

土木研究所資料

建設分野におけるダイオキシン類
汚染土壌対策技術の開発

平成 16 年 3 月

独立行政法人土木研究所
材料地盤研究グループ
(新材料・リサイクル・土質)
水循環研究グループ
(河川生態・水質)

Copyright © (2004) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Chief Executive of P.W.R.I.

この報告書は、独立行政法人土木研究所理事長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、独立行政法人土木研究所理事長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

建設分野におけるダイオキシン類 汚染土壌対策技術の開発

材料地盤研究グループ（新材料）	上席研究員	明嵐 政司
	主任研究員	守屋 進
材料地盤研究グループ（リサイクル）	上席研究員	鈴木 穰
	主任研究員	南山 瑞彦
材料地盤研究グループ（土質）	上席研究員	恒岡 伸幸*
	上席研究員	小橋 秀俊
	研究員	森 啓年
水循環研究グループ（河川生態）	上席研究員	島谷 幸宏*
	上席研究員	尾澤 卓思*
	上席研究員	天野 邦彦
	主任研究員	園田 顕彦*
	主任研究員	伊藤 弘之*
水循環研究グループ（水質）	上席研究員	田中 宏明
	主任研究員	小森 行也

*前任者

要 旨

土木研究所は、平成 12～14 年度にかけて「建設分野におけるダイオキシン類汚染土壌対策技術の開発」を実施し、ダイオキシン類に関する簡易な調査・分析方法と汚染対策工法について研究開発を行ってきた。本報告書は、その内容について取りまとめたものである。

キーワード：ダイオキシン類、底質、土壌、簡易分析、対策工法

まえがき

ダイオキシン類は微量でも強い毒性を示すといわれており、平成12年にダイオキシン類対策特別措置法が施行されたことにより、ダイオキシン類に対する国民の目は近年非常に厳しいものとなっている。公共事業においても、河川底質や廃棄物の最終処分場跡地等を対象として浚渫及び掘削工事等を行う際に、ダイオキシン類汚染と遭遇する事例が増加しており、適切な対策が求められている。

そこで、土木研究所は、平成12～14年度にかけて「建設分野におけるダイオキシン類汚染土壌対策技術の開発」を実施し、ダイオキシン類に関する簡易な調査・分析方法と汚染対策工法について研究開発を行ってきた。同時に、「ダイオキシン類汚染の調査・分析・対策技術検討委員会（以下、委員会）」を設置し、3年を掛けて計6回の委員会を開催し、今般報告書をまとめるに到った次第である。なお、今後本報告書の内容は現場の技術者がより簡易に活用しやすいよう、マニュアルとしてとりまとめる予定である。

報告書では、河川・底質について広大な調査対象区域の中から、汚染実態を把握するための調査手法として、CODや強熱減量などの代替指標に着目した簡易調査手法、前処理操作を簡素化したイムノアッセイ法や前駆物質などの代替物質分析などを用いた底質・土壌の簡易分析手法に関するこれまでの知見を取りまとめている。また、汚染対策技術として、ダイオキシン類の土壌中の移動特性とともに、底質対策では袋詰脱水処理工法、土壌対策では覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法の適用性に関する成果についても取りまとめている。

足かけ3年間にわたる課題を報告書として取りまとめることができた。委員会において精力的な調査検討に参画いただいた委員、幹事各位のお陰である。厚くお礼申し上げ、今後とものご関与をお願いする次第である。

平成16年3月31日

ダイオキシン類汚染の調査・分析・対策技術検討委員会委員長

京都大学大学院地球環境学堂

教授 嘉門 雅史

ダイオキシン類汚染の調査・分析・対策技術検討委員会 委員会名簿

委員長	京都大学	大学院工学研究科環境地球工学専攻 教授	嘉門 雅史
委員	東京農工大学	工学部化学システム科 教授	細見 正明
	横浜国立大学	大学院環境情報研究院 教授	浦野 紘平
	九州大学大学院	工学研究科都市環境システム工学専攻 教授	楠田 哲也
	独立行政法人 国立環境研究所	化学物質環境リスク研究センター センター長	中杉 修身
	国土交通省大臣官房	技術調査課 環境安全技術調整官	清水 亨
	国土交通省港湾局	環境・技術課 環境整備計画室課長補佐	宮崎 祥一
	国土交通省河川局	河川環境課 流域治水調整官	河瀬 芳邦
	国土交通省道路局	国道課 国道事業調整官	石川 雄一
	独立行政法人 港湾空港技術研究所	海洋・水工部 沿岸生態研究室 室長	中村 由行
	独立行政法人土木研究所	材料地盤研究グループ長	萩原 良二
	独立行政法人土木研究所	水循環研究グループ長	佐合 純造
オブザーバー	環境省環境管理局	総務課 ダイオキシン対策官	関 莊一郎
幹事	国土交通省大臣官房	技術調査課 事業評価調査官	前佛 和秀
	独立行政法人土木研究所	材料地盤研究グループ 上席研究員	小橋 秀俊
	独立行政法人土木研究所	水循環研究グループ 上席研究員	天野 邦彦
	独立行政法人土木研究所	材料地盤研究グループ 上席研究員	明嵐 政司
	独立行政法人土木研究所	水循環研究グループ 上席研究員	田中 宏明
	独立行政法人土木研究所	材料地盤研究グループ 上席研究員	鈴木 穰

※委員及び幹事は第6回委員会（平成16年1月）時

目次

第1章 序論

- 1-1 背景・目的
- 1-2 研究開発の概要
 - 1-2-1 簡易な調査・分析方法の開発
 - 1-2-2 汚染対策工法の開発
- 1-3 ダイオキシン類問題の現況
 - 1-3-1 ダイオキシン類の基本特性
 - 1-3-2 ダイオキシン類の汚染の原因及び排出状況
 - 1-3-3 ダイオキシン類の環境リスク
 - 1-3-4 ダイオキシン類の分析技術の現状について

第2章 底質を対象とした簡易な調査・分析方法の開発

- 2-1 はじめに
- 2-2 河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易な調査・分析技術の要件
- 2-3 ダイオキシン類の迅速乾燥・抽出技術の検討
 - 2-3-1 はじめに
 - 2-3-2 検討方法
 - 2-3-3 検討結果
 - 2-3-4 まとめ
- 2-4 共同研究による簡易分析法の開発と改良
 - 2-4-1 環境中の非意図的生成物質の測定技術の開発（酵素免疫測定法（1））
 - 2-4-2 ダイオキシン類の簡易測定技術の改良（その1）
（Ah レセプターバインディングアッセイ）
 - 2-4-3 ダイオキシン類の簡易測定技術の改良（その2）（酵素免疫測定法（2））
- 2-5 同一試料を用いたダイオキシン類簡易分析技術の比較検討
 - 2-5-1 検討方法
 - 2-5-2 検討結果
 - 2-5-3 考察
 - 2-5-4 今後の課題
- 2-6 ダイオキシン類対策にあたってのダイオキシン類の簡易モニタリング
 - 2-6-1 はじめに
 - 2-6-2 代替指標によるダイオキシン類汚染範囲の推定について
 - 2-6-3 工事に伴う巻上げがある場合の水中ダイオキシン類濃度のモニタリング
- 2-7 まとめ

第3章 土壌を対象とした簡易な調査・分析手法

- 3-1 はじめに
- 3-2 公定法の問題点
- 3-3 土壌のダイオキシン簡易測定法の意義とその要件
- 3-4 簡易化の手法
 - 3-4-1 簡易測定法の目標
 - 3-4-2 抽出方法の簡易化
 - 3-4-3 精製方法の簡易化
 - 3-4-4 簡易測定法の測定必要時間とコスト
- 3-5 抽出・精製方法の検討
 - 3-5-1 簡易抽出・精製法と簡易測定法の組み合わせによる迅速測定法の検討

- 3-5-2 高速溶媒抽出によるダイオキシン類の測定結果と公定法の抽出法との比較
- 3-5-3 土壌の簡易法検討の前処理法と測定法の選定
- 3-6 試料測定法の簡易化法の検討結果
 - 3-6-1 燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNOVOXと燃焼-イオンクロマトグラフ法(CIC装置)によるSNVOCの測定法
 - 3-6-2 四重極GC/MSによる測定法
 - 3-6-3 イムノアッセイ法(ダイオキシンレプターに結合する物質を測定する方法)による結果
 - 3-6-4 イムノアッセイ法(ダイオキシンに特異的に結合する抗体を使用するELISA法)による結果
- 3-7 土壌の汚染の判定
 - 3-7-1 簡易測定法の選定と公定法の適用
 - 3-7-2 ダイオキシン類汚染土壌汚染範囲の特定
- 3-8 まとめ
 - 3-8-1 研究成果
 - 3-8-2 今後の課題
 - 3-8-3 土壌のダイオキシン類の簡易分析マニュアルの作成

第4章 水域の汚染対策工法の開発

- 4-1 水域のダイオキシン類対策の流れ
- 4-2 汚染対策工法の開発(袋詰脱水処理工法)
 - 4-2-1 概要
 - 4-2-2 充填実験
 - 4-2-3 保管実験
 - 4-2-4 排水処理技術の検討
 - 4-2-5 まとめ

第5章 陸域の汚染対策工法の開発

- 5-1 ダイオキシン類の土壌中における挙動
 - 5-1-1 既往の研究成果
 - 5-1-2 ダイオキシン類の土壌中における挙動に関する実験
 - 5-1-3 まとめ
- 5-2 汚染拡大防止工法の開発(覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法)
 - 5-2-1 目的
 - 5-2-2 適用性の検討
 - 5-2-3 まとめ

参考

- 1 ダイオキシン汚染土壌の処理技術
- 2 日本における汚染事例及び対策例
- 3 海外における汚染事例及び対策例

第6章 結論

- 6-1 簡易な調査・分析方法
- 6-2 汚染対策工法

第1章 序論

1-1 背景・目的

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(以下、特措法)」が平成11年7月16日に告示され、平成12年1月15日から施行された。それと同時に旧環境庁(現、環境省)からの告示において大気・水質・土壌のダイオキシン類に関する環境基準が設定され、その後底質の環境基準についても平成14年7月に告示された。

ダイオキシン類は微量でも毒性が強いとされ、廃棄物の不法投棄や清掃工場に起因するダイオキシン類による汚染が発見された場合は社会的に関心を呼び、新聞・テレビなどの報道においても大きな注目を集める。公共工事においても、このような世の中の動きとは無縁ではなく、ダイオキシン類による汚染土壌の問題が顕在化している現場が存在するとともに、全国数カ所で底質の汚染が発見され、今後ダイオキシン類に汚染された土壌や底質への対策が必要となる現場が増加することが予想される。

具体的に公共工事においてダイオキシン類汚染が問題となる場合としては、水域では河川や湖沼の底質が汚染されている浚渫工事、陸域では廃棄物不法投棄地あるいは廃棄物処分場跡地などの掘削工事などがあげられる。しかし、現在の環境省が定めるダイオキシン類の測定法では分析に時間と多額の費用が必要になることから、広大な事業対象地全域に対して調査を行うことは工期や工費の面から現実的でないと考えられる。また、実際にダイオキシン類による汚染が発見された場合の対策では、特措法に基づき環境基準や排水基準を上回る土壌や排水に対して浄化や除去などの対策が求められる場合があるが、公共工事で遭遇するダイオキシン類に汚染された対象物は極めて膨大な量となり、現在の浄化技術の処理能力やその費用を考えると対策を容易に実行できないことは容易に想像できる。以上のような理由から、ダイオキシン類汚染に遭遇した公共工事では事業の遂行に支障が出るおそれも出てくる。

こうした背景のもとで、本開発プロジェクトでは公共工事において遭遇するダイオキシン類汚染に適用できる技術として、汚染実態を短時間かつ低コストで調査でき、また工事中のモニタリング等を可能にする簡易調査・分析技術とダイオキシン類汚染の拡大を防止する対策工法を調査・開発することを目的としている。

1-2 研究開発の概要

1-2-1 簡易な調査・分析方法の開発

(1)簡易調査方法の開発

河川などの広大な調査対象区域の中から、汚染実態を把握するための一次調査手法として、迅速かつ安価に測定できる強熱減量（有機物含有量と相関がある）や COD（化学的酸素要求量）などと底質のダイオキシン類含有量の関係に着目し、代替指標による底質の簡易調査方法を検討した。あわせて、対策施工中における排水や対策区域周りの水質監視のため、濁度（水の濁り）や SS（浮遊物質量）とダイオキシン類の濃度の関係に着目した水質の簡易モニタリング方法について提案した。

(2)簡易分析方法の開発

排水試料を含む底質試料の簡易分析方法として、底質試料からの高速なダイオキシン類の抽出手法とともに、汚染レベルを迅速に判定するため前処理操作を簡素化したイムノアッセイ法（抗原抗体反応を利用）などによる分析の簡易化を検討した。また、土壌の簡易分析方法として、簡易な抽出・精製法とともに、簡易測定法としてイオンクロマトグラフや四重極 GC/MS を用いた手法について検討した。

1-2-2 汚染対策工法の開発

(1)水域のダイオキシン類汚染対策

水底での原位置対策工法（覆砂、原位置底質固化）、底質除去工法（浚渫）など既存技術による対策選定の考え方を整理した。また、浚渫した底質を封じ込めるとともに脱水・減量化する工法として袋詰脱水処理工法（底質を陸上の透水性袋にポンプ圧送し、土粒子に付着したダイオキシン類を袋内で封じ込めて仮置きする）を開発し、袋からの排水については、別途排水処理技術の検討を行った。

(2)陸域のダイオキシン類汚染対策

実験によりダイオキシン類の土壌中における挙動を確認した。また、汚染土壌の封じ込め工法である覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化（汚染土壌を固化し汚染拡大を防ぐ）工法のダイオキシン類汚染土壌に対する適用性について検討した。

1-3 ダイオキシン類問題の現況

1-3-1 ダイオキシン類の基本特性

(1)定義

一般に、ポリ塩化ジベンゾ-p-ラジオキシン(PCDD)とポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)をまとめてダイオキシン類と呼び、コプラナーポリ塩化ビフェニル(co-PCB)のようなダイオキシン類と同様の毒性を示す物質をダイオキシン類似化合物とよんでいる¹⁾。

平成 11 年 7 月 16 日に公布されたダイオキシン類対策特別措置法においては、PCDD 及び PCDF に co-PCB を含めてダイオキシン類と定義された。ダイオキシン類の化学構造を図 1-1 に示す。

基本的には炭素で構成されるベンゼン環が 2 つあり、PCDD は二つの酸素を介在し、PCDF は一つの酸素を介在して、co-PCB は酸素原子の介在なしで結合した構造を持つ。なお、co-PCB は PCB の内、2 つのベンゼン環が同一平面上にあって扁平な構造を有するものをいう。ベンゼン環の外周にある水素の幾つかが塩素に置換されており、PCDD と PCDF は 1~4、6~9 の 8 個所に、co-PCB は 2~6、2'~6' の 10 個所の位置のいずれかに塩素が付いている。このため異性体が PCDD は 75 種類、PCDF は 135 種類、co-PCB は 209 種類ある(表 1-1 参照)。これらの化合物の内、毒性が指摘されているのは 4 塩素化物から 8 塩素化物であり、特に特措法では PCDD が 7 種類、PCDF が 10 種類、co-PCB が 12 種類の合計 29 種類が対象となっている。

特措法の対象となっているダイオキシン類の種類と分子量を示すと表 1-2 のとおりである。

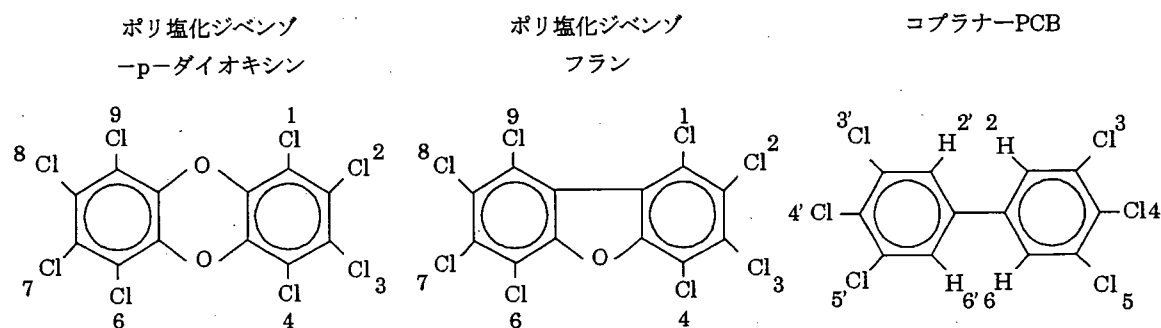


図 1-1 ダイオキシン類の分類

表 1-1 ダイオキシン類の数〔益永(1999)〕

塩素数	PCDD		PCDF		co-PCB	
	総異性体数	内毒性のある異性体数	総異性体数	内毒性のある異性体数	総異性体数	co-PCB 内ダイオキシン様毒性のある異性体数
1	2	0	4	0	3	0
2	10	0	16	0	12	0
3	14	0	28	0	24	0
4	22	1	38	1	42	2
5	14	1	28	2	46	5
6	10	3	16	4	42	4
7	2	1	4	2	24	1
8	1	1	1	1	12	0
9	—	—	—	—	3	0
10	—	—	—	—	1	0
合計	75	7	135	10	209	12

表 1-2 ダイオキシン類(PCDD,PCDF と co-PCB)の種類と分子量

〔公害防止の技術と法規編集委員会(2000)〕

	塩 素 数 (分 子 量)	異 性 体	略 号	
PCDD	4(319.9)	2,3,7,8-テトラクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	2,3,7,8-TCDD	
	5(353.9)	1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	1,2,3,7,8-PeCDD	
	6(387.8)	1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	1,2,3,4,7,8-HxCDD	
		1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	1,2,3,6,7,8- HxCDD	
		1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	1,2,3,7,8,9-HxCDD	
	7(421.8)	1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	
8(455.7)	1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾ-パラ-ジオキシン	OCDD		
PCDF	4(303.9)	2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフラン	2,3,7,8-TCDF	
	5(337.9)	1,2,3,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン	1,2,3,7,8-PeCDF	
		2,3,4,7,8-ペンタクロロジベンゾフラン	2,3,4,7,8-PeCDF	
	6(371.8)	1,2,3,4,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン	1,2,3,4,7,8-HxCDF	
		1,2,3,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン	1,2,3,6,7,8-HxCDF	
		1,2,3,7,8,9-ヘキサクロロジベンゾフラン	1,2,3,7,8,9-HxCDF	
		2,3,4,6,7,8-ヘキサクロロジベンゾフラン	2,3,4,6,7,8-HxCDF	
7(405.8)	1,2,3,4,6,7,8-ヘプタクロロジベンゾフラン	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		
1,2,3,4,7,8,9-ヘプタクロロジベンゾフラン	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			
8(439.7)	1,2,3,4,6,7,8,9-オクタクロロジベンゾフラン	OCDF		
co-PCB	ノ ン オ ル ト 体	4(292.0)	3,4,4',5-テトラクロロビフェニル	3,4,4',5-TCB
			3,3',4,4'-テトラクロロビフェニル	3,3',4,4'-TCB
		5(326.4)	3,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル	3,3',4,4',5-PeCB
		6(360.9)	3,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル	3,3',4,4',5,5'-HxCB
	モノ オル ト 体	5(326.4)	2',3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル	2',3,4,4',5-PeCB
			2,3',4,4',5-ペンタクロロビフェニル	2,3',4,4',5-PeCB
		5(326.4)	2,3,3',4,4'-ペンタクロロビフェニル	2,3,3',4,4'-PeCB
			2,3,4,4',5-ペンタクロロビフェニル	2,3,4,4',5- PeCB
		6(360.9)	2,3',4,4',5,5'-ヘキサクロロビフェニル	2,3',4,4',5,5'-HxCB
			2,3,3',4,4',5-ヘキサクロロビフェニル	2,3,3',4,4',5-HxCB
			2,3,3',4,4',5'-ヘキサクロロビフェニル	2,3,3',4,4',5'-HxCB
	ジ オル ト 体	7(395.3)	2,3,3',4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB
		7(395.3)	2,2',3,4,4',5,5'-ヘプタクロロビフェニル	2,2',3,4,4',5,5'-HpCB
	2,2',3,3',4,4',5-ヘプタクロロビフェニル		2,2',3,3',4,4',5-HpCB	

(2)毒性等価係数

ダイオキシン類は、毒性の強さが異性体によりそれぞれ異なっており、PCDDのうち2と3と7と8の位置に塩素の付いたもの(2,3,7,8-TCDD)がダイオキシン類の中で最も毒性が高いことが知られている。そのため、ダイオキシン類としての全体の毒性を評価するために、最も毒性が強い2,3,7,8-TCDDの毒性を1として他のダイオキシン類の毒性の強さを換算した係数が用いられている。この係数は毒性等価係数(TEF)と呼ばれ、ここのダイオキシン類の量や濃度のデータはTEFを用いてダイオキシン類の毒性を足し合わせた値(通常、毒性等量(TEQ)という単位で表現)が用いられている(表1-3参照)。

毒性は置換塩素の数とともに置換場所によっても大きく変わる。一方、後で述べる物理・化学的性質は置換塩素の数ではその性質が大きく変化するが置換場所での変化は小さい。環境中での移動特性を考える上で塩素の置換数と毒性の関連はあわせて考えておく必要がある。

表 1-3 ダイオキシン類の毒性等価係数(TEF)
〔ダイオキシン類関係省庁共通パンフレット(2001)²⁾〕

	化合物名	TEF 値
PCDD	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.0001
PCDF	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0001
co-PCB	3,4,4',5-TCB	0.0001
	3,3',4,4'-TCB	0.0001
	3,3',4,4',5-PeCB	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001
	2,3,4,4',5-PeCB	0.0005
	2,3',4,4',5-PeCB	0.0001
	2',3,4,4',5-PeCB	0.0001
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001

(*: 1997年にWHOより提案され、1998年に専門誌に掲載されたもの)

(3)物理・化学的性質

ダイオキシン類の物理・化学的性質（融点、蒸気圧、ヘンリー定数など）は、ダイオキシン類が環境中に存在するときの形態（気体、液体又は固体）や環境中での挙動（大気、水、土壌間での移動や分配、蓄積性等）などに密接な関係がある。

表 1-4 に PCDD、PCDF、及び co-PCB について報告されている融点及び常温での蒸気圧、ヘンリー定数及び（オクタノール/水）分配係数（ K_{ow} ）の値を示す。また、これらの諸性質と置換塩素数の関係を図 1-2 に示した。さらに、図 1-3 にダイオキシン類を含めた有機化合物の水溶解度と（オクタノール/水）分配係数の関係式を示す。ダイオキシン類は他の有機化合物に比較して水溶解度が低く、特に PCDD と PCDF の溶解度が極めて低いことがわかる。

表 1-4 ダイオキシン類の物理的・化学的性質
〔公害防止の技術と法規編集委員会(2000)¹⁾〕

	同族体	融点(°C)	蒸気圧(Pa)	ヘンリー定数 ($\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{m}^3$)	(オクタノール/水) 分配係数の対数 ($\log K_{ow}$)
PCDD	TCDD ₂	305.5	5.8×10^{-7}	3.2×10^{-5}	7.38
	PeCDD ₃	240.5	5.8×10^{-8}	2.6×10^{-6}	7.95
	HxCDD ₄	264.5	9.1×10^{-9}	1.2×10^{-5}	8.70
	HpCDD ₅	285.5	2.5×10^{-9}	7.5×10^{-6}	8.70
	OCDD ₆	325.5	2.5×10^{-10}	7.0×10^{-9}	8.70
PCDF	TCDF ₂	227.5	3.3×10^{-6}	8.6×10^{-6}	6.17
	PeCDF ₃	196.5	3.9×10^{-7}	6.2×10^{-6}	6.56
	HxCDF ₄	237.3	2.4×10^{-8}	1.0×10^{-5}	7.00
	HpCDF ₅	229.0	4.7×10^{-8}	1.0×10^{-5}	7.92
	OCDF ₆	259.0	4.7×10^{-9}	1.0×10^{-5}	10.2
co-PCB	TPCB ₃	100±20	0.06	3.2×10^{-3}	6.1
	PePCB ₄	100±20	0.01	2.3×10^{-4}	6.4
	HxPCB ₅	130±20	1×10^{-4}	7.0×10^{-5}	7.1
	HpPCB ₆	140±20	1×10^{-4}	5.6×10^{-5}	6.7

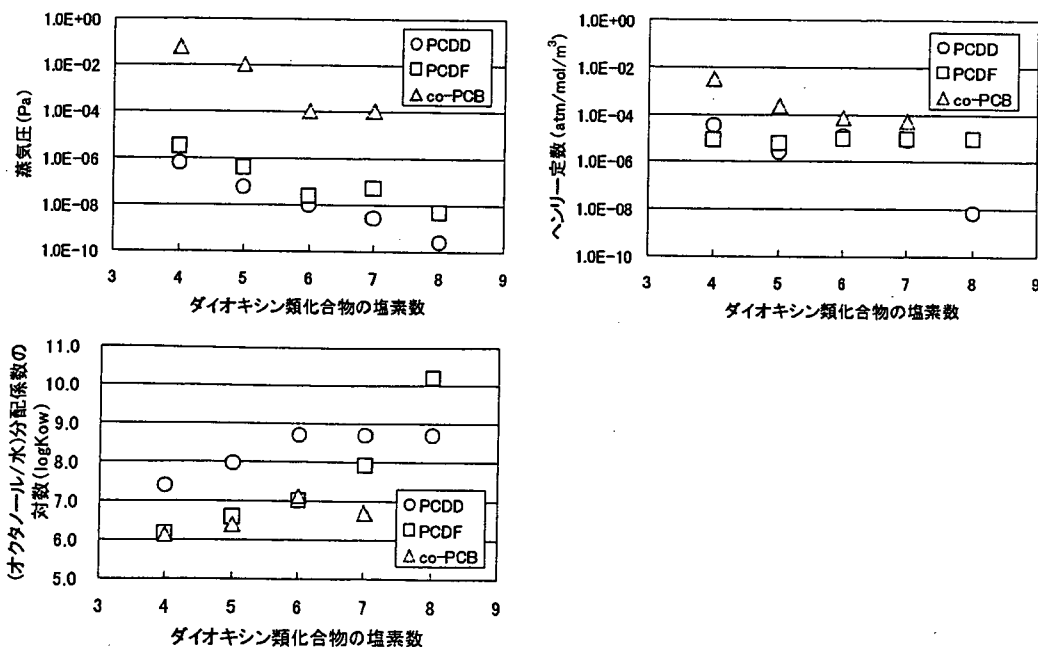
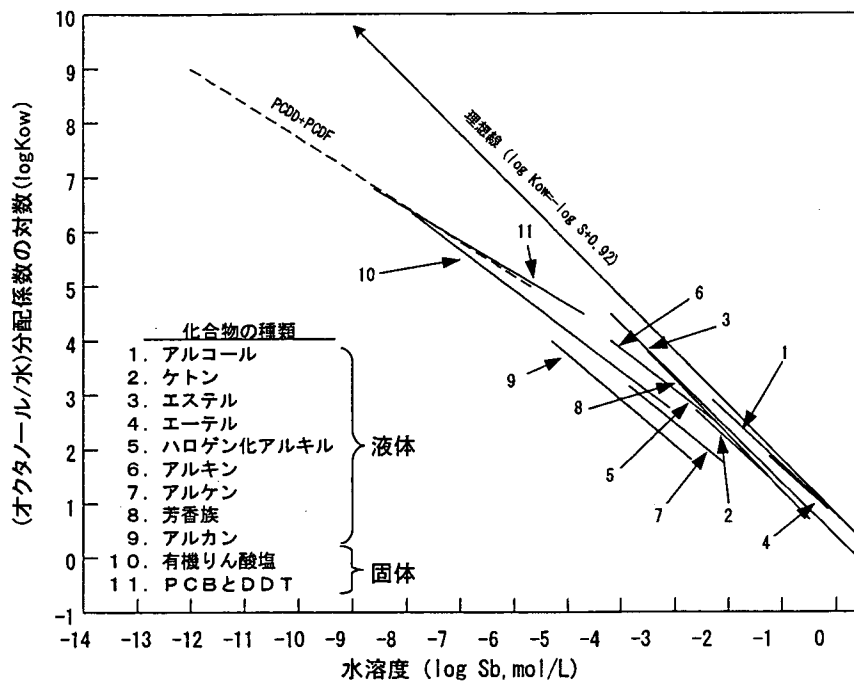


図 1-2 ダイオキシン類の塩素置換と化学的性質
公害防止の技術と法規〔ダイオキシン類〕¹⁾(2000), p.14,表 1.5 をもとに作成



有機化合物の水溶度と（オクタール/水）分配係数の関係式. Chiou, C. T., Schmedding, D. W., and Manes, /iron. Sci. Technol., 16(1982), p. 6より許可を得て転載. Copyright 1982 American Chemical Society.

図 1-3 ダイオキシン類を含めた有機化合物の水溶度と（オクタール/水）分配係数の関係式

地下水の科学Ⅱ、地下水の科学研究会 大西有三監訳、p.37 図 2-2 に加筆

(4)揮散

ダイオキシン類の蒸気圧は一般的には低い、一部は大気中に揮散することが知られる。ただし、ヘンリー定数からも明らかなように、ダイオキシン類が気化する割合は小さく、特に土粒子への吸着がある場合は、気化がほとんど起こらない可能性がある。その一方で、土壌中の拡散は揮散が寄与しているとの報告もある。

表 1-3 に示したとおり co-PCB は PCDD、PCDF に比較して蒸気圧が高く、揮散しやすい。東京都における大気中の co-PCB の発生源推定結果によれば図 1-4 及び 1-5 に見られるように気温の高い夏で高く、重量濃度では PCB 製品による揮発が 93%（毒性等量濃度では 45%）を占めるとされた。PCB で汚染された底質の浚渫による浄化にあたっては大気中へ揮散する PCB に対して注意が必要であり、PCB を含む湿泥が乾燥する際には揮散量が増加するとの文献(Chiarenzelli J, Scrudato S(1998))も見られる。

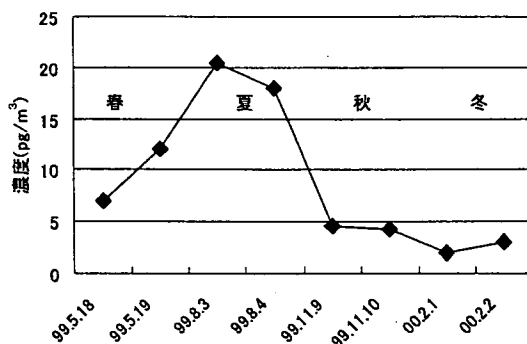


図 1-4 Co-PCB(Total)の時系列変化

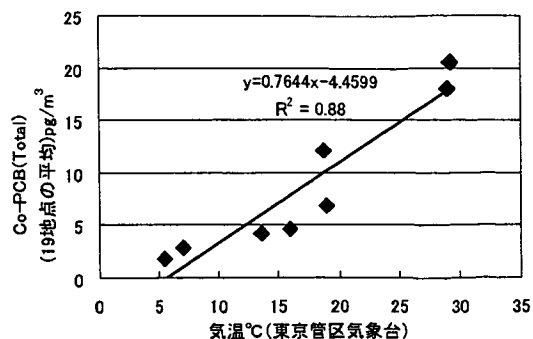


図 1-5 Co-PCB(Total)と気温との相関

(5)ダイオキシン類の分解

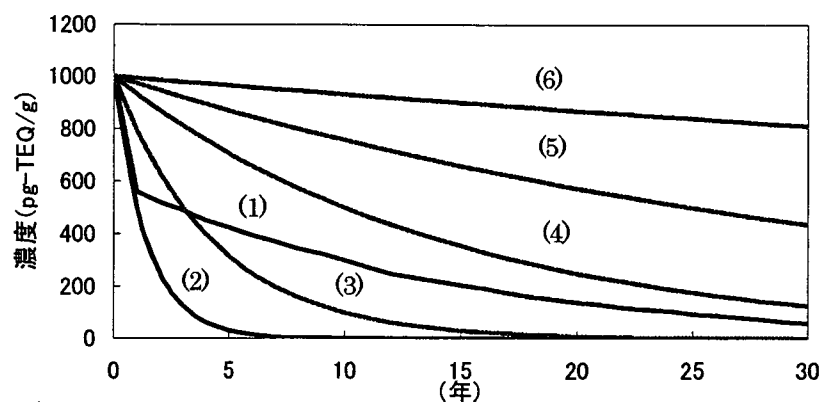
ダイオキシン類の分解としては一般的な熱及び化学分解の他に、紫外線による光分解や微生物による生分解などが知られる。

光分解は環境中のダイオキシン類の最も重要な分解作用であるが、太陽光は土壌中まで届かないため、光分解は土壌のごく表層部のみで起こる反応と考えられている。ただし光分解は無機化まで分解されるわけではなく、高塩素化ダイオキシンが光分解されると一部脱塩素化が起こり、毒性が高い四塩素化ダイオキシンなどが生成する可能性がある。

また、ダイオキシンを分解する微生物として報告されているのは *Alcaligenes* 属 (Parsonns and Storms, 1989), *Pseudomonas* 属 (Fortnagel ほか, 1990) などの細菌、白色腐朽菌 (高田, 1998) が試験されている。好気条件下のダイオキシン類の分解は二塩素化程度の低塩化物には有効であるが、高塩素化物の分解は困難とされている (Wittich, 1998 ; Merel ほか, 1998)。一方、嫌気性条件下では、四塩素化以上の高塩素化ダイオキシン類の分解が可能で還元的脱塩素化が起こるとされているが、嫌気性細菌の単離・同定が難しく分解菌は明らかになっていない。

(6)土壌中での半減期

土壌中での自然半減期は揮散、分解などの様々な挙動の合成の結果として説明される。幾つかの半減期の調査結果について取りまとめたものを、図 1-6 に示す。



- (注) 中間とりまとめに記載された土壌汚染でのダイオキシンの半減期に係る文献値について、初期土壌中濃度を 1000pg-TEQ/g とした場合の 30 年間での濃度の減衰曲線を求めた。
- (1): セベソの測定結果から、2,3,7,8-TeCDD の半減期について、放出直後で 5 か月、放出後 1 か月で 1 年、放出後 17 か月で 10 年以上と推定
A. Di Domenico, V. Silano, G. Vivano and G. Zapponi : Accidental Release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso, Italy, (IV.TCDD Levels in Atmospheric Particles), *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 4, 346~356 (1980)
 - (2): 1 年 (下記文献では 2,3,7,8-TeCDD の半減期として 1~3 年と推定)
 - (3): 3 年 (下記文献では 2,3,7,8-TeCDD の半減期として 1~3 年と推定)
P.C. Kearney, E.A.Woolson and C.P.Ellington : Persistence and Metabolism of Cholrodioxins in Soil, *Environmental Science and Technology*, 6, 1017~1019 (1972)
 - (4): 表層土壌について 10 年
CH. Nauman and J.L.Schaum : Human Exposure Estimation for 2,3,7,8-TCDD, *Chemosphere*, 16, 1851~1856 (1987)
 - (5): 水田について 25 年
脇本忠明 : 農用地土壌におけるダイオキシン類の分布と動態, 第 23 回日本環境化学会講演会予稿集, 15~19 (1998)
 - (6): 深層土壌について 100 年
CH. Nauman and J.L.Schaum : Human Exposure Estimation for 2,3,7,8-TCDD, *Chemosphere*, 16, 1851~1856 (1987)

図 1-6 土壌中ダイオキシン類の半減期と濃度減衰 [公害防止の技術と法規編集委員会(2000)]

1-3-2 ダイオキシン類の汚染の原因及び排出状況

(1)ダイオキシン類による汚染の主な原因

ダイオキシン類の発生源のカテゴリーを大きく分類すると金属の溶解・精錬を含む燃焼起源⁸⁾、農薬起源⁹⁾その他化学工業、蓄積起源⁸⁾に分類できる。

1)燃焼起源

燃焼起源として一般・産業廃棄物焼却施設¹⁰⁾、野焼き、森林火災¹¹⁾、金属の溶解・精錬などが挙げられる。現時点での最大の発生源は一般廃棄物焼却施設¹⁰⁾である。ダイオキシン類の生成に影響を及ぼすものとして、塩素含有プラスチックの共存あるいは銅触媒の有無が規制外の小型焼却炉を用いての実験報告、阪神淡路大震災に関連して得られたデータより報告されている¹²⁾。

焼却施設の焼却炉には電気集塵機が付設されているが、集塵機が300℃と焼却炉内部より低温であること、また放電により塩化水素が反応性の高い塩素ラジカルや塩素を生成すること等がダイオキシン類生成の原因と推定されている¹³⁾。ガス化熔融炉の飛灰に対してダイオキシン類の生成能の評価を行った結果では、飛灰中の未燃炭素含有量を低減させるとダイオキシン類の生成量は1/25~1/30に低減するとの報告がされている¹⁴⁾。野焼きに近い分類での発生源としては、たばこ煙、稲わらスモックなどの局所汚染、火山活動、森林火災などが挙げられる¹⁵⁾。

火葬場からもダイオキシン類が発生する。日本では1997年に98.8%の遺体が火葬され、その割合は世界一である。集塵機なしの火葬場から排出される飛灰のダイオキシン類のレベルは都市ごみ焼却炉から出る飛灰のダイオキシン類より高レベルであったとの報告がある¹⁶⁾。

なお、日本において焼却炉周辺2km以内と5km以上離れた地域に10年以上住んでいる人を対象に血液中のダイオキシン類濃度が測定され、焼却施設周辺の住人と対象地域の住人のダイオキシンレベルには違いが見られなかったことが報告された¹⁷⁾。

金属精錬プラントからは金属の溶解・精錬を起源とするダイオキシン類の排出がある。鉄鋼産業での主なダイオキシン類発生源は焼結プラントと電気アーク炉であり、焼結プラントの後半においてダイオキシン類が生成することが明らかにされている¹⁴⁾。

2)農薬起源

農薬に起源するダイオキシン類として、日本では過去大量に水田に使用された除草剤クロロニトロフェンの異性体分析結果が報告され環境負荷の推定が行われた⁹⁾。またダイオキシン類はベトナム戦争で枯葉作戦に使用されたエージェントオレンジ、1950年以降広汎に使用された除草剤2,4,5-トリクロロフェノール、シルベックスなどの農薬や木材の保存剤として用いられるペンタクロロフェノールなどの製造に伴う副産物でもある¹⁵⁾。なお経年的な分析結果からは、農薬起源によるダイオキシン類汚染は減ってきている¹⁸⁾。

3)その他起源

a. 化学工業起源

紙パルプについては塩素漂白工程でのダイオキシン類の生成、紙パルプ工場からの廃棄物の焼却が関係している可能性が強いとの推定がされている⁹⁾。化学工場で塩素を使い製品を作る工程においてもダイオキシン類が発生する¹⁹⁾。

b. 蓄積起源

食品汚染としては、家畜飼料中の汚染による人体への摂取がある。人の暴露経路は、二次発生源の空気、飲料水、皮膚感染、食品などであるが、ほとんどが食品に由来する²⁰⁾。日本人が食品から摂取するダイオキシン類は魚介類からの摂取が多い。カナダやドイツ人の主な摂取源は肉・卵や乳製品であり、ダイオキシン類の体内取込みは各国人々の食生活の違いが明確に示されている²¹⁾。

c. その他

PCB は、水への不溶性、化学的に安定、絶縁性が良い、沸点が高い等の性質を持つ工業的に合成された化合物である。一方で、人の健康・環境への有害性が確認され、分解されにくく、広汎に環境中に残留していることが知られている。近年には、PCB 油中に含まれている co-PCB によるダイオキシン類問題も懸念されている²²⁾。

表 1-5 ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)(概要)

[ダイオキシン類の排出量の目録(排出インベントリー)について 環境省 報道発表資料 平成 14 年 12 月 6 日]²³⁾

発 生 源	排 出 量				
	平成 9 年	平成 10 年	平成 11 年	平成 12 年	平成 13 年
(I) 大気への排出					
一般廃棄物焼却施設	5,000	1,550	1,350	1,019	812
産業廃棄物焼却施設	1,500	1,100	690	555	533
小型廃棄物焼却炉等	368~619	368~619	307~509	353~370	185~202
火葬場	2.1~4.6	2.2~4.8	2.2~4.9	2.2~4.8	2.2~4.8
産業系発生源					
製鋼用電気炉	228.5	139.9	141.5	131.1	95.3
鉄鋼業焼結工程	135.0	113.8	101.3	69.8	65.0
亜鉛回収施設	47.4	25.4	21.8	26.5	9.2
アルミニウムスクラップ溶解施設	30.7	28.8	23.0	22.2	19.6
その他の業種	21.8	20.8	13.3	14.2	14.7
たばこの煙	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2	0.1~0.2
自動車排出ガス	1.59	1.59	1.59	1.59	1.59
(II) 水への排出					
一般廃棄物焼却施設	0.044	0.044	0.035	0.035	0.019
産業廃棄物焼却施設	5.27	5.27	5.29	2.47	1.47
産業系発生源	6.1	5.7	5.8	4.8	2.0
下水道終末処理施設	1.09	1.09	1.09	1.09	0.99
共同排水処理施設	0.126	0.126	0.126	0.126	0.107
最終処理場	0.093	0.093	0.093	0.056	0.027
合計	7,343~7,602	3,363~3,617	2,664~2,869	2,203~2,223	1,743~1,762
(うち、水への排出)	(12.8)	(12.3)	(12.4)	(8.6)	(4.6)
対平成 9 年削減割合(%)	—	52.4~54.2	62.3~63.7	70.0~70.8	76.3~76.8

(2)排出状況

経年的な分析結果からは、環境中のダイオキシン類は減少してきている⁹⁾。平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（総括表）を表1-6に示す。

表1-6 平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果（総括表）

環境媒体	調査の種類	地域分類 (水域群)	地点数	検体数	環境基準 超過 地点数	調査結果		
						平均値	最小値	最大値
大気		一般環境	762 (764)	3,068 (3,072)	6 (—)	0.14 (0.13)	0.0090 (0.0072)	1.7 (1.7)
		発生源周辺	190 (237)	667 (720)	2 (—)	0.13 (0.13)	0.011 (0.011)	1.1 (1.1)
		沿道	27 (27)	98 (98)	0 (—)	0.16 (0.16)	0.014 (0.014)	0.60 (0.60)
		全体	979 (1,028)	3,833 (3,890)	8 (—)	0.13 (0.13)	0.0090 (0.0072)	1.7 (1.7)
公共用 水域 水質		河川	1,674	2,041	43	0.28	0.0028	27
		湖沼	95	110	1	0.21	0.021	1.2
		海域	444	484	3	0.13	0.012	3.8
		全体	2,213	2,635	47	0.25	0.0028	27
地下水質			1,473	1,480	0	0.074	0.00020	0.92
公共用 水域 底質		河川	1,360	1,405	—	7.3	0.019	480
		湖沼	85	91	—	18	0.22	450
		海域	368	370	—	11	0.012	540
		全体	1,813	1,866	—	8.5	0.012	540
土壌		一般環境把握調査	2,313	2,313	0	3.2	0	240
		発生源周辺状況把握調査	1,422	1,422	1	11	0	4,600
		合計	3,735	3,735	1	6.2	0	4,600

注1：大気、公共用水域（水質、底質）及び地下水質の調査結果における平均値、最小値及び最大値は、各地点の年間平均値の平均値、最小値及び最大値である。

注2：大気については、環境省の定点調査結果及び大気汚染防止法政令市が独自に実施した調査結果を含む。

なお、上段は夏期及び冬期を含む年2回以上調査された地点、下段（ ）内は全調査地点の数値である。

注3：土壌については、このほかに対象地状況把握調査（3か所8地点）、調査指標確認調査（6か所30地点）及び範囲確定調査（1か所66地点）が実施された。

（平成13年度 ダイオキシン類に係る環境調査結果 平成14年12月 環境省）²⁴⁾

1-3-3 ダイオキシン類の環境リスク

(1)ダイオキシンの毒性について

1) 吸収、分布、代謝、排泄、蓄積

ダイオキシン類の主たる吸収経路は、消化管、皮膚、肺である。ダイオキシンの吸収は動物の種類、溶媒の種類、異性体、食餌に含まれる共存物質、投与量、年齢などによって異なり、一般的に異性体のうち塩素数が多いほど、また投与量が多いほど吸収率は減少する。

摂取されたダイオキシン類は血流にのって各組織に到達し、主に肝と脂肪組織に蓄積する。どちらに多く蓄積するかは実験動物とヒトでは異なり、ヒトにおいては脂肪により多く、モルモットを除く実験動物では肝に多く蓄積する。一般にダイオキシン類は代謝されにくい物質で、その代謝産物の排泄は、胆汁そして糞便を通して行われる。また、水溶性の代謝産物の割合が小さいため、尿による排泄は副次的な役割しか果たさない(3~18%)³¹⁾。

ダイオキシン類は、以上の通り排泄の可能性があるとはいえ、親油性が高いため生体中の滞留時間が長く、半減期は個々の動物種によって大きく変化する(表 1-7)。また、生物相への蓄積に対する大きなポテンシャルを有することが、生物中の化学物質濃度と、環境あるいは食物中の濃度との比で示される生物濃縮係数(BCF)が大きいことからうかがえる(表 1-8)。なお、生物濃縮係数(BCF)はダイオキシン類の異性体によりことなることが知られている。

表 1-7 動物種における 2,3,7,8-TCDD の生物学的半減期³¹⁾

種	半減期 $t_{1/2}$
ネズミ	11~24 日
ラット	17~31 日
モルモット	30 日
魚	52~83 日
アカゲザル	約 1 年
人間	6~10 年

表 1-8 2,3,7,8-TCDD を例とした各生物種の生物濃縮係数(BCF)の対数³²⁾

種	関連対象	logBCF	文 献
雄牛	固形飼料—牛乳脂肪分の移行	0.699~1.399	Webster/Connett(1990)
ネズミ	脂質ベース	1.037~1.39	Geyer et al.(1986)
アカゲザル	データなし	1.38~1.60	Geyer et al.(1986)
人	湿潤量	2.18	Geyer et al.(1986)
	脂質ベース	2.63	Webster/Connett(1991)
陸生植物	土壌—植物移行	0.62~0.23	Klöpffer et al.(1992)
穀物、野菜	土壌—植物移行	-3.00	Klöpffer et al.(1992)
松	空気—松葉移行	4.40~4.63	Reischl et al.(1989)
緑海草	水からの移行:脂質ベース	3.32	Streit(1992)
ミジンコ	データなし	3.34~4.41	Streit(1992)
ニジマス	水からの移行		Sijm et al.(1989)
	・湿潤量	3.97~4.70	
	・脂質ベース	4.97~5.70	
グッピー	水からの移行		Gobas/Schrap(1990)
	・湿潤量	4.11	
	・脂質ベース	5.64	

k.A.:データなし

2) 毒性について

動物実験の結果から、ダイオキシン類は、急性毒性、慢性毒性、発がん性、生殖毒性、催奇形性、免疫毒性等多岐にわたる毒性を有していると言われているが、人の疫学調査の結果からは、塩素ざそう（クロロアクネ）を除いては人の健康影響に関する明確な結論は得られておらず、発がん性、生殖毒性及びその他の健康影響の有無に関しても明確な結論は得られていない。また、2,3,7,8-TCDD には間接的な DNA 障害も認められるが、直接的な結合は認められず、各種の変異原性試験等においても陰性を示す結果が多く、遺伝毒性はないものと総合的に判断されている。

WHO(世界保健機構)の国際がん研究機関(IARC)では、ダイオキシン類の中でも最も毒性が強いとされる 2,3,7,8-TCDD については、事故などの高濃度の曝露の際の知見から人に対する発がん性があるとしている。なお、ダイオキシン類自体が直接遺伝子に作用して発ガン性を引き起こすのではなく、他の発ガン物質による発ガン作用（ガン化）を促進する作用（プロモーション作用）であるとされている。また、2,3,7,8-TCDD に曝露したヒトや実験動物の場合に観察される兆候と症状には、体重減少（消耗性症候群）、胸腺萎縮、肝臓代謝障害、心筋障害、性ホルモンや甲状腺ホルモン代謝並びにコレステロール等脂質代謝への影響、皮膚症状として塩素ざそう（クロロアクネ）、さらに学習能力の低下をはじめ中枢神経症状などがある。

急性毒性試験結果におけるダイオキシン類の致死毒性は、種差が極めて大きく現れている。感受性の最も高いモルモット（雄）の半数致死量は 600ng/kg であり、最も感受性が低いとされるハムスター（雄）は、5,000,000ng/kg である。また、毒性の発現は雌雄差があり、特に雌の方に毒性が現れやすい傾向がある。

(2)環境基準について

1)水質環境基準³⁴⁾

- ・水質環境基準：1pg-TEQ/L

人体へのダイオキシン類の許容摂取量 $TDI=4pg-TEQ/kg \cdot 日$ 以下を受けて、飲料水からの直接許容摂取量 $=0.04pg-TEQ/kg \cdot 日$ 、魚介類からの許容摂取量 $=2pg-TEQ/kg \cdot 日$ として設定されている。

飲料水からの直接許容摂取量 $=0.04pg-TEQ/kg \cdot 日$ とすると、体重 50kg の人の許容摂取量は $2pg-TEQ/人 \cdot 日$ となる。したがって、飲料水を 1 日 2L 飲むとすると、飲料水経由の曝露を考慮した水質環境基準は 1pg-TEQ/L となる。

また、魚介類からの許容摂取量 $=2pg-TEQ/kg \cdot 日$ とすると、体重 50kg の人の許容摂取量は $100pg-TEQ/人 \cdot 日$ となる。1 人 1 日の魚貝類摂取量を 150g とし、そのうち内海魚が 37.5g になり、内海魚介類からの許容摂取量 $=100pg-TEQ/人 \cdot 日$ に相当する魚の濃度は $2.7pg-TEQ/g \cdot 魚$ となる。魚貝類の濃縮係数を PCB と同じく 10,000 倍とすると、水質濃度は 0.27pg/L となる。ダイオキシン類濃度が 1pg-TEQ/L を超えている我が国の水域を 1pg-TEQ/L 以下にすると、平均の水質濃度は 0.27pg/L となり、TDI を満足する。

2) 排水基準³⁴⁾

- ・排水基準：10pg-TEQ/L

特措法では、ダイオキシン類を含む汚水等を排出する特定施設を指定し、技術的な対応が可能かどうかを考慮し排出基準を決めている。従来の処理施設である凝集沈澱処理、砂ろ過処理、活性炭処理等でダイオキシン類の除去が可能と判断しており、これまでの有害物質の排出基準

と同じく、環境基準の10倍を基準にしている。

3) 底質環境基準

- ・底質環境基準：150pg-TEQ/g

平成14年7月の環境省告示により、底質の環境基準が設定された。これは底質中のダイオキシン類が水中への巻き上げ及び溶出によって影響を及ぼすという観点から、理論式及び振とう分配試験の結果を用いて導出したものである。

4) 土壌環境基準

- ・土壌環境基準：1,000pg-TEQ/g

ダイオキシン類の土壌環境基準を設定においては、ダイオキシン類は水に溶けにくく、地下水からの曝露の経路は小さいと考えられるため、有害物質の環境基準のように溶出試験から求めるやり方ではなく、直接摂取による経路に基づいて定められている。よって、すでに設定されている居住地等の暫定ガイドライン値1,000pg-TEQ/gをダイオキシン類の土壌環境基準として採用している。またここでは、農畜産物や魚介類を経由して曝露する場合も考えられたが十分な科学的知見が得られていないため、これらを考慮した土壌環境基準の設定は見送られた。

土壌中のダイオキシン類への人の主な曝露経路を図1-7に示す²⁹⁾

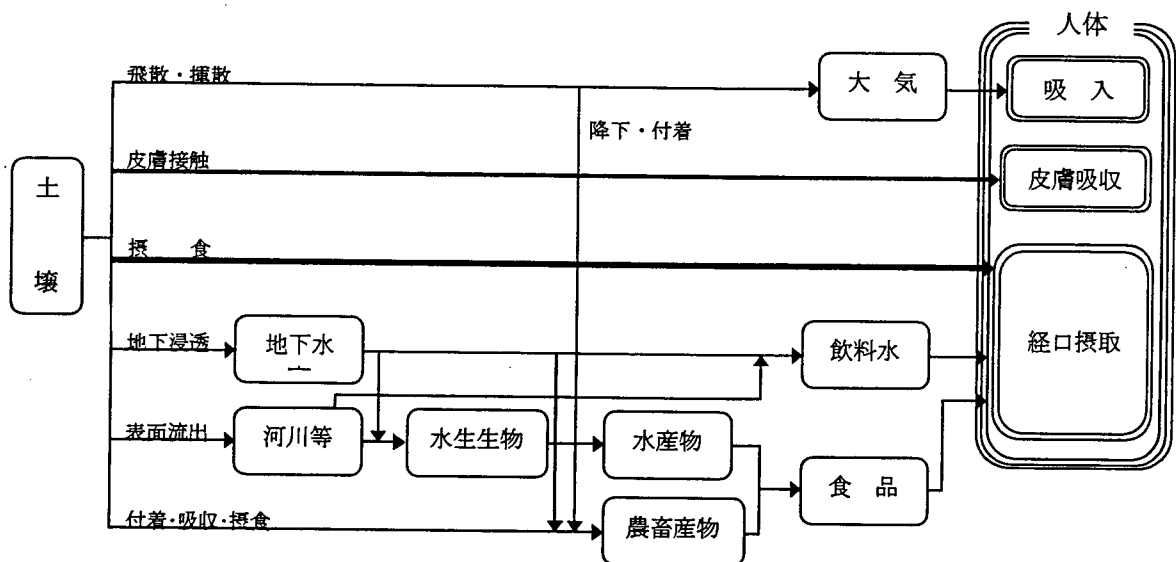


図1-7 土壌を起点とするダイオキシン類の人体への曝露経路²⁹⁾

5) 産業廃棄物関連基準

- ・含有量 $\leq 3,000$ pg-TEQ/g 管理型埋立地へ処分
- ・含有量 $> 3,000$ pg-TEQ/g 3,000pg-TEQ/g 乾重以下に処理する

焼却ばいじん中のダイオキシン類含有量は、10,000pg-TEQ/g以下で、3,000pg-TEQ/gを超えるものは少ない。焼却ばいじん濃度3,000pg-TEQ/g以下であると溶出濃度は1pg-TEQ/Lを下回る。また3,000pg-TEQ/g以下であれば、処理技術も確立しており、埋立でも十分安全であることから基準を設定している。

1-3-4 ダイオキシン類の分析技術の現状について

(1)現状

ダイオキシン類については、特措法施行規則により、排出ガス及び排水について測定方法が定められているほか、既に旧環境庁（現、環境省）から、水質、底質、土壌等に係る環境について測定方法のマニュアルが出されている。そこでは、複雑な前処理を行った後に、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計（HRGC/HRMS）を用いた測定法が基本となっている。底質、水質、土壌の分析にこれらの公定法を使用すると、通常、1検体当たり 20 万円と高価であるうえ、データ入手に 1 ヶ月程度の時間が必要であると言われている。

(2)乾燥・抽出技術

環境試料中のダイオキシン類の一般的な分析フローの概略を図 1-8 に示す。ダイオキシン類の分析操作は、乾燥工程、抽出工程、精製工程、検出工程に分けられる。

一般に、底質試料は含水率が高く、有機質を多く含む場合も多い。そのため、分析を行うにあたって、乾燥工程、抽出工程、精製工程に長時間を要する操作を必要としており、水質や土壌といった他の環境媒体を対象とした分析より、長時間を要する傾向にある。

公定法が規定されている旧環境庁（現、環境省）の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル³⁵⁾（以下、環境庁マニュアル）」では、乾燥・抽出工程に風乾+ソックスレー抽出が採用されている。即ち、乾燥工程は数日を要する風乾、抽出工程はトルエンを抽出溶媒として用いて 16 時間以上のソックスレー抽出を行うこととされている。このため、乾燥および抽出工程を迅速に行うことで分析の迅速化をはかることが可能であると考えられる。環境庁マニュアルには、湿泥-ヘキサン抽出法、湿泥-ソックスレー抽出法という 2 つの簡易法も記述されているが、これらの方法の実試料への適用に関しては検討が必要であると考えられる。

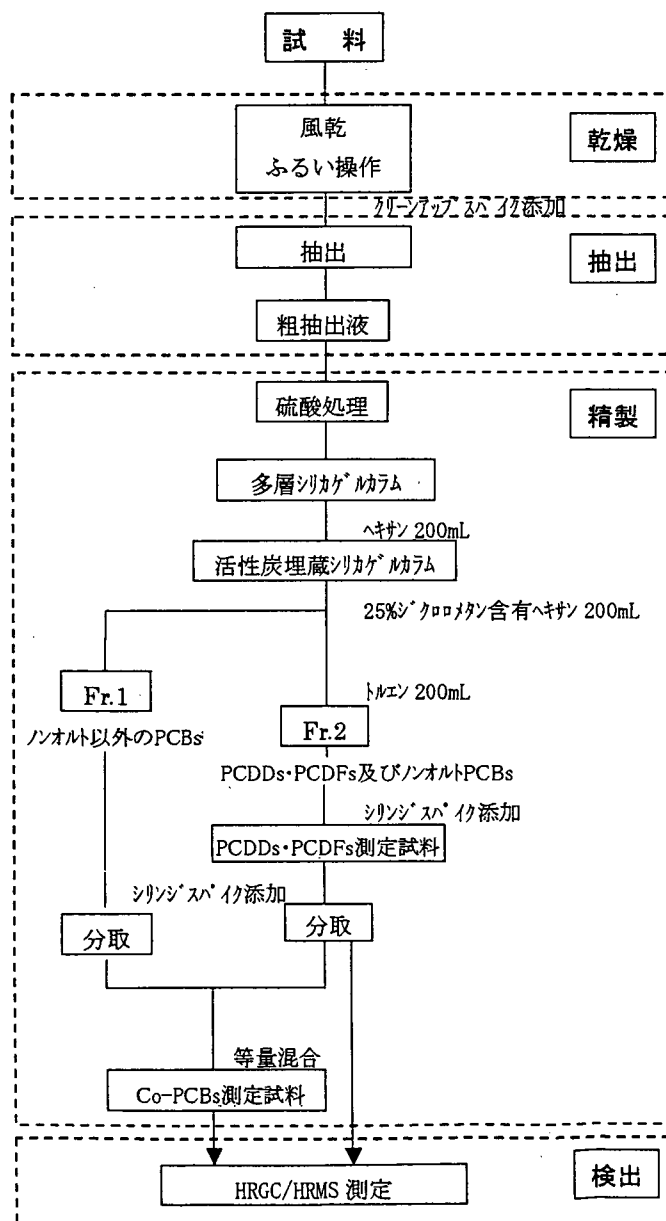


図 1-8 公定法による底質ダイオキシン類分析フロー

一般に、固体試料からの抽出には、振とう抽出法、ソックスレー抽出法、高速溶媒抽出法 (Pressurized Fluid Extraction 法³⁶⁾)、マイクロウェーブ抽出法³⁷⁾、超音波抽出法³⁸⁾、超臨界流体抽出法³⁹⁾、加熱流下抽出法⁴⁰⁾ 等が用いられる。これらの抽出手法を用いた、固体試料からのダイオキシン類等の抽出に関する検討も多くなされているが、これらの検討の多くは、飛灰や土壌を検討対象としているものであり、底質を対象としている場合でも、乾燥工程を含めた迅速化の検討を行っている例は少ない。

