

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

東京大学大学院工学系研究科

○小島 啓輔
春日 郁朗
栗栖 太
古米 弘明

1. 本研究の背景・目的

- ・合流式下水道の問題点
- ・重金属の存在形態の重要性

2. 蛍光XAFSを用いた亜鉛の存在形態解析

- ・XANESスペクトルの比較
- ・逐次抽出法との比較

3. まとめと今後の展望

下水道の排除方式の違い



合流式下水道越流水; Combined Sewer Overflow (CSO)



合流式下水道越流水; Combined Sewer Overflow (CSO)

- 未処理下水を含むため、受水域における生態系への影響や親水活動における衛生学的安全性への影響が懸念

下水道法施行令の改正

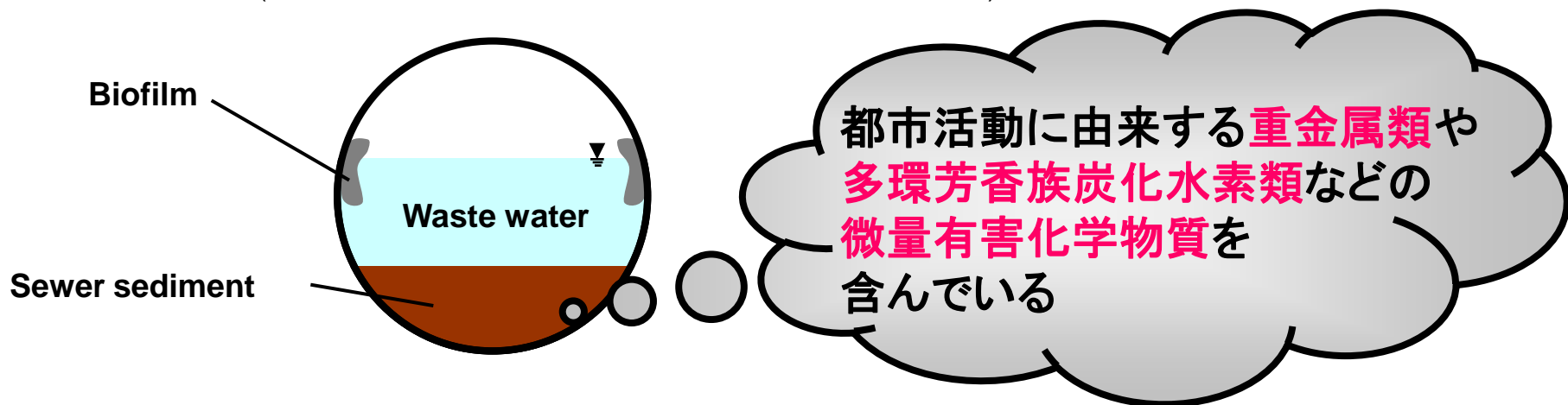
- 平成16年度から原則10年間に
合流改善対策を完了することが義務化

➡ 平成20年、改善対象191都市の約4割にあたる80都市が現時点では計画通りに改善事業が進捗していないと評価されている (国土交通省, 2008)

CSOによる汚濁負荷

■ 晴天時管渠内堆積物の再浮遊

(Chebbo *et al.* 2001, Rocher *et al.* 2004, Samrani *et al.* 2004)



