

下水道管渠内堆積物中重金属の存在形態評価への蛍光 XAFS の適用

Application of fluorescent XAFS analysis to speciation of heavy metals in sewer sediments

小島啓輔*¹, 春日郁朗¹, 栗栖太², 古米弘明²
Keisuke Kojima*¹, Ikuro Kasuga¹, Futoshi Kurisu² and Hiroaki Furumai²

¹ Department of Urban Engineering, School of Engineering,
The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan
² Research Center for Water Environment Technology, School of Engineering,
The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

*e-mail: kojima@env.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

重金属の溶解性や水生生物への毒性などの性質は重金属の存在形態によって異なることが指摘されている^[1]。したがって、人や生態系に対する重金属の影響を評価するためには、総量だけでなく存在形態を加味する必要がある。2003年には、水生生物保全の観点から環境基準として全亜鉛が生活環境項目に追加されたが、存在形態については考慮されていない。

従来、土壌や底質などを対象とした重金属の存在形態手法として、一般的に逐次抽出法が採用されてきた^[2]。しかし、逐次抽出法では、抽出液添加による抽出画分という操作定義に基づいており、抽出時に環境条件(pH、酸化還元電位など)を変化させる結果となり、環境試料中における重金属の存在形態の解釈が難しい。さらに、試料中の重金属含有量が微量の場合には、重金属の分析精度が制約になる場合もある。

一方、XAFS解析は、抽出等の前処理を施すことなく重金属の存在形態を評価可能な手法である。また、環境試料のような重金属含有量が微量の場合であっても、蛍光 XAFS を用いることで重金属の評価が可能となる。そこで本研究では、環境基準項目にも設定された亜鉛に焦点を絞り、蛍光 XAFS による亜鉛の存在形態解析を試みた。ここでは、水域への亜鉛の負荷源と考えられる道路塵埃

や下水道管渠内堆積物を対象とした解析結果を報告する。

2. 調査・分析方法

試料は合流式下水道管渠内堆積物(CS)と道路塵埃(RD)である。試料の粒径により、亜鉛含有量、水系への流入挙動が異なると考えられるため、ナイロン製の篩を用いて四つの画分(A: 250 - 2000 μm、B: 106 - 250 μm、C: 63 - 106 μm、D: 63 μm 以下)に分粒し、十分にホモジナイズした。ホモジナイズ後、試料をポリエチレン製の透明な袋に詰め密封し、試験に供した。

XAFS スペクトルの測定は高エネルギー加速器研究機構の共用ビームライン BL-12C を利用した。試料中の Zn 含有量が少ないため、19 素子固体半導体検出器を用いた蛍光収量法により Zn の K 吸収端の XAFS スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

図 1 に合流式下水道管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛の K 吸収端 XANES スペクトルを示す。合流式下水道管渠内堆積物(CS-A(試料名-粒径画分)、CS-B、CS-D)と道路塵埃(RD-A、RD-B、RD-C、RD-D)の XANES スペクトルの形状が異なることから、両者の亜鉛の存在形態に差異があることが明らかになった。標準試料のピーク位置との比較から、合流式下水道管渠内堆積物(CS-A、CS-D)に含まれる亜鉛の主要な存在形態は硫化亜鉛であることが推定された。一方、道

路塵埃中の亜鉛の存在形態については、標準試料のピーク位置との比較から、酸化亜鉛、炭酸亜鉛などが候補として挙げられた。

図2に標準試料を用いてパターンフィッティングし、各試料における亜鉛の存在形態割合を示した。推定結果として、合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛の存在形態は、硫化亜鉛が13-70%を占め主要であった(CS-Bに関しては炭酸亜鉛が67%を占め硫化亜鉛より優占していた)。次に炭酸亜鉛が22-67%の割合と推定された。管渠内堆積物が存在する環境は、嫌気雰囲気下であることが予想され、硫化物態が優占しているという結果は妥当と考えられる。一方、道路塵埃中の亜鉛は、炭酸亜鉛が52-89%の割合となり、主要な形態と推定された。続いて酸化亜鉛が48-11%を占めていた。いずれも、ゴム(加硫促進剤)や塗料、亜鉛めっきなどに由来する亜鉛であると考えられる。

