

ダイオキシン類の水中への土壌からの巻上げ・溶出に関する実験

Experiments on Resuspension and Dissolution of Dioxins from Soils

山本 務 六車 満由美 真鍋 潔司
Tsutomu YAMAMOTO Mayumi MUGURUMA Kiyoshi MANABE

はじめに

ダイオキシン類については土壌、河川水等について環境基準が定められている。元来ダイオキシン類は自然界には存在しないが、物の燃焼、残留農薬中から環境中に流出・排出されたものであるから程度の差はあるものの環境中に存在し、例えば土壌はその挙動により大気環境、あるいは水環境への2次的な発生源(汚染源)となり得ることがある。

本実験は降雨等により河川、池に流入した土壌からダイオキシン類がどの程度水中に懸濁・溶出するかについて、ある条件下で実験を行ったものであり、必ずしもこの結果が自然界の現象にあてはまるものではない。

試験方法

1 予備試験(実験条件の決定)

今回は、1つの試みとして土壌の質及びそれに含まれるダイオキシン類の濃度の違いによって、水中でのダイオキシン類の挙動に差異があるか否かを調査することを目的としたので、本試験を実施する前に、土壌の添加量、攪拌時間、攪拌後の静置時間等をあらかじめ決めておく必要がある。

予備試験方法として、各大型ピーカーに風乾土壌(本試験で用いる土壌を等量混ぜ合わせたもの)を適量(6段階)分取後、蒸留水(以下、水)を加え5Lとし、テフロン皮膜の大型攪拌子を入れ30分間攪拌、その後静置1時間後、48時間後の上澄み液を濁りの程度に応じて100~500ml採取し、定法でSS濃度を求め、本試験のための実験条件を決定した。

2 本試験

予備試験結果から本試験の実験方法を次のとおり

とした。

すなわち、10個の大型ピーカーに各風乾土壌を20g量り取り、水を加えて5Lとして、テフロン皮膜の大型攪拌子を入れ、30分間攪拌、2時間の静置後、上澄み液を3.6L採取し、ダイオキシン類の分析に3L、懸濁態(以下、SS)濃度分析に500ml、PH分析に100mlを供した。なお、用いた風乾土壌は、平成13年度ダイオキシン類土壌環境基準調査で得られた県下の土壌の内、TEQ値が約1pg-TEQ/g以上のもので、かつ強熱減量(以下、IL)が相互に異なっているものを選んだ。

ダイオキシン類の分析方法はJIS-K0312(1999)に準じ、分析機器は日本電子JEOL-700型高感度GC/MSを用いた¹⁾。

試験結果

1 予備試験結果

降雨により、ダイオキシン類を含んだ土壌が河川等に流入すると、河川水は土壌中のSS成分のため濁りとなり、その時土壌中のダイオキシン類も河川水中への巻上げ・溶出により濃度が高くなるがその関係は十分把握されていない。一方、降雨の量、雨の強度、また土壌の質によってもSS濃度、ダイオキシン類濃度も大きく変化することは容易に想定できる。また、水にほとんど溶解しないダイオキシン類は水中では、溶けているよりも懸濁物質に吸着されて存在している²⁾ので、時間の経過(濁りの低下)と共に水中での濃度も低下³⁾することが予想される。現在、これらの関係を把握するための試験には公定法がない(底質環境基準値設定の為に用いられた「巻上げ・溶出試験方法」⁴⁾とは趣旨が異なる)ため、予備試験では実際の河川等で起こりえる

状況をやや過剰気味に再現させることとした。実験は表1に示すとおり、RUN 1～6とし、5Lの水に添加する土壌の量を5～200gと変化させ、その他の

条件(30分間の攪拌、静置後1時間及び48時間の採水等)は一定とした。

表1 土壌からのSS成分巻上げ試験結果

水温：25

| RUN | 土 壌 | | 静置1時間後の結果 | | 静置48時間後の結果 | |
|-----|--------|-----------|------------|----------|------------|----------|
| | 採取量(g) | 土壌濃度(g/l) | SS濃度(mg/l) | SS懸濁率(%) | SS濃度(mg/l) | SS懸濁率(%) |
| 1 | 5 | 1 | 12 | 1.2 | 2 | 0.20 |
| 2 | 10 | 2 | 25 | 1.3 | 2 | 0.10 |
| 3 | 30 | 6 | 72 | 1.2 | 5 | 0.08 |
| 4 | 50 | 10 | 140 | 1.4 | 9 | 0.09 |
| 5 | 100 | 20 | 210 | 1.1 | 12 | 0.06 |
| 6 | 200 | 40 | 290 | 0.7 | 10 | 0.03 |

