

I-5 ダイオキシン類の存在形態とモニタリング・分析手法に関する研究（河川生態担当分）

研究予算：運営交付金（一般勘定）

研究期間：平 13～平 14

担当チーム：河川生態チーム

研究担当者：尾澤卓思、伊藤弘之

【要旨】

本研究では、底質や水中に含まれるダイオキシン類を簡易に調査またはモニタリングする手法を提案するとともに、溶出実験を行い覆砂の有するダイオキシン類溶出抑制効果を評価することにより、底質や水中におけるダイオキシン類の存在形態について検討した。その結果、底質中では強熱源量等の有機物指標が底質ダイオキシン類と、底質の巻き上げが卓越する水中ではSSが水質ダイオキシン類と良好な相関関係を有し、代替指標になり得ること、覆砂は主に懸濁態のダイオキシン類の水中拡散を抑制することで、溶出抑制効果を発揮することが分かった。

キーワード：ダイオキシン類、底質、水質、簡易調査、簡易モニタリング、覆砂

1. はじめに

ダイオキシン類については、国民の健康の保護を図ることを目的に、「ダイオキシン類対策特別措置法」が1999年7月16日に公布され、2000年1月15日から施行されている。また、法律の施行に伴い、旧環境庁告示「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁及び土壌汚染に係わる環境基準について（平成11年環告68）」及び環境省告示「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質汚染を含む。）及び土壌汚染に係わる環境基準について（平成14年環告48）」によりダイオキシン類に係わる大気、水質、土壌、底質の環境基準が定められるとともに、底質中のダイオキシン類濃度が環境基準値を超えている場合には、可及的速やかに達成されるよう努めることが定められた。

このような状況の中で、河川や湖沼の底質が環境基準を超えて汚染されている場合について、その対策方法を検討してきたところであるが、本研究では、特に簡易な調査手法・モニタリング手法の提案や覆砂の溶出防止効果を評価する上で、ダイオキシン類の存在形態について検討したものである。

2. 代替物質を用いたダイオキシン類の調査、モニタリング手法

ダイオキシン類対策を適切かつ効率的に実施するためには、ダイオキシン類の汚染分布を正確に把握したり、対策工事中の底質の巻き上げに伴う水中ダイオキシン類濃度を把握する必要がある。しかし、現状では公定法によるダイオキシン類の分析には高額な費用と

長期間を要するため、調査においては予算や時間上の制約が生じているのが現状である。このため、より安価かつ短時間で可能な調査・モニタリング手法として、強熱源量、TOC、SS、濁度といった底質や水質の一般的な指標値を用いて、底質や水中のダイオキシン類濃度を把握する手法について検討した。

2.1 底質ダイオキシン類の簡易調査手法の検討

底質のダイオキシン類汚染状況を簡易に把握する手法について開発するため、底質中の有機分量を表す強熱減量及びTOCを代替指標とした場合の、ダイオキシン類濃度との相関関係について検討した。使用データは土木研究所河川環境研究室が平成11年に、各地方整備局が平成13年に行った調査等によるものである。

現地河川において測定された底質ダイオキシン類濃度と強熱減量やTOCとの相関関係を表-1に、比較的相関係数の低いケースとしてN川上流の例を図-1示す。いずれのケースも、ダイオキシン類濃度と有機物指標の間に相関関係が認められ、相関係数が極めて高いケースも見られる。Y川上流を除き99%以上の信頼度で相関関係が成立している。また、相関係数が低いN川上流のケースについても、相関直線から大きく外れた少数のデータが相関係数を低くしており、それ以外のデータについては比較的良好的な相関を示している。

強熱減量やTOCはダイオキシン類濃度との間には特に物性上の関係は無く、またダイオキシン類はかなり局所的に分布していると見られるが、全体的な分布傾向としては、ダイオキシン類の付着基盤や沈降・堆積状況を指標するものとして、ダイオキシン類濃度を指標するものと考えられる。

