

論文

促進酸化法を用いた下水消化汚泥中の有害物質の除去に関する研究

阿部 悟* 戸田 康太** 伊藤 歩***
石川 奈緒**** 海田 輝之*****

要旨：pH 2 の条件下での過酸化水素(H₂O₂)と Fe イオンを用いた促進酸化法により、下水消化汚泥中のノニルフェノール(NP)と重金属類の同時除去における試薬添加量の影響について検討した。H₂O₂と Fe(II)イオンまたは H₂O₂と Fe(III)イオンを添加した場合での、NP の分解に対する最適な試薬添加量は、H₂O₂と Fe(II)イオンは 5 g/l と 0.33 g/l、H₂O₂と Fe(III)イオンでは 2 g/l と 0.82 g/l となり、除去率はそれぞれ 65% と 48% となった。これらの条件において汚泥中のリンを損失せずに重金属を効率的に溶出除去できた。さらに、ベンゼン環の炭素を放射性同位体炭素(¹⁴C)で標識した NP を用いて、NP の無機化とベンゼン環の分解の程度について検討を行った。その結果、NP は分解されるが、ベンゼン環の分解による無機化は起こらないことが分かった。

キーワード：下水汚泥、ノニルフェノール、重金属類、リン、放射性同位体炭素

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、流入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)~6)}や医薬品⁵⁾、多環芳香族炭化水素⁷⁾などの有機化学物質の一部は、下水の処理過程では完全に分解されずに汚泥に移行する。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(NP)として汚泥に蓄積することが報告されている^{3),8)~10)}。従って、下水汚泥の緑農地への還元は、土壤に栄養素を供給できる半面、有害物質の増加に起因する植物や地下水の汚染と土壤生態系の

かく乱を引き起こす可能性がある。

下水汚泥中の重金属の低減法としては、酸性条件下での H₂O₂¹¹⁾や Fe(III)イオン¹²⁾などの酸化剤を用いた化学的溶出除去法、あるいは鉄酸化細菌や硫酸化細菌を用いた生物学的溶出除去法^{13),14)}が提案されている。汚泥から溶出した重金属は、固液分離後に中和処理により回収する。一方、その処理水は返流水として戻すことが可能であると考えられる。著者らは H₂O₂と Fe(III)イオンの双方の添加により、下水消化汚泥中の重金属類を効果的に溶出除去できるとともに、酸性条件で溶出するリンを Fe イオンの添加により沈殿物として汚泥に保持できることを明らかにした¹⁵⁾。この場合、添加した鉄により汚泥中の鉄が増加するが、鉄は植物の必須元素であり、畑や水田土壌の鉄含有量は 3%程度¹⁶⁾であることから、汚泥に残存する鉄が植物に対して悪影響を及ぼすことは無いと考えられる。上述の重金属の効果的な溶出は、Fe イオンと H₂O₂との間においてフェントン反応



が生じ、その際に生成される酸化力の強いヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)により、下水消化汚泥中の難溶性の有機結合態金属化合物が分解されて溶解性の形態に変換されたためと考えられる。この結果から、Fe イオンと H₂O₂を用いた促進酸化反応により下水汚泥中の難分解性の有機化学物質についても除去できる可能

性が示された。そこで、下水消化汚泥に残留しやすい有機化学物質として上述のNPを取り上げ、その除去について検討し、酸性条件下でのFeイオンとH₂O₂の添加により下水消化汚泥中のNP含有量を低減できることが分かった¹⁷⁾。しかしながら、検討したH₂O₂とFeイオンの添加モル比(H₂O₂[mol/l]/Fe[mol/l])は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10¹⁸⁾であり、他の有機物を豊富に含む汚泥試料での試薬添加モル比の影響については検討していない。また、上記の反応式に示されるH₂O₂とFe(II)イオンを添加した場合でのフェントン反応による重金属類やNPの除去についても十分に検討していない。さらに、フェントン反応から生じるラジカルによるNPの分解過程や分解生成物についても明らかになっていない。

以上の背景から本研究では、下水消化汚泥中のNPの分解、重金属類の溶出除去及びビリンの不溶化に及ぼすH₂O₂とFeイオンの添加モル比の影響について検討した。さらに、促進酸化法によるNPの分解過程やその分解生成物がCO₂のような無機物であるかを確認するために、フェントン反応による水中でのNP標準物質の分解実験と、ベンゼン環の炭素が放射性同位体炭素(¹⁴C)で標識されたNPをトレーサーとした分解実験から得られた結果の比較を行い、NPのベンゼン環の分解に伴う無機化の有無について検討した。

