

Fe(VI)酸イオンを用いた下水汚泥中の有害物質の除去に関する研究

岩手大学 学生会員 ○東海林 瞬 阿部 悟

岩手大学 正会員 石川 奈緒 伊藤 歩 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、下水汚泥の発生量も増加している。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が含まれており、これらの有害物質の濃度が高い汚泥を緑農地利用することによって、土壌や地下水の汚染が生じる可能性がある。

内分泌攪乱物質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おり、難分解性である。下水処理場に流入する非イオン性界面活性剤の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る。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する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、酸性条件下で強い酸化力を持つFe(VI)酸イオンを用いて、重金属およびNPの同時除去の可能性について実験的に検討した。また、Fe(II)イオンと過酸化水素を併用したフェントン反応によるNPの分解と汚泥中の重金属の除去との比較も行った。

2. 実験材料及び実験方法

(1)純水中のNP分解実験

本実験では標準試料として、4-ノニルフェノール（関東化学、環境分析用）をメタノールに溶解し、その濃度が1 g/Lとなる標準原液を作成した。その標準原液を超純水（Milli-Q）で1 mg/Lとなるよう希釈し、硫酸でpHを2に調整した試料をNP標準試料液とした。Fe(VI)イオンによるNP分解の効果を明らかにするために、試料に鉄酸カリウム（Siguma-Aldrich、研究開発用）をFe濃度として、0.0028, 0.014, 0.028, 0.14 g/Lとなるよう加え、0, 0.5, 1, 3, 6時間ごとに試料を5 mLずつ採取した。採取した試料に、NPの分解を止めるためにメタノール 2 mL、液液抽出のためにジクロロメタン 1 mLを加え、25 °Cの恒温室内において120 rpmで10分間振とうし、液液抽出を行った。振とう後、1時間静置し、ジクロロメタン層を0.2 mL分取した。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（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（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⁾。測定はGC-MS（Agilent : 7890 A/5975 C）で行った。なお、比較のため1 g/L H₂O₂と0.16 g/L Fe(II)を併用したフェントン反応の条件についても検討した。

(2)下水汚泥中の重金属類及びリンの溶出実験

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。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⁾。溶出実験で用いた試料は、汚泥濃度を2% (w/v)、pHを硫酸により2, 3及び4に調整した試料とし、Fe(VI)酸イオンをFe濃度として0.28 g/L（鉄酸カリウムとして1 g/L）添加し、添加しない条件と検討した。さらに比較のため、5 g/L H₂O₂、5 g/L H₂O₂と0.33 g/L Fe(II)を併用したフェントン反応の条件も検討した。実験は25°Cの恒温室内において120 rpmで振とうして行い、0, 0.5, 1, 3, 6時間ごとに採取した。その試料を遠心分離（10000 rpm, 10分間）し、その上澄みを孔径1 µmのろ紙でろ過したろ液について、金属およびリンを前述の分解法³⁾で前処理し、ICP発光分析装置及びICP質量分析装置（Thermo Fisher Scientific : iCAP Qc）で分析した。

表-1 汚泥内の重金属及びリンの含有量 (mg/kg)

Al	As	Cd	Cr	Cu	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	P
14000	6.8	1.7	48	300	8800	390	38	24	850	31000

キーワード：鉄酸カリウム, Fe(VI)酸イオン, ノニルフェノール, フェントン反応, 下水汚泥, 重金属

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

3. 実験結果及び考察

図-1に、pHを2に固定し、鉄酸カリウムをFe濃度として0.0028, 0.014, 0.028, 0.14 g/Lの濃度で添加した水試料と、1 g/L H₂O₂と0.16 g/L Fe(II)を添加した水試料でのNP濃度の経時変化を示す。C₀はNPの初期濃度を表し、Cは任意の時間のNP濃度を表す。鉄酸カリウムを加えていないときと比較して、どの条件でもNPの濃度が低下し、NPの分解が起きていることが分かった。なお、実験開始から終了までの溶液の鉄の濃度の測定を行ったが、溶解性の鉄の濃度に変化はみられず、鉄の凝集によるNP濃度の変化は起こっていないと言える。また、Fe(VI)酸イオンの添加量の増加に伴い、NPの分解量も増加し、0.14 g/Lの添加量では1時間後のNP濃度は初期濃度の2%未満となった。

過酸化水素と0.16 g/L Fe(II)を併用したフェントン反応では、試薬添加から1時間で大きくNP濃度が低下し、1時間後は緩やかに濃度が低下した。フェントン反応の条件と近い鉄の濃度である0.14 g/LでのFe(VI)酸イオンを添加した条件では、1時間でほとんどNPが分解し、フェントン反応と同等以上の反応速度でNPが分解されることが分かった。

