

フェントン反応による水中のノニルフェノールの分解に関する研究

岩手大学 非会員 ○戸田康太 学生会員 鈴木絢也
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,重金属とともに汚泥中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

本研究に用いた標準試料は,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,器具類はすべてアセトンで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た.

実験条件

1. 試薬単体でのNPの分解の検討(pH=3)

- ・過酸化水素(以下H₂O₂とする)(0%(w/v))
- ・H₂O₂(0.1%)
- ・Fe(II)(0.164g/l)
- ・Fe(III)(0.164g/l)

Fe(III)イオンを添加した条件では,生成した沈殿物を硫酸で分解処理したものと,1μmのメンブレンフィルターでろ過したろ液の双方のNP濃度を測定した.

2. H₂O₂とFeイオン双方を添加した条件でのNPの分解の検討(pH=3)

H₂O₂濃度とFeイオン濃度のモル比10:1がフェントン反応の最適条件とされている²⁾ことを利用して,

- ・H₂O₂(0.01%) + Fe(II)(0.016g/l)
- ・H₂O₂(0.05%) + Fe(II)(0.082g/l)
- ・H₂O₂(0.1%) + Fe(II)(0.164g/l)
- ・Fe(III)(0.164g/l) + H₂O₂(0.1%) + Fe(II)(0.164g/l)

Fe(III)イオンを添加したのは,Fe(III)の沈殿物が存在してもNPの分解が生じるかを検討するためである.

3. H₂O₂とFeイオン双方を添加した条件でのNPの

分解の検討(pH=4)

- ・H₂O₂(0.1%) + Fe(II)(0.164g/l)
- ・Fe(III)(0.164g/l) + H₂O₂(0.1%) + Fe(II)(0.164g/l)

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H₂O₂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((株)島津製作所,GC-17A)-MS((株)島津製作所,QP-5000)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.

3. 実験結果及び考察

図-1に試薬単体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H₂O₂を添加する前の値である. Fe(III)イオンを添加した場合,NPは沈殿物に移動してしまうため,ろ液中のNP濃度は0であった.H₂O₂,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の分解は発生しなかった.

図-2,4に,pH=3でH₂O₂及びFe(II)イオンの双方を添加した条件,さらにFe(III)イオンを添加した条件でのNP濃度とFeイオン濃度の経時変化を示す. なお,Feイオン濃度の初期値はFeイオンのみを添加した時点での値である.H₂O₂とFe(II)イオンを添加した場合,初期に急激にNP濃度が低下した.ここで図-4の鉄濃度に注目すると,Fe(II)イオンのみを添加した場合には,Fe(II)イオン濃度が初期のまま変化がないのに対して,H₂O₂とFe(II)イオンを添加した場合,初期でFe(II)イオン濃度

- ◇— pH 調整のみ
- ×— H₂O₂ (0.1%)
- Fe (II) (0.164g/l)
- △— Fe (III) (0.164g/l) 分解
- ▲— Fe (III) (0.164g/l) ろ過
- H₂O₂ (0.1%) + Fe (II) (0.164g/l)
- + H₂O₂ (0.01%) + Fe (II) (0.016g/l)
- H₂O₂ (0.05%) + Fe (II) (0.082g/l)
- Fe (III) (0.164g/l) + H₂O₂ (0.1%) + Fe (II) (0.164g/l)

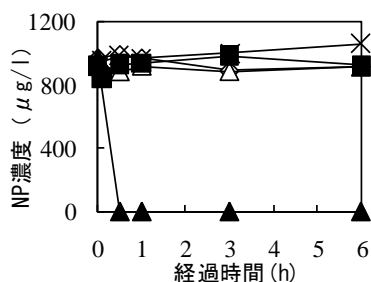


図-1 試薬単体を添加した条件での NP の濃度の経時変化(pH=3)

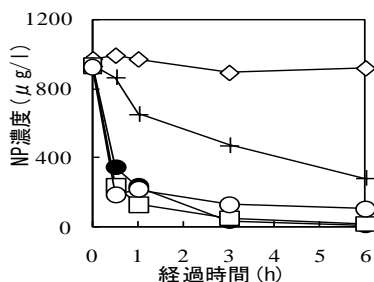


図-2 NP の濃度の経時変化(pH=3)