2. 実験条件および方法

(1) 下水消化汚泥中のNP分解に及ぼす試薬添加量の影響と重金属類の溶出

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。本汚泥はスクリーンプレスによって機械脱水されたものであり、ジメチルアミノエチルアクリレート系のカチオン系高分子凝集剤が使用された。汚泥の強熱減量は70%であった。実験では、汚泥濃度を固形物換算で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イオンの単独での影響について検討した。これまでの研究において、H₂O₂とFeイオンの双方を添加し、各試薬の添加モル比を10とした場合、最適なH₂O₂添加量はFe(II)イオンを添加した系で5g/l、Fe(III)イオンを添加した系では2g/lであった¹⁷⁾。そこで、本研究では、H₂O₂濃度を2.5g/lとした場合と、Fe(II)イオン及びFe(III)イオン濃度を0.33g/lとした場合についてそれぞれ検討した。なお、Fe(II)イオン溶液にはFeSO₄、Fe(III)イオン溶液にはFe₂(SO₄)₃を用いた。

次に、H₂O₂の添加量を固定し、Fe(II)イオンあるいはFe(III)イオンの添加量を変化させ、異なるモル比におけるNPの分解を検討した。Fe(II)イオンではH₂O₂の添加量5g/lを基準として、Fe(II)イオンの添

加量(括弧内はH₂O₂とFeイオンのモル比を示す)を0.16g/l(50)、0.33g/l(25)、0.82g/l(10)、1.2g/l(6.8)、2.4g/l(3.3)に変化させた条件で検討を行った。また、Fe(III)イオンではH₂O₂の添加量2g/lを基準として、Fe(III)イオンの添加量を0.33g/l(10)、0.82g/l(4)、1.2g/l(2.5)、1.6g/l(2)に変化させた。なお、Fe(III)イオン添加時との比較のため、H₂O₂が2g/l、Fe(II)イオンが0.33g/lの添加量の条件でも検討を行った。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、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0.2g(固形物換算)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:ETHOS TC-II)を用いて120℃¹⁹⁾で30分間の処理を行った。放冷後、遠心分離(3000rpm、10分)を行い、上澄みをガラス繊維ろ紙(東洋濾紙:GS-25)でろ過し、そのろ液を採取した。これらの作業を計2回行い、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: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)により濃縮後、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(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分析試料とした²⁰⁾。

汚泥の重金属類の含有量は、汚泥を硝酸と塩酸による分解法による前処理²¹⁾をした後、As、Cd及びPbはICP質量分析装置(Thermo Fisher Scientific:ICAP Qc)、その他の重金属及びビリンはICP発光分析装置(島津製作所:ICPE-9000)で測定した²¹⁾。

溶出し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)し、上澄みを孔径1μmのメンブレンフィルター(東洋濾紙)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²²⁾により測定した。H₂O₂濃度は上澄み液についてパックテスト(共立理化学研究所:WAK-H₂O₂)により測定した。

ろ液の重金属の分析は、硝酸と塩酸による分解法²¹⁾によって前処理した後、含有量の場合と同様の方法により測定した。

表-1に汚泥中のNP、重金属類及びビリンの含有量を示す。NPについては国土交通省において過去に脱水汚泥の含有量に関する調査を行っており、その範囲と中央値はそれぞれ0.17~210mg/kgと6.0mg/kg

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	Fe
4.5	14000	6.8	1.7	48	300	18000
Mg	Mn	Ni	Pb	Zn	P	
8800	390	38	24	850	34000	

であると報告されている³⁾。重金属については肥料取締法に基づく汚泥肥料の許容値 (単位: mg/kg-汚泥乾燥重量, As: 50, Cd: 5, Cr: 500, Hg: 2, Ni: 300, Pb: 100)²³⁾を超過するものはなく, 日本下水道事業団の調査データ (単位: mg/kg-汚泥乾燥重量, 各元素の範囲と中央値それぞれ, As: n.d.~266 と 3.1, Cd: n.d.~10 と 1.2, Cr: n.d.~1115 と 17, Cu: 19~3190 と 251, Hg: n.d.~10 と 1.2, Pb: n.d.~127 と 14, Zn: 6.8~10000 と 251)²⁴⁾と比較しても範囲内である。リンについては0.5%以下~10%程度 (平均で1.4~2.6%) という調査例が報告されている²⁵⁾。従って, 本研究に用いた汚泥中のNP, 重金属及びリンの含有量は典型的な範囲内にあると言える。

(2) 促進酸化法によるNPの分解特性の検討

本実験では標準試料として, 4-ノニルフェノール (関東化学, 環境分析用) をメタノールに溶解し, その濃度が1 g/lとなる標準原液を作成した。その標準原液を超純水 (Milli-Q) で1 mg/lとなるように希釈し, 硫酸でpHを2に調整した試料をNP標準試験液として以下の実験に用いた。

1) 水試料でのNP分解実験

上述のNP標準試験液を振とうフラスコ内に採取し, フェントン反応におけるH₂O₂とFe(II)の濃度を最適モル比とされている10となるようにそれぞれ1 g/lと0.16 g/lに設定した。分解実験は, 25℃の恒温室内において試料を含むフラスコを120 rpmで振とうして行い, 振とう開始後0, 0.5, 1, 3, 6時間目に試料を採取した。試料採取時には, 溶液中に残存するH₂O₂を消費するために試料5 mlに対し, メタノール2 mlを添加した。NPの抽出は試料水とジクロロメタンの混合比を5:1とし, 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, GC-MSを用いてNP濃度の測定を行った。

