

B-1 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

○小島 啓輔^{1*}・春日 郁朗¹・栗栖 太¹・古米 弘明¹

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

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

1. はじめに

合流式下水道の管渠では、晴天時には汚水のみが流下しているが、雨天時には汚水に加えて雨水も流入するため、下水処理場の処理能力を超えるような雨水の流入がある場合には、未処理下水が合流式下水道雨天時越流水 (Combined Sewer Overflow: CSO) として公共用水域に排出される。水質汚濁や悪臭、公衆衛生上の観点から、近年 CSO は問題視されている。平成 16 年には、下水道法施行令の改正によって、今後 10 年以内に合流式下水道の改善を図る旨の規定がなされた。しかし、平成 19 年度の調査では、改善対象 191 都市の約 4 割にあたる 80 都市で計画通りに改善事業が進捗していない状況にある (国土交通省, 2008)。

現在のところ、CSO の汚濁負荷は有機汚濁指標である BOD で管理されている。その CSO の汚濁負荷の発生源として、無降雨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 (Gromaire *et al.*, 2000) がある。合流式下水道管渠内には、生活汚水に含まれる懸濁物に加え、道路塵埃等に由来する汚濁物質も堆積物として蓄積している。特に、道路塵埃等に由来す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 (Chebbo *et al.*, 2001)。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)によって溶解性や毒性などの性質が大きく異なることが指摘されている (Florence *et al.*, 1992)。管渠内堆積物は、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

なる形態に変容していることが予想される。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、管渠内堆積物中での重金属の変容 (存在形態の変化) についても考慮する必要がある。

以上の観点から、本研究では、実際の合流式下水道管渠から堆積物を採取し、堆積物中の重金属の含有量及びその存在形態について調査した。また比較対象として分流式汚水管渠からも堆積物を採取し、重金属の含有量、存在形態を比較した。

2 調査・分析方法

(1) 試料の採取

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汚水管渠内堆積物を 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。

(2) 試料の前処理

採取した試料はプラスチック製の篩を用いて 63 μm 以下、63 - 106 μm 、106 - 250 μm 、250 - 2000 μm の四つの画分に分粒した。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) でろ過したものをを用いて湿式分粒を行った。分粒後、各画分の試料の一部を用いて含水率、強

熱減量(600℃で1時間)を測定した。

(3) 重金属の測定方法

堆積物中の重金属の含有量を評価するために試料約 200 mg-dry に対して Microwave 酸分解法(EPA method 3051)を用いて分解を行った。Microwave 酸分解をする前には試料を硝酸に約 6 時間浸漬させ、有機物の予備分解を行った。一方、重金属の存在形態を評価するために Yann らの方法(Yann and Christina, 2007)を一部改変し、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, pH4.5)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, pH3)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。

重金属の測定には ICP-MS(Yokogawa HP 4500)を用いた。

なお、評価対象とした重金属はクロム(Cr)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、鉛(Pb)の5種類とした。

3. 調査結果及び考察

(1) 粒度分布、強熱減量

図1に各地点における粒度分布、強熱減量を示す。合流式下水道管渠内堆積物では St C17 の送泥管を除き、各地点とも 250 - 2000 μm の画分が 80%以上を占めていた。さらに、合流幹線だけをみると 250 - 2000 μm の画分は 94%以上を占めていた。一方、分流式污水管渠内堆積物は 250 - 2000 μm の画分が 55%と比較的小さな粒子の割合が高かった。これらの結果より、合流式下水道管渠内堆積物と分流式污水管渠内堆積物とは、堆積物の起源に差異があることが推察された。

各地点の強熱減量を比較すると、合流式下水道管渠内堆積物は 1.4 - 7.7%であったのに対して分流式污水管渠内堆積物は 3.7%であった。粒径別の強熱減量は、63 μm 以下、63 - 106 μm 、106 - 250 μm 、250 - 2000 μm でそれぞれ 13.8 - 47.0、4.7 - 25.2、1.4 - 9.6、1.1 - 6.3%(min - max)であり、粒径の小さな粒子ほど高い強熱減量を示すことが明らかになった。

(2) 重金属含有量

図2に合流式下水道管渠内堆積物の重金属含有量を示す。中央値で Cr、Ni、Cu、Zn、Pbそれぞれ 36、34、117、425、60 mg kg^{-1} であった。比較対象として分流式污水管渠内堆積物中の重金属含有量をみると、Cr、Ni、