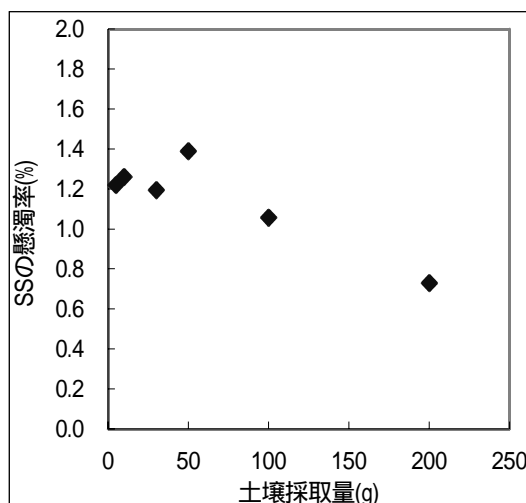


図1 - 1 静置1時間後のSS懸濁率

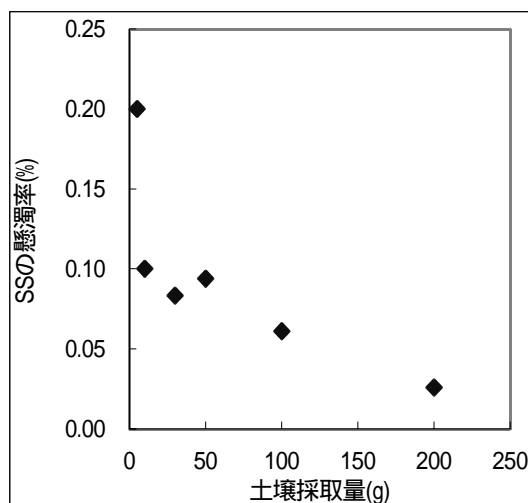


図1 - 2 静置48時間後のSS懸濁率

表1, 図1 - 1及び図1 - 2によると, 添加した土壌の量が多いほどSS濃度も高くなるが, 懸濁率は逆に低くなる傾向がみられた。これは土壌の共沈作用によると考えられ, 懸濁物質に吸着しているダイオキシン類も沈降することとなる。

ここで, 本試験のための実験方法として, 攪拌を30分間, 静置時間を2時間とした場合のSS濃度が20～30mg/L(SSの河川環境基準が25mg/Lであるからこの値を指標とした)となるような風乾土壌量を表

