

(84) 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

伊藤 歩^{1*}・鈴木 絢也²・戸田 康太³・石川 奈緒⁴・海田 輝之⁴

¹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)

² (株) 西原環境テクノロジー (〒108-0023東京都港区芝浦3-6-18)

³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)

⁴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

下水消化汚泥の緑農地利用のための新規無害化プロセスの開発を目的とし、促進酸化法を用いた下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金属類の同時除去の可能性を検討した。pH2の条件下において過酸化水素と鉄イオンの双方の添加により、フェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルによって水中のノニルフェノールが分解され、Fe(II)イオンの添加によりノニルフェノールが速やかに減少した。下水消化汚泥に過酸化水素と鉄イオンを添加した場合、下水汚泥中のノニルフェノール含有量が低下するとともに、カドミウム、銅、亜鉛などの重金属が効率的に溶出除去された。また、リンの溶出率はpHの低下により約70%に達したが、過酸化水素と鉄イオンの添加により15%以下に抑えることができた。

Key Words : sewage sludge, detoxification and reuse, nonylphenol, heavy metals, phosphorus

1. はじめに

下水の処理過程を通じて発生する汚泥は、有機物に富んでおり、さらに、生活雑排水やし尿に由来する窒素やリンなどの肥効成分も含んでいる。特に、リンは将来枯渇が危惧されている重要な元素の一つであるが、我が国で使用されるリンのほとんどは外国からの輸入に依存している。従って、下水汚泥を有用なバイオソリッドとして捉え、メタン発酵によるエネルギー回収を推進するとともに、そのリンを含む残渣を肥料や土壌改良材の原料として有効利用することにより、汚泥中の有用資源の持続可能な循環が可能になると考えられる。

下水中に含まれる微量な重金属類は、下水や汚泥の処理過程を通じて汚泥中に濃縮される^{1,2)}。また、内分泌かく乱物質^{3,4)}や医薬品⁵⁾の一部は、下水の処理過程では完全に分解されずに汚泥に移行し、特に、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、より強い内分泌かく乱作用を有し、難分解性で且つ疎水性の強いノニルフェノール⁶⁾として汚泥に蓄積することが報告されている^{7,8,9)}。従って、

下水汚泥の緑農地への還元は、土壌中の重金属含有量の増加をもたらすと同時に、汚泥からの溶出物やその分解副生成物による植物や地下水の汚染と土壌生態系のかく乱を引き起こす可能性がある。

下水汚泥中の有害物質の低減法としては、発生源での排出抑制が最も効果的であるが、生活雑排水やし尿に含まれる微量な有害物質を制御することは極めて困難である。従って、下水汚泥中の有害物質を直接的に除去するための技術とシステムの開発を検討する必要がある。下水汚泥から重金属を除去する方法としては、汚泥中に存在する不溶解性の重金属化合物を酸¹⁰⁾、¹¹⁾や酸化剤¹²⁾、¹³⁾を用いて溶解し、その後に固液分離によって汚泥から重金属イオンを含む溶出液を取り除き、溶出液中の重金属イオンを中和や電極によって固形物として回収するシステムが提案されている。下水汚泥のpH低下により重金属だけでなくリンも溶出してしまいが、著者らは第二鉄イオンと過酸化水素の双方を添加した場合にリンの損失を伴わずに下水消化汚泥中の重金属をより効果的に溶出除去できることを明らかにした¹⁴⁾。そのメカニズムとしては、添加した第二鉄イオンが汚泥を酸化して第一鉄イオ

ンとなり、その第一鉄イオンと過酸化水素が



のようにフェントン反応を引き起こしてヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) が生成し、そのヒドロキシルラジカルが下水消化汚泥中の難溶性有機結合態重金属化合物を分解したためであると考えられる。一方、ノニルフェノールに関しては、光触媒、紫外線あるいは超音波を用いた水中での促進酸化処理により分解できることが報告されている¹⁵⁻¹⁷⁾。しかしながら、フェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルによる水中および下水汚泥中のノニルフェノールの分解特性に関する報告は見当たらない。

以上の背景から、本研究では、フェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルによる水中のノニルフェノールの分解特性、並びに、下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金属のリン損失を伴わない同時除去の可能性について検討した。

