

## 9. ダイオキシン類を含む底質固化体の溶出試験方法について

A Study of Method of Elution Test of Solidified Dredging Soil Containing Dioxin.

技術支援課 松村真人、大澤健二、武本敏男(現水道局)、

### 1. はじめに

江東内部河川のひとつである横十間川において底質環境基準(含有量として150pg-TEQ/g)を超える高濃度のダイオキシン類が確認され<sup>1)</sup>、平成17年度に国土交通省が試験施工として、都建設局が本施工として、セメント系固化材を用いた原位置固化処理工法によりダイオキシン類の溶出抑制措置を実施した。土木技術支援・人材育成センターは、平成18年度から施工箇所において水質及び底質の固化状況とダイオキシン類の溶出に関するモニタリング調査を実施している。調査は施工後5年間実施する計画である。

原位置固化処理工法によるダイオキシン類の溶出抑制効果を確認するため、本施工時に4つの施工ブロックごとに固化処理した底質を採取して、円柱形のモールド<sup>\*</sup>に入れた底質固化体(直径5cm×高さ10cm)をダイオキシン類の溶出試験の対象試料としている。

モニタリング調査において、底質固化体の溶出試験は水底土砂に用いる試験法である「海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法律施行令第五条第一項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法(昭和48年2月17日 環境庁告示第14号)」によっている。しかし、水底土砂の溶出試験で8つの分析機関が同一の底質を試験した結果、試験結果の平均が3.5pg-TEQ/Lに対し、変動係数が56%であるという報告<sup>2)</sup>があるなど、結果のばらつきが大きい試験であるという指摘もある。また、国土交通省の「底質ダイオキシン類対策の基本的考え方(平成19年3月)」には、

「今後、従来の分析法(海防法の規定を準用)である振とう溶出試験に加え、固化物の環境中での状態により近い溶出試験方法(JIS等)を併用することが考えられる。このため、固化試料を用いて、従来の分析方法とスラグ類の化学物質試験方法による溶出試験を比較しデータの蓄積を踏まえて、港湾指針および河川マニュアルへの反映を検討する」という記述が盛り込まれている<sup>3)</sup>。

そこで、上記の「JIS K 0058-1:2005 スラグ類の化学物質試験方法」を底質固化体のダイオキシン類の溶出試験に準用するための試験方法、及びを溶出試験結果に影響を与える要因について検討を行った。

その結果をもとに、底質固化体のダイオキシン類溶出試験方法を提案する。

### 2. 底質固化体の溶出試験方法の考え方

#### (1) 溶出試験方法の比較

モニタリング調査において、従来の分析方法を用いた溶出試験は以下のように行っている<sup>4)</sup>。

現地に浸漬している底質固化体を8本採取して、うち4本(4つの施工ブロック各々に対して1本)を溶出試験の対象とし、底質固化体4本をハンマー等で破碎したものを全て等量混合して、1試料とする。

試料から溶出試験に供する検体を採取して、溶出試験を実施する。試料の前処理及び溶出試験の方法は、環境庁告示第14号及び環境省告示第68号によるものとし、1検体あたり溶出液3Lに対する試料(乾燥重量)の重量比

率は3% (W/V) とする。

この試験法では、溶出操作はガラス容器にpH調整した溶媒と試料を入れ、溶出振とう試験装置で6時間振とうすることで行う。

これに対して、スラグ類の化学物質試験方法では、試料は粉塊状のスラグ、または成型体の利用有姿(製作したまま、使用する状態の姿)とされ、溶出操作はタンク状の容器に溶媒と試料を入れ、溶媒中にかくはん翼を回転させることで行う。

ふたつの試験法の比較を表 - 1 に示す。

表 - 1 試験法の比較

試験名称	環境庁告示第14号	JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験法 - 溶出試験法
試料粒径	< 5mm	粉塊状、 または成型体の 利用有姿または粗砕試 料 (<2mm)
溶媒	蒸留水 + HCl 又は NaOH	精製水 (A3) + HCl 又は NaOH
pH	pH 7.8 ~ 8.3	pH 5.8 ~ 6.3
試料量 (g)	> 15	> 100
液固比 (mL/g, L/S)	100/3	10
温度 (°C)	常温 (20)	常温
抽出容器	-	樹脂製の円筒型
抽出方法	平行振とう200t/min	かくはん翼による 攪拌
抽出時間 (h)	6	6
抽出回数	1	1
固液分離法	1 μm GFF (必要に応じて遠心分離)	0.45 μm MF (必要に応じて遠心分離)
備考		かくはんは毎分約200回転 かくはん翼の長さはタンク径の 1/4 < 翼長 < 1/2

以後、環境庁告示第14号による固化体の溶出試験方法を「振とう溶出試験」、JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法を準用する固化体の溶出試験方法を「かくはん溶出試験」と称する。

