

過マンガン酸カリウムの環境分野への適用

Application of Potassium Permanganate to Environmental Field

阿部 康弘
Yasuhiro ABE

過マンガン酸カリウムは金属表面処理，無機酸，有機酸の精製，タンカーの洗浄など酸化剤としての特性を利用しさまざまな分野で用いられている。近年，こうした用途以外に過マンガン酸カリウムを環境分野へ展開する動きが活発になりつつある。本報では，第1部において米国で実際使用されている過マンガン酸カリウムの環境用途(浄水処理，下水処理)を紹介し，そして第2部では最近問題視されている内分泌攪乱化学物質(フェノール系環境ホルモン)の分解について検討した結果を報告する。

第1部 過マンガン酸カリウムの環境用途

米国では過マンガン酸カリウムを浄水処理，下水処理に用いている。浄水処理では鉄，マンガンの除去，味，臭気の改善，トリハロメタンの生成を抑制することを目的に使用し，塩素系酸化剤の代替品として使用するというものである。一方，下水処理では硫化水素，メルカプタン等の臭気対策に用いられている。下水処理場で臭気が発生する処理工程の前に過マンガン酸カリウムを添加するというシンプルな手法であり，優れた効果が発現することが知られている。

第2部 過マンガン酸カリウムによるフェノール系内分泌攪乱化学物質の分解

フェノール系内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン：2,4ジクロロフェノール，ノニルフェノール，ビスフェノールA)の過マンガン酸カリウムによる分解試験を行った。分析は固相マイクロ抽出 ガスクロマトグラフ(SPME-GC)法を用いて行った。混合溶液中の各化合物1 mg/Lは過マンガン酸カリウム(64 mg/L)により約60分で完全に分解された。過マンガン酸カリウムとフェノール系環境ホルモンの反応効率はフェノール < 2,4ジクロロフェノール < ビスフェノールA < ノニルフェノールの順で大きくなった。

過マンガン酸カリウムの環境用途 (米国の実績)

1 浄水処理への適用

近年，水道水が臭い，まずい，さらには発癌性物質であるトリハロメタンが含まれる等の問題点が指摘されるようになり，いわゆる“美味しい水，安全な水”が要求されるようになってきている。Fig. 1に一般的な浄水処理方法を示す。ここで原水には鉄，マンガン，そして臭気物質等が含まれている。通常，前塩素と呼ばれる酸化処理によりこれら化合物等の分解が行われ，凝集剤を添加後，ろ過，うわ水を塩素殺菌するという処理が施され

る。この処理で得られた水には具体的に以下の問題点が取り上げられている。

- (1) まずい，くさい
 - (2) 鉄，マンガンが含まれる
 - (3) 発癌性物質であるトリハロメタン(THMs)が含まれる
- こうしたことを解決するため，近年，オゾン処理，生物活性炭処理により対策を行っているが，ランニングコストがかかる，あるいは浄水処理場にオゾン設備を建設するには莫大な費用がかかる等が懸念されている。

1.1 過マンガン酸カリウムの適用

1.1.1 浄水の異臭対策

過マンガン酸カリウムを原水に添加することにより，水中の異臭物質を分解除去することが可能である。Fig. 2

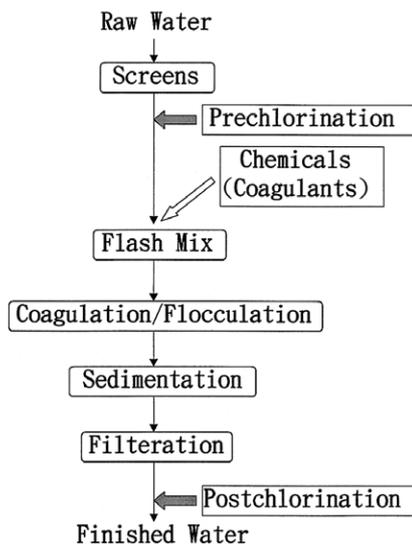


Fig. 1 Flow diagram of conventional surface water treatment plant processes.

はラグーン水(嫌気性分解を行う池の水)に過マンガン酸カリウムを添加した時の臭気評価試験結果である。評価は試験水を純水で希釈し、どの程度希釈すれば臭気なくなったかを決定する方法により行った。縦軸がTOと呼ばれる値(希釈倍率)であり、縦軸が大きいほど臭気が残っていることを意味する。Fig. 2 から分かるようにラグーン水ではTO値が約300であるのに対し、過マンガン酸カリウム添加試料では20 mg/Lで100以下まで減少させることが可能である。

