水質浄化を考慮したビスフェノール A および 17 β - エストラジオールの除去に関する実験的検討

柴 山 敦¹・相 馬 貴 志²
菅 井 裕 一³・武 藤 一⁴

Experimental Study on Removal of Bis-phenol A and 17 β -Estradiol for Water Treatment

Atsushi SHIBAYAMA¹, Atsushi SOUMA², Yuichi SUGAI³ and Hajime MUTO⁴

¹Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

²Graduated Student, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University, Akita 010-8502, Japan

³Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan

⁴Environmental Research Center, Akita University, Akita 010-8543, Japan

Abstract

In recent years, the hazardous nature of the environmental hormones (endocrine disturbing chemicals) has been regarded as an environmental serious issue. About 70 chemical matters were known as incredulous kind of environmental hormone by Japanese investigation. It often reminds that some kind of environmental hormone may have possibility of eluting to natural river and sea from disposal/landfill site or sewage treatment plant.

In this study, the effective removal of hormone (Bis-phenol A (BPA) and 17 β -Estradiol (E2)) was investigated by using amorphous iron hydroxide compound and activated carbon for water treatment. From experimental results it is clear that the pH (of the medium) has a great effect for iron hydroxide compound to adsorb the BPA and E2. In the case of BPA, the adsorption and desorption were alternatively conducted under controlled of pH 9 to pH 11. From pH 3 to pH 9, the adsorption of E2 by iron hydroxide is more effective than that at pH 11. Additionally, it is effective to remove E2 by activated carbon even at lower concentration of E2.

Key words: Bis-phenol A, 17 β -Estradiol, Endocrine Disturbing Chemicals, Iron Hydroxide Compounds, Activate Carbon

1. はじめに

近年、生態系やヒトの健康に深刻な影響を与える物質として、環境ホルモン（内分泌攪乱化学物質）が社会問題となっている。環境ホルモンを外部から摂取すると、生体の成長、生殖や行動に関して特異作用を体内で引き起こし、正常なホルモンの働きが崩れ生体異常を誘引することが知られている。ここで問題になるのが、環境ホルモンという物質が様々な形で生活環境中に存在する場合があります、極微量でも生体に影響を及ぼす恐れがあるうえ、体内での蓄積性（生体内濃縮）や遺伝的な危険性など、生態系に深刻なダメージを与える。

このような状況下、我が国では 1998 年度から環境省（当時環境庁）を中心に、他省庁が連携して環境ホルモン対策を重要事項として扱い、広域的な実態調査、環境リスク評価、作用メカニズムの解明など本格的な調査研究を行ってきた。環境省の「外因性内分泌攪乱化学物質問題に関する研究班」では、これまでの国内外の諸文献などから、内分泌攪乱作用の疑いがあるものとして約 70 種類の化学物質を挙げ、ダイオキシン類や PCB といった物質から、殺虫剤などに使用される農薬類、ビスフェノール A (Bis-phenol A ; 以下、BPA と略記) やフタル酸エステルといった身近な工業製品に使われる化学合成物質まで、環境ホルモン作用を示す物質として指摘している。

また、この環境ホルモンよりも生体やヒトに対して悪影響を及ぼす物質としてエストロゲン（女性ホルモン）が挙げられている。この物質は天然かつ正常なホルモンの一種であるが、外部から摂取することにより環境ホルモンと同様の作用を引き起こすことが指摘され、近年注目されている物質である。ところで、これら環境ホルモンの一種であるビスフェノール A (BPA) やエストロゲ

