

底質汚染対策の過去・現在・将来

有害物質に関する基準と底質対策

平成19年5月21日

東京農工大学 細見正明

内容:

- ・底質基準の設定方法
- ・水銀およびPCB の基準設定と汚染対策
- ・ダイオキシン類の基準設定と汚染対策

底質基準の設定法

- バックグラウンド法: バックグラウンドの選定
- 水質基準法: 底質から採取した間隙水水質を水質クライテリアと比較、生物を介した経路が重要な場合は困難
- 生物検定法: 生物種の選定、長期にわたる試験の実施の問題点
- 平衡分配法:
 - ①底質－水平衡分配法
 - ②底質－底生生物平衡分配法(底生生物の許容基準が前提)

$$K_D = \frac{C_s}{C_w}$$

C_s : 底質の周囲の水、あるいは間隙水中の汚染物質濃度
 C_w : 底質粒子中の汚染物質濃度 (乾燥重量あたり)

分配係数 K_D は底質粒子中の有機炭素に依存し、有機炭素で修正した分配係数は

$$K_{OC} = \frac{C_{s/OC}}{C_{IW}} = \frac{C_s}{C_{IW}} \times \frac{1}{TOC} = K_D \times \frac{1}{TOC}$$

K_{OC} : 底質中の有機炭素で基準化した分配係数

$C_{s/OC}$: 底質中の有機炭素あたりの汚染物質濃度 (乾燥重量あたりの汚染物質濃度を底質中の有機炭素含有量で除した値)

C_{IW} : 間隙水中の汚染物質濃度

TOC : 底質中の有機炭素含有量

C_{IW} を水質クライテリア $C_{W/CRI}$ とすると、底質クライテリア $C_{S/CR}$

$$C_{S/CR} = TOC \times K_{OC} \times C_{W/CRI}$$

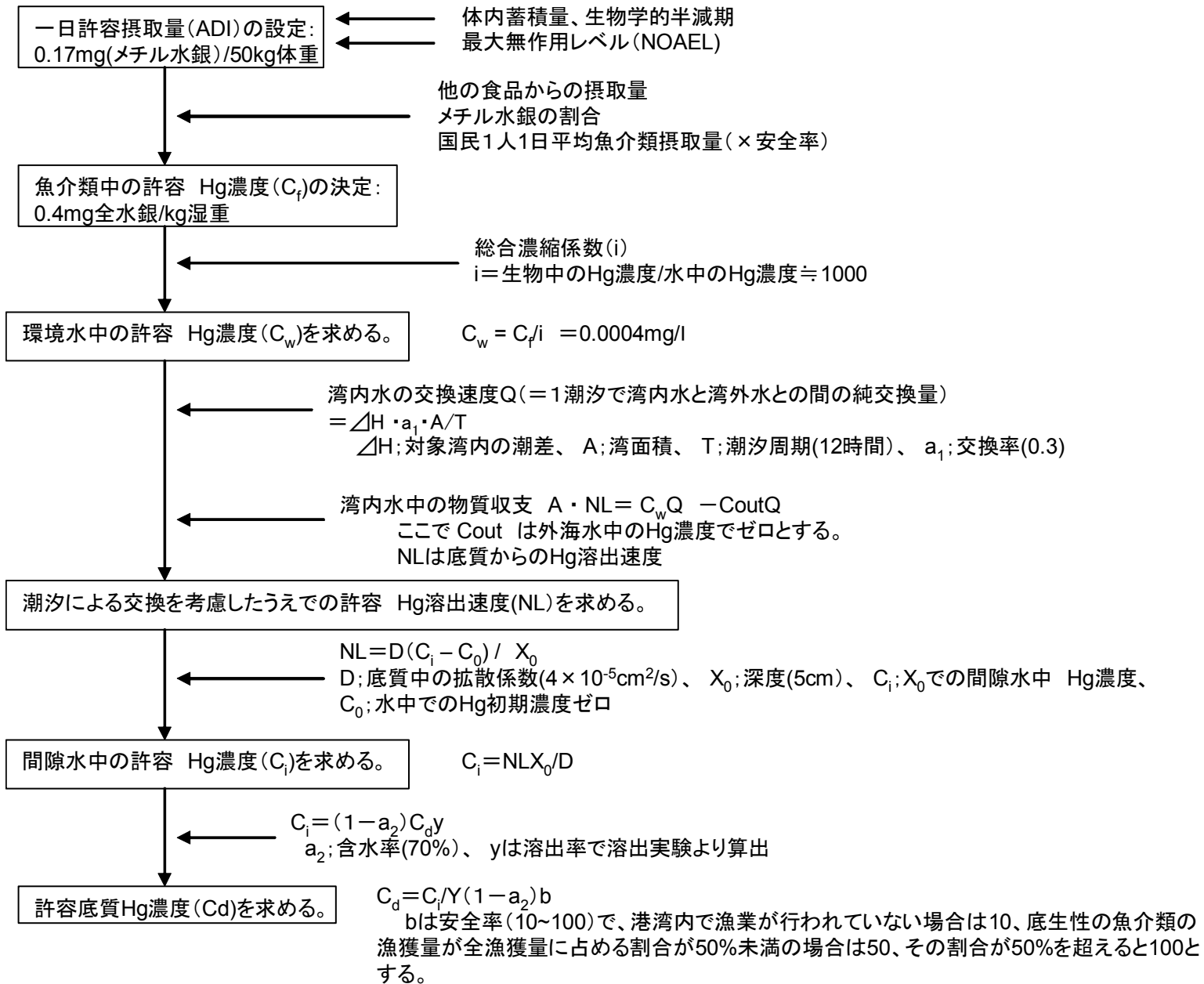
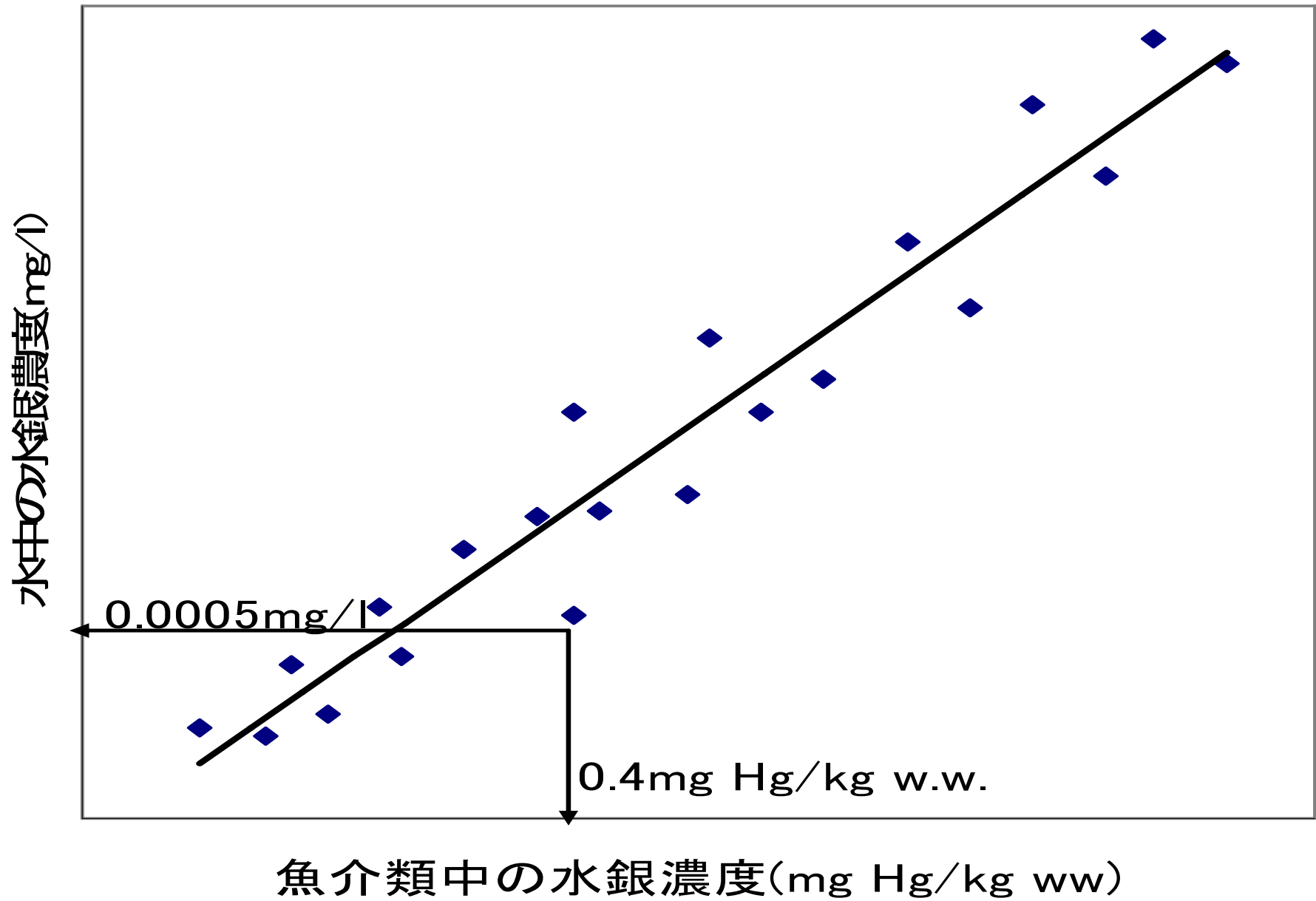


図1 底質中の水銀の暫定除去基準の決め方(海域)

魚介類中の水銀濃度と水中の水銀濃度



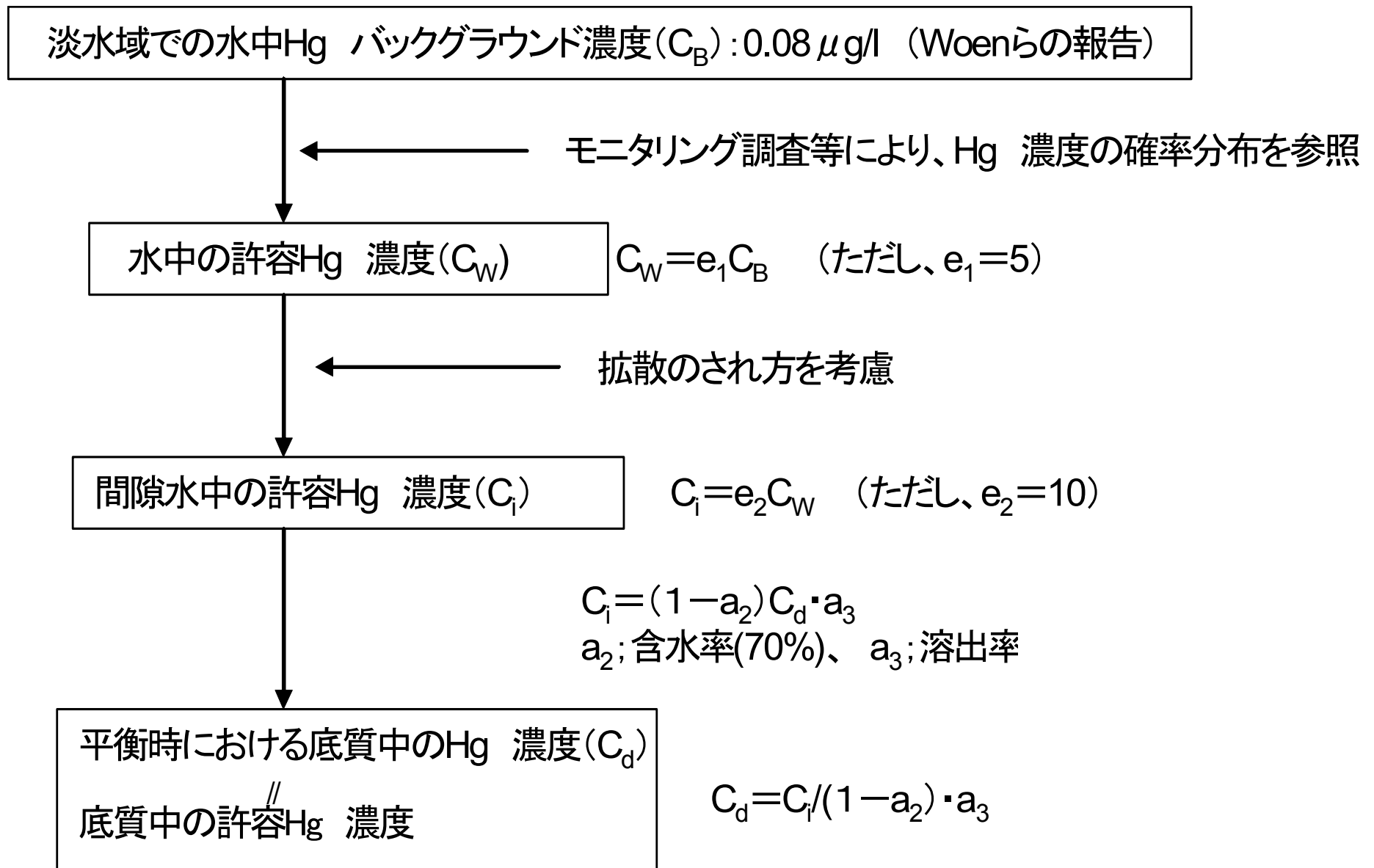


図2 底質中の水銀の暫定除去基準の決め方(湖沼・河川)