2) トレーサー実験

NPの無機化の有無を追跡する手法として, 全有機炭素の分析が考えられたが, NPの標準原液を作成する溶媒として有機溶媒を用いる必要があるため, 本研究では放射性同位体炭素 (¹⁴C) を用いたトレーサー実験を行った。トレーサーとしては, ベンゼン環を構成する炭素が¹⁴Cで標識された4-NPを用いた (図-1)。試験液の作成は前述のNP標準試験液50 mlを図-2に示す反応容器内に採取し, トレーサーを¹⁴C

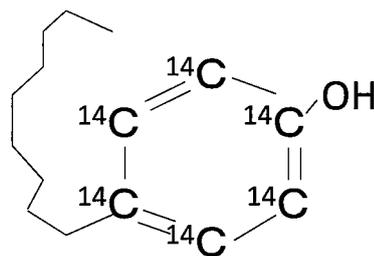


図-1 4-nonylphenol [ring-¹⁴C(U)]

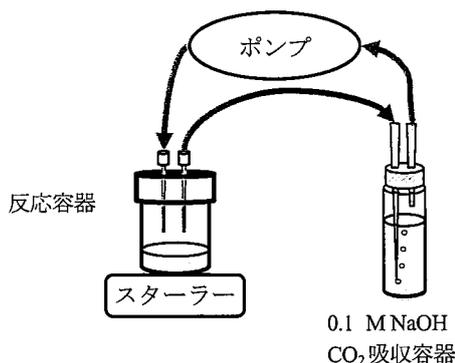


図-2 CO₂回収実験装置

として約3 kBqになるように添加し, 攪拌子を入れ, スターラーで混合して行った。実験開始直前に1)と同様の条件でH₂O₂とFe(II)を添加して攪拌を行い, さらに, 図-2に示すように20 mlの0.1M NaOH溶液を含むCO₂吸収容器内に上述の反応容器内の気相部分を循環させ, 気相中のCO₂を回収した。実験は25℃の恒温槽内で行った。実験開始後6時間目に反応容器内の試料液とNaOH溶液をそれぞれ2 mlずつ採取し, 各採取試料にシンチレーションカクテル (PerkinElmer, Aquasol-2) 18 mlを混合し, 液体シンチレーションカウンター (Aloka: LSC-5100) で¹⁴C濃度を測定した。

この実験では, 物質収支を取るため反応容器内に残存している溶液中の¹⁴Cを測定する必要がある。しかし, 予備実験において反応容器壁面への¹⁴Cの吸着が認められ, 反応容器から測定容器へ試料を移し¹⁴Cを測定すると, 溶液中の¹⁴Cが実際より低くなることを確認した。このことから, 溶液中の¹⁴Cを測定するために上記とは別に次のような実験を行った。

反応容器内に吸着したと考えられる¹⁴Cを含むすべての¹⁴C量を得るために, 図-2に示す実験装置からポンプ, チューブ及びCO₂吸収容器を取り外して実験を行った。すなわち, ¹⁴C測定容器内に直接NP標準溶液2 mlを加え, 上記と同様の条件でH₂O₂とFe(II)を添加し分解実験を行い, その後, 容器へ直接シンチレーションカクテルを加えて¹⁴C濃度を測定し, 残存した¹⁴C量を得た。

3. 実験結果及び考察

(1) 下水消化汚泥中の H_2O_2 あるいは Fe イオン単体添加時における NP の分解

図-3, 4 に下水汚泥に H_2O_2 あるいは Fe イオンを単独で添加した条件での NP 含有量と Fe(II) イオン濃度の経時変化を示す。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、大きな減少はみられなかった。汚泥中には Fe(II) が存在すると考えられるが、図-4 に示すように pH を 2 に調整しただけでは Fe(II) イオンが十分に溶出しないことが分かる。このため、 H_2O_2 単体だけでは NP が分解しなかったと考えられる。また、Fe(III) イオン単体の添加では、Fe(II) イオン濃度が増加していることから、Fe(III) イオンが汚泥成分を酸化し、Fe(II) イオンに還元されていることが分かる。 H_2O_2 濃度は実験開始後 1 時間目で大きく減少したが、その後は減少せず H_2O_2 が残存しており、残存した H_2O_2 が添加した Fe イオンと反応すると考えられる。このことから、NP の分解には双方の試薬の添加が必要であることが確認された。

