

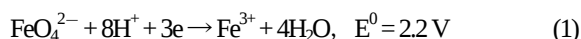
鉄(VI)酸イオンによる下水汚泥中の有害物質除去に関する研究

岩手大学 ○佐藤 洸樹・松村 直人
岩手大学 正会員 伊藤 歩・石川 奈緒・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が、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はできない。

本研究では内分泌攪乱物質のひとつであるノニルフェノールに着目し、その除去を実験的に試みた。また分解試薬として、酸性条件下で強い酸化力を持つFe(VI)酸イオンに着目した。Fe(VI)酸イオンの半反応式と標準酸化還元電位を以下に示す¹⁾。



Fe(VI)酸イオンを用いるメリットとしては、通常の促進酸化反応では過酸化水素やオゾンなどが用いられるが、その必要は無く、単独での使用が可能であり、反応後はFe(III)イオンとなることから、汚泥中の重金属の溶出剤²⁾や汚泥の凝集剤として利用できることなどが挙げられる。そこで、Fe(VI)酸イオンを用いて、純水中および汚泥中のノニルフェノールの除去の可能性について実験的に検討した。また、Fe(VI)酸イオンの濃度変化についてもABTS法を用いて検討を行った。

2. 実験材料及び実験方法

(1)水試料での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、以下NPとする）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で1 mg/Lとなるよう希釈し、pH 2.0に調整したものとはpH無調整の2つをNP標準試料液とした。

Fe(VI)酸イオンによるNP分解の効果を明らかにするために、上述の試料液に鉄酸カリウム（ K_2FeO_4 、Sigma-Aldrich、研究開発用）の水溶液をFe濃度として0 ~ 200 mg/Lとなるように加え振とうし、経時的に試料を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℃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）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

キーワード Fe(VI)酸イオン ノニルフェノール

を測定試料とした。測定はGC-MS（Agilent : 7890 A/5975 C）で行った。以上の分析は下水試験方法（追補暫定版）に従って行った。

また、以下の方法によりFe(VI)酸イオン濃度を測定した。NP標準試料液に鉄酸カリウムを添加し、測定試料とし、5 mLの緩衝試薬(0.6 M酢酸塩, 0.2 Mリン酸塩)と1 mLの2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS試薬, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_4$, Sigma-Aldrich, 1.82 mM), 測定試料19 mLを25 mLのメスフラスコにいれ、発色させ、吸光光度計(島津製作所 : UV-1600)により波長510 nmで測定した³⁾。

(2)下水汚泥中のNP分解実験

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（含水率：80%）。実験の前準備として、前述の汚泥を超純水で濃度が2%（w/v）となるよう調整した。これは、実際の下水処理場の消化汚泥タンクの濃度が約2%であるためである。この試料を25℃の恒温室内において120 rpmで半日程度振とうを行った。Fe(VI)酸イオンは、鉄酸カリウムを超純水に溶解し、任意の濃度に調整したものを添加した。その後、鉄酸カリウムを添加した試料を振とうし続けながら継時的に、汚泥を直接マイクロウェーブの容器に0.2 g-dryとなるよう採取した。抽出溶媒としてメタノールを10 mL添加し、マイクロウェーブによるNPの抽出を行った。その後放冷し、試料を遠心分離（3,000 rpm, 10分）し、上澄みを採取した。この操作を2回繰り返した。残った汚泥はガラス繊維ろ紙でろ過し、2回分の抽出液とろ液を合わせたものをNP抽出液とした。

次に、この抽出液について液液抽出を行い、抽出液中のNPをジクロロメタンに溶解させた。ただし、抽出液としてメタノールを用いており、このままの状態ではジクロロメタンと混ざり合うため、抽出液のメタノール濃度を、超純水で約30%まで薄めてから混合した。メタノール濃度を調整した抽出液とジクロロメタンの体積比を9 : 1とし、10分間振とう後、1時間静置し、その後ジクロロメタン層を分取した。分取した試料は必要に応じて高純度窒素ガス（純度99.999%以上）で濃縮を行ない、以下は、純水中のNP分解実験と同様に測定を行った。なお、汚泥中のNP含有量は、約0.75 mg/kgであった。

岩手大学 (TEL 019-621-6449)

3. 実験結果及び考察

(1) 水試料でのNP分解

図-1にpHを2に固定し、鉄酸カリウムをFe濃度として10, 50, 100, 200 mg/Lの濃度で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。Fe濃度が100 mg/Lの場合5分後に除去率が90%に到達した。

