

(76) 有害有機物による汚染底質の間接熱脱着法における底質粒子径ごとの除去特性

小泉 亮^{1*}・谷口 省吾²・尾崎 博明³

¹大阪産業大学大学院工学研究科 (〒547-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

²大阪産業大学新産業研究開発センター (〒547-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

³大阪産業大学工学部 (〒547-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

* E-mail: s05mk06@sub.osaka-sandai.ac.jp

PCBsやダイオキシン類等の有害有機物による底質汚染が顕在化している。有害有機物は粘土やシルトに高濃度で吸着しているため、汚染底質は底質を分級し、汚染濃度に応じて処理する方法が効率的である。本研究では比較的低温で底質を間接加熱し、底質中の有害有機物を気化させ浄化する間接熱脱着法に注目した。実験はダイオキシン類・PCBsを含む実汚染底質を全粒径、75-2000 μm 、20-75 μm 、20 μm 以下に分級した後、400℃で間接加熱した。ダイオキシン類は粒子径が小さくなるほど除去効率が向上し、75 μm 以下の粒子径から95%以上の除去率を得た。PCBsはどの粒子径においても99%以上の除去率を示した。結果より、間接熱脱着法によるダイオキシン類汚染底質の処理は分級して行う方が効率的である事がわかった。

Key Words: Indirect thermal desorption method, sediment, Grain-size, PAHs, PCBs, Dioxins

1. 序論

河川や湖沼、内湾などの水域の底質は、その上流域に位置する発生源から排出された様々な化学物質に汚染されている。近年、その毒性や環境への影響から、PCBsやダイオキシン類等による有害有機物による底質汚染が問題となっている¹⁾。そして平成14年7月22日には、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告示され、底質の環境基準値が150pg-TEQ/gと定められたこともあり、ダイオキシン類による底質汚染の浄化技術の確立が緊要となってきた²⁾。ダイオキシン類は底質中において間隙中よりも底質粒子表面に付着して存在する割合が大きい、レキ、砂と比較して単位重量あたりの表面積が大きい粘土やシルトに高濃度で存在していると考えられる。そのため、汚染底質の処理は、浚渫した底質を分級し、汚染濃度に応じて処理する方法が効率的であると考えられている。そして、汚染濃度に応じたより効率的な処理技術が求められている²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾。

本研究では、高濃度ダイオキシン類汚染底質を含む、シルトや粘土の効率的な浄化修復技術として間接熱脱着法に注目した。同法は比較的低温で底質を間接加熱し、底質中の汚染物質を気化・分離させ、冷却して回収する技術である。ダイオキシン類や多数の有機有害汚染物質の除去に効果的であり、複数の物質に汚染された複合汚染

底質への適応も可能である。また、装置が可搬式であることから現地での処理が可能であり、比較的低温で処理するため低コストであるといった特徴がある⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾。

分級した底質を処理する場合は、底質粒子径および有害物質の汚染濃度が異なることから、底質粒子径ごとの有害物質の挙動が重要であると考えられる。しかし、間接熱脱着法における底質粒子径の影響については、著者らによる研究によって、各種PAHsについて分離・分解挙動が異なる傾向があることを報告しているが、ダイオキシン類やPCBsに及ぼす影響は明らかではない¹⁰⁾¹¹⁾。そのため、多環芳香族化合物を用いた模擬汚染底質による熱脱着挙動に関する結果から、汚染物質の分子量等の化学的特性や底質粒子径の影響に関する基礎的知見を得た。さらに、模擬汚染底質およびダイオキシン類・PCBsに汚染された実汚染底質を分級して実験を行い、間接熱脱着法における有害有機物の分離・分解挙動および底質粒子径の影響を明らかにする。

2. 模擬汚染底質および実汚染底質の調整

2.1 模擬汚染底質

模擬底質には粒子径4750 μm 以下に調整し、800℃で約1時間加熱することにより有機物を除去したまき土を用

いた。模擬底質を土質区分に従って、ふるいにより分級し、細礫である2000-4750 μm 、砂である75-2000 μm 、シルトである20-75 μm 、シルトおよび粘土を含む20 μm 以下に分けた¹²⁾。次に、模擬汚染有害有機物として、比較的底質中のダイオキシン類と挙動が近い物質¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾である、多環芳香族炭化水素(以下PAHs)を用いた。また、PAHsには2環から6環までの代表的な16種を含むPAHs標準品(EPA 610 Polynuclear Aromatic Hydrocarbons Mix, SUPELCO)を用いた。PAHs標準品は、アンプル中に16種のPAHsが全てジクロロメタン:メタノール(1:1)の混合溶媒に溶解されているものを用いた。

