

フェントン反応における土壤中の多環芳香族炭化水素類の分解に関する研究

東北学院大学	学生会員	佐々木 竜太
東北学院大学		鈴木 麻美
東北学院大学		星 幸那
東北学院大学	正 会 員	韓 連熙
東北学院大学	フェロー 会 員	石橋 良信

1. 序論

多環芳香族炭化水素類(PAHs)は土壤汚染の原因の一つとして知られており、工業的発生源およびガソリンスタンド跡地で流出した原油に含まれる PAHs の処理が問題になっている。また、生活環境の中でも PAHs とその他の化合物を含む混合物を長期間呼吸、もしくは皮膚に接触した場合、ガンを引き起こす可能性があることが報告されている[1,2]。このような汚染土壌処理対策には様々な方法があるが、短期間かつ小規模な汚染物質処理法として促進酸化処理法(AOPs)の一つであるフェントン反応処理が注目されている。フェントン反応は、2 価の鉄イオンと過酸化水素との反応から強力な酸化剤であるヒドロキシル(OH)ラジカルを生成する反応である。本研究では PAHs である、アントラセン、ベンゾ[a]アントラセン、ベンゾ[a]ピレン、ジベンゾ[a,h]アントラセンの4つをモデル物質として用い、様々な条件下でのフェントン反応における分解効率について検討を行った。

2. 実験方法

- ①ナス型フラスコ内でガラスビーズ、ゼオライトにモデル物質を吸着させ汚染土壌モデルを作製した。
- ②フェントン試薬(過酸化水素水溶液、硫酸鉄水溶液)を注入し、一定時間静置後、分留ロート内に残留したモデル物質を抽出した。
- ③抽出溶液を分析用に調製して高速液体クロマトグラフ(島津製作所、LC-10AD)を用いて測定し、測定値より分解率を算出した。

3. 実験結果および考察

3-1. アントラセンの分解実験

図1にエタノールの影響によるアントラセンの分解率を示す。エタノール無添加の場合のPAHsの分解率は過酸化水素と硫酸鉄(Ⅱ)の様々な濃度比率から最も分解率が高くなる比率があることが確認された。最も適切な比率は過酸化水素が1M以下の場合1:0.1、過酸化水素が4M以上の場合1:0.05であった。さらに、エタノール添加におけるPAHsの分解は過酸化水素が4M以上で効果が見られた。これは、吸着されたアントラセンがエタノール添加により容易に脱着され、効率良くOHラジカルと反応し分解率が向上したと考えられる。しかし、1M以下の過酸化水素での分解率の減少は生成されたOHラジカルが添加したエタノールと反応し、アントラセンの分解率が低下したと考えられる。

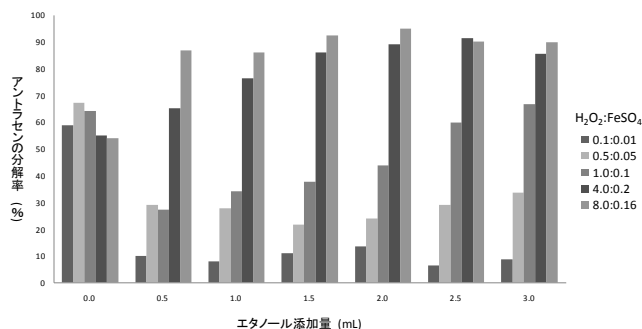


図1 エタノールの影響によるアントラセンの分解率(%)

キーワード フェントン反応, ヒドロキシルラジカル, 多環芳香族炭化水素類 (PAHs)

連絡先 〒985-0873 宮城県多賀城市中央1丁目13-1 東北学院大学工学部 環境建設工学科 TEL022-368-7341

3-2. ベンゾ[a]アントラセン, ベンゾ[a]ピレン, ジベンゾ[a, h]アントラセンの分解実験

エタノール(2 mL)添加時に最も分解率が高かった過酸化水素と硫酸鉄(Ⅱ)の濃度比率(8.0M : 0.8M)を用いたそれぞれの物質の分解率の結果を図2に示す.この結果により,それぞれの物質の物理化学的性質(分子量, 分子構造,脂溶性,沸点など)の違いにより分解率に差が生じたと考えられる.また,図3より,ジベンゾ[a, h]アントラセンは,エタノールとフェントン試薬の注入回数を1回から4回に増やすことにより51.2%から84.1%に分解率が向上した.