2. 実験条件および方法

(1) 水中におけるノニルフェノールの分解特性

本実験で用いた標準試料は、4-ノニルフェノール（以下、NPとする）の標準物質（株）関東化学、環境分析用）をメタノールに溶解し、その濃度が1g/lとなるように作成した。使用した有機溶媒はHPLC試験用であり、器具類はすべてアセトンで洗浄処理したガラス製のものを使用した。実験では前述の標準試料を超純水（Milli-Q）で1mg/lとなるように希釈し、pHは硫酸を用いて2に調整した。フェントン試薬による水中の2,4-ジクロロフェノールの酸化における最適pH条件は3.5であることが報告されている¹⁸⁾が、本研究ではFe(III)イオンの加水分解によって生じるFe(OH)₃によるNPの凝集沈殿が生じない条件下においてNPの分解特性を把握したいと考えたため、pHを2に設定した。

まず、フェントン反応を引き起こす過酸化水素（以下、H₂O₂とする）とFeイオンの各々がNPの分解に及ぼす影響を調べるために、H₂O₂の濃度を1g/l（29mM）とした場合と、Fe(II)イオンあるいはFe(III)イオンの濃度が0.16g/l（29mM）となるようにFeSO₄・7H₂O（株）関東化学）あるいはFe₂(SO₄)₃・nH₂O（株）関東化学）の水溶液をそれぞれ単独で添加した場合について検討した。また、比較のため、H₂O₂あるいはFeを添加しない条件についても同様に検討した。次に、フェントン反応におけるH₂O₂濃度とFeイオン濃度のモル比を、その最適条件とされている10:1¹⁸⁾となるように、H₂O₂とFe(II)イオンあるいはFe(III)イオンを双方添加し、NPの分解を検討した。

実験は25℃の恒温室内において試料を120rpmで振とう

し、0, 0.5, 1, 3, 6時間目に試料を採取した。溶液中に残留するH₂O₂を消費するために、採水直後に試料水5mlに対してメタノール2mlを添加した。NPの分析に及ぼすメタノール添加の影響はなかったことを確認している。NPの抽出は液液抽出で行い、溶媒にはジクロロメタンを用い¹⁹⁾、試料水とジクロロメタンの混合比は5:1とした。試料水とジクロロメタンの混合液を10分間振とうし、その後、10分間静置し、ジクロロメタン層を分取した。

(2) 下水消化汚泥中のNP分解と重金属溶出

本実験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。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H₂O₂あるいはFe(III)イオンの単独での影響を調べるために、H₂O₂の濃度を0, 5, 10g/lとした場合と、Fe(III)イオンの濃度を1.6g/lとした場合についてそれぞれ検討した。次に、H₂O₂濃度とFeイオン濃度のモル比が10:1となるようにH₂O₂とFe(II)イオンあるいはFe(III)イオンを双方添加して検討した。

実験は25℃の恒温室内において試薬を添加した汚泥を120rpmで振とうし、0, 1, 3, 6, 12時間目に試料を採取した。汚泥中のNPの抽出は、汚泥0.2g（乾燥重量換算）にメタノール10mlを加え、マイクロウェーブ（マイルストーンゼネラル（株）：ETHOS TC-II）を用いて120℃で30分間の処理を行い、放冷後、遠心分離（3000rpm, 10分間）した上澄みをガラス繊維ろ紙（東洋濾紙（株）：GS-25）でろ過し、同様の作業を計2回行った。2回分のろ液を合わせ、残留するメタノールを希釈するために超純水で90mlに調整した。次に、この溶液にジクロロメタン10mlを添加し、試料水とジクロロメタンの混合比を9:1とし、上述と同様に液液抽出を行った。重金属とリンの分析では、採取した汚泥を遠心分離（10000rpm, 10分間）し、上澄みを孔径1μmのメンブレンフィルター（東洋濾紙（株））でろ過したろ液を用いた。

(3) 分析方法

NPの測定はGC-MS（株）島津製作所：GC-17A/MS-QP5000）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）により濃縮後、内標準物質であるアントラセン-d-10（株）関東化学、環境分析用）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（株）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¹⁹⁾。予備実験として既知濃度の標準試料を前述した方法で抽出、測定したところ、回収率は水と汚泥の双方で約80%であった。また、汚泥に既知濃度の標準試料を添加し、上述のマイク

