

フェントン反応による下水汚泥中のノニルフェノールの分解と重金属の溶出に関する研究

岩手大学 学生会員 ○鈴木絢也 戸田康太
岩手大学 正会員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

近年、下水道処理人口普及率の増加に伴い、下水汚泥量も増加している。下水汚泥が有効利用される割合は近年増加しているが、埋立処分される割合も多く、将来的に廃棄物最終処分地の確保がより困難になることが予想される。下水汚泥中には、窒素・リン・有機物等の肥効成分を多く含んでいるため、緑農地利用が物質循環的に適している。しかし、下水汚泥中には、有害な重金属類や内分泌攪乱物質いわゆる環境ホルモンが含まれ、このまま緑農地利用すると、土壌や地下水の汚染が生じる可能性がある。

環境ホルモンのひとつであるノニルフェノール（以下 NP とする）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 NP に変換され、重金属とともに残存し、NP は難分解性であ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為には有害物質を除去し、汚泥の安全性を向上させる必要がある。

本研究では、下水汚泥中に存在する NP を分解し、重金属を溶出除去し、さらにリンを汚泥中に保持させるために、酸性条件で過酸化水素（以下 H_2O_2 とする）と Fe イオンを添加し、その有効性について検討した。

2. 実験材料及び実験方法

本研究に用いた下水汚泥は、盛岡市内の下水処理場から採取した嫌気性脱水消化汚泥である。表-1 に汚泥中の金属及びリンの含有量を示す。汚泥中の NP の抽出は、汚泥 0.2g-dry にメタノール 10ml を加え、マイクロウェーブで抽出 (120°C, 30 分) し、放冷後遠心分離 (3000rpm, 10 分間) した上澄みをガラス繊維ろ紙でろ過する作業を

2 回行い、合わせた溶液に超純水を加え、メタノール濃度を調整した。次に、この溶液にジクロロメタンを添加し、液液抽出を行った²⁾。試料水とジクロロメタンの混合比は 10:1 とした。この混合液を 10 分間振とう後、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（島津 GC-17A/MS-QP5000）で行った。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²⁾。予備実験として 4-ノニルフェノールの標準物質（(株) 関東化学、環境分析用）を汚泥中にスパイクし、試料を前述した方法で抽出、測定したところ、回収率は 70~80% であった。

金属の含有量の分析は、下水汚泥を硝酸と塩酸による分解法で前処理した後、ICP-MS（HP4500）により行った³⁾。リンの分析は、硝酸と硫酸による分解法で前処理した後、モリブデン青吸光光度法により行った³⁾。

実験では汚泥濃度を 2% (w/v)、pH を硫酸により 2.0 に調整した試料を用いた。まず、NP への酸化剤添加の影響を調べるために、 H_2O_2 の濃度を 0, 0.5, 1% (w/v) とした場合と、Fe(III)イオン 1.643g/l をそれぞれ単体で添加した条件で検討した。次に、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

表-1 汚泥中の重金属及びリンの含有量 (mg/kg)

金属及びリンの含有量	Mg	Al	Cr	Mn	Ni	Cu
	4800	16000	26	430	18	340
	Zn	As	Cd	Pb	P	Fe
	820	4.8	1.2	38	18000	17000

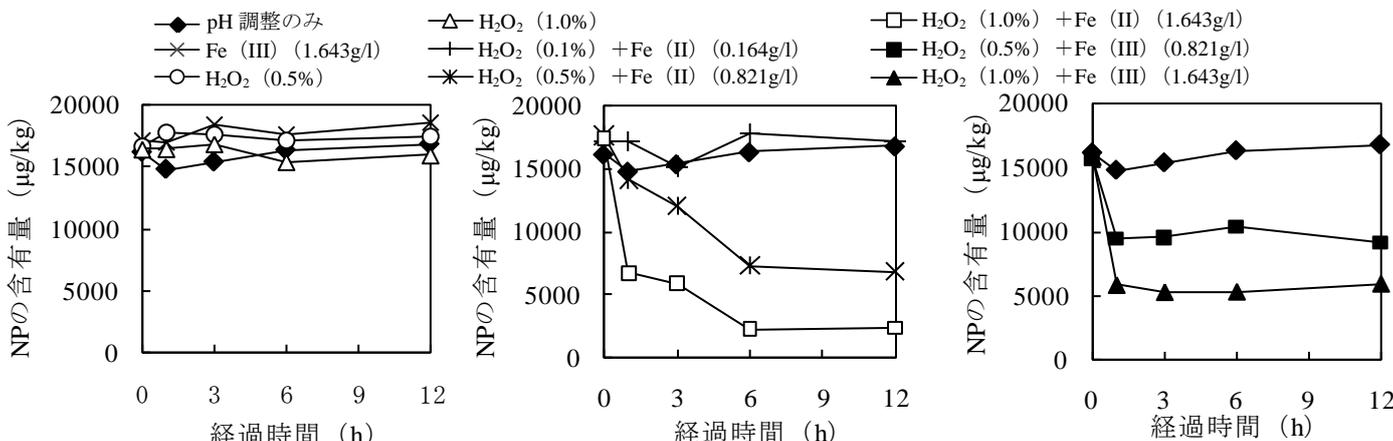


図-1 酸化剤試薬単体を添加した条件での NP の経時変化
図-2 H_2O_2 と Fe(II)イオンをモル濃度比 10:1 で添加した条件での NP の経時変化
図-3 H_2O_2 と Fe(III)イオンをモル濃度比 10:1 で添加した条件での NP の経時変化

