

B-35 水底土砂のダイオキシン類溶出量試験に及ぼすガラス繊維ろ紙の違いの影響

○内藤 了二^{1,3*}・中村 由行¹・浦瀬 太郎²・田中 宏明³

¹ (独) 港湾空港技術研究所 海洋・水工部 沿岸環境研究領域 (〒239-0826 横須賀市長瀬3-1-1)

² 東京工科大学 応用生物学部 (〒192-0982 東京都八王子市片倉町1404-1)

³ 京都大学大学院工学研究科附属流域圏総合環境質研究センター (〒520-0811 滋賀県大津市由美浜1-2)

* E-mail: naitou-r852a@pari.go.jp

1. はじめに

浚渫した堆積物を海面埋め立て土砂処分場へ排出する際の化学物質濃度レベルの判定基準は、振とう溶出試験(昭和48年環境庁告示第14号に準ずる)方法によっている。しかし、この振とう溶出試験は、疎水性の強い物質であるダイオキシン類の特性を十分に理解して決められたわけではなく、液相よりも固相側の存在量が格段に大きいダイオキシン類では、わずかな粒子の混入による測定値の異常が顕在化している^{1,2)}。つまり、ろ過を行うときに使用するガラス繊維ろ紙(孔径1 μ mのろ紙)で十分に捕捉されず、ろ紙を通過する粒子があると、堆積物から真に溶出した濃度に加え、漏れた粒子に吸着した量もあわせて測定される。そこで、本研究はガラス繊維ろ紙の違いによる固液分離特性を把握して、振とう溶出試験結果に及ぼす影響を考察した。

2. 方法

(1) 試料採取

ダイオキシン類に汚染した堆積物試料として、千葉港市原地区と大阪港木津川運河の堆積物を使用した。千葉港堆積物は、エクスマンバージ式採泥器で2006年12月に採取後、冷蔵保管した試料を試験用試料に供した。大阪港試料としては、2009年2月に木津川運河で浚渫した堆積物試料を用いた。それぞれの試料は、ステンレス容器内で均一に混合し、夾雑物を取り除いた試料を実験室まで冷蔵して搬入後、試験用試料に供した。

(2) 溶出量試験の検液作成

検液作成は、図-1のフローに従って行った。堆積物固形分の水に対する重量体積比が3%となるように2.4Lの

堆積物懸濁液を作成し、200回/分で6時間、振とう幅4~5cmで振とうした。この懸濁液を30分から1時間静置したのち、3,000回転/分で20分遠心分離を行った後、グラスファイバーフィルターでろ過し検液を作成した。

ガラス繊維ろ紙の種類の違いによる影響を検討するために3種類のろ紙(ワットマン社製GF/B(保留粒子径:1 μ m)、アドバンテック社製GA-100(同1 μ m)、ワットマン社製GF/F(同0.7 μ m))を用いた。ろ紙は、目詰りにより検液が通過しなくなった時点で、交換するという手順でろ過作業を実施した。なお、それぞれの試験は3回の併行分析により繰り返し再現性を確認した。

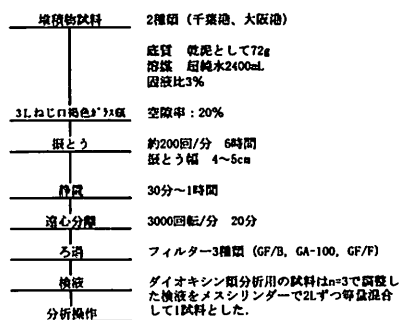


図-1 振とう溶出試験の検液作成方法

表-1 原泥の物理性状とダイオキシン類濃度

測定項目		千葉港(市原)	大阪港(木津川)
強熱減量	(%)	6.0	6.9
含水比	(%)	142.1	109.2
単位体積重量	(g/cm ³)	1.27	1.35
TOC	(mg/g)	15.8	19.4
ダイオキシン類	(pg-TEQ/g)	7700	280
粒度組成	粗砂 (75-19mm)	(%)	0
	中砂 (19-4.75mm)	(%)	1
	細砂 (4.75-2mm)	(%)	0
	粗砂 (2-0.85mm)	(%)	0
	中砂 (0.85-0.25mm)	(%)	16
	細砂 (0.25-0.075mm)	(%)	24
	シルト (0.075-0.005mm)	(%)	40
粘土	(0.005mm以下)	(%)	19
	中央粒径	(mm)	0.045
			0.037