表-1 下水汚泥中のNP, 重金属類およびリンの含有量
(単位: mg/kg dry sludge)

NP	Cr	Mn	Cu	Zn
17	26	430	340	820
As	Cd	Pb	P	Fe
4.8	1.2	38	18000	17000

ロウエーブによりNPの抽出を行ったところ、回収率は約95%であり、本抽出条件におけるNPの分解はほとんどないものと判断した。

重金属の分析は、下水汚泥を硝酸と塩酸による分解法で前処理した後、ICP-MS（アジレント・テクノロジー（株）：HP4500）により行った²⁰⁾。なお、鉄に関しては1,10フェナントロリン法を用いて分析した²¹⁾。リンの分析は、ペルオキシ二硫酸カリウムによる分解法で前処理し、モリブデン青吸光度法により行った²²⁾。表-1に汚泥中のNP, 重金属及びリンの含有量を示す。汚泥の強熱減量は70%であった。

3. 実験結果および考察

(1) 水中におけるノニルフェノールの分解特性

図-1にH₂O₂あるいはFeイオンを単独で添加した場合でのNP濃度の経時変化を示す。試薬を単独で添加した場合には、NP濃度はほとんど変化せず、NPの減少はみられなかった。この結果から、過酸化水素、Fe(II)イオンあるいはFe(III)イオンはNPを分解するための試薬としては機能しないことが分かった。

図-2にH₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化を示す。H₂O₂とFe(II)イオンのモル比が10の場合（凡例の上3条件）、反応試薬の濃度が高くなるにつれて任意の時間でのNP濃度が低下し、試薬濃度が最も高い条件では、6時間目にNPが検出されなくなった。一方、Fe(II)イオン濃度が最も高い条件（0.16g/l）においてH₂O₂濃度を減じてH₂O₂とFe(II)イオンのモル比を1とした場合、NP濃度の低下は初期濃度の2割程度に減少した。

図-3にH₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合でのFe(II)およびFe(III)イオン濃度の経時変化を示す。なお、図中のデータは初期Fe(II)イオン濃度を0.16g/lとし、H₂O₂濃度を0.1g/lと1g/lとした場合の2条件のみを示している。両条件において実験開始30分後にFe(II)イオン濃度が減少し、Fe(III)イオン濃度が増加した。pH2では溶存酸素によるFe(II)イオンの酸化はほとんど起こらない²³⁾ことから、Fe(II)イオン濃度の低下は反応式(1)に示すようにH₂O₂がFe(II)イオンを酸化したためである。また、前述のよう

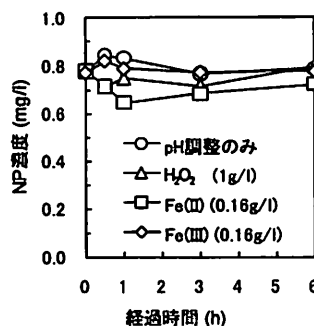


図-1 反応試薬を単独で添加した場合での水中におけるNP濃度の経時変化

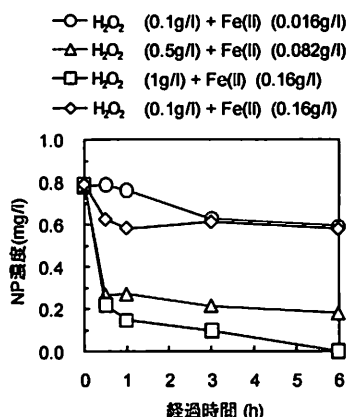


図-2 H₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合での水中におけるNP濃度の経時変化

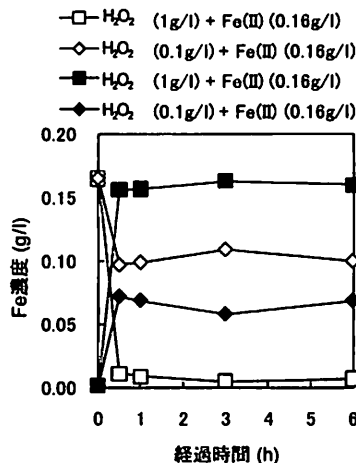
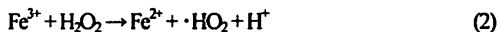