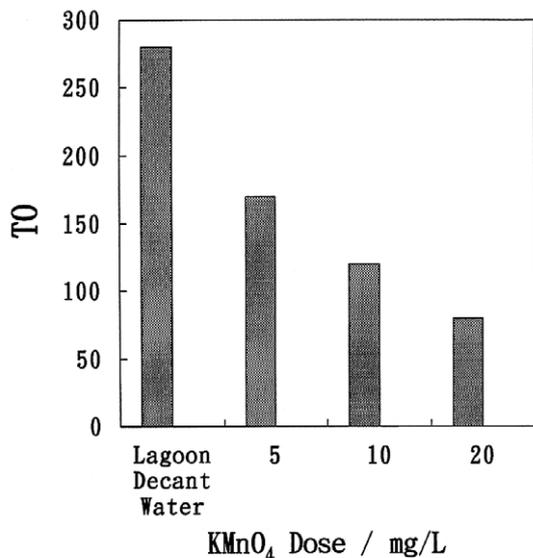
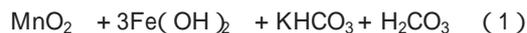


Fig. 2 Odor reduction using KMnO₄.

1.1.2 溶解性鉄、マンガンの除去¹⁾

過マンガン酸カリウムを原水に添加することにより、水中に溶解している鉄、マンガン除去することが可能である。



溶解した鉄、マンガンはそれぞれ水酸化鉄、二酸化マンガンを酸化される。また過マンガン酸カリウム自身は還元され、二酸化マンガンとなる。これら両化合物は不溶性であり、浄水処理場の沈殿池で沈降させることが可能である。

1.1.3 トリハロメタン生成量の減少²⁾

Fig. 1 に示したように、浄水処理場では塩素系酸化剤が使用されている(前塩素処理)。トリハロメタンは有機化合物と塩素や臭素等のハロゲンが反応して生成するため、この前塩素処理によりトリハロメタンが生成してしまう可能性がある。また、有機物が残存していた場合は最終処理である塩素殺菌による生成も考えられる。一方、過マンガン酸カリウムを使用した場合、塩素を含まないため酸化処理過程でトリハロメタンが生成しないばかりか、有機物の分解能力も優れているため、後塩素処理によるトリハロメタンの生成量を著しく減少させることも可能である。Fig. 3 に実際の浄水処理場に過マンガン酸カリウムを添加した際のトリハロメタン生成量の変化を示す。Fig. 3 から分かるように通常の塩素処理では100 μg/Lほどのトリハロメタンが生成しているのに対し、過マンガン酸カリウムを使用した場合は、約60%程その生成を抑制することが可能である。

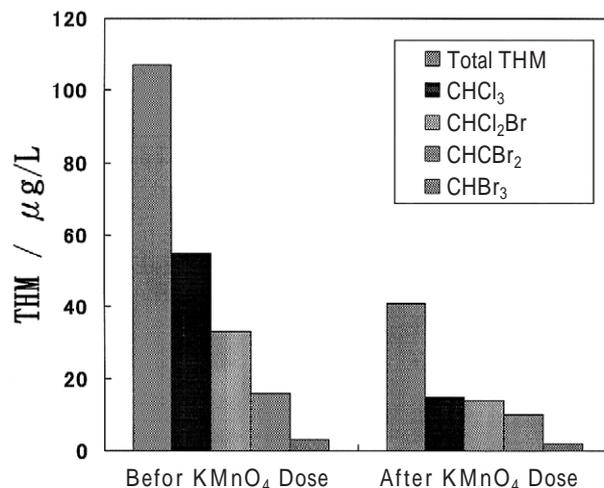


Fig. 3 THMs reduction using KMnO₄.

1.2 添加場所、添加量の決定

上記で述べたように、過マンガン酸カリウムは無機物、有機物の酸化に優れ、自身は対象物を酸化分解した後、

二酸化マンガンを沈殿池に沈降する。この時、対象物との反応時間をできるだけ長くするためになるべく原水に近い所で過マンガン酸カリウムを添加する必要がある。無論、各浄水処理場の処理行程は異なるため、その処理場に適した添加場所の選定は必須である。

過マンガン酸カリウムの添加量は通常ジャーテストにより決定される。原水に過マンガン酸カリウムを添加し、沈殿地に流れる時間反応させ、残存過マンガン酸カリウム濃度を測定するという方法である。この手法により正確な過マンガン酸カリウム添加量を決定する必要があるが、大規模な浄水処理場では過マンガン酸カリウムの紫色を吸光分析により検知し、自動添加装置を使用しているところもある。

2 下水処理への適用

近年、下水処理場、廃水処理場では硫化水素、メルカプタン等の臭気が問題となっており、安全な作業環境の必要性が高まってきている。とりわけ、硫化水素に関しては処理場の機器やコンクリートの腐食が取り上げられてきており早急な対策が必須となっている。