キーワード: ビスフェノール A, 17 β - エストラジオール, 環境ホルモン, 水酸化鉄化合物, 活性炭

¹ 秋田大学工学資源学部

² 秋田大学大学院工学資源学研究科

³ 九州大学大学院工学研究院

⁴ 秋田大学環境安全センター

平成 19 年 7 月 8 日受理

ンが河川等の水系環境中から検出される事例が相次いで報告され^{1,2)}, 例えば BPA は廃棄物処理場や最終処分場からの流出水や溶出液(浸透水)に極微量含まれることや、一部の廃棄物処理場ではこの溶出水が周辺の水系環境を汚染したと報告している³⁾。さらにエストロゲンは、人体(女性)や家畜から不用・不活性物質として排泄されるが、一部の下水処理場では十分な処理がされず河川に放出され、周辺環境を汚染していると報告した事例もある^{4,5)}。例えば、エストロゲンの一種で最も女性ホルモン作用を示すとされているエストラジオール(17 β -Estradiol, 以下 E2 と略記)などは最近調査報告例が増加している。これら BPA やエストロゲンは女性ホルモンと同様の作用をもたらすことに問題があり、実際 BPA やエストロゲンによって汚染された水域では、魚の雄が雌化している事例が数多く報告されるなど⁶⁾, その対策が講じられつつある。具体的な調査研究例では、下水処理場や事業所系の浄化を想定したものとして活性汚泥による除去性を調べたものや⁷⁻⁹⁾, 活性炭による吸着性¹⁰⁻¹⁵⁾, 逆浸透法¹⁶⁾, 分解微生物の利用^{17,18)}, その他の物理化学的な手法¹⁹⁻²¹⁾などの研究成果が報告されている。

ところが、これらの研究では BPA と E2 を同時に検討した内容は皆無に等しいことから、本研究では水中の BPA と E2 を対象にした除去・浄化法について、条件探索的な基礎研究を実施した。具体的な方策として、著者等の研究室で調製した鉄水酸化物を吸着剤として用い²²⁻³³⁾, 模擬溶液中の BPA と E2 への吸着性のほか、濃度依存性などを調べ、廃水処理に利用できるか基礎的な検討を行った。また、E2 の除去実験においては、浄化資材として吸着剤の他に活性炭を用いた実験を実施し、E2 の除去効果の比較検討を行った。

2. 実験試料及び実験方法

2.1 実験試料

本研究で用いた BPA 含有の模擬溶液は、BPA の標準試薬(Bis-phenol A, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2=228.29$, ナカライテスク(株))を用い、エタノール 15 ml に 0.114 g を溶解し、蒸留水で 500 ml にメスアップ後、濃度 228 mg/l になるように調製した。実験にはこの溶液を用い所定濃度になるよう適宜再希釈した。また、E2 含有溶液については、E2 の標準試薬(17 β -Estradiol, $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_2=272.38$, 純度 98%, ナカライテスク(株))を 0.716 g 秤量後、二段階に分けてメタノールで溶解し、濃度 343 mg/l になるよう調製した。BPA と同じく、実験にはこの溶液を用い適切な所定濃度になるよう再希釈した。BPA と E2 の構造式を Fig. 1 に示す。なお、E2 吸着除去実験に用いた活性炭は 4 ~ 10 mesh のヤシガラ活性炭をメノウ乳鉢で粉

Bis-Phenol-A (BPA)

17 β -Estradiol (E2)

Fig. 1 Chemical structure of Bis-Phenol-A (BPA) and 17 β -Estradiol (E2).

砕し、74 μm (200 mesh) 以下になるようふるいで粒度調整した。このときの比表面積と平均細孔直径はそれぞれ 987 m^2/g と 1.5 nm であった。

2.2 水酸化鉄化合物の吸着剤調製

本実験で用いた吸着剤は次の通り調製した。まず、塩化鉄(III) 6 水和物($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を 1 mol/l になるように純水に溶解後、NaOH で pH4 に調整し、生成した殿物を濾別回収した。沈殿物を 60 $^\circ\text{C}$ で乾燥すると固形物が得られ、これをメノウ乳鉢で粉碎したものを吸着剤として使用した。なお、得られた固形物の結晶構造を X 線回折分析によって同定してみたが、一部 $\text{FeO}(\text{OH})$ の弱いピークが検出されるものの、水酸化物などの X 線回折分析に特徴的に見られる強度比の低い特有のブロード状回折パターンしか検出できなかった。つまり、本固形物は X 線的に明確な結晶構造が見いだせず、非晶質構造を有していると推察された³⁰⁻³³⁾。以上のことを考慮して、本論文では当該鉄水酸化物のことを鉄系吸着剤と呼ぶことにする。なお、この鉄系吸着剤の比表面積は 234 m^2/g , 細孔直径は 3.4 nm であった。

2.3 実験方法

本研究での基本的な実験は、前述の各人工溶液に吸着剤や活性炭の浄化資材を加え、BPA および E2 の残留濃度を所定時間ごとに調べることにした。具体的には、テフロン製の攪拌羽根やスターラーバーを用いて人工溶液を攪拌しながら各浄化資材を投入する。pH を変化させる場合は、吸着剤を投入後直ちに 1 規定の HCl および NaOH を用いて pH 調整し、所定時間毎 (0, 5, 10, 30, 60,