(3)検出技術

公定法 (環境庁マニュアル) では、図 1-8 に示す乾燥、抽出、精製の後、二重収束方式で分解能 10,000 以上の HRGC/HRMS を用いてダイオキシン類を測定する。PCDD、PCDF、co-PCB の各異性体を測定するためには、複数の分離カラムを用いる必要があり 1 試料当たり数回 HRGC/HRMS に注入する。底質のダイオキシン類含有量は、定量した PCDD、PCDF、Co-PCB にそれぞれの異性体の毒性等価係数 (TEF) を乗じて pg-TEQ/g で表示する。

一般に公定法での測定は、HRGC/HRMS の測定操作及び測定結果の整理が複雑であり、測定結果を得るまでに時間を要することから、簡易な検出法の検討も行われている。

これまで、四重極 GC/MS による方法^{41) 42)}、四重極イオントラップ型 GC/MS/MS による方法^{43) 44)}、免疫測定 (ELISA) による方法⁴⁵⁾、Ah レセプターバインディングアッセイによる方法⁴⁶⁾、生物検定による方法^{47) 48)}、半・難揮発性有機ハロゲン化合物 (SNVOX) を測定する方法⁴⁹⁾ など、多くの報告が見られるが、これらは土壌、排出ガス、焼却灰等を対象としたものが多く、底質を対象とした報告は少ない。

【参考文献】

- 1) 公害防止の技術と法規編集委員会：公害防止の技術と法規〔ダイオキシン類編〕2000
- 2) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室：ダイオキシン類，関係省庁共通パンフレット2001
- 3) 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ン類分布調査報告書，pp. 92, 2001
- 4) 関西新技術研究所監訳：ダイオキシンー化学・分析・毒性ー，株式会社エヌ・ティー・エス，pp. 42-45, 326-328
- 5) Freeman R A, Schroy J M：Modeling the Transport of 2, 3, 7, 8-TCDD and other Low Volatility Chemicals in Soils. Environ Prog, Vol. 5, No. 1, pp. 28-33, 1986
- 6) Freeman R A, Schroy J M：Comparison of the Rate of TCDD Transport at Times Beach and at Eglin AFB. Chemosphere Chem Biol Toxicol Relat Environ Probl, Vol. 18, No. 1/6, pp. 1305-1312, 1989
- 7) Enfield C G：Chemical Transport Facilitated by Multiphase Flow Systems. Water Sci Technol, Vol. 17, No. 9, pp. 1-12, 1985)
- 8) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン'99 第1編 2. 発生源，pp. 6-10
- 9) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン'99 第1編 2.2 燃焼・焼却関係，pp. 18-31
- 10) 森田昌敏：ヘッドライン 地球環境を考える ダイオキシン，化学と教育，vol. 47, No. 2, pp. 128-131, 1999
- 11) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン'99，カタルーニャ森林火災において焼けた植物と土壤に含まれるダイオキシンに似た化合物の分析同じ場所の焼けなかった植物と土壤との比較
- 12) 廃棄物研究財団：小型焼却炉を用いた燃焼プロセスにおけるダイオキシン類の発生，ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン 2000，pp. 354-358
- 13) 村田徳治：基本から理解するダイオキシンの化学，資源環境対策 Vol. 33, No. 8, pp. 8-13, 1997
- 14) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン 2000，第1編 3. 発生源・生成機構，pp. 12-36
- 15) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン 2000，第1編 5. 環境動態・環境レベル，pp. 44-52
- 16) 廃棄物研究財団：日本の火葬場から排出されるダイオキシン類の排出抑制のための対策，ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン'99，pp. 316-320
- 17) 廃棄物研究財団：化学平衡に基づく都市ごみ焼却におけるダイオキシン生成に関する調査，ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン 2000，pp. 279-283
- 18) 廃棄物研究財団：ダイオキシン海外調査報告書 ダイオキシン'99，第1編 5. その他，pp. 61-69
- 19) 益永茂樹：日本の環境中のダイオキシンは何に由来しているか，水情報，Vol. 19, No. 12, pp. 4-11, 1999
- 20) 小川弘：ダイオキシン類による環境汚染と規制動向について，ダイカスト，No. 112, pp. 47-74, 2000

- 21) 田中英樹：化学物質の環境汚染と人体影響，水，Vol. 41，No. 5，pp. 16-25，1999
- 22) 環境省：業務用・施設用蛍光灯等の PCB 使用安定器の事故に関する対策について
- 23) 環境省：ダイオキシン類の排出量の目録（排出インベントリー）について，報道発表資料，2002. 12. 6
- 24) 環境省：平成 13 年度 ダイオキシン類に係る環境調査結果，2002. 12
- 25) 環境省：環境省：関係省庁共通パンフレット「ダイオキシン類」，2001
- 26) 環境省：ダイオキシン排出抑制検討会報告の要約，1997. 5
- 27) 環境省：ダイオキシン評価検討会報告書（概要），1997. 5
- 28) 環境省：ダイオキシン類排出抑制対策検討会第二次報告，1999. 6
- 29) 環境省：ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準の設定等及びダイオキシン類土壌汚染対策地域の指定の要件について，1999. 11
- 30) 環境省：土壌の直接摂取によるリスク評価等について，2001. 8
- 31) 監訳代表 清水剛夫：ダイオキシンー化学・分析・毒性ー，pp. 357-359
- 32) 監訳代表 清水剛夫：ダイオキシンー化学・分析・毒性ー，p. 328
- 33) 細見正明：ダイオキシンの規制基準とリスク評価，第 26 回底質浄化技術セミナーテキスト，pp. 2-7，2000
- 34) 角田省吾：底質のダイオキシン類対策技術の課題と対応，第 26 回底質浄化技術セミナーテキスト，pp. 70-79，2000
- 35) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，2000
- 36) U.S.EPA：Pressurized Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3545A, 2000.
- 37) U.S.EPA：Microwave Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3546, 2000
- 38) U.S.EPA：Ultrasonic Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3550C, 2000
- 39) U.S.EPA：Supercritical Fluid Extraction of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) and Organochlorine Pesticides, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3562, 1998
- 40) 浦野・加藤：高沸点有機ハロゲン化合物汚染の効率的な調査・監視・対策のための測定方法，廃棄物学会誌，Vol. 12，No. 6，pp. 376-385，2001.
- 41) 永柳：4 重極 GC/MS によるダイオキシン類の簡易測定技術，資源環境対策，Vol. 37，pp. 921-925，2001
- 42) 上東浩：ダイオキシン類測定分析の迅速化・簡易化，資源環境対策，Vo. 37，pp. 942-947，2001
- 43) 大川真：GC/MS/MS によるダイオキシン類の簡易分析，資源環境対策，Vo. 37，pp. 932-935，2001
- 44) 中村朋之 他：大容量注入装置を用いたイオントラップ型 GC/MS/MS によるダイオキシン類分析法の検討，第 9 回環境化学討論会，pp. 248-249，2000
- 45) 坂田一登 他：高速溶媒抽出法と免疫測定法を組み合わせた迅速ダイオキシン分析技術，資源環境対策，Vol. 37，pp. 87-91，2001

- 46) 小林康男 他: Ah イムノアッセイによる環境サンプルのダイオキシン類測定の実例, 造水技術, Vol. 27, pp. 3-8, 2002
- 47) 橋場常雄: リポータージーンアッセイ法によるダイオキシン類の分析について, 造水技術, Vol. 27, pp14-19, 2002
- 48) 村田弘司: ジーン・バイオアッセイによるダイオキシン類の測定, 資源環境対策, Vol. 37, pp. 970-974, 2001
- 49) 加藤みか: ダイオキシン類の測定を正確かつ大幅に効率化できる方法, 第2回効率的な環境管理のための最新の簡易測定技術, エコケミストリー研究会, 2001. 12. 4

第2章 底質を対象とした簡易な調査・分析方法

2-1 はじめに

河川管理においては、河川水・底質の汚染に対して適切な対応を取る必要がある。これまでの調査^{1)～4)}により河川水・底質のダイオキシン類汚染の状況も明らかになりつつあるが、これらの調査により高濃度の汚染が判明したところにあつては対策の実施が必要である。環境省告示第四十六号（平成14年7月22日）により「水底の底質」の環境基準（150pg-TEQ/g以下）が示された。河川底質においてもこの値を目標に対策を講じる必要があるが、これまでの実態把握調査においてこの値を超過しているところも見つかつており、対策実施のためにも簡易測定技術の開発が急がれる。対策は、発生源対策が基本となることは言うまでもないが、底質汚染対策にあつては表2-1に示すとおり、原位置処理、掘削除去処理による汚染対策⁵⁾等が必要となる。

表2-1 ダイオキシン類対策技術の分類⁵⁾

原位置処理	掘削除去処理
・覆砂処理 ・覆砂＋固化処理 ・締切＋固化＋コンクリート	・浚渫 ・締切＋浚渫（掘削） ・締切＋固化＋掘削

これら河川底質のダイオキシン類汚染対策を実施するために、汚染土量確定のための事前調査が必要である。国土交通省が検討している事前調査は地域特性の把握、概略範囲調査（底質）、詳細範囲確定調査（底質）、ダイオキシン類（水質）調査から構成され、底質の環境基準との比較を行ったうえで汚染土量の確定をするための調査内容を示した。

先ず、どこが最も汚染されていて優先的に対策を講じる必要があるのか見極める必要がある。そのためには、汚染区域を詳細に調査することが重要であるが、既存の分析方法（公定法）では、ダイオキシン類の濃度をより正確に知ることはできるものの、高価な分析機器、高度な分析技術が必要なため、分析費が高額となるうえに、前処理、結果の整理が煩雑なため分析結果を得るまでに長時間を要する等課題も多い。そのため、公定法と比較して簡易に、迅速に、かつ一般的な実験室や現場で試料の前処理から測定までできる新たな技術、即ち、ダイオキシン類の簡易測定技術の開発が望まれている。

参考文献

- 1) 国土交通省、平成11年度水環境における内分泌かく乱物質及びダイオキシン類に関する実態調査結果について、平成12年7月21日
- 2) 環境省、平成11年度公共用水域等のダイオキシン類調査結果について、平成12年8月25日
- 3) 国土交通省、平成12年全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査等の結果について、平成13年12月18日
- 4) 環境省、平成12年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について、平成13年12月18日
- 5) 底質浄化協会技術委員会第1分科会、ダイオキシン類汚染底質の対策技術、ヘドロ、No. 83, pp. 23-31 (2002)

2-2 河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易な調査・分析技術の要件

河川底質のダイオキシン類対策を実施することを想定した場合、対策実施前の調査、対策実施中の調査、対策終了後の調査においてそれぞれダイオキシン類の測定が必要となる。これらは、(1) 対策実施前の調査では汚染範囲の確認調査、(2) 対策実施中の調査では工事境界での底質の巻き上げ状況把握、上下流への輸送状況の監視、工事区域外の水質、底質への影響、中間処理・処分施設等の監視を行う。また、(3) 対策終了後の調査においては汚染現場の改善効果の把握、底質処分場の環境影響を監視する目的でモニタリングを実施する。これらのモニタリングでは多数の試料の速やかな測定、対策中の監視とフィードバックが必要となることから、分析時間が短く、低コストの方法であることが望ましく、目的によっては連続的なモニタリングが必要である。従って、簡易測定技術を適用できる可能性がある。しかし、簡易測定法であっても分析信頼性の確認は重要であり、その分析方法の特徴を十分把握した上で目的にあった利用が必要である。河川底質のダイオキシン類対策にあたって必要となる簡易モニタリング技術の要件を表 2-2 に示し、その概要を以下に記述する。

(1) 対策実施前の調査（調査段階）

- ・汚染範囲確認調査：対策必要範囲の絞り込みでは水平、鉛直方向に多くの試料を採取・測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。
- ・工事の影響範囲調査：工事による影響がどの程度まで及ぶのかを把握するため、工事前の状況を空間的、時間的に調査するモニタリング。空間的、時間的に多くの試料を測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。

(2) 対策実施中の調査（工事段階）

- ・工事境界：工事境界において施工中の底質の巻き上げ、上下流への輸送を監視する目的で行うモニタリング。連続モニタリングが可能な方法或いは短時間に結果が得られる方法が望まれる。
- ・工事区域外：施工中、工事区域外の水質、底質への影響を監視する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。
- ・中間処理・処分施設：施工中、中間処理・処分施設での固液分離液、仮置きヤードの底質のモニタリング。連続モニタリングが可能或いは短時間に結果が得られる方法が望まれる。
- ・底質処分場：施工中、底質処分場からの漏出の有無を監視する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。

(3) 対策実施後の調査（工事終了後）

- ・汚染現場の改善効果：工事終了後に汚染現場の改善効果の把握を目的としたモニタリングで、水平、鉛直方向に多くの試料を採取・測定する必要があり低コストの分析方法が望まれる。
- ・底質処分場：工事終了後に底質処分場の環境影響を把握する目的で行うモニタリング。短時間で結果が得られる方法が望まれる。

表 2-2 河川底質のダイオキシン類対策にあたって必要となるモニタリング技術の要件

	調査段階		工事段階				工事終了後	
	汚染範囲確認調査	工事の影響範囲調査	工事境界における底泥の巻き上げ、上下流への輸送の監視	工事区域外の水質、底質への影響の監視	中間処理・処理施設での固液分離液、仮置きヤードのモニタリング	底質処分場からの漏出の有無の監視	汚染現場の改善効果の把握	底質処分場の環境影響の監視
分析時間短縮	○	○	○	◎	○	◎	○	◎
連続モニタリング			◎		◎	○		
低コスト化	◎	◎		○			◎	○
分析信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○

注：簡易モニタリングの検討において考慮すべき事項 ◎：最も優先すべき事項 ○：優先すべき事項

2-3 ダイオキシン類の迅速乾燥・抽出技術の検討

2-3-1 はじめに

一般に、底質試料は含水率が高く、有機質を多く含む場合も多い。そのため、分析を行うにあたって、乾燥工程、抽出工程、精製工程に長時間を要する操作を必要としており、水質や土壌といった他の環境媒体を対象とした分析より、長時間を要する傾向にある。環境庁（現、環境省）の「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル¹⁾」（以下、環境庁マニュアル）」では、乾燥工程には数日を要する風乾、抽出工程には 16 時間以上を要するソックスレー抽出法を公定法として採用している。このため、乾燥および抽出工程を迅速に行うことで分析の迅速化をはかることができると考えられることから、本検討では、乾燥および抽出手法の比較検討を行った。

2-3-2 検討方法

河川の底質を採取し、同一試料を用いて乾燥・抽出手法の違いが分析結果に及ぼす影響を検討した。

本検討では、乾燥方法としては風乾、凍結乾燥、加熱乾燥、溶媒脱水、抽出方法としてはソックスレー抽出法、湿泥-ヘキサン抽出法¹⁾、高速溶媒抽出法 (Pressurized Fluid Extraction 法²⁾、以下 P F E 法)、超音波抽出法³⁾ を用いた乾燥・抽出条件の比較検討を行った。検討した各手法の主な操作と所要時間を表 2-3 に示す。

公定法（風乾+ソックスレー抽出法）は前述の通り、環境庁マニュアルに用いられている方法である。本法は、試料を風乾した後、トルエンを抽出溶媒として用いて 16 時間以上の抽出を行う方法である。

名称	風乾+ソックスレー抽出法	湿泥-ソックスレー抽出法	凍結乾燥+ソックスレー抽出法	加熱乾燥+ソックスレー抽出法	風乾+高速溶媒抽出法	湿泥-ヘキサン抽出法	超音波抽出法
乾燥	風乾(数日~十日)	アセトンろ過+風乾(1日)	凍結乾燥	加熱乾燥(50℃)	風乾(数日~十日)	水酸化カリウムエタノール溶液を入れ、室温放置(1夜)+ヘキサンで振とう抽出(10分3回)	アセトンで抽出(30分)+トルエンで抽出(30分)+ヘキサンで抽出(30分)
抽出	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンでソックスレー抽出(16時間以上)	トルエンで高速溶媒抽出(20分2回)		
備考	公定法					公定法(注9A)	

名称	高速溶媒抽出法(PFE法)						
	条件①	条件②	条件③	条件④	条件⑤	条件⑥	条件⑦
乾燥・抽出	トルエンで抽出(20分2回)	20%アセトン含有トルエンで抽出(20分2回)	アセトンで抽出(20分)+トルエンで抽出(20分)	アセトンで抽出(20分、120℃)+トルエンで抽出(20分)	アセトンで抽出(10分)+トルエンで抽出(10分)	アセトンで抽出(10分)+トルエンで抽出(10分)+ヘキサンで抽出(10分)	エタノールで抽出(20分)+トルエンで抽出(20分)

湿泥ーソックスレー抽出法は、環境庁マニュアルで公定法の代替法として注記されている方法の一つである。本法は、試料にアセトンまたはメタノールを加えて乾燥させた後、トルエンで 24 時間以上ソックスレー抽出を行う方法である。公定法より所要時間が短く、省力化が可能である。なお、本検討では抽出時間を公定法にそろえている。

湿泥ーヘキサン抽出法は湿泥ーソックスレー抽出法とともに環境庁マニュアルで公定法の代替法として注記されている方法である。本法は、試料に水酸化カリウムエタノール溶液を加え、1 夜室温で放置した後、ヘキサンで振とう抽出を行う方法である。

P F E 法は、試料と抽出溶媒を高温、高圧条件下で接触させ、目的物質を比較的短時間で抽出する方法である²⁾。

P F E 法での抽出条件は、公定法の抽出条件を参考としつつ、底質からの迅速なダイオキシン類抽出を目指して本検討の中で設定したものである。風乾+P F E 法は、公定法における抽出操作のみを P F E 法に置きかえた操作条件である。これは、16 時間以上とされているソックスレー抽出法による抽出時間を 40 分程度に短縮することを期待して設定した。P F E 法条件①～⑦は、一般に数日を要する風乾を行わないことによる迅速化を期待して設定した。P F E 法条件①は、風乾+P F E 法から乾燥工程を省いた操作条件である。P F E 法条件②～⑥はアセトン、条件⑦はエタノールによる脱水を期待して設定した。

超音波抽出法は、試料と抽出溶媒の接触をより効率的に行うために超音波を用いる方法である。超音波抽出法での抽出条件は、アセトンによる脱水に期待した条件設定とした。

試料の採取および抽出工程より後の分析操作は、環境庁マニュアルに従って行った。

分析対象物質はポリ塩化ジベンゾーパラ-ジオキシン (PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) およびコプラナーポリ塩化ビフェニル (Co-PCBs) とした。

2-3-3 検討結果

各乾燥・抽出手法で得られた分析結果（毒性等量）を比較したところ、公定法である風乾＋ソックスレー抽出法より高い分析結果となったのは、凍結乾燥＋ソックスレー抽出法、風乾＋PFE法、PFE法の条件③④⑦であった（図2-1）。

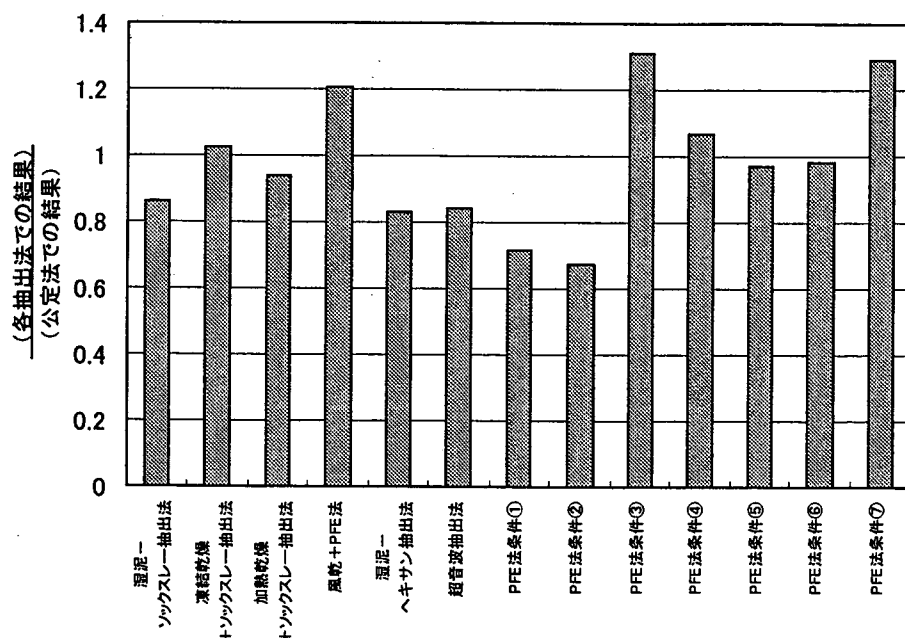


図2-1 公定法と各乾燥・抽出法の分析値の比較

各乾燥・抽出手法で得られた分析結果（毒性等量）の変動係数を比較したところ、公定法と同程度以下の変動係数となったのは、風乾＋PFE法とPFE法条件④、超音波抽出法であった。

PFE法は抽出時間が比較的短い抽出方法である。特に、条件①～⑦では乾燥に要する時間が短縮される。これらのうち、条件③④⑦では毒性等量が公定法より高い値を示しただけでなく、ほとんどの化合物で分析結果が公定法での分析結果より高くなっており、安全側の値を示す傾向にあった。これらのうち、条件④での変動係数が比較的小さいこと、他の操作条件に比べて操作条件が穏やかであることから、底質中のダイオキシン類含有量の迅速・簡易な乾燥・抽出手法としては、PFE法条件④が有望な手法の一つであると考えられる。

ここまでの検討に使用した底質とは性状の異なる底質についても、同等の抽出傾向を示すことを確認するため、表2-4に示す4種の底質について、公定法とPFE法条件④で得られた分析結果（毒性等量）を比較した。今回用いた4種の底質試料に関しては、PFE法条件④で得られた分析結果が公定法での結果と同等以上の値を示し、安全側の値を示す傾向にあることが明らかとなった。このため、性状の異なる底質試料に対しても、乾燥・抽出工程へのPFE法条件④の適用が可能であることが示唆された。

表 2-4 底質試料の性状と分析結果

	底質A	底質B	底質C	底質D
泥質	シルト	砂混じりシルト	シルト混じり砂	砂
泥色	黒	オリーブ黒	黒	オリーブ黒
臭気	微硫化水素臭	微硫化水素臭	微硫化水素臭	無臭
混入物	木葉、ビニール	植物片	植物片	なし
含水率 (%)	62.8	63.4	45.5	25.7
強熱減量 (%)	12.4	10.8	8.2	1.6
公定法結果 (pg-TEQ/g-dry)	92	42	17	0.89
PFE法結果 (pg-TEQ/g-dry)	98	49	20	1.8

2-3-4 まとめ

底質中のダイオキシン類の汚染調査にあたっては、調査結果の使用目的に応じ、操作に要する時間、回収率、検出方法との適合性等を踏まえて適切な調査方法を選択すべきであると考えられる。

本検討では、短時間で底質のダイオキシン類汚染状況の概略を把握する目的で、公定法としての試験結果を要さない場合を想定し、底質中のダイオキシン類分析のための各分析工程の内、乾燥及び抽出工程の迅速化に関する検討を行ったところ、PFE法の応用による工程の迅速化が可能であることが示唆された。

【参考文献】

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課：ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル，2000
- 2) U.S.EPA：Pressurized Fluid Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3545A, 2000
- 3) U.S.EPA：Ultrasonic Extraction, Test Methods for Evaluating Solid Waste Physical/Chemical Methods, Method 3550C, 2000

2-4 共同研究による簡易分析法の開発と改良

2-4-1 環境中の非意図的生成物質の測定技術の開発（酵素免疫測定法（1））

免疫抗体を使って試作されたELISAキットの特性を把握するとともにダイオキシン類の異性体構成比が明らかな平成12年度、13年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」の底質試料について公定法の測定値との関係を比較した。

1) 測定原理

本キットは競合反応による酵素免疫測定（Enzyme-Linked Immunosorbent Assay：ELISA）法を原理とする。96ウェルマイクロテストプレートにウサギ抗ダイオキシンポリクローナル抗体を固相化した抗体固相化プレートに、ダイオキシン標準液又はクリーンアップしたサンプルとビオチン化ダイオキシンを加えて競合的に反応させる。反応後プレートを洗浄し、酵素標識ストレプトアビジンを加えて反応させ、さらに再びプレートを洗浄し、発色試薬として酵素反応基質液を加えて発色させ、各ウェルの吸光度を測定する。同時に測定した既知濃度のダイオキシン標準液から作成した標準曲線により、サンプル中のダイオキシン類濃度を2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin（T₄CDD）相当量として求める。

ダイオキシン標準液はTEFとしての換算値が小さく、毒性が低い2,3,7-T₃CDDから作成した標準曲線により、サンプル中のダイオキシン類濃度を求める。

2) 交差反応性試験

ダイオキシン類（異性体）との交差反応性を表2-5に示す。2,3,7-T₃CDDを標準物質として用いても、2,3,7,8-T₄CDDとの交差率が1であるため、そのままTEQとして換算できる。

表 2-5 異性体交差率

		TEF	交差率
PCDDs	2, 3, 7-TriCDD		1
	2, 3, 7, 8-TCDD	1	1
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1	0.1
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1	0.003
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1	0.001
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	0.003
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01	0.002
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	0.0001	<0.001
PCDFs	2, 3, 7, 8-TCDF	0.1	0.1
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.05	0.006
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.5	0.6
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	0.005
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.004
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1	0.002
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.002
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01	<0.001
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01	<0.001
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF	0.0001	<0.001
コプラナー PCB	3, 4, 4', 5-TCB (#81)	0.0001	0.01
	3, 3', 4, 4'-TCB (#77)	0.0001	0.02
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.1	0.01
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.01	<0.001
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.0001	<0.001
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.0001	0.01
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0.0001	0.007
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.0005	0.004
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0.00001	0.002
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.0005	0.005
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	0.0005	<0.001
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0.0001	0.002

表 2-5 から分るように、本キットに使用されている抗体の特異性は、ダイオキシン類異性体のなかで一番 TEF の高い 2, 3, 7, 8-TCDD に対して最も交差性が高く、同様に 2, 3, 7-TriCDD とも同程度に反応する。そこで、本キットでは検量線用には、TEF のないすなわちヒトへの毒性のない 2, 3, 7-TriCDD を使用している。それ以外のダイオキシン類異性体との反応性はコプラナー PCB も含めて表 2-5 に示すように低い。

3) 底質試料の測定方法

①高速溶媒抽出を用いた前処理方法

十分乾燥した試料約 10g と珪藻土 2g をトルエンで抽出溶媒として、抽出時間 10 分、圧力 2000 p s i 、オープン温度 150℃ の条件化で高速抽出装置 (ASE2000) で抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで約 500 μ L まで濃縮し、ヘキサン 10mL を加え、粗抽出液とした。粗抽出液を硫酸洗浄した後精製水 20mL を加え、振とうし、静置後、精製水層を除去し精製水の pH が 3~4 以上になるまで繰り返す。無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後のヘキサン溶液をロータリーエバポレーターで約 2mL まで濃縮する。ヘキサン溶液を多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製した後、ヘキサンで溶出し、ロータリーエバポレ

ーターで濃縮、後、窒素ガスで乾固させる。乾固物を DMSO(ジメチルスルホキシド)50 μ L に溶解した検液 20 μ L と ELISA の Assay-buffer100 μ L をガラスバイアル中で混和し、ELISA のサンプルとする。

②測定方法

抗体固相化プレートをコンディショニングした後、ダイオキシン標準液 50 μ L 又は検液 50 μ L とビオチン化ダイオキシン 50 μ L、クエン酸緩衝液 50 μ L を各ウエルに加え、プレート用振とう機等を用いてよく攪拌する。抗体固相化プレートを 2~8℃で 18~24 時間インキュベートする。インキュベート後、抗体固相化プレートの各ウエルに酵素標識ストレプトアビジンを 100 μ L ずつ加え、静置して 20~30℃で 2 時間インキュベーションする。各ウエルに酵素反応基質液を 100 μ L ずつ加え、静置して 20~30℃で 20 分間暗所にて発色反応させ、各ウエルに反応停止液を 100 μ L ずつ加え反応を停止させる。各ウエルの吸光度を波長 450nm で測定する。

測定値の算出法は以下の通りである。複数濃度のダイオキシン標準液を用いて、標準曲線(検量線)を作成する。ウエルの検液の吸光度を上記の標準曲線に当てはめ、2,3,7-TricDD 濃度 (ng/mL) を読み取り、抽出に使用した検液量及び濃縮倍率を勘案し、底質中のダイオキシン類量 (ng-DEQ/g) に換算する。

4) 公定法との比較検討

平成 12 年度、13 年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」の底質の中から本キットの検出下限値を考慮し選定した底質 7 サンプルについて公定法及び ELISA 法でそれぞれ測定した結果を図 2-2 に示した。ELISA 法の測定値は公定法と比較して高値を示した。また、両者の回帰式は $y = 18.9x + 395.3$ 、相関係数 $R^2 = 0.2823$ で、公定法と ELISA 法の間には良好な相関関係は認められなかった。

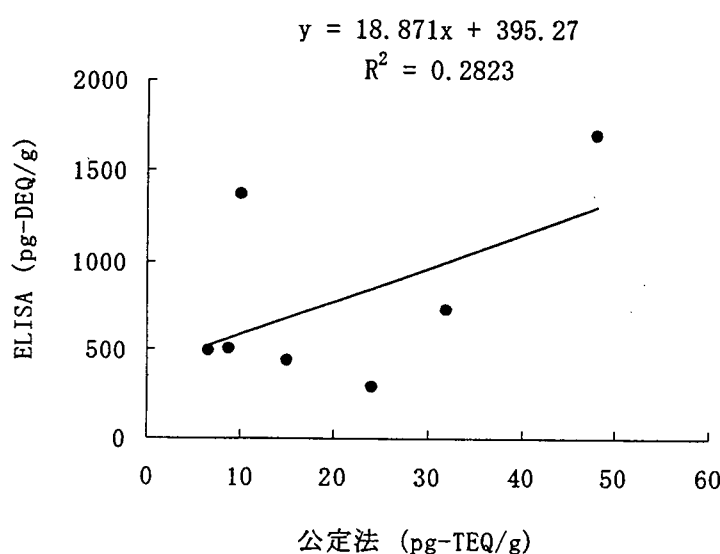


図 2-2 公定法とELISAの相関

5) 前処理の検討、解析の検討

底質を用いて公定法と比較したが、良好な相関関係は得られなかった。この原因を検討した。

① 試料の採取の場所による影響

本研究における試料は採取の場所が異なる。したがって、そのダイオキシン類による汚染は均一でないと考えられる。すなわち、汚染の原因となるダイオキシン類の構成形態が一様であれば、ELISA 法で得られた DEQ 値と公定法で得られた TEQ 値は相関するものと考えられる。したがって今後の課題として、ある一定の場所からの試料の提供を頂き、公定法と本方法との相関を行うことにより、ELISA 法の有用性を検討することが必要と考えられる。

② 試料のクリーンアップに由来する原因

本研究においてクリーンアップ法については特に検討しなかった。公定法と ELISA 法に相関関係が認められなかった一つの原因として、底質のクリーンアップが十分でないことも考えられる。今後この点も研究課題として残っている。

2-4-2 ダイオキシン類の簡易測定技術の改良（その1）（Ah レセプターバインディングアッセイ）

Ahイムノアッセイを用いた測定法の特性把握を行うとともに、ダイオキシン類の異性体構成比が明らかな平成12年度、13年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」の底質試料について公定法の測定値との比較を行った。

1) Ah-IA の測定原理

Ah-IA によるダイオキシン類の測定原理を図2-3に示す。

- i DRE バインダの固定：DRE に結合するバインダをプラスチックのウェル上に固定化しておく。
- ii 混合と反応（ダイオキシン類⇔Ah レセプター）：Ah レセプター(AhR)、ARNT、DRE とダイオキシン類を含有するサンプルを添加する。
- iii AhR 複合体の固定：サンプル中のダイオキシン類が Ah レセプターに結合し、ARNT 及び DRE と複合体を形成し、ウェル上に固定される。ウェル上に固定された複合体量は Ah レセプターに結合したダイオキシン類量に比例する。
- iv AB1 抗体添加・結合（複合体⇔一次抗体）：複合体に対する抗体を添加する。
- v AB2 抗体添加・結合（一次抗体⇔二次抗体）：発色酵素を結合させた AB1 に対する抗体を添加する。
- vi 発色：酵素に反応し発色する基質を添加する。抗体に結合している複合体の量（酵素の量）に応じて、発色の程度が決まるため、吸光度を測定することにより、サンプル中のダイオキシン類濃度を測定することが出来る。

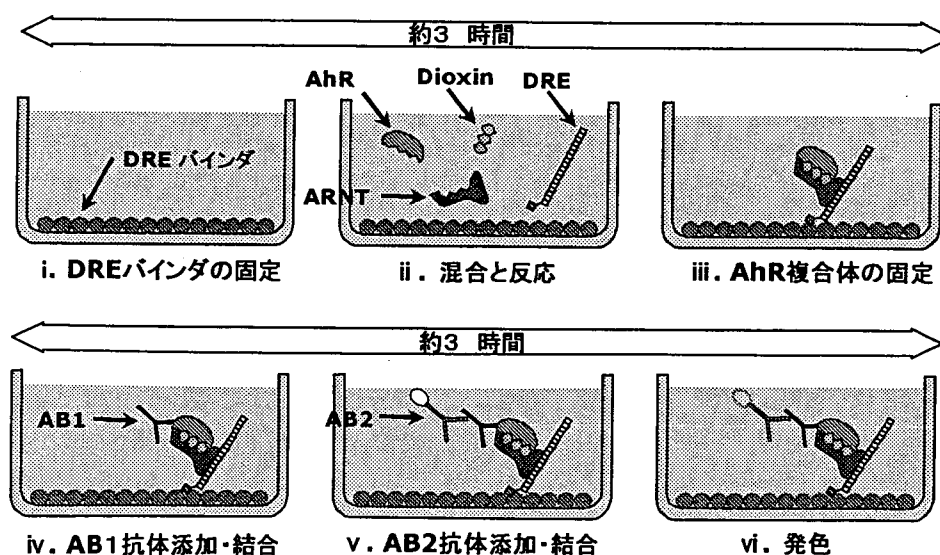


図 2-3 Ah-IA によるダイオキシン類測定原理

2) 測定キットの特性

① 定量範囲（検出下限値）

2, 3, 7, 8-TCDD を標準物質とした場合の標準曲線の代表例を図 2-4 に、測定範囲を表 2-6 に示す。2, 3, 7, 8-TCDD に対する検出限界は 1 pg/well、測定範囲は 4 - 64 pg/well である。

注) 定量下限値（案）は、各ブランク（操作および溶媒）+ 2 σ が、各標準濃度 - 2 σ で重ならないときの濃度とする。

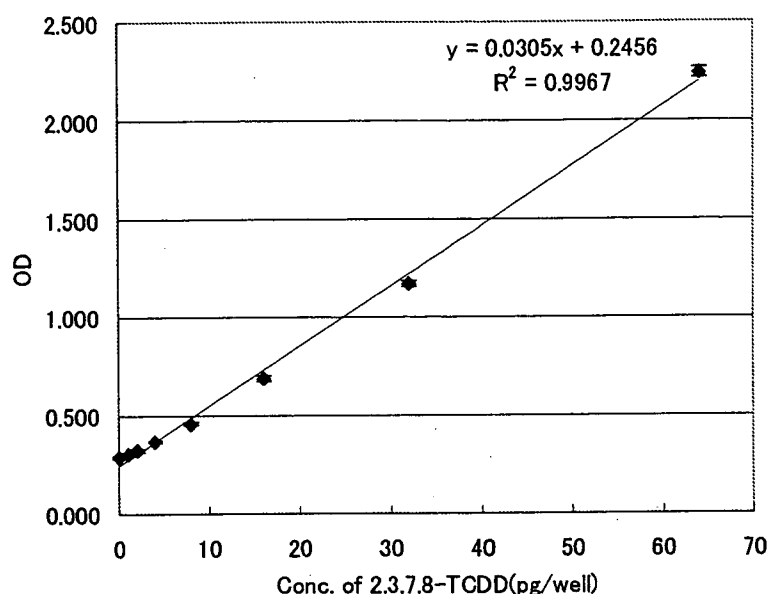


図 2-4 Ah-IA における検量線(2,3,7,8-TCDD)の例

表 2-6 Ah-IA における 2,3,7,8-TCDD の測定範囲

標準品	検出限界値	測定範囲
2, 3, 7, 8-TCDD	5 pg/mL (1 pg/well)	20 - 320 pg/mL (4 - 64 pg/well)

② 交差反応性

Ah-IA における、PCDD 29 種、PCDF 29 種、コプラナーPCB 12 種、PAHs 21 種、PCDE 1 種、PBDD 3 種、PBDF 4 種、PBB 1 種および PBDE 3 種に対する交差反応性の評価結果をキットの説明書より転記すると表 2-7、表 2-8、表 2-9 に示すようになる。

表 2-7 PCDD/DFs の各異性体に対する交差反応性

異性体	TEF (WHO)	交差反応性	異性体	TEF (WHO)	交差反応性
2, 3, 7, 8-TCDD	(1)	(1)	2, 3, 7, 8-TCDF	0.1	0.06
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1	0.8	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.05	0.07
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1	0.5	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.5	0.9
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1	0.5	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	0.08
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	0.5	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.6
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01	0.2	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1	0.6
OCDD	0.0001	0.003	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	0.5
1, 2, 3-TriCDD	-	0.009	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01	0.06
1, 2, 4-TriCDD	-	0.003	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01	0.07
1, 7, 8-TriCDD	-	0.005	OCDF	0.0001	0.008
2, 3, 7-TriCDD	-	0.1	1, 2, 3-TriCDF	-	0.0003
1, 2, 3, 4-TCDD	-	0.005	2, 3, 8-TriCDF	-	0.0005
1, 2, 3, 6-TCDD	-	0.02	1, 2, 3, 4-TCDF	-	0.006
1, 2, 3, 9-TCDD	-	0.02	1, 2, 3, 8-TCDF	-	0.002
1, 2, 6, 7-TCDD	-	0.4	1, 2, 3, 9-TCDF	-	0.006
1, 2, 7, 8-TCDD	-	0.9	1, 2, 6, 9-TCDF	-	0.01
1, 2, 8, 9-TCDD	-	0.3	1, 2, 7, 8-TCDF	-	0.06
1, 3, 6, 8-TCDD	-	ND	1, 2, 8, 9-TCDF	-	0.007
1, 3, 7, 8-TCDD	-	0.3	1, 3, 6, 8-TCDF	-	0.001
1, 3, 7, 9-TCDD	-	ND	2, 3, 4, 7-TCDF	-	0.6
1, 2, 3, 7-TCDD	-	0.7	2, 3, 4, 8-TCDF	-	0.2
1, 2, 3, 8-TCDD	-	0.4	1, 2, 3, 4, 8-PeCDF	-	0.1
1, 4, 7, 8-TCDD	-	0.03	1, 2, 3, 8, 9-PeCDF	-	0.07
1, 2, 3, 4, 7-PeCDD	-	0.2	1, 3, 4, 6, 8-PeCDF	-	0.01
1, 2, 3, 8, 9-PeCDD	-	0.7	2, 3, 4, 6, 7-PeCDF	-	0.9
1, 2, 4, 7, 8-PeCDD	-	0.5	1, 2, 3, 4, 6, 8-HxCDF	-	0.01
1, 2, 3, 4, 6, 7-HxCDD	-	0.4	1, 2, 3, 4, 6, 7-HxCDF	-	0.4
1, 2, 3, 4, 6, 9-HxCDD	-	0.001	1, 2, 3, 4, 8, 9-HxCDF	-	0.2
1, 2, 3, 4, 6, 7, 9-HpCDD	-	0.02	1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF	-	0.006

表 2-8 Co-PCB 各異性体に対する交差反応性

Co-PCB	IUPAC #	TEF	交差反応性
3, 4, 3', 4'-TCB	77	0.0001	0.01
3, 4, 4', 5'-TCB	81	0.0001	0.03
3, 3', 4, 4', 5'-PeCB	126	0.1	0.3
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HexCB	169	0.01	0.06
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB	105	0.0001	0.0003
2, 3, 4, 4', 5'-PeCB	114	0.0005	0.001
2, 3', 4, 4', 5'-PeCB	118	0.0001	0.0002
2', 3, 4, 4', 5'-PeCB	123	0.0001	0.002
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HexCB	156	0.0005	0.001
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HexCB	157	0.0005	0.002
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HexCB	167	0.00001	0.0001
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HepCB	189	0.0001	0.0002

表 2-9 PAHs、PCDE、PBDD/DFs、PBB および PBDEs に対する交差反応性

化合物	交差反応性
Benzo(b)fluoranthene	1
Benzo(j)fluoranthene	0.3
Benzo(k)fluoranthene	1
Benzo(a)fluorene	0.001
Benzo(b)fluorene	0.001
Benzo(a)pyrene	0.2
Benzo(e)pyrene	ND
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.8
Dibenzo(a,c)anthracene	0.3
Dibenzo(a,h)anthracene	1
Dibenzo(a,h)pyrene	0.1
Dibenzo(a,i)pyrene	0.6
Picene	0.9
3-Methyl-cholanthrene	0.8
Benzo(a)anthracene	0.001
Naphthalene	ND
Phenanthrene	ND
Anthracene	ND

化合物	公差反応性
Fluoranthene	ND
Pyrene	ND
3,3',4,4'-tetrachloro-di phenyl ether	ND
2,3,7,8-TBDD	0.5
1,2,3,7,8-PeBDD	0.3
OBDD	0.004
2,3,7,8-TBDF	0.5
1,2,3,7,8-PeBDF	0.2
2,3,4,7,8-PeBDF	0.3
1,2,3,4,7,8,-HxBDF	0.03
3,3',4,4' TetraBB	0.2
2,2',4,4'-TBDE	0.00003
2,2',4,4',5-PeBDE	0.00004
2,2',4,4',5,5'-HxBDE	0.0001

3) 前処理検討結果

a. 土壌前処理の適用

i 概要

抽出は迅速さの観点から高速溶媒抽出法を、精製については、埋立地土壌中ダイオキシン類分析で使用している硫酸処理と多層シリカゲルカラムクロマトグラフによる精製方法の適用を検討した。国土交通省が行った平成13年度全国一級河川ダイオキシン類調査において同一地点で採取された底質試料が保存されていたため、地方整備局から提供を受けた試料から 10pg-TEQ/g 以上の濃度を示す試料を選び実験に供した。

ii 方法

試料の調整方法として、試料5gを風乾し、破碎した後、トルエンで抽出溶媒として、抽出時間10分、圧力2000psi、オープン温度150℃の条件化で高速抽出装置(ASE2000)で抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで約500μLまで濃縮し、ヘキサン10mLを加え、粗抽出液とした。粗抽出液を硫酸洗浄した後精製水20mLを加え、振とうし、静置後、精製水層を除去し精製水のpHが3~4以上になるまで繰り返す。無水硫酸ナトリウムを用いて脱水した後のヘキサン溶液をロータリーエバポレーターで約2mLまで濃縮する。ヘキサン溶液を多層シリカゲルカラムクロマトグラフィーを用いて精製した後、ヘキサンで溶出し、ロータリーエバポレーターで濃縮、後、窒素ガスで乾固させる。乾固物をDMSO(ジメチルスルホキシド)50μLに溶解した検液20μLとELISAのAssay-buffer100μLをガラスバイアル中で混和し、ELISAのサンプルとする。(図2-5)

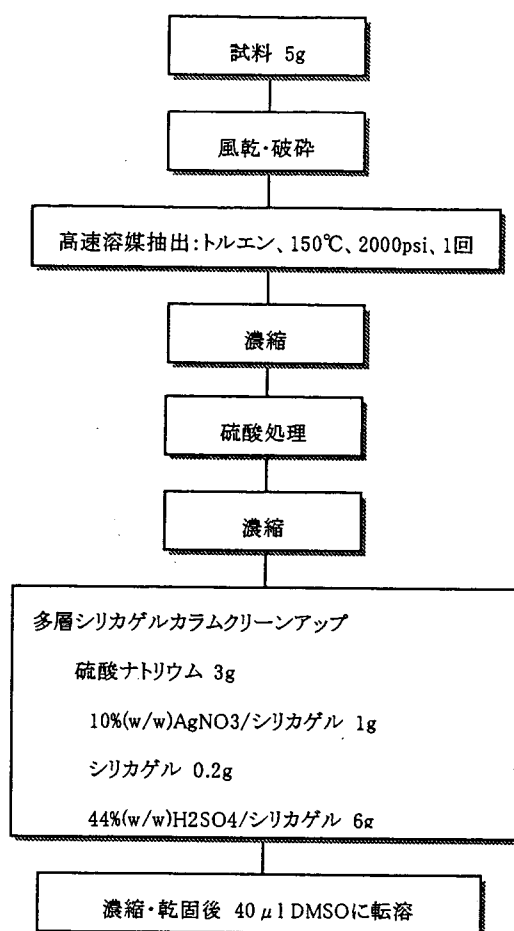


図 2-5 前処理操作フロー

アッセイ手順を、以下に示す。

- ① AhR、ARNT、DRE 混合試薬 200 μL をプレートウェルに添加
- ② DMSO 溶液に調整したサンプル 2 μL をプレートウェルに添加
- ③ 30℃にて 2 時間静置
- ④ Wash Buffer 400 μL にて 3 回洗浄
- ⑤ 一次抗体の添加: AB Dilution Buffer 所定濃度に希釈した一次抗体溶液 200 μL を添加
- ⑥ 30℃にて 1 時間静置
- ⑦ Wash Buffer 400 μL にて 3 回洗浄
- ⑧ 二次抗体の添加: AB Dilution Buffer 所定濃度に希釈した二次抗体溶液 200 μL を添加
- ⑨ 30℃にて 1 時間静置
- ⑩ Wash Buffer 400 μL にて 3 回洗浄
- ⑪ 基質溶液 200 μL を添加
- ⑫ 30℃にて 30~60 分静置

- ⑬ マイクロプレートリーダーにて吸光度（405nm）を測定
- ⑭ 標準品を用いた標準曲線に OD 値を挿入し、サンプル中のダイオキシン類濃度を算出

4) 結果

平成 12 年度、13 年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」の底質の中から本キットの検出下限値を考慮し選定した底質 75 サンプルについて公定法及び本キットによる測定結果を図 2-6 に示す。

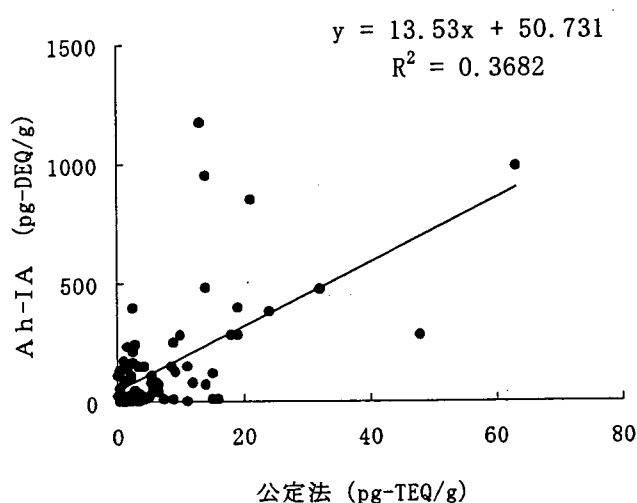


図 2-6 公定法とAh-IAの相関

5) 前処理の検討、解析の検討

公定法による分析結果がわかっている 33 試料の異性体データを基に、底質中ダイオキシン類毒性等価量に占める各異性体の割合を調べた。その結果、表 2-10 に示す異性体で全体の 77%を占めることがわかった。これらの異性体については、Ah-I の反応性が高く、また、アンタゴニスト作用を示す co-PCB モノオルト体濃度が低いことから、土壌前処理と同様に PAHs を除去することで対応できるものと思われる。

表 2-10 異性体の毒性等量寄与割合

分類	異性体	寄与割合平均値	σ
PCDDs	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	17.3%	10.0%
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	5.7%	3.7%
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	12.1%	10.9%
PCDFs	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	16.8%	7.9%
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	6.8%	3.0%
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	5.3%	2.3%
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	7.1%	3.7%
co-PCB	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	6.4%	5.9%
Total		77.4%	

注) 平均値 5%以上を記述

2-4-3 ダイオキシン類の簡易測定技術の改良（その2）（酵素免疫測定法（2））

免疫抗体を利用したELISAキットによる検出特性の把握とダイオキシン類の異性体構成比が明らかな平成12年度、13年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」底質試料について公定法の測定値との比較を行った。

1) 測定原理及び操作方法

抗原抗体反応を検出する手法として、本方法は、希土類元素は蛍光発光が長時間続くことを利用して、希土類元素の1種であるイウロピウム（Eu）で標識して妨害物質による影響を軽減しようとするものである。

米国 Hybrizyme 社(N.C.,USA)が開発した DELFIA TCDD Test Kit (TCDD キット) は、競合反応の測定原理に基づき、1度に96サンプルを約40分間で測定することができる。

反応準備：反応前に抗マウスIgG抗体結合プラスチックウェル（以下ウェル）を洗浄液で3回洗浄し、乾燥防止剤を除去する。

第1反応：ウェルに抗ダイオキシンモノクローナル抗体溶液90 μ lとサンプル10 μ lを加え、20分間振とうする。第1反応では「プラスチックウェル結合抗マウスIgG抗体-抗ダイオキシンモノクローナル抗体-ダイオキシン」の免疫複合体が形成される。反応後、ウェルから反応溶液を除去し、洗浄液で3回洗浄する。

第2反応：ウェルにイウロピウム(Eu)標識ダイオキシン溶液100 μ lを加え、10分間振とうする。第2反応では、未反応の抗ダイオキシンモノクローナル抗体とEu標識ダイオキシンが反応し、「プラスチックウェル結合抗マウスIgG抗体-抗ダイオキシンモノクローナル抗体-Eu標識ダイオキシン」の免疫複合体が形成される。反応後、ウェルから反応溶液を除去し、洗浄液で3回洗浄する。

第3反応：エンハンサーを加え、5分間振とうさせ、Euキレートを形成させる。Euキレートは、時間分解蛍光を発する性質がある。このEuキレートの濃度を時間分解蛍光測定装置で測定し、あらかじめ作成した検量線からサンプル中のダイオキシンの濃度を読み取る。

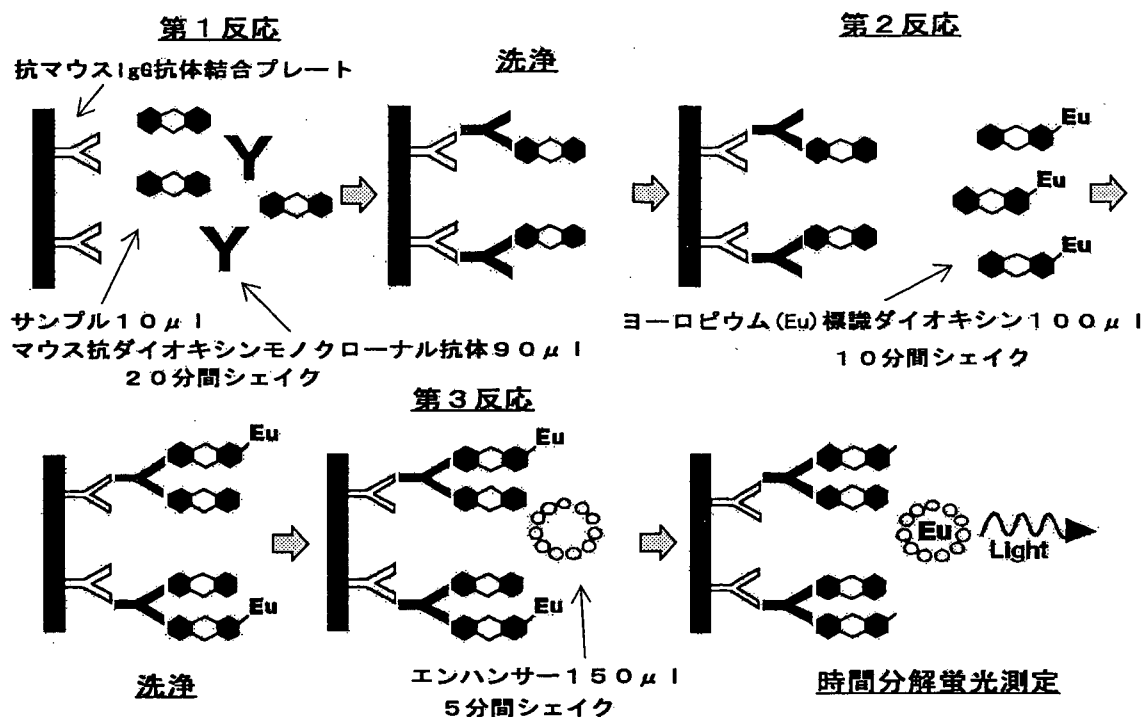


図 2-7 反応原理

2) 測定キットの特性 (定量下限値、交差反応性)

① 定量下限性

標準液を繰り返し測定し、JIS 及び第一ファインケミカル社の方法で定量下限を算出した。標準偏差を用いた JIS の定義による検出下限値は、0.43ng/ml、定量下限値は 1.4ng/ml であった。これはそれぞれ、4.3pg/well と 14pg/well に相当する。一方、第一ファインケミカル社では定量下限値として 1ng/ml (10pg/well) としている。これは 0ng/ml の平均値+2SD(0.48ng/ml) と平均値-2SD が重ならない濃度(1ng/ml ; 1.01-0.29=0.72)から定義されたものである。

②交差反応性

表 2-11 交差反応性

	ダイオキシン類異性体	毒性等価係数 (I-TEF)	交差反応性 (%)
PCDDs	2, 3, 7, 8-TCDD	1	100.0
	1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	1	<0.1
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0.01	<0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDD	0.0001	<0.1
	2, 3, 7, 8-TCDF	0.1	33.0
PCDFs	1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0.05	<0.1
	2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0.5	0.2
	1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0.1	<0.1
	2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0.1	<0.1
	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.01	<0.1
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0.01	<0.1
co-PCB	1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-OCDF	0.0001	<0.1
	3, 4, 4', 5-TCB (#81)	0.0001	<0.1
	3, 3', 4, 4'-TCB (#77)	0.0001	5.0
	3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0.1	<0.1
	3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.01	<0.1
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.0001	<0.1
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.0001	<0.1
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.0005	<0.1
	2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0.0001	<0.1
	2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0.00001<0.1	<0.1
	2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.0005	<0.1
	2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	0.0005	0.0
	2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0.0001	0.0

3) 測定方法 (前処理、検出)

底質試料を乾燥させた後、2mm のふるいにかけて、2mm 以下の底質約 100 g を秤量し、酵素測溶媒抽出 (ASE300) のセルに入れ、5%酢酸含有トルエンで抽出溶媒として、抽出時間 15 分、圧力 2000 p s i、オープン温度 150℃、2 サイクルの条件化で高速抽出装置 (ASE2000) で抽出した。抽出液をロータリーエバポレーターで約 10 ml になるまで濃縮し、ドデカンキーパーとして 0.1ml 加え、乾固を防止する。ヘキサン 10 ml を加え、溶解し、沈殿が発生する場合があるので、2、3 分間超音波洗浄機にかけ、溶出させる。得られた上清液部分を次の多層シリカカラムクロマトグラフィーに用いて精製する。

a. 多層シリカゲルクロマトグラフィー

- ・次の多層シリカカラムを作製し、10 ml のヘキサンでカラムを洗浄する。
- ・サンプルヘキサン溶液をカラムにチャージし、溶出液を採取する。チャージ後、50ml のヘキサンでカラムを洗浄し、溶出液を採取する。

b. アルミナカラムクロマトグラフィー

- ・アルミナカラムを作製し、10 ml のヘキサンでカラムを洗浄する。
- ・多層シリカカラム溶出液約 60 ml をチャージする。
- ・ヘキサン 10 ml で洗浄後、20 %V/V ジクロロメタン含有ヘキサン 15 ml で洗浄する。
- ・50 %V/V ジクロロメタン含有ヘキサン 15 ml でダイオキシン類を溶出し、溶出液を採取する。

c. 溶媒のエバポレート

- ・アルミナカラム溶出液を遠心型エバポレータで 60 分間エバポレートし、溶媒を完全に飛ばす。
- ・試験管の底部に目視できる沈殿が存在する場合は、ヘキサンに溶解し、再度クリーンアップを行う。

d. DMSO に溶解

- ・エバポレート後の試験管に DMSO 100 μ l を加え、ボルテックスミキサーで良く攪拌して、試験管に付着しているダイオキシン類を溶解する。

e. ダイオキシンの免疫測定

マニアルにしたがい、ダイオキシンの免疫測定を行う。

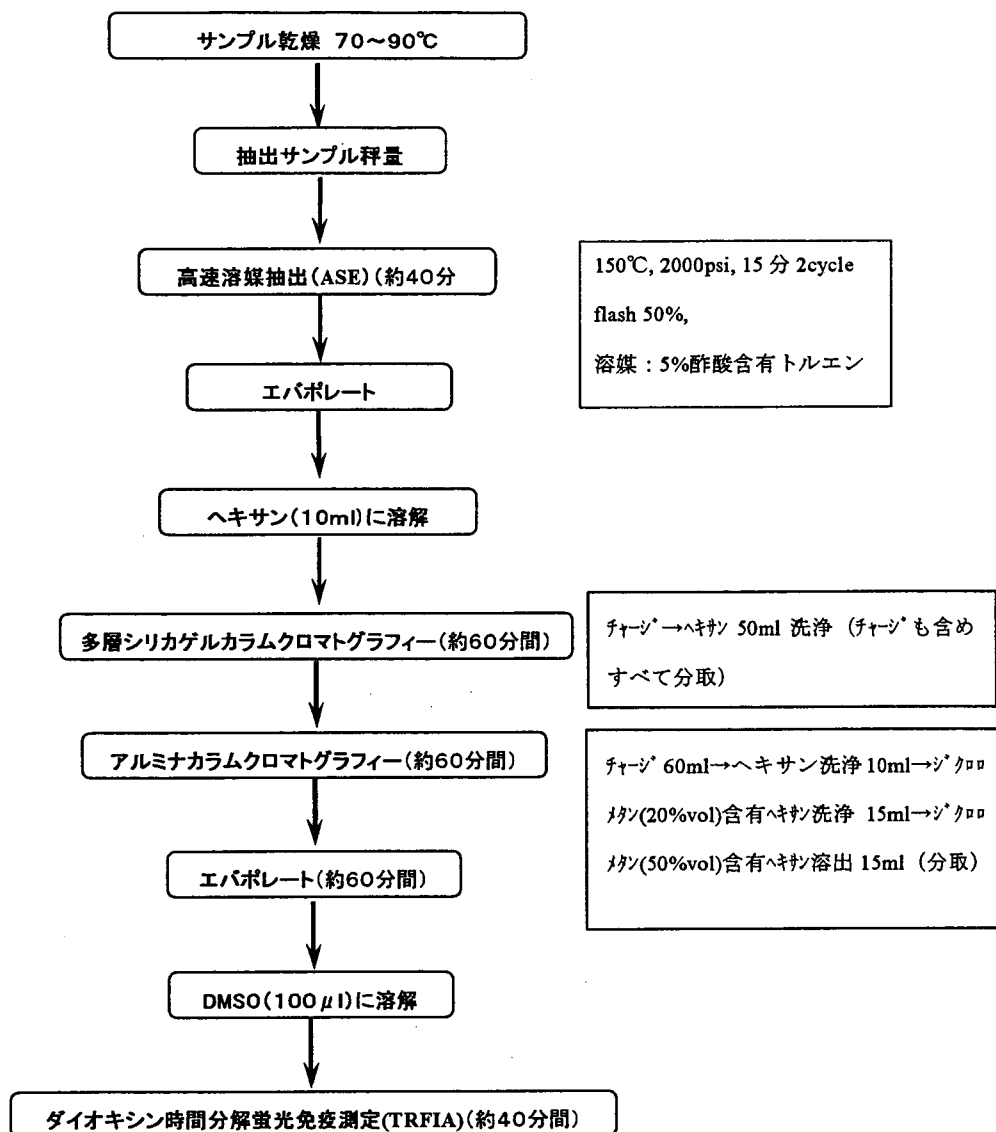


図 2-8 測定フロー図

4) 公定法との比較結果

平成 12 年度、13 年度に国土交通省が実施した「全国一級河川におけるダイオキシン類に関する実態調査」の底質の中から本キットの検出下限値を考慮し選定した底質 101 サンプルについて公定法及び本キットによる測定結果を図 2-9 に示す。