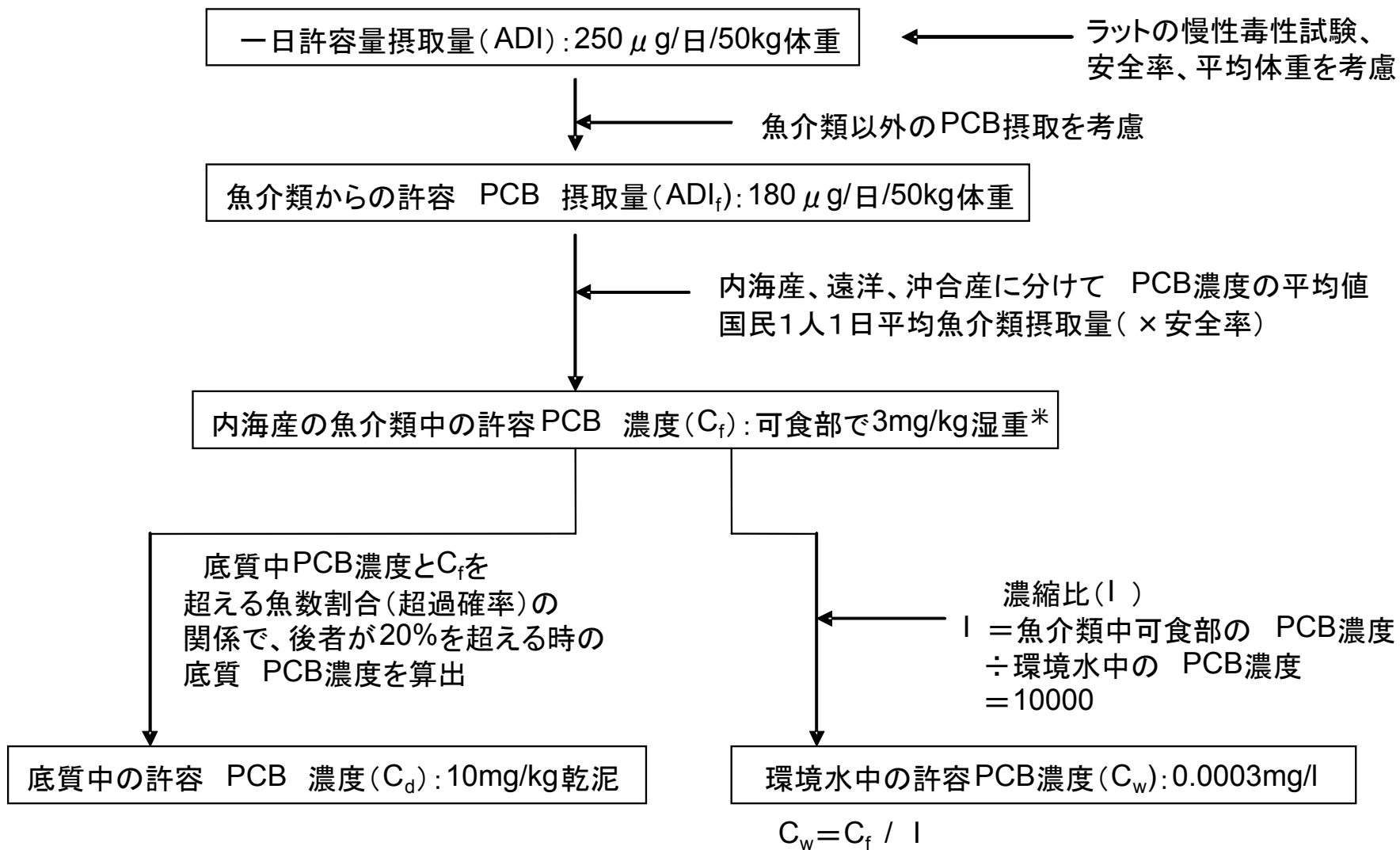
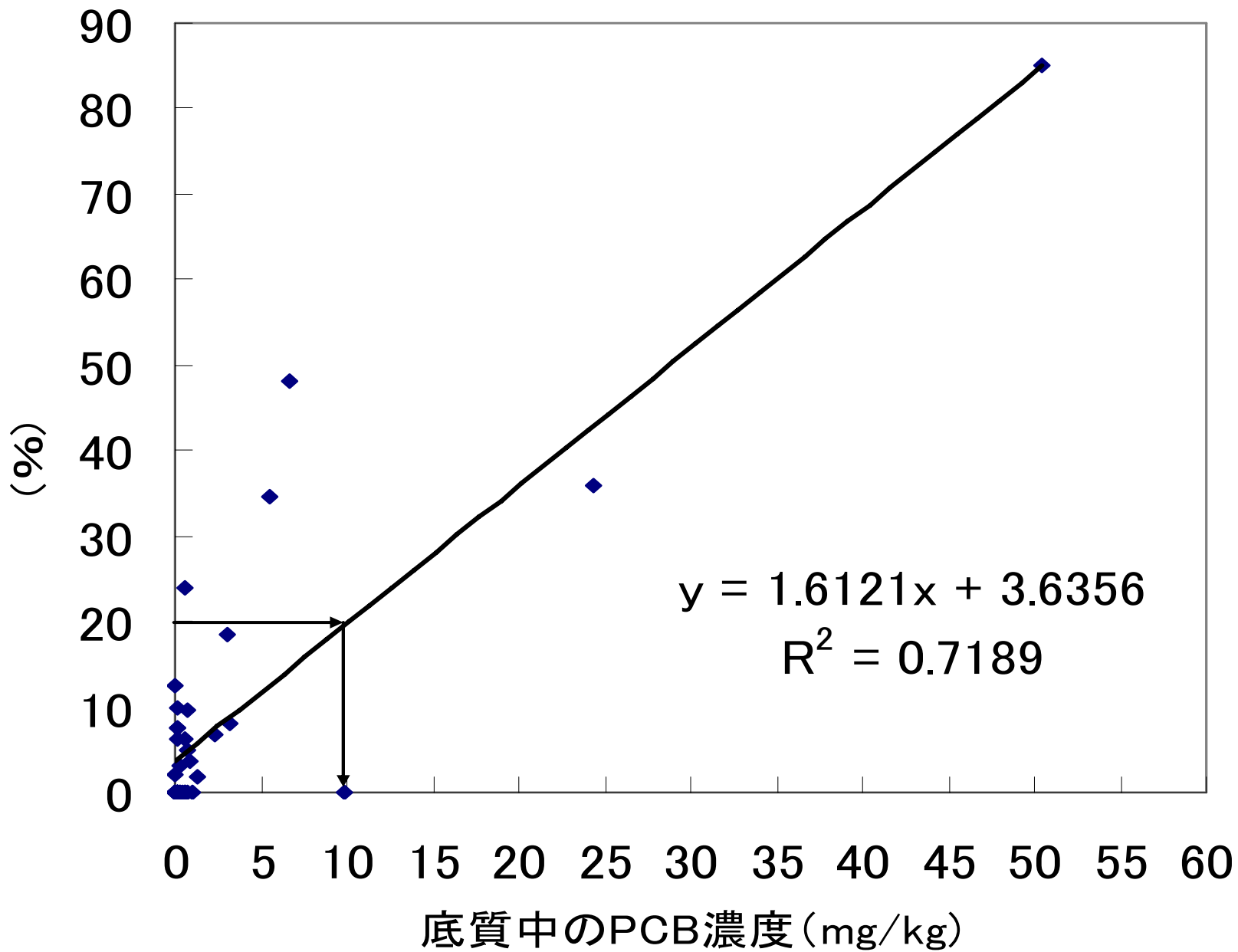


図3 底質中のPCBの暫定除去基準の決め方

表1 PCB を含む海水を用いた連続流水式実験における魚
(ただし、可食部)への生物濃縮係数

魚種	生物濃縮 係数	流水中のPCB 濃度(ppb)	参考にした データ	備考
Croaker (ニベ科)	7,600	1.00	Hansenn	10 試料
ハマチ	8,582	5.43	東海区 水産試験場	1972年のPCB汚染 対策に関する報告 書から計算した値
ウナギ	7,592	1.30	兵庫県 水産試験場	6 試料
ウナギ	5,667	0.96	兵庫県 水産試験場	6 試料

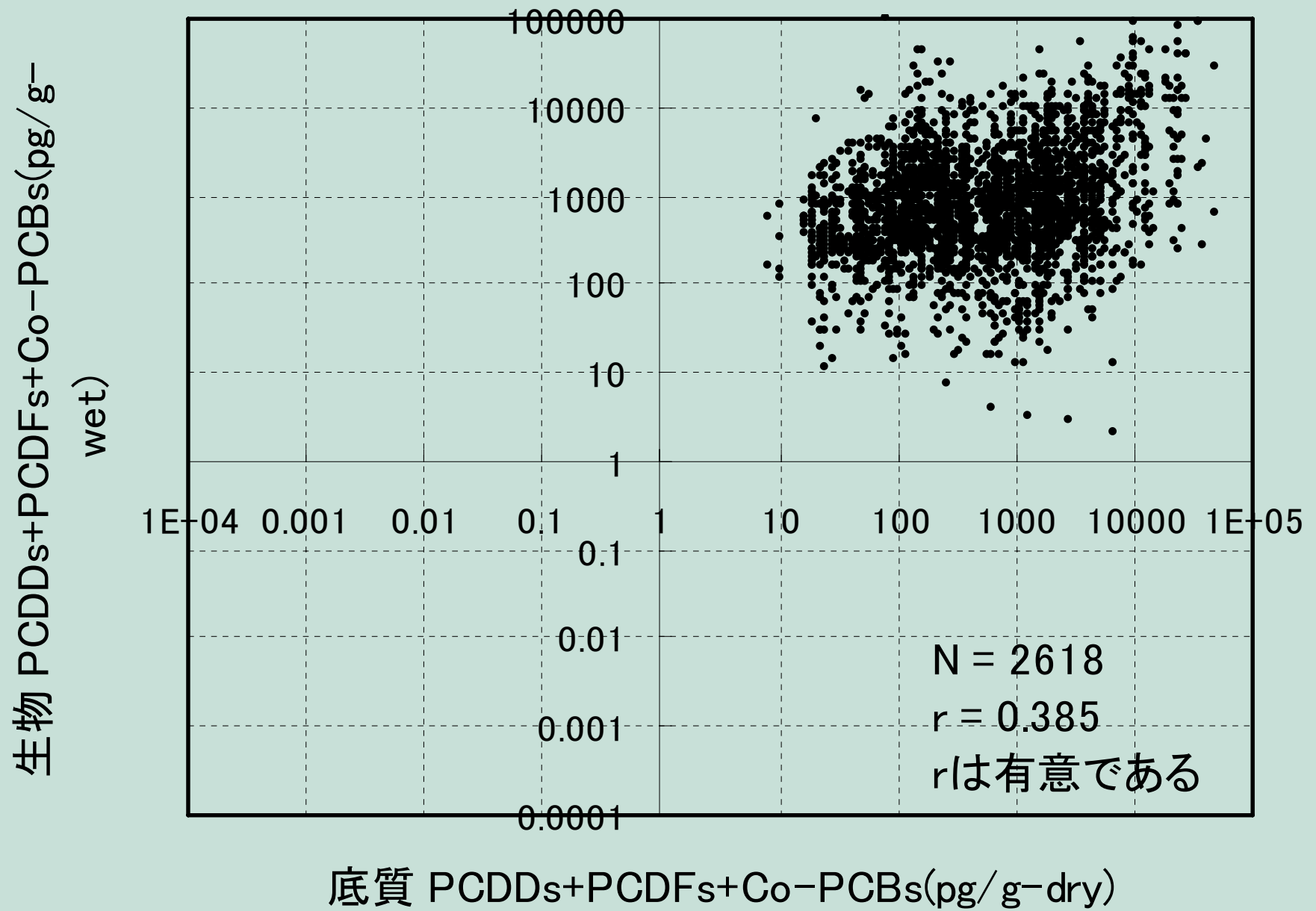
魚介類の暫定的規制値を超える検体割合

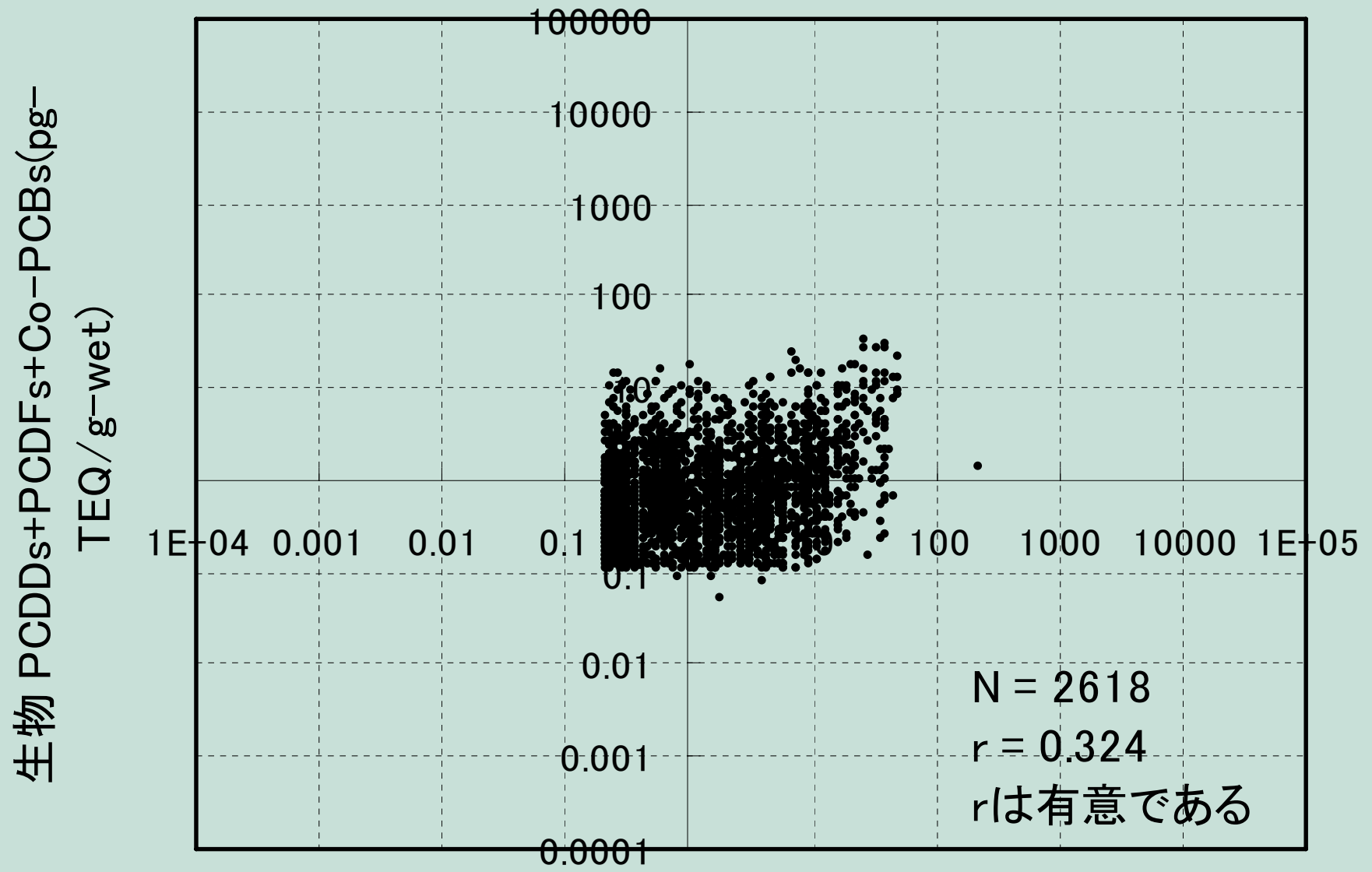


都道府 県など	水域名 (場所)	汚染の程度	除去 基準	対策規模	
		範 囲 平均値		面 積	土 量
熊本県	水俣湾	0.04～744ppm 53.43ppm	25ppm	2,090,000 m ²	2,506,000 m ³
三重県	四日市港	0.07～105ppm 9ppm	6ppm	1,190,000 m ²	1,800,000 m ³
福岡県	大牟田川(港湾 区域)	0.03～86.6ppm 16.1ppm	25ppm	165,390 m ²	1,024,310 m ³
千葉県	千葉港(市原 前面入江)	0.07～181.69ppm 25.06ppm	10ppm	501,000 m ²	460,000 m ³
山口県	徳山港	0.04～31.59ppm 4.22ppm	15ppm	800,000 m ²	362,000 m ³

都道府県 など	水域名（場所）	汚染の程度	除去 基準	対策規模	
		範囲 平均値		面積	土量
愛媛県	(伊予三島・川之江海域) 金生川河口	0.29～1.22ppm 0.87ppm	10ppm	860,000 m ²	3,546,000 m ³
静岡県	田子の浦港	0.084～79ppm 53ppm	—	—	1,833,725 m ³
名古屋	大江川	ND～145ppm 15.1ppm	10ppm	184,000 m ²	350,000 m ³
大阪市	木津川	4.4～15.9ppm 25.06ppm	10ppm	12,800 m ²	307,000 m ³
兵庫県	東播磨港 (高砂西港)	20～3,300ppm 39.9ppm	10ppm	194,000 m ²	301,000 m ³
広島県	福山港内港	<0.01～315ppm 3.9ppm	10ppm	37,000 m ²	198,000 m ³

