

## B-4 過酸化水素と鉄イオンを用いた 下水消化汚泥中のノニルフェノールの分解 に及ぼす試薬添加量の影響と 重金属類の溶出に関する研究

○阿部 悟<sup>1\*</sup>・戸田 康太<sup>1</sup>・伊藤 歩<sup>2</sup>・石川 奈緒<sup>3</sup>・海田 輝之<sup>3</sup>

<sup>1</sup>岩手大学大学院工学研究科社会環境工学専攻 (〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

<sup>2</sup>岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

<sup>3</sup>岩手大学工学部社会環境工学科 (〒020-8551岩手県盛岡市上田4-3-5)

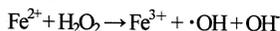
\* E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp

### 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、その有効利用の方法としては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、有害な重金属類や環境ホルモンが含まれており、有害物質を未処理の状態で緑農地に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ため、有害物質除去のための方法について検討する必要がある。

重金属の除去には、酸性条件下で過酸化水素 ( $H_2O_2$ ) や第二鉄などの酸化剤を用いた化学的方法があり、 $H_2O_2$  と第二鉄を併用した促進酸化法により重金属を効果的に溶出除去できることが報告されている<sup>1)</sup>。一方、非イオン界面活性剤であるノニルフェノールエトキシレートは、汚泥の嫌気性消化によって、環境ホルモンの一つであるノニルフェノール (NP) へと分解される。NPは嫌気性微生物による分解が生じにくいいため、化学的酸化による分解特性を把握する必要がある。

これまでの研究において、下水汚泥中に含まれる NP が  $H_2O_2$  と Fe イオンとのフェントン反応



から生成されるヒドロキシルラジカル ( $\cdot OH$ ) により分解され、重金属類との同時除去が可能であり、さらに pH の低下により溶出するリンについても汚泥に保持できることが分かっている<sup>1)</sup>。しかし、検討した  $H_2O_2$  と Fe イオンの添加モル比 ( $H_2O_2 [mol/l] / Fe [mol/l]$ ) を水試料中でのフェントン反応の最適条件として報告されている 10 とし、他の有機物を豊富に含む汚泥試料での最適条件に関する検討は行っていない。

以上より本研究では、下水消化汚泥中の NP の分解に及ぼす  $H_2O_2$  と Fe イオンの添加モル比の影響を検討した。

### 2. 実験条件及び方法

本実験には、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を用いた。汚泥の強熱減量は 70% であった。実験では、汚泥濃度を 2% (w/v)、pH を硫酸により 2 に調整した試料を用いた。まず、NP 分解に及ぼす  $H_2O_2$  あるいは Fe イオンの単独での影響を確認するために、 $H_2O_2$  の濃度を 2, 5 g/l とした場合と、 $FeSO_4$  溶液と  $Fe_2(SO_4)_3$  溶液を用いて、Fe イオン濃度を 0.33 g/l とした場合についてそれぞれ検討した。次に、 $H_2O_2$  添加量を固定し、Fe(II) イオンあるいは Fe(III) イオンの添加量を変化させ、異なるモル比での NP の分解を検討した。実験は 25°C の恒温室内において、試薬を添加した汚泥を 120 rpm で振とうし、0, 0.5, 1, 3, 6 時間目に試料を採取した。

汚泥中の NP の抽出は、汚泥 0.2 g (乾燥重量換算) にメタノール 10 ml を加え、マイクロウェーブ (マイルストーンゼネラル: ETHOSTC-II) を用いて 120°C で 30 分間の処理を行い、放冷後、遠心分離 (3000 rpm, 10 分) した上澄みをガラス繊維ろ紙でろ過し、同様の作業を計 2 回行い、2 回分のろ液を合わせ超純水を加え、メタノール濃度を調整した。次に、この溶液にジクロロメタンを添加し、試料水とジクロロメタンの混合比を 9:1 とした混合液を 10 分間振とうして液液抽出を行い、その後、10 分間静置し、ジクロロメタン層を分取した。

NP の測定は GC-MS (アジレント・テクノロジー:

表-1 下水消化汚泥中のNP, 重金属類及びリンの含有量  
(単位: mg/kg dry sludge)

NP	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mg
4.5	14000	6.8	1.7	48	300	8800
Mn	Ni	Pb	Zn	Fe	P	
390	38	24	850	18000	31000	

HP5890 II /5972) を用いて行った。前処理操作として、分取した試料を高純度窒素ガス(純度99.999%以上)で濃縮後、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分析試料とした<sup>2)</sup>。

重金属類とリンの分析では, 採取した汚泥を遠心分離(10,000 rpm, 10分)し, 上澄みを孔径1 μmのメンブレンフィルターでろ過したろ液を用いた。溶解性 Fe(II)イオン濃度は, 上述の上澄み液について, 1,10 フェナントロリン法<sup>3)</sup>, 重金属類は, 硝酸と塩酸による分解法<sup>3)</sup>により前処理した後, As, Cd 及び Pb は ICP-MS (Thermo Fisher SCIENTIFIC : ICAP Qc), その他の重金属類及び P は ICP 発光分析装置(島津製作所: ICPE-9000)で測定を行った。表-1 に汚泥中の NP, 重金属類及びリンの含有量を示す。

