

湿式法で生成した鉄(VI)酸カリウムによる下水汚泥中の微量有機汚染物質の除去

岩手大学 学生会員 ○百鳥仁 真嶋 遊 Warunee Limmun
岩手大学 正会員 笹本誠 石川奈緒 伊藤歩 海田輝之

1.はじめに

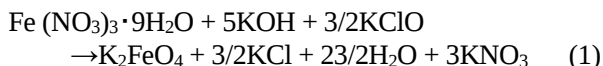
下水汚泥はリン、窒素、有機物等を含んでおり、肥料・土壌改良資材などの緑農地利用に適している。しかしながら、下水汚泥には、重金属類や内分泌攪乱物質も含まれており、未処理のまま使用すると土壤汚染に繋がる可能性がある。

本研究は、緑農地利用促進のために、下水汚泥中のリンを損なわずに、有害物質を除去する技術の開発を目指している。先の研究では、内分泌攪乱物質であるノニルフェノール(以下 NP とする)を対象とし、強い酸化力を持つ鉄(VI)酸カリウム(K_2FeO_4)を用いて分解できることを明らかにした。¹⁾しかしながら、使用していた鉄(VI)酸カリウム試薬が製造中止となり、入手することが困難となった。そこで、湿式法による鉄(VI)酸カリウム塩の生成条件を明らかにするとともに、その生成物による微量有機汚染物質の分解実験を行った。

2.実験方法

(1)鉄(VI)酸カリウムの作成

鉄(VI)酸カリウムは、Li による湿式の鉄酸カリウム作成方法に基づき作成した。使用する薬品は、水酸化カリウム(以下 KOH とする)、次亜塩素酸カリウム(残留塩素濃度 5~7%)、硝酸第二鉄・9水和物である。反応式は(1)のとおりである。



次亜塩素酸カリウム溶液 20 mL に KOH を 9 g 加えマグネットスターラーを用いて攪拌する。強アルカリ状態にして、硝酸第二鉄・9水和物を 3.75 g 加えて 1 時間攪拌する。新実験化学講座⁸⁾に基づき、飽和 KOH 水溶液を加え常温で更に 1 時間攪拌する。その後、溶液をろ過(ADVANTEC, GF-75)し、ろ紙上の沈殿物を 110 °C で 2 時間乾燥した後、乳鉢で粉末状にした。添加量によって生成量が変化するため最適な条件の検討を行った。

鉄の回収率を把握するために粉末中の全鉄濃度をフェナントロリン吸光光度法により求めた。粉末 0.1 g を超純水に溶かし酸処理した後、分光光度計(JASCO, V-530)を用いて波長 510 nm で測定した。

また、粉末中の Fe(VI)濃度を把握するために、粉末 0.1 g を超純水に溶かし、ABTS 試薬を用いて発色させ、分光光度計(JASCO, V-530)を用いて波長 410 nm で測定した。

(2)NP 分解

4-NP の標準物質をメタノールに溶解し、1 g/L となるように作製したものを標準原液とした。この原液を 1 mg/L になるように、超純水を用いて 1 L ビーカーに

希釈し、これを試験液とした。作成した鉄(VI)酸カリウム塩の粉末を 25 °C の恒温室内で Fe(VI) 濃度が 0.1、0.5、1.0 mg/L となるように攪拌しながら試験液に添加し、NP 分解実験を行った。粉末の添加前と添加後 1、5、15、30、60 分に、試料を採取した。濃縮管に試料を 5 mL、メタノール 2 mL、ジクロロメタン 1 mL を入れ、10 分間振とうし、1 時間静置した。ジクロロメタンの層が下に沈殿するので、それ以外の部分を取り除き、シリンジで 0.2 mL 分取した。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 0.2 mL 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 0.2 mL 添加し、ジクロロメタンを加え 1 mL にし、1 時間静置したものを測定試料とした。NP 濃度を GC-MS (Agilent, 7890A/5975C) により測定した。分析は下水試験方法(追補暫定版)⁴⁾に従って行った。実験は 3 連で行った。