表-1 底質ダイオキシン類と強熱減量、TOC の相関

対象区域	サンプル数	相関係数	a	b	指標
A 川	48	0.84	4.76	-14.88	強熱減量
N 川	27	0.64	7.17	-17.30	〃
N 川下流+	27	0.87	9.20	-25.33	〃
Y 川下流	15	0.93	10.02	-23.08	〃
Y 川上流	31	0.63	9.11	-14.29	〃
T 川	23	0.77	1.42	0.56	〃
Yd 川	25	0.93	3.51	-2.0	〃
Nk 川	9	0.95	0.21	3.52	TOC

*ダイオキシン類=a×強熱減量(又はTOC)+b

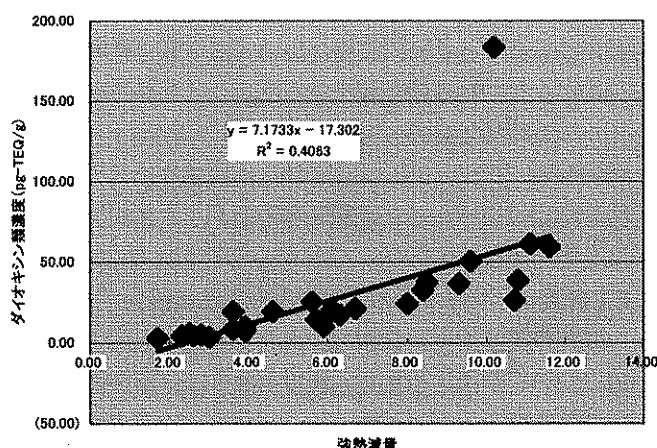


図-1 強熱減量と底質ダイオキシン類の関(N 川)

また、底質ダイオキシン類濃度が高い範囲に絞って行われた Y 川下流や Nk 川の調査では、いずれも相関が高くなっており、ダイオキシン類の汚染度が高い水域においては、これら代替指標がより有効になると考えられる。

Nk 川の調査結果を用いて、TOC とダイオキシン類の相関関係と、これにより環境基準値を超えて汚染された底質に対する TOC の目安値の設定方法を図-2 に示す。底質ダイオキシン類と TOC の相関関係を踏まえた上で95%の安全率で底質環境基準に相当するダイオキシン類が存在する TOC の下限値を求めたものである。環境基準値を越える底質ダイオキシン類の95%以上は TOC>25 の範囲に存在する。

