

光照射及び加温による汚染土壤中のダイオキシン類の 濃度と組成の変化（その2）

野澤亜紀*・山崎正夫・森 育子**・清水一志***・今井美江**

(*現・東京都多摩環境事務所、**元・東京都環境科学研究所、***元・東京医薬専門学校)

要 旨

長期間、紫外線や高温状態に曝された汚染土壌について、ダイオキシン類濃度や組成の変化を調査した。その結果、ダイオキシン類濃度については時間の経過とともに、紫外線照射、高温下の両方で35～40%程度減少した。しかし、同族体組成については大きな変化は見られなかった。この結果は、試料中の含水率が減少するとともにダイオキシン類濃度も減少するという一定の相関があることが確認されたことから、光や熱による分解・揮散等の変化よりも試料中の含水率の変化による抽出効率の変化が原因となっている可能性を示唆するものと考えられた。

キーワード：ダイオキシン類濃度、光照射、組成、含水率

1 はじめに

ダイオキシン類対策特別措置法の施行数年前から、一般環境中へのダイオキシン類排出量は激減している。その一方で、都内の工場跡地等の土壌や、浚渫された底質等から局所的な高濃度汚染が未だに発覚している状態である。これらの汚染源を特定する際、PCPやCNP等の農薬や焼却由来等の組成パターンを基に、ケミカルマスバランス法等の解析手法を用いていたが、実際は理論値とは一致せず、十分な説明が困難な場合が多かった。通常、汚染の発生から発覚までは数年～数十年という時間経過があり、その間には太陽光（紫外線）や、夏場には高温下に曝されたりと様々な環境要因の影響を受けている。その間に分解や揮散等により、組成変化が生じている可能性があるのではないかと考え、長期的な紫外線照射（太陽光及びキセノンランプ）と加温（50℃）によるダイオキシン類の濃度及び組成変化を検討した。

2 調査方法

(1) 試料の調製方法

東京都環境科学研究所敷地内で採取した土壌150gに対して清掃工場焼却灰30gを均一に混合し、これを汚染土壌Ⅰとした（太陽光照射用、加温用）。また、別の清掃工場焼却灰を用い、汚染土壌Ⅰと同様に調整したもの

を汚染土壌Ⅱとした（キセノンランプ照射用）¹⁾。

(2) 太陽光照射実験

汚染土壌Ⅰを約5gずつガラス製のシャーレに分取し、ポリエチレン製のラップで覆った。それを平日の雨天日以外の日に屋外に出し、太陽光を照射した。照射量は気象庁で計測した東京（大手町）での全天照射量から算出した。分析は0、2.5、4.5、6.5、12.3ヵ月*時に、各回3個ずつシャーレを取り出してn=3で実施した（*東京の平均年間照射量 約5000MJ/m²を基準にして算出した月数）。また、対象実験として12.3ヵ月時には冷暗所に保管しておいた汚染土壌Ⅰの分析を行った。

(3) キセノンランプ照射実験

汚染土壌Ⅱを約5gずつガラス製のシャーレに分取し、ポリエチレン製のラップで覆った。それを卓上型促進耐光試験機（ヘレウス社製、Sun Teat CPS）を使用し、キセノンランプ照射を5ヵ月間連続して行った。分析は0、3、5ヵ月時（自然界での0、6.3、11.6ヵ月に相当する照射量）に実施した。

(4) 加温実験

汚染土壌Ⅰを約5gずつガラス製のコニカルビーカーに分取し、ラップ等による被覆は行わず、それらを遮光下において恒温槽内に置き、50℃の加温を連続的に行った。分析は、0、0.5、1、1.5年時に実施した。

(5) 分析

測定対象項目は一塩素～八塩素化 PCDDs 及び PCDFs (以下、PCDDs/DFs) 並びに Co-PCBs とし、分析は環境省の「ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (平成 21 年 3 月)」に準拠した。なお、分析については全て n=3 で実施した。