都道府 県など	水域名（場所）	汚染の程度	除去 基準	対策規模	
		範囲 平均値		面積	土量
熊本県	水俣湾	0.04~744ppm 53.43ppm	25ppm	2,090,000 m ²	2,506,000 m ³
三重県	四日市港	0.07~105ppm 9ppm	6ppm	1,190,000 m ²	1,800,000 m ³
福岡県	大牟田川(港湾 区域)	0.03~86.6ppm 16.1ppm	25ppm	165,390 m ²	1,024,310 m ³
千葉県	千葉港(市原 前面入江)	0.07~181.69ppm 25.06ppm	10ppm	501,000 m ²	460,000 m ³
東京都	隅田川(尾久 橋下流)	0.62~270ppm 39.9ppm	25ppm	8,000 m ²	除去10,190 m ³





底質 PCDDs+PCDFs+Co-PCBs(pg-TEQ/g-dry)

ダイオキシン類の設定にあたっての基本的考え方

底質中ダイオキシン類が人の健康に影響を及ぼす経路

①魚介類への取り込みを考慮する方式について

ダイオキシン類は魚介類を経由した摂取が多い

底質中ダイオキシン類濃度と魚介類中ダイオキシン類濃度との関係においては、相関係数が小さいながらも有意な正の相関食品としての魚介類の許容上限値が定められていない。

②水への影響を考慮する方式について

底質中ダイオキシン類は、ダイオキシン類の水への供給源(汚染源)となっており、その影響の程度を勘案して設定するという方式については、底泥中の間隙水の濃度に着目して底質濃度を規定する分配平衡法と、実際にダイオキシン類に汚染された底泥を用いて水への振とう分配試験を行い、水質への影響を考慮する方法の2種類がある。

ダイオキシン類に関する平衡分配法

- 平衡条件下にある底質と水との間の化学物質の分配係数は、①固相中濃度と間隙水濃度との比、および②有機炭素と水との分配係数と底質の有機炭素の割合との積、で表すことができる。ここで、有機炭素と水との分配係数 (cm³/g org.C) の対数 log K_{oc}は、log K_{ow} (オクタノール-水分配係数) を変数として、以下の換算式から算定することができる。

$$\log K_{oc} = 1.03 \times \log K_{ow} - 0.61$$

log K_{ow}の値は、ダイオキシン類の異性体ごとに異なっており、概ね6~8であるが、米国Federal Register(1995年3月23日付)に掲載された、栄養連鎖上、濃縮係数が最も大きいとされるlog K_{ow}の数値である6.9を用いる。

上式よりlog K_{oc}は6.50となり、ドイツ、イタリアで採用されている底質中の有機炭素含有量を5%、間隙水濃度として水質環境基準値である1 pg-TEQ/Lとすると、底質中のダイオキシン類濃度は、計算上157 pg-TEQ/gとなり、概ね、150 pg-TEQ/gとされた。

振とう分配試験

- 試験対象のダイオキシン類汚染底質として、国内の海域及び河川からそれぞれ2検体を採取し、振とう分配試験を行い、試験水中のSS濃度を通常状態まで低減させた場合を計算した。
- 溶出試験(告示46号1:10)と同様、6時間連続して振とう、24時間静置した後、底質が巻き上がらないように上澄み液を採取し、検液とした。検液中のダイオキシン類濃度をSS濃度で規格化した時の底質濃度/検液濃度比を求めた。このとき、溶存態のダイオキシン類はSS濃度に依存せず一定であるとした。
- この結果、試験水濃度が水質環境基準である1 pg-TEQ/Lに対応する底質濃度の平均値は196 pg-TEQ/gとなった。

東京湾におけるダイオキシン類

細見正明(東京農工大学)

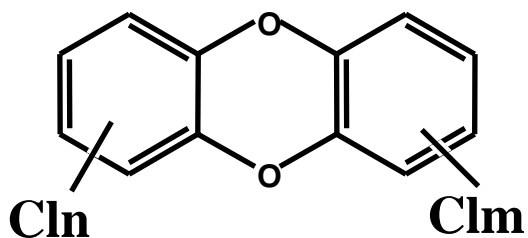
交通エコモ財団

国土環境

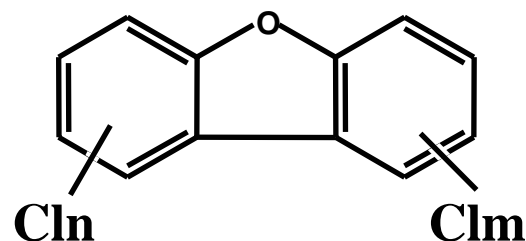
目的

- 東京湾底質中のダイオキシン類の分布特性
 - ・水平分布
 - ・鉛直分布と年代決定による堆積速度
- 底質中のダイオキシン類の由来、起源
- サイズ別ダイオキシン類の分布

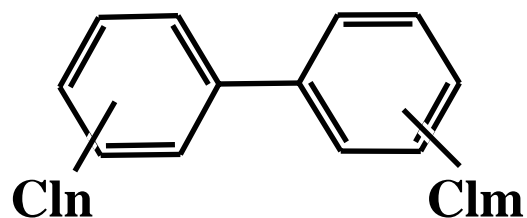
DIOXINS



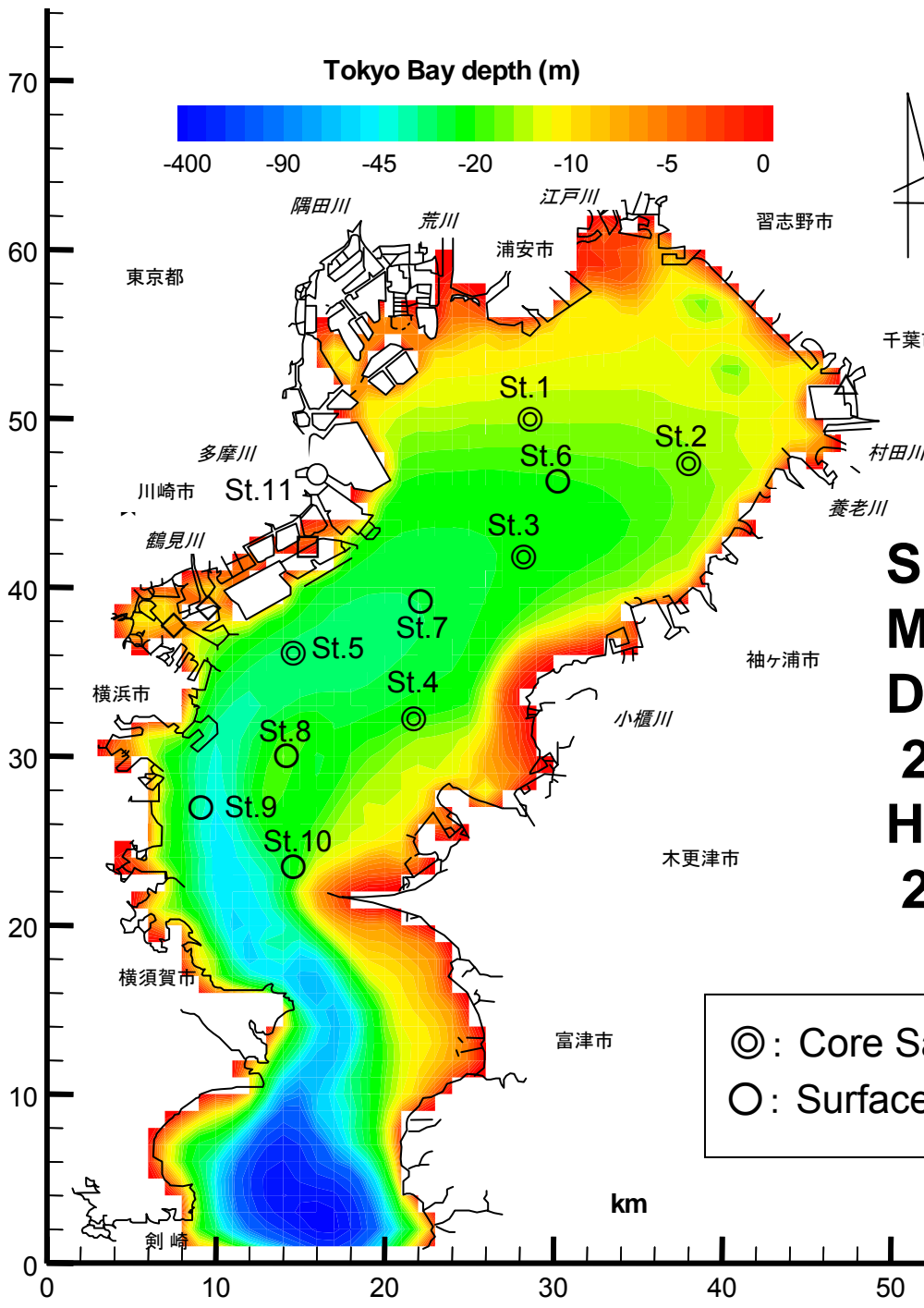
**Polychlorinated Dibenzo-p-dioxin
(PCDD) (m+n=1-8)**



**Polychlorinated Dibenzofuran
(PCDF) (m+n=1-8)**



**Coplanar Polychlorinated Biphenyl
(Co-PCB) (m+n=4-7)**



東京湾における水深とコアサンプルの位置

Surface area: 960 Km²
Mean depth: 15 m
Daily flow rate from rivers:
 $2.1 \times 10^7 \text{ m}^3/\text{d}$
Hydraulic retention time:
23~105 d

◎: Core Sample Analysis
 ○: Surface Sediment Analysis

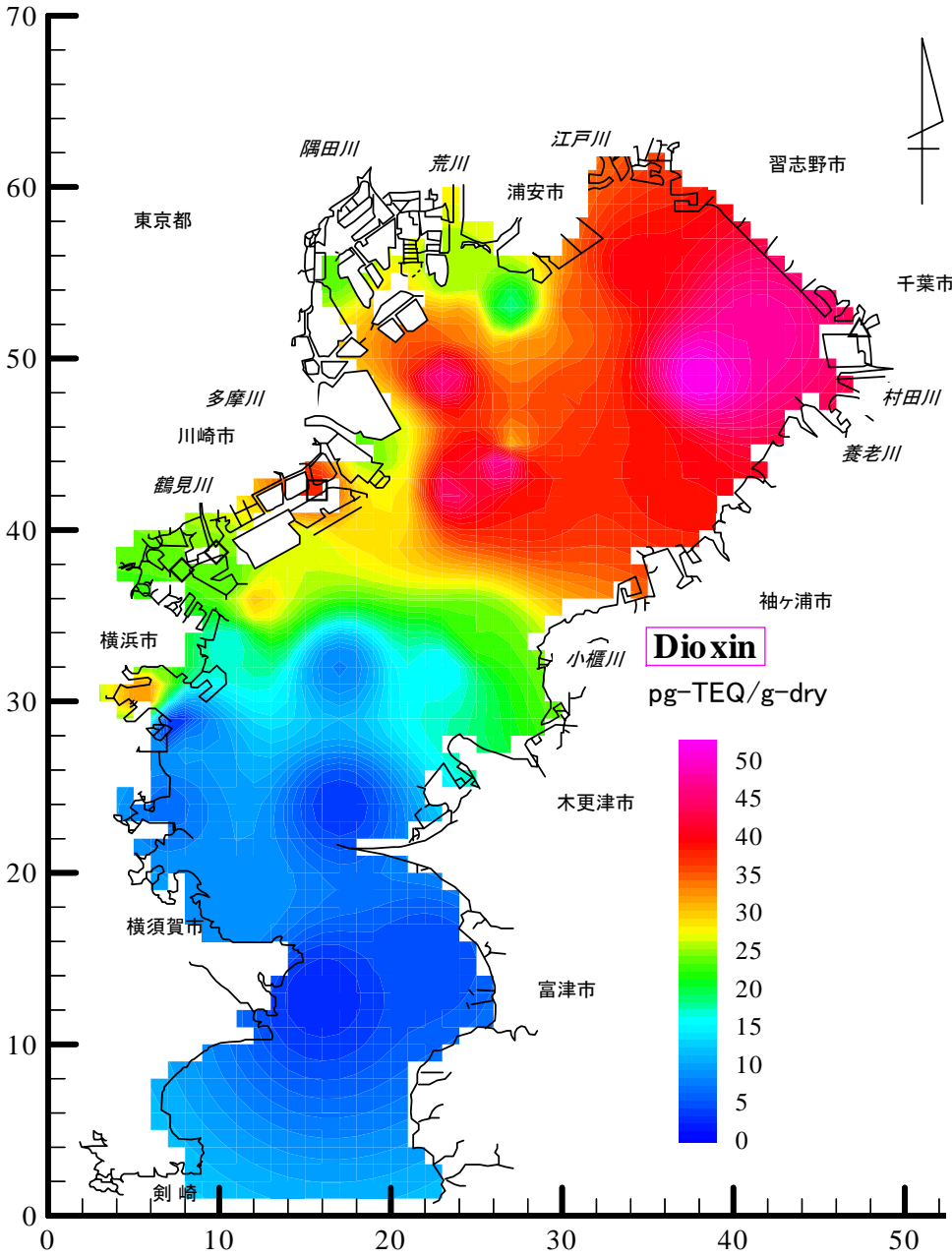
Sediment Sampling by Divers



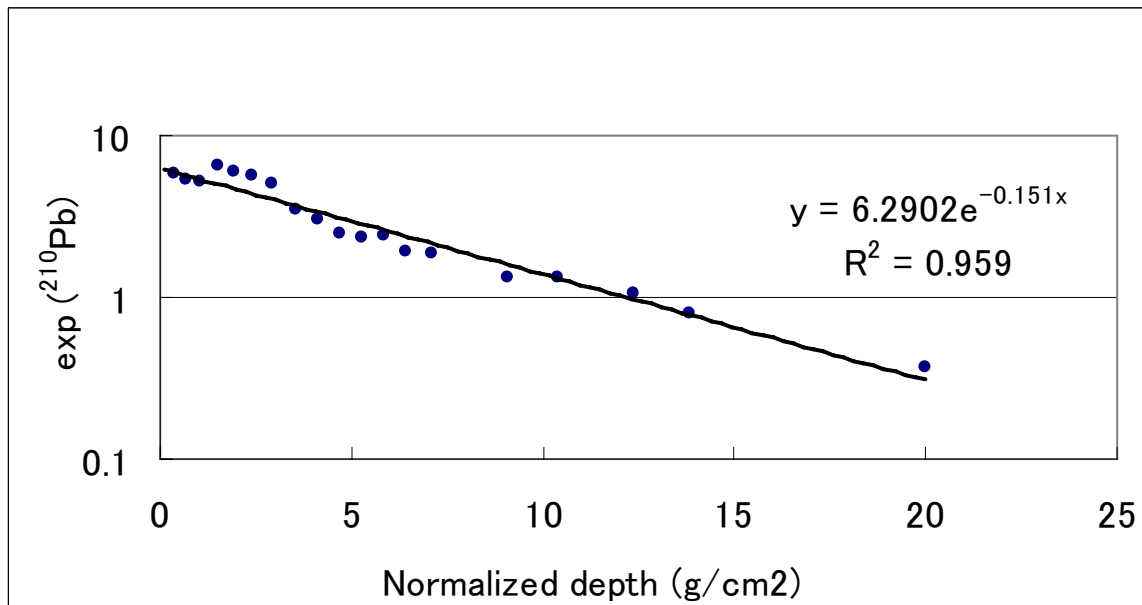
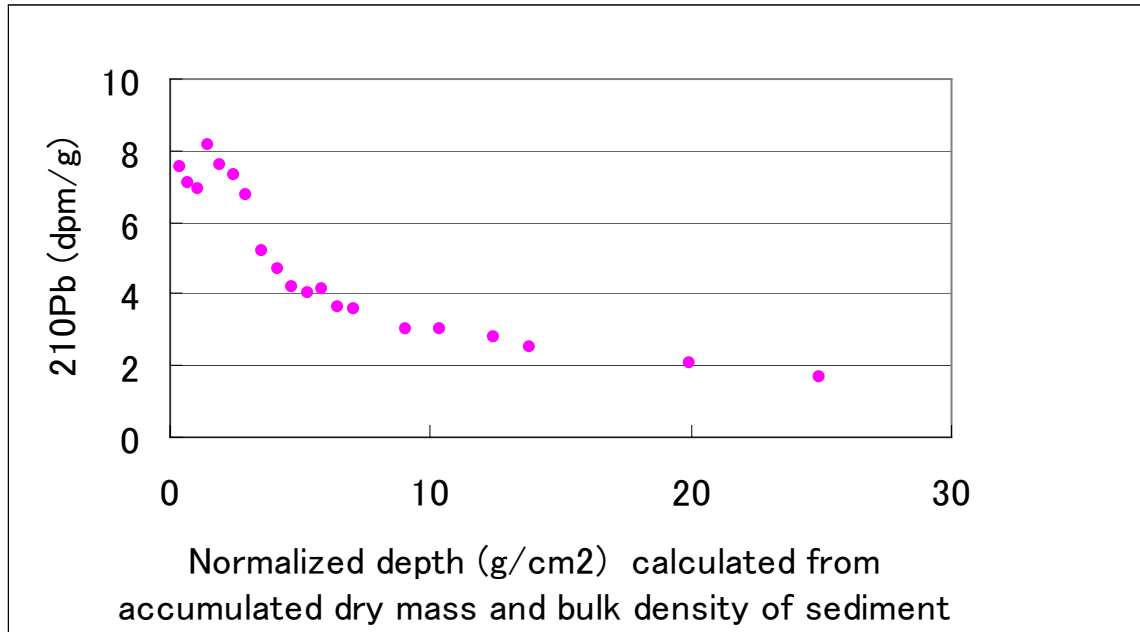
Sediment Core Samples



