

# 港湾空港技術研究所 資料

TECHNICAL NOTE

OF

THE PORT AND AIRPORT RESEARCH INSTITUTE

No.1219

December 2010

港湾域における堆積物中の有害化学物質管理

内藤 了二

独立行政法人 港湾空港技術研究所

Independent Administrative Institution,  
Port and Airport Research Institute, Japan

## 目 次

要 旨 .....	4
1. 序論 .....	5
1.1 堆積物環境での問題の特徴 .....	5
1.2 本研究の目的 .....	5
1.3 本研究の方法論 .....	5
1.4 本論文の構成 .....	6
2. 既往の研究と堆積物中の有害化学物質管理で生じる問題点 .....	8
2.1 堆積物環境に関する科学と研究の現状 .....	8
2.2 堆積物中の有害化学物質管理上で生じる問題点 .....	15
3. 港湾域における堆積物中の有害化学物質含有量調査 .....	21
3.1 緒言 .....	21
3.2 方法 .....	21
3.3 結果と考察 .....	25
3.4 結論 .....	41
4. 港湾域における底生生物群集と堆積物環境の関係 .....	42
4.1 緒言 .....	42
4.2 方法 .....	42
4.3 結果 .....	43
4.4 考察 .....	49
4.5 結論 .....	53
5. 港湾域における有害化学物質の動態の把握 .....	54
5.1 緒言 .....	54
5.2 方法 .....	54
5.3 結果 .....	64
5.4 考察 .....	72
5.5 結論 .....	80
6. 堆積物中の有害化学物質測定上の問題 .....	81
6.1 緒言 .....	81
6.2 方法 .....	81
6.3 結果 .....	83
6.4 考察 .....	94
6.5 結論 .....	100
7. 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果 .....	101
7.1 緒言 .....	101

7.2 方法	102
7.3 結果と考察	106
7.4 実務における覆砂工の留意点	113
7.5 結論	113
<b>8. 港湾域における有害化学物質管理の今後のあり方</b>	<b>115</b>
8.1 緒言	115
8.2 現行基準の問題点と含有濃度での管理の必要性	117
8.3 特定重金属類・PAH類を対象とした底質ガイドラインを設定する場合の考え方	117
8.4 底質調査計画立案の考え方	119
8.5 浚渫土砂の処分と振とう溶出試験の適用に関する注意点	120
8.6 浚渫工事によって発生する濁度の常時モニタリングにおける課題と対応策	121
8.7 結論	121
<b>9. 結論</b>	<b>123</b>
9.1 港湾域における堆積物中の有害化学物質管理	123
9.2 今後の研究課題	126
謝辞	127
参考文献	127

# Management of hazardous chemicals in port and harbor sediments

Ryoji NAITO\*

## Synopsis

As ports are located downstream of rivers, they readily show accumulation and deposition of contaminating particulate matter. Maintenance dredging is therefore essential for navigation. High levels of contamination affect physical structure of the levee of confined disposal facilities, and concentration of chemicals is one of the determining factors for identifying beneficial use. Careful handling is therefore necessary in the management of chemicals in port and harbor sediments, taking into consideration the possibility of dredging. However, there have been few studies regarding the management of hazardous chemicals in port and harbor sediments. Here, the technological tasks related to these tasks were determined. Current regulation regarding dredged material based on leachability test is inadequate when reclaimed land will be utilized for commercial purposes. Basic and academic tasks include establishment of standard method of analysis of fine chemicals, investigation of the relationships between benthic fauna and chemicals in the sediment, and grasp of the fate and transport of chemicals in ports. Practical tasks include selection of target chemicals for monitoring and establishment of on-site countermeasures, such as capping. To overcome the above challenges, field observations, laboratory experiments, and modeling analyses were performed.

A nationwide survey indicated that heavy metal concentrations in some port sediments exceeded guidelines used in the USA. A detailed survey in Nagoya Port showed that horizontal distributions of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were quite different, reflecting their non-point or point sources. We propose a new integrated indicator, which is defined as the sum of exceeding level from ERL or ERM for heavy metals. Multiple linear regression analysis clearly indicated that the number of species of benthic fauna decreases as the value of the indicator increases. A field survey in Nagoya Port and laboratory experiments on equilibrium partitioning as well as adsorption/desorption for PAHs revealed that increases in solubility due to the association with dissolved organic matter and incomplete desorption due to insufficient shaking time were the main factors influencing partitioning. Fate and transport analysis of PAHs in the port showed that PAHs with greater numbers of rings accumulated more easily in the port sediment. We propose that target chemicals for monitoring should be 11 species of metal, dioxins, and PCBs. The validity of a method to estimate leachability from its content based on equilibrium partitioning was also discussed. Selection of filter paper type affected the leachability value. Moreover, dissolved organic matter and shaking time were other influential factors, as was the case for PAHs. Revision of the solid-liquid separation procedure in the test protocol is needed to reduce the variability in results. Analysis based on a proposed diffusion model for dioxins in the sediments indicated that dioxin release rate from sediment decreased with increasing capping layer thickness. Model analysis demonstrated the effectiveness of the proposed new method for sand capping, in which organic-rich sediment contained in a thin mat was applied between contaminated sediment and the sand capping layer. Finally, the current guideline of countermeasures for dioxins was reformed to propose a new guideline applicable to other chemicals. Issues that should be examined in each step of countermeasures are also summarized.

**Key Words:** sediment, heavy metal, dioxins, PAHs, content, benthic organism, environmental fate, partition equilibrium, leachability test, sand capping, management of hazardous chemicals

---

\* Researcher, Coastal and Estuarine Environment Research Group, Marine Environment and Eng. Department  
3-1-1 Nagase, Yokosuka, 239-0826 Japan  
Phone : +81-46-844-5047 Fax : +81-46-841-6243 e-mail:naitou-r852a@pari.go.jp

# 港湾域における堆積物中の有害化学物質管理

内藤 了二\*

## 要 旨

港湾域は陸域からの様々な化学物質が堆積しやすい環境にあるとともに、港湾機能の維持・拡大のために堆積した土砂を浚渫する必要がある場である。そのため、港湾堆積物での有害化学物質管理においては、浚渫土砂に含有される化学物質濃度レベルに応じて処分地の構造や有効利用方法を決定する必要があることなど、浚渫を念頭に置いた高度な管理を必要とする。そこで本研究では、港湾域において有害化学物質を適切に管理するという目標に対して取り組まなければならない技術課題を抽出し、その解決策を示すことを目的とした。まず、堆積物中の有害化学物質管理上の課題として、最近の法改正に伴って、従来の溶出量をベースとした基準や法体系から含有量を中心としたそれに移行する必要があるという法制度上の課題、底生生物群集と堆積物環境の関係、有害化学物質の環境動態の把握という学術上基礎的な課題のほかに、モニタリングすべき有害化学物質の選定、有害化学物質測定上の問題、汚染対策工法としての覆砂の有効性の検証という実務上の課題が抽出された。これらの課題を解明するために、現地調査、室内実験、及びモデル計算を行った。

含有量をベースにした全国港湾域及び特定港湾での詳細な現地調査により、重金属類には米国のガイドライン値を超える地点が存在すること、重金属類と PAH 類の汚染源の違いを反映してそれぞれの港湾内での分布にも違いが見られることを明らかにした。米国の底質ガイドライン値を基に重金属汚染のレベルを総合化した指標として特定重金属類汚染指標を提案し、重回帰分析の結果、本指標が大きくなるほど底生生物の種類数が小さくなることを明らかにした。環境動態を把握する上での基礎となる分配平衡関係に関して、PAH 類を対象とした実験を行い、分配平衡に影響を与える因子として脱着実験での振とう時間、間隙水中の着色成分への可溶化などがあることを示した。また、港湾域を対象としたマスバランスモデルによる推定結果から、環数が多い PAH 類ほど港内へ堆積し、長期に渡って堆積物中に残留することを明らかにした。実務上の課題に対して、モニタリングすべき有害化学物質として 11 物質の金属類とダイオキシン類、PCB を提案した。また、ダイオキシン類を対象として含有量と有機物含有量から平衡分配理論を用いて振とう溶出試験値を推定する方法の妥当性を議論した。振とう溶出試験値を不安定にしている要因として、ろ紙の種類によって通過する粒子数が異なり、粒子に吸着したダイオキシン類が測定値に大きな影響を及ぼすことを明らかにした。そのため、振とう溶出試験公定法において使用するろ紙をより詳細に規定する必要があることを提案した。さらに対策工法としての覆砂工法に着目したモデル解析を行った結果、覆砂による有害化学物質の溶出抑制は、覆砂厚を増加させることでより効果的になること、覆砂層の下部に有害化学物質拡散防止マットを用いることで、従来の覆砂と比べ溶出を効果的に抑制できることを明らかにした。以上の知見を基に、港湾事業者が行うことを想定した底質ガイドライン設定の考え方を示し、汚染対策の各段階について留意しなければならない一般的な内容を提案した。

**キーワード：**堆積物，重金属類，ダイオキシン類，PAH 類，含有量，底生生物群集，環境動態，分配平衡，振とう溶出試験，覆砂，有害化学物質管理

---

\* 海洋・水工部 沿岸環境研究領域 沿岸環境研究チーム 研究官

# 1. 序論

## 1.1 堆積物環境での問題の特徴

環境分野において現象を考える場合、環境媒体ごとに分けるとすると、大気圏、水圏、地圏と大きく分けることができる。堆積物は、水圏と地圏の境界に位置し、堆積物の供給源は水圏にあるものの現象の扱いは、地圏の考え方も重要になってくる。堆積物は陸域からの土砂の供給と密接に関わっており、その組成は陸域の自然活動や人間活動の影響を受ける。

堆積物は、底生生物の棲息場所となっているが、港湾の整備や維持、陸域からの汚染などの人間活動の影響を受け易く、また、一方で、水圏と地圏の境界は、海岸や干潟域となって、人と生物との触れあいの場であるため、堆積物にかかわる水辺環境を保全する意義は大きい。地域環境を考える場合、対応する時間スケールの比較的小さい水や大気の汚染に比較して堆積物環境は時間スケールが長く、過去の汚染の履歴を反映する特徴を持っている。

## 1.2 本研究の目的

港湾域は、粒子吸着性の有害化学物質が堆積しやすく、有害化学物質の適切な管理が求められている。港湾域では、航路を維持するために定期的に浚渫の必要があり、その浚渫土砂の適切な処分先も港湾内に求められる場合が多い。浚渫土砂を処分する際に、堆積物中に含有されている化学物質も同時に移動する機会が多いという特徴がある。しかしながら、堆積物中に含まれる有害化学物

質の管理に着目した研究例はない。本研究では、有害化学物質を適切に管理するという目標に対して取り組まなければならない技術課題を抽出し、その解決策を示すことを目的とした。堆積物中の有害化学物質管理上の問題としては、管理すべき有害化学物質の選定、底生生物群集と堆積物環境の関係、有害化学物質の環境動態の把握、有害化学物質測定上の問題、覆砂による有害化学物質溶出抑制効果を取り上げた。これらの問題を解明するために、全国港湾域及び特定港湾での詳細な現地調査や現場の堆積物を用いた室内実験及びモデル計算を行い、これらの成果を元に有害化学物質管理に向けた提案を行うことが本研究の特徴である。

## 1.3 本研究の方法論

港湾域における堆積物中の有害化学物質管理を考える上で基礎となる学術分野は、土木工学、化学、生物学、物理学の体系化が進んだ学問の中に位置つけられる。図-1.1に示すように、この4つの分野を四角形の頂点に配したとき、水環境工学や環境水理学、環境化学などの堆積物に関する研究が活発に行われている様々な研究分野を相互に位置づけることができる。また、それぞれにまたがる境界領域がある。例えば、底生生物への棲息環境の影響を考える場合は、物理や地学、生態学など理学的な知見に加え、水環境工学、環境水理学、海岸工学など工学的な知見も併せた研究領域での複合的な取り組みが重要となる。港湾堆積物中の有害化学物質管理における、様々な問題を解決するための、関連する学問領域は広い。

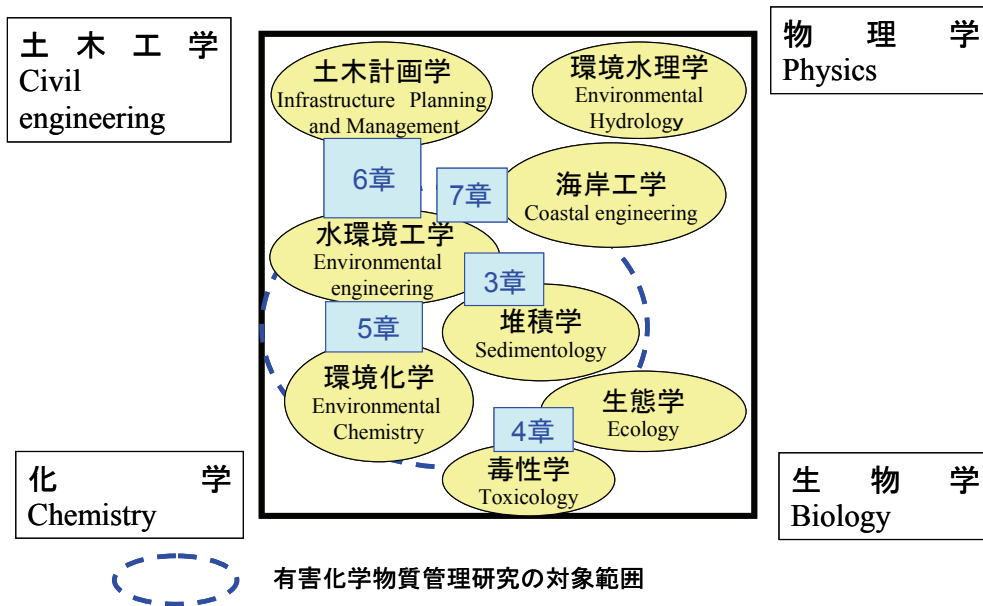


図-1.1 堆積物環境に関わる学術分野における本研究の対象範囲

本研究は、堆積物中の有害化学物質管理を対象とし、環境化学、水環境工学、海岸工学、堆積学、生態学、毒性学それぞれの分野にまたがる工学を問題解決のための道具と考えている。港湾管理及び港湾整備の視点から、学問的検討が必要な研究のシーズを同定し、土木工学に加えて、化学、生物学の関連する分野を含むアプローチを試みた。

本研究の対象物質としては、ヒトへのリスクの観点で過去から研究が行われているが生態系影響が整理されていない特定重金属類（砒素、カドミウム、クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛）、現在環境基準が堆積物に設定され毒性が高い物質であるダイオキシン類、諸外国で堆積物汚染の代表物質とされ将来的に管理する必要がある未規制物質の代表例として、多環芳香族炭化水素類（以下 PAH 類）を取り上げた。規制の時期や有無の面から、有害化学物質管理で着目すべき有害化学物質を 3 つの物質群に大別して整理することができる。すなわち、人への健康影響が知られ古くから規制対象となったものの、近年になって水生生物への影響の観点等から規制や科学的な研究が再度見直されはじめている物質群、最近になって特にその微量濃度レベルでの慢性毒性の観点から注目され規制の対象となった物質群、さらに未規制であるがその生物影響が懸念され、使用にあたっての定量的な管理や環境中でのモニタリング等が開始されている物質群である。本研究では、第一の物質群から特定重金属類を、第二の物質群からはダイオキシン類を、さらに第三の物質群から PAH 類を取り上げ、それらの汚染実態や環境動態を論じるとともに、有害化学物質上の課題を整理する。特に多くの候補物質がある第三の物質群の中で PAH 類を選択した理由としては、諸外国では規制対象物質であるベンゾ(a)ピレンが含まれることに加え、第三の物質群の多くが疎水性の強い物質から構成されており、PAH がその典型的な例であること、また PAH 類に分類される物質群はその化学的構造や分子量が少しずつ異なり、水溶解度、オクタノール・水分配係数、沸点などの物性値もそれに応じて少しずつ異なった値をとるため、疎水性有機化学物質の環境動態や水・堆積物間の分配特性などを調べる上で、疎水性有機化学物質の一般的な法則性を導き出しやすい物質群であることなどの理由がある。環境中に存在する有害化学物質には既に無数といってよい多くの物質があり、さらに新規の物質群が日夜加わっている。その様な背景の中で、有害化学物質管理を行う上で注目すべき物質群のうち、既に生物毒性が顕在化しているあるいは、検討されている主要な物質を本研究で取り上げている。また、今後様々な新規物質群が管

理すべき物質として候補となった場合に疎水性の強い物質であれば、それらの環境動態を本研究の知見からある程度予測が可能である。

#### 1.4 本論文の構成

本論文の構成マップを図-1.2 に示した。第 1 章では、本研究の位置付けを明確にし、研究目的と論文の構成を述べる。第 2 章では、堆積物中の有害化学物質管理に関する既往の研究を整理し、問題の所在を明らかにする。

第 3 章では、港湾域における堆積物中の管理すべき有害化学物質の選定を行う。全国で浚渫などを計画している堆積物と港湾域の汚染を考える上で、諸条件（自然条件、社会条件）がそろっている名古屋港の堆積物を選定し、現地調査を行う。管理すべき有害化学物質の選定を行い、有害化学物質と堆積物基本指標の関係について考察を行う。また、ガイドライン値を指標として特に注意すべき有害化学物質を抽出する。さらに港湾背後域からの有害化学物質負荷を重金属類、PAH 類をとりあげて考察する。

第 4 章では、港湾域の堆積物中に棲息する底生生物の種類や数を明らかにする。全国の港湾堆積物に多く存在する指標種を抽出するとともに、堆積物の汚染による底生生物の影響を調べ、堆積物基本指標（有機物、粒径）や、堆積物中の有害化学物質測定結果をもとに考察する。

第 5 章では、堆積物中の有害化学物質環境動態について明らかにする。疎水性有機化学物質の固相－水相間での分配特性に着目し、吸着に及ぼす溶質の物理化学的パラメータの影響を吸着・脱着実験と現地調査を行うことによって整理し、吸着に及ぼす影響要因の解析をする。港内への負荷量と流出量を設定し、数値モデルを構築して PAH 類の物質収支を推定した。

第 6 章では、ダイオキシン類の振とう溶出試験測定上の問題について明らかにする。振とう溶出試験における固液分離の操作に着目し、微細な粒子に付着したダイオキシン類の挙動や低塩素組成のダイオキシン類の、測定限界の問題を調べて固液平衡と振とう溶出試験の関係について考察をする。

第 7 章では、覆砂による有害化学物質溶出抑制効果を明らかにする。堆積物中に存在するダイオキシン類の溶出防止対策を進めるために、有機物含有量の多い堆積物を覆砂材として利用を想定した室内実験と数値モデルを実施して溶出防止効果について解析を行う。

第 8 章は、第 2 章で抽出した港湾域の有害化学物質管理上の問題点に対し、第 3 章で述べる現地調査の結果、第 4 章で明らかにした堆積物基本指標と底生生物群集と

の関係，第5章で考察する有害化学物質の環境動態や6章で考察する振とう溶出試験に与える影響因子，第7章で考察した覆砂による有害化学物質溶出抑制効果で得られた知見を基に，有害化学物質の管理に向けた考え方を

考察する。

最後に，第9章は本研究の結論をとりまとめ，今後の検討を要する研究課題を明らかにする。

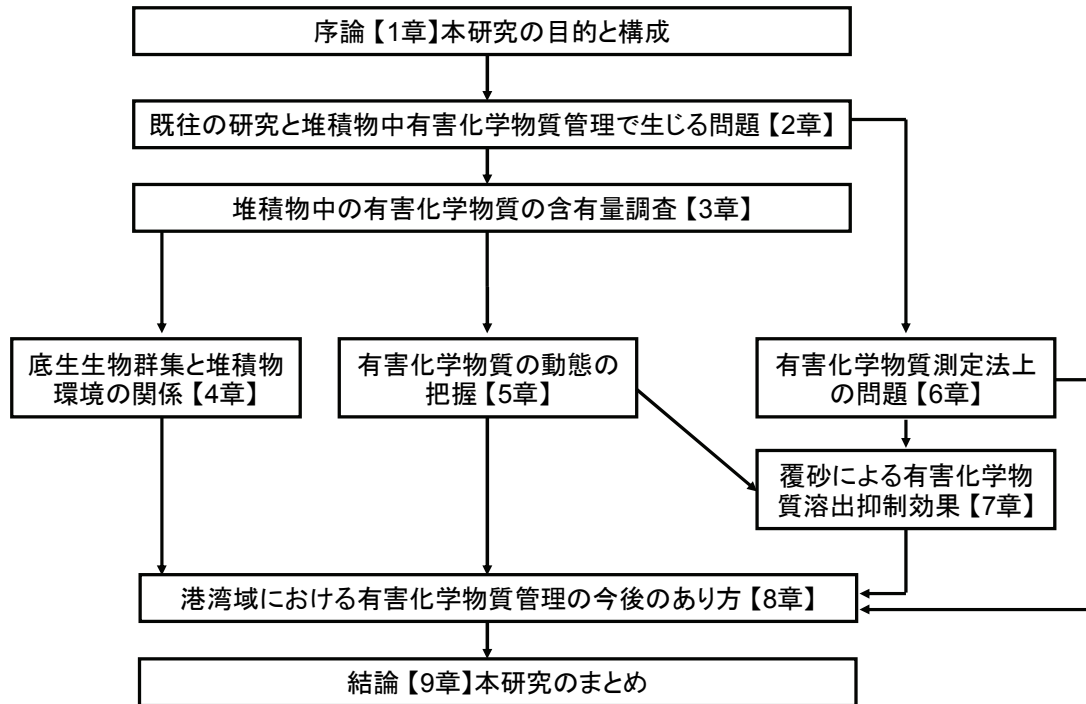


図-1.2 本論文の構成



## 2. 既往の研究と堆積物中の有害化学物質管理で生じる問題点

### 2.1 堆積物環境に関する科学と研究の現状

#### (1) 堆積物で問題となる有害化学物質の種類と性質

堆積物において問題となる有害化学物質の移動や性質については、主として環境化学の分野で扱われている。環境化学は、有機化学物質及び無機化学物質が何らかの起源から何らかの経路および駆動力を通じて環境中に排出された後において、環境中で化学物質に生じる様々な物理化学的かつ生物学的過程を総合化する体系とされている。この過程は、環境運命・環境動態と呼ばれており、化学物質の環境中の挙動に着目した研究分野として注目されている(川本, 2006)。堆積物管理において環境化学の分野に関連する内容は、土や水(間隙水含む)中での汚染物質の動態に関するもので、大きく分けて、固液平衡に関するものと、生物学的あるいは非生物学的反応に関するものがある。

堆積物で問題になる汚染に、富栄養化や流入した栄養塩類、有機物による貧酸素化、嫌気化が挙げられる(有田ら 1998)。生物の体を構成する主要元素で、かつ水系で不足しがちな元素である窒素(N)やリン(P)が過剰に水域に供給されることを富栄養化と呼ぶ。富栄養化した水域では植物プランクトンが異常に発生し、有機汚濁と呼ばれる現象が生じる。そして、増殖した植物プランクトンや動物プランクトンの死骸・排泄物は、デトリタスと呼ばれ、沈降しながら一部が微生物の分解作用を受けて無機化されるが、残りは堆積物に堆積し、有機物を多く含む堆積物を形成する。堆積物には水中懸濁物や堆積物のデトリタスやその他人為的に供給される有機物を摂食する底生生物が棲息する。有機物は底生生物に摂食され、好気的微生物の分解によって無機化される。その際に酸素を消費するので、有機物の堆積物への供給が大きいときには、無光層における溶存酸素濃度が減少し、貧酸素化が生じやすい。貧酸素化が進むと、堆積物中の硫化物が多くなり、無酸素化することになる。水環境中における堆積物中の硫化物の棲息生物への影響は、大きい。

