

ダイオキシン類汚染底質の含有量と溶出量の相関性に関する基礎検討

五洋建設株式会社 正会員 ○佐藤昌宏*, 非会員 高橋祐一*

株式会社カネカテクノロジー 非会員 波戸義雄**

1. はじめに

ダイオキシン類による底質汚染に係る環境基準（含有量基準値 **150 pg-TEQ/g**）が平成 **14 年 9 月 1 日** に施行され、全国の港湾・河川・運河の底質が環境省、地方自治体により調査された。これらの調査結果から **6 港湾** で環境基準値を超えるダイオキシン類汚染が確認されている¹⁾。また、海洋汚染防止法施行例の改正が平成 **15 年 10 月 1 日** に施行され、溶出量 **10 pg-TEQ/l** 以上のダイオキシン類を含む水底土砂について排出方法に関する基準が設けられた。汚染の可能性がある箇所の浚渫土は、ダイオキシン類の含有量と溶出量の両者を事前に分析する必要がある。両者の相関が明らかであれば、一方の分析数を減らし高額な分析コストの削減に繋げることができる。以上を踏まえ、溶出量と含有量の相関を作成することを目的に分析値の比較を行ったが、同一サンプルにおいて、試料の調製方法によって溶出量値が異なることが明らかになった。本研究では、これらの測定方法による測定値を比較し、それぞれの分析方法の特性の抽出を試みた。

2. 分析方法

2. 1 底質試料

既存調査より高濃度の汚染が確認されている某海域で採取した底質試料を、サンプルとして使用した。なお、土質分類はシルト、強熱減量 **11.9～20.8%**、液性限界 **78.4～89.1%**、塑性限界 **54.5～63.3%**であった。

2. 2 ダイオキシン類含有量試験

含有量の分析は、公定法である「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（環境庁水質保全局水質管理課：**H12.3**）に従い実施した。

2. 3 ダイオキシン類溶出量試験

溶出量の分析は、公定法である環境省告示第 **68 号(H15.6)**に従い実施した。溶出水の作成には次の2方法がある。①ダイオキシン類の溶出の操作を行って得られた懸濁液を孔径 **1 μm** のガラスフィルターペーパー（**GFP**）を用いてろ過を行う（以下、ろ過分離法とよぶ）。②ろ過が著しく困難な場合は、当該懸濁液を **3,000 回転/分** で **20 分間**遠心分離した後の上澄み液を用いる。（以下、遠心分離法とよぶ。ただし、遠心分離後の上澄みを採取する際に微粒子が上澄みに混入して分析値を高める恐れがあり、ろ過分離法と同じ **GFP** を用いたろ過を追加して測定検液とした。）今回実験に使用した試料底質中には、細粒分が多く、ろ過性が著しく困難であったため、両法を実施し、分析値への影響について調査した。

3. 分析結果

分析結果（表-1）に示すように、遠心分離法の溶出量（溶出濃度）は、ろ過分離法と比較して **10～80 倍**の値を示した。溶出水の性状については、ろ過分離法は無色透明であったが、遠心分離法は **GFP** ろ過を行ったにもかかわらずコロイド分と思われる白い濁りが確認された。このことより、底質ダイオキシン類の溶出量は、溶出水の作成方法によって差異が生じる可能性のあることがわかった。従って、分析結果を評価する際は、溶出水の作成方法を確認後、評価することが必要である。参考として、表-2に試料 **No1** の **PCDDs/PCDFs**、**コプラナ-PCBs** の含有量分析結果を示す。

表-1 ダイオキシン類の含有量と溶出量の分析結果

試料No	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7
含有量 pg-TEQ/g	6,200	4,900	9,900	9,600	9,000	7,600	4,300
溶出量 pg-TEQ/l							
溶出水作成方法:遠心分離法	500	330	650	500	未分析	未分析	1,000
溶出量 pg-TEQ/l							
溶出水作成方法:ろ過分離法	46	10	63	18	41	45	12
溶出量の比率							
遠心分離法÷ろ過分離法	10.9	33.0	10.3	27.8	—	—	83.3

表-2 ダイオキシン類及びコプラナ PCB 分析結果 試料 No1

	毒性当量(TEQ) pg-TEQ/g-dry
Total PCDDs	3,400
Total PCDFs	2,800
Total コプラナ-PCBs	31
Total DXNs	6,200

キーワード：ダイオキシン類、汚染底質、含有量、溶出量、分配平衡法

連絡先：*東京文京区後楽 **2-2-8, TEL03-3817-7521**, **兵庫県高砂市高砂町宮前町 **1-8, TEL:0794-45-2315**

