

(55) 河川底質粒径分布別および底質由来浮遊粒子中のダイオキシン類含有量

Quantification of Dioxins in the Sieved Fraction of River Sediment

谷口省吾\*、下向教文\*\*、奥田直哉\*\*、高浪龍平\*\*、尾崎博明\*\*\*、濱崎竜英\*\*\*\*、菅原正孝\*\*\*\*

Shogo TANIGUCHI\*, Norihome SHIMOMUKAI\*\*, Naoya OKUDA, \*\*, Ryohei TAKANAMI\*\*,  
Hiroaki OZAKI\*\*\*, Tastuhide HAMASAKI\*\*\*\*, Masataka SUGAHARA\*\*\*\*

ABSTRACT ; Dioxin pollution of aquatic sediments has been one of the important environmental problems in Japan. Grain size distribution and organic constituents may play important roles in dioxin contents in sediments, which have not been well investigated. This paper aimed to quantify dioxins(PCDDs/Fs and co-PCBs) in sieved surface sediment fractions obtained from Kizu and Sumiyoshi River in Osaka, Japan. The samples were prepared and analyzed following “the Manual of the Survey and Measurement of Dioxins in Sediment” (Environment Agency in Japan, 2000) and “Method for determination of tetra- through octa- chlorodibenzo-p-dioxins, tetra- through octa-chlorodibenzofutans and coplanar polychlorobiphenyls in industrial water and wastewater” (Japanese Standards Association, 1999) The results showed that TEQ concentrations of dioxins increased with increasing the contents of Ignition Loss (IL) in the sediment fractions. Thus, reporting dioxin contents in sediments without considering grain size distribution may be erroneous, and conventional sediments. This information can be useful for effective remediation of dioxin-contaminated sediments.

KEYWORD ; PCDDs, PCDFs, Co-PCBs, river sediment, sediment fraction

1. はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法が施行されたことをうけ、ダイオキシン類による水底の底質の汚染に係る環境基準が 150pg-TEQ/g に定められた。排ガスなどに比べ、底質中でのダイオキシン類の対策の確立については対応され始めたばかりである。

ダイオキシン類に汚染された底質を除去するに当たっては様々な手法が用いられており浚渫は汚染底質対策の中では最も一般的な対応である。浚渫は底質を巻き上げる場合が多く、汚染の拡大につながる可能性がある。汚染底質の除去であれば汚染区域を閉鎖するなどの対策を施し、汚染物質の拡散を防止するため留意されるが、浚渫は汚染底質の除去に限らず河床の安定化や航路確保のためなど行われる場合もあり、それらの場合は基本的には濁水の拡散を防ぐことに主眼を置き対策が行われている。

底質由来の微粒子を含む濁水はこれまでは主に凝集沈殿等で処理されている。しかし、堤ら<sup>1)</sup>によれば焼却炉スクラバ排水において 0.1  $\mu\text{m}$  の粒子にも高濃度のダイオキシン類が存在することが述べられており、

これまで溶存性とされていた 1.0  $\mu\text{m}$  以下の微粒子にもダイオキシン類が比較的高い濃度で吸着していることが明らかになった。また、1.0  $\mu\text{m}$  以下の微粒子については凝集沈殿のみによる処理では必ずしも十分に除去を

---

\*大阪産業大学新産業研究開発センター (High-Tech Research Center, Osaka Sangyo University)

\*\*大阪産業大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Osaka Sangyo University)

\*\*\*大阪産業大学工学部都市創造工学科 (Dept. of Civil Engineering, Osaka Sangyo University)

\*\*\*\*大阪産業大学人間環境学部都市環境学科 (Dept. of Urban Environment, Osaka Sangyo University)

行うことが困難である場合も多く、底質中の微粒子についても同様の問題があると考えられる。しかし、河川底質中のダイオキシン類の挙動についてはこれまであまり調査されておらず不明な点が多い。底質中のダイオキシン類については海域の底質について交通エコロジー・モビリティ財団による調査<sup>2)</sup>で底質の粒径ごとのダイオキシン類含有量(pg-TEQ/g)について検討されているが、篩分は砂、シルト、粘土でされており詳細に分画を行った例は少ない。