### (2) かくはん溶出試験の考え方

底質固化体のダイオキシン類溶出試験に、JIS K 0058-1 スラグ類の化学物質試験方法を準用するに当たっては、以下のような項目について整理する必要があった。

タンクとかくはん翼の材質

試料の量、姿(形状)

固液比

溶媒の調整

かくはん時間及びかくはんの速度

ろ過(固液分離)の方法(フィルタの孔径)

かくはん溶出試験法では、成型体の利用有姿を対象としてかくはんによる水流で溶出を行う。この点

が、資料を破碎し振とうする試験法に比べて、固化物の環境中での状態により近い溶出試験方法であるといえる。ただし、容器が樹脂製と規定されている点は、有機化学物質であるダイオキシン類の溶出試験方法としては不相当であるため、そのまま準用することはできない。また、固液比や溶媒のpHが従来の方法と異なる場合、これまでの溶出試験結果との比較及び試験結果の評価が難しいと考えられた。

これらの点を検討した結果、底質固化体のかくはん溶出試験では、成型体の利用有姿の試料を用いる点と溶出操作の部分についてスラグ類の化学物質試験方法を準用し、溶媒調整、固液比、固液分離方法などについては環境庁告示第14号の試験法によることとした。

### 3. かくはん溶出試験方法の検討

#### (1) 試験条件の検討

平成19年度及び20年度に、富山県富山市(富岩運河)で採取したダイオキシン類を含む底質を用いてかくはん溶出試験の試験条件に関する試験を行った。採取した底質に表 - 2 に示す試験を行い底質の性状を確認した。

表 - 2 底質に関する試験項目及び試験方法

試験項目	検定方法
含水比	JISA1203
強熱減量	JISA1226
密度	JISA1202
粒度	JISA1204
ダイオキシン類(含有)	環境省告示第46号
ダイオキシン類(溶出)	「海洋汚染及び海上災害の防止に関する法律施行令第5条第1項に規定する埋立場所等に排出しようとする廃棄物に含まれる金属等の検定方法」(昭和48年2月環境庁告示第14号)環境省告示第68号

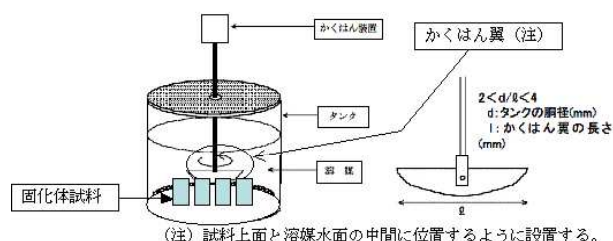


図 - 1 かくはん溶出試験装置の概要

かくはん溶出試験の試験装置を図 - 1 に示す。タンク、かくはん翼及び軸の材質はステンレス製とした。

#### (2) 固化体の作製

表 - 3に示す性状の底質に対してセメント系固化材（高有機質土用）を添加量100g/L及び200g/L混練して、固化体（直径5cm高さ10cmの円筒形）を作製し養生した。

表 - 3 底質の性状（平成19年度採取）

採取場所		富山県富山市 (富岩運河)
含水比(%)		317
強熱減量(%)		17.2
密度(g/cm <sup>3</sup> )		2.4
粒度	砂分(%)	5
	シルト分(%)	55
	粘土分(%)	40
D X N	含有量(pg-TEQ/g)	3,900
	(pg/g)	4,400,000
	溶出量(pg-TEQ/L)	62
実測濃度(pg/L)		87,000

### (3) 溶出試験

固化体の溶出試験を、以下のとおり実施した。

#### かくはん溶出試験 1（破損試料）

固化体の一軸圧縮強度試験（JISA1216）を行い、実施後の破損した固化体により、試験を行う。溶媒調整（pH、温度）、固液比、固液分離方法については環境庁告示第14号の試験法によることとし、かくはん時間は6時間とする。

#### かくはん溶出試験 2（利用有姿試料）

作製したままの固化体（利用有姿試料）を対象に、試験を実施する。試験方法は かくはん溶出試験 1 と同一とする。

#### 振とう溶出試験

破碎した固化体を対象に環境庁告示第14号による方法で溶出試験を実施する。試料の調製方法は2.(1)のとおりとした。

及び については、溶媒の液量は約3L及び約10Lの2条件とし、各々固化体 1本及び4本を試験に供した。 は溶媒約10Lの1条件で行った。

かくはん翼の回転数を決定するため、試料の置き方と回転数を固化体 1本及び4本のそれぞれのケースでテストした。

JIS K 0058-1で規定されたかくはん翼の回転数200回転/分では、水面のうねりが大きくかつ固化体が浮き出してかくはん翼にぶつかることが確認された。検討の結果、固化体をタンク底に横置きしてガラス棒で横から押さえ、150回転/分で試験

を行うこととした。

なお、かくはん翼は試料上面と溶媒上面の中間に設置することとしていたが、固化体 1本の試験では溶媒の液量が少なく、かくはん翼が固化体に接触する危険があり、かくはん翼の位置を水面付近に上げざるをえなかった。