1から推定すると約20gとなる。この条件が適当かどうかはわからないが, この条件で本試験を行うこととした。

2 本試験結果

実験結果を表2に示す。なお, ダイオキシン類のうち, PCDDs/PCDFs, Co-PCBsの結果については表3に示す。

表2 土壌からのダイオキシン類等巻上げ試験結果

| run | 試験に用いた土壌の性状等 | | | | | 試験水中のSS等巻上げ結果 | | | 試験水中のダイオキシン類巻上げ結果 | | | |
|-----|--------------|--------|------|-------------|--------------|---------------|-----------|-------|-------------------|--------------|-------------|------------|
| | 土性 | 土色 | IL % | 土壌ダイオキシン類濃度 | | PH | SS濃度 mg/l | 懸濁率 % | 実測濃度 pg/l | TEQ pg-TEQ/l | 実測濃度の巻上げ率 % | TEQの巻上げ率 % |
| | | | | 実測 pg/g | TEQ pg-TEQ/g | | | | | | | |
| 1 | 壤土 | にぶい黄褐色 | 2.1 | 301 | 1.49 | 8.9 | 32.0 | 0.80 | 164 | 0.24 | 13.6 | 4.0 |
| 2 | 砂壤土 | 褐色 | 1.4 | 616 | 1.05 | 7.8 | 39.6 | 0.99 | 251 | 0.18 | 10.2 | 4.3 |
| 3 | 砂壤土 | オリーブ褐色 | 1.6 | 2126 | 0.99 | 9.3 | 29.6 | 0.74 | 381 | 1.17 | 4.5 | 29.4 |
| 4 | 壤土 | 褐色 | 1.2 | 506 | 1.54 | 9.6 | 77.6 | 1.94 | 940 | 0.41 | 46.4 | 6.6 |
| 5 | 壤土 | オリーブ褐色 | 3.7 | 3200 | 4.75 | 6.3 | 32.0 | 0.80 | 1130 | 1.82 | 8.8 | 9.6 |
| 6 | 壤土 | 暗灰黄色 | 1.7 | 243 | 1.61 | 6.3 | 48.8 | 1.22 | 134 | 0.58 | 13.8 | 9.1 |
| 7 | 壤土 | 暗赤褐色 | 2.4 | 1578 | 4.20 | 6.0 | 22.8 | 0.57 | 843 | 0.87 | 13.4 | 5.2 |
| 8 | 壤土 | オリーブ黒色 | 1.8 | 3165 | 5.60 | 6.7 | 36.8 | 0.92 | 1232 | 1.76 | 9.7 | 7.9 |
| 9 | 埴壤土 | 黒褐色 | 2.3 | 915 | 2.89 | 6.8 | 28.4 | 0.71 | 170 | 0.13 | 4.6 | 1.1 |
| 10 | シルト質壤土 | 黒褐色 | 2.7 | 6872 | 11.55 | 6.1 | 22.4 | 0.56 | 1384 | 4.27 | 5.0 | 9.2 |
| | max | | 3.7 | 6872 | 11.55 | 9.6 | 77.6 | 1.94 | 1384 | 4.27 | 46.4 | 29.4 |
| | min | | 1.2 | 243 | 0.99 | 6.0 | 22.4 | 0.56 | 134 | 0.13 | 4.5 | 1.1 |
| | mean | | 2.1 | 1952 | 3.57 | 7.4 | 37.0 | 0.93 | 663 | 1.14 | 13.0 | 8.6 |
| | median | | 2.0 | 1246 | 2.25 | 6.8 | 32.0 | 0.80 | 612 | 0.73 | 10.0 | 7.2 |
| | n | | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

表3 土壌からのPCDDs/PCDFs及びCo-PCBsの巻上げ試験結果

| run | 土壌中のPCDDs/PCDFs | | 試験水中のPCDDs/PCDFs巻上げ結果 | | | | 土壌中のCo-PCBs | | 試験水中のCo-PCBs巻上げ結果 | | | |
|--------|-----------------|--------------|-----------------------|--------------|-------------|------------|-------------|--------------|-------------------|--------------|-------------|------------|
| | 実測濃度 pg/g | TEQ pg-TEQ/g | 実測濃度 pg/l | TEQ pg-TEQ/l | 実測濃度の巻上げ率 % | TEQの巻上げ率 % | 実測濃度 pg/g | TEQ pg-TEQ/g | 実測濃度 pg/l | TEQ pg-TEQ/l | 実測濃度の巻上げ率 % | TEQの巻上げ率 % |
| | | | | | | | | | | | | |
| 1 | 218 | 1.30 | 110 | 0.08 | 12.6 | 1.6 | 83 | 0.19 | 54 | 0.157 | 16.3 | 20.4 |
| 2 | 569 | 0.93 | 200 | 0.17 | 8.8 | 4.7 | 48 | 0.13 | 51 | 0.007 | 26.7 | 1.4 |
| 3 | 2092 | 0.94 | 350 | 1.17 | 4.2 | 31.1 | 34 | 0.06 | 31 | 0.004 | 22.5 | 1.7 |
| 4 | 320 | 1.27 | 800 | 0.17 | 62.6 | 3.4 | 187 | 0.26 | 140 | 0.234 | 18.7 | 22.3 |
| 5 | 3161 | 4.57 | 1100 | 1.71 | 8.7 | 9.4 | 39 | 0.18 | 30 | 0.104 | 19.2 | 14.3 |
| 6 | 226 | 1.50 | 110 | 0.58 | 12.2 | 9.7 | 17 | 0.10 | 24 | 0.003 | 34.8 | 0.7 |
| 7 | 1504 | 4.05 | 820 | 0.87 | 13.6 | 5.4 | 74 | 0.15 | 23 | 0.003 | 7.8 | 0.4 |
| 8 | 3100 | 5.43 | 1200 | 1.76 | 9.7 | 8.1 | 65 | 0.17 | 32 | 0.004 | 12.3 | 0.5 |
| 9 | 842 | 2.69 | 150 | 0.13 | 4.5 | 1.2 | 73 | 0.21 | 20 | 0.002 | 6.9 | 0.3 |
| 10 | 6492 | 11.03 | 1300 | 4.26 | 5.0 | 9.6 | 380 | 0.52 | 84 | 0.012 | 5.5 | 0.6 |
| max | 6492 | 11.03 | 1300 | 4.26 | 62.6 | 31.1 | 380 | 0.52 | 140 | 0.234 | 34.8 | 22.3 |
| min | 218 | 0.93 | 110 | 0.08 | 4.2 | 1.2 | 17 | 0.06 | 20 | 0.002 | 5.5 | 0.3 |
| mean | 1852 | 3.37 | 614 | 1.09 | 14.2 | 8.4 | 100 | 0.20 | 49 | 0.053 | 17.1 | 6.2 |
| median | 1173 | 2.10 | 575 | 0.73 | 9.2 | 6.7 | 69 | 0.18 | 32 | 0.005 | 17.5 | 1.1 |
| n | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