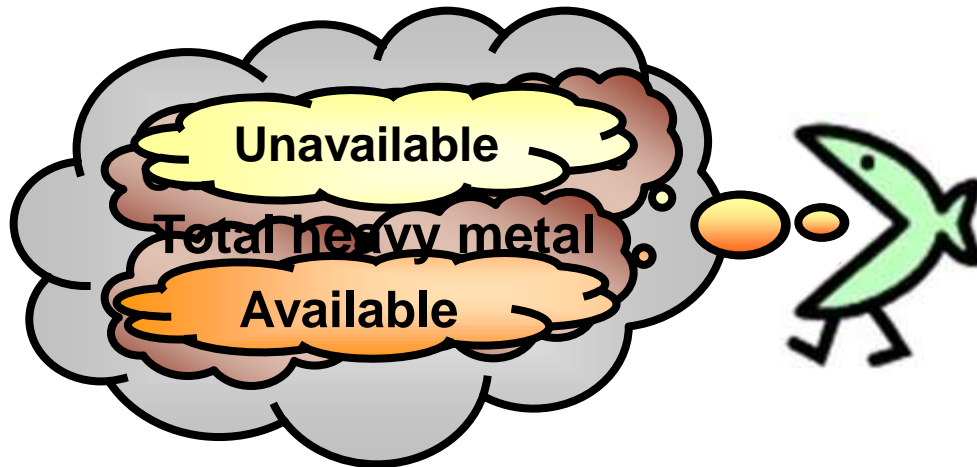
微量有害化学物質について考慮することが必要！

➡ 現在は、BODによる規制のみ

➡ CSOの汚濁負荷を微量有害化学物質の観点から評価した研究は限られている

人や生態系に対する重金属の影響評価

■ 総量による評価



人の健康の保護に関する環境基準

カドミウム、鉛、ヒ素、セレン	0.01 mg L ⁻¹ 以下
----------------	----------------------------

水生生物の保全に係る環境基準

全亜鉛	河川・湖沼	0.03 mg L ⁻¹ 以下
	海域【生物A】	0.02 mg L ⁻¹ 以下
	海域【生物特A】	0.01 mg L ⁻¹ 以下

- 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
- Bioavailabilityの観点から見ると、重金属の存在形態には利用可能な形態と不可能な形態がある

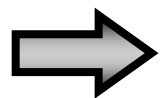
総量だけでなく存在形態を加味することが必要！

逐次抽出法による重金属の存在形態評価

- 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、一般的に採用
- 抽出液添加による異なる溶出特性に基づいた定義に基づく存在形態評価
- 抽出時に試料の存在形態を変化させている可能性
- 試料中の含有量が微量の場合、重金属の分析精度が制約となる

XAFSによる重金属の存在形態評価

- 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
- 試料を非破壊的に測定することが可能
- 含有量が微量の場合でも、蛍光XAFSを用いることで評価が可能



環境試料に対して適用した例は限られている

蛍光XAFSを用いた亜鉛の存在形態評価

- 2003年には、水生生物保全の観点を考慮した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**
- CSO汚濁負荷に関わる亜鉛の負荷源(起源)と考えられる**道路塵埃**や**下水道管渠内堆積物**を評価の対象
- 逐次抽出法による存在形態評価の結果との比較

高エネルギー加速器研究機構 Photon Factoryにて実施 

■ BL-12C

19素子固体半導体検出器を用いた**蛍光XAFS**でZnのK吸収端を測定

■ 標準試料

亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、硫化亜鉛、亜鉛イオン(塩化亜鉛水溶液)

