

B-16 紫外線照射による下水処理水中溶存有機物の 重金属錯体形成能の変化

○倉 鍵 拓也^{1*}・中 島 典之¹・飛 野 智宏²

1 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

2 東京大学環境安全研究センター (〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1)

* E-mail: kurakagi@env.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

重金属は水質によって様々な形態で存在し、水生生物に対する重金属の毒性は、その存在形態に依存する¹⁾。水環境中での重金属の動態や生態影響を理解するためには、溶存有機物 (dissolved organic matter ; DOM) の重金属錯体形成能に着目する必要がある。

都市水環境中には、下水処理水や雨水、産業排水など様々な排水が流入し、様々な種類のDOMが混在する。河川や湖沼、海水中のDOMは、太陽光に曝されることで光分解を起こし、錯体形成能が変化する²⁾。下水処理水中DOMは、自然河川水中DOMと比較してCuやNiに対する錯体形成能がより強く³⁾、Znに関しても無視できない強さであり⁴⁾、それは生物分解による変化は見られない⁵⁾ことが報告されている。たとえばA₂O法処理水 (塩素消毒後) に $5.3 \times 10^2 \text{ kJ/m}^2$ の太陽光を照射し3次元励起蛍光スペクトルの変化を見た最近の研究⁶⁾では、測定波長域全体で蛍光強度が減少し、DOCやDOM平均分子量の減少も示されている。このことから、下水処理水中DOMも太陽光により光分解されることが分かるが、分解後の重金属との錯体形成能や波長ごとの反応特性などの詳細は不明である。

本研究では、照射紫外線の波長の差異が下水処理水中DOMの錯体形成能に及ぼす影響を検討することを目的とし、波長の異なる2種類の紫外線を用いた照射実験を行った。水生生物への毒性が危惧されるNi, Cu, Zn, Cd及びそれらの重金属の動態に大きく影響するとされるFeに対する錯体形成能、及びDOMの3次元励起蛍光スペクトルの変化から評価を行った。

2. 実験手法

(1) 試料

標準活性汚泥法を導入している都市下水処理場において、2013年9月と2014年5月に塩素処理後の放流水を採取し、孔径0.5 μm のPIFE製親水性メンブレンフィルター (ADVANTEC, H050A090C) で濾過後、冷蔵庫にて保管した。

(2) 紫外線照射試験

紫外線照射には、特定の波長の紫外線を発するUV-LEDモジュール (UV-310 : UFIVF-1X009, 340 nm : UF4VF-1X009, DOWAエレクトロニクス) を用いた。直径66 mmのガラス製シャーレに攪拌子と共に下水処理水を25 mL入れ、UV-LEDを水面から11 mmの高さに水平に設置した。この装置全体にアルミホイルで覆った箱を被せて暗室内に設置し、暗室内で作業する際は赤色灯のみを点灯させた。2013年9月採取試料に310 nm, 2014年5月採取試料に340 nmの紫外線を照射した (以後、試料名をUV-310, UV-340とする)。

紫外線照射は8時間行い、照射中は、水面に波が立たない程度にスターラーで攪拌した。照射線量は、波長310 nmについては 8.62 kJ/m^2 (ヨウ化カリウムを用いた化学線量計⁷⁾)、340 nmは 82.4 kJ/m^2 (シウ酸鉄を用いた化学線量計⁸⁾) とした。UV-LEDを点灯せずに装置内に同じ時間だけ置いたものをそれぞれのコントロール試料 (C-310, C-340) とした。

(3) 水質測定項目

DOMの重金属錯体形成能は以下の方法で評価した。紫外線照射後の試料水 (およびコントロール) に、充分量存在するFe以外の重金属 (Ni, Cu, Zn, Cd ; 各重金属濃度が既報⁴⁾の錯化容量の倍程度になるように調整)

及びpH緩衝剤MOPS (0.02 M) を添加し、一晚静置した。その後イミノ二酢酸キレート樹脂カートリッジ (Empore 4371, 3M) に通して硝酸で溶出した抽出液 (n=3) 中の Fe, Ni, Cu, Zn, Cd濃度をICP-MS (ICP-MS 7500cs, Agilent) で定量し、溶液中のフリーイオン態重金属濃度 $[M^+]$ とした。ただし、Milli-Q水によるキレート樹脂処理操作ブランク値を測定値から差し引いた。キレート樹脂を通さなかった試料中の濃度も全溶存態重金属濃度 $[TM]$ として定量 (n=3) し、 $[ML] = [TM] - [M^+]$ を試料中DOMと錯体を形成した重金属濃度とみなした。錯体形成能は、イオン態重金属率 $[M^+]/[TM]$ を用いて評価した。結果は平均値±標準偏差で示し、有意水準1%で検定を行った。