ヒトの健康に直接被害を及ぼすような有害化学物質による汚染は、重化学工業・精密機械工場・鉱山などからの廃液・排水や、農地・ゴルフ場などからの農薬、日常生活で用いられる化学薬品、焼却、自動車交通、塩素消毒等で生じる非意図的生成化学物質などが水域に流出することによって生じる。日本では過去には有機水銀による水俣病やカドミウムによるイタイイタイ病などの重金属類汚染が深刻であった。特に、水俣病では、メチル水

銀という有機金属化合物が原因であり、被害の拡大は海域での食物連鎖が重要な役割を果たしたことが知られている。重金属類の生態影響の評価は、その化学種や結合状態についての知見が不可欠であり、今後の水環境中の重金属類に関する重要な検討課題となっている(寒川ら, 1996)。例えば六価クロムは水に溶けやすく毒性も強いが、3 価のクロムの毒性は低く堆積物中に蓄積しやすい。ヒ素では無機化合物ではヒ酸と亜ヒ酸があり、このうち亜ヒ酸は毒性が著しく強い。

堆積物中の重金属類は、堆積物表面と水の界面から水中へ溶出し、水系の金属の重要な汚染源としての役割を果たしている。さらに、堆積物中の重金属類は降雨などによる流れの急激な変化によって起こる堆積物の巻きあげや、堆積物表層の浮泥がスカムとして浮上することによっても移動する。

堆積物中の重金属類は路面堆積物や大気降下物のように水中に排出されたものが粒子等に吸着して蓄積される。堆積物へ金属元素が固定される過程には、次の①から⑤の化学的な過程がある。①シルトや粘土鉱物への吸着とイオン交換、②鉄、マンガンの水和酸化物(Fe/Mn-Oxide)との共沈殿および吸着、③有機物質との結合、(フミン物質との結合、鎖体形成と凝集)、水生生物への取り込みなど、④結晶構造、⑤金属元素の沈殿(水酸化物、炭酸塩、硫化物)などがあげられる。堆積物中の重金属類との結合と濃縮における種々の影響因子の効果は堆積環境、化学組成による特性、特に反応に関与する鉄と炭酸塩の量、塩分濃度、pH、酸化還元電位、水理条件に依存する(寒川ら, 1996)。

微量有機化学物質については、疎水性が強く難分解性物質としては、ダイオキシン類、PAH類、ポリ塩化ビフェニル(PCB)がよく研究されている。やや親水性の物質としてトリブチルスズ化合物(TBT)、17β-エストラジオール(E2)、ノニルフェノール(NP)などが生態系への影響の観点から研究されている。これらのうちいくつかは環境中で残留性が高い残留性有機汚染物質(persistent organic pollutants : POPs)として注目されている。POPsは、環境残留性、生物濃縮性、有害性、長距離移動性を併せ持つ物質とされ、非意図的生成物質のダイオキシン類、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、ベンゾ(a)ピレン、工業用途のPCB、船底塗料や魚網防泥剤として使われた有機スズ化合物のTBT、トリフェニルスズ(TPT)、農薬やシロアリ防除剤であったDDT、クロルデンなどが該当する。POPsについては国際的にも関心度が高く2001年5月には、ダイオキシン類、PCB、HCB、DDT、クロルデンなどの12種類の生産・使用の禁止、排出削減、適正管理などを求

めた「残留性有機塩素化合物に関するストックホルム条約」、同年10月には、有機スズ化合物の船舶への塗布の禁止を求めた「船舶についての有害な防泥方法の管理に関する国際条約（TBT条約）」が採択され、地球上から残留性有機汚染物質を根絶させようとする動きが具体化してきた（日本水環境学会関西支部，2003）。日本では、これらの物質について排出削減が進んできているが、海域の堆積物では蓄積が見られ分解が極めて遅いことから、食物連鎖の過程を経て、ヒトや生態系に対しての影響が懸念されている。

トリブチルスズ化合物は、船底塗料として長く使用されてきた。TBT化合物は、巻き貝などの生殖器官に障害が発生した事例がある。TBT化合物は、港湾堆積物に蓄積されている可能性が高いという報告もあり、監視が必要な物質である。

ダイオキシン類は、国内外で科学的のみならず社会的に非常に大きな関心と呼んだ有害化学物質である。とくに、日本では、廃棄物を焼却する比率が高いために、焼却の過程を主要な発生源とするダイオキシン類への関心と対応は特筆に値する。その象徴が1999年に成立し、2000年から施工された「ダイオキシン類特別措置法」である。また、一般環境を対象に、大気、水質、土壌及び、底質に関する環境基準を定めている。

ダイオキシン類とは、ポリ塩化ジベンゾダイオキシンもしくはジベンゾパラジオキシン(PCDDs)、ポリ塩化ジベンゾフラン(PCDFs)およびダイオキシン類に類似した性質と毒性をもつコプラナーPCBについて、塩素数4以上のものがそれと定義される。塩素の置換位置の違いによる異性体は、PCDDs全体では、75種類、PCDFsでは135種類にのぼる。ダイオキシン類、中でも四塩化物の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-TeCDD)は毒性が強いことで知られ、例えばモルモットへの半致死濃度(LD50)は、 $0.6 \mu\text{g}/\text{kg}$ とされる。ヒトに現れる症状としては、塩素挫創(クロロアクネ)と呼ばれる黒いきび状の皮膚の異常がこれら有機塩素化合物による曝露症状の典型である。急性毒性以外にも、慢性毒性、発がん性、催奇形性などが動物実験をもとに報告されている。

ダイオキシン類の種類は非常に多く、ベンゼン環についた塩素の数と置換位置、すなわち異性体によって毒性の強さは大きく異なる。このことから、毒性の発現機構などを考慮して個々の異性体の毒性を、2,3,7,8-TeCDDの毒性に換算する方法が通常用いられる。この換算のファクターが毒性等量換算係数(TEF: Toxic Equivalency Factor, 2,3,7,8-TeCDDを1とする。)であり、換算を行い

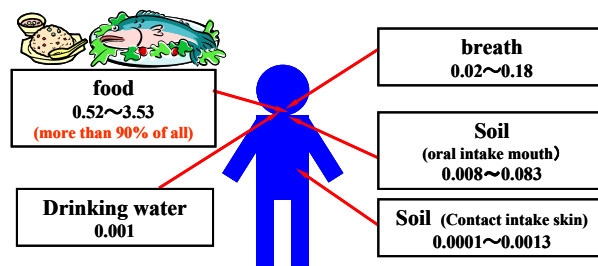


図-2.1 平均的日本人がダイオキシン類を摂取する経路の割合（環境省2006）単位：pg-TEQ・g<sup>-1</sup>

それぞれの値を合計して、一つの濃度で表示をした量が毒性等量(TEQ: Toxicity Equivalency Quantity)である。毒性の知見より、PCDDs, PCDFsの4塩素化物から8塩素化物(PCDDsは7種、PCDFsは10種)及びコプラナーPCB(12種)にTEFが割り当てられている。焼却排ガスをはじめ、通常各種試料には多種類のダイオキシン類が含まれるので、TEQという総量としての毒性表示が役立つといえる。TEFの値については1997年にWHOから提案されている(川本, 2006)。ダイオキシン類の物性は、表-2.1に示すように、 $\log K_{ow}$ (オクタノール・水分配係数)が6から8の間であり、疎水性が高い物性を示す。さらに、ヒトや魚介類の脂肪に溶けやすく、蓄積性のある物質である。

ヒトが摂取するダイオキシン類の曝露量は、特に日本人の場合、魚介類から取り込む割合が多いとされている(環境省, 2006)。残留性が高いダイオキシン類は、陸域からの負荷を絶ったとしても堆積物に存在する限り魚介類に濃縮され続けるため(細見, 2005)、港湾域におけるダイオキシン類の蓄積状況の監視は、堆積物を管理するときには、重要である。図-2.1には、平均的な日本人が、ダイオキシン類を摂取する割合を示したものである。日本人は、魚介類を多く摂取することから、堆積物中のダイオキシン類を魚介類が摂取したあと、食物連鎖によりヒトへ被害が及ばないように、堆積物中に蓄積したダイオキシン類は浄化しなければならない。

PAH類は、互いに隣接する二つの芳香環が各2個の炭素原子を共有している環式構造の物質のことである。表-2.2には、PAH類の物性を示した。PAH類について問題となる毒性は発がん性である。これについてIARC(International Agency for Research on Cancer)による発がん性評価からは、Benzo(a)anthraceneとBenzo(a)pyreneについてが2A(ヒトに対して発がん性あり)、Phenanthrene, Anthracene, Fluoranthene及びPyreneについては3(発がん性の分類はできない)とされている。

PAH類の発生源としては、燃焼に関連するものが一般

的である。最も典型的な例は、不完全燃焼時に生成しやすい粒子状の煤の中に含まれて環境中に排出される場合である。港湾域は、工場の立地が多く、産業基盤施設が集積している。PAH 類の発生源の代表的な例は、石炭火力発電所、ディーゼルエンジンからの排ガス（黒煙）さらに森林などの自然火災や野焼などが大きく寄与すると思われる。米国の算定例であるが、主な発生源として、製鉄、石油精製などの産業プロセスが年間 3,500t、自動車などの移動発生源が 2,200t、住居暖房が 1400t、焼却が 1,400t など、概算で 8,600t が見積もられている（川本、

2006）。

わが国の場合、都市域を背後に抱える港湾域の堆積物への PAH 類の蓄積が懸念されている。港湾域には、製鉄、石油精製、発電所などの産業基盤施設が集積していることや、物流基盤施設には、臨港道路や高速道路が結節された場所である。したがってトレーラなどに代表される大型自動車の交通量が多く、タイヤの摩耗などから発生する道路煤塵、排気ガスが、港湾域の堆積物に対する PAH 類の汚染負荷源となる可能性が高い。

PAH 類は、そのほとんどが粒子状物質などの表面に吸

表-2.1 ダイオキシン類の物性値

Isomer	log $K_{ow}$	Toxicity Equivalency Factor WHO-TEF (1998)
Tetrachloro dibenzo-p-dioxins		
2,3,7,8-TeCDD	6.80	×1
Pentachloro dibenzo-p-dioxines		
1,2,3,7,8-PeCDD	6.64	×1
Hexachloro dibenzo-p-dioxines		
1,2,3,4,7,8-HxCDD	7.80	×0.1
Heptachloro dibenzo-p-dioxines		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	8.00	×0.01
Octachloro dibenzo-p-dioxines		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	8.20	×0.001
Tetrachloro dibenzofurans		
2,3,7,8-TeCDF	6.10	×0.1
Pentachloro dibenzofurans		
1,2,3,7,8-PeCDF	6.79	×0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	6.50	×0.5
Hexachloro dibenzofurans		
1,2,3,4,7,8-HxCDF	7.00	×0.1
Heptachloro dibenzofurans		
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	7.40	×0.01
Octachloro dibenzofurans		
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	8.00	×0.0001
Tetrachloro-PCB		
3,3',4,4'-TeCB(#77)	6.50	×0.0001
3,4,4',5'-TCB(#81)	6.36	×0.0001
Pentachloro-PCB		
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	6.00	×0.0001
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	6.65	×0.0005
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	7.12	×0.0001
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	6.74	×0.0001
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	6.89	×0.1
Hexachloro-PCB		
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	7.16	×0.0005
2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	7.19	×0.0005
2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	7.09	×0.00001
3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	7.46	×0.01
Heptachloro-PCB		
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	7.71	×0.0001

表-2.2 PAH 類の物性値

Name of Compound	No. cycles	Chem. formula	Mol. Mass	log $K_{ow}$
Naphthalene	bi	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128	3.37
Acenaphthylene	tri	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>	152	4.00
Acenaphthene	tri	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154	3.92
Fluorene	tri	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>	166	4.32
Anthracene	tri	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	4.45
Phenanthrene	tri	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	178	4.57
Fluoranthene	Tetra	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	5.22
Pyrene	Tetra	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	202	5.18
Benzo(a)anthracene	Tetra	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	5.61
Chrysene	Tetra	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	228	5.91
Benzo(a)pyrene	Penta	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	6.35
Benzo(b)fluoranthene	Penta	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	6.12
Benzo(k)fluoranthene	Penta	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	252	6.08
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	Penta	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	6.58
Benzo(g,h,i)perylene	Penta	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>	276	6.50
Dibenzo(a,h)anthracene	Hexa	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>	278	6.77

着していると考えられる。大気中の浮遊粉塵はまさにこのような存在であり、これが地上に沈着することによって生じる移動が重要な過程である。例えば、浮遊粉塵が道路上に乾性又は湿性沈着した後、降雨によって路面堆積物が流されることになるが、この過程が水圏への移動としての環境中の一動態であり、水中の懸濁態粒子が、港湾域の堆積物に堆積されることとなる。一旦蓄積した PAH 類は難分解性であるゆえ、長期間堆積物に蓄積されるといえる。

#### (2) 汚染物質の起源と港湾域への蓄積

地球化学的アプローチのうち、堆積学(sedimentology)は、堆積物の性質やその形成過程を研究する分野であり、堆積物の環境管理に重要な視点を提供している。堆積学の対象領域は、地質科学の重要な基礎であり、火山学、岩石学、鉱物学、鉱床学、海洋学、自然地理学などの地球科学から環境科学、地質工学、土木工学などの応用的な分野まで影響を与えている。

堆積物の生成過程は、主として地球表層部の岩石圏・水圏・大気圏・生物圏が相互に関連する環境のもとで太陽エネルギーや地球重力の作用のもとで引き起こされる物理学的、化学的、生物学的変化の総合である。堆積物に働く物理作用はまず風化から始まる。次いで最初の流れが堆積粒子を動かし、最後に沈積させる。

このように堆積学は、風化作用(weathering)、運搬作用(transportation)、沈積作用(deposition)、続成作用(diagenesis)などの諸過程を検討して、堆積物がたどった変化過程を解析し、総合的な堆積物生成環境から地球環境の復元を目指す学問領域である。この変化過程の中で、堆積物の主な特徴とその組織(粒度・形状・淘汰・母材の特徴)及び一次堆積構造(層理の種類とヘッドフォーム)が変化し、最後に固定される。堆積後も堆積物内部で圧密や荷重の分化といった物理変化が生じるが、その際しばしば生物による変化(生物攪乱)や化学作用による変化をとともなう(原田, 1999)。沿岸域の開発に伴う環境変化の評価などの応用面でも堆積学は基礎的手段を提供する(岡田, 2002)。

堆積物は、地球環境変化を記録集積する。沿岸域の人間活動がもたらした環境変化もその一つである。したがって、堆積学は広い意味での環境科学ということができ、自然環境の解析と復元に重きを置く環境堆積学と、人間活動に起因とする環境変化の解析と対策を講じるための社会堆積学と区別された体系となっている。堆積学は、すでに述べたとおり、河川工学、港湾工学、土壌学などの応用領域ともつながりを持つ。堆積物の起源、地層の分布形態や堆積構造の三次元的な変化の解析から堆積盆地の環境復元という面では、層序学という分野と緊密な

関係がある。

また、汚染の発生源の推定を行うために、年代測定の手法が発展しており、 $^{210}\text{Pb}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ を用いて、堆積状況を推定する研究例も多い。

一方、堆積した土砂に含まれる汚染物質、すなわち堆積物汚染に関しては、化学物質等の環境リスク論や環境基準、排水基準、(埋立判定基準)設定の考え方を含めた環境政策などを水環境工学分野では考察の対象としてきた。

港湾域は、大都市や産業集中地を背後に控えていることが多く、沿岸域が人間の諸活動を受取る入口となっている。さらに、物流の効率化のため、港内は静穏を保つための防波堤に囲まれている。したがって港湾内部は、静穏で水深の深い水域であるために、粒子態の化学物質が堆積しやすい環境を有している。港湾内の堆積物は、静穏な物理的環境故に、粒径の細かい粒子が多く、それらは、粒子の表面積が大きく、かつ、有機物量が多く含有されている傾向があるため、有害化学物質が吸着しやすい。航路・泊地では、多くの場合一旦堆積した堆積物粒子は移動性に乏しい。

堆積物中に含有する化学物質の多くは陸起源である。なかでも、金属類の濃度分布、とりわけ亜鉛、及び、鉛の濃度分布は都市流出の影響を大きく受けることがこれまでの研究(Urase et al., 2006)で明らかになっている。さらに、PAH類は、米国や欧州で堆積物汚染の代表物質となっており、わが国においても、都市域からのPAH類の発生源とその流達システムの解析や海域へ流入するPAH類の観測を行った事例がある(尾崎ら, 2005; 古米2006)。これらの都市流出のかなりの割合が粒子吸着状態と推定され、雨天時に公共用水域に流出する。これらの

粒子態の汚染負荷は、図-2.2に示すように、自然沈降や海水との混合による凝集により、都市沿岸の堆積物に蓄積される。港湾域の堆積物は、人々の目に触れにくいため、産業活動による汚濁や汚染負荷の終着場所となっており、生態系への影響の原因となっていることが懸念されている。図-2.2には、陸域から港湾域への化学物質の輸送される形態を示した。

### (3) 水環境中での汚染物質の輸送に関する物理的な側面

堆積物管理の物理的な側面については、海岸工学、環境水理学の分野で扱われている。環境水理学の分野は、流れ、土砂などの物質輸送・密度流現象など物理的プロセスに加えて、近年では水質にかかわる化学・生物学的な分野との複合領域や生態系の修復技術、景観設計などを含む領域へも研究が展開されている。海岸工学は、海浜や海岸構造物へインパクトを与える様々な物理過程、特に波浪、潮流などの現象、さらにはそれらの外力の評価や構造物の安定性、外力に伴う海岸の侵食や変形、堆積物輸送などを対象として発展してきた。

海域における物質輸送過程において、輸送に関する外力(潮汐、波浪、風、重力など)によって海域の物質輸送プロセス(移流・拡散・沈降など)が特徴づけられる。また、港湾域での土砂輸送過程は、河川からの流下土砂等によるシルテーションや、気象擾乱時には浮遊砂による影響が大きい。つまり、高波浪時や洪水時には、堆積物表層に大きな力が作用するため、堆積物表層が攪乱することが考えられる。一方で、生物による堆積物表層の攪乱・混合現象もありうる(中村ら, 2004)。

潮汐における海面の昇降運動によって起こされる海水の水平運動によって生じる潮流は、内湾域における汚染

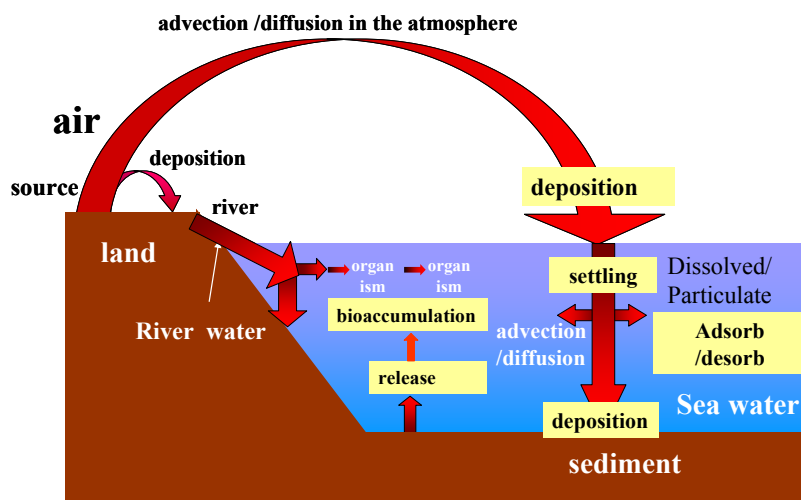


図-2.2 陸域から港湾域への有害化学物質輸送形態

物質輸送において主要な役割を持っている。このために、潮流は内湾域の水質環境にとって最も重要な要素の一つである。潮流の遅い海域は、一般に停滞域と呼ばれ、水質や堆積物の汚染された海域になっていることが多い(村上, 1998)。また、潮汐の往復運動は往復のみでなく残差流成分を含み、密度流や風による吹送流とともに、内湾域の長期間の物質輸送に大きな影響を及ぼす。

堆積物への堆積プロセスは、一般的に河川からの供給や、海域での生物生産によって生じた懸濁粒子が海底面に沈降し、年々層を重ねながら堆積する鉛直一次元的な特性の強い過程である。塩分が急変する河口付近では、フロキュレーションと呼ばれる電気化学的作用による粒子の凝集沈降作用が知られており、物質の堆積や分布に重要な影響を及ぼしている。堆積物表面においては、巻き上げや再沈降など粒子の移動が活発である。特に砂粒子の運動やその結果生じる漂砂等海浜変形については、比較的理論的な取り扱いが容易であり、研究の蓄積がある。一方で、粘着性の強いシルト・粘土分を主体とした堆積物は理論的な取り扱いが難しい。シルト分の多い堆積物粒子の挙動は、特に海岸工学分野においてはシルテーションと呼ばれる航路埋没の現象解明とその制御に関連して、さまざまな研究事例がある(中川, 1998)。

閉鎖性の強い港湾では、海底近傍にしばしば高濃度の濁度を持った層が出現する。これは、粒径の細かなシルトを主体とした土砂が堆積物直上に留まり、再懸濁層を構成しているものである。特に流動性を有する層は Fluid Mud と呼ばれている。有機質に富むシルト成分の多い再

懸濁層の影響については、疎水性の強い有害化学物質が粒子に含有される有機質に吸着しやすい特性があるため、堆積物管理にとって注意が重要である。

堆積物粒子の再懸濁過程にともなう有害化学物質の輸送の関連については、溶存酸素や栄養塩類の輸送についての研究例があるものの、有害化学物質の輸送に着目した研究例は乏しい。

Charles (Charles et al., 2007) による堆積物層の定義と、堆積物輸送の概念図を、図-2.3 に示す。堆積物表層から概ね 1cm を再懸濁層とし、1cm から 10cm を生物攪乱層と定義している。また、沈降フラックスと、再懸濁層からの輸送の考え方についても明らかされており、堆積物研究の領域を理解するのに役立つ。堆積物に沈降した有害化学物質の動態を研究するには、堆積物層の物理的なメカニズムを把握すると共に堆積物からの溶出フラックス及び水中への再懸濁フラックスを考えることは重要である。

堆積物を管理する際に、堆積物表層からの有害化学物質の溶出過程を把握することは、水生生物や生態系への影響を予測するために重要となる(中村ら, 2004, 中村 2005)。特にプランクトンや魚類などの水中を浮遊あるいは遊泳している水生生物に対する堆積物中の有害化学物質リスクを考える上では、堆積物からの溶出フラックスの把握が重要である。さらに、堆積物表層は底生生物の棲息域であることから、堆積物表層における粒子態と溶存態の分配平衡関係を把握することは、特に堆積物粒子を餌とする底生生物に対する有害化学物質の影響を判定