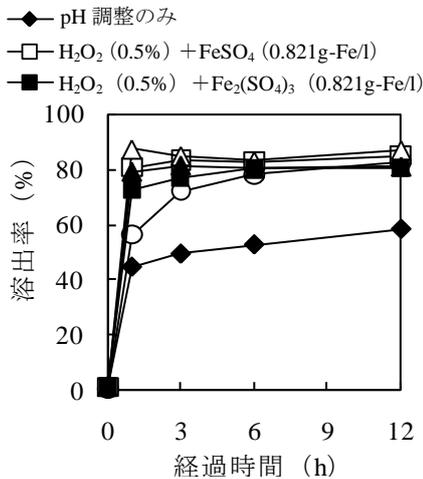


図-4 H₂O₂とFeイオンをモル濃度比10:1で添加した条件でのCuの経時変化

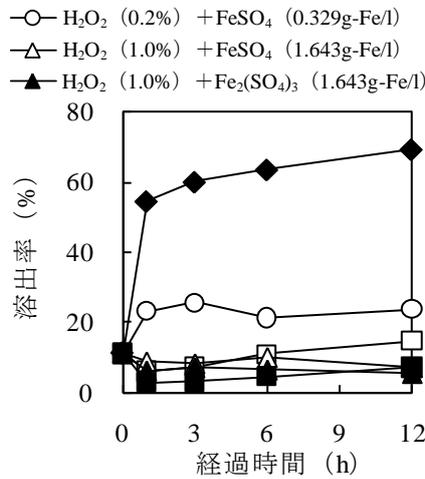


図-5 H₂O₂とFeイオンをモル濃度比10:1で添加した条件でのリンの経時変化

表-2 H₂O₂(1.0%)とFeSO₄(1.643g-Fe/l)を添加した条件での12時間目の重金属の溶出率

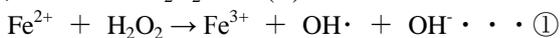
重金属	溶出率 (%)	重金属	溶出率 (%)
Mg	86	Cu	87
Al	69	Zn	89
Cr	14	As	36
Mn	90	Cd	93
Ni	72	Pb	11

10:1⁴⁾となるようにFe(II)イオンあるいはFe(III)イオンを添加し、NPの分解を検討した。実験は25°Cの恒温室内において120rpmで振とうして、振とう開始後0, 1, 3, 6, 12時間目に汚泥を採取した。NPは前述の抽出法と測定法を用いた。金属とリンの分析では、採取した汚泥を、遠心分離(10000rpm, 10分間)し、上澄みを孔径1μmのろ紙でろ過したろ液を用い、金属を前述の分解法³⁾、リンをペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法³⁾で前処理し、前述の方法により測定した。

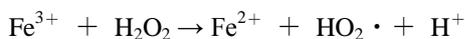
3. 実験結果及び考察

図-1に酸化剤のみを添加した条件でのNPの経時変化を示す。なお、初期値はpH調整や試薬の添加などを行う前の値を示している。本実験条件では、NPの分解はみられなかった。

図-2, 3にH₂O₂とFe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の経時変化を各々示す。添加した試薬の濃度が高くなるにつれて、NPの分解量は増加した。これはFe(II)イオンを添加した条件では、添加したH₂O₂とFe(II)イオンが



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。また、Fe(III)イオンを添加した条件では、添加したFe(III)イオンが汚泥の構成成分を酸化してFe(II)イオンに還元され、そのFe(II)イオンとH₂O₂が①の反応を起こし、NPを分解したためと考えられる。また、Fe(III)イオンを添加した条件では、1時間目以降NPは分解されなかったが、H₂O₂(1.0%)とFe(II)イオン(1.643g/l)を添加した条件では、1時間目以降もNPは少しずつ分解された。これは、残存するH₂O₂と、酸化されて生じた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。

金属の溶出率の経時変化の例としてCuの場合を図-4に示す。なお、溶出率は汚泥中の金属の含有量を元に換算した値である。pH調整のみの条件では12時間目では、溶出率は60%であったが、H₂O₂とFe(II)イオン双方の添

加で初期でも80%の溶出率が得られた。

他の金属の溶出率については、H₂O₂濃度が1.0%、Fe(II)イオン濃度が1.643g/l添加した条件での12時間目の溶出率を表-2に示す。他の金属でも、Cr, As, Pb以外はpHを2に低下させたので、高い溶出率が得られた。

図-5に溶解性リンの経時変化を示す。pH調整のみの条件では、12時間目でリンが70%程度溶出してしまったが、Feイオンを0.821g/l以上添加することで、H₂O₂の存在下であっても、リンの溶出を10%以下に抑えられた。これは、pHの低下によって汚泥から溶出したリンが第二鉄と反応してリン酸第二鉄として沈殿したためと考えられる。

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⁵⁾が、どちらも生物分解可能である。

4. 結論

H₂O₂とFe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は汚泥中のNPを分解することが分かった。また、重金属の溶出除去については、酸化剤双方の添加で特にCuの溶出除去に効果的であった。さらにリンもFeイオンを添加することで汚泥中に保持できることが分かった。本実験条件では、H₂O₂とFe(II)イオン双方の添加で、H₂O₂濃度が1.0%、Fe(II)イオン濃度が1.643g/lの場合に最適であることが分かった。

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の 技報堂出版, 2003.
- 2) (社)日本下水道協会: 下水試験方法(追補暫定版)内分岐攪乱化学物質及びクリプトスポリジウム編, 2002.
- 3) (社)日本下水道協会 下水道試験方法(上下巻)1997年度版 1997年発行
- 4) Tang, W.Z., Huang, C.P.: 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent. *Environ. Technol.*, 17, 1371-1378, 1996.
- 5) 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.