DOMの特性変化は3次元励起蛍光スペクトルにより評価した。測定には蛍光分光光度計 (F4500, HITACHI) を用い、Milli-Q水をブランクとして測定値から差し引いた。蛍光強度は、10 µg/L硫酸キニーネ溶液 (0.1M 硫酸溶液) の励起波長345 nm, 蛍光波長450 nmの蛍光強度を10 QSU (quinine sulfate unit) として、全て相対蛍光強度で記述した。

3. 結果・考察

(1) 重金属錯体形成能

紫外線照射の有無による、存在形態別重金属濃度及びイオン態重金属率 $[M^+]/[TM]$ の結果を図-1に示す。

UV-310中のNiのイオン態重金属率に有意な変化はないが、UV-340においては有意に減少しており、紫外線照射により錯体形成能は上昇したといえる。

Cuのイオン態重金属率は、UV-310において有意に増加し、UV-340においては統計的に有意な変化ではないが、同様の傾向を示した。紫外線照射によってCuに対する錯体形成能は低下した可能性がある。過去の研究より、Cuと錯体を形成する低分子DOMが光酸化されCu²⁺が解離し、キレート樹脂で抽出されてしまう弱い錯体やコロイドに移行した²⁾可能性がある。今後、試料の分子量分画⁹⁾を併用し、光分解と錯形成特性変化を詳細に解析する必要がある。

Cdの錯体形成能は、2つの波長で逆の変化を示した。イオン態重金属率は、UV-310では減少し、錯体形成能は上昇した一方、UV-340では増加し、錯体形成能は低下した。Znにおいては、統計的に有意差は確認されなかったが、同様の傾向を示した。

Feは、両試料とも $[TM]$ と $[ML]$ の減少が大きく、 $[M^+]$ はUV-340のみ有意な減少が見られた。イオン態重金属率も大きく増加しており、Feに対する下水処理水中DOMの錯体形成能は紫外線照射により低下したことが分かる。

$[TM]$ が減少したことは、Feの触媒作用により、錯体形成していたDOMが光分解され、フリーイオン態となったFeが水と反応しコロイド状FeOOHの沈殿が起きた^{2,10)}ことが考えられる。このとき、他の元素の $[TM]$ の減少は明確ではなく鉄との共沈は確認されなかった。

(2) DOMの変化

3次元励起蛍光スペクトルの結果を図-2に示す。

波長ごとに異なる変化が確認された。UV-310においてフミン質 (励起/蛍光波長 (nm) : 270/435, 335/435) ¹¹⁾が増加した一方、340 nm照射試料では減少 (同: 335/435) した。UV-340ではタンパク質態 (同: 230/345, 270/350) ¹¹⁾の増加が示された。太陽光を照射したA₂O法処理水では測定波長域の全ての蛍光強度が減少している事例⁹⁾を踏まえると、多波長の太陽光を照射する場合には、波長ごとの異なる変化が連鎖・複合的に起きている可能性が示唆される。

錯体形成能の変化と照合すると、UV-340で蛍光強度が増加したタンパク質態はNiの錯体形成に寄与する可能性、またCdは、相対蛍光強度がUV-310で増加、UV-340で減少したフミン質に対して錯体形成しやすい可能性がそれぞれ示唆された。