そこで、本研究では河川底質について2000  $\mu$ mから1  $\mu$ m以下の粒子を対象としていくつかに分画し、それぞれの粒径へのダイオキシン類の分配について毒性を有する2,3,7,8置換体のみならず1~8塩素全ての異性体の定量を行い、それを基に同族体分布についても検討を行った。また、実際に底質の沈降実験を行い、有機物の挙動とダイオキシン類について検討を行い微粒子中のダイオキシン類の挙動について明らかにした。底質試料は大阪府内の2地点(木津川、住吉川(詳細は)より採取し、検討を行ったが、本稿では木津川底質より得られた結果より考察を行い、住吉川底質はその比較対象とした。

## 2 底質の前処理および測定

### 2.1 底質の採取

底質の採取は大阪府下の木津川(落合下渡船場)および住吉川(正平橋上流120m)の2カ所で2003年8月13日に行った。いずれの地点も河口に近く周辺は工業地帯である。底質の採取にはエグマンバージ採泥器を用いて底質表面を採取した。採泥量は約40リットルである。採取した底質はステンレス製容器に移し、外観、臭気、生物の有無、温度、pH、等について観察、測定を行った。また、河川水についても水温、pHを測定した。採取した底質と水質の性状を表1に示す。

表1 底質の一般性状

| 水域名     |        | 住吉川     | 木津川    |
|---------|--------|---------|--------|
| 採取地点    |        | 正平橋上流   | 落合下渡船場 |
| 底質の一般性状 | 外観     | 砂混じりシルト | シルト    |
|         | 色相     | 黒       | 黒      |
|         | 臭気     | 硫化水素臭   | 硫化水素臭  |
|         | 泥のpH   | 6.86    | 7.12   |
|         | 泥温(°C) | 24.9    | 26.5   |
| 水質の一般性状 | 水温(°C) | 26.7    | 27.2   |
|         | 水のpH   | 7.07    | 6.86   |

### 2.2 前処理、分画方法および測定

採取した底質は直ちに風乾によって乾燥を行った。風乾後、貝殻など大きい夾雑物を除去しステンレス製の2mmのふるいで篩分したものを試料とした。

測定試料の分画は土質区分より2000~75  $\mu$ mの粒子である砂、75~5  $\mu$ mの粒子であるシルトおよび5  $\mu$ m以下の粒子である粘土の3区分で分画することを基準し、その他については可能な限り細分化を行った。

木津川については2000~425  $\mu$ m、425~150  $\mu$ m、150~75  $\mu$ m、75~53  $\mu$ m、53~38  $\mu$ m、38~20  $\mu$ m、20  $\mu$ m以下および、10~1  $\mu$ m、1  $\mu$ m以下で分画を行った。

### 2.3 底質の分析方法

底質のダイオキシン類の分析は「ダイオキシン類に係る底質調査マニュアル」<sup>3)</sup>に準拠し、測定については高分解能GC/MS(HP6980-JMS700D)により測定を行った。

使用したGCカラムは、1~3塩素化および4~6塩素化のポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシンおよびポリ塩化ジベンゾフラン(PCDDs/Fs)の測定についてはSP-2331(60m×0.32mm I.D Phase 200um, SUPELCO)、7,8塩素化のPCDDs/FsについてはDB-17 (30m×0.32mm I.D Phase 250um, J&W Scientific)、コプラナーポリ塩化ビフェニル(co-PCBs)についてはHT-8 (50m×0.22mm I.D Phase 250um, SEG)の3種類であり、可能な限り異性体の分離に努めた。1~3塩素化PCDDs/Fsの測定で用いた標準品はCIL製EDF-4954,EDF-4955である。標準品にない異性体の定性は文献<sup>4)</sup>に基づき行った。また、底質の浮遊物質(SS)、強熱減量(VSS)については下水試験法<sup>5)</sup>に従った。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 河川底質中ダイオキシン類について