表1に実験に用いた16種のPAHsの添加量、分子量、沸点を示す¹⁶⁾¹⁷⁾。

表1 実験に使用したPAH16種

標準物質名	添加量(μg)	沸点($^{\circ}\text{C}$)	蒸気圧(Pa)	分子量
Naphthalene	1000	218	1.3×10^2	128.17
Acenaphthylene	2000	270	2.6×10^2	152.2
Acenaphthene	1000	279	-	154.21
Fluorene	200	294	-	166.22
Phenanthrene	100	338	1.3×10^2	178.23
Anthracene	100	340	-	178.23
Fluoranthene	200	383	1.3	202.26
Pyrene	100	393	-	202.26
Benzo (a) anthracene	100	425	6.7×10^{-7}	228.29
Chrysene	100	431	1.3×10^{-9}	228.29
Benzo (b) fluoranthene	200	481	-	252.3
Benzo (k) fluoranthene	100	480	-	252.32
Benzo (a) pyrene	100	496	-	252.32
Indeno (1,2,3-cd) pyrene	100	536	1.3×10^{-8}	276.3
Benzo (g, h, i) perylene	200	542	-	276.34
Dibenzo (a, h) anthracene	200	535	1.3×10^{-8}	278.35

2.2 実汚染底質

(1) 底質の採取

実汚染底質の採取は大阪府下の正蓮寺川河口で行った。底質の採取にはエグマンバージ採泥器を用いて表面の底質を約40L採取した。採取した底質はステンレス製容器に移し、PCBsおよびダイオキシン類について測定を行った。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」¹⁸⁾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。PCBsおよびダイオキシン類の測定結果を表2に示す。また、PCBsはコプラナーPCBsを含んでいる。

表2 採取した底質の測定結果

	実測濃度 (pg/g-dry)	毒性等量 (pg-TEQ/g-dry)
ダイオキシン類	100000	120
PCBs	1600000	-

(2) 前処理

採取した底質は直ちに風乾し、貝殻など大きい夾雑物を除去した。また、風乾後の底質は塊状であったため、乳鉢で擦り、これを実汚染底質として粒度分布を測定した¹²⁾。図1に実汚染底質の粒度加積曲線を示す。

実汚染底質は全粒径および、ふるいによって粒子径75-2000 μm 、20-75 μm 、20 μm 以下に分けて実験に供した。

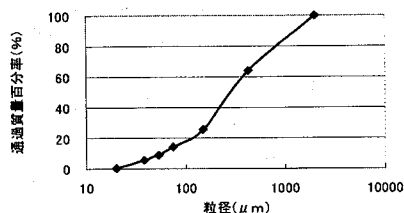


図1 実汚染底質の粒度加積曲線

3. 実験方法

図2に実験装置の概要を示す。実験装置は、ガス供給部、加熱部、ガス捕集部で構成した。供給ガスは大山ら⁹⁾の実験を参考にして窒素と空気で酸素濃度を7%に調整し、流量は0.2L/minとした。加熱部は管状炉内に石英管を設置し、石英製のセルの上に供試底質を10g乗せ、石英セルごと管状炉内に設置した。模擬底質へのPAHsの添加については、PAHsとの混合が望ましいが、Naphthaleneは気化による損失が予想されたため、セルへ直接添加する方法とした。PAHsのみをセルに添加し、底質を用いない場合についても実験を行った。石英管の出口には円筒ろ紙を設置し、粉塵の排出を防いだ。ガス捕集部はインピンジャーを3連で設置した。吸収液としては、模擬汚染底質実験ではヘキサン、実汚染底質実験ではトルエンを用いてガスを捕集した。吸収液の液量は模擬汚染底質、実汚染底質共に、各インピンジャー200mlとした。加熱は400 $^{\circ}\text{C}$ まで20分で到達するように設定し、400 $^{\circ}\text{C}$ に達してから20分間保持した。加熱終了後、すぐに石英セルごと試験底質を取り出し、分析試料とした。測定は試験底質および石英管までを底質部、インピンジャーをガス部として分析を行った。

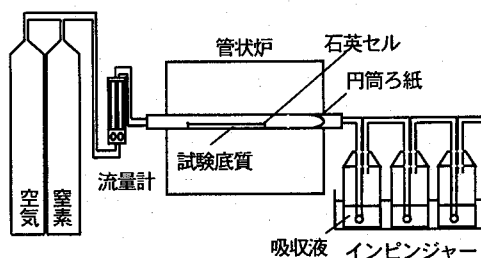


図2 実験装置図

4. 実験結果および考察

4.1 模擬汚染底質

結果は底質部からの除去率を(3.1式)から、また、底質部からのガスへの移行率を(3.2式)から算出し、これらからわかる物質収支によって熱脱着処理におけるPAHsの挙動を表すこととした。

$$\text{除去率(\%)} = \{1 - (\text{底質部の検出量} / \text{添加量})\} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{ガスへの移行率(\%)} = (\text{インピンジャー部の検出量} / \text{添加量}) \times 100 \quad (3.2)$$