4. 分配平衡法による溶出量の計算値

底質の含有量基準値の **150 pg-TEQ/g** は、①底質中の間隙水の濃度に着目して底質濃度を規定する分配平衡法と、②実際にダイオキシン類に汚染された底質を用いて水への振とう分配試験を行い水質への影響を考慮する方法の両者を勘案し定めている²⁾。その際、底質の間隙水濃度は、水質環境基準値である **1 pg-TEQ/l** としている。

本検討では、分配平衡法を用い、実測値であるダイオキシン類含有量と有機炭素割合から溶出量を計算、推定した。算定式を(1)、計算結果を表-3に示す。

$$Kp = Cs / Cd = foc \cdot Koc \quad (1)$$

Kp ：底質中、固相と間隙水の分配係数

Cs ：固相の化学物質濃度 (pg-TEQ/g) 実測値を代入

Cd ：間隙水中の化学物質濃度 (pg-TEQ/l)

foc ：有機炭素割合 (%)

含有量の基準値設定時は **5%** [同手法を用いるドイツ・フランスと同じ数値] を用いているが、ここでは実測値を使用。

Koc ：有機炭素と水の分配係数 含有量の基準値設定時に用いている以下の式を使用。

$$\log Koc = 1.03 \times \log Kow - 0.61 \quad (2), \log Kow : \text{オクタノール-水分配係数} = 6.9 \quad (3)$$

5. 分析結果と分配平衡法から求まる溶出量の比較

ダイオキシン類の含有量と溶出量の分析結果と、分配平衡法から求まる溶出量の比較を、図-1に示す。

遠心分離法により得られた値が、分配平衡法から求まる溶出量と比較して大幅に高くなったことから、上述の分配平衡理論によらないダイオキシン類の溶出水への分配があったと考えられた。その原因として遠心分離後に用いた孔径 **1 μm** の **GFP** で除去できなかった白濁物質（コロイド分）にダイオキシン類が付着しており、これがダイオキシン類液相濃度に上乗せされた可能性が示唆される。

一方、ろ過分離法では底質の固形分がろ過抵抗となり、コロイド分が分離ケーキに捕捉されたために分配平衡から求まる計算値に近い分析値になったと考えられる。

6. まとめ

ダイオキシン類溶出量の測定において、溶出水の作成方法により溶出量の値が大きく変動することが明らかになった。ろ過分離法と遠心分離法の比較において、前者はろ過に著しい困難を伴うものの高濃度の底質においても、分配平衡法の計算値に符合する結果が得られた。一方、遠心分離法を用いると、より高い溶出値が得られた。安全側評価をする場合や分析期間が限られる過の時間を多くとれない場合には、遠心分離法の利用も考慮する必要がある。

今回は、含有量の低い底質ダイオキシン類の分析を行っていないが、今後は更なるデータの蓄積を行い、各種測定方法の特性を明らかにするとともに、含有量との相関性の精度を高めていく所存である。

表-3 分配平衡法から求まるダイオキシン類の溶出量

試料No	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7
foc : 有機炭素割合 % (実測値)	7.9	9.4	9.4	8.4	7.4	6.7	5.6
Cs : 含有量 pg-TEQ/g (実測値)	6,200	4,900	9,900	9,600	9,000	7,600	4,300
Cd : 溶出量 pg-TEQ/l (計算値)	24.8	16.5	33.3	36.1	38.5	35.9	24.3

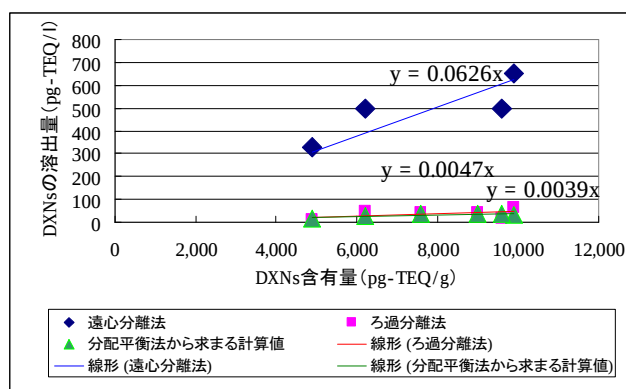


図-1 分析結果と分配平衡法から求まる溶出量

参考文献

- 1) 小田勝也：港湾におけるダイオキシン類対策への取り組み, *Marine Voice* 21 vol.233, pp8-11.
- 2) 瀬川恵子：ダイオキシン類に係る底質環境基準の設定, 用水と排水, vol.44 No.9, pp48-53.