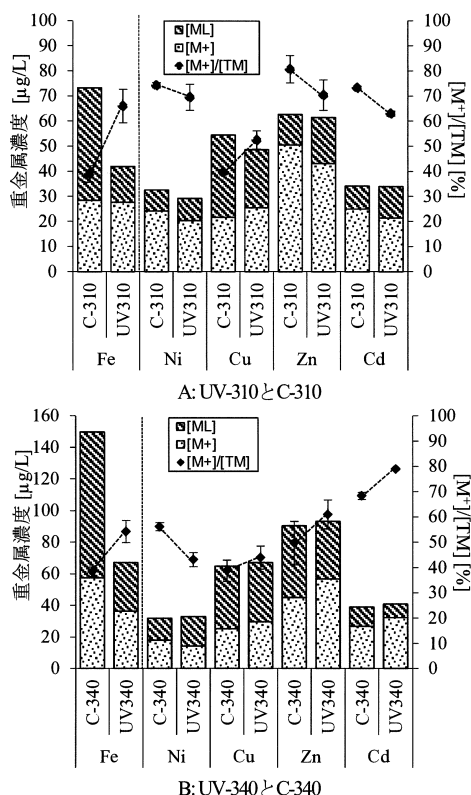


図-1 紫外線照射試料と各コントロール試料中の形態別重金属濃度とイオン態重金属率

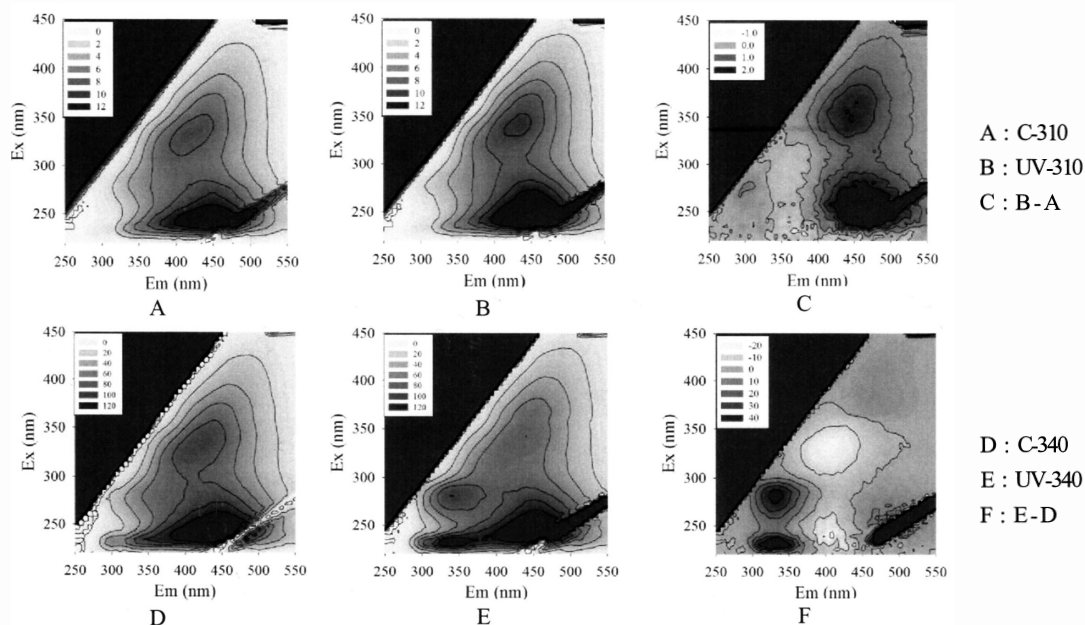


図-2 各試料の3次元励起蛍光スペクトルとその変化
(縦軸Ex: 励起波長(nm), 横軸Em: 蛍光波長(nm), 単位: QSU)

4. 結論

紫外線照射による下水処理水中DOMの錯体形成能の変化は、重金属種によって異なり、Cdは照射波長310 nmと340 nmでも異なることがわかった。DOMの蛍光スペクトルの変化は照射波長により明らかな差異があり、この波長に依存した反応特性が元素ごとの錯体形成能の変化の違いの原因である可能性がある。

参考文献

- 1) Florence T.M., Morrison G.M., Stauber J.L.: Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity, *Sci. Total Environ.*, Vol.125, 1-13, 1992.
- 2) Shiller A.M.: Photo-oxidation of dissolved organic matter in river water and its effect on trace element speciation, *Limnol. Oceanogr.*, Vol.51, No.4, 1716-1728, 2006.
- 3) Sedlak D.L., Phinney J.T., Bedsworth W.W.: Strongly complexed Cu and Ni in wastewater effluents and surface runoff, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.31, 3010-3016, 1997.
- 4) Chaminda G.G.T., Nakajima F., Furumai H., Kasuga I., Kurisu F.: Metal (Zn, Cu, Cd and Ni) complexation by dissolved organic matter (DOM) in wastewater treatment plant effluent, *J. Water Environ. Technol.*, Vol.11, No.3, 153-161, 2013.
- 5) Chaminda G.G.T., Nakajima F., Kasuga I.: Biological alteration of zinc complexation characteristics of dissolved

organic matter in domestic wastewater treatment plant effluent under river water environment, *J. Water Environ. Technol.*, Vol.8, No.4, 403-411, 2010.

- 6) Yang X., Meng F., Huang G., Sun L., Lin Z.: Sunlight-induced changes in chromophores and fluorophores of wastewater-derived organic matter in receiving waters – The role of salinity, *Water Res.*, Vol.62, 281-292, 2014.
- 7) Rahn R.O., Stefan M.I., Bolton J.R., Goren E., Shaw P.S., Lykke K.R.: Quantum yield of the iodide-iodate chemical actinometer: Dependence on wavelength and concentration, *Photochem. Photobiol.*, Vol.78, No.2, 2146-2152, 2003.
- 8) Bolton J.R., Stefan M.I.: Determination of the quantum yields of the potassium ferrioxalate and potassium iodide-iodate actinometers and a method for the calibration of radiometer detectors, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, Vol.222, 166-169, 2011.
- 9) Chaminda G.G.T., Nakajima F., Furumai H.: Heavy metal (Zn and Cu) complexation and molecular size distribution in wastewater treatment plant effluent, *Water Sci. Technol.*, Vol.58, No.6, 1207-1213, 2008.
- 10) Kopacek J., Klementva S., Norton S.A.: Photochemical production of ionic and particulate aluminum and iron in lakes, *Environ. Sci. Technol.*, Vol.39, 3656-3662, 2005.
- 11) 福島武彦, 中島俊之, 今井章雄, 松重一夫, 尾崎則篤: EEMSによる水中DOMの特性解析, 水環境学会誌, Vol.24, 686-692, 2001.