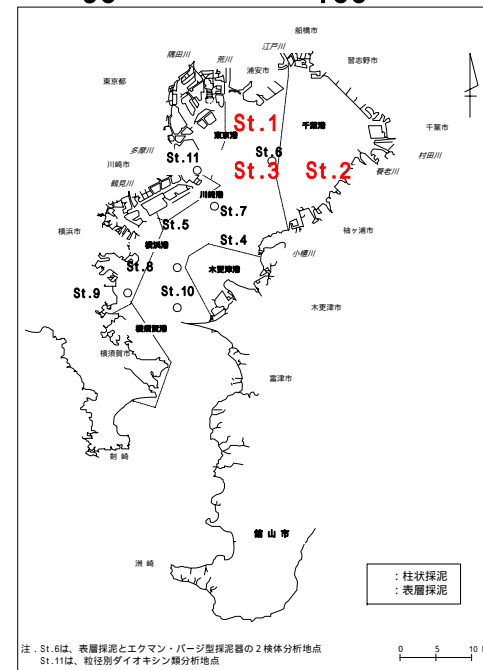
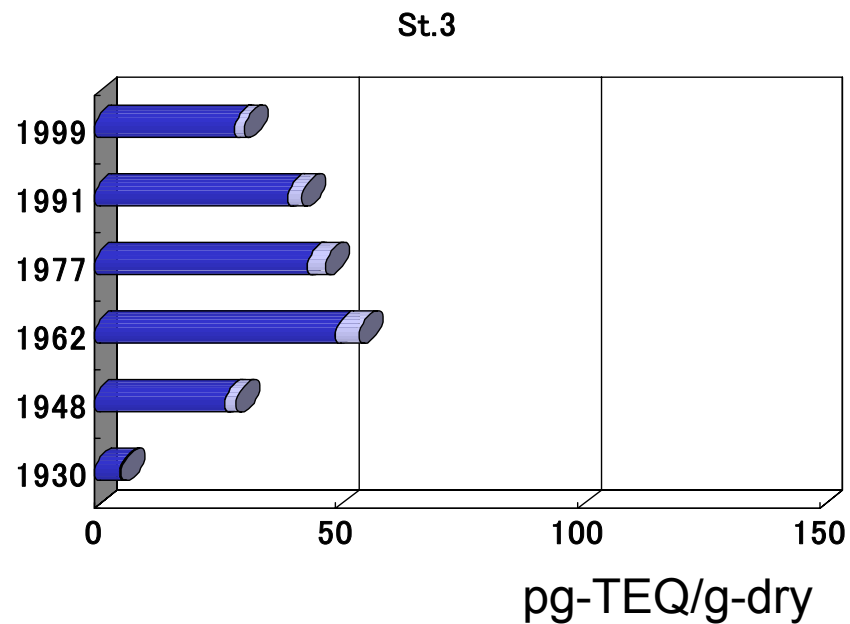
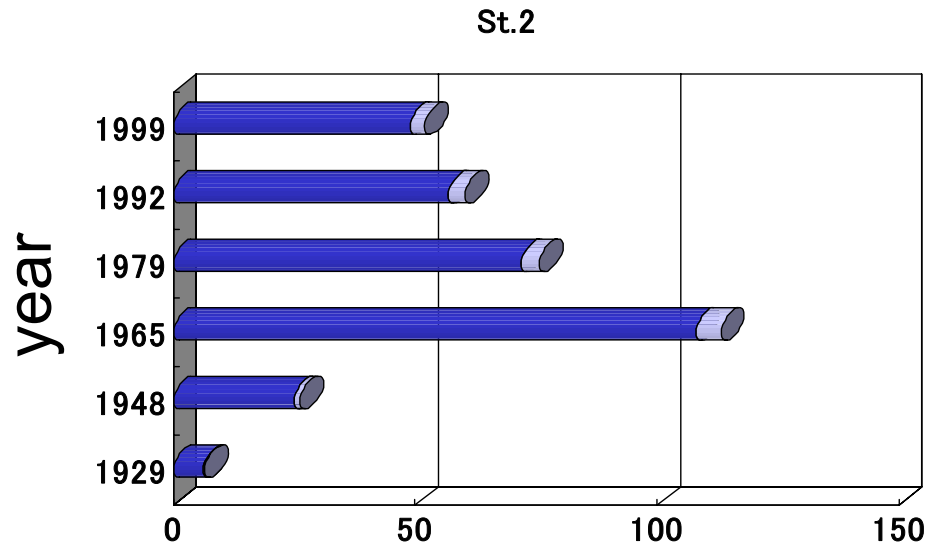
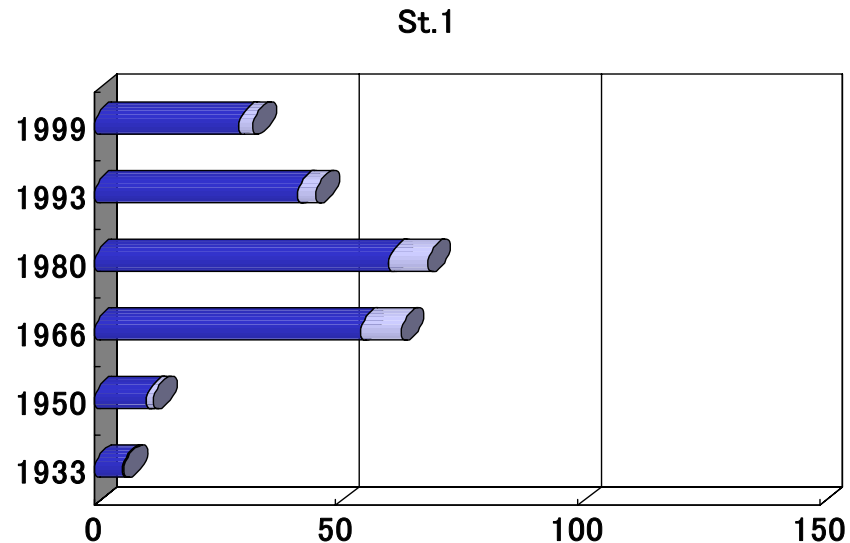
Horizontal Distribution of Dioxins in Bottom Sediment of Tokyo Bay



Example of ^{210}Pb Dating

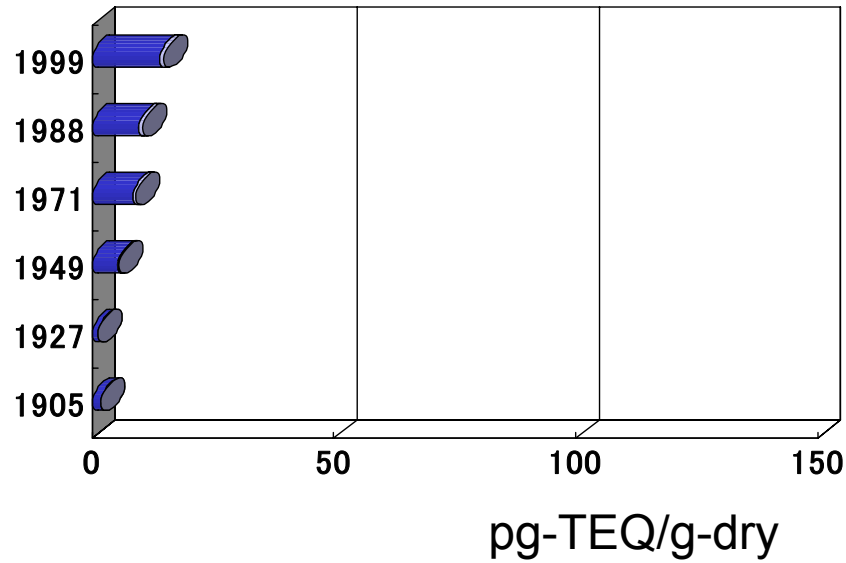


Vertical Distribution of Dioxins in Bottom Sediment of Back of Tokyo Bay (1)

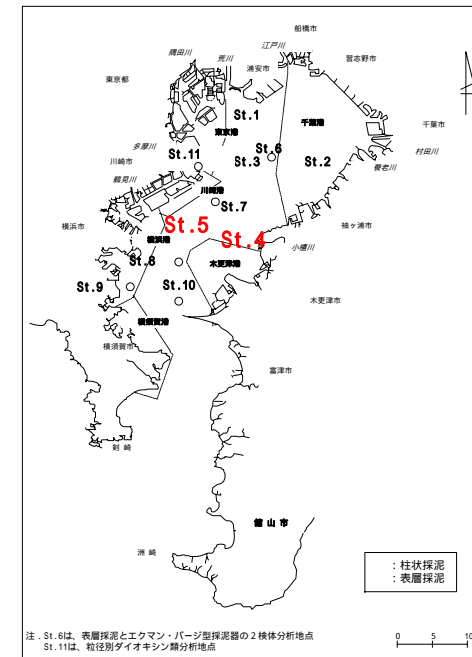
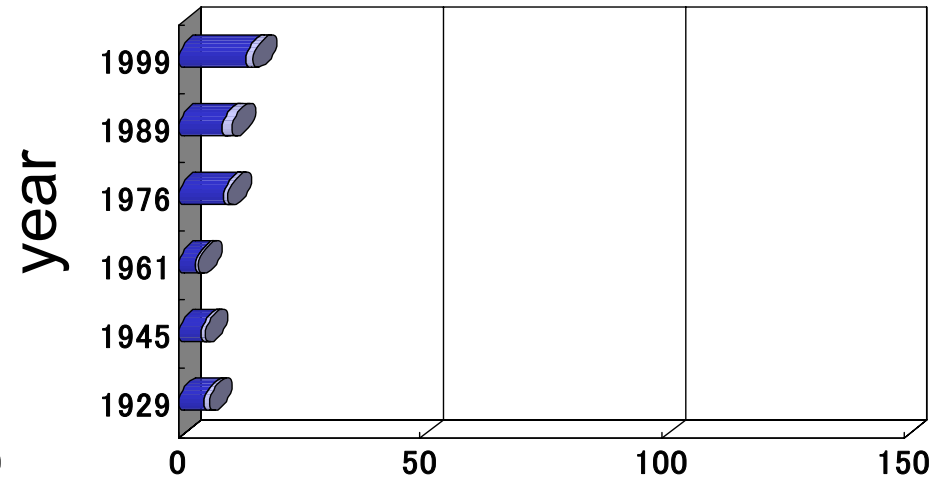


Vertical Distribution of Dioxins in Bottom Sediment of Center and Front of Tokyo Bay (2)