(3) ダイオキシン類、濁度、粒子数、TOCの測定

ダイオキシン類含有量は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成20年環境省）に基づいて分析を行った。一方溶出量は、「工業用水・工場排水中のダイオキシン類及びコプラナーPCBの測定方法」

（JIK0312:2008）に基づき測定をおこなった。それぞれの試料はHRGC/HRMS（高分解能GC/MS）（GC：HP社；HP6890型、MS：Micromass社；AutoSpec-Ultima型）により定量を行った。濁度は工業用水試験方法（JIS K 0101(2008)）に基づき、積分球式濁度計（三菱化成社；SEP-PT-706D型）で測定した。TOCは工場排水試験方法（JIS K 0102(2008)）に基づき、接触酸化-赤外線式TOC計（島津製作所社；TOC-VCPH型）で測定した。総粒子数はコールターカウンター（ベックマン・コールター社；MULTISIZER III型）により測定した。

3. 結果

(1) 原泥の物理指標とダイオキシン類濃度

振とう溶出試験に用いた原泥の測定結果を表-1に示した。千葉港（市原）の粒度組成は中砂～粘土分が主体であり、シルト+粘土は59%であった。大阪港の粒度組成は細砂～粘土分が主体であり、シルト+粘土は65%であった。TOCと強熱減量は、千葉港ではそれぞれ15.8 mg/g、6.0%、大阪港ではそれぞれ19.4 mg/g、6.9%であり、いずれも大阪港の方がやや大きい。ダイオキシン類含有量は、千葉港で7700 pg-TEQ/g、大阪港で280 pg-TEQ/gであった。原泥の異性体組成の実測値は、図-2.1、図-2.2に示すとおり、千葉港の場合は、OCDDなど高塩素主体の組成、大阪港では、低塩素組成主体で、Co-PCB系の物質の濃度が高かった。

(2) 振とう溶出試験のダイオキシン類測定結果

最も粒子の阻止性能の高いGF/Fで振とう溶出試験を行った検液中のダイオキシン類異性体組成の実測値を図-3.1及び3.2に示した。大阪港の場合はCo-PCBs特にモノオルト体のCo-PCBsの割合が高いのに対して、千葉港の場合はPCDDs及びPCDFsうち特に塩素数の多い化合物の割合が非常に高い結果であった。原泥に含まれる成分と溶出液に含まれる成分は概略同じであり、粒径ごとのダイオキシン類の差や振とう溶出試験時の化学的な平衡の差異に基づくダイオキシン類異性体組成の変化は顕著ではなかった。

表-2に示すとおり、千葉港試料ではダイオキシン類がGA-100によるろ過の場合が2500 pg-TEQ/Lと最も高く、次いでGF/B(900pg-TEQ/L)、GF/F(640pg-TEQ/L)の順で、あり、GA-100のろ液には、GF/Bのろ液の2.5倍以上のダイオキシン類が含まれていた。また、濁度、TOC、総粒子数の

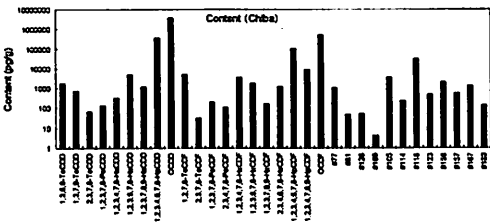


図-2.1 原泥の異性体組成(千葉港)

