非イオン性界面活性剤の一種であるノニルフェノールエトキシレートは好気性生物処理によりノ

ニルフェノールモノエトキシレート (NP1EO) に分解されて活性汚泥に吸着し、その後の汚泥処理において嫌氣的な分解を受けることで内分泌かく乱作用 (エストロゲン活性) を有するとともに水生生物に有害性を示すノニルフェノール (NP) に変換される。従って、NP1EO や NP のような有機化学物質を含む下水汚泥を肥料として緑農地に散布することは土壤やその周辺の水環境の汚染を引き起こす可能性がある。本論文は、環境に優しく酸化力の強い鉄(VI)酸カリウムを用いた水試料および下水消化汚泥試料中の NP および NP1EO の除去手法の有効性を実験により実証している。

第1章では研究背景と目的について述べられている。

第2章では鉄(VI)酸カリウムの酸化や凝集などの多機能性が述べられている。また、化学的手法と電気化学的手法による鉄(VI)酸カリウムの簡易的作成法とその純度の測定法について述べられており、化学的手法において純度を高めるための条件や電気化学的手法の利用可能性が示されている。

第3章では液体クロマトグラフ-タンデム質量分析装置を用いた水試料および下水消化汚泥試料中の NP1EO の前処理および分析条件と、鉄(VI)酸カリウムを用いた水試料および下水消化汚泥試料中の NP および NP1EO の除去に及ぼす pH や鉄(VI)添加量の最適条件が示されている。さらに、鉄(VI)酸カリウムによる NP および NP1EO の除去メカニズムが水酸化鉄(III)による凝集作用ではなく、分解作用によるものであることが実証されている。下水汚泥中の NP や NP1EO を化学的に分解除去しようとする試みは、国内外においてほとんど報告されておらず、本章で得られた成果は学術的に非常に価値がある。

第4章では鉄(VI)酸カリウムによる NP の分解生成物の特徴付けが検討されている。放射性同位体を用いた実験や遺伝子組換え酵母を用いたバイオアッセイに基づき、水試料に残存する分解生成物は、NP と比較して活性汚泥微生物による生分解性がわずかに高いことや、エストロゲン活性が低いことを明らかにしている。これらの結果は分解生成物がより無害な物質に変換されていることを示唆しており、環境衛生学的に貴重な知見を提供している。また、マススペクトル分析に基づき、水試料に残存する分解生成物の一部は、NP を構成するフェノールがシクロヘキサンあるいはシクロヘキサノールに変化した構造を有する可能性を指摘している。

第5章では鉄(VI)酸カリウムを用いて処理した下水消化汚泥中のリン化合物の植物利用可能性が検討されている。鉄(VI)酸カリウムを下水消化汚泥に添加することでリン酸イオンがリン酸鉄(III)化合物に変換されることが述べられているが、処理前に比べて2%クエン酸可溶性とクエン酸アンモニウム溶液可溶性のリンの含有量が増加し、処理汚泥がリン酸質肥料を含む有機系肥料の原料として利用できる可能性を明らかにしている。

第6章では第2章から第3章までの結論を総括しており、既存の汚泥処理施設への本処理工程の導入法について提案されている。

以上のように本論文は下水消化汚泥をリンの含有する有機系肥料として有効利用する際に問題となる汚泥中の微量有機汚染物質を鉄(VI)酸カリウムにより分解除去するための最適条件を提案するとともに、NPの分解生成物の残留性や生態影響がNPに比べて低減されていることを明らかにしており、学術的に有用な知見を提供している。本成果は下水汚泥資源の循環利用を推進するうえで大いに活用されるものと期待される。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。

原著論文名（1編を記載）

題目：Removal of nonylphenol and nonylphenol monoethoxylate from water and anaerobically digested sewage sludge by Ferrate(VI)

著者名：Warunee Limmun, Ayumi Ito, Nao Ishikawa, Jin Momotori, Yumi Kawamura, Yu Majima, Makoto Sasamoto, Teruyuki Umita

学術雑誌名：Chemosphere (236, 124399, pp.1-9)

発行年月：2019, December