図-3 H₂O₂とFe(II)イオンの双方を添加した場合でのFe(II)およびFe(III)イオン濃度の経時変化（白抜きがFe(II)イオン、黒がFe(III)イオン）

に一種類の反応試薬を添加した場合にはNP濃度の減少がみられなかったのに対し、本条件では減少しているこ

とから、上述の式(1)の反応において生成されたヒドロキシルラジカルがNPを分解したと考えられる。H₂O₂濃度が0.1g/lの場合、1g/lの条件と比べてFe(II)イオン濃度の減少量が少ないことから、ヒドロキシルラジカルの生成量が少なく、その結果、NPの減少量も少なくなったと考えられる。6時間目のH₂O₂濃度をバックテスト（株）共立理化学研究所：WAK-H₂O₂）で測定したところ、初期のH₂O₂濃度が0.1g/lの条件では検出されず（0.02mg/l未満）、1g/lの条件では0.1～0.5g/lの範囲でH₂O₂が残存していた。このことから、H₂O₂濃度が0.1g/lの条件では初期でH₂O₂がFe(II)イオンを酸化するのに消費されてしまい、図-2に示すようにNPの分解が3時間目以降進行しなかったと考えられる。一方、H₂O₂濃度が1g/lの条件では、実験初期で急激にNPの濃度が低下し、その後は緩やかに減少した。これは、残存するH₂O₂と、酸化されたFe(III)イオンが、



のように反応を引き起こし、その結果生じるFe(II)イオンと残存するH₂O₂が再度反応し、生成されたヒドロキシルラジカルがNPを徐々に分解したためであると推察される。

図-4にH₂O₂とFe(II)イオンまたはFe(III)イオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化を示す。Fe(II)イオンの代わりにFe(III)イオンを添加した場合、NP濃度が徐々に減少した。H₂O₂とFeイオンとの反応に関して、式(2)の反応は式(1)の反応に比べて非常に遅い²⁰ことから、式(2)の反応が律速となり、ヒドロキシルラジカルが少しずつ継続的に生成され、その結果としてNPが徐々に分解されたと考えられる。

なお、水中でのH₂O₂存在下での紫外線照射によるNPの分解によりフェノールと1,4-ジヒドロキシベンゼンが副産物として生成されることが報告されている¹⁰が、どちらも生物分解可能である。

(2) 下水汚泥中のノニルフェノール分解と重金属溶出

図-5に下水汚泥に酸化剤を単独で添加した場合でのNP含有量の経時変化を示す。なお、初期値はpH調整や試薬の添加などを行う前の値を示している。本条件では、NPの減少はみられず、水中での挙動と同様にFe(III)イオンあるいはH₂O₂を単独で添加した場合にはNPが分解されないことが分かった。FlotronらはpH無調整でH₂O₂のみを添加した場合であっても汚泥中の多環芳香族炭化水素の一部が除去され、そのメカニズムとして汚泥中の鉄と添加したH₂O₂とのフェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルの効果をあげている²¹。しかしながら、H₂O₂濃度が約170g/lと非常に高いことから実用性は低いと考えられる。