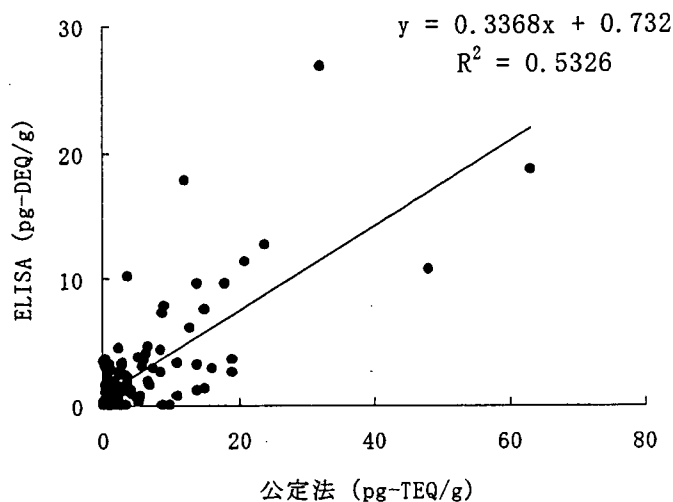


図 2-9 公定法とELISAの相関

- i 101 サンプル (D 検体と F 検体) の底質を測定し、相関性を検討した。
- ii 底質の基準値 150pg-TEQ/g に対して、サンプルの濃度が低かった。
- iii サンプルの中に、乖離する検体が存在したが、原因は不明である。

5) 前処理の検討、解析の検討 (今後の課題)

- a. 底質を乾燥するときの乾燥時間が長くかかるので、短時間化を行う。また、乾燥をせず、水分が含まれた状態でも抽出が可能な方法を考案する。
- b. 底質基準値(150pg/g)付近のサンプルの測定を行い、相関性を検討する。
- c. 相関性の検討結果で公定法と乖離を示す検体に関して、原因を解析する。

2-5 同一試料を用いたダイオキシン類簡易分析技術の比較検討

2-5-1 検討方法

簡易法の検討にあたり、試料の選定、乾燥法、抽出法、精製法、測定法の簡易化の各検討事項について、下記に示す計画を立てて検討を進めた。(図 2-10 参照)

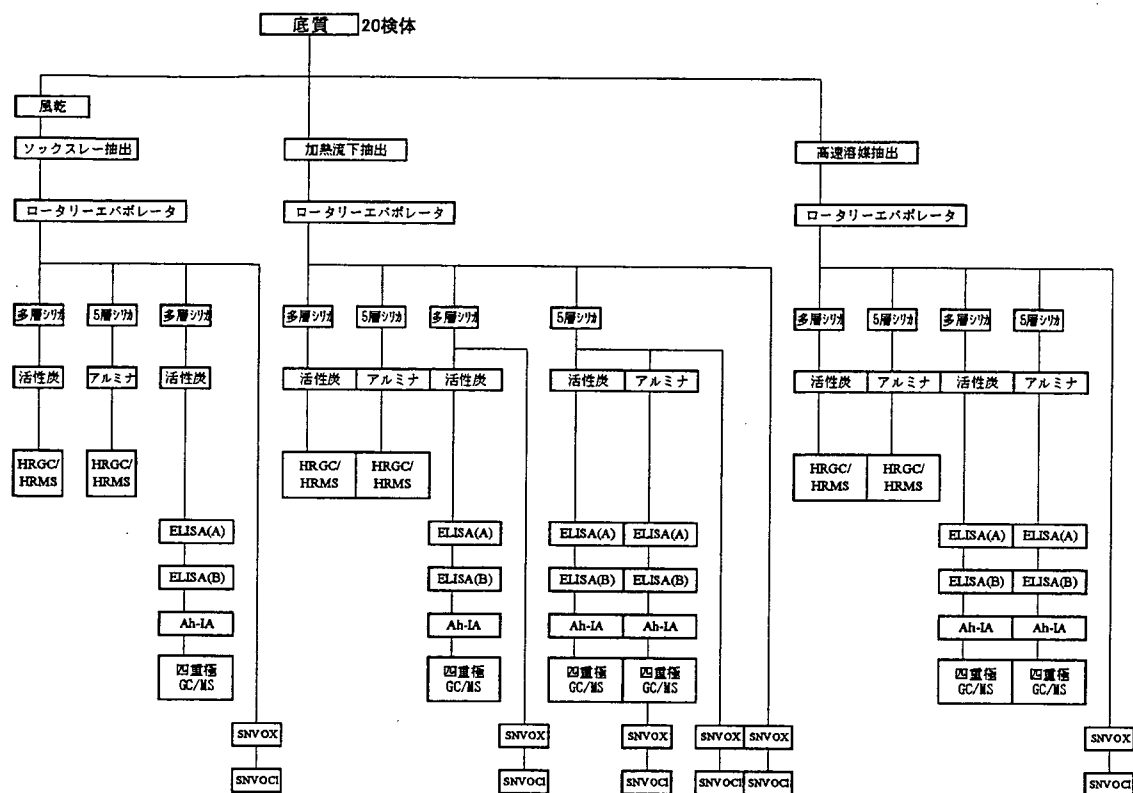


図 2-10 簡易測定法による底質のダイオキシン類測定手法の検討フロー

注) 通常ダイオキシン類の分析前処理にあたって使用する試料量は多くても数百 g であるが、本検討では同一試料による前処理 (抽出、精製)、検出方法の比較検討を行うため約 5 k g (湿重量) という試料を扱った。このため、抽出装置の容量から同一試料であっても数回に分けて抽出操作を行った。

1) 試料の選定

底質試料として関東の河川底質試料 5 検体を前期 (第 1 回調査) に、関東及び関西の河川底質資料 15 検体を後期 (第 2 回調査) にそれぞれ採取した。これらの試料は、環境省または国土交通省の調査で、ダイオキシン類の濃度が比較的高いとの報告がある地点を含むように選定した。

最終的に、20 検体について公定法とそれぞれの簡易法の相関を評価するのに当たって、関東及び関西の河川底質 56 検体の試料を採取し、強熱減量、四重極 GC/MS (OCDD) 等による測定値を参考に、高濃度試料から低濃度試料まで含むように 20 検体を選定した。最終的な検討試料一覧を表 2-12 に示す。

表 2-12 検討試料一覧

	河川名	地点名	試料番号	強熱減量 (%)	含水率 (%)
第 1 回調査	A河川	①	1020	17.1	72.4
		②	1030	14.3	70.3
		③	1060	12.0	64.0
		④	1080	12.1	62.0
		⑤	1090	9.6	50.3
第 2 回調査	B河川	①	2010	13.0	39.7
		②	2020	14.0	41.8
		③	2030	13.7	44.5
		④	2040	6.8	30.5
		⑤	2050	16.1	44.3
		⑥	2060	12.2	39.5
		⑦	2070	15.0	47.9
		⑧	2080	12.9	45.7
		⑨	2090	8.4	38.9
	C河川	①	2100	25.9	72.1
	D河川	①	2110	7.3	48.3
		②	2120	19.2	71.9
		③	2130	13.8	71.5
		④	2140	7.4	55.6
	E河川	①	2150	12.5	69.7

2) 乾燥・抽出方法の簡易化

底質試料は、水分含有率が高いため、公定法で採用されている風乾を行うには長時間を要する。70℃の状態でも12日間も乾燥に要したことを報告したように、底質においては、抽出、精製、測定段階の簡易化を図ることに加え、乾燥段階の簡易化が簡易迅速法開発には不可欠である。

また、抽出方法に関しては、公定法では16時間以上を要するソックスレー抽出法を用いることとされており、抽出工程の迅速化がダイオキシン類の分析の迅速化に寄与する割合も大きい。

本検討では、2-3で乾燥・抽出工程の迅速化が比較的有望であるとされた高速溶媒抽出法(PFE法条件④)、さらに、類似の抽出方法として加熱流下抽出法について、公定法による乾燥・抽出方法との比較検討を行うこととした。

加熱流下抽出法¹⁾は、底質試料等、水分を含む試料についてエタノール脱水法を用いて水分を除去した試料を抽出カラムに充填し、その試料に対して常圧下においてカラム上部から加熱したトルエン等の抽出溶媒を一定速度、押し出し流れで通液し、ダイオキシン類等を抽出する方法である。

【参考文献】

1) 加藤みか、浦野紘平、清水優子、小口正弘、伊藤日本男、栗原浩：固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の「高速流下抽出装置」、第12回環境化学討論会講演要旨集、pp.616-617 (2003)。

3) 検出方法の簡易化

本検討では、前述した簡易分析法のELISAキット2つ(ELISA(A)、ELISA(B))、Ahレセプタ

ーバインディングアッセイによる方法（以下、Ah-IA）に加え四重極 GC/MS により特定の異性体（2, 3, 7, 8-TCDD）を測定する方法（以下、四重極 GC/MS (2378D)）、SNVOX 法（SNVOX、SNVOCI）について公定法による結果との比較検討を行うこととした。これら簡易分析法による測定時間及び測定技術としての難易度を表 2-13 に示した。

表 2-13 簡易分析法の測定時間(1検体当たり)

検出方法	測定時間	測定技術の 難易度	備 考
ELISA(A)	約 40 分	易	
ELISA(B)	約 1.5 日	易	抗体固定化プレートインキュベーション時間 (18~24時間)を含む
Ah-IA	約 6 時間	易	
四重極GC/MS (2378D)	約 1 時間	中	
SNVOX	約 20 分	易	
SNVOCI	約 20 分	易	
HRGC/HRMS	約 3 時間	難	測定対象物質毎に測定条件が異なり、通常 3 回測定する。

これら簡易分析法での測定時間は数十分～2日程度であり、2日以内には測定結果が得られる。（公定法の HRGC/HRMS による方法についても測定時間は数時間であることから、データのとりまとめ等の時間を考慮しても簡易分析法と同様に数日で結果が得られることになる。しかしながら、HRGC/HRMS による方法では測定異性体数が多いこと、測定データの判定が難しく、測定後一週間程度の時間を有している。）

表 2-13 では 1 検体当たりの測定時間を示したが、実際には複数の試料を同時に測定できる手法もあることから、単位時間当たりの測定検体数という視点も必要となる。

これら簡易分析法は簡易に測定できることが特徴であることから、簡易な前処理（乾燥・抽出、精製）との組合せも重要なことから公定法による前処理に加え簡易な前処理として高速溶媒抽出、加熱流下抽出、5 層シリカ精製した試料等を用いての検討も行うこととした。活性炭、アルミナ精製については公定法で採用されている精製方法である。

四重極 GC/MS による方法では、ダイオキシン類の中から毒性等価係数 (TEF: Toxicity Equivalent Factor) を有するポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン (PCDDs) の 7 異性体とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) の 10 異性体を同一カラムを用いて同時分析することができる。ここでは、測定 17 異性体のうち 2, 3, 7, 8-TCDD の測定値について検討する。

SNVOX 法については燃焼-電量滴定装置により全有機ハロゲンを測定する SNVOX と燃焼-イオンクロマトグラフ装置により塩素イオンを測定する SNVOCI について検討した。

5 層シリカ精製は、公定法で採用されている多層シリカ (8 層) のうち 22%硫酸シリカゲル、水酸化シリカゲルとその間のシリカゲルを除いたものである。精製カラム作成時間の短縮や有害薬品の使用量・廃棄量を削減できる。

4)簡易な前処理(抽出、精製)と簡易分析法の組み合わせ

簡易な前処理と簡易分析法の組み合わせについての検討を実施する ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)については、加熱流下抽出と3つの精製(多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ)の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製(多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ)の組み合わせについて検討し、SNVOX、SNVOC1については加熱流下抽出と3つの精製(多層シリカ、5層シリカ+アルミナ、5層シリカ)の組み合わせと精製なしの粗抽出液を直接測定するケース、高速溶媒抽出で精製なしのケースについて検討を行うこととした。また、公定法前処理(ソックスレー抽出)による方法についても比較検討を行った(参考)。簡易な前処理と簡易分析法の検討組み合わせ一覧を表 2-14 に示す。

表 2-14 簡易な前処理と簡易分析法の検討組み合わせ一覧

検出方法	抽出方法	精製方法	
ELISA(A) ELISA(B) Ah-IA 四重極GC/MS	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭
	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭
		5層シリカ	活性炭 アルミナ
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭
		5層シリカ	アルミナ
	ソックスレー抽出	精製なし	
SNVOX SNVOC1	加熱流下抽出	多層シリカ	
		5層シリカ	アルミナ
		5層シリカ	
		精製なし	
	高速溶媒抽出	精製なし	
		精製なし	

2-5-2 検討結果

1) 乾燥・抽出方法の比較（ソックスレー抽出法、加熱流下抽出法、高速溶媒抽出法後のHRGC-HRMS）

公定法（ソックスレー抽出法）と高速溶媒抽出法（以下、PFE法）、加熱流下抽出法により得られたTEQ値を比較し、図 2-11 に示す。PFE法、加熱流下抽出法により得られた測定結果はともに公定法での測定結果との相関は良かったが、2-3で得られた結果とは異なり、公定法より高い測定結果が必ずしも得られるわけではないことが明らかとなった。

加熱流下抽出法は、多くの試料で環境省の示した $\pm 30\%$ 以内の誤差範囲には入っているものの、公定法に比べて全体的にやや低い結果が得られた。しかし、これまで報告されている底質や土壌等を対象としたダイオキシン類の抽出率の比較では、加熱流下抽出法は公定法に比べて同等以上の抽出率が得られている¹⁾。

また、PFE法では公定法に比べてやや低いまたはほぼ同等の結果となった。しかし、PFE法は2-3で得られた検討結果をはじめ、他の底質や土壌等でも公定法より抽出率が高くなるという報告が多い²⁾。

さらに、本検討は複数の機関が分析操作に関わるような検討であったため、試料の受け渡し等、多くの不確実な誤差要因が存在していることが考えられる。

以上のことから、本検討により得られた結果の範囲では、公定法、PFE法、加熱流下抽出法の抽出効率ほぼ同等と考えられる。

本検討の結果、乾燥・抽出方法の迅速化・簡易化のためにPFE法、加熱流下抽出法を使用するにあたっては、ダイオキシン類による汚染が懸念される河川底質の複数試料を用い、あらかじめ公定法による結果との比較を行ったうえで、汚染範囲の目安をつける、対策事業の進捗の確認をする等に使用することができると考えられる。

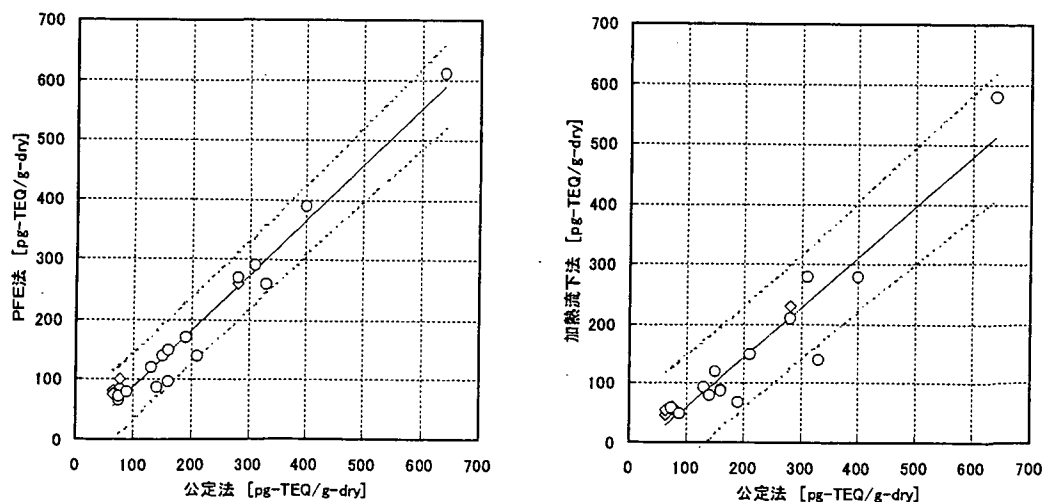


図 2-11 公定法と迅速乾燥・抽出法の比較

(点線は 95% 限界値)

◇: 第1回調査5検体 ○: 第2回調査15検体

【参考文献】

1) 加藤みか、浦野紘平、清水優子、小口正弘、伊藤日本男、栗原浩：固体試料からのダイオキシン類等高沸点有機物の「高速流下抽出装置」、第 12 回環境化学討論会講演要旨集、pp. 616-617 (2003).

2) 日浦盛夫、大原俊彦、岡本拓、橋本俊次、伊藤裕康：ダイオキシン類の簡易迅速抽出法の検討－4、第 12 回環境化学討論会講演要旨集、pp. 610-611 (2003). 等

2) 簡易分析法間の検出方法の比較

①公定法前処理（ソックスレー抽出）試料を用いた比較検討

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)の4つの簡易分析法について公定法前処理（乾燥・抽出・精製）を行った20試料を用いて比較検討を行った。本来、これらの簡易分析法は、それぞれの分析法に適した前処理を行った後、分析しているが、ここでは検出方法の比較を目的とし公定法の前処理を行った試料を用いて検討した。

公定法測定値と各簡易分析法測定値の関係を表2-15及び図2-12に示した。

なお、四重極 GC/MS による方法では7異性体のPCDDsと10異性体のPCDFsを測定したが、HRGC/HRMSで測定した各異性体とTEQの相関が強い異性体であり、かつ、HRGC/HRMSによる測定値と四重極 GC/MS による測定値の相関が強かった異性体（2,3,7,8-TCDD）について比較検討した。

表 2-15 公定法測定値と各簡易分析法の関係(回帰式一覧)

	$y=ax^b$		
	a	b	R^2
ELISA(A)	3.3076	0.6888	0.5638
ELISA(B)	12.645	0.2982	0.3396
Ah-IA	12.159	0.3491	0.4654
四重極GC/MS(2378D)	71.664	0.3544	0.5479

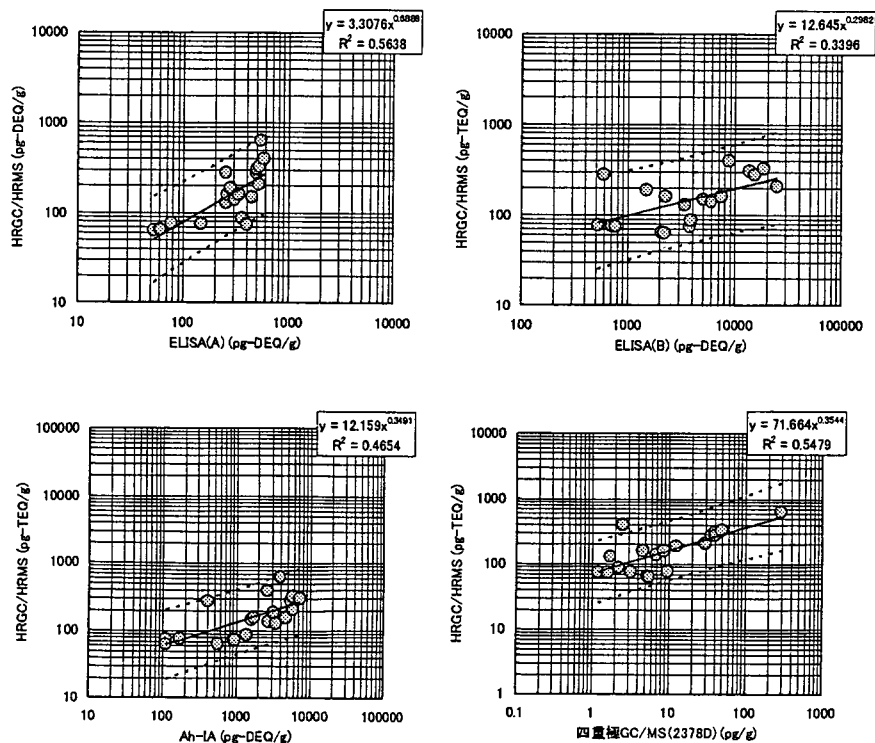


図 2-12 公定法測定値と各簡易分析法の関係(点線は95%信頼区間)

公定法との各分析法との相関をみると、ELISA(A)は $R^2=0.5638$ 、ELISA(B)は $R^2=0.3396$ 、Ah-IAは $R^2=0.4654$ 、四重極 GC/MS(2378D)は $R^2=0.5479$ であった。

これらの結果と 2-4 で示した全国調査の河川底質試料を用いて検討した結果を比較すると相関が改善されている。2-4 では公定法と簡易分析法の関係を直線回帰式で近似し両者の関係を求めていたため、本検討と同様にべき乗回帰式で近似し相関を比較すると ELISA(A)は $R^2=0.3087$ から $R^2=0.5638$ 、ELISA(B)は $R^2=0.0934$ から $R^2=0.3396$ 、Ah-IA は $R^2=0.2006$ から $R^2=0.4654$ とそれぞれ改善がみられた。

公定法と各簡易分析法の関係を R^2 で評価すると、各分析法ともそれほど良い相関は示していないものの、四重極 GC/MS(2378D)が最も高い値 ($R^2=0.5479$) であった。

また、公定法と簡易分析法の相関は弱いものの回帰式の傾きを比較すると、回帰式の傾きは ELISA(B)が 0.2982 で最も小さく、Ah-IA が 0.3491、四重極 GC/MS(2378D)が 0.3544、ELISA(A)が最も大きく 0.6888 であった。回帰式の傾きが小さいものほどダイオキシン類 (TEQ) に対する解析度が高いことを示す。

②簡易前処理（加熱流下抽出＋5層シリカ＋アルミナ）試料を用いた比較検討

前述の①では、公定法の前処理を行った試料を用いて検出法の比較検討を行ったが、簡易分析法は簡易に測定する手法であることから、一般に簡易な前処理（乾燥・抽出、精製）と組合せて分析している。ここでは加熱流下抽出し5層シリカ・アルミナ精製した試料を用いて ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOCI の6つの分析方法について比較検討した。公定法測定値と各簡分析法測定値の関係を表 2-16 及び図 2-13 に示した。

表 2-16 公定法測定値と各簡易分析法の関係(回帰式一覧)

	$y=ax^b$		
	a	b	R^2
ELISA(A)	15.419	0.3895	0.1331
ELISA(B)	2.5085	0.6135	0.5053
Ah-IA	35.744	0.2135	0.0891
四重極GC/MS(2378D)	118.58	0.2546	0.3747
SNVOX	239.25	0.6309	0.4226
SNVOCI	239.18	0.6262	0.4154

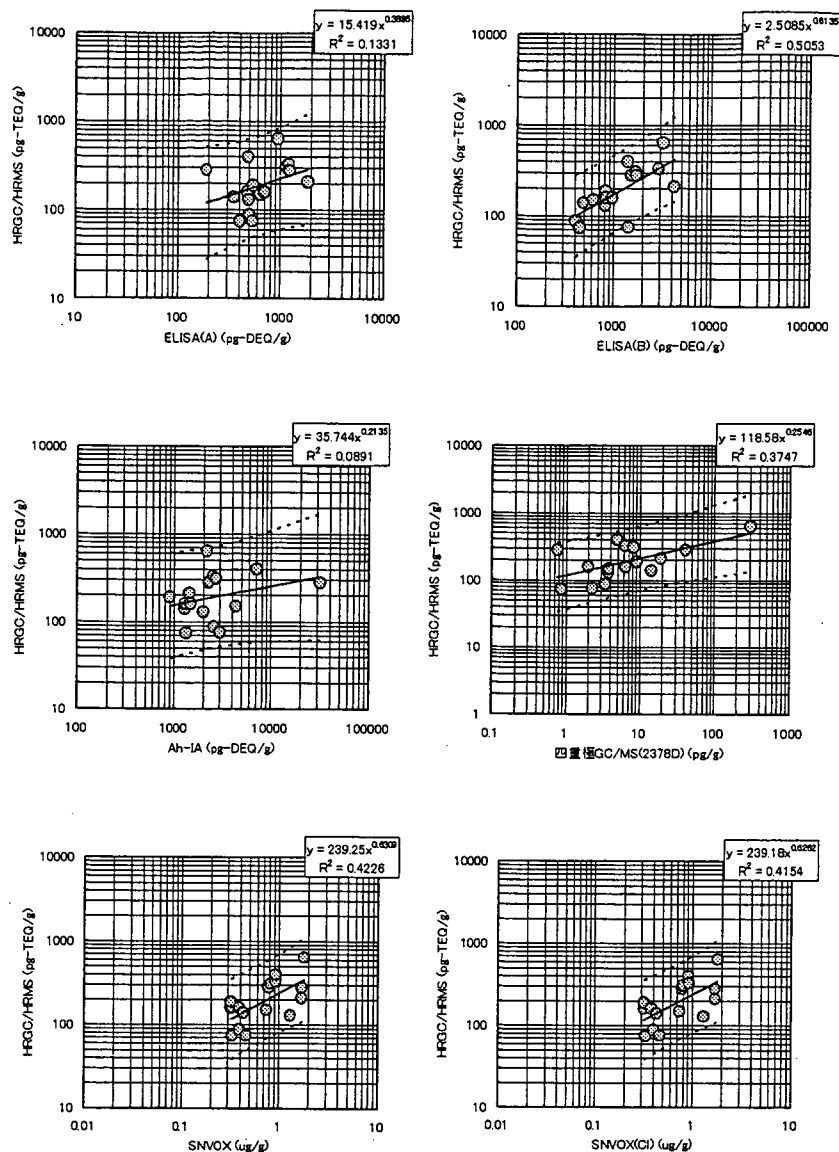


図 2-13 公定法測定値と各簡易分析法の関係(点線は95%信頼区間)

公定法と各分析法との相関をみると、ELISA(A)は $R^2=0.1331$ 、ELISA(B)は $R^2=0.5053$ 、Ah-IAは $R^2=0.0891$ 、四重極 GC/MS(2378D)は $R^2=0.3747$ 、SNVOXは $R^2=0.4226$ 、SNVOC1は $R^2=0.4154$ であった。

前述の公定法前処理を行った場合に比べ ELISA(B)は相関が改善されていたが、その他の3分析法は相関が悪化していた。

公定法と各簡易分析法の関係を R^2 で評価すると、各分析法ともそれほど良い相関は示していないものの、ELISA(B)が最も高い値 ($R^2=0.5053$) であった。

また、公定法と簡易分析法の相関が認められないケースもみられるが、回帰式の傾きは Ah-IA が 0.2135、四重極 GC/MS(2378D)が 0.2546、ELISA(A)が 0.3895、ELISA(B)が 0.6135、SNVOC1 が 0.6262、SNVOX が 0.6309 であった。 R^2 が 0.3 以上のケースについて比較すると四重極 GC/MS(2378D)が最も小さかった。

3) 簡易な前処理（抽出、精製）と簡易分析法の組み合わせの比較

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOC1 の6つの分析方法について各簡易前処理との組み合わせ技術の比較検討を行った。

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)の4つの分析法は、加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製の組み合わせについて検討し、SNVOX、SNVOC1は加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせと精製なしの粗抽出液を直接測定、高速溶媒抽出で精製なしの粗抽出液を直接測定のケースについて検討を行った。

①ELISA(A)について

ELISA(A)について加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製の組み合わせについて検討した結果を表 2-17 示した。2) ①で示した公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）による結果を参考として表中に示した。また、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図 2-14 に示した。

表 2-17 公定法とELISA(A)を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法		$y=ax^b$		
				a	b	R ²
ELISA(A)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	3.31	0.69	0.564
	加熱流下抽出	多層シリカ	活性炭	15.54	0.46	0.287
		5層シリカ	活性炭	5.30	0.56	0.352
		5層シリカ	アルミナ	15.42	0.39	0.133
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	12.84	0.47	0.350
		5層シリカ	アルミナ	11.55	0.46	0.320

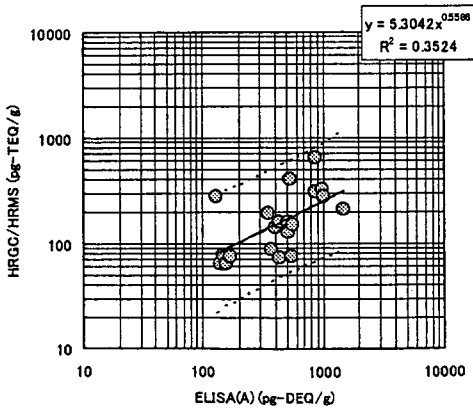


図 2-14 公定法との相関が最も良かった前処理組み合わせ

(加熱流下抽出+5層シリカ+活性炭)

加熱流下抽出後、3つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較すると、いずれも弱い相関ながら5層シリカ+活性炭との組み合わせが最も相関が良い結果（R²=0.352）となった。また、5層シリカ+アルミナとの組み合わせではR²で0.1程度であり相関が認められなかった。

高速溶媒抽出後、2つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせ

せを比較した結果、相関は R^2 で0.3程度であり必ずしも良い相関とは言えないが両者は、ほぼ同じ関係式となった。

データ数は少ないものの、本検討結果から ELISA(A) に最も適していた簡易前処理は加熱流下抽出+5層シリカ+活性炭の組み合わせであった。

なお、公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）での結果と比較すると相関が悪くなっており、前処理を簡易化することにより妨害成分の除去が不十分な結果となった。

②ELISA(B)について

ELISA(B)についても ELISA(A) 同様、加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製の組み合わせについて検討した。検討結果を表 2-18 示し、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図 2-15 に示した。

表 2-18 公定法と ELISA(B)を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法		$y=ax^b$		
				a	b	R^2
ELISA(B)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	12.65	0.30	0.340
		多層シリカ	活性炭	19.64	0.32	0.136
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	1.26	0.66	0.377
		5層シリカ	アルミナ	2.51	0.61	0.505
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	6.74	0.41	0.452
		5層シリカ	アルミナ	0.65	0.75	0.146

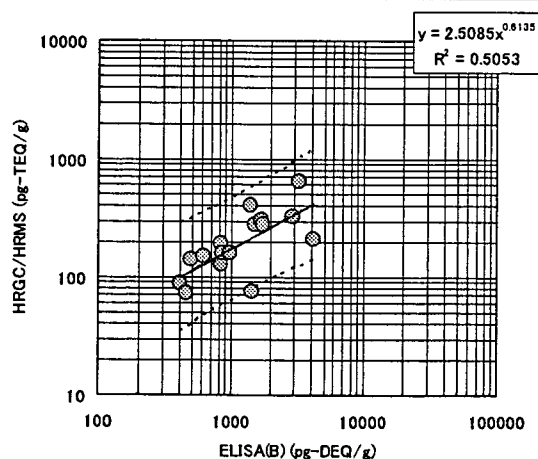


図 2-15 公定法との相関が最も良かった前処理の組み合わせ
(加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ)

加熱流下抽出後、3つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較すると、いずれも弱い相関ながら5層シリカ+アルミナとの組み合わせが最も相関が良い結果となった。多層シリカ+活性炭との組み合わせの R^2 が0.1程度、5層シリカ+活性炭との組み合わせは R^2 が0.4程度、5層シリカ+アルミナとの組み合わせは R^2 が0.5程度と精製を簡易化するほど相関が良くなるといった結果となった。

高速溶媒抽出後、2つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較した結果では、多層シリカ+活性炭との組み合わせで、は R^2 が0.5程度、5層シリカ

+アルミナとの組み合わせでは R^2 が0.1程度で相関が認められなかった。

データ数は少ないものの、本検討結果から ELISA(B) に最も適していた簡易前処理は加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせであった。また、公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）での結果と比較すると、相関が少し改善されており ELISA(B) への前処理の簡易化による影響は無かった。

③Ah-IA について

Ah-IA についても ELISA(A)、ELISA(B) 同様、加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製の組み合わせについて検討した。検討結果を表 2-19 示し、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図 2-16 に示した。

表 2-19 公定法と Ah-IA を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法		$y=ax^b$		
				a	b	R^2
Ah-IA	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	12.16	0.35	0.465
		多層シリカ	活性炭	5.61	0.56	0.372
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	447.23	-0.14	0.051
		5層シリカ	アルミナ	35.74	0.21	0.089
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	11.57	0.38	0.369
		5層シリカ	アルミナ	202.03	-0.03	0.001

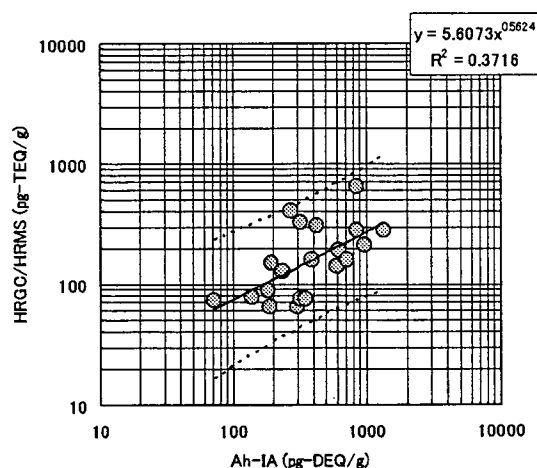


図 2-16 公定法との相関が最も良かった前処理組み合わせ
(加熱流下抽出+多層シリカ+活性炭)

加熱流下抽出後、3つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較すると、多層シリカ+活性炭の組み合わせで $R^2=0.372$ であったが、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナの組み合わせでは相関が認められなかった。この組み合わせの精製では Ah-IA に対する妨害成分の除去が難しいという結果となった。

高速溶媒抽出後、2つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較した結果においても、多層シリカ+活性炭の組み合わせでは $R^2=0.369$ であったが、5

層シリカ+アルミナでは相関が認められなかった。

この結果から5層シリカではAh-IAに対する妨害成分の除去は難しいということがいえる。

データ数は少ないものの、本検討結果からAh-IAに最も適していた簡易前処理は加熱流下抽出、高速溶媒抽出と多層シリカ+活性炭の組み合わせであった。

なお、公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）での結果と比較すると相関が若干悪くなっており、前処理を簡易化することにより妨害成分の除去がやや不十分となった。

④四重極 GC/MS(2378D)について

四重極 GC/MS(2378D)についても ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA 同様、加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせ、高速溶媒抽出と2つの精製の組み合わせについて検討した。検討結果を表2-20 示し、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図2-17 に示した。

表 2-20 公定法と四重極 GC/MS(2378D)を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法		$y=ax^b$		
				a	b	R ²
四重極GC/MS (2378D)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	71.66	0.35	0.548
		多層シリカ	活性炭	100.42	0.30	0.505
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	104.81	0.27	0.598
		5層シリカ	アルミナ	118.58	0.25	0.375
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	79.67	0.37	0.794
		5層シリカ	アルミナ	93.00	0.29	0.622

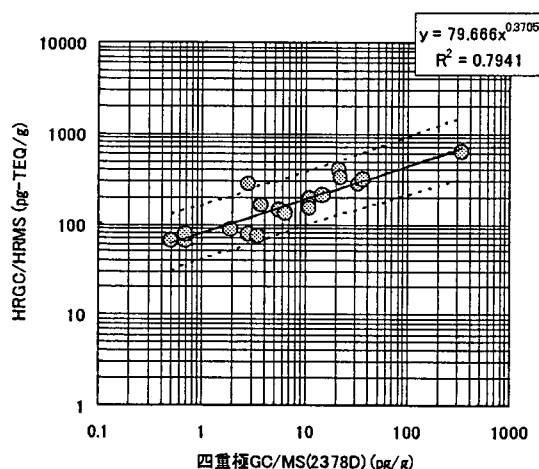


図 2-17 公定法との相関が最も良かった前処理組み合わせ
(高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭)

加熱流下抽出後、3つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせを比較すると、多層シリカ+活性炭、5層シリカ+活性炭の組み合わせで比較的強い相関 ($R^2 > 0.5$) がみられた。5層シリカ+アルミナとの組み合わせにおいても R^2 が 0.4 程度あり弱い相関が認められた。

高速溶媒抽出後、2つの精製（多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナ）との組み合わせ

せを比較した結果においても、多層シリカ+活性炭、5層シリカ+アルミナとの組み合わせでR²が0.5以上で比較的強い相関が認められた。

データ数は少ないものの、本検討結果から四重極 GC/MS (2378D) に最も適していた簡易前処理は高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせであり、R²が0.794 という強い相関が認められた。また、公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）での結果と比較すると、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせ以外は、相関が改善されており、この場合を除いて前処理の簡易化による四重極 GC/MS (2378D) への妨害成分の影響は小さかった。

⑤SNVOX について

SNVOX について加熱流下抽出と3つの精製の組み合わせと精製なしの粗抽出液を直接測定する場合、高速溶媒抽出と精製なしの粗抽出液を直接測定するケースについて検討した結果を表2-21に示した。また、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図2-18に示した。

表 2-21 公定法と SNVOX を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法	$y=ax^b$		
			a	b	R ²
SNVOX	ソックスレー抽出	精製なし	39.40	0.40	0.455
		多層シリカ	249.03	0.43	0.378
	加熱流下抽出	5層シリカ アルミナ	239.25	0.63	0.423
		5層シリカ	139.77	0.57	0.188
		精製なし	32.45	0.50	0.347
	高速溶媒抽出	精製なし	22.31	0.58	0.400

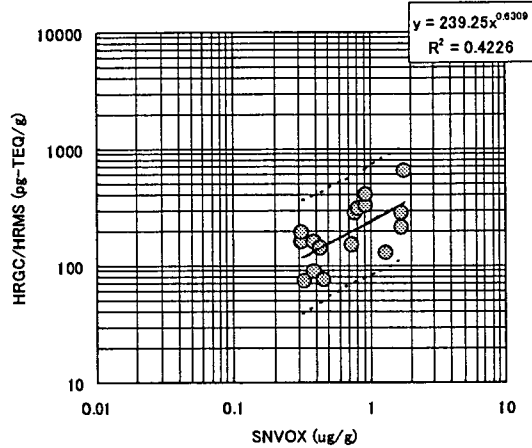


図 2-18 公定法との相関が最も良かった前処理組み合わせ
(加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ)

加熱流下抽出後、3つの精製（多層シリカ、5層シリカ+アルミナ、5層シリカ）と精製なしの組み合わせを比較すると、いずれも弱い相関ながら5層シリカ+アルミナとの組み合わせが最も相関が良い結果（R²=0.427）となった。多層シリカのみの場合でもR²が0.4程度あり弱い相関が認められたが、5層シリカのみの場合ではR²が0.2程度で相関が認められなかった。しかし、精製なしの粗抽出液を直接測定するケースにおいてもR²が0.3程度であり、5層シリ

カよりも良い相関を示した。

また、高速溶媒抽出後、精製なしのケースでも R^2 が 0.4 で弱い相関が認められ、加熱流下抽出後 5 層シリカにより精製した場合よりも良い結果となった。

データ数は少ないものの、本検討結果から SNVOX に最も適していた簡易前処理は加熱流下抽出 + 5 層シリカ + アルミナの組み合わせ ($R^2=0.427$) であった。

なお、公定法前処理（ソックスレー抽出 + 多層シリカ + 活性炭）での結果と比較するといずれも相関が若干悪くなっており、前処理を簡易化することによる影響がみられた。

⑥SNVOC1 について

SNVOC1 について SNVOX 同様、加熱流下抽出と 3 つの精製の組み合わせと精製なしの粗抽出液を直接測定する場合、高速溶媒抽出と精製なしの粗抽出液を直接測定するケースについて検討した結果を表 2-22 に示した。また、抽出方法と精製方法の組み合わせの中で公定法との相関が最も良かったものを図 2-19 に示した。

表 2-22 公定法と SNVOC1 を用いた前処理組み合わせ

検出方法	抽出方法	精製方法	$y=ax^b$		
			a	b	R^2
SNVOC1	ソックスレー抽出	精製なし	41.33	0.39	0.461
		多層シリカ	253.63	0.44	0.389
	加熱流下抽出	5 層シリカ アルミナ	239.18	0.63	0.415
		5 層シリカ	165.14	0.72	0.365
		精製なし	32.94	0.51	0.360
	高速溶媒抽出	精製なし	24.22	0.56	0.393

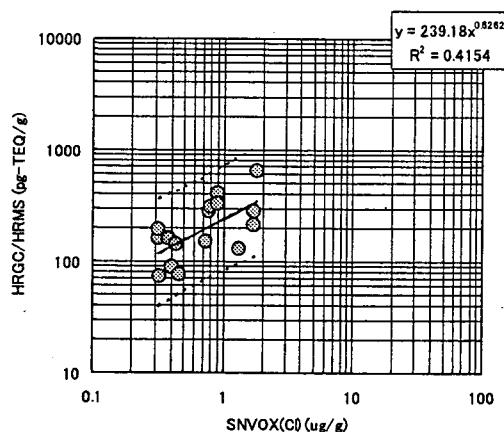


図 2-19 公定法との相関が最も良かった前処理組み合わせ
(加熱流下抽出 + 5 層シリカ + アルミナ)

加熱流下抽出後、3 つの精製（多層シリカ、5 層シリカ + アルミナ、5 層シリカ）と精製なしの組み合わせを比較すると、いずれも弱相関 (R^2 が 0.4 程度) が認められた。

高速溶媒抽出後、精製なしのケースでも R^2 が 0.4 で弱い相関が認められ、加熱流下抽出の場合と同様の結果となった。

データ数は少ないものの、本検討結果から SNVOC1 に最も適していた簡易前処理は加熱流下

抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせ ($R^2=0.415$) であり、前述の SNVOX の場合と同じ結果となった。

なお、公定法前処理（ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭）での結果と比較するといずれも相関が若干悪くなっており、前処理を簡易化することにより影響を受ける結果となった。

SNVOC1 と SNVOX はほぼ同じ値を示しており、今回の結果からはどちらを用いても変わらないことが分かった。

⑦簡易前処理と簡易分析法との組み合わせの結果のまとめ

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOC1 の6つの分析方法について、異なった5つの前処理（抽出、精製）を行い比較検討した。

検出方法から整理すると、四重極 GC/MS(2378D)が5層シリカ+アルミナの組み合わせを除いて、どの前処理との組み合わせにおいても $R^2>0.5$ と比較的高い相関関係にあった。なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせは $R^2=0.794$ であり、かなり高い相関を示した。

また、ELISA(B)での加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせは R^2 で0.5を超え、ELISA(B)での高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭、SNVOX での加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ、高速溶媒抽出で精製なしのケース、SNVOC1 での加熱流下+5層シリカ+アルミナの組み合わせで R^2 が0.4以上であり弱い相関が認められた。

さらに、Ah-IA では、ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭を用いて前処理する場合にのみ、 R^2 が0.4を超える弱い相関が認められた。

SNVOX あるいは SNVOC1 では、 R^2 が0.4を越える弱い相関が見られたのは、ソックスレー抽出を行った後精製を行わない場合、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ、高速溶媒抽出を行った場合であった。

R^2 が0.4を超えた組み合わせについて回帰式の傾きを比較すると加熱流下抽出+5層シリカ+活性炭の組み合わせで前処理し、四重極 GC/MS(2378D)で測定したケースが最も小さく0.27であり、解析度の観点からも優れている結果となった。

本検討で用いた20試料は、関東及び関西の5河川で採取したものである。採取河川が違うことからダイオキシン類の汚染原因も異なり底質の異性体構成もそれぞれ異なることが考えられる。高濃度汚染の範囲を簡易に推定する場合への適用を考えた場合、ある程度狭い範囲ではその汚染原因も同一と考えられ、底質の異性体構成も類似の可能性が高い。

ここでは、比較的狭い範囲での推定に適用することを想定し、本検討試料20検体の中から、同一河川（B河川）で採取した試料を用いて公定法と簡易分析法の比較検討を行った。B河川で採取した底質9試料の異性体構成を比較し、異性体構成がほぼ同じ8試料について公定法と簡易分析法の関係を求めた。この結果を表2-23に示す。

表 2-23 同一の汚染現場での公定法と簡易分析法の関係(8試料)

検出方法	抽出方法	精製方法		$y=ax^b$		
				a	b	R ²
ELISA(A)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	0.96	0.91	0.697
		多層シリカ	活性炭	343.30	-0.09	0.050
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	12.36	0.44	0.488
			アルミナ	11.76	0.43	0.564
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	87.38	0.16	0.140
		5層シリカ	アルミナ	6.02	0.60	0.538
ELISA(B)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	35.78	0.20	0.372
		多層シリカ	活性炭	449.18	-0.12	0.070
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	16.39	0.34	0.437
			アルミナ	19.59	0.33	0.514
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	60.36	0.15	0.204
		5層シリカ	アルミナ	4.41	0.53	0.496
Ah-IA	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	2.80	0.52	0.581
		多層シリカ	活性炭	940.41	-0.23	0.079
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	2.02	0.68	0.302
			アルミナ	1.16	0.70	0.685
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	37.28	0.24	0.436
		5層シリカ	アルミナ	14.06	0.33	0.411
四重極GC/MS (2378D)	ソックスレー抽出	多層シリカ	活性炭	82.16	0.33	0.873
		多層シリカ	活性炭	197.67	0.03	0.005
	加熱流下抽出	5層シリカ	活性炭	89.13	0.33	0.653
			アルミナ	169.40	0.10	0.073
	高速溶媒抽出	多層シリカ	活性炭	82.47	0.36	0.789
		5層シリカ	アルミナ	128.56	0.17	0.553
SNVOX	ソックスレー抽出	精製なし		95.01	0.19	0.072
		多層シリカ		204.60	-0.04	0.005
	加熱流下抽出	5層シリカ アルミナ		253.07	0.35	0.401
		5層シリカ		202.55	0.26	0.091
	高速溶媒抽出	精製なし		28.88	0.57	0.518
		精製なし		86.88	0.26	0.328
SNVOCI	ソックスレー抽出	精製なし		95.52	0.19	0.077
		多層シリカ		204.54	-0.04	0.005
	加熱流下抽出	5層シリカ アルミナ		253.38	0.35	0.398
		5層シリカ		225.17	0.39	0.442
	高速溶媒抽出	精製なし		29.52	0.57	0.571
		精製なし		88.42	0.26	0.354

四重極 GC/MS(2378D)は一部の組み合わせを除いて、どの前処理との組み合わせにおいても $R^2 > 0.5$ と比較的高い相関関係にあった。なかでも、ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせ、あるいは高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせは R^2 がそれぞれ、0.873 と 0.789 であり、かなり高い相関を示した。

ELISA(A)でも、 R^2 が 0.5 を越える場合は、ソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ、高速溶媒抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせであることが認められた。

また、ELISA(B)では、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせが、Ah-IA ではソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭あるいは加熱流下+5層シリカ+アルミナの組み合わせが、 R^2 で 0.5 を超えるやや高い相関であると認められた。

SNVOX と SNVOC1 では、加熱流下抽出後精製を行わない場合、 R^2 が 0.5 を超えるやや強い相関が見られた。

これらの結果から、同一河川の比較的狭い範囲で汚染原因が同じと考えられる底質へ適用する場合には、公定法と簡易分析法の関係は比較的強い相関が得られる場合があると考えられる。

2-5-3 考察

1) 簡易分析法の現場への適用

簡易分析法の現場（実務）への適用は次の2つが考えられる。

①高濃度汚染分布の推定

高濃度汚染分布の推定を簡易分析法によって行う場合、公定法と簡易分析法の関係（回帰式）から推定する方法が考えられる。この場合、公定法と簡易分析法の関係は相関の強さによって、ある程度の誤差を含むことになる。誤差を含むことを前提として汚染濃度分布を推定し、範囲確定のために公定法によって最終的に測定し、汚染範囲を確定する利用の仕方である。この場合、ある程度の相関性と解析度が高い回帰線が得られることが必要である。

②基準値（150pg-TEQ/g）の超過の判定

簡易分析法によって高濃度汚染区域において汚染範囲（対策範囲）を確認する場合や基準値超過の判定に適用する場合、簡易分析データの信頼性を考慮し、ある信頼度で false negative となる信頼区間の上限値を用いて TEQ を推定することが考えられる。信頼区間の上限値としては、一般に 90%、95%、99%などが考えられるが、判断の重要性によって必要とする信頼度を決定する必要がある。この場合、回帰線での最確値からはかなりのマージンをもって基準値を大きく下回っていると判定できるが、当然マージンが大きいほど処理対象量は大きくなる。また、法的には範囲確定はあくまで公定法による確認を行うことになるので、公定法を実施する検体数を絞り込むために使用することになる。

2) 公定法と簡易分析法の回帰式の選定

公定法と簡易分析法の相関をとりその関係式から公定法 TEQ を推定する場合の回帰式の選定について検討を行った。ここでは、直線回帰とべき乗回帰によりその関係式をもとめ比較検討した。2) ①で検出方法の比較検討に用いた、公定法前処理を行い簡易分析法により測定したデータを用いて直線回帰とべき乗回帰により回帰式を求め、表 2-24 に示した。また、ELISA (A) の関係を例として図 2-20 に示した。

表 2-24 公定法と簡易分析法の関係式(直線回帰とべき乗回帰の比較)

	$y=ax+b$			$y=ax^b$		
	a	b	R^2	a	b	R^2
ELISA(A)	0.6065	-3.5543	0.5116	3.3076	0.6888	0.5638
ELISA(B)	0.009	114.54	0.3552	12.645	0.2982	0.3396
Ah-IA	0.0354	102.15	0.2902	12.159	0.3491	0.4654
四重極GC/MS(2378D)	1.8524	144.24	0.6612	71.664	0.3544	0.5479

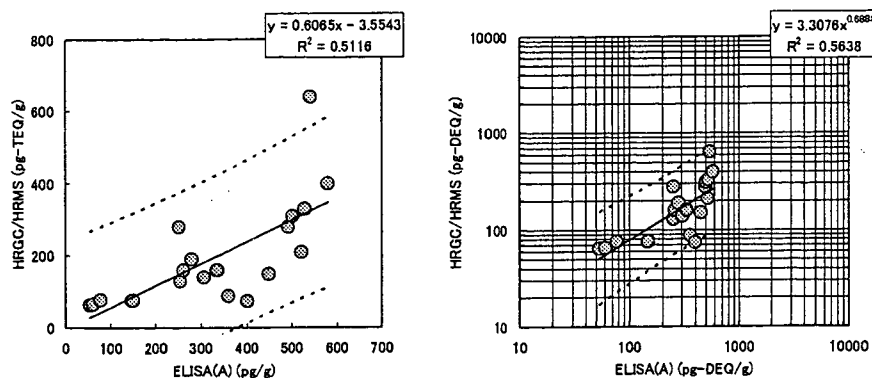


図 2-20 公定法測定値(pg-TEQ/g)と ELISA(A)の関係

(点線は95%信頼区間)

公定法と簡易分析法の相関を決定定数で比較すると大きく異なることはなかったが、直線回帰の方がべき乗回帰に比べ強い相関を示すケースと、べき乗回帰の方が強い相関を示すケースがみられた。決定係数で比較する限り両者に大きな違いはなく、回帰式から TEQ を推定する場合はどちらでも良いと考えられる。

前述したように、公定法と簡易分析法の関係式を用い高濃度汚染の範囲を簡易に推定する場合には、誤差を含むことを前提として汚染濃度分布を推定する目的ではいずれの回帰式であっても適用可能と考えられる。

しかし、底質環境基準値 (150pg-TEQ/g) を超過しているか否かの判定に使用する場合にあっては、簡易分析データの信頼性を考慮し 95%信頼区間の上限値を用いて TEQ を推定することになる。しかし、図 2-20 から明らかなように直線回帰では 95%信頼区間の上限曲線の y 切片は基準値を超えており、簡易分析値が仮に 0 pg/g であった場合でも許容されない結果となる。一方、べき乗回帰を用いた場合、ここで検討した簡易分析法 (ELISA(B)、Ah-IA、四重極 GC/MS(2378D)) はすべて底質環境基準値(150pg-TEQ/g)となる簡易分析値を 95%信頼区間の上限値として推定可能である。

以上のことから公定法と簡易分析法との関係式から TEQ を推定する場合にあってはべき乗回帰を用いる方が実用的であると考えられる。

3) false negative を防ぐための信頼区間の取り方

簡易分析法によってある基準値を超過しているか否かの判定等に適用する場合、簡易分析の信頼性を考慮する必要がある。例えば、図 2-21 のように ELISA (A) を用いた簡易分析値から公定法の測定値を推定する場合を考えてみよう。環境基準値 150pg-TEQ/g に相当する ELISA (A) の測定値は、通常、回帰線上の値である、254pg/g の可能性が最も高い。しかし、この値を超える可能性もあることから、 α %の信頼度をもつ回帰線の信頼区間の上限値を推定して用いる必要がある。 α としては、90%、95%、99%などが通常取られる。 $\alpha=90\%$ が取られたとすれば、 $y=150\text{pg/g}$ に相当する 90%の信頼区間上限値の ELISA (A) の推定値は 71pg/g である。実はこの値は、公定法として最も可能性が高いのは 62pg/g に相当する。従って、環境基準値 150pg/g を 90%信頼区間上限値で推定するとその 2.4 倍程度のマージンを取った安全サイドの判定をすることになる。

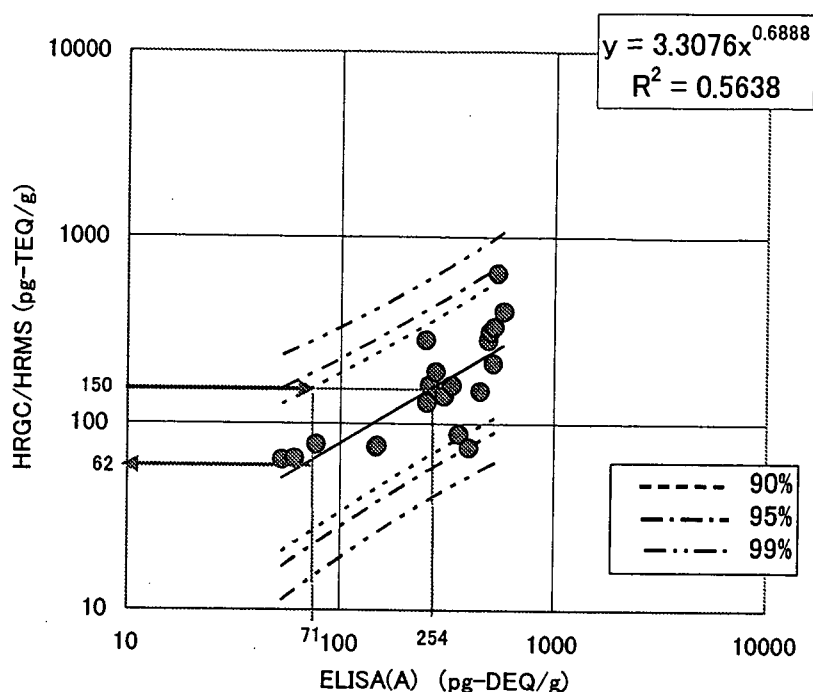


図 2-21 回帰式と 90%、95%、99%信頼区間

回帰式から推定する値の信頼区間（90%、95%、99%）を大きくすると、その推定幅も当然大きくなる。実際の適用にあたっては、信頼区間をいくつにとるかにについては目的に応じて判断する必要がある。

4) 決定係数と信頼区間の上限値と最確値との比の関係

簡易分析法の現場への適用として基準値（150pg-TEQ/g）超過の判定に使用するケースが考えられる。この場合、データの信頼性を考慮し信頼区間の上限値を用いて TEQ を推定することになるが、回帰式的最確値との乖離が小さい分析法が汚染範囲をより適切に推定することが可能となる。

前述した 3) の簡易な前処理（乾燥・抽出、精製）と簡易分析法の組み合わせで検討した結果から、仮に $\alpha = 95\%$ を信頼区間の上限値として与え、回帰線から推定された最確値を求め、回帰式の決定係数と 95%信頼区間の上限値／最確値の関係を図 2-22 に示した。

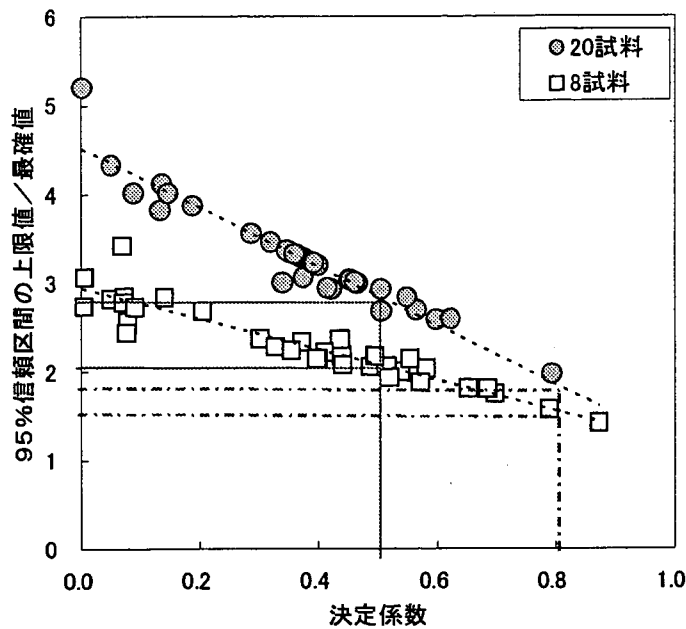


図 2-22 決定係数と 95%信頼区間の上限値／最確値の関係

決定係数と 95%信頼区間の上限値／最確値の間に負の強い相関が認められる。この関係から 20 試料の場合でみると、弱い相関が認められる R^2 が 0.5 を超えるケースでは 95%信頼区間の上限値／最確値は 2.8 以下である。また、 R^2 が 0.8 を超える強い相関が認められるケースでは 1.8 以下となる。このことから、 R^2 が 0.5 では約 3 倍、 R^2 が 0.8 では約 2 倍の値となる。