(3)NPEO₁ 分解

ノニルフェノールモノエトキシレート(以下 NPEO₁ とする)の標準物質をメタノールに溶解し、2 g/L となるように作成したものを、標準原液とした。この原液を 1 mg/L になるように超純水を用いて希釈し、これを試験液とした。作成した粉末を Fe(VI)濃度が 2 mg/L と 50 mg/L となるように攪拌しながら試験液に添加し、NPEO₁ の分解実験を行った。粉末の添加前と添加後 1、5、15、30、60 分に試料を採取した。採取した試料に Fe(VI)の反応抑止剤としてチオ硫酸ナトリウム水溶液を Fe(VI)とチオ硫酸ナトリウムのモル比が 1:3.5 となるように添加した。この混合液をろ過(ADVANTEC, GF-75)した。アセトニトリルと超純水で前処理した固相抽出カートリッジ(Waters, Oasis HLB 60µm)にろ液 10 mL を通し、乾燥後アセトニトリル 10 mL で溶出させ、0.2 mL まで窒素ガスで濃縮し、その後アセトニトリルで 1 mL にした。水とアセトニトリルの割合を 1:1 となるように試料に超純水を加えたものを測定試料とし、LC-MS/MS(Waters, xevoTQD)で以下の条件により測定した。

LC 条件

カラム: Acquity UPLC BHE SHIELD RP18 1.7 µm
2.1×150 mm

移動相 A: 5mM 酢酸アンモニウム水溶液

移動相 B: 5mM 酢酸アンモニウム/アセトニトリル

移動相組成: A:B=2:8、流速: 0.3mL/min、注入量: 5µL

MS/MS 条件

イオン化法: ESI ポジティブ

Precursor ion (m/z): 282.200

Product ion (m/z): 127.000

キーワード: 下水汚泥 ノニルフェノール 分解 鉄(VI)酸カリウム

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

表-1 に飽和 KOH 水溶液の異なる添加量に対する沈殿物の全鉄の回収率、Fe(VI)量及び純度を示す。回収率は以下の(2)式から求めた。

$$\text{回収率 } R(\%) = \frac{Fr}{Fnt} \quad (2)$$

Fr : 実測値から求めた全 Fe 量 (g)

Fnt : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の Fe 量 (g)

飽和 KOH 水溶液を加えたことで 8 割近くの鉄を回収でき、添加量の増減による回収率の変化は確認出来なかった。純度（粉末中の K_2FeO_4 の割合）は以下の(3)式から求めた。

$$\text{純度 } P(\%) = Hf \times \frac{Pfm}{Fm} \times 100 \quad (3)$$

Hf : 粉末 1 g 中の Fe(VI)量 (g/g-粉末)

Pfm : K_2FeO_4 のモル質量 (=198 g/mol)

Fm : Fe のモル質量 (=55.8 g/mol)

飽和 KOH 水溶液の添加量が 15 mL の時に Fe(VI)の生成量及び純度が高かったため NP 分解実験には添加量 15 mL で生成したものをを用いた。添加量が少ないものは乾燥後の粉末に赤茶色のものが混じり、酸化鉄となったと考えられる。

表-1 飽和 KOH 水溶液添加量別の Fe 回収率, Fe(VI) 量及び純度

添加量 (mL)	Fe 回収率 (%)	Fe(VI)量 (g/g-粉末)	純度 (%)
20	73.8	0.063	22.5
15	80.4	0.072	25.4
10	83.0	0.028	3.5
5	74.5	0.000	0.000

図-1 に粉末を添加した場合での NP 濃度及び pH の経時変化を示す。図 1-(a)を見ると Fe(VI)濃度が 1 mg/L の条件では添加後に NP 濃度が緩やかに減少し、1 時間で NP 濃度は 0.4 mg/L に減少した。また、Fe(VI)濃度が 2 mg/L と 5 mg/L の条件では添加後 15 分までに NP 濃度が急激に減少し、NP が 1 時間でほぼすべて分解された。分解速度は 5 mg/L の方が大きかった。図 1-(b)に示す pH は粉末を添加する前を 0 時間目としており、その pH は約 5.7 であったが、粉末の添加後に急激に上昇し、9~10 の範囲でほぼ一定の値を示した。