ここで除去率(3.1式)とは、添加量に対して底質から検出できなかった量の割合を示す。除去率が高いほど、PAHsが熱脱着処理により底質中に残っていないことを表す。また、予備実験として、PAHsの土壌からの回収率を求めた。表3に土壌からの回収率を示す。土壌からの回収率はいずれも約100%であり、回収時の損失はないものとして除去率を算出した。

表3 PAHsの土壌からの回収率

物質名	回収率(%)	物質名	回収率(%)
Naphthalene	96.69	Benzo[a]anthracene	101.89
Acenaphthylene	95.45	Chrysene	105.87
Acenaphthene	99.95	Benzo[b]fluoranthene	101.06
Fluorene	106.70	Benzo[k]fluoranthene	103.31
Phenanthrene	97.48	Benzo[a]pyrene	96.70
Anthracene	106.93	Dibenzo[a,h]anthracene	103.81
Fluoranthene	99.65	Benzo[g,h,i]perylene	106.83
Pyrene	107.06	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	94.85

ガスへの移行率(3.2式)とは、添加量に対してインピンジャーで検出した量の割合を表す。ガスへの移行率が高いほど、底質からのPAHsの気化・分離が進んでいることを表す。

(1) 底質部

図3に各粒径ごとのPAHsの底質からの除去率を示す。縦軸に除去率、横軸に各PAHsを示す。PAHsは、NaphthaleneからDibenz(a,h)anthraceneまで分子量が大きくなるように順に並べた。

PAHsは、底質なしの場合および全ての粒径において97%以上の除去率を示したことから、底質中のPAHsの除去は、粒子径に依存せず400℃の加熱で可能であった。

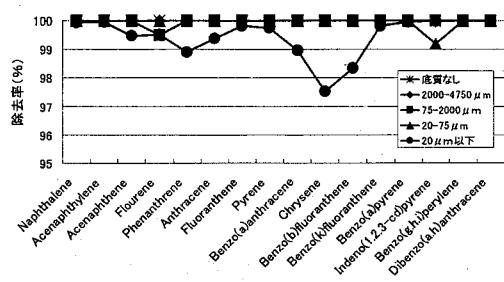


図3 各粒径におけるPAHsの除去率

(2) ガス部

図4に各粒径におけるPAHsのガスへの移行率を示す。他の表記は図2と同様である。

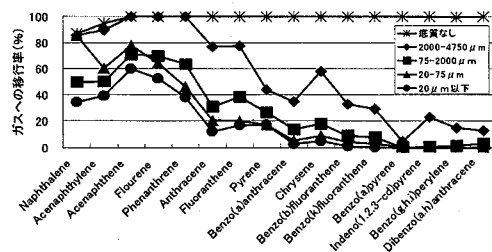


図4 各粒径におけるPAHsのガスへの移行率

ガスへの移行率は、PAHsが底質からどれほど気化・分離しているかを表している。底質からの除去率は97%以上であることから、ガスへの移行率の低下はPAHsの分解によるものと考えられる。そのため、分解している割合の増加を示すものと考えられる。

底質を用いない場合、すなわちPAHs標準品のみの場合、Naphthalene, Acenaphthylene 以外のPAHsは95%以上のガスへの移行率を示したことから、PAHsのみを400℃で加熱した場合、PAHsはほぼ気化すると考えられる。一方、Naphthalene, Acenaphthylene のガスへの移行率は90%程度と、他のPAHsより低下している。Naphthalene, Acenaphthylene は他のPAHsよりも比較的沸点が低く、気化しやすいと考えられることから、この低下は試料のセッティング時に気化したものと考えられる。

底質中のPAHsのガスへの移行率は、2000-4750 μmではPhenanthreneからDibenzo(a,h)anthraceneにかけて、2000 μm以下ではAcenaphtheneからDibenzo(a,h)anthraceneにかけて分子量が大きくなるほど低下する傾向がある。これは、今回用いた16種のPAHsは分子量が大きくなるほど沸点も高いことから、沸点が高くなるほど分解が進むことが考えられる。この要因としては、沸点が高いPAHsほど底質中に長く留まり^{19,20)}長時間加熱され分解したと考えられる。ただし、Naphthalene, Acenaphthylene, Fluoranthene, Chryseneは同程度の分子量のPAHsよりも気化が進んでいることから、PAHsの気化・分解は分子量や沸点だけでなく、PAHsの構造なども影響すると考えられる。

各粒子径ごとにFluoreneからDibenzo(a,h)anthraceneまでのガスへの移行率を比較すると、Pyreneを除き粒子径が小さくなるほどガスへの移行率は低下し、分解が進んでいる。粒子径が小さくなることで吸着性が向上しPAHsを底質中に長く留め、より長く加熱が可能される結果となったことがあげられる。また、模擬底質中の金属が触媒の働きをしていること^{4,21,22)}もあり得るが、