(1) 実験に用いた土壌の性状について

今回実験に用いた土壌の性状は表2に示すとおり、土性、土色、ILの他、ダイオキシン類濃度である。土性は砂壤土～埴壤土、ILは1.2～3.7%、ダイオキシン類の実測濃度は243～6872pg/g、TEQ値では0.99～11.55pg-TEQ/gの範囲であった。

(2) ダイオキシン類等巻上げ・溶出試験結果について

試験水中のSS濃度は22～78mg/lの範囲、平均値は37mg/lで、設定目標値(25～30mg/l)と比べ若干高い結果となった。次に、土壌中のダイオキシン類実測濃度の異性体構成比について、それが水中に巻上げ・溶出した後にどのように変化したかをPCDDs/PCDFsとCo-PCBsに分けて比較し

たものをそれぞれ図2-1、図2-2に示す。図2-1(PCDDs/PCDFs)から、構成パターンは大きく2種類(O8CDDsのみが突出したタイプとT4CDDsとO8CDDsが突出したタイプ)に分けられるが、いずれについても実験前後で構成比率に差異はみられない。また、図2-2(Co-PCBs)については多少のばらつきが見られるがすべてについて#105と#118が突出したタイプであり、PCDDs/PCDFsの結果と同様、構成比率にほとんど変化はみられない。なお、表3からPCDDs/PCDFsとCo-PCBsについての実測濃度は土壌、試験水いずれについても濃度比はほぼ20:1で、Co-PCBsの環境中での存在はPCDDs/PCDFsと比べ5%と小さいが、実験前後の構成比率パターンが変化し

ないことから発生源由来調査時には大切なファクターとなると考えられる。

試験水の濁り(SS濃度)とその中に含まれているダイオキシン類濃度との関係については、図3-1、図3-2に示す。図3-1は試験水の懸濁率とその中に含まれる実測濃度の巻上げ率との関係を示したもので、RUN4以外はほぼ一つの集団となっていることがわかる。RUN4の土壌については表2からすると土壌の性状等では他と大き

く異なる点は見られないが、試験水のPHが9.6と他と比べアルカリ性であることである。図3-2については、試験水の懸濁率とその中に含まれるTEQ値の巻上げ率との関係を示したもので、RUN3とRUN4が他の集団と異なった挙動をしていることがわかる。RUN3についてはTEQ値の巻上げ率が約30%で他の10%程度と比べ大きい。RUN3の土壌もRUN4のと同様、試験水のPHが9.3と他と比べ高いことである。