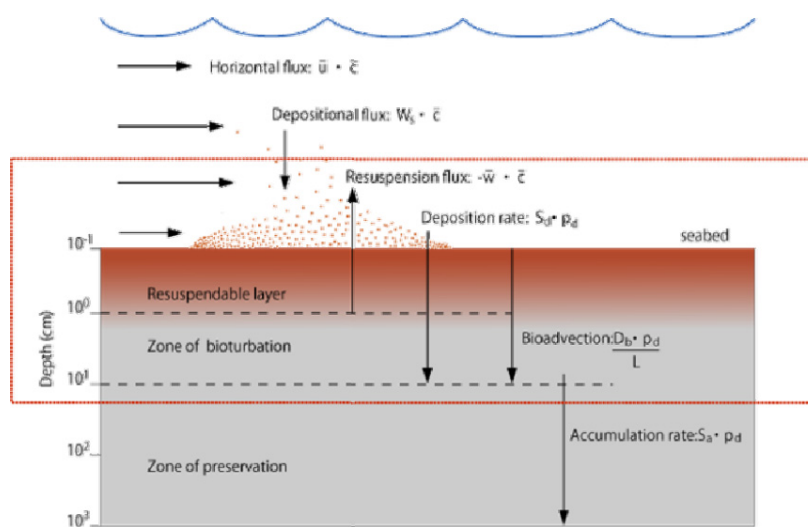


図-2.3 堆積物直上の物質フラックスの定義 (Charles, 2007 を元に作成、枠は本研究の対象範囲)

する上で重要な事項である。

#### (4) 水環境中での汚染物質の固液平衡現象

間隙水への粒子からの疎水性有機化学物質の溶出を考  
える場合、堆積物中の固相と液相間での有害化学物質の  
分配特性を把握することが重要である。固相液相間の分  
配係数を与える方法には様々ある。横田は実験値ではな  
く理論的な方法を提案して分配係数を推定している(横  
田, 1989)。さらに自然界では非平衡状態(Suarez et al.,  
2006)や競合吸着の影響(Person, 2006)も考えられる。しか  
し、概していえば、有機物を豊富に含んだ堆積物には、  
疎水性有機化学物質が吸着しやすいことから、ダイオキ  
シン類や PAH 類における固相濃度と水相濃度との間の  
関係は、堆積物中有機物との分配係数  $K_{oc}$  の概念で概ね  
整理できると考えられる。

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (2.1)$$

$$K_d = \frac{C_s}{C_d} \quad (2.2)$$

ここで、 $K_{oc}$ : 有機物/水分係数  $L \cdot kg^{-1}$ 、 $K_{ow}$ : オク  
タノール/水分係数 ( $L \cdot kg^{-1}$ )、 $f_{oc}$ : 粒子中全有機炭素  
の含有濃度の割合 (-)、 $K_d$ : 分配係数 ( $L \cdot kg^{-1}$ )、 $C_s$ : 粒子  
態化学物質濃度 ( $ng \cdot kg^{-1}$ )、 $C_d$ : 溶存態(間隙水中)化学  
物質濃度 ( $ng \cdot L^{-1}$ ) である。 $K_{oc}$  は、間隙水と粒子中有機  
物の間の着目物質の分配係数である。

一方、化合物の親水疎水性をあらわす物理化学的パラ  
メータとしては、 $K_{ow}$  が広くデータベース化されている。  
したがって、堆積物を用いた試験における水相と堆積物  
中の有機物の間の分配係数  $K_{oc}$  を対象物質の物理化学的  
性状を示すパラメータである  $K_{ow}$  に対して実験結果を回  
帰させる手法が、吸着性の予測手法として広く用いられ  
ている (Schwarzenbach et al., 2003)。

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} + b \quad (2.3)$$

また、Seth(1999)は、 $a=1.03$ ,  $b=-0.61$  の関係を与えてお  
り、本推定式をダイオキシン類に適用して、中央環境審  
議会は、水質の環境基準値から底質の環境基準値を設定  
した。

$$\log K_{oc} = 1.03 \times \log K_{ow} - 0.61 \quad (2.4)$$

一方、PAH 類に対しては、 $a=0.98$ ,  $b=-0.32$  の関係を与  
えている例がある(Brannon et al., 1995; Hansen et al., 1999;

Sabljić et al, 1995)。本実験式の適用範囲は、 $\log K_{ow}$  が 2.2  
から 6.4 までの範囲であり、それ以外の適用は誤差が生  
じることが指摘されている(川本, 2006)。

$$\log K_{oc} = 0.98 \times \log K_{ow} - 0.32 \quad (2.5)$$

一方、堆積物中の有機炭素量ではなく、有機物総量を  
基準に考える方法もある。有機炭素量に対する分配係数  
 $K_{oc}$  に対して、この場合には有機物総量に対する分配係数  
 $K_{om}$  を考え、有機物量としては、強熱減量 IL (-)を用いる。  
強熱減量は、港湾域の堆積物中の有機物含有量を示す指  
標として、過去のデータの蓄積が多くあり、かつ TOC  
より測定が安定した指標であることが知られている。有  
機物総量(強熱減量)あたりの分配係数  $K_{om}$  ( $L \cdot kg^{-1}$ )は、  
式(2.6)の形で定義される。

$$\frac{C_s}{C_d} = K_{om} \times IL \quad (2.6)$$

$K_{om}$  を  $K_{ow}$  から求める相関式として、Schwarzenbach ら  
(Schwarzenbach et al., 2003) は式(2.7)を提案している。

$$\log K_{om} = 0.82 \times \log K_{ow} + 0.14 \quad (2.7)$$

堆積物中の溶存態と粒子態の平衡関係に影響する因子  
を調べて、堆積物中の有害化学物質を管理するにあたり、  
その汎用性を吟味するとともに、知見を集積する必要が  
ある。

#### (5) 水環境中での底生生物群集の特徴

底生生物は、移動力に乏しく、その分布と密度はそれ  
ぞれの場所における増殖と死亡によって決められており、  
その場所の環境条件をよく反映する。陸域から発生する  
人為的環境汚染の場合、汚染物質が堆積物中に堆積し底  
質環境を悪化させて、海洋生態系の物質循環や水産生物  
への悪影響をもたらすことが多いが、そのような観点か  
ら底質環境への長期的影響の指標として底生生物は重  
要である。また、溶存有機物や無機栄養塩の形態での富  
栄養化が著しい場合には、それによって増加した植物プ  
ランクトンや懸濁物の沈降による二次汚染の影響を受け  
ることが大きいのも底生生物の特徴であるといえると報  
告されている(日本生態学会, 1975)。

底生生物と環境条件については、沿岸域の河口域や内  
湾水と沖合水塊との移行域では、塩分も限定要因となる  
が、底生生物の分布にもっとも強く影響するのは潮流な  
どの水の動きと海底の底質条件であるといえる。底生

物の食性型を大別すると藻類食や肉食の動物もあるが、その大部分は水中に懸濁する微細有機物粒子を集めて食べるろ過食者と海底に存在する有機物を食べる堆積物食者にわけられる。特に内湾奥の水の動きの少ないところでは、微細な鉱物粒子や軽い有機物粒子も沈降し、有機物含有量の高い堆積物になる。このような環境には、堆積物食の二枚貝と多毛類が卓越する。この基本的な制約条件のうえに、その他の自然条件や汚染による影響が加わって現実の分布が決定されることが知られている（日本生態学会，1975）。

#### (6) 堆積物の化学環境が底生生物に与える影響

堆積物環境が、底生生物に与える影響については、海洋生態学の分野で取り扱われている。また、化学的な環境の生物への影響については、毒性学の分野の研究者が取り扱っている。底生生物に影響を与える環境としては、流況や水温、砂の粗さなどの物理的環境、堆積物の組成に関する化学的な環境、他の捕食関係にある生物の有無などの生物的環境がある。例えば、アサリの棲息環境について干出時間、水温、粒径などの物理的環境を説明因子として棲息と生物の関係が調べられてきた。しかし、一般には生物の棲息にかかわる因子は、物理的環境に加えて化学的な環境や生物的環境を含めて、非常に様々なものがある。

生態学では、生態系を、生物群集と無機的環境から成る一つの系としており、生物群集の構成要素は生産者・消費者・分解者に、無機的環境の構成要素は大気・水・土壌・光などに分けて考えられている。これらの要素間を環境作用・環境形成作用あるいは生物相互作用が動的に結合している。ある種類の生物は、物理的環境に加えて化学的環境や生物環境を選択的に利用することによってニッチを形成している。

生態毒性学は、エコトキシコロジー (Ecotoxicology) と呼ばれており、生態系における毒性のある物質の運命と生態系への影響に関する研究分野である。しかし、現実には、生物群集への影響を解明することは困難で生態系を構成する数種の生物に対する有害化学物質の影響を調査する研究が生態毒性学では多い（若林，2003）。

## 2.2 堆積物中の有害化学物質管理上で生じる問題点

### (1) 堆積物中の有害化学物質管理と港湾環境について

#### a) 港湾環境の特徴

港湾は、海上輸送と陸上輸送の結節点として物流や人流をさせる交通基盤であるとともに、陸域と水域とが一体となった臨海部の空間であり、国民生活の向上や産業活動の発展に大きな役割を果たしている。港湾整備の難し

さは、相矛盾する条件を調整しながら達成しなければならないことである（日本沿岸域学会，2004）。港湾域は、人流や物流を円滑に行うことを第一義の目的で整備され、ほとんどの港湾では港湾機能を維持するために、浚渫が不可欠である。しかしながら、東京湾、伊勢湾、大阪湾、瀬戸内海では、生活・産業等の土地利用需要に対応するため、多くの干潟・藻場が失われてきた。

港湾域は、大都市や産業集中地を背後に控えていることが多く、人間の「諸活動を受け取る入口となっている。さらに、安全な荷役を効率的に行うために、港内の静穏を保つことが必要であり、防波堤に囲まれている。したがって港湾内部は、静穏で水深の深い水域が多いために、粒子状の有害化学物質が堆積しやすい環境を有しているが、名古屋港のように河川からの土砂流入が多い港湾では、航路や泊地の維持をするため、定期的に浚渫 (dredging) をすることが不可欠である。

浚渫の目的は、図-2.4 に示すように、3つの目的に分類される。第一は、港湾の航路機能の増大や維持目的で行うことである。この場合、新たに水面下の堆積物を掘削して、航路・泊地の水深維持を目的として行うものである。第二は、堆積物環境を改善する目的で行うものである。堆積物中の有機汚濁物質や有害化学物質の除去や作濁を人工的に造成することで、閉鎖性水域で海水交換を促進するために行うものである。第三は、材料・資源確保を目的として行う埋立などのための土砂採取工事が挙げられる。このように浚渫は、大きく3つの目的で行われることが多い。浚渫工事は、グラブやカッターなどで海底地盤を掻き乱すため、堆積物から濁りが発生する。濁りはノリ養殖の栽培等、周辺の水環境に影響を与えるため、汚濁防止膜の展張や工事期間の制限により濁りの影響を抑えて行われてきた。

#### b) 浚渫土砂の有効利用に関わる課題

図-2.5 には、浚渫土砂有効利用の実態を示す。港湾域では港湾機能を維持するために、浚渫が不可欠である。我が国では浚渫土砂は埋め立て用材や干潟・浅場修復材など、大部分が有効利用され、一部で海洋投入されてきた。しかしながら、ロンドン条約96年議定書の発効により、浚渫土砂の海洋投入に規制がなされ、また港湾域の埋め立ての余地がなくなりつつあることから、今後は一層環境修復を中心とした有効利用の促進を図る必要がある（東山，2004）。浚渫土砂の環境修復目的での有効利用としては、干潟・浅場造成や窪地の埋め戻し材などの実績がある。特に砂分の多い浚渫土砂に対しては需要が多く、中山水道航路事業による発生土砂を利用した三河湾における干潟・浅場造成に見られるように、干潟材や覆



砂材として広範囲に利用されてきており、環境修復効果についても成果が上がっている。一方、シルト・粘土分の多い浚渫土砂については、尾道・糸崎港の干潟造成などのように干潟のアンコ材としての利用や三河湾窪地での埋め戻し材などの利用実績があるものの、含水率の高さ・軟弱さなどの理由から用途が限られている現状にある。さらに、浚渫土砂が大量に発生する港湾と、環境修復への期待が高い港湾及び沿岸域とは一般に一致せず、浚渫計画と環境修復計画との連携を広域的に図ることが求められている。

浚渫土砂は、シルト・粘土分が多く一般に有機物を多く含むことが多い。微量有害化学物質のうち、疎水性有機化合物は多くは有機物に吸着しやすい性質を持つため、また、金属などの無機系の汚染物質は、表面積の大きい細粒分に吸着するため、浚渫土砂の有害化学物質含有濃度が高い場合がある傾向にある。そのため、シルト・粘土分が多い浚渫土砂の有効利用を図るためには、有機物に吸着した様々な微量有害化学物質の生物・生態系影響を評価する必要がある。特に、干潟の表層材や覆砂材など生物棲息場としての利用を図る場合には底生生物に対す

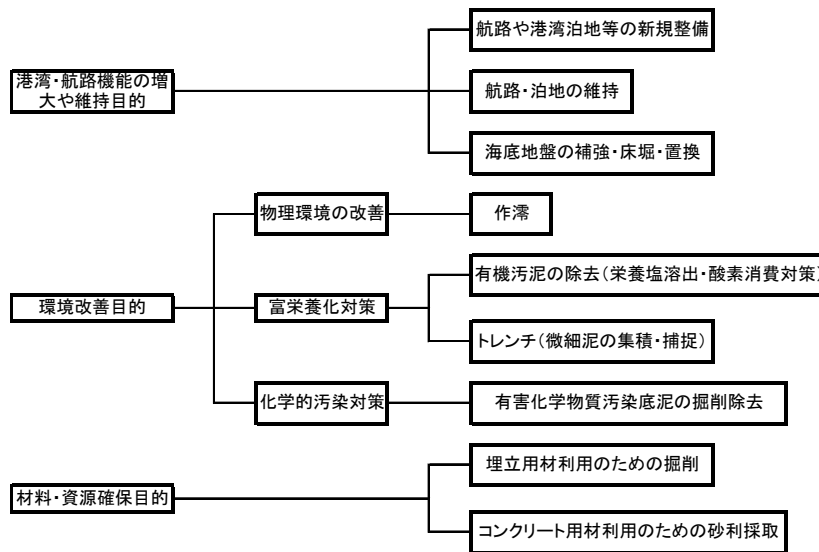


図-2.4 浚渫の目的別分類

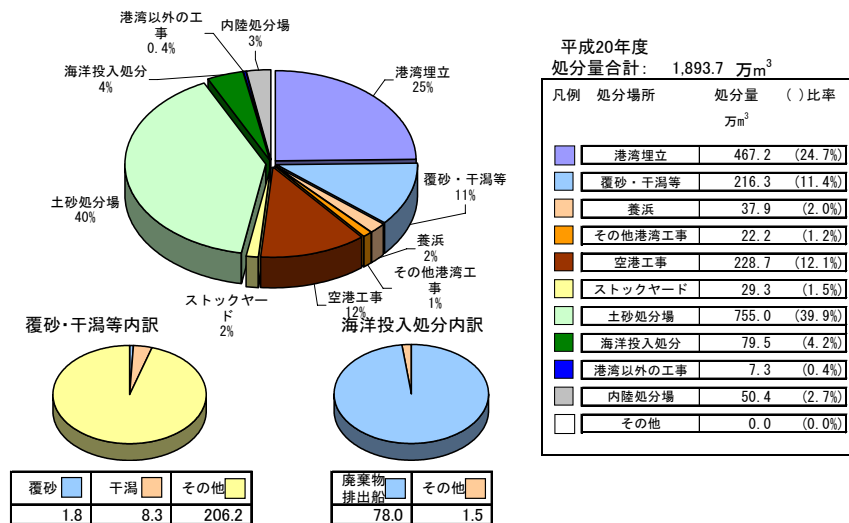


図-2.5 浚渫土砂有効利用先の実態(国土交通省資料を元に作成)

るリスク評価に基づいた適切な利用が必要である。他方では、汚染されていない有機分に富む浚渫土砂は、ダイオキシン類などの汚染土砂の覆砂工に砂と共用することにより、有害化学物質を溶出途中で捕捉し、堆積物からの溶出防止効果をも高めるなどの効果も期待される。しかし、現在、有機分に富む浚渫土砂は有効に利用されていない。

#### c) 堆積物中の有害化学物質管理に関する課題

堆積物中の有害化学物質に着目して堆積物を管理するための方法には、様々な問題点がある。例えば、都市域からの排水などによる汚濁負荷と港湾堆積物の汚染形態の関係、底生物群集に対する様々な有害化学物質の影響、疎水性有機汚染物質の海中と堆積物中の挙動や、有害化学物質の測定上の問題、有害化学物質汚染に関する対策の選定などについての科学的な知見は限られており、航路・泊地整備に関する港湾計画や有害化学物質汚染対策のための公害防止計画、さらに、これらの事業を実施するための浚渫工事の施工については、堆積物環境管理の観点からは、合理的に行われているとは言いがたい。航路・泊地整備に伴い発生した土砂の有効利用による環境修復と経済活動を維持する物流機能の両立を図るためには、港湾域の堆積物における有害化学物質管理のあり方について研究開発を行う必要がある。

#### d) 法規制の歴史からみた有害化学物質における管理上の課題

環境基準などの規制対象の歴史に沿って、有害化学物質を分類し、課題を整理することが可能である。まず、環境中での有害化学物質汚染対策は、水俣湾の水銀汚染、神通川のカドミウムによるイタイタイ病、ヒ素が混入したミルクを介した健康被害など、ヒトへの悪影響が顕在化し、社会的にも大きな問題となった重金属類を中心とした汚染を契機としている。これらの物質群は、特にヒトへのくり返し曝露や急性毒性が社会的に問題となったため、その後ヒトへの毒性発現の機構や環境中の動態が詳しく調べられ、対策が強化されており、少なくとも我が国でヒトへの健康影響が再び問題化した例はない。しなしながら、近年は OECD の勧告を契機として、水生生物への影響を考慮する上で、それらの微量なレベルでの生物や生態系への影響が再び注目を集めている。例えば亜鉛についてはヒトへの直接的な健康影響から環境中での水質規制が行われることはなかったが、水生生物への悪影響が懸念され、2003 年から、我が国においても水生生物保全を目的とした基準が加えられることとなった。同じ観点から、クロロホルム、フェノール、ホルムアルデヒドが要監視化学項目として指定され、環境中の動態

や汚染がモニタリングされはじめている。堆積物管理の上では、これら物質群のうち、堆積物に蓄積しやすい物質についてヒトの健康影響に対しては問題ない濃度レベルであっても、例えば干潟や藻場などへの浚渫土砂の利用を考える上では、感受性の高い底生生物への微量濃度レベルでの悪影響を十分に考慮する必要がある。

次いで、比較的最近規制が行われはじめた有害化学物質汚染群としては、微量で環境ホルモン作用が疑われる物質があり、これらは急性毒性と言うよりは慢性毒性が主たる問題となる物質群である。代表的な物質としては、ダイオキシン類や TBT がある。TBT は、かつて船底の防汚剤などに広くかつ多量に使用された、港湾域特有の汚染物質である。これらの物質についても、最近になって毒性は詳しく調べられており、例えば TBT については、環境濃度レベルでの巻き貝等への影響が実証的に調べられている。ダイオキシン類については、社会問題化した後、比較的速やかにダイオキシン類対策特別措置法が施行され、環境基準が設定されるなどの汚染対策がとられ始めている。しかしながら堆積物管理の面では、いくつかの港湾堆積物で環境基準値を超過する膨大な量の汚染サイトが見出されているが、その除去対策は進んでいない。一方、TBT については底質の基準化はなされていないものの、その製造と使用の禁止措置がとられている。しかしながら、小規模港湾での堆積物汚染は未だ深刻であるという報告がある。このように、ダイオキシン類や TBT などの比較的新規に毒性が顕在化した物質群については、何らかの規制措置があるものの汚染堆積物の処理処分が着実に進んでいるとは言い難く、堆積物管理面において、研究開発課題を多く残している。

毎年膨大な種類の新規有害化学物質が新たに合成・使用されたのち、水環境中に放出されている。港湾など、沿岸域の堆積物はそれらの物質の蓄積する場となつているとともに、いったん堆積物中に沈降・蓄積した物質が、様々な形で水中へ回帰し、あるいは水生生物に蓄積する可能性がある。未規制の物質群のうち、比較的その毒性が調べられ、化学物質管理促進法や化学物質審査規制法など、有害化学物質管理上の要監視項目と設定され、特別のグループとして毒性や環境動態が注目されている物質群がある。例えば、PAH 類などや、POPs である。PAH 類は、諸外国で堆積物汚染の代表物質とされており、米国 NOAA では PAH 類 (16 物質) を要監視物質とし沿岸域でモニタリングされている。また、浚渫土砂の海洋投入を防止する観点から規制しているロンドン・ダンピング条約において、PAH 類の中で発癌性のリスクが高いとされている Benzo(a)pyrene が要監視物質とされており、

我が国では未規制物質であるが、堆積物に蓄積しやすい物質であることから将来的には監視すべき物質である。

(2) 浚渫工事で発生する濁り

浚渫工事で発生する濁り拡散挙動については、研究事例が多く、濁りが発生する原単位を過去の調査施工事例を元にまとめた濁り拡散手引き（山廻邊，2003）が整備されており、港湾工事や海上埋め立て空港工事の施工時の環境監視に利用されている。

有害化学物質や有機汚濁物質を含有した堆積物の浚渫の場合は、浚渫に伴い発生する有害化学物質の巻き上げが重大な問題となるため、汚泥の漏出や攪拌の少ない密閉式グラブやカッターレスポンプが使われる。さらに、濁りの拡散を抑えるために、周囲に汚濁防止フェンスの設置や潮流低減措置などがとられ工事を行うこととなる。このように浚渫土砂は、移動して埋め立て材や有効利用を行う機会が多いことから、浚渫工事を施工する前に、堆積物の物理特性や化学的特性を把握し管理する必要がある。

堆積物中に含まれる有害化学物質対策としては、掘削除去、現位置固化処理のほか、水中への溶出抑制を目的とした覆砂工法がある。覆砂を検討する場合には、有害化学物質の動態に変換する必要がある。堆積物表層での溶出フラックスの予測が効果の評価のために必要となる。さらに、覆砂層表層での堆積物粒子の動きを沈降・巻き上げについての定量化も重要になる。

(3) 浚渫土砂の埋立て処分に関連した二つの法令と基準

平成 22 年に土壤汚染対策法が改正・施行され、規制対象となる土地の範囲が拡大された。従来は海洋汚染防止法に基づく水底土砂に対する基準のみを考慮して埋立て処分できたが、将来的に土地利用を進める際には改正された土壤汚染対策法に基づく規制対象となるため、同法に基づく基準値への適合を考慮する必要がある。水底土砂（浚渫土砂）に対しては、海洋汚染防止法による溶出基準で安全性が判定されている。しかしながら、表-2.3 に示すように、土壤汚染対策法の基準には溶出濃度基準とともに含有濃度基準が存在すること、溶出濃度基準値のほとんどが海洋汚染防止法基準値の 1/10 というより低い数値である。埋立地では土壤汚染対策法の基準に適合しない場合が生じると予想される。土壤汚染対策法の基準が溶出濃度と含有濃度の 2 種類定められているのは、土壤中の有害物質をヒトが摂取する経路として、汚染土壌から有害物質が地下水に溶出し、その地下水を飲用等により摂取する経路とともに、汚染土壌を直接口から摂取する経路に着目しているからである。

一方、浚渫土砂に対する海洋汚染防止法の考え方は、埋立地から雨水等によって、余水吐き等から海域に流出する状況でのリスクを想定しており、人の健康リスクに関連した有害化学物質の想定経路が異なることから、それぞれの法律で定められた基準が異なっている。従来、