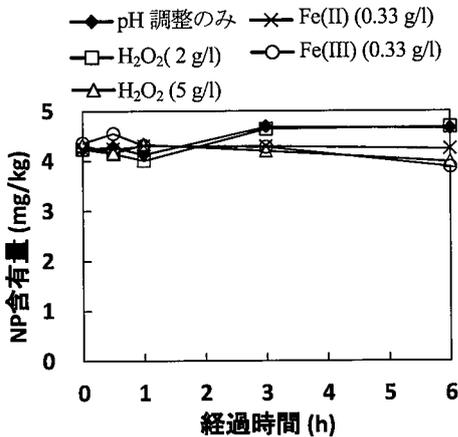


図-3 試薬単体を添加した場合での汚泥中 NP 含有量の経時変化

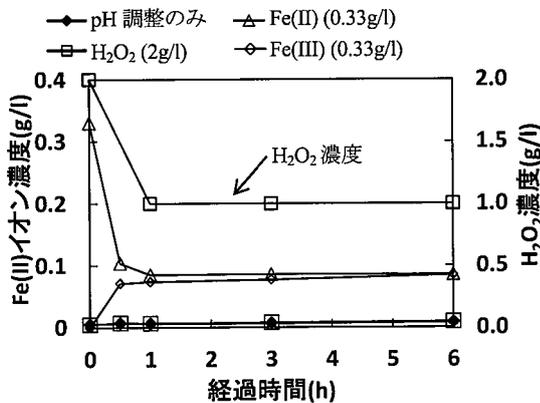


図-4 試薬単体を添加した場合での Fe(II) イオン濃度及び H_2O_2 濃度の経時変化

(2) 下水消化汚泥中の NP の分解に及ぼす H_2O_2 と Fe(II) イオン添加量の影響

図-5, 6 に H_2O_2 の添加量を固定し、Fe(II) イオンの添加量を変化させた条件での H_2O_2 濃度、Fe(II) イオン濃度及び NP 含有量の経時変化をそれぞれ示す。 H_2O_2 濃度と Fe(II) イオン濃度は初期濃度と比較し、急激な減少が見られた。このことから、試薬の添

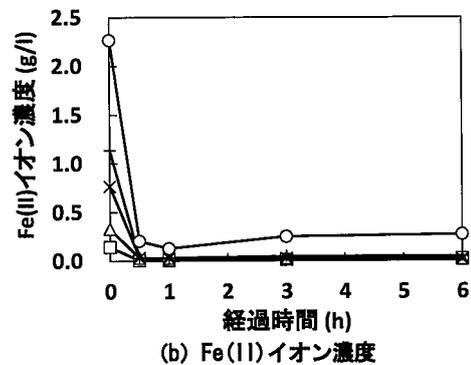
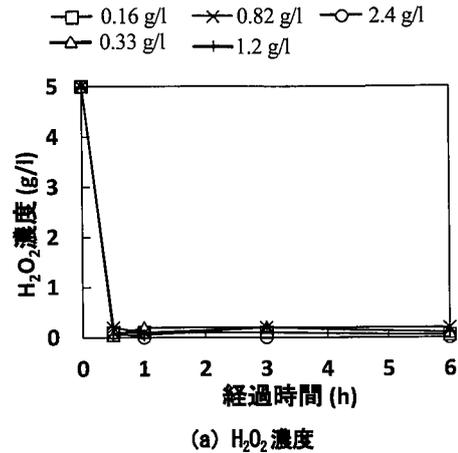


図-5 H_2O_2 と Fe(II) イオン双方を添加した場合での (a) H_2O_2 濃度及び (b) Fe(II) イオン濃度の経時変化 (H_2O_2 濃度を 5 g/l とし、凡例の数値は Fe(II) イオン濃度を示す.)

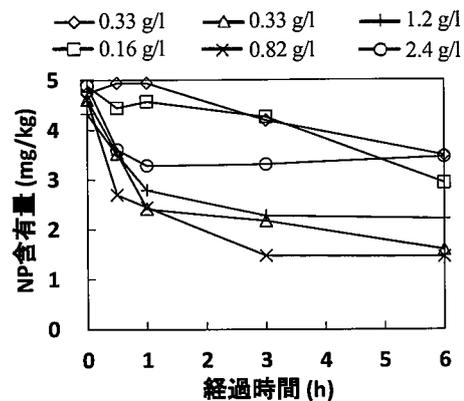


図-6 H_2O_2 と Fe(II) イオン双方を添加した場合での NP 含有量の経時変化 (H_2O_2 濃度を 5 g/l とし、凡例の数値は Fe(II) イオン濃度を示す。ただし、◇の H_2O_2 濃度は 2 g/l である.)