120 分経過時) に溶液を採取する。各実験において採取した溶液は、孔径 1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて減圧濾過を行う。その後、人工 BPA 溶液では分析精度を上げるために濃縮処理が必要であることから、以下の手順で行った。実験後の試料を pH 調整し NaCl 3 g を加え溶解する。分液ロートに移し替え、ジクロロメタンを 5 ml 加えた後、10 分間液液振とう抽出を行う。この操作を 2 回繰り返す。振とうには、Shaker SA31 (ヤマト科学株式会社製) を用いた。次に、得られたジクロロメタン層に無水硫酸ナトリウムを加え、脱水を行う。脱水した試料を 5 ml 採取し、0.3 ml まで窒素気流下において濃縮を行う。濃縮したものに、TMS (Trimethylsilyl) 化剤の BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) を 0.2 ml 加え、40 ~ 50°C の温浴で 1 時間放置し、誘導体化させる。誘導体化を行うことによって、GC-MS 分析の際、感度が約 10 倍向上し、ピーク形状、再現性も向上する。1 時間経過後、ジクロロメタンを加え、1 ml に定容する。その後、GC/MS-SIM (日本電子 (株) JMS-GCMATE II と MS-6890) で分析を行う。

また、人工 E2 溶液においては実験終了後の試料に対し、環境庁水質保全全部水質管理課「外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル」の記載に則った希釈法で ELISA 法の定量範囲内に希釈した³⁴⁾。濾液中の E2 濃度を E2 ELISA キット (日本エンバイロケミカルズ (株) 製) を用いて下記の通りの手順で分析した。希釈処理をほどこしたサンプルと、E2 に発色用酵素を結合させた抗原酵素複合体溶液 (酵素標識抗原) をマイクロプレートに添加し、混合液を調製した。E2 (抗原) と特異的に結合するタンパク質 (抗体) がマイクロプレート内面に塗布されている、抗 E2 モノクローナル抗体固相化マイクロプレートに混合液を分注し、競合反応させた。競合反応後、マイクロプレートの洗浄により未反応物を除去し、発色基質を加えて着色させた。その後、プレートリーダー (サーモエレクトロン (株) マルチスキャン JX) を用いて、波長 450 nm で吸光値を測定し、測定後、標準曲線をもとにサンプル中の E2 濃度を算出した。以上の分析法により、浄化資材による BPA および E2 の濃度変化や pH 依存性、吸着能力を評価した。

3. 結果および考察

3.1 人工 BPA 溶液に対する吸着除去実験

BPA 溶液を用いて鉄系吸着剤の吸着特性試験を行った。

3.1.1 BPA 溶液に対する吸着剤の吸着特性

BPA 濃度が数十 mg/l と比較的高濃度域での水質を想定し吸着除去試験を行った。BPA 溶液への吸着剤投入量

Fig. 2 Relationship between residual ratio of BPA (Bis-Phenol A) by Fe-based adsorbent and retention time on initial concentrations of BPA.

を一定にし、pH は無調整として液中の BPA 濃度を調べた。なお、液中の BPA 初期濃度は 22.8 及び 2.28 mg/l とし、吸着剤添加量を 1 g/l とした。結果を Fig. 2 に示す。図の縦軸は BPA 残存率を示す。溶液の BPA は初期濃度に依存せず鉄系吸着剤投入後直ちに減少傾向が見られ、添加後 5 ~ 10 分間経過した時点と比べると、初期濃度 22.8 mg/l (●印) では約 40%, 2.28 mg/l (▲印) は約 75% が除去されていた。その後 60 分経過するまでは、BPA の濃度はほぼ一定か緩やかに低下し、この時点で飽和状態になったことが考えられる。除去率は初期濃度 22.8 mg/l の溶液で 56.4%, 初期濃度 2.28 mg/l では 77.3% となった。このことから鉄系吸着剤は BPA を吸着していることが確認できるが、実験中の液を 120 分間攪拌し続けると BPA の濃度が上昇し、溶離 (溶出) する傾向が確認された。この理由を説明するのは現時点では困難であるが、結果として言えることは、BPA と反応開始後、鉄系吸着剤による吸着除去は起きるが、飽和吸着以後には脱着による溶出が起きる可能性があり、反応開始後 60 分以内に吸着剤を回収し、溶液と分離する必要がある。

