

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 ○市村大河 阿部 悟 戸田康太
岩手大学 正 会 員 伊藤 歩 海田輝之 石川奈緒

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ため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消化脱水汚泥である。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℃、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てメタノールを希釈するために 90ml に定量した。次に、この溶液にジクロロメタン 10ml を添加し、液液抽出を行った²⁾。この混合液を 10 分間振とう後、1 時間静置し、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（HP5890 II /5972）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、回収率は約 80%であった。

金属およびリンの含有量の分析は、下水汚泥を硝酸と塩酸による分解法で前処理した後、ICP 発光分析装置（島津 ICPE-9000）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、汚泥中の NP の分解に及ぼす添加試薬の影響を調べるために、 H_2O_2 の濃度を 0, 2, 5g/l とした場合と、Fe(II)イオン、Fe(III)イオン 0.33g/l をそれぞれ単体で添加した条件について検討した。次に、 H_2O_2 と Fe イオンを共に添加し、NP の分解を検討した。実験

表-1 汚泥中の重金属及びリンの含有量(mg/kg)

Al	Cr	Cu	Mg	Mn
13633	42	413	10927	441
Ni	Pb	Zn	P	
33	110	852	33983	

◆ pH調整のみ
▲ H_2O_2 (5g/l)
✱ Fe(III) (0.33g/l)
■ H_2O_2 (2g/l)
○ Fe(II) (0.33g/l)

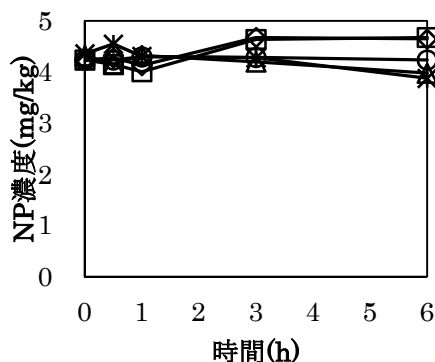


図-1 酸化剤試薬単体を添加した条件での NP の経時変化

◆ H_2O_2 (2g/l) + Fe(II) (0.33g/l)
■ H_2O_2 (5g/l) + Fe(II) (0.33g/l)
▲ H_2O_2 (5g/l) + Fe(II) (0.82g/l)
✱ H_2O_2 (5g/l) + Fe(II) (1.2g/l)
○ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (0.33g/l)
■ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (0.82g/l)
▲ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (1.2g/l)
✱ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (1.6g/l)

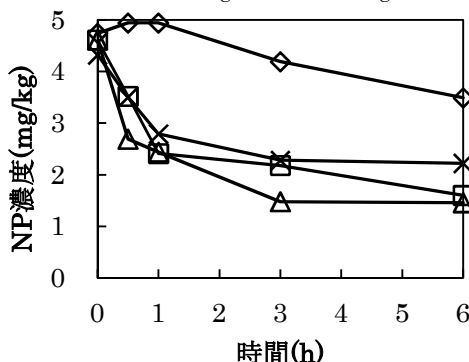


図-2 H_2O_2 と Fe(II)イオンを共に添加した条件での NP の経時変化

◆ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (0.33g/l)
■ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (0.82g/l)
▲ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (1.2g/l)
✱ H_2O_2 (2g/l) + Fe(III) (1.6g/l)

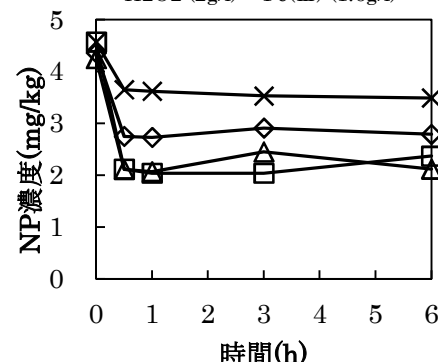


図-3 H_2O_2 と Fe(III)イオンを共に添加した条件での NP の経時変化

キーワード：下水汚泥、ノニルフェノール、重金属、フェントン反応

連絡先：岩手大学（盛岡市上田 4-3-5 TEL・FAX 019-621-6449）

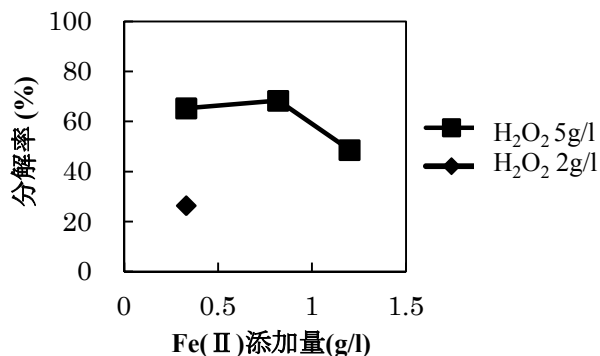


図-4 Fe(Ⅱ)イオンを添加した条件での NP の分解率(反応時間:6 時間)