### (4) 固化体の材令28日後の一軸圧縮強度

材令28日後の一軸圧縮強度試験の結果は、セメント系固化材の添加量が100g/Lの固化体は31kN/m<sup>2</sup>で、指圧で容易に変形した。添加量200g/Lの固化体は288kN/m<sup>2</sup>と十分な強度が得られた<sup>5)</sup>。

### (5) 溶出試験結果

セメント系固化材の添加量200g/L、材令28日後の溶出試験結果を図 - 2 に示す。

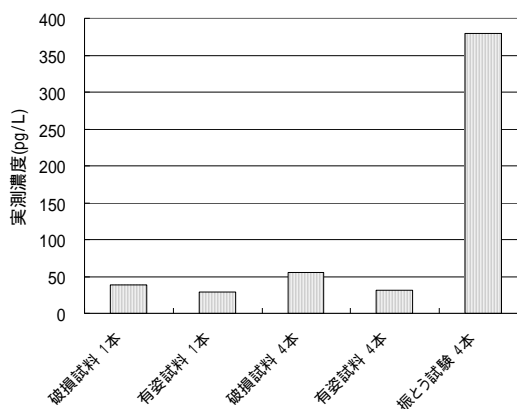


図-2 固化体の溶出試験結果  
(添加量200g/L 材令28日後)

ダイオキシン類の実測濃度（pg/L）は振とう溶出試験よりもかくはん溶出試験の方が低い結果となった。試料の量、及び一軸圧縮試験による破損後と有姿状態、それぞれの条件の違いによる結果には大きな差は見られなかったが、試料の量については、固化体 1本での試験では所定のかくはん操作が行えないことが判った。このことと、実際の溶出条件を考慮した場合、利用有姿の試料4本によるかくはん溶出試験（3）の（かくはん溶出試験 2）が試験条件として妥当と考えられる。

以上からかくはん溶出試験の試験条件を表 - 4 のように設定した。

表 - 4 設定したかくはん溶出試験の試験条件

項目	条件
溶媒液量	約10リットル
固液比	3%(dw/v)
試料乾燥重量	300 ~ 400g(固化体4個 有姿試料)
タンクの胴径	300mm程度
かくはん翼の長さ・形状	120mm程度・半月型
タンク材質	ステンレス製
かくはん装置軸の材質	ステンレス製
かくはん翼の材質	ステンレス製
かくはん翼回転速度	150回転 / 分(固化体が全体に動かない速度)
かくはん時間	6時間
固化体の乾燥	乾燥しない(別途試料により含水比測定)
溶媒	純水に水酸化ナトリウム又は塩酸を加えpH7.8から8.3に調整する
検液の分析	環境庁告示第14号による(ろ紙孔径1 μ mGFF)
その他	試料はタンク中央に横置きとし、ガラス棒で押さえる

(備考) 試験装置及び溶出操作は、JISK0058-1の有姿利用による試験に準拠するが、固液比、溶媒の分析方法は環境庁告示第14号(環境省告示第68号)による。

#### 4. かくはん時間の検討

環境庁告示第14号、JIS K 0058-1とも抽出時間(溶出操作の時間)は6時間と規定されている。固化体のかくはん試験においてもこの抽出(かくはん)時間が妥当であるか、確認する必要があると考えられた。そこで、かくはん速度及びかくはん時間と、溶出量の関係を把握することにより、試験条件を決定するための試験を平成20年度に行った。

##### (1) 抽出時間の検討

平成20年度に採取した底質にセメント系固化材を200g/L添加し、湿潤養生した固化体を対象として、振とう溶出試験及びかくはん溶出試験を行った。試料は利用有姿の固化体とし、比較するかくはん時間やかくはん速度以外の条件は表-4によった。使用した底質の性状を表 - 5に示す。

表 - 5 底質の性状(平成20年度採取)

採取場所	富山県富山市 (富岩運河)	
含水比(%)	248	
強熱減量(%)	15.2	
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.4	
粒度	砂分(%)	18
	シルト分(%)	25
	粘土分(%)	56
D X N	含有量(pg-TEQ/g)	4,500
	(pg/g)	3,300,000
	溶出量(pg-TEQ/L)	110
	実測濃度(pg/L)	99,000

##### (2) 振とう溶出試験結果

材令90日の固化体を対象に6時間、24時間、48時間、96時間の振とう溶出試験を行った。結果を図 - 3に示す。なお材令90日後の固化体の一軸圧縮強度は468kN/m<sup>2</sup>であった。