この点については今回の実験では明確にできず、今後の検討課題である。

Naphthalene, Acenaphthylene は、75-2000 μm のガスへの移行率が 20-75 μm よりも高く、粒子径の影響をあまり受けていないことから、Acenaphthene より分子量が小さい PAHs は、沸点が低いことから、粒子径の影響を受ける前に気化していることが考えられる。

今回、PAHs が分解していることから、HPLC で測定を行ったところ、16 物質以外のピークがいくつか見られた。そのため、GC/MS でも測定を行い、分解生成物の同定を試みたが、特定するには至らなかった。

4.2 実汚染底質

(1) ダイオキシン類

①底質部

表 4 に加熱前後での粒子径別ダイオキシン類濃度を示す。加熱前の底質中のダイオキシン類は全粒径で 120 (pg-TEQ/g)、75-2000 μm で 100 (pg-TEQ/g)、粒子径 20-75 μm で 200 (pg-TEQ/g)、20 μm 以下で 210 (pg-TEQ/g) であったことから、実験に用いた底質中のダイオキシン類は、75 μm 以下のシルトや粘土に多く含まれていた。

表 4 加熱前後での粒子径別ダイオキシン類濃度

	全粒径	75-2000 μm	20-75 μm	20 μm 以下
加熱前	120	100	200	210
加熱後	54	32	5.4	5.2

TEQ(pg-TEQ/g-dry)

図 5 にダイオキシン類の底質からの除去率を示す。除去率は TEQ から求めた。縦軸に除去率、横軸に各粒子径を左から右に粒子径が小さくなるように順に並べた。

除去率は全粒径で約 55%、75-2000 μm で約 68%、20-75 μm 、20 μm 以下で約 97% を示し、粒子径が小さくなるほど上昇した。実験に用いた底質中のダイオキシン類は、75 μm 以下のシルトや粘土に多く含まれていたことから、75 μm 以下のシルト・粘土は、粒子径 75 μm 以上の底質と比較してダイオキシン類を多く含むが、加熱による除去効果は高いと考えられる。

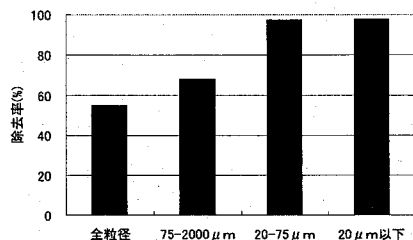


図 5 各粒子径ごとのダイオキシン類の除去率

②ガス部

図 6 に各粒子径のダイオキシン類のガスへの移行率を示す。ガスへの移行率は TEQ から算出した。縦軸にガスへの移行率をとり、横軸に各粒径を左から右に粒子径が小さくなるように順に並べた。

75 μm 以下のガスへの移行率は 20-75 μm で約 50%、20 μm 以下で約 45% を示した。75 μm 以下の除去率は約 97% であったことから、75 μm 以下のガスへの移行分の低下は分解が起きていることを示している。一方、75-2000 μm のガスへの移行率は約 120% になっており、TEQ の増加が見られる。TEQ の増加の要因としては、PCDFs の結果に後述するように、底質中のダイオキシン類の一部が脱塩素化し、毒性の高い塩素数のダイオキシン類が生成されたためと考えられる。

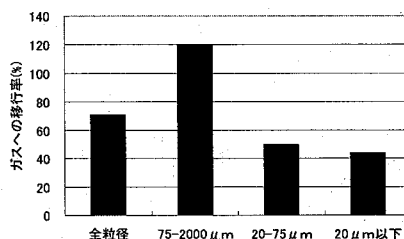


図 6 各粒子径のダイオキシン類のガスへの移行率

③粒子径ごとのダイオキシン類の実測濃度結果

(i) PCDDs

図 7 に全粒径の PCDDs の結果を示す。加熱前底質、加熱後底質は底質 1g あたりの実測濃度で示す。また、ガスへの移行分は底質 1g あたりの量に換算して、加熱前後の底質濃度と比較できるようにした。縦軸に実測濃度 (pg/g) を対数表示し、横軸に PCDDs を左から右に塩素数が多くなるように順に並べて示す。同様に図 8 に 75-2000 μm 、図 9 に 20-75 μm 、図 10 に 20 μm 以下の結果を示す。

各粒子径の加熱後底質中には PCDDs はほぼ残留しておらず、各粒子径の底質中の PCDDs の除去は、400℃の加熱で可能であった。

各粒子径の PCDDs の同族体分布は加熱前とガスへの移行分について比較すると、粒子径が小さくてもあまり変化しておらず、PCDDs は粒子径の影響をあまり受けていない。すなわち、PCDDs は粒子径にあまり依存せず、同様な挙動を示した。

各粒子径の実測濃度において、8 塩素化体のガスへ移行分は小さく、底質にもほぼ残留していない。これは 8 塩素化体は塩素数が多いため、分子量が大きく沸点が高いことから底質中に長く留まり長時間加熱され分解したと考えられる。