- 合流式下水道管渠内堆積物に対してXAFSを用いた事例がないため、下水汚泥やUrban Dustに対する事例を参考にした



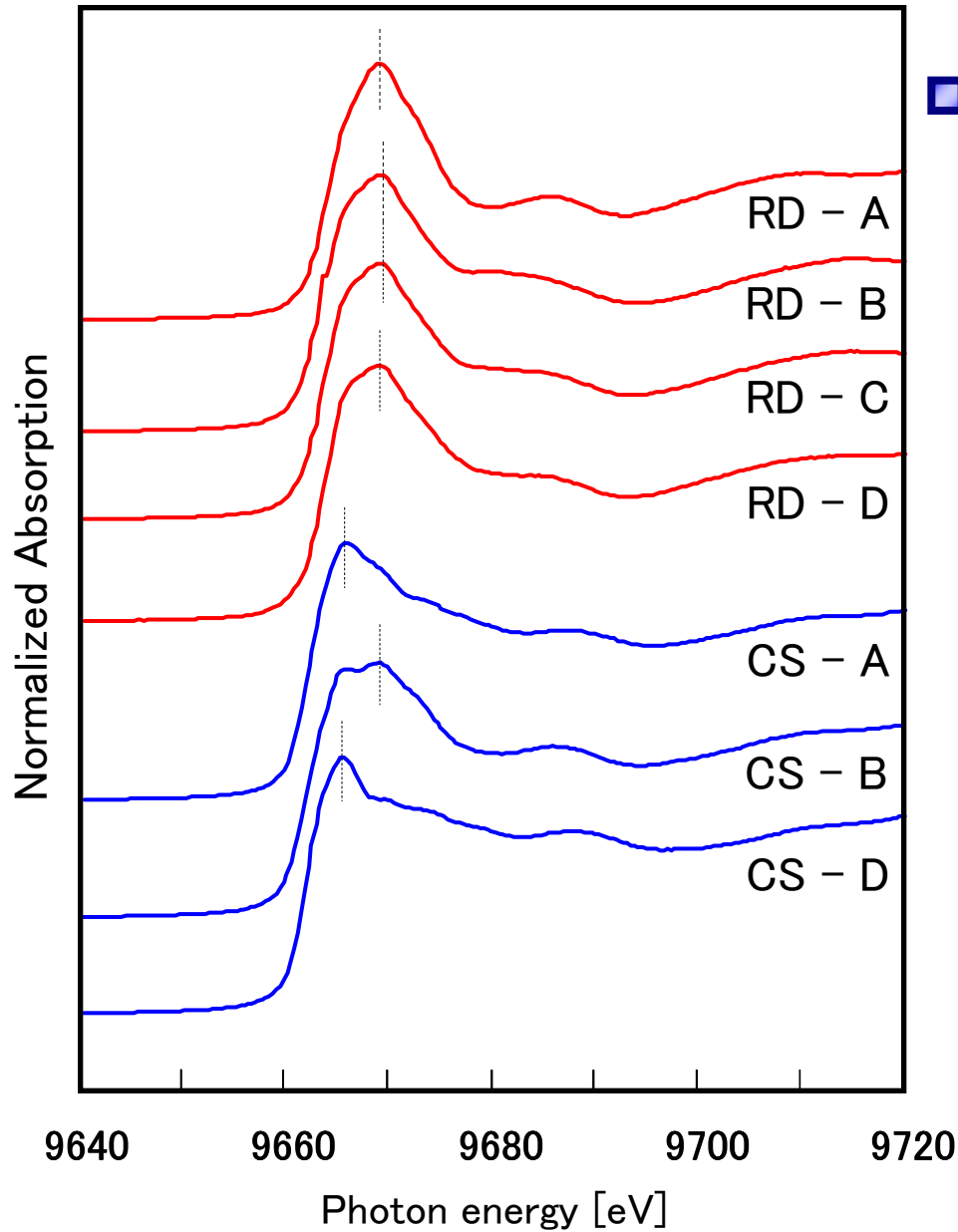
■ 測定試料

合流式下水道管渠内堆積物(CS)、道路塵埃(RD)

- 粒径により亜鉛含有量、管渠内での流出挙動が異なるため、
250~2000 μm (A)、106~250 μm (B)、
63~106 μm (C)、63 μm 以下(D)の4つの画分に分粒した