### 3. 実験結果及び考察

図-1にH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>あるいはFeイオンを単独で添加した条件でのNP含有量の経時変化を示す。実験開始後6時間経過してもNP含有量はほとんど変化せず, 大きな減少は見られなかった。汚泥中にはFe(II)が存在すると考えられるが, 後述の図-4に示すようにpHを調整しただけではFe(II)イオンが十分に溶出しなことが分かる。このため, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>単体ではNPが分解しなかったと考えられる。

これまでの研究において, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFeイオンの双方を添加し, そのモル比を10とした場合, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が5 g/lとFe(II)イオンが0.82 g/l, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が2 g/lとFe(III)イオンが0.33 g/lの添加量を上限にNP除去率に変化がなかったため<sup>1)</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加量をFe(II)イオンでは5 g/l, Fe(III)イオンでは2 g/lに固定し, 各Feイオンの添加量を変化させて検討を行った。

図-2にFe(II)イオンの添加量(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とのモル比)を0.16 g/l (50), 0.33 g/l (25), 0.82 g/l (10), 1.2 g/l (6.8), 2.4 g/l (3.3)と変化した条件でのNP含有量の経時変化を示す。なお, Fe(III)イオン添加時との比較のため, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が2 g/l, Fe(II)イオンが0.33 g/lの添加量の条件でも検討を行った。この条件では, 実験開始から6時間目にかけて緩やかにNPの含有量が低下した。一方, Fe(II)イオ

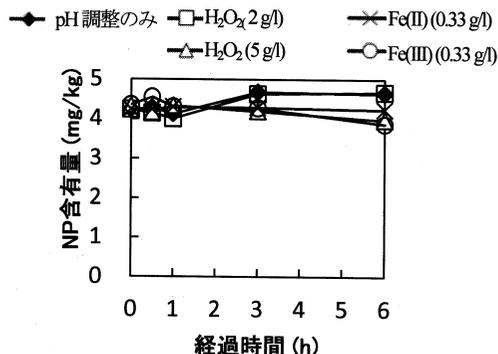


図-1 試薬単体を添加した場合での汚泥中 NP含有量の経時変化

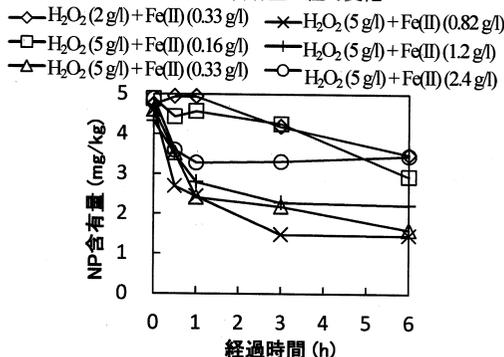


図-2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(II)イオン双方を添加した場合でのNP含有量の経時変化

ン濃度を0.82 g/lまで高くするにつれ, NP含有量が減少する傾向が見られたが, さらに高いFe(II)イオン濃度(1.2 g/l, 2.4 g/l)では, NPの分解が抑制された。このことから, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に対しFe(II)イオンが不足した場合, 生成する・OHの量が少なく, NPが十分に分解されず, また, Fe(II)を過剰に添加した場合でも, NPの分解が抑制されることが分かった。これは, フェントン反応から生じる・OHが, 過剰に添加されたFe(II)イオンの酸化に消費されてしまうためと考えられる。

図-3にFe(III)イオンの添加量(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とのモル比)を0.33 g/l (10), 0.82 g/l (4), 1.2 g/l (2.5), 1.6 g/l (2)と変化した条件でのNP含有量の経時変化を示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(III)イオンの添加では, 実験開始後0.5時間目以降ではNPの分解は進行しなかった。Fe(III)イオン濃度が1.2 g/l, 1.6 g/lと高くなるにつれ, Fe(II)イオンを添加した場合と同様にNPの分解が抑制された。

図-4にFe(III)イオンを添加した場合でのFe(II)イオン濃度の経時変化の例を示す。Fe(III)のみを添加した条件では, Fe(III)の還元によりFe(II)イオン濃度が実験開始後1時間目までに増加している。一方, Fe(III)とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の双方を添加した条件では, Fe(II)イオン濃度の増加量はFe(III)のみを添加した条件に比べて小さい。このことから, 添加されるFe(III)イオンが還元されて生じるFe(II)イオンと

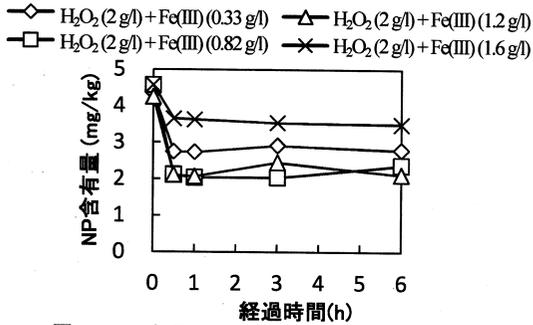


図3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(III)イオン双方を添加した場合でのNP含有量の経時変化

