

(23) XAFS法及び逐次抽出法を用いた合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛の存在形態の推定

小島 啓輔^{1*}・春日 郁朗¹・栗栖 太²・古米 弘明²

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

²東京大学大学院工学系研究科 附属水環境制御研究センター (〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)

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

CSO汚濁負荷の発生源として合流式下水道管渠内堆積物、道路塵埃を考え、これらに含まれる亜鉛の存在形態をXAFS法及び逐次抽出法を用いて評価した。XAFS法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評価から主要な存在形態は、それぞれ硫化亜鉛と炭酸亜鉛、炭酸亜鉛であると推定された。また、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から、下水道管渠内において亜鉛の硫化物化が生じている可能性が示唆された。XAFS法が試料の表面付近を、逐次抽出法が試料の全体を評価していると考え、両者の結果を比較したところ、下水道管渠内堆積物中に存在している硫化亜鉛は、堆積物の表面付近に偏在している可能性が高いものと考えられた。

Key Words : Combined sewer overflow (CSO), Sewer sediment, X-ray Absorption Fine Structure (XAFS), Sequential extraction, Zinc

1. はじめに

合流式下水道雨天時越流水 (Combined Sewer Overflow: CSO) は公共用水域に排出され、水質汚濁や悪臭、公衆衛生上の観点から問題視されている。CSOの汚濁負荷の発生源としては、晴天時に堆積する管渠内堆積物の再浮遊が大きな寄与を占めているとの報告¹⁾がある。合流式下水道管渠内には、生活污水に含まれる懸濁物に加え、路面排水等に含まれる汚濁物質も堆積物として蓄積している。特に、道路塵埃等による重金属をはじめとした微量有害化学物質が堆積物に含まれていることが知られており、CSO発生時には、受水域生態系に影響を及ぼすことが懸念されている²⁾。したがって、CSOの影響を評価する場合には、一般的な水質汚濁指標に加え、重金属などの微量有害化学物質についても考慮する必要があるが、十分な知見は得られていないのが現状である。

特に重金属は、その存在形態(価数や幾何構造の結合状態)によって溶解性や水生生物への毒性などの性質が大きく異なることが指摘されている³⁾。本研究で対象としている下水管渠内堆積物は、下水管渠内で様々な化学的、生物学的反応の影響を受け、還元的な雰囲気下で硫化物に変換したり、汚水中の有機物と反応して有機錯体

を形成するなど、発生源とは異なる形態に変化していると考えられる。したがって、CSOに含まれる重金属のリスクを評価するには、重金属の総量だけでなく、存在形態についても考慮するべきである。

重金属の存在形態手法としては、土壌や底質などを対象として逐次抽出法が広く用いられている^{4,5)}。しかし、逐次抽出法は、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、得られた結果の解釈には限界がある⁶⁾。また、乾燥、粉碎、溶解、抽出、濃縮などの前処理が必要となり、前処理過程において試料が有する固有の環境条件(pH、酸化還元電位、共存元素の種類、微生物の存在の有無など)を保持したまま解析することが困難である。

抽出等の前処理を施すことなく、試料の有する環境条件を保持したまま重金属の存在形態を評価可能な手法の一つとして、X線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure; XAFS)法がある。XAFS法は、元素選択性が高く、適用可能な元素の種類及び感度の点で優れており、固相中の元素の存在形態評価として有効な手法と考えられている¹⁰⁾。主に触媒や半導体材料などの分析に用いられている手法であり、近年では、地球科学や生物化学¹¹⁾、環境化学^{12,13)}などの分野においてXAFS法を用いた研究が

増加している。

2003年には水生生物保全の観点から、環境基準（生活環境項目）に全亜鉛が追加されたが、存在形態については考慮されていない状況である。そこで本研究では、CSOに伴って公共用水域に排出される亜鉛の存在形態に関する情報を得ることを目的として、道路塵埃および合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛の存在形態をXAFS法及び逐次抽出法によって評価した。そして、合流式下水道管渠内堆積物と道路塵埃の亜鉛の存在形態から、下水道管渠内における亜鉛の存在形態について考察した。

2. 実験方法

(1) 評価対象試料

調査は、2007年11月14 - 16日に東京都内の複数の排水区を対象に行った。合流式下水道管渠内堆積物は17地点(C1 - C17)から採取し、比較対象として分流式污水管渠内堆積物を1地点(S1)採取した。C1 - C12は合流枝線である。比較的近くに位置している地点も存在するが、それぞれが独立して合流幹線に流入しているため各地点間で影響を及ぼすことはない。また、C13 - C16は合流幹線である。これらの地点もさらに大きな幹線に流入するため、地点間の影響はない。さらにC17は送泥管渠である。なお、サンプリングの5日前から3日前にかけて総降雨量32 mm(時間最大降雨量9 mm)の降雨（東京管区気象台）が確認されている。このうちXAFS法を用いて評価した試料は、C1, C3, C4, C7, C8, C10, C13, C17, S1とした。合流式下水道管渠内堆積物の主要な起源として道路塵埃(RD1)を考え、Murakamiら¹⁸⁾の採取した道路塵埃についても分析対象とした。