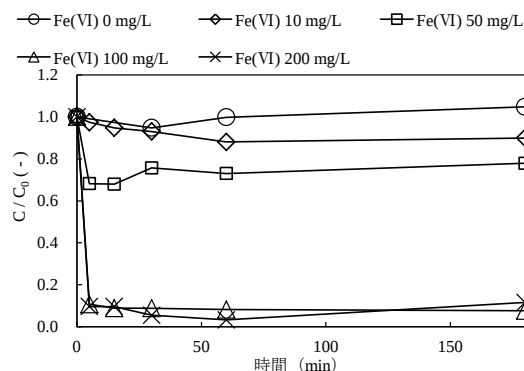


図-1 pH=2.0で異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合でのNP濃度の経時変化

図-2はpH無調整で異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合でのNP濃度の経時変化を示す。この場合pHは、上昇しpH 10 前後になった。図-2より、添加量 0.5 mg/L Fe(VI)で除去率90%に達していることが分かる。図-1に示したpH調整の条件と比較するとNPを90%除去するのに必要なFe(VI)酸イオンの量は1/200程度であることが分かった。pH 2.0に調整した場合では、視覚的にFe(VI)酸イオンの色である紫色にならず、すぐにFe(III)イオンの茶色になった。このことからFe(VI)酸イオンは、NP以外の物質と反応している可能性も考えられ、過剰の添加が必要であると考えられる。

図-3はpH無調整でFe(VI)酸イオンを5 mg/L 添加した条件でのFe(VI)酸イオン濃度の経時変化を示す。NPを添加した条件ではFe(VI)酸イオン添加直後にFe(VI)酸イオンが消費されていることが確認できた。メタノールと比較したのは、NPをメタノールに溶解しているためであり、メタノールのみの条件とFe(VI)酸イオンのみの条件が同様の減少を示すため初期の急激なFe(VI)酸イオンの減少はNPの分解によるものと言える。

(2) 下水汚泥中のNP分解

図-4に汚泥中でのNPの初期含有量(C₀)に対する各時間に採取した汚泥中のNP含有量(C)の比の経時変化を示す。pH無調整でFe(VI)酸イオンを100 mg/L 添加した条件では時間の経過とともにNPの含有量が減少した。1000 mg/L 添加すると約80%の除去率が得られた。pH 2.0に調整した条件とpH無調整のものを比較すると、pH無調整のほうがNP分解の効率が良く、pH 2.0に調整すると除去効率が悪くなるのは水試料と同じ傾向を示した。これよりFe(VI)酸イオンは酸性条件下で強い酸化力を持つと言わ

れているが微量汚染物質の分解に関しては酸性にしないほうがよいと考えられる。一般的な促進酸化法であるフェントン反応によるNP分解は、H₂O₂ 5 g/L+Fe(III) 0.33 g/Lを添加して6割程度の分解率であったのに対して、Fe(VI)酸イオンは、1 g/L添加して8割程度の分解率が得られた。薬品の量的にはFe(VI)酸イオンを用いたほうがよい。

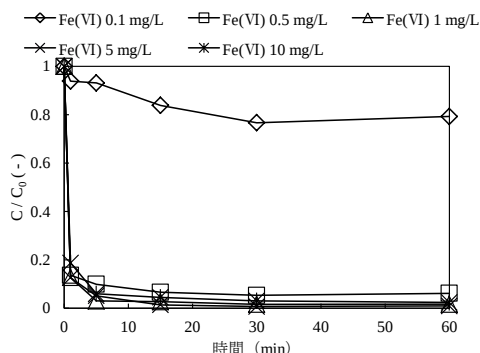


図-2 pH無調整で異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合でのNP濃度の経時変化

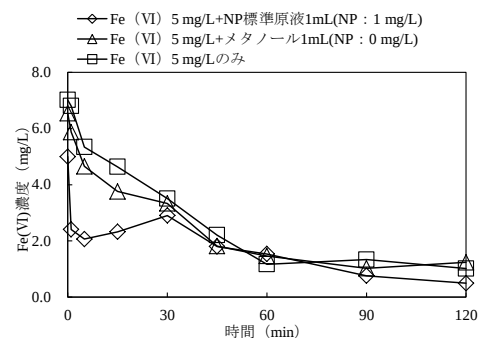


図-3 pH無調整でFe(VI)酸イオンを5 mg/L 添加した条件でのFe(VI)酸イオン濃度の経時変化

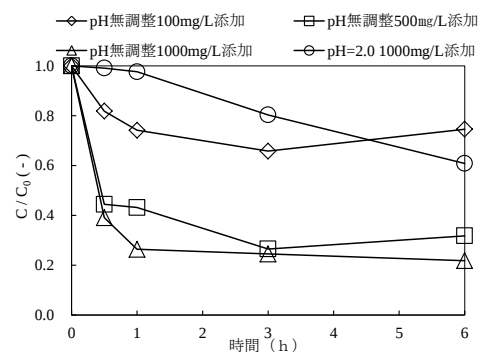


図-4 異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合での汚泥中のNP濃度の経時変化

4. 結論

本研究の結果から、鉄(VI)酸イオンを用いた方法により下水汚泥中のNPの分解が生じることが分かった。NP分解後の副生成物についても考えていく予定である。

参考文献

- 1) Jiang J.Q. and Lloyd B. : Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water treatment, Wat. Res., Vol.36, pp.1397-1408, 2002.
- 2) Ito A., Umita T., Aizawa J., Takachi T. and Morigawa K. : Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge, Wat. Res., Vol.34, No.3, pp.751-758, 2000.
- 3) Lee Y., Yoon J., von Gunten U. : Spectrophotometric determination of ferrate(Fe(VI)) in water by ABTS, Wat. Res., Vol.39, pp.1946-1953, 2005.