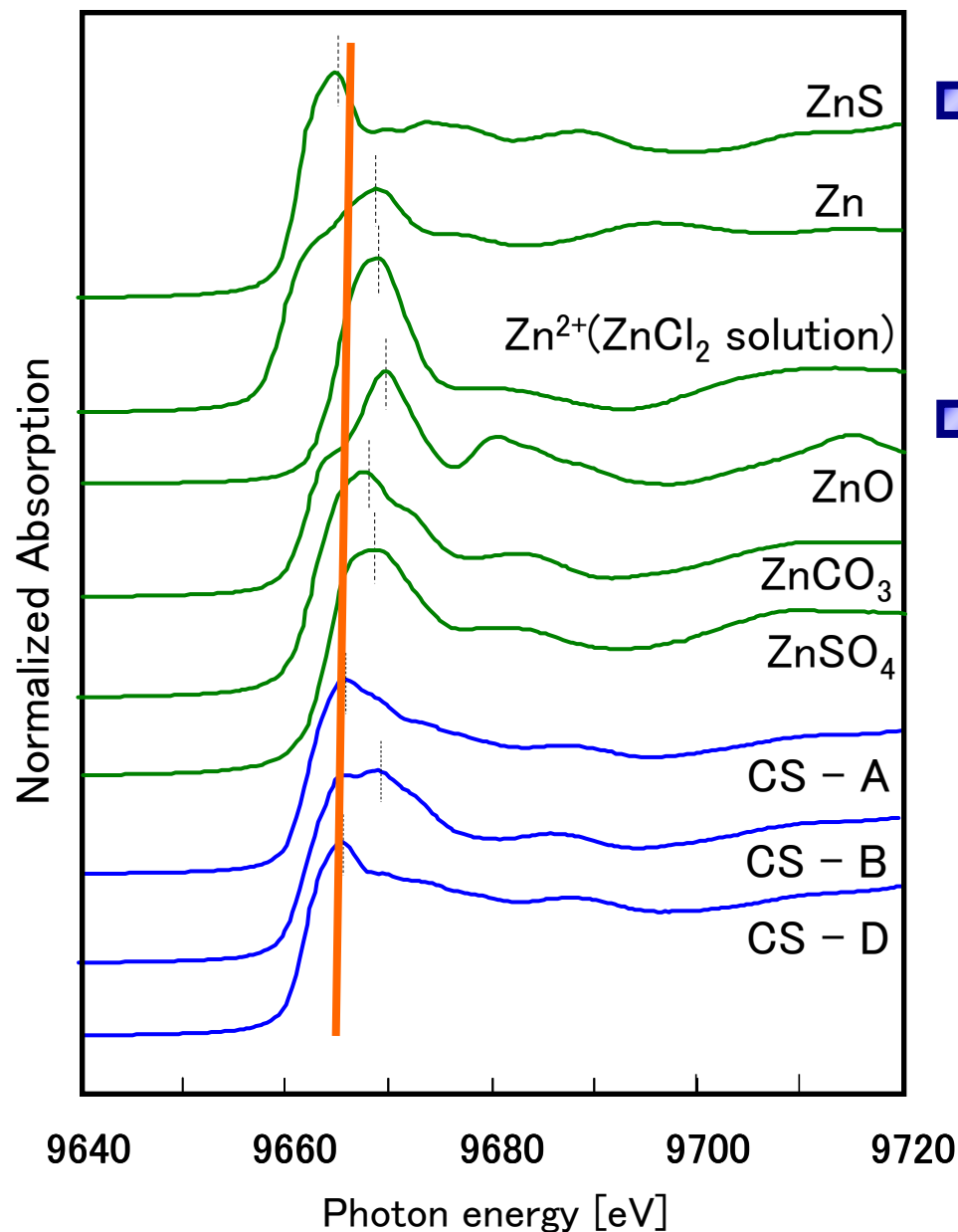
合流式下水道管渠内堆積物については

- 試料採取後、現場の下水を用いて分粒
- XAFS解析まで冷凍保存
- 湿状態のまま、ポリエチレン製の袋に入れて測定



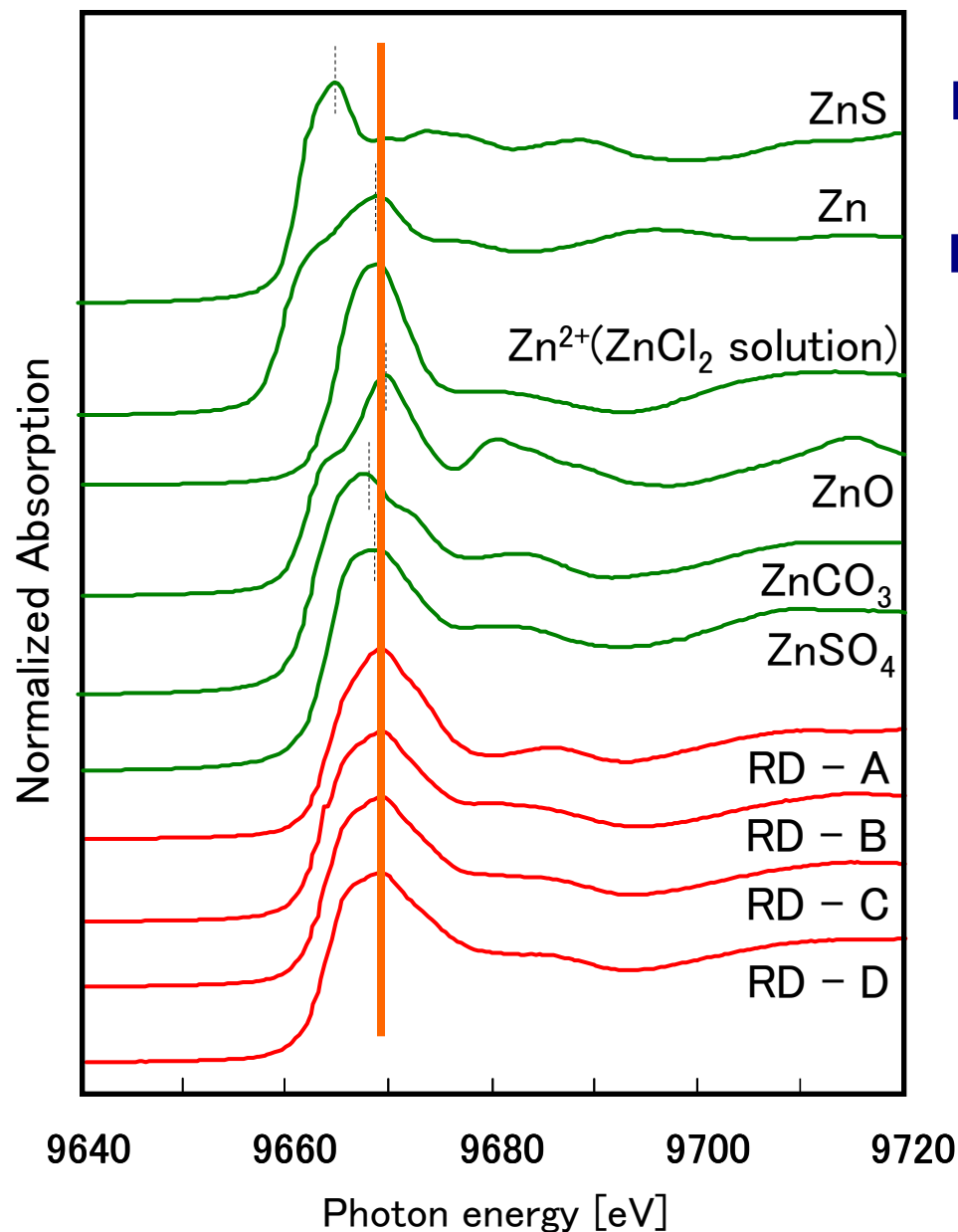
- 合流式下水道管渠内堆積物と道路塵埃では、XANESスペクトルが異なり、亜鉛の存在形態割合に差異があることが分かった