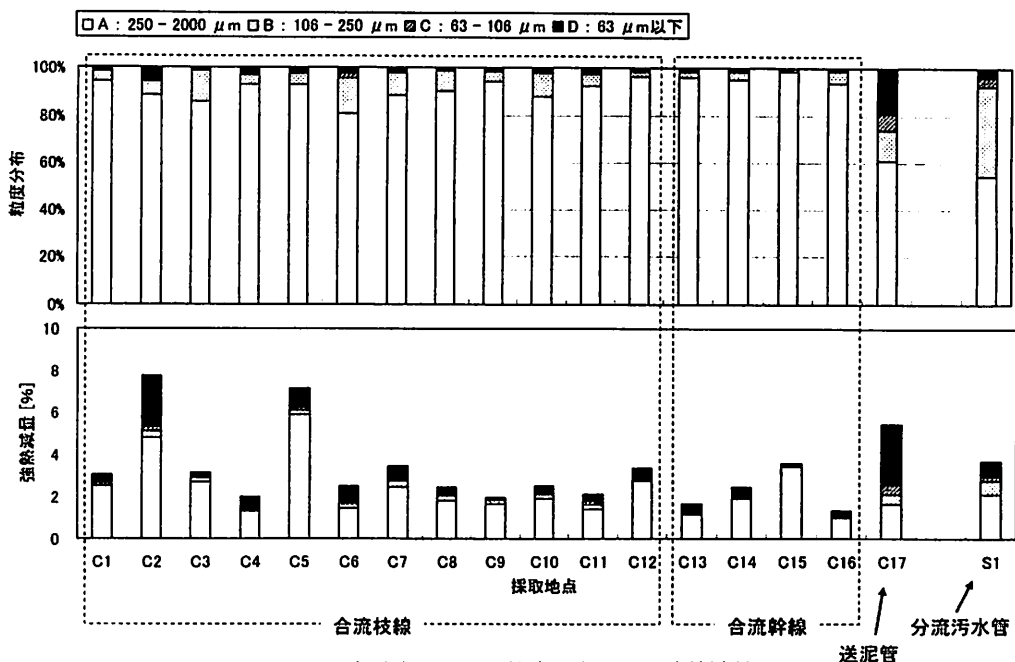


図1 各地点における粒度分布および強熱減量

Cu、Zn、Pb はそれぞれ 161、1612、1448、929、153 mg kg⁻¹ であり、合流式下水道管渠内堆積物に比べ Pb を除き有意(p<0.05)に高い値を示した。また Ni、Cu、Pb は、Cr や Zn に比べて地点間の差が大きいことがわかる。なお、粒径の小さな粒子ほど重金属を多く含有している傾向もみられた。粒径の分け方が異なるため正確な比較は難しいが、Rocher らのパリでの調査では、Cu で 150 - 790 mg kg⁻¹、Zn で 1200 - 2100 mg kg⁻¹、Pb で 690 - 3180 mg kg⁻¹ の範囲で確認されている (Rocher *et al.*, 2004)。本調査とパリでの調査を比較すると、Cu の含有量は同程度であるが、Zn と Pb の含有量は本調査の方が大幅に低いことが示された。

(3) 重金属の存在形態

存在形態の評価結果の一例として、同じ排水区内の Cu、Zn の存在形態割合を図3に示す。合流式下水道管渠内堆積物中の Cu は C11 を除き硫化物態 + 有機態が卓越していた (45 - 65%)。交換態 + 炭酸塩結合態、鉄酸化物結合態の割合は、それぞれ 0 - 5%、1 - 12% であった。一方、Zn については C15 を除き交換態 + 炭酸塩結合態が多く存在していた (42 - 66%)。鉄酸化物結合態、硫化物態 + 有機態の割合は、それぞれ 10 - 29%、7 - 15% であった。各地点とも交換態 + 炭酸塩結合態 > 鉄酸化物結合態 > 硫化物態 + 有機態という傾向がみられた (C15 は鉄酸化物結合態 > 交換態 + 炭酸塩結合態 > 硫化物態 + 有機態)。