(2) 試料の前処理

試料の粒径により亜鉛含有量、下水道管渠内での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、均質になるように十分にホモジナイズした。分粒に当たっては、堆積物の採取と同時に採取した下水を予め硝酸洗浄したガラス繊維ろ紙(孔径1 μm)でろ過したものを用いて湿式分粒を行った。ホモジナイズした試料は、分析までの間冷凍保存した。XAFSの測定では、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。

(3) XAFS法

(a) 測定条件

XAFSスペクトルは、注目する元素の吸収端近傍のエ

ネルギー領域で、試料によるX線の吸収量の変化を入射X線のエネルギーに対して表したスペクトルである。図1に亜鉛のK吸収端XAFSスペクトルの例を示す。このスペクトルには、吸収端付近の大きな変化をもったスペクトル構造が見られる。これをXAFSスペクトルのなかでもX線吸収端構造(X-ray absorption near edge structure; XANES)と呼び、標準試料との比較から特定元素の電子構造に関する情報(酸化数や結合の対称性など)が得られる¹⁹⁾。本研究では、XANESスペクトルを用いて解析を行った。

XAFS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-12C²⁰⁾を利用した。標準試料は、下水道管渠内堆積物にXAFSを適用した事例がないことから、下水汚泥¹²⁾やUrban Dust²¹⁾に対する研究を参考にし、硫化亜鉛、亜鉛、塩化亜鉛水溶液（亜鉛イオン）、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛(いずれも和光製薬)を選定した。一般的に、XAFSスペクトルの測定には、透過法（図2(a)）が用いられている。しかしながら、本研究で対称とした試料中の亜鉛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法（図2(b)）により亜鉛のK吸収端のXAFSスペクトルを測定した。標準試料については、亜鉛は透過法で測定し、それ以外の標準試料は窒化ホウ素で1000 ppmになるように希釈し、蛍光法で測定した。

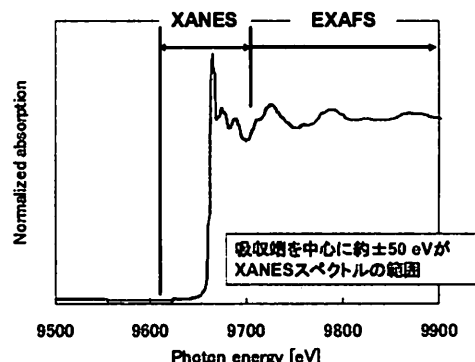


図1 亜鉛K吸収端XAFSスペクトルの例

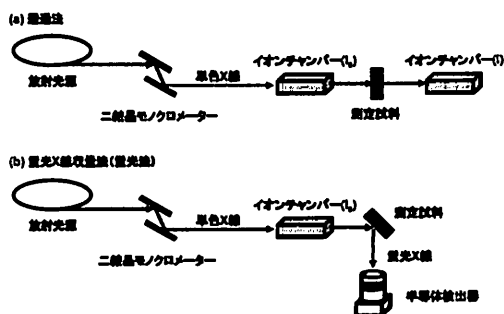


図2 XAFS法の実験装置構成例(a)透過法、(b)蛍光法

対象試料のうち、C1, C4, C7, S1, RD1の地点については分粒した四つの画分全て(S1のC(63 - 106 μm)の画分は欠測)に対して分析を行い、他の地点については粒径の最小の画分(D: 63 μm以下)に対してのみ評価を行った。

(b) XANESスペクトル解析

XANESスペクトルは、酸化数や結合の対称性などの違いからピーク位置が異なり、このピーク位置の違いを化学シフトという。また、同じピーク位置を示していてもピーク後のスペクトルの形状が化合物の種類によって異なるという特徴を持つ。これらのスペクトルの形状の違いから対象元素の化合物の種類を判別することが可能となる。したがって、未知試料のXANESスペクトルを標準試料のスペクトルと比較することで未知試料中の元素がどのような化合物なのか同定することが可能である。また、未知試料が複数の化合物によって構成されている場合には、Linear Combination Fit (LCF)法にて複数の標準試料のスペクトルを組み合わせるパターンフィッティングすることで同定する方法がある²²⁾。本研究では、LCF法を用いてパターンフィッティングを行い、各試料中に含まれる亜鉛の存在形態割合を推定した。パターンフィッティングは、XAFS解析ソフトウェア REX2000 (株)リガク)を用いて行なった。パターンフィッティングの整合性を示す尺度(R)は、下記の式(1)を用いて表現した。

$$R = \frac{\sum_{E=E_1}^{E_2} (I_M(E) - I_S(E))^2}{\sum_{E=E_1}^{E_2} (I_M(E))^2} \quad \text{式(1)}$$

ここで、 $I_M(E)$ は試料の正規化された吸収スペクトル、 $I_S(E)$ は標準試料を用いたパターンフィッティングによって得られた吸収スペクトル、 E_1 、 E_2 はそれぞれパターンフィッティングの開始と終了時の入射エネルギーを示す。つまり、測定試料のスペクトルとパターンフィッティングによって得られたスペクトルとの差異で整合性を表現した。