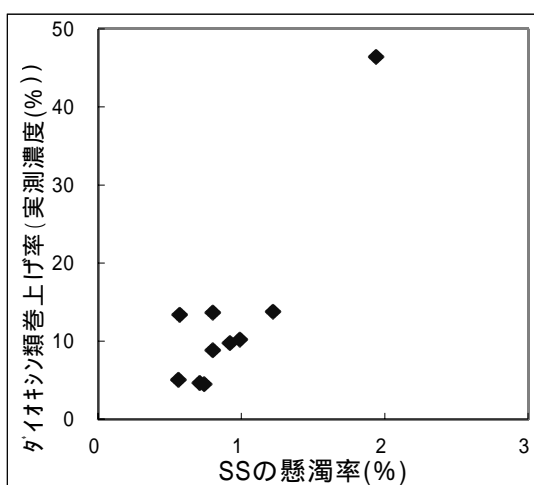


図3-1 巻上げ率(SSと実測濃度)比較

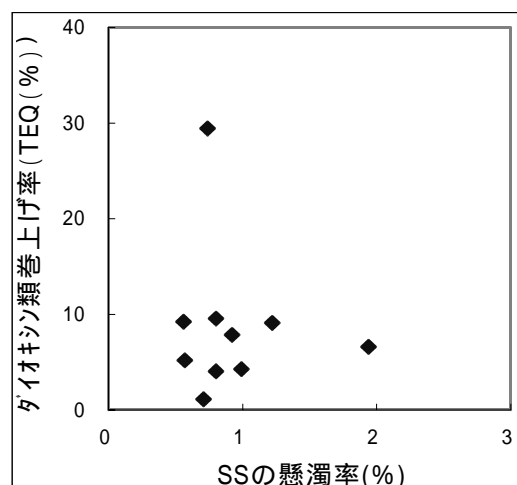


図3-2 巻上げ率(SSとTEQ値)比較

(3) 懸濁水中のダイオキシン類濃度の推定について

表2、図3-2から、SS成分の懸濁率、ダイオキシン類(TEQ値)の巻上げ率は中央値で、それぞれ、0.8%、7.2%であるので、ダイオキシン類の方が約9倍多く水中に存在することとなる。このことから、降雨後の貯水池等のSS濃度を調査すれば、流入した土壌の量を推定でき、さらに流入土壌中のダイオキシン類濃度がわかっているならば、水中に巻上げられているダイオキシン類の濃度を予測できることとなる。もちろん、多くの仮定を伴った上でのことであるので、危険率も高いと思われるが以下に計算例を示す。

《計算例》

貯水池上流の土壌のダイオキシン類濃度：10 pg-TEQ/g、降雨後の貯水池のSS濃度：20mg/Lとすると、流入した土壌は池水1Lあたり、20mg/1000/0.008=2.5g、流入したダイオキシン類量は、2.5g*10pg-TEQ/g=25pg-TEQ、これから水中に

出るダイオキシン類量は、25pg-TEQ*0.072=1.8 pg-TEQ、よって、水中のダイオキシン類濃度は、1.8pg-TEQ/Lとなる。この値は多くの仮定を含んでいるが、河川水の環境基準が1 pg-TEQ/Lであることを考慮すれば無視できない結果であると思われる。

まとめ

土壌からのダイオキシン類の巻上げがどの程度であるかを検討した。概要をまとめると次のとおりである。

- 1 土壌の懸濁試験結果では、PHは一般に中性を示したが、2検体は9以上を示した。
- 2 土壌の添加量を多くすると、懸濁するSS量(SS濃度)も多くなるが、懸濁率はその逆の結果が得られた。
- 3 試験に用いた土壌と懸濁後のそれぞれのダイオキシン類の実測濃度の構成比率パターンはいずれも同様な関係が得られた。このことは、巻上げによって、ある

特定の異性体のみが優先的に巻上げ・溶出するのではないことを示唆している。

- 4 土壌からのSS成分の懸濁とダイオキシン類 (TEQ値) の巻上げについては、2検体を除くと、両者に相関関係は見られず、確定値 (散布図でいう団子状分布) を示す結果が得られ、土性にそれほど左右されないことが推定できた。中央値で、SSの懸濁率0.8%、TEQ値の巻上げ率7.2%であった。
- 5 今回の巻上げ試験で他と異なる結果を示した2検体については、試験水のPHがアルカリ性を示した点が異なるが、その他の土性等の情報ではその差異を見つけることはできなかった。土壌から溶出したダイオキシン類は水中に溶解しても、単独では存在しにくく、そのほとんどがSS成分等の微粒子に吸着している。このことから、土壌からのダイオキシン類の巻上げ・溶出については攪拌強度、攪拌時間、また攪拌後の静置時間等に大きく左右されると考えられる。今後、いろいろな角度からの巻上げ及び溶出試験が望まれる。

