

コーヒー炭による有機リン化合物の除去

張野 宏也^{*1}、福田 淑子^{*2}、安廣すす恵^{*2}、八東 絵美^{*3}

Removal of Organophosphorous Compounds by Coffee Charcoal

HARINO Hiroya^{*1}, FUKUDA Yukako^{*2}, YASUHIRO Suzue^{*2}, YATSUZUKA Emi^{*3}

*1 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 教授

*2 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 卒業生

*3 神戸女学院大学 人間科学部 環境・バイオサイエンス学科 嘱託教学職員

連絡先：張野宏也 〒662-8505 西宮市岡田山4-1 神戸女学院大学人間科学部環境・バイオサイエンス学科
harino@mail.kobe-c.ac.jp

要 旨

コーヒーの出酒らしを炭化することでコーヒー炭を作成し、河川水中で検出頻度の高い有機リン酸トリエステル類 (TEP, TBP, TBXP, TDCPP, TCEP, TPP, TCP, CDP) と有機リン系農薬類 (クロロピリホス、ダイアジノン、ジクロルボス、ジスルホトン、フェニトロチオン、フェンチオン、イプロベンフォス、トリクロホスメチル) の除去を試みた。除去効率の良い炭の粒子径を検討すると、粒径が0.4mm 以上よりも0.4mm 未満の方が、より有機リン化合物を吸着することがわかった。また、吸着材の量を 1-4 g で比較すると、4 g を用いた方が吸着力は向上した。3 回連続して0.01mg/L の有機リン化合物を含む水100mL をコーヒー炭に通水しても、除去効率に変化が認められなかった。コーヒー炭を炉床材としてカイワレ大根を育てると、水を含ませた脱脂綿を炉床材として用いた場合よりも、成長率が向上した。

キーワード： 除去、有機リン化合物、コーヒー炭、吸着材、水試料

Summary

Removal of organophosphoric triesters (TEP, TBP, TBXP, TDCPP, TCEP, TPP, TCP and CDP) and organophosphorous pesticide (chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos, disulfoton, fenitrothion, fention, iprobenfos and trichlophos methyl) by charcoal which was made by coffee was studied. Removal efficiencies of organophosphorous compounds were high when particle diameter of coffee charcoal was under 0.4mm. When 4g of coffee charcoal was used, all organophosphorous compounds in water were removed. Furthermore, although 100mL of 0.01mg/L organophosphorous compounds solution was flowed through the coffee charcoal three times continuously, no changes of the absorption efficiencies were observed. The application of coffee charcoal to the bed of radish sprouts was studied. Growth rates of radish sprouts on coffee charcoal is higher than those on cotton.

Keywords: Removal, Organophosphorous compound, Coffee charcoal, Adsorbent, Water sample

1. 研究の背景と目的

我々が毎日飲用している水道水は、河川から取水した水を浄水場で浄化した後に各家庭に配給されている。水道水の原水として取水している河川は、懸濁物質や化学物質等の生活環境や健康に影響を及ぼす物質が含まれているため、浄水場でいくつかのプロセスにわけて浄化されている。一般的な浄水場では、原水に凝集剤を注入し、微細フロックを形成させ、さらにフロック形成池でフロックを成長させる。それを沈殿池で除去し、残っている微細フロックを急速ろ過池で砂ろ過を行い除去する。最終的にはろ過水を塩素で消毒し水道水として使用されている。このプロセスでは、塩素処理により生成するトリハロメタンやカビ臭等の臭いを除去することができないため、活性炭処理を組み込んでいる浄水場もある。ここで使用されている活性炭は石炭、木材およびヤシ殻等から作られているため、活性炭を製造することは資源および森林の減少につながる。本研究では、身近にある廃棄物を用いて、活性炭に代わる吸着材の探索を行った。日本のコーヒー需要率は世界第4位であり、図1に示す¹⁾ように2011~2014年の日本のコーヒー需要率は年々増加している。コーヒーの需要が増加するという事は、コーヒーの出産量が増加することにつながる。そこで、今後も増加するであろうコーヒーの生産量を炭化し炭にすることで、低コストかつ環境にやさしい浄化材の開発を模索した。