パターンフィッティングでは、標準試料のスペクトル(候補スペクトル)から試料スペクトルが構成されるという前提のもとで解析が行われる。候補スペクトルの数が増えれば整合性が良くなるのは当然のことであるため、パターンフィッティングは少数の候補スペクトルで行う。そのため得られる結果には多少の誤差が含まれ、主要な存在形態の割合しか評価できないということに留意しなければならない。したがって、他の方法による分析結果や試料のおかれた環境条件などを考慮することによって、適切な候補スペクトルを選択することが求められる。し

かし、実際には、候補スペクトルの選定を正確に行うことには限界があることから、パターンフィッティングの結果の解釈には注意が必要である。

(4) 逐次抽出法

逐次抽出法には様々な種類の抽出法が存在しており、目的や評価対象物によって使い分けられたり、改良されたりしている。本研究で用いた Yam ら⁹⁾の逐次抽出法は、鉱山地域の土壌を対象としておりその中でも硫黄を取り巻く形態を評価している。下水管渠内堆積物は、還元雰囲気下において硫化物化する等、硫黄を含んだ形態変化が生じると想像される。したがって、Yam ら⁹⁾の方法を選定し、その一部を改変後、試料約 200 mg (dry weight)に対して逐次抽出を行った。第1画分は、酢酸アンモニウム(1 M, 酢酸で pH4.5 に調整)で抽出を行い、交換態+炭酸塩結合態として扱った。交換態は遊離し易く、環境に影響を及ぼす可能性が高い画分であり、炭酸塩結合態は弱酸に溶解し、環境中で比較的溶解し易い画分とみなした。なお、交換態と炭酸塩結合態と同時に抽出することとしたのは、堆積物は水中に存在しており、堆積物中には交換態の画分はほとんど存在していないと考えたためである。第2画分は、シュウ酸アンモニウム(0.2 M, シュウ酸で pH3 に調整)で抽出を行い、鉄酸化物結合態として扱った。この画分は、酸化状態で安定に存在するが、還元状態で不安定になり、可溶化する画分とみなした。第3画分は、過酸化水素水(30%)で抽出し、硫化物態+有機態として扱った。この画分は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画分とみなした。最後の第4画分は、硝酸(60%)を用いて Microwave 酸分解を行い、残渣態として扱った。この画分は化学的に安定であり、環境に影響を及ぼす可能性は低い画分とみなした。

亜鉛の測定にはICP-MS(Yokogawa HP 4500)を用いた。

(4) 解析対象範囲

本研究では蛍光法を用いてXAFSの測定を行った。蛍光X線の試料を透過できる深さ(脱出深さ)は数10 μm程度と言われているため、本研究で測定対象とした試料に対しては試料全体が解析対象となっていない可能性が考えられる。蛍光X線の脱出深さは、試料の質量吸収係数に依存している¹⁹⁾。複数の元素から構成されている試料については、成分元素の質量吸収係数にその成分の重量分率を掛けて和をとった質量吸収係数を用いて脱出深さを算出する。本研究で測定対象とした試料では、測定試料により異なるが、試料の主成分及び重金属含有量から約50 μm以下の脱出深さとなっていると推定された。したがって、本研究ではXAFS法によって評価される亜

鉛の存在形態は、試料の表面付近での存在形態であると考えた。一方逐次抽出法は、複数回の抽出作業を行なっているため、試料全体を評価できていると考えた。

3. 実験結果及び考察

(1) 亜鉛含有量

図3に合流式下水道管渠内堆積物、分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛含有量（全量、粒径別）を示す。合流式下水道管渠内堆積物、分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛含有量（全量）は、それぞれ430(200-1200) [mean(min-max)], 930, 1200 mg kg⁻¹であった。合流式下水道管渠内堆積物中の亜鉛含有量にはばらつきがあるが、中央値は道路塵埃の亜鉛含有量の約1/3、分流式下水道汚水管渠内堆積物の亜鉛含有量の約1/2であった。ただし、場所によっては、道路塵埃の亜鉛含有量に匹敵する含有量があることが明らかになった。一方、粒径別の亜鉛含有量を比較すると、合流式下水道管渠内堆積物の亜鉛含有量（中央値）と道路塵埃の亜鉛含有量はほぼ同程度であることが明らかになった。粒径画分AやDでは、分流式下水道汚水管渠内堆積物の亜鉛含有量の方が、合流式下水道管渠内堆積物（中央値）や道路塵埃の亜鉛含有量よりも高い結果となった。

(2) XAFS法による亜鉛の存在形態

図4に本研究で用いた標準試料、合流式下水道管渠内

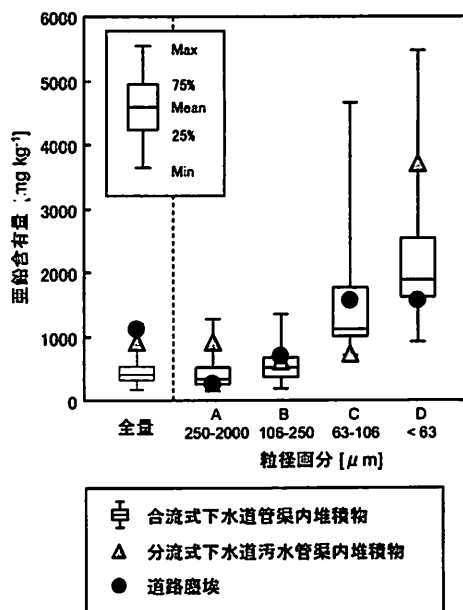


図3 合流式下水道管渠内堆積物、分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛含有量

堆積物、分流式下水道汚水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。標準試料のXANESスペクトルにおいて、硫化亜鉛と亜鉛、塩化亜鉛水溶液、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛のXANESスペクトルで結晶構造の違いに起因する化学シフトが生じていることが分かる。

