

ノニルフェノールの促進酸化処理に関する研究

岩手大学 学生会員 ○鈴木絢也 佐藤優介
岩手大学 正 会 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンのひとつであるノニルフェノールは界面活性剤の原料として広く用いられている。下水処理場に流入するノニルフェノールエトキシレートは生物処理により分解され、その分解生成物が汚泥に吸着され、さらに、その後の汚泥の嫌気性消化によりノニルフェノールに変換され、重金属とともに残存することが報告されている¹⁾。下水汚泥の緑農地利用を推進していくためには、重金属や環境ホルモンの含有量を低減し、汚泥の安全性や肥効性を向上する必要がある。

本研究では、酸性条件下において下水汚泥中の重金属を溶出するとともにノニルフェノールを分解するための新たなプロセスを開発する上での基礎的知見を得るために、フェントン反応を利用した水中でのノニルフェノールの促進酸化処理を検討した。

2. 実験材料及び実験方法

本研究に用いた試料は、4-ノニルフェノールの標準物質((株)関東化学, 環境分析用, 以下 NP とする)をメタノールに溶解し、その濃度が 1g/l となるように作成した。使用した有機溶媒は HPLC 試験用であり、器具類は NP の分析に影響がないように、すべてアセトン洗浄処理したガラス製のものを使用した。

実験では前述の標準試料を超純水で 1mg/l となるように希釈し、pH を硫酸により 2 に調整した試料を用いた。まず、NP の分解に及ぼす過酸化水素(以下 H_2O_2 とする)の影響を調べるために、 H_2O_2 の濃度を 0, 0.1, 0.3, 0.5, 1%(w/v)とした場合について検討した。次に、Fe(II)イオンあるいは Fe(III)イオンの濃度を 0.163g/l となるようにそれぞれ硫酸鉄(II)溶液あるいは硫酸鉄(III)溶液を添加した場合と、フェントン反応の最適条件とされている H_2O_2 濃度と Fe イオン濃度のモル比が 10:1²⁾となるように H_2O_2 を濃度が 0.1% となるように添加した条件において NP の分解を検討した。さらに、 H_2O_2 濃度と Fe(II)イオン濃度のモル比を 10:1 に固定し、 H_2O_2 の濃度を 0.01, 0.05, 0.1% とし、それぞれに対応する Fe(II)イオン濃度を 0.016, 0.082, 0.163g/l となるように硫酸鉄(II)溶液を添加した条件について検討した。また、Fe(II)イオンの濃度を 0.163g/l に固定し、 H_2O_2 の濃度を 0.01, 0.05, 0.1% と変化させた条件についても検討した。

すべての実験は 25℃の恒温室内において 120rpm で振とうを行い、振とう開始後 0, 0.5, 1, 3, 6 時間目に試料を採水した。なお、溶液中に残留する H_2O_2 を消費するために、採水直後に試料水 5ml に対してメタノール 2ml を添加した。NP の分析に及ぼすメタノールの影響は

なかったことを確認している。

NP の抽出は液液抽出で行い、溶媒にはジクロロメタンを用いた³⁾。試料水とジクロロメタンの混合比は 5:1 とした。試料水とジクロロメタンの混合液を 10 分間振とうし、その後、10 分間静置し、ジクロロメタン層を分取した。なお、濃縮が必要な場合は高純度窒素ガス(純度 99.999%以上)を使用した。

測定は GC-MS で行い、前処理操作として、分取した試料に内標準物質であるアントラセン d-10((株)関東化学, 環境分析用)を加え、NP を誘導体化(トリメチルシリル化)するために、N,O-ビストリフルオロアセトアミド((株)和光純薬工業, 環境分析用)を添加し、1 時間静置したものを測定試料とした³⁾。予備実験として既知濃度の試料を前述した方法で測定した結果、回収率は 70 ~80%であった。

前述の試料水中の Fe(II)イオン及び全 Fe イオン濃度を 1,10 フェナントロリン法により分析した。全 Fe イオン濃度から Fe(II)イオン濃度を差し引いたものを Fe(III)イオン濃度とした。

H_2O_2 を添加した各条件では 6 時間目直後の H_2O_2 の濃度を把握するために、簡易水質測定器(バックテスト: (株)共立理化学研究所)を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