固化体からのダイオキシン類溶出は、実測濃度、

毒性等量換算濃度ともに振とう時間の経過とともに高くなっていった。

##### (3) かくはん溶出試験結果

材令90日の固化体を対象に、かくはん速度を150回転/分として6時間、24時間、48時間、96時間のかくはん溶出試験を行った。結果を図-4に示す。

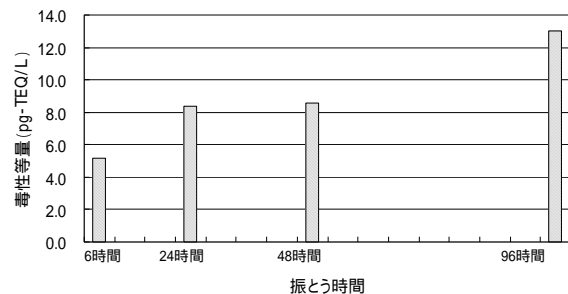
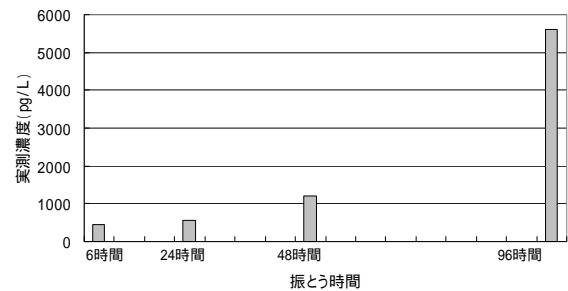


図 - 3 振とう溶出試験結果(材令90日)

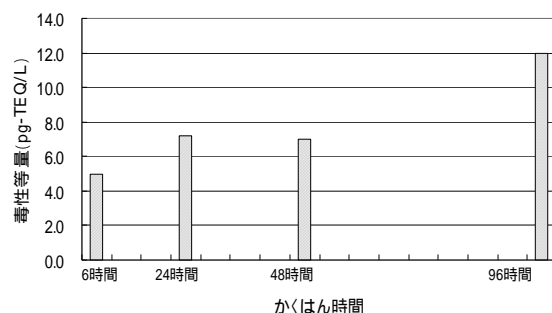
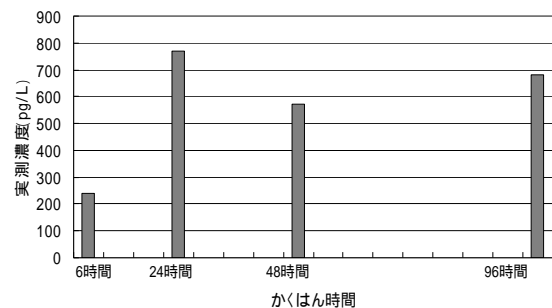


図 - 4 かくはん溶出試験結果(材令90日150回転/分)

かくはん時間24時間で実測濃度が頭打ちになる傾向が見られた。なお、時間経過毎の毒性等量換算濃度は、振とう及びかくはん溶出試験ともに、ほぼ同等の値を示した。

かくはん速度を変えて行った、かくはん時間6時間と24時間のかくはん溶出試験の結果を図-5に示す。

6時間かくはんでは、実測濃度は低速域の30回転/分が最大であるが、毒性等量換算濃度では、150回転/分が最大であった。24時間かくはんでは、実測濃度、毒性等量換算濃度ともに150回転/分が最大であった。

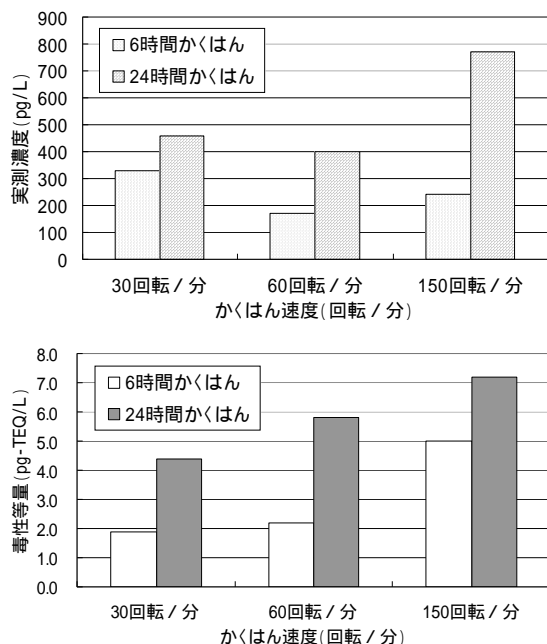


図 - 5 かくはん溶出試験結果 (材令90日)

#### (4) かくはん溶出試験の試験条件

試験結果から、かくはん速度とかくはん時間について以下のようなことが言える。

かくはん速度は最も早い設定の150回転/分でダイオキシン類の毒性等量換算濃度が最大となった。

かくはん速度150回転/分、かくはん時間を6時間として得られた毒性等量の値は、振とう溶出試験で6時間振とうして得られた値と同等であった。

かくはん溶出試験では、ダイオキシン類の実測濃度が、かくはん時間24時間で頭打ちになる傾向がみられた。

一方、振とう溶出試験では、振とう時間の経過とともにダイオキシン類の実測濃度、毒性等量ともに高くなる傾向が見られた。振とう溶出試験では、6時間振とうにより抽出された検液を分析・評