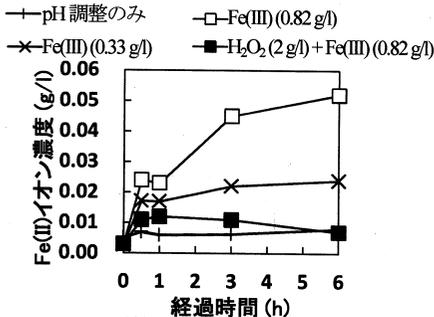


図4 Fe(III)イオン単体及びH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(III)イオン双方を添加した場合でのFe(II)イオン濃度の経時変化

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が反応し、 $\cdot\text{OH}$ が生成されることが示唆される。

図-5にFeイオン濃度とNP除去率及びH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量当たりのNP分解量との関係を示す。Fe(II)イオンの添加では分解が緩やかに進行したため、実験開始後6時間目、Fe(III)イオンの添加では添加後0.5時間目にて分解が止まるため、実験開始後0.5時間目ですべて比較を行った。

Feイオン濃度が増えるにつれ除去率は上昇するが、過剰に添加すると除去率の低下が見られた。Fe(II)イオンの添加では、0.33 g/lと0.82 g/lの条件でのNP除去率は同程度であった。よって、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(II)イオンを添加した場合、本条件での最適なFe(II)の添加量は0.33 g/lで、最適モル比は25であり、水試料に比べ、高い比率でH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加する必要があることが分かった。一方、Fe(III)イオンでは、0.82 g/lの添加でのNP除去率が最も高く、その際のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFe(III)イオンのモル比は4であり、水試料と比較して小さくなることが分かった。また、最適モル比での除去率は、Fe(II)イオンを添加した場合は65%、Fe(III)イオンを添加した場合は48%であり、Fe(II)イオンを添加した方が高くなった。一方、最適モル比でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量当たりで換算した分解量は、Fe(II)イオンを添加した場合12  $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ 、Fe(III)イオンを添加した場合は25  $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ であり、Fe(III)イオンを添加した場合の方が高く、効率的にNPを分解できることが分かった。

表-2にNP分解に対する最適条件における実験開始後6時間目での重金属類とリンの溶出率を示す。なお、比

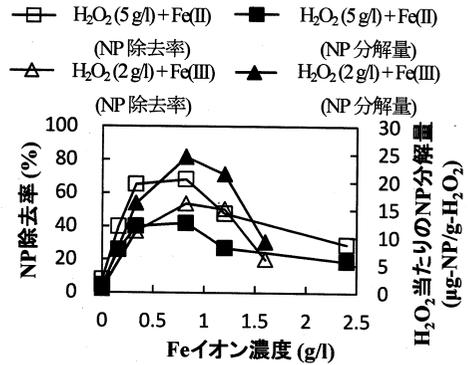


図5 Feイオン添加量に対するNP除去率及びH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>量当たりのNP分解量

表-2 下水汚泥中の重金属類とリンの溶出率 (%)

条件	Al	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	P	Zn
pH調整のみ	56	71	87	19	47	72	39	5	64	67
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5g/l)	50	78	82	21	61	76	48	4	59	72
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5g/l)+Fe(II)(0.33g/l)	43	62	78	17	62	91	43	3	30	67
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2g/l)	49	74	73	20	51	75	42	3	57	65
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2g/l)+Fe(III)(0.82g/l)	57	53	85	16	71	102	55	2	6	75

較のためにpH低下のみの条件とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>のみの添加の条件での結果についても示している。Pの溶出率はpHの低下により60%に達するが、0.82 g/lのFe(III)イオンの添加では10%以下に抑えることができ、Pが十分に汚泥中に保持されることが分かった。また、酸化剤の添加によりCu、Mn、Niの溶出率が向上した。

#### 4. まとめ

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>とFeイオンを用いた促進酸化処理により、Pの損失を伴わずに、下水消化汚泥中のNPと重金属類を同時に除去することができ、その際に添加される試薬の最適モル比は水試料の場合とは異なり、さらにFeの形態でも異なることが分かった。今後、NPの分解生成物やその有害性についても検討していく必要がある。

#### 参考文献

- 1) 伊藤歩, 鈴木絢也, 戸田康太, 石川奈緒, 海田輝之: 促進酸化法による下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金属の同時除去に関する研究, 環境工学研究論文集, Vol.47, pp.699-705, 2010.
- 2) (社) 日本下水道協会: 下水道試験方法 (追補暫定版) 内分分泌攪乱化学物質及びクリプトスポリジウム編 2002年版, 2002.
- 3) (社) 日本下水道協会: 下水道試験方法 下巻 1997年度, 1997.