水中に存在する除去すべき対象物質として、身のまわりの様々な箇所で使用されている有機リン化合物に着目した。表1に有機リン系農薬のIUPAC名と用途を示す。有機リン化合物は有機リン酸トリエステル類と有機リン系農薬に分類することができる。有機リン酸トリエステル類は難燃性可塑剤として繊維製品、電気・電子器具や工場の抽出溶剤、重合触媒など幅広く使用されている。有機リン系農薬は、家庭内や公園などで殺虫剤や殺菌剤として、我々の身近に使用されている。わが国ではこれら化合物に対する規制はなく、至るところで使用されているため、河川水をはじめ公共用水域から頻繁に検出されたという多くの報告がある。たとえば、本学の周辺に流れている武庫川では有機リン酸トリエステル類であるTDCPP、TPP、TCPおよびTCEPと、有機リン系農薬であるジクロロボスやフェニトロチオンが数10ng/Lで検出されている²⁻³⁾。また、仁川からも有機リン酸トリエステル類であるTBP、TDCPP、TPP、

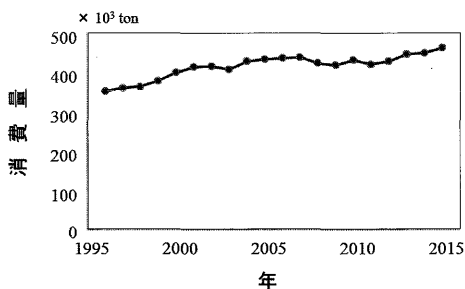


図1 日本国内におけるコーヒーの消費量

表1 化学物質略号、物性および用途

化学物質名	IUPAC 名	用途
有機リン酸トリエステル類		
TEP	Triethyl phosphate	難燃剤、溶媒
TBP	Tributyl phosphate	可塑剤、触媒安定剤
TBXP	Tris (2-butoxyethyl) phosphate	可塑剤、消泡剤、ワックス添加剤
TDCPP	Tris (1,3-dichloro-2-propyl) phosphate	難燃剤、潤滑油添加剤
TCEP	Tris (2-chloroethyl) phosphate	難燃剤、安定剤、潤滑油添加剤
TPP	Triphenyl phosphate	難燃剤、可塑剤、ゴム添加剤
TCP	Tricresyl phosphate	可塑剤、ラッカー添加剤
CDP	Cresyl diphenyl phosphate	可塑剤、難燃剤
有機リン系農薬		
Chloropyrifos	O,O-Diethyl O-3,5,6-trichloropyridin-2-yl phosphorothioate ⁷	殺虫剤
Diazinon	O,O-Diethyl O-[4-methyl-6-(propan-2-yl)pyrimidin-2-yl] phosphorothioate	殺虫剤
Dichlorvos	2,2-dichlorovinyl dimethyl phosphate	殺虫剤
Disulfoton	O,O-Diethyl S-2-(ethylsulfanyl)ethyl phosphorodithioate	殺虫剤
Fenitrothion	O,O-Dimethyl O-(3-methyl-4-nitrophenyl) phosphorothioate	殺虫剤
Fenthion	O,O-Dimethyl O-[3-methyl-4-(methylsulfanyl)phenyl] phosphorothioate	殺虫剤
Iprobenfos	O,O-diisopropyl-S-benzylthiophosphate	殺菌剤
Trichophos methyl	2,2,2-trichloroethyl phosphate	殺菌剤

TCP および TCEP が数100ng/L に近い濃度で、有機リン系農薬であるジクロロボス、ジメトエート、ジスルホトン、イプロベンフォス、クロロピリホス、フェンチオンが数10ng/L 検出されている³⁾。また、大阪市内河川においても、これらの有機リン化合物が数10-100ng/L で検出されたと報告されている⁴⁻⁶⁾。河川域のみならず大阪港や駿河湾のような海域でも数10ng/L で検出されている⁷⁻⁸⁾。取水源である河川水中に含まれているにもかかわらず、有機リン酸化合物は水道水質基準の51項目には入っていないため、水道の原水に混入している可能性が高く、浄水場で除去されなければ、水道水に混入される可能性もある。

本研究では、使用済みのコーヒー殻を炭化することにより作成した炭を用いて、水中に含まれる有機リン化合物の除去について検討する。さらに、このコーヒー炭の浄化材以外の利用方法についても模索する。