価している。

以上のことから、底質固化体のかくはん溶出試験における抽出(溶出操作)の条件は、かくはん速度150回転/分、かくはん時間を6時間とすることが適当と考えられる。その他の試験条件も含め、表-4の試験条件が妥当であると確認できた。

#### 5. 溶出試験結果に影響を与える要因の検討

今回検討した振とう溶出試験とかくはん溶出試験の違いは抽出方法である。結果として実測濃度に差が見られた。

土壌や底質に含まれるダイオキシン類の溶出試験では、抽出(溶出操作)後にガラス繊維ろ紙による過を行ってろ液を分析する。ダイオキシン類は水に溶けにくい物質であり、ろ液中のダイオキシン類の大半は単独の分子ではなく、ろ紙を通過した微小な粒子や溶存有機物等に吸着した状態で存在しているものと考えられる<sup>6) 7)</sup>。

そこで、底質固化体の溶出試験における、抽出方法やろ過の方法など試験条件の違いによる溶液中の微粒子数や化学性状の変化等と、ダイオキシン類の溶出試験結果の関係を把握するため、表-6に示す性状の底質にセメント系固化材を200g/L添加し湿潤養生した固化体を対象として、振とう溶出試験及びかくはん溶出試験を行った。

表 - 6 底質の性状 (平成20年度採取その2)

採取場所	富山県富山市 (富岩運河)	
含水比(%)	215	
強熱減量(%)	14.3	
密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.4	
粒度	砂分(%)	18
	シルト分(%)	57
	粘土分(%)	25
DNX溶出量(pg-TEQ/L)	15	

##### (1) 試験の概要

振とう溶出試験及びかくはん溶出試験を行うに当たり、試料調製及びろ過操作等の条件を表-7のように変え、それぞれ、抽出後の溶出液を1時間静置後、その一部を対象に表-8に示す試験を行った。

##### (2) 試験結果

以下にそれぞれの試験結果を述べる。なお、固化体の一軸圧縮強度試験の結果は、材令7日で453

kN/m<sup>2</sup>、材令28日で530kN/m<sup>2</sup>であった。

1) pH

pHの測定結果を表 - 9に示す。溶出試験後ろ過前の試料のpHは、固化材の溶出により調整した溶媒のpHよりも高くなった。

表 - 7 試料の調製方法及び試験条件

調製条件 調製方法	固化体 (試料)	固化体の 材齢	ろ紙の孔径 及び枚数
かくはん溶出試験 (表 - 4に示す方法 ダイオキシン類溶出 (3%dw/V)環境庁告示 第14号、溶出操作は JISK0058-1準拠)	作製した固化体 4個1組 (湿試料0)	7日	1 μm 1枚及び5枚
		28日	
振とう溶出試験 (ダイオキシン類溶出 (3%dw/V)環境庁告示 第14号)	作製した固化体 4個1組を破碎混 合した1試料 (湿試料1)	7日	1 μm 1枚及び5枚
		28日	
	絶乾状態の固化体 4個1組を破碎混 合した1試料 (絶乾試料)	28日	1 μm 1枚及び5枚
		28日	0.7 μm 5枚

表 - 8 溶出液等の試験方法

測定項目	測定対象	試験方法等
pH	溶媒 ろ過前試料	-
濁度	ろ過前試料 ろ過後試料	JISK0101.15(1998)
粒径分布測定	ろ過前試料	レーザー法 島津製作所製SALD-3000S
	ろ過前試料 ろ過後試料	コールターカウンター法 ベックマン・コールター社製 COLTER MULTISIZER
TOC	ろ過前試料 ろ過後試料	JISK0102.22(2008)
ダイオキシン類分析	ろ過後試料	JISK0312(2005)

表 - 9 pH測定結果

溶出操作	試料状況	材齢7日	材齢28日
溶出溶媒	-	8.2	8.1
かくはん試験	湿試料0	11.5	11.4
	湿試料1	12.3	12.2
振とう試験	絶乾試料	-	11.7
	湿試料2	-	12.2

表 - 11 コールターカウンターによる粒子数測定結果

溶出操作	試料状況	ろ過前		ろ過後		
		材齢7日	材齢28日	ろ紙	材齢7日	材齢28日
かくはん試験	湿試料0	12,074	12,315	1 μmろ紙(GF/B)1枚	7,497	13,575
				1 μmろ紙(GF/B)5枚	7,144	12,998
振とう試験	湿試料1	3,815,396	24,094,060	1 μmろ紙(GF/B)1枚	321,833	619,912
				1 μmろ紙(GF/B)5枚	50,843	13,206
	絶乾試料	-	40,994,700	1 μmろ紙(GF/B)1枚	-	14,585
				1 μmろ紙(GF/B)5枚	-	17,919
	湿試料2	-	21,917,060	0.7 μmろ紙(GF/F)5枚	-	436,251

材令による差はほとんど見られないが、かくはん溶出試験と振とう溶出試験では約pH1の差が見られた。これは溶出の差によると思われる。また、絶乾試料の振とう溶出試験は湿試料よりも低い値であった。乾燥による酸性物質の生成、不溶化などが理由として考えられる。