図-6にH₂O₂とFeイオンのモル比を10:1としてそれぞれの濃度を変化させた場合でのNP含有量の経時変化を

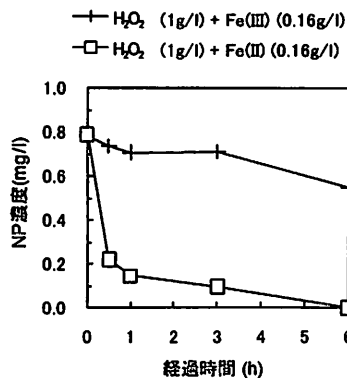


図-4 H₂O₂とFe(II)イオンあるいはFe(III)イオンの双方を添加した場合でのNP濃度の経時変化

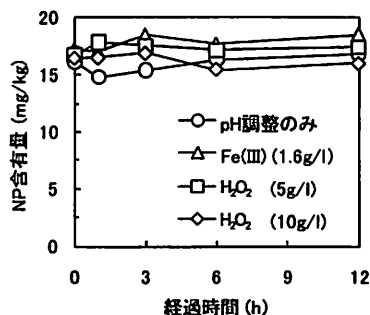


図-5 H₂O₂あるいはFe(III)イオンを単独で添加した場合での下水汚泥中のNP含有量の経時変化

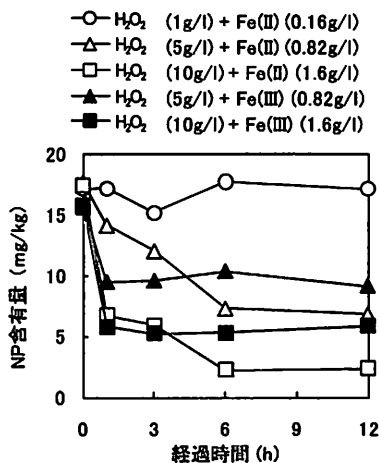


図-6 H₂O₂とFeイオンの双方を添加した場合での下水汚泥のNP含有量の経時変化

示す。H₂O₂とFe(II)イオンを添加した場合には、H₂O₂濃度が1g/lの条件ではNP含有量の低下はみられなかったが、5、10g/lと試薬の濃度が高くなるにつれてNP含有量は低下し、10g/lの時に除去率が約86%になった。一方、H₂O₂とFe(III)イオンを添加した条件では、初期にNP含有

量が減少した。ここで、式(3)のように、

$$\text{NP 除去量}[\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2] = (C_0 - C_{12}) \times S \times 1000 / O \quad (3)$$

C_0 : 実験前の NP 含有量[mg/kg]

C_{12} : 実験 12 時間後の NP 含有量[mg/kg]

S : 汚泥濃度 (=0.02) [kg/l]

O : 過酸化水素濃度[g/l]

過酸化水素の添加量に対する NP 除去量を過酸化水素濃度 5g/l と 10g/l について示すと、Fe(II)イオンを添加した場合ではそれぞれ約 43 $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ と約 30 $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ 、Fe(III)イオン添加の場合では約 26 $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ と 20 $\mu\text{g-NP/g-H}_2\text{O}_2$ であった。過酸化水素濃度が 2 条件のみではあるが、この結果から、Fe(II)イオン添加と Fe(III)イオン添加のいずれの場合においても、過酸化水素濃度 5g/l の条件の方が NP の除去効率が高いことが分かる。

図-7 に Fe(II)イオン濃度の経時変化の例として H_2O_2 と Fe(II)イオンまたは Fe(III)イオンの双方を添加した 2 条件と Fe(III)イオンのみを添加した場合を示す。なお、 H_2O_2 と Fe イオンの添加濃度はそれぞれ 10g/l と 1.6g/l である。 H_2O_2 と Fe(II)イオンを添加した条件では、初期に Fe(II)イオン濃度が急激に低下している。これは前述の通り、添加した H_2O_2 と Fe(II)イオンとのフェントン反応によるものと考えられる。また、この間に生成されたヒドロキシルラジカルが NP を比較的速やかに分解したと考えられる。一方、Fe(III)イオンのみを添加した条件では、Fe(III)イオンが汚泥中の還元型物質を酸化して Fe(II)イオンに還元されたため、Fe(II)イオンが増加している。しかしながら、 H_2O_2 と Fe(III)イオンを添加した条件では、実験開始後 1 時間目に Fe(III)イオンのみを添加した条件に比べて Fe(II)イオンが増加していない。これは、還元された Fe(II)イオンが H_2O_2 とフェントン反応を起こし、再度 Fe(III)イオンに酸化されたためであると考えられる。また、このとき生成されたヒドロキシルラジカルが NP を分解したと考えられる。

実験開始後 1 時間目以降での NP の変化 (図-6) をみると、 H_2O_2 と Fe(II)イオンを添加した 2 条件では 6 時間目まで含有量が徐々に低下した。一方、 H_2O_2 と Fe(III)イオンを添加した 2 条件では、含有量の低下はみられなかった。Fe(III)イオンを添加した場合、水中での挙動と同様に NP が徐々に分解されると予想されたが、そのような結果は得られなかった。今後は H_2O_2 の残留濃度や酸化還元電位のモニタリングも含めて検討する必要がある。