2. 実験

2.1 浄化試験

2.1.1 炭の作成

インドネシア、コロンビア、ブラジル産の豆を挽いて抽出したコーヒー殻を乾燥機に入れ、110℃で十分に乾燥した。それをろつぼに入れ、窒素を充満させた電気炉で、1時間800℃で炭化した。電気炉から取り出して、白色部分の灰を取り除きコーヒー炭を得た。

2.1.2 浄化方法

内径1cm、長さ30cmのガラスカラムに脱脂綿、コーヒー炭、脱脂綿の順に蒸留水を用いて、気泡がはいらないように湿式充てんした。はじめに、蒸留水100mLを通水することで、コーヒー炭を洗浄した。300mL容分液ロートをカラムの上部に結合し、0.01mg/L有機リン化合物

16種を含む混合水溶液100mLを1滴/秒で通水した。

2.1.3 炭の粒径による吸着性試験

作成したコーヒー炭を0.4mmの篩にかけ、粒径が0.4mm以上と0.4mm未満にわけ、浄化試験に供した。

2.1.4 炭の量の異なりによる吸着性試験

コーヒー炭の量を1、2、3、4gとして、有機リン酸トリエステル類および有機リン系農薬を含む水溶液を繰り返し通水し吸着力の変化をみた。

2.1.5 炭の使用回数の検討

コーヒー炭4gをガラスカラムに充てんし、0.01mg/L有機リン化合物16種を含む混合水溶液100mLを3回連続して通水し、吸着力の変化をみた。

2.2 炭の再利用

カイワレは、カイワレスプラウト栽培用種（アタリア農園、イタリア産）を用いた。滅菌シャーレに脱脂綿のみを敷き詰めたものを1枚、脱脂綿の上にコーヒー炭1gを均一に加えたものを1枚、0.01mg/L有機リン酸トリエステル8種混合溶液100mLを通水したコーヒー炭を脱脂綿の上に加えたものを1枚、0.01mg/L有機リン系農薬8種混合溶液100mLを通水したコーヒー炭を脱脂綿の上に加えたものを1枚用意した。これら4枚のシャーレに加えられたコーヒー炭の上に脱脂綿をのせ、カイワレの種を10個均一に置き、蒸留水を15mL入れた。これらのセットを2セット準備し、経日毎にカイワレの長さを測定した。乾燥を防ぐため、毎日種が浸るまで水を加えた。

2.3 化学分析

2.3.1 試薬

有機リン酸トリエステル類のTEP（リン酸トリエチル）、TBP（リン酸トリブチル）、TBXP（リン酸トリス（2-ブトキシエチル））、TDCPP（リン酸トリス（1,3-ジクロロプロピル））、TCEP（リン酸トリス（2-クロロエチル））、TPP（リン酸トリフェニル）、TCP（リン酸トリ-*o*-クレジル）およびCDP（リン酸クレジルジフェニル）、有機リン系農薬のジクロロポス、ダイアジノン、ジスルホトン、イプロベンフォス、トリクロホスメチル、フェニトロチオン、クロロピリホスおよびフェンチオンは関東化学株式会社より購入した。使用した溶媒はすべて残留農薬、PCB分析用を用いた。また標準試薬は純度が99%以上のものを使用した。

2.3.2 有機リン化合物の測定方法

2.3.2.1 検量線用標準溶液の作成

100mg/L有機リン系農薬8種混合溶液と100mg/L有機リン酸トリエステル8種混合溶液をそれぞれ1mLとり、ヘキサン8mLを混合し、10mg/Lの有機リン化合物16種混合標準溶液を調製した。これをヘキサンの希釈することで10、1、0.5、0.1、0.05mg/Lの混合標準溶液を作成し、各々に、内標準物質として10mg/Lアトラジン- d_5 を100 μ L添加した。これらを窒素気流下で1mLとし、検量線用標準溶液を調製した。

2.3.2.2 試料の前処理

試料水100mLを分液ロートに移し、ジクロロメタン10mLを加えた後、振とう機で10分間振とうした。ジクロロメタン層を無水硫酸ナトリウムで脱水後、再度ジクロロメタン10mLを加え10分間振とうした。無水硫酸ナトリウムで脱水後、ヘキサン10mLを加え、ロータリーエバポレーターで痕跡量まで濃縮した。濃縮液をヘキサンで洗い流しながら共栓付き試験管に移し、1 mLまで窒素気流下で濃縮した。内標準物質として10mg/Lのアトラジン-d₅を100μL添加し、再度1 mLまで窒素を吹き付けることで濃縮し、GC/MS用試料とした。