PAHs を含む模擬汚染底質の結果と比較すると、PCDDs は温度上昇とともに蒸気圧が急激に大きくなることため⁶⁾、PAHs と同様に容易に気化するが、熱に対してより安定であるため、分子量が大きくなっても比較的分解しない結果となったと考えられる。

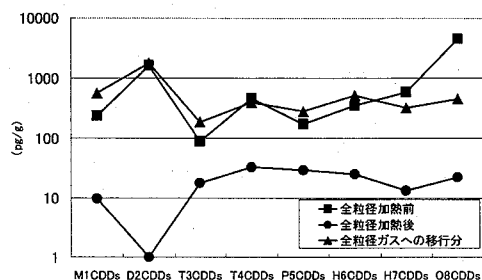


図7 全粒径のPCDDsの結果

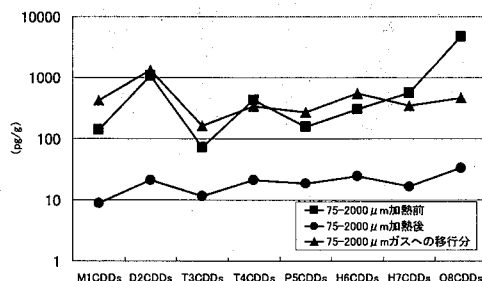


図8 75-2000 μmのPCDDsの結果

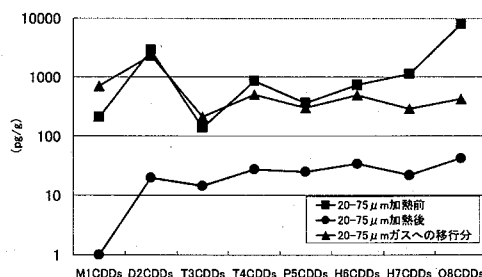


図9 20-75 μmのPCDDsの結果

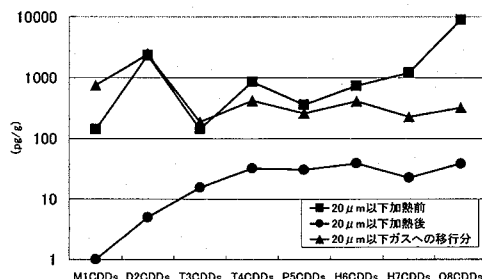


図10 20 μm以下のPCDDsの結果

(ii) PCDFs

図11に全粒径のPCDFsの結果を示す。加熱前底質、加熱後底質は底質1gあたりの実測濃度で示す。また、ガスへの移行分は底質1gあたりの量に換算して、加熱前後の底質濃度と比較できるようにした。縦軸に実測濃度 (pg/g) を対数表示し、横軸にPCDFsを左から右に塩素数が多くなるように順に並べて示す。同様に図12に75-2000 μm、図13に20-75 μm、図14に20 μm以下の結果を示す。

加熱後の実測濃度より、全粒径の2, 3, 4, 5塩素化体及び75-2000 μmの3, 4, 5塩素化体は、加熱前よりも増加していたため、全粒径及び75-2000 μmのPCDFsは、400℃の加熱では除去が不十分であった。一方、20-75 μm、20 μm以下のPCDFsはほぼ底質に残留していないことから、400℃の加熱で除去が可能であった。

各粒子径のガスへの移行分は塩素数が増加するほど低下する傾向を示したことから、分解が進んでいると考えられる。この要因としては塩素数が増加するほど分子量が増加し沸点が高くなることから、底質中に長く留まり分解が進んだことが考えられる。ただし、各粒子径の1, 2塩素化体、75-2000 μmの1, 2, 3, 4塩素化体においては加熱前の総量よりも増加しているため、加熱によって他の共存物質から生成された事が考えられる。特に75-2000 μmのガスへの移行分は4, 5, 6塩素化体が増加している。また、中でも毒性が高い2, 3, 7, 8-TeCDFsが生成されており、TEQの増加の一因となっている。

加熱前のPCDFsの実測濃度は粒子径が小さくなるほど増加するのに対して、ガスへの移行分は粒子径が小さくなるほど減少していることから、粒子径の影響により分解が進んでいると考えられる。

PAHsを含む模擬汚染底質の結果と比較すると、PCDFsはPAHsと同様に分子量が大きくなるほど、粒子径が小さくなるほど分解が進む傾向を示した。このPCDFsの結果は前述したPCDDsの結果と異なるが、一般にPCDFsはPCDDsと比較して熱的に不安定であるため⁶⁾、PAHsに似た結果が得られたと推測される。