St.4



St.5

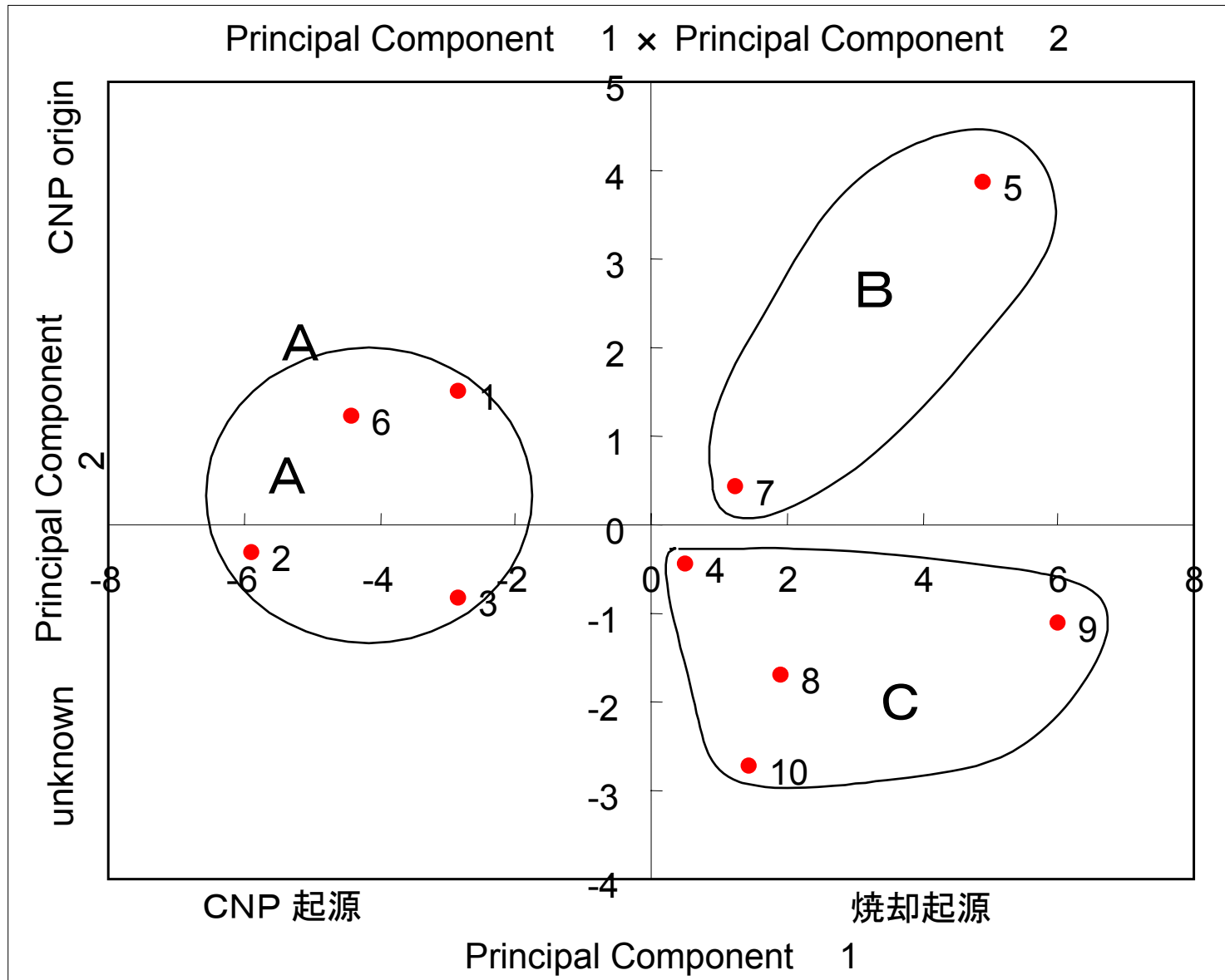


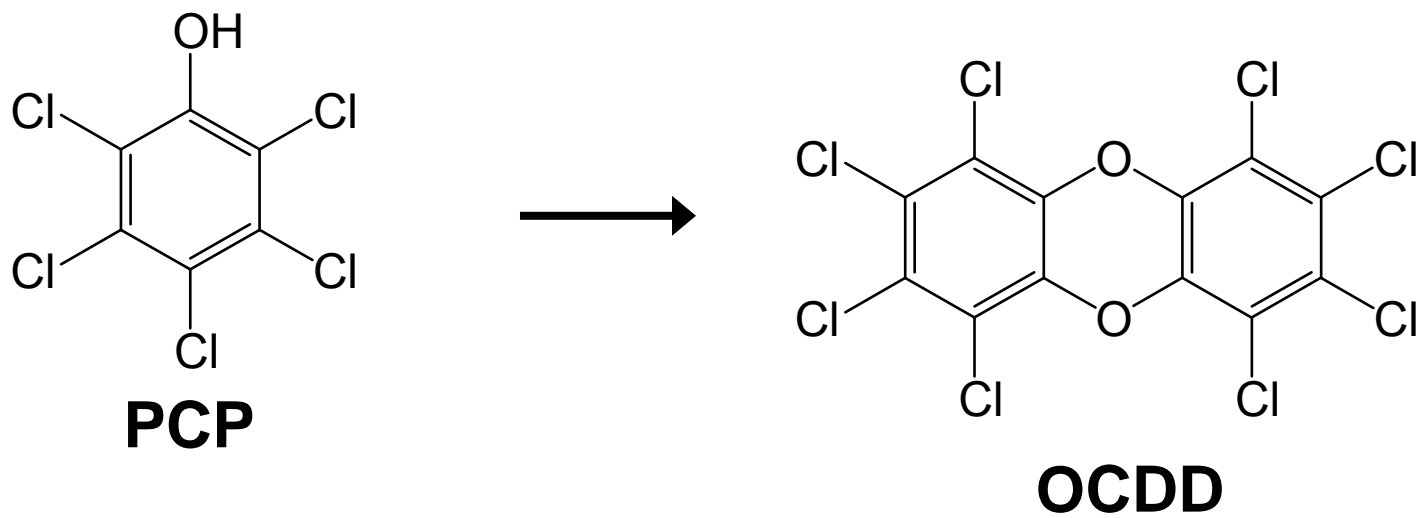
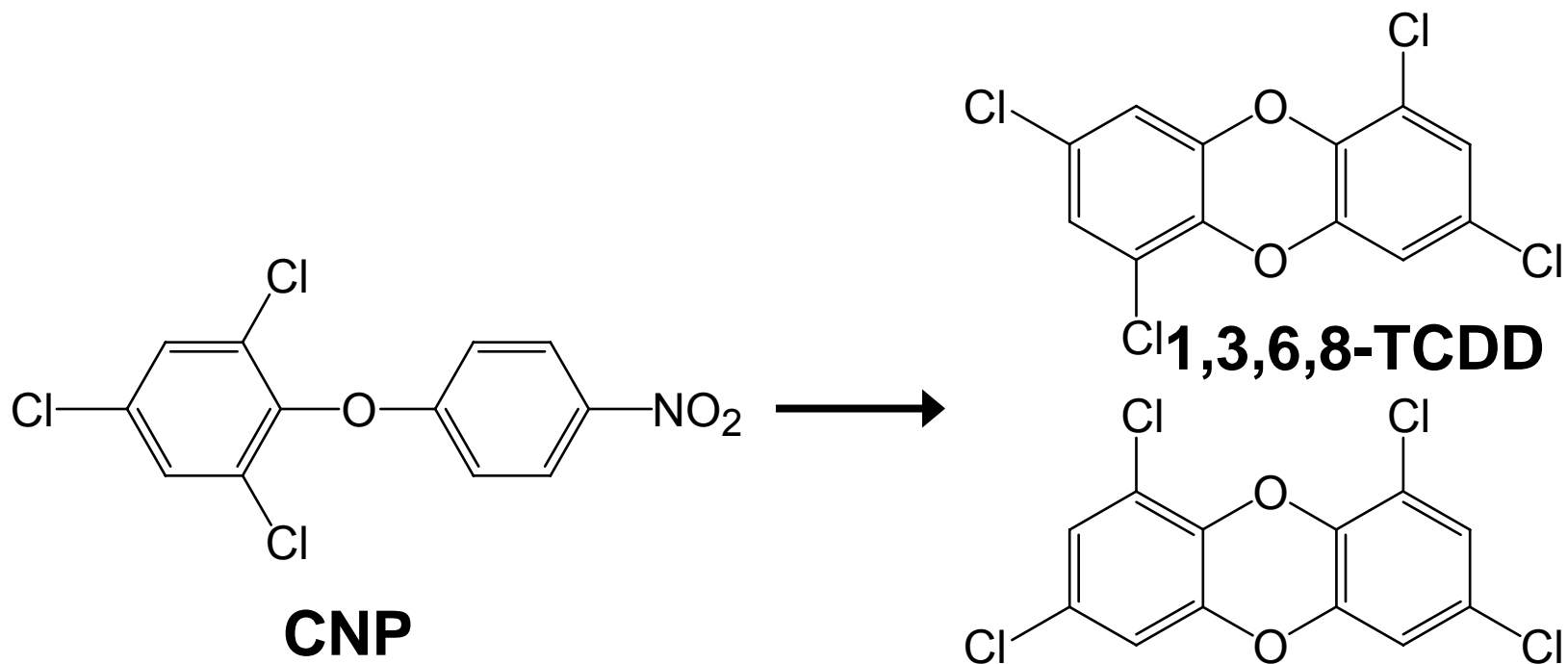
注. St.6は、表層採泥とエクマン・パーシ型採泥器の2機体分析地点
St.11は、粒径別ダイオキシン類分析地点

柱状採泥
表層採泥

0 5 10 km

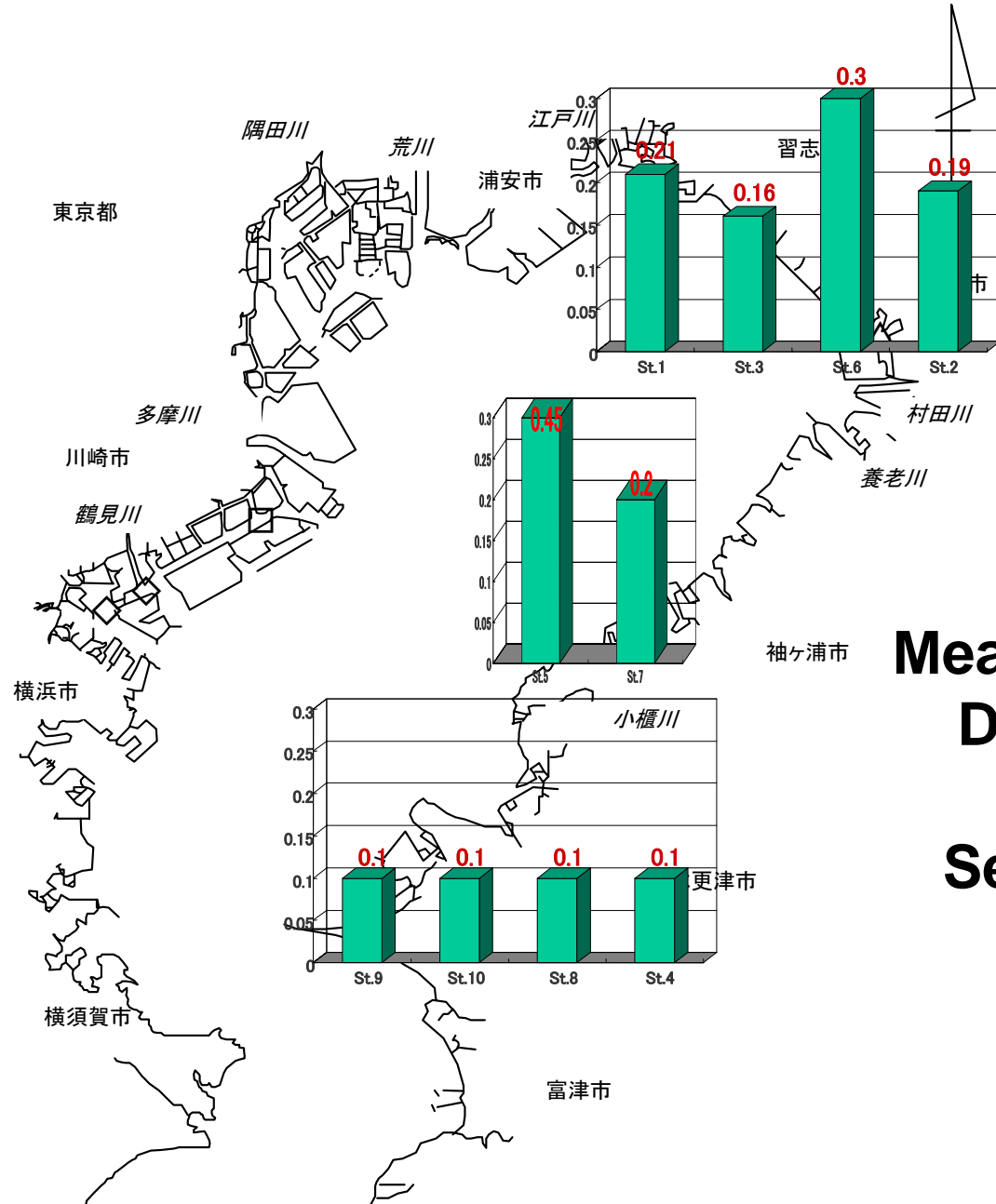
東京湾底質表層中のダイオキシン類の主成分分析





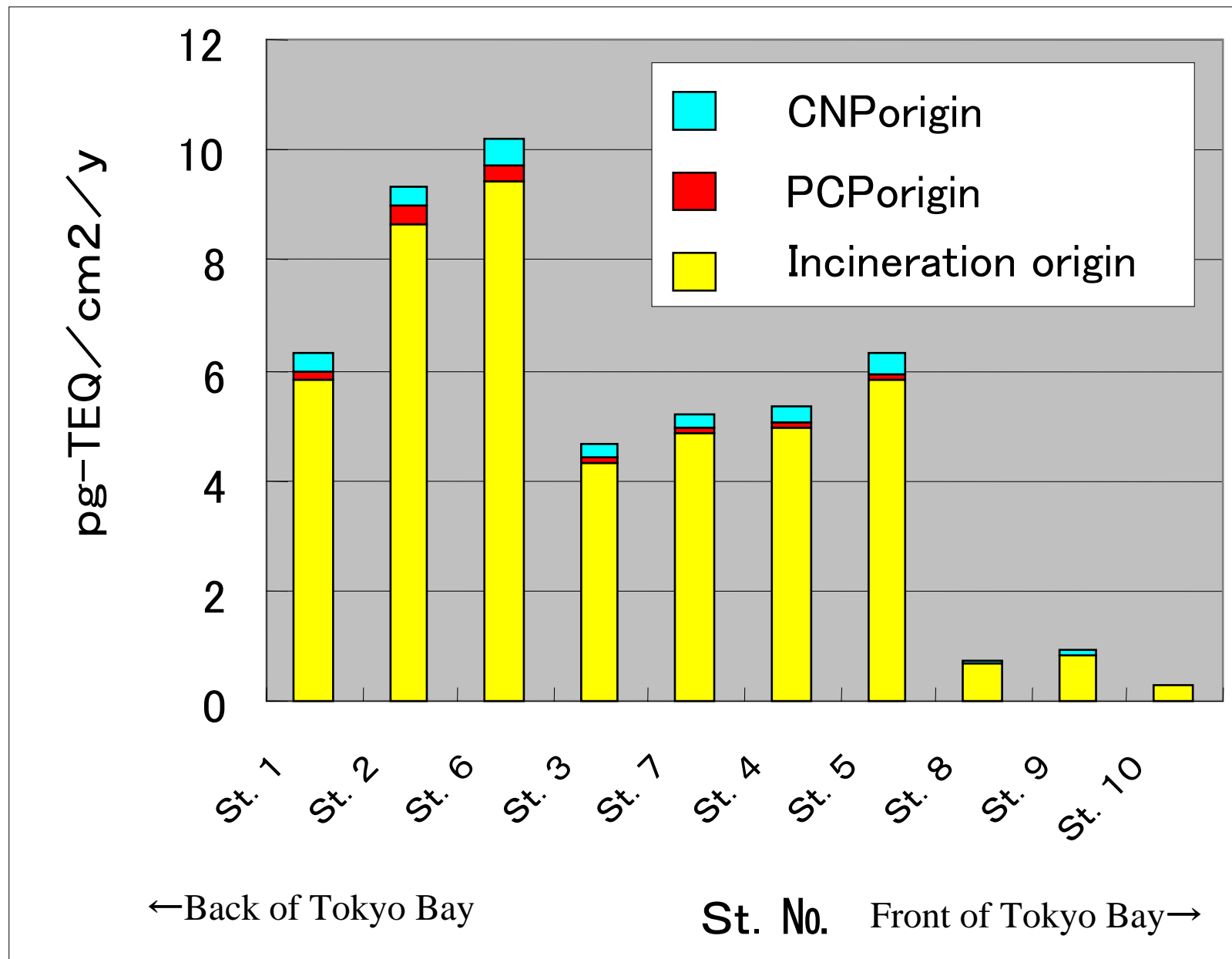
東京湾における推定されたダイオキシン類の起源

Group	St.No	Isomers with big contribution to component	Origin of big contribution
A Back of Bay	St.1、 St.2、 St.3、 St.6	1,2,7,9-TeCDD, 1,3,6,8-TeCDD	CNP origin
B Center of Bay	St.5、 St.7	1,2,7,9-TeCDD, 1,3,6,8-TeCDD	CNP origin +
		All isomers other than OCDD and isomers having negative values for principal component No. 1	Incineration origin
C Front of Bay	St.4、 St.8、 St.9、 St.10	All isomers other than OCDD and isomers having negative values for principal component No. 1	Incineration origin