表-2.3 水底土砂，土壤に関する基準値

対象物質	法令	海洋汚染防止法	土壤環境基準	土壤汚染対策法
		溶出濃度基準 mg・L <sup>-1</sup>	mg・L <sup>-1</sup>	含有濃度基準 mg・kg <sup>-1</sup>
カドミウム		0.1	0.01	150
シアン		1	検出されないこと	遊離シアン50mg・kg <sup>-1</sup> 以下
鉛		0.1	0.01	150
クロム		2	-	-
六価クロム		0.5	0.05	0.05
ヒ素		0.1	0.01	150
水銀		0.005	0.0005	15
亜鉛		2	-	-
セレン		0.1	0.01	150
銅		3	-	-
バナジウム		1.5	-	-
ニッケル		1.2	-	-
ベリリウム		2.5	-	-
ふっ素		15	0.8	4000
ほう素		-	1	4000

浚渫を行う事業者の側では海洋汚染防止法に基づく溶出濃度基準への適合までしか考慮していない。浚渫土砂の単なる処分地であれば人が飲用あるいは飛散によって有害物質を摂取するリスクはほとんどなく、直ちに土壤汚染対策法によって対策をとるべき対象とはならない。しかしながら、埋立て後に様々な土地利用を進める際には同法に基づく規制対象となるため、基準に適合しない事態が顕在化すると予想される。

#### (4) ダイオキシン類に対する含有濃度基準と溶出濃度基準の存在

ダイオキシン類による汚染堆積物対策を講じる際には、二つの基準を考慮する必要がある。一つは平成 14 年 9 月にダイオキシン類対策特別措置法に基づき設定された環境基準（含有濃度として  $150 \text{ pg-TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ ）であり（中央環境審議会, 2002）、もう一つは、平成 15 年 10 月に「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金属等を含む廃棄物に係る判定基準」（溶出濃度  $10 \text{ pg-TEQ}\cdot\text{L}^{-1}$  以下）である。海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法令及び国土交通省港湾局長通達によって、港湾の浚渫を行う前に、含有濃度および溶出濃度の両調査を行うことが定められている（内藤, 2004）。一般に、港湾における浚渫工事は、広範囲に及ぶため、その事前調査としての底質調査の規模も相当大きなものになる。特に底質の環境基準を超過した汚染サイトが見出された場合は、汚染範囲を確定するために面的にも深さ方向にも多数のサンプリングと分析を行う必要が生じる。溶出濃度試験の結果を含有濃度試験結果から推察することが可能になれば、調査に要する費用と時間をかなり低減することが期待できる。含有濃度から溶出濃度を判定することは、原理的には分配平衡関係を議論することと等価である。

#### (5) 振とう溶出試験の問題点

堆積物などを埋立処分する際に、有害性を判定する試験方法として振とう溶出試験が広く使われている。しかしながら重金属のような無機汚染物質と異なり、有機汚染物質は溶出機構や移動性に関する知見が乏しく、振とう溶出試験における溶出結果に関する十分な評価ができていないという指摘がなされている（金ら, 2002）。振とう溶出試験の測定結果に影響を与える因子には、試料の採取、試料の調整や溶出のための操作、溶媒の種類、溶出のための振とうや攪拌の方法、固液分離の方法、測定方法や結果の計算、操作の手順等があげられる（小島ら, 2000）。特に、ダイオキシン類やポリ塩化ビフェニール、多環芳香族炭化水素類のように水溶解度がきわめて低くコロイドや粘土粒子等への吸着態が大きな割合を占める

疎水性有機汚染物質の場合には、固液分離操作の違いによって検液中の化学物質濃度が大きく変動することが予想される（金ら, 2002）。

振とう溶出試験の公定法では、振とう操作を行って得られた懸濁液を孔径  $1 \mu\text{m}$  のガラス繊維ろ紙を用いてろ過し、そのろ液を検液とすることになっている。しかしながら、検液作成に関する詳細な操作が明示されていないため、操作の違いや固液分離に用いるろ紙の違いにより、検液中の化学物質濃度が変動することが懸念される（濱田ら, 2006）。ろ紙を通過する粒子があると、真に溶出した濃度に加え、通過（ろ液への粒子漏れ）した粒子に吸着した量もあわせて測定される。疎水性の強い物質は一般に液相よりも固相側の存在量が数オーダー以上大きいので、検液へのわずかな粒子の混入も大きな測定上の差を生じる可能性がある。振とう溶出試験でのこのような過操作上の課題に対して、環境省は、様々な堆積物を対象にろ紙による固液分離特性の違いを検討しており、ろ液中の濁度、粒子数、TOC を測定した事例がある（環境省, 2005）。また坂田らは、ろ過に使用するろ紙の量、ろ過量を変化させた実験を行い、一枚あたりのろ過量が少ない試料ほど高いダイオキシン類濃度が検出されたことを報告している（坂田 2005）。しかしながら、堆積物を対象として特定の疎水性有機汚染物質についてろ液中の濃度を測定し、ろ過を含めた振とう溶出試験における操作因子が測定値へ及ぼす影響を実験により系統的に調べた論文は報告されていない。

#### (6) 底生生物への有害化学物質の影響を考慮した基準

我が国では、底質の環境基準に関して水銀、PCB の暫定除去基準があるが、これはヒトへの影響を念頭においたものであり、ヒト以外の生物を対象にしたものではない。欧米では、従来の化学分析による含有濃度測定に加えて、バイオアッセイ、生物叢調査が導入されている。これは、生態系保全を考慮した観点から評価を行う考え方である。バイオアッセイすなわち生物評価法では、生物作用性物質について、化学分析の代わりに「生物応答」を利用し、物質量の代わりにその「生物作用量」を評価する方法である（楠井 1996）。

欧米では、バイオアッセイで底質評価をしている事例がある。わが国ではこうした試験データはそれほど多くない。一方、個々の有害化学物質について、堆積物中の含有濃度からその生物影響を判定する手法としては様々なものが提案されている。まず、Long ら(1995)及び Long ら(1998)は、平衡分配モデルによる推算値や生物試験による実験値、及び海域や河口域の現地堆積物での底生生物と化学物質濃度の関係に関するデータベース

(biological effects database for sediments, BEDS)を作成し、さまざまな有害化学物質に対して影響度の異なる2つのガイドライン値 (effects range-low (ERL) と effects range - median (ERM)) を導出した。ガイドライン値の設定は、ERL, ERM 濃度における生物へ悪影響とその発生頻度により定義している。何らかの悪影響があったとした報告例のうち低濃度側から10パーセント値の濃度を ERL, 50パーセント値の濃度を ERM とし、ERL 以下の濃度は最小影響範囲 minimal-effects range, ERL 以上 ERM 未満の濃度は潜在影響範囲 possible-effects range, ERM 以上の濃度は確実な影響範囲 probable-effects range とした。また、生物影響の発生率を、(影響が観察された数÷全観測結果の数)として、それぞれの3つの濃度範囲ごとに整理した。この手法は堆積物評価に信頼性のあるガイドライン値を提供するものであり、カナダの国家底質ガイドライン、及びフロリダ州の底質ガイドライン開発の基礎として利用されているほか、ロサンゼルス・ロングビーチ港で適用されている。

MacDonald ら(1996)は、ERL・ERM とは異なる手法を提案している。ERL・ERM の設定には生物に無影響であったという濃度データは使っていないが、ここではそれを活用し、threshold effects level (TEL)と probable effects level (PEL) の値を設定し、これらの濃度との大小関係によって、生物への影響度がまれな濃度範囲、ときどき生じる範囲、しばしば生じる範囲の3段階に区分している。さらに、Hyland ら(2003)は、米国東海岸及びメキシコ湾岸の1,389地点の堆積物及び底生生物データを基に、底生生物群集への影響を評価する経験的な枠組みを構築する目的で、これらの調査データと既存のガイドライン値 (ERM や PEL 値を含む)を比較検討している。

米国以外でも、この手法を採用する動向が最近みられる。英国は Long ら(1995)による Effect Range 手法 (ERL/ERM)を英国の堆積物データと照合した上で適用する動きがあり、これを含めて現在、様々な検討が行われている。オーストラリア・ニュージーランドでは、環境保全委員会により暫定的底質値 (ISQV-low または high) のガイドライン値が定められている。このガイドライン値は、基本的には Long ら(1995)に示された ERL/ERM 手法による数値を用いている。有害化学物質を管理するにあたり、堆積物中に存在する底生生物に対する安全性を評価する場合には、欧米で利用している ERL, ERM などのガイドライン値を参考にして、わが国の含有濃度試験結果を用いて評価できる可能性がある。

### 3. 港湾域における堆積物中の有害化学物質含有量調査

#### 3.1 緒言

堆積物の物理・化学性状の実態把握を行い、管理すべき化学物質を選定することが重要である。含有する有機物や化学物質のレベルに応じた適正な管理を行い、水環境の保全を目的に、効率的な監視、汚染拡大の予防に務めなければならない。

港湾域において管理すべき化学物質を抽出することにより、管理が必要な場所の特定や浚渫土砂の有効利用の適正を判断することが可能となる。そのためヒトの健康のみではなく生物影響を指標とし監視を要する化学物質を抽出することが必要である。また、船舶などの港湾特有の汚染負荷源に加え、港湾の背後域からの化学物質の汚染負荷は、工場等の点源によるものと市街地等の面源による負荷がある。化学物質ごとに汚染源や汚染の広がりがかかるため、化学種ごとの異性体組成の比率から負荷源を推定する方法が提案されているが (Yanker et al., 2002) こうした手法を用いることにより港湾域における汚染パターンから負荷源を把握することが可能になる。

本章では、我が国の港湾堆積物に含まれるいくつかの有害化学物質の汚染実態を把握し、物理的基本指標とそれらの化学物質含有濃度との関係を明らかにした。また、化学物質ごとの濃度分布に影響する因子を考察する。本研究の結果を通して、管理すべき化学物質の抽出を行う。

#### 3.2 方法

##### (1) 対象とした有害化学物質と化学物質管理の関係

有害化学物質の測定項目は、海洋汚染防止法令金属を含む廃棄物に係る判定基準の 32 項目での含有濃度、溶出濃度の両者を測定した。これら 32 物質から、溶出濃度が検出されかつ、含有濃度が定量下限値以上検出された特定重金属類を抽出した。また、底質環境基準が設定されているダイオキシン類も同時に測定を行い、港湾域での汚染実態を明らかにした。また、より詳細な化学物質の分布を調べるため特定の港湾で、平面濃度分布と鉛直濃度分布調査を行った。

これらの調査は、具体的には以下の 2 つの調査で構成されている。一つめの調査は、含有濃度基準が設定されたダイオキシン類と、海洋汚染防止法令に定められている 32 物質を対象化学物質とし、日本全国の港湾域における堆積物中化学物質の含有濃度の実態の把握を目的とした調査 (国土交通省, 2003) である。二つ目の調査は、未

規制物質の PAH 類と従来から水質の環境基準が設定されている重金属類について、港湾域をとりまく自然条件 (流入河川からの土砂による埋没)、社会条件 (背後に産業活動が盛んな大都市を抱え、陸域からの負荷が高い)、堆積物管理の必要性 (航路維持浚渫工事が恒常的に実施され、かつ土砂処分場が不足し、浚渫土砂有効利用の必要性が高い) など港湾での化学物質管理上の問題点がそろっている名古屋港で詳細な調査を実施した。この詳細な調査では、物理基本指標と有害化学物質濃度の平面分布 (35 地点) 調査を行った。これらの底質調査の実態を、我が国の環境基準、諸外国の底質ガイドライン値と比較し、有害化学物質管理のあり方を考察する基礎データとして整理した。

##### (2) 調査地点の選定と試料採取

###### a) 港湾域の堆積物中化学物質濃度分布に関する全国調査

日本全国の港湾域での採泥は、2002 年 8 月から 9 月にかけて実施した。調査対象港湾は全国の 53 港湾、4 開発保全航路、3 湾域の合計 60 港湾等であり、図-3.1 に示す。調査地点数は、重金属類等の溶出濃度、含有濃度試験 65 地点、ダイオキシン類と物理試験は、重金属類の調査地点と同地点を含めて 167 地点で行った。調査地点の選定にあたっては、航路・泊地浚渫により堆積物を移動する可能性が高い予定区域を主たる調査地点とし、その他に浚渫土砂の海洋投入場所、環境修復を目的として浚渫土砂の有効利用を行う覆砂、干潟造成、浅場造成の施工場所等を選んだ。(国土交通省, 2003)。採泥においては、船上からのスミス・マッキンタイヤ型採泥器による堆積物表層試料の採取を行い、試料が軟弱で採取できない場合等はエクマン・バージ型採泥器を適宜使用するものとした。表層泥の採取は、底質調査法 (環境庁水質保全局長通達昭和 50 年 10 月環水管 120 号) に基づき各地点から 3 回採取し、採取泥を均一に混合して重金属類の含有濃度試験用、ダイオキシン類分析用、の試料容器に分取して分析試料に供した。

採泥の際には、現場観測項目 (調査日時、天候、気温、水温、水深、泥温、臭気、泥色、泥質) の観測を行った。泥色は、Munsell 方式による標準土色帖を用いて泥相を判定した。



図-3.1 全国港湾域における化学物質濃度分布調査対象港湾

(2) 特定の港湾における PAH 類・重金属類濃度分布調査

PAH 類と重金属類の平面濃度分布調査は、2008 年 7 月に図-3.2 に示す名古屋港内の 35 地点で行った。これらの調査地点は、河川を通じた陸域からの化学物質の負荷源の把握や堆積物中の有機物量や粒度組成の変化がある地点での化学物質平面濃度分布を比較するために、港内に流入する代表的な河川の河口域、港奥部、港中部、港外部の各エリアで堆積物表層の試料を採取した。試料の採取にあたっては、海上の調査地点の場合は、船上よりスミス・マッキンタイヤ型採泥器を使用した。河口域の調査地点の場合は、橋梁上からエクマン・バージ型採泥器垂下して堆積物試料を 3 回採取した。採取した堆積物は、ステンレス製バットにあって均一混合しテフロン製スプーンでガラス製褐色試料瓶に入れ、光分解を防止するため試料瓶をアルミホイルで包んで遮光した状態で保冷を行い、試験室に搬入して分析に供した。なお、試料採取時に、堆積物の泥色、泥温、泥相、臭気、混入物の有無を記録した。

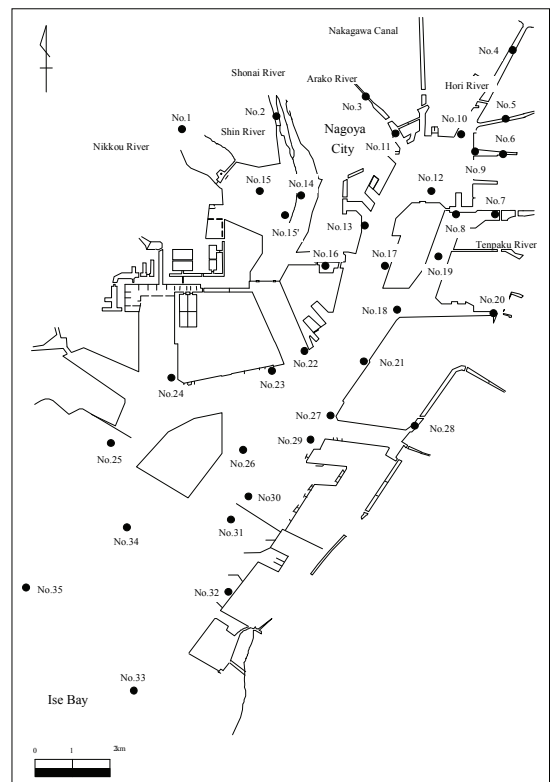


図-3.2 特定の港湾の PAH 類、重金属類の平面濃度分布調査地点 (名古屋港)

(3) 堆積物の物理的特性及び化学物質の測定方法

a) 堆積物の物理特性の測定

TOC (Total Organic Carbon : 全有機炭素), TON (Total Organic nitrogen : 全有機窒素, 単位体積重量) は, 「沿岸環境調査マニュアル (底質・生物篇)」に基づき, 前処理を行い, CHN コーダで定量した. 粒度組成は「JISA1204(1990)」による方法, 単位体積重量は「JGS0191」による方法で測定を行った. 強熱減量は底質調査法 4.2 による方法で測定を行った.

b) 化学物質の測定項目と測定

化学物質の測定項目は, 浚渫前に堆積物の有害性を判断する指標とされている「海洋汚染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め立て場所等に排出しようとする金属等を含む廃棄物に係る判定基準」に定められた項目 (表-3.1) を対象とし, 含有濃度 (31 項目) と溶出濃度 (32 物質) の測定と, 底質環境基準が設定されたダイオキシン類含有濃度を測定した.

表-3.1 含有濃度測定項目

項目	測定方法
水銀又はその化合物	底質調査方法 II.5.1
PCB	底質調査方法 II.15
アルキル水銀化合物	底質調査方法 II.5.2
カドミウム又はその化合物	底質調査方法 II.6
鉛又はその化合物	底質調査方法 II.7
有機りん化合物	前処理後, 環告 64 号付表 1 に準ずる方法
六価クロム化合物	底質調査方法 II.12.3
ひ素又はその化合物	底質調査方法 II.13
シアン化合物	底質調査方法 II.14
銅又はその化合物	底質調査方法 II.8
亜鉛又はその化合物	底質調査方法 II.9
ふっ化物	前処理後, JIS K 0102(1998)34 に準ずる方法
トリクロロエチレン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
テトラクロロエチレン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
ベリリウム又はその化合物	前処理後, 昭和 48 年 2 月 17 日環境庁告示第 13 号 別表 7 に準ずる方法
クロム又はその化合物	底質調査方法 II.12.1
ニッケル又はその化合物	JIS K 0102(1998)59 に準ずる方法
バナジウム又はその化合物	JIS K 0102(1998)70 に準ずる方法
ジクロロメタン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
四塩化炭素	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
1,2-ジクロロエタン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
1,1-ジクロロエチレン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
シス-1,2-ジクロロエチレン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
1,1,1-トリクロロエタン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
1,1,2-トリクロロエタン	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
1,3-ジクロロプロペン	環告第 59 号 付表 4 に準ずる方法
チウラム	環告第 59 号 付表 5 に準ずる方法
シマジン	環告第 59 号 付表 5 に準ずる方法
チオベンカルブ	JIS K 0125(1995)5.1,5.2 に準ずる方法
ベンゼン	JIS K 0102(1998)67 に準ずる方法
セレン又はその化合物	JIS K 0102(1998)67 に準ずる方法
ダイオキシン類	ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル (平成 12 年 3 月環境庁)



c) 特定重金属類とダイオキシン類測定に係る前処理  
 港湾域の堆積物中化学物質濃度分布に関する全国調査において、測定した重金属類は、図-3.3 に示す方法で前処理をした。重金属類のうち、カドミウム、鉛、銅、亜鉛、ニッケルは、底質調査法Ⅱ.7.2(1988)に基づき、硝酸・塩酸分解-原子吸光法で測定した。試料の前処理においては、湿泥 1 から 10 g 程度をテフロンビーカーにとり、塩酸 20 mL 及び硝酸 10 mL を加えて振り混ぜ、ホットプレート上で 150°C から 180°C で加熱し、液量が減ってきたら硝酸 10 mL を加え再び加熱した。硝酸を加える操作を 4 から 5 回繰り返す。20 から 30 mL まで濃縮を行い、放冷したのち、ろ紙 5 種 B でろ過し 100 mL に定容した。なお、カドミウム・鉛については、上述した前処理済み試料を 10 mL から 50 mL 計りとり、図-3.3 に示した手順で溶媒抽出を行った試料を原子吸光計で定量した。

水銀の分析方法を、図-3.4 に示す。水銀の場合は、底質調査法Ⅱ.5.1(1988)に基づき、還元気化原子吸光法（環境庁告示第 59 号付表 1）で定量した。

水銀標準原液は、原子吸光分析用水銀標準液を用いた。水銀標準液の作成は、水銀標準原液 5mL を 500mL メスフラスコにとり、硝酸 1 mL を加え、水を加えて定容した。前処理方法は、湿泥 10 g を還元フラスコに分取し、硫酸 10 mL、硝酸 10 mL を添加したのち、振り混ぜして還流冷却機付き分解フラスコで加熱・分解を 7 時間行った。室温で放冷後 5% 過マンガン酸カリウム溶液 10 mL を添加し、一時間加熱をし、冷却した後、8% 塩化ヒドロキシルアンモニウム溶液を 1~2 mL 添加し、GF/C の濾紙を用いて濾過を行い、試験溶液 300 mL を定容した。還元気化原子吸光分析装置で定量した。

ヒ素は、底質調査法Ⅱ.5.1(1988)に基づき、水素化物発生原子吸光法（環境庁告示第 59 号付表 1）で測定した。ヒ素の標準液には、計量法第 134 条に基づく特定標準物質（国家計量標準）にトレーサブルな原子吸光用標準液のヒ素(100 mg・L<sup>-1</sup>)を用いた。堆積物試料を前処理した後、塩酸酸性下でテトラヒドロほう酸ナトリウムを加えて水素化ヒ素を発生させた。これを加熱された石英管に導き、ヒ素による原子吸光を波長 193.7 nm における吸光度を測定し、ヒ素を定量した(図-3.5)。

クロムは、環水管第 127 号 Ⅱ 12.1 に基づき、分光光度計で測定した。クロム標準液は、JIS K 0024 (クロム標準液) に示す 1000 mg・L<sup>-1</sup> 標準液を用いた。堆積物の乾燥試料を白金るつぼに入れ、炭酸ナトリウムを加え加熱、融解を行った。放冷後温水を加えて溶解し、溶液を吸光度法により定量した。