RD : 道路塵埃
CS : 合流式下水道管渠内堆積物
A : 250 - 2000 μm
B : 106 - 250 μm
C : 63 - 106 μm
D : < 63 μm



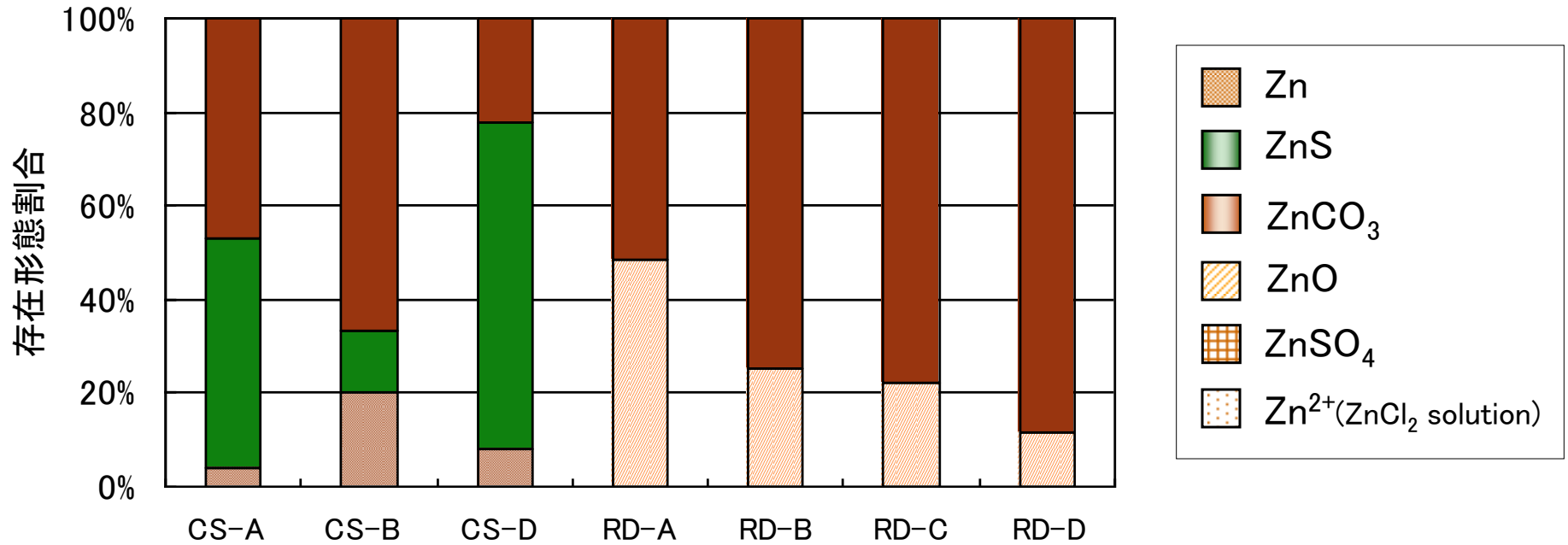
- 合流式下水道管渠内堆積物では9665 [eV]付近にピークがみられる(CS- Bについては9669 [eV]に一番大きなピークがみられるが、9666 [eV]付近にも小さなピークがみられる)
- 標準試料のピーク位置との比較から、合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛の主要成分は**硫化亜鉛**であることが推測できる

RD : 道路塵埃
CS : 合流式下水道管渠内堆積物
A : 250 - 2000 μm
B : 106 - 250 μm
C : 63 - 106 μm
D : < 63 μm



- 道路塵埃では9669 [eV]付近にピークがみられる
- 標準試料のピーク位置との比較から、道路塵埃中の亜鉛の構成成分として、**亜鉛単体、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛**などが候補として考えられる

RD : 道路塵埃
 CS : 合流式下水道管渠内堆積物
 A : 250 - 2000 μm
 B : 106 - 250 μm
 C : 63 - 106 μm
 D : < 63 μm