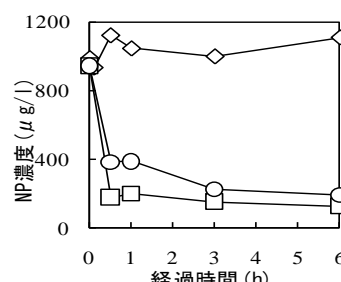
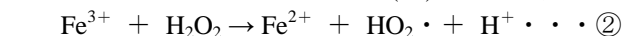


図-3 NP の濃度の経時変化(pH=4)

が低下し、Fe(III)イオン濃度が増加していることがわかる。この結果から、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、H₂O₂ が Fe(II)イオンを酸化していることが分かった。また、この反応で生成されたヒドロキシルラジカルが NP を分解したため、NP 濃度が低下したと考えられる。さらにその後も NP の濃度の低下が確認された。これは残存する H₂O₂ と、



①の反応によって生成された Fe(III)イオンが、②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、H₂O₂ の濃度を变化させた条件では、H₂O₂ の濃度が高くなるにつれて NP の分解量が増加した。次に、H₂O₂ と Fe(II)イオン及び Fe(III)イオンを添加した条件では、初期に急激な NP 濃度の低下が見られた後は、濃度の変化が見られなかった。これは、初期に①の反応が発生した後、Fe(III)イオンの沈殿物が生成され②の反応が起これば、これ以上 NP の分解ができなくなったためである。これは、Fe イオンが初期に減少した後、試料内ではほぼ検出されていないことから確認できる。

図-3、5 に、pH=4 で H₂O₂ 及び Fe(II)イオンの双方を添加した条件、さらに Fe(III)イオンを添加した条件での NP 濃度と Fe イオン濃度の経時変化を示す。pH が高くなると、Fe(III)イオンの沈殿物の生成が多くなる。前述の通り NP は沈殿物中に移動してしまい、初期に①の反応で分解された後は、NP 濃度に大きな変化が見られなくなる。このことから、沈殿物の生成が pH=3 と比べ pH=4 では NP の分解率が悪かった原因の一つであると分かった。これは、pH=4 では Fe イオンがほぼ検出されなかったことから確認できる。

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

- Fe (II) (0.164g/l)
- ▲— H₂O₂ (0.1%) + Fe (II) (0.164g/l)
- H₂O₂ (0.1%) + Fe (II) (0.164g/l) + Fe (III) (0.164g/l)
- Fe (III) (0.164g/l)
- △— H₂O₂ (0.1%) + Fe (II) (0.164g/l)
- ◇— Fe (III) (0.164g/l)

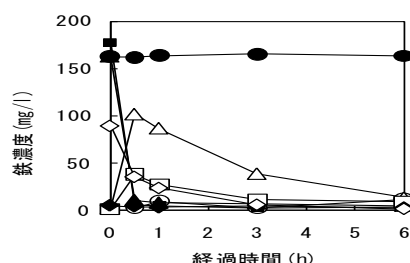


図-4 Fe イオンの濃度の経時変化(pH=3)
(黒：Fe(II)イオン、白：Fe(III)イオン)

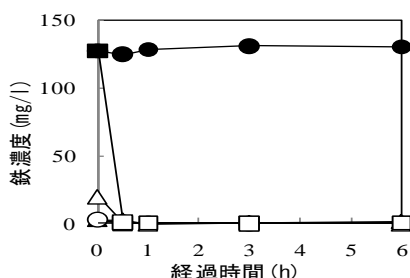


図-5 Fe イオンの濃度の経時変化(pH=4)
(黒：Fe(II)イオン、白：Fe(III)イオン)

ることが分かった。また、Fe(III)イオンを添加すると、Fe(III)イオンの沈殿物が生成され、そちらに NP が移動してしまう。また、沈殿物の生成以降はヒドロキシルラジカルが生成されにくい上、沈殿物中に NP が移動するため、NP の分解率が悪くなってしまったことが分かった。

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 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.