加により、汚泥中で H_2O_2 による $Fe(II)$ イオンの酸化が起これ、フェントン反応が生じていると考えられる。NP 濃度は $Fe(II)$ イオン濃度が高くなるにつれ減少する傾向がみられたが、さらに高い $Fe(II)$ イオン濃度 (1.2 g/l, 2.4 g/l) では、NP の分解が抑制されることが確認された。このことから、 H_2O_2 に対し $Fe(II)$ イオンが不足した場合、生成する $\cdot OH$ 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はフェントン反応から生じる $\cdot OH$ 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に NP の分解が抑制されたと考えられる。

図-7 に $Fe(II)$ イオン添加量に対する NP 除去率を示す。除去率は、以下に示す式で求めた。

$$\text{除去率 (\%)} = \frac{(\text{初期NP含有量} - n\text{時間目のNP含有量})}{\text{初期NP含有量}} \times 100$$

H_2O_2 と $Fe(II)$ イオンを添加すると、分解が緩やかに進行したため、実験開始後 6 時間目の除去率で比較を行うこととした。 H_2O_2 添加量 5 g/l に対して $Fe(II)$ イオン添加量が 0.82 g/l の条件で、NP 除去率は最大値を示したが、0.33 g/l の条件とほぼ同程度 (t 検定, $p = 0.72$) の除去率であったため、0.33 g/l の条件を最適条件とした。よって、 H_2O_2 と $Fe(II)$ イオンを添加した場合、本条件での最適モル比は 25 であり、水試料に比べ、高い比率で H_2O_2 を添加する必要があることが分かった。

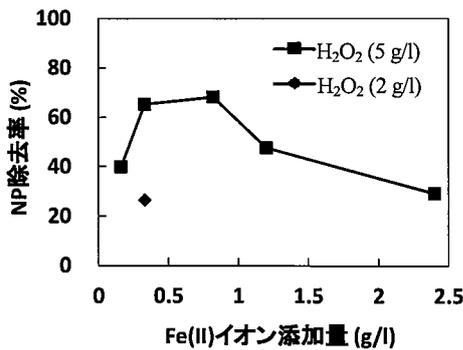


図-7 $Fe(II)$ イオン添加量に対する NP 除去率

(3) 下水消化汚泥中の NP の分解に及ぼす H_2O_2 と $Fe(III)$ イオン添加量の影響

図-8 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を示す。 $Fe(III)$ のみを添加した条件では、上述のように $Fe(III)$ の還元により $Fe(II)$ イオン濃度が実験開始後に顕著に増加している。一方、 $Fe(III)$ と H_2O_2 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、 $Fe(III)$ イオンが還元されて生じる $Fe(II)$ イオンと H_2O_2 が反応し、 $\cdot OH$ が生成されることが示唆される。

図-9 に H_2O_2 の添加量を 2 g/l に固定し、 $Fe(III)$ イオンの添加量を変化させた条件での汚泥中 NP 含有

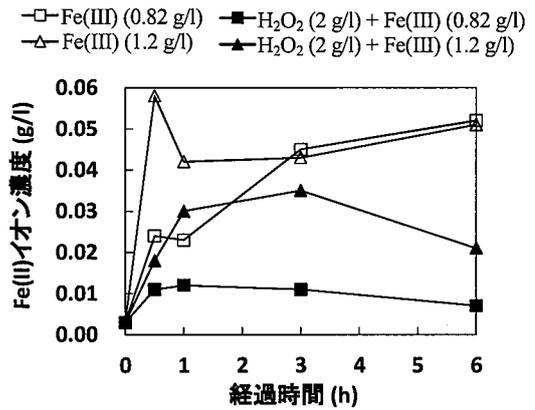


図-8 $Fe(III)$ イオン単体及び H_2O_2 と $Fe(III)$ イオン双方を添加した場合での $Fe(II)$ イオン濃度の経時変化

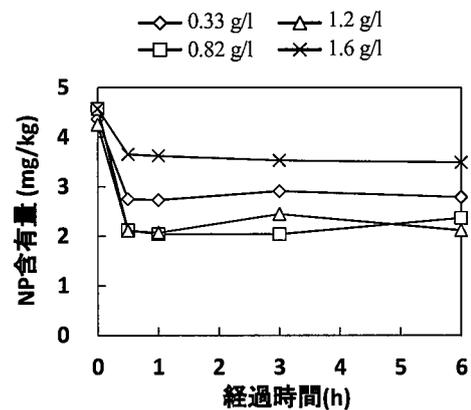


図-9 H_2O_2 と $Fe(III)$ イオン双方を添加した場合での NP 含有量の経時変化 (H_2O_2 濃度を 5 g/l とし、凡例の数値は $Fe(III)$ イオン濃度を示す。)

量の経時変化を示す。 H_2O_2 と $Fe(III)$ イオンの添加では、実験開始後 0.5 時間目以降 NP の分解は進行しなかった。 $Fe(III)$ イオンの濃度が 0.82 g/l, 1.2 g/l と高くなるにつれて、NP 含有量は減少した。しかし、さらに濃度を上昇させると、 $Fe(II)$ イオンを添加した場合と同様に NP の分解が抑制されることが分かった。