2.3.2.3 質量分析計付きガスクロマトグラフィー

GC/MSのカラムはInterCap 5MS-NP（内径250μm×長さ30m×膜厚0.25μm）を用いた。注入方式はスプリットレス方式で、注入量は2μLで行った。有機リン酸トリエステル8種混合溶液は、初期温度が60℃で10℃/minで280℃まで昇温し10.5分間保持した。有機リン系農薬8種の昇温条件は、初期温度が60℃で20℃/minで180℃まで昇温し5分間保持した後、3℃/minで280℃まで昇温し2分間保持した。これら有機リン化合物の質量分析計への取り込みはSIMモードで行い、表2に示す分子量で確認し定量した。

分析精度を確認するため、水100mLに0.1μgの有機リン化合物を加え回収率を算出した。回収率は95-105%、相対標準偏差（RSD）5-11%であった。SN比=3の時の水試料中の有機リン化合物の検出限界を算出すると0.5μg/Lとなった。

表2 質量分析計／ガスクロマトグラフィーの定量および定性イオン

化学物質	定量用	定性用
有機リン酸トリエステル類		
TEP	155	127
TBP	211	155
TBXP	199	125
TDCPP	191	381
TCEP	249	251
TPP	326	325
TCP	368	367
CDP	340	207
有機リン系農薬		
Chloropyrifos	197	199
Diazinon	179	137
Dichlorvos	109	79
Disulfoton	89	97
Fenitrothion	277	260
Fenthion	278	153
Iprobenfos	91	204
Trichlophos methyl	265	125

3. 結果・考察

3.1 コーヒー炭の粒径

粒径が0.4mm 以上と0.4mm 未満のコーヒー炭を1g 用いて、0.01mg/Lの有機リン化合物16種を含む水溶液100mL を通水し吸着能を比較した。図2は有機リン酸トリエステルの吸着能の結果を示す。0.4mm 以上の場合、TEP、TDCPP および TCEP の吸着率が14-37%と低かったが、0.4mm 未満を用いると、すべての有機リン酸トリエステル類を60%以上コーヒー炭に吸着することができた。図3は有機リン系農薬の結果を示す。この化合物に関しても、有機リン酸トリエステル類と同様、0.4mm 以上の粒径の炭では、ダイアジノン、ジクロロボス、イプロベンフォスの吸着率が20-49%と低かったが、0.4mm 未満の炭を用いた場合、これらの物質の吸着率は80%近くになった。つまり、同じグラム数ならば0.4mm 未満の粒子径の方が0.4mm 以上の粒子径より表面積が大きくなる。そのため吸着部位が多くなり、吸着力を向上することができたと考えられる。この結果から、以下の実験は粒子径が0.4mm 未満の炭を使用した。

3.2 炭の量

炭の使用量を1、2、3、4g と変えて吸着能を比較した。有機リン酸トリエステル類に関しては、炭の量が1g でさえ吸着率が80%近傍であったが、さらに量を増やし2g にすると、CDP、TBXP および TCEP が、4g にすると TCP が100%吸着した(図4)。有機リン系農薬に関しても、1g では8物質ともに80%近傍の値であったが、2g ではクロロピリホス、フェニ