3 結果と考察

(1) 太陽光照射実験結果

太陽光照射によるダイオキシン類の濃度 (一塩素～八塩素 PCDDs/DFs 及び Co-PCBs) 及び毒性等量の変化を図 1 に示す。結果は全て n=3 の平均値で表し、濃度については誤差範囲も示した。CV は概ね 10%以下であった。まず、対象実験として行った冷暗所保管試料の分析値は、調製時に比べ総濃度として 10%程度減少した。太陽光照射については 6.5 ヶ月までは減少したが (総濃度: 約 35%減、TEQ: 約 30%減)、それ以降はほぼ横ばいであった。TEQ についても、対象実験は 10%程度の減少であり、太陽光照射については 6.5 ヶ月後には 30%程度減少後、微増した。

次に PCDDs/DFs の同族体毎の濃度と組成変化を図 2～5 に示す。PCDDs、PCDFs とともに濃度については総濃度と同様の傾向を示していたが、組成については大きな変化は確認できなかった。

(2) キセノンランプ照射実験結果

キセノンランプ照射によるダイオキシン類の濃度 (一塩素～八塩素化 PCDDs/DFs 及び Co-PCBs) 及び毒性等量の変化を図 6 に示す (結果は全て n=3 の平均値で表し、濃度については誤差範囲も示した。CV は概ね 10%以下であった。)。キセノンランプ照射についても時間経過とともにダイオキシン類濃度は減少した (総濃度: 約 35%減、TEQ: 約 35%減)。

次に PCDDs/DFs の同族体毎の濃度と組成変化を図 7～10 に示す。PCDDs、PCDFs とともに濃度については総濃度と同様の傾向を示していたが、組成については大きな変化は確認できなかった。

(3) 加温実験結果

加温によるダイオキシン類の濃度 (一塩素～八塩素化 PCDDs/DFs 及び Co-PCBs) 及び毒性等量の変化を図 11 に

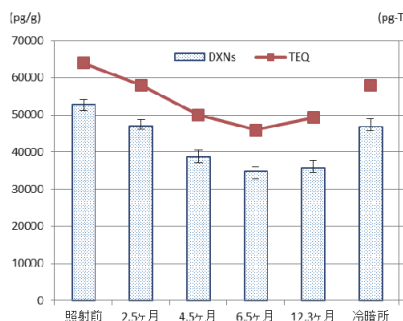


図1 ダイオキシン類濃度と TEQ の変化
(太陽光照射)

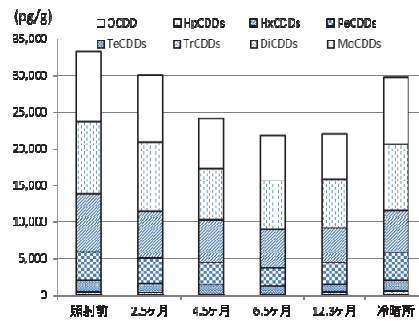


図2 PCDDs の濃度変化
(太陽光照射)

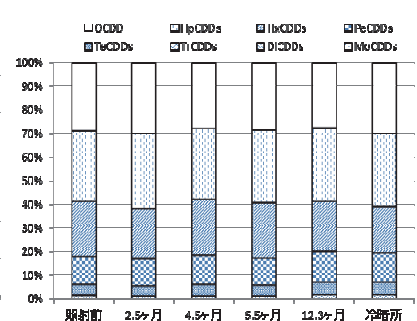


図3 PCDDs の組成変化
(太陽光照射)

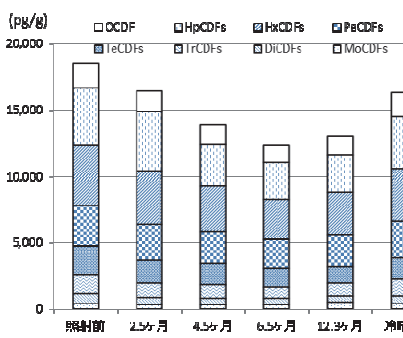


図4 PCDFs の濃度変化
(太陽光照射)