Fig. 4 に一般的にな下水(廃水)処理方法を示す。下水処理場の処理過程は二つの工程に分別される。第一が下水(廃水)の処理、そして第二が下水(廃水)処理で生成したスラッジの処理である。現在、過酸化水素等の酸化物の添加、あるいはポリ鉄等による臭気対策が試みられているが必ずしも十分な効果が発現されているわけではない。

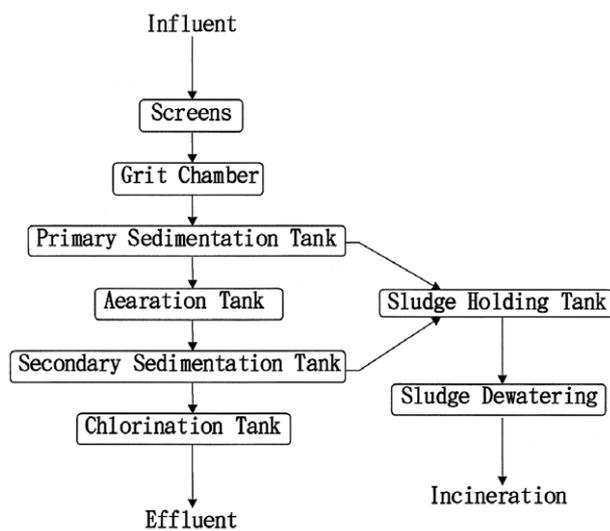
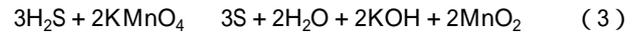


Fig. 4 Flow diagram of wastewater treatment plant processes.

2.1 臭気抑制試験結果

過マンガン酸カリウムと硫化水素、メルカプタンの反応は以下の反応式(3)(4)で進行するものと考えられている。



過マンガン酸カリウムにより硫化水素は硫黄に、メルカプタンはスルホン酸に変化する。これら両化合物は臭気を有さないため、脱臭効果が発現する。また過マンガン酸カリウム自身は各化合物の分解に伴って、無害な水溶性の水酸化カリウム、不溶性の二酸化マンガとなる。Fig. 5 に各種化学薬品による汚泥の臭気抑制試験結果を示す。鉄塩では硫化水素、メルカプタンの脱臭効果はほとんど発現していない。また、同じ酸化剤である過酸化水素と比較すると、過マンガン酸カリウムの方が優れた脱臭効果を示すことが分かる。

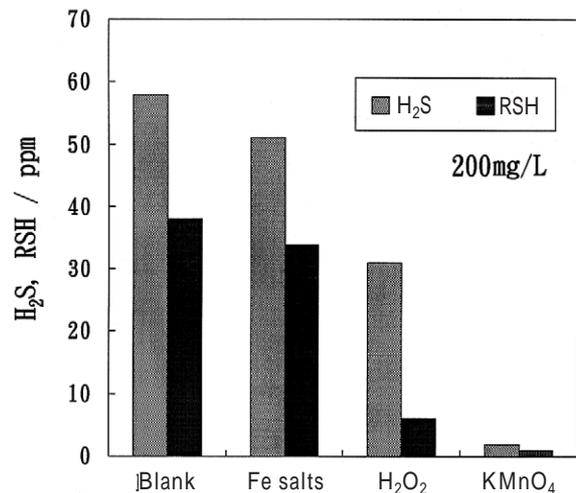


Fig. 5 Chemical treatment of sludge.

2.2 添加場所と添加量の決定

2.2.1 添加場所

過マンガン酸カリウムの添加は臭気の発生した処理過程の直前に行うことで改善が図られる。第一沈殿池で臭気が発生しているならば、沈砂池と第一沈殿池の間に過マンガン酸カリウムを所定量添加する、というものである。現在、下水処理場で最も臭気が発生する箇所は下水処理過程に生成したスラッジの脱水工程と言われている。従って、濃縮槽から送られるスラッジに過マンガン酸カリウムを添加し、その後脱水することでスラッジから発生する臭気の抑制が可能となる。但し、活性汚泥槽の直前では活性汚泥の活性を抑制してしまう恐れがあるため添加することはできない。

2.2.2 添加量の決定

浄水処理では的確な添加量を、ジャーテストにより算出しなければならなかったが、下水処理では厳密な添加量の決定をする必要はない。過マンガン酸カリウムを多少多めに添加したとしてもスラッジは有機物そのものであるため、過剰分が全て二酸化マンガンに変化するためである。添加量の決定は現場で直接行われることがほとんどであり、通常 Fig. 6 のように添加量を変えて効果を確認するという方法が用いられる。Fig. 6 から分かるように、添加前では空気雰囲気中約 70 ppm、そしてる液中には 10 mg/L 程の硫化水素が存在しているのに対し、過マンガン酸カリウムを添加すると確実にその臭気は抑制されている。この処理場の場合、添加量によるその効果、そしてコスト的なことから 17.5 lbs/hour の添加量に決定された。