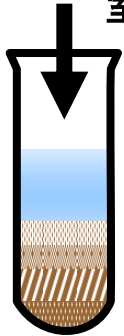


- 合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛の存在形態は、硫化亜鉛が13-70%と優占している可能性が示された(CS-Bに関しては炭酸亜鉛が67%を占め硫化亜鉛より優占していた)
- 道路塵埃中の亜鉛は、炭酸亜鉛が52-89%と優占している可能性が示された
- 合流式下水道管渠内堆積物と道路塵埃において見られた亜鉛の存在形態の差異は、亜鉛の形態が下水道管渠内において変容している可能性を示唆

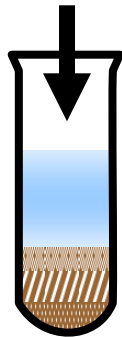
逐次抽出法

逐次抽出法により4つの画分に分け、溶出し易さの違いで評価

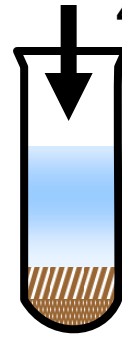
酢酸アンモニウム(1 M, pH4.5)
室温で12時間降とう



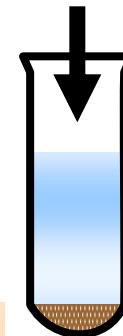
シュウ酸アンモニウム(0.2 M, pH3.5)
80°Cで2時間



過酸化水素水(30%)
40°Cで1時間



硝酸(60%)



Microwave酸分解法
(EPA method 3051)

残渣態

・化学的に安定であり、
環境に影響を及ぼす可能性は低い

交換態+炭酸塩結合態

・遊離しやすく、環境に影響を及ぼす可能性が高い(交換態)
・弱酸に溶解し、環境中で比較的溶解しやすい(炭酸塩結合態)

