

## 学位論文題名

## Analyses of contaminants and development of a high-performance water purification technique for surface water

(陸水の汚染分析および高効率水浄化法の開発)

## 学位論文内容の要旨

各先進諸国例えば日本ではかつてカドミウムによるイタイタイ病及び有機水銀による水俣病など重金属による重篤な環境汚染が大きな社会問題となっていたが、法整備も進み近年では河川水中の重金属濃度等は厳しく制限されている。一方、発展途上国の多くでは、河川は住民の交通手段や経済活動を行う上で重要な役割をしている。しかし、多くの発展途上国では、下水処理設備の発達が遅れているため、工業・農業及び生活排水などが集落の周辺の河川にほぼそのまま流出している。そのため重金属等による環境汚染物質による汚染の懸念も深まっている。本研究では、まず、先進国及び発展途上国の河川水等の陸水において汚染状況に違いがあるのか否かに着目し、先進国及び発展途上国河川水のサンプリングを行ない、水質測定を行ない、汚染の現状を明らかにすると共に、その汚染の機構を解析した。続いて、今日も多く発展途上国で重金属汚染が懸念される現状から、陸水に人為的に混入される高濃度重金属の効果的であつ、発展途上国においても応用が可能で取り扱いが容易な重金属除去法を構築することを目的とした。

本論文は6章から構成され、第1章では研究の背景として発展途上国および先進国の汚染の現状、及び汚染除去法にどのような物質が応用されているのかの概略を述べた。

第2章では、先進国（日本、大阪及び北海道）及び発展途上国（インドネシア、モンゴル及びバングラデシュ）より主要16河川（一部湖沼を含む）・計39地点を選び、河川水および一部地点で土壌等のサンプリングを行ない、基本水質、各種アニオン濃度及び重金属濃度を測定し、汚染の内容について討論した。その結果、今回測定した範囲の河川では、世界保健機構が提唱する環境基準を大幅に超過する汚染は認められず、途上国と先進国間の汚染構造に大きな違いが無いことが示された。また主成分分析等の解析により、それぞれの国や地域に特徴のある汚染を示すことに成功した。また発展途上国の多くの汚染は、インフラの整備および下水処理等の施設の充実化により防げる可能性を示した。

第3章では、汚染のうちで特に重金属に着目し、いくつかの発展途上国の河川において環境基準を上回る汚染が現実に存在していること、それらの汚染が工場等の人為的な汚染によるものである可能性を示した。またこれらの汚染対策として、有効な重金属除

去システムが必要であることを提案した。また、本研究で用いた解析方法が全ての河川で汎用出来る可能性に言及し、将来的に河川の汚染を同一評価系にできうる可能性にも触れた。

第4章では、この重金属汚染の除去システム構築に関して、エピクロロヒドリン架橋によりシクロデキストリを重合不溶化した安価で取り扱いが簡便な不溶型シクロデキストリンを用いた重金属除去能について論じた。本不溶型シクロデキストリンは、カラム充填等により容易に種々の環境汚染化学物質の吸着除去に対応可能である。また攪拌後の沈殿によって吸着剤を回収できる利点を有している。これまで、シクロデキストリン誘導体は有機化合物に対して吸着除去できることが良く知られていたが、重金属の吸着除去に関しては殆ど知られていなかった。本章において、カドミウムおよびクロミウムに関して不溶型 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリンの吸着除去能を調べた結果、シクロデキストリン誘導体は効率よく重金属を吸着し、その吸着能は高濃度において、カドミウムで100%近い吸着能を示した（クロミウムは20~30%）。さらに金属を含んだ溶液のpHを変化させたところ中性域のみで高い吸着能を示した。このことは、不溶型シクロデキストリンを現実の河川水に応用する際の大きな利点になると考えられた。また、3種の $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリン間の吸着能の差は殆ど認められなかった。このことはポリマー化による不溶化の際にシクロデキストリンが同じような化学的性質を獲得した可能性が考えられた。フーリエ変換赤外分光法およびX線光電子分光法の解析の結果、不溶型シクロデキストリンの重金属吸着には酸素を含む官能基が重要な役割を果たしていることが示唆された。また比表面積分析により重金属が結合できるエリアがそう大きくない可能性が示された。

第5章では、銅の不溶型シクロデキストリンへの吸着能について検討した。4章において3種の $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シクロデキストリン間の吸着能の差は殆ど認められなかったことから、本章では $\beta$ -シクロデキストリンのみを用いた。銅においてもカドミウムと同様の結果を得たが、銅がナトリウム塩と拮抗して吸着能を減じることと、4章の結果から不溶型シクロデキストリンが2価の金属イオンのみに反応するわけではないこと、及び繰り返しの脱着実験により、本不溶型シクロデキストリンが脱着を繰り返す複数回の使用に耐える素材であることが示された。

6章では、本研究によって新たに見出した部分および提唱についてまとめた。以上の研究結果から、まずフィールド研究では、発展途上国の河川の汚染の多くは下水処理施設を完備することによって防げるが、未だに一部の河川に人為的重金属汚染の可能性が残されていることを明らかにした。次に重金属の吸着材研究の成果として、本研究で提案された不溶型シクロデキストリンは、効率良い重金属を吸着材であることが示された。また、このシクロデキストリンは、中性域の水に含まれる高濃度の重金属除去に有効であり、かつ吸着脱着操作が容易であることが示された。以上のことから不溶型シクロデキストリンにより、発展途上国の河川水及び工場廃水の重金属汚染除去等に成果を挙げることが期待される。