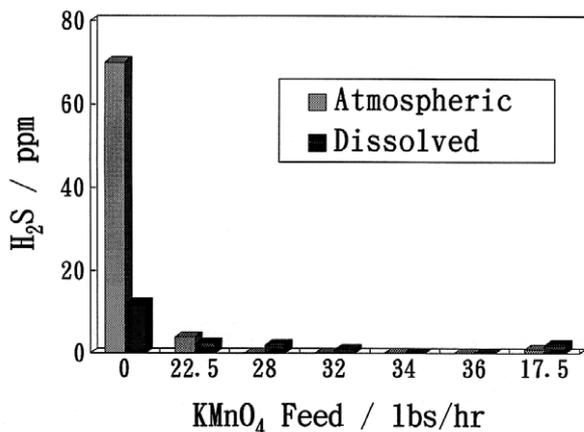


Fig. 6 H₂S removal with KMnO₄ in sludge dewatering process.

2.3 その他の利点

過マンガン酸カリウムを汚泥に添加することにより次のような利点も挙げられている。

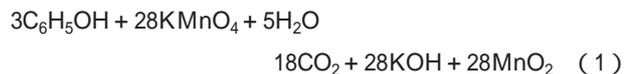
- (1) 硫化水素等の放出量を減少させるだけでなく発生したガスの分解が可能である
- (2) パイプラインの詰まりを排除する
- (3) 生成する二酸化マンガンが凝集剤として作用するため、その後使用する凝集剤の添加量を減少させることができる

過マンガン酸カリウムによるフェノール系内分泌攪乱化学物質の分解

1 緒言

過マンガン酸カリウムは強力な酸化剤であり、鉄イオン¹⁾、マンガニオン¹⁾、硫化物イオン³⁾等の無機物の酸化、またケトン⁴⁾、低級カルボン酸⁵⁾、トリクロロエチレン⁶⁾、フェノール⁷⁻⁹⁾等の有機物の酸化に関する研究が多数報告されている。この優れた酸化能力から、過マンガン酸カリウムは、米国において、浄水、下水、排水などの水処理剤として広く用いられている。

過マンガン酸カリウムはフェノールの分解に優れた酸化力を有し、二酸化炭素、水にまで分解することが知られている。



一方、最近、日本において、内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)として疑われている2,4ジクロロフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノールA等のフェノール系化合物の環境への負荷が問題視されてきている。現在のところ、過マンガン酸カリウムによるフェノールの詳しい分解機構は明らかにされていないが、フェノールに対する分解能力が高い過マンガン酸カリウムにより、フェノール系内分泌攪乱化学物質の分解も可能であると推察される。

そこで本報では、過マンガン酸カリウムがフェノール系環境ホルモンを分解することが可能であるかを検討し、各化合物に対する分解性能を比較することを目的とした。

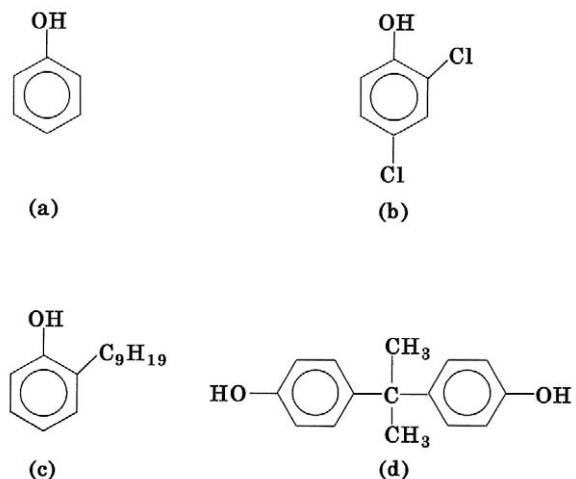


Fig. 1 Phenol and phenolic endocrine disrupting chemicals (a) Phenol, (b) 2,4-Dichlorophenol, (c) Nonylphenol and (d) Bisphenol A.