図-10 に $Fe(III)$ イオン添加量と NP 除去率の関係を示す。 H_2O_2 と $Fe(III)$ イオンを添加すると、添加後 0.5 時間目で分解が止まるため、実験開始後 0.5 時間目の除去率で比較を行うこととした。 $Fe(III)$ イオン添加量が 0.82 g/l での条件において NP 除去率が最も高く、その際の H_2O_2 と $Fe(III)$ イオンのモル比は 4 であった。また、上述の図-8 に示した H_2O_2 が 2 g/l, $Fe(II)$ イオンが 0.33 g/l の添加量の条件での除去率と H_2O_2 が 2 g/l, $Fe(III)$ イオンが 0.33 g/l の添加量の条件での除去率を比較すると、 $Fe(II)$ イオンを添加した場合に比べて $Fe(III)$ イオンを添加した場合では 1.5 倍程度の除去率になった。

これらの結果から、本条件での汚泥試料における NP 除去率は、 H_2O_2 と Fe イオンの添加量によって変

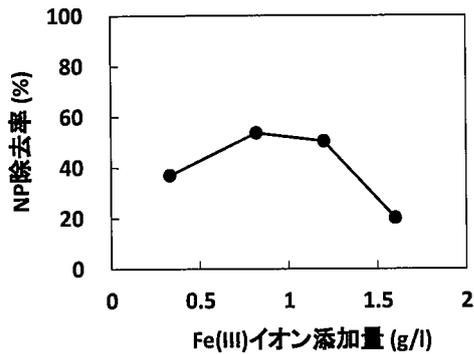


図-10 Fe(III)イオン添加量に対するNP除去率

化し、NP除去に最適な試薬添加量が存在することが分かった。その時の添加モル比は、Fe(II)を添加した場合には25と大きく、一方、Fe(III)を添加した場合には4と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)を添加した場合は65%、Fe(III)を添加した場合は48%であり、Fe(II)イオンを添加した方が大きくなり、水試料の最適モル比の10とは異なることが分かった。

一方、各Feイオン添加時におけるH₂O₂量当たりで換算したNP分解量は(図-11)、Fe(II)イオンを添加した場合で12 μg-NP/g-H₂O₂、Fe(III)イオンを添加した場合25 μg-NP/g-H₂O₂となり、Fe(III)イオンを添加した場合の方が高くなった。これは、Fe(III)イオンが他の有機物を酸化することにより、H₂O₂の消費量が低減されたためと考えられる。

ここで、H₂O₂とFeイオンの添加モル比の最適条件においてNPを1g分解するのに必要なH₂O₂量について考察すると、他の有機物を含まない水試料では0.83 kg¹⁶⁾であり、一方、Fe(III)イオンを添加した汚泥試料の場合では41 kgとなり、水試料に対して、50倍程度のH₂O₂を添加する必要があることが分かった。これは、汚泥試料では添加したH₂O₂がフェントン反応だけでなく、他の有機物の分解に消費される

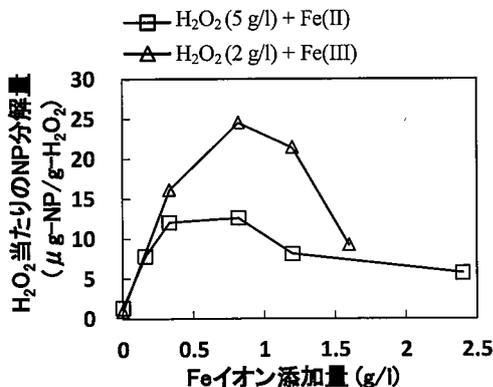


図-11 Feイオン添加量に対するH₂O₂当たりの分解量

ためと考えられる。また、H₂O₂とFe(II)イオンの添加ではH₂O₂が他の有機物の酸化により消費されるためにH₂O₂の量が多くなるが、H₂O₂とFe(III)イオンの添加では、酸化剤であるFe(III)イオンにより他の有機物が酸化されるためにH₂O₂を少なくすることができると考えられる。今後は、より効率的にNPを分解する方法を検討する必要がある。

(4) 下水消化汚泥中の重金属類の溶出

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、比較のためにpH低下のみの条件とH₂O₂のみの添加の条件での結果についても示している。

表-2 下水汚泥中の重金属類とリンの溶出率(%)

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

Asの溶出率はFeイオンの添加によって低下したが、これはヒ酸鉄として沈殿したためと考えられる。Cdは汚泥のpHの低下のみでも十分に溶出した。Crは、酸化剤を添加しても溶出率の改善がみられなかった。また、Pbの溶出率が低い理由は、汚泥のpHを硫酸により酸性にしているため、不溶性の硫酸鉛として沈殿したためと考えられる。Cu、Mn、Niの溶出率が向上した理由は、フェントン反応から生じた・OHによる汚泥中の難溶性の重金属化合物の分解によるものと考えられる。