ダイオキシン類は、ダイオキシン類に係る底質調査測

定マニュアル（平成 12 年 3 月環境庁）に従い、図-3.6 に示す方法で前処理を行った。

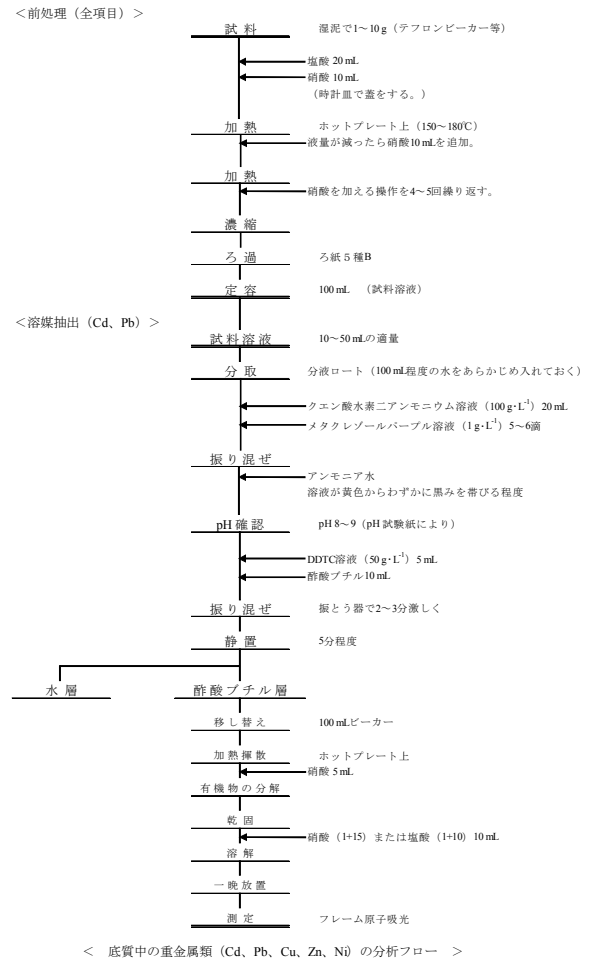


図-3.3 重金属類の測定方法

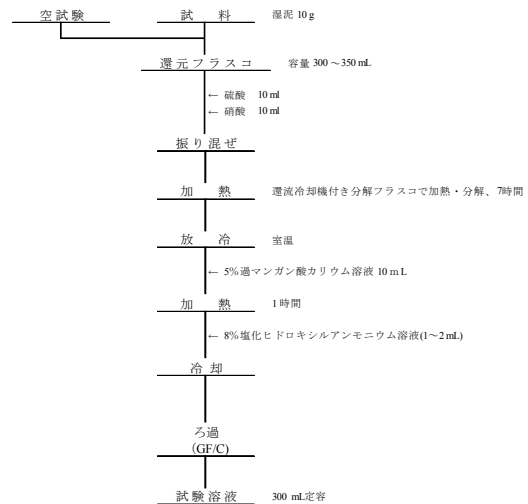


図-3.4 水銀の測定方法

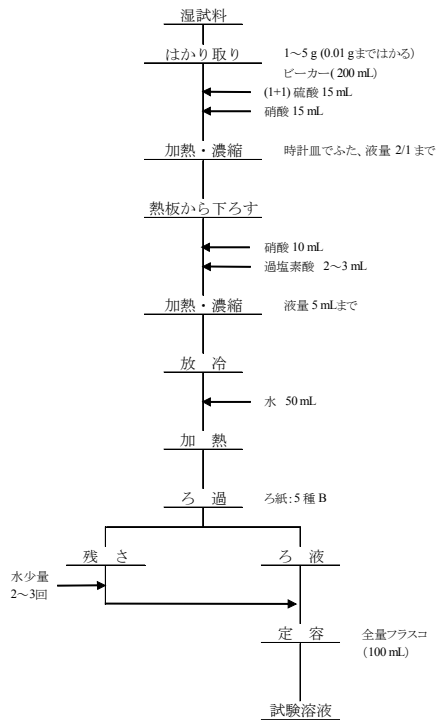


図-3.5 ヒ素の測定方法

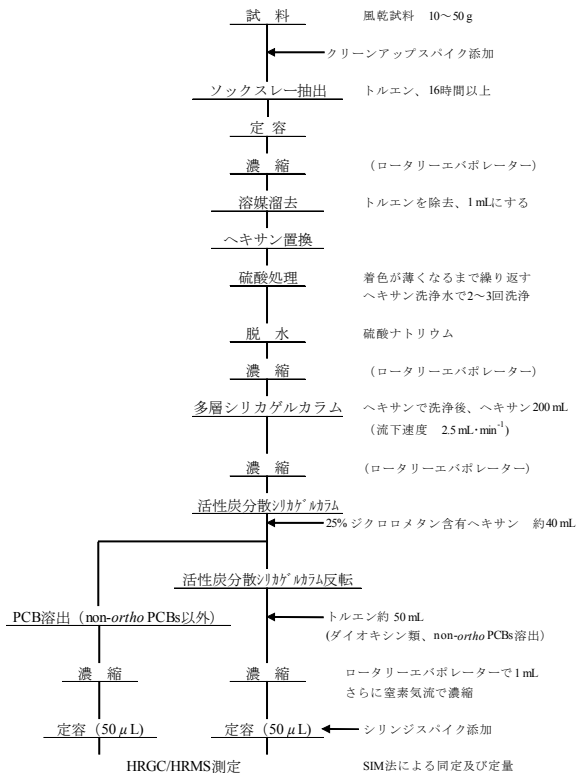


図-3.6 ダイオキシン類堆積物試料の測定方法

d) PAH 類

PAH 類については、米国環境保護局がモニタリング対象物質として定めている PAH 類 16 物質(log  $K_{ow}$  3.37~6.77)を分析対象とした。前処理の方法を図-3.7 に示す。水質試料はヘキサンで液々抽出し、抽出液をシリカゲルカラムクロマトグラフィーによりクリーンアップした後、GC/MS (Agilent 社製 6890GC / 5973MSD)で定量した。GC/MS の測定で使用したカラムは、SGE 社製 BPX5 (膜厚 : 0.25  $\mu$ m, 長さ : 30 m $\times$ 内径 : 0.25 mm) で、カラム温度を 50 $^{\circ}$ C(1min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 120 $^{\circ}$ C - 5 $^{\circ}$ C/min - 265 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min-320 $^{\circ}$ C(10min)まで順次昇温した。注入は、スプリットレス法(1  $\mu$ L)で行い、注入口温度は 280 $^{\circ}$ C, キャリアーガス流量は、1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>とした。MS インタフェース温度は 300 $^{\circ}$ Cとし、イオン化条件は EI 法で分析した。測定モード SIM で定量した。重水素化 PAH 類 11 種類を内標準として、16 物質の PAH 類を定量した。

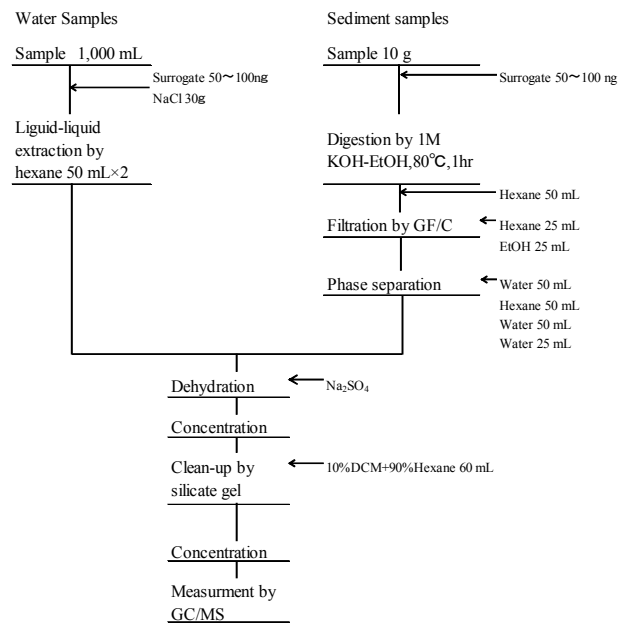


図-3.7 PAH 類の測定方法

3.3 結果と考察

(1) 港湾域の堆積物中化学物質濃度分布に関する全国調査

a) 堆積物の外観と性状

採泥時に、臭気、粒度組成を調べた結果、臭気は 167 地点中 87 地点では、無臭であり、65 地点については、硫化水素臭がした。特に、閉鎖性水域にある港湾では硫化水素臭がする港湾が多い。その他では、泥臭、下水臭が

観察された。粒度組成は、シルトが一番多く観察された。ついで、砂混じりシルト、シルト混じり砂の順番に多かった。

以下に、わが国の代表的な閉鎖性水域である3大湾に存在する港湾域での、堆積物の泥色や泥の臭いの観察結果から推定される特徴を述べる。

東京湾の場合は、湾奥部の横浜港、東京湾口航路、横須賀港で、硫化水素臭、下水臭があり、泥色は、オリーブ黒、暗緑灰であり、貧酸素化した水塊があった可能性があり、堆積物については還元していた。木更津港のみは、無臭であり、硫化水素臭は観察されなかった。

伊勢湾・三河湾の場合は、衣浦港と三河港では、硫化水素臭が観察されており、泥色は、緑黒と黒色が観察されたことから、湾奥部の港湾域は貧酸素化していた可能性が高い。名古屋港は、4地点中2地点、四日市港は、3地点中2地点が無臭であり、無臭の地点は、泥色が、オリーブ黒が観察された所が多く、伊勢湾の奥部にあるにかかわらず、貧酸素の進行がしていないことが考えられる。

大阪湾の場合は、大阪港と尼崎西宮芦屋港、神戸港など湾奥部の港湾域では、強硫化水素臭、硫化水素臭が観察されたことから、貧酸素化した水塊があった可能性が高い。東京湾よりも強硫化水素臭が観測された地点が多

い。なお、泥色は、緑黒もしくは黒色が観察された。大阪湾湾奥部の堆積物は還元状態であったといえる。以上のことをまとめると、東京湾と、三河湾、大阪湾の湾奥部の港湾域では、硫化水素臭が観察された地点が多く、貧酸素化している可能性が高いが、伊勢湾では、その他の湾と比較すると貧酸素化の進行が進んでいないことが、推定された。堆積物の臭気や泥色は、堆積物直上の水環境の状況や堆積物の還元状態を知る簡易基礎的な指標として、活用できると考えられる。諸外国では還元硫黄が堆積物の汚染指標として用いられている例がある。

#### b) 港湾域で管理すべき有害化学物質の抽出

全国の港湾堆積物について、浚渫工事または、覆砂材としての利用を計画している地点で現地調査を行った。ダイオキシン類の調査結果(図-3.8)は、環境基準値(150pg-TEQ・g<sup>-1</sup>)を超過しているところはなく、汚染対策が必要な港湾はないことが明らかになった。

「埋立場所等に投入する水底土砂判定基準」にある項目のうち、全国の港湾域における底質調査の結果、堆積物中の含有濃度が定量下限値以上であった地点が1地点以上ある物質は、金属類(ヒ素、カドミウム、クロム、6価クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛、セレン、バナジウム、ベリリウム)とシアン、PCBであった。これらのうち、6価クロムについては、クロムとしての管理

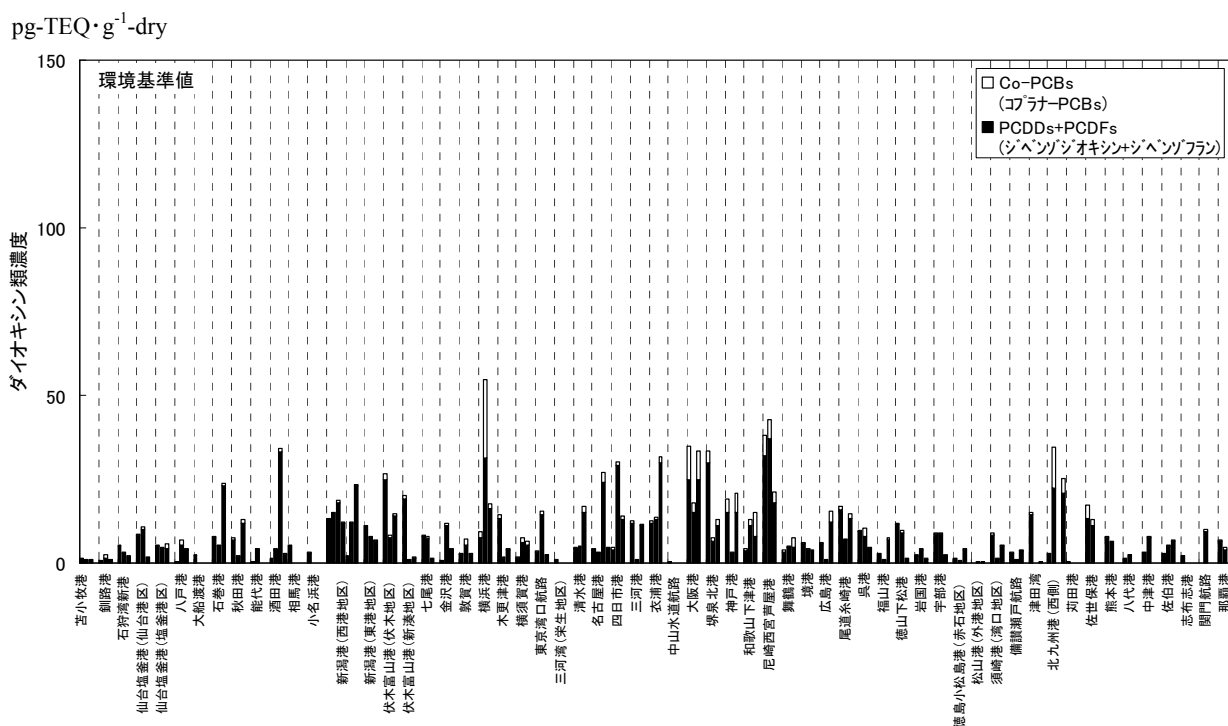


図-3.8 ダイオキシン類の調査結果

が可能なことと、堆積物中での主要な存在形態とは考えられないことから、堆積物においてモニタリングする必要性は高くないと考えられる。シアンについてもイオン化している物質で水に極めて溶けやすいことから、シアンの問題があるとすれば、すでに堆積物以前に水環境としての問題が大きいと考えられ、堆積物管理の対象とする必要性は低いと考えられる。しかし、アルキル水銀、ふっ化物、有機塩素系溶媒（トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタン、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス 1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,3-ジクロロプロペン）、農薬（チウラム、シマジン、チオベンカルブ）、ベンゼンは、本研究から全国調査のすべての港湾地点で不検出であり、かつ、化合物の物理的特性からも堆積物に蓄積される可能性が低い物質であると考えられることから、管理の対象に加える必要はないと考えられる。本研究における現地調査で得られた以上の知見から、法律上義務的に溶出濃度を測定すべきとされているものから、堆積物中では常に検出されないものを除いた、金属類（11 物質）、ダイオキシン類、PCB が港湾域でモニタリングすべき化学物質として挙げるができる。

#### c) 底質基本指標（粒度、有機物）と重金属類濃度の関係

堆積物の物理化学的な性質は、有機物量と粒度組成が代表的な指標となるが、これらの指標と有害化学物質濃度の関係を把握することは、堆積物の汚染レベルを知る上で重要な情報である。全国調査の結果、定量下限値以上検出された地点が多い重金属類濃度と TOC（全有機炭素量）との関係を図-3.9 に示す。対象とした物質は、ヒ素、カドミウム、クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛である。有機物量と重金属類の間には、銅、鉛、亜鉛について強い正の相関がみられた。ニッケルの場合は、4 検体ほど例外なプロットがあったが、全体的にみると弱い正の相関関係があった。カドミウムの場合は、TOC が増加しても、カドミウム濃度増加は、明確でなくカドミウムの汚染のある港湾がいくつかの TOC と無関係に存在する。水銀についても TOC と無関係に汚染港湾がいく

つかあった。ヒ素とクロムについては、TOC との関係がなくデータが全体にばらついていた。堆積物の粒度組成は、粒子の浸食、運搬、堆積過程で重要な因子となる。堆積物中の重金属類の濃度や挙動が、粒度組成と関係していることはよく知られている。そこで、それぞれヒ素、カドミウム、クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛の各濃度と中央粒径(D<sub>50</sub>)の関係を図-3.10 に示す。また、図-3.11 に微細泥率を示す Clay + Silt(%)と有害化学物質の関係を示した。

銅、亜鉛、鉛、ニッケル、カドミウムは、中央粒径の増加に伴う濃度の低下が明確であった。一般的に中央粒径が小さくなると単位重量あたりの表面積が大きくなり、有害化学物質が吸着しやすくなるためであると考えられる。水銀は、汚染のある港湾が限定されているため、粒径の変化に対して、濃度の減少幅は小さかった。ヒ素については、プロットにばらつきがみられ、かなり粗い堆積物にも高い濃度のヒ素が含まれている地点があった。Clay+Silt との比較した場合は、銅、亜鉛、鉛、ニッケル、水銀、銅の濃度が Clay+Silt が大きい粒径の細かな堆積物で、濃度が高かった。ヒ素は、D<sub>50</sub> と同様にバラツキが多かった。

これらの特徴は、4 パターンに分類できる。第一のパターンは、陸域からの負荷がある銅、亜鉛、鉛の物質群であり、これらの物質は TOC と相関がある。つまり、負荷源が都市から排出される粒子態金属であるため(Urase et al., 2006)、陸域近傍の沿岸域の堆積物には、有機物とともに細かい堆積物として堆積した結果を示している。第二のパターンは、水銀とカドミウムである。これらの物質は、TOC と明確な相関はなく、特定の負荷源からの局所汚染するケースが多いものと考えられる。水銀は、北九州港 St.2、カドミウムは、尼崎西宮芦屋港 St.2 で局所的な汚染があった。第三のパターンとしては、地殻構成元素としてあるヒ素やクロムである。これらの物質群は、TOC、粒度組成ともに明確な相関関係が見いだされず、天然起源であるケースも多いと考えられる。なお、第四のパターンは、ニッケルである。TOC、粒度組成ともに第一パターンの物質群と第三パターンの物質群との中間的な特徴がみられた。