2 実 験

2.1 試料溶液の調製

フェノール, 2,4ジクロロフェノール(以下 DCP と略記する), ノニルフェノール(以下 NP と略記する), ビスフェノール A(以下 BPA と略記する)を 1 mg/L となるように水に溶解させた。また, 各化合物の混合溶液(各 1 mg/L)も調製した。溶液の pH はいずれも 7 程度であった。

2.2 分解条件

フェノール, DCP, NP および BPA 各溶液 15 mL を 20 mL バイアルに入れ, 過マンガン酸カリウム粉体量が 3.2 mg/L, 16 mg/L, 32 mg/L となるように 0.2 wt % 過マンガン酸カリウム水溶液を加えた。反応は室温で行

い, 反応時間は 15 分, 60 分, 120 分とした。その後, チオ硫酸ナトリウムを過マンガン酸カリウム粉体に対して重量比 3 : 1 で添加することにより反応を終了させた。また, 上記化合物の混合溶液については, 過マンガン酸カリウムの添加量を 16 mg/L, 64 mg/L とした。

2.3 測定

水溶液からの各化合物の抽出, 濃縮には SPME 法 (Solid Phase Micro Extraction) を採用した。SPME ファイバーには 85 μm Polyacrylate ファイバー (SUPELCO 製) を使用した。反応終了後のバイアルに 3.0 g の塩化ナトリウムを溶解させ, SPME ファイバーに 20 分間各化合物を抽出, 濃縮させた後, ガスクロマトグラフにおいて 3 分間熱脱離し測定を行った。ガスクロマトグラフの分析条件を Table 1 に示した。

Table 1 Gas chromatograph conditions.

Gas chromatograph	HP 5890
Column	CP-Sil 8 CB-MS (0.25 mm I. D. \times 30 m df = 0.25 μm)
Oven	60-10 /min - 280
Carrier gas	He
Flow rate	30 mL/min
Split	30 : 1
Injection	280
Detection (FID)	280

3 結果および考察

Fig. 2 に過マンガン酸カリウムによるフェノールの分解試験結果を示す。過マンガン酸カリウムの添加量を 3.2 mg/L, 反応時間を 15 分とした場合, フェノールはほとんど分解されていない。反応時間を長くすると徐々に分解は進行するが, 120 分経過した後でもその分解率は約 50 % 程度であった。添加量を 16 mg/L にすると, 反応時間 15 分で約 40 % が分解されたが, 120 分後でも 100 % の分解率は示さなかった。一方, 32 mg/L に添加量を増やすと 60 分程度の反応時間でフェノールを完全に分解できることが確認された。(1) に示した化学反応式によると, フェノールの分解にはモル比で 3 : 28 の添加量 (フェノール : 過マンガン酸カリウム) を必要とする。したがって, 1 mg/L のフェノールを完全に分解するのに必要な過マンガン酸カリウムの添加量は 16 mg/L となる。しかし, 本実験で得られた結果では添加量 3.2 mg/L, 反応時間 2 時間程度で 50 % に達するフェノールが分解されている。このことから, フェノールが二酸化炭素, 水にまで完全に分解される反応が進行しているのではな

く, シュウ酸, 酒石酸, ギ酸等の反応中間体が生成しているものと思われる。

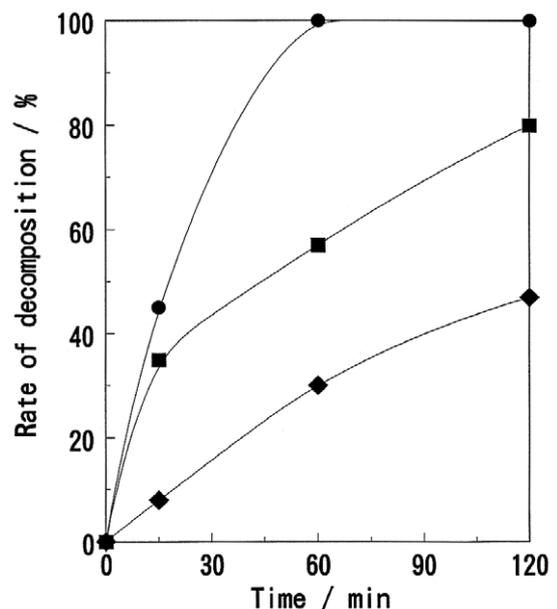


Fig. 2 KMnO_4 oxidation of phenol.
○ : 3.2 mg/L, □ : 16 mg/L, ◇ : 32 mg/L.

Fig. 3 - 5にDCP, NP, BPAの分解試験結果を示す。まずDCPについては、添加量3.2 mg/Lでは15分反応後に40%ほどが分解し、その後反応の低下が見られた(Fig. 3)。16 mg/Lでは反応時間15分で70%、60分後では90%、そして120分後では完全なDCPの分解が確認された。添加量32 mg/Lにすると反応時間15分で約80%が分解し、60分後では完全な分解が見られた。

