

|   |   |    |       |
|---|---|----|-------|
| 京都大学  | 博士 (工 学)  | 氏名 | 楊 永 奎 |
| 論文題目  | Aggregation, adsorption and toxicity of fullerene C <sub>60</sub> nanoparticles in the activated sludge process<br>(活性汚泥法におけるフラーレン C <sub>60</sub> ナノ粒子の凝集、吸着と毒性に関する研究) |    |       |
| <p>(論文内容の要旨)</p> <p>第 1 章は、本研究の背景、研究の目的、論文の構成について述べている。</p> <p>第 2 章は、フラーレンナノ粒子 (nC<sub>60</sub>) の利用状況、水試料での定量方法、微生物への毒性、活性汚泥法での知見について文献レビューを行っている。</p> <p>第 3 章は、nC<sub>60</sub> の懸濁溶液を準備するため、2 つの方法を検討している。この結果、nC<sub>60</sub> の存在サイズは、超純水に直接分散させる場合 (aqu/ nC<sub>60</sub>) とトルエンに溶解後超純水に分散させる場合 (tol/ nC<sub>60</sub>)、nC<sub>60</sub> の平均凝集サイズはそれぞれ 154nm、144nm となった。また下水に含まれる nC<sub>60</sub> の検出と定量を行うため、液-液抽出法および固相抽出法について HPLC-UV/vis 検出器を用いる分析方法を検討している。下水から nC<sub>60</sub> を液-液抽出する方法では、回収率が 90% 以上、定量下限値は 3.55 μg/L であったが、固相抽出法では回収率が 64% 以上であり、定量下限値は 0.10 μg/L であった。下水処理場に流入する下水中の nC<sub>60</sub> の存在濃度を測定したが、定量下限値よりも低く検出できなかった。日本における nC<sub>60</sub> の使用量の統計データから予測される下水中の nC<sub>60</sub> の濃度は 0.020 μg/L であり、測定結果と矛盾はなかった。</p> <p>第 4 章では、下水処理での nC<sub>60</sub> の挙動について、下水中での nC<sub>60</sub> の凝集サイズと下水汚泥への吸着の両面から検討を行っている。ろ過した下水試料での nC<sub>60</sub> の凝集サイズを、pH、イオン強度、溶存有機物 (DOM) の濃度を変えて検討した結果、通常の水環境の pH、イオン強度の範囲では nC<sub>60</sub> の凝集サイズは 24 時間安定しており、下水処理場から水環境に nC<sub>60</sub> が排出された場合、広範囲に輸送される可能性が示唆された。またイオン強度が 100mM 以上あるいは pH が 3 よりも低くなると nC<sub>60</sub> のゼータ電位の大きさは小さくなり、凝集が起こりやすくなった。ろ過した最初沈殿池 (初沈) 越流水は nC<sub>60</sub> の凝集を阻害し、DOM 濃度によって nC<sub>60</sub> の凝集サイズに影響を与えることが明らかになった。このことから下水処理方法により、nC<sub>60</sub> の凝集サイズは影響を受けることが示唆された。等温吸着実験の結果、nC<sub>60</sub> は Freundlich モデルおよび線形モデルに適合し、初沈汚泥および活性汚泥に多層的に吸着していることが示唆された。また nC<sub>60</sub> の下水汚泥への吸着は、pH に大きく影響を受けるが、温度やイオン強度の影響は受けにくいことが明らかとなった。nC<sub>60</sub> の吸着性は、下水汚泥の疎水性、ゼータ電位、サイズといった汚泥性状の影響を受け、初沈汚泥に比べて、活性汚泥の方が高い吸着性を示すことが明らかとなった。nC<sub>60</sub> と下水汚泥との吸着は、電気的反発力と疎水的相互作用が関係していると考えられる。</p> <p>第 5 章では、連続回分式反応器 (SBR) を用いて aqu/ nC<sub>60</sub> を活性汚泥に曝露した場合の影響を検討している。この実験の結果、活性汚泥への濃縮が起こる 7.63mg/gMLSS のレベルでは、aqu/ nC<sub>60</sub> は処理機能には顕著な影響を与えることはなかった。また、aqu/ nC<sub>60</sub> は硝化汚泥 (最高曝露濃度 8.4mg/L) にも、発光細菌 (同 4.2mg/L) にも顕著な毒性を示すことはなかった。しかし、tol/ nC<sub>60</sub> は、硝化汚泥と発光細菌に影響を与え、それぞれの EC<sub>20</sub> が 4.89mg/L と 3.44mg/L であることが明らかとなった。</p> <p>第 6 章では、最初沈殿池および活性汚泥法を組み込んだ定常状態での物質収支モデルを作成し、nC<sub>60</sub> の活性汚泥法での挙動を推定し、水環境及び活性汚泥への nC<sub>60</sub> の影</p> |   |    |       |