図-1 に H_2O_2 のみを添加した条件での NP の濃度の経時変化を示す。なお、初期値は H_2O_2 を添加する前の値である。本実験条件では H_2O_2 濃度を高くしても NP の濃度は変化せず、 H_2O_2 による NP の分解はみられなかった。

図-2 に Fe イオンのみを添加した条件と H_2O_2 及び Fe イオンの双方を添加した条件での NP 濃度の経時変化を示す。Fe(II)イオンあるいは Fe(III)イオンのみを添加した条件では、NP 濃度は変化せず、NP の分解はみられなかった。 H_2O_2 と Fe イオンを添加した場合では、Fe(II)イオンを添加した条件では初期に急激に NP 濃度が低下した。これは添加した H_2O_2 と、Fe(II)イオンが

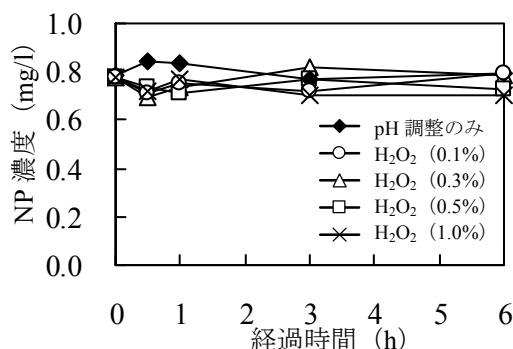


図-1 H_2O_2 を添加した条件での NP の濃度の経時変化

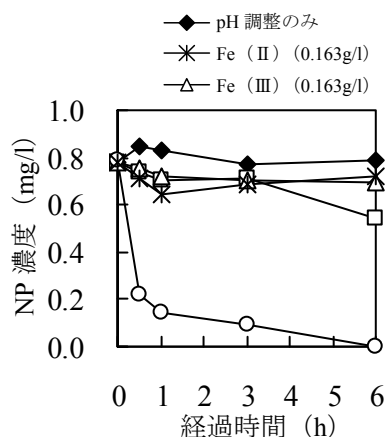


図-2 Fe イオンを添加した条件での NP 濃度の経時変化

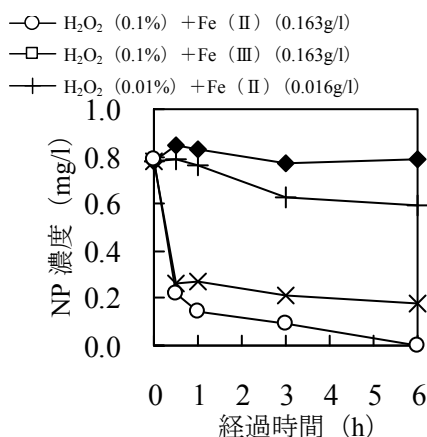


図-3 H₂O₂ と Fe(II) イオンをモル濃度比 10:1 で添加した条件での NP 濃度の経時変化

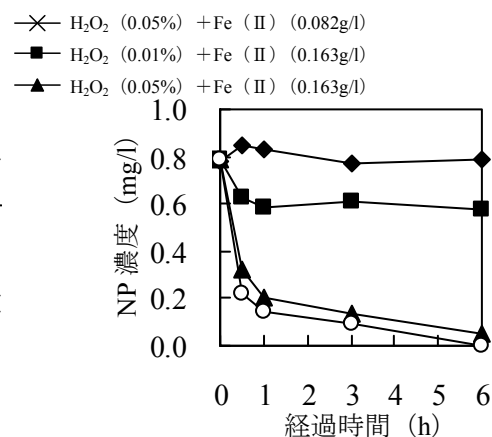


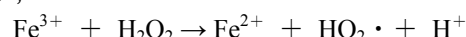
図-4 H₂O₂ と Fe(II) イオンを添加し、H₂O₂ の濃度のみを変化させた条件での NP 濃度の経時変化

$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^- \cdots \text{①}$
 のようなフェントン反応を引き起こし、生成されたヒドロキシルラジカルが NP を分解したためと考えられる。一方、Fe(III) イオンを添加した条件では、緩やかに NP 濃度が低下した。

図-3 に H₂O₂ と Fe(II) イオンのモル比が 10:1 で、それぞれの濃度を変化させた条件での NP 濃度の経時変化を示す。添加した試薬の濃度が低くなるにつれて、NP の分解量は低下した。