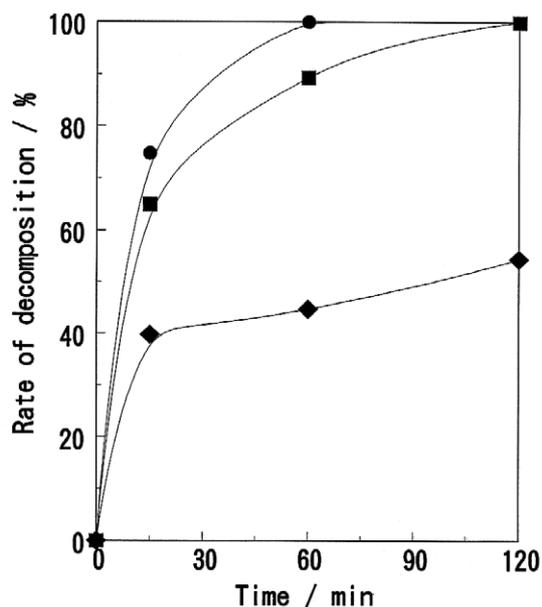


Fig. 3 KMnO₄ oxidation of 2,4-dichlorophenol.
:3.2 mg/L, :16 mg/L, :32 mg/L.

NPについては、添加量3.2 mg/Lでは15分反応後に55%、60分後に60%、120分後に80%が分解されており、反応時間が長いほど分解が進行することがわかった(Fig. 4)。16 mg/Lでは反応時間15分で70%、そして60

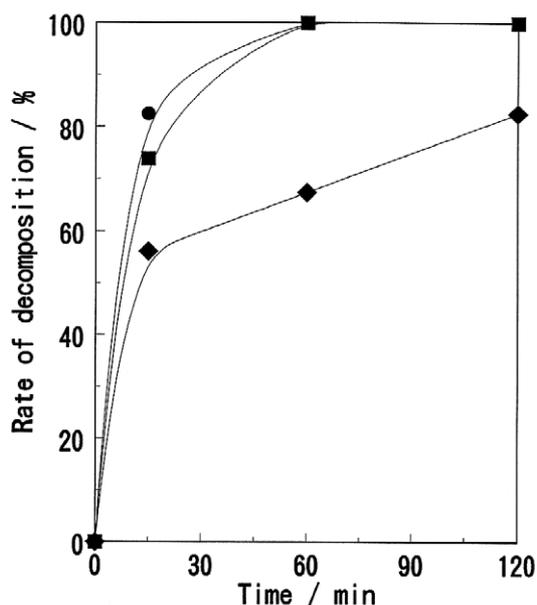


Fig. 4 KMnO₄ oxidation of nonylphenol.
:3.2 mg/L, :16 mg/L, :32 mg/L.

分後にNPの完全な分解が確認された。添加量32 mg/Lでも16 mg/Lと同様の結果が得られた。

さらにBPAについては、添加量3.2 mg/Lにおいて15分反応後に40%、60分後に60%、120分後には80%まで分解が進行した(Fig. 5)。16 mg/Lでは反応時間15分で70%、そして60分後にはBPAの完全な分解が確認された。添加量32 mg/Lでも16 mg/Lと同様の結果が得られた。

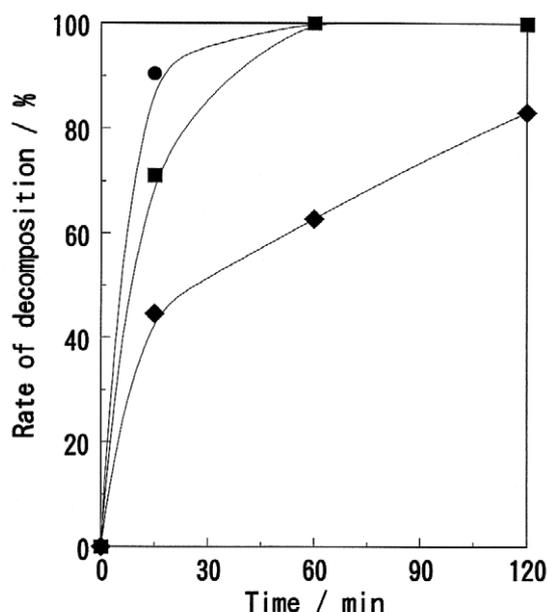


Fig. 5 KMnO₄ oxidation of bisphenol A.
:3.2 mg/L, :16 mg/L, :32 mg/L.

これらの結果から、過マンガン酸カリウムがフェノール系環境ホルモンの分解に有効であることが確認された。当然のことながら反応時間、過マンガン酸カリウムの添加量を増加させると各化合物の分解が促進された。添加量3.2 mg/Lにおける各化合物の分解速度を比較すると、フェノールの分解速度は実施範囲内で非常に遅いのにに対し、フェノール系環境ホルモンの分解は反応時間15分までが著しく速く、その後急激に反応効率が低下する傾向が見られた。これは15分以後溶液中に残存しているフェノール系環境ホルモン濃度、過マンガン酸カリウム濃度の低下に起因しているものと思われる。