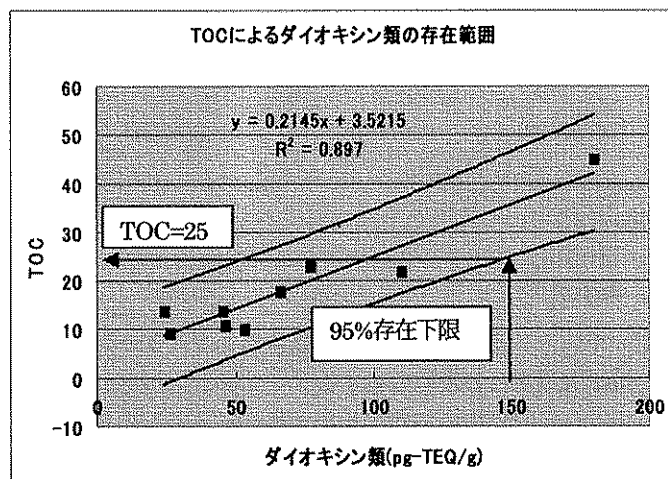


図-2 TOC とダイオキシン類の相関関係と底質環境基準に対応する TOC の目安の設定

2.2 対策工事に伴う水中ダイオキシン類濃度のモニタリング手法の検討

底質のダイオキシン類が基準値を超える場合には対策が必要となるが、対策時には汚染底質の攪乱、巻き上げが予想されるため、これが2次汚染を引き起こさないよう、あらかじめダイオキシン類濃度を予測し、対策方法を検討したり、施工時中に水質ダイオキシン類のモニタリングを行い、その結果を適宜施工状況にフィードバックする必要がある。ダイオキシン類の拡散状況を直接予測したり、リアルタイムでモニタリングすることは現状では困難であるが、SS と水質ダイオキシン類について一定の関係が成立すれば、SS の拡散予測計算をしたり、SS 又は SS と高い相関があると考えられる濁度を測定することにより、水質ダイオキシン類濃度を把握することが可能となる。実際、対策施工時には巻き上げにより SS 濃度が上昇し、このような状況では SS 濃度に比例して懸濁態のダイオキシン類濃度が卓越し、ダイオキシン類濃度と SS 濃度の間に良好な相関関係が成立することが予想される。

このため、本研究では室内実験及び現地実験により、底質巻き上げ時の SS と水中のダイオキシン類濃度の相関関係について調べた。

(1) 室内実験

底質巻き上げ時の SS とダイオキシン類濃度の間に原理的に相関関係が成立することを確認するため、室内実験において単純な条件の巻き上げを発生させ、水質を測定した。室内実験では、直径 0.2m、高さ 1m 水槽の底面に現地河川で採取した底質を 10cm 程度敷き詰め、底質を乱さないよう蒸留水を注入し、攪拌機により強度の異なる巻き上げを発生させ、巻き上げ中の

粒度分布、強熱減量、ダイオキシン類濃度を測定した。

①底質の性状

底質ダイオキシン類は 37pg-TEQ/g (PCDD : 16.9pg-TEQ/g, PCDF : 11.8pg-TEQ/g, COP-PCB : 8.8pg-TEQ/g) で、粒度分布は砂分 64%、シルト分 28%、粘土分 8%であった。

②光学式濁度計と SS の相関

光学式濁度計の測定値と SS の相関は図-3のとおりである。濁度計の値と SS 濃度の値は、直線上にのっているわけではないが高い相関を示しており、最初に現地の底質を用いた濁度計の補正を行っておけば、同一の底質については SS を濁度により高い精度で計測できると考えられる。このため、以下では SS を代替指標とした場合についてのみ検討する。

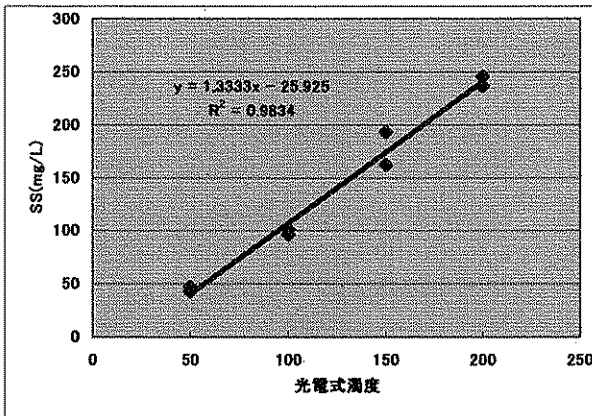


図-3 濁度と SS の相関関係 (室内実験)

③SS とダイオキシン類の相関

SS とダイオキシン類の相関は図-4のとおりである。SS 濃度とダイオキシン類濃度の間に極めて高い相関が成立しており、底質の性状が同一であれば、SS からダイオキシン類濃度を高い精度で推定することが可能であることが分かる。また、光学式濁度計と SS 濃度の関係を事前に求めておけば、光学式濁度計によりダイオキシン類濃度をリアルタイムで測定することも可能である。

室内実験で得られた SS とダイオキシン類濃の相関式は $y = 0.1079x - 3.1506$ であり、SS 1g あたりのダイオキシン類濃度は 107.9pg-TEQ/g であるが、ダイオキシン類が底質中に一様に分布し、これがそのまま巻き上がったと仮定すれば 37pg-TEQ/g となることから、これに比べて約 3 倍の値となっている。これは底質の巻き上がり時に比較的軽い有機分や小さな粒子成分が優先的に巻き上がり、これらにダイオキシン類が比較的多く付着していたためと考えられる。実際、採水された試料中の粒度構成では 5μm 以下の粒子がほぼ全