Pの溶出率は、Feイオンの添加によって低下した。これは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60%に達するが、Feイオンの添加により30%以下に抑えることができた。さらに、H₂O₂とFe(III)イオンの添加によるPの溶出に及ぼすFe(III)添加量の影響について検討を行った(図-12)。pH調整のみとH₂O₂単体で添加した条件では、溶出率が約60%であった。しかし、H₂O₂とFe(III)イオン濃度の増加に伴い、溶出率は抑えることができ、Fe(III)イオンの添加量が0.82 g/l以上では、10%以下となった。また、Fe(III)イオンのみを添加した条件とFe(III)とH₂O₂の双方を添加した条件を比較すると、溶出率に差はなかった。以上の結果から、本条件ではNP分解の最適条件である0.82 g/lのFe(III)イオンを添加すれば、リンを溶解度の低いリン酸第二鉄(FePO₄, K_{sp} = 1.3 × 10⁻²²)²⁶⁾のような沈殿物として汚泥中に保持できることが分かった。なお、汚泥中に保持されたリン化合物の多くは2%クエン酸に可溶性であることを既に報告している¹⁵⁾。

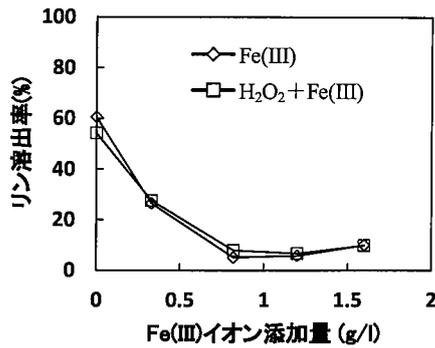


図-12 Fe(III)イオン濃度に対するリンの溶出率

(5) NP の分解特性の検討

図-13 に¹⁴C と NP の初期濃度 (C_0) に対する 6 時間目での残留濃度 (C) の比を示す。水中での NP 分解実験では H₂O₂ と Fe(II) の双方を添加した条件では NP が定量下限値 (10 μg/l) 未満になった。しかし、トレーサーを用いた分解実験では、6 時間後での¹⁴C 濃度はほとんど低下しなかった。また、NaOH 溶液を用いた CO₂ の回収実験において 6 時間目での NaOH 溶液内の¹⁴C 量は反応容器内に添加した¹⁴C 量に対して 2% 程度であり、ほとんど回収されなかった。

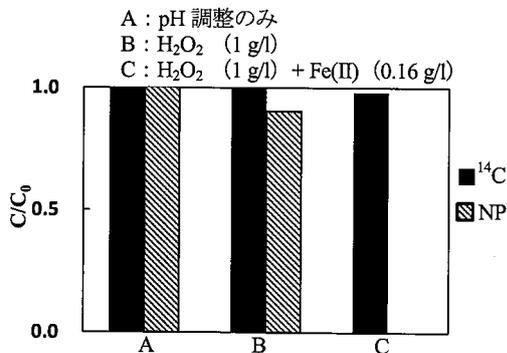


図-13 ¹⁴C と NP の初期濃度 (C_0) に対する 6 時間目での残留濃度 (C) の比

GC-MS は NP を分子量として測定しているため、NP の分子量が変化し他の有機化合物などに化したことにより、濃度が大きく減少するが、トレーサー実験において¹⁴C 濃度は低下しなかったことから、試験液内に¹⁴C が残留していたと考えられる。以上の結果から、フェントン反応によって NP は分解されるが、NP を構成するベンゼン環の開裂を伴った CO₂ への分解はほとんど起こらないことが分かる。H₂O₂ と紫外線を用いた NP の分解実験では、フェノールと 1,4-ジヒドロキシベンゼンが生成されるとの報告があり²⁷⁾、本実験においても類似の有機化合物が NP の分解生成物として残留していると考えられる。今後は、トレーサー実験だけでなく、他の分析方法による分解生成物の同定についても検討する必要がある。また、実際の汚泥試料における NP の分解過程も検討を行う必要がある。

4. まとめ

本研究では、下水汚泥を緑農地利用する際、土壌や地下水等の汚染の原因となる恐れがある汚泥中の NP や重金属類についてリンの損失を伴わずに同時に除去する際のフェントン反応の有効性を検討するとともに、NP の分解生成物に関する考察も行った。

以下に得られた結論を示す。

- 1) フェントン反応における下水汚泥中の NP 除去率は、試薬の添加量によって変化し、NP 除去に最適な試薬添加量が存在することが分かった。本条件での最適な試薬添加量は、H₂O₂ と Fe(II) イオンは 5 g/l と 0.33 g/l、H₂O₂ と Fe(III) イオンでは 2 g/l と 0.82 g/l となり、除去率はそれぞれ 65% と 48% となった。また、その時の添加モル比は、Fe(II) を添加した場合には 25 と大きく、一方、Fe(III) を添加した場合には 4 と小さくなり、水試料の最適モル比の 10 とは異なることが分かった。
- 2) 汚泥中の As や Zn は、pH の低下により溶出するが Fe(III) イオンを添加した場合での NP 分解の最適条件では Cu、Mn や Ni の溶出が促進されることが示された。一方、汚泥中のリンは、pH の低下により溶出するが、0.82 g/l 以上の Fe(III) イオンの添加によりリン酸第二鉄のような沈殿物として汚泥に保持できることが分かった。
- 3) NP 標準物質の分解実験と放射性同位体化合物を用いたトレーサー実験の結果から、フェントン反応から生じるラジカルにより NP は分解されるが、NP を構成するベンゼン環が CO₂ まで分解されることはなく、分解生成物の大部分が他の有機化合物として残存していることが明らかになった。