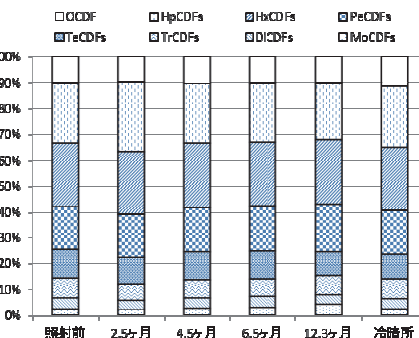


図5 PCDFs の組成変化
(太陽光照射)

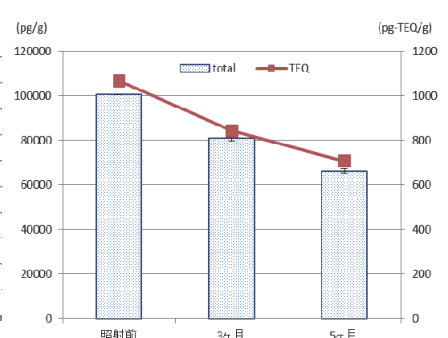


図6 ダイオキシン類濃度と TEQ の変化
(Xe ランプ照射)

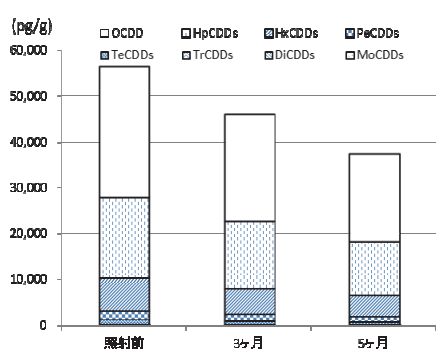


図7 PCDDsの濃度変化

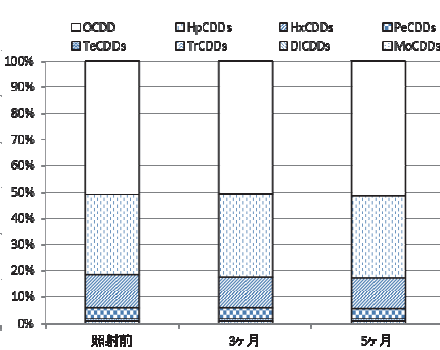


図8 PCDDsの組成変化

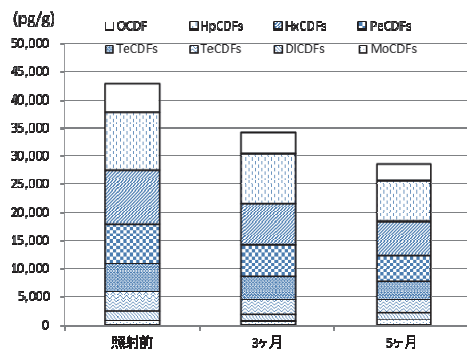


図9 PCDFsの濃度変化

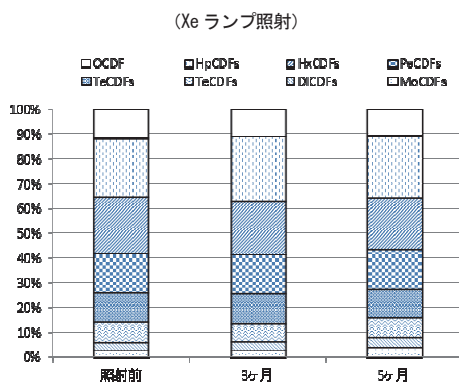


図9 PCDFsの組成変化

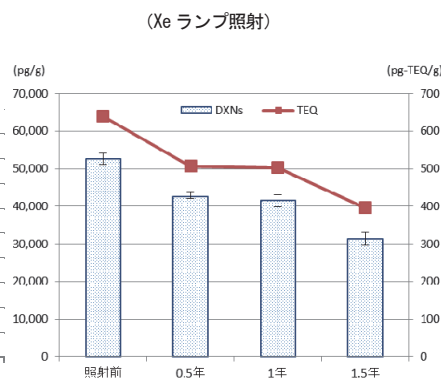


図11 ダイオキシン類濃度とTEQの変化

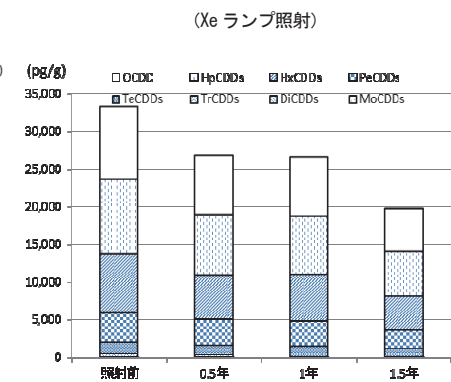


図12 PCDDsの濃度変化

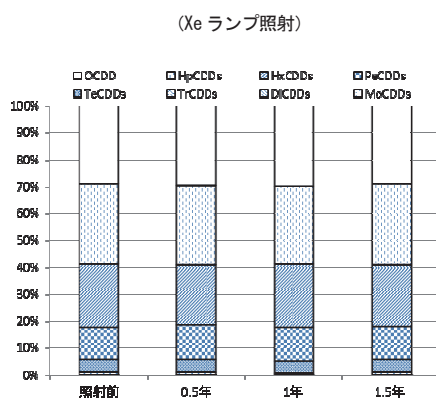


図13 PCDDsの組成変化

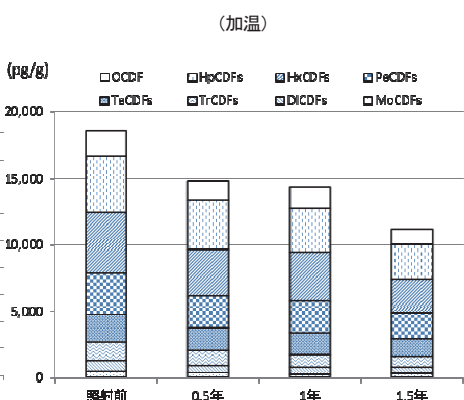


図14 PCDFsの濃度変化

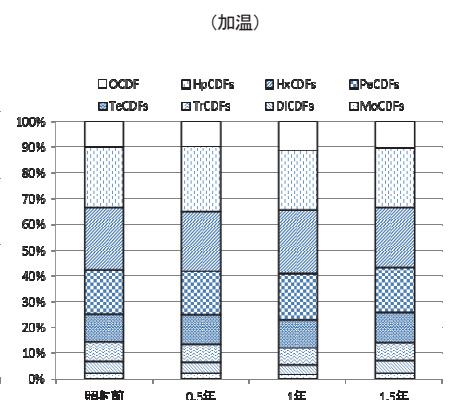


図15 PCDFsの組成変化