本結果から、簡易分析法を基準値 (150pg-TEQ/g) 超過の判定に使用するケースにおいては、 R^2 が 0.5 では約 3 倍、 R^2 が 0.8 では約 2 倍の値となることから最確値からの乖離を 3 倍以下に抑える意味においても回帰式の決定係数は 0.5 以上であることが望ましい。

しかし、相関を求めた試料の濃度範囲が狭い 8 試料の場合でみると R^2 が 0.5 では約 2 倍、 R^2 が 0.8 では約 1.5 倍の値となり、公定法と簡易分析法の関係を求める際の試料数により相違を考慮する必要がある。

5) 公定法と簡易法の相関を求める際の試料数が推定誤差に与える影響¹⁾

簡易分析法を用いる汚染範囲の推定に当たっては、汚染地域をメッシュに切って多くの試料の測定を行い、その結果から同等濃度のコンターラインを引く。この場合、いくつかの試料については公定法と簡易法で測定を行い、両者の関係から公定法の値を推定する方法をとる。公定法と簡易法の関係を求めるにはより多くの試料について測定することが望ましいが、時間と費用がかかることから実際には少ない限られた試料数で求めることになる。のなかからどれ位の試料数を選んで相関を求めるかが問題となる。実際の調査では数多くの試料が対象となるが、ここでは、仮定の検討として先の 8 試料を汚染地域の全試料と仮定した。

8 試料から 3 試料を選ぶケース (56 通り)、4 試料を選ぶケース (70 通り)、5 試料を選ぶケース (56 通り)、6 試料を選ぶケース (28 通り)、7 試料を選ぶケース (8 通り) と 8 試料全てを選ぶケースについて計算し、回帰式を用いた推定値と公定法実測値との乖離の絶対値の

平均 (pg-TEQ/g) を求め、回帰式を求めたサンプル数との関係を図 2-23 に示した。具体的には、ELISA (A)、ELISA (B)、Ah-IA と四重極 GC/MS (2378D) について推定値を計算し、公定法実測値と簡易法推定値との乖離 (絶対値) を求めた。

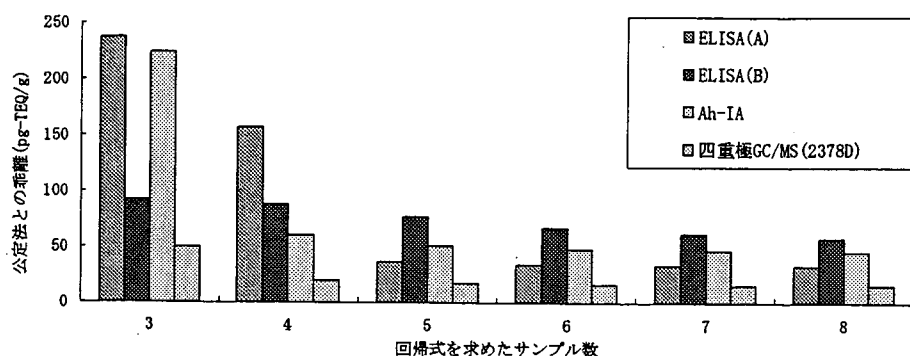


図 2-23 回帰式を用いた推定値と公定法実測値との乖離の絶対値の平均 (pg-TEQ/g)

当然のことながら試料数が多くなるに従い、公定法と簡易法推定値の乖離が小さくなる傾向が見られる。5 試料以上の関係式から推定したケースでは、全 8 試料の相関係数の順 (四重極 GC/MS (2378D)、ELISA (A)、Ah-IA、ELISA (B)) と同じであったが、4 試料、3 試料と試料数が少ない場合は異なった順番となっている。また、相関性の高い 4 重極 GC/MS (2378D) では、回帰分析に用いる試料数を 4 にすれば相関性を求める数を十分大きく取らなくても公定法との乖離の平均は小さくなるのに対し、相関性の低い ELISA (A) では回帰分析に用いる試料数を大きくしても公定法との乖離の平均は大きなままである。

以上のことから、実際の現場に簡易分析技術を適用する場合においては、単に公定法との相関関係から選定するのではなく、このようないくつかの限られた試料での関係式から推定した値と公定法との乖離について事前に評価しておくことが望ましい。実際の調査においては数十、或いはそれ以上の試料について測定することになると考えられるが、これらのケースについても検討し公定法と簡易法の関係式を求める上において適切な試料数を見極めておく必要がある。

6) 公定法と簡易法との相関関係を求める際の低濃度試料の重要性

これまで本検討に用いた 20 試料のダイオキシン類濃度は、64~640pg-TEQ/g であった。これらのデータを用いての関係式から数~数十 pg-TEQ/g の値を推定することには無理がある。低濃度試料の推定のため本検討の 20 試料に平成 12、13 年度に測定したデータも合わせて公定法と簡易分析法の関係を求めた。これまでに測定データがえられている ELISA (A)、ELISA (B)、Ah-IA に横浜国立大学の浦野研究室で得られている SNVOC1 について検討したところ、いずれも相関が改善した。図 2-24 に ELISA (A)、SNVOC1 の例を示す。

ELISA (A) では低濃度域で大きなバラツキが見られるが、20 試料のケースに比べ相関が大きく改善した。また、SNVOC1 についても同様に相関が大きく改善した。

これらのことから、公定法と簡易分析法の関係を求めるに当たっては広い濃度範囲の試料について関係を求める必要がある。あまり広い範囲の試料を採取すると汚染原因が異なることが

考えられるため、汚染原因が同じと考えられる比較的狭い範囲で採取する必要がある。狭い範囲で低濃度域から高濃度域まで底質を採取するには鉛直方向の底質も採取する等の工夫が必要である。

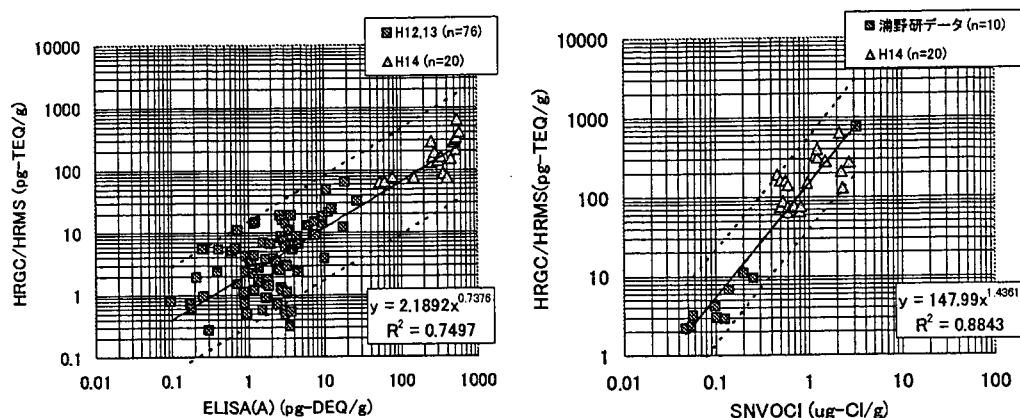


図 2-24 公定法と簡易分析方法の関係(低濃度試料を含む)

【参考文献】

1) 小森行也、水域におけるダイオキシン類汚染対策技術－底質中のダイオキシン類の簡易分析手法の開発(測定技術)－、平成 15 年度土木研究所講演会講演集、土木研究所資料第 3911 号 (2003)

2-5-4 今後の課題

本検討では限られた試料を用い、限られた分析技術について検討を行ったものであり、今後は以下の点について今後検討を継続して行う必要がある。

1) 試料の濃度 (TEQ) 範囲と試料数

本検討で用いた 20 試料のダイオキシン類濃度範囲 (64~640pg-TEQ/g) は 10 倍と狭く、公定法と簡易分析法の関係を評価するには不十分であった。公定法と簡易分析法の関係により明確に評価するためには、数 pg-TEQ/g から数百 pg-TEQ/g の試料を数多く収集する必要がある。

また、同一の汚染現場での検討が最大 8 試料しか得られていないため、同一地点ではどのような相関性が得られるか、試料数についても少なくとも数十検体を同一の汚染現場で検討する必要がある。またこのような汚染現場での検討は複数箇所行うことで、どのような汚染原因にどのような簡易分析が適しているのかを今後検討を行うことが望ましい。

2) 四重極 GC/MS(2378D)

本検討では TEF を有する 7 異性体の PCDDs と 10 異性体の PCDFs を測定し、HRGC/HRMS で測定した各異性体と TEQ の相関が強く、かつ、HRGC/HRMS による測定値と四重極 GC/MS による測定値の相関が強い異性体 (2, 3, 7, 8-TCDD) について比較検討したが、底質中の 2, 3, 7, 8-TCDD の濃度は低く検出下限値付近のものが多くかった。検出下限値付近の濃度の定量は誤差も大きくなることから、存在濃度の高い異性体等についても同様の検討を行い、どのような異性体を相関の指標として選定するか検討する必要がある。

3) 他の分析技術についての検討

本検討では6つの簡易分析法について同一試料を用いた検討・評価を実施したが、現在、提案されている他の新しい分析技術についても検討を行う必要がある。

4) 現場への適用

これら簡易分析法を用いた実際の調査・モニタリング等を試行し、現場適用にあたっての問題点などを明らかにするとともに実用化に向けての検討を継続して実施する必要がある。

2-6 ダイオキシン類対策にあたってのダイオキシン類の簡易モニタリング

2-6-1 はじめに

河川や湖沼において、環境基準値を超えるダイオキシン類汚染底質が発見された場合は、可及的速やかに対策を講じる必要がある。対策においては、対策範囲を確定するための底質ダイオキシン類濃度の調査、対策工事実施時の水中のダイオキシン類濃度のモニタリングが重要となる。ダイオキシン類の測定については、環境省により測定方法（公定法）が定められているが、現状において、この方法では長期間と比較的高額の費用を要するため、対策範囲を確定するための底質調査や対策工事中の水中ダイオキシン類のモニタリングについては、この公定法だけでは適切に行えない。このため、本研究においては、底質ダイオキシン類濃度について簡易分析法や代替指標による測定方法を、また工事に伴う巻き上げがある場合の水中ダイオキシン類濃度のモニタリング方法を検討した。

2-6-2 代替指標によるダイオキシン類汚染範囲の推定について

1) 強熱減量等代替指標と底質ダイオキシン類濃度の相関

一般に、ダイオキシン類は水中において単独で存在することではなく有機物に付着するため、河川・湖沼においても有機物に付着して移動し、有機物とともに沈積すると考えられる。このため、ダイオキシン類に汚染された河川、湖沼においても底質中の有機物量を示す指標（強熱減量、TOC 等）とダイオキシン類濃度の間に相関関係が成立することが予想される。

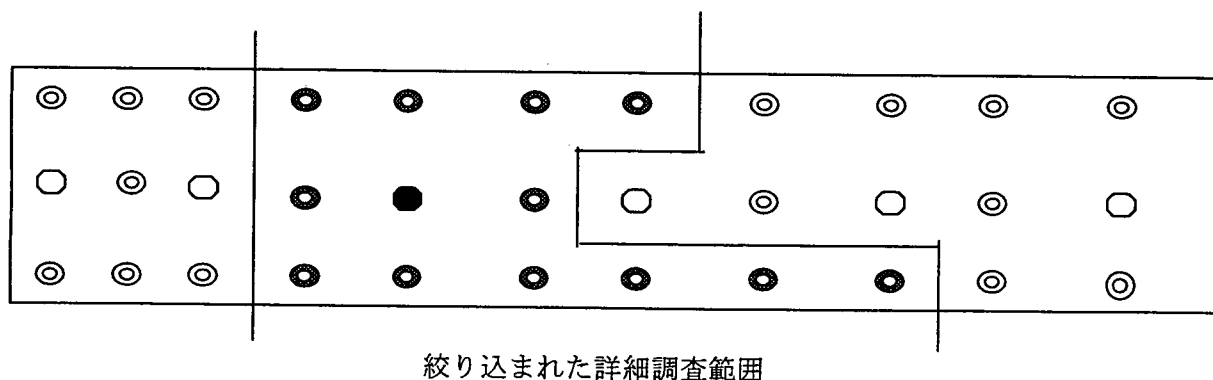
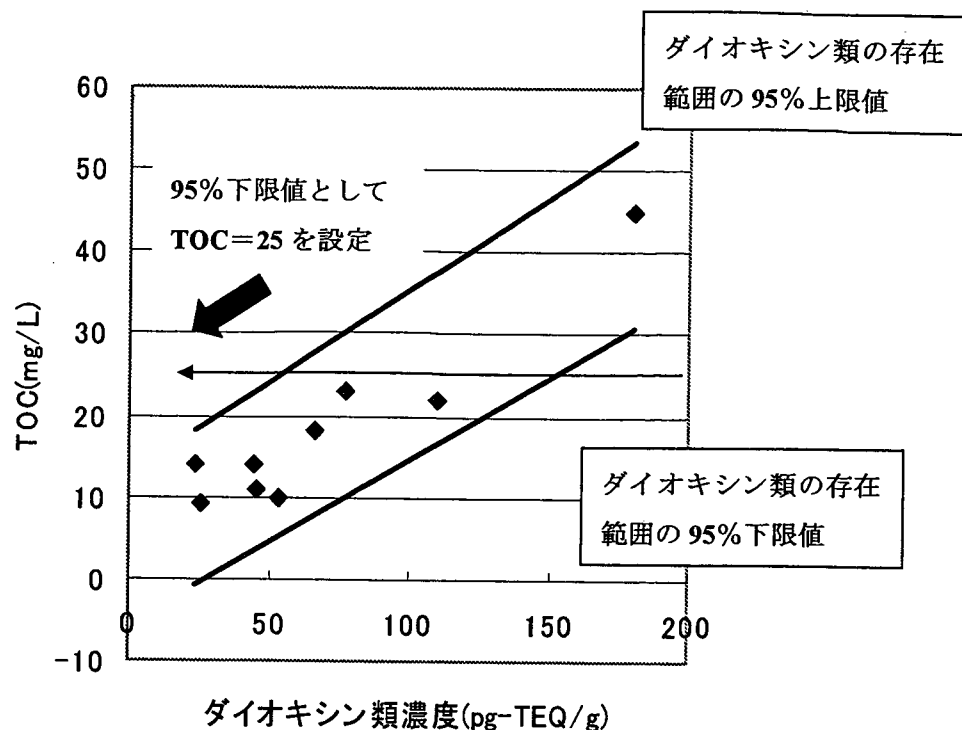
A 川、N 川、Y 川下流+N 川下流、Y 川上流、T 川、Yd 川での調査結果をもとに、ダイオキシン類と強熱減量の相関関係を、N 川の調査結果をもとにダイオキシン類と TOC の相関関係を求めたところ表 2-25 のとおりであり、Y 川上流を除き、99%以上の信頼度で相関が成立している、原理上、強熱減量等とダイオキシン類濃度の関係は保証されないが、限られたエリア（汚染状況が似通った区域）では、経験的に「良好な相関関係が成立し得る」と言え、おおよその汚染範囲を絞り込むにあたっては、有効な指標となり得ることが分かる。

表 2-25 代表河川における強熱源量とダイオキシン類の相関

対象区域	サンプル数	相関係数	a	b	備考
A 川	48	0.84	4.76	-14.88	ダイオキシン類濃度(pg-TEQ/g) =a×強熱減量(%) + b
N 川	27	0.64	7.17	-17.30	
N 川下流+Y 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	ダイオキシン類濃度(pg-TEQ/g) =a×TOC(mg/L) + b
N 川	9	0.95	0.21	3.52	

2) 代替指標による汚染範囲の絞り込み方法の提案

N 川における調査結果をもとに、TOC を代替指標に用いた場合の汚染範囲の絞り込み方法の一例を以下に示した。代替指標については、環境基準を超える底質ダイオキシン類の 95%存在下限値を見ることで、安全率を確保している。



- : 公定法による調査地点 (● 環境基準値超過地点、○ 環境基準値以下の地点)
 ◎ : 代替指標による調査地点 (◎ TOCが25超の地点、◎ TOCが25以下の地点)

図 2-25 代替指標を用いた汚染範囲の絞り込みの例

2-6-3 工事に伴う巻き上げがある場合の水中ダイオキシン類濃度のモニタリング

底質中のダイオキシン類が基準値を超える場合には、水への溶出や巻き上げ等を低減するための対策が必要となるが、原位置対策、しゅんせつ等の施工において底質を巻き上げることが予想され、これにより2次汚染を引き起こさないよう、対策やモニタリングを行う必要がある。

施工時のモニタリングは、施工時の異常に対して迅速に対応できるよう、リアルタイムでダイオキシン類濃度を把握できることが望ましい。ダイオキシン類物質をリアルタイムで直接測定することは現状では困難であるが、対策施工時には底質の巻き上げによる水中ダイオキシン類濃度の上昇の卓越が予想され、ダイオキシン類濃度とSSや濁度の間に相関関係が成立すると考えられる。

このため、浚渫工事に伴う巻き上げ濁度、SS、ダイオキシン類を観測し、SSや濁度を代替指

標としたダイオキシン類のモニタリングの適用性や精度について把握した。

1) Y における浚渫施工実験

Y 川において行われた掘削施工時に発生した濁り及び水中ダイオキシン類について測定を行った。平面分布を見るため、浚渫地点を中心に測点を配置し、施工中、施工後について測定を行った。

① SS とダイオキシン類の関係

浚渫工事の施工中・施工後における水中ダイオキシン類と SS の関係を図 2-26 に示す。施工前については、ダイオキシン類濃度は SS にほとんど依存していないが、施工中については SS、ダイオキシン類とも値が上昇するとともに、SS とダイオキシン類濃度の間の相関が $R^2=0.71$ と高くなる。施工終了直後には SS、ダイオキシン類濃度が減少し、相関も $R^2=0.59$ となるが、相関曲線の勾配が上昇しており、施行後は微粒子成分の比率が増加していることが推測される。

施工に伴う底質の巻き上げが卓越する状況においては、SS と濁度の間に良好な相関が成り立つことが確認されたが、施行後のダイオキシン類濃度をモニタリングする場合は、SS 濃度に比べてダイオキシン類濃度が高くなるため、十分な注意が必要である。

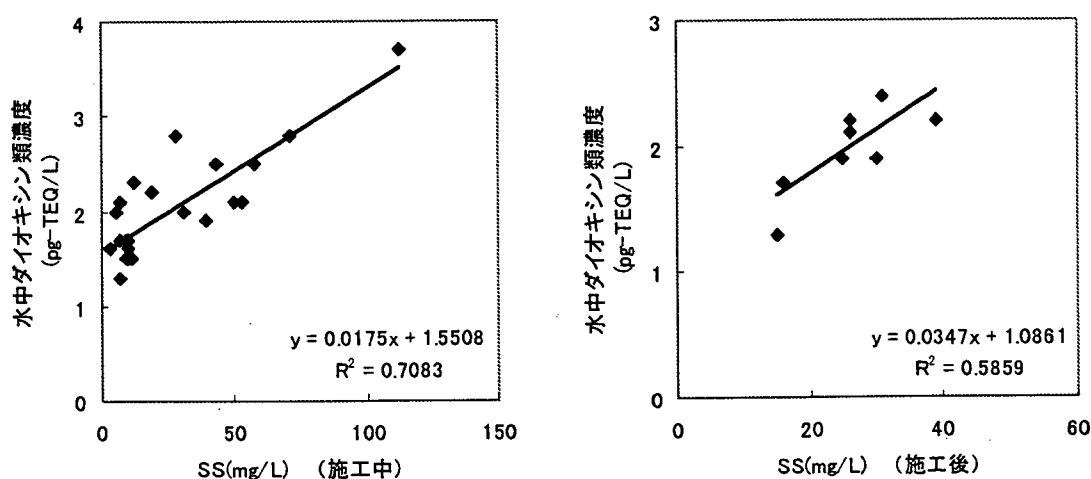


図 2-26 Y 川の浚渫工事に伴う SS とダイオキシン類の関係

② 濁度とダイオキシン類の関係

浚渫工事に伴う濁度とダイオキシン類濃度の関係を図 2-27 に示す。濁度とダイオキシン類濃度の関係についても、施工中の相関 $R^2=0.66$ 、施行後の相関 $R^2=0.47$ であり、SS に比べて若干相関係数が低下するが、比較的良好な相関関係が成立する。

以上の結果より、2 次汚染対策の検討において、SS 濁度の拡散予測結果と SS-ダイオキシン類の関係から、施工中のダイオキシン類の拡散状況の予測や汚濁防止対策の検討が可能であること、施工中のダイオキシン類濃度の監視を濁度によりリアルタイムで監視できることが示唆される。

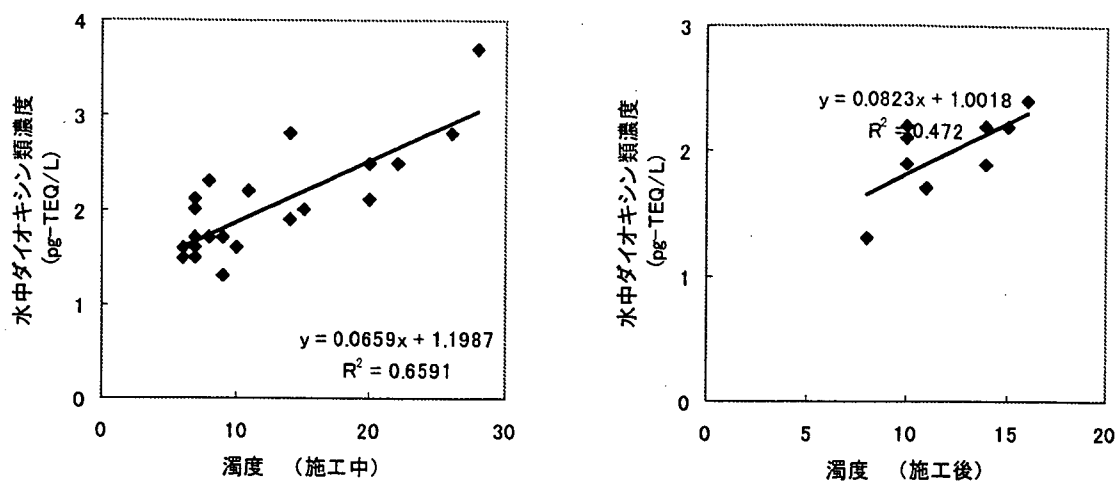


図 2-27 Y 川の浚渫工事に伴う濁度とダイオキシン類の関係

2) Nk 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。測定したケースは以下の表の通りである。

表 2-26 水質測定ケース

浚渫工法	汚濁防止柵	観測地点
密閉式グラブ	なし	工事直近箇所（上層、下層）
密閉式グラブ	水底面上 0.5m まで	工事直近箇所（上層、下層）、汚濁防止柵内（上層、下層）
密閉式グラブ	水底面まで	工事直近箇所（上層、下層）
サンドポンプ	なし	工事直近箇所（上層、下層）、汚濁防止柵内（上層、下層）
サンドポンプ	水底面上 0.5m まで	工事直近箇所（上層、下層）、汚濁防止柵内（上層、下層）

測定結果について、SS とダイオキシン類の相関関係を図 2-28 に示す。

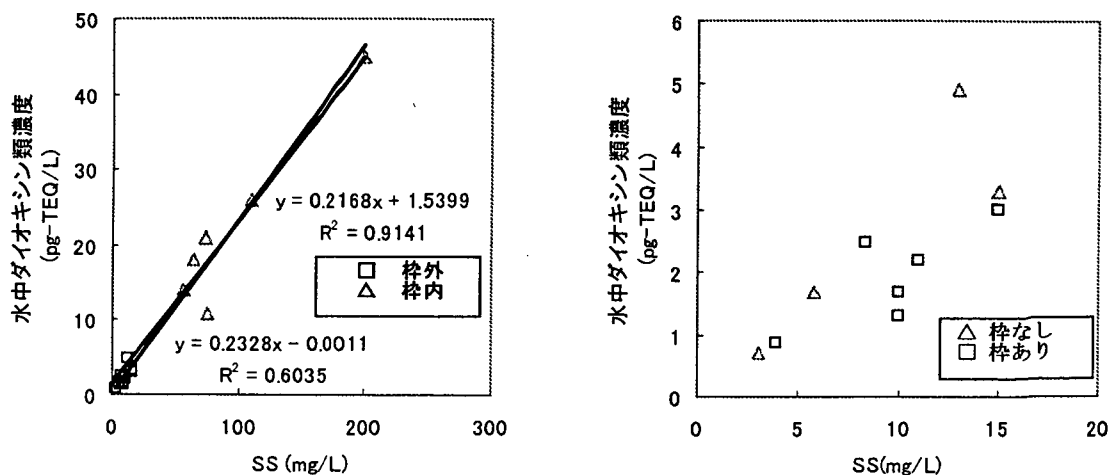


図 2-28 試験施工に伴う SS とダイオキシン類の相関

汚濁枠の内外で、SS やダイオキシン類濃度が 1/10 程度まで低減するが、図に示すように、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成立している。また、汚濁枠外のデータについても、汚濁枠の有無に係わらず一定の関係が見られる。

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、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) K 湖における浚渫施工実験

現地実験を行ったのは、K 湖の沖合 1~2 km の水域であり、浚渫施工時に浚渫船の集泥機に取り付けた濁度計で濁度を計測するとともに、濁度計センサーの横に採水口を取り付けた採水機により濁水の採取を行った。

①水質のバックグラウンド値

浚渫施工前にバックグラウンドとして測定した水質は表 2-27 のとおりである。

表 2-27 K 湖の水質のバックグラウンド値

濁度	SS (mg/L)	VSS (mg/L)	ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/L)
54.1	29.7	8.0	0.1

②SS とダイオキシン類濃度の相関について

SS 濃度とダイオキシン類濃度の相関は図 2-29 のとおりである。SS 濃度とダイオキシン類濃度の相関は見られないが、その原因として、浚渫工事が底質の巻き上げが少ない工法で行われ、バックグラウンド状態と比較してそれほど巻き上げによるダイオキシン類濃度が卓越しなかったこと、SS 測定用試料とダイオキシン類測定用試料の採水に時間差が生じたことが考えられる。

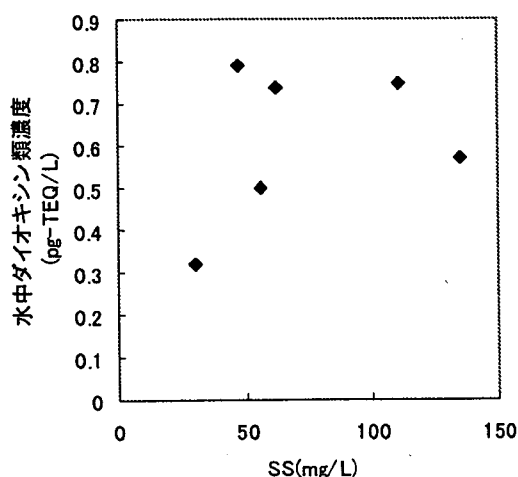


図 2-29 K 湖の浚渫工事に伴う SS とダイオキシン類濃度の関係

(3) サンプリングの注意事項

底質試料、水試料を採取する場合は「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」¹⁾、「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」²⁾に準じて行うものとするが、底質試料にあつては、ダイオキシン類は微細粒子により多く吸着していることが考えられるため、エクマンバージ採泥器等により採取する場合は、特に微細粒子を流出させないように注意する必要がある。

また、本モニタリングに簡易分析法を用いる場合であっても同様の注意を要する。

参考文献

- 1) 環境庁水質保全局水質管理課、ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル、2000
- 2) J I S K 0 3 1 2、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、日本規格協会、1999

2-7 まとめ

底質を対象とした簡易な調査・分析手法について検討を行い以下の結論を得た。

1) 乾燥・抽出方法の簡易化

乾燥・抽出方法の迅速化・簡易化が図られる高速溶媒抽出(PFE法)、加熱流下抽出法は、ソックスレー抽出とほぼ同等のダイオキシン類の抽出機能を持っており、ダイオキシン類による汚染が懸念される河川底質の複数試料を用い、あらかじめ公定法による結果との比較を行ったうえで、汚染範囲の目安をつける、対策事業の進捗の確認をする等に使用することができると考えられる。

2) 免疫抗体法に基づく汚染レベルが低い異なる全国河川底質試料を用いた検討結果

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IAのダイオキシン類の交差反応性、検出下限性を検討し、とりまとめた。また比較的汚染レベルが低い全国の河川底質を用いて、共同研究相手企業が推奨する高速溶媒抽出法を用いたこれらの簡易分析法と公定法での測定値を比較した。この結果、公定法よりも大きな値を示す場合、逆に小さな値を示す場合があることが明らかとなった。これは、底質に含まれるダイオキシン類の異性体との交差率のほか、測定を妨害する物質の存在等によることが原因と考えられた。このため、これらの簡易測定法で得られるダイオキシン類の測定値をそのまま底質のダイオキシン類の推定値とすることには限界があることが明らかとなった。

3) 汚染レベルが比較的高い5カ所の底質を用いた簡易分析の検討結果

ELISA(A)、ELISA(B)、Ah-IA、四重極GC/MS(2378D)、SNVOX、SNVOC1の6つの分析方法について、異なった5つの前処理(抽出、精製)を組み合わせ、公定法での測定値との相関性を比較検討した。この結果、四重極GC/MS(2378D)がどの前処理との組み合わせでも比較的高い相関関係にあり、なかでも高速溶媒抽出+多層シリカ+活性炭の組み合わせの相関性が最も良好であった。また、ELISA(B)での加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせは R^2 が0.5を超える相関が認められた。

4) 汚染レベルが比較的高い同一の汚染現場での底質を用いた簡易分析の検討結果

3)での対象を同一の汚染現場8試料とすると一般に公定法と簡易法との相関関係が改善した。ELISA(A)をソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭、あるいは加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナ、高速溶媒抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせ、ELISA(B)では、加熱流下抽出+5層シリカ+アルミナの組み合わせが、Ah-IAではソックスレー抽出+多層シリカ+活性炭あるいは加熱流下+5層シリカ+アルミナの組み合わせが、SNVOXとSNVOC1では、加熱流下抽出後精製を行わない場合が、 R^2 は0.5を越える相関が見られた。

これらの結果から、同一河川の比較的狭い範囲で汚染原因が同じと考えられる底質へ簡易分析法を適用する場合、公定法と簡易分析法の関係は比較的良好な相関が得られる場合があると考えられる。

5) 公定法と簡易法の測定値との相関による推定に当たっての留意点

公定法と簡易分析法の相関で使用する回帰式は、直線回帰とべき乗回帰でも決定定数は大きく異なることはないが、基準値 (150pg-TEQ/g) を超過しているかの判定に使用する場合には、直線回帰では信頼区間を考慮した判定が不可能な場合があるのに対して、べき乗回帰では判定が可能であることから、べき乗回帰を用いる方が実用的であると考えられた。

また、簡易測定値の 95%信頼区間の上限値を用いて底質環境基準値 (150pg-TEQ/g) 超過の判定に使用する場合、回帰式の決定係数と 95%信頼区間の上限値/最確値との関係に負の強い相関が認められた。この関係からは 20 試料については、 R^2 が 0.5 を超えるケースでは 95%信頼区間の上限値/最確値は 3 以下であり、 R^2 が 0.8 を超えるケースではその比が 2 以下となることから、回帰式の決定係数は 0.5 以上であることが必要で、できれば 0.8 以上である簡易分析法の選定が望ましいと考えられる。

公定法と簡易法の相関を求める試料数を増加させると回帰式から推定される誤差は小さくなるが、相関の状況によって試料数の増加によって改善される割合は大きく異なることがわかった。

公定法と簡易分析法の関係は広い濃度範囲の試料を用いて求めることで、相関性が向上するため、広く多くの試料を収集するか、比較的狭い汚染範囲の中で低濃度域から高濃度域まで底質を採取するため、汚染が生じる以前の深層部の底質を採取する等の工夫が必要である。

6) 代替指標によるダイオキシン類汚染範囲の推定

原理上の保証は無いものの、ある程度の精度で底質ダイオキシン類の汚染は強熱減量や TOC を代替指標として汚染範囲の推定を行うことができることが分かった。この場合、同一の汚染現場での範囲で、公定法との相関を取って推定することが必要であり、両者の相関が高いことを確認した上で、適用することが必要である。

また、あらかじめ水中での SS 及び濁度の拡散状況等を検討することにより、水中の濁度や SS を用いて工事に伴う巻き上げがあった場合の水中ダイオキシン類の濃度を簡便に監視できる可能性が示唆された。

7) 今後は、これらの結果・考え方に基づいて具体的な汚染対策現場のための検討を進める予定である。最終的には、国土交通省河川局河川環境課で河川におけるダイオキシン類底質対策技術検討のためのマニュアルを作成する予定である。

第3章 土壌を対象とした簡易な調査・分析手法の開発

3-1 はじめに

土壌中のダイオキシン類の測定方法は、「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル（平成12年1月 環境庁水質保全局土壌農業課）」¹⁾に従って行うことが定められている。以後、この測定方法を「公定法」と記述する。また、土壌中のダイオキシン類の環境基準は環境省告示第46号（平成14年7月22日）に1,000pg-TEQ/g以下と定められている。この告示では、「土壌にあっては、環境基準が達成されている場合であって、土壌中のダイオキシン類の量が250pg-TEQ/g以上の場合は、必要な調査を実施することとする。」とされている。環境庁が平成10年度に実施した全国調査（発生源周辺、大都市、中小都市、バックグラウンド等）の土壌を対象に、夏期1回調査（n=286）のダイオキシン類の濃度範囲は0.0015~61pg-TEQ/gであり、環境基準を越える地点はなかった。また、平成14年度の調査でも、全国3,300地点のダイオキシン類濃度の平均値は3.8pg-TEQ/g、濃度範囲は0~250pg-TEQ/gであり、全地点で土壌環境基準（基準値；1,000pg-TEQ/g以下）を達成していた。一般環境把握調査（2,282地点）では、平均値は3.4pg-TEQ/g、濃度範囲は0~250pg-TEQ/gであった。また、発生源周辺状況把握調査（1,018地点）では、平均値は4.7pg-TEQ/g、濃度範囲は0.00013~130pg-TEQ/gであった。対象地状況把握調査及び調査指標確認調査においても、環境基準を超過した地点はなかった。平成14年度調査で、土壌では、すべての地点で環境基準を達成していたが、大気、公共用水域水質、底質及び地下水質では、それぞれの環境基準を超過した地点がみられた。環境省が平成14年12月6日に発表した「平成13年度ダイオキシン類に係る環境調査結果について」によると土壌調査の対象3,735地点のうち、1地点（0.03%）のみ環境基準を超過した値が見られた。なお、この調査における濃度範囲は0~4,600pg-TEQ/gであった。したがって、実際に土壌試料分析で遭遇するダイオキシン類濃度は、環境基準値（1000pg-TEQ/g）をはるかに下回る試料が多いと思われる。

ただし、工場跡地等PCB汚染が局所的に見られる地点や発生源（廃棄物焼却施設等）の影響を受ける土壌、産業廃棄物が投棄された土壌などもあるので、事業実施前にダイオキシン類による土壌汚染調査が必要な場合がある。

3-2 公定法の問題点

高分解能GC/MSを使用する公定法は、①分析に高価で特殊な機器が必要である。②前処理（抽出・精製）及び高分解能GC/MSでの測定が煩雑で結果を得るまで時間がかかる（約30~50日）。③分析技術者の教育・訓練が必要である。④分析コストが高い（約10~20万円/検体）。等の問題点²⁾が指摘されている。そのため、公定法の迅速化や低コスト化を目的とした簡易な前処理（抽出、精製）法や簡易測定法が検討・提案²⁾されている。

3-3 土壌におけるダイオキシン簡易測定法の意義とその要件

簡易測定法には、①公定法と良好な相関がある。②測定費用が低減される。③測定時間が短縮される。④熟練技術者でなくても測定可能である。⑤現場で分析できる。⑥既存の機器、設備が活用できる。などの条件が求められる。

簡易測定法は、汚染地域のモニタリングやスクリーニング法としての利用、予備的な試験として

の利用及び除染対策効果の迅速な判断への適用が考えられる。

3-4 簡易化の手法の検討

3-4-1 簡易測定法の目標

公定法を迅速化、低コスト化するための対応策としては、前処理（主に抽出工程）を簡略化し測定を公定法で行う簡易化がある。たとえば、ソックスレー抽出法をPFE抽出法（Pressurized Fluid Extraction）に換え、精製工程を一部省略することなどが検討されている。また、測定方法を簡便な方法に置き換える簡易化も検討されている。本研究では、抽出の簡易化、精製の簡便化、測定の簡易化を組み合わせ、土壌中のダイオキシン類の分析方法の迅速化、低コスト化について検討を行った。

環境基準値及び詳細調査を要求される値を考慮し、土壌中のダイオキシンの調査および汚染が発見された場合の浄化の基準として、250pg-TEQ/gを評価できる簡易測定法の確立を目標とした。

3-4-2 抽出方法の簡易化

土壌におけるダイオキシン類の簡易測定については、標準物質の取り扱いの点と抽出、精製工程の機器、操作の煩雑さから、現状では現場での適用は困難であるが、将来的には、抽出、精製工程を簡易化して現場での適用を検討する必要がある。また、測定法のみを簡易化しても、分析時間の短縮化、コストの削減化の要求を満たすには、不十分であり、抽出、精製、測定の各ステップにおける簡易化が必要である。この場合、測定法の簡易化という目的に沿った抽出・精製方法の検討が必要であり、妨害物質の影響の少ない測定法であれば、精製方法を省略し、迅速化、コスト節減を期待できる。

公定法による抽出方法は、図3-1に示すようにソックスレー抽出法（16時間以上）であり、ダイオキシン類の抽出における簡易化、迅速化の方法としては、超音波抽出法、超臨界液体抽出法、マイクロ波による抽出法、高速溶媒抽出法（PFE法）、加熱流下抽出法等が報告⁵⁾されている。特に高速溶媒抽出法については、多環芳香族炭化水素（PAHs）を含む難揮発性物質、有機リン系殺虫剤、有機塩素系殺虫剤、塩素系除草剤、PCBsについて、米国の環境保護庁（EPA）の定める土壌からの抽出法METHOD3445として承認されている。今回の検討では、飛灰、土壌等で簡易抽出法として、PFE法を中心に検討を行った。ソックスレー抽出法とPFE法の抽出条件を表3-1に示す。

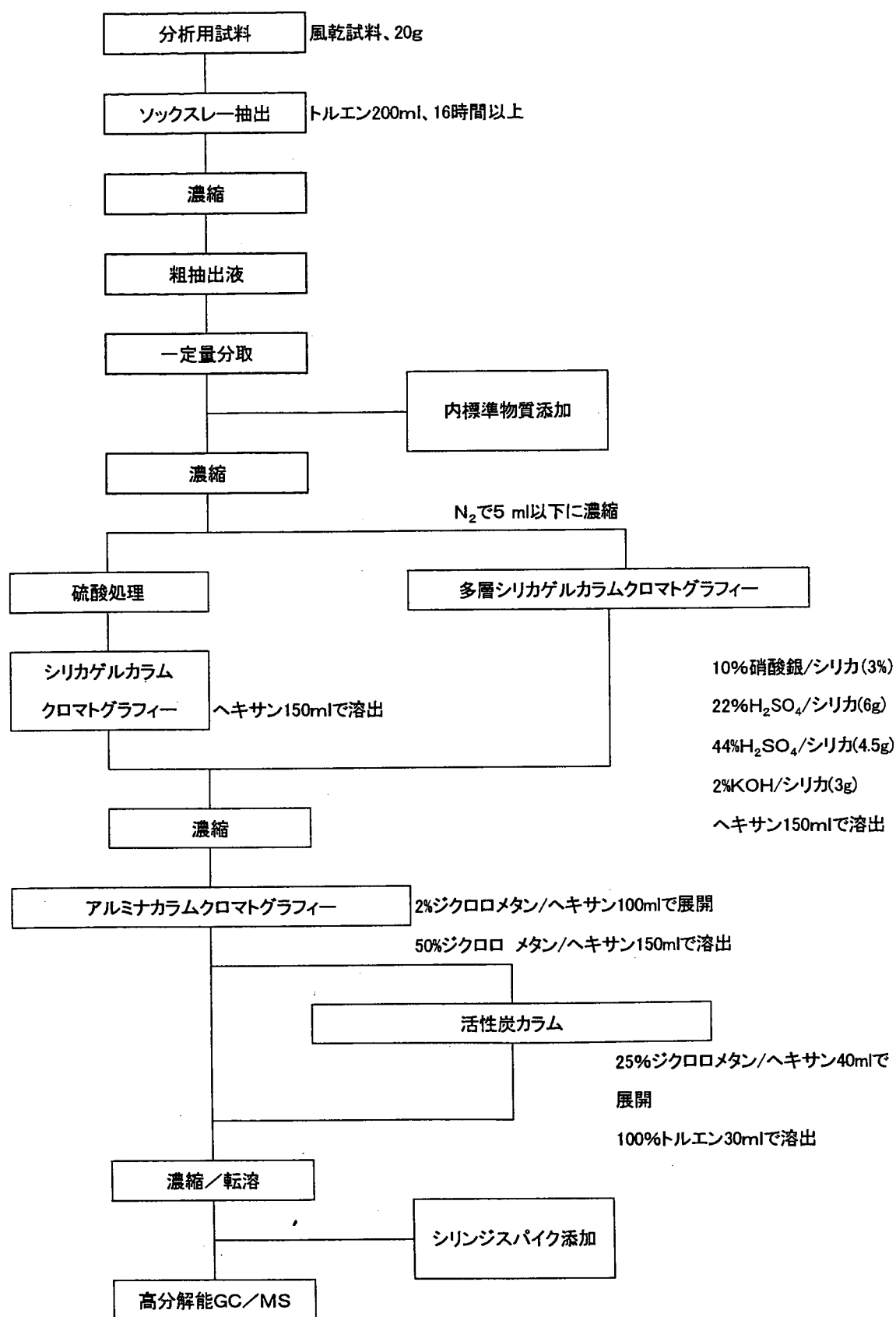


図 3-1 公定法による土壌試料の分析フロー

表 3-1 ソックスレー抽出法及び高速溶媒抽出(PFE)法の抽出条件の例

抽出方法		PFE-1	PFE-2	ソックスレー
条件	溶媒	アセトン	トルエン	トルエン
	温度℃	150℃	150℃	—
	圧力 psi (気圧)	2000 (140)	2000 (140)	—
	サイクル (static~purge 回数)	3回	3回	—
	加圧・加熱時間	10分	10分	(16時間以上)

3-4-3 精製方法の簡易化

公定法による精製方法は、図 3-1 に示すように、硫酸処理とシリカゲルカラムクロマトグラフィ処理の組み合わせか、その 2 段階を単一の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィで行う方法があり、その後、アルミナカラム処理、活性炭カラム処理の工程がある。硫酸処理により主に妨害となる有機物質の分解後、水酸化カリウムで中和及び硝酸銀でイオウ分を除去している。

精製方法の簡易化法としては、精製工程の一部を省略した簡便化を検討した。

3-4-4 簡易測定法の測定必要時間とコスト

簡易測定法としてとりあげた燃焼—電量滴定法(CC装置)によるSNVOX法、四重極GC/MS法、イムノアッセイ法の測定に必要な時間、コストの相互比較を表 3-2 に示す。簡易測定法の測定に係る時間は、かなり短縮されているが、実際は試料の風乾に要する時間、標準物質による検量線作成の時間、データの整理、報告に要する時間等が必要であり、丸 2 日間程度は最低必要である。なお、コストは検体数の多少にもよるが概ね公定法の 1/2~1/5 程度である。

表 3-2 土壌試料における簡易測定法の測定必要時間とコストの公定法との比較

	公定法高分解能 GC/MS法	燃焼—電量滴定法 (CC装置)による SNVOX法	四重極GC/MS法	イムノアッセイ法
必要時間	30~40日	前処理 5 時間	前処理 5 時間	前処理 5 時間
		測定 1 時間	測定 1 時間	測定 5 時間
コスト (万円) /検体	10~20	3~5	3~5	2~5
備考	通常必要時間であり、最短では14日間である。	1 試料の測定時間で標準物質測定等の時間は除く。	1 試料の測定時間で標準物質測定等の時間は除く。	キットにより測定時間は 2 時間~1 日程度と幅がある。

3-5 抽出・精製法の検討

3-5-1 簡易抽出・精製法と簡易測定法の組み合わせによる迅速測定法の検討

簡易抽出、簡易精製法により調製した試料を用いて簡易測定を行い、公定法による測定結果と比較検討した。

簡易抽出法としては、PFE抽出法と加熱流下抽出法について検討を行った。PFE法の抽出条件及び抽出溶媒は、表 3-1 に示す以外にも種々の実施例があるが、ここでは、土壌中の水分の除去操作が不要なアセトン抽出溶媒として使用した。なお、十分乾燥した土壌ではトルエンで抽出する方法を採用した。加熱流下抽出法では、水分をエタノールで除き、その後、加熱したトルエンを用いて抽出を行った。

精製法としては、3層シリカゲルカラムクロマトグラフィ（以下、3層シリカゲルカラムと略す）、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ（以下、多層シリカゲルカラムと略す）及び、それぞれを通過させた試料について、活性炭カラム処理の有無の計 4 種類の試料を簡易測定法で測定し公定法の測定結果と比較検討した。

3-5-2 高速溶媒抽出法によるダイオキシン類の測定結果と公定法の抽出法との比較

公定法のソックスレー抽出試料と高速溶媒抽出（PFE）法による抽出試料の測定結果を図 3-2 に示す。なお、この抽出方法の比較には通常の土壌（特段の汚染の見られない土壌）を用いた。

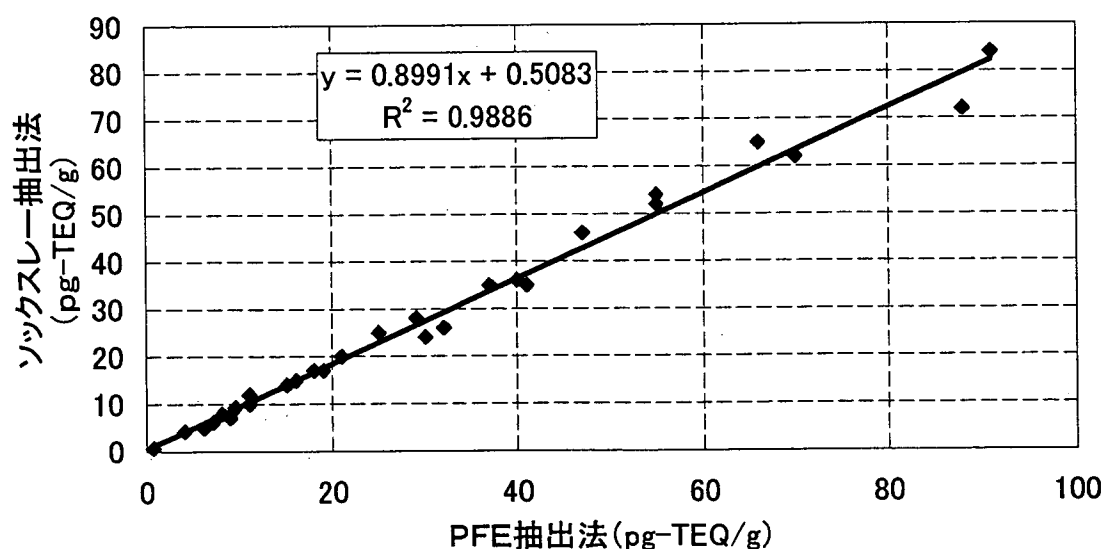


図 3-2 PFE 抽出法及びソックスレー抽出法によるダイオキシン類 TEQ の相関

土壌における高速溶媒抽出法の採用では、公定法のソックスレー抽出法と同等以上の抽出結果が得られ、スクリーニングでは、安全側の誤差であるので問題はないと判断した。

3-5-3 土壌の簡易法検討の前処理法と測定法の選定

前処理方法（抽出法、精製法）として、表 3-3 に示す抽出法及び精製法による試料をそれぞれの簡易測定法用試料として供した。

迅速前処理法として、公定法のソックスレー抽出法に代わる迅速法として、平成 13 年度から検討を行い、良好な結果が得られている P F E 抽出法と加熱流下抽出法について検討した。

なお、公定法では、抽出・濃縮方法としては、土壌を風乾した後、ソックスレー抽出装置を用いた抽出方法（トルエンによる溶媒抽出を16時間以上）が定められている。トルエン抽出液は、次の工程に進めるために濃縮し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィまたは硫酸処理とシリカゲルカラムクロマトグラフィで精製した。

高分解能 G C / M S の試料とする場合は、アルミナカラムを通過後、必要に応じて更に活性炭カラム処理を行い最終試料とした。

（1）精製法の検討、評価

公定法では、抽出、濃縮操作で得られた粗抽出試料の精製工程として、複数の処理方法（硫酸処理、シリカゲル処理、活性炭処理、アルミナカラム処理）が例示されている。簡易測定法では、精製工程の一部または全部を省略して測定用の試料として用いることで迅速化、簡易化を図る。精製法の簡易化を表 3-3 に示す。

表3-3 精製法の簡易化

公定法	迅速法
硫酸処理 多層シリカゲルカラム、活性炭カラム、 アルミナカラム処理	① 3 層シリカゲルカラム処理のみ
	② 多層シリカゲルカラム処理のみ
	③ 3 層シリカゲルカラム処理+活性炭カラム処理
	④ 多層シリカゲルカラム処理+活性炭カラム処理

（2）測定方法の簡易化

測定方法の簡易化については、機器分析法と生物の特性を利用した方法に区分し、さらに測定対象による簡易測定法の分類を行ったが、それらの簡易測定法のうち、比較的分析機関で汎用されている機器を用いて測定可能なもの。また、特許等の関連から特定の機関以外での測定ができないものを除外し、表3-4に示す 4 種類の簡易測定法について検討した。

表3-4 測定方法の簡易化

公定法	迅速法
高分解能GC・MSによる測定	① 機器分析法：SNVOXを測定する方法 ・ 燃焼－電量滴定法(CC装置)によるSNVOX測定 ・ 燃焼－イオンクロマトグラフ法(CIC装置)によるSNVOC1の測定
	② 機器分析法：四重極MSによる測定方法 ・ 2,3,4,7,8-PeCDF測定する方法 ・ OCDDを測定する方法
	③ 生物の特性を利用した方法：イムノアッセイによる測定方法 ・ ダイオキシン類に対する特異的抗体を用いたイムノアッセイ法 ・ Ahレセプターに結合する物質を検出するイムノアッセイ法

土壌試料(20試料)を、図3-3のツリー図に示す高速溶媒抽出法(PFE法)による抽出、または加熱流下抽出法による抽出を行った。この粗抽出試料をSNVOXの測定用に供した。粗抽出試料を硫酸シリカゲルカラムで処理し、硫酸による有機物の分解及び硝酸銀によるイオウ除去を行った。この段階の粗精製試料を用いて各測定用の試料とした。また、この試料を活性炭カラムで処理し、妨害物質を除去し各測定用の試料とした。このように、精製段階の異なる試料を用いて簡易測定法で測定してTEQ値を求め、公定法のTEQ値と比較することによって、抽出・精製法の簡易化の可能性を検討した。

(3) 簡易測定法の評価に用いる土壌試料の選定と調製

簡易測定法を検討する場合、簡易法自体の測定法としての分析化学上の評価及び迅速性や経済性の評価のほかに公定法との良好な相関を有していることが必須である。このような評価のためには実土壌試料を用いるのが本来好ましい。しかし、実試料では3-1に記述したようにダイオキシン類の高濃度の試料が得にくい。そのため、本検討では高濃度の実試料のほかに、土壌中のダイオキシン類の多くが焼却物由来であるので、濃度既知の飛灰を土壌に混和した試料を用いて濃度を調整した土壌を作成して検討に供した。試料の由来、調製の有無、試料数を表3-5に示す。

表3-5 供試土壌の由来

由来	調製の有無	試料数
焼却炉周辺の土壌 関東地方	無処理	10
工場跡地土壌 四国地方	無処理	4
畑地(有機質を多く含む土壌) 関東地方	飛灰を添加して調整	6
合計		20

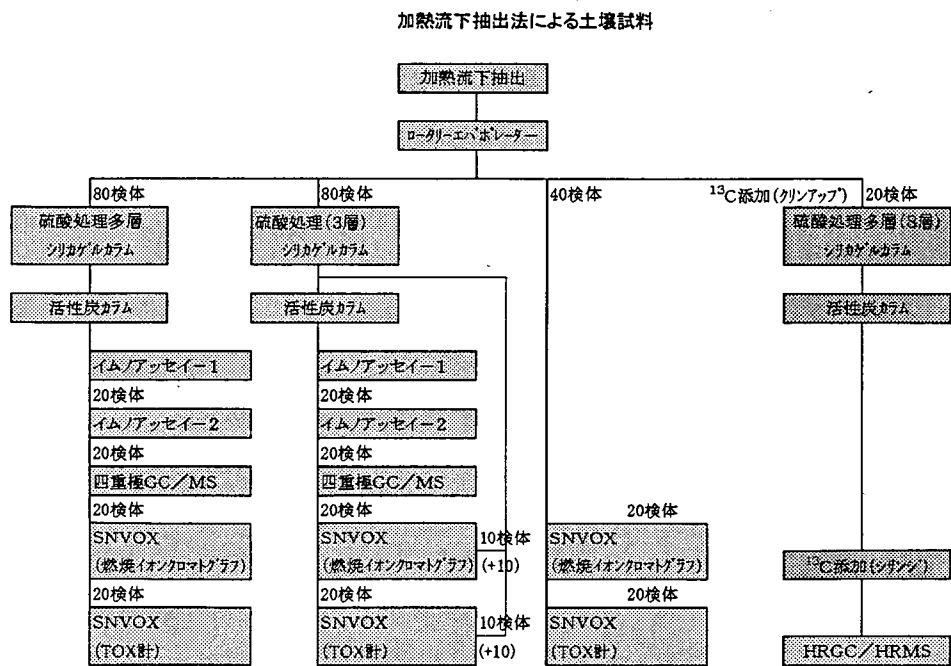
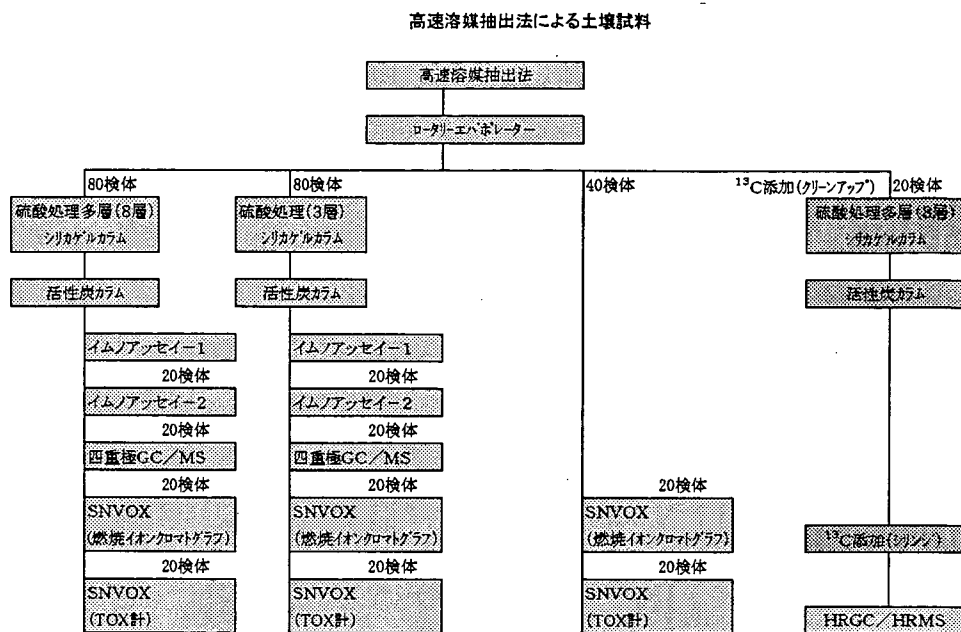


図3-3 土壌試料の検討フロー

3-6 試料測定法の簡易化法の検討結果

3-6-1 燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOXと燃焼-イオンクロマトグラフ法

(CIC装置)によるSNVOC_ℓの測定法

(1) 実験方法

ダイオキシン類は有機ハロゲン化合物の一種であり、その沸点から分類すると半・難揮発性物質である。試料中の半・難揮発性の有機ハロゲン化合物の濃度とダイオキシン類の濃度は相関がみられ、半・難揮発性有機ハロゲン化合物の濃度からダイオキシン類の濃度を推定することができる。この半・難揮発性有機ハロゲン化合物をSNVOX (Semi and Non Volatile Organic halogen、略語の最後のXはハロゲンの意味)と略称する。

燃焼-電量滴定法(TOX計による測定法)により測定されるSNVOXは、試料中の半・難揮発性有機ハロゲン化合物に結合しているハロゲン量を塩素量に換算した値である。一方、燃焼-イオンクロマトグラフ法により測定されるSNVOX_s(X: F、Cℓ、Br、I)は、試料中の半・難揮発性有機ハロゲン化合物に結合しているハロゲン量のハロゲン元素別に定量した値である。なお、SNVOXのXが塩素(Cℓ)の場合はSNVOCℓ(半・難揮発性有機塩素化合物)と表記する。

したがって、試料中の半・難揮発性の有機ふっ素、臭素またはヨウ素化合物が有機塩素化合物に比べて検出限界以下またはほとんど無視できる低濃度レベルであれば、燃焼-電量滴定法によるSNVOXは燃焼-イオンクロマトグラフ法によるSNVOCℓとほぼ同等な値となるはずである。

今回の検討では、燃焼-電量滴定法による塩素換算の半・難揮発性有機ハロゲン総量SNVOXと燃焼-イオンクロマトグラフ法による半・難揮発性有機塩素量SNVOCℓの測定は異なる機関で行った。そこで、高速溶媒抽出(PFE抽出)後に三層シリカゲル精製、多層シリカゲル精製または多層シリカゲル精製+活性炭処理を行った試料中のSNVOCℓの値は、ダイオキシン類の濃度と高い相関があり、いわばダイオキシン類濃度を反映したSNVOCℓといえる。このダイオキシン類類似SNVOCℓについて、燃焼-イオンクロマトグラフ法によるSNVOCℓと燃焼-電量滴定法によるSNVOXとの関係を検討した結果、分析機関で試料の濃縮方法等が異なったためか、燃焼-電量滴定法によるSNVOXの方がやや低くなったデータもあるが、 $R^2=0.96$ で高い相関関係が得られた。