合流式下水道管渠内堆積物（C1-A - C17-D）と分流式

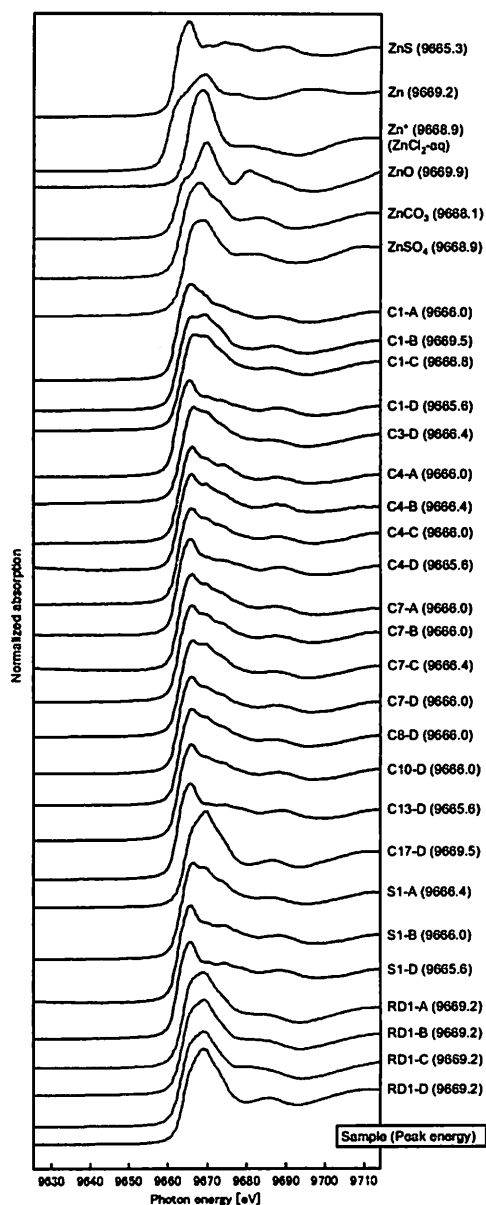


図4 標準試料、合流式下水道管渠内堆積物、分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛のK吸収端XANESスペクトル

下水道汚水管渠内堆積物 (S1-A - S1-D) 及び道路塵埃 (RD1-A - RD1-D) のXANESの形状を比較すると、合流式下水道管渠内堆積物と分流式下水道汚水管渠内堆積物では、C17-Dを除き類似した傾向が見られた。一方で、これら下水道管渠内堆積物と道路塵埃のXANESスペクトルでは異なる傾向がみられたことから、下水道管渠内堆積物と道路塵埃の亜鉛の存在形態に差異があることが明らかになった。

さらに詳細にみると、合流式下水道管渠内堆積物のピークは、C1-BとC17-Dを除き9665.6 - 9666.8 eVの間にみられ、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に含まれる亜鉛の主要な存在形態は9665.3 eVにピークがみられる硫化亜鉛であることが推定された。管渠内堆積物の存在する環境は、嫌気雰囲気下であることが予想され、亜鉛が硫化物として存在しているという結果は妥当と考えられる。C1-Bについても、ピークが9669.5 eVと他の試料と差異があるものの、9666.3 eV付近にも小さなピークがみられる。一方、C17-Dについては、9669.5 eVにピークがみられ、他の試料とは異なるXANESスペクトルを示した。合流式下水道管渠内堆積物と同様に、分流式下水道汚水管渠内堆積物についても9665.6 - 9666.4 eVの間にピークがみられ、標準試料のピーク位置との比較から、硫化亜鉛が主要な存在形態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、ピーク位置が9669.2 eV付近にみられ、標準試料のピーク位置との比較から、亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛などが候補として挙げられた。道路塵埃にはゴム（加硫促進剤）や塗料、亜鉛めっきなどに由来する酸化亜鉛、炭

酸亜鉛、硫酸亜鉛が含まれていると推察される。

図5にLCF法を用いてパターンフィッティングを行なった結果の一例を示す。なお、パターンフィッティングは各試料のピークを含む9625.4 - 9713.9 eVの範囲で行い、フィッティングに用いる亜鉛の存在形態の候補として、ピーク位置の推定から硫化亜鉛、亜鉛、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛とした。図4のC1-Dはパターンフィッテ