鉄酸化物結合態

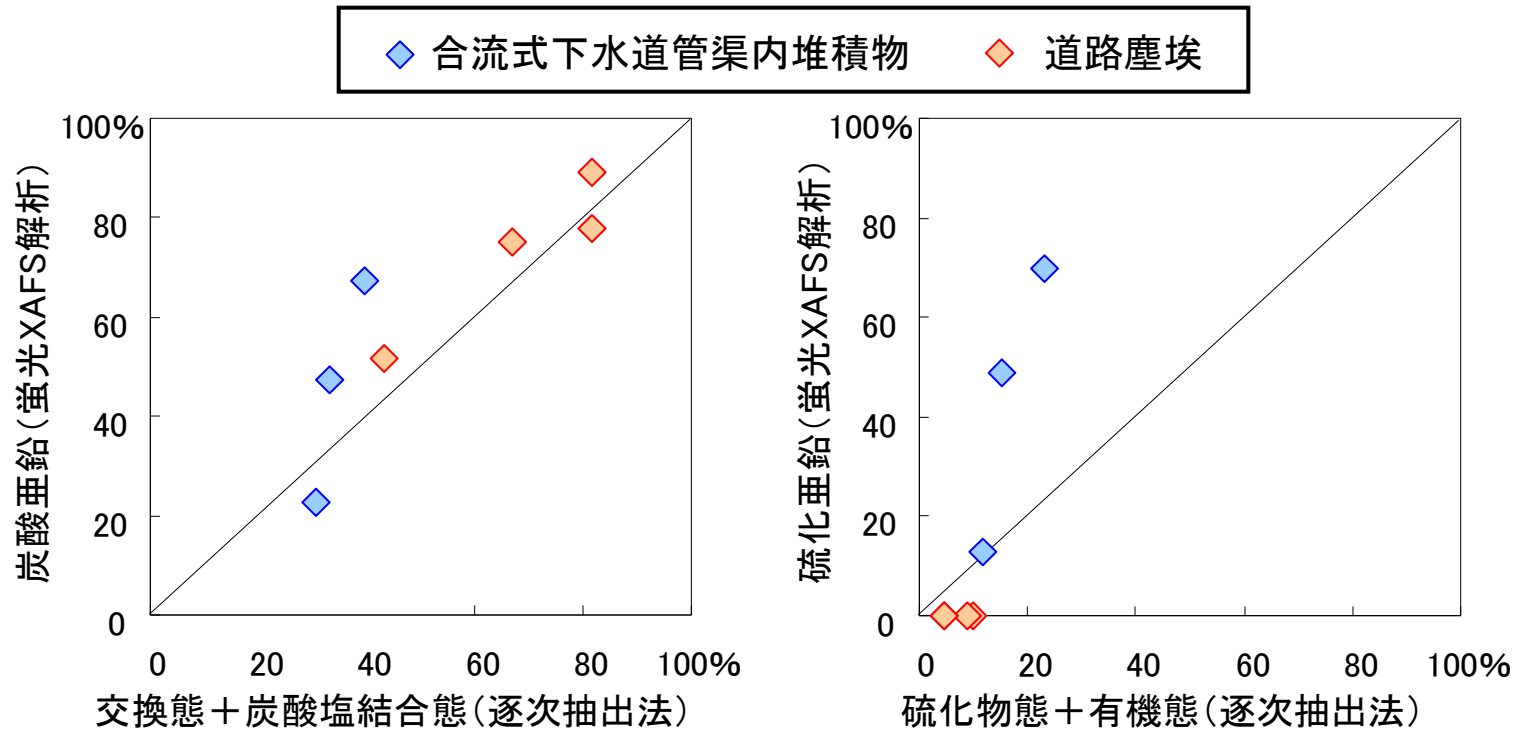
・酸化状態で安定に存在するが、還元状態で不安定になり、可溶化する

硫化物態+有機態

・化学的に安定であるが、酸化状態で長時間かけて徐々に溶出する

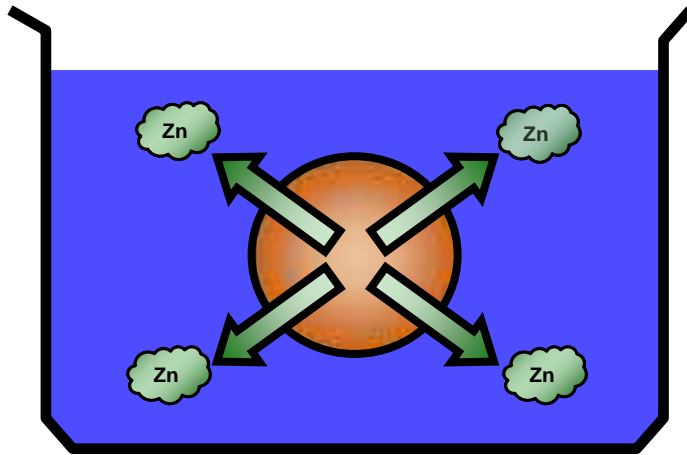
一番溶出し易く生態系に影響があると考えられる

蛍光XAFSと逐次抽出法による結果の比較

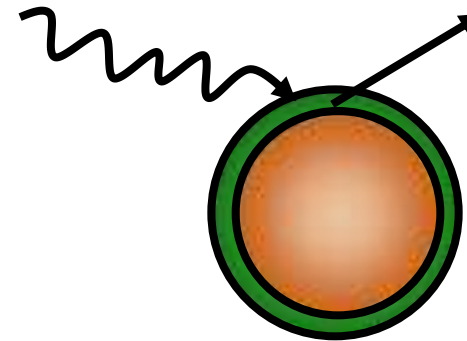


- 合流式下水道管渠内堆積物では硫化亜鉛、つまり硫化物態＋有機態が主要な存在形態であるという蛍光XAFS解析結果に対してが、逐次抽出法による結果では、硫化物態＋有機態の画分は全体の12-23%でしかない。
- 道路塵埃では炭酸亜鉛、つまり交換態＋炭酸塩結合態が主要な存在形態であるということは一致した。