体を占めるとともに、強熱減量は約 16%となっており、試料として用いた底質と比較すると有機分や微粒子の割合が高くなっている。

底質ダイオキシン類濃度を用いて、水中の SS とダイオキシン類濃度の関係を推定するのは危険側の評価となる恐れがある。

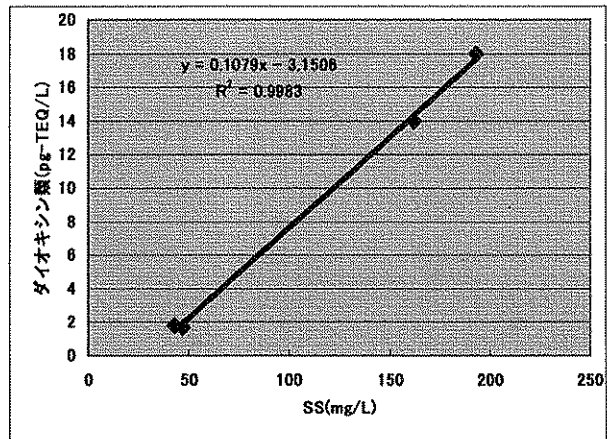


図-4 SS とダイオキシン類濃度の関係(室内実験)

(2) 現地実験

現地実験では、Y 川及び Nk 川において浚渫工事を行った際の水質ダイオキシン類や SS、濁度を測定し、SS や濁度とダイオキシン類の相関を調べた。

①Y 川における水質測定

Y 川においては、2002 年 2 月に浚渫工事に伴い、ダイオキシン類等の水質測定を行っている。採水地点は浚渫地点を中心に、上下流方向それぞれ 800m の範囲に設定し (図-5 参照)、施工前、施工中及び施工後において水質調査を行った。施工前、施工中、施工後における SS とダイオキシン類濃度の関係を図-6 に示す。

施工前においては、最下流の地点でダイオキシン類の高い値が出現しているが、その他はいずれも SS が 8~12mg/L 程度、ダイオキシン類が 1.5pg-TEQ/L 前後で、両者に相関は見られない。これらの値は水域のバックグラウンド値を示すと考えられる。

次に、施工中には SS は浚渫箇所直下流地点で 112mg/L 以上に、ダイオキシン類も 3.7pg-TEQ/L に達するとともに、SS とダイオキシン類の相関係数も 0.84 となり、明らかに相関関係が成立している。

浚渫工事により、底質巻き上げが卓越し、これによる SS やダイオキシン類への寄与分が大きくなったためと考えられる。

浚渫地点の底質ダイオキシン類は、表-2のとおり

かなり局所的にダイオキシン類が存在していることを示しているが、現地では1.5m程度の深度まで掘削が行われ、汚染度合の異なる底質が混在して巻き上げられた結果、相関直線から得られる単位SS当たりのダイオキシン類量が17.5pg-TEQ/gになったと考えられる。

表-2 底質ダイオキシン類の分布(pg-TEQ/g)

	深度 0.5m	深度 1.0m
掘削箇所	30	0.8
掘削箇所左岸側	6.6	2.1
掘削箇所右岸側	180	6.2
掘削箇所 10m 上流	15	—
掘削箇所 20m 上流	39	—
掘削箇所 50m 上流	22	—
掘削箇所 10m 下流	1.1	—
掘削箇所 20m 下流	2.8	—
掘削箇所 50m 下流	2.5	—