簡易な測定方法の検討として、土壌試料の有機溶媒抽出後に濃縮しただけの粗抽出液で、燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOXの測定結果及び同一試料の公定法による相関結果を表3-6に示す。また、粗抽出試料を燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOXの測定結果とTEQ値との相関を図3-4に示す。

結果を相関係数の表と相関のグラフで示した。簡易測定法と公定法との相関については、算術目盛による一次回帰式の相関係数(R^2)と対数目盛による指数回帰式の相関係数(R^2)を表3-6に表す。

算術目盛では試料の濃度が均等にばらついていないため、測定結果をプロットすると低濃度側に集まってしまう傾向を示したので、両対数目盛による指数回帰式のグラフも示した。土壌試料は、各抽出・精製を行った試料をそれぞれ20試料ずつ実施したが、試験方法によっては検出下限値以下の数値となるものがあり、その値は相関の解析から除いたため、n数が20以下のものがある。

表3-6 燃焼—電量滴定法(CC装置)によるSNVOX の測定の結果(R²)

	抽出法	粗抽出	多層+活性炭	多層のみ	3層のみ
相関係数 (一次回帰)	PFE 法	0.6510	0.5357	0.7228	0.6981
相関係数 (指数回帰)	PFE 法	0.3215	0.3156	0.5153	0.3306

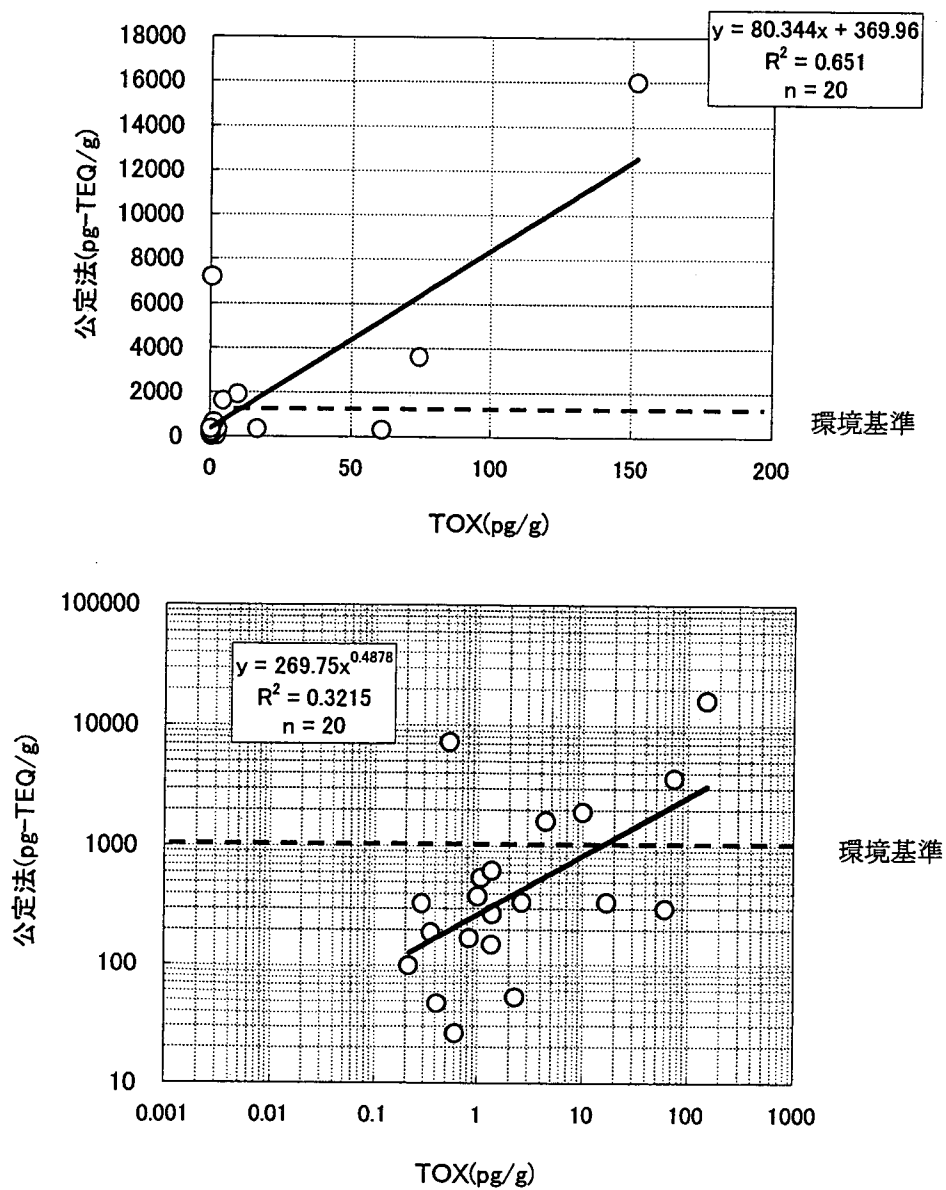


図 3-4 燃焼—電量滴定法(CC 装置)による SNVOX と TEQ の相関(高速溶媒抽出:粗抽出)

(2) 実験結果および考察

燃焼－イオンクロマトグラフ法による全SNVOXs（半・難揮発性有機ハロゲン化合物類）について、SNVOF（半・難揮発性有機ふっ素化合物）とSNVOI（半・難揮発性有機よう素化合物）はいずれの土壌試料においても検出限界以下であった。また、SNVOBr（半・難揮発性有機臭素化合物）はSNVOCl（半・難揮発性有機塩素化合物）と同等な試料もあったものの、20試料の半数以上が検出限界以下であった。

したがって、今回の検討では(塩素化)ダイオキシン類簡易分析手法であることから、以後の結果と解析については、燃焼－イオンクロマトグラフ法によるSNVOClの結果を用いて行うこととした。

なお、定量限界以下のデータは、ある値以下を示しているものであり、定量できているデータと同じように相関関係等の解析に使用することはできない。したがって、定量限界以下の試料のデータは除外して相関を解析した。

高速溶媒抽出法による粗抽出液で測定した全SNVOClとダイオキシン類TEQ濃度との関係を調べたところ、相関関係は認められなかった。また、ダイオキシン類似物以外に極めて多種多様な化合物が含まれると考えられる全SNVOClに比べ、3層シリカゲルカラム精製で極性や反応性の高い半・難揮発性有機塩素化合物を除去した後にダイオキシン類類似SNVOClを測定することで、相関が向上するものと予測されたが、3層シリカゲル精製を行ったダイオキシン類類似SNVOClとダイオキシン類TEQ濃度との関係についても、図3-5に示すように、相関関係は認められなかった。

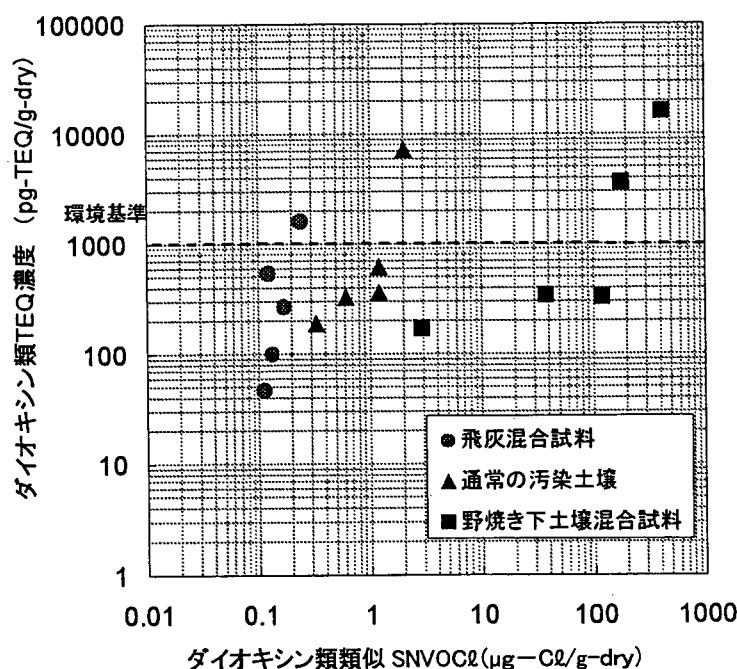


図3-5 ダイオキシン類類似SNVOClとダイオキシン類TEQ濃度の関係
(通常の汚染土壌は全てPFE抽出後、3層シリカ精製したデータ)

今回の検討で使用した土壌には、通常の汚染土壌の他に飛灰を混合した土壌や野焼き下の土壌な

どの特殊な汚染土壌があり、これらを通常の汚染土壌のデータに含めることで相関関係が認められなかったものと考えられる。すなわち、飛灰を混合した土壌については、飛灰のダイオキシン類類似SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度との相関関係が通常の土壌における相関関係とは異なるために、相関がとれなかったものと考えられる。すなわち、廃棄物焼却施設が原因で汚染された土壌の場合でも、飛灰以外のガス状ダイオキシン類の降下の影響や土壌中でのダイオキシン類や類似物の分解の影響などで、飛灰についてのダイオキシン類類似SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度との相関と実際の汚染土壌での相関関係とは異なると考えられる。

また、野焼き下土壌については、不均一で不完全燃焼条件下の残灰を採取したことになるので、非常に特殊な汚染土壌であり、通常の汚染土壌よりもダイオキシン類以外のダイオキシン類類似SNVOCが多くなったと考えられる。野焼きによる土壌汚染も実際には問題とされているため、今後検討する必要があるが、野焼き下土壌は通常の土壌とは別に相関関係等を解析する必要がある。さらに、今回の検討で使用した試料には、野焼き下土壌を汚染していない土壌で希釈した試料もあり、ダイオキシン類TEQ濃度との関係を求める場合には、希釈された試料のデータが重複して同じ重みづけで計算されることから誤った解析を行うことになる。

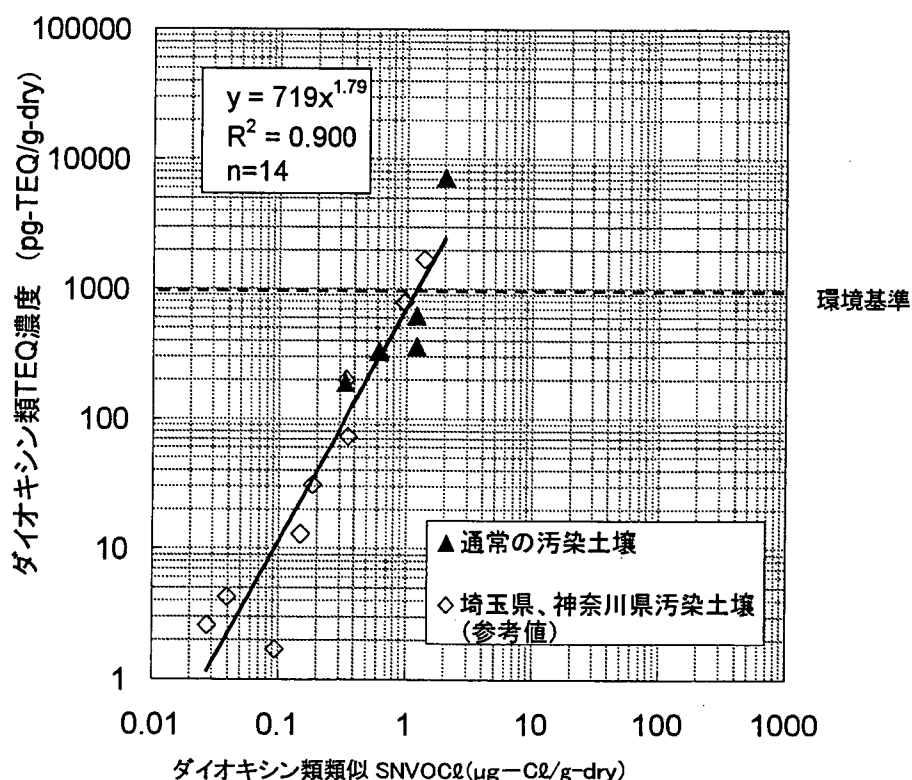


図 3-6 ダイオキシン類類似 SNVOCとダイオキシン類 TEQ 濃度の関係
(通常の汚染土壌は全て PFE 抽出後、3層シリカ精製したデータ)

高速溶媒抽出(PFE抽出)法による粗抽出液で測定した全SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度との関係をみたところ、決定係数 $R^2=0.50$ と高い相関関係は認められなかった。これは、全SNVOCの中にはダイオキシン類以外に極めて多種多様な化合物が含まれているためと考えられる。そこで、3層シリカゲル精製を行ったダイオキシン類類似SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度との関係を調べた結果を図3-6に示す。決定係数 $R^2=0.90$ と高い相関関係が得られ、ダイオキ

シン類類似SNVOC濃度からダイオキシン類TEQ濃度が推算できることが示された。これは、3層シリカゲルカラム精製で極性や反応性の高いSNVOCが除去されたことから、相関が向上したためと考えられる。

ダイオキシン類類似SNVOC濃度からのダイオキシン類TEQ濃度を推算して評価する方法としては、推算値の誤りを少なくするために、回帰直線からダイオキシン類TEQ濃度を推算するのではなく、回帰直線のばらつきを考慮した95%信頼限界の上限から推算して安全側に評価することが必要と考えられる。そこで、図3-6で示したダイオキシン類類似SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度との関係の95%信頼区間を求めた結果を図3-7に示す。この結果から、ダイオキシン類類似SNVOCが $0.4 \mu\text{g-C/g-dry}$ 以下であれば、95%の信頼性で環境基準 $1,000 \text{pg-TEQ/g-dry}$ を超えないと判定することができる。すなわち、土壌のダイオキシン類汚染の有無や汚染範囲の確定、汚染土壌の浄化効果の確認などを行う際に、まず簡易なダイオキシン類類似SNVOCまたはダイオキシン類類似SNVOXを測定し、この値が大きい場合にのみ、公定法でダイオキシン類濃度を測定すれば、迅速に、効率的に判定できることが示された。

図3-6のSNVOCは、燃焼-イオンクロマトグラフ法(CIC装置)によって得られた測定値であるが、燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOXについてもやや操作に熟練を要するが、装置の価格が比較的安いこと等から、同様にダイオキシン類の簡易分析手法として有効と考えられる。

なお、燃焼-イオンクロマトグラフ法(CIC装置)を用いれば、検出部がイオンクロマトグラフであるため、操作や管理が容易であること、測定可能な濃度範囲も広いこと、操作が自動化されていて再現性が良いこと、ハロゲン別に定量できるため塩素化ダイオキシン類のみでなく、臭素化ダイオキシン類などによる汚染の有無の判定も同時に行えることなどの特徴がある。

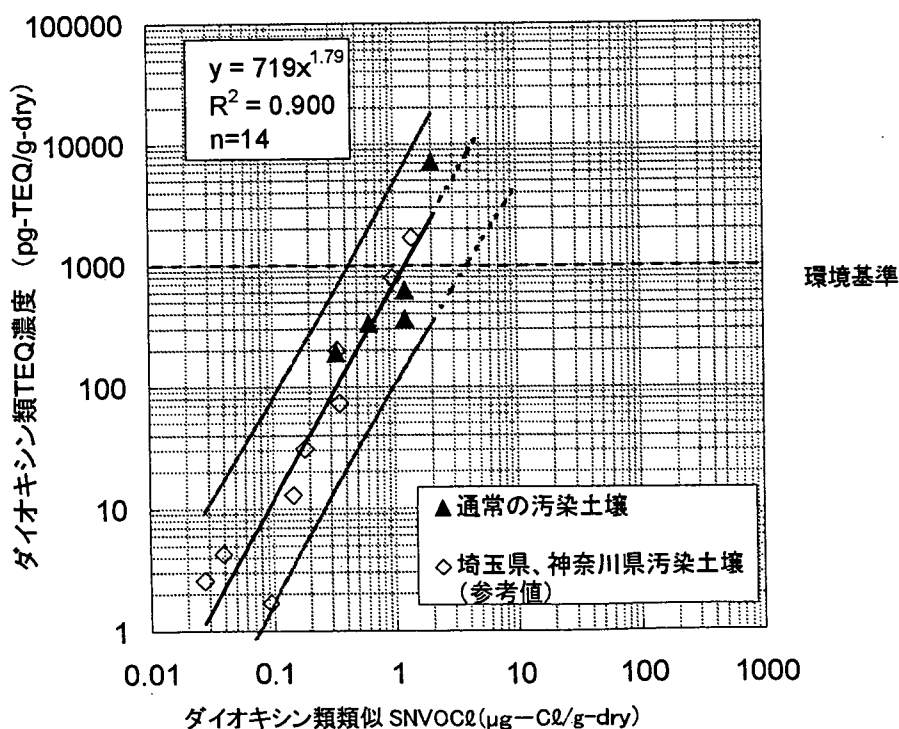


図3-7 ダイオキシン類類似SNVOCとダイオキシン類TEQ濃度の関係
(通常の汚染土壌は全てPFE抽出後、3層シリカ精製したデータ)

3-6-2 四重極GC/MSによる測定法

(1) 実験方法

公定法によるダイオキシン類の測定は、二重収束型質量分析計を使用している。この型式は、電場によるエネルギー収束と磁場による質量収束の両方を行うことにより高い分解能を得られるようにした高価な質量分析計である。

公定法で使用する二重収束型質量分析計の代替としてより簡便な質量分析計を用いてダイオキシン類を測定する試みが検討されている。簡易測定として小型二重収束型質量分析計を用いる方法、イオントラップGC/MS/MS分析計を用いる方法、四重極GC/MS分析計を用いる方法がある。ここでは機器自体が安価で、かつ、分析業者が既存の機器を活用できる点を考慮して四重極GC/MS分析計によるダイオキシン類簡易測定法について検討を行った。

四重極GC/MS分析計は4本の金属ロッドから構成されておりイオンは4本のロッドが与える高周波の電場を進みながら選別されていく。この方式では単位質量の分解能が得られるだけであるが、真空度はそれほど高くなくても分離でき電場のみを使用し磁場を使用しないので軽量コンパクトな質量分析計が構成できる。したがって安価で条件の安定化（チューニング）なども自動化しやすく操作性に優れている。

土壌試料を適当な抽出方法で抽出、濃縮し、多層シリカゲルカラムクロマトグラフィ等適当な方法で精製、分画した試料を濃縮しガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定しダイオキシン類の濃度を求めその値からTEQを換算する方法である。

四重極GC/MSを用いた方法の測定対象物質はダイオキシン異性体の中で濃度が高く異性体のない8塩素化体のOCDDを測定する方法や一般的にTEQとの相関が高いといわれている2,3,4,7,8-PeCDFを測定する方法がある。後者は試料中の濃度が低いので大量注入法や高感度の分析装置を使用する必要がある。

(2) 実験結果および考察

高速溶媒抽出試料の四重極GC/MSによる2,3,4,7,8-PeCDF及びOCDDの測定結果を表3-7と図3-8に示す。測定対象物質としては2,3,4,7,8-PeCDFの方がOCDDより良好な相関を示した。多層シリカ+活性炭精製の試料では相関がやや低かったが、それ以外の試料では公定法による高分解能GC/MSとの良好な相関が得られた。

表3-7 四重極GC/MSによるPFE抽出試料の2,3,4,7,8-PeCDF及びOCDDの測定の結果(R²)

	抽出法	多層+活性炭	3層+活性炭	多層のみ	3層のみ
四重極GC/MSによる2,3,4,7,8-PeCDFの測定 (一次回帰)	PFE法	0.5822	0.8130	0.8488	0.7941
四重極GC/MSによる2,3,4,7,8-PeCDFの測定 (指数回帰)	PFE法	0.7556	0.9199	0.7725	0.8554
四重極GC/MSによるOCDDの測定 (一次回帰)	PFE法	0.3515	0.8306	0.4654	0.8147
四重極GC/MSによるOCDDの測定 (指数回帰)	PFE法	0.2478	0.5435	0.2225	0.5100

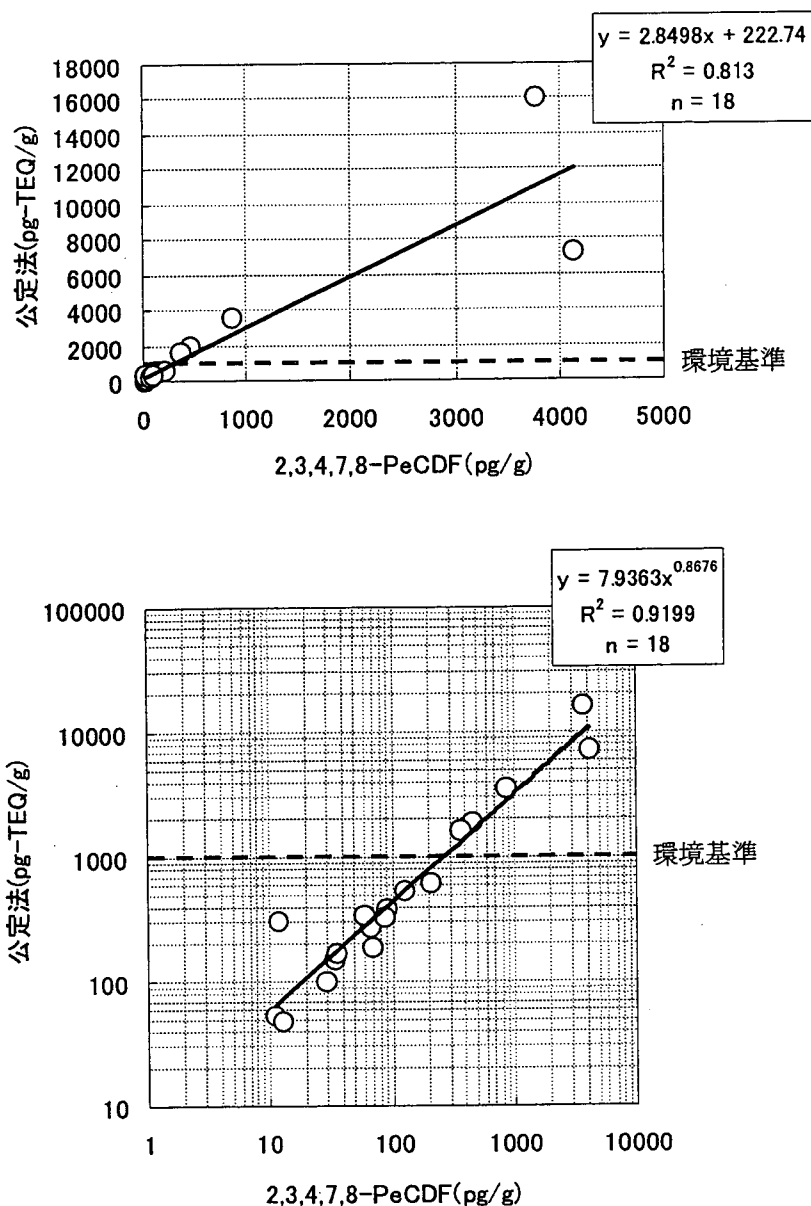


図3-8 四重極GC/MS法による値とTEQ値との相関(高速溶媒抽出:3層カラム+活性炭)

加熱流下抽出した試料の四重極GC/MSによる2,3,4,7,8-PeCDF及びOCDD測定の結果を表3-8と図3-9に示す。加熱流下抽出法による抽出試料では、高速溶媒抽出法と同様に、測定対象として2,3,4,7,8-PeCDFのほうがOCDDより公定法の結果と高い相関が得られた。なお、表3-8に示すように2,3,4,7,8-PeCDFでは、3層シリカゲル及び多層シリカゲル精製の試料は活性炭による精製を行わない試料の方が、一次回帰式の相関がいずれも R^2 が0.9以上と公定法の値との比較で良い相関が得られた。ただし、この結果からだけでは検体数が少ないので活性炭精製の影響を評価することはできない。

表3-8 四重極GC/MSによる加熱流下抽出法試料による2,3,4,7,8-PeCDF及びOCDDの測定の結果(R²)

	抽出法	多層+活性炭	3層+活性炭	多層のみ	3層のみ
四重極 GC/MS による 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF の測定 (一次回帰)	加熱流下抽出法	0.6979	0.8734	0.9641	0.9014
四重極 GC/MS による 2, 3, 4, 7, 8-PeCDF の測定 (指数回帰)	加熱流下抽出法	0.6734	0.8876	0.9577	0.9471
四重極 GC/MS による OCDD の測定 (一次回帰)	加熱流下抽出法	0.6138	0.7072	0.6250	0.7094
四重極 GC/MS による OCDD の測定 (指数回帰)	加熱流下抽出法	0.3529	0.5295	0.5610	0.6081

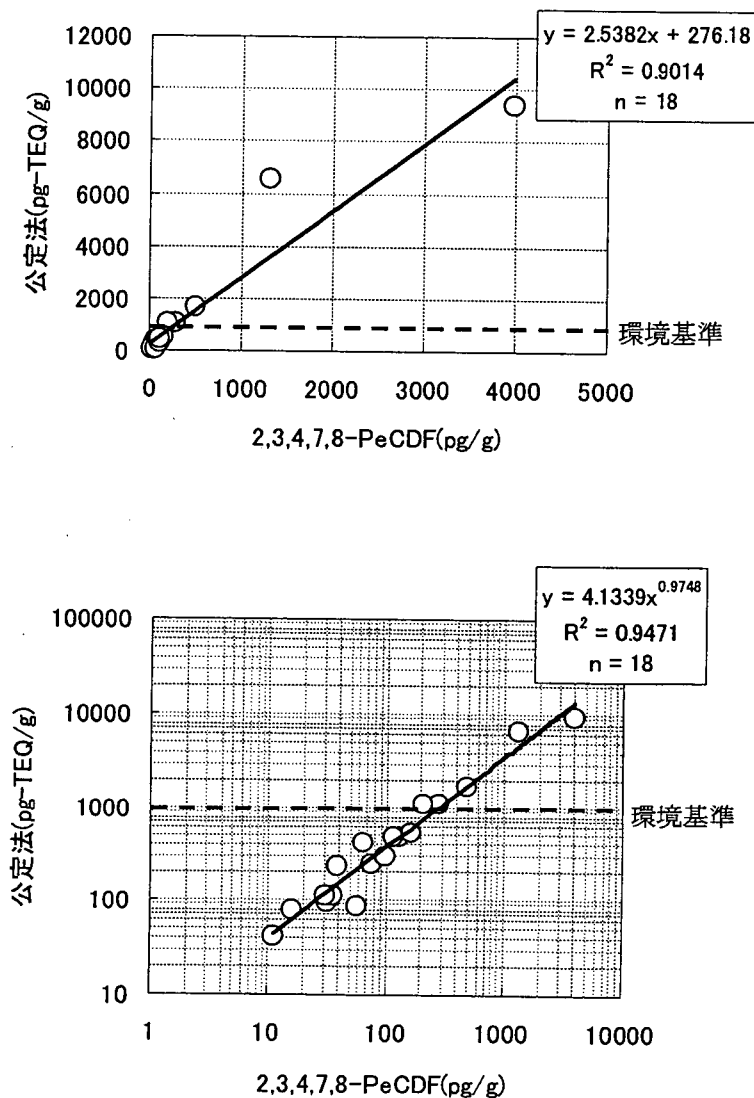


図3-9 四重極GC/MS法による値とTEQ値との相関(加熱流下抽出:3層カラム)

ダイオキシン類簡易測定法としての四重極GC/MS法の特徴は、その測定原理が公定法である高分解能GC/MSと共通していることである。そのため、今回、測定対象とした2,3,4,7,8-PeCDF以外に、クロマトグラム上からPCDDs、PCDFs、PCBsの情報を得ることが可能である。土壌における簡易測定法を採用した場合に発生源の差異によるダイオキシン類の異性体組成比の違いがTEQ値の推定値の誤差要因になるが、四重極GC/MS法では、簡易測定法で測定対象とする異性体濃度以外の情報も入手できる利点がある。

また、四重極GC/MSは環境分析機関では汎用性のある機器であり、新規の機器の購入が不要、技術者の熟練度も高いなどの利点を有する。なお、四重極GC/MSでの1検体当りの測定のための必要時間は、約40分/検体で、燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOXの測定と比較するとほぼ同程度の時間である。

四重極GC/MSによる測定結果と公定法のTEQとの相関については、多くの報告⁵⁾が既になされている。土壌については、四重極GC/MSを用いて得られたOCDDの値と公定法のTEQとの相関を求め、X(OCDD値)とY(TEQ値)の間で、一次回帰式の相関係数($R=0.79$, $n=25$)で、 $y=0.0034x+0.5753$ と報告⁵⁾している。なお、この報告での四重極GC/MSの抽出、精製法は、公定法と同様のソックスレー抽出、硫酸処理、シリカゲルカラム処理、アルミナカラム処理を行ったもので、高分解能GC/MS及び四重極GC/MSでも同一の抽出、精製を行っている。

今回の検討では、四重極GC/MSを使用した測定結果で測定対象物質としてOCDDよりも2,3,4,7,8-PeCDFのほうが、公定法のTEQを推定するためには、適していると判断される。

2,3,4,7,8-PeCDFの値とTEQとの関係は、各環境媒体における相関(相関係数と相関式)を柴山らが報告⁴⁾している。その報告を要約すると、土壌において、 $n=191$ の結果から、算出式として2,3,4,7,8-PeCDFの濃度(pg/g) $\times 2.02$ がTEQ(pg-TEQ/g)であり、その相関係数(R)は、0.97とかなり高い。しかし、土壌中のダイオキシン類は、主に農薬及び燃焼由来であるといわれているが、特異的に農薬の影響を強く受けているものや、まれにPCBsに汚染された土壌が存在するため、上述の算出式が、適用できない場合が存在すると判断している。そのための対策案として農薬(PCP及びCNP)由来とPCBs由来のダイオキシン類の影響を判断するために、2,3,4,7,8-PeCDF以外に、1,2,3,7,8-PeCDD、1,2,3,4,6,7,8-HpCDD、3,3',4,4',5-PeCB(#126)の3異性体について測定し、①CNP、CNP+PCP、②PCP、③PCBs由来のダイオキシン類である可能性を判別式から判断し、その判断基準に合致した場合は、毒性のあるすべての異性体を測定するほうが安全であるとしている。

高分解能GC/MS法によるTEQと2,3,4,7,8-PeCDFとの相関の結果を図3-10に示す。回帰式の傾きは、2.68と柴山らの報告⁴⁾の2.02と比較すると若干大きい。また、相関係数(R)も0.82とやや低かったが、全体としてみるとほぼ報告と同様の傾向を示し再現性が確認された。この理由としては、柴山らの解析は、公定法のTEQの値と公定法による個別の異性体の濃度との相関であり、本検討では、PFE抽出による試料を公定法による精製を行って、高分解能GC/MS(公定)法による測定でTEQを求めた値と、その2,3,4,7,8-PeCDFの濃度との相関であることによる違いに起因すると考えられる。

公定法のTEQと2,3,4,7,8-PeCDFの相関(PFE法)

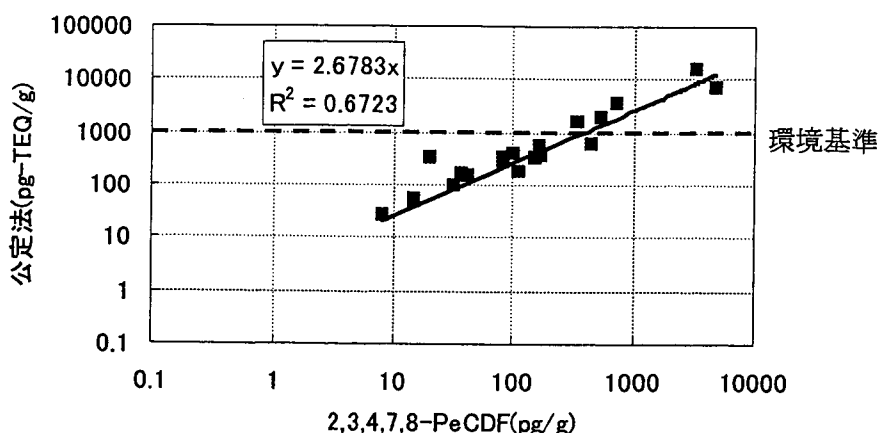


図3-10 高分解能GC/MS法による指標異性体測定値とTEQとの相関

3-6-3 イムノアッセイ法(ダイオキシンレセプターに結合する物質を測定する方法)による結果

(1) 実験方法

イムノアッセイ法とは、生物が自己 (self) と自己以外 (not self) を認識する免疫機能を利用した分析法である。脊椎動物は、自己以外 (not self) の物質 (抗原という) が体内に侵入すると、その抗原を特異的に認識するタンパク質 (抗体という) を産生する。抗体と抗原との結合 (抗原-抗体反応という) は、極めて特異性が高く、この特異性を利用する分析法をイムノアッセイ法という。イムノアッセイ法は、ダイオキシン類の中で特定の異性体に対する抗体を使用して、その測定結果と公定法から得られる毒性等量との相関から毒性等量を換算することができる。また、ダイオキシン類を認識する抗体による抗原-抗体反応を利用する方法とは別に、ダイオキシン類が生物に対する毒性を発現する場合、細胞のAh-レセプターに結合することが知られている。そこで、Ah-レセプターに結合する性質を持つ物質をイムノアッセイ法で検出できる。今回は、測定対象の異なる2種類のイムノアッセイ法を検討した。

(2) 実験結果および考察

高速溶媒抽出 (PFE抽出) または加熱流下抽出法による抽出の後、多層カラム+活性炭処理、多層カラムのみ、3層カラムのみの3種類の精製を行い、3種類の試料の測定結果を表3-9、図3-11に示す。

いずれの簡易測定法の前処理操作として一次回帰の相関係数では、 $R^2=0.7$ 以上の相関が見られ、より精製の進んでいるとみられる3層のみ、多層のみ、多層+活性炭の順に公定法との相関が高くなる傾向がみられた。

表 3-9 PFE 抽出試料の Ah-イムノアッセイの相関係数(R^2)の値

	抽出法	多層+活性炭	多層のみ	3層のみ
Ahイムノアッセイ (一次回帰)	PFE法	0.9107	0.8514	0.7311
Ahイムノアッセイ (指数回帰)	PFE法	0.7281	0.5127	0.6019

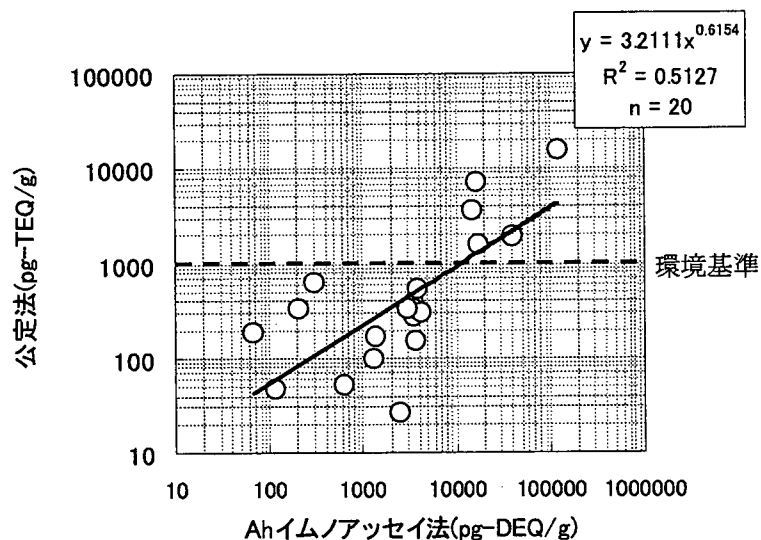
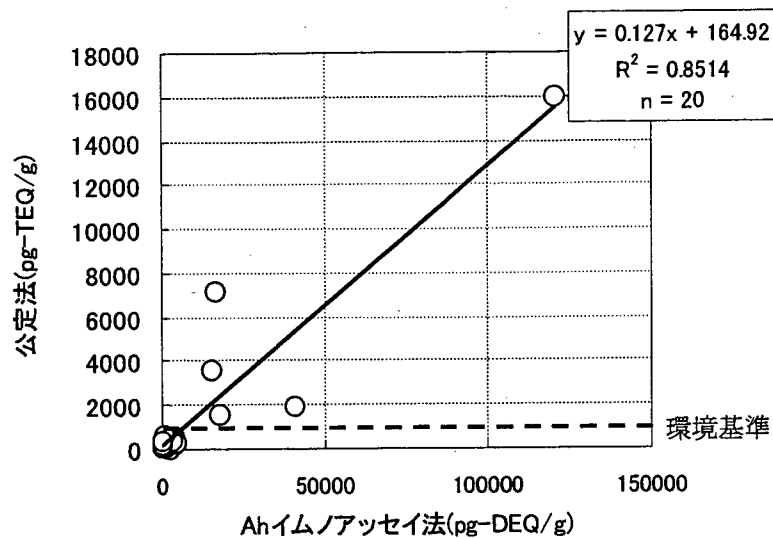


図3-11 イムノアッセイ法によるDEQと公定法TEQとの相関(高速溶媒抽出:多層カラム)

高速溶媒抽出後、3層シリカゲルカラム処理を行った試料のAh-イムノアッセイの測定結果 (pg-DEQ/g) と公定法によるTEQ (pg-TEQ/g) の相関式は、DEQ (注: DXN equivalency Quantity) とTEQは、 $TEQ = DEQ \times 0.1293$ である。今回使用したAh-イムノアッセイによる土壌試料におけるDEQとTEQの関係は、 $TEQ = DEQ \times 0.087$ とに報告³⁾されている。両者を比較すると、ほぼDEQの1/10がTEQに相当し、既報告と同様の結果であった。

加熱流下抽出の後、多層カラム+活性炭処理、多層カラムのみ、3層カラムのみの3種類の精製を行い、3種類の試料の測定結果を表3-10、図3-12に示す。

表 3-10 加熱流下抽出試料の Ah-イムノアッセイの相関係数(R²)の値

	抽出法	多層+活性炭	多層のみ	3層のみ
Ahイムノアッセイ (一次回帰)	加熱流下抽出法	0.7398	0.9797	0.7392
Ahイムノアッセイ (指数回帰)	加熱流下抽出法	0.5982	0.7268	0.6296

いずれの簡易測定法の前処理操作として一次回帰式の相関係数は、 $R^2=0.7$ 以上の相関が見られ、特に多層シリカゲルカラムクロマトグラフのみの精製試料では、公定法の値との高い相関が見られた。

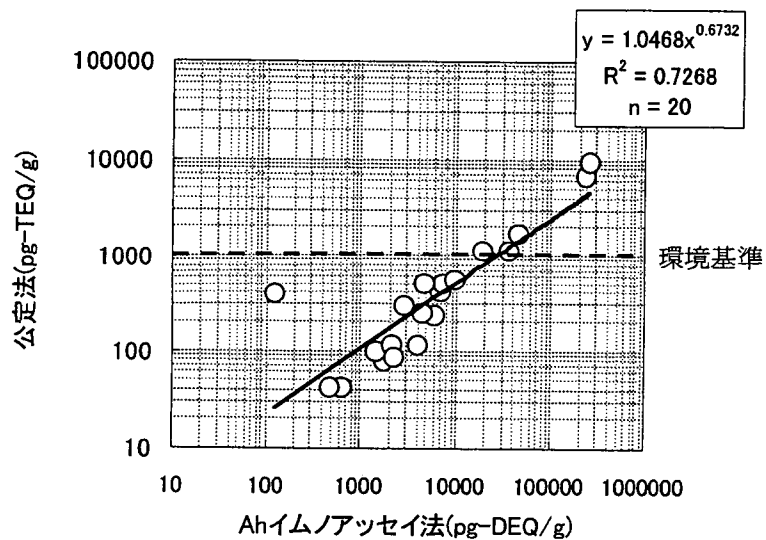
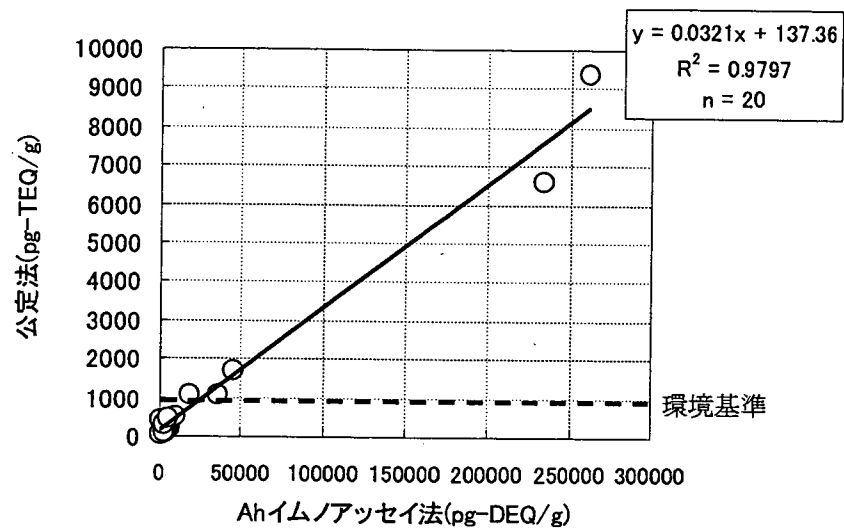


図3-12 イムノアッセイ法によるDEQと公定法TEQとの相関(加熱流下抽出:多層カラム)

3-6-4 イムノアッセイ法(ダイオキシンに特異的に結合する抗体を使用するELISA法)による結果

加熱流下抽出の後、多層カラム+活性炭処理、多層カラムのみ、3層カラムのみの3種類の精製を行い、3種類の試料の測定結果を表3-11と図3-13に示す。

表 3-11 加熱流下抽出試料のイムノアッセイの相関係数(R²)の値

	抽出法	多層+活性炭	多層のみ	3層のみ
イムノアッセイ法 (一次回帰)	加熱流下抽出法	0.6725	0.9062	0.8767
イムノアッセイ法 (指数回帰)	加熱流下抽出法	0.6468	0.7158	0.6783

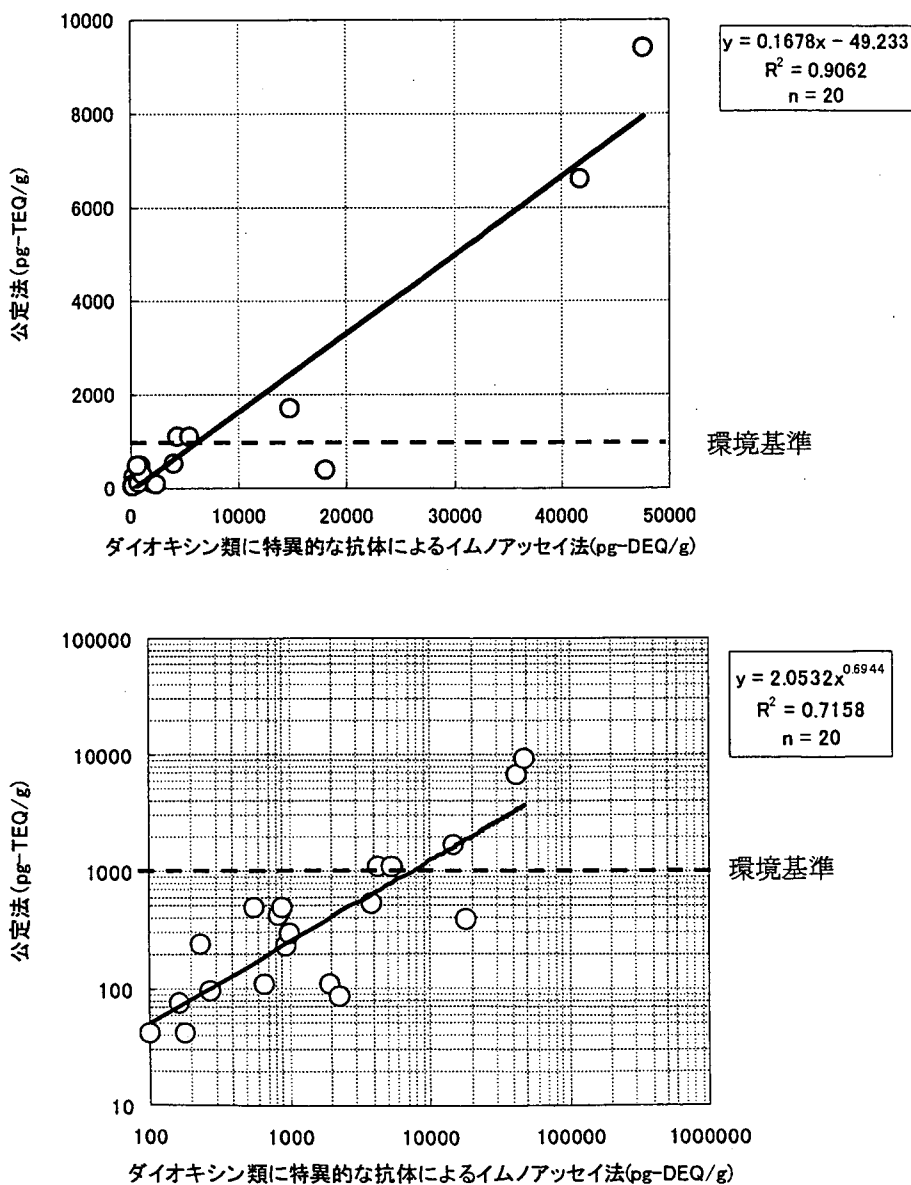


図3-13 イムノアッセイ法によるDEQと公定法TEQとの相関(加熱流下抽出:多層カラム)

活性炭による精製を行っていない試料とイムノアッセイの結果と公定法TEQとの相関は、良好であったが、活性炭処理試料では、公定法との相関は高くなく活性炭処理の効果は見られなかった。

イムノアッセイ法を機器分析法と比較して大きな特徴は多数検体を処理する場合に効率化が図れることである。一例をあげると高分解能GC/MSの1台での実質的な年間処理試料数は、1,000～1,200検体程度である。また、4重極GC/MSの場合は、約40分/検体、燃焼-電量滴定法(CC装置)によるSNVOX法では、約30分/検体である。一方、イムノアッセイの場合、測定だけに限定すれば1検体の分析時間はその使用するイムノアッセイ法により多少異なり5～6時間必要であるが、試料数が100検体になっても1人の実験者で6～7時間程度の時間があれば対応可能であるところに利点がある。換言すれば、検量線に要する試薬調製等の関係からイムノアッセイの場合、検体数が少ない場合は、時間、費用ともに有用性が低いが、10検体程度であれば機器分析法と必要時間数では同等となり、10数検体を越える場合は一般にイムノアッセイの方が有利である。なお、Ah-イムノアッセイについてはその測定原理から塩素化ダイオキシン類の検出に限らず、臭素系ダイオキシン類の検出も可能であるので、広義の毒性検出法としての用途も期待できる。

TEQを確率的にスクリーニングする際、重要なパラメータは偽陰性度（間違っ、陰性と判断する確率）である。現在、この値が決められていないが、「ダイオキシン類の簡易測定法測定のための生化学的測定法等の適用に関する手引き」³⁾（平成15年6月廃棄物研究財団）では、環境サンプルにおいてAh-イムノアッセイで約2.5%（偽陰性度と偽陽性度を合わせて約5%）を提案している。この手法に関して、具体的なスクリーニング法のやり方を概説する。

土壌でのAh-イムノアッセイの実データを元に作成した公定法値推定のための検量線を図3-14に示す。95%の確率を考えるため、データ数は一定数以上が必要である。回帰直線の下上にプロットの95%が含まれるような上限直線と下限直線を設定する。ただし、データの中は判断したい基準値、たとえば1000pg-TEQ/gの前後の10倍程度を含ませるようにし、必要以上に広範囲を取る必要はない。

これによるとAh-イムノアッセイで分析した土壌試料の結果が3,000 pg-DEQ/gであれば、公定法値は95%の確率で150～1,000pg-TEQ/gの範囲に入っている値となり、Ah-イムノアッセイ値が20,000pg-DEQ/gであれば、公定法値は95%の確率で1,000～6,600pg-TEQ/gの範囲に入っている値であることを示している。

つまり、Ah-イムノアッセイ値が3,000 pg-DEQ/g以下であれば、95%の確率でその試料の公定法値が1,000pg-TEQ/gの基準値以下になり、20,000 pg-DEQ/g以上であれば、95%の確率でその試料の公定法値が1,000pg-TEQ/g 土壌の基準値以上になることを示している。また、その間は公定法値が1,000pg-TEQ/g 土壌の基準値以下か以上かどちらとも言えない疑汚染の状態である。疑汚染については公定法で確認測定すればよい。このスクリーニング方法で、たとえば、土壌の汚染状況を、詳細かつ迅速に把握することができる。

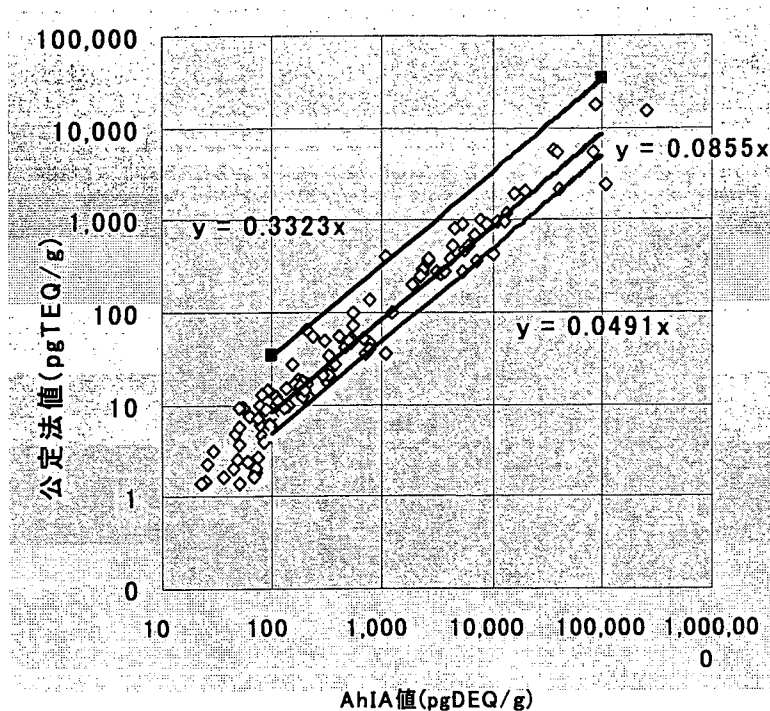


図 3-14 土壤の公定法値推定のための例³⁾

3-7 土壤の汚染の判定

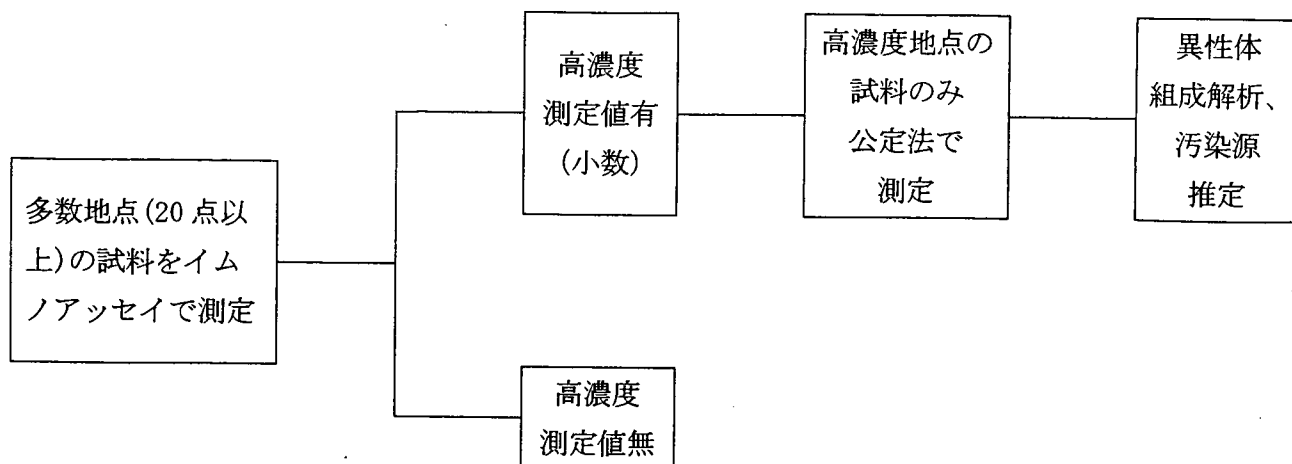
3-7-1 簡易測定法の選定と公定法の適用

実際のダイオキシン汚染土壌を対象とした簡易測定法を適用に当たっては、以下のような状況が想定される。

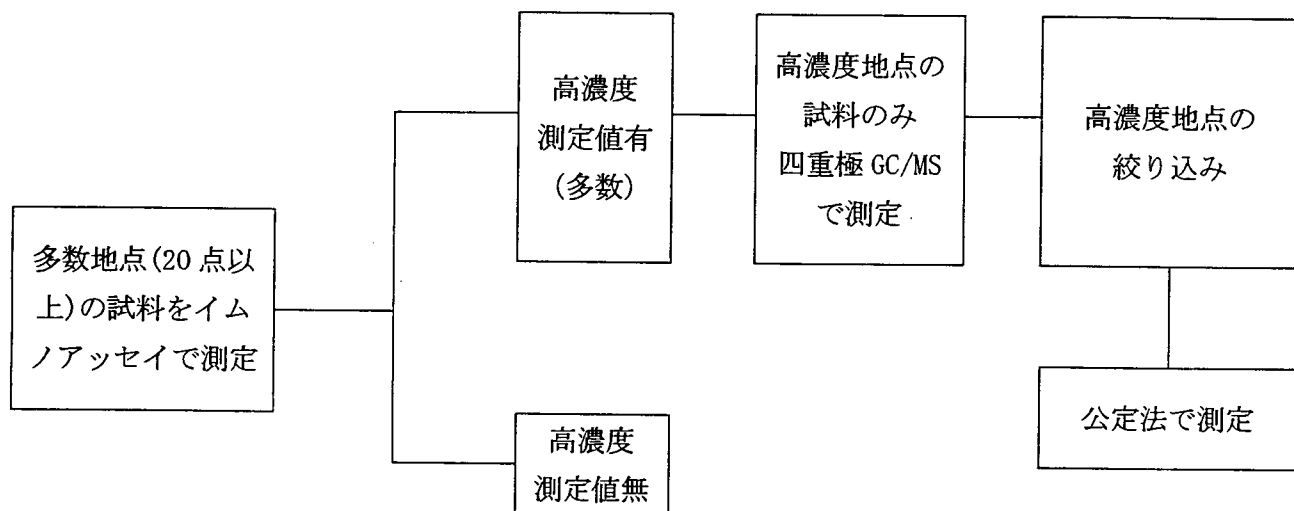
ダイオキシン汚染調査を行う土壌での公定法による測定結果がなく発生源が不明の場合、広範囲の地点の汚染の有無を第一段階で簡易測定法を使用して判断し、次の段階で公定法を実施して、異性体組成を把握するとともに、法令に基づいたTEQ値を求めるものである。

① 汚染の由来が不明な場合（公定法の測定結果・解析結果がない場合）

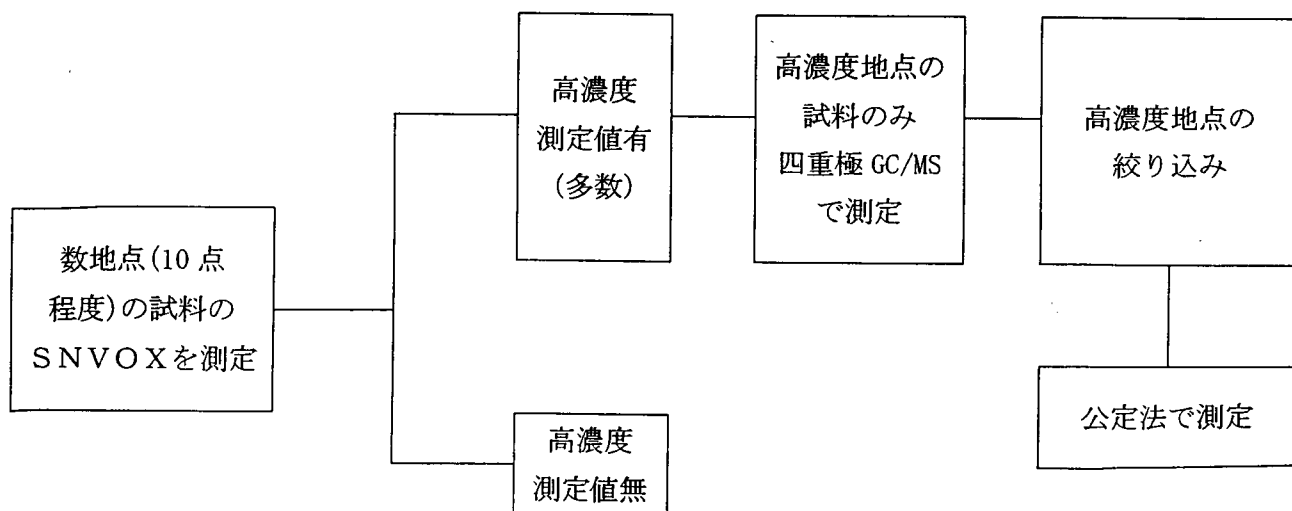
(i) イムノアッセイ法→公定法



(ii) イムノアッセイ法→四重極 GC/MS→公定法



② 迅速な結果が必要な場合（公定法の測定結果・解析結果がない場合）



③その汚染土壌における公定法と簡易測定法の相関が明らかな場合

発生源が同一または共通で、簡易測定法と公定法のデータがとられていて、汚染範囲を特定する目的で、簡易測定法を使用する場合は、簡易測定法で大まかな汚染範囲を特定し、その範囲の両側は、公定法で測定し、汚染範囲を決定する。

3-7-2 ダイオキシン類汚染土壌汚染範囲の特定

「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成12年1月 環境庁水質保全局土壌農薬課)には、環境基準を超過した調査地点があった場合に、汚染範囲を確定するための平面範囲と深度範囲の確定法、及び対策効果の確認方法が記載されている。

なお、土壌の汚染範囲の確定のときは、その線引きにあたっては、両側の土壌のダイオキシン類の測定は公定法により測定する。

3-8 まとめ

3-8-1 研究成果

土壌におけるダイオキシン類の簡易測定法の検討にあたり、簡易測定法の位置づけを汚染の有無の判定(環境基準の超過の有無の判定)と、汚染範囲の特定のスクリーニング目的に絞り込み、また、簡易測定法の採用の目的として、迅速性を重視することから、簡易測定法と簡易抽出法、簡易精製法を組み合わせ、20試料をそれぞれ簡易測定法及び公定法で測定し、結果を比較評価した。