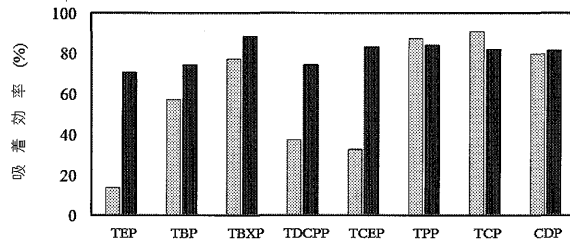



図2 コーヒー炭の粒子径と有機リン酸トリエステル類の吸着率との関係

 0.4 mm 以上
  0.4 mm 未満

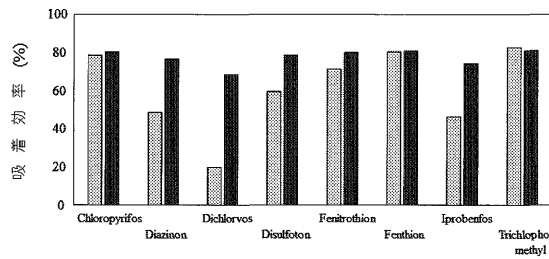



図3 コーヒー炭の粒子径と有機リン系農薬の吸着率との関係

 0.4 mm 以上
  0.4 mm 未満

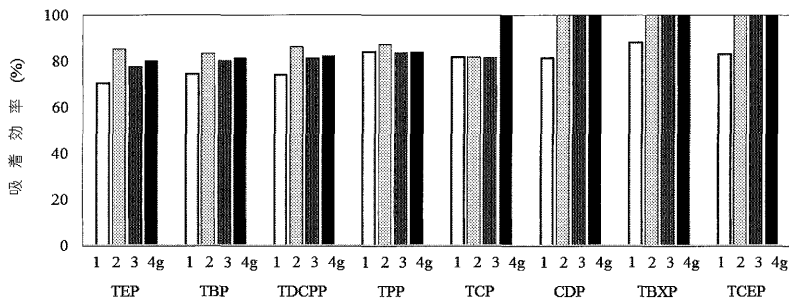


図4 コーヒー炭の量と有機リン酸トリエステル類の吸着率との関係

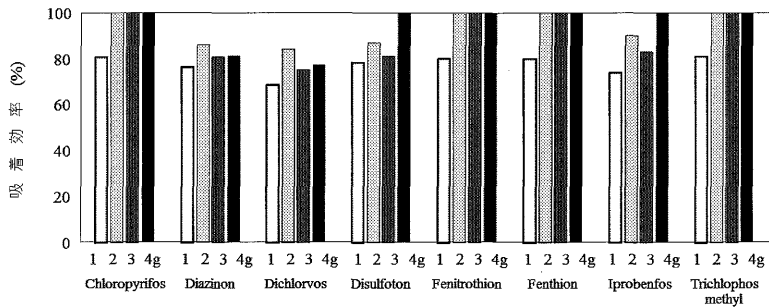


図5 コーヒー炭の量と有機リン系農薬の吸着率との関係

トロチオン、フェンチオン、トリクロホスメチルの4物質が、4gではジスルホトンとイプロベンフォスが100%吸着された(図5)。

3.3 使用回数の検討

コーヒー炭1gを充てんしたガラスカラムに3回連続して有機リン化合物を含む水溶液を通水し吸着力をみた。有機リン酸トリエステル類と有機リン系農薬ともに回数を重ねても吸着力に変化がみとめられなかった(図6-7)。つまり、炭の量が1gでさえも、なお吸着部位が有機リン系化合物により飽和しておらず、0.01mg/Lの有機リン化合物を含む水100mL程度ならば3回程度通水しても除去できることがわかった。