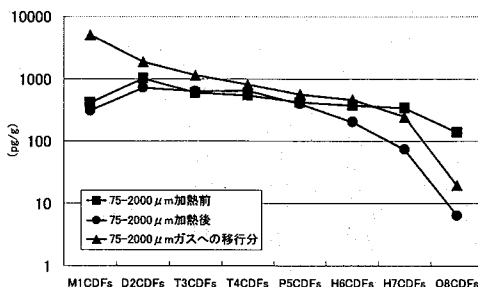


図11 全粒径のPCDFsの結果

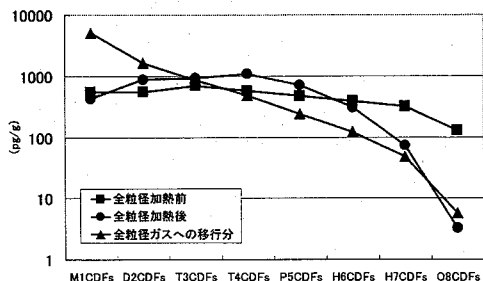


図 12 75-2000 μm の PCDFs の結果

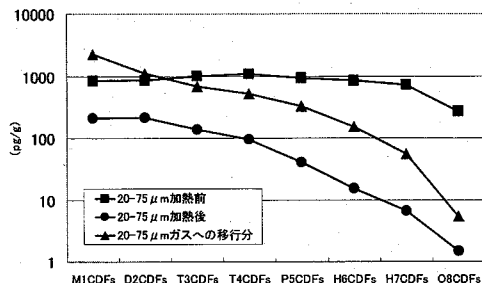


図 13 20-75 μm の PCDFs の結果

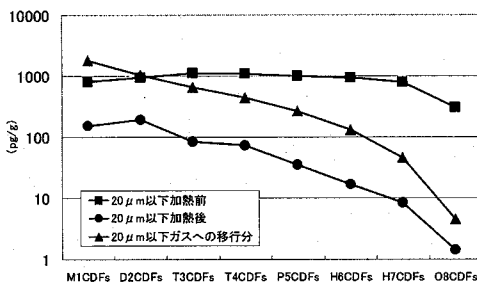


図 14 20 μm 以下の PCDFs の結果

(2) PCBs

①底質部

図 15 に各粒子径の底質からの PCBs の底質からの除去率を示す。縦軸に除去率、横軸に各粒子径を左から右に粒子径が小さくなるように順に並べた。PCBs はコプラナー PCB も含むものとする。

各粒子径とも除去率は 99.7% 以上を示したことから、各粒子径の底質に含まれる PCBs は、400℃ 以上の加熱で除去できると考えられる。

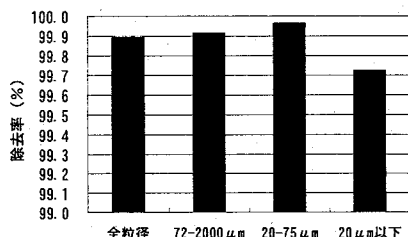


図 15 粒子径ごとの PCBs の除去率

②ガス部

図 16 に各粒子径ごとの PCBs のガスへの移行率を示す。縦軸にガスへの移行率、横軸に各粒子径を左から右に粒子径が小さくなるように順に並べた。PCBs はコプラナー PCB も含むものとする。

ガスへの移行率は全粒径で 85% 程度、75-2000 μm で約 75%、20-75 μm で約 80%、20 μm 以下で約 78% を示した。ガスへの移行率は各粒子径とも 75% 以上であり、粒子径ごとの差も 10% 程度であることから、PCBs を含む底質を 400℃ で加熱する場合、粒子径の影響は小さく、PCBs の一部は分解するものの、そのほとんどは気化すると考えられる。

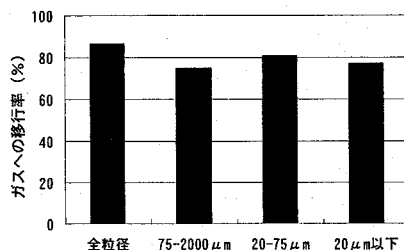


図 16 粒子径ごとの PCBs のガスへの移行率

③粒子径ごとの PCBs の実測濃度結果

図 17 に全粒径の PCBs の結果を加熱前底質、加熱後底質は底質 1g あたりの実測濃度で示す。また、ガスへの移行分は底質 1g あたりの量に換算して、加熱前後の底質濃度と比較できるようにした。縦軸に実測濃度 (pg/g) を対数表示し、横軸に PCBs を左から右に塩素数が多くなるように順に並べて示す。PCBs はコプラナー PCB も含むものとする。同様に図 18 に 75-2000 μm 、図 19 に 20-75 μm 、図 20 に 20 μm 以下の結果を示す。

各粒子径の加熱前とガスへの移行分の同族体分布は、粒子径が小さくなくてもあまり変化していないことから、PCBs は粒子径の影響をほぼ受けず、気化が進んでいると考えられる。

各粒子径の 1, 2 塩素化体のガスへの移行分は加熱前の総量をわずかに上回っており、他の共存物質からの生成が考えられる。

PAHs を含む模擬汚染底質の結果と比較すると、PCBs は粒子径にあまり依存せず、主に気化が進んだ。PCBs は PAHs よりも熱に対して極めて安定であるため分解が進まなかったことが考えられる。