その結果、迅速性を最優先する場合は、粗抽出試料である程度の相関があるSVOXNを測定する方法が優れており、極めて多数検体を少人数で処理する必要がある場合は、イムノアッセイ法に優位性が認められた。また、四重極GC/MSにより特定異性体を測定する方法は、原理的にも公定法と共通性があり、指標異性体以外のダイオキシン類の情報もクロマトグラムから読み取ることができるので、異性体組成比が、一般的な土壌試料と異なる農薬由来のダイオキシン類やPCB由来のダイオキシン類を含む試料でも有用である。

なお、抽出方法としては、公定のソックスレー法の代替法としての高速溶媒抽出法、加熱流下抽出法のいずれも、簡便、迅速な方法として適用できる。また、精製方法については測定法ごとに要求される精製の程度が異なるので、精度と迅速性の両者の兼ね合いから適当な精製法を選択することが望ましい。

土壌試料では、簡易測定法が適用可能であるという結果が得られた背景として、次のようなことが考えられる。なお、ここでは、測定対象試料として飛灰、土壌、河川(港湾)底質を比較対象として検討した。

(1) 妨害有機物質

飛灰、土壌、底質の三者を比較すると、飛灰は焼却によりほとんど有機物を含んでいない。測定対象物質であるダイオキシン類と構造や物性の類似する化学物質は妨害物質となりやすく、抽出・精製により除く必要がある。土壌は、飛灰と比較すると有機物含量は高いが、底質では嫌気的条件下のため有機物が分解しにくいので有機物含量は土壌より通常高い(砂質の底質では有機物含量は低い、ダイオキシン類の蓄積も少ない)。土壌では底質と比較すると有機物が少なく妨害成分も少ないため簡易抽出、精製法が容易であり、簡易測定法になじみやすい。

(2) 環境基準値

飛灰の基準値は 3ng-TEQ/g、土壌の基準値は 1000pg-TEQ/g、底質の基準値は 150pg-TEQ/g である。簡易測定法と公定法の相関をみる場合、一般的には、高濃度試料での相関が良好で低濃度でばらつく傾向がある。簡易測定法の測定結果から公定法の値を推定する場合、低濃度試料では、相関が劣ることが多い。したがって、飛灰、土壌、底質の順に簡易測定法の適用が容易である。

(3) 異性体組成比

簡易測定法は公定法のようにTEFのあるすべての異性体の分析を行っておらず、一部の異性体のみを測定対象にしている。例をあげると四重極GC/MSでは、2,3,4,7,8-PeCDF、ダイオキシン類の特異的な抗体を用いるイムノアッセイでは、2,3,7,8-TeCDD/DF等を測定対象としている。したがって、異性体組成比の異なる試料(=発生源が異なる)の場合は、公定法と簡易測定法との相関が悪くなる。飛灰では、産業廃棄物の焼却、一般廃棄物の焼却などでそれぞれダイオキシン類の異性体組成比が異なる可能性があるが、それほど大きな発生源間の差はないと考えられる。

土壌では、一部農薬(CNP,PCP)由来、PCB汚染土壌があるが、ほとんどは、焼却由来のダイオキシン類が大気から降下したもので異性体組成比は、ほぼ一定と見なされる。一方、底泥では、大気由来のダイオキシン類のほかに、水質由来のダイオキシン類の沈殿も存在し、それぞれの流域の発生源の特性により、異性体組成比が一定しないことが考えられる。そこで、同一とみなされる流域の底泥を除いて、異なる流域での底質試料を用いて、公定法と簡易測定法相関を求めた場合は、公定法との相関が悪くなる可能性が懸念される。

3-8-2 今後の課題

土壌のダイオキシン類簡易測定法について検討は、測定対象とする土壌試料として、高濃度ダイオキシン汚染実土壌試料が得られなかったため、飛灰を添加した土壌試料(飛灰混合試料)を用い、また、野焼き下土壌混合試料、通常の汚染土壌試料の3種類の異なるダイオキシン類を含む土壌試料を用いて公定法と簡易測定法による比較を行った。

本来ならば、通常の高濃度汚染土壌試料、中濃度汚染土壌試料を用いるのが、望ましかったが、このような由来の異なる試料であるためにSNVOXを測定対象とすると、図3-5に示すように、同一発生源に由来すると思われる試料では公定法と簡易測定法の間に比較的良好な相関が得られるものの、全体としての簡易測定法と公定法との相関は、良好ではない結果が得られた。同一試料を、測定原理の異なる測定方法である四重極GC/MSによる指標異性体の測定結果やイムノアッセイ法による測定結果を公定法のTEQ値と比較すると、抽出・精製方法の異同や簡易測定法の違いにより、それぞれ異なるが、抽出・精製方法と簡易測定法の組み合わせにより、公定法との高い相関が得られる手法(抽出・精製・測定法)があることが判明した。

ただし、簡易測定法の測定値から公定法のTEQ値を精度良く推定する換算式を求めるためには、試料数(n)を増やした検討が必要である。なお、イムノアッセイのキットには、そのキットを使用したときのイムノアッセイの測定結果から公定法のTEQ値を求めるための換算式の例示がある。また、四重極GC/MSによる指標異性体の値とTEQ値との関係式についても既報告がある。

公定法と簡易測定法の結果が相関式から外れる試料については、その値の再現性、公定法による異性体組成比の解析、臭素系ダイオキシン類の影響の可能性などについて検討することによって、

簡易測定法からTEQを推定する場合の問題点が明らかになると考えられる。

3-8-3 土壌のダイオキシン類の簡易分析マニュアルの作成

これらの検討結果に基づいて、土壌中のダイオキシン類の簡易分析マニュアル(案)を作成した。

【参考文献】

- 1) 「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(平成12年1月 環境庁水質保全局土壌農薬課)
- 2) 「資源環境対策」2001年7月号 (株)環境コミュニケーションズ
- 3) ダイオキシン類の簡易測定のための生化学的測定法等の適用に関する手引き
(平成15年6月 財団法人 廃棄物研究財団)
- 4) 柴山基ら：指標異性体を用いたダイオキシン類の迅速測定法 環境化学 vol13、No.1、pp17-29 (2003)
- 5) 有害性廃棄物の分析手法の総合化・簡素化に関する研究」平成11年度
報告書(総合報告書)平成12年3月財団法人廃棄物研究財団
- 6) 鈴木則之ら「高速溶媒抽出-GC/MSを用いた土壌環境中のダイオキシン類の分析と調査」第8回
環境化学討論会講演要旨集(平成11年)日本環境化学会
- 7) 黒澤茂ら「水晶振動子を用いたダイオキシン濃度の簡易測定法」資源環境対策 No.5 50-55 (2003)
- 8) 内山和子「神奈川県における新スクリーニング法を導入した河川のダイオキシン類調査」
No.6 61-67 (2002)
- 9) 日浦盛夫ら「ダイオキシン類の簡易迅速抽出法の検討-4」第12回環境化学討論会講演要旨集
(2003)
- 10) 「平成14年度 廃棄物処理当科学研究報告書(平成14年度)
総合研究報告書(平成12年度~14年度)「廃棄物に係るダイオキシン類等の分析方法の体系化に関する
研究」平成15年3月財団法人廃棄物研究財団

第4章 水域の汚染対策工法の開発

4-1 水域のダイオキシン類対策の流れ

底質が環境基準値を超えて汚染されている場合には、水への溶出及び巻き上げ等を低減するための対策を行い、人への曝露量を低減するとともに、ダイオキシン類の排出が続いている場合には、その排出源の対策を講じなければならない。対策工法については、汚染底質を砂等で覆ったり、セメント等で固化することにより、非懸濁態ダイオキシン類が巻き上がったりすることを抑制する原位置対策工法と、汚染底質そのものを河川・湖沼の水底から取り除き、水との接触を遮断する底質除去工法がある。また、汚染底質を除去した場合は、その除去底質を無害化して再利用する方法及び除去底質をそのまま、もしくは減害化して埋立処分等にする方法がある。原位置対策及び底質除去に係わる一連の工事の流れを図4-1に示す。なお、対策工法の選定は水流や波などの現地条件及びダイオキシン類含有量より決定する。

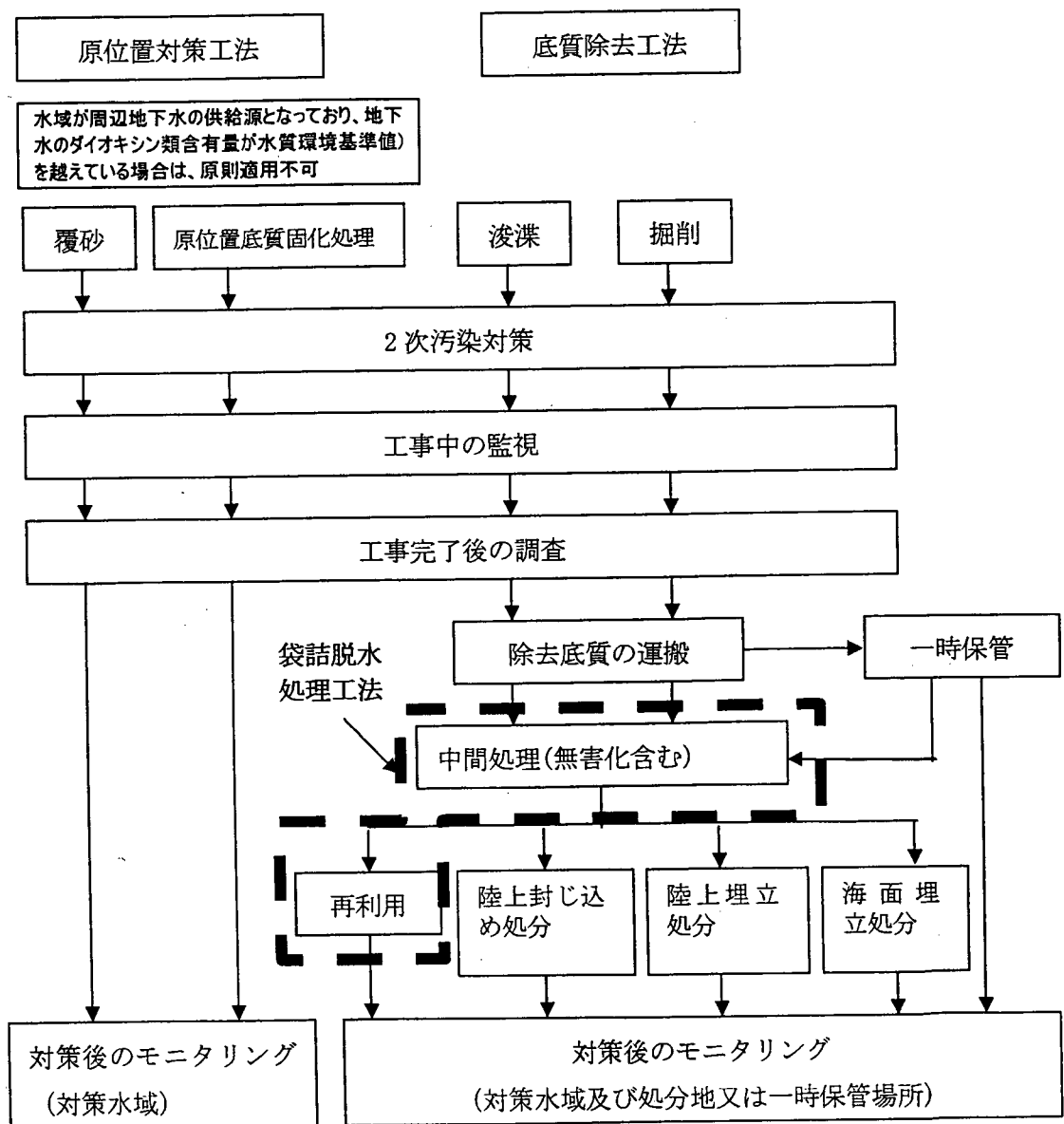


図 4-1 水域のダイオキシン類対策の流れ

4-2 汚染対策工法の開発(袋詰脱水処理工法)

4-2-1 概要

「袋詰脱水処理工法(写真 4-1)」はジオテキスタイル製袋を用いて浚渫土などの建設発生土を脱水・減量化するとともに再利用する工法であり、土木研究所と民間各社により既に実用化されている。本研究はその袋詰脱水処理工法に用いる袋材及び凝集剤を改良することにより、高含水比のダイオキシン類に汚染された土壌・底質を封じ込めるとともに脱水・減量化させる

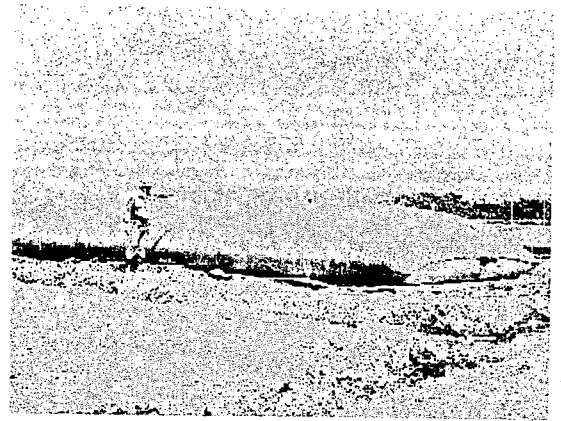


写真 4-1 袋詰脱水処理工法

『高機能型』袋詰脱水処理工法』の開発を目的として

行った。なお、本工法は前節における「中間処理」と「再利用」を兼ねるものである。

「高機能型」袋詰脱水処理工法をダイオキシン類汚染底質の封じ込め技術に用いることにより、底質の環境基準(150pg-TEQ/g)を超過し、土壌の環境基準(1,000pg-TEQ/g)以下の底質を袋内に封じ込めるとともに脱水・減量化して適切に保管することが可能になる。また、脱水時に生じる排水中のダイオキシン類の平均濃度は、ダイオキシン類含有量 150~1,000pg-TEQ/g の底質に適用した場合、排水基準(10pg-TEQ/l)以下とすることが可能であることが実験により確認されている。さらに、ダイオキシン類汚染排水処理を併用することで、より安全な施工が可能になるとともに、土壌の環境基準を超過する底質や土壌に対しても「高機能型」袋詰脱水処理工法を封じ込め技術として適用することが可能となる。

なお、国土交通省より平成 15 年 6 月に出された『河川、湖沼等における底質ダイオキシン類対策マニュアル』(案)において、「高機能型」袋詰脱水処理工法は「袋詰め工法」として、「除去底質(150~1,000pg-TEQ/g)」を「土質材料として利用する」場合の「陸上処分」に示されている。

4-2-2 充填実験

(1)目的

本実験では、袋材および凝集剤のろ過性能への影響を明らかにするために、袋へのダイオキシン類汚染試料の充填実験を行った。

(2)試料

実験では、試料、袋材、凝集剤について以下のものを利用して行った。試料としては、①廃棄物焼却場の排煙に起因するダイオキシン類を含有する試料 1、②農薬工場からの排水に起因するダイオキシン類を含有する試料 2 の二種類のものを 19mm メッシュのふるいにかけて礫やごみなどを取り除いて用いた。各試料に対して基本的な土質試験とダイオキシン類含有量試験を行った結果を表 4-1 と図 4-2 に示す。また、袋材としては、一般的な土木工事で用いられるジオテキスタイルである袋材 1 とろ過性能を高めるため高密度に織られたジオテキスタイルである袋材 2 の 2 種類を用いた。各袋材の基本特性については表 4-2 に示す通りである。さらに、凝集剤としては、ポリ塩化アルミ(PAC)と高分子凝集剤としてカチオン系凝集剤を土壌に応じて使い分けた。なお、アニオン系凝集剤については、予備実験として行った土研式加圧ろ過試験(巻末参考資料 1)において排水速度を加速させる効果はあったものの、ろ過性能がカチオン系凝集剤と比較して小さかったため本実験では用

いなかった。

封じ込め実験では、上記に示す二種類の試料に水道水を加水し含水比 600%に調整した後、20L の大きさの袋を用いた実験ケースでは土槽から漏斗を用いて自然流下させ充填した。また、200L の大きさの袋を用いた実験ケースでは電動ポンプを用いて直接ジオテキスタイル製袋へ充填した。試料の充填後、袋からの排出水を採取瓶により採取し、ダイオキシン類の濃度を測定した。実験状況を写真 3-2 に、実験ケースを表 4-3 に示す。

表 4-1 土質試験結果

	土粒子の密度 (g/cm ³)	含水比 (%)	液性限界 (%)	強熱減量 (%)	含有量(平均) ダイオキシン類(pg-TEQ/g)
試料 1	2.665	66.3	51.7	6.63	71,500
試料 2	2.596	27.1	48.9	6.62	790

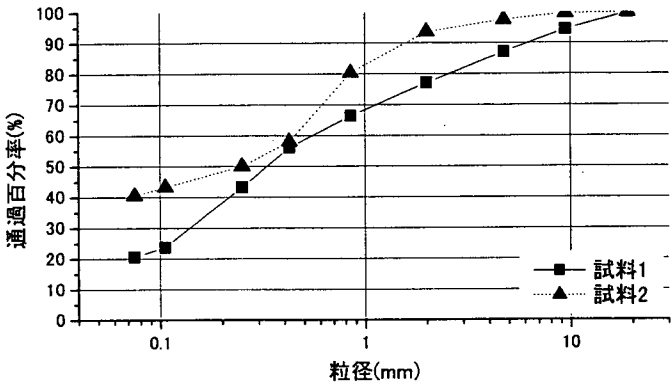


図 4-2 粒径分布曲線

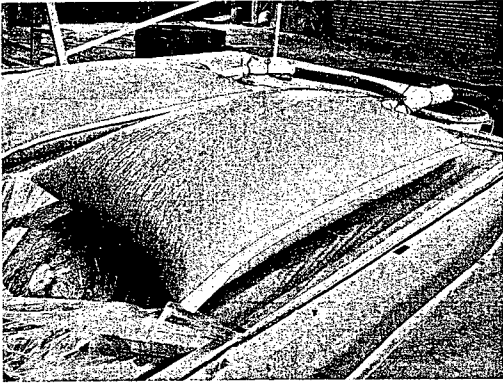


写真 4-2 実験風景

表 4-2 袋材特性

	袋材の 種類	材 質	厚さ(mm)	単位質量 (g/m ²)	引張強さ (N/cm)	透水係数 (cm/s)	A.O.S.* (mm)
袋材 1	織布	ポリエステル	0.350	210	716	1.5*10 ⁻³	0.108
袋材 2	織布	ポリエステル	0.225	155.2	274	4.3*10 ⁻⁴	<0.068

*布の開口径、ガラスビーズにより測定

表 4-3 実験ケース

Case	濃度	袋材	大きさ	凝集剤
1	試料 1	袋材 2	20L	—
2	試料 1	袋材 2	20L	PAC50ppm
3	試料 2	袋材 2	20L	—
4	試料 2	袋材 2	200L	カチオン系 1,000ppm

(3)実験結果

実験結果を図 4-3 に示す。なお、いずれの実験についても袋からの排水が観測されなくなるまで 20L の袋のケースで 2 時間、200L で 24 時間程度であった。また、各ケースについて、排水の平均濃度と注入した土壌・底質に含まれる有害物質のうち袋内に残留した割合を表 4-4 に示す。これらの結果から、ろ過性能の高い布材や凝集剤添加を使用することにより、通常の充填と比較して排水中のダイオキシン類の濃度が減少することが確認された。また両者を併用することにより 99.9%以上のダイオキシン類を袋内に封じ込めるとともに脱水・減量化できた。

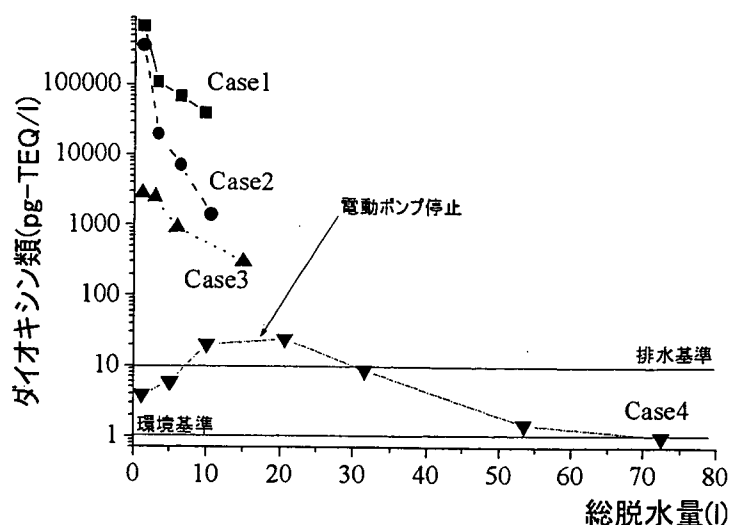


図 4-3 排水中のダイオキシン類濃度

表 4-4 袋内に封じ込められたダイオキシン類の割合
(袋内に封じ込められたダイオキシン類量/注入したダイオキシン類量)

Case	濃度	袋材	凝集剤	割合	平均排水濃度
1	71,500pg-TEQ/g	袋材 1(20L)	—	99.5%	140,000pg-TEQ/l
2			添加	99.8%	45,000pg-TEQ/l
3	790pg-TEQ/g	袋材 2(200L)	—	99.5%	860pg-TEQ/l
4			添加	99.9%	7.3pg-TEQ/l*

*赤褐色の排水が観測された。試料中の鉄が酸化したものと考えられる。

より詳細に実験結果を見ていくと、凝集剤の添加による影響については、ケース 1, 2 を比較すると、PAC の添加により排水中のダイオキシン類が約 1/3 に低下していることが確認された。このことは、PAC の添加によりフロックが形成され、充填した試料が袋材によりろ過されやすくなったため袋内にとどまったことに起因すると考えられる。また、カチオン系の高分子凝集剤と高密度に織られた袋材 2 を併用したケース 4 は、同じ試料を充填したケース 3 と比較して、排水中のダイオキシン類濃度が 1/100 にまで低下していることが確認された。袋に充填したダイオキシン類量に対する、袋内に留まったダイオキシン類の割合は、従来の袋詰脱水処理工法は 99.5% 程度であったが、「高性能型」袋詰脱水処理工法では 99.9% 以上となることが明らかになった。

また、袋詰脱水処理工法のろ過メカニズムは 4-4 のようになると考えられる。袋材 1 を用いたケースでは、脱水・減量化が進行するにつれて排出水中のダイオキシン類濃度が低下した。これは、ジオテキスタイルの内側に充填試料による膜(膜ろ過では汚れと称される)が生じ、排水が進むにつれその膜が成長していくことによりろ過性能が高まるためと考える。一方、ろ過性能の高い袋材 2 では注入開始後排出水中のダイオキシン類濃度が上昇し電動ポンプ停止後低下した。これは、試料の充填が進むにつれ袋に張力が大きくなり袋材の目が開くことで濃度が上昇し、電動ポンプ停止後脱水が進むにつれ張力が低下し袋材の目が小さくなるとともに充填試料による膜が形成され濃度が低下したと考える。袋材 1 でそのような現象がみられないのは、試料の充填量が少なく張力がほとんど働かなかったことや袋材の強度が比較的高かったこと、袋材のろ過性能と比較して充填試料に

よる膜の持つろ過性能の寄与する割合が高いためと考えられる。

これらの実験結果から、適切な袋材を用いて袋を作成し、対象となる土壌に有効な凝集剤を選定すれば、「高機能型」袋詰脱水処理工法はダイオキシン類汚染底質を封じ込めながら、脱水・減量化を可能にする工法として有効であることが確認された。なお、適切な袋材や有効な凝集剤を選定する手法としては、「土研式加圧ろ過試験（参考資料-1）」を提案している。

	状態		排水	袋張力	
①	充填前				
②	充填開始		全面	かかり始める	袋内全体は充填による乱れが生じ、そこから排水されるため、布材のろ過効果が支配的
③	充填中		上面が支配的	充填とともに増加	粗い土粒子の沈降により底面に泥膜が形成され、そこからの排水はろ過される。一方上面からの排水については2と同様に布材のろ過効果により支配される。ここで布材の引っ張り強度が低いと張力による目開きの影響を受ける。
④	充填停止直前		上面が支配的	最大	底面の泥膜がさらに成長し、そこからの排水中に含まれる土粒子はより少なくなる。一方上面からの排水については3と同様に布材のろ過効果により支配される。また、張力が最大になるため目開きの影響を受ける布材も存在する。
⑤	停止後		上面が支配的	排水とともに減少	ポンプ停止により乱れがなくなるとともに土粒子が沈降することで、上面からの排水に含まれる土粒子は減少する。また、底面の泥膜はさらに成長する。
⑥	自重圧密		全面		未圧密土からの間隙水の排水および蒸発となる。
⑦	圧密終了				自重による圧密の終了。

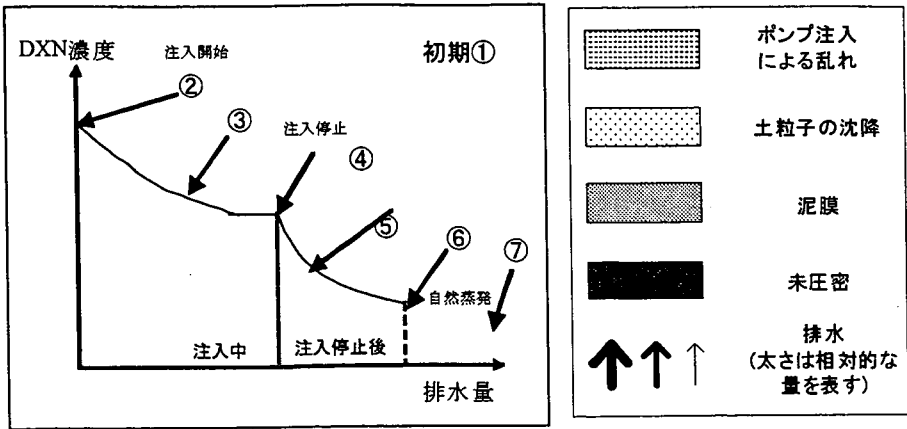


図 4-4 袋詰脱水処理工法のろ過メカニズム

4-2-3 保管実験

(1)目的

本実験は、袋詰脱水処理工法を用いて封じ込められたダイオキシン類汚染試料から、ダイオキシン類汚染の移動・拡散の可能性について確認するために、袋詰めした汚染試料のタンクリーチング試験を行った。

(2)試料

前述の注入実験により作成した脱水・減量化が終了した後の袋に入ったダイオキシン類汚染試料を用いて行った。なお、ダイオキシン類汚染試料の含有量は $71,500\text{pg-TEQ/g}$ 、袋の大きさは 20L 、凝集剤を添加しないケース 1 のものを用いた(図 4-5)。

(3)手順

- ① 袋に入ったダイオキシン類汚染試料の重量を測定する。水槽中の純水量が固液比 $1:10$ となる 64L に 1 日目の分析用として 20L を加えた 84L となるように調整し、試料を袋に入れたまま水没させた。蒸発を防ぐために水槽の上部はフィルムにより密閉した。
- ② 水槽中の水を 1, 90, 365 日後に分析のため 20L 採取し、ダイオキシン類濃度の分析を行った。
なお、90 日後の採取の後、再度水の量が 64L となるよう純水を加水した。

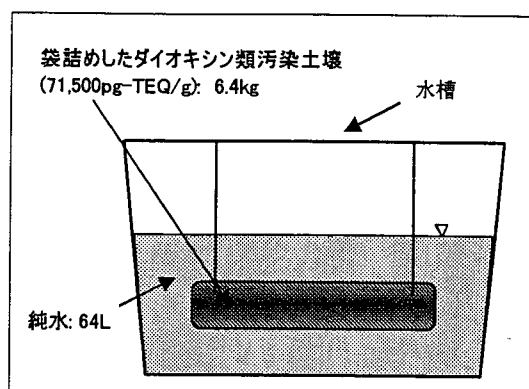


図 4-5 実験概要図

(4)結果

実験の結果を表 4-5 に示す。1 日目の測定結果と比較して、90, 365 日目のダイオキシン類濃度は低下している。1 日目の濃度が高くなった理由として、袋の表面に付着していた土粒子が純水中に拡散したためと考えられる。したがって、施工時には袋詰脱水処理後に袋の表面に付着した土粒子を洗浄する作業が必要であると考えられる。一方、90, 365 日目ではその土粒子が水槽内で沈降し濃度が低くなった。

表 4-5 実験結果

	1 日	90 日	365 日
ダイオキシン類濃度 (pg-TEQ/l)	4.4	3.6	0.35

この実験結果から、袋詰脱水処理工法により封じ込めたダイオキシン類汚染底質からのダイオキシン類の移動・拡散は、袋材により土粒子の移動・拡散が抑制される場合では、水中であっても極めて少ないと予想される。

4-2-4 排水処理技術の検討

(1)目的

袋詰脱水処理工法の脱水・減量化の過程で生じるダイオキシン類を含む排水の処理技術を開発するため、「凝集沈殿処理」、「活性炭ろ過処理」及び「膜モジュール処理」による実験を行った。

(2)凝集沈殿処理

①目的

懸濁物質に保持されているダイオキシン類の除去を目的として、凝集沈殿の改良手法を用いて排水処理実験を行った。

②実験

ダイオキシン類を含有する排水試料に凝集沈殿処理（無機凝集剤＋高分子凝集剤）を行い、その上澄み水に凝集助剤を添加し、懸濁水とした後に、再度凝集沈殿処理を行った。具体的な手順は以下の通りである。

1)排水試料作成方法

袋詰脱水処理工法からの排水と同等程度のSSを持つ排水試料を、二種類の汚染土壌（4-2-2 充填実験で用いたものと同等）を用いて、高濃度排水（2,500pg-TEQ/l）、低濃度排水（29pg-TEQ/l）を作製した。

2)凝集沈殿処理

第一回凝集沈殿処理

- 試料排水原水 20L に PAC 添加 (50ppm)、150rpm、4 分攪拌。なお、容器は直径 30cm 高さ 30cm、容量約 21.2L のステンレス容器を用いた。
- 水酸化ナトリウム溶液 (1N) で pH7.3 に調製、150rpm、4 分。
- 高分子凝集剤（アニオン系 4ppm）を添加、150rpm、1 分、50rpm、5 分攪拌
- 30 分静置。
- 上澄み液（水深 1cm 程度まで採取、約 18L）をサイホンの原理で採取。（第一回処理水）
- 第一回処理水のダイオキシン類。濁度、SS を測定。

第二回凝集沈殿処理

- 凝集助剤を SS として 100ppm 分を第一回処理水に添加する。
- 凝集助剤添加後 5 分間攪拌した後、第一回目凝集沈殿処理 i～iv と同じ方法で凝集沈殿処理を行い上澄み液（水深 1cm 程度まで採取、約 17L）を採取。（第二回処理水）
- 第二回処理水のダイオキシン類。濁度、SS を測定。

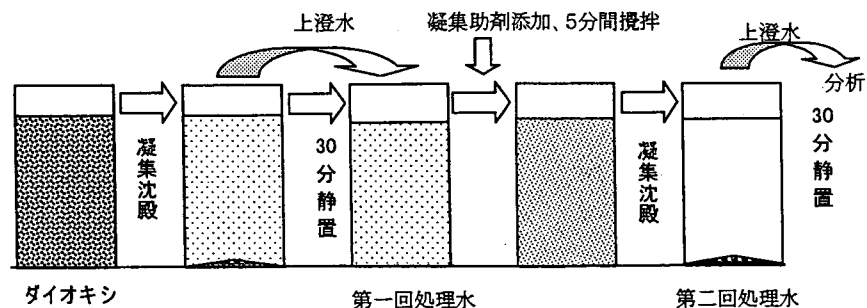


図 4-6 実験方法

なお、添加した凝集助剤は以下の通りである。ただし、低濃度排水に関しては凝集助剤を、高濃度排水で成績がよく、また品質が安定している乾燥粘土のみとし、凝集助剤添加後の攪拌時間および凝集助剤添加量を変化させて同様の凝集沈殿処理を行った。

凝集剤添加量： 無機凝集剤 PAC 50ppm + 高分子凝集剤（アニオン系）4ppm

凝集助剤： 有機質土、乾燥粘土（乾燥トチクレイ）、天然ゼオライト#70

③結果

表4-6 高濃度排水実験結果

	凝集助剤	SS (mg/l)	濁度 (度)	ダイオキシン類 濃度(pg-TEQ/L)	除去率
原水	—	22	10.8	2,500	—
第一回処理水	—	2以下	0.4	20	99.20%
第二回処理水	有機質土	3	1.2	4.7	99.81%
	乾燥粘土	4	0.4	3.8	99.84%
	天然ゼオライト#70	6	0.7	8.0	99.68%
	無し	4	0.4	9.6	99.62%

表4-7 低濃度排水実験結果

	凝集助剤濃度	助剤添加後 攪拌時間	SS (mg/l)	濁度 (度)	ダイオキシン類 濃度(pg-TEQ/L)	除去率
原水	—	—	19	6.5	29	—
第一回処理水	—	—	2	0.3	0.24	99.17%
第二回処理水	100ppm	5分	3	0.2	0.0068	99.98%
	100ppm	50分	3	0.3	0.11	99.62%
	500ppm	5分	2以下	0.4	0.0073	99.97%

2,500pg-TEQ/Lという高濃度排水に対しても、第一回処理水は99%以上の除去率であったが、ダイオキシン類の排水基準を満足することはできなかった。第二回処理水は最高で99.84%の除去率を示すとともに4検体とも排水基準は満足し、特に有機質土と粘土が良好であった。なお、処理水のSSや濁度とダイオキシン類の相関は認められなかった。

低濃度排水（29pg-TEQ/L）に関しても第一回処理水は99.17%、第二回処理水で99.62～99.98%の除去率を示し、高濃度排水とほぼ同じ除去率であり、排水基準および環境基準も満足した。また、凝集助剤の添加後、凝集助剤が分散すれば5分間の攪拌で充分であり、また、凝集助剤の添加量も100ppmで充分であることが実験で確認された。

なお、第一回処理水より第二回処理水のSSが同じか大きい値となったことに関しては、過剰な凝集剤がろ紙上に析出したためと考えられる。

④まとめ

室内試験では、凝集沈殿処理が適正に行われれば1回の凝集沈殿でほぼ99%の除去率が得られることが明らかになった。これは排水のダイオキシン類濃度が1,000pg-TEQ/Lという高濃度でも、排水基準に適合するようになり、さらに100pg-TEQ/L程度の濃度であれば環境基準に適合させることが可能である。ただし、実際の工事現場における処理では濁度濃度の変動などが予想されるので、より確実に期す場合やさらにダイオキシン類の除去が必要な場合には、凝集沈殿処理とろ過等を組

み合わせをすることを考慮する必要がある。

凝集沈殿処理を行った際の沈殿物に関しては、袋詰脱水処理工法の施工中は袋に充填することが廃棄物処分量を減らすために有効であり、施工後は廃棄物処理法に準拠して適正に処分する必要がある。ただし、高濃度排水の場合、第一回処理沈殿物の初期の濃度が高くなる可能性があり、ダイオキシン類の濃度を確認した上で無害化処理施設に搬入することが望ましい。

(3)活性炭ろ過処理

①目的

懸濁物質に吸着しているダイオキシン類の除去を目的に、ろ過材を用いて排水処理実験を行った。

②実験

ろ過材のL(層厚)/D(粒径)を300に統一し、6種類(ろ過砂、アンスラサイト、珪藻土、バーライト、活性炭、ろ過砂+アンスラサイト)のろ過材について予備実験を行った結果、活性炭とPAC+アニオン系高分子凝集剤が最も優れたろ過効果を示した。

そこで本実験では、活性炭(粒径0.9mm、層厚270mm)をろ過層に用い、PAC(50ppm)+アニオン系高分子凝集剤(4ppm)を凝集剤として添加した。また排水試料としては、凝集沈殿実験と同様に袋詰脱水処理工法からの排水と同等のSSを持つ排水試料を、汚染土壌(4-2-2充填実験で用いた高濃度汚染土壌と同等)を用いて作製(1,900pg-TEQ/L)し実験を行った。

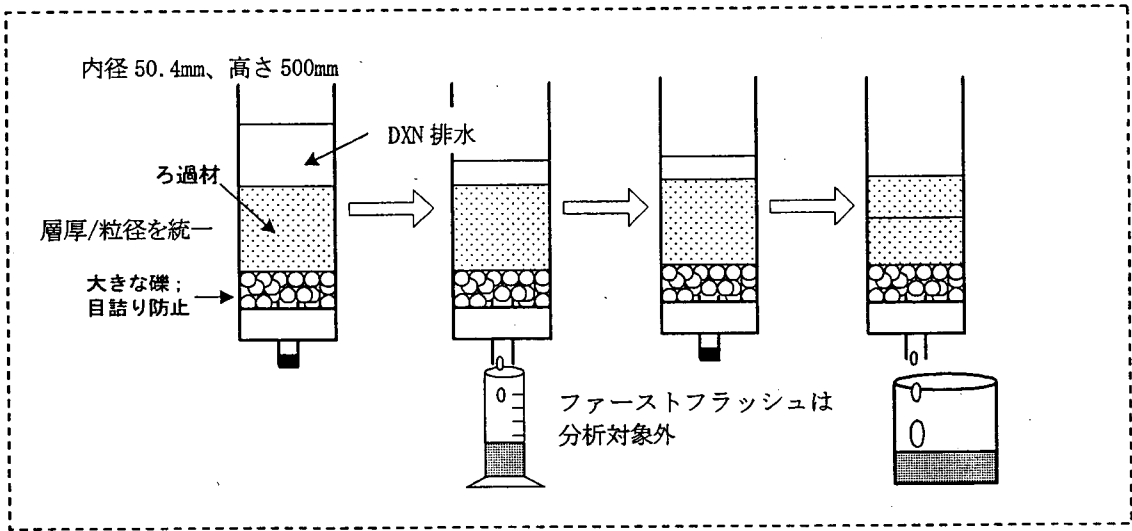


図 4-7 実験手順

③結果

表 4-8 実験結果

試 料		濁度(度)	SS(mg/l)	pH	ダイオキシン類濃度(pg-TEQ/L)	除去率
試料排水(凝集剤添加前)		8	17	5.7	1,900	—
ろ過排水	凝集剤無し	3	3	6.5	170	91.05%
	凝集剤有り	<1	2	6.9	3.0	99.84%

1,900pg-TEQ/L という高濃度の排水に対して、凝集剤を添加し活性炭でろ過したケースでは、排水基準以下に濃度を下げることができ、除去率は99.84%であった。

④まとめ

一般的に、活性炭は化学的な吸着能力に優れていることから、溶解性有機物の吸着除去を目的と

して高度処理に用いられているが、懸濁物質のろ過（分離）能力も高いことが確認された。ただし、ろ過砂やアンスラサイト等と比較して高価であることや、リサイクル性が低いこと等から、活性炭処理の前に凝集沈殿処理や砂ろ過処理を行うなど、活性炭を出来るだけ延命化させるシステム作りが必要だと考える。

また、処理を終えた活性炭などのろ過材については、凝集沈殿処理の沈殿物と同様に袋詰脱水処理工法の施工中は袋に充填することが廃棄物処分量を減らすために有効であり、施工後は廃棄物処理法に準拠して適正に処分する必要がある。

(4)膜モジュールによる排水処理システム

①目的

ダイオキシン類に汚染された排水を経済的かつ簡便に処理できる信頼性の高い排水処理システムとして、ろ過膜モジュールを用いた小型（長さ：1.50m、幅：1.00m、高さ：1.95m）の可搬式処理装置（写真 4-3）を開発している。なお、本技術開発は、独立行政法人土木研究所の民提案型共同研究として、土木研究所、不動建設株式会社並びにセントラルフィルター工業株式会社が共同して、開発を進めているものである。

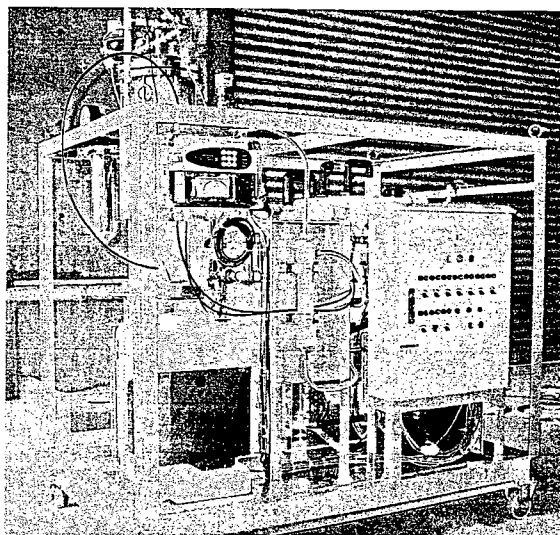


写真 4-3 膜モジュールを用いた排水処理システム

膜モジュールによる排水処理は、正しくは「カートリッジ式ろ過膜モジュールシステム」と名付けられ、ダイオキシン類に汚染された排水を、現地で排水基準値以下に浄化でき、処理水の直接放流が可能とする。その主な特長は表 4-9 に示す通りである。

カートリッジ式ろ過膜モジュールシステムは「前処理プロセス」と「分離処理プロセス」から成り、処理フローは図 4-10 に示す通りである。

1) 前処理プロセス

プレフィルターと精密ろ過膜で、SS 濃度が数十～数百 mg/l の汚染水を数 mg/l 程度まで除濁するプロセスである。

2) 分離処理プロセス

中間タンク、ろ過膜モジュール、超高感度濁度計で構成され、コロイド分や有機物などの微粒子を除去し、処理水を外部に排出するプロセスである。ろ過膜モジュールは何百本もの中空糸膜を内

蔵したクロスフローろ過方式の装置である。クロスフローろ過方式では、図 4-8 に示すように、汚染水は中空糸膜の内部を膜面に沿って流れる。この時、中空糸膜は膜の孔径より大きい粒子径の懸濁物質が膜壁を通過するのを阻止するので、汚染物質は元の汚染水タンクに循環する。結果として、膜の孔径より小さい微粒子と水だけが中空糸膜の膜壁を通り抜けて処理水として膜外に透過流出する。

表 4-9 「カートリッジ式ろ過膜モジュールシステム」の主な特長

①高度な排水処理	ダイオキシン類に汚染された排水を、現地で排水基準値以下に浄化でき、処理水の直接放流が可能となる。
②処理品質確保が容易	事前のトリータビリティテストを行うことにより、汚染水が排水基準値以下となることが確認されたろ過膜モジュールを、実際の浄化処理装置に用いるので、処理水のダイオキシン類濃度は排水基準値以下になることが保証される。また、運転操作は、全て自動運転のため、特殊な運転技術は不要であるとともに、ろ過膜モジュールの破損などの不測の事態に備え、超高感度濁度計による汚染漏洩監視システムを装備している。
③広範な適用範囲	処理対象の排水の性状（懸濁質の粒度分布および成分組成、濃度、有機物や溶存成分など）の影響を「前処理プロセス」で排除し、段階的に微粒子を除去していくので、効果的な排水処理が可能となる。
④機動性と柔軟性に富むシステム	小型の可搬式の排水処理システムであり、処理が必要な現場へ簡単に輸送できる。また、大量の排水処理に対しても、カートリッジ式ろ過膜モジュールを増設するだけで、容易に対処できる。
⑤廃棄物発生が少量	吸着剤や活性炭を使用しないので、これらの吸着材料の交換などが不要であり、また汚染物はろ過膜モジュール内に全て封じ込められるので、その部分だけを最終処分すればよい。

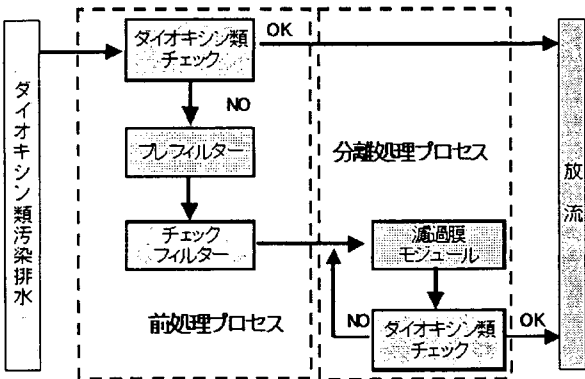


図 4-8 処理フロー

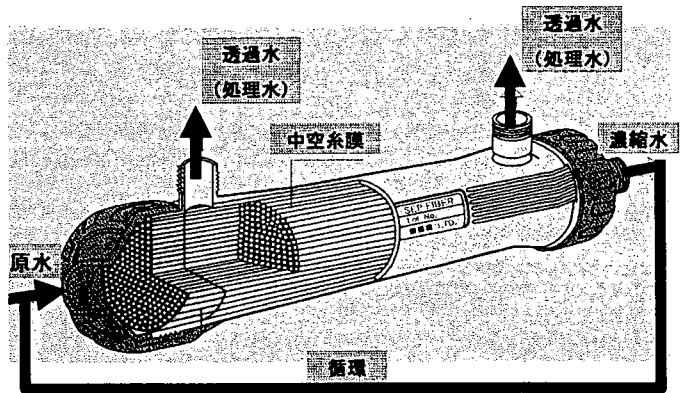


図 4-9 ろ過膜モジュールの構造

②実験

本システムの浄化効果を確認するために、カートリッジ式ろ過膜モジュールシステムによる排水処理試験を行った³⁾。実験は、二種類の汚染土壌（4-2-2 充填実験で用いたものと同等）をもとに、高濃度排水（3,800pg-TEQ/l）、低濃度排水（23pg-TEQ/l）を作製した。その後、それらの排水を小型のカートリッジ式ろ過膜モジュールシステムにより排水処理した。

③結果

試験結果を表 4-10 に示す。ケース 1 の処理前の原水（3,800 pg-TEQ/L）を分離処理した結果、3.7 pg-TEQ/L となった。ケース 2 では、同様に 23 pg-TEQ/L が 0.031 pg-TEQ/L となった。両ケースともにダイオキシン類が 99.9%以上除去されたことを確認した。

表 4-10 実験結果

ケース	原水濃度(処理前) (pg-TEQ/L)	処理水濃度 (pg-TEQ/L)	除去率
1	3,800	3.7	99.9%
	SS: 38 濁度: 16	SS: <1 濁度: <0.1	
2	23	0.031	99.9%
	SS: 15 濁度: 6.5	SS: <1 濁度: <0.1	

④まとめ

ろ過処理を主体とする本システムは、処理効果が確実で、取り扱い易さに優れており、ダイオキシン類汚染浄化対策工事の実施の際に発生する様々な排水処理に広く活用できるものと考えている。

以下の三つの課題を解決し、平成 15 年度中に実用化する予定である。

- 1) 処理能力 10～100 (m³/日/台) で、4 トン車程度に積載可能な実用機の開発
- 2) 取り扱い等について利用マニュアルの整備
- 3) 試験施工の実施

4-2-5 まとめ

- ① 適切な袋材を用いて袋を作成し、対象となる土壌に有効な凝集剤を選定すれば、「高機能型」袋詰脱水処理工法はダイオキシン類汚染底質を封じ込めながら、脱水・減量化を可能にする工法として有効であることが確認された。また、ダイオキシン類汚染底質を充填した袋詰脱水処理土からのダイオキシン類の移動・拡散はほとんどみられなかった。
- ② ダイオキシン類を含む排水の処理技術として凝集沈殿処理や活性炭処理、膜モジュールといった手法で排水基準以下にまでダイオキシン類を低下可能であることを確認した。また、凝集沈殿処理は沈殿物、活性炭処理は使用後の活性炭の処分などが問題となる可能性がある。

【参考文献】

- 1) 森啓年・小橋秀俊・柴田靖：「建設現場で遭遇するダイオキシン類汚染対策マニュアル（素案）—汚染拡大防止措置について—」，月刊土木技術 Vol. 58 No. 10，土木技術社，2003. 10
- 2) Karlheinz Ballschmiter 他：「ダイオキシン—化学・分析・毒性—」，pp. 35-80，（株）エヌ・ティー・エヌ，1999. 10
- 3) 松下正憲・桑原正彦・渡辺幸夫・森川泰・恒岡伸幸、森啓年：「カートリッジ式膜モジュールによるダイオキシン類汚染土壌からの排水処理」，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 第 9 回講演集，pp. 132-133，2003. 6

第5章 陸域の汚染対策工法の開発

5-1 ダイオキシン類の土壌中における移動・拡散

5-1-1 既往の研究成果

(1)土壌粒子への吸脱着特性

第1章でも整理したとおり、ダイオキシン類はオクタノール/水分配係数の値が高い親油性物質であり、土壌に対して非常に強く吸着し、水にはほとんど溶解しないと考えられている。

そのほか、土粒子への吸着能に影響を与える因子としては、粒子径の影響が考えられる。堆積物中におけるダイオキシン類について東京湾で行った調査では92%が75 μ m以下の粒子に吸着しており、その中でも3:4の比率(重量換算)で5 μ m以下の土粒子に多く吸着されている結果が示されている(表5-1)。土木研究所における調査結果からも、ダイオキシン類汚染土壌について細粒分ほどダイオキシン類の含有量が大きいという結果が出ている(表5-2)。この原因としては、細粒分は粗粒分と比較して比表面積が大きく、ダイオキシン類をより多く吸着できるためと考えられている。また、空気中の粒子を採取してダイオキシン類を分析した結果では粒子径2 μ m以下の粒子にダイオキシン類が多く含まれることから粒子径の影響がみられる。

表5-1 ダイオキシン類の粒径別の挙動〔交通エコロジー・モビリティ財団(2001)〕

調査対象	項目	75 μ m以上	75 μ m以下	
			75~5 μ m	5 μ m以下
PCDD+PCDF	構成比(%)	8	52	40
	吸着比	1	3	4
コプラナーPCB (co-PCB)	構成比(%)	15	58	27
	吸着比	1	2	1.5

注1. 調査地点は、St. 11(多摩川河口表層泥)

注2. 分析は、①全量、②75 μ m以上、③75 μ m以下、④5 μ m以下、を分析し、底泥の濃度を比較し、試料中の既存量を重量比で標準化した値(吸着比)を用いて検討した。

表5-2 粒径別のダイオキシン類含有量〔土木研究所の研究成果、全て濃度はpg-TEQ/g〕

	原土		礫	砂	シルト1	シルト2	粘土
			75 -2 mm	2 -0.075 mm	0.075 -0.0409 mm	0.0409 -0.005 mm	0.005 mm 以下
PCDD	16,000	12,000	140	4,000	6,900	20,000	34,000
PCDF	61,000	50,000	420	16,000	23,000	81,000	150,000
co-PCB	3,200	910	17	420	550	1,100	1,600
Total	80,000	63,000	580	20,000	30,000	100,000	190,000
	平均 71,500						

(2) 土壌中での移動・拡散

前述のようにダイオキシン類は強い親油性、極めて低い水溶解度を示すことから、土壌の表層に留まりやすい。焼却に由来するダイオキシン類は、煤塵等とともに地表に降下する。そして、その後も土壌の表層（0～5cm）に滞留している。地表からの汚染は図 5-1 に示すような鉛直分布をとることが観測されている。

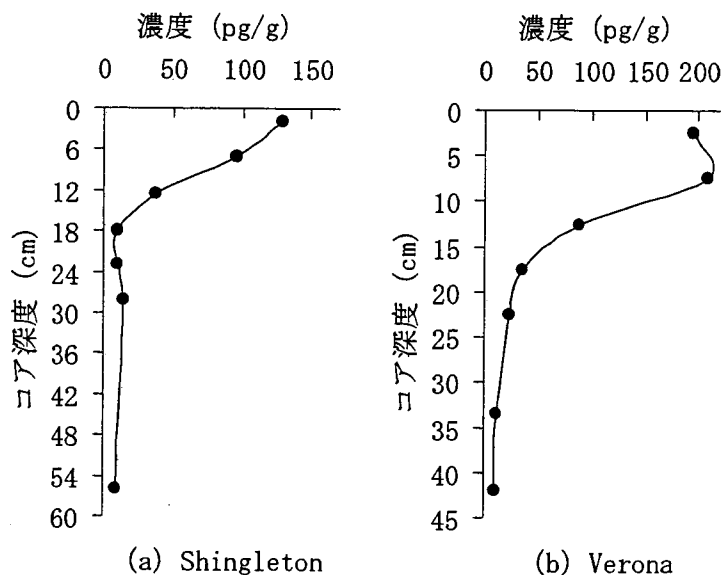


図 5-1 米国ミシガン州にある土壌中の総 PCDD・PCDF 濃度とコアの平均深度
〔公害防止の技術と法規編集委員会(2000)〕

次に、焼却灰を過去に地中に埋設したこと等を原因として、ダイオキシン類が表層より下に存在している場合におけるダイオキシン類の地盤中での移動・拡散については、Eglin Air Force Base で地下 10cm の所にダイオキシン類を埋め込んで経過を観察した実験が行われている。調査の結果によれば、12 年間に 10cm 程度の移動・拡散が認められている（図 5-2 参照）。深さ方向の分布は最大値を中心に対称になっていることが確認され、ダイオキシン類の土壌中への移動・拡散速度は上下方向でほぼ等しいことがうかがえる。

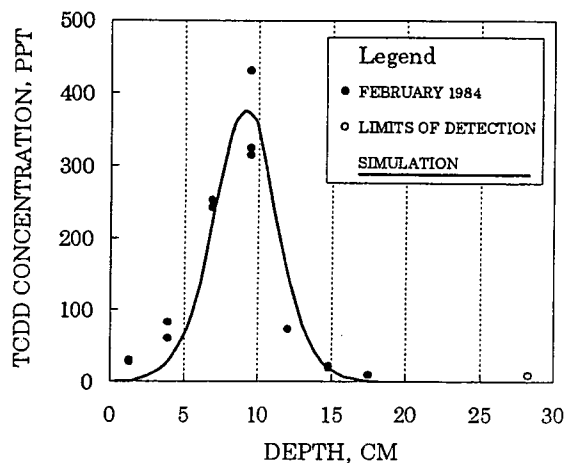


図 5-2 ダイオキシン類の垂直方向への移動・拡散測定結果

土壌中のダイオキシン類の移動・拡散に関しては、有機溶剤や界面活性剤の影響も見受けられる。2, 3, 7, 8-TCDD 汚染は、しばしば 2, 4, 5-トリクロロフェノキシ酢酸 (2, 4, 5-T) の不純物として発生しており、圧倒的に多量の 2, 4, 5-T や乳化剤などとともに土壌中を移動・拡散していく可能性がある。また、廃油を繰り返し散布された場合、油が土中のダイオキシンのキャリアとして働く可能性もある。

界面活性剤についてもダイオキシン類の浸出能を高めることが考えられる。表 5-3 に示すとおり、ラウリル硫酸ナトリウム 0.01% 水溶液を用いて 3 種類の土壌について TCDD の分配係数が求められた結果、界面活性剤により TCDD の浸出能を高め、水に対する溶解度が高まっている。この結果は界面活性剤の存在により汚染地からダイオキシン類の地下水への移行性が高まることとなる。界面活性剤以外に、ペンタクロロフェノールやクレオソート油なども同様な働きを示すと考えられる。

表 5-3 0.01%界面活性剤の存在下での土壌／水間の 2,3,7,8-TCDD の分布

Soil	pH 4			pH 7			pH 8.5		
	Cw	Cs	log Koc	Cw	Cs	log Koc	Cw	Cs	log Koc
Eglin Air Force Base, FL	0.031	875	6.24	0.041	832	6.10	0.16	328	5.10
Times Beach, MO	0.0125	950	6.50	0.047	826	5.86	0.18	280	4.81
Visalia, CA	0.068	728	5.70	0.016	340	5.09	0.20	200	4.76

Cw: 水中濃度 ng/ml, Cs: 土壌中濃度 ng/g (Puri et al. 1989)

5-1-2 ダイオキシン類の土壤中における挙動に関する実験

文献検索の結果から、ダイオキシン類は土壤中において土粒子に強く吸着し、その移動・拡散性は極めて低いことが確認された。しかし、ダイオキシン類が地下水とともに移動・拡散するポテンシャルや、ダイオキシン類汚染土壤がどの程度周辺環境に負荷を与えるかを実際のダイオキシン類汚染土壤を用いて定量的に調査した事例はほとんどない。そこで、実験ではダイオキシン類が地下水とともに移動・拡散するポテンシャルを調査する「非懸濁態ダイオキシン類に関する実験」および雨水や地下水等の土壤への浸透に伴うダイオキシン類の周辺土壤への移動・拡散を把握する「ダイオキシン類の移動特性に関する実験」を行った。なお、いずれの実験においても、ダイオキシン類の測定方法は旧環境庁が定めたいわゆる公定法に基づいている。

(1)非懸濁態ダイオキシン類に関する実験

①目的

本調査は、起源が異なる二種類のダイオキシン類汚染土壤を対象に、図 5-3 に示すように懸濁態ダイオキシン類(土粒子(SS、コロイドも含む)に吸着されているダイオキシン類)と非懸濁態ダイオキシン類(水に溶解していると考えられるダイオキシン類)を定量的に測定し、ダイオキシン類が地下水とともに移動・拡散するポテンシャルを定量的に把握しようとするものである。

②手法

清掃工場に起因するダイオキシン類汚染土壤である試料 1 (含有量 63,000pg-TEQ/g)と農薬工場に起因するダイオキシン類汚染土壤である試料 2(含有量 790pg-TEQ)について調査を行った。各試料に対して、2mm のふるい粉碎を行った後、固液比 1:10 にて 6 時間振とうを行った。その後、振とう液に対して以下の操作を行った。

- 1) 試料に対して、2mm のふるいを用いて粉碎を行った後、固液比 1:10 にて 6 時間振とうを行う。振とう液は pH、濁度、SS の測定を行う。(振とう液)
- 2) 振とう液 1) に $1\mu\text{m}$ -GFP (グラスファイバーフィルターペーパー) を用いて固液分離し、ろ過した液相に対して pH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。 $(1\mu\text{m}$ ろ液) 残渣に対してもダイオキシン類含有量測定を行う。
- 3) $1\mu\text{m}$ ろ液 2) の液相に $0.45\mu\text{m}$ -MF (メンブランフィルター) を用いて固液分離し、ろ過した液相に対して pH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。 $(0.45\mu\text{m}$ ろ液) 残渣に対してもダイオキシン類含有量測定を行う。
- 4) $0.45\mu\text{m}$ ろ液 3) の液相を遠心分離(毎分 3,000 回転、20 分)により固液分離し、上澄み液に対して pH、濁度、SS、ダイオキシン類濃度測定を行う。(遠心分離液) 残渣に対してもダイオキシン類含有量測定を行う。