2) 濁度

ろ過前の溶出液の濁度の測定結果を表 - 10に示す。

表 - 10 溶出液濁度(ろ過前 度カオリン)

溶出操作	試料状況	材齢7日	材齢28日
かくはん試験	湿試料0	0.1	0.1
	湿試料1	227	765
振とう試験	絶乾試料	-	906
	湿試料2	-	806

ろ過前の溶出液の濁度は、かくはん試験においては、7日目0.1度カオリン、28日目0.1度カオリンとほとんど濁りを生じなかった。ろ過後試料は、かくはん試験では全て0.1度カオリン未満、振とう試験は0.1度カオリン未満から0.1度カオリンとほとんど濁りがみられなかった。

3) 粒径分布

レーザー法によるろ過前の溶出液の粒径分布の測定結果では、かくはん試験による溶出液では濁りがほとんど無く粒径分布は測定できなかった。振とう溶出試験による溶出液では、概ね10 μmにピークを持つ粒径分布がみられた。

1 μm以下の粒子の累計は、湿試料1の7日目試料11.7%、28日目試料3.1%、絶乾試料(28日目)3.4%、湿試料2(28日目)3.2%と7日目試料で高かった。

コールターカウンターによるカウント粒子数を表 - 11に示す。かくはん溶出試験では、ろ過前の溶出液に濁りがみられず粒子数も少なかった。ろ過後試料においても、ろ紙1枚ろ過とろ紙5枚ろ過

に差はみられなかった。

振とう溶出試験では、ろ過前の溶出液は、7日目380万、28日目2100万から4100万の粒子数であった。

ろ過試料は、1 $\mu$ m (GF/B)ろ紙では、7日目、28日目ともに1枚ろ過試料のほうがろ紙5枚ろ過試料の粒子数より高く、粒子の通過がみられた。

絶乾試料では、粒子数が少なく、1枚と5枚でのろ過に差はみられなかった。

1 $\mu$ m ろ紙(GF/B)と0.7 $\mu$ m(GF/F)とを比較すると、0.7 $\mu$ mの方が粒子数が多い結果であった。

#### 4) TOC (全有機体炭素量)

TOCの測定結果を図 - 6に示す。ろ液に含まれる有機物量は、かくはん溶出試験では2.8~4.8mg/Lと

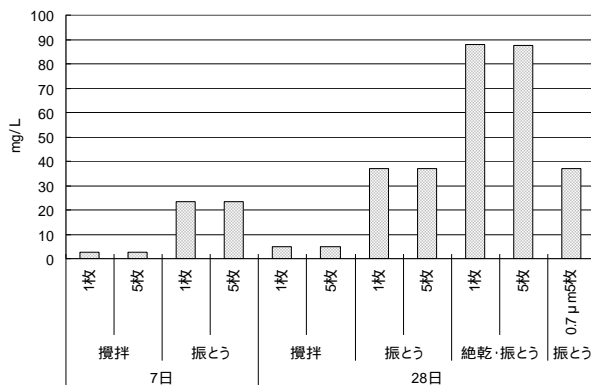


図 - 6 TOC(全有機体炭素量)

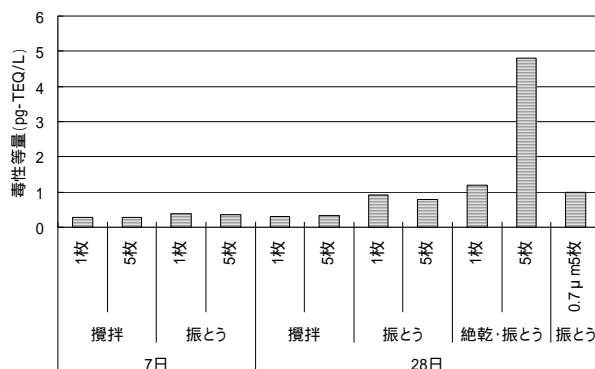
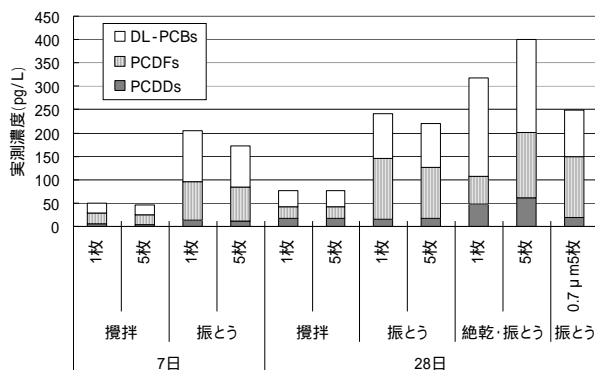


図 - 7 溶出試験結果

低く、有機物の溶出は少なかった。振とう溶出試験では、湿試料では23.4~36.9mg/Lとかくはん溶出試験の約8~10倍の値であり、絶乾試料においては、88mg/Lと高くなっていた。

