

論文の内容の要旨

論文題目 合流式下水道管渠内堆積物及び雨天時越流水に含まれる重金属の存在形態特性

氏名 小島 啓輔

合流式下水道では、雨天時に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。CSO は、水域における水質汚濁や悪臭、生態系への影響、親水活動における衛生学的安全性が懸念されている。下水道法施行令の改正を経て、平成 16 年度より原則平成 25 年度までに合流式下水道の改善を図る旨が規定されているが、平成 20 年度末の調査では、改善対象 191 都市のうち 50 都市で計画通りに改善事業が進捗しておらず、目標達成(汚濁負荷量の削減、公衆衛生上の安全確保、夾雑物の削減)がやや困難な状況にあると評価されている(国土交通省、2009)。

汚濁負荷量の削減に係る目標については、合流式下水道の各吐き口からの放流水の平均水質が BOD で 40 mg L^{-1} 以下であることとして雨天時放流水質基準が定められているが、CSO には重金属や多環芳香族炭化水素類などの微量有害化学物質が含まれており、CSO の影響を評価する場合には、これらの物質の重要度についても考慮する必要があるといえる。

CSO の汚濁負荷の発生源として、晴天時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。しかしながら、CSO 汚濁負荷に関する重金属の挙動については未解明な部分が多いのが現状である。したがって、CSO に含まれる重金属の影響を評価するには、CSO の大きな負荷源となる管渠内堆積物を含む重金属の挙動を把握することが重要な課題であるといえる。

また、重金属はその存在形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)。さらに、下水管渠は単なる輸送施設であると考えられてきたが、様々な化学的、生物学的反応の影響を受けていると想像される。したがって、CSO に含まれる重金属の影響を評価するには、下水管渠を『反応装置(反応の場)としての下水管渠』として捉え、重金属の総量だけでなく存在形態についても考慮することが非常に重要であると考えられる。

そこで、本研究では、CSO 汚濁負荷の大きな発生源として管渠内堆積物を考え、CSO による重金属負荷を評価するために CSO 中の懸濁物と管渠内堆積物中の重金属含有量及び存在形態を調査し、現状を明らかにすること、管渠内堆積物中の重金属の発生源として道路塵埃を考え、合流式下水道整備区における重金属の存在形態の変化を明らかにすることを目的とした。

第一に、実際に受水域に放流される CSO を採取することにより、CSO 中の重金属濃度だけでなく、SS や TN、TP などの一般水質項目や健康関連微生物を含め濃度レベルを把握した。さらに懸

濁物中重金属の存在形態を明らかにし、受水域に放流された際の重金属による生態系へ与える潜在的な影響を評価した。その結果、懸濁物由来の指標である SS の挙動は、試料を採取するまでの降水量によって左右されることが示され、溶存物質由来の指標である NH_4^+ の挙動は、試料を採取するまでの降水量に加えて、採取した時間の影響を受けることが示唆された。CSO 中の重金属は、SS と強い相関を示し、そのほとんどが懸濁物由来であることが示され、CSO 中の重金属の挙動は、試料を採取するまでの降水量が少ないと大きな濃度を示し、その後減少する傾向を示した。CSO 懸濁物中の重金属の存在形態には、各重金属で優占的な画分がみられた。Cr では鉄酸化物結合態(45.2%)と残渣態(39.7%)、Ni では交換態+炭酸塩結合態(29.0%)と鉄酸化物結合態(43.2%)、Cu では交換態+炭酸塩結合態(32.8%)と鉄酸化物結合態(33.0%)、Zn では交換態+炭酸塩結合態(79.8%)、Pb では交換態+炭酸塩結合態(42.7%)と鉄酸化物結合態(51.7%)がそれぞれ優占的であった。もともと溶出しやすい画分である交換態+炭酸塩結合態を重金属によるリスクを評価する際にもっとも重要な画分であると考え、CSO 懸濁物中の重金属では Zn がもともと溶出しやすく重要な重金属であることが示された。