# 学位論文審査の要旨

主査	教授	田中俊逸
副査	教授	坂入信夫
副査	教授	田中教幸
副査	准教授	新岡正
副査	助教	藏崎正明
副査	教授	細川敏幸 (高等教育推進機構)

## 学位論文題名

### Analyses of contaminants and development of a high-performance water purification technique for surface water

(陸水の汚染分析および高効率水浄化法の開発)

先進諸国、例えば日本ではかつてカドミウムによるイタイタイ病及び有機水銀による水俣病など重金属による重篤な環境汚染が大きな社会問題となっていたが、法整備も進み近年では河川水中の重金属濃度等は厳しく制限されている。一方、発展途上国の多くでは、河川は住民の交通手段や経済活動を行う上で重要な役割を担っているが、工業・農業及び生活排水などが集落の周辺の河川にほぼそのまま流出しているため、重金属等による環境汚染の懸念も深まっている。本研究において申請者は、まず、アジアの先進国及び発展途上国の河川水等における汚染の現況を把握するために、河川水のサンプリングおよび水質測定を行ない、その汚染の機構を解析した。続いて、陸水に人為的に混入される可能性のある高濃度重金属の効果的な除去法を提案した。

まず、先進国（日本；大阪及び北海道）及び発展途上国（インドネシア、モンゴル及びバングラデシュ）より16河川（一部湖沼を含む）から計39地点を選び、河川水および一部地点では土壌等のサンプリングを行ない、基本水質、各種アニオン濃度及び重金属濃度を測定し、汚染の現況について検討した。その結果、今回測定した河川では、世界保健機構が提唱する環境基準を大幅に超過する汚染は認められず、今回測定した項目においては途上国と先進国間の汚染構造に大きな違いが無いことが示された。また主成分分析等の解析により、それぞれの国や地域に特徴のある汚染を示すことに成功した。また日本の結果と比較することで発展途上国の多くの汚染は、インフラの整備および充実化により防げる可能性を示した。

さらに、重金属による汚染に着目すると、いくつかの発展途上国の河川において環境基準を上回る汚染が現実に存在していること、それらの汚染が工場等の人為的な汚染によるものである可能性を示した。またこれらの汚染対策として、有効な重金属除去システムが必要であることを提案した。また、本研究で用いた解析方法が全ての河川で汎用出来る可能性に言

及し、将来的に河川の汚染を同一評価系で評価しうる可能性にも触れている。

次いで、重金属汚染に対する解決法の1つとして、重金属除去剤の利用を提案した。すなわち、エピクロロヒドリン架橋によりシクロデキストリンを重合不溶化し、取り扱いを簡便にした不溶型シクロデキストリン重合体を用いた重金属除去システムの提案である。本不溶型シクロデキストリン重合体は、カラム充填等により容易に種々の環境汚染化学物質の吸着除去に対応可能である。また、直接汚染水に投入攪拌後、沈殿等によって本不溶型シクロデキストリンを回収できる利点を有している。これまで、シクロデキストリン誘導体は有機化合物に対して吸着除去できることが良く知られていたが、重金属イオンの吸着除去に関しては殆ど知られていなかった。本研究において、カドミウム、銅およびクロムに関して不溶型 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ -シクロデキストリン重合体は100 ppm程度のカドミウムおよび銅において100%（クロムは20~30%）近い吸着能を持つことを示した。さらに金属を含んだ溶液のpHを変化させたところ中性域のみで高い吸着能を示した。このことは、不溶型シクロデキストリンを現実の河川水に応用する際、分離回収が容易な点と併せて、大きな利点になると考えられた。また、3種の $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ -シクロデキストリン間の吸着能の差は殆ど認められなかった。また、エピクロロヒドリン架橋構造自体にも若干の重金属結合能が認められたが、その重金属結合の多くはシクロデキストリン分子による寄与であることが示された。重金属イオンの吸着前後の不溶化シクロデキストリン重合体のフーリエ変換赤外分光法およびX線光電子分光法の測定の結果、不溶型シクロデキストリン重合体の重金属吸着には酸素を含む官能基が重要な役割を果たしていることが示唆された。また繰り返しの脱着実験により、本不溶型シクロデキストリン重合体が複数回の使用に耐える素材であることも示された。

以上、本論文により、発展途上国の一部の河川に人為的重金属汚染の可能性が残されていることを明らかにした。次に重金属の吸着材研究の成果として、本研究で提案された不溶型シクロデキストリン重合体は、効率良い重金属吸着材であることが示された。また、このシクロデキストリンは、中性域の水に含まれる高濃度の重金属除去に有効であり、かつ吸着脱着操作が容易であることが示された。以上のことから不溶型シクロデキストリン重合体の応用は、発展途上国の河川水及び工場廃水の重金属汚染除去に成果を挙げることが期待される。

審査委員一同は、これらの成果を評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。