さらに BPA の濃度による依存性、特に希薄な濃度域での影響を知るために、吸着剤投入量と pH (9) を一定にし、初期 BPA 濃度を変えて実験を行った。結果を Fig. 3 に示す。本実験では BPA 初期濃度を 2.28, 22.8, 228 $\mu\text{g/l}$ とし、鉄系吸着剤の投入量を 1 g/l で統一した。また、前節の結果より、吸着剤を添加後、5 ~ 60 分間であれば BPA をよく吸着するので、本実験では反応時間を 30 分に統一して試験を行った。図の縦軸は BPA 残存率を示す。BPA 初期濃度が低くなるほど残存率が高くなり、除去できる BPA の量は低くなるのがわかった。このときの BPA の除去率は、初期濃度 2280 $\mu\text{g/l}$ の時に 94.3% と非常に高く、228 $\mu\text{g/l}$ では 76.9%, 22.8 $\mu\text{g/l}$ の場合は 63.0%、

Fig. 3 Relationship between residual ratio of BPA by Fe-based adsorbent and initial concentrations of BPA.(2.28 and 22.8, 228, 2280 μg/l)

Fig. 5 Influence of the BPA concentration with adsorbent as a function of various amount of adsorbent.

Fig. 4 Effect of the BPA concentration with adsorbent as a function of pH.

2.28 μg/l の場合は 21.8% と濃度が薄くなるにしたがい、吸着剤による吸着除去は難しくなることがわかった。

3.1.2 BPA の吸着除去における pH の影響

鉄系吸着剤の添加量を 1 g/l で統一し、吸着剤投入直後の pH を適宜変化させて液中の BPA 濃度を調べた。なお、液中の初期 BPA 濃度は 22.8 μg/l とし、すべての溶液について吸着剤を添加してから 30 分間経過後の BPA 濃度を測定した。結果を Fig. 4 に示す。pH 9 の場合に最も濃度低下が大きく、鉄系吸着剤による BPA 吸着量が多いことがわかる。BPA の除去率 (%) は、pH 3 の場合は 17.7%、pH 5 の場合は 28.0%、pH 7 の場合は 30.9%、pH 9 の場合は 63.0%、pH 11 の場合は 1.1% となった。この結果より、pH が高くなるほど、BPA の除去率が高くなることがわかった。ただし、pH 11 のように、pH が高すぎると吸着剤の吸着能力は著しく低下する傾向が見られ、水酸化物イオンの濃度が吸着性を阻害している可能性が考えられる。なお、pH 調整による鉄の溶解は、過去の研究において最大 0.2 ~ 0.1 mg/l しか測定されなかったことから、溶

解した鉄による影響は極めて小さいと推測される³³⁾。

3.1.3 吸着剤投入量による BPA の吸着特性

ここでは BPA 初期濃度 (22.8 μg/l)、pH 9 を一定にし、鉄系吸着剤の投入量を 1, 3, 5 g/l と変えることで液中の BPA 濃度がどう変化するか調べた。結果を Fig. 5 に示す。BPA は吸着剤投入量が増えるにしたがって残留濃度が低下し、液中から除去されていることがわかる。溶液からの BPA 除去率 (%) と吸着剤単位質量当たりの BPA 吸着量は、投入量 1 g/l の場合に 28.9% と 6.59 μg/g、3 g/l では 34.7% と 2.61 μg/g、5 g/l では 49.2% と 2.24 μg/g になった。

3.1.4 吸着剤の BPA 溶液に対する吸脱着特性

前節の pH による影響を調べた結果、pH 9 では BPA の除去率が最もよく、pH 11 ではほとんど吸着しないことがわかった。この特徴を利用し、BPA の吸脱着が可能か、あるいは溶出性があるのかという点で調査を行った。BPA 初期濃度を 2280 μg/l、鉄系吸着剤投入量を 1 g/l 一定にし、吸着剤投入後の pH を 9 から 11 へと 30 分毎に 2 回繰り返して調整し、所定時間毎の BPA 濃度を調べた。結果を Fig. 6 に示す。グラフより pH 9 に調整した場合は 30 分経過するまでの間に BPA の残存率が徐々に低下し、80% 以上の除去率を得ることが分かった。ところが、30 分経過した時点で NaOH 溶液を加え、pH 11 に調整すると、それ以降は BPA の残存率が徐々に増加し溶出する傾向が見られた。この操作を繰り返して行っても、同様の結果が得られ再現性を確認することができた。つまり、pH 9 で一旦吸着した BPA を pH 11 に調整すると吸着剤表面から脱着・溶離が起きることがわかった。また、pH 11 で一度脱着した BPA も、pH 9 に戻せば再吸着されることがわかった。この結果から pH によって BPA の吸脱着反応が起き、その再現性も非常に高いことが確認された。なお、吸脱着実験における、BPA 溶液処理前後の吸着剤表面を走査電子顕微鏡 (SEM (株) 日本電子 JMS-5900LV)

Fig. 6 Influence of the BPA concentration by a change of pH.