以上の結果から、H₂O₂ 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 と重金属類を同時除去でき、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。しかし、フェントン反応により NP は他の有機化合物として残留する可能性が示され、その有害性や生分解性については未確認である。今後の課題として、NP の分解生成物の生分解性や他の分析方法による同定について更に検討する必要がある。

謝辞：本研究の一部は、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。また、本研究の遂行にあたって当時岩手大学環境衛生工学研究室の卒論生であった井上賢治氏、市村大河氏並びに高橋健太氏の多大な協力を頂いた。ここに記して謝意を表します。

〈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) Karvel 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物質に関する調査報告書(案), 2001.
- 4) Andersen H. S., Halling-Sorensen B. and Tames 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 H., 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.17, pp.6646-6654, 2009.
- 7) Villar P., Callejón M., Alonso E., Jiménez J.C. and Guiraúm A.: Temporal evolution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from wastewater treatment plants: Comparison between PAHs and heavy metals, *Chemosphere*, Vol. 64, pp.535-541, 2006.
- 8) 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.
- 9) Hernandez-Rquet G., Soef A., Delgenens 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.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) Kitada K., Ito A., Yamada K., Aizawa J. and Umita 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.
- 15) Ito A., Takahashi K., Suzuki J., Aizawa J. and Umita T.: Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by Fenton process and phosphorus immobilization, Proc. of 5 th Specialist Conference on Oxidation Technology for Water and Wastewater Treatment (CD-ROM), 2009.
- 16) 下水汚泥資源利用協議会：下水汚泥の農地・緑地利用マニュアル, 1996.
- 17) 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.
- 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) Michalis F., Panagiota D., Constantina P., Adamantia K., Katerina S. and Gerasimos L.: Analysis of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge by high performance liquid chromatography following microwave-assisted extraction, *J. Chromatogr. A*, Vol. 1089, No. 1-2, pp.45-51, 2005
- 20) 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.
- 21) 日本下水道協会：下水試験方法 下巻 1997年度版, 1997.
- 22) 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.
- 23) 農林水産省：汚泥肥料中の重金属管理手引書, 2010.
- 24) (公社)日本下水道協会：下水汚泥の農地・緑地利

用マニュアル—2005年版—, 2005.

- 25) 日本土壤肥料学会監修有機性汚泥の緑農地利用委員会編：有機性汚泥の緑農地利用，博友社，1991.
- 26) 藤永太郎，関戸栄一共著：イオン平衡，化学同人，1967.

- 27) Mariana N. and Fritz H. F.: Photodegradation of endocrine disrupting chemical nonylphenol by simulated solar UV-irradiation, *Sci. Total Environ.*, Vol.369, No.1-3, pp.295-306, 2006.

(24.11.2 受付)



* (あべ さとる)
 岩手大学大学院工学研究科
 社会環境工学専攻
 博士前期課程



** (とだ こうた)
 北海道旅客鉄道株式会社
 平成 24 年 3 月 岩手大学大学院
 工学研究科 社会環境工学専攻
 博士前期課程 修了



*** (いとう あゆみ)
 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
 准教授



**** (いしかわ なお)
 岩手大学工学部社会環境工学科
 助教



***** (うみた てるゆき)
 岩手大学工学部社会環境工学科
 教授

A b s t r a c t

Removal of toxic substances in anaerobically digested sewage sludge using advanced oxidation process

Satoru ABE, Kota TODA, Ayumi ITO, Nao ISHIKAWA and Teruyuki UMITA

Simultaneous removal of nonylphenol (NP) and heavy metals from anaerobically digested sewage sludge using H₂O₂ and Fe ion at pH 2 was investigated at different amounts of the reagents added. When both H₂O₂ and Fe(II) ion or both H₂O₂ and Fe(III) ion were added, the optimum amounts were respectively 5 g/l H₂O₂ and 0.33 g/l Fe(II) ion or 2 g/l H₂O₂ and 0.82 g/l Fe(III) ion for NP degradation, which resulted in the degradation efficiencies of 65% and 48%, respectively. Under these optimum conditions, heavy metals were effectively removed from the sludge solid, whereas phosphorus was retained. In addition, the mineralization of the benzene ring forming NP was investigated utilizing NP labeled with radiocarbon. It was found that no mineralization by degradation of the benzene ring in NP occurred in the Fenton process.