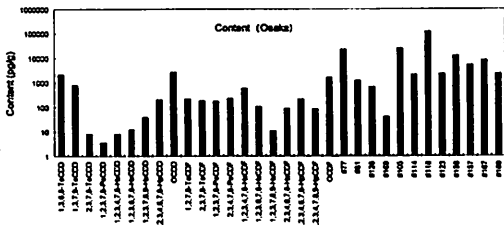


図-2.2 原泥の異性体組成(大阪港)

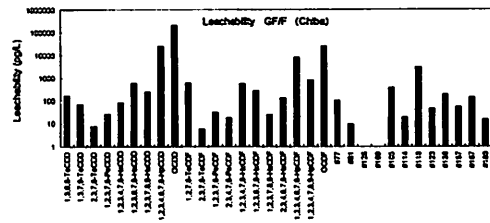


図-3.1 溶出量の異性体組成(千葉港, GF/F)

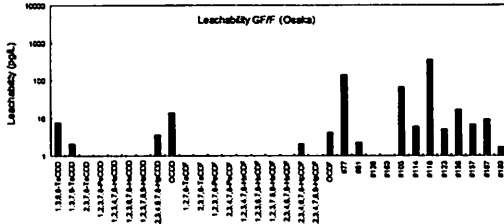


図-3.2 溶出量の異性体組成(大阪港, GF/F)

表-2 振とう溶出試験結果

地点	ろ紙	ろ過した 原液量 (L)	濁度 (mg/L)	TOC (mg/L)	総粒子数 (個/mL)	Σ (HxC12) (pg-TEQ/L)
千葉港 (市原)	GF/B	全量	4.7	4.7	777902	900
			2.7	5.2	667818	900
			2.4	4.9	699166	900
	GA-100	全量	15.0	6.2	2302296	2500
			14.8	6.7	2226089	2500
			15.9	6.6	2384536	2500
大阪港 (木津川)	GF/B	全量	2.4	3.7	864465	640
			1.8	3.5	693441	640
			1.7	3.5	565207	640
	GA-100	全量	1.3	3.9	450308	0.089
			1.7	2.7	314257	0.089
			1.2	2.6	333291	0.089
大阪港 (木津川)	GF/B	全量	2.9	3.9	633130	0.14
			2.1	3.9	524531	0.14
			3.4	2.5	498990	0.14
	GA-100	全量	1.0	3.8	181097	0.092
			1.6	3.6	477838	0.092
			0.8	3.9	119280	0.092

表-3 ろ過に要した時間、ろ紙の枚数

	千葉港 GF/B	GA-100	GF/F	大阪港 GF/B	GA-100	GF/F
ろ過した時間 (分)	20	3	40	5	2	10
要した枚数 (枚)	4	1	8	2	2	2

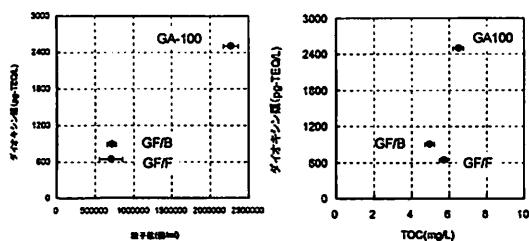


図-4 千葉港試料の振とう溶出試験検液中の粒子数、TOC

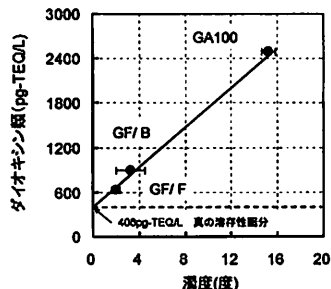


図-5 千葉港試料の溶出試験での濁度とダイオキシン類濃度

結果も、GA-100によるろ過の場合が最も高い値であった。大阪港試料ではGA-100によるろ過の場合のダイオキシン類濃度が0.14 pg-TEQLであり、GF/B、GF/Fの場合に比べて5割ほど高い値であった。図-4に示すように検液中の総粒子数とダイオキシン類濃度は明瞭な直線関係があり、GA-100がもっとも双方の値が大きく、次いでGF/B、GF/Fの順序となった。一方、TOCには大きな違いがみられず、有機物の分離としては、これらのろ紙には分離性能に差が無いと考えられた。