#### 5) ダイオキシン類 (溶出試験)

ダイオキシン類の溶出試験の結果を図 - 7に示す。

実測濃度をみると、かくはん溶出試験ではろ紙枚数に差は無く、養生日数では28日目が高くなっていた。振とう溶出試験(湿試料1)では、ろ紙枚数では、1枚のほうがやや高く、養生日数では28日目が高くなっていた。絶乾試料は、湿試料より高い値を示しており、全体としてTOCと類似した傾向を示した。

毒性等量をみると、材齢7日目の試験結果では、かくはん溶出試験に比べ、振とう溶出試験結果は、若干高い値を示した。材齢28日目の試験結果では、かくはん溶出試験は、7日目よりもわずかに高い傾向を示した。振とう溶出試験では、28日目の値が2倍以上高くなっていた。

ろ過枚数による差は振とう試験においてろ紙1枚の値がわずかに高い値を示した。

絶乾試料と湿試料の違いをみると、絶乾試料が高い値を示し、1pg-TEQ/Lを超えた。これには、毒性等価係数が0.1と大きい2,3,4,6,7,8-HxCDFが寄与していた。

#### (3) ダイオキシン類の溶出に影響する要因

固化体のダイオキシン類の溶出試験に影響を与える要因について考察する。

同一試料において、濁りとダイオキシン類の間に相関があることは良く知られていることであるが、今回のろ過後試料においては濁りがほとんど無い状態であった。コールターカウンターによる粒子数と実測濃度の関係を図 - 8に示す。

粒子数とダイオキシン類の実測濃度に明確な相関は得られなかった。また、ろ紙枚数では1枚の方が5枚よりも高い値を示した。重金属の分析などで、ろ紙の枚数1枚と複数枚では1枚あたりのろ過量が多い方が詰まりのため値が低くなると言われているが、今回は逆の結果であった<sup>8)</sup>。この原因としては、長時間の吸引による土粒子の通過や、ろ紙の

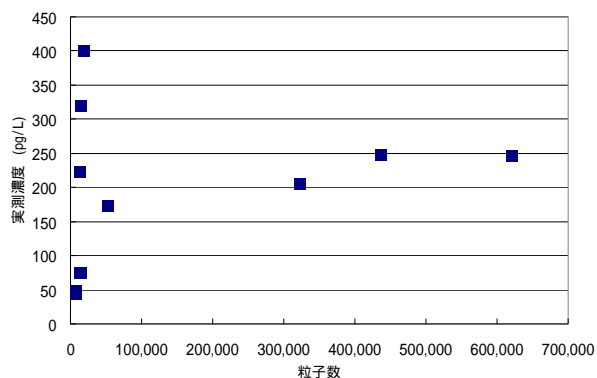


図 - 8 粒子数と溶出試験結果の関係

ガラス繊維の離脱による粒子も加わっていることなどが考えられる。

TOCと実測濃度の関係を図 - 9に示す。

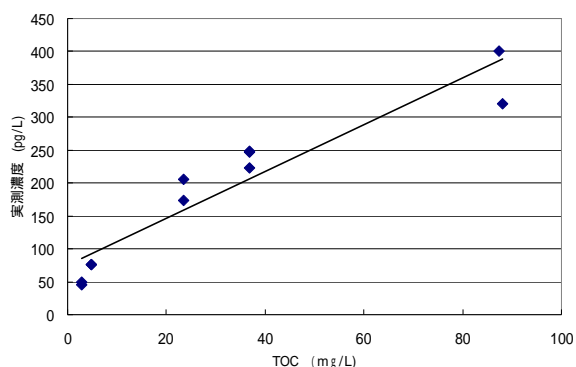


図 - 9 TOC(全有機体炭素量)と溶出試験結果の関係

TOCとダイオキシン類の実測濃度とは良い相関(データ数11  $r = 0.945$ )を示した。これより、底質のダイオキシン類の溶出には、溶出する有機物量が関与すると考えられる。

振とう溶出試験のろ液に黄色がかった着色がみられたので、材令28日のろ過後試料に対して、波長260nmによる紫外線吸光度の測定を行った。これは、不飽和結合を有する有機物質が紫外部(波長250nm~260nm)に吸収を示すことを利用し、有機物質量の推定に用いられる分析法である。若干黄色の着色がみられた湿試料で0.270から0.284の吸光度がみられ、着色が強かった絶乾試料で0.970程度の吸光度を示した。測定結果とTOCの関係を図-10に示す。データ数は7、相関係数 $r=0.99$ であった。

TOCと実測濃度及び紫外線吸光度とTOCの関係から、固化体のダイオキシン類溶出試験において、ろ過後の検液に対して紫外線吸光度の測定による有機物質量の推定を行うことで、ダイオキシン類

