

審査の結果の要旨

氏名 ガジャヒン ガマゲ ツシャラ チャミンダ

微量金属元素は水生生物の生育にとって必須であるが、同時にある一定の濃度を超えると毒性を有する。水中の有機配位子や浮遊粒子に強く結合した金属は水生生物には容易に吸収されないため、毒性影響の評価において金属の存在形態は重要である。しかしながら、従来の環境基準等の水質評価指標においてこの概念は十分に反映されておらず、溶存態濃度、あるいは懸濁態をも含めた総濃度として評価されてきた。また、環境水中の配位子や錯形成に関する研究は主として人為的影響の少ない海洋・河川・湖沼などで進められ、都市からの下水処理水や合流式下水道雨天時越流水（CSO）、道路排水などによってもたらされる都市活動由来の溶存有機配位子による錯形成についてはほとんど知見がない状況である。

本論文は、さまざまな都市排水中の溶存有機配位子による錯形成特性を明らかにし、水環境における重金属類の化学形態を予測することを目的とし、「**Characterization of organic ligands in urban wastewaters and analysis of heavy metal speciation in water environment**（都市排水中の有機配位子の特性評価と水環境における重金属類の化学形態分析）」と題して、8つの章から構成されている。

第1章では、研究の背景と目的、および論文の構成を述べている。

第2章では、文献レビューとして、重金属類の化学形態の重要性と解析手法、有機配位子に関する先行研究例、生態毒性との関連などについてまとめている。

第3章では、試料採取と分析の方法について示している。

第4章では、3箇所の下水处理場の標準活性汚泥法処理水を採取し、キレート樹脂を用いた化学形態分析と限外ろ過膜を用いた分子サイズ分画を併用して、下水処理水中の重金属類の形態を明らかにしている。処理水において総亜鉛濃度は27~48 µg/L、銅は4~18 µg/L、ニッケルは2~5 µg/Lであった。カドミウムは1箇所でのみ検出され、その平均値は5.8 µg/Lであった。キレートディスクカートリッジを用いた不安定態金属濃度の分析結果は、亜鉛4.8~16 µg/L、銅0.6~3.3 µg/L、ニッケル0.6~3.7 µg/Lとなり、不安定態のカドミウムと鉛はともに検出限界以下であった。これらの化学形態分析の結果から、下水処理水に

においては 55%以上の亜鉛、銅、ニッケルが有機配位子や浮遊粒子と強く結合していることを明らかにしている。また、不安定態銅はその 47~75%が 500Da 以下の画分に存在したのに対し、不安定態亜鉛はその 37~49%が 500~1,000Da の画分に存在したことを示している。

第5章では、下水処理水中から回収・精製した溶存有機物に対し、重金属(銅、亜鉛、カドミウム)溶液を滴下し、矩形波アノードック・ストリッピング・ボルタンメトリー法により不安定態重金属濃度を定量し、そのデータを元に、条件安定度定数(K')と錯化容量(L)を求めている。3つの異なる処理水において、条件安定度定数の対数値($\log K'$)の大きさは銅、亜鉛、カドミウムの順であり、錯化容量は亜鉛、銅、カドミウムの順であった。亜鉛との強結合部位は主として分子サイズ 500Da 以上の画分に存在し、全結合部位の 35%が 500~1,000Da、32%が 1,000~10,000Da の画分に存在した。一方、銅との強結合部位は 46%が 10,000Da~0.5 μm の画分にあり、残りの強結合部位はほぼ均等に 500~1,000Da と 1,000~10,000Da の画分に存在した。また、それぞれの強結合部位は、環境中濃度レベルにおいては亜鉛、銅にそれぞれ特異的であることも実験的に示している。一方、カルシウム、マグネシウムを 100mg/L 以上の濃度で添加した際には、一部の亜鉛および銅が解離することを示している。

第6章では、前章までで用いた標準活性汚泥法の処理水と、砂ろ過、オゾン処理を用いた高度処理水との比較を行っている。砂ろ過処理水中有機配位子による亜鉛、銅、カドミウムの錯形成は標準活性汚泥法の処理水と変化はなかった。一方、オゾン処理水では、銅および亜鉛の条件安定度定数が 0.1~0.2 log 低下し、錯化容量は亜鉛で 12~16%、銅で 16~33%低下した。カドミウムの条件安定度定数や錯化容量は有意に変化しなかった。さらに、合流式下水道雨天時越流水(CSO)と雨天時道路排水、晴天時下水処理場流入水について同様の試験を行っている。それぞれの有機配位子の条件安定度定数は、亜鉛、銅、カドミウムに共通して、下水処理場流入水、CSO、下水処理水、道路排水の順となった。条件安定度定数の異なる二群の配位子が下水処理場流入水、CSO、下水処理水では検出されたが、道路排水では一種類であった。

第7章では、まず河川水中有機物および市販フミン質(スワニー川由来)の錯形成パラメータを同様の手法で求め、亜鉛は河川水中有機物や市販フミン質よりも、都市排水中有機配位子とより安定に結合することを明らかにしている。さらに、ここまでで求めたさまざまな有機配位子の条件安定度定数と錯化容量を用い、水環境中での重金属類の化学形態の予測計算を行っている。河川水に都市排水が混合することにより、下水処理水や CSO 由来の有機物と亜鉛との安定な錯体が形成され、不安定態亜鉛の濃度が大幅に低下することが示された。一方、道路排水中有機物の混合ではそのような影響は認められなかった。

第8章では、上記の研究成果から導かれる結論と今後の課題や展望が述べられている。

以上のように、本論文は、従来知見が大幅に不足していた都市排水中有機配位子の錯形成特性に関し、数多くの現場試料に基づく貴重なデータを提供し、今後の水環境管理における重要な知見を与えるものである。また、都市排水の中でも雨水と汚水ではその錯形成能に大きな違いがあることを示唆しており、下水道施設の種類による管理のあり方の違いについても問題提起をするものである。本論文の成果は、今後の都市環境工学の学術の進展に大きく寄与することが期待される。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。