合流式下水道管渠内堆積物と分流水管渠内堆積物中の重金属存在形態を比較すると、Cu では合流式下水道管渠内堆積物では硫化物態 + 有機態が卓越していたのに対し、分流水管渠内堆積物では交換態 + 炭酸塩結合態が相対的に多く存在していた。Zn については交換態 + 炭酸塩結合態が卓越していたのは変わらないが、その割合に差異がみられた。図1より、合流式下水道管渠内堆積物と分流水管渠内堆積物の強熱含量 (有機物量) には顕著な違いはみられないことから、有機物量以外の要因がこれらの重金属の存在形態に影響を及ぼすことが推測された。

4. まとめ

本調査結果は以下の3点にまとめられる。

- 合流式下水道管渠内堆積物の粒径分布を評価したところ、各地点とも 250 - 2000 μm の画分が 80% 以上を占めていた。
- 合流式下水道管渠内堆積物中の重金属含有量を評価したところ、Ni、Cu、Pb は、Cr や Zn に比べて地点間の差が大きかった。
- 合流式下水道管渠内堆積物中の Cu と Zn の存在形態を分析したところ、Cu では硫化物態 + 有機態、Zn

では交換態 + 炭酸塩結合態が優占していた。一方、分流水管渠内堆積物の分析からは、Cu では交換態 + 炭酸塩結合態が優占しているという差異が確認された。

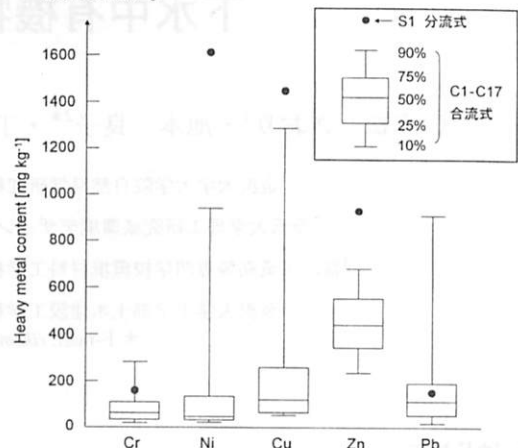


図2 合流式下水道管渠内堆積物及び分流水管渠内堆積物中の重金属含有量

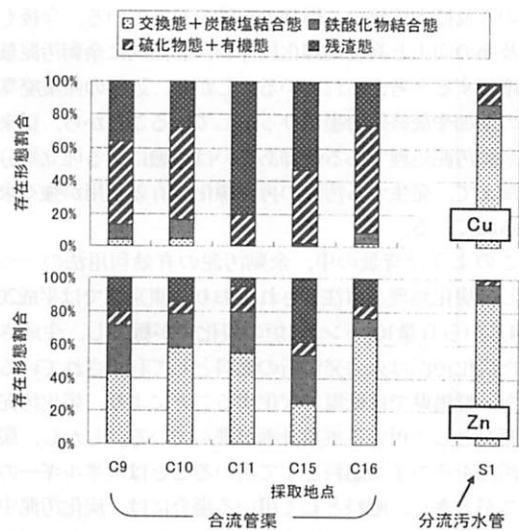


図3 合流式下水道管渠内堆積物と分流水管渠内堆積物中の Cu と Zn の存在形態割合

参考文献

- Chebbi G., Gromaire M. C., Ahyerre M., and Gamaud S. (2001) Production and transport of urban wet weather pollution in combined sewer systems: the 'Marais' experimental urban catchment in Paris, *Urban Water*, Vol. 3, pp. 3-15.
- Florence T.M., G.M. Morrison, and J.L. Stauber (1992) Determination of trace element speciation and the role of speciation in aquatic toxicity, *The Science of the Total Environment*, Vol. 125, pp.1-13.
- Gromaire M. C., Gamaud S., Saad M., and Chebbi G. (2000) Contribution of different sources to the pollution of wet weather flows in combined sewers, *Water Research*, Vol. 35, pp. 521-533.
- Rocher V., Gamaud S., Moilleron R., and Chebbi G. (2004) Hydrocarbon pollution fixed to combined sewer sediment: a case study in Paris, *Chemosphere*, Vol. 54, pp. 795-804.
- 国土交通省 (2008) 全国の合流式下種銅改善の進捗状況の評価結果と今後の取り組みについて (http://www.go.jp/kishakisha0804/040314_.html)