ダイオキシン類の結果と比較すると、PCDDs の分解は粒子径の影響あまり受けず、PCDFs の分解は粒子径の影響を受ける傾向を示した。一方、PCBs は粒子径の影響をあまり受けず、分子量に関わらず一定の分解が起きている。そのため、PCBs はダイオキシン類と異なる構造上の

要因があると推測される。

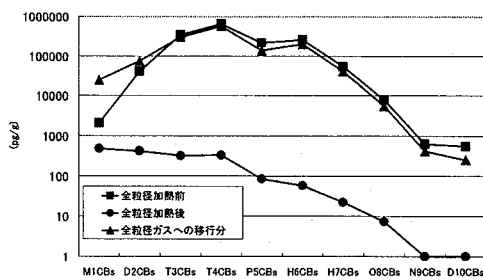


図 17 全粒径の PCBs の結果

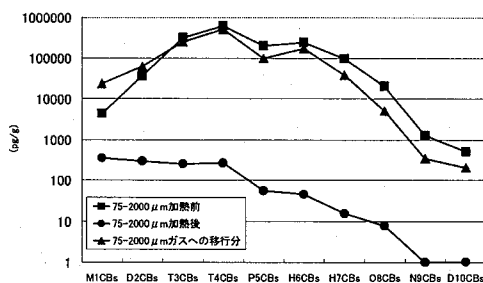


図 18 75-2000 μm の PCBs の結果

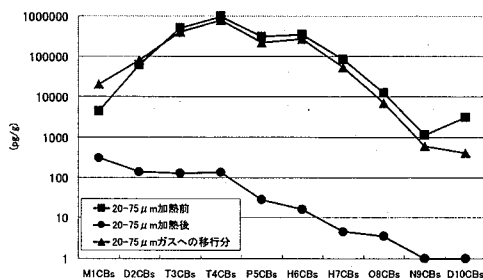


図 19 20-75 μm の PCBs の結果

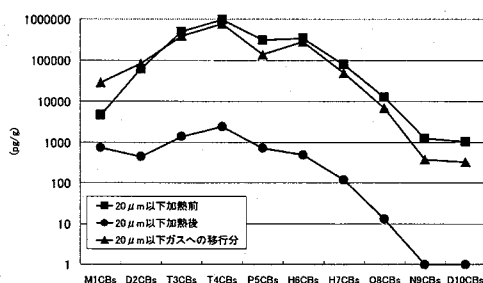


図 20 20 μm 以下の PCBs の結果

5. 結論

模擬汚染底質、実汚染底質を用いた結果から、間接熱脱着法による底質中の有害有機物の除去は、有害有機物中の分子量および底質粒子径が影響していることがわか

った、結論を以下にまとめる。

- 1) ダイオキシン類は底質粒子径が小さくなるに従って、底質からの除去率は高くなる傾向を示した。そのため、ダイオキシン類に汚染された底質の除去は、分級することで除去効率を向上させることができる。
- 2) PCDFs, PAHs は分子量が増加し沸点が高くなるに従って分解した。分解の要因としては、沸点が高くなることで、すぐ気化せず底質中に長く留まり長時間加熱されたためであると考えられる。
- 3) PCDFs, PAHs は粒子径が小さくなるに従って分解が進んだ。分解の要因としては、粒子径が小さくなるほど粒子が分解に及ぼす作用が大きくなったためと考えられる。粒子が及ぼす影響としては、粒子径が小さくなることによる吸着性の向上、底質中の金属による触媒反応などが考えられるが、今回の結果からは明らかではない。
- 4) 底質中のダイオキシン類を 400℃で加熱した場合、PCDDs はどの底質粒子径においても、主に気化が起き、除去が可能であった。PCDFs は 75 μm 以上では気化・分解があまり起きず底質に残留したが、75 μm 以下では主に分解が起き、除去が可能であった。
- 5) PCBs は全ての粒子径において、400℃の加熱で 99%以上の除去率を示したことから、底質中の PCBs の除去は 400℃以上の加熱で可能である。また、加熱による PCBs の底質からの除去過程は、分解よりも気化が主である。

以上より、底質中のダイオキシン類および PCBs の汚染濃度が高いシルト・粘土を間接熱脱着法で浄化する場合、その浄化過程としては、PCDDs、PCBs は分解よりも気化が起き、PCDFs は粒子径が小さくなるほど気化よりも分解が進むと考えられる。

参考文献

- 1) 環境省環境保健部環境安全課: 化学物質と環境, 平成 17 年度版, 2006
- 2) 国土交通省港湾局: 港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針, 2003
- 3) 国土交通省北陸地方整備局新潟港湾空港技術調査事務所: 港湾における底質ダイオキシン類分解無害化処理技術データブック, 2005
- 4) H.Ozaki, S.Taniguchi, R.Takanami, N.Simomukai, T.Hamasaki, M.Sugawara: Quantification of dioxin in the sieved fraction of river sediment, Water Science & Technology, Vol.52, No9, pp225-233, 2005