表 2 に木津川および住吉川の底質中のダイオキシン類の測定結果を示す。木津川は 70pg-TEQ/g であり、住吉川は 54pg-TEQ/g であった。表 3 に示す既往の調査結果<sup>6)</sup>と比較すると、どちらも低い結果となった。既往調査の採取地点から若干、離れた地点で採取した事が影響したと思われる。

表 2 ダイオキシン類測定結果

| 河川名 | 底質測定値<br>(pg-TEQ/g) |
|-----|---------------------|
| 木津川 | 70                  |
| 住吉川 | 54                  |

表 3 ダイオキシン類の既往調査結果

| 河川名               | 底質測定値<br>(pg-TEQ/g) |
|-------------------|---------------------|
| 木津川(落合上渡)         | 200                 |
| 住吉川(住之江大橋下流 100m) | 170                 |

PCDDs, PCDFs, co-PCBs の同族体分布を図 1～3 に示す。測定値は実測濃度(pg/g)である。PCDDs については木津川、住吉川ともに OCDD が最も多く、ついで HpCDDs と TeCDDs が多い。PCDFs は MCDFs を除いて DiCDFs から OCDF まで均等に分布している。木津川については DiCDFs についてもあまり見られず結果に相違が見られた。co-PCBs については、木津川、住吉川ともに PeCBs が多く占めており、次に多いのが HpCB であった。co-PCBs についても木津川、住吉川では同様の傾向であった。

2 つの河川底質のダイオキシン類の同族体分布について比較を行ったが河川底質の一般的な同族体分布<sup>78)</sup>との比較については 4 から 8 塩素までは同様の傾向が見られた。しかし、1 から 3 塩素を含めた場合には 2 塩素化体の DiCDDs については相違が見られた。小林ら<sup>9)</sup>、は河川水中の PCDDs については DiCDDs が 50～90%程度を占める事が大きな特徴であることが述べているが、今回の測定ではそれらの特徴が見られなかった。河川水との比較であるので必ずしも同様の特徴を示さない可能性もあるが、河川底質中の低塩素化ダイオキシン類についてはさらに検討をする必要がある。

#### 3.2 粒径ごとのダイオキシン類含有量

図 4～6 に木津川底質での粒径別の PCDDs, PCDFs, co-PCBs の含有量を毒性等量(pg-TEQ/g)で示す。PCDDs については粒径ごとで同族体分布は概ね同様の傾向を示しており、底質に含まれているダイオキシン類は異なった粒径間でも同族体の分布はほぼ同じである。粒径ごとのダイオキシン類の含有量(pg-TEQ/g)については粒径が小さくなるごとに増加しており、20 μm 以下の粒子では大きく増加している。

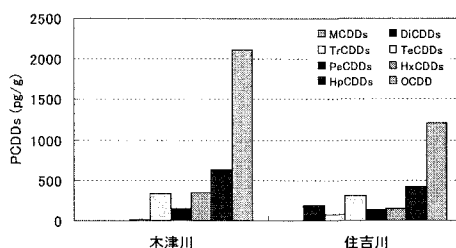


図 1 河川底質の PCDDs 同族体分布

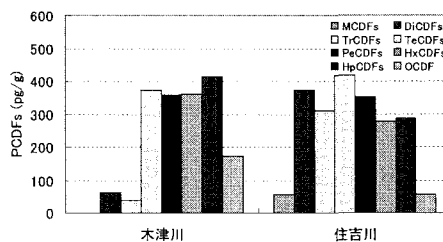


図 2 河川底質の PCDFs 同族体分布

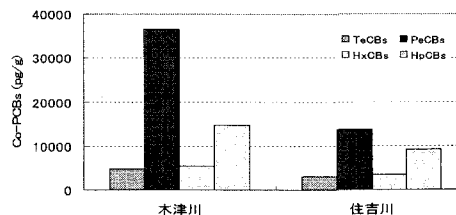


図 3 河川底質の co-PCBs 同族体分布

図7に粒土分布と粒径区分ごとのダイオキシン類含有量の比較について示す。粒土分布より、425から2000 $\mu\text{m}$ の区分が41%で最も多く含まれており、次に多いのが20 $\mu\text{m}$ 以下の粒子で約17%である。粒径区分ごとのに含まれるダイオキシン類については75 $\mu\text{m}$ 以下の粒子に含まれるダイオキシン類が底質全体の約61%で、その中でも20 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が多く、底質全体の41%を占めている。底質中に含まれるダイオキシン類はシルト以下の微粒子に多く含まれていることがわかる。

