

## 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 23 年 6 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360239

研究課題名(和文) 都市排水中溶存有機物が重金属のスペシエーションと生物移行性に与える影響

研究課題名(英文) Effect of dissolved organic matter in urban wastewater on heavy metal speciation and trophic transfer

## 研究代表者

中島 典之(NAKAJIMA FUMIYUKI)

東京大学・環境安全研究センター・准教授

研究者番号：30292890

研究成果の概要(和文): 都市下水処理場処理水中の溶存有機物の亜鉛・銅との錯形成の安定度定数は自然由来のフミン質よりも高く、下水処理水の添加により藻類細胞内の総亜鉛含量だけでなく捕食者への移行性画分も減少した。結果的に捕食者への亜鉛の毒性影響が緩和されることが示唆された。また、この溶存有機物の河川環境中での生分解・光分解特性について調べ、錯形成特性という観点において安定であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文): Dissolved organic matter in municipal wastewater treatment plant effluent had higher conditional stability constant of zinc and copper complexation than natural humic substance. Addition of the organic matter to culture media induced lower zinc uptake by green algae as well as less trophically available zinc in algal cells. Consequently, it is suggested that zinc toxicity to the predator in the environment is reduced by the organic matter. Result of biodegradation and photodegradation tests showed the stability of the organic matter under river water environment in terms of complexation characteristics.

## 交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

研究分野：環境工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：(1) 亜鉛 (2) 錯形成 (3) スペシエーション (4) 生物移行性 (5) 下水処理水 (6) 溶存有機物 (7) 緑藻 (8) 光分解

## 1. 研究開始当初の背景

重金属の管理については長い歴史があるが、その視点はヒトの健康影響や外観であり、水域生態系および水生生物の保全という観点ではなかった。平成15年に告示された全

亜鉛の環境基準は水生生物保全を目的としたという点で画期的なものであったが、その基準値については、さまざまな点での現状の知見の不十分さを反映しており、行政施策上の現実的な妥協点に落ち着いたというべき

である。例えば、化学物質が環境中でどのような化学形態を取り、水生生物にどのような影響を与えるのか、というような水質化学・毒性学的側面、また、生態系を構成する諸生物にそれぞれどのような影響が出て、その影響が定量的にどのように伝播・相殺されるのかというような生態学的な側面、さらに、それぞれの地域社会が身近な水環境における生態系としてどのようなものを求め、どのようなものを将来世に残していくべきなのかというような社会的合意に関する検討などが、そのような不十分さの例として挙げられる。そもそも環境基本法に定めるとおり、環境基準は最新の科学的知見に基づいて常に見直されるべきものであるが、特にこの水生生物保全に関する環境基準については、多方面からより適切な目標や管理のあり方に資する知見を生み出し、蓄積していく努力が研究者に対して求められている。

応募者は特に水質に関する研究に関わるものとして、環境中での水質形成という側面からこの問題に貢献したいと願っている。問題意識の原点は、「全」亜鉛での管理でよいのか、ということにある。これは過剰な規制につながる可能性が極めて高いだけでなく、問題の本質をあいまいにしている。どのような場合に本当に問題が起きるのか、どういう場所で本当に問題なのか、という科学的理解を置き去りにしたまま、この基準が当然のものとして運用されていくことは避けなければならない。基準の根拠として重要な文献のひとつである Hatakeyama(1989)の論文ではあきらかにフリーの亜鉛イオンを投与しての実験であり、他の根拠論文である Nehring and Goettl(1974)では鉱山廃水で汚染された河川水を用いた実験であり、本当に亜鉛だけなのか(当時の分析技術での定量範囲で十分に押さえられているのか)、その亜鉛の形態はどうであったのか不明である。一方で、全亜鉛は安全側という解釈も一般に通用している。しかしながら、亜鉛が環境中に出た後にどのような形態変化をするか分からないという口実は、毒性がどう変化するか分からないということを示している。不確かな状況を改善していくための努力が必要であり、同時に亜鉛だけではなく他の金属についてはどのような対策が取られるべきなのか、例えば、亜鉛よりもより強い毒性で知られる銅は、同時に錯体を作りやすいことも知られているが、実際の環境中で、どのような起源のどのようなリガンドと錯体を作り、そのリガンドに対する他の陽イオンとの競合はどの程度なのか、など、環境中での水質形成に関して知るべきことは山積している。