4. まとめ

蛍光XAFSを用いて亜鉛の存在形態を評価した結果、合流式下水道管渠内堆積物、道路塵埃中の亜鉛の主要な形態は、それぞれ硫化亜鉛、炭酸亜鉛であると推測された。降雨時には、道路塵埃は合流式下水道管渠へ入るため、下水道管渠内堆積物の主要な起源と考えられる。道路塵埃と下水道管渠内堆積物において見られた亜鉛の存在形態の差異は、亜鉛の形態が下水道管渠内において変容していることを示している。今後は、蛍光XAFSを活用することによって、下水道管渠内における亜鉛を始めとした重金属類の存在形態の変容の解明を更に進める予定である。

参考文献

- [1] Florence et al. :*Sci. Tot. Environ.*, 125, 1-13 (1992).
 [2] Tessier et al. :*Anal. Chem.*, 51, 844-851 (1979).

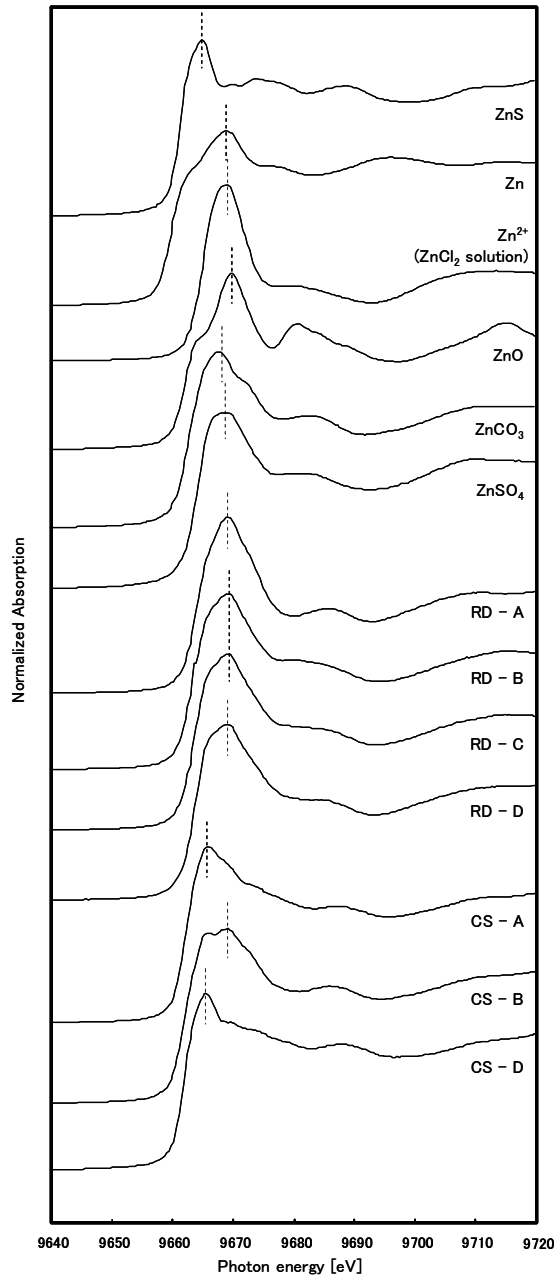


図1 合流式下水道管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛のK吸収端XANESスペクトル

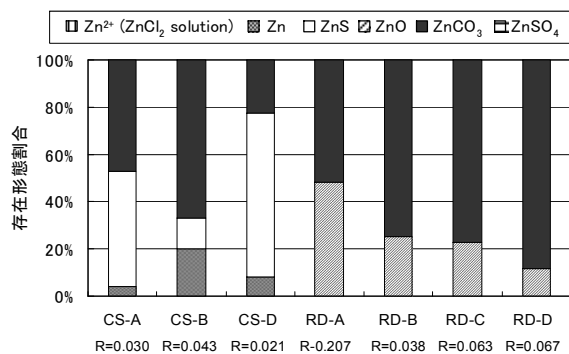


図2 パターンフィッティングによる合流式下水道管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛の存在形態割合