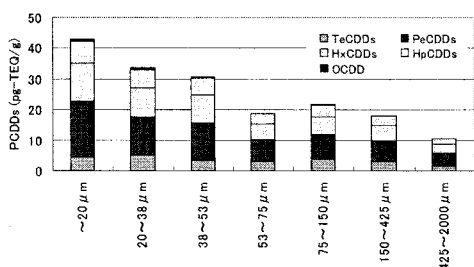


図4 粒径ごとのPCDDs含有量

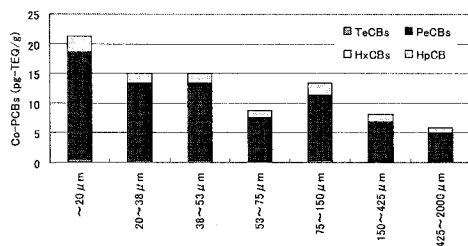


図6 粒径ごとのco-PCBs含有量

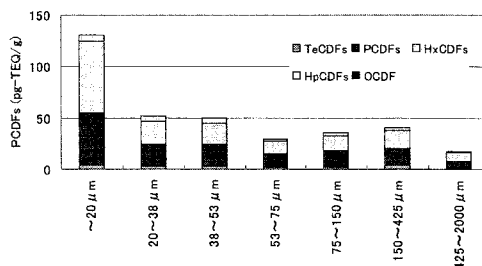


図5 粒径ごとのPCDFs含有量

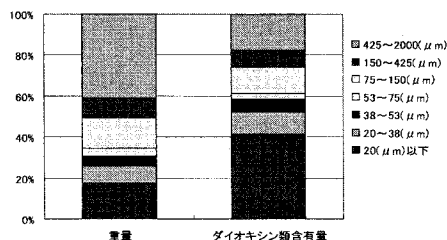


図7 粒土分布と粒径区分ごとのダイオキシン類含有量の比較

### 3.3 粒径ごとの有機物とダイオキシン類について

図8にダイオキシン類含有量(pg-TEQ/g)と強熱減量の関係を示す。粒径が細かくなるにしたがって、ダイオキシン類と強熱減量が増加しており、ダイオキシン類と強熱減量とは相関があることがわかる。シルト分や粘土分と言った細かい粒径に強熱減量で表される有機物が多く含まれるのは、細かい粒径であるほど表面積が大きくなることによると考えられる。この結果はダイオキシン類が有機物に吸着されやすいことと合致している。

### 3.4 微粒子におけるダイオキシン類の挙動

20 $\mu\text{m}$ 以下の粒子にはダイオキシン類の含有量が多い事を示唆する結果を得たことから、20 $\mu\text{m}$ 以下の粒子についてもダイオキシン類の含有量について測定を行った。20 $\mu\text{m}$ 以下の粒子についてはふるいで分画することが困難であるため、沈降による分画を行った。すなわち、ガラス製の容器に底質1kgと純水4Lを入れ十分に攪拌した後これを静置し一定時間経過後に上澄みを分離することで微粒子を得た。20 $\mu\text{m}$ 以下の粒径の測定はレーザー回折散乱式の粒度分布測定装置(LMS-24, SEISIN)を用いて測定した。上澄みは5Cのろ紙(ADVANTEC)でろ過し、ろ紙に残った残渣を1 $\mu\text{m}$ 以上の粒子を含む試料とし、ろ液を1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含む試料として、ダイオキシン類の測定を行った。微粒子を含む上澄みの試料についての測定は、「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及