示す(結果は全てn=3の平均値で表し、濃度については誤差範囲も示した。CVは概ね10%以下であった。)。加温についても時間経過とともにダイオキシン類濃度は減少した(総濃度：約40%減、TEQ：40%減)。

次にPCDDs及びPCDFsの同族体毎の濃度と組成変化を図12～15に示す。PCDDs、PCDFsともに濃度については総濃度と同様の傾向を示していたが、組成については大きな変化は確認できなかった。

(4) 考察

今回の3つの実験全てにおいて、濃度減少は確認されたが同族体組成についてはほとんど変化が認められない、という共通の結果が得られた。当初、紫外線照射や加温条件下では脱塩素等による分解や揮散等が生じることでダイオキシン類濃度とともに組成も変化するものと考えていた。仮に今回の濃度の減少が揮散等によるものであれば、塩素数の違いによる蒸気圧等の差が組成変化に表れていたものと考えられる。そのため、若干の

揮散や分解等も生じていたかもしれないが、それ以上に、濃度変化に影響を及ぼす要因があったのではないかと考えた。それは、試料の含水率である。

土壌中のダイオキシン類の抽出の際、一般的に含水率が高いと抽出効率が下がるとされているが、逆に過乾燥

状態となっても抽出効率が下がるという報告がある^{2) 3)}。そこで、乾燥重量を算出するために測定していた含水率のデータと今回の実験で得られたダイオキシン類濃度の相関を図 16 に示す。(含水率のデータについては一部欠測もある。) その結果、MoCDDs 及び MoCDFs について