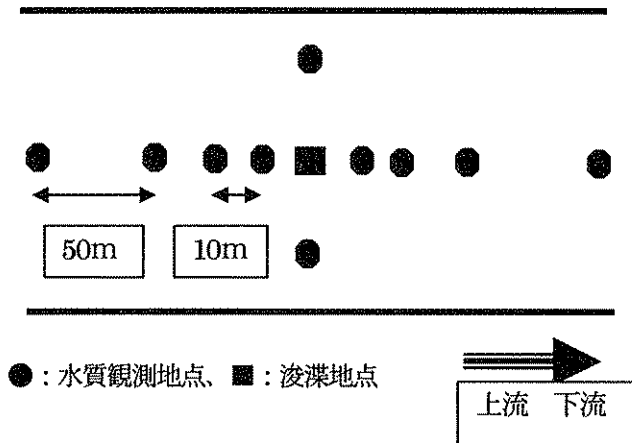


図-5 Y川における水質観測地点

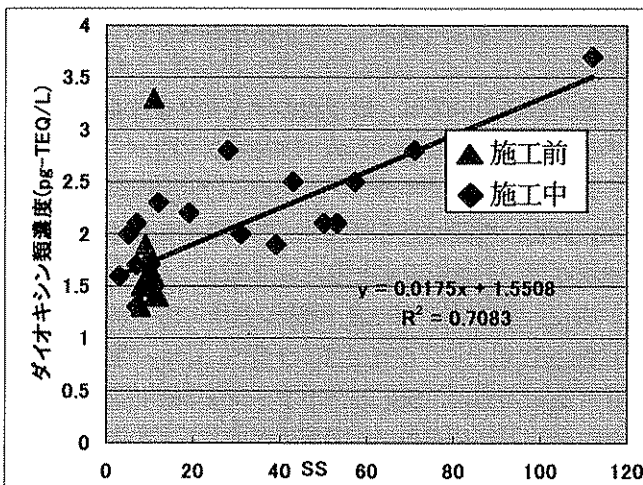


図-6 Y川における浚渫施工前・中におけるSSとダイオキシン類濃度

②Nk川における水質測定

Nk川においては、2002年10月18~23日に浚渫工法や汚濁防止柵の効果を見るための浚渫試験施工を行い、その際に水質中のダイオキシン類とSSを同時に測定している。測定したケースは表-3の通りであり、浚渫箇所はほとんど移動しておらず、ダイオキシン類濃度を含む底質の性状はほぼ同一と考えられる。

汚濁防止柵等が設置された場合は、巻き上げられた底質が汚濁防止工を通過する際に、SS中の粒子構成が変化し、SSとダイオキシン類の相関関係が変化する恐れがある。このことは、SSからダイオキシン類濃度を換算する上で重要であるため、本調査において検討した。

表-3 試験施工ケース

ケース	浚渫工法	汚濁防止柵	観測地点
1	G	なし	工事箇所下流50m (上層、下層)
2	G	水底面上0.5m	工事箇所下流50m (上層、下層)、汚濁防止柵内 (上層、下層)
3	G	水底面上0.5m	工事箇所下流50m (上層、下層)
4	S	なし	工事箇所下流50m (上層、下層)、汚濁防止柵内 (上層、下層)
5	S	水底面上0.5m	工事箇所下流50m (上層、下層)、汚濁防止柵内 (上層、下層)

G : 密閉式グラブ方式、S : サンドポンプ方式

測定結果のうち汚濁防止柵を使用したケース2、3、5について、汚濁防止柵の内・外を合わせたSSとダイオキシン類の相関関係を図-7(1)に、そのうち汚濁防止柵外のみを測定結果を図-7(2)に示す。

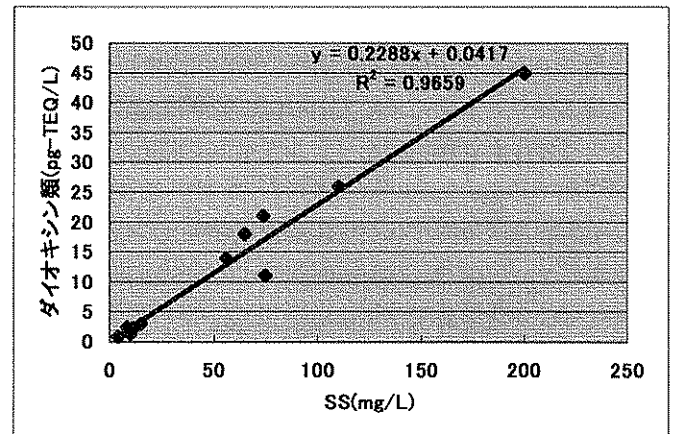


図-7(1) SSとダイオキシン類 (測定結果全体)