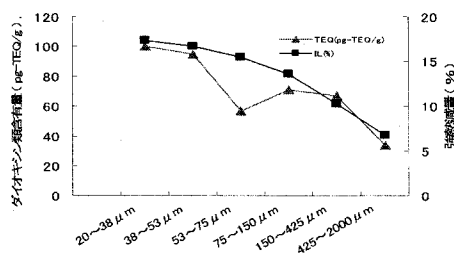


図8 ダイオキシン類含有量と強熱減量

びコプラナーPCBの測定法<sup>10)</sup>に準拠して測定を行った。SS、VSSについては下水試験法に従った。

底質を沈降させた時の上澄みに含まれる粒子の粒度分布を図9に示す。上澄み試料中には1~10 $\mu\text{m}$ 程度の粒子で存在していることがわかる。粒径別のダイオキシン類の濃度については粒径が細くなるごとに高くなることから、このような極めて細かい粒子には底質全粒径の合計と比較すると高い濃度でダイオキシン類が含まれている可能性がある。

次に、上澄み試料のSSとVSSの経時変化を図10,11示す。SSについては10時間までは比較的早く沈降し、その後徐々に沈降しているのがわかる。有機物を示すVSSについては24時間ではほとんど沈降していない。したがって河川水中に巻き上げられた底質粒子のなかで沈降するのは砂など無機物が主であり、有機物を含む粒子は自然には沈降しにくいことがわかる。3.3で述べたように有機物とダイオキシン類には相関があることからダイオキシン類についても自然には沈降しにくいと推測される。

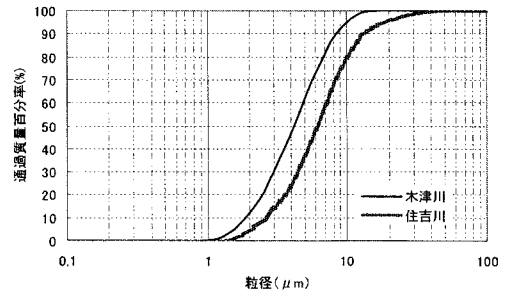


図9 上澄みに含まれる粒子の粒度分布

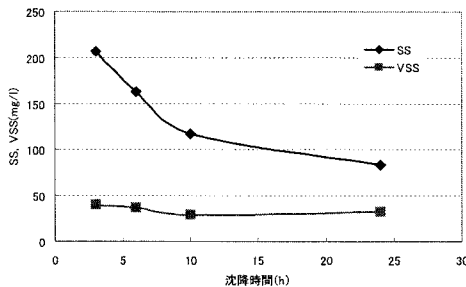


図10 SS,VSS 沈降の経時変化(木津川)

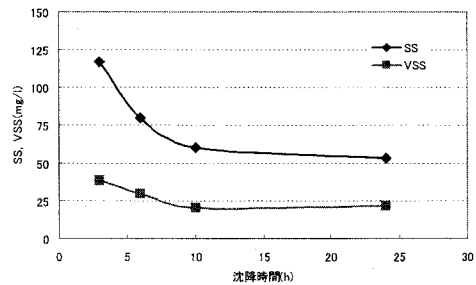


図11 SS,VSS 沈降の経時変化(住吉川)

### 3.5 10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含む水のダイオキシン類について

表4に3.4で沈降による分画で得られた10 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含む上澄のダイオキシン類について示す。住吉川については1~10 $\mu\text{m}$ の粒子を含む水のダイオキシン類濃度は8.2pg-TEQ/Lで、1 $\mu\text{m}$ 以下については0.57pg-TEQ/Lである。一方、木津川の場合は52pg-TEQ/Lであり排水としても基準値を大きく超える。また、1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含む水については10pg-TEQ/Lである。本研究においては、底質1kgに純水4Lを加えた実験における値であり、底質のダイオキシン類含有量および添加水量により変動するが、実河川において松井<sup>10)</sup>は、富岩運河でダイオキシン類を含む底質(130pg-TEQ/g)の床掘工事における環境への影響を調査するため工事を行う前に沈降実験を行い、濁度およびSSとダイオキシン類濃度を明らかにするためにいくつかのケースに分けて室内実験を行っている。これらの結果には最も濃度の低いケースとして濁水のSSが77mg/Lの時にダイオキシン類濃度が37pg-TEQ/Lを示す結果がある。一例ではあるが、本研究の結果が実河川での汚染底質の処理においては大きく乖離したものではなく底質中の粒子を含む水についてはダイオキシン類の排水基準を超える可能性があり、また、これまで溶解性とされている1 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子を含む水であっても排水基準を超える可能性があることを示唆している。