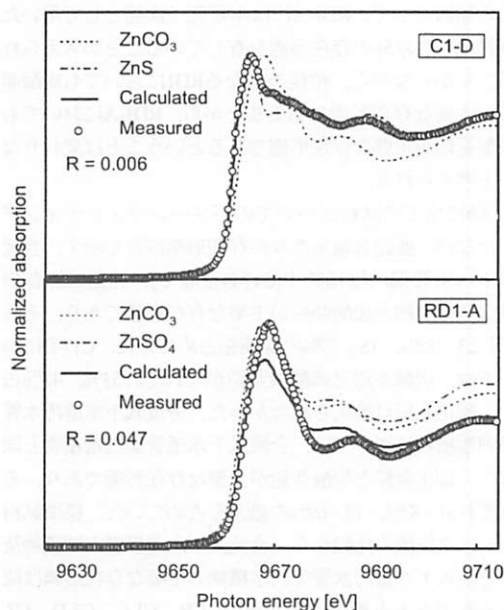


図5 C1-D及びRD1-A中の亜鉛のK吸収端XANESスペクトルとパターンフィッティング結果

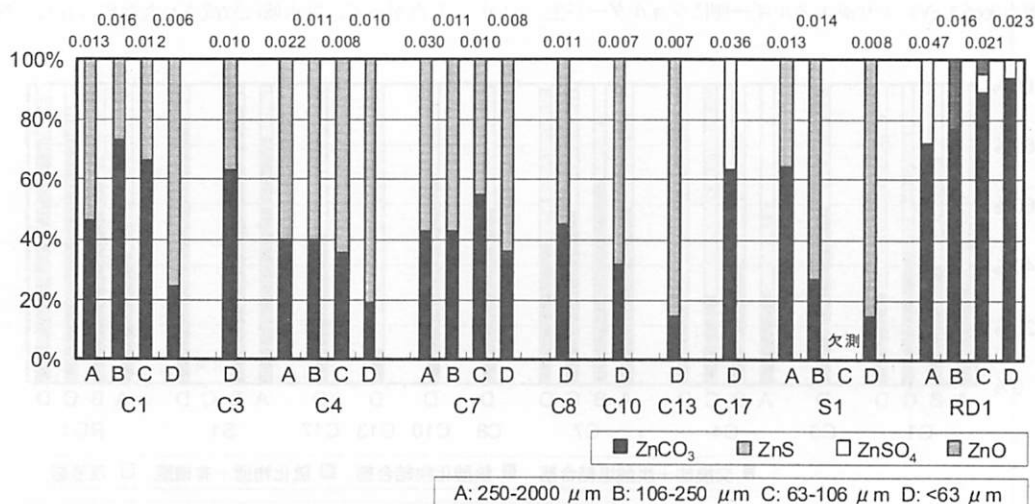


図6 LCF法を用いてパターンフィッティングを行った、各試料中の亜鉛の存在形態割合 (棒グラフ上の数値はパターンフィッティングの尺度 (R) の値)

イングの尺度(R)が最も小さかった ($R=0.006$) ケースで、硫化亜鉛、炭酸亜鉛がそれぞれ71、29%と推定された。パターンフィッティングによって推測されたスペクトルは、測定されたスペクトルと精度よく一致している。一方、RD1-AのRは0.047と最も大きな値を示したケースで、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛がそれぞれ69、31%と推定された。パターンフィッティングによって推測されたスペクトルが測定されたスペクトルと一致しているとはいえず、この原因として、RD1-Aには本研究で候補として用いた亜鉛化合物以外の存在形態を有していることが考えられる。しかしながら、粒径の異なるRD1においても炭酸亜鉛が主要な存在形態であることから、RD1-Aにおいても炭酸亜鉛が主要な存在形態であるということとは変わりないと考えられる。

図6に全ての試料についてのパターンフィッティングを行ない、亜鉛含量あたりの存在形態割合を示す。合流式下水道管渠内堆積物中(C17-Dを除く)の亜鉛の存在形態は硫化亜鉛と炭酸亜鉛が主要な存在形態であり、それぞれ23 - 82%、18 - 77%の範囲を占めていた。C17-Dについては、炭酸亜鉛と硫酸亜鉛がそれぞれ53%、47%占め、硫化亜鉛は推定されなかった。分流式下水道汚水管渠内堆積物については、合流式下水道管渠内堆積物と同様に、硫化亜鉛と炭酸亜鉛が主要な存在形態であり、それぞれ31 - 82%、18 - 69%の範囲を占めていた。標準試料のピーク位置の比較から、合流式下水道管渠内堆積物及び分流式下水道汚水管渠内堆積物の主要な存在形態は硫化亜鉛であると推定されたが、C1-B、C1-C、C3-D、C7-C、S1-Aでは炭酸亜鉛の方が硫化亜鉛より多く存在していると推定された。これは、C1-B、C1-C、C3-D、C7-C、S1-AのXANESスペクトルにおいて、硫化亜鉛のピーク位置 (9665.3 eV) より高エネルギー側にショルダーが生

じているのが原因だと考えられる。一方、道路塵埃中の亜鉛の存在形態は、炭酸亜鉛が66-92%を占め主要な形態であった。また炭酸亜鉛の他に、酸化亜鉛と硫酸亜鉛が、それぞれ0-17%、0-34%を占めていた。硫化亜鉛の寄与は道路塵埃からは推定されなかった。

比較的精度よくフィッティングされたC1、C4、S1について粒径別にみると、C1-B、C1-Cを除き、粒径が小さくなるにつれて硫化亜鉛の存在形態割合が大きくなる傾向があった。