図-8 に下水汚泥からの重金属の溶出率の経時変化の例として Cu の結果を示す。pH を 2 に調整しただけの条件では溶出率は実験開始後 1 時間目に急激に増加し、その後緩やかに増加して 12 時間目に約 60% に達した。 H_2O_2 と Fe イオンの双方を添加した条件では 1 時間目に溶出率は 80% 前後に達し、その後は大きな変化がみられなかった。

表-2 に実験開始後 12 時間目における重金属とリンの溶出率を示す。As と P の溶出率は Fe イオンの添加によって減少しているが、これはヒ酸鉄やリン酸鉄として沈殿したためと考えられる。特に P の溶出率は pH の低下により

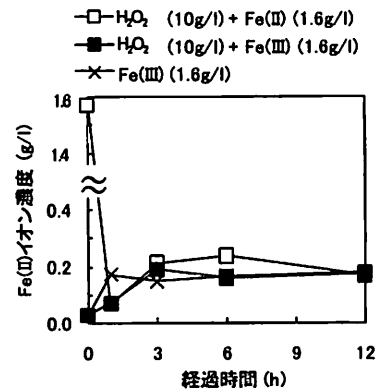


図-7 Fe(II)濃度の経時変化

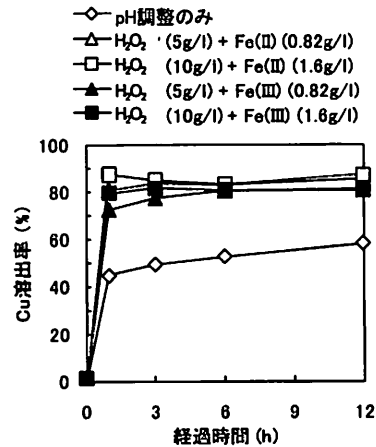


図-8 下水汚泥からの Cu 溶出率の経時変化

表-2 下水汚泥からの重金属とリンの溶出率 (%)

条件	As	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn	P
pH調整のみ	94	100	14	58	86	6	100	69
H_2O_2 (5g/l) + Fe(II) (0.82g/l)	56	100	8	85	89	4	100	15
H_2O_2 (10g/l) + Fe(II) (1.6g/l)	33	100	8	87	90	6	100	7
H_2O_2 (5g/l) + Fe(III) (0.82g/l)	39	100	22	81	98	3	99	7
H_2O_2 (10g/l) + Fe(III) (1.6g/l)	22	100	39	81	100	5	98	5

約 70% に達するが、鉄イオンの添加により 15% 以下に抑えることができた。一方、Pb の溶出率が低い理由は汚泥を硫酸により酸性化しているため、不溶性の硫酸鉛として沈殿したためと考えられる。Cd、Mn および Zn については汚泥の pH を 2 に低下させただけでも十分に溶出することが分かる。Dewil らは硫酸鉄(II)と H_2O_2 を添加した活性汚泥の脱水前後での汚泥中重金属含有量の変化を検討し、pH3 であっても H_2O_2 添加量の増加により Cu と Zn の含有量が低下することを報告している²⁰⁾。従って、酸の消費量を減じるために、NP の分解効率と併せて pH3 での検討も今後行う予定である。著者らは pH3 での下水汚泥か

らの重金属溶出に及ぼす H_2O_2 濃度の影響を検討しており、 H_2O_2 濃度が 5g/l 以上では溶出率に差が生じないことを既に示している¹⁴⁾。本実験条件では、pHの低下だけでは十分な溶出率が得られないCuの場合であっても、 H_2O_2 とFeイオン濃度の増加に伴う溶出率の向上はみられなかった。これは H_2O_2 添加量が重金属の溶出に対して十分であったためであり、その結果として上述のNP分解で示されたヒドロキシルラジカルの効果も観察されなっただと考えられる。

以上の結果から、 H_2O_2 とFe(II)イオンを添加した促進酸化処理により、ヒ素溶出率の低下が生じるが、Pの損失を伴わずに下水消化汚泥中のNPと重金属を同時に除去できることが分かった。しかしながら、本最適条件の過酸化水素濃度 10g/l は重金属の溶出除去に対しては過剰であることから、今後は H_2O_2 の低添加量のもとでNPを分解できる方法について検討する予定である。