木津川底質のダイオキシン類含有量は70pg-TEQ/であり底質の環境基準は超えていない。しかし、ある程度ダイオ

表4 1~10 $\mu\text{m}$ および1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子を含む水のダイオキシン類濃度

| 河川名 | 1~10 $\mu\text{m}$<br>(pg-TEQ/L) | 1 $\mu\text{m}$ 以下<br>(pg-TEQ/L) |
|-----|----------------------------------|----------------------------------|
| 木津川 | 52                               | 10                               |
| 住吉川 | 8.2                              | 0.57                             |

キシン類を含む底質を巻き上げることで粒子が水中に浮遊し、粒子が細かいほどダイオキシソ類を多く含むことから水の基準値を超える可能性がある。また、底質浄化においてはこのような微粒子流出阻止と適切な処置に留意する必要がある。

#### 4. おわりに

河川底質の粒径別のダイオキシソ類の含有量と有機物との挙動について調査し、得られた知見を以下に示す。

- (1) 2つの河川底質中のダイオキシソ類を測定し毒性を持つものだけではなく、全てのダイオキシソ類を定量し、その同族体分布を得た。
- (2) 底質中の粒子が細くなるごとにダイオキシソ類含有量も多くなる。また、20  $\mu\text{m}$  以下では他の粒径に比べてダイオキシソ類含有量が多くなる傾向が見られる。
- (3) 底質に含まれるダイオキシソ類と有機物量には相関が見られ、有機物が多くなるほどダイオキシソ類が高くなる傾向がある。
- (4) 底質中の微粒子(1~10  $\mu\text{m}$ )は有機物を多く含み、沈降しにくい傾向が見られる。これらの微粒子に含まれているダイオキシソ類が排水基準を超過する可能性があること。また、高濃度のダイオキシソ類に汚染された底質ではなく環境基準値内の底質であっても微粒子を巻き上げることによって排水基準や環境基準を超過する可能性がある。

なお、本研究の一部は文部科学省私立大学学術研究高度化推進事業「産学連携推進事業・地域産業創生型有害物質新制御システムの開発に関する研究」(平成14年度~平成18年度)の一環として行ったものである。

#### 参考文献

- 1) 堤 かおり、鋤持由紀夫、有川彰浩、府中友一：凝集沈殿処理によるダイオキシソ類の形態別除去特性，水環境学会誌，Vol.26，No.5，301-306，2003
- 2) 財団法人交通エコロジー・モビリティ財団：湾内におけるダイオキシソ類分布調査報告書，2002
- 3) 環境省水質保全局水質管理課：ダイオキシソに係る底質調査測定マニュアル，2000
- 4) T.Nakano,R.Weber, Organohalogen Compounds, Vol46,558-561, 2000
- 5) 社団法人日本下水道協会：下水試験法上巻，115-118，1997
- 6) 平成14年度ダイオキシソ類に係る調査結果：環境省，2003
- 7) 経済産業省産業技術局：公害防止の技術と法規 ダイオキシソ類編 23-24，2000
- 8) Takeo Sakurai, Jong-Guk Kim, Noriyuki Suzuki, Tomonori Matsui, Dong-Qing Li, Yuan Yao, Shigeki Masunaga, Junko Nkanishi：Polychlorinated dioxins and dibenzofurans in sediment, soil, fish, shellfish and crab samples from Tokyo Bay area, Japan. Chemosphere 40,627-640
- 9) 小林憲弘、益永茂樹、中西準子：河川中ダイオキシソ類の発生源と挙動の解明，水環境学会誌，Vol.26，No.10,655-662，2003
- 10) 日本規格協会：JIS K 0311 排ガス中のダイオキシソ類及びコプラナーPCBの測定法，1999
- 11) 松井康彦：岸壁改良工事に伴う床掘発生土砂のダイオキシソ類対策について，第28回底質浄化技術セミナー，社団法人底質浄化協会，2002