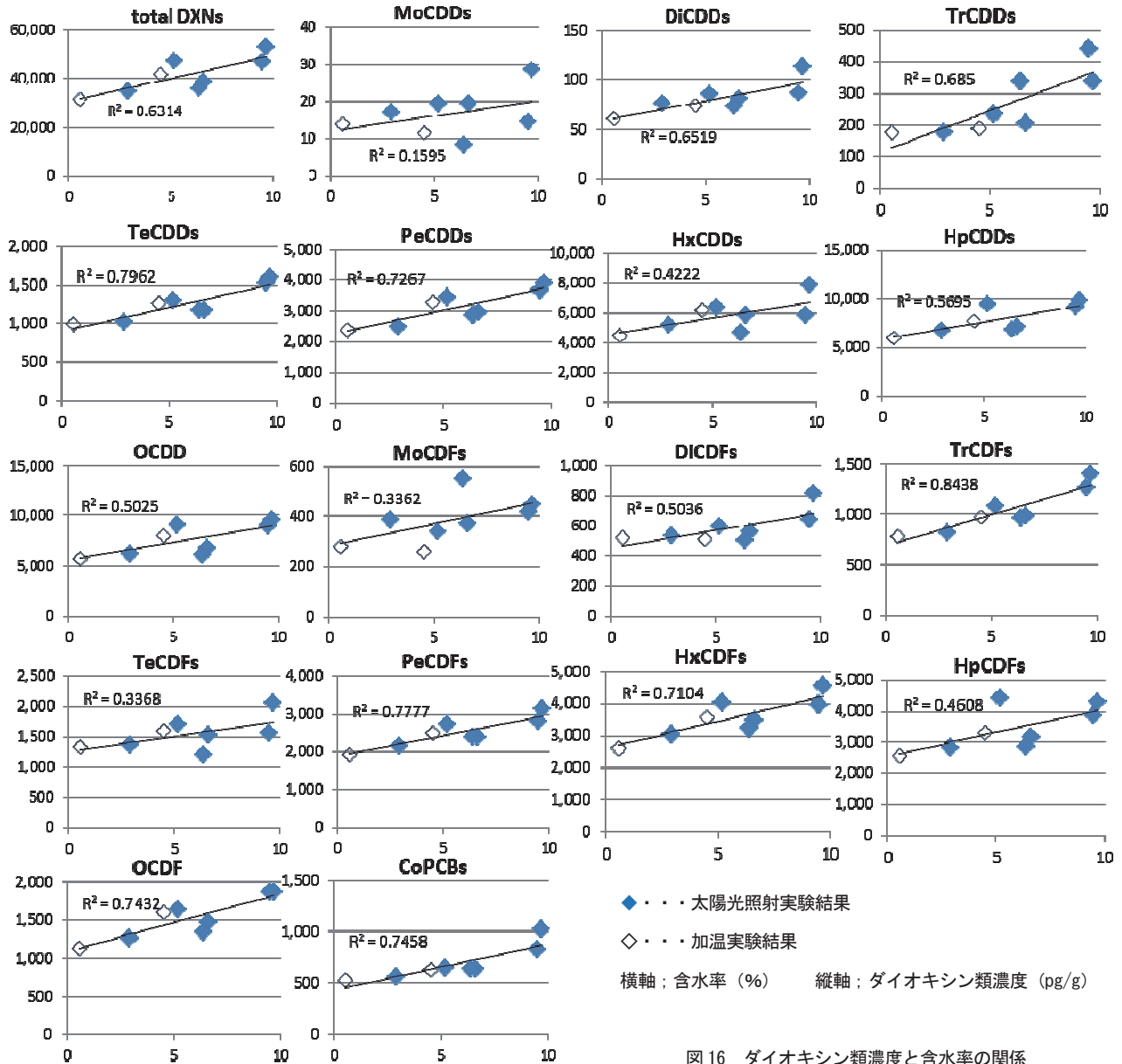


図 16 ダイオキシン類濃度と含水率の関係

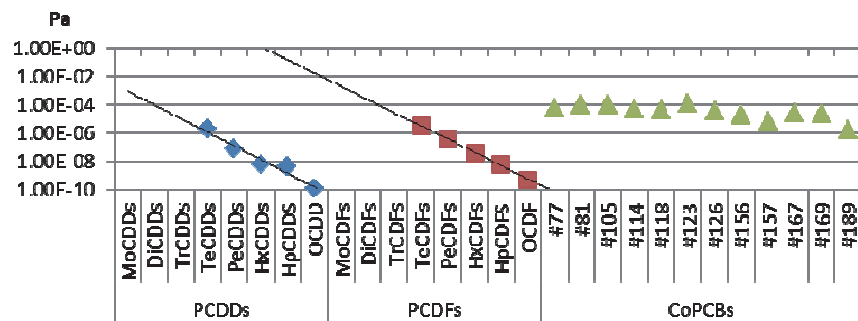


図 17 同族体毎の蒸気圧

は相関が低かったものの、その他については含水率とダイオキシン類濃度は比較的高い相関があることが確認できた。各同族体の蒸気圧（文献値⁴⁾）を図 17 に示す。一塩素～三塩素化 PCDDs/DFs については蒸気圧の値が確認できなかったが、近似直線上に各同族体の蒸気圧の値が乗るものと推察される。その値から推察すると MoCDDs 及び MoCDFs については比較的高い蒸気圧が高い（Co-PCBs と同等以上）と考えられるため、他の同族体よりも揮散していた可能性があること、また MoCDDs については元々の濃度が低かったためバラつきが大きくなったことが低い相関を示す一因と考えられる。

今回の実験においては、長期間、紫外線照射や加温状態に試料を曝すことで、当初は 10% 程度あった含水率が極端に低くなっていた（最小で 0.6%）。このため抽出効率が下がり、ダイオキシン類濃度に変化を生じさせたと考えられる。一方で、含水率が低下してもソックスレー抽出においては塩素数の違いによる抽出効率の差はないと報告されているため²⁾、今回の実験結果において、同族体間には抽出効率に差が生じていないと考えられる。したがって今回の概ね 2 年間にわたる実験では、組成変化はほとんど生じなかったものと考えられ、汚染現場において、推定される発生源の組成と実際の組成との差異については、長期的な実験を含めたさらなる検討が必要と考えられる。