合流式下水道管渠内堆積物と道路塵埃中の亜鉛の存在形態を比較すると、合流式下水道管渠内堆積物では道路塵埃で推定された酸化亜鉛や硫酸亜鉛の形態が推定されていない。同じ排水区、同時期の採取でないため一概に言うことは出来ないが、酸化亜鉛や硫酸亜鉛の形態がみられなくなったことは、道路塵埃が降雨とともに合流式下水道管渠へ入り、そこで堆積するという過程において、亜鉛の存在形態が変容している可能性を示唆するものである。特に、道路塵埃では推定されなかった硫化亜鉛が推定されていることから、亜鉛の硫化物が生じている可能性が考えられる。

(3) 逐次抽出法による亜鉛の存在形態

図7に逐次抽出法によって得られた合流式下水道管渠内堆積物、分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃中の亜鉛の存在形態を示す。分流式下水道汚水管渠内堆積物及び道路塵埃では、交換態+炭酸塩結合態が卓越していた。一方、合流式下水道管渠内堆積物においても交換態+炭酸塩結合態の占める割合は高い傾向がみられるが、鉄酸化物結合態の割合も高い値を示している (C1-D、C4-C、C4-Dについては鉄酸化物結合態の方が高い)。したがって、受水域に放流された亜鉛は容易に溶

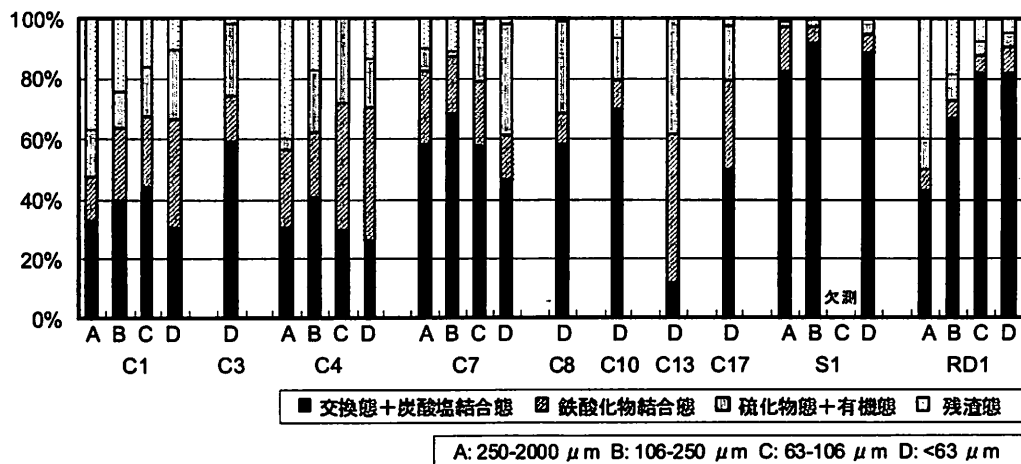


図7 逐次抽出法によって得られた、各試料中の亜鉛の存在形態割合

出することが推測された。

(4) XAFS法と逐次抽出法の比較

図8(a)にXAFS法と得られた試料中の炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛由来の亜鉛の割合と、逐次抽出法によって得られた交換態＋炭酸塩結合態由来の亜鉛の割合を示す。また図8(b)には、XAFS法によって決定した硫化亜鉛由来の亜鉛の割合と逐次抽出法によって求めた硫化物態＋有機態由来の亜鉛の割合についての関係を示す。

図8は、3つの領域に分けて考えることができる。まず、試料の表面付近を評価しているXAFS法と試料の全体を評価している逐次抽出法の結果が一致する時は、試料の存在形態が均一になっていると考えられる。次に、XAFS法による結果が逐次抽出法による結果より大きな値を示す時は、試料の存在形態が均一になっておらず、表面付近に偏在していることを示している。一方、XAFS法による結果が逐次抽出法による結果より小さな値を示す時は、試料の中心部に偏在していることを示している。XAFS法と逐次抽出法の結果の違いが大きければ大きいほど偏在の程度が大きくなっていると考えられる。したがって、炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛と交換態＋炭酸塩結合態の関係をみると、合流式下水道管渠内堆積物では、C17-D（炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛で100%）を除き、XAFS法と逐次抽出法で比較的一致する傾向がみられるため、炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛は合流式下水道管渠内堆積物中で比較的均一に存在している可能性があると示唆される。分流式下水道汚水管渠内堆積物についてはXAFS法の結果が逐次抽出法の結果より小さな値を示した。すなわち、分流式下水道汚水管渠内堆積物中で炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛は、中心部に偏在している可能性があると示唆される。道路塵埃については、XAFS法の結果が逐次抽出法の結果より大きな値を示す傾向があるため、表面付近に炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛が偏在している可能性が示唆された。一方、硫化亜鉛と硫化物態＋有機態の関係をみると、合流式下水道管渠内堆積物（C17-Dを除く）と分流式下水道汚水管渠内堆積物で、XAFS法の結果が逐次抽出法の結果より大きな値を示している。したがって、下水道管渠内堆積物中の硫化亜鉛は、堆積物の表面付近に偏在している可能性が示唆された。

4. 結論

本研究では、CSO汚濁負荷の発生源として合流式下水道管渠内堆積物、その堆積物中の重金属を構成する主要な起源として道路塵埃を考え、下水道管渠内を反応の場であることを考慮した上で、堆積物中および道路塵埃中