Fig. 7 Scanning image of adsorbent after adsorption/desorption by SEM.

で観察し、Fig. 7 に示す表面写真を得た。写真を見ると pH 調整によって吸着剤の表面状態が変化していることがわかる。この理由については未だ不明な点が残っているが、既往の研究で述べたように³⁰⁻³³⁾、もともと本吸着剤は非晶質で凹凸形状を有するものの、pH9 で BPA が吸着すると比較的平滑な表面構造になる反面、BPA が存在しない状態では吸着剤本来の粒子が付着した不規則表面を形成していると推測される。以上のことから鉄系吸着剤による BPA 吸着では表面吸着現象が発現したものと考えられる。

3.2 人工 E2 溶液に対する吸着除去実験

E2 を含む溶液を用いて鉄系吸着剤および活性炭による基礎的な吸着試験を行った。

3.2.1 吸着剤の高濃度 E2 溶液に対する吸着特性

高濃度 E2 廃水を想定した吸着除去試験を行った。E2 溶液に投入する鉄系吸着剤の添加量を一定にし、pH は無調整として液中の E2 濃度を調べた。なお、E2 初期濃度

Fig. 8 Relationship between residual ratio of E2 (17 β -Estradiol) by Fe-based adsorbent and retention time on initial concentrations of E2.

は 34.3 および 3.43 mg/l、吸着剤添加量は 1 g/l である。結果を Fig. 8 に示す。図の縦軸は E2 残存率を示している。初期濃度 34.3 mg/l の場合、吸着剤を添加後 5 ～ 30 分間で急激に E2 濃度が減少し、除去率は 80% 近くに達した。その後 120 分までの濃度変化は緩やかとなり、120 分経過時での E2 除去率は 85.42% となった。また、E2 初期濃度が 3.43 mg/l の場合、吸着剤投入直後に濃度変動がわずかに見られるものの E2 の除去はできなかった。

3.2.2 E2 吸着除去における pH の影響

E2 初期濃度 34.3 mg/l に対し鉄系吸着剤の添加量を 1 g/l で統一し、吸着剤投入直後の pH を適宜調節し E2 の濃度変化を調べた。結果を Fig. 9 に示す。pH3 ～ 9 では吸着剤投入後速やかに E2 の濃度低下が起こり、除去率は 80% 前後を示すなどいずれの pH であっても E2 を吸着除去していることが確認できる。一方、pH11 では鉄系吸着剤による吸着量が低く、十分に除去し切れていないことがわかる。このとき E2 の除去率 (%) は、吸着剤添加後 120 分で、pH3 の場合 64.7%、以後、pH5 で 88.6%、pH7 で 77.1%、pH9 で 85.7%、pH11 では 43.9% となった。鉄系吸着剤を用いた場合では、BPA の場合と同様、水酸化物イオンによる影響が認められ、pH11 などアルカリ領域での吸着は困難であることがわかった。

3.2.3 活性炭の添加量による E2 吸着特性

鉄系吸着剤による実験では E2 の吸着性は認められたものの、E2 濃度が低い条件での吸着性は乏しく吸着剤投入量などを考慮しなければならない。そこで他の環境ホルモンを含め幾つか報告例が存在する活性炭を用いて E2 の吸着性を調べた。このとき pH は無調整とし、E2 初期濃度を 34.3 mg/l、活性炭の添加量を 0.1、1.0 g/l と変えることで E2 の濃度変化を調べた。結果を Fig. 10 に示す。図より活性炭の投入量を増やすことで E2 濃度は低下し、

Fig. 9 Relationship between residual ratio of E2 and retention time as a function of pH.

Fig. 10 Influence of the time on E2 concentration with activated carbon as a function of various amount of activated carbon.