4. まとめ

本研究ではpHが2の条件下でフェントン反応から生じるヒドロキシルラジカルによる水中のノニルフェノールの分解特性および下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金属類の同時除去の可能性について検討した。以下に得られた結果を示す。

- 1) 水中のNPは酸化剤である H_2O_2 あるいはFe(III)イオンまたは還元剤であるFe(II)イオンにより分解されないが、 H_2O_2 とFe(II)イオンあるいはFe(III)イオンの双方の存在によりフェントン反応が起こり、その結果生じるヒドロキシルラジカルにより分解された。初期NP濃度が 1mg/l の場合、 H_2O_2 とFe(II)イオンの初期添加濃度をそれぞれ 0.1g/l と 0.16g/l に設定することにより、除去率がほぼ100%となった。
- 2) 下水消化汚泥中のNP含有量は H_2O_2 とFeイオンの添加により減少し、汚泥濃度 20g/l で H_2O_2 とFe(II)イオンの濃度がそれぞれ 10g/l と 1.6g/l の時に約86%の除去率が得られた。
- 3) 下水消化汚泥からの重金属類の溶出率は、 H_2O_2 とFeイオンを添加した場合、Cd、MnおよびZnが89%~100%、Cuが81%~87%であり、これらの重金属については十分な溶出率が得られた。また、Pの溶出率はpHを2に低下することにより約70%に達したが、Feイオンの添加により15%以下に抑えることができた。

以上の結果から、 H_2O_2 とFe(II)イオンを用いた促進酸化処理により、ヒ素溶出率の低下が生じるが、Pの損失を伴わずに下水消化汚泥中のノニルフェノールと重金

属類を同時に除去できることが分かり、下水消化汚泥の新規な再資源化システムの構築のための基礎的知見が得られた。

謝辞：本研究の一部はJST平成18年度「シーズ発掘試験」および文部科学省科学研究費補助金 若手研究 (B) の補助を受けて実施した。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Chipasa K. B.: Accumulation and fate of selected heavy metals in a biological wastewater treatment system, *Waste Management*, Vol.23, No.2, pp.135-143, 2003.
- 2) Karvelas M., Katsoyiannis A. and Samara C.: Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere*, Vol.53, No.10, pp.1201-1210, 2003.
- 3) 国土交通省 都市・地域整備局下水道部：平成12年度 下水道における内分泌攪乱化学物質に関する調査報告書(案)，2001.
- 4) Andersen H., Siegrist H. S., Halling-Sørensen B. and Ternes T. A.: Fate of Estrogens in a municipal sewage treatment plant, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.37, No.18, pp.4021-4026, 2003.
- 5) Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N. and Kroiss H.: Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants, *Wat. Res.*, Vol.39, No.19, pp.4797-4807, 2005.
- 6) Koh Y. K. K., Chiu T. Y., Boobis A. R., Scrimshaw M. D., Bagnall J. P., Soares A., Pollard S., Cartmell E. and Lester J. N.: Influence of operating parameters on the biodegradation of steroid estrogens and nonylphenolic compounds during biological wastewater treatment processes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.43, No.17, pp.6646-6654, 2009.
- 7) Routledge E. J. and Sumpter J. P.: Estrogenic activity of surfactants and some of their degradation products assessed using a recombinant yeast screen, *Environ. Toxicol. Chem.*, Vol.15, No.3, pp.241-248, 1996.
- 8) Hernandez-Raquet G., Soef A., Delgenès N. and Balaguer P.: Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes, *Wat. Res.*, Vol.41, No.12, pp.2643-2651, 2007.
- 9) Lian J., Liu J. X. and Wei Y. S.: Fate of nonylphenol polyethoxylates and their metabolites in four Beijing wastewater treatment plants, *Sci. Total Environ.*, Vol.407, No.14, pp.4261-4268, 2009.
- 10) Blais J. F., Tyagi R. D., Auclair J. C. and Huang C. P.: Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.26, No.1-2, pp.197-206, 1992.
- 11) Kitada K., Ito A., Yamada K., Aizawa J. and Uemura T.: Biological leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using indigenous sulfur-oxidizing bacteria and sulfur waste in a closed system, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.43, No.2, pp.59-65, 2001.
- 12) Yoshizaki S. and Tomida T.: Principle and process of heavy metal removal from sewage sludge, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.34, No.8, pp.1572-1575,