Fig. 6にフェノール、DCP、NP、BPA混合水溶液に過マンガン酸カリウムを16 mg/L添加した分解試験結果を示す。Fig. 6からフェノールは15分で10%、60分で40%、120分で60%しか分解せず反応性が比較的低いことが確認できる。一方、DCPは15分後で40%、60分で60%とフェノールよりも速く分解されるが、120分後でも完全な分解までは至らなかった。NP、BPAは15分までの分解反応が著しく速く、両者とも120分後では完全に分解された。

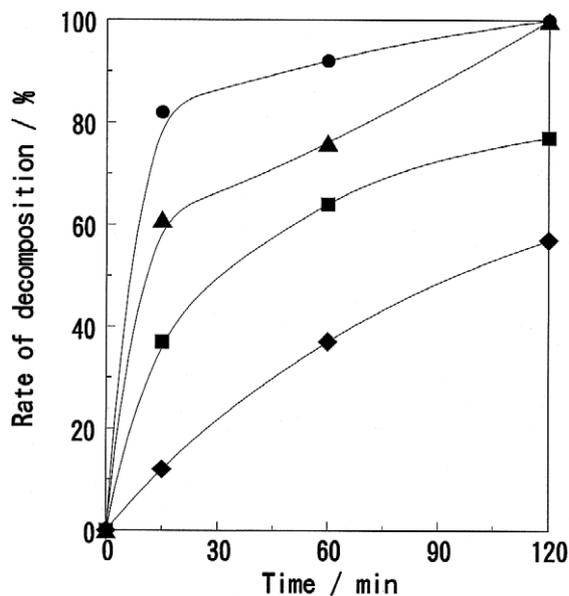


Fig. 6 KMnO_4 oxidation of phenols in the mixed solution (KMnO_4 dose: 16 mg/L).
 ○: Phenol, □: DCP, △: NP, ◇: BPA.

Fig. 7 に過マンガン酸カリウム 64 mg/L を混合溶液に添加したときの分解試験結果を示した。Fig. 7 より、15 分後に NP, BPA が完全に分解し、60 分後ではフェノール, DCP も完全に分解されることがわかった。

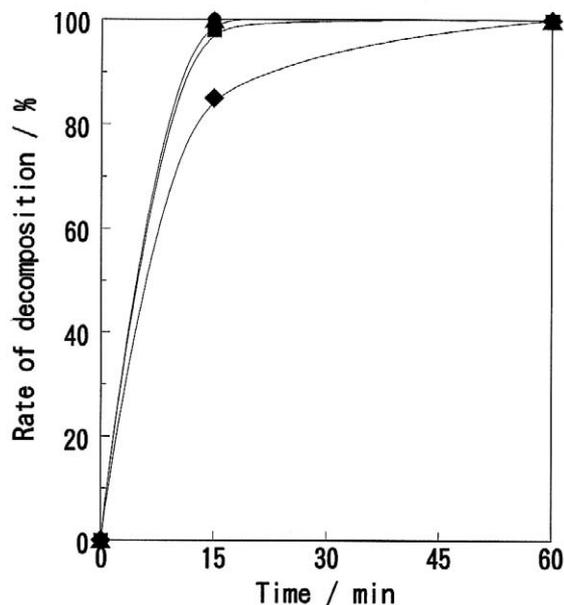


Fig. 7 KMnO_4 oxidation of phenols in the mixed solution (KMnO_4 dose: 64 mg/L).
 ○: Phenol, □: DCP, △: NP, ◇: BPA.

過マンガン酸カリウムのこれら化合物への反応性を示す指標として、Fig. 6 における15分までの反応速度定数を Table 2 にまとめた。Table 2 からわかるように、反応速度定数は NP が最も大きく (81)、ついで BPA (44)、DCP (22)、フェノール (5.6) であった。このことから過マンガン酸カリウムのフェノールおよびフェノール系環

境ホルモンに対する分解能力は以下 (2) のようにまとめられた。

$$\text{NP} > \text{BPA} > \text{DCP} > \text{フェノール} \quad (2)$$

Table 2 Comparison of initial rate constant of oxidation reaction with mixed solution.