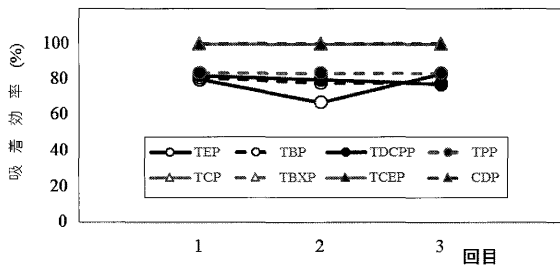


図6 繰り返し使用における有機リン酸トリエステル類の吸着率の変化

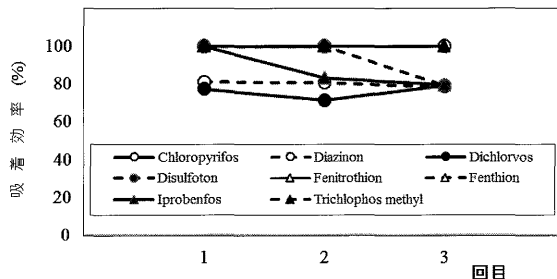


図7 繰り返し使用における有機リン系農薬の吸着率の変化

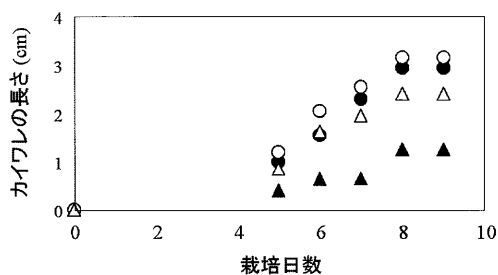


図8 吸着材によるカイワレの成長率

- コーヒー炭、● コントロール、
 △ 有機リン系農薬含有コーヒー炭、▲ 有機リン酸トリエステル類含有コーヒー炭

3.4 吸着材の再利用

カイワレを脱脂綿のみで育成（コントロール）、コーヒー炭の上部に脱脂綿（コーヒー炭）、有機リン化合物を除去した後の使用済みコーヒー炭を想定して0.01mg/L 有機リン酸トリエステル8種混合溶液100mLを通水した炭（有機リン酸トリエステル類含有コーヒー炭）、0.01mg/L 有機リン系農薬8種混合溶液100mLを通水した炭（有機リン系農薬含有コーヒー炭）を調製した。これらを炉床材として種をまいてから9日間のカイワレの成長を見た（図8）。5日後のカイワレの長さを測定すると、若干有機リン酸トリエステル類含有コーヒー炭のカイワレの長さは短く、その後も成長しなかった。その他の炉床材では、成長したが、もっとも成長率が良かったのが、コーヒー炭、ついでコントロールそして有機リン系農薬含有コーヒー炭であった。有機リン系農薬による成長阻害は認められなかったのは、使用した農薬8種には、殺虫剤6種と殺菌剤2種と除草剤が含まれていなかったため成長に影響しなかったと考える。これらの結果から、有機リン化合物を吸着したコーヒー炭は炉床材に用いることはできないが、コーヒー炭は脱脂綿のみを用いる一般的な育て方より、若干成長が促進することが分かった。

4. 結論

コーヒーの出廻らしから作成したコーヒー炭を用いて、水中に含まれる有機リン酸トリエステル類8物質（TEP、TBP、TBXP、TDCPP、TCEP、TPP、TCPおよびCDP）と有機リン系農薬8物質（ジクロロボス、ダイアジノン、ジスルホトン、イプロベンホス、トリクロホスメチル、フェニトロチオン、クロロピリホス、フェンチオン）を除去することができた。コーヒー炭の粒径が0.4mm未満で4g使用するとほとんどの有機リン化合物が100%近く吸着した。また、コーヒー炭はカイワレの成長を促進したため、炉床材としての応用が考えられる。最近、一般廃棄物の量は横ばいであるが、食品からの廃棄物は増加傾向にある。年々増加しているコーヒーのような食品廃棄物の利用を考えることは、持続可能な社会を構築するための一助となる。

参考文献

- 1) 全日本コーヒー協会：<http://coffee.ajca.or.jp/data>
- 2) 武藤加那子、武庫川・仁川における有機リン化合物の実態調査、神戸女学院大学卒業論文、2014
- 3) 松本夏希、若山咲穂、武庫川・仁川における有機リン化合物及び紫外線吸収剤の実態調査、神戸女学院大学卒業論文、2014
- 4) 川合真一郎、河川水中の細菌による有機リン化合物の分解、環境技術、21、3、198-206 (1992)
- 5) 福島実、山口之彦、工業薬剤汚染（有機リン化合物トリエステル類）の状態評価、環境技術、23、2、74-76 (1994)
- 6) 川合真一郎、黒川優子、濱崎須雅子、加藤典子、宮川治子、中濱由紀子、竹中裕子、河川および港湾域の水中と底泥中の細菌による有機リン化合物の分解、環境技術、23、2、86-91 (1994)
- 7) 張野宏也、岩崎望、八束絵美、山尾千晶、大地まどか、駿河湾から日本海溝に至る水中の防汚物質と有機リン化合物の濃度、日本マリンエンジニアリング学会誌、47、5、636-640 (2012)
- 8) Hiroya Harino, Emi Yatsuzuka, Chiaki Yamao, Masaaki Ueno and Madoka Ohji, Current status of organophosphorus compounds contamination in Maizuru Bay, Japan, Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 94, 43-49 (2014)

(原稿受理日 2016年9月16日)