投入量 1.0 g/l では投入してから極短時間で E2 濃度が激減し、活性炭により効果的に吸着除去されていることがわかる。同じく、0.1 g/l の場合でも除去速度は緩やかだが確実に減少し活性炭によって除去されていることがわかる。E2 の除去率 (%) は、活性炭添加量が 0.1 g/l の場合に 89.7%, 1.0 g/l では 100% となった。このとき活性炭単位質量当たりの E2 吸着量は、投入量 1 g/l の場合 34.3 mg/g, 0.1 g/l では 307.7 mg/g となった。この結果から、活性炭添加量が 1.0 g/l 以上であれば、E2 をほぼ完全に除去できることが確認された。

続いて、鉄系吸着剤では E2 除去が困難であった低濃度側での E2 除去試験を行った。pH は無調整とし、E2 初期濃度は 3.43 mg/l、活性炭の添加量が 0.1 g/l という条件下で E2 の濃度変化を調べた。結果を Fig. 11 に示す。図より、活性炭投入後、極短時間で E2 濃度が減少し、今回行った分析 (ELISA) 法では E2 を検出することができず、E2 除去率は 100% に達した。このときの活性炭単位

Fig. 11 Relationship between residual ratio of E2 by activated carbon and retention time on initial concentration of E2 3.43 mg/l.

質量当たりの E2 吸着量は 34.3 mg/g となった。以上のことから、活性炭投入量 0.1 g/l でも十分な E2 除去性が認められ、かつ低濃度の E2 溶液に対しても速やかな除去性をもつことから活性炭処理の高い効果が認められた。

4. ま と め

鉄系吸着剤を用いた BPA 溶液の吸着性調査のほか、E2 溶液では活性炭を加えて調べた結果、以下のことが明らかになった。

- (1) BPA は吸着剤添加後速やかに吸着され、pH による吸着依存性が認められた。pH9 での吸着性が高く、初期濃度 2280 μ g/l の BPA が 94.3% 除去できた。ただし、処理時間を長くすると (120 分後) BPA 溶出の可能性が認められた。同時に pH を 9 と 11 に繰り返し調整することで、BPA の吸脱着反応が確認された。
- (2) BPA の初期濃度が高濃度であると除去率は高いが、低濃度になると除去率が低下し、吸着剤添加量を増やすことで BPA の除去率を改善できた。
- (3) 吸着剤による E2 除去では、E2 初期濃度が 34.3 mg/l であれば除去率は 85.42% と高いが、低濃度になると E2 の除去は困難であった。pH による影響では、pH3 ~ pH9 の範囲では E2 の除去率は高いが、pH11 にすると除去率の低下が確認された。
- (4) BPA および E2 溶液とも鉄系吸着剤により除去されることが確認されたが、吸着に効果的な pH には違いが見られる反面、pH11 になると両者とも除去性は低くなることがわかった。
- (5) 活性炭を用いて E2 を処理する場合、活性炭投入量が 0.1 g/l と少量であっても E2 を 89.65% (初期濃度 34.3 mg/l) 吸着除去でき、投入量 1.0 g/l であれば 100% (初期濃度 3.43 mg/l) 除去できるなど、高い吸着除去特性を認めることができた。

謝 辞

本研究の初動時に実験支援を頂いた元秋田大学大学院生内田篤志氏（博士（工学））に厚く御礼申し上げる。また、本研究を遂行する際に献身的に実験を担当してくれた元秋田大学工学資源学部高橋里美氏に心より御礼申し上げます。