## 2. 研究の目的

本研究課題申請時の最終的な目的は、重金

属類、特に亜鉛および銅について、その水環境中での化学形態と毒性に関する理解を深め、水生生物保全に関する施策に資するようなものとするにある。具体的には事項に記す項目で研究を進めた。

## 3. 研究の方法

(1) 都市水環境へ流入する有機物として、特に下水処理水に着目し、都市下水処理場より塩素処理後の処理水を採用し、ろ過・陽イオン交換により(2)の研究項目に利用する。採取時の下水処理水に含まれる重金属については、キレート樹脂への捕捉性からその化学形態についての情報を得る。

(2) 回収した有機物(リガンド)の亜鉛および銅との錯形成特性を評価する。ポルタンメトリーを用いて錯形成の諸定数を求め、自然由来有機物の文献値と比較する。

(3) 環境中での安定性の評価のために生分解、光分解に供し、錯形成特性評価を行うことで、環境中での重金属類との錯形成がどのように変化していくかを予測するための基礎情報を得る。生分解試験では、まず河川水そのものを実験室内で6週間培養して十分に安定した状態を作るとともに、河川水中の微生物を馴養し、そこに下水処理水由来の有機物を添加して、1ヶ月間の変化を調べる。光分解試験では、加速した室内実験として下水処理水中に中圧紫外線ランプ照射を行い、光分解過程での錯形成特性の変化を見る。

(4) 回収した有機物(リガンド)存在下での重金属の生物移行性の評価を行う。藻類の培養系に重金属を添加し、摂取された重金属を藻類細胞表面の交換態と、細胞内部の溶存態・非溶存態の計3画分に分類し、前二者を高次捕食者への移行性画分と仮定し、その分布の差異と実験条件との関連性を調べる。さらに藻類と甲殻類(カイミジンコ)が共存する系での重金属の毒性試験を行い、生物移行性の観点からの考察を行う。

## 4. 研究成果

(1) 下水処理水を採用し、過去に採取した試料と合わせ、詳細な評価を行った。採取した下水処理水をろ過・陽イオン交換することにより、溶存有機物を回収・精製した。また、合わせて下水処理水中の亜鉛・銅の化学形態を、キレート樹脂への捕捉性から調査し、不安定態の亜鉛、銅はそれぞれ 4.8~16.2  $\mu\text{g/L}$ 、0.6~3.3  $\mu\text{g/L}$ (それぞれ  $n=8$ )であり、55%以上の亜鉛および銅が安定な錯体として存在していることが分かった。

(2) 回収された有機物の亜鉛、銅との錯形成特性を、アノーディック・ストリッピング・ポルタンメトリーを用いて評価した。調査した3種類の下水処理水中溶存有機物に共通

して、亜鉛・銅のそれぞれに対して2種類の安定度定数の異なる結合部位が存在し、その条件安定度定数の対数値は亜鉛は7.1~7.4と6.2~6.4、銅は7.4~7.7と6.4~6.8であった。この安定度定数はIHSSのフミン酸、フルボ酸より高いものであった。

(3) 環境中での有機物の生物学的安定性を調べるため、河川水を暗所で6週間培養して生分解反応を進めさせたのち、有機物を回収してストリップングボルタンメトリー法により錯形成能を評価した。培養初期(5日間)で有機物濃度が半減し、その後は一定となった。培養開始前には2種類のリガンドが存在することが確認されたが、生分解反応の進行により、安定度定数の低いリガンドが検出されなくなった。さらに下水処理水由来有機物を添加し1か月間の培養を行ったが、安定度定数の変化は認められなかった。

紫外光照射による溶存有機物の錯形成能の変化を実験的に評価した。9時間の紫外線照射では有機炭素濃度に顕著な変化は生じず、紫外吸収については減少傾向が認められたものの差異は大きくなかった。光照射後の溶存有機物に対し段階的に亜鉛を添加し、キレート樹脂カートリッジへの捕捉性を調べることで、錯形成能の変化を検出することを試みた。亜鉛結合部位濃度の増大が示唆される結果が得られたが、実験結果のばらつきも大きく明確な結論は出すことが困難であった。しかし用いた光条件は実際の水環境と比較すると過大であると考えられることから、下水処理水中溶存有機物は放流先の水環境中において光化学的に安定であると考えられた。

