

鉄(VI)酸イオンによる下水消化汚泥中のノニルフェノール・重金属類の除去に関する研究

岩手大学 学生会員 ○真嶋遊、松村直人
岩手大学 正会員 石川奈緒、伊藤歩、海田輝之

1. はじめに

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。しかしながら、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、未処理のまま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。

本研究では、下水汚泥の緑農地利用促進のため、有害物質を除去し、汚泥の肥効性を維持しつつ、安全性を向上させるための技術開発を目的としている。そこで、土壌の汚染有害物質に指定されている重金属類および、内分泌攪乱物質のひとつで環境基準の生活項目に設定されているノニルフェノール（以下 NP とする）を対象とし、強い酸化力を持つ Fe(VI)酸イオンを用いた下水汚泥中の NP の分解除去と重金属の溶出除去に及ぼす pH の影響を検討した。

2. 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（含水率：80%）。前準備として、上述の汚泥を実験の度に超純水で濃度が最終的に 2%(w/v)となるように調整して使用した。この試料を 25℃の恒温室内において硫酸を用いて任意の pH に調整・安定させつつ、120 rpm で 1 日程度振とうした。Fe(VI)酸イオンは、鉄酸カリウム (K_2FeO_4 , Sigma-Aldrich、研究開発用) を超純水に溶解し、任意の濃度に調整したものを添加し、汚泥試料と合わせて全量を 500 mL となるようにした。以上の工程で前準備した汚泥を実験に用いた。

汚泥中の重金属、リンおよび NP の含有量を表-1 に示す。表に示した含有量については後述のように ICP 発光分析装置（島津：ICPE-9000）、ICP 質量分析装置（Thermo Fisher Scientific：iCAP Qc）および GC-MS（Agilent：7890 A/5975 C）により測定した。

(1) 下水汚中の NP 分解実験

前準備した試料を鉄酸カリウムの添加前と添加後の 0.5, 1, 3, 6 時間目に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、抽出溶媒としてメタノールを 10 mL 添加し、NP の抽出を行った。マイクロウェーブの条件は、10 分で 120℃まで昇温させ、30 分間抽出を行った。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。分取した試料は高純度窒素ガス（純度 99.999%以上）で濃縮を行った。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（関東化学、環境分析用）を加え、NP を誘導體化（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。測定は GC-MS で行った。以上の分析は下水試験方法（追補暫定版）¹⁾に従って行った。

(2) 下水汚泥中の重金属類・リンの溶出実験

汚泥試料は前述と同様の前準備を行い、鉄酸カリウム添加前に一度試料の採取を行った。その後、鉄酸カリウムを添加して 3 時間目に一度試料を採取し、その後、任意の pH に再調整した試料を 6, 12 時間後に採取した。採取した試料を遠心分離（10,000 rpm、10 分間）し、その上澄みを孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過した。その後、ろ液を硝酸と塩酸による分解法²⁾により分解を行った。分解した試料は、As、Cd、Cu、Pb を ICP 質量分析装置によって分析した。また、P、Zn、Ni を ICP 発光分析装置により分析を行った。

表-1 汚泥中の重金属・リンおよび NP の含有量 (mg/kg)

Al	As	Cd	Cr	Cu	Mg
13,600	6.8	1.7	48	301	8,820
Mn	Ni	Pb	Zn	P	NP
393	38	24	852	31,100	0.75

キーワード：鉄(VI)酸塩 ノニルフェノール 重金属類

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

3. 実験結果及び考察

(1) 下水汚泥中の NP 分解実験

図1は、pH 無調整（初期 pH=7）での汚泥試料に任意の量の鉄酸カリウムを添加した際の NP 含有量の経時変化を示す。C₀は pH 無調整の NP の初期濃度を表し、Cは任意の時間の NP 含有量を表す。Fe(VI)酸イオンを 0.1 g/L 添加した条件では、時間の経過とともに NP の含有量が緩やかに減少し、除去率は 20%程度であった。0.5 g/L あるいは 1 g/L 添加した場合は、NP 除去率は 6 時間で初期濃度の 60% に達した。このことから、Fe 濃度 0.5 g/L で、pH 無調整でも十分な NP 分解の効率を示す事がわかった。

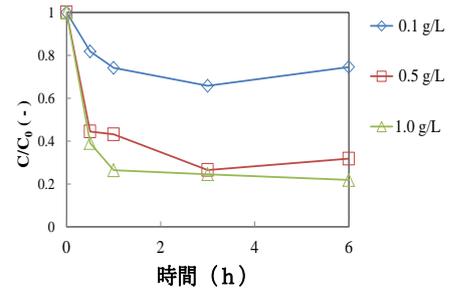


図-1 異なる濃度の鉄酸カリウムを添加した場合での汚泥中の NP 濃度

図-2は Fe(VI)濃度 0.5 g/L で異なる初期 pH の場合での汚泥中の NP 含有量および pH 変化を示す。pH を低下させることにより NP の含有量が増加した。これは汚泥中のノニルフェノールエトキシレートのような NP 前駆体が pH 調整に用いた酸によって NP に分解されたためと考えられるが、詳細は不明である。除去量で考えると pH=3.5 の時、最大 0.96 mg/kg であった。また、pH 2.5 以上で 3 時間後の含有量が pH 無調整時に含まれる NP の含有量を下回ることができ、pH=3.5 と pH=7 の 3 時間後での含有量では同程度であった。