次に、汚泥中の重金属及びリンの溶出実験の結果について説明する。図-2はCrの溶出率の経時変化を示している。鉄酸カリウムの添加後3時間まで溶出率が上昇し、その後は横ばいになった。pH調整のみの条件では、pHが2, 3, 4と増加するのに伴って溶出率は低下したが、鉄酸カリウムの添加によって溶出率が上昇し、pH 2の条件では60 %程度の溶出率が得られた。

図-3に、pHを2とし、鉄酸カリウムを添加していない試料、添加した試料、5 g/L H₂O₂及び5 g/L H₂O₂と0.33 g/L Fe(II)を添加した試料の4条件での6時間目の重金属及びリンの溶出率を示す。As, Cd, ZnはpH調整のみで高い溶出率が得られた。Crは鉄酸カリウムの添加により、過酸化水素のみを添加した条件やフェントン反応の条件と比べて高い溶出率が得られることが分かった。しかし、Cu, Ni, ZnなどはFe(VI)酸イオンを加えることでpH調整のみの条件よりも低い溶出率となった。リンはpH調整のみの場合は57.2 %であったものが、Fe(VI)酸イオンを添加することで34.7 %に抑えられ、汚泥中に保持することができた。これはリン酸第二鉄として沈殿したためと考えられる。

なお、Fe(VI)酸イオンによる汚泥中のNPの分解について、検討中である。

4. 結論

Fe(VI)酸イオンの添加により水中のNPが分解することが分かった。また、同程度の鉄の濃度であれば、Fe(VI)酸イオンを用いた方が、フェントン反応の条件に比べ、速くNPを分解することができた。重金属の溶出実験においては、CrやMnの溶出に効果があり、フェントン反応の条件よりも高い溶出率が得られた。しかし、Cu, Ni, ZnなどはpH調整のみを行った条件よりも低い溶出率となった。さらにリンも汚泥中に保持することができた。

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) (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.
- 3) (社)日本下水道協会 下水道試験方法(上下巻)1997年度版 1997.

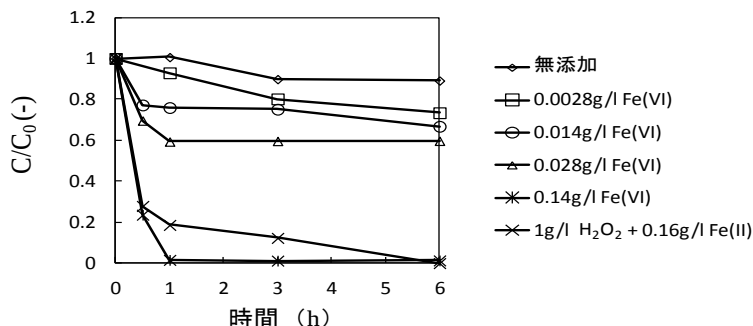


図-1 異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合でのNP濃度の経時変化(pH=2)

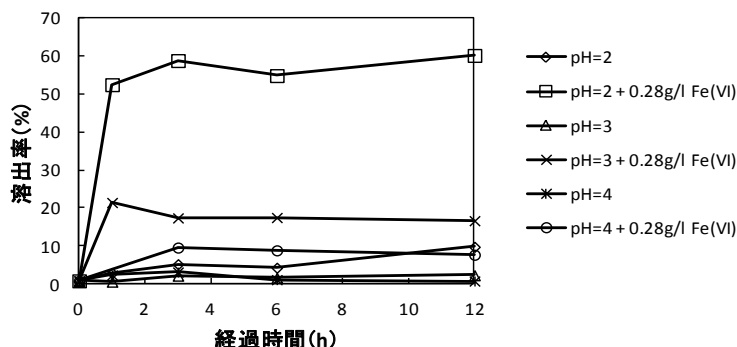


図-2 Crの溶出率の経時変化

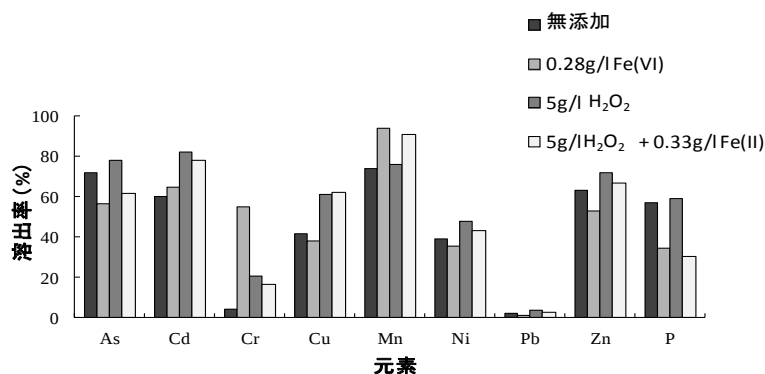


図-3 6時間目の重金属及びリンの溶出率(pH=2)