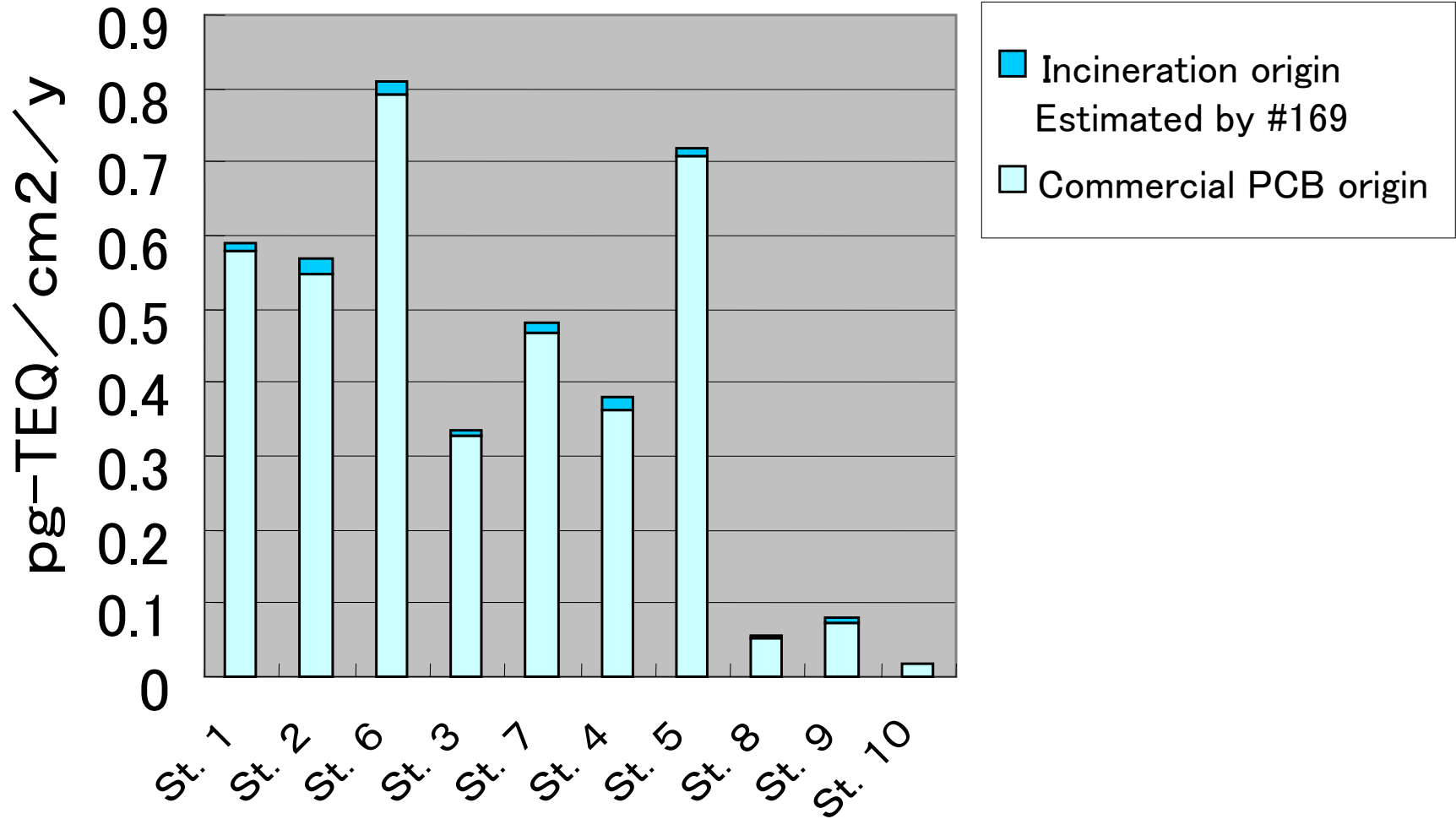


**Rate of deposition
Measured by Radiometric
Dating in the Surface
Layer of Bottom
Sediment (g/cm²/year)**

ダイオキシン類の堆積速度 (pg TEQ/cm²/year)

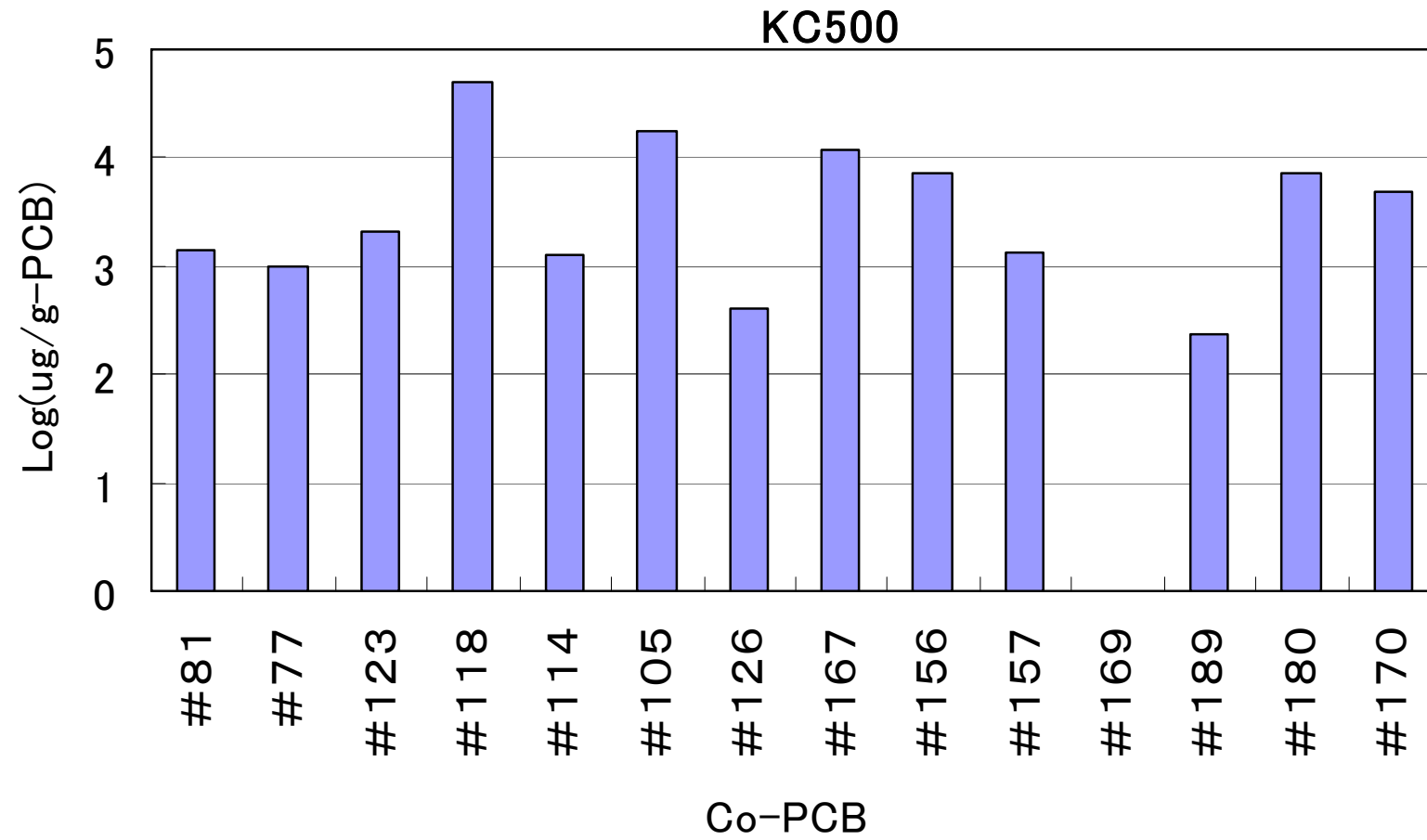


Co-PCBの堆積速度 (pg TEQ/cm²/year)

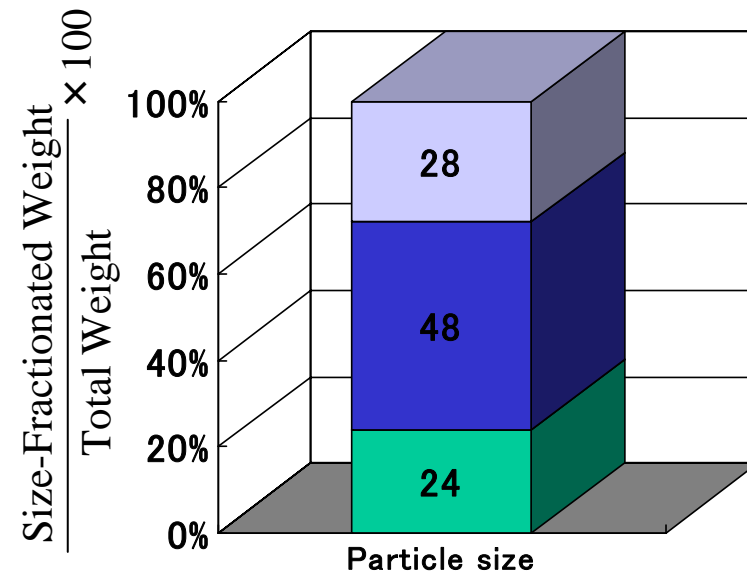
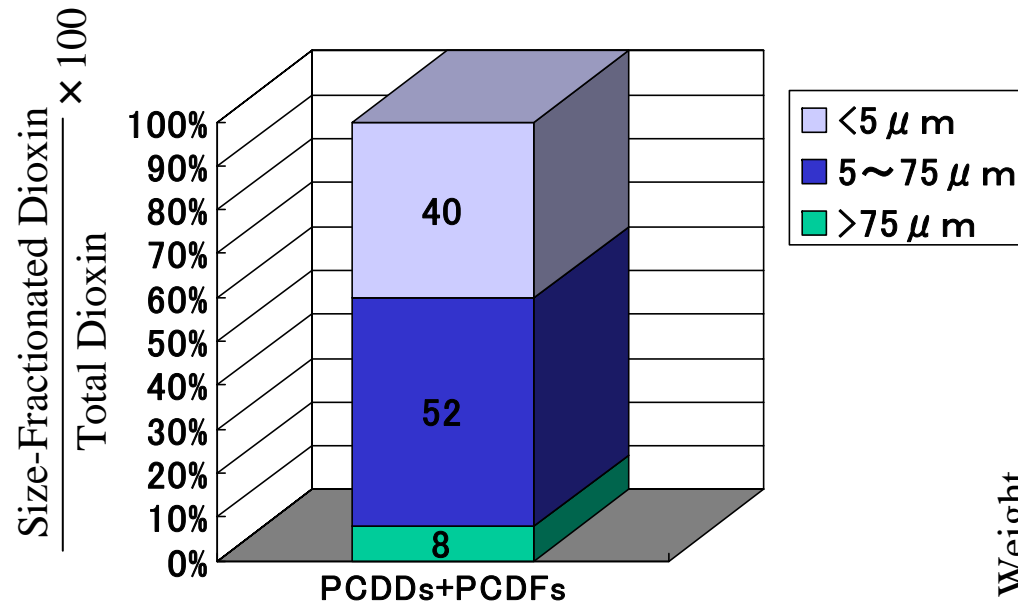


←Back of Tokyo Bay St. No. Front of Tokyo Bay→

Co-PCB percentage in KC500



多摩川河口域底質における サイズ別ダイオキシン類



まとめ (1)

■ 水平分布

- 湾奥部 > 湾口部

■ 鉛直分布

- 湾口部: 表層ダイオキシン類 > 深層ダイオキシン類
- 湾奥部: 1960–1980 がピーク
CNP & PCP origin

■ サイズ画分

- 75 μm 以下の粒子にダイオキシン類が90%以上

まとめ (2)

■ ダイオキシン類の堆積速度 (pg TEQ/cm²/y)

- 90%以上が焼却由来 (TEQベース)
- 湾奥部 > 湾口部



河川を通じてダイオキシン類を含む粒子が東京湾に流入して、その近くで沈殿、堆積しやすい

ダイオキシン類無害化実証調査

- ・平成11年～13年 環境庁ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等緊急実証調査
- ・平成15年～16年 環境省ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査
- ・平成15年～16年 国土交通省北陸地方整備局ダイオキシン類無害化処理技術
- ・平成16年 国土交通省河川局 底質ダイオキシン類対策技術

採用技術

- 現地実証調査が可能と考えられる技術

原理の確実性、安全性、浄化効率等の評価を行い、
現地での実証調査が可能と考えられる技術

[1] 溶融固化法

[2] アルカリ触媒化学分解法

- シーズ技術

なお、現時点で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
れる技術(シーズ技術)

[1] 超臨界水酸化法

[2] メカノケミカル法

[3] 真空加熱分解法

[4] バイオレメディエーション法

平成15年調査の目的

ダイオキシン類汚染土壌の浄化技術について、安全性及び確実性を確保しつつ、低コスト化を図り、ダイオキシン類による土壌汚染への対策を推進するため、これまでの試験成績等をもとに、本調査の対象となる技術を選定するとともに、選定した技術の実証調査を実施し、その結果を併せて当該技術の総合的な評価を行い、より実用に即した技術の普及促進を図ること

平成15年調査の採用基準

原理的にダイオキシン類が確実に浄化でき、副産物を含めて物質フローが明らかであること

・既にダイオキシン類汚染物について実験室レベルでの浄化実績があり、サイトへの実用的な適用も可能な段階まで十分に内容が検討されていること

・周辺環境への二次影響の防止対策が考慮されていること等、実証試験を行う場所の関係自治体や住民の協力を得ることのできる技術であること

**大量の土壌を安全性、確実性を確保しつつ
低コストに現地で処理できる技術であること**

平成16年調査の採用基準

- ・原理的にダイオキシン類が確実に浄化でき、副産物を含めて物質フロー(反応経路及び排出経路)が明らかであること
- ・既にダイオキシン類汚染物について浄化実績があること
- ・多様な汚染土壌の性状に応じた実用的な適用も可能な段階まで十分に内容が検討されていること
- ・周辺環境への二次影響の防止対策が考慮されていること等、処理を行う場所の関係自治体や住民の協力を得ることのできる技術であること
- ・汚染土壌の量、濃度に応じた浄化処理を低コストに行えること

環境省ダイオキシン類汚染土壌 浄化技術等確立調査

平成15年～

- ・浄化技術の安全性および確実性
- ・低コスト化

— TPS+ジオメルトによる
ダイオキシン類汚染土壌の浄化

— 還元加熱法と金属ナトリウム分散体法と
の組み合わせ処理法

港湾における底質ダイオキシン類分解無害化処理技術データブック

国土交通省北陸地方整備局新潟港湾空港技術調査事務所

【焼却(焼成)法】

1. 汚染底質の造粒加熱処理工法
2. 加熱焙焼法
3. ソイルクリーンシステム(ソックス工法)

【溶融法】

4. TPS+ジオメルト
5. 超高温アーク熱分解工法
6. テルミット式ダイオキシン類無害化処理システム

【低温還元熱分解法】

7. TATT工法
8. ジオスチーム工法
9. 総合還元加熱法
10. ゼオライト触媒とマイクロ波低温分解法
11. MOTSOC-Sd(モトソック・エスディー)

【酸化雰囲気低温加熱法】

12. ダイオブレーカー
13. 二段低温加熱分解法
14. ハイクリーン DX

【化学分解法】

15. BCD法
16. 高圧脱水還元科学分解工法
17. 金属ナトリウムによる脱ハロゲン化技術
18. NS-FMプロセス
19. 乾式無害化システム

【溶媒抽出法】

20. ロール脱水洗浄無害加工法
21. 溶媒抽出法
22. ダイオキシン類抽出除去工法(参考)
23. CLEDIS工法(溶媒抽出法)(参考)

【バイオレメディエーション】

24. EDC-DX注入ダイオキシン類無害化工法(参考)
25. バイオクリーンコンポによるダイオキシン類分解工法(参考)

河川底質中のダイオキシン類分解無害化技術

国土交通省河川局

- ・高圧脱水還元化学分解工法
- ・間接加熱酸化分解法
- ・ソイルクリーンシステム(ソックス工法)
- ・還元加熱法と金属Na分散体法による浄化工法
- ・バイオクリーンコンポによるダイオキシン類分解工法
- ・真空加熱法
- ・金属ナトリウムによる脱ハロゲン化技術
- ・MOSTSOC-Sd(モトソック・エスディー)工法