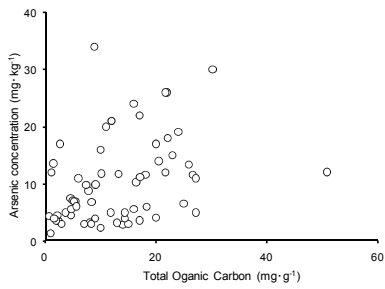


図-3.9(a) TOC とヒ素濃度の関係

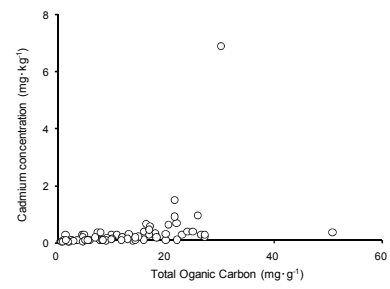


図-3.9(b) TOC とカドミウム濃度の関係

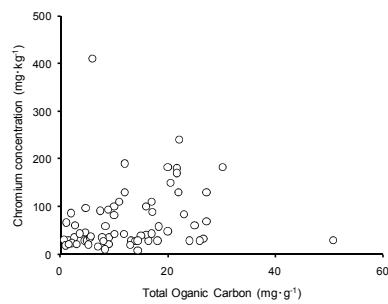


図-3.9(c) TOC とクロム濃度の関係

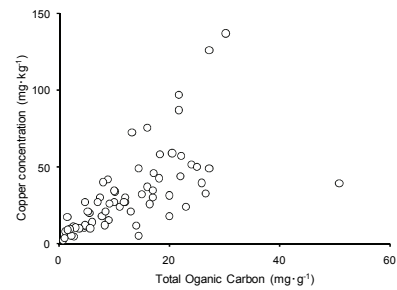


図-3.9(d) TOC と銅濃度の関係

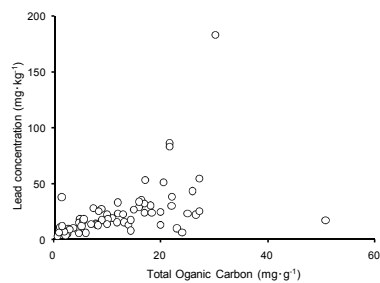


図-3.9(e) TOC と鉛濃度の関係

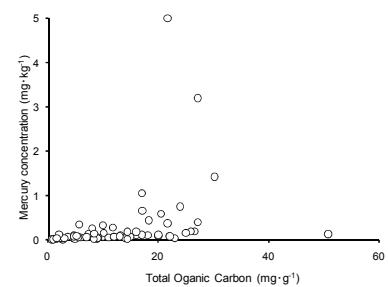


図-3.9(f) TOC と水銀濃度の関係

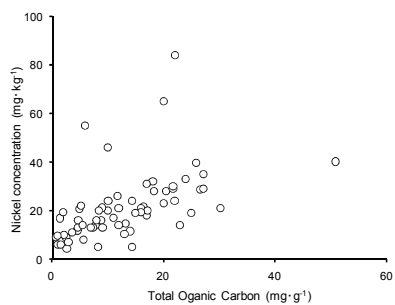


図-3.9(g) TOC とニッケル濃度の関係

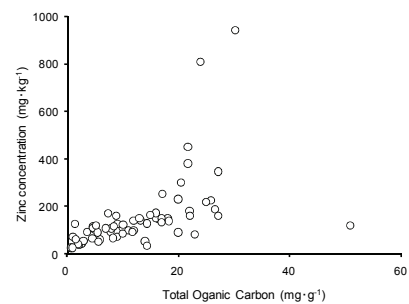


図-3.9(h) TOC と亜鉛濃度の関係

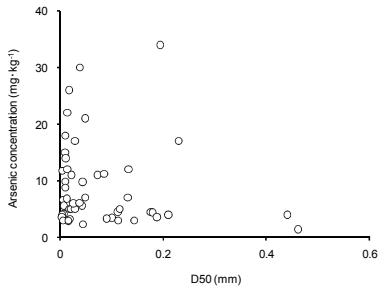


図-3.10(a) 中央粒径とヒ素濃度の関係

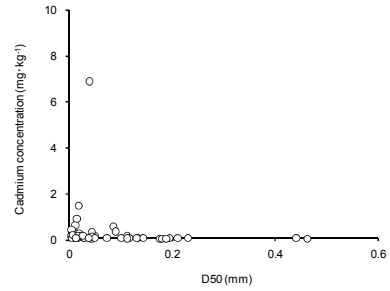


図-3.10(b) 中央粒径とカドミウム濃度の関係

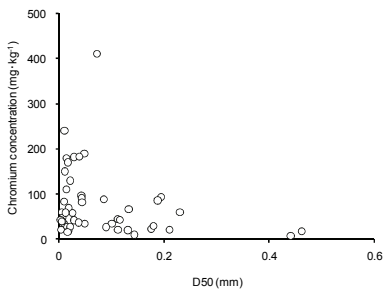


図-3.10(c) 中央粒径とクロム濃度の関係

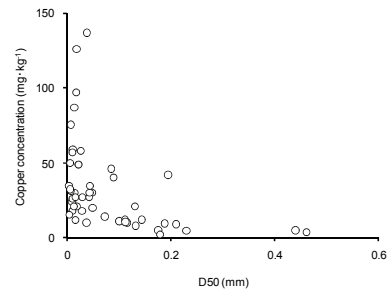


図-3.10(d) 中央粒径と銅濃度の関係

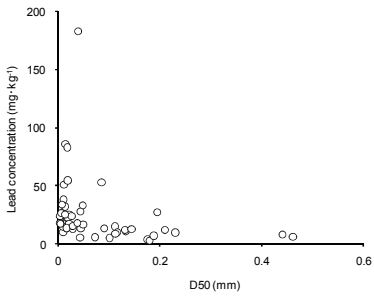


図-3.10(e) 中央粒径と鉛濃度の関係

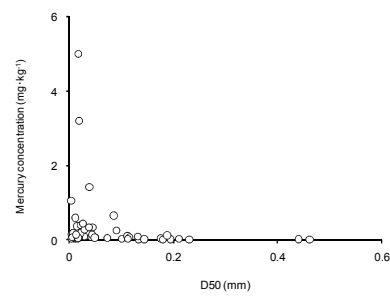


図-3.10(f) 中央粒径と水銀濃度の関係

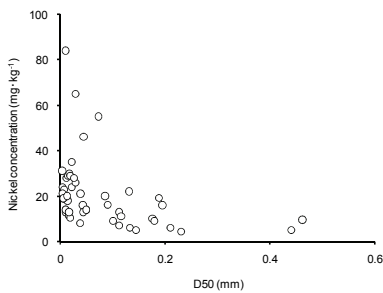


図-3.10(g) 中央粒径とニッケル濃度の関係

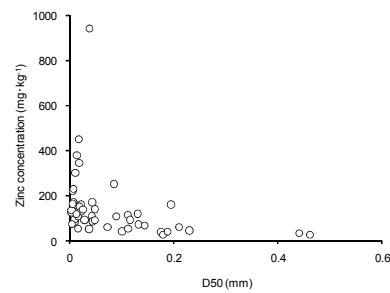


図-3.10(h) 中央粒径と亜鉛濃度の関係

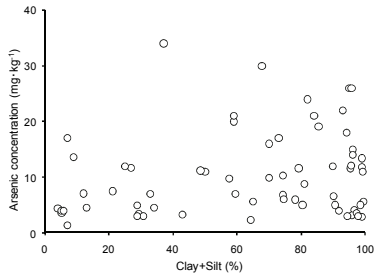


図-3.11 (a) Clay+Silt とヒ素濃度の関係

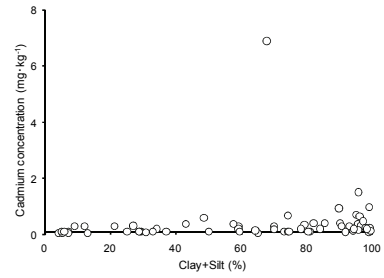


図-3.11 (b) Clay+Silt とカドミウム濃度の関係

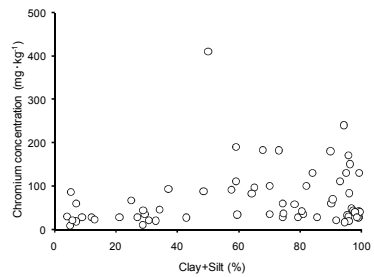


図-3.11 (c) Clay+Silt とクロム濃度の関係

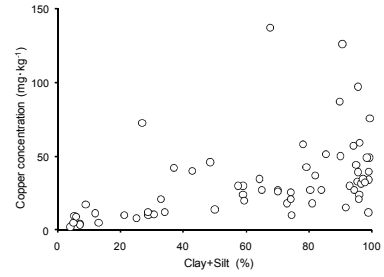


図-3.11 (d) Clay+Silt と銅濃度の関係

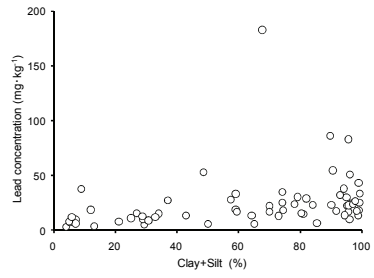


図-3.11 (e) Clay+Silt と鉛濃度の関係

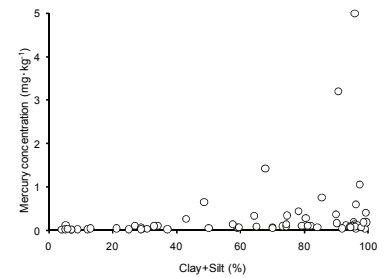


図-3.11 (f) Clay+Silt と水銀濃度の関係

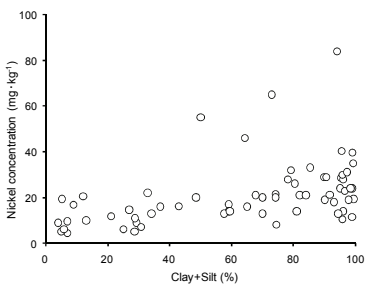


図-3.11 (g) Clay+Silt とニッケル濃度の関係

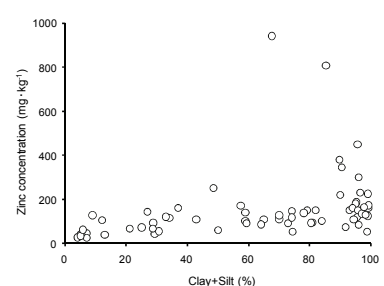


図-3.11 (h) Clay+Silt と亜鉛濃度の関係

d) 重金属類元素間の相関

元素間の相関を示す図を図-3.12, 相関係数を表-3.2 に示す. 亜鉛と鉛, 亜鉛とカドミウム, 亜鉛と銅, 鉛と銅, 鉛とカドミウムの間には相関係数が 0.7 以上の高い相関があった. 駒井ら (1998) は, 瀬戸内海における堆積物中の重金属相互の相関関係を調べたところ, カドミウム, 鉛, 銅及び亜鉛は分布の傾向が類似しておりよい相関関係があったことを報告している. これらの物質は大阪湾・播磨灘・広島湾・燧灘・周防灘・および別府湾で高濃度であり, 重化学工業などの人為起源であると推

定されている. 一方, 図には示していないがマンガンは他の重金属と相関が低いことを示した. おそらくマンガンは自然由来のものが多いことと嫌気状態で可溶化し濃度減少があり, 他の金属と挙動が異なるためと考えられる. Urase (2006) らは, 都市近郊の堆積物において, 鉛や亜鉛の濃度が高濃度になりやすいことを示しているが, 本調査結果も同様な傾向が見られた. 特に亜鉛, 鉛, 銅は都市流出を主体とした起源を有しているため, 沿岸海域に排出された後, 堆積物への堆積挙動が似ているものと考えられた.

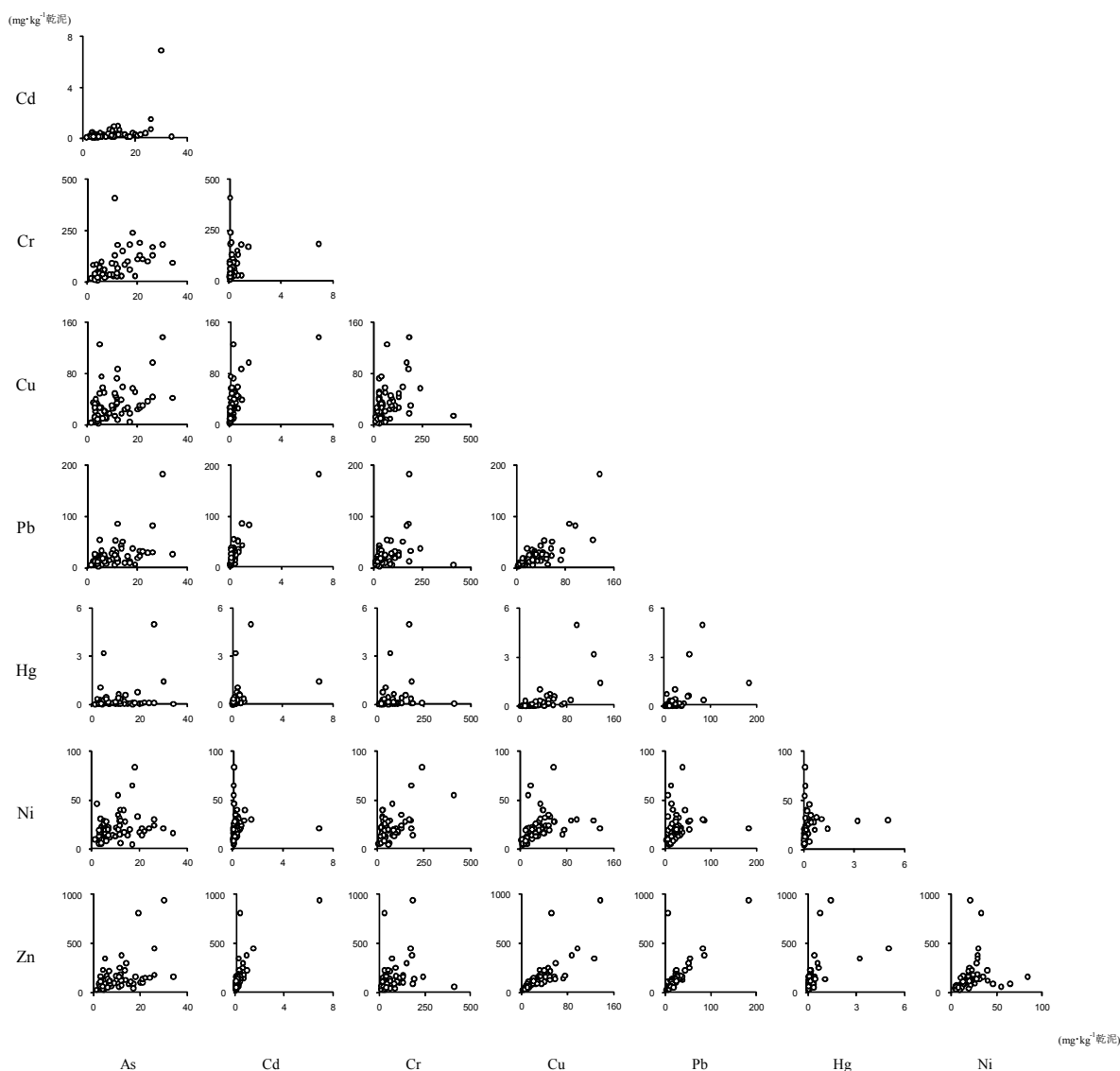


図-3.12 重金属元素間の相関



表-3.2 重金属元素間の相関係数

Name of Compound	Arsenic	Cadmium	Chromium	Copper	Lead	Mercury	Nickel
Cadmium	0.431	—					
Chromium	0.518	0.580	—				
Copper	0.408	0.622	0.315	—			
Lead	0.491	0.887	0.362	0.792	—		
Mercury	0.234	0.356	0.203	0.653	0.516	—	
Nickel	0.248	0.061	0.580	0.334	0.166	0.166	—
Zinc	0.471	0.754	0.218	0.765	0.766	0.516	0.203

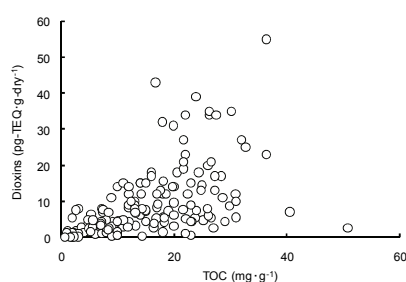


図-3.13(a) ダイオキシン類と TOC の関係

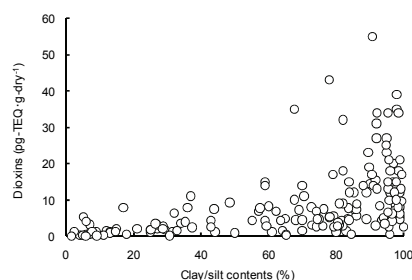


図-3.13(b) ダイオキシン類と Clay+Silt の関係

(e) 底質基本指標とダイオキシン類濃度の関係

ダイオキシン類濃度と TOC の関係を図-3.13(a)に示し、ダイオキシン類濃度と粒径の関係を図-3.13(b)に示す。調査結果から、TOC が  $0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  から  $40 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  の間は、TOC の濃度が増加するほどダイオキシン類濃度が高くなる傾向にあった。これは有機物にダイオキシン類などの疎水性有機化学物質が吸着し易いためである。また、一般に粘土・シルト分が高い試料は、粒子の表面積が大きくなるため、疎水性有機化学物質が吸着しやすい特徴があることが知られている。図-3.13(b)に示した結果より、粘土・シルト分が 80% を超過した堆積物は、ダイオキシン類濃度が  $20 \text{ pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$  を超えることが多く、粒子が細かいほど堆積物中のダイオキシン類濃度が高かった。

ダイオキシン類の測定は、前処理で多くの手間がかかり、測定価格も高価である。堆積物の基本指標である有機物量、粒度組成は、ここで示したように疎水性有機化学物質濃度と強い関係があり、特定の港湾内で、調査計画の効率化や汚染範囲の確定をする場合、有機物濃度が高く粒径の細かい場所を重点的に調査することが可能と考えられる。

底質ガイドライン値との比較（最大値・最小値表）

全国における港湾域堆積物の観測結果を表-3.3 に示した。TOC, TON, 重金属類, ダイオキシン類の各項目の濃度と微細泥率 Clay+silt (%)について、最小値, 最大値, それぞれ全検体数中の頻度分布の 10%値, 25%, 50%値, 75%, 90%値を示した。

TOC (全有機炭素量) は、堆積物の有機物汚濁の程度を判断する基本指標として用いられる。測定値は、最小値  $0.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ~ 最大値  $50.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  の間で、50%値は  $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 75%値は、 $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  で 90%値は、 $25 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  であった。最大値を示したのは、東北地方太平洋側沿岸にある大船渡港であった。大船渡港の場合、湾域の形状が、細長く閉鎖性の湾になっており、静穏化した海域であるため外界との海水交換は悪い。これらの地形的な要素と陸域起源の負荷が重なったことにより、堆積物中の有機汚濁が進行した原因と考えられる。75%値 ( $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 以上の濃度が観測された地点を挙げると、仙台塩釜港 (塩竈地区) St.1, 石巻港, 新潟西港 St.14, と大阪湾湾奥部にある大阪港 St.2, 尼崎西宮芦屋港 St.2, 神戸港の St.1 の 3 地点, その他には、和歌山下津港 St.2, 北九州港 St.2, 佐世保港 St.1 であった。これらに共通するのは、内湾域の静穏な海域の堆積物である。TON は、最小値  $0.1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  ~ 最大値  $3.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  の間で、中央値は、1.1

mg・g<sup>-1</sup>であった。

次に、重金属類濃度レベルについて既存の米国ガイドライン値を用いて比較を行う。我が国では重金属類の含有濃度は、底質環境基準値が定められていない。そこで米国で提案されている ERL (effects range-low)と ERM (effects range-median) (Long et al., 1995) による生物影響判定法を用いて、汚染レベルを評価した。ERL (effects range-low)と ERM (effects range-median)の考え方は、米国の海域において、低濃度で毒性影響がある生物を順番に並べて、低濃度側から 10%の点を ERL, 50%の点を ERM と定義している。重金属類に対するガイドライン値を表-3.4 に示す。本調査で得られた全国の港湾域の汚染レベルを評価するために、ERL 値, ERM 値との関係を整理した。

全国の港湾域で、生物影響の発生率が 50%以上とされている ERM 以上の濃度が測定された重金属は、水銀(検体数 5/65), 亜鉛(検体数 3/65), ニッケル(検体数 3/65), クロム(検体数 1/65)であった。ERL 値以上の濃度が観測された物質を対象にして、詳細な濃度レベルを説明する。

水銀の測定値は、0.01 mg・kg<sup>-1</sup>から 5 mg・kg<sup>-1</sup>の濃度範囲であり、中央値は、0.09 mg・kg<sup>-1</sup>であった。最大値の濃度レベルは 5 mg・kg<sup>-1</sup>であり、90%値 0.44 mg・kg<sup>-1</sup>に対して、一桁以上の濃度が観測された。このことは特定の港湾域内で局所的な汚染地点があったことを示している。汚染濃度レベルが、90%値よりも一桁以上高い地点は 3 地点のうち、尼崎西宮芦屋港 St.2 が、最大値 5 mg・kg<sup>-1</sup>、次いで佐世保港 St.1 は、3.2 mg・g<sup>-1</sup>、北九州港 St.2 が 1.2 mg・kg<sup>-1</sup>であった。水銀の ERL 値は、0.15 mg・kg<sup>-1</sup>であり、ERM 値が 0.71 mg・kg<sup>-1</sup>である。濃度レベルを比較する際に、ERL 値, ERM 値の上位基準, 下位基準と比較すると、港湾域における堆積物中の水銀濃度レベルは、中央値で、ERL 値未満を示し、75%値が 0.18 mg・kg<sup>-1</sup>であったことから、ERL 値 0.15 mg・kg<sup>-1</sup>とほぼ同じ濃度レベルであることがわかった。これらの結果から 65 調査地点のうち、75%以上の港湾では汚染濃度が米国のガイドライン値 ERL より低いレベルであることが判定できた。しかし、一部の港湾では濃度レベルが一桁以上違っていた。水銀については局所汚染があるのが特徴的であり、特定の負荷源があると考えられる。

亜鉛の測定値は、25.1 mg・kg<sup>-1</sup>から 943 mg・kg<sup>-1</sup>の濃度範囲であり、中央値は、119.6 mg・kg<sup>-1</sup>であった。最大値の濃度レベルは 943 mg・kg<sup>-1</sup>であり、90%値 230 mg・kg<sup>-1</sup>に対して、約 4 倍以上の濃度が観測された。汚染濃度レベルが、90%値より高い代表的な地点は、北九州港 St.2

が 943 mg・kg<sup>-1</sup>と最大値を示し、次いで秋田港 St.2 が、807 mg・kg<sup>-1</sup>、尼崎西宮芦屋港が、450 mg・kg<sup>-1</sup>であった。亜鉛の ERL 値は、150 mg・kg<sup>-1</sup>であり、ERM 値が 410 mg・kg<sup>-1</sup>である。亜鉛の濃度レベルは、中央値で、ERL 値未満を示し、75%値が 160 mg・kg<sup>-1</sup>であったことから、ERL 値 150 mg・kg<sup>-1</sup>とほぼ同じ濃度レベルであることがわかった。本調査の結果 65 調査地点のうち、75%以上の港湾では汚染濃度が米国のガイドライン値 ERL よりも低いレベルであることが判定できた。しかし、上述した 3 地点では、濃度レベルが ERM 値以上となっており要監視レベルにあるといえる。亜鉛は、堆積物基本指標(粒度, 有機物)と相関関係が高く、陸域起源のおそらく都市活動による粒子態負荷が多く、亜鉛が高濃度に堆積した場所と有機物濃度が高い場所は重なる傾向がある。

ニッケルの測定値は、4.4 mg・kg<sup>-1</sup>から 84 mg・kg<sup>-1</sup>の濃度範囲であり、中央値は、19.3 mg・kg<sup>-1</sup>であった。最大値の濃度レベルは 84 mg・kg<sup>-1</sup>であり、90%値 33.1 mg・kg<sup>-1</sup>に対して、約 2.5 倍の濃度が観測された。汚染濃度レベルが、90%値よりも高い代表地点は、舞鶴港 St.2 が、最大値 84 mg・kg<sup>-1</sup>、次いで小松島港 46.1 mg・g<sup>-1</sup>、大船渡港 40.2 mg・kg<sup>-1</sup>であった。ニッケルの ERL 値は、20.9 mg・kg<sup>-1</sup>であり、ERM 値が 51.6 mg・kg<sup>-1</sup>である。ニッケルの濃度レベルは、中央値が 19.3 mg・kg<sup>-1</sup>と ERL 値未満を示し、75%値が 26 mg・kg<sup>-1</sup>であった。ERL 値と中央値がほぼ同じ濃度レベルであった。これらの結果から 65 調査地点のうち、50%以上の港湾では汚染濃度が米国のガイドライン値 ERL よりも低いレベルであることが判定できた。水銀や亜鉛と比較して亜鉛の汚染濃度レベルは、ERL 値を超過する範囲の地点の割合が多かった。なお、TOC の濃度は、舞鶴港は、22.1 mg・kg<sup>-1</sup>、小松島港は、10 mg・kg<sup>-1</sup>、大船渡港は、50.8 mg・kg<sup>-1</sup>とニッケル濃度が高い地点で TOC は必ずしも高くないことがわかった。

クロムの測定値は、8 mg・kg<sup>-1</sup>から 410 mg・kg<sup>-1</sup>の濃度範囲であり、中央値は、42 mg・kg<sup>-1</sup>であった。最大値の濃度レベルは 410 mg・kg<sup>-1</sup>であり、90%値 150 mg・kg<sup>-1</sup>に対して、約 3 倍弱以上の濃度が観測された。汚染濃度レベルが、90%値よりも高い代表地点は、苫小牧港 St.2 が、最大値 410 mg・kg<sup>-1</sup>、次いで舞鶴港 St.2 は、240 mg・kg<sup>-1</sup>、北九州港 St.2 が 183 mg・kg<sup>-1</sup>であった。クロムの ERL 値は、81 mg・kg<sup>-1</sup>であり、ERM 値が 370 mg・kg<sup>-1</sup>である。クロム濃度レベルは、中央値が 42 mg・kg<sup>-1</sup>と、ERL 値未満を示し、75%値が 93 mg・kg<sup>-1</sup>であった。これらの結果から 65 調査地点のうち、ERL 値以下となる地点は、75%から 50%の範囲の間にあることがわかった。

ダイオキシン類濃度の測定値は 0.03 pg-TEQ・g<sup>-1</sup>—55

pg-TEQ・g<sup>-1</sup>の間で、含有濃度の環境基準値 150 pg-TEQ・g<sup>-1</sup>を超過した港湾は存在しなかった。これは、調査地点が浚渫を予定している海域など、航路・泊地など堆積物を浚渫した場所が多いこと、覆砂場所、海洋投入場所の堆積物を対象としており、浚渫をしていない箇所や局所的に汚染の進んだ地点を採泥点としていないためである。重金属類の調査結果について、ERL 値未満、ERL から ERM の範囲、ERM 以上の検体割合を図-3.14 に示す。ERM 以上の検体は、亜鉛、ニッケル、水銀、クロムは、全検体数（65 地点）のうち、1.6 から 9.6%以上の範囲にあった。また水銀は特に多かった。次に ERL から ERM の間では、亜鉛、ニッケル、銅、クロム、ヒ素で 30%以上を占めている。最後に ERL 未満の検体は、鉛、カドミ

ウムで 90%以上であった。以上の結果から、亜鉛、ニッケル、銅、クロム、ヒ素が監視を要する化学物質として抽出できた。

(2) 特定の港湾の PAH 類重金属類平面濃度分布の特徴  
a) 堆積物の外観と性状

泥色は、堆積物の様々な性質の中で古くから使われてきた指標である。現在では、堆積物中の有機物、あるいは堆積物の一次、また二次鉱物の組成、などの理化学的分析によって置き換えられ、泥色の持っていた重要性は従前よりは減少した。しかし理化学的分析が行えない様な現場での条件の下では、泥色は堆積物の状況を分類、堆積物の組成を考える上にも必要な特徴である。

平面濃度分布測定用の堆積物の外観と性状は、No.2、

表-3.3 港湾堆積物中の化学物質の濃度レベル(全国 65 港湾)

Name of Compound	unit	min	10% ile	25% ile	median	75% ile	90% ile	max	Sample
Dioxins	pg-TEQ・g-dry <sup>-1</sup>	0.065	0.57	2.1	4.8	11	17	43	65
TOC	mg・g <sup>-1</sup>	0.7	2.56	5.64	12	20	25	50.8	64
TON	mg・g <sup>-1</sup>	0.1	0.3	0.7	1.1	1.8	2.7	3.4	60
Arsenic	mg・kg <sup>-1</sup>	1.4	3	4.1	7.5	13.6	21	34	65
Cadmium	mg・kg <sup>-1</sup>	0.05	0.08	0.1	0.2	0.32	0.6	6.9	65
Chromium	mg・kg <sup>-1</sup>	8	20	28	42	93	150	410	65
Copper	mg・kg <sup>-1</sup>	2	7.9	12	27	42	58	137	65
Lead	mg・kg <sup>-1</sup>	2.7	6	11.8	18	28	38	183	65
Mercury	mg・kg <sup>-1</sup>	0.01	0.02	0.04	0.09	0.18	0.44	5	65
Nickel	mg・kg <sup>-1</sup>	4.4	7	13	19.3	26	33.1	84	65
Zinc	mg・kg <sup>-1</sup>	25.1	42	72.8	119.6	160	230	943	65
Clay+silt	%	4	7	30.7	74.2	94.4	97.2	99.4	65

表-3.4 重金属類の底質ガイドライン値 (ERL と ERM), Long et al., (1995)

Name of Compound	ERL (mg・kg <sup>-1</sup> )	ERM (mg・kg <sup>-1</sup> )
Arsenic	8.2	70
Cadmium	1.2	9.6
Chromium	81	370
Copper	34	270
Lead	46.7	218
Mercury	0.15	0.71
Nickel	20.9	51.6
Zinc	150	410