文 献

- 1) 山本務, 大津和久, 石川英樹, 鈴木佳代子, 西岡信浩: 環境及び発生源中のダイオキシン類異性体の構成比率について (平成13年度), 香川県環境保健研究センター所報, 1, 159 - 165 (2002)
- 2) 渡辺功, 宮野啓一, 小泉義彦, 鶴川昌弘: C18ディスク型固相を用いた環境水中のダイオキシン類抽出法の検討, 第8回環境化学討論会要旨集, 192 - 193 (1999)
- 3) 野馬幸男, 松藤康司, 八木美雄, 高田光康, 宮地和夫, 酒井伸一: 浸出水処理施設におけるダイオキシン類の挙動, 廃棄物学会誌, 13, 3, 151 - 160 (2002)
- 4) 中央環境審議会: ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について (答申), 1 - 25 (平成14年6月24日)

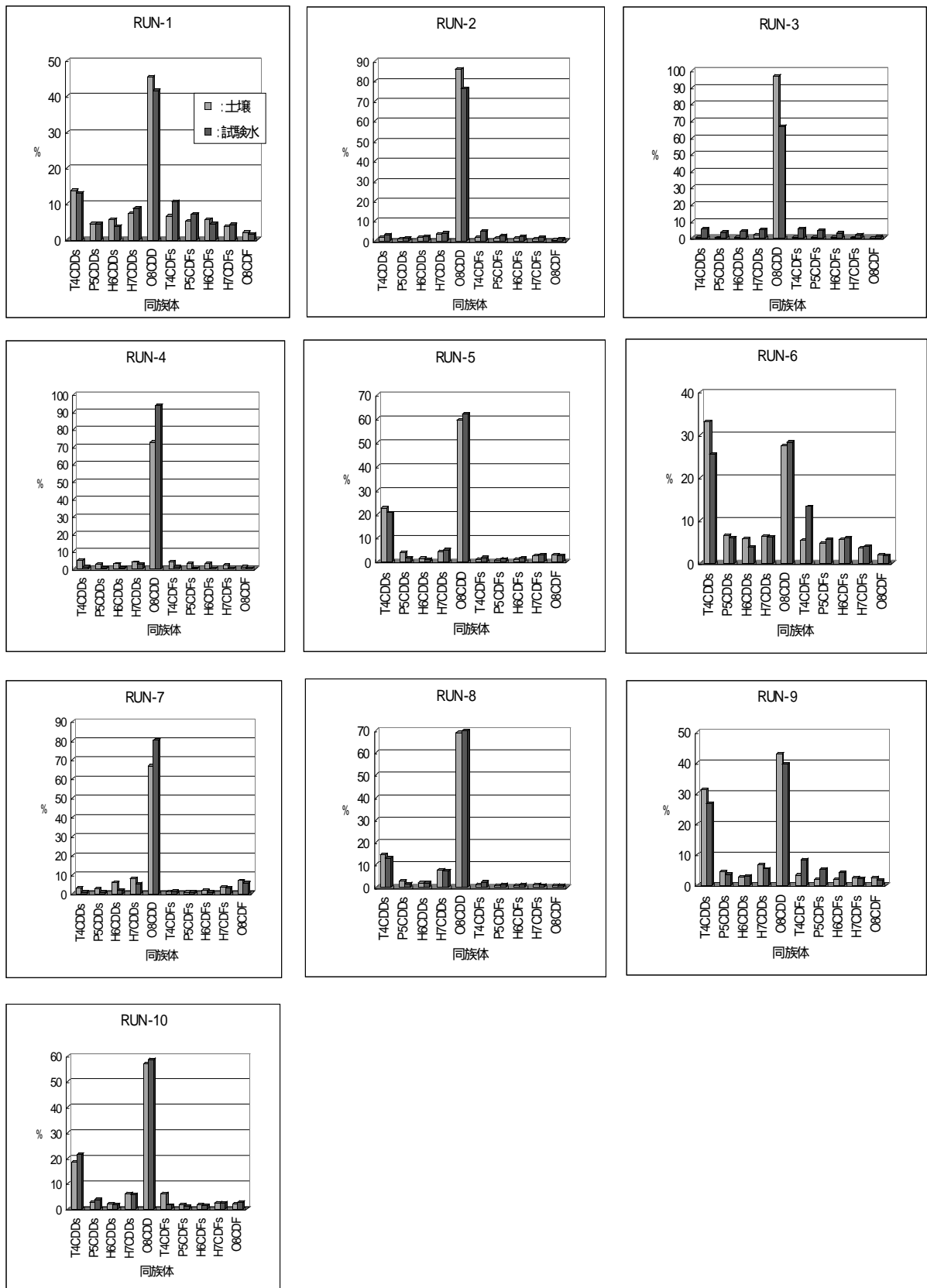


図2-1 土壤及び試験水中のPCDDs/PCDFs構成比率

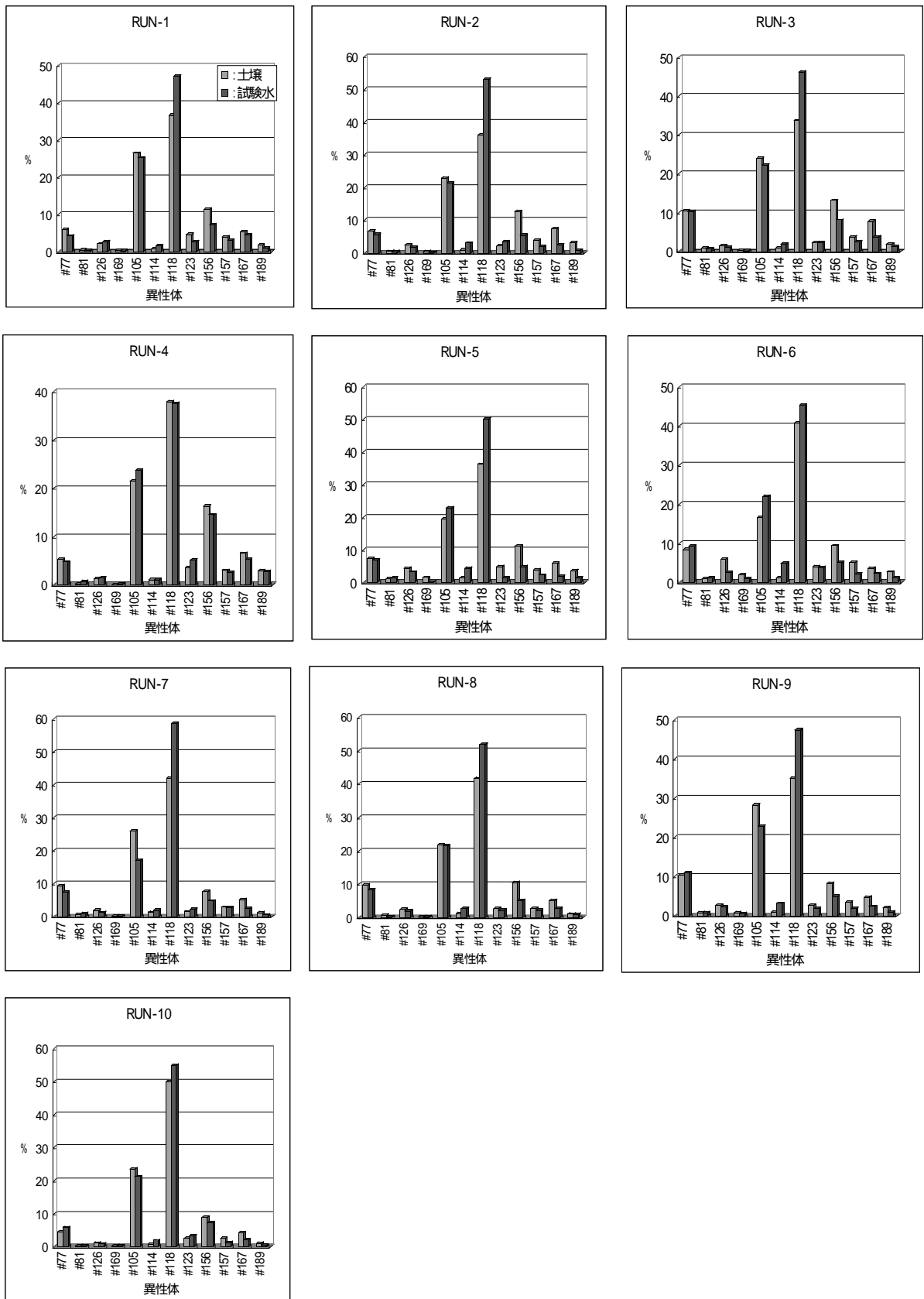


図2 - 2 土壌及び試験水中のCo-PCBs構成比率