無害化技術 vs. 固化処理、 封じ込め処理

最終処分場を確保するため経済的な負担も大きくなる

未来永劫安全であるとの保証が得られない

長期間にわたってモニタリングの必要

物理化学的抽出・分離

イオキシン類汚染底質を溶媒や洗剤などで

学的に抽出分離する洗淨抽出
出したダイオキシン類は分解する必要

コグラムからナノグラムというオーダーの

イオキシン類を効率的に抽出
臨界二酸化炭素による抽出は？

熱分解

脱水後、ロータリーキルンなどの焼却により
熱分解処理

除草剤工場の土壌汚染に対して熱分解・脱着法

和歌山県橋本で実証されたジオメルト法も適用可能

ダイオキシン類土壌について450～500℃以上で
加熱すると、10分から30分程度で分解される

光分解

ダイオキシン類は、209～320nm付近の紫外線領域で吸収帯

汚染底質そのものに光照射すると紫外線が有効に作用するか

脱塩素化、低塩素ダイオキシン類が残存しやすい

完全無機化は困難

装置は小型化が可能

生物学的分解

バイオレメディエーション

リグニンなどを分解する能力をもつ木材腐朽菌

塩素数が多いダイオキシン類は分解されにくい

分解率としてはせいぜい90%程度

浄化目標が非常に低濃度に設定された場合
分解に長時間

化学的脱塩素分解

アルカリ触媒分解法（BCD法）

土壤反応器によりダイオキシン類で汚染された土壤からダイオキシン類を脱着させると同時に脱塩素化、排ガスを触媒酸化

間接加熱分離・分解の課題

- 熱源：電気 LPG など
- 攪拌混合技術
- 温度および温度管理技術
- 雰囲気：酸素 酸素＋窒素 無酸素
- 圧力：減圧 常圧
- 加熱炉からの土壌粒子を含む排出ガス処理
技術：分離、分解
- 分解促進剤の添加
- コスト

ダイオキシン類汚染土壌の浄化を
安全かつ確実にできるか？

経済的に実施可能か？

などの観点から、処理の原理、実
験室レベルでの浄化実績等の技
術情報をもとに、公募、選定

平成16年度実証調査採用基準

- ・原理的にダイオキシン類が确实の浄化でき、副産物を含めて物質フロー(反応経路及び排出経路)が明らか
- ・既にダイオキシン類汚染物について浄化実績
- ・多様な汚染土壌の性状に応じた実用的な適用も可能な段階まで十分に内容が検討されている
- ・周辺環境への二次影響の防止対策が考慮されている
- ・汚染土壌の量、濃度に応じた浄化処理を**低コスト**で

環境省 ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査(平成15年度～)

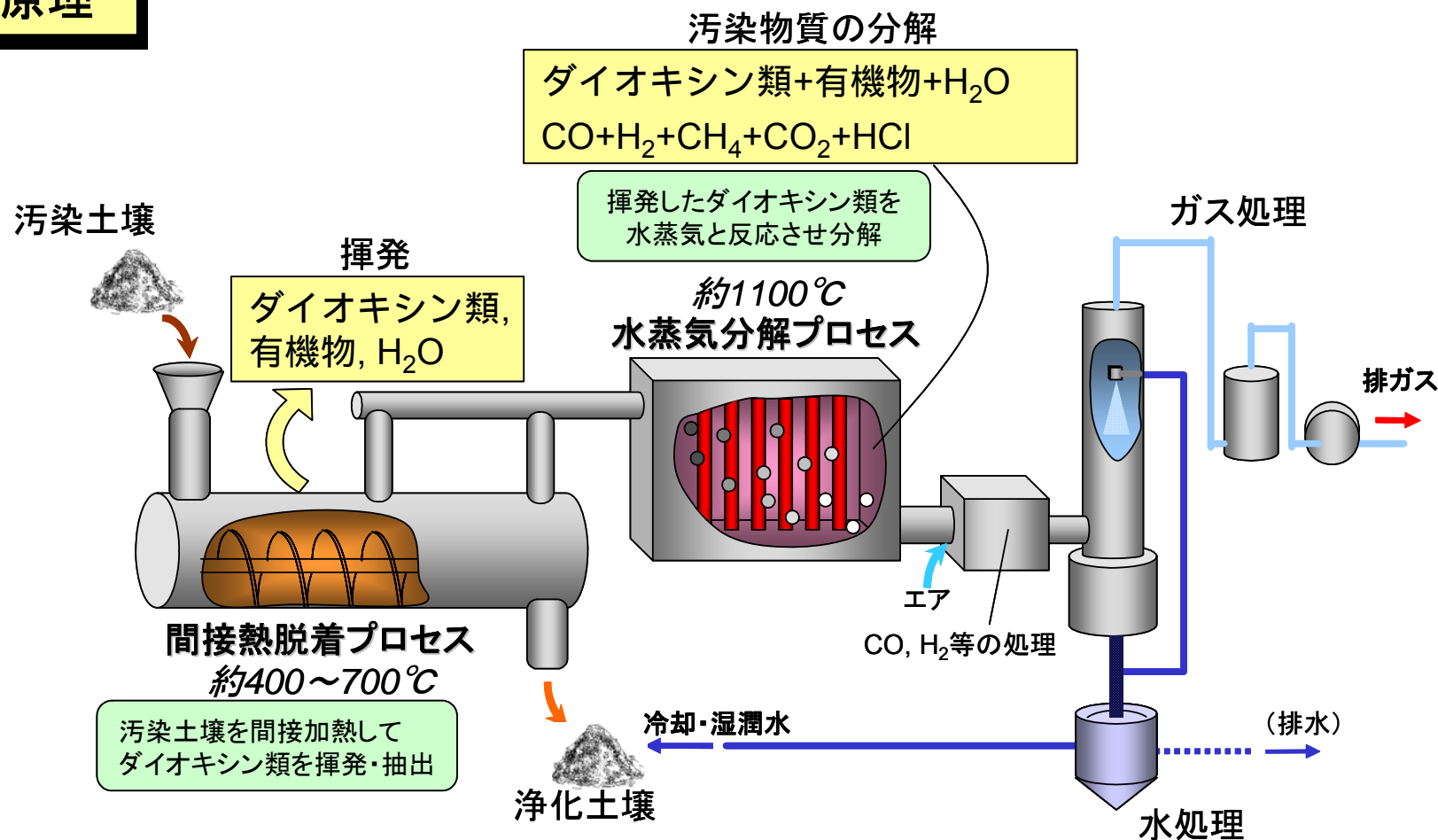
- TPS 工法とジオメルト工法を組み合わせたダイオキシン類汚染土壌の無害化処理技術
- 還元加熱法と金属ナトリウム分散体法との組合せ処理法

環境省 ダイオキシン類汚染土壌浄化技術等確立調査(平成16年度)

- ジオスチーム工法(間接熱脱着＋水蒸気分解法)
- 間接加熱酸化分解法
- 分級洗浄法と湿式酸化ガゾカル法を組み合わせたダイオキシン類汚染土壌処理技術
- TATT工法
- 間接加熱型土壌浄化システム(モトソック)
- 金属ナトリウムによる脱ハロゲン化技術

間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法:株式会社テルム)

原理

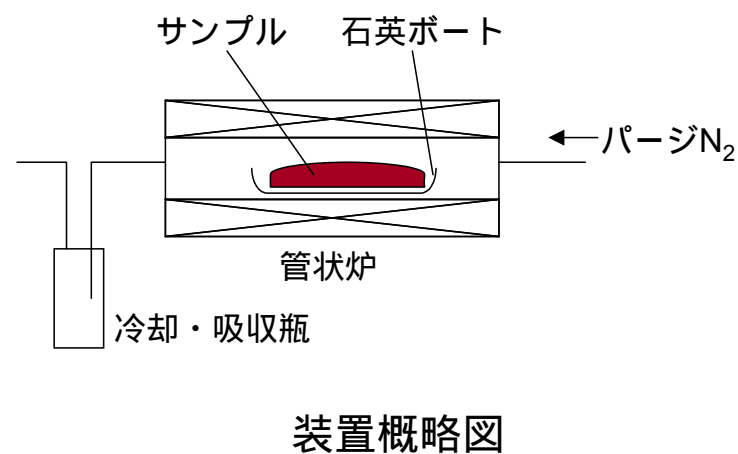
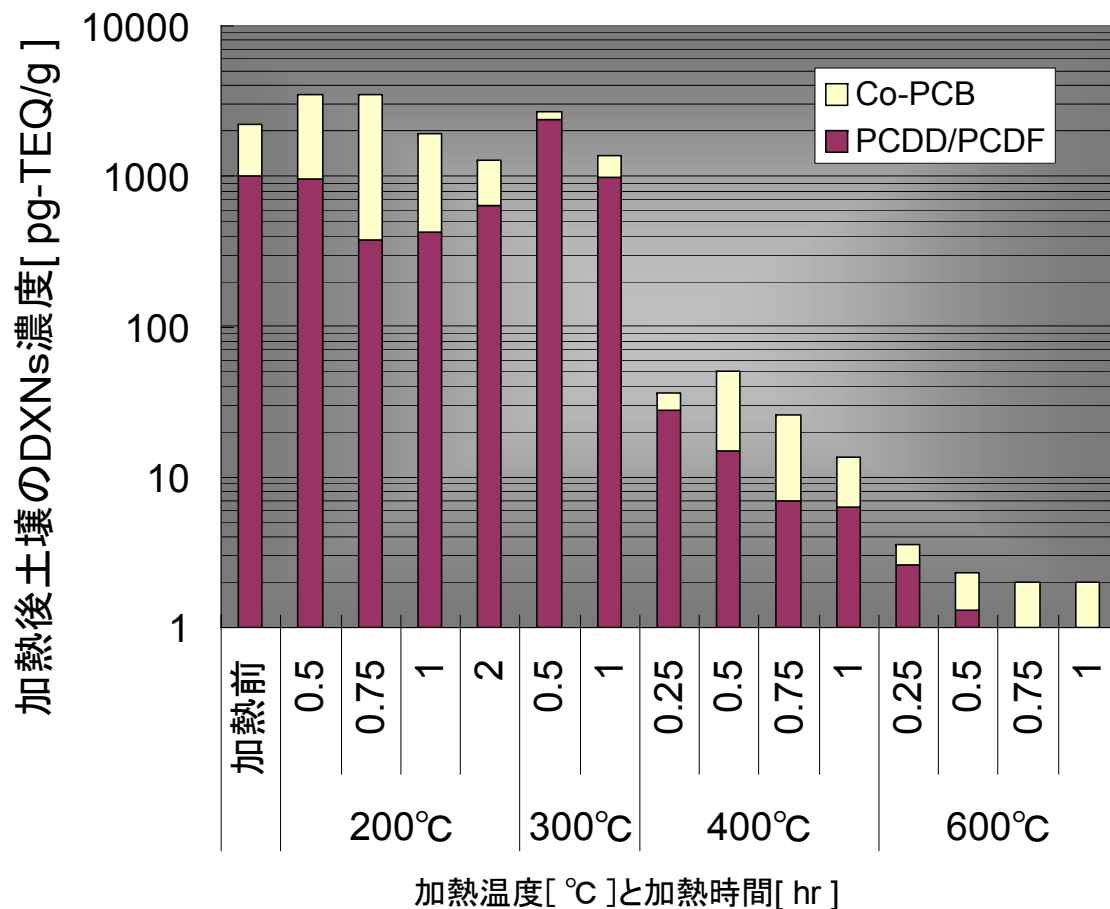


[原理]

- ・汚染土壌を間接熱脱着プロセス(約1時間・600°C程度)で加熱し、ダイオキシン類・PCB・水分を揮発・抽出する。
- ・ダイオキシン類・PCBは水蒸気分解プロセス(3秒間以上、約1100°C)で間接的に加熱し、水蒸気との反応で無害化・低分子化する。

ラボスケール試験：間接熱脱着での除去性能

サンプル：標準砂 + PCB (KC-300)



400 °C ・ 1時間で10 pg-TEQ/g程度、600 °C で5 pg-TEQ/g以下

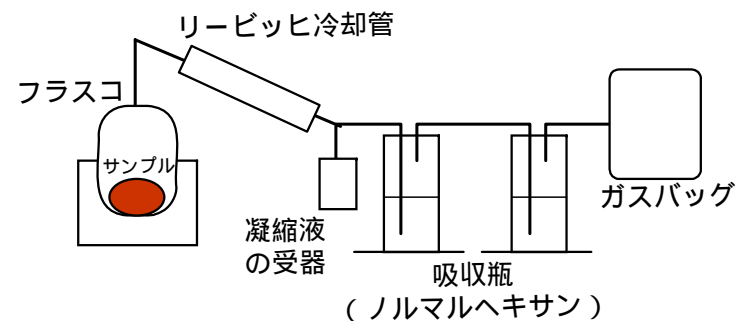
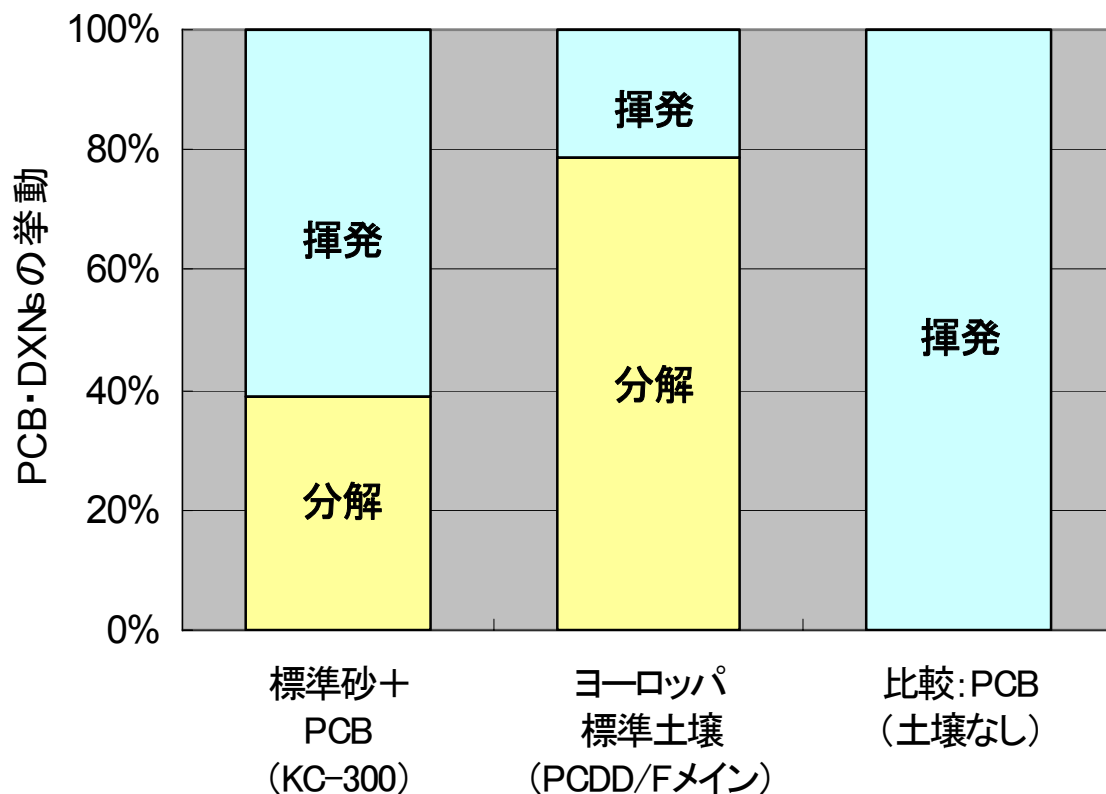
間接熱脱着 + 水蒸気分解法 (ジオスチーム法)