蛍光XAFSと逐次抽出法による結果の違いの原因



【逐次抽出法】



【蛍光XAFS】

■ 逐次抽出法では、複数回の抽出工程により
粒子のより深い部分からの溶出も評価している

← 過大評価？

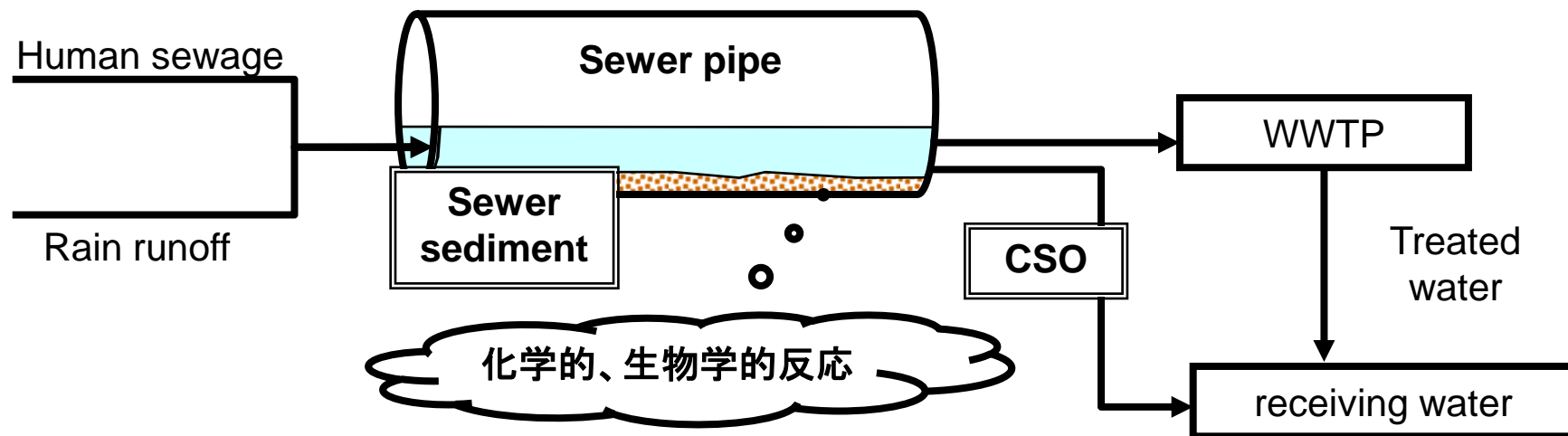
■ 一方、蛍光XAFSでは粒子の表面付近を評価している

← 過小評価？

→ どちらの手法が実際に溶出する真値を評価しているか言い切れない

- 蛍光XAFSによる結果より、合流式下水道管渠内堆積物と道路塵埃中の亜鉛の主要な存在形態は、それぞれ**硫化亜鉛**、**炭酸亜鉛**であると考えられる
- 合流式下水道管渠内と道路塵埃において見られた亜鉛の存在形態の差異から、**下水道管渠内において亜鉛の形態が変化している**可能性を示唆された
- 逐次抽出法との比較すると、道路塵埃中の亜鉛の主要な存在形態は蛍光XAFSの結果とほぼ一致したが合流式下水道管渠内堆積物では異なる結果となった

『反応の場』としての下水管渠



- 下水管渠内堆積物はそれらの環境変化の影響を受け、還元的な雰囲気下で硫化物に変換されたり、汚水中の有機物と反応して有機錯体を形成するなど、**存在形態の変化が進行している**と考えられる。

どの位の速度で、どの程度変化がすすんでいるのか？

硫化物化の検証

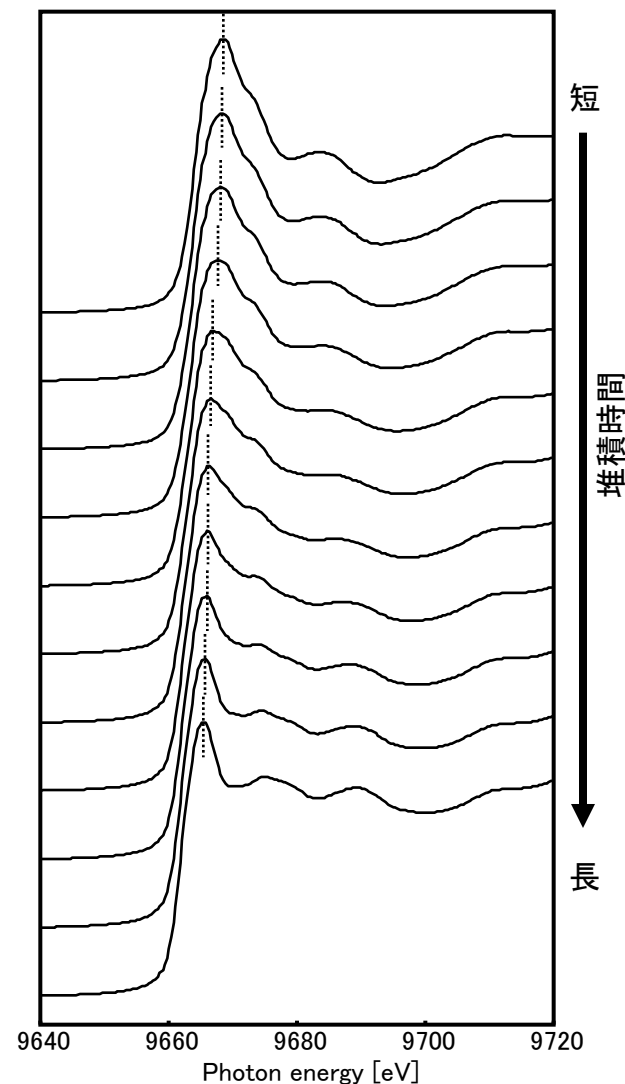
硫化物化が確認されれば、

- 硫化物化によって毒性(環境への溶解性)は減少
- 効果的な管路清掃によってCSO汚濁負荷による生態系への影響を減少することが可能

なぜXAFSを使うのか？

- 非破壊的に測定できるので、**全く同じ試料**を用いて経時変化を追跡することが可能

➡ 逐次抽出法では、全く同じ試料を用いることは不可能



下水管渠内における
重金属の硫化物への変化(予想)

ありがとうございました