以上より、下水処理水中有機物の淡水環境中での生分解、光分解による錯形成特性の変化は小さいことが分かった。

(4) 緑藻類 *Scenedesmus acutus* の増殖に伴う、亜鉛の摂取と細胞内への分布における下水処理水中溶存有機物の与える影響を調査した。さらに、培養液中の他の成分の影響について比較するため、C培地、M-11培地、江戸川河川水の3種類の培養液を用いた。下水処理水添加後の培地の方が高い藻類濃度となったが、亜鉛摂取量はこの増殖促進と比例した増加とはならず、特にC培地の場合には培養液中の亜鉛残存量が処理水添加によって大きくなった。移行性画分(藻類細胞表面交換態+細胞内部溶存態)は6~437 µg/g乾重、3~68%(細胞内総亜鉛あたり)となり、下水処理水の添加により、細胞内の総亜鉛含量だけでなく、移行性画分もまた、3つのすべての培養液において減少した。また亜鉛と銅では緑藻中の高次捕食者への移行画分への分布比率が異なることが示された。

藻類とその捕食者である甲殻類(カイミジンコ)を用いた系によって、亜鉛と銅の毒性影響(カイミジンコのLC50)を調べた。カイミジンコに対し無生物を餌とした際にはLC50が0.57mg銅/L、0.42mg亜鉛/Lだったのに対し、藻類を餌とした場合には0.30mg銅/L、0.72mg亜鉛/Lへと変化した。藻類中の捕食者非移行性画分への分布によって亜鉛の毒性影響が緩和されることが示唆された。

(5) 本研究に関連し「水環境での重金属の形態、環境動態と生物への影響」と題したワークショップを平成22年2月2日に東京大学にて開催し、国内の約20名の研究者で情報交換と討議を行った。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### [雑誌論文](計2件)

Tushara Chaminda G.G, Fumiyuki Nakajima and Ikuro Kasuga, Biological alteration of zinc complexation characteristics of dissolved organic matter in domestic wastewater treatment plant effluent under river water environment, Journal of Water and Environment Technology, 査読有, Vol. 8, 2010, 403~411

G.G Tushara Chaminda, Fumiyuki Nakajima, Hiroaki Furumai, Ikuro Kasuga and Futoshi Kurisu, Comparison of Metal (Zn and Cu) Complexation Characteristics of DOM in urban runoff, domestic wastewater and secondary effluent, Water Science & Technology, 査読有, Vol. 62, 2010, 2044~2050

### [学会発表](計6件)

G.G Tushara Chaminda, Biological alteration of zinc complexation characteristics of dissolved organic matter in domestic wastewater treatment plant effluent under river water environment, Water and Environment Technology Conference 2010 (WET2010), 2010年6月26日, 横浜

中島典之, Variation of zinc uptake and trophically-available fraction in green algae *Scenedesmus acutus* under different growth media with WWTP effluent, 第44回水環境学会年会, 平成22年3月15日, 福岡

G.G Tushara Chaminda, Comparison of Metal (Zn and Cu) Complexation Characteristics of DOM in Different Urban Wastewater, 3rd IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, 平成 21 年 10 月 21 日, 台北 (台湾)

Rina Resnawati, Heavy metal uptake and trophically-available fraction in green algae *Scenedesmus acutus* under various growth conditions, 第 18 回環境化学討論会, 平成 21 年 6 月 11 日, つくば

G.G Tushara Chaminda, Zn and Cu complexation with DOM in wastewater treatment plant effluent, SETAC Europe 19th Annual Meeting, 平成 21 年 6 月 1, ヨーテボリ(スウェーデン)  
中島典之, Characterization of Zn and Cu complexation with DOM in wastewater treatment plant effluent, 第 43 回水環境学会年会, 平成 21 年 3 月 18 日, 山口

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

中島 典之 (NAKAJIMA FUMIYUKI)  
東京大学・環境安全研究センター・准教授  
研究者番号 : 30292890

### (2)研究分担者

春日 郁朗 (KASUGA IKURO)  
東京大学・大学院工学系研究科・助教  
研究者番号 : 20431794

### (3)連携研究者

( )

研究者番号 :