No.14, No.15, No.33 では砂分が多く観察された。他の地点ではシルト分が大部分を占めていた。臭気については、河口域で強い硫化水素臭や腐敗臭が確認された。庄内川河口域の干潟であるためと考えられる。No.15', No.14 は、堆積物に臭気はなく、泥色は暗オリーブ褐色だった。No.33 は、港外側に位置しており、今回の調査地点の中では、外側に位置している場所であったため砂分が多いと考えられる。港奥部の No.5, No.9, No.10, No.12 の各地点での泥色は黒色であり、強硫化水素臭がした。天白川河口部 No.19 の泥色はオリーブ黒色、泥臭はなく、港奥部の他地点とは堆積物の外観、臭気が明確に異なっていた。

b) 堆積物の物理特性

堆積物中の含水比は、河口域の No.3, No.10, No.9 で高く 400%程度であった。庄内川河口域では、含水比が低かった。TOC は湾奥部の濃度が高く、港外に濃度が減少している。陸域の負荷源に近い河口域は濃度が高いことが示唆された。粒度分布は、河口域の調査地点で粒径が細かいが、干潟域では粗い底質となっていた。

c) 堆積物基本指標の平面分布特性

名古屋港の水深は 10 m から 14 m と比較的水深が深い。底質基本指標 (Silt + Clay, TOC)の平面分布を図-3.15 (a), (b)に示す。堆積物の粒度組成の特徴は、港口東側で、Silt + Clay 比の変化が著しく、港外側の地点は、低くなっていた。また、庄内川河口域の 4 地点も砂分が多く、粒径が粗かった。一方、港奥部、港中央部の調査地点は、90%以上の微細泥が多く分布していた。

d) PAH 類・重金属類の平面分布特性

有害化学物質の平面濃度分布を、図-3.15 (c) から (h) 及び図-3.16 (a) から (h) に示す。平面濃度分布の調査結果から、名古屋港の汚染は三つのパターンに分類された。第一のパターンは、荒子川、堀川、山崎川等、陸域からの負荷源より流入河川から堆積された汚染物質で、有機物 (TOC)、ニッケル、鉛、銅、亜鉛、カドミウム等の金属類がこれに相当する。これらの汚染物質は河口域で濃度が高く、港外部で低い濃度分布を示している。第二のパターンは、地殻構成元素による汚染で、ヒ素が相当する。ヒ素の分布的特徴は、平面濃度分布の濃度差が小さ