4 まとめ

模擬汚染土壌を長期間にわたり、紫外線照射及び加温条件のもとに試料を曝したところ、ダイオキシン類濃度は最大で 35% 程度減少したにもかかわらず、組成はほとんど変化しなかった。

土壌中のダイオキシン類濃度は、0～10% 程度という比較的狭い範囲での含水率の差によって、最大で 35% 程度もの誤差を生じることが確認された。試料の含水率とダイオキシン類濃度には比較的高い相関が認められ、試料が過乾燥状態になると抽出効率が低下する可能性の高いことが示された。

なお、本報告の一部は学会発表したものである⁵⁾。

参考文献

- 1) 野澤亜紀ら：光照射及び加温によるダイオキシン類の濃度及び組成変化，東京都環境科学研究所年報

pp. 82-83 (2014)

- 2) 宮脇崇ら：土壌中ダイオキシン類の超臨界流体二酸化炭素及びソックスレー抽出法における水分の影響，分析化学，vol. 52, No. 11, pp. 989-993 (2003)
- 3) 市橋雅美ら：土壌中ダイオキシン類の抽出における水分の影響，第 19 回環境化学討論会要旨集，pp. 322-323 (2010)
- 4) 環境省：ダイオキシン類挙動モデルハンドブック，pp. 66-68 (2004)
- 5) 野澤亜紀ら：光照射及び加温による模擬汚染土壌中のダイオキシン類濃度及び組成変化，第 24 回環境化学討論会要旨集，P-019 (2015)