- 2000.
- 13) Ito A., Umita T., Aizawa J., Takachi T. and Morinaga K.: Removal of heavy metals from anaerobically digested sewage sludge by a new chemical method using ferric sulfate, *Wat. Res.*, Vol.34, No.3, pp.751-758, 2000.
 - 14) Ito A., Takahashi K., Aizawa J. and Umita T.: Enhanced heavy metals removal without phosphorus loss from anaerobically digested sewage sludge, *Wat. Sci. Technol.*, Vol.58, No.1, pp.201-206, 2008.
 - 15) Kohtani S., Koshiko M., Kudo A., Tokumura K., Ishigaki Y., Toriba A., Hayakawa K. and Nakagaki R.: Photodegradation of 4-alkylphenols using BiVO_4 photocatalyst under irradiation with visible light from solar simulator, *Appl. Catal., B Environ.*, Vol.46, No.3, pp.573-586, 2003.
 - 16) Neamtu M. and Frimmel F. H.: Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation, *Sci. Total Environ.*, Vol. 369, No. 1-3, pp.295-306, 2006.
 - 17) Yin B., Yoo Y. and Maeda Y.: Sonolysis of alkylphenols in aqueous solution with Fe(II) and Fe(III), *Chemosphere*, Vol.50, No. 8, pp.1015-1023, 2003.
 - 18) Tang W. Z. and Huang C. P.: 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Technol.*, Vol.17, No.12, pp.1371-1378, 1996.
 - 19) (社) 日本下水道協会：下水試験方法（追補暫定版）内分
泌攪乱化学物質及びクリプトスポリジウム編 2002 年版,
- 2002.
 - 20) (社) 日本下水道協会：下水道試験方法 下巻 1997 年度版, 1997.
 - 21) 日本分析化学会北海道支部 編：水の分析—第 4 版—, 化学同人, 1994.
 - 22) (社) 日本下水道協会：下水道試験方法 上巻 1997 年度版, 1997.
 - 23) W. スタム, J.I. モーガン：一般水質化学 下, pp.500-501, 共立出版株式会社, 1974.
 - 24) Du Y., Zhou M. and Lei L.: Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by Fenton-like process, *J. of Hazardous Materials*, Vol.136, No.3, pp.859-865, 2006.
 - 25) Flotron V., Deltail C., Padellec Y. and Camel V.: Removal of sorbed polycyclic aromatic hydrocarbons from soil, sludge and sediment samples using the Fenton's reagent process, *Chemosphere*, Vol.59, No.10, pp.1427-1437, 2005.
 - 26) Dewil R., Baeyens J. and Appels L.: Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content, *J. of Hazardous Materials* 144, 703-707, 2007.

(2010.5.21 受付)

Simultaneous Removal of Nonylphenol and Heavy Metals from Anaerobically Digested Sewage Sludge Using Advanced Oxidation Process

Ayumi ITO¹, Jyunya SUZUKI², Kohta TODA³, Nao ISHIKAWA⁴ and Teruyuki UMITA⁴

¹Dept. of Frontier Materials and Function Engineering, Graduate School of Engineering, Iwate University

²Nishihara Environment Technology, Inc.

³Dept. of Civil and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Iwate University

⁴Dept. of Civil and Environmental Engineering, Iwate University

Simultaneous removal of nonylphenol and heavy metals from anaerobically digested sewage sludge was investigated using an advanced oxidation process at pH 2. Nonylphenol in aqueous solution was degraded in the presence of both H_2O_2 and Fe ion, which will be due to the formation of hydroxyl radicals through Fenton's reaction. Degradation rate of nonylphenol was much greater in the presence of Fe(II) ion than Fe(III) ion. The content of nonylphenol in the sewage sludge was significantly decreased by addition of both H_2O_2 and Fe ion, although no decrease in nonylphenol occurred in the presence of either H_2O_2 or Fe ion. More than 80% of Cd, Cu, Mn and Zn were eluted from the sludge by addition of both H_2O_2 and Fe ion. Acidification of the sludge eluted 70% of P, whereas addition of Fe ion more than 0.82g/l decreased the release of P below 15%.

From these results, it was found that nonylphenol and heavy metals could be simultaneously removed without phosphorus loss from anaerobically digested sewage sludge using the Fenton process.