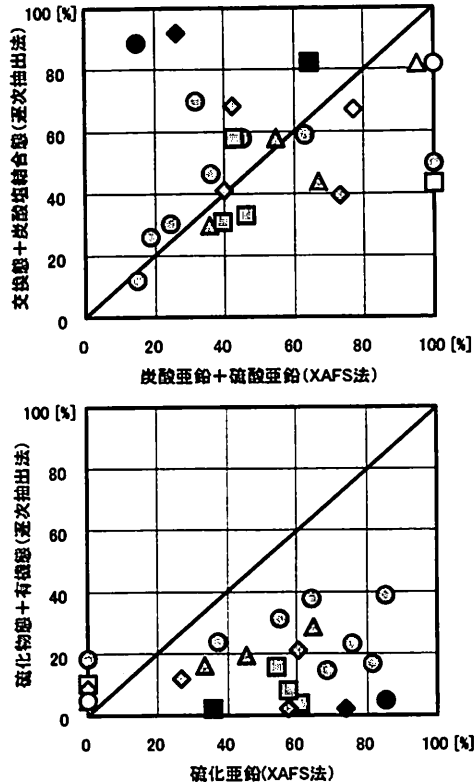


図8 XAFS法と逐次抽出法による亜鉛の存在形態評価の比較 (a) 炭酸亜鉛＋硫酸亜鉛 vs 交換態＋炭酸塩結合態, (b) 硫化亜鉛 vs 硫化物態＋有機態。粒径の違いは、A: □, B: ◇, C: △, D: ○で表しており、合流式下水道管渠内堆積物は灰色 (■), 分流式下水道汚水管渠内堆積物は黒色 (■), 道路塵埃は白色 (□) で表している。

の亜鉛の存在形態をXAFS法を用いて評価した。XAFS法による合流式下水道管渠内堆積物と分流式下水道汚水管渠内堆積物中の亜鉛の存在形態評価から、主要な存在形態は両堆積物とも硫化亜鉛と炭酸亜鉛であると考えられた。一方、道路塵埃中の亜鉛の主要な存在形態は、炭酸亜鉛であると考えられた。また、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から、合流式下水道管渠内において亜鉛の硫化物が生じている可能性が示唆された。XAFS法が試料の表面付近を、逐次抽出法が試料の全体を評価している考え、両者の結果を比較したところ、下水道管渠内堆積物中に存在している硫化亜鉛は、堆積物の表面付近に偏在している可能性が示唆された。

環境中での重金属の溶出を評価する際には、実際に環境中に溶出する可能性がある部分だけを評価するのが理

想的である。XAFS法が粒子全体ではなく、溶出する可能性のある部分を評価していると考えれば、有用な評価手法であると考えられる。しかしながら、実際にはどの部分まで溶出する可能性があるのかについては、十分に明らかになっていないのが現状である。したがって、本研究で得られた合流式下水道管渠内堆積物中の垂鉛の存在形態を溶出特性という観点から評価し、受水域の水生生物に対する毒性の程度について議論を進める必要がある。特に、管渠内で道路塵埃由来の垂鉛が、溶解度の低い硫化物態に変換するというプロセスが、生態毒性の低減化に寄与しているのかどうか、今後検討していく予定である。