表-3には、ろ過操作に要した時間とろ紙の枚数を示す。ろ過に要した時間は、各港湾のケースともに、GF/F、GF/B、GA-100の順番に、次第に時間がかかった。ろ紙の使用枚数は、千葉港の試料においてGF/F、GF/B、GA-100の順番に使用枚数が多く、大阪港の試料では比較的にろ過がし易くろ紙の違いによる枚数の差はなかった。

4. 考察

ガラス繊維ろ紙メーカーが示している保留粒子径は、GF/B、GA-100がともに1 μ m、GF/Fが0.7 μ mとされている。GF/BとGA-100は同じ保留粒子径とされているが、表-2に示すように、振とう溶出試験の検液中に含まれるダイオキシン類濃度がGA-100ではGF/Bの場合に比べて1.6倍から2.8倍になった。GF/Fの場合は保留粒子径が細かいことからさらにろ過時間を要した。

これらのことから、振とう溶出試験においては、JISに規定の公称1 μ mの分離径を持つろ紙の間でも粒子の分離性能に差があり、粒子の漏れの多いフィルターでは振とう溶出試験の数値も大きくなることが示された。さ

らに、公称の分画サイズの小さいろ紙を用いると溶出量が小さくなることから、ろ紙をすり抜ける微細な粒子性のダイオキシンが振とう溶出試験の結果に影響を与えていることが指摘できる。

図-5は、濁度とダイオキシン類濃度の関係を示す。図の直線は、振とう溶出試験結果から回帰直線を導出したもので、濁度が0となるダイオキシン類濃度（Y切片値）は408 pg-TEQLであった。この値は、粒子画分がろ液に混入しないと考えたときの真の溶解性画分と考えることができる。振とう溶出試験の結果は、この真の溶解性画分よりも大きく測定されている。千葉港試料の場合は、Y切片値に対してGF/Fでの測定値は1.57倍、GF/Bで2.2倍、GA100での試料の6倍となった。この差分だけ溶出試験値に粒子性の成分が上乗せされて測定されたと考えられる。以上から微細粒子の分離の不完全さにダイオキシン類の振とう溶出試験結果が影響を受けることが明らかになった。一方、平衡分配法による推定（Sethの式）により、千葉港試料について固相中濃度から水相中濃度を推定したところ、68 pg-TEQLとなった。これは、真の溶解性画分408 pg-TEQLより、大幅に小さい値であった。この差分は、ろ液が着色していたことから、ろ液中溶解性有機物に吸着したダイオキシン類によるものと考えられる。

5. 結論

ダイオキシン類振とう溶出試験の結果には、溶解性画分を得る際の粒子の漏れが大きく影響することが明らかになった。ろ紙メーカーが示している保留粒子径が1 μ mの試験条件に適合するろ紙であっても、異なる厚さや異なる太さのガラス繊維を織ったフィルタを用いて作成した検液では、ダイオキシン類溶出量が異なる値をとり、測定結果に対してろ紙の選択が大きな影響を及ぼした。また、1 μ mよりも小さい保留粒子径のろ紙を用いればさらに低い検液濃度となった。これらのことから、粒子に付着したダイオキシン類が溶出量として測定されていることが、溶出量の測定結果に大きく寄与していることがわかった。また、濁度を0としたときに想定される真の溶解性画分は、固相濃度から平衡状態で計算した値よりも大幅に大きく、この原因としてろ液中の溶解性有機物への吸着されたダイオキシン類が存在することが考えられる。

参考文献

- 1) 坂田祥昭、小野寺 渉、亀ヶ森 誠：水底土砂のダイオキシン類溶出試験方法の問題点について、環境と測定技術、第33巻、pp13-16、2006。
- 2) 内藤丁二、浦根太郎、中村由行：港湾域の底泥ダイオキシン類含有量による溶出量の推定、土木学会論文集、Vol.63 No.4、pp425-434、2007。