図-4, 5 に Fe(II) イオン濃度を 0.163g/l に固定し、H₂O₂ 濃度を変化させた条件での NP 濃度と Fe イオン濃度の経時変化をそれぞれ示す。なお、Fe イオン濃度の初期値は硫酸鉄(II)溶液のみを添加した時点での値である。H₂O₂ の濃度が 0.01% の条件では初期に NP 濃度が 0.6mg/l に低下したが、その後は変化しなかった。ここで図-5 の Fe イオン濃度に注目すると、添加した Fe (II) イオンは、30 分後には減少し、その分 Fe(III) イオンが増加してその後は一定になっていることが分かる。この結果から、①式のように H₂O₂ が Fe(II) イオンを酸化していることが分かった。また、H₂O₂ 濃度が 0.05%, 0.1% の条件では、初期で Fe(II) イオンが Fe(III) イオンにすべて酸化されるが、0.01% の条件では、初期ですべて酸化することはできず、一部 Fe (II) イオンが残存した。そこで、6 時間目の採水直後に H₂O₂ 濃度を測定したところ、H₂O₂ 濃度が 0.01% のときには検出されず、0.05% のときには

0.002~0.01%, 0.1% のときには 0.01~0.05% の H₂O₂ が残留していたことが分かった。このことから、0.01% の条件では初期で H₂O₂ が Fe(II) イオンを酸化することにすべて使われてしまったため、NP の分解が 1 時間目以降みられなかったと考えられる。一方、添加した H₂O₂ の濃度が 0.05, 0.1% の条件では、前述と同様に初期で急激に NP の濃度が低下し、その後は緩やかに減少し、H₂O₂ 濃度が 0.1% の条件では、6 時間目には NP が検出されなかった。これは、残存する H₂O₂ と、酸化された Fe(III) イオンが、



のような反応を引き起こし、その結果生じる Fe(II) イオンと残存する H₂O₂ が再度反応し、生成されたヒドロキシルラジカルが NP を徐々に分解したためと推察される。

また、本条件での単位 Fe(II) イオン酸化量当りの NP の減少量は、0.00061~0.00093mol-NP/mol-Fe であった。

NP 分解後の副生成物は、H₂O₂ と紫外線を用いた促進酸化法では、フェノールと 1,4-ジヒドロキシベンゼンが生成されることが報告されている⁴⁾が、どちらも生物分解可能である。

4. 結論

H₂O₂ と Fe(II) イオンの添加によってフェントン反応が生じ、生成されたヒドロキシルラジカルが NP を分解することが分かった。また、本実験条件では、1mg/l の NP の分解には H₂O₂ 濃度が 0.05%, Fe(II) イオン濃度が 0.163g/l の場合に最適であることが分かった。

今後は下水消化汚泥中の NP の分解について検討する予定である。

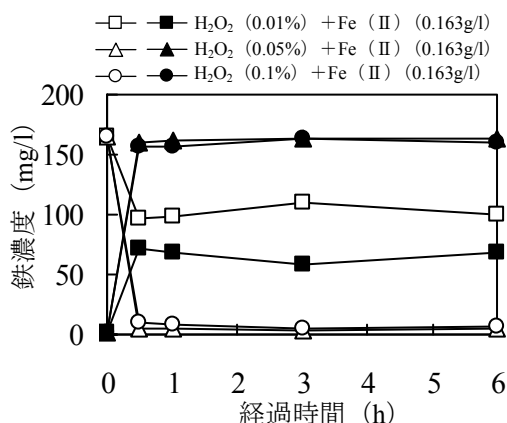


図-5 H₂O₂ と Fe(II) イオンを添加し、H₂O₂ の濃度のみを変化させた場合での Fe イオン濃度の経時変化
 (白 : Fe(II) イオン, 黒 : Fe(III) イオン)

参考文献

- 1) (社)日本水環境学会関西支部 編：アプローチ環境ホルモン 技報堂出版、2003。
- 2) Tang, W.Z., Huang, C.P. : 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, 17, 1371-1378, 1996.
- 3) 日本下水道協会：下水試験方法 (追補暫定版) 内分泌攪乱化学物質及びクリプトスポリジウム編、2002。
- 4) Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V. : Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process. *Chemosphere*, 59, 1427-1437, 2005.