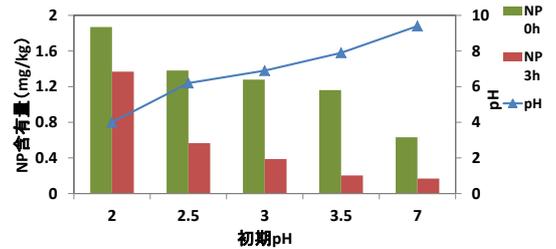


図-2 Fe(VI)濃度 0.5 g/L における異なる初期 pH 場合での NP 含有量および pH 変化

(2) 下水汚泥中の重金属類・リンの溶出実験

Cr は土壤の汚染有害物質に指定されている金属であるが、鉄酸カリウムの不純物として含まれていたため、測定項目からは除外した。

図-3 に鉄酸カリウム添加前における、pH ごとの重金属・リンの溶出率を示した。As 以外の元素では溶出率は初期 pH が低いほど高くなる事が確認された。特に、Cd では pH=2.0 での溶出率が約 60%であったのに対し、pH=3.5 では約 9%であった。

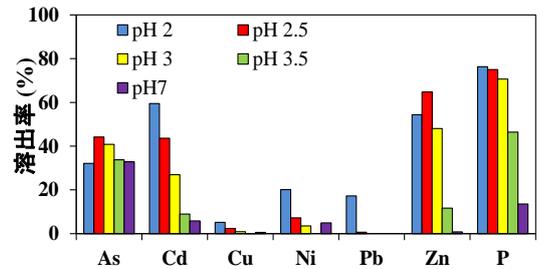


図-3 鉄酸カリウム添加前における重金属・リンの溶出率

図-4 に、Fe(VI)濃度 0.5 g/L 添加し、3 時間後における pH の変化及び重金属・リンの溶出率を示した。図-3 の結果と比較すると、リンの溶出率については、鉄酸カリウムを添加することで低下し、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。重金属類の溶出率は鉄酸カリウムを添加し pH が上昇することで低下し、NP と重金属を同時に除去することは困難であることが分かる。そこで、鉄酸カリウム添加後に再度 pH を 2 に低下させて検討した。図-5 に鉄酸カリウム添加前後で pH を 2 に調整した場合での重金属類・リンの溶出率の変化を示した。Pb を除く重金属の溶出率については、鉄酸カリウムを添加後 pH 調整し振とうし続ける事で、溶出率を添加前よりも上昇させることができた。P については、鉄酸カリウムを添加することで添加前の半分程度まで、溶出率を抑えることができた。

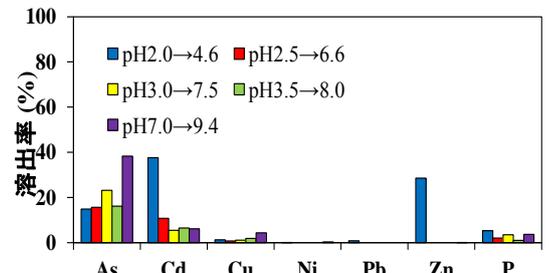


図-4 鉄酸カリウム添加後 3 時間での、pH 変化及び重金属・リン・NP の溶出率

4. まとめ

本研究の結果から、鉄(VI)酸イオンを用いた方法によって下水汚泥中の NP の分解が生じることが分かった。また、リンについては鉄(VI)酸イオンを用いることで溶出を抑えることができた。今後は鉄酸カリウムを用いて NP と重金属の双方を除去できる最適な条件を検討するとともに、NP 分解後の副生成物

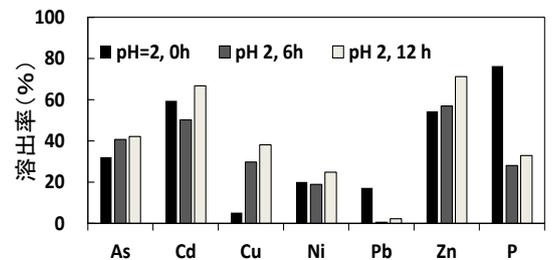


図-5 各条件における重金属・リンの溶出率

の有無や他の有機化学物質の分解可能性について検討する予定である。

[参考文献]

- 1) 下水試験方法（追補暫定版） 2002 年版-, 社団法人日本下水道協会 2002.
- 2) 下水試験方法 上巻 2012 年版-, 社団法人日本下水道協会 2012.