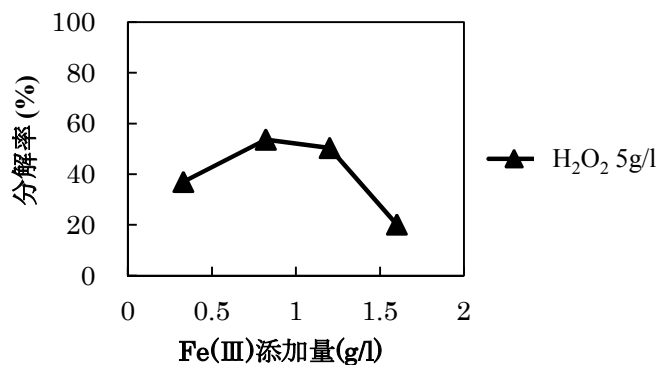


図-5 Fe(Ⅲ)イオンを添加した条件での NP の分解率(反応時間:0.5 時間)

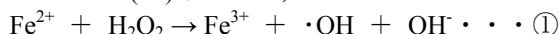
は 25℃の恒温室内において 120rpm で振とうして、振とう開始後 0, 0.5, 1, 3, 6 時間目に汚泥を採取した. NP の分析は前述の抽出法と測定法を用いた. 金属とリンの分析では、採取した汚泥を、遠心分離 (10000rpm, 10 分間) し、上澄みを孔径 1μm のろ紙でろ過したろ液を用い、金属およびリンを前述の分解法³⁾で前処理し、前述の方法に

3. 実験結果及び考察

図-1 に試薬を単体で添加した条件での 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.

フェントン反応の最適条件は H₂O₂ と Fe イオンのモル比が 10:1 とされているが、以前の研究でそれぞれ H₂O₂(5g/l)と Fe(Ⅱ)(0.82g/l)、H₂O₂(2g/l)と Fe(Ⅲ)(0.33g/l)より高い濃度を添加しても NP の含有量の著しい低下が見られないことが分かった. これは、モル比 10:1 では H₂O₂ に対する Fe イオンの添加量が、Fe(Ⅱ)イオンは過剰、Fe(Ⅲ)イオンは不足しているためであると考えられる. そこで、H₂O₂ の濃度を固定し、Fe イオン濃度を变化させた条件での分解について検討を行った.

図-2 に H₂O₂ と Fe(Ⅱ)イオンの濃度を变化させた条件での NP の経時変化を示す. この条件では、1 時間目までは急激に分解が進み、その後は緩やかに分解が進んだ. また、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.

図-3 に H₂O₂ と Fe(Ⅲ)イオンの濃度を变化させた条件での NP の経時変化を示す. この条件では、0.5 時間目まで分解が進み、その後は分解されなかった. この場合、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.

図-4, 5 に Fe(Ⅱ)イオン、Fe(Ⅲ)イオンを添加した条件での NP の分解率をそれぞれ示す. Fe(Ⅱ)イオンを添加した条件では NP の分解が徐々にみられたので 6 時間目のデータを、Fe(Ⅲ)イオンを添加した条件では 0.5 時間目以降は分解されなかったため 0.5 時間目のデータを採用した. 添加した Fe イオンの濃度が高くなるにつれて分解率は高くなるが、濃度が高すぎると逆に分解率は低くなった. これはフェントン反応によって生成されたヒドロキシルラジカルが、NP の分解だけではなく余分に添加あるいは生成された Fe(Ⅱ)イオンの酸化にも使われたためと考えられ

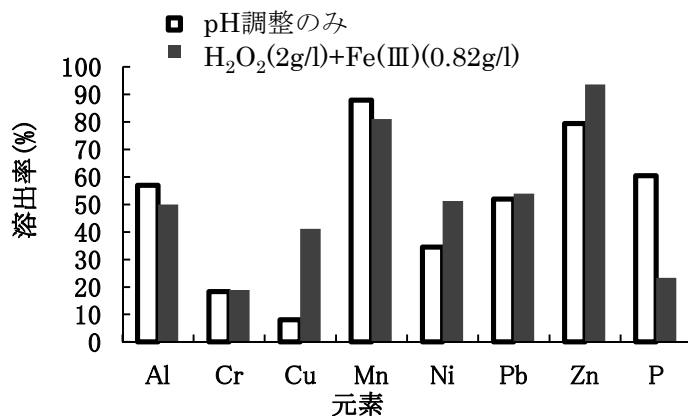


図-6 6 時間目の重金属及びリンの溶出率

図-6 に pH 調整のみと、H₂O₂(2g/l)と Fe(Ⅲ)(0.82g/l)を添加した条件での 6 時間目の重金属及びリンの溶出率を示す. 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. Cu の場合を見てみると、pH 調整のみの値は 8.1%と低い、添加試薬を加えた値は 41.1%であった. また、Zn は pH 調整のみでも 79.4%と高く、試薬を加えた場合は 93.5%まで上昇した. P は、pH 調整のみでは 60%以上溶出してしまったが、Fe イオンを添加することで、H₂O₂ の存在下であっても、溶出を 25%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.

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, Zn 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は、H₂O₂ 濃度が 5g/l、Fe(Ⅱ)イオン濃度が 0.33g/l、H₂O₂ と Fe(Ⅲ)イオン双方の添加では、H₂O₂ 濃度が 5g/l、Fe(Ⅲ)イオン濃度が 0.82g/l の場合に最適であることが分かった.

参考文献

- (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.
- (社) 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.
- (社) 日本下水道協会 下水試験方法 (上下巻) 1997 年度版 1997 年発行