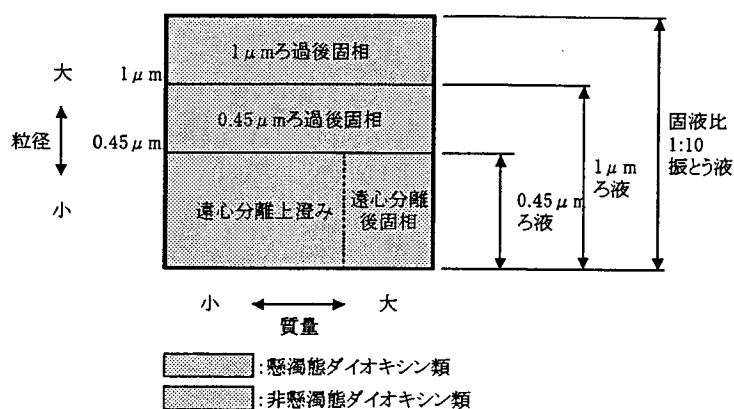


図 5-3 懸濁態と非懸濁態ダイオキシン類の分類

③結果

実験結果を図5-4～5-12、表5-4～5-5に示す。遠心分離液を非懸濁態のダイオキシン類と仮定すると、溶出するダイオキシン類は土壤に含まれるダイオキシン類の $6.4 \sim 7.5 \times 10^{-6}$ と僅かである(環境庁告示46号法の条件下)。また、懸濁液中のダイオキシン類同族体別構成比を比較すると、 $1 \mu\text{m} \rightarrow 0.45 \mu\text{m} \rightarrow$ 遠心分離と分画を進めるにつれて、水に比較的溶解しやすいco-PCB($K_{ow}=10^6$ 程度)の割合が増加する傾向があった。なお、残渣のダイオキシン類同族体別構成比については統一した傾向はみられなかった。

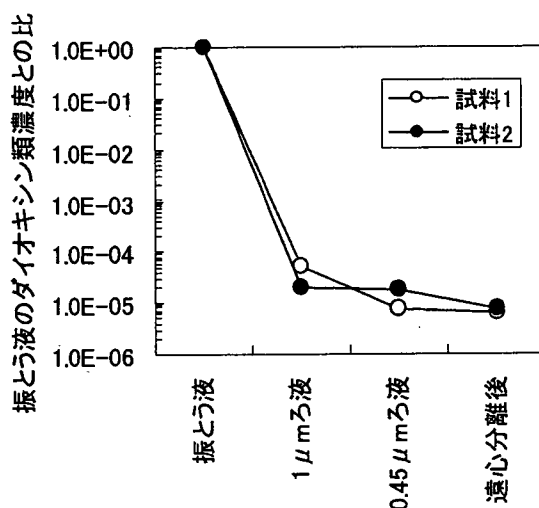


図5-4 実験結果

表5-4 実験結果(試料1: 63,000pg-TEQ/g)

		ダイオキシン類	pH	濁度	SS	濃度 /初期濃度
振とう液		6,072,000 pg-TEQ/l *計算値	7.28	12,200	93,000	100%
1μm	残渣	24,000pg-TEQ/g				
	通過液	320pg-TEQ/l	7.12	2.03	7.5	0.0053%
0.45μm	残渣	54,000pg-TEQ/g				
	通過液	47pg-TEQ/l	7.45	0.86	7.5	0.00074%
遠心分離	沈殿物	430pg-TEQ/g				
	上澄液	39pg-TEQ/l	7.38	0.51	-	0.00064%

* (試料のダイオキシン類含有量) × 1000 / {1/(固液比) + 1/(土粒子の密度)} から計算

同族体別構成比(試料1, 実測濃度)

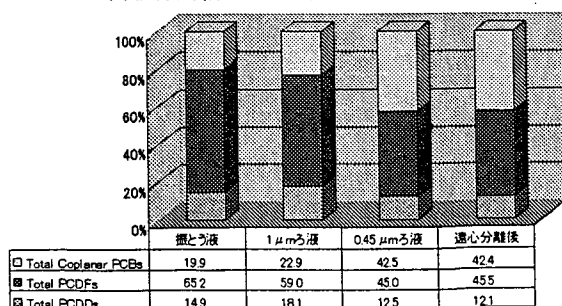


図5-5 同族体別構成比(ろ液)

同族体別構成比(試料1, 毒性等量)

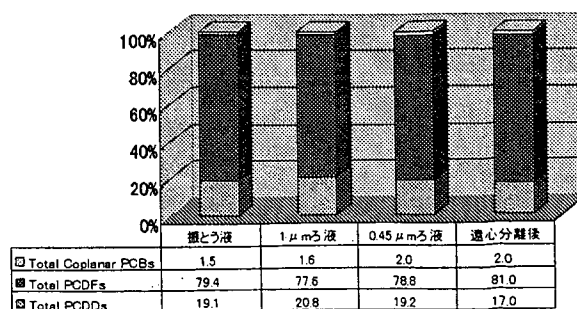


図5-6 同族体別構成比(ろ液-TEQ)

同族体別構成比(試料1, 粒径別実測濃度)

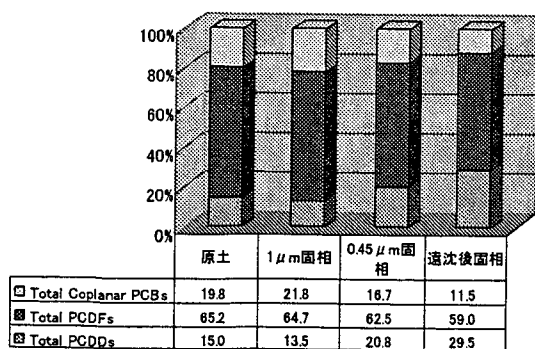


図5-7 同族体別構成比(残渣)

同族体別構成比(試料1, 粒径別毒性等量)

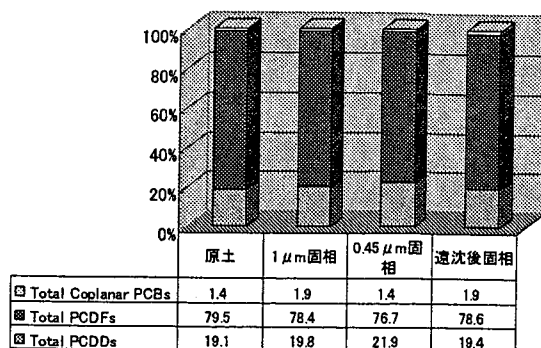


図5-8 同族体別構成比(残渣-TEQ)

表5-5 実験結果(試料2: 790pg-TEQ/g)

		ダイオキシン類	pH	濁度	SS	濃度 /初期濃度
振とう液		76,000pg-TEQ/l 計算値	3.30	15,600	90,500	100%
1 μm	残渣	440pg-TEQ/g				
	通過液	1.5pg-TEQ/l	3.41	0.63	1.3	0.0020%
0.45 μm	残渣	660pg-TEQ/g				
	通過液	1.4pg-TEQ/l	3.37	0.00	測定不可	0.0018%
遠沈	沈殿物	測定不可				
	上澄液	0.57pg-TEQ/l	3.37	0.00	-	0.00075%

* (試料のダイオキシン類含有量) × 1000 / {1/(固液比) + 1/(土粒子の密度)} から計算

同族体別構成比(試料2, 実測濃度)

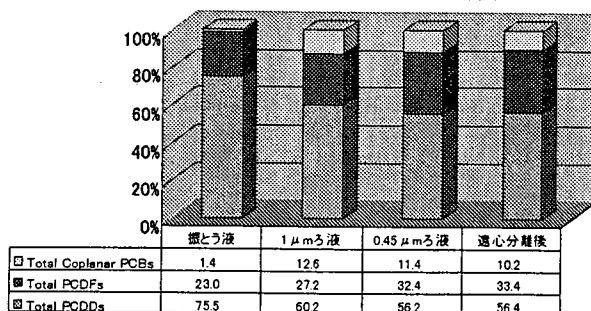


図5-9 同族体別構成比(ろ液)

同族体別構成比(試料2, 毒性等量)

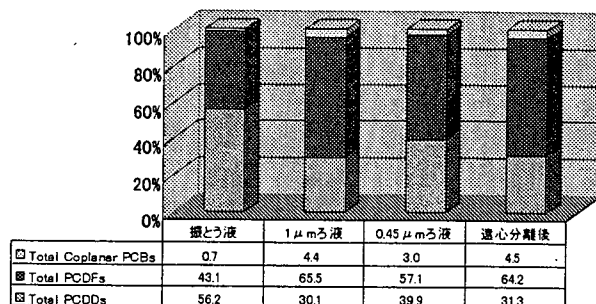


図5-10 同族体別構成比(ろ液-TEQ)

同族体別構成比(試料2, 粒径別実測濃度)

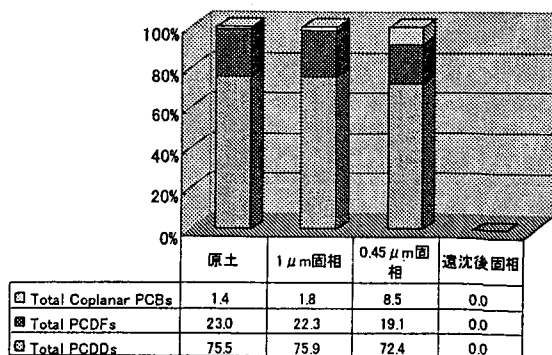


図5-11 同族体別構成比(残渣)

同族体別構成比(試料2, 粒径別毒性等量)

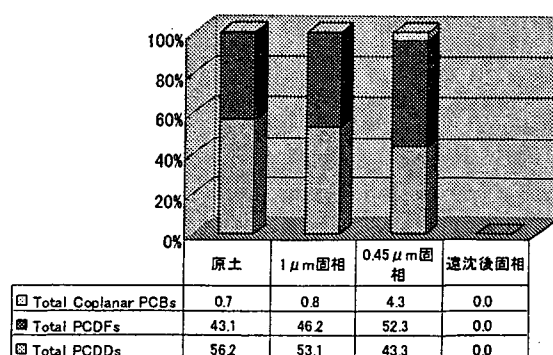


図5-12 同族体別構成比(残渣-TEQ)

④まとめ

遠心分離液を非懸濁態のダイオキシン類と仮定すると、地下水とともに移動・拡散するポテンシャルがあると考えられるダイオキシン類は僅かであった。この結果は、ダイオキシン類のオクタノール/水分配係数 (K_{ow}) が非常に大きく、水に溶解しにくく土粒子に吸着しやすいこととよく対応する。ただ、文献値から計算で求めたダイオキシン類の水への溶解度 ($1.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-12}$ 程度) と比較すると、非懸濁態ダイオキシン類の割合はそれよりやや大きいものとなっている。これは非懸濁態ダイオキシン類の中に $0.45 \mu\text{m}$ 未満かつ比重 1 以下の微粒子に吸着したダイオキシン類が含まれているためと考えられる。

以上の結果から、ダイオキシン類に汚染された土壌からのダイオキシン類の移動・拡散は、非懸濁態ダイオキシン類が地下水とともに移動・拡散したとしても、全体として極めてわずかな量でしかなく、土粒子に吸着した懸濁態ダイオキシン類の移動・拡散が大きな影響を及ぼすと考えられる。

(2)ダイオキシン類の移動特性に関する実験

①目的

ダイオキシン類は土粒子へ強く吸着するため、土壌中のダイオキシン類の移動・拡散には土粒子に吸着した懸濁態ダイオキシン類の移動・拡散が大きな影響を及ぼすと考えられることが前述の実験により明らかとなった。そこで本実験では、ダイオキシン類汚染土壌の汚染拡大防止措置を適用する際の基礎資料とすることを目的に、ダイオキシン類汚染土壌を用いたカラム試験を行い、雨水や地下水等の土壌への浸透に伴うダイオキシン類の周辺土壌への移動・拡散について検証した。

②実験

以下の手法で充填する土壌などが異なる 5 ケースについて実験を行う。ケース 1～3 は汚染土壌からのダイオキシン類拡散、ケース 4、5 は無汚染土壌のダイオキシン類移動抑制効果について検証した。実験条件の詳細については表 5-6 に示す。

- 1) 透水係数が $1.0 \times 10^{-3} \sim 10^{-4} \text{cm/s}$ 程度となるように、ダイオキシン類汚染土壌もしくは無汚染土壌を充填し、通水カラム(直径 10cm、面積 78.5cm^2 、高さ 10cm)を作製する。
- 2) ケース 1～3 については純水、ケース 4、5 ではダイオキシン類を含む汚染水を用いて下方より飽和状態にした後、通水速度は 1ml/min (1cm^2 あたり 0.013ml/min) 程度で上方から下方へと通水を行う。
- 3) 所定の通水量毎に通過水のダイオキシン類の定量分析を公定法に基づき行う。
- 4) 火山灰質粘性土を充填したケース 5 では、非懸濁態ダイオキシン類の挙動を把握するため、カラム通水前の汚染水と通過水のダイオキシン類濃度の測定とともに、それぞれの通過水に遠心分離(毎分 3,000 回転、20 分)を行った後、 $0.45 \mu\text{m-MF}$ を通過させた検体についても分析を行う。

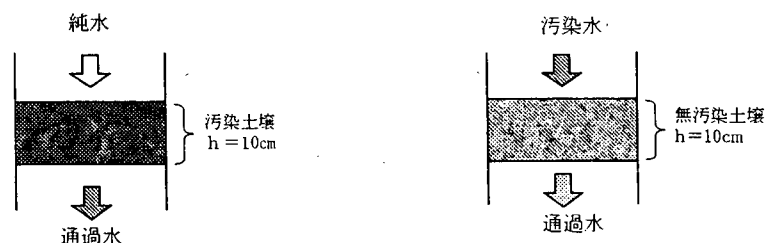


図 5-13 カラム試験概要

表 5-6 実験ケース

ケース	通水試料		充填試料	
	種 類	濃度 (pg-TEQ/L)	種 類	含有量 (pg-TEQ/g)
1	純水	—	試料 1	61,000*
2	純水	—	調整試料 (試料 1+砂質土)	5,300
3	純水	—	試料 2	790
4	汚染水	1,100	無汚染土壌 (砂質土)	—
5	汚染水	136	無汚染土壌 (火山灰質粘性土)	—
	うち非懸濁態	0.15		

*試料を再分析した結果

③結果

実験の結果を表 5-7 に示す。ケース 1～3 については充填した土の乾燥質量を 1kg(充填密度 約 1.3g/cm³)と仮定したときの充填試料の全ダイオキシン類量から、また、ケース 4、5 については汚染水のダイオキシン類濃度と総通水量から求めた全ダイオキシン類量から、カラムを通過したダイオキシン類量の全ダイオキシン類量に対する割合を併せて求めた。

表 5-7 実験結果

ケース	分析結果(pg-TEQ/l)				カラム通過水中の ダイオキシン類量 /ダイオキシン類全体量 (%)
	0～2L	2～20L	20～40L	40～60L	
	0～ 0.025L/cm ²	0.025～ 0.25L/cm ²	0.25～ 0.51L/cm ²	0.50～ 0.76L/cm ²	
1	150		45	21	7.1×10^{-3}
2	220	32	50	43	5.4×10^{-2}
3	12	0.26	—	—	3.6×10^{-3}
4	通過水		360	300	33
5	通過水		0.0099	1.6	0.40
	うち非懸濁態		0.0088	0.011	4.8

④考察

ケース 1～3 の結果から汚染土壌から移動・拡散したダイオキシン類の割合は、60L 通水時で全体の 0.01%程度であった。また、ケース 1、3 と比較してケース 2 の割合が 1桁程度大きなものとなっている理由として、汚染土壌に砂質土を混合したことに伴い透水性が増加し、ダイオキシン類を含む土粒子が移動・拡散しやすい環境になったためと考えられる。ケース 4、5 については、無汚染土壌の存在により、ダイオキシン類の移動・拡散を 60L 通水時に 70～99%程度にまで低減することが確認された。これについても、ケース 1～3 と同様に砂質土を用いたケースの移動抑制効果が火山灰質粘性土と比べると低い結果となった。さらにケース 5 においてはカラムを通過する非懸濁態ダイオキシン類の割合が、懸濁態ダイオキシン類の割合の 10 倍以上高いことが確認された。しかし、全体のダイオキシン類の通過量からするとその割合は 1%程度であり、移動・拡散には懸濁態ダイオキシン類の寄与が大きいと考えられる。

以上の結果から、実際の汚染土壌に含有されるダイオキシン類の移動・拡散は、前述の非懸濁態ダイオキシン類に関する実験結果と同様に大部分がダイオキシン類の吸着した土粒子が土壌中を移動・拡散することに伴うものであることが明らかになった。また、その量は 60L 通水という非常に

厳しい条件下においても、全体の 0.01%程度であり、それは地盤の透水性に影響を受けると考えられる。さらに、周辺土壌へ移動したダイオキシン類は厚さ 10cm の周辺土壌により 70～99%程度、移動が抑制されることが確認された。なお、その効果についても、土壌の透水性の影響を受けることが伺えた。

5-1-3 まとめ

以上の既往の研究成果と実験結果から、ダイオキシン類は土粒子に強く吸着するため、ダイオキシン類の吸着した土粒子が土壌中を移動・拡散することにより汚染が拡大するが、その移動・拡散性は極めて低いことが明らかになった。しかし、砂質土のように透水性の高い地盤においては、土粒子の移動に伴うダイオキシン類の移動の可能性があることが伺えた。

しかし、そのような状況においても、ダイオキシン類に汚染された土粒子の移動・拡散を抑制することにより、ダイオキシン類の汚染拡大を防止することが可能であると考えられる。したがって、土粒子の移動を抑制する汚染拡大防止措置はダイオキシン類汚染土壌対策として有効であると結論付けられる。

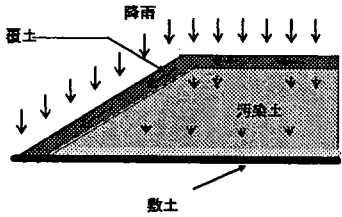
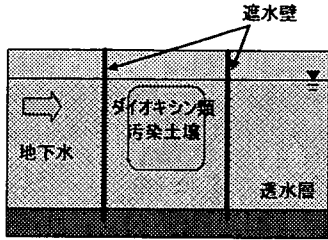
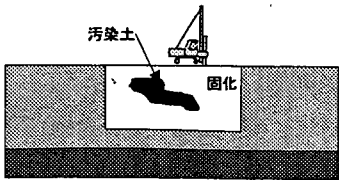
5-2 汚染拡大防止工法の開発(覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法)

5-2-1 目的

陸域のダイオキシン類汚染土壌の環境リスクを低減する汚染拡大防止工法の開発を目的に、覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法の適用性の検討を行った。各工法の概要を表5-8に示す。

これらの汚染拡大防止措置の目的として、周辺環境とダイオキシン類に汚染された土壌を分離することにより、①露出面からのダイオキシン類に汚染された土壌の直接摂取の防止、②大気への飛散や雨水や排水へのダイオキシン類に汚染された土粒子の流出の防止、③地下水への移動・拡散などによるダイオキシン類の移動・拡散の防止が挙げられる。

表 5-8 土壌対策の概要

工法	概要
■覆土・敷土工法 	遮水性の高い覆土・敷土材料により土壌に含まれるダイオキシン類の保管場所から外部への移動・拡散を防止する工法である。 覆土は、汚染土壌の大気中への飛散を防止すると共に、高濃度汚染土壌の場合は雨水の浸透を減少させることを目的として設置する。一方、敷土はそのフィルター効果により、土粒子に付着したダイオキシン類の外部への流出を防止する。
■遮水壁工法 	遮水性能が高い壁構造又は壁と底盤からなる構造でダイオキシン類により汚染された土壌を封じ込め、汚染経路の遮断および地下水流の制御によりダイオキシン類の外部への移動・拡散を防止する工法である。
■固化工法 	固化工法は、セメント系材料を用いて土壌を固化処理することによって、周辺環境へのダイオキシン類の移動・拡散を防止する工法である。 セメント系材料の水和反応により土壌の物理特性が改善され、高い強度発現性(ダイオキシン類の付着した土粒子の移動を防止)と遮水性(内部からの水の移動を抑制するとともに降雨などによる外部からの水の浸入を防止)を発揮する。

5-2-2 適用性の検討

(1) 覆土・敷土工法

①適用可能性

文献調査、実験結果よりダイオキシン類の吸着した土粒子が土壤中を移動・拡散することにより汚染が拡大することから、遮水性等の特性をもつ材料によって覆土・敷土を施工することにより、ダイオキシン類に汚染された土粒子の移動・拡散を防止することは可能であると考えられる。

②実施例

国内事例としては大阪府能勢町における実施が確認されている。また、諸外国でも数例実施されており、土壤中の移動が少ないため覆土のみで対応しているサイトもみられる。恒久的な対策としては不溶固化処理を行った上で、覆土・敷土を実施しているサイト、粘土ライナーのみならず複合遮水工（コンポジットライナー）を採用しているサイトも存在する。主な事例として、ニューヨーク州ラブ・キャナル(米)（暫定的：覆土工法）、テネシー州ジャクソン(米)（恒久的：不溶・固化工法&覆土・敷土工法）、セベソ(伊)（恒久的：覆土・敷土工法）、マルスベルク(独)等がある。

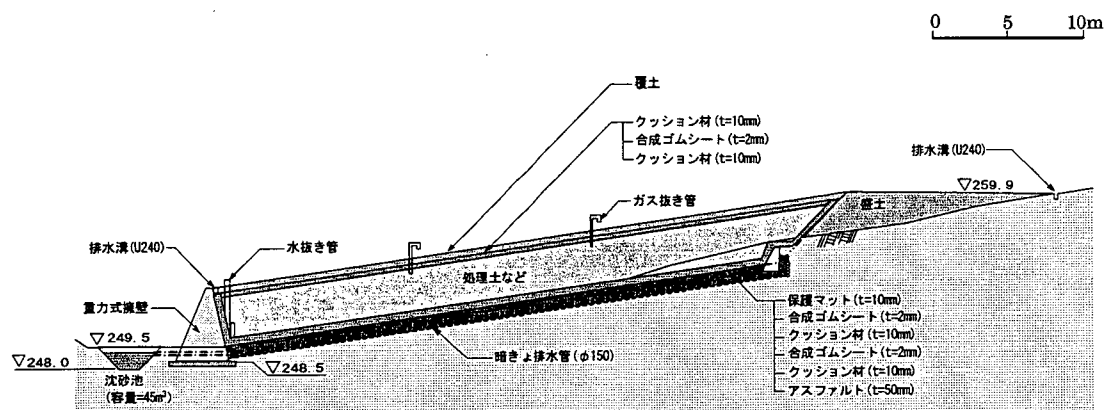


図 5-14 除去した土壌の保管施設の断面図(日経コンストラクション、2000.2.25)

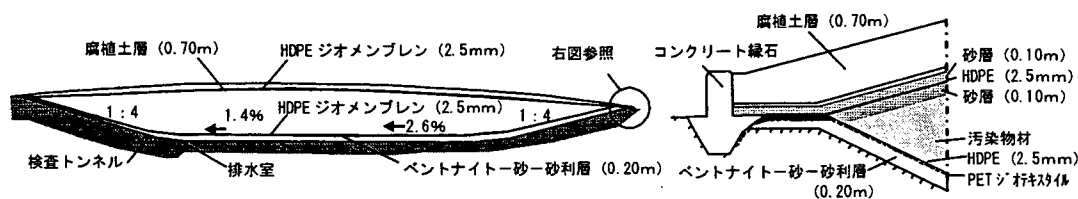


図 5-15 セベソ地区第二埋立て処分場断面図(左)、法面部詳細図(右) *HDPE: 高密度ポリエチレンシート

(水野克己: ベントナイトを使用したダイオキシン汚染土壌の環境汚染対策例)

③留意点

ダイオキシン類は油類などが浸入・混入している場合に、それらがキャリアになり移動性が高まるため留意が必要である。

(2) 遮水壁工法

①適用可能性

覆土・敷土工法と同様に遮水性等の特性をもつ材料によって遮水壁を施工することにより、ダイオキシン類に汚染された土粒子の移動・拡散を防止することは可能であると考えられる。

②実施例

国土交通省関東地方整備局京浜工事事務所鶴見川遊水池のダイオキシン類を含む PCB 汚染土壌の保管の際に使用されている。

③留意点

覆土・敷土工法と同様に、ダイオキシン類は油類などが浸入・混入している場合に、それらがキャリアになり移動性が高まるため留意が必要である。また、遮水壁の耐用年数についても考慮する必要がある。

(3) 固化工法

固化工法には原位置処理工法とプラント処理工法があり、現場の状況に応じた施工法の選択が可能である。前者は掘削せずに地盤中で汚染土壌を固化可能であり、後者は一旦掘削した汚染土壌をプラントにより安定処理する工法である。

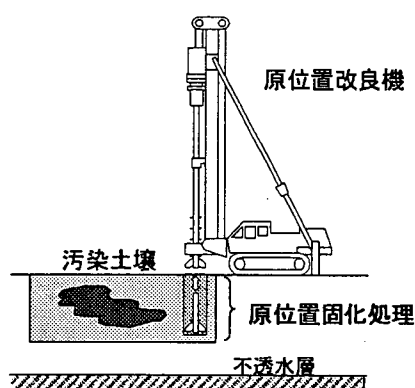


図 5-16 原位置処理工法／スラリー系機械攪拌混合

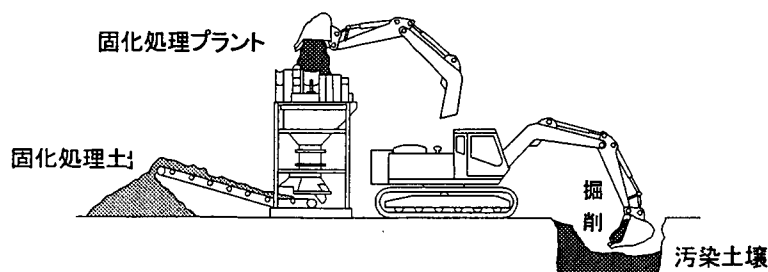


図 5-17 プラント混合／機械式攪拌混合

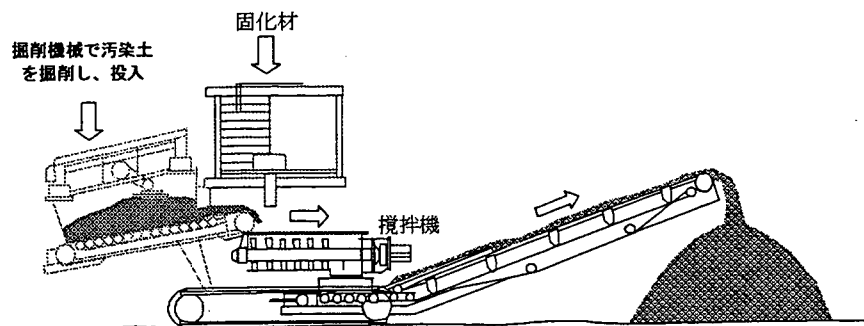


図 5-18 自走式固化プラントの例

①適用可能性

前述の各工法と同様に、固化材の使用により土粒子の移動を制限する固化工法の適用は可能であると考えられる。また、固化工法により所定の遮水性（透水係数）が確保できる場合には、遮水構造物としての適用も可能であると考えられる。しかし、非懸濁態ダイオキシン類の発生を抑制する効果については後述の土木研究所での実験により確認されているが、固化材の種類や添加量を与える影響など不明である点が多いため、適用の際には事前試験等により確認する必要がある。

②実施例

敷土・覆土工法と固化処理工法が併用された例として、テネシー州ジャクソン(米)がある。

③留意点

固化処理した場合でも処理土の外部への露出は防ぐべきであり、敷土・覆土工法との併用が望ましい。なお、固化処理は対象物を固形化（強度を付与）することで周辺環境への汚染の移動・拡散を防止するものであることから、最終処分としての浄化処理の方法（微生物浄化や植物浄化など）によってはその効果や作用に影響することもあるため、その際には使用しないなどの留意が必要である。

④実験

1) 目的

本実験は、固化工法の非懸濁態ダイオキシン類発生抑制効果をセメントの種類および添加量を変えた配合実験で確認し、実際の現場において固化工法を設計・施工する際の基礎データを収集する目的で行った。

2) 実験手順

- i 対象土(63,000pg-TEQ/g)に所定量(100~300kg/m³)の固化材を添加・混合する。混合にはホバート型ミキサーを使用し、混合時間は5分間(2.5分混合→切り返し→2.5分混合)とする。
- ii 混合後の試料をφ=5.0cm, h=10.0cmのモールドに詰め、円筒形供試体を作製する。
- iii 所定の養生期間(28日)が経過した供試体を用いて、JIS A 1216に従い一軸圧縮試験(3供試体)を行う。
- iv 一軸圧縮試験終了後の3供試体を混合し、環境庁告示46号法に従って作製した検液に対して、公定法によるダイオキシン類分析を実施する。

3) 結果

実験結果を表 5-9 に示す。固化材を添加することにより、ダイオキシン類汚染土壌からの非懸濁態ダイオキシン類の発生を 7 割以上抑制可能であるという結果を得た。固化材添加後の試料においては、一軸圧縮強さと非懸濁態ダイオキシン類の発生量の間に相関はみられなかった。固化材の種類と非懸濁態ダイオキシン類の発生量では、普通ポルトランドセメントと比較して、高炉セメント B 種の分析値が高い結果となった。固化実験の結果より、固化工法は高濃度のダイオキシン類汚染土壌から非懸濁態ダイオキシン類の発生に伴い周辺へ汚染が移動・拡散を防ぐには有効な手段と考えられる。

表 5-9 実験結果／固化材の種類および添加量と非懸濁態ダイオキシン類発生の関係

固化材		一軸圧縮強さ ($\times 10^2 \text{ kN/m}^2$)	ダイオキシン類分析	
種 類	添加量 (kg/m^3)		分析結果 (pg-TEQ/l)	非懸濁態ダイオキシン類発生抑制率 (%)
—	無添加	—	39	—
普通ポルトランドセメント	100	7.8	5.6	85.6
普通ポルトランドセメント	200	26.2	4.2	89.2
普通ポルトランドセメント	300	58.8	9.3	76.1
高炉セメント B 種	100	8.9	12.0	69.2
高炉セメント B 種	200	34.6	7.9	79.7
高炉セメント B 種	300	66.9	9.0	76.9

5-2-3 まとめ

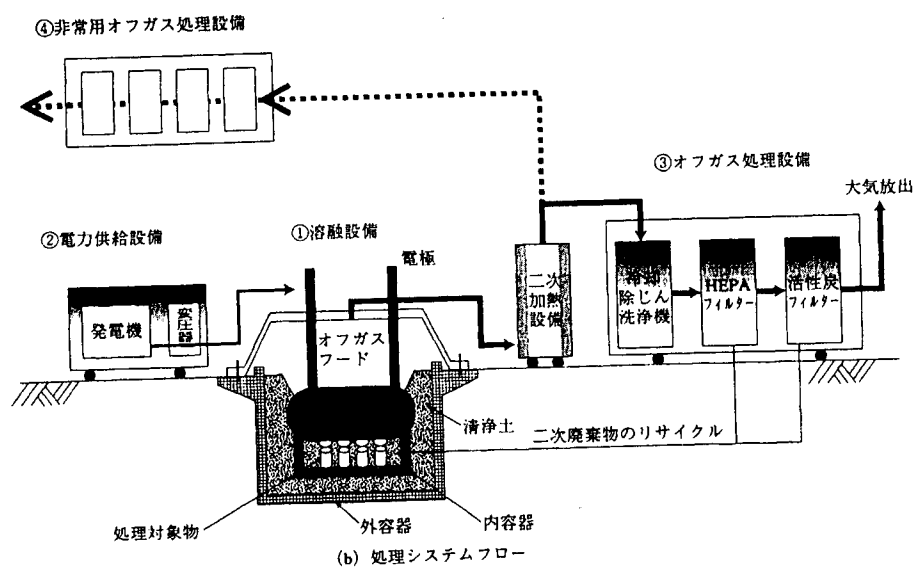
ダイオキシン類汚染土壌の対策技術として、覆土・敷土工法、遮水壁工法、固化工法の適用性を検討した。なお、実際の汚染対策工法の実施にあたっては、汚染拡大防止を実施する場所及び周辺の条件等を調査し、周辺への安全性が十分説明され封じ込めが受け入れられるようにすることが重要である。

今後は、実際のダイオキシン類汚染土壌の対策現場における知見をフィードバックすることにより対策やその選定法の精度を高める必要がある。

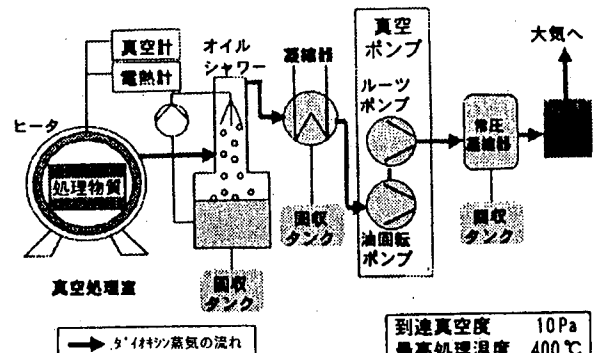
参考1 ダイオキシン類の処理技術

ダイオキシン類の処理技術について一覧表として表-1 にとりまとめた。

表-1 ダイオキシン類処理技術一覧表

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
① 溶融固化法 (ジオメルト法)	・地中に設置した容器内に汚染土壌を入れて電極を設置する。電極に通電し、発生した高熱(1600～2000℃)により土壌を溶融し、土壌中のダイオキシン類などの有機化合物を熱分解してCO₂、H₂O、HClなどになる。 ・これらCO₂などの排ガスは、溶融される土壌の上部に設置した覆い(オフガスフード)により捕集され、再加熱器に送られて850℃以上の温度で分解処理される。 ・我が国では、13000～87000pg-TEQ/gの汚染土壌15.6m³を0.011～0.16pg-TEQ/gまで浄化した実績あり。 ・1パッチの汚染土壌処理量が約100tの設備で浄化した事例あり。  ④非常用オフガス処理設備 ③オフガス処理設備 ②電力供給設備 ①溶融設備 電極 オフガスフード 二次加熱設備 HEPAフィルター 活性炭フィルター 大気放出 清浄土 二次廃棄物のリサイクル 処理対象物 外容器 内容器 (b) 処理システムフロー 図 溶融固化法(ジオメルト法)のシステムフロー (出典:公害防止の技術と法規 ダイオキシン類、公害防止の技術と法規 編集委員会編2000年8月)	・土壌 ・焼却灰	・鉄分、セラミック分、飛灰などの比率が高い場合に溶融困難となる場合がある。 ・溶融するために多量の熱エネルギーを必要とする。 ・設備が大きくなる。 ・高価である。

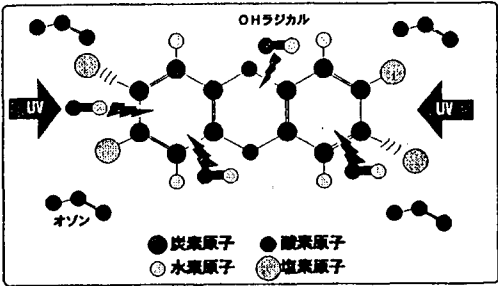
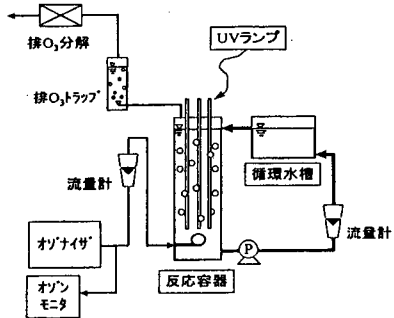
技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
② アルカリ触媒化学分解法 (BCD法)	・ダイオキシン類を分解、脱塩素化する「脱塩素化分解法」の1つの方法である。 ・汚染土壌に炭酸水素ナトリウムを3%程度添加、混合した後、窒素雰囲気下で反応器中を350～400℃に間接加熱することで、土壌中のダイオキシン類の塩素を引き抜き(脱塩素化)、無害化する。 ・引き抜かれた塩素は、添加されたNaと結合し、塩化ナトリウムとして土壌中に残存する。 ・脱塩素化されなかった微量のダイオキシン類も土壌から蒸発し、ガスとして捕集する。ガス状で分離したダイオキシン類は冷却によりガスを液化して回収する。回収した微量のダイオキシン類はアルカリ性試薬(水酸化カリウムあるいは水酸化ナトリウム)を添加し、300℃以上の条件で無害化する(分解→脱塩素化)。 ・処理実績としては、米国のスーパーファンドサイトで適用され、イリノイ州ノウケガン港の汚染底質(88ng-TEQ/g)を、浄化目標である5ng-TEQ/gまで浄化した。 ・国内の浄化実績としては、ダイオキシン類汚染土壌(6400pg-TEQ/g)を10kg/hで連続処理し、12pg-TEQ/gに浄化した実績がある。 下図にBCD法の処理フローの概略を示す。 図 アルカリ触媒化学分解法(BCD法)の処理フロー (出典:公害防止の技術と法規 ダイオキシン類、公害防止の技術と法規 編集委員会編2000年8月)	・土壌 ・焼却灰 ・DXN単体	・処理実績では10kg/hの処理量であり、大量の土壌を処理するには処理量の増大が必要である。 ・未分解の蒸発ガスを回収する設備が必要であり、当該設備を含めるとかなりの大型設備となる。 ・ガス回収設備を含めると設備が大型のため、処理コストが高くなる。 ・分解の副産成分として塩化ナトリウムが土壌中に残存するため、再利用に際し塩分の洗浄等の後処理が必要となる場合がある。

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
③ 超臨界水酸化法	- 水を374℃、22.1MPaの臨界点を超えて加熱、加圧すると、非常に溶解特性、分解特性に優れた超臨界状態になる。本法は、高温高压(400～600℃、25MPa)で超臨界状態の水が持つ溶解特性と分解特性を利用して汚染土壌中のダイオキシン類を溶出し、酸化分解する。 - 酸化分解反応においては、酸化剤等を添加し、二酸化炭素と水に分解する。 - これまでの浄化実績としては、室内レベルで50～12000pg-TEQ/gの汚染土壌を10pg-TEQ/g未満に浄化した例がある。	- 土壌 - 排水 - 焼却灰 - DXN単体	- 短時間の分解が可能であるが、装置の耐圧性、耐腐食性等に対する配慮が必要。 - 土壌の浄化では室内レベルである。
④ メカノケミカル法 (機械的手法)	- 高速で回転するボールミルを用いて物質を粉砕することによって、化合物の表面が化学的に活性化され、非加熱・常温条件下で起こりえない反応を進行させることができる。このことを利用して、汚染土壌とアルカリ性資材(CaO、Ca(OH)₂、高炉スラグ等)を混合粉砕することで脱塩素処理して無害化する。 - ダイオキシン類中のCl量に対して、アルカリ資材量はCa量で2倍以上添加することが望ましい(3～5倍が最良)。このような条件で、1～3時間の処理で98%以上(3～5倍添加した場合は99%以上)分解することが判明した。 390～2200pg-TEQ/gのダイオキシン類を含む焼却灰を1pg-TEQ/g未満に浄化した実績あり。	- 土壌 - 焼却灰	- オンサイトでの処理はできない - 現在は実験室レベルの検討のみであり、これから実証試験を計画予定
⑤ 真空加熱分離法	汚染土壌を減圧(0.13～1.3Pa)しつつ、加熱(600～800℃)することにより、ダイオキシン類の再合成を防ぎながら、熱分解する。 本方法はダイオキシン類以外に土壌中のヒ素、鉛、カドミウムなどの重金属類も分離回収することができる。 24000pg-TEQ/gのダイオキシン類を含有するシュレッターダストを0.8pg-TEQ/g未満に浄化した実績あり。  図 真空加熱分離法の設備構成 (出典: 細見正明、PCBの処理技術—化学処理を中心として、廃棄物学会誌Vol.11 No.3 2000)	- 土壌 - シュレッターダスト - 焼却灰	- 高温で処理するため、システム内への空気の進入による発火の危険性がある - 処理時間が長い - バッチ処理であるため、大量処理にはシステムの工夫が必要

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
⑥ 脱ハロゲン化技術(DCR法)	工法の原理は、窒素雰囲気・常圧下において触媒を併用し、ナトリウム単独、もしくはナトリウムとアルミニウムの混合物、あるいはアルミニウムや鉄などの金属類を脱ハロゲン化剤として使用して、有害ハロゲン化合物からハロゲンを脱離させ無害化する。 常温で非加熱による化学的処理方法のため、処理工程が単純で設備もコンパクトである。 触媒+脱ハロゲン化剤(Na) 2,3,7,8-四塩化ジベンゾ・パラ・ジオキシン ジベンゾ・パラ・ジオキシン + 塩化ナトリウム 図 脱ハロゲン化技術によるダイオキシン無害化図(例)	・土壌 ・灰	・分解の副産成分として塩化ナトリウムが土壌中に残存するため、再利用に際し塩分の洗浄等の後処理が必要となる場合がある。 ・最適な金属ナトリウムの配合量のコントロールが難しい。量を増やせば還元しやすくなるものの、コストが高くなる。
⑦ バイオレメディエーション	微生物が持つ化学物質の分解能力を利用して毒性化学物質や環境汚染物質を分解・無害化する技術である。 微生物の使用法としては、「汚染サイトの土着微生物の活性化」と「外部からの微生物の導入」がある。 また、生物を利用する技術としては「植物を利用した環境修復(Phytoremediation)」もある。 ・原位置、オンサイトのいずれの処理も可能である。 ・それぞれの菌ごとに分解できるダイオキシンが異なっている。	・土壌 ・焼却灰	・最も毒性の強い2,3,7,8-TCDDを効率よく分解する菌はまだ見つかっていない。 ・低コストであるが、処理に時間がかかる。 ・高濃度汚染の浄化には適さない。 ・使用する微生物の安全性を十分に確認し、地域住民の同意を得ることが必要。
⑧ 膜処理	ダイオキシン類は、水に難溶性で、多くは数μm以下の極微少な水中浮遊物質に吸着していると考えられる。そのため、微少な浮遊物質を精密な濾過装置で除去することにより付着しているダイオキシン類を同時に除去することが可能であると考えられる。精密な濾過装置として、中空糸膜を内蔵した膜モジュールを使用した事例がある。この事例での処理性能は、処理前の原水濃度3800pg-TEQ/Lが処理後に3.7pg-TEQ/Lで除去率99.9%以上と報告されている。 写真 排水処理装置 図 処理フロー (出典: 松下ら、カートリッジ式膜モジュールによるダイオキシン類汚染土壌からの排水処理、第9回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会 2003.6)	・排水	・濾過後の膜モジュール等の処分が必要。

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
⑨ 熱脱着分離 (ロータリーキ ルン熱脱着分 離、赤外加熱 脱着分離)	- 揮発性の有機有害土壌汚染物質を、何らかの加熱方法によって土壌から揮発分離し、土壌を清浄化するとともに濃縮汚染物質を別途処理することを前提とした技術である。 - ロータリーキルン熱脱着分離(間接加熱ロータリーキルン方式)と、赤外加熱脱着方式が実用化されている。 <間接加熱ロータリーキルン法> - 汚染土壌を間接加熱キルンに導入し、400～800℃程度で間接加熱する工法。 - ダイオキシン類を加熱分解するだけでなく、ガス化して二次燃焼炉で完全に分解することが可能。 排ガスは、消石灰および活性炭を吹き込む方式や、バグフィルターでダイオキシン類を除去する方式等が考えられる。(ガス化したダイオキシン類を凝縮器で液化化させ、廃PCBsの脱塩素化分解法(金属ナトリウム分散体法など)でも分解可能。) <赤外加熱脱着法> - シリコンカーバイド棒状発熱体を使用してベルトコンベヤ上の汚染土壌を加熱し、有機汚染を熱脱着し、焼却処理する方法。 - パイロットプラントは燃焼室、二次燃焼室、排ガス処理、計装制御、電力制御の各部から構成されている。原料は炉内をコンベアベルトで運ばれ、横方向から燃焼空気が吹き込まれる。加熱温度は1010℃、滞留時間10～180分。二次燃焼室は、幅0.9m、長さ2.7m、高さ0.9m。赤外脱着室からのガスは、赤外線加熱と燃焼空気吹き込みにより、1260℃に加熱され、1.5～2.2秒滞留する。燃焼ガスは、散水、ベンチュリースクラバー、分離等を経由し、浄化後排気される。	・土壌 ・焼却灰	・プラントが必要となり、原位置での処理は難しい。 ・原位置での処理を行うためにはプラントの小型化が課題。
⑩ 熱脱着法(揮 発脱離)	加熱および揮発促進ガスの吹き込みにより、飛灰から揮発脱離させる。揮発促進ガスとしては空気を用いる。本プロセスでは、その他の有機化合物も同時に揮発脱離し、飛灰とダイオキシン類およびその他の有機化合物を加熱段階で分離する。このため、処理後の飛灰中においてダイオキシン類の再合成が起こる可能性が非常に少なく、飛灰を急速冷却する工程を省略することができる。また、気相側に分離されたダイオキシン類を含む有機化合物は、触媒分解塔に導入され完全に分解される。触媒分解塔を出たガスは、活性炭吸着塔で水銀等を除去した後大気中に放出される。なお、酸素を10%含有するガスを流通させた系内で飛灰を加熱した場合、350℃ではダイオキシン類の94%が気相に移行するという報告もある。 <pre> graph TD A[飛灰貯槽] --> B[加熱器] C[高温空気] --> B B --> D[高温除塵] D --> E[触媒分解塔] E --> F[活性炭吸着塔] F --> G[排出] A --> H[重金屬処理槽] H --> I[処理飛灰] </pre> 図 揮発脱離分離フロー (出典: 塩崎ら、飛灰中のダイオキシン類の揮発脱離分解、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集Ⅱ、2000)	・飛灰	現在100kg/hの実証プラントでの実験段階

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
⑪ 還元分解 (水蒸気, 加熱脱塩)	<気相水素還元方式>: 密閉容器内で加熱蒸発させたダイオキシン類等の有機化合物を, 無酸素水素雰囲気中, 常圧下で850℃以上に加熱し, 触媒を用いることなく還元分解・脱塩素する工法。 無酸素雰囲気での反応のため, ダイオキシン類の再合成の可能性は低い。 固形・液状などでも容器に入る大きさならそのまま処理が可能なのが特徴。 <還元加熱脱塩方式>: 酸素欠乏状態(窒素置換等)で熱(400℃)を加えて脱塩素化する工法。処理物は外観的な変化が少なく, 凝縮水(HCl等含む), 排気(CO₂, H₂O等)が発生する。 処理温度が低いため, コスト的に有利な工法。 装置の小型化が可能で, 排ガス発生量が少ない点の特徴。 気相水素還元方式の例 還元加熱脱塩素方式の例	・土壌 ・灰 ・廃液	気相水素還元方式: ・高度な排ガス処理装置(ガス洗浄装置, 生成ガス燃焼器, 活性炭吸着装置等)が必要となりコストが高い。 ・(国内ではPCBの分解処理方式として位置付けられている。) 還元加熱脱塩素方式: ・国内外を含め煤塵の無害化装置としての実績のみ。 ・(土壌での実績が無い。)

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
⑫ 紫外線・光化学分解	・紫外線を照射することにより、ダイオキシンが光エネルギーを吸収し、分子中の塩素原子が活性化されフリーラジカルとなって離脱し、液体中の水素原子と置き換わり脱塩素化あるいはベンゼン環自体の開裂が行われる。紫外線単独処理の場合ダイオキシン類の除去率は濃度で約69.6%、TEQで68.1%であったとの報告がある。オゾンや過酸化水素を併用した促進酸化法が効果的である。  図 光化学分解の模式 (出典:堀井ら、光化学分解法による水中高濃度ダイオキシン類の分解処理、第11回廃棄物学会講演論文集、2000)	・排水	・高塩素化ダイオキシンを処理する場合には分解生成物に注意が必要。 ・土壌の場合表面しか照射できないため土壌を常時攪拌しておく必要がある。
⑬ 促進酸化法 (オゾン分解)	・促進酸化法はオゾン、紫外線、過酸化水素などの組み合わせにより、強酸化力を有するOHラジカルを発生させ、難分解性有機物を酸化・分解する処理方法。 ・浸出水などの処理対象物を供給水タンクから反応容器に連続注入する。その間にオゾンガス、あるいは紫外線などを反応容器内に注入してダイオキシンを分解除去する方法。 ・浸出水はあらかじめ生物処理あるいは凝集沈殿処理等を行っておくこともある。 ※第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集には ・二酸化マンガン触媒とオゾン発生設備からなる処理方式(1件) ・オゾンと紫外線とを併用する処理方式(2件) ・オゾンと過酸化水素を組み合わせた処理方式(1件) が報告されている。  図 実験装置 (出典:淵上ら、促進酸化法による浸出水中ダイオキシンの処理特性、第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、2000)	・浸出水	・酸化剤の組み合わせや適用条件が多岐に渡るため、最適プロセスは確立されていない。 ・現在のところ実験装置を用いての結果報告であり、実証プラントでの稼働状況はない。

技術の名称	原 理	処理対象	問題点と課題
⑭ 熔融固化法	・土壌や灰などの固形汚染物を熔融温度以上に加熱し、ダイオキシン類を熱分解する。固形汚染物は、熔融スラグ、熔融飛灰、排ガス(CO₂、H₂O、HClなど)になる。 ・熔融装置には種類が多いが、熱源で分類すると燃料式、電気式に大別される。さらに燃料式では表面熔融式(固定炉式、回転炉式、キルン式など)、コークスベッド式、旋回流式、酸素バーナー式などがある。電気式には、アーク式、電気抵抗式、プラズマ式、誘導式などがある。熔融装置の例を下図に示す。熔融炉内での処理以外に、原位置処理(原位置ガラス固化)がある。 図 熔融装置の例 (出典:高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル、越智広志、用水と水Vol.42, No.6, 2000)	・土壌 ・灰	・鉄分、セラミック分、飛灰などの比率が高い場合に熔融困難となる場合がある。 ・発生する熔融飛灰は重金属類や塩類を含むため、コンクリート固化などの再処理が必要である。 ・熔融するために多量の熱エネルギーを必要とする。 ・設備が複雑で高価であり、炉の補修等の維持管理費も膨大である。

参考文献: 廃棄物学会誌、Vol.11、No.3、pp.197-200、(2000)

高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理技術マニュアル、越智広志、用水と水Vol.42, No.6, 2000

ダイオキシン100の知識、左巻, 桑嶋, 水谷編著、東京書籍、1998年8月

地下水汚染・土壌汚染の現況と浄化対策、工業技術会、1993年11月

大成建設(株)技術資料

土壌と地下水のリスクマネジメント、(株)インタリスク、アジア航測(株)、2000年7月

公害防止の技術と法規 ダイオキシン類編、公害防止の技術と法規編集委員会編、2000年8月

第10回廃棄物学会研究発表会講演論文集、1999年10月

第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集、2000年11月

第8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 2002年6月

第9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 2003年6月

「DCR脱ハロゲン化工法」実証実験成果報告書: 鹿児島県川辺町、2003年

<ダイオキシン処理技術一覧表中の番号>

表中①、②の技術は平成11年に環境庁における実証調査において、評価、選定された技術である。

③～⑧の技術に関しては、現時点では技術開発の最終段階であって、早期の実用化が見込まれ、小規模な実証調査が可能と考えられた技術である。

⑨～⑬に関しては海外の技術や最近学会の論文等に発表され、土壌にも適用が可能と考えられる技術である。

⑭は現状ではサイトに熔融炉を建設することは不可能であるが、土壌を熔融プラントに持ち込むことができれば適用可能と考える。

参考2 日本における汚染事例及び対策例

日本国内におけるダイオキシン類汚染の事例を表-4 に示す。これらの情報は自治体のホームページ等で公開されている情報を中心にまとめたものである。ダイオキシン類対策に関しては実験段階を含めると多くの技術が開発されているが、実際の対策内容について詳細が公表されている国内事例は少ない。

ここでは、公表されているダイオキシン類汚染の浄化・修復対策のうち4事例の概要を示す。

1) 和歌山県橋本市焼却設備^{1),2)}

(1) 汚染状況

当該現場には使用が中止された焼却炉が2基あり、焼却設備の内部がダイオキシン類によって汚染されていることが事前の調査によって判明していた。この焼却施設の解体によってダイオキシン類汚染物約 16m³が発生した。汚染物は可燃物や土壌、焼却灰等の混合物で、ダイオキシン類の平均濃度はおよそ 200ng-TEQ/g であった。

(2) 汚染処理

本工事では、焼却施設の解体によって発生したダイオキシン類汚染物約 16m³を、ジオメルト工法によって無害化处理した。ジオメルト工法は、土壌中に電極を挿入、通電することにより発生するジュール熱によって土壌と処理対象物を加熱・熔融するものである。本工事では処理量が少ないため、一回の処理でおよそ 1t の汚染物を熔融処理することのできる可搬式設備(図-1)を用いた。

本工法の特徴を示すと以下のとおりである。

①有害な有機物質や重金属等による複合汚染でも一括で処理できる。

②処理土壌中にコンクリート

ガラや瓦礫等が混入している場合でも、それらの前処理は不要である。

③設備が可搬であり、原位置でも、サイト内に設けた別の場所でも処理が実施できる。

④設備が簡易であるため、初期投資を低減できる。

得られる固化体は安定しており、基本的にリサイクル利用可能である。

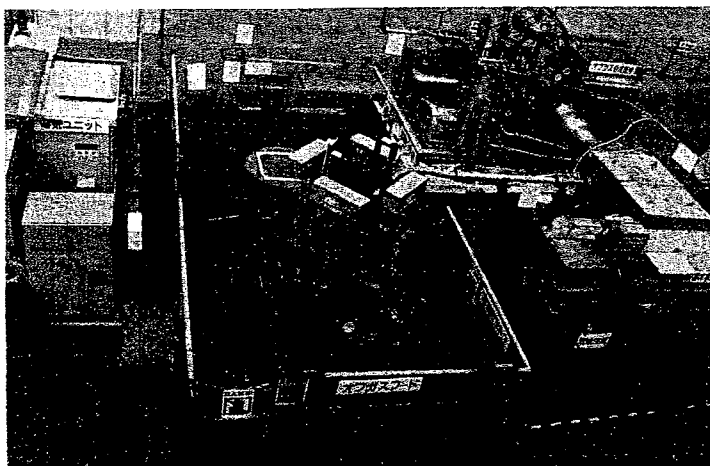


図-1 ジオメルト設備全景 (ENGINEERING TOPICS KONOIKE、

2001.8)¹⁾

2) N町ごみ焼却施設周辺地域³⁾

(1) 汚染状況

汚染サイトは、ごみ焼却施設周辺地域で、焼却施設周辺の池水のダイオキシン類濃度は最大約 200 pg-TEQ/L であった。

(2) 汚染処理

本工事では、「光化学分解法」によりダイオキシン類を分解した。

ダイオキシン類は一般環境中において紫外線により分解されるが、その分解速度は非常に遅く処理技術としては確立されていなかった。ここでは、水中に高濃度オゾンを注入し、オゾン雰囲気下で紫外線を照射する光化学分解を用いることにより、分解速度・分解効率を高めることを可能とした。すなわち、光化学分解法によるダイオキシン類の分解は、

①紫外線による脱塩素化

②ヒドロキシラジカルによるベンゼン環の開裂

という二つの反応の複合作用により、難分解性であるダイオキシン類を二酸化炭素、水、及び無害な塩化物に分解する。図-2 は、2,3,7,8-TCDD を例にして光化学分解法によるダイオキシン類の分解原理を示した模式図である。なお、分解反応は、ダイオキシン類ばかりでなく幅広い汚染物質に有効で、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の有機塩素化合物、さらには農薬類、PCB の分解にも適用可能である。

処理の実施に先立ち、対象となる池水のサンプリングを行い、ラボスケールの光化学分解プロセス（容量：26L；滞留時間は実機と同じ）で予備試験を行った。サンプリングに際しては、より高濃度のダイオキシン類汚染が推測される底泥を巻き上げて、原水濃度を 19,000 pg-TEQ/L と高濃度にし、安全側で本プロセスの処理能力の確認を行った。表-2 および図-4 は、処理の前後でのダイオキシン類濃度変化である。これより、19,000 pg-TEQ/L のダイオキシ

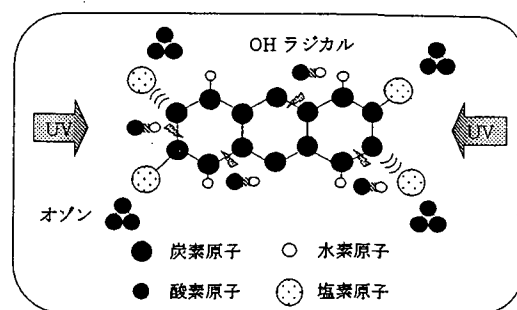


図-2 光化学分解法の模式図
(土壤環境センター技術ニュース、2000.10)³⁾

表-2 ダイオキシン類濃度の変化(pg-TEQ/L)
(土壤環境センター技術ニュース、2000.10)³⁾

測定項目	原水	処理水
T4CDDs	94	ND
P5CDDs	1 500	ND
H6CDDs	970	ND
H7CDDs	370	0.006 4
O8CDDs	5.2	0.000 4
T4CDFs	45	ND
P5CDFs	3 300	ND
H6CDFs	6 900	0.004 6
H7CDFs	1 700	ND
O8CDFs	14	0.000 062
Non-ortho PCBs	4 400	0.000 96
Mono-ortho PCBs	98	0.001 4
Total DXNs	19 000	0.013

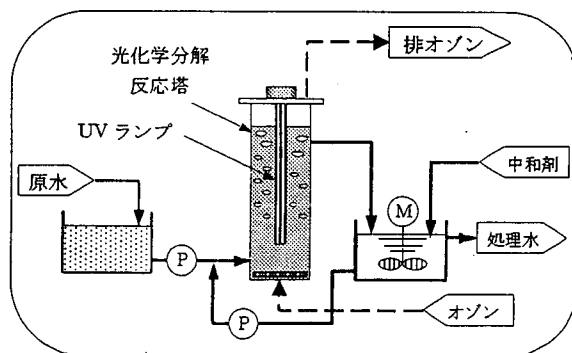


図-3 光化学分解プロセスの基本フロー
(土壤環境センター技術ニュース、2000.10)³⁾

ン類が 0.013 pg-TEQ/L まで（除去率：99.9999%）処理されているのがわかる。

この結果を受けて、実際の池水処理を実施した。約 4,500m³ のダイオキシン類汚染水を、平均約 50m³/日で、ほぼ 4 ヶ月かけて処理した。夾雑物を除くための前処理を行った後、光化学分解プロセスを適応した。その結果、修復の条件である処理水濃度 0.1 pg-TEQ/L 以下を満足する処理を実施した。