References

- 1) S. Yonemaru, M. Yoshida, N. Sakurai: Journal of environmental chemistry, **15**(1), pp. 129–136 (2005)
- 2) Y. Suzuki, H. Taira, S. Masuda, et al.: Journal of Japan Society on Water Environment, **26**(11), pp. 791–795 (2003)
- 3) H. Sakamoto, H. Fukui, I. Souta, H. Kaneko: Journal of the Japan Society Waste Management Experts, **15**(6), pp. 511–520 (2004)
- 4) Y. Filali-Meknassi, R.D. Tyagi, R.Y. Surampalli, C. Barata, M.C. Riva: Pract Period. Hazard. Toxis. Radioact. Waste Manag., **8**(1), pp. 39–56 (2004)
- 5) K. Nakamuro, H. Ueno, T. Okuno, F. Sakazaki, H. Kawai, T. Kamei, M. Ugawa: Journal of Japan Society on Water Environment, **25**(6), pp. 355–360 (2002)
- 6) H. Tanaka, N. Yamashita: Journal of the National Institute of Public Health Hoken iryo kagaku, **54**(1), pp. 22–28 (2005)
- 7) S. Shirako, H. Ikeda, T. Takemoto: *Annual report of the Tokyo Metropolitan Research Institute for Environmental Protection*, pp. 227–230 (2001)
- 8) S. Shirako, H. Ikeda, T. Takemoto, T. Hikita: Proceedings of the Annual Conference of the Japan Society of Waste Management Experts, **10**(2), pp. 934–936 (1999)
- 9) A.C. Johnson: Environmental Science and Technology, **35**, pp. 4697–4703 (2001)
- 10) K. Oikawa, K. Kawata, T. Asada: Journal of Resources and Environment, **41**(1), pp. 149–152 (2005)
- 11) I. Abe: J. of Water and Waste, **41**, pp. 43–47 (1999)
- 12) Y. Suzuki, T. Maruyama: Journal of Japan Society on Water Environment, **26**(11), pp. 757–763 (2003)
- 13) T. Fukuhara, S. Iwasaki, O. Shinohara, et al.: Environmental & Sanitary Engineering Research, **19**(1), pp. 20–28 (2005)
- 14) M. Araki, N. Kawasaki, T. Nakamura, K. Matsumoto, S. Tanada: Journal of the Surface Science Society of Japan, **23**(7), pp. 437–442 (2002)
- 15) I.B-Toledo, M.A.F-Garcia, J.R-Utrilla, C.M-Castilla, F. J.V-Fernandez: Environ Sci Technol, **39**(16), pp. 6246–6250
- 16) A. Toji, K. Ushigoe: Environmental Conservation Engineering, **31**(8), pp. 630–634 (2002)
- 17) M. Miya, K. Onda: Journal of Environmental Bbiotechnology, **3**(1), pp. 15–22 (2003)
- 18) H. Ogawa, H. Kitamura, N. Miyata, et al.: Japanese Journal of Water Treatment Biology, **41**(2), pp. 83–92 (2005)
- 19) B.O. Yoon: J. Membrane. Sci., **213**, pp. 137–144 (2003)
- 20) T. Kikuchi, K. Satoh, F. Hamada, N. Yoshimura: International J. of the Society of Materials Engineering for Resources, **16**(2), pp. 42–46 (2003)
- 21) A. Kitanaka: Environmental Engineering Research, **38**, pp. 275–284 (2001)
- 22) R.M. Cornell, U. Schwertmann: *The Iron Oxides*, VCH Publishers, pp. 235–266 (1996)
- 23) M.M. Benjamin: Environ. Sci. Technol., **17**, pp. 686–692 (1983)
- 24) D.R. Keller, et al: J. Colloid and Interface Sci., **254**, pp. 205–213 (2002)
- 25) M.M. Benjamin, S. Bloom: *In Adsorption form Aqueous Solutions*, pp. 41–60 (1981)
- 26) M.M. Benjamin, K.F. Hayes, J.O. Leckie: J. Water Pollut. Control Fed., **54**, pp. 1472–1481 (1982)
- 27) J.P. Gustafsson: Chemical Geology, **200**, pp. 105–115 (2003)
- 28) A. Manceau, L. Charlet: J. of Colloid and Interface Science, pp. 87–93 (1994)
- 29) L.S. Balistrieri, T.T. Chao: Soil Sci. Soc. Amer. J., **51**, pp. 1145–1151 (1987)
- 30) A. Uchida, A. Shibayama, T. Miyazaki, M. Hara, S. Okubo, T. Fujita (in Japanese): Shigen-to-Sozai, **116**, pp. 923–928 (2000)
- 31) A. Uchida, H. Koyanaka, S. Okubo, T. Fujita: Shigen-to-Sozai, **118**, pp. 81–85 (2002)
- 32) A. Shibayama, A. Uchida, T. Fujita, K. Hashimoto (in Japanese): Kankyuu-Shigen-Kogaku, **51**, pp. 181–188 (2004)
- 33) A. Shibayama, R. Shimokawa, A. Uchida, T. Fujita: Proceedings of XXIII Int. Mineral Processing Congress (IMPC2006, September, Istanbul, Turkey), Vol. 3, pp. 2103–2108 (2006)
- 34) Y. Okayasu: Civil Engineering Journal, **44**(8), pp. 48–53 (2002)