|  |          |    |       |
|--|----------|----|-------|
| 京都大学   | 博士 (工 学) | 氏名 | 楊 永 奎 |
| <p>響を、本研究および先行研究で得られている無影響濃度と比較することで評価している。この結果、最初沈殿池での <math>nC_{60}</math> の除去率は、SS の除去率が大きくなるとともに大きくなった。活性汚泥法では、水理的滞留時間 (HRT)、活性汚泥濃度が増加するとともに、また固形物滞留時間 (SRT) が減少するとともに <math>nC_{60}</math> の除去率は大きくなった。既存の活性汚泥法の運転条件では、<math>nC_{60}</math> の 38% が二次処理水に残留する可能性があり、水環境に影響を与えることが懸念された。リスクアセスメントを行った結果、放流先の水生生物を保護するためには、流入下水の <math>nC_{60}</math> 濃度が <math>0.35 \mu g/L</math>、活性汚泥に影響を与えないためには、流入下水の <math>nC_{60}</math> 濃度が <math>0.16mg/L</math> に規制する必要があることが示唆された。しかし、現状の <math>nC_{60}</math> の使用状況では、問題は生じないと考えられた。</p> <p>第 7 章は、本研究の結論である。</p> |          |    |       |

|    |     |
|----|-----|
| 氏名 | 楊永奎 |
|----|-----|

(論文審査の結果の要旨)

フラーレンナノ粒子 ( $nC_{60}$ ) は多くの分野での利用が期待されるが、様々な健康や環境への影響が懸念されている。本研究は、 $nC_{60}$  が下水道に混入した場合を想定して、下水処理場から環境への  $nC_{60}$  の排出阻止性を検討するため、下水の  $nC_{60}$  の分析方法の開発、活性汚泥法での  $nC_{60}$  の挙動の推定、下水汚泥への吸着性、水生生物影響及び下水処理への影響を検討したものであり、概要は以下のとおりである。

1. 下水に含まれる  $nC_{60}$  を定量するため、固相抽出法あるいは液-液抽出法と HPLC-UV/vis 検出器を組み合わせた測定方法を開発し、検出下限値、回収率を明らかにした。

2. 下水に含まれる  $nC_{60}$  の凝集サイズへの pH、イオン強度、溶存有機物 (DOM) 濃度による影響を検討した結果、海水や強酸性の工場排水等を除いて、放流先の水環境条件では凝集サイズは安定であることを明らかにした。

3.  $nC_{60}$  の下水汚泥への吸着機構を実験的に検討し、吸着特性と下水汚泥の性状を解析した結果、Freundlich 等温吸着モデルに適合することを見出すとともに、汚泥の疎水性、ゼータ電位、汚泥粒子の大きさと吸着係数との関係を明らかにした。

4.  $nC_{60}$  の下水処理の処理生物への影響を連続回分式反応器で検討した結果、水で分散させた  $nC_{60}$  は、mg/L オーダの濃度まで処理影響は起こらなかったが、活性汚泥への  $nC_{60}$  の蓄積が生じることを明らかにした。またトルエンで分散させた  $nC_{60}$  は、硝化汚泥に 4.89mg/L で影響を及ぼした。

5. 活性汚泥法での  $nC_{60}$  の挙動モデルを開発し、 $nC_{60}$  の流入濃度と下水処理運転状況を考慮して下水処理場での  $nC_{60}$  の除去率を推定するとともに、 $nC_{60}$  の下水処理や生態系への影響を評価し、下水に流入する  $nC_{60}$  の許容濃度を明らかにした。

以上、本論文は、下水中の  $nC_{60}$  に着目し、下水処理場での挙動を明らかにしたものであり、本論文で得られた成果は、これらの下水道および水環境でのナノ粒子の環境管理に貢献するものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 25 年 2 月 8 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。