ラボスケール試験：間接熱脱着での分解挙動

サンプル：標準砂＋PCB (KC-300)

ヨーロッパ標準土壌 (PCDD/Fメイン)

比較：PCB (土壌なし)



装置概略図

間接熱脱着での挙動

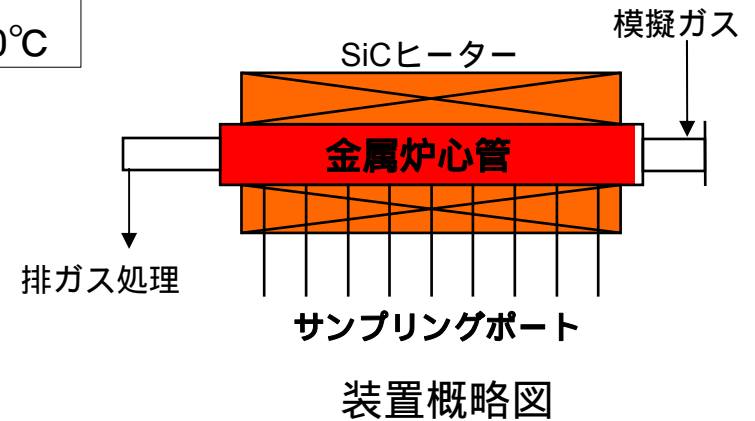
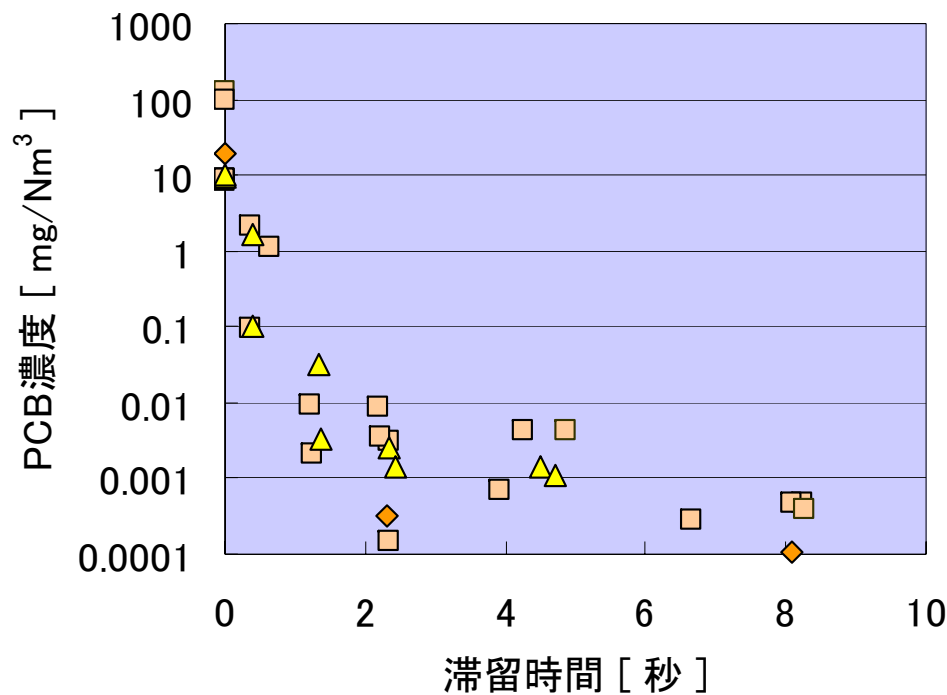
土壌の作用によりダイオキシン類が分解する。

PCDD/Fに比較してPCBは分解率が低い

間接熱脱着＋水蒸気分解法 (ジオスチーム法)

ラボスケール試験：水蒸気分解での分解挙動(模擬物質：PCB)

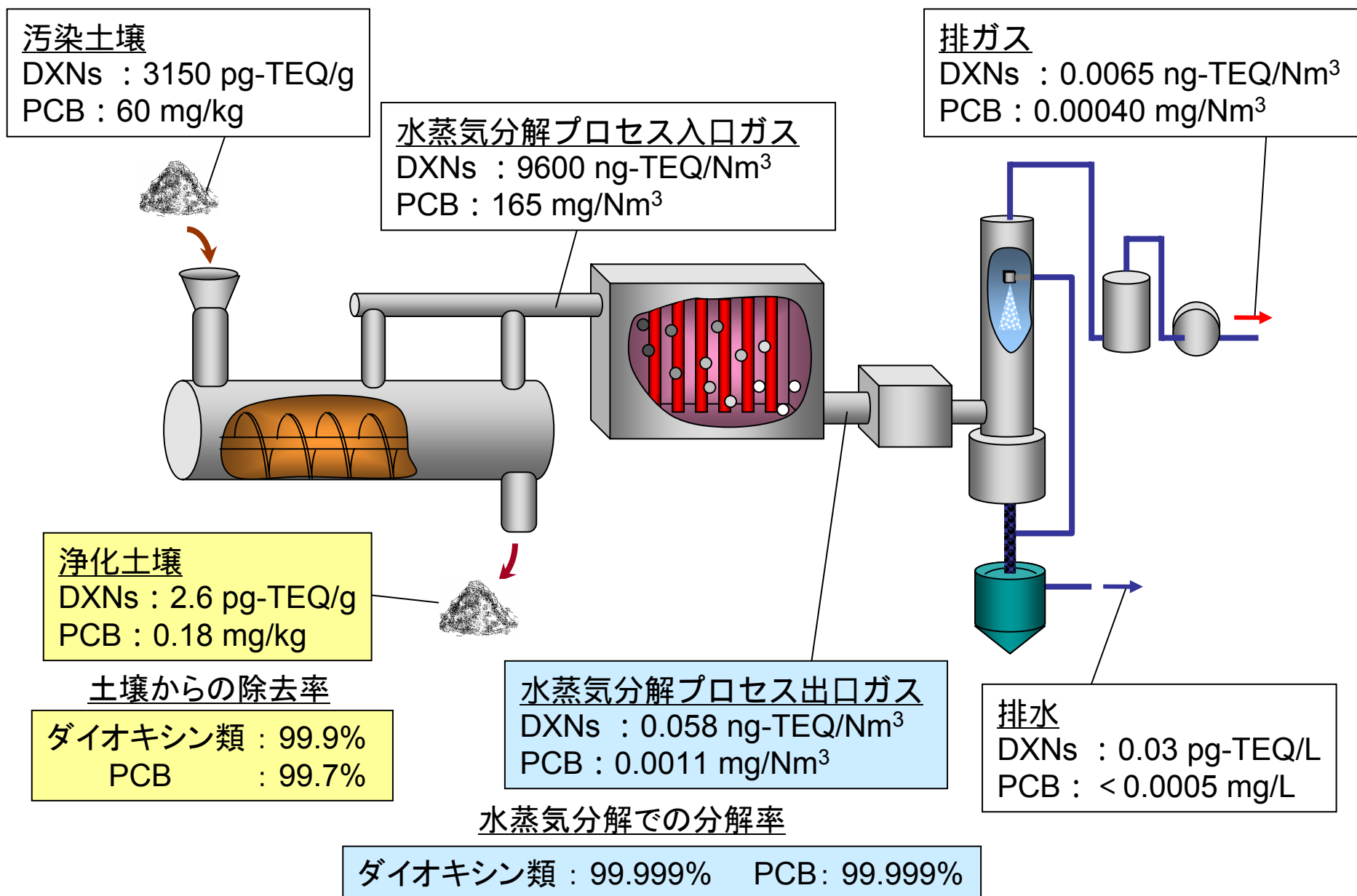
サンプル：PCBのエタノール溶液



滞留時間3秒以上で0.01 mg/Nm³以下
初期濃度に対して分解率99.99%以上

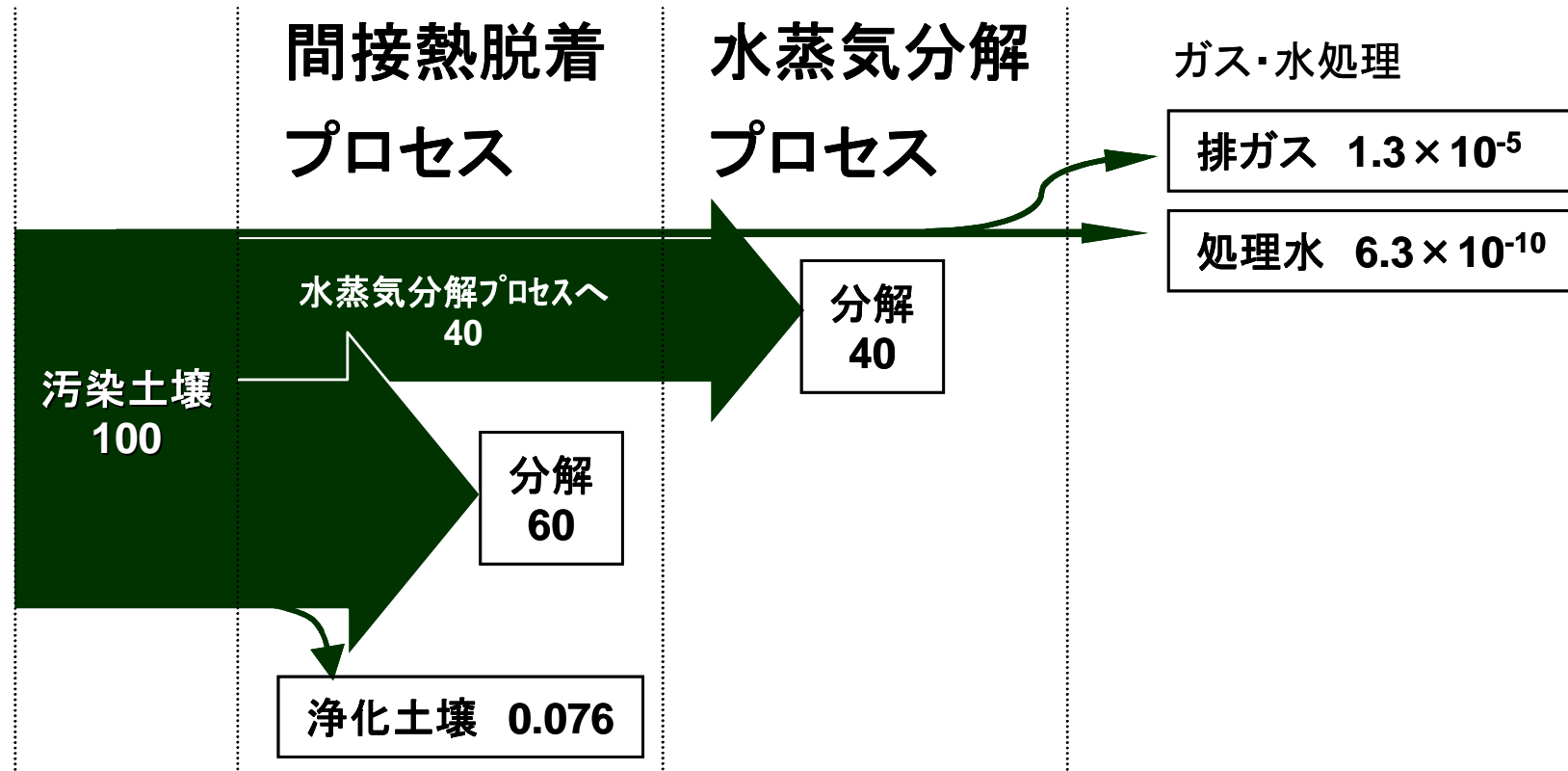
間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法)

ベンチスケール試験：各ポイントのダイオキシン類・PCB濃度



間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法)

ベンチスケール試験：マスバランス



60%が間接熱脱着で、40%が水蒸気分解で分解
系外排出は0.076%

間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法)

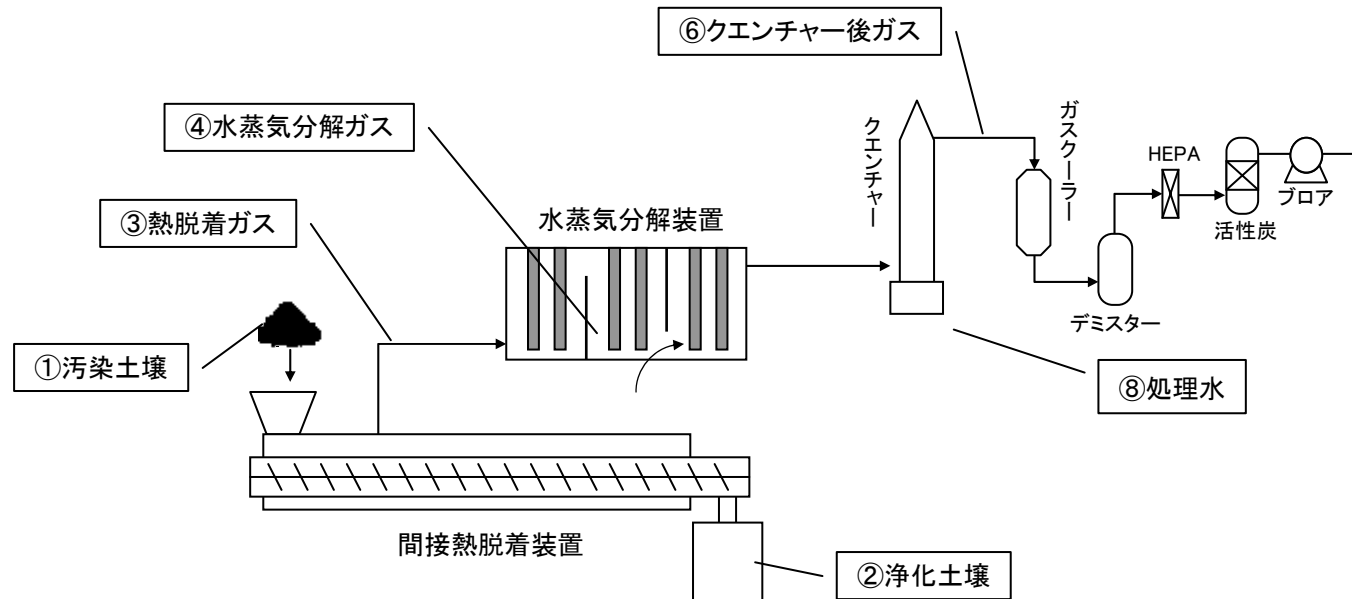
間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法)

パイロットスケール試験装置



間接熱脱着＋水蒸気分解法(ジオスチーム法)

試験結果:ダイオキシン類測定結果



		PCB由来	焼却灰由来	農薬由来
汚染土壌	pg-TEQ/g	350000	2100	11000
浄化土壌	pg-TEQ/g	2	35	94
熱脱着ガス	ng-TEQ/m ³	2800000	29	240000
水蒸気分解ガス	ng-TEQ/m ³	0.32	1.1	0.048
クエンチャー後ガス	ng-TEQ/m ³	0.0022	0.0023	0.031
処理水	pg-TEQ/L	2.8	1.5	0.3