第二に、CSO 汚濁負荷の重要な発生源として合流式下水道管渠内堆積物中の重金属含有量及びその存在形態を現場調査から明らかにした。東京都区部において複数地点から管渠内堆積物を採取し、各粒径画分における重金属含有量及び存在形態を明らかにした。さらに管渠内堆積物中の重金属含有量及び存在形態を粒径の差異の観点から評価した。その結果、合流式下水道管渠内堆積物中の重金属含有量及びその存在形態は地点ごとに異なり、採取した地点の特徴(発生源や管渠の構造)を反映していると推測された。しかし、重金属の存在形態については、重金属の種類によって優占的な画分が存在しており、Ni と Zn、Pb については、水溶性が高いと考えられる交換態+炭酸塩結合態の画分が優占的であった。また、粒径の小さな画分(63-106 μm , 63 μm 以下)ほど重金属含有量が高く、さらに溶出する可能性のある画分の割合が大きい傾向を示した。堆積物中では、粒径の小さな粒子の存在量は小さいが、粒径の小さな粒子は流出しやすいため、CSO 汚濁負荷を考える際には、粒径の小さな粒子を制御することが重要となることが示唆された。CSO 中の懸濁物との合流式下水道管渠内堆積物との比較より、CSO が生じている時には、合流式下水道管渠内堆積物中の粒径の小さな粒子が選択的に再浮遊し、掃流されている可能性を示唆された。

第三に、重金属の中でも、2003 年に水生生物保全の観点から、環境基準(生活環境項目)に追加された Zn について注目し、X 線微細吸収構造(X-ray absorption fine structure; XAFS)法を用いて、合流式下水道管渠内堆積物及び道路塵埃中の Zn の存在形態を評価した。その結果、合流式下水道管渠内堆積物中の Zn の主要な存在形態は ZnS と ZnCO_3 と推定された。一方、道路塵埃中の Zn の主要な存在形態は、 ZnCO_3 であると考えられた。さらに、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 Zn の存在形態の差異から、合流式下水道管渠内において Zn の硫化物化が生じていることが示唆された。また、逐次抽出法との比較により、下水道管渠内堆積物中に存在している ZnS は、堆積物の表面付近に偏在していることが推察された。

第四に、合流式下水道管渠内堆積物中の重金属の重要な発生源として道路塵埃を考え、道路塵埃が合流式下水道によって都市域から排除され、CSO として受水域に放流されるまでにどのような存在形態の変化が生じているのかを評価した。その結果、道路塵埃が雨水と混合することによ

って、重金属が溶出してくることが示された。雨水と混合することによって溶出してくる重金属の存在形態は、フリーイオン態＋不安定錯体形態が多く、Ni、Cu、Zn、Pb でそれぞれ平均で、68.5%、83.5%、96.5%、84.5%であり、下水道に流入した際に、溶存態重金属の存在形態が容易に変化する可能性を示唆した。重金属の溶出挙動を把握するため、溶出速度係数及び吸着速度係数を推算した結果、Cu が溶出しやすいことが示唆された。また、Pb については吸着速度係数が大きく評価され、Pb の挙動には吸着に注目すべきであることが示された。雨水と接触し、重金属を溶出した後の道路塵埃を下水と混合すると、さらに重金属が溶出することが示され、下水道に流入した道路塵埃が、下水道管渠内で重金属を溶出していることが示された。Zn については雨水と接触して溶出した量よりも、下水と混合した時のほうが溶出量が多いことが示唆された。また、雨水と接触することによって道路塵埃から溶出した重金属の存在形態は、フリーイオン態＋不安定錯体形態のものがほとんどであったが、下水と混合することによって、フリーイオン態＋不安定錯体形態の存在形態割合は減少し、安定錯体形態の溶存態重金属が増加することが示された。さらに、実際の堆積環境を模擬して、道路塵埃中 Zn の存在形態がどのように変化するか検証した結果、道路塵埃中では硫化物化が生じていると考えられたが、硫化物化した Zn 量が少なく、逐次抽出法では証明できなかった。一方で、標準試薬を用いた系では鉄酸化物結合態や硫化物態＋有機態の画分が増加していることから、硫酸還元による存在形態変化が窺われた。

以上を総括すると、CSO による重金属汚濁負荷の制御に対しては、管渠内堆積物の粒径の小さな粒子を制御することが重要であること、合流式下水道整備区では、重金属の存在形態変化が生じており、発生源での存在形態と異なっていることが示され、重金属のリスク管理の上で重要となる重金属の存在形態に関する重要な知見が得られた。フリーイオン態＋安定錯体形態の重金属が下水道に流入し、安定錯体形態へ存在形態が変化すること、下水道管渠内で、堆積することによって、溶出しにくい形態へ存在形態が変化することなど、リスクが低減する方向に存在形態が変化していることが考えられた。合流式下水道は、効果的な管理の下で運営すれば、ノンポイントソース由来の重金属リスクを下げる可能性がある。今後は、どのような管理手法が効果的であるか解明することが望まれる。