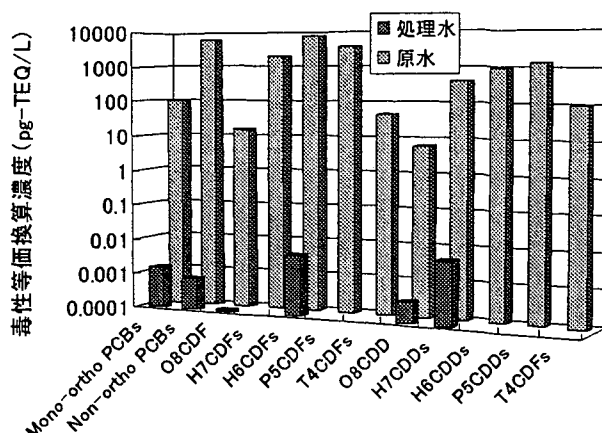


図-4 各異性体の毒性等価濃度の変化
(土壤環境センター技術ニュース、2000.10)³⁾

3) 高知市八反町県営住宅団地（メーカー跡地）^{4) 5)}

(1) 汚染状況

汚染サイトの県営住宅建設地は、農業用資材メーカー跡地であった。ダイオキシン類濃度は最大で 6,800pg-TEQ/g、土壤環境基準である 1,000 pg-TEQ/g 以上の濃度で汚染されている土壌は約 150m³であった。

(2) 汚染処理

高知県は、ダイオキシン類汚染が判明したことを受け、建築工事を休止するとともに、安全対策やその後の対応について対策本部を設置し、識者の指導を受けながら対応にあたった。

汚染土壌のうち、1,000 pg-TEQ/g を超える土壌については、セメント会社の工場に運搬し、ロータリーキルン（回転炉）で焼却処理することとした。その処理原理を図-5 に記す。

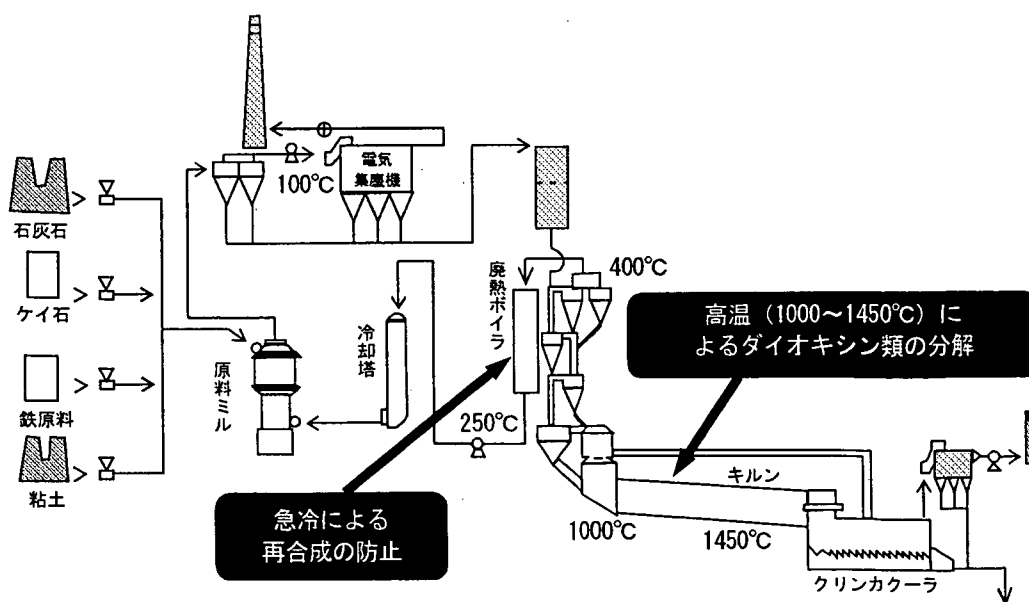


図-5 セメント工場におけるダイオキシン分解の流れ(太平洋セメント資料、2001.4)⁵⁾

セメントの原料は石灰石・粘土・珪石・鉄原料等であり、これらの原料は乾燥・粉砕工程を経て、ロータリーキルンと呼ばれる焼成炉で最高温度 1450℃で焼かれ、クリンカと呼ばれる人工的鉱物となる。その後仕上げ工程で石膏を数%加え、再び粉砕されたものがセメント製品である。セメントの焼成炉内は高温かつ酸化雰囲気なため、極めて安定した燃焼である。製造されたセメントの主成分はカルシウム、シリカ、アルミナ、鉄の4成分である。処理対象となる汚染土壌の化学成分はセメント原料の粘土と類似しており、セメント製造での高温焼成雰囲気でのダイオキシン分解が可能である。

ダイオキシン類は炭素・塩素・水素が結合した物質であり、旧厚生省指針では 800℃以上で分解するとされている。セメントの焼成温度は 1450℃であり、ダイオキシン類は安全に分解されて、セメント焼成炉内で炭酸ガス・水蒸気・塩化カルシウムになる。

また、300～400℃の温度領域はダイオキシン類が再合成されやすいと言われているが、排ガスは廃熱ボイラや原料乾燥に利用されており、短時間に急冷されるため、再度ダイオキシン類は合成されない。

なお、ロータリーキルンでの焼却処理は、平成 11 年 12 月に厚生省が策定した「高濃度ダイオキシン類汚染分解処理技術マニュアル」に例示された方式の一つである。

セメント工場での焼却処理を選択した主な理由としては、以下の3点が挙げられる。

- ・既存施設であるセメント製造用ロータリーキルンを活用することができるため、新たな設備投資の必要がなく経済的であること。
- ・地元に工場があったため輸送距離が短く輸送コストが低廉なこと。
- ・土壌を有効活用することができること

処理は、平成 13 年 5 月 7 日から同年 6 月 12 にわたり行われ、約 300ton の汚染土壌を全て焼却完了し、県営住宅の建設に再着工できた。焼却処理の安全性については表-3 に示すように十分に安全と判断できる値であることを確認できた。

表-3 排出ガスのダイオキシン類濃度(高知県都市計画課ホームページ)⁴⁾

排出ガスの ダイオキシン類濃度	参考値	備考
0.000067ng-TEQ/m ³	0.1 ng-TEQ/m ³	参考値は、廃棄物焼却炉に対する基準のうち最も厳しい値(焼却能力が 4,000kg/時間以上の新設施設の場合)。 なお、セメント工場施設に対してはダイオキシン類排出基準の規定はない。

(1) 汚染状況

(2) 污染处理

施工中は汚染物の流出防止対策として、土壌の除去区域では、草を刈ってから除去するまでの間、仮設シートで表土を被覆し、汚染土壌の雨は、土ぼこりがたたない程度に水を



(日経コンストラクション、2000.2)⁶⁾



を順に除去し、法面下部には土留めを設置した。この現場においては、関係省庁が公募した土壌汚染の分解処理技術の実証実験などが実施された。

ただし、処理できる汚染土壌や底質はわずかな量にとどまり、今後は保管施設に搬入されたものの浄化が大きな課題として残っている。

表-4(その1) 日本国内におけるダイオキシン類汚染事例

場所、名称	汚染状況				原因	出典
	土壌 環境基準 (1,000pg- TEQ/g以下)	水質 環境基準 (1pg-TEQ/リットル以下)	大気 環境基準値(年 平均値として 0.6pg-TEQ/m ³)	底質		
茨城県	基準以下	基準以下	・一般環境の測定値は、年平均値で0.11～0.35pg-TEQ/m ³ ・ごみ焼却施設周辺の測定値は、年平均値で0.090～0.85	――	ごみ焼却施設	茨城県生活環境部環境対策課平成11年度ダイオキシン類の環境調査結果 http://www.pref.ibaraki.jp/reports/h11_kankyo/h11_daioikishin.htm
埼玉県 熊谷工業団地及び その周辺地域	――	――	大気環境中のダイオキシン類が全国のレベルと比較して高いレベルで検出された。	――	工業団地か	埼玉県ホームページ http://prosv.pref.saitama.jp/scripts/news/news.exe?mode=ref&yy=2001&mm=6&seq=67
埼玉県 鳩ヶ谷市環境センター	環境基準の13倍	――	――	――	焼却施設関連	埼玉県ホームページ http://prosv.pref.saitama.jp/scripts/news/news.exe?mode=ref&yy=2001&mm=4&seq=129
埼玉県綾瀬川	――	・排水路11箇所：0.44～7.1pg-TEQ/リットル ・河内堀3箇所：0.67～7.3pg-TEQ/リットル	――	15～690 pg-TEQ/g	事業場からの排水	埼玉県ホームページ http://prosv.pref.saitama.jp/scripts/news/news.exe?mode=ref&yy=2001&mm=6&seq=120
埼玉県三芳町上富	・処理場と隣接する地点及びこれに接する地点：11,000、12,000pg-TEQ/g ・産業廃棄物中間処理場内：480及び11,000pg-TEQ/g	井戸水で0.11pg-TEQ/リットル	――	――	産業廃棄物中間処理場	埼玉県ホームページ http://prosv.pref.saitama.jp/scripts/news/news.exe?mode=ref&yy=2001&mm=1&seq=85
千葉県市原市地先海域	――	基準以下	――	最高12,000pg-TEQ/g	不明	千葉県ホームページ http://www.pref.chiba.jp/dailylife/news/01/suisitu06-j.html

表-4(その2) 日本国内におけるダイオキシン類汚染事例

場所、名称	汚染状況				原因	出典
	土壌 環境基準 (1,000pg- TEQ/g以下)	水質 環境基準 (1pg-TEQ/リットル以下)	大気 環境基準値(年 平均値として 0.6pg-TEQ/m3)	底質		
東京都大田区	環境基準 (1,000pg- TEQ/g)を超過	—	—	—	PCBの不法投棄	東京都ホームページ http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/press/press2001/60B4N100.HTM
東京都武蔵村山市 日産自動車(株) 村山工場	150～19000 pg-TEQ/g	基準以下 (0.017pg-TEQ/ リットル)	—	—	焼却設備	東京都ホームページ http://www.kankyo.metro.tokyo.jp/horumon/dioxin/nissan_murayama_dojo.htm 日産自動車ホームページ http://www.nissan-global.com/JP/STORY/0,1299,SI9-CH-L04-TI416-CI357-IFY-MC92,00.html
神奈川県 鶴見川多目的遊水地	8地点(8試料)中、 1,000pg-TEQ/g を越える地点 は2地点(2 試料)で、最 大値は 2,300pg-TEQ/g	—	—	—	不明(原因の特定 は困難)	国土交通省関東地方整備局 京浜工事事務所ホームページ http://www.keihin.ktr.mlit.go.jp/hotline/news/2000/000725/02/21.htm
神奈川県 引地川上流域	・処分場土手 18地点の表層 土壌:400～ 6300pg-TEQ/g ・処分場周辺3 地点の表層土 壌:120～ 260pg-TEQ/g	・蓼川:最大 2.9pg-TEQ/リットル ・処分場内の 観測井戸0.32 と1.2pg-TEQ/ リットル	—	—	廃棄物処分場から の飛散灰か	廃棄物処理施設周辺地域にお ける土壌等のダイオキシン類 緊急調査 http://www.pref.kanagawa.jp/press/0105/25026/betten2.htm
神奈川県 引地川(荏原製作 所排水)	—	引地川:最大 2.9pg-TEQ/リットル	—	全国調査平均 値以下	工場排水	毎日新聞 http://www.mainichi.co.jp/eye/feature/details/science/Environment/200003/29-1.html 荏原製作所ホームページ http://www.ebara.co.jp/
新潟県(平成12年 度);環境影響を 確認するための調 査	基準以下	常時監視調査 27河川32地点 のうち5河川5 地点で、確認 調査7河川9地 点のうち4河川 4地点で、環境 基準値を超 過。	基準以下	基準以下	不明	新潟県平成12年度 ダイオキ シン類環境調査結果 http://www.pref.niigata.jp/

表-4(その3) 日本国内におけるダイオキシン類汚染事例

場所、名称	汚染状況				原因	出典
	土壌 環境基準 (1,000pg- TEQ/g以下)	水質 環境基準 (1pg-TEQ/リットル以下)	大気 環境基準値(年 平均値として 0.6pg-TEQ/m3)	底質		
富山県 富山市千原崎 富岩運河	—	1.7pg-TEQ/リットル	—	1400pg-TEQ/g	不明	富山新聞社ホームページ http://www.toyama.hokkoku.co.jp/_today/T20010620002.htm 富山県ホームページ http://www.pref.toyama.jp/sections/1706/osirase/h13/dxn_1213.htm
愛知県刈谷市逢妻川	—	・平成12年8月 逢妻川境大橋：2.3 pg- TEQ/リットル ・平成13年1月 逢妻橋（知立市）：1.6pg- TEQ ・平成13年5月 逢妻川逢妻橋：4.2pg- TEQ/L、御手洗川板張橋：2.5pg-TEQ/L	—	—	不明（事業場の排水等を調査中）	愛知県ホームページ http://www.pref.aichi.jp/kankyo/gyousei/kisha/saikin/mizu010816.html
三重県	—	第1回 環境庁実施 25pg-TEQ/L 第2回 環境庁実施 0.97pg-TEQ/L 第3回 環境庁実施 1pg-TEQ/L以下 第4回 県実施 1.0pg-TEQ/L	—	—	不明	三重県ホームページ http://www.pref.mie.jp/tai kis/gyousei/1999100008.htm
大阪府能勢町	ゴミ焼却場：5200万pg-TEQ./g	—	—	—	焼却設備	
和歌山県	1地点で 290pg-TEQ/g	3地点で環境基準値を上回った。 (2.3pg-TEQ/L、1.3pg-TEQ/L、5.4pg-TEQ/L)	—	—	不明	平成12年度ダイオキシン類常時監視結果について（大気、公共用水域水質・底質、地下水、土壌） http://www.wakayama.go.jp/prefg/032100/dxn/H12chosa.html

表-4(その4) 日本国内におけるダイオキシン類汚染事例

場所、名称	汚染状況				原因	出典
	土壌 環境基準 (1,000pg- TEQ/g以下)	水質 環境基準 (1pg-TEQ/リットル以下)	大気 環境基準値(年 平均値として 0.6pg-TEQ/m ³)	底質		
和歌山県橋本市	焼却灰から猛毒のダイオキシン類が、1グラムあたり約3万ピコグラムの高濃度で検出	—	—	—	焼却設備	http://www.erc.pref.fukui.jp/eco/kfs/kfs12.html 1(平成13年8月時点では、この情報は掲載されていない) 紀伊民報ホームページ http://www.agara.co.jp/DAI-LY/20010220/20010220-4.html
カネミ油症 (1968、日本)	—	—	—	—	食品	http://www3.airnet.ne.jp/dioxin/kiso.html

【参考文献】

- 1) 中島邦夫、土屋宜央：ジオメルト工法によるダイオキシン類汚染物処理、ENGINEERING TOPICS KONOIKE、333、2001.8、pp.5-7
- 2) 大北康治、吉田幸司：ダイオキシン類の浄化技術（ジオメルト工法）、土壤環境センター技術ニュース、No.1、2000.10、pp.43-44
- 3) 堀井安雄、佐々木智彦、長谷川哲宏、寺尾康：光化学分解法によるダイオキシン類汚染サイトの修復、土壤環境センター技術ニュース、No.1、2000.10、pp.41-42
- 4) 高知県都市計画課ホームページ
<http://www.pref.kochi.jp/%7Etosikei/dioxin/index.htm>
- 5) 太平洋セメント資料（地元説明会資料）、平成13年4月25日
- 6) 日経コンストラクション2000.2.25、pp.32-35

参考3 海外における汚染事例及び対策例

各国とも廃棄物焼却施設等のダイオキシン類発生源周辺ではそれ以外の地域と比較して、ダイオキシン類濃度が多少高い結果となっている。

高濃度の汚染事例をみると、国内が発生源周辺で確認されるのに対して、諸外国ではそれ以外に除草剤製造工場の跡地やその爆発事故、除草剤やPCB等の化学物質の不法投棄やその不適切な処分、鉱滓を路盤材とした場所などが挙げられる。

土壌中のダイオキシン類について対策の実施に係るガイドラインを設定している国のうち、米国及びオランダでは、ガイドライン値を超えた場合には、サイトごとにリスクアセスメントを実施し、土地利用形態等から推定されたリスクに応じて対策の有無を判断している。また、対策の実施にあたっては、汚染の程度や汚染地域の土地利用形態の違い、土質、地形、同時に検出された汚染物質の性質や対策費用等を考慮して多様な手法を選択し、想定されるリスクを適正に管理していくとの考え方をとっている¹⁾。

処理方法としては除去、熱処理、覆土等が行なわれている。以下に個別の汚染状況及び対策事例について記述する。

1) 米国

(1) ニューヨーク州、ラブ・キャナル^{2)、3)}

(a) 汚染状況

ナイアガラに近い場所に化学工場があり、有害化学物質の廃棄物をスチール製のドラム缶に入れて排水溝に廃棄していた。1950年代に地域開発が行なわれ、排水溝は埋立てられた。この地域をラブ・キャナルと呼ばれた。1970年代の終わりごろになると埋立てられたドラム缶が腐食して有害化学物質が漏れるようになり、樹木は黒ずみ、悪臭が酷く、発癌率も高くなった。やがて、ラブ・キャナルの地下に82種類もの化学物質の廃棄物が埋められていることが判明し、その中にダイオキシンも含まれていた。

1980年に、ラブ・キャナルの周辺は「非常事態宣言地域(Emergency Declaration Area)」に指定された。この出来事が1980年の「スーパーファンド法」制定の重要なきっかけとなったと言われている。

(b) 汚染処理

1978年に住民は強制的に街を退去した。初期の処理方法として、サイトからの浸出水が集められる排水システムが設置され、さらにサイトは暫定対策として、粘土と合成素材によって覆土された。その後、最終的にはオンサイト、あるいはオフサイトによる熱処理が行なわれ浄化されたが、一部は管理された状態が続いている。

(2) ミシシッピ州、ガルフポート⁴⁾

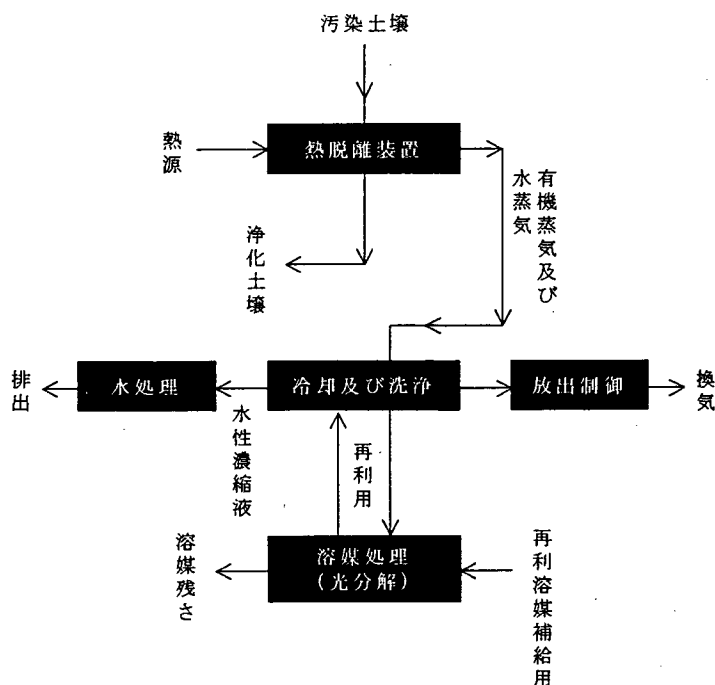
(a) 汚染状況

除草剤の原料であるオレンジ剤(低レベルのダイオキシンを含有する2,4,5-Tおよび2,4-ジクロロフェノキシ酢酸(2,4-D)の混合物)を貯蔵する国防省のサイトはルーチン作業および保管事故によって汚染され、当該土地の再利用の妨げとなった。

(b) 汚染処理

1985年にこれらのサイトの一つであるガルフポートの海軍建設バタリオンセンター(NCBC)で

は熱脱離／紫外線光分解法が採用された(図-8)。熱脱離は物理化学的分離方法で汚染土壌を間接的に加熱して汚染物質を揮発させるとともに、ページガスにより脱離した汚染物質を紫外線光分解反応装置によって処理した。



(出典: E. S. Alperin 他、第4回国際土壌・地下水環境ワークショップ 2001)

図-8 熱脱離／紫外線光分解のフロー図

(3) ミズーリ州、シンテックス、ペローナ⁴⁾

(a) 汚染状況

1978年にダイオキシンで汚染されたスラッジ4,300ガロン(約16,340L)の入ったタンクの修復が実施された。このスラッジは343ppmのダイオキシン(2,3,7,8TeCDD換算)で汚染され、その他トリクロロフェノールおよびヘキサクロロフェンが含有していた。

(b) 汚染処理

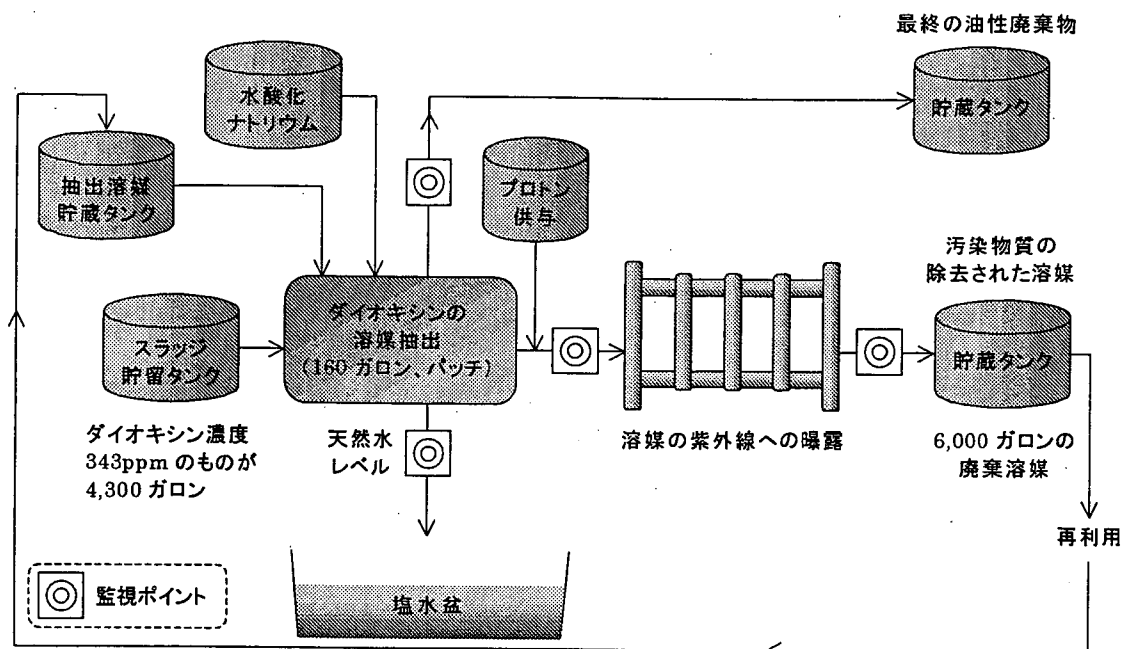
処理方法として最初は焼却を考えていたが、このような少量の対象物に対しては化学焼却炉の設計・建設コストがかかりすぎるため却下された。また、ミズーリ州には化学焼却炉がなく、さらに州境を越えて有毒なスラッジを輸送することは無理であったため、オフサイトでの焼却は不可能とされた。

触媒湿式酸化、光分解ならびに化学処理を含め多くの処理方法について評価した結果、抽出-光分解法が選択された。

図-9に工程図を示す。第一段階ではダイオキシンで汚染されたスラッジを有機溶媒と接触させて、ダイオキシンを抽出する。ここで、スラッジ中のダイオキシン濃度が微量レベルになるまで少量のバッチで繰り返された。さらに水酸化ナトリウムで逆抽出してタールを形成するフェノール類を除去し、溶媒を光分解システムに循環させる。溶媒は10kW紫外線灯で24時間照射されダイオキシン

濃度を 0.1ppm 未満にされた。

この処理は 1981 年に完了し、スラッジ中のダイオキシンの 99.94%以上が抽出され、99.97%のダイオキシンが破壊された。



(出典: E. S. Alperin 他、第 4 回国際土壌・地下水環境ワークショップ 2001)

図-9 抽出-光分解法フロー図

(4) ミズーリ州、タイムズビーチ^{2),4)}

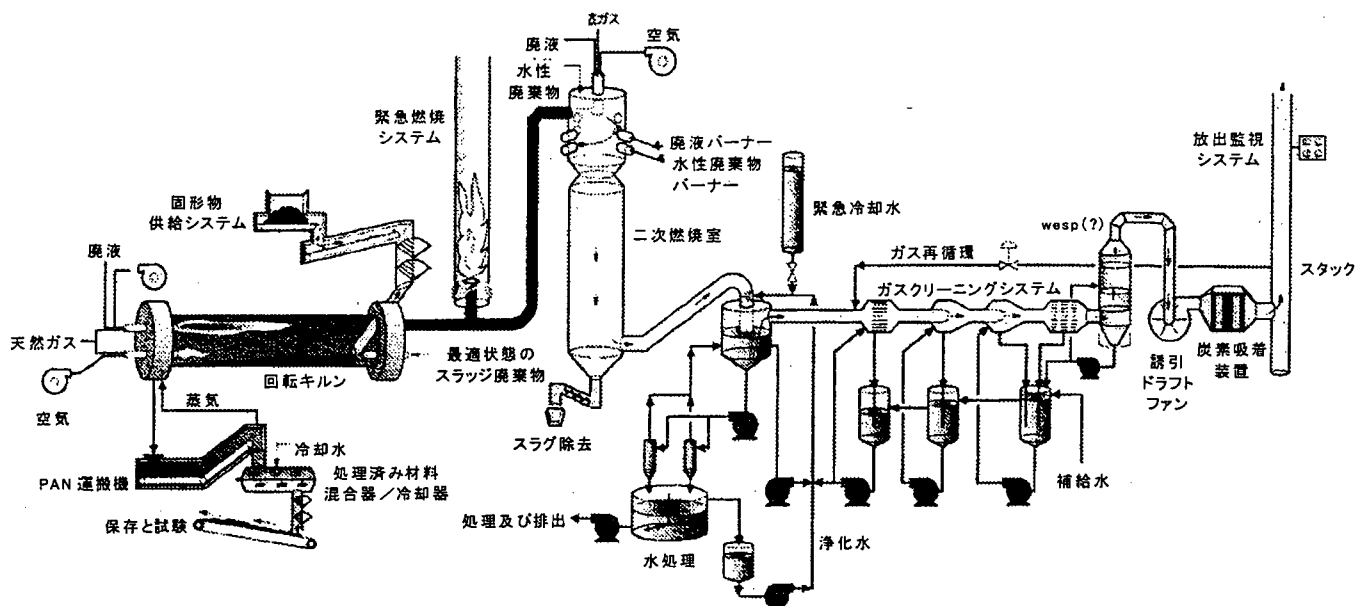
(a) 汚染状況

1970 年代初頭、当該地域は未舗装の路面に防塵対策として、無料で入手できる廃油を噴霧していた。その廃油がダイオキシンの汚染されており、1982 年に健康被害を訴える人々が急増した。連邦政府の環境保護局が調査した結果、11 月 30 日になって、1200ppb のダイオキシンが路面から検出された。12 月 5 日に洪水が発生して汚染地域が拡大した。その後、街は立入禁止地域となり住民は全米各地に避難した。

(b) 汚染処理

1988 年に EPA はタイムズビーチサイトの汚染土壌をオンサイト熱処理、ならびにミズーリ州東部にある 26 箇所の他の指定サイトに移送する決定記録(ROD)を交付した。

指定サイトに移送された 265,000 トンの汚染土壌は 1996 年から 1998 年にかけて複合型熱処理システム(HTTS)技術によって(図-10)処理され、再びタイムズビーチに戻された。



(出典: E. S. Alperin 他、第4回国際土壌・地下水環境ワークショップ 2001)

図-10 複合型熱処理システム(HTTS)技術フロー図

(5) テネシー州、ジャクソン⁴⁾

(a) 汚染状況

テネシー州ジャクソンではクレオソートとペンタクロロフェノールとで圧縮処理された木材を保存していたサイトからでる廃水スラッジが放置されて、芳香族炭化水素重合物(PAHs)、ペンタクロロフェノール(PCP)、ダイオキシンおよび砒素などで汚染されていた。

(b) 汚染処理

汚染土壌に対して、活性炭2%、ポルトランドセメント6%およびフライアッシュ5%を混合して化学物質の溶出を最小限にした後に、オンサイト掘削区域内に埋立て、粘土ライナーや表土で覆い草を植え込んだ。なお、粘土ライナーは土壌-ベントナイト混合物を充填しいたものであり、 $1 \times 10^{-8} \text{ cm/s}$ 未満の透水性を有したものである。1999年に当サイトの修復がEPAならびにテネシー州のガイドライン下で完了した。

2) ドイツ⁵⁾

(1) ラシュタット (カールスエール近郊)

(a) 汚染状況

金属回収工場(1913~1985年)の排煙・灰の飛散・拡散が原因の敷地内および隣接住宅地、工場の汚染である。1985年に市の調査により汚染が発覚した。

(b) 汚染処理

金属回収工場の解体は建物浄化、解体の順に実施され、特に汚染のひどい部分は剥ぎ取り、ビニール袋に入れ、さらにドラム缶に入れた後にヘッセン州の岩塩坑跡に保管した。残りの汚染度の低い部分、芯の鉄骨はリサイクルされた。敷地内の汚染土壌は汚染のひどい部分は建築廃材と同様に岩塩坑跡に搬出された。周辺工場、住宅地の土壌中には $10,000 \text{ pg-TEQ/g}$ の汚染があり、浄化

が行なわれた。平均して 1,000pg-TEQ/g となる範囲では、表層 30~40cm の土壌の入れ替えを行なった。

(2) ラインファルデン

(a) 汚染状況

戦前の塩素製造工場のダイオキシン類含有汚泥が砂利穴に廃棄されていたが、戦後になりこれを住宅地の路盤材として使用した。1986 年になり民家の庭から 1,000~10,000pg-TEQ/g の汚染が発覚した。

(b) 汚染処理

50~150cm を剥ぎ取り、後にテキスタイルシート(通水性あり)を敷いて清浄な土壌を入れた。剥ぎ取った土は現存する原因工場に搬入し埋立て保管した。

(3) マルスベルク

(a) 汚染状況

瀝青(アスファルト)を含む銅鉱石の採掘・精錬が前世紀から行なわれ、鉱滓が近くの山に投棄された。精錬プロセスはダイオキシン類の合成条件が揃っていた。ダイオキシン類は、赤土(廃棄された鉱さいのことでいわゆるキーゼルロート。1991 年に発覚、2,300~76,000pg-TEQ/g)、煙突・煙道跡(160,000~2,370,000pg-TEQ/g)および廃坑道からの湧水中に確認されている。

(b) 汚染処理

赤土については窪地に集約した後、80cm 覆土(建設発生土下部 40cm+良質土上部 40cm)し、上部は緑化する。廃坑道湧出水については凝集沈殿処理を行なう。煙道中に放棄されたごみや材木は特別焼却場に、灰は特別埋立地に搬出する。汚染物を搬出する際には散水し、荷台上にシートを掛ける。2001 年終了予定である。

(4) マルスベルクの赤土(キーゼルロート)を用いた舗装地

(a) 汚染状況

1991 年にブレーメン市の環境大臣より、遊技場および運動場から 50,000~150,000pg-TEQ/g のダイオキシン類が検出されたと報告された。後にこれがマルスベルクの赤土(キーゼルロート)を材料として使用したことに起因することが判明した。試算で 400,000t と見積もられる。

(b) 汚染処理

約 250 ヶ所について対策が必要な重汚染地域とされ、覆土部分の除去など原則ケース・バイ・ケースで対策を行なう。

3) オランダ⁵⁾

(1) ディーメン

(a) 汚染状況

1983 年に運河沿いの農地に 1ha の範囲に 2,000 本の殺虫剤入りドラム缶が発見された。1985 年にドラム缶中最高 10mg-TEQ/g、土壌中最高 23,000pg-TEQ/g の濃度のダイオキシン類が検出さ

れた。

(b) 汚染処理

掘削は1haの範囲で0.5~3.5mの深さで33,000tに及んだ。ドラム缶の内容物はポリエチレン製のドラムに移し換えた後、ロッテルダムで焼却した。その他の廃棄物と汚染土壌は、管理埋立地へ運ばれた。作業にあたってはホコリの飛散を押えるため散水し、風の強い場合は作業を停止した。対策後の土地利用は公園とし、掘削後は池として利用した。

(2) ドゥティンヘム

(a) 汚染状況

1980~1990年代に廃電線の焼却を行っていた施設の跡地を陸上競技場にしようとし、跡地にあった灰を路盤材として使用する際に発覚した。灰中のダイオキシン類濃度は100,000~1,000,000pg-TEQ/gであった。

(b) 汚染処理

灰は袋に詰めて4,000t搬出し埋立て処分された。作業員は使い捨ての防護服を着用した。1995年10月に対策は完了した。対策後の土地利用は高級住宅地となる予定で、周囲に緑が多く、浄化済みという付加価値もあるとしている。

4) イタリア、セベソ^{2),6)}

(a) 汚染状況

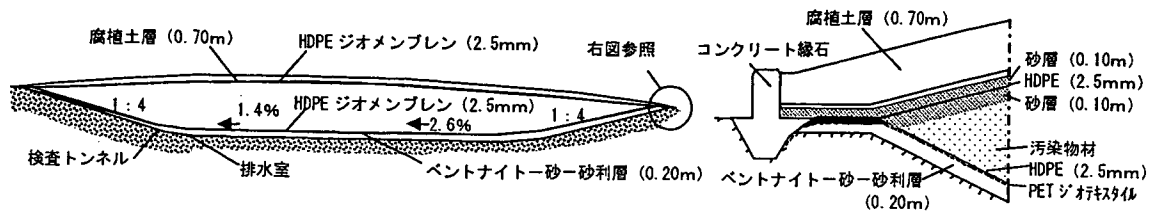
1976年7月10日、イタリア北部のセベソの郊外にあるイクメサ農薬化学工場において、反応釜の運転ミスにより爆発事故が生じた。農薬原料、防菌剤および防カビ剤などとなる2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸(2,4,5-T)を製造する工場であったために、その中の不純物である2,3,7,8-TCDDが250g以上も爆発とともに大気放出された。その後、セベソの街から人々は待避し、10年間は居住ができなくなった。

(b) 汚染処理

ダイオキシンで汚染された何百万トンの土壌は除去することになった。1976年当事においては汚染土壌に対して適切な浄化対策等の調査研究例が少なく、数々の浄化対策に関する方法が検討されたが、結果として埋立てることになった。

バリアシステムは複合遮水工(コンポジットライナー)が採用され、砂と砂利を骨材とした、厚さ20cmの透水係数 5×10^{-8} cm/secからなる締固めらえたベントナイト混合土の上に、厚さ2.5mm高密度ポリエチレンシート(HDPE)が敷設された。

遮水工構造下部にはモニタリング用の監視用検査トンネルが設置され、またHDPEとベントナイト混合土の間には、浸出水モニタリング管が敷設された。ダイオキシン汚染土壌は0.8~1.0mで埋立整地、転圧された。処分場のカバーリングは最終覆土後に飛散防止処理が行われ、次に厚さ10cmの砂層、厚さ2.5mmのHDPEが敷設され、保護層として砂層と植栽用の腐植土壌が用いられた(図-11)。



(出典:水野、用水と廃水 vol. 41. No. 18、1999)

図-11 セボソ地区第二埋立て処分場断面図(左)、法面部詳細図(右)

5) フランス、アルアン⁵⁾

(a) 汚染状況

焼却施設に隣接する牧場の牛乳中ダイオキシン類濃度が高いとして問題になった。農地土壌で 10～60pg-TEQ/g (表層 20cm)、牧草で 10～40pg-TEQ/g の汚染となっている。

(b) 汚染処理

対策として、牧草地 37ha で表土 20cm を天地返した。焼却施設の停止、土壌の対策後、牧草中の濃度は 0.5～1 pg-TEQ/g に低下した。

6) 各事例のまとめ

表-5 に諸外国ダイオキシン土壌汚染対策事例⁵⁾をまとめる。

表-5 諸外国ダイオキシン類土壌汚染対策事例(その1)

国名	地域名/サイト名	判明当時の土地利用状況	汚染原因	汚染判明年	最高汚染濃度 ^{*1}	同時に検出された物質	対策手法・対策発動水準 ^{*2}	対策土壌量；対策深度；対策面積	出典
米 国	ニューヨーク州Niagara Falls/ Love Canalサイト	住宅地	埋立地におけるトリクロフェノール 含有廃棄物の廃棄	1970年代	—*	VOCs など	熱処理	—	7)
	ミズーリ州St. Louis/ Shenandoah調教場	住宅地	競馬場・調教場でのダイオキシン 含有廃油の散布	1971年	32000ppb*	—	除去して熱処理	2654m ³ ；1.2m；7191m ²	7), 8)
	ニューヨーク州Niagara Falls/ Hyde Park I サイト	住宅地	埋立地での液状化学廃棄物の埋立	1975年	—*	VOCs、有機物質、トル エン、フェノール、PCBs		—；—；60600m ²	9)
	ノースカロライナ州Morrisville/ Koppers (Morrisville Plant) サイト	工業地	木材処理工場での工場廃水の 不適正処理	1976年	—**	有機化合物 (フェノール類を含有)	除去後焼却処理、覆土、 植栽 (7ppbダイオキシン/フラン)	2240m ³ ；—；210800m ²	7)
	ミネソタ州Sebeka/ Ritari Post & Pole サイト	住宅地	木材処理施設でのPCP処理	1976年	—	PCP	除去	1376m ³ ；—；20200m ²	7)
	アーカンソー州Jacksonville/ Vertac サイト	住宅地	除草剤製造工場での化学廃棄物の 不適正処分	1976年	1200ppb*	PCBs、殺虫剤、フェノール 溶剤	除去 (10ppb以上) / 覆土 (1～10ppb)	2064m ³ ；—；779720m ²	7)
	ニュージャージー州Myers/ Myers サイト	住宅地	農薬/工業化学用品工場の不適正処分	1978年	1ppb以上**	DDT、HCB、重金属、 アスベスト	除去、化学的脱塩素化	37235m ³ ；—；—	10)
	ミシシッピ州Gulfport/ NCBC サイト	軍用地	海軍の枯葉剤貯蔵・輸送基地/ オレンジ剤	1980年	500ppb*	2, 4, 5-T、2, 4-D	除去して熱処理	841m ³ ；0.45m；—m ²	11), 12)
	ミズーリ州Ellisville/ Marlo, Angelo サイト	住宅地	廃油工場/ダイオキシン類汚染油の 漏洩、廃棄、散布	1981年	—*	有機塩素系、PCBs、 ベンゼン等多数	覆土 (1ppb) / 除去し、保管又は熱処理 (5～10ppb)	5352m ³ ；1.2m；46864m ²	13)
	ミズーリ州St. Louis/ Ellisville 地区 Bliss サイト	住宅地	廃油・各種産業物の輸送、処理基地/ 廃棄	1981年	120ppb*	有機塩素系、PCBs、 ベンゼン等多数	除去/封じ込め、管理貯蔵	15292m ³ ；—；—	14)
	ミズーリ州Springfield/ Syntex Verona (SV) サイト	工業地	ヘキサクロロベンゼン製造工場の 有害排水貯留池	1982年	1380ppb*	有機化学物質等	除去して熱処理/覆土/植栽 (20ppb)	612m ³ ；—；727200m ²	7)
	ミズーリ州セントルイス/ Times Beach サイト	道路	住宅地及び農地/汚染油の散布	1982年	1200ppb*	—	除去 (20ppb以上) して熱処理/ 植栽 (1～20ppb)	10398m ³ ；—；2070000m ²	15), 16)
	ミズーリ州Jefferson/ Minker Stout/Romaine Creek サイト	住宅地	住宅地に投棄された汚染土壌からの 浸出	1982年	—*	有機化合物	除去 (20ppb以上) して熱処理/ 覆土・植栽 (1～20ppb)	9175m ³ ；1.2m；—m ²	7)
	マサチューセッツ州Holbrook/ Baird & McGuire サイト	工業地	農薬工場/違法投棄、流失	1982年	27.8ppb以上**	VOCs、有機物質、 PAHS、殺虫剤、鉛、砒素	除去して焼却	146000m ³ ；—；80800m ²	17)
	アーカンソー州Pulaski/ Rogers Road Municipal Landfill サイト	住宅地	埋立地での有害物質の不適正処分	1983年	—**	有機化合物、デイトリン、 除草剤 (2, 4, 5-T、 2, 4-D、2, 4, 5-TP)	除去 (10ppb以上) して熱処理/ 覆土 (1～10ppb)	38m ³ ；—；40400m ²	7)
	ペンシルバニア州Schuylkill/ Eastern Diversified Metal サイト	工業地	金属処理工場での廃棄物の野積み	1983年	—	VOCs (TCE を含有)、 有機化合物 (PCBs を 含有)	除去及び焼却 (20ppb)	382m ³ (廃棄物)；—；—	7)
	ニュージャージー州Newark/ Diamond Alkali サイト	工業地	殺虫剤・フェノキシ系除草剤製造工場/ 除草剤製造過程	1983年	51000ppb**	塩素化炭化水素、 塩素化フェノール、2, 4-D、 2, 4, 5-T	除去/一時保管	—；—；14000m ²	18), 19)

表-5 諸外国ダイオキシン類土壌汚染対策事例(その2)

国名	地域名/サイト名	判明当時の土地利用状況	汚染原因	汚染判明年	最高汚染濃度	同時に検出された物質	対策手法・対策発動水準	対策土壌量；対策深度；対策面積	出典
米 国	カリフォルニア州Fresno/ FMC-Fresno Plantサイト	工業地	殺虫剤等の化学工場/ 排水の排出、散布	1984年	—**	有機塩素系・有機リン系 殺虫剤、塩素系除草剤、 揮発性有機物	除去し土壌洗浄又は安定化/使用検定 /高度汚染地域のキャップ (不明、敷地全体)	19100m ³ ；4.6m；68680m ²	20)
	カリフォルニア州Selma/ Selma Treating Co. サイト	住宅地	木材加工跡地/木材防腐処理液 (PCP) の排出	1988年	1ppb以上**	As、Cr、Cu、PCP	除去し、固定化/安定化	9940m ³ ；—；72720m ²	21)
	ミズーリ州/ DenneyFarmサイト	—	有害廃棄物保管施設	—	2000ppb*	PCBs、重金属	10ppb以上は除去し焼却、最終30cm の土壌客土をして播種	1400t；—；—	22)
	アーカンソー州Lonoke/ Jacksonville Municipal Landfillサイ ト	住宅地	埋立地での有害物質の不適正処分	—	—*	有機化合物 (殺虫剤を含む)	除去 (10ppb以上) して熱処理/ 覆土 (1～10ppb)	—；—；323200m ²	7)
ドイツ	ハンブルグ	工場	除草剤製造工場	1985年	9000ppb*	クロロベンゼン、ヘキサクロ ロベンゼン、クロロフェノール、 2,4,5-T、塩素化炭化水素	除去し赤外加熱脱着法 (Shirco法) (99.98%の除去率)	2600m ³ ；4m；80800m ²	23), 24)
	バーデン・ウィルテンベルグ州/ Rastattサイト	居住地	金属リサイクル工場の排煙、 ケーブルの焼却灰の飛散	1985年	10ppb	—	土壌の入れ替え (廃棄物処分場へ)	—；0.5m；40000m ²	5)
	バーデン・ウィルテンベルグ州/ Rheinfeldenサイト	居住地	岩塩から塩素を生産する工場の 汚泥の投棄、路盤材としての利用	1986年	10ppb	—	土壌の除去・埋立処分、 透水性シートによる被覆・覆土	100m ³ ×100軒；0.5～1.5m；—	5)
	ノルライン・ヴェストファーレン州/ Marsbergサイト	銅精錬工場、 鉱さい堆積場	塩を添加する精錬過程	1991年	76ppb	有機塩素系化合物、 重金属	除去、塩地に封じ込め80cmの覆土、 植栽 (—)	17700m ³ ；4900m ³ ；—；—	5)
	ノルライン・ヴェストファーレン州等	遊び場、 運動競技場	銅鉱さいを路盤材として利用	1992年	150ppb	有機塩素系化合物、 重金属	覆土した部分の除去等 [0.1ppb (遊び場)、1ppb (運動競技場)]	—	5)
オランダ	Diemenサイト	池の周辺	殺虫剤製造工場の廃棄物不法投棄	1980年代	23ppb	有機塩素化合物、鉛	除去し埋立処分 (—)	33000t；0.5～3.5m；10000m ²	5)
	Doetinchemサイト	工場跡地	廃電線の焼却	1990年代	1000ppb	重金属	除去し灰を袋詰め、埋立処分 (—)	4000t；—；—	5)
イタリア	ロンバルディア州Sevesoサイト	工場	化学反応炉の異常加熱により安全弁 が開放し、内容物が放出	1976年	55ppb*	—	除去、熱処理	—	25), 26)
豪州	ニューサウスウェールズ州	工業地	コールタール製品・2,4,5-T製品工場 /漏えい	1980年代	40ppb	ベンゼン、フェノール等	覆土/コンクリート被覆/植栽 (20ppb)	2600m ³ ；4m；80800m ²	27)
フランス	Halluinサイト	牧草地	都市ごみ焼却施設の排ガス	1998年	0.06ppb	—	天地返し (—)	—；0.2m；370000m ²	5)

(注) *1 最高汚染濃度について、無印はTEQ換算であり、*とあるのは、2,3,7,8-TeCDDと表示されていたもの。また、**はダイオキシン類又は不明と表示されていたものである。なお、ダイオキシン類に係る土壌調査暫定マニュアルでは濃度の表示単位としてpg/g (=p p t) で表示することとしているが、1 p p bは1000pg/gに当たる。

*2 対策発動水準は米国の文献については、特に記載がなければ1 p p bであり、その他の値については()内に記載した。文献中に記載はなかったが、US EPAによれば、この値はTEQである。

(出典：環境庁「土壌中のダイオキシン類に関する検討会 第一次報告」1999.7月)

【参考文献】

- 1) 公害防止の技術と法規 (ダイオキシン類編)、通商産業省環境立地局監修、pp188
- 2) 石井一郎、石田哲朗：環境汚染、pp96～98(1999)
- 3) www homepage (URL : <http://www.epa.gov/region02/superfund/npl/0221290c.htm>)
- 4) Edward S. Alperin, Kevin Sullivan : 米国におけるダイオキシン汚染土壌の環境修復、第4回国際土壌・地下水環境ワークショップ講演集、pp36～49(2001)
- 5) 環境庁調査「土壌中のダイオキシン類に関する検討会 第一次報告」(1999.7月) www homepage (URL : <http://www.env.go.jp/chemi/dioxin/dojo-fr.html>)
- 6) 水野克己：ベントナイトを使用したダイオキシン汚染土壌の環境汚染対策例、用水と廃水、vol. 41、No. 8、pp72～73(1999)
- 7) www homepage (URL : <http://www.epa.gov/oerrpage/superfind/sites>)
- 8) U.S. EPA : Superfund Record of Decision Shenandoah Stable, MO. First Remedial Action, PB Rep, p. 18 (1988)
- 9) U.S. EPA : Superfund Enforcement Decision Document (EPA Region 2) ; Hyde Park landfill Town of Niagara, New York, November 1985, PB Rep, p. 83 (1985)
- 10) S. Pendergrass and J. Prince : Chemical Dechlorination of Pesticides at a Superfund Site in Region II, Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc, 84 th, Vol. 11, pp. 91.21.6, 1～14 (1991)
- 11) J. J. Short : An Examination of Various Soil Excavation Techniques of Herbicide-Orange Contamination at the Naval Construction Battalion Center, Gulfport, Mississippi., Contam Soil 88, 1, 901～910 (1988)
- 12) T. L. Stoddart and J. J. Short : Test of a Transportable Full-scale Rotary Kiln Incinerator on Herbicide-Orange Contamination at the Naval Construction Battalion Center, Gulfport, Mississippi., Contam Soil 88, 777～785 (1988)
- 13) U.S. EPA : Superfund Record of Decision. Ellisville Area, MO First Remedial Action Amendment, PB Rep, p. 47 (1991)
- 14) U.S. EPA : Superfund Record of Decision (EPA Region 7). Ellisville Area Site-bliss and Contiguous Properties, St. Louis County, Missouri September. (Second remedial action), PB Rep, p. 87 (1986)
- 15) P. L. Daily : Thermal Destruction Testing of Dioxin at Times Beach, Missouri, with a Portable Pilot Infrared Incinerator, Proc 1986 Natl Waste Process Conf, 145～149 (1986)
- 16) M. D. Ryckman and F. G. Nitsch : Emergency Stabilization and Cleanup of Dioxin Sites, Proc Ind Waste Conf. Vol. 40 th, 577～580 (1985)
- 17) U.S. EPA : Superfund Record of Decision (EPA Region 1) : Baird and McGuire, Holbrook, Massachusetts, PB rep, p. 89 (1986)
- 18) Office of Technology Assessment, U.S. : Dioxin Treatment Technologies, PB Rep, p. 77 (1991)

- 19) J. H. Exner : Site Investigation, Risk Assessment, and Evaluation of Remedial Alternatives at a 2,4,5-T Manufacturing Site Contaminated by Dioxin, Contam Soil 88, 2, 1013~1024 (1988)
- 20) U.S. EPA : Superfund Record of Decision : FMC (Fresno Plant), CA. First Remedial Action-Final, PB Rep, p. 113 (1991)
- 21) E. R. Bates and M. C. Lau : Full-Scale Stabilization of Soils Contaminated with CCA and PCP at the Selma Pressure Treating Site, Selma, CA, Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc, vol.88, 15, pp 95 (1995)
- 22) J. M. Perdek, F. J. Freestone, D. Sandifer and A. Sherman : Closure of a Dioxin Incineration Facility, Chemosphere, vol 23, No. 8/10, 1295~1305 (1991)
- 23) R. Roth, G. Scholz and H-J. Juergens : Process for PCDD and PCDF Removal Contaminated Soil, Conetam Soil 88, vol.1, 819~825 (1988)
- 24) H-J. Juergens, R. Roth and H. Schlesing : Case Study and Proposed Decontamination of a Closed Herbicide Plant Site, Contam Soil 88, Vol.2, p. 1045~1051 (1988)
- 25) F. Procchiari, A. Domenico, V. Silano and G. Zapponi : Accidental Release of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) at Seveso ; Assessment of Environmental Contamination Treatment.
- 26) P. A. Bertazzi and A. di Domenico : Chemical, Environmental, and Health Aspects of the Seveo, Italy, Accident, dioxin and health, 587~631 (1994)
- 27) E. E. Finnecy and E. T. C. Johbstone : Remedial Measures Proposed for the Rehabilitation of a Dioxin Contaminated Site in New South Wales, Australia. Contam Soil 88, Vol 2, p. 1083~1085 (1988)

第6章 結論

6-1 簡易な調査・分析手法

(1) 底質

乾燥・抽出方法の迅速化・簡易化が図られる高速溶媒抽出（PFE法）、加熱流下抽出法は、ソックスレー抽出とほぼ同等のダイオキシン類の抽出機能を持っており、ダイオキシン類による汚染が懸念される河川底質の複数試料を用い、あらかじめ公定法による結果との比較を行ったうえで、汚染範囲の目安をつける、対策事業の進捗の確認をする等に使用することができると考えられる。

民間との共同研究において免疫抗体法に基づく3方法について検討した結果、公定法よりも大きな値を示す場合、逆に小さな値を示す場合があることが分かった。

免疫抗体法に基づく方法、四重極GC/MSによる方法、SNVOXを測定する方法等について、異なった前処理（抽出、精製）を組み合わせ、公定法での測定値との相関を比較検討した結果、四重極GC/MSによる方法がどの前処理との組み合わせにおいても比較的高い相関が得られた。

公定法と簡易分析法の相関で使用する回帰式は、直線回帰とべき乗回帰でも決定定数は大きく異なることはないが、基準値（150pg-TEQ/g）を超過しているかの判定に使用する場合にあっては、直線回帰では信頼区間を考慮した判定が不可能な場合があるのに対して、べき乗回帰では判定が可能であることから、べき乗回帰を用いる方が実用的であると考えられた。

公定法と簡易法の相関を求める試料数を増加させると回帰式から推定される誤差は小さくなるが、相関の状況によって試料数の増加によって改善される割合は大きく異なることがわかった。公定法と簡易分析法の関係は広い濃度範囲の試料を用いて求めることで、相関性が向上するため、広く多くの試料を収集するか、比較的狭い汚染範囲の中で低濃度域から高濃度域まで底質を採取するため、汚染が生じる以前の深層部の底質を採取する等の工夫が必要である。

強熱減量、TOC、SS、濁度等代替指標によるダイオキシン類汚染範囲の推定と工事中のモニタリングの可能性について検討を行い、ある程度の精度で相関を確認できる場合は、原理上の保証は無いものの適用可能であることが分かった。

今後は、これらの結果・考え方に基づいて具体的な汚染対策現場のための検討を進める予定である。最終的には、国土交通省河川局河川環境課で河川におけるダイオキシン類底質対策技術検討のためのマニュアルを作成する予定である。

(2) 土壌

土壌中のダイオキシン類の環境基準値（1000pg-TEQ/g）と詳細調査を要求される値（250pg-TEQ/g）を考慮し、汚染が発見された場合の浄化の基準として250pg-TEQ/gを超えているかどうかを迅速、簡便に判断できる簡易測定法の検討を目標とした。そのため、前処理（試料抽出、精製法）の簡易化と測定法の簡易化を組み合わせ、土壌中のダイオキシン類の分析方法の迅速化、低コスト化を目的として検討を行った。

検討の結果、道路工事等でダイオキシン類汚染土壌に遭遇した場合、環境基準未満であることの確認を迅速に判定できる方法として、公定法のソックスレー抽出法の代替法として高速溶媒抽出、加熱流下抽出法のいずれも、ソックスレー抽出と同等以上の抽出効果が得られ、迅速、簡易法として適用可能であった。また、精製法では測定法に応じて公定法における活性炭処理を省略できること

が分かり、迅速、簡易化の要点が確認できた。測定法ではダイオキシン類前駆物質である SNVOX を測定する方法、四重極GC/MSを用いて指標異性体を測定する方法、免疫アッセイ法のいずれも、公定法との相関は良好で、簡易測定としてスクリーニング、モニタリングの目的で採用する場合には、適用可能であると判断された。

これらの成果をとりまとめて、土壌におけるダイオキシン類の簡易測定マニュアル(案)を作成した。

6-2 汚染対策工法

底質対策としての袋詰脱水処理工法の開発では、ろ過性能の高い袋材と凝集剤を組合せることによりダイオキシン類の捕捉率の向上を実現し、汚染底質に含まれるダイオキシン類の 99.9%以上を封じ込めながら脱水・減量化が可能であることを実験により確認した。また、脱水時に生じるダイオキシン類を含む排水の処理手法として、ろ過処理、凝集沈澱処理を用いることにより実験では 99.8%以上のダイオキシン類の除去が可能であった。これらの結果をもとに、建設現場で利用可能な施工マニュアルをとりまとめた。

また、既往研究と実験結果から土壌中のダイオキシン類の 99.999%以上は非懸濁態のダイオキシン類として土粒子とともに移動することを確認し、土粒子の移動を抑制する覆土敷土工法、遮水壁工法、固化工法は汚染土壌の封じ込め工法としての適用性が高いことを検証した。

【発表論文(下線付きは審査付論文)】

- 1) 南山, 落, 鈴木:「底質中のダイオキシン類の抽出手法」, 土木技術資料, 第 44 巻第 7 号, pp. 40~45, 2002. 7
- 2) 三宅, 加藤, 浦野, 小森, 南山:「半・難揮発性有機ハロゲン (SNVOXs) 測定による効率的な底質のダイオキシン類汚染調査方法の提案」, 第 37 回日本水環境学会年会講演集, p. 345, 2003. 3
- 3) 南山, 落, 鈴木:「底質を対象としたダイオキシン類分析の迅速化のための乾燥・抽出方法の比較」, 第 37 回日本水環境学会年会講演集, p. 547, 2003. 3
- 4) 南山:「底質中のダイオキシン類の簡易分析手法の開発 I (乾燥・抽出手法)」, 平成 15 年度土木研究所講演会講演集, pp. 39-44, 2003. 10.
- 5) 小平司, 加藤郁夫, 兪新民, 矢内原昇, 伊佐野隆, 大石和之, 川辺俊樹, 田中宏明, 小森行也, 岡安祐司:「非意図的生成物質 (ダイオキシン類) の簡易測定法の開発」, 第 38 回環境工学研究フォーラム講演集, pp. 136-138, 2001
- 6) 小森行也, 八十島誠, 田中宏明, 南山瑞彦, 鈴木穰, 伊藤弘之:「河川底質のダイオキシン類対策に必要な簡易測定技術」, 第 14 回環境システム計測制御学会 (EICA) 研究発表会, 学会誌「EICA」第 7 巻第 2 号, pp. 255-258, 2002
- 7) 八十島誠, 小森行也, 田中宏明:「ダイオキシン類底質対策に用いる簡易測定技術の適用可能性」, 土木技術資料 (印刷中)
- 8) 三宅祐一, 加藤みか, 浦野紘平, 小森行也, 南山瑞彦:「DXNs 類似 SNVOXs 測定による効率的な底質のダイオキシン類汚染調査方法の提案」, 第 38 回日本水環境学会年会 (投稿中)
- 9) 森, 三木, 小橋:「袋詰脱水処理工法を用いた汚染土壌封じ込めに関する実験」, 第 7 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, pp. 173-174, 2000. 12
- 10) 森, 三木, 恒岡, 小橋:「袋詰脱水処理工法による汚染土壌封じ込めの適用性に関する一考察」, 土木学会第 56 回年次学術講演会講演概要集, III-B32, 2001. 10
- 11) 森, 恒岡, 三木:「袋詰脱水処理工法による汚染底質封じ込め」, 土木技術資料, pp. 50-55, 2002. 5
- 12) H. MORI, H. MIKI, N. TSUNEOKA and H. KOHASHI, "The use of geo-tube method to retard the migration of contaminants in dredged soil", Seventh International Conference of Geosynthetics, 2002. 9
- 13) H. MORI, H. MIKI and N. TSUNEOKA, "The Geo-Tube Method for Dioxins Contaminated Soil", the special edition of Geotextiles and Geomembranes
- 14) 森, 三木, 恒岡, 柴田:「ジオテキスタイル製袋を用いた汚染底質の封じ込め実験」第 38 回地盤工学研究発表会講演概要集, pp. 2359-2360, 2003. 7
- 15) 柴田, 森, 恒岡:「ダイオキシン類の土壌中の移動特性に関する実験」, 第 9 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 412-415, 2003. 6
- 16) 松下, 桑原, 渡辺, 森川, 森, 恒岡:「カートリッジ式膜モジュールによるダイオキシン類汚染土壌からの排水処理」, 第 9 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 132-133, 2003. 6
- 17) 恒岡, 森, 中島, 小山, 山本, 中村:「フタロシアニン系吸着材によるダイオキシン類含有水の処理」, 第 9 回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会, pp. 160-161, 2003. 6