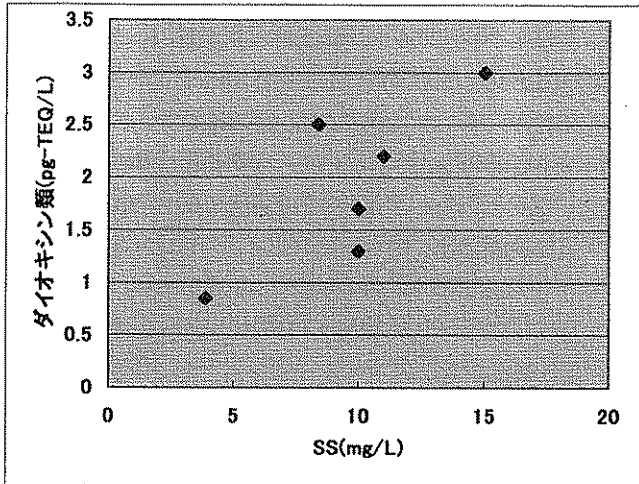


図-7(2) SSとダイオキシン類(汚濁防止枠外)

汚濁枠の内外の位置で、SSやダイオキシン類濃度が1/10程度減少するが、SSとダイオキシン類の相関関係は、汚濁防止枠の通過前後でもほとんど変わらず一定の相関関係が見られる。

このことは、汚濁防止対策等を実施してもSSとダイオキシン類の相関に大きな変化はなく、2次汚染防止工等が設置されている場合にも、SSを代替指標として水質をモニタリングしたり、あらかじめシミュレーションを行いダイオキシン類濃度を予測することの妥当性を示唆する。

3. 覆砂や底質固化によるダイオキシン類の溶出抑制効果

覆砂はダイオキシン類に汚染された底質を清浄な砂で覆い、ダイオキシン類の巻き上げや溶出を抑制するものである。巻き上げ防止効果は、底質を覆う砂の層が、水の流体運動が底質を攪乱するのを物理的に遮断することにより発揮されるもので、覆砂材の物理的な性状から流体運動に対する覆砂工の安定性を確保すればよい。これに対して、溶出はダイオキシン類の分子拡散によるものであり、覆砂の効果は汚染底質や覆砂材料の化学的性状に大きく依存すると考えられるが、覆砂工によるダイオキシン類の抑制効果は明らかになっていないのが現状である。このため、本研究では以下の実験により、覆砂工の溶出抑制効果を評価した。

1) 実験方法

溶出実験はNk川で採取した底質をサンプルとし(表-4参照)、直径0.8m、高さ1.5mのシリンダーを用いて、表-5に示すケースについて行った。溶出期間は2.5ヶ月とし、その期間中は1日1回程度底質を移動させない程度上水を攪拌させた他は、静置した。

溶出期間後、上水のSS、PH、TOC、ダイオキシン類を測定するとともに、ケース1、2については、上水の懸濁態成分も計測している。

表-4 底質サンプルの性状

粒度構成	含水比	TOC	ダイオキシン類
粘土 33% シルト 57% 砂分 10%	261%	5.6%	28000pg/g (120pg-TEQ/g)

表-5 実験ケース

ケース1	ケース2	ケース3	ケース4	ケース5
覆砂なし	覆砂(0.2mm) 15cm厚	覆砂(0.2mm) 30cm厚	覆砂(2mm) 15cm厚	覆砂(2mm) 30cm厚

2) 実験結果

2.5ヶ月後の上水の水質測定結果を図-8に示す。ダイオキシン類濃度については極めて低いため、毒性当量ではなく各物質の総量で表し、検出下限値以下については0とした。