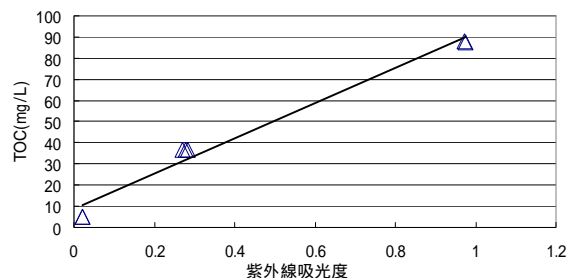


図 - 10 紫外線吸光度とTOCの関係

の溶出量の推定がある程度可能であると思われる。

## 6. 考察

平成18年度から行っている横十間川底質のモニタリング調査において、底質固化体の溶出試験結果が、施工半年後及び1年後でモニタリング調査の目標値である1pg-TEQ/Lを上回った<sup>4)</sup>が、2年以降は目標値未満となっている。この原因として、当初は溶出液中の懸濁物質の量が関係していると考えた<sup>9)</sup>。

平成18年度に行った施工半年後及び1年後の固化体の溶出試験に当たっては、一軸圧縮強度試験後の固化体(供試体)を、含水量測定のため絶乾状態にしたものを破碎して振とう溶出試験の試料とした。平成19年度以降は溶出試験に用いる試料と含水量測定に用いる試料を分けて試験を行い、測定した含水量と溶出試験に使用する試料の湿潤重量から乾燥重量を求めて試料調製を行っている。今回の試験結果から、平成18年度の溶出試験結果の数値が高かった原因は、試料調製方法の違いによって、フミン質など溶出液中の有機物の量に違いが生じた可能性が高いことが判明した。

施工箇所における実際の溶出の状態からは、平成19年度以降の試料調製方法の方がより実態に沿っている。平成20年3月に改正された「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(環境省水・大気環境局水環境課)によると、採取試料の風乾の際、室温以上の加熱、送風等を行ってはならないという記述が新たに加えられた<sup>10)</sup>。

従って、平成18年度に行った試料の乾燥は、当時の知見では明確ではなかったものの、平成20年以降の規定にてらして考えると、問題のある調製方法であったと言える。今後もモニタリング調査において



固化体の振とう溶出試験を行う場合には、湿試料を用いることが妥当である。

## 7. まとめ

底質固化体のダイオキシン類溶出試験方法を検討した結果、固化物の環境中での状態により近い溶出試験方法として、表-4に示すようにかくはん溶出試験の試験条件を設定できた。

また、溶出試験の試験条件と溶出試験の結果について検討した結果、溶出液中の有機物量が関与していることがわかった。これにより、横十間川の底質モニタリング調査において、施工半年後及び1年後の溶出試験の結果がモニタリング調査の目標値である1pg-TEQ/Lを上回った原因が、試料調製方法に問題

があったためであることが判明した。

今後は今回得た知見をもとに、かくはん溶出試験のデータを蓄積し、振とう溶出試験との比較を進める必要がある。

なお、本報告の検討をするに当たっては「横十間川底質関連対策検討会」のメンバーであった、東京農工大学の細見教授、横浜国立大学の益永教授、独立行政法人土木研究所の鈴木上席研究員をはじめ、同土木研究所の小森総括主任研究員、国土交通省河川局河川環境課、(財)河川環境管理財団河川環境総合研究所、富山県富山港事務所工務課、東京都建設局河川部計画課より、多大なるご指導ご協力があったことを述べて謝辞とする

## 参考文献

- 1) [http://www.kensetsu.metro.tokyo.jp/kasen/yokoku\\_dxn/index.html](http://www.kensetsu.metro.tokyo.jp/kasen/yokoku_dxn/index.html):横十間川における底質ダイオキシン類対策について、東京都建設局ホームページ
- 2) 濱田他(2006):水底土砂の溶出試験に関する共同研究、第15回環境化学討論会講演論文集、292-293
- 3) 国交省港湾局・河川局(2007):「底質ダイオキシン類対策の基本的な考え方」、16 平成19年3月
- 4) 武本敏男、松村真人(2007):横十間川底質に関する調査報告、平19.都土木技術センター年報、61-66
- 5) 国土交通省河川局河川環境課(2007):底質のダイオキシン類対策技術資料集、101、平成19年3月
- 6) 濱田他(2005):固相吸着および凝集を用いた水中ダイオキシン類捕集法の開発、環境化学 Vol.15, No.4、783-793
- 7) 環境省地球環境局、環境管理局水環境部(2003):環地保発第030926003号・環水管発第030926001号、ダイオキシン類を含む水底土砂の取扱いに関する指針について(通知)、平成15年9月
- 8) 系永他(2008):鉛、砒素、ふっ素の溶出量基準値についての土壤汚染以外とリスクとの比較、第14回地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会 講演集、688-693 平成20年6月
- 9) 武本敏男、松村真人(2008):横十間川底質に関する調査報告(その2)、平20.都土木技術センター年報、179-182
- 10) 環境省水・大気環境局水環境課(2008):ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル、平成20年3月