謝辞：本研究の一部は、平成19-20年度 日本学術振興会科学研究費補助金（基盤研究(B)「合流式下水道雨天時越流水由来のリスク因子の受水域における挙動解析」(No.19360238, 研究代表者：古米弘明)、平成20年度公益信託下水道振興基金「合流式下水道管渠内堆積物における重金属類の存在量と化学形態の評価」(研究代表者：春日郁朗)、平成20年度(財)鉄鋼業環境保全技術開発基金「都市活動に由来する垂鉛等重金属の受水域における存在形態と動態評価」(研究者代表：小島啓輔)によって実施したものである。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) Gromaire M. C., Gamaud S., Sead M., and Chebbo G.: Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, *Water Research*, Vol. 35, pp. 521-533, 2000.
- 2) Chebbo G., Gromaire M. C., Ahyerre M., and Gamaud S.: Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the 'Marnais' experimental urban catchment in Paris, *Urban Water*, Vol. 3, pp. 3-15, 2001.
- 3) Florence T.M., G.M. Morrison, and J.L. Stauber: Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity, *The Science of the Total Environment*, Vol. 125, pp.1-13, 1992.
- 4) 小島啓輔, 春日郁朗, 栗栖太, 古米弘明: 合流式下水道管渠内堆積物の重金属含有量とその存在形態評価, 第45回環境工学研究フォーラム講演集, pp.17-19, 2008.
- 5) Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M.: Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry*, Vol. 51, pp. 844-851, 1979.
- 6) Segura R., Arancibia V., Zuriga M. C., and Pasten P.: Distribution of copper, zinc, lead and cadmium concentrations in stream sediments from the Mapocho River in Santiago, Chile, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol. 91, pp. 71-80, 2006.
- 7) Manno E., Varica D., and Dongarra G.: Metal distribution in road dust samples collected in an urban area close to a petrochemical plant at Gela, Sicily, *Atmospheric Environment*, Vol. 40, pp.5929-5941, 2006.
- 8) Yann René Ramos Arroyo, Christina Siebe: Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico, *CATENA*, Vol. 71, pp. 497-506, 2007.
- 9) Samrani A. G. E., Lartiges B. S., Ghanbaja J., Yvon J., and Kohler A.: Trace element carriers in combined sewer during dry and wet weather: an electron microscope investigation, *Water Research*, Vol. 38, pp. 2063-2076, 2004.
- 10) 高橋嘉夫: X線吸収微細構造法の地球化学・環境化学への適用, ぶんせき, pp. 189-195, 2009.
- 11) 沼子千弥: 地球科学, 生物試料に対する XAFS の応用, 岩石鉱物科学, Vol. 30, pp. 92-93, 2001.
- 12) M. Nagoshi, T. Kawano, S. Fujiwara, T. Miura, S. Udagawa, K. Nakahara, M. Takaoka and T. Unaga: Chemical states of trace heavy metals in sewage sludge by XAFS spectroscopy, *Physica Scripta*, Vol. 115, pp. 946-948, 2005.
- 13) A. Holara, R. Onuma, Y. Terada, N. Kitajima, T. Abe, H. Saio, S. Yoshida and I. Nakai: Arsenic distribution and speciation in an arsenic hyperaccumulator fern by X-ray Spectrometry utilizing a synchrotron radiation source, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, Vol. 21, pp. 321-328, 2006.
- 14) Yoshio Takahashi, Yutaka Kanai, Hidenori Kamioka, Atsuyuki Ohta, Hiroshi Maruyama, Zhigang Song and Hiroshi Shimizu: Speciation of sulfate in size-fractionated aerosol particles using sulfur K-edge X-ray absorption near-edge structure, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, pp. 5052-5057, 2006.
- 15) 松本諭, 石井秀司, 田辺晃生, 河合潤: XAFS による微粒子の化学状態分析, 鉄と鋼, Vol. 93, pp. 132-137, 2007.
- 16) 山本浩, 名越正泰, 横山隆, 高岡昌輝, 武田信生: 焼却残渣中の Pb の化合物形態解析, 廃棄物学会論文誌, Vol. 18, pp. 67-76, 2007.
- 17) Yoshio Takahashi, Takuro Miyoshi, Sadao Yabuki, Yasuhiro Inada and Hiroshi Shimizu: Observation of transformation of calcite to gypsum in mineral aerosols by Ca K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES), *Atmospheric Environment*, Vol. 42, pp. 6535-6541, 2008.
- 18) Michio Murakami, Makoto Fujita, Hiroaki Furumai, Iluro Kasuga, Futoshi Kurisu: Sorption behavior of heavy metal species by soakaway sediment receiving urban road runoff from residential and heavily trafficked areas, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164, pp.707-712, 2009.
- 19) 太田俊明: X線吸収分光法 -XAFS とその応用-, アイビーシー, 2002.
- 20) M. Nomura: Design and performance of a multi-element SSD for fluorescent XAFS, *KEK Report*, 98-4, 1998.
- 21) Frank E. Huggins, Gerald P. Huffman, J. David Robertson: Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 74, pp.1-23, 2000.

22) Masaki Takaoka, Atsuhiko Shiono, Takashi Yamamoto, Tomoya Uruga, Nobuo Takeda, Tsuchiro Tanaka, Kazuyuki Oshita, Tadao Matsumoto, and Hiroki Harada: Relationship between dynamic change of copper and dioxin generation in various fly ash, *Chemosphere*, Vol. 73, pp. S78-S83, 2008.

23) Takahiro Ishizaka, Susumu Tohno, Chang-Jin Ma, Atsushi Morikawa, Masaki Takaoka, Fumitaka Nishiyama and Kouhei Yamamoto:

Reactivity between $PbSO_4$ and $CaCO_3$ particles relevant to the modification of mineral particles and chemical forms of Pb in particles sampled at two remote sites during an Asian dust event, *Atmospheric Environment*, Vol. 43, pp. 2550-2560, 2009.

(2009.5.22 受付)

Evaluation of zinc speciation in combined sewer sediments with XAFS analysis and sequential extraction method

Keisuke KOJIMA¹, Ikuro KASUGA¹, Futoshi KURISU² and Hiroaki FURUMAI²

¹Department of Urban Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo

²Research Center for Water Environment Technology, School of Engineering, The University of Tokyo

Combined sewer sediments and road dusts have been concerned as one of the main loads of combined sewer overflow (CSO) pollution. In this study, the zinc speciation of them were evaluated with X-ray absorption fine structure (XAFS) analysis and sequential extraction method. From the results of XAFS analysis, the main zinc speciation in combined sewer sediments were ZnS and $ZnCO_3$, and that in road dusts were $ZnCO_3$. Since ZnO and $ZnSO_4$ evaluated in road dusts were not evaluated in combined sewer sediments and ZnS evaluated in combined sewer sediments were not evaluated in road dusts, transformation into ZnS probably proceeded in combined sewer sediments. Considering that XAFS analysis evaluated the surface of sediment particles and sequential extraction method which evaluated all of sediment particles, the results of XAFS analysis and sequential extraction method suggests that zinc sulfides which found in combined sewer sediment were present in the surface of sediment particles.