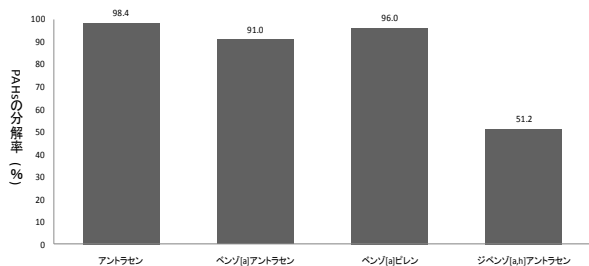


図2 PAHsの分解率(%)

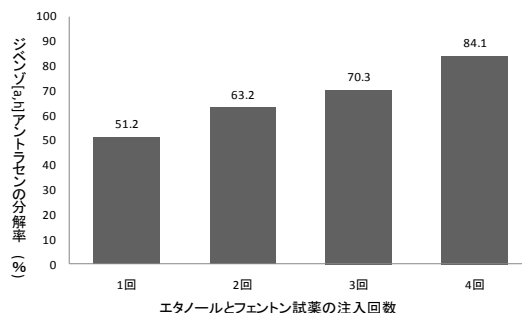


図3 ジベンゾ[a, h]アントラセンの分解率(%)

3-3. ゼオライトを用いたアントラセンの分解実験

酸処理および熱処理したゼオライトにアントラセンを吸着させ分解実験を行った.図4は上記の3-2と同じ濃度比を用いて静置時間4時間で,エタノールと試薬の注入回数を増やした時の分解率を示す.エタノールとフェントン試薬の注入回数を増やすことによって,分解率が66.2%から83.6%に向上した.試薬の繰り返し注入により空隙に吸着されていたアントラセンが脱着され分解率が向上したと思われる.

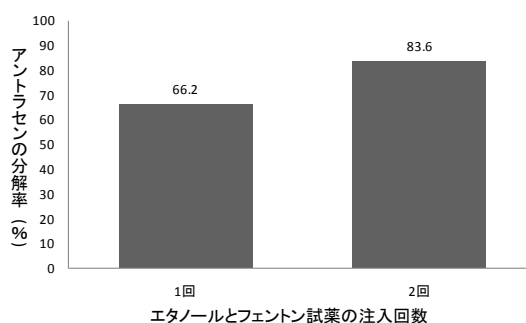


図4 ゼオライトにおけるアントラセンの分解率(%)

4. 結論

フェントン反応におけるアントラセンの分解率が最も高かった過酸化水素と硫酸鉄(Ⅱ)の濃度比率は過酸化水素が1M以下では1 : 0.1, 過酸化水素が4M以上では1 : 0.05であった. フェントン試薬注入前にエタノールを添加した場合, 過酸化水素濃度4M以上で分解率が向上することがわかった. 4種類のPAHを用いて実験を行った結果, 最も高い分解率を得たのはエタノール, 過酸化水素8M, 硫酸鉄(Ⅱ)0.8Mを各2mL注入した場合であった. ゼオライトを用いた実験では分解率の低下が見られたが, 試薬を繰り返し注入することで分解率が向上することがわかった. 今後は環境中の土壌を用いた場合や近年問題となっているニトロ多環芳香族化合物を用いた場合で分解率がどう変化するかなど今回の実験結果を踏まえた更なる実験が必要と考えられる.

引用文献

- [1] Tilman Gocht , Johannes A.C. Barth , Michaela Epp , Maik Jochmann ,Michaela Blessing, Torsten C. Schmidt , Peter Grathwohl , Indications for pedogenic formation of perylene in a terrestrial soil profile: Depth distribution and first results from stable carbon isotope ratios , Applied Geochemistry 22 (2007) 2652–2663.
- [2] Patryk Oleszczuk, Investigation of potentially bioavailable and sequestered forms of polycyclic aromatic hydrocarbons during sewage sludge composting, Chemosphere 70 (2007) 288–297.
- [3] 産総研計量標準報告 Vol.4,No.3 伊藤 信靖