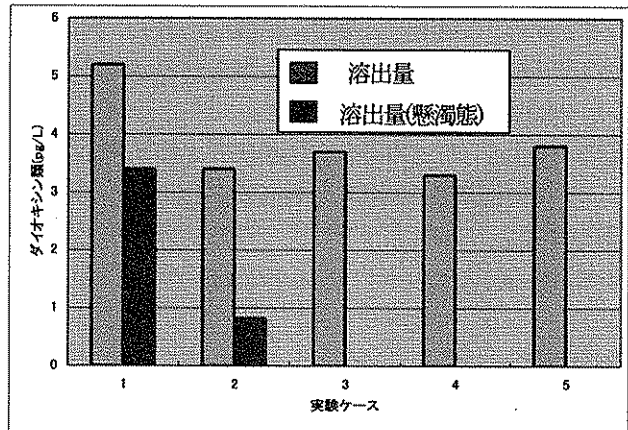


図-8 溶出実験の結果(2.5ヶ月後)

実験条件での覆砂は一定のダイオキシン類溶出抑制効果を有するものの、抑制効果は覆砂諸元にはほとんど関係なく約30%程度であった。また、ケース1では懸濁態成分は全体の65%程度、ケース2では24%程度であり、覆砂は主にダイオキシン類の懸濁態成分の上水への移行抑制に効果を発揮していることが分かる。

ダイオキシン類の静的な溶出量は極めて小さく、現地におけるダイオキシン類の底質から水域への移行も、動的な巻き上げがそのほとんどを占めると考えられる。また、覆砂の静的な溶出に対する抑制効果は30%程度であるが、覆砂のダイオキシン類対策効果は、汚染底質の巻き上げを抑制することにより発揮されると考えられ、この効果は覆砂工が安定している限りにおいては、かなり高いものと予想される。

4. まとめ

本研究では、河川、湖沼におけるダイオキシン類の存在形態について検討を行った。その結果、以下のよう
な成果が得られた。

- 1) 底質中の強熱源量、TOC といった有機物指標とダイオキシン類の濃度の間には比較的良好な相関が成立することが分かった。この関係は、ダイオキシン類の高濃度汚染箇所の絞り込みに利用できると考えられる。
- 2) 底質の巻き上げが卓越する状況においては、SS と水質ダイオキシン類の間に良好な関係が成立し、この関係は汚濁防止工により大きく変化しないことが分かった。このことは、対策工事に伴うダイオキシン類の拡散を、SS を代替指標としてモニタリングしたり、予測計算を行うことの妥当性を示唆するものである。
- 3) 静的な溶出状態では、底質から上水へのダイオキシン類の移行は極めて小さく、また、覆砂は懸濁態のダイオキシン類の移行を低減することにより、ダイオキシン類の溶出抑制効果を発揮していることが分かった。このことは、現地水域において、覆砂工が所要の厚さで安定して存在する限り、底質から水中へ巻き上げは生じないため、ダイオキシン類の水中への移行はかなり低減されることを示唆する。
- 4) 上記より、ダイオキシン類が底質中や水中において、主に有機物や浮遊物に付着して存在することが確認された。

参考文献

- 1) 環境庁：「ダイオキシン類対策特別措置法（平成 11 年法律第 105 号）」、1999 年
- 2) 環境省：「ダイオキシン類による大気汚染、水質汚濁（水底の底質の汚染を含む。）及び土壌の汚染に係わる環境基準について（平成 14 年環境省告示第 46 号）」、2002 年
- 3) 環境省環境管理水環境部：「ダイオキシン類対策特別措置法に基づく底質環境基準の試行について」、2002 年
- 4) 環境省環境管理水環境部：「底質の処理・処分等に関する指針」、2002 年
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課：「ダイオキシン類に係わる底質調査マニュアル」、2000 年
- 6) 千山善幸：「沿岸の環境圏, 第 5 章底質改良技術第 1 節覆砂の設計」、1989 年