- 5) 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: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, 環境工学研究論文集, Vol. 41,
- 6) 社団法人産業環境管理協会:新・公害防止の技術と法規 2006 ダイオキシン類編, p102, p107, pp180-184, pp311-336, 2006
- 7) T.P.Sullivan : Thermal Desorption :The Basics, Chemical Engineering Progress, Vol.95, No.10, pp49-56, 1999
- 8) S.E.Shealy and A.Groen : Fate of contaminants and Other Organics during Treatment of Wastes by Thermal Desorption, Preceeding of the Annual Meeting Air & Waste Management Association, Vol.87th, No.Vol.13, p94.RA84C.03.1-16, 1994
- 9) 大山将・中島卓夫・小山孝・田野龍海・本浩一郎: 間接加熱式熱脱着処理におけるダイオキシン類分解挙動に関する検討 第 10 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, pp107-110, 2004
- 10) 小泉亮・谷口省吾・竹元優貴・尾崎博明: 間接熱脱着法による底質中微量有害有機物の除去における底質粒子径の影響, 第 40 回水環境学会, p336, 2006
- 11) 小泉亮・谷口省吾・尾崎博明: 有害有機物による汚染底質の間接熱脱着処理における底質粒子径の影響, 第 12 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演集, p199, 2006
- 12) 畠山直隆:最新土質力学, pp9-13, 1999
- 13) 木津義一・鳥羽陽・早川和一:多環芳香族炭化水素 (PAH) の環境残留と人への暴露, 内分泌かく乱物質研究の最前線, 季刊化学総説 No. 50, pp187-192, 2001
- 14) 山下信義・今川隆・宮崎章:柱状底質中の内分泌活性物質, 内分泌かく乱物質研究の最前線, 季刊化学総説, No. 50, pp206-212, 2001
- 15) 南山瑞彦・鈴木穰:湖沼底泥中の多環芳香族炭化水素類 (PAHs) の存在実態と対策の可能性, 環境工学研究論文集, Vol. 41, pp497-506, 2004
- 16) 環境化学物質要覧:環境庁環境化学物質研究, p21, p23, p41, p50, p114, p230, p387, p390, p431, p473, p476, pp481-483, 1988
- 17) 独立行政法人国立環境研究所データベース, <http://w-chemdb.nies.go.jp>
- 18) 日本規格協会:JIS K 0311 排ガス中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定法, 1999
- 19) J.S.Lighty and D.W.Pershing, V.A.Cundy, D.G.Linz : Characterization of thermal desorption phenomena for the cleanup of contaminated soil, Nuclear and Chemical Waste Management, Vol.8, No3, pp225-237, 1988
- 20) J.W.Talley, U.Ghosh, J.S.Furey, S.G.Tucker, and R.G.Luthy : Thermal Desorption Mass Spectrometry of PAHs from Mineral and Organic Surface, Environmental Engineering Science, Vol.21, No6, pp647-660, 2004
- 21) 藤田理人・奥村泰一・平井公人・板谷真積:ダイオキシン類汚染土壌・底質の無害化, 第15回廃棄物学会研究発表会公演論文集, pp922-924, 2004
- 22) 藤吉直明・内保顕・中馬高明・岩崎守: 薬剤による飛灰中ダイオキシン類の分解, 第 15 回廃棄物学会研究発表会講演論文集, pp916-918, 2004

(2006. 5. 26 受付)

Effect of sediment grain-size on removal of hazardous organics by indirect thermal desorption.

Ryo KOIZUMI¹, Shogo TANIGUCHI², Hiroaki OZAKI³

¹Dept. of civil Engineering, Osaka Sangyo University graduate school

²New Industrial Research and Development Center, Osaka Sangyo Univ

³Dept. of civil Engineering, Osaka Sangyo University

Sediment pollution by hazardous organics like dioxins and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) has become a problem these days. Since factors like specific surface area and organic carbon content of sediments influence adsorption/desorption characteristics of hazardous organics, grain-size may affect removals of the organics in contaminated sediments. This paper aimed to investigate grain-size effect on removals of dioxins and PCBs by indirect thermal desorption method. Sieved (75-2000 μ m, 20-75 μ m and >20 μ m fractions) and not sieved contaminated sediment samples were heated in quartz tubes up to 400°C. Concentrations of organics were measured in the remaining sediment samples and off-gas collected during the experiments. Grain-size did have influence on dioxin removals and the removal efficiency increased with smaller grain-size fractions. About 95% removal efficiency was observed in less than 75 μ m fractions. However, almost the same removals (>99%) were observed with all the sediment fractions in case of PCBs. Therefore sedimentation can be an effective step before remediation of dioxin-contaminated sediments by indirect thermal desorption technique.