	Phenol	DCP	NP	BPA
$k/10^{-5}\text{s}^{-1}$	5.6	22.2	81.1	44.4

芳香環の反応性は置換基により影響を受け、この置換基は大きく二種のグループに分類されることはよく知られている。すなわち、“電子供与体であるヒドロキシル基、アミノ基、アルキル基等の芳香環を活性化するグループ”と“電子求引体であるカルボキシル基、シアノ基、ニトロ基等の環を不活性化するグループ”である。NP はフェノールに C_9H_{19} 基が結合した化合物であり、これにより環が非常に活性化されている。したがって、過マンガン酸カリウムとの反応性が最も高いことが推察できる。BPA はフェノールに $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ が結合した化合物であり NP と同様に環は活性化されている。NP よりも反応速度が遅い原因としては官能基が環に与える活性化の影響が小さい、あるいは立体障害により過マンガン酸カリウムが BPA を攻撃しにくい状態にある等が考えられる。DCP はフェノールのオルト、パラ位にクロロ基が結合した化合物である。ハロゲンは環を不活性化させる特性を有するが本実験において DCP はフェノールよりも反応性が高いという結果が得られた。Philip らも過マンガン酸カリウムによるフェノール類の分解試験を行い、クロロフェノールはフェノールよりも反応性が低い、DCP はフェノールよりも反応性が高いことを報告しており¹⁰⁾、本実験で得られた結果と一致する。しかし、塩素が 2 個結合した場合にフェノールよりも反応性が高くなる原因についてはいまだ明らかではなく、今後さらに詳細な検討が必要である。

4 結 論

過マンガン酸カリウムによるフェノール系内分泌攪乱化学物質の分解試験を行い、以下の結論が得られた。

- 1) 過マンガン酸カリウムはフェノールだけではなく、最近問題視されているフェノール系環境ホルモン (2,4 ジクロロフェノール, ノニルフェノール, ビスフェノール A) の分解も可能である。
- 2) 過マンガン酸カリウムとフェノール系環境ホルモンとの反応性はフェノール < 2,4 ジクロロフェノール < ビスフェノール A < ノニルフェノールの順で高くなる。

3) 過マンガン酸カリウムとフェノール系環境ホルモンの反応性はフェノールに結合している官能基の環の電子状態に与える影響およびその立体効果により影響を受けるものと推察される。

おわりに

過マンガン酸カリウム環境分野への展開(米国での浄水, 下水処理, 環境ホルモン分解)について記述した。近年, 日本では浄水や下水だけではなく, 廃棄物処理場でのダイオキシン類, 土壌中のトリクロロエチレンなど環境に対する関心が高まりつつある。

当社では, 平成 10 年より環境材料グループを設立し, この分野における社会への貢献を図っている。過マンガン酸カリウムがこれら環境問題の解決に少しでも貢献できれば幸いである。

尚, 第 2 部の過マンガン酸カリウムによるフェノール系内分泌攪乱化学物質の分解は日本化学会誌(化学と工業化学)に投稿, 掲載された内容で, このたび社団法人日本化学会の許可を得て, 転載するものであります。

引用文献

- 1) W. R. Knocke, J. E. Van Benschoten, M. J. Kearney, A. W. Soborski, D. A. Reckhow, *J. AWWA*, 80(1991)
- 2) J. M. Colthurst, P. C. Singer, *J. AWWA*, 78(1982)
- 3) S. Mohammad, S. N. Bedi, *J. Indian Chem. Soc.*, 21, 55 (1944)
- 4) A. Y. Drummond, W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 435 (1953)
- 5) K. B. Wiberg, R. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 1214 (1956)
- 6) Y. E. Yan, F. W. Schwartz, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2535(2000)
- 7) C. N. Hinshelwood, C. A. Winkler, *J. Chem. Soc.*, 368 (1936)
- 8) K. H. Lanouette, "Chemical Engineering Deskbook Issue", October 17, (1977) p.99.
- 9) P. A. Vella, J. A. Munder, "Emerging Technol. Hazard. Waste Manag. 1991", (1993) p.85.

Abstract

Potassium permanganate (KMnO_4) is a strong oxidizer, so it is applied to various fields such as treatment of metal surface, purification of inorganic and organic acids and cleaning tanker. In addition to above applications, KMnO_4 has been used in environmental fields. This paper is divided into two sections. Section I introduces the application of KMnO_4 to environmental fields in USA (drinking water and waste water treatment) and section II reports our study on the decomposition of phenolic endocrine disrupting chemicals by KMnO_4 .

Section I

KMnO_4 is appropriated to drinking water and waste water treatment in USA. In drinking water treatment, KMnO_4 takes the place of chlorine oxidizers, and used for removal of soluble manganese and iron, improvement of taste and odor and prohibition of trihalomethanes formation. On the other hand, KMnO_4 is used for the odor control such as hydrogen sulfide and mercaptans in waste water treatment. Added KMnO_4 to the processes that has odor problems have great efficiency in odor removal.

Section II

Decomposition of phenolic endocrine disrupting chemicals (2,4-dichlorophenol, nonylphenol and bisphenol A) in aqueous solutions by KMnO_4 was tested. A solid phase micro extraction-gas chromatographic (SPME-GC) method was used for the analysis. Each compound (1 mg/L) in the mixed solution was completely decomposed by KMnO_4 (64 mg/L) within 60 min. The reaction efficiency was in the order of nonylphenol > bisphenol A > 2,4-dichlorophenol > phenol.



著 者

氏名 阿部 康弘

Yasuhiro ABE

所属 研究開発本部

無機開発部

環境材料グループ