図-2 は粉末を添加した場合での NPEO_1 濃度の経時変化を示す。Fe(VI)濃度が 2 mg/L の条件では NPEO_1 濃度に変化が見られず、Fe(VI)濃度が 50 mg/L の場合も NPEO_1 濃度の変動が見られなかったため NPEO_1 の分解に Fe(VI)は直接的な作用を及ぼさないと考えられる。

4.まとめ

湿式法で生成した鉄(VI)酸カリウムによって NP を分解できることが分かった。しかし、既存の鉄(VI)酸カリウムと比べると NP 分解の速度は劣っており、また、

鉄(VI)酸カリウムによる NPEO_1 の分解は確認出来なかった。今後は生成した鉄(VI)酸カリウムを用いて汚泥中の NP の分解及び pH の変化を検討する予定である。

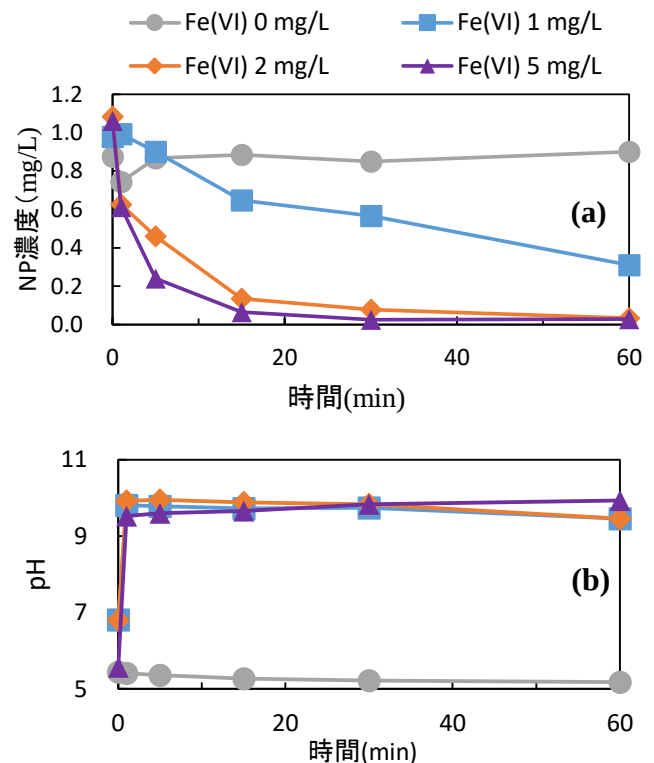


図-1 粉末を添加した場合での NP 濃度及び pH の経時変化

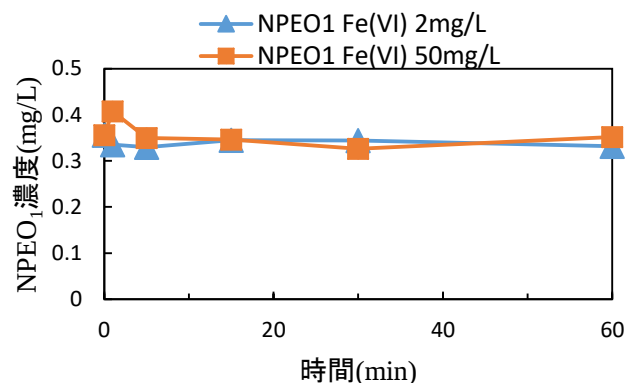


図-2 粉末を添加した場合の NPEO_1 濃度の経時変化

参考文献

- 1) 松村直人、鉄(VI)酸イオンを用いた下水消化汚泥中の有害物質除去手法の開発、岩手大学修士論文、2015.
- 2) C.Li, X.Z.Li, N. Graham (2005) A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate, *Chemosphere*, 61, 537-543.
- 3) 日本化学会編、新実験化学講座 8 無機化合物の合成(II)、丸善株式会社、1977.
- 4) 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.