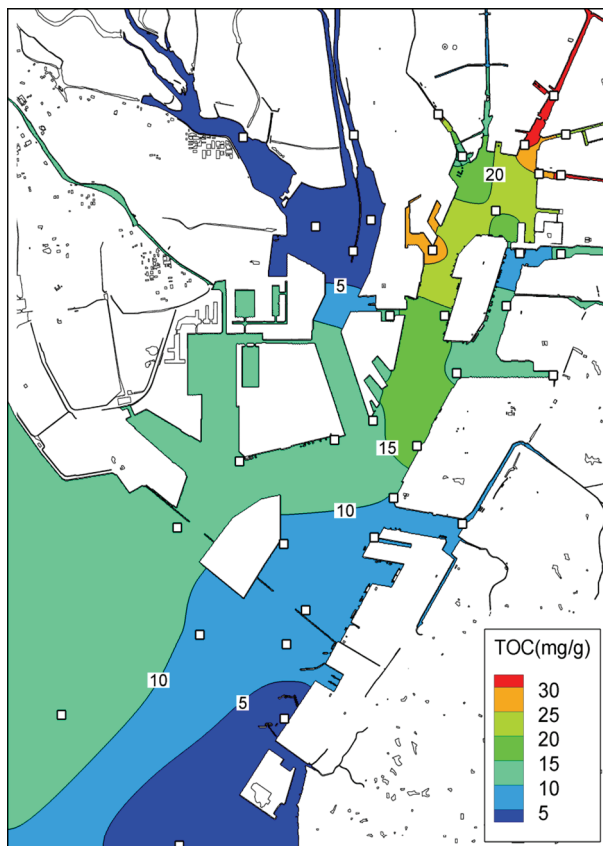


図-3.15(a) TOC の平面分布

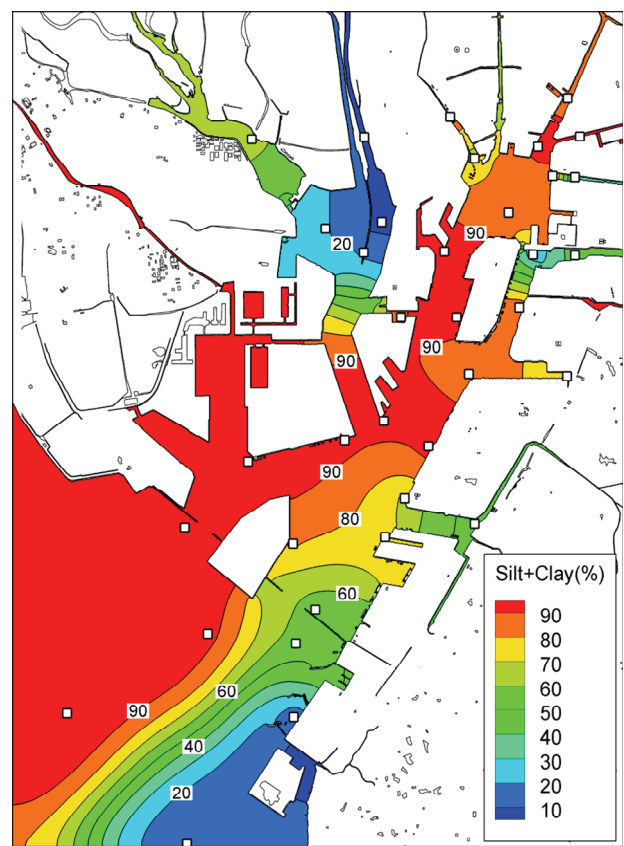


図-3.15(b) 粒度組成の平面分布

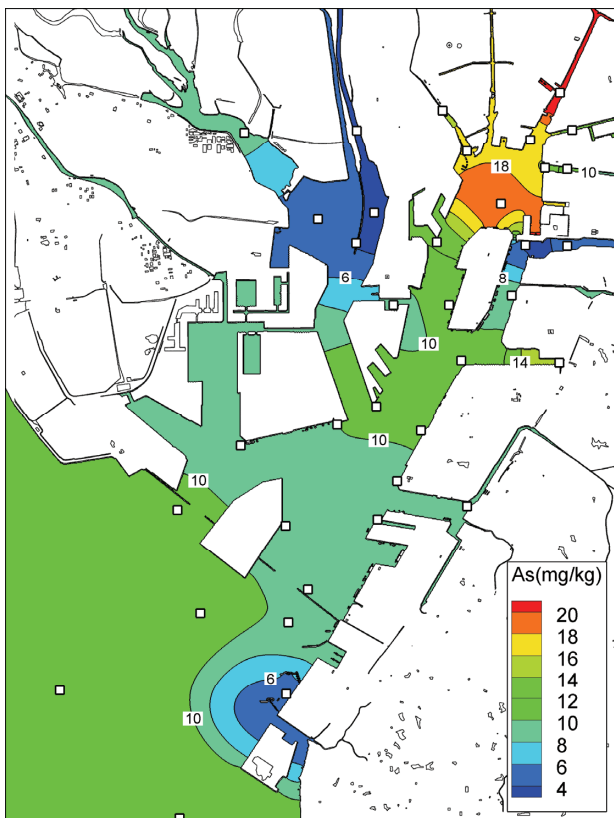


図-3.15(c) ヒ素の平面分布

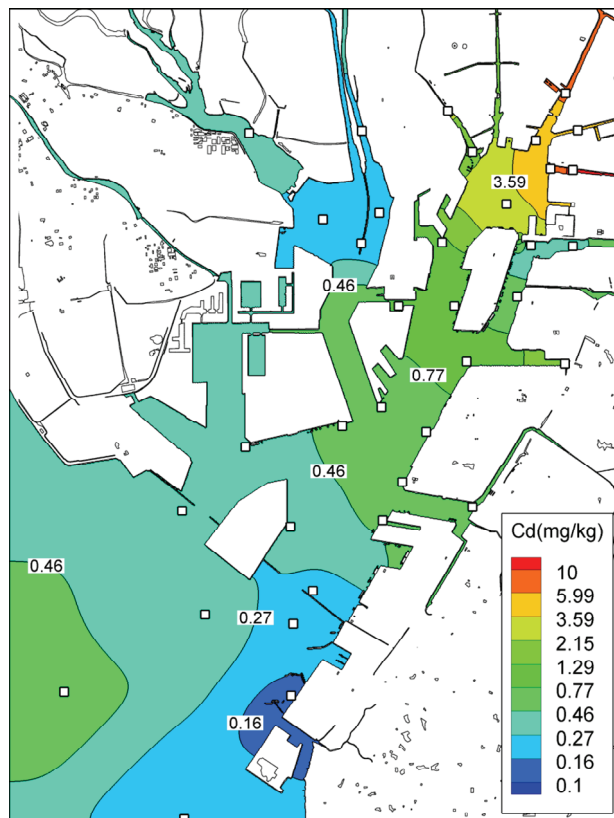


図-3.15(d) カドミウムの平面分布

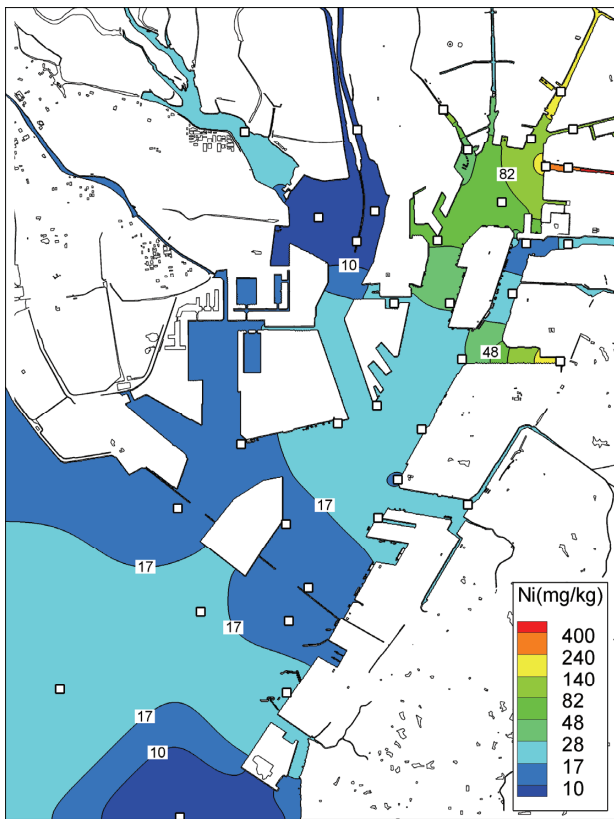


図-3.15(e) ニッケルの平面分布

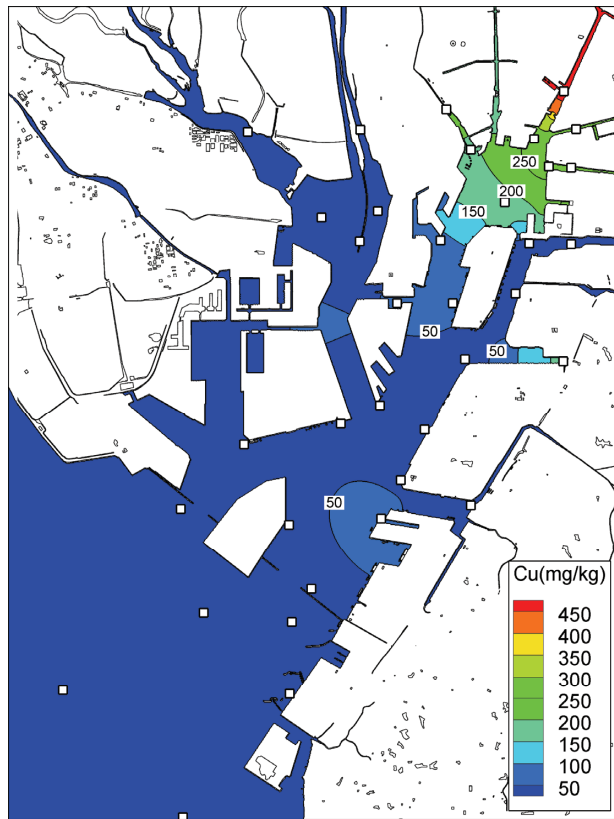


図-3.15(f) 銅の平面分布

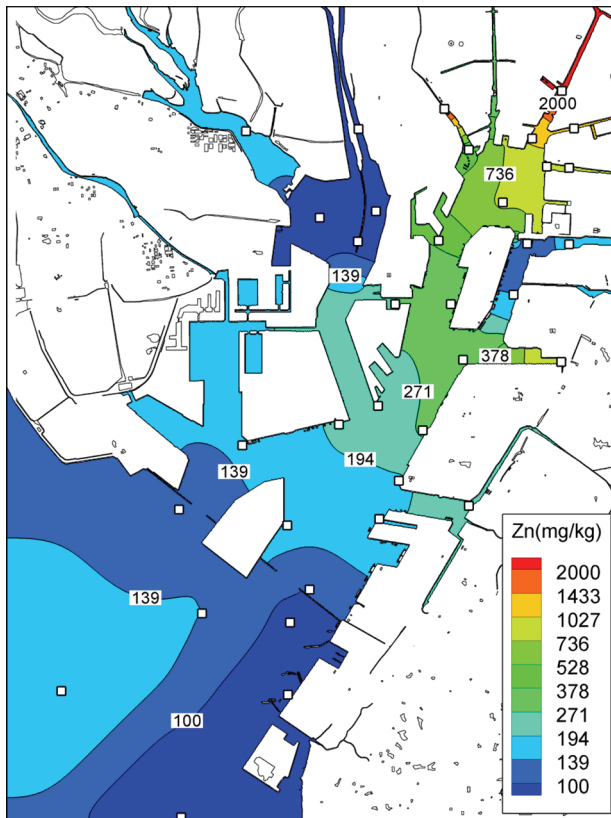


図-3.15 (g) 亜鉛の平面分布

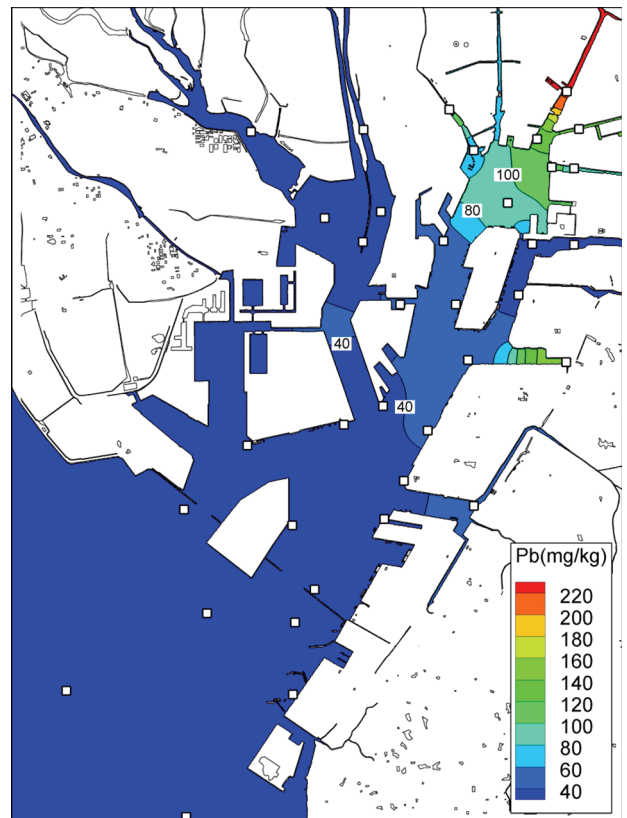


図-3.15 (h) 鉛の平面分布

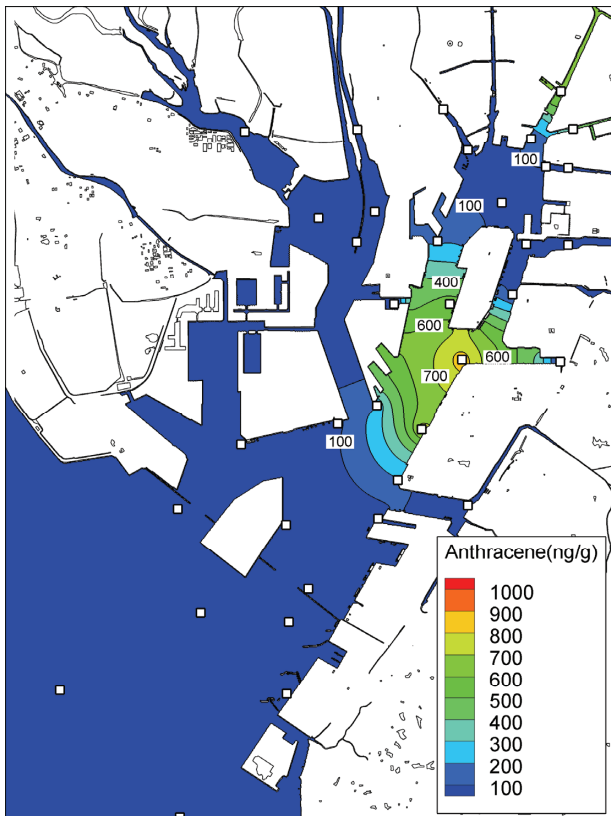


図-3.16 (a) Anthracene の平面分布

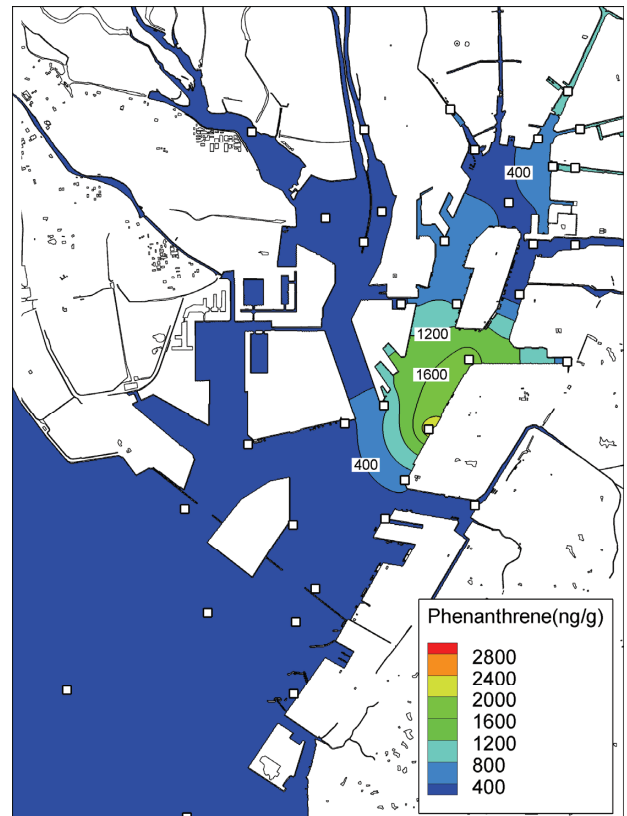


図-3.16 (b) Phenanthrene の平面分布

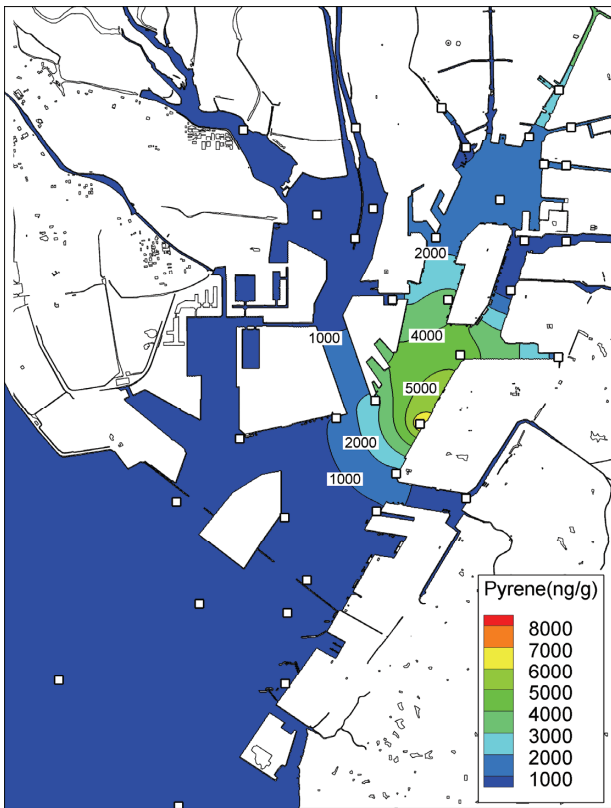


図-3.16(c) Pyrene の平面分布

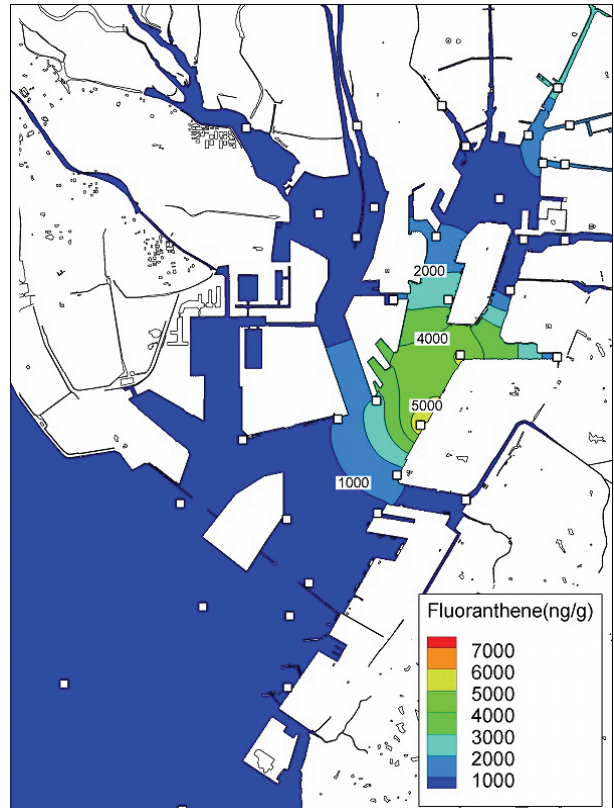


図-3.16(d) Fluoranthene の平面分布

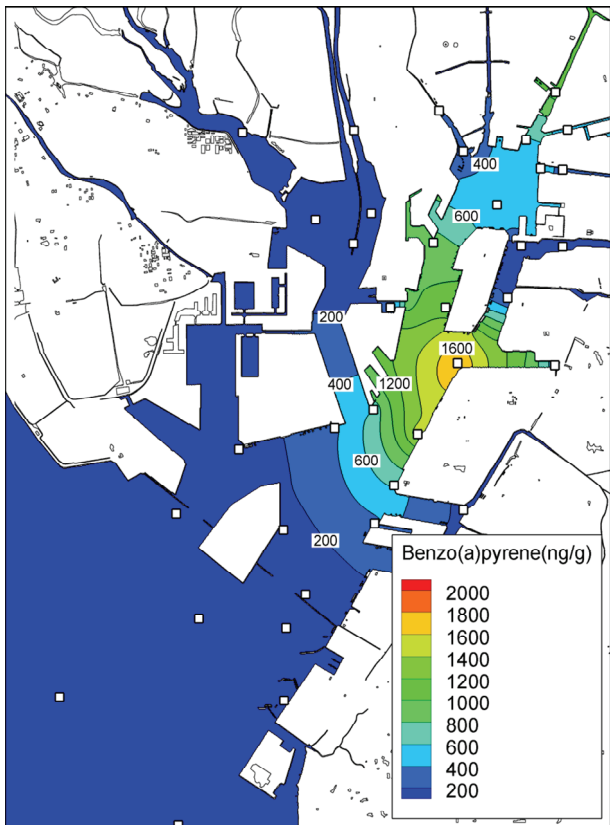


図-3.16(e) Benzo(a)Pyrene の平面分布

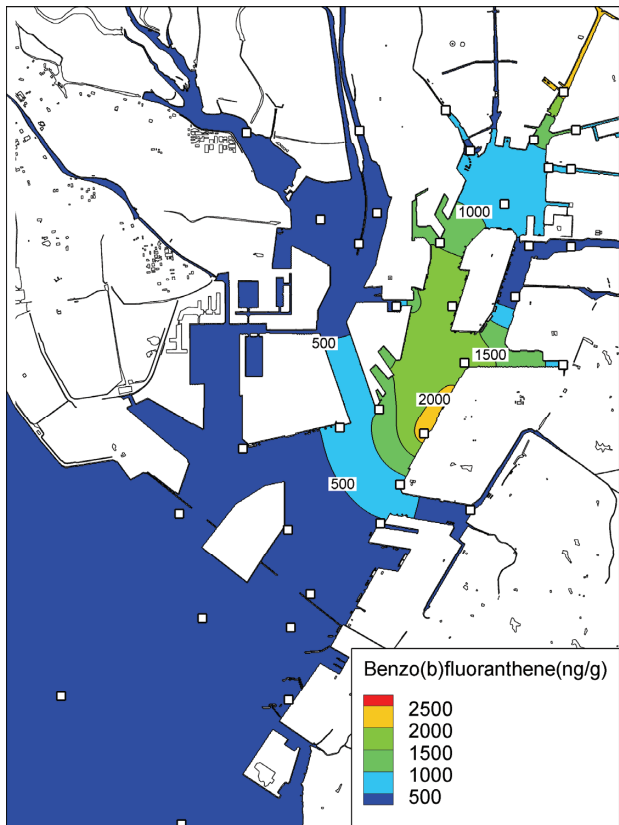


図-3.16(f) Benzo(b)fluoranthene の平面分布

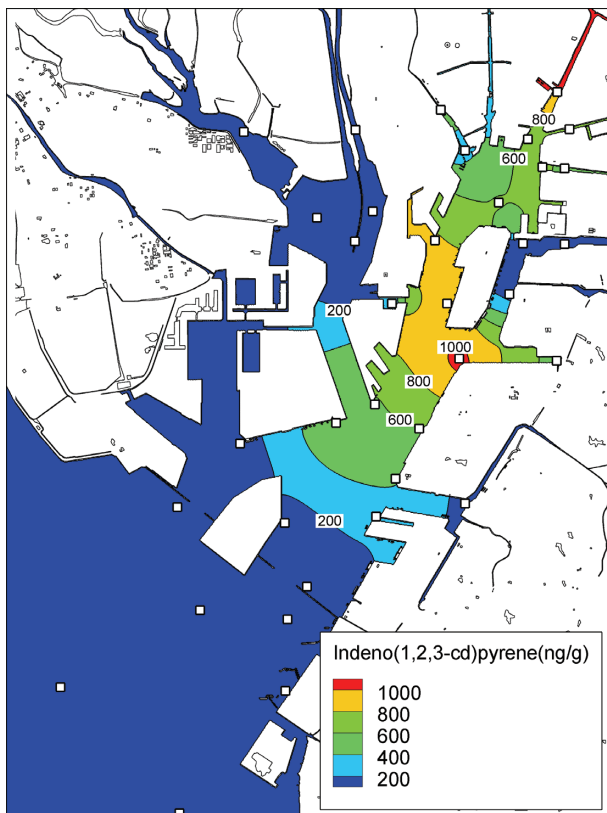


図-3.16 (g) Indeno (1,2,3-cd) pyrene の平面分布

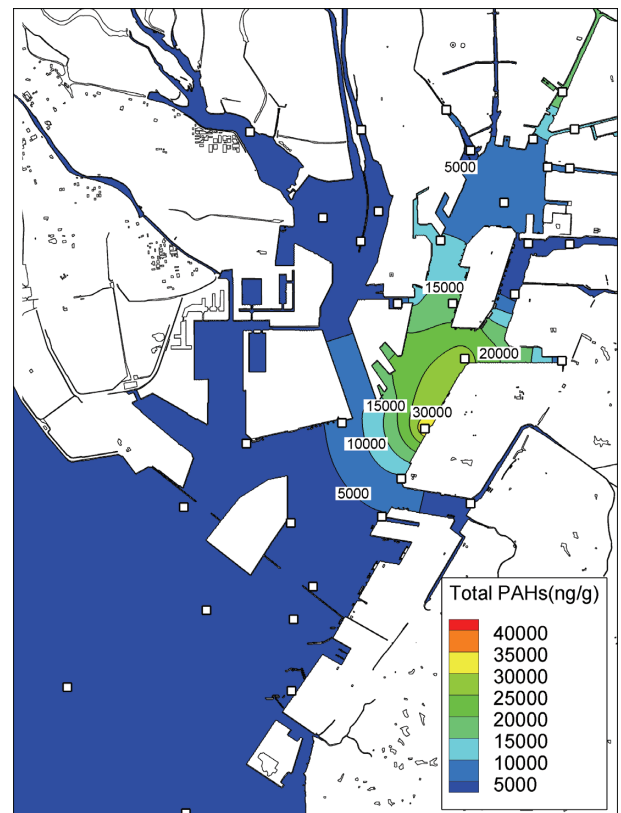


図-3.16 (h) Total PAHs の平面分布

いことである。最後のパターンは、PAH 類による汚染で、濃度分布の特徴は、局地的な汚染を示すことにある。PAH は化石燃料に由来することが多く、今回の調査では、No.18, No.21 で、局所的な汚染があった。なお、PAH 類の中では、Pyrene, Fluoranthene が高い比率で含まれていた。

重金属類の代表物質と PAH 類の平面濃度分布の特徴について詳細にみると、亜鉛の平面分布は、TOC の平面分布とよく似ており、特に堀川、山崎川河口域でその濃度が高かった。また、TOC や亜鉛濃度は、粒子の細かい堆積物で濃度が高かったが、港口の西側は粒子が細かいにもかかわらず、濃度が低かった。PAH 類は、局所汚染がみられた。Anthracene, Phenanthrene, Pyrene, Benzo(a)pyrene, Benzo(b)fluoranthene Indeno (1,2,3-cd) pyrene など多くの物質で、港中央部に局所的な高濃度域があり、港口部側ほど濃度が減少していた。亜鉛などの重金属類とは明らかに平面分布特性が異なっていた。

(e) 底質ガイドライン値との比較

名古屋港の特定重金属類の調査結果を、ガイドライン

値と比較したところ、亜鉛とニッケルで約 20%の地点で ERM 値を超過していた。これらの地点は、港内に流入する河川河口部の地点が多かった。一方 ERL 以下の地点は、防波堤外と港口部が多かった。鉛とカドミウムは、ERM を超過した場所は殆どなかった。これらの結果より、堆積物を注意して管理すべき場所や有効利用先を判定する際の判断材料が抽出できた。

PAH 類については、調査対象物質の数が必ずしも同じでないことから、正確な比較は難しいが、総 PAH 類濃度の報告例としての中国の Pearl River 河口域で  $189\sim 637\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Luo et al, 2006), 香港周辺の湿地で  $180\sim 960\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Zheng et al, 2002) 諏訪湖で  $100\sim 795\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Ikenaka et al, 2005), サンフランシスコ湾で  $31\sim 316\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , TOC あたり (Oros et al, 2007), 東京湾で  $38\sim 2,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Yamashita et al, 2000), 大阪城堀で  $53\sim 26,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Moriwaki et al, 2005), 皇居堀 (東京) で  $7,500\sim 30,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (Kumata et al, 2000), 北陸地方の湖沼堆積物で  $1,279\sim 1,407\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  (南山ら, 2004), などとなっている。名古屋港での  $\Sigma_{16}$ PAH 類濃度は、 $40\sim 44,000\text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$  の範囲であり、既往



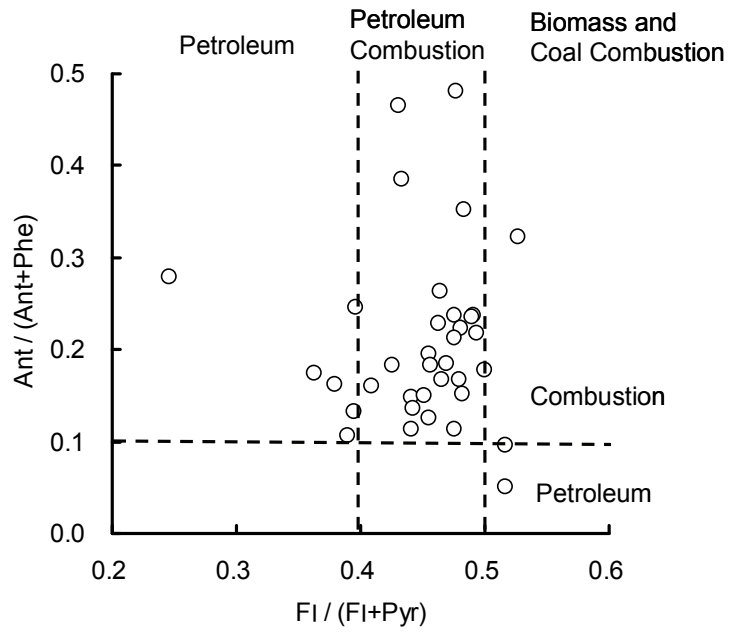


図-3.17 PAH 類汚染起源の推定 (名古屋港)

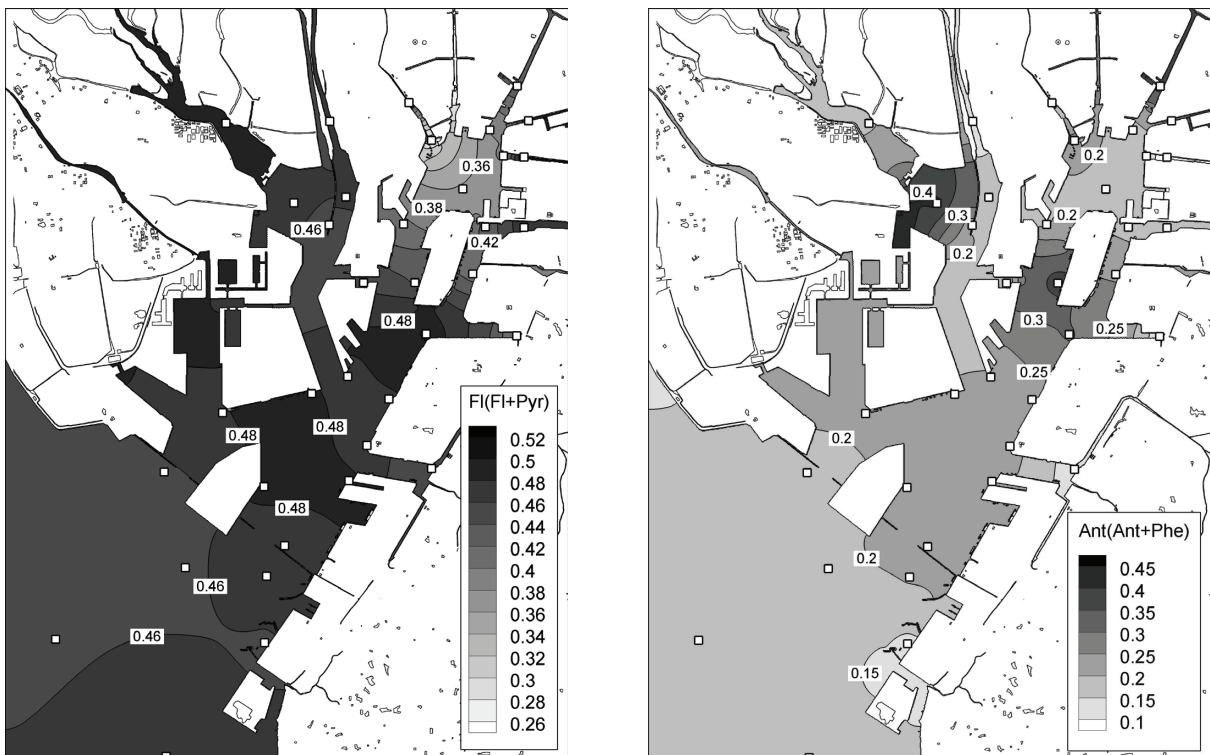


図-3.18 PAH 類組成比率

の調査結果と比較すると、港央部での特定の高濃度地点での濃度は極めて高かった。ガイドライン値と比較したところ、PAH類は、港央部の1地点のみERM値を超過していた。港内の大半のエリア(14地点)はERLからERMの範囲であり、防波堤の外ではERL値未満(21地点)であった。

### (3) PAH類の組成と負荷起源の推定

堆積物中のPAH類の主な起源には、石油などの直接流入、石炭・オイル・石油・バイオマスの燃焼、ディーゼルエンジン・ガソリンエンジンの排気ガス、タイヤや道路材料(アスファルト)などが知られている(Yunker, B., et al, 2002)。PAH類の起源を特徴付ける存在比として、Fluoranthene / (Fluoranthene + Pyrene)比(以下、Fl/(Fl+Pyr)比と略記)とAnthracene / (Anthracene + Phenanthene)比(以下、Ant/(Ant+Phe)比と略記)が有効であるとされている(Yunker et al, 2002), (Ross et al., 2004)。図-3.17, 図-3.18に示すように、Fl/(Fl+Pyr)比は、0.35から0.52の範囲であった。バイオマス・石炭燃焼由来と考えられる範囲の地点が多く特定の汚染起源があることが考えられる。なお、Ant / (Ant+Phe)比は、全地点、各層で、0.1~0.42であり燃焼由来とされる範囲であった。

## 3.4 結論

本章では、全国の港湾域における浚渫予定場所での汚染実態調査を行い、さらに港湾域の汚染を考える上で、自然条件、社会条件などの諸条件がそろっている名古屋港を選定し、港湾域の平面分布の特徴を考察した。以下に主要な結論を述べる。

(1) 海洋汚染防止法令の埋め立て処分に関する金属類等の判定基準で定められている物質のなかで、フッ化物、有機塩素化合物系溶媒、農薬については、全国港湾域で、含有濃度を測定したところ、全ての地点で検出されなかった。これらの物質は堆積物へ蓄積しないことが物理化学特性からも明らかであることから管理は必要ない物質として選定できる。

(2) 本研究における現地調査で得られた以上の知見から、法律上義務的に溶出濃度を測定すべきとされているものから、堆積物では常に検出限界であるものを除いた金属類(11物質:ヒ素、カドミウム、クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛、セレン、バナジウム、ベリリウム)と、ダイオキシン類、PCBが港湾域で管理すべき化学物質として挙げるができる。さらに、PAH類も諸外国の動向などを考えると、同様にモニタリングすべきであると考えられる。また、有害化学物質の移動性や輸送形態などを評価する場合には、有機物量や粒度組成などの

堆積物基本指標を同時に測定することが重要である。

(3) 浚渫を計画している場所では、ダイオキシン類の環境基準値(150pg-TEQ・g<sup>-1</sup>)を超過しているところはなかった。堆積物で検出された物質のうち、ほぼ全地点で検出された物質はヒ素、亜鉛、鉛、銅、ニッケル、クロム、水銀、カドミウムであった。

(4) 有害化学物質含有濃度と堆積物の物理的特性との関係は、重金属類の場合は、中央粒径が小さいほど濃度が高い相関関係があった。ダイオキシン類の場合は、堆積物中のTOC含有濃度が高くなるに従い、高い相関関係があった。

(5) 全国港湾域における浚渫工事などを計画している場所での重金属類調査結果と米国の生物への影響に対するガイドライン値ERM及びERLと比較したところ、ERM値を超過した検体が、亜鉛、ニッケル、水銀あるいはクロムについて存在していることがわかった。鉛、銅、カドミウム、ヒ素、銅、鉛については、ERLからERMの範囲の検体が約45%を占めていた。

(6) 港湾域の汚染は、点源によるものと後背域からの面源によるものがある。名古屋港では重金属類とPAHでは平面濃度分布が違っていることがわかった。重金属類の多くの物質は、河口域で非常に高く、港奥部から港口へ向かって濃度が減少しており、TOCとよく似た濃度分布であった。一方PAH類は、港央部に局所的な汚染があり、港内に特定の汚染源があるため、重金属類とPAH類とは港湾域への堆積挙動が違っていると考えられる。特定港湾でのPAH類は、港奥部の一部の範囲においてERM値を超過していた。港内の大半のエリアはERLからERMの範囲であり、防波堤の外はERL値未満であったことから、PAH類については今後継続して管理が必要な有害化学物質である。

(7) 名古屋港のPAH類調査結果より、異性体間の比から汚染起源を分離できることを示した。平面分布調査結果からは、PAH類の濃度は港奥よりもやや港口側の地点で高く、PAH類の組成から見ても、都市流出由来のものに加えて、やや湾口側の地点で工場由来のものが付加されている可能性が指摘できた。

## 4 港湾域における底生生物群集と堆積物環境の関係

### 4.1 緒言

港湾堆積物中に、有害化学物質が含有していた場合、泥を餌とする底生生物に対して影響を与える一つの要因となる可能性がある。しかし、堆積物中に存在する底生生物群集は、化学物質濃度がなんらかの影響を与えているがその程度は明らかにされていない。港湾域の堆積物は、閉鎖性の海域が多いために有機汚濁が進行している場所が多い。そのため、有害化学物質による生物影響と貧酸素の影響が分離できていない恐れがある。

一般に堆積物に出現する底生生物群集は、有機汚濁に強い種が多い。堆積物中に棲息する底生生物群集と堆積物環境の関係を評価するためには、様々な堆積物環境において、出現した指標となる種の抽出を行うことが重要である。そのためには全国の港湾域と特定の港湾域での底生生物群集の実態調査を行い、多くの港湾域で出現した種を代表種として評価する必要がある。

港湾域の堆積物を、干潟や覆砂材、浚渫窪地埋め戻し材に有効活用する場合には、有効利用先で環境修復効果が確実に発揮されることが期待される。環境修復効果を表す指標の一つに、底生生物群集の消長があげられる。すなわち、浚渫土砂を干潟の造成や窪地修復など環境修復ならびに改善目的で有効利用する際には、堆積物環境の基本性状と底生生物棲息環境との関連の実態把握が重要である。ここで、堆積物環境の基本性状とは、有機物量、粒度組成、泥臭、泥色などが挙げられる。

本研究における調査対象地点の堆積物は、大半が静穏かつ内湾部の海水交換が悪い場所である。堆積物環境の状況としては、有機汚濁が進行している環境条件であった可能性が高いところである。堆積物は、環境汚染の履歴を長い時間スケールの結果を表している。したがって長期的な沿岸域の汚染形態を検討できる特徴を持っている。一方水質については、季節変動、水塊の移動などによる変動が大きいことが知られている。堆積物の基本指標である有機物量と粒度組成は、底生生物群集が好む棲息環境について調べる手がかりとなる。

本章では、港湾域で共通に棲息している代表種を抽出し、底生生物種類数及び湿重量と有機物量、重金属類濃度の関係を考察する。

### 4.2 方法

本章は、2つの現地調査結果をもとに構成されている。最初に港湾域に棲息する底生生物群集の実態と、堆積物中の基本指標や化学物質濃度の関係を把握し、底生生物

群集に与えている要因の考察を行った。次に、名古屋港を代表例として選択し、堆積物基本指標（TOC、粒度組成）、負荷源の異なる化学物質（重金属類、PAH類）と底生生物種の空間分布の関係を考察した。名古屋港を代表例として選択した理由は、港内で発生した浚渫土砂の処分先に苦慮しており、将来は環境修復目的で有効利用する可能性があるためである。港湾堆積物を環境面で有効利用する際に、底生生物群集に対する安全性を簡易に評価する方法を提案するために、堆積物中の化学物質含有濃度、底生生物群集の実態を整理しこれらの基礎データの集積を行った。

#### (1) 底生生物試料の採取と同定

本調査は、2つの調査で構成されている。最初に全国港湾域を対象とした実態調査を行い、次に、堆積物管理の課題がある代表例として名古屋港を選定し、底生生物種と底質基本指標の平面分布を調べた。調査地点は、第3章に示した全国の港湾域65地点と、名古屋港22地点である。

全国港湾域調査における採泥方法は、船上からのスミス・マッキンタイヤ型採泥器(22 cm×22 cm×12.5 cm)による海底表層泥の採取とし、試料が軟弱で採取できない場合はエクマン・バージ型採泥器を適宜使用した。底生生物（マクロベントス）試料は、1地点から3回採泥器で採取し、採取した試料を目合い1 mmのフルイで篩い分けを行い、10%ホルマリン固定処理した。底生生物の同定は、種レベルまで行うことにしたが、属レベルにとどまったものもかなりあった。なお、底生生物試料の同定者は、地点数、採泥範囲が全国にまたがるため、複数で行った。

名古屋港調査における試料採取は、船上よりスミス・マッキンタイヤ型採泥器(22 cm×22 cm×12.5 cm, 1/20 m<sup>3</sup>)を用い、22調査地点において3回採泥した。河口域のNo.5(図-3.2)については船上からの採取が困難であったため、橋梁からエクマンバージ型採泥器(15cm×15cm×15.5cm, 1/50m<sup>3</sup>)を用い、3回採泥した。採取した堆積物は船上で網目1 mmのメッシュでふるい、メッシュ上に残った底生生物を試料とした。採取した試料は10%ホルマリン固定処理を施した後、実験室に持ち帰り速やかに分析を行った。なお、種の同定、種別個体数の計数及び湿重量の測定を行った。同定については実体顕微鏡(OLYMPUS社製SZH10, 接眼レンズ:GWH10X-CD, 対物レンズ:DF PLANAPOIV)を用い、同定作業の精度を確保するため全ての検体を一人で行った。

### 4.3 結果

#### (1) 主要な底生生物種の実態

全国の港湾域 65 地点と名古屋港 22 地点の両方の調査において、10 地点以上で出現した底生生物の種類を代表種と定義して以下の整理を行った。表-4.1 には、代表種の学名、和名、特徴、分類群、環境への耐性、餌の摂取形態、生活基質の一覧表を、既存の文献などを基に作成

した。代表種は、32 種類であった。個々の種の特徴を以下に述べる。

軟体動物門二枚貝類では、ホトトギスガイ(*Musculista senhousia*)、チヨノハナガイ(*Raeta pulchellus*)、シズクガイ(*Theora fragilis*)、イヨスダレガイ(*Paphia undulate*)などが代表種であった。ホトトギスガイは、強内湾性の泥底に棲息し、富栄養極浅域の代表種とされているが、貧酸

表-4.1 底生生物出現種（代表種）の特徴

学名	和名	特徴	分類群等	環境への耐性、指標性	餌	粒径（生活基質）
ACTINIARIA	イキノチヤク目	刺胞動物門、花虫綱に属する一種。	足盤族	-	小型フランク性の甲殻類等	岩、石等
NEMERTINEA	紐形動物門	紐形動物門の一種。	内在性ペンダス*	-	-	石の下、海藻の間、軟泥
<i>Musculista senhousia</i>	ホトトギスガイ	殻長2.2cm程度。殻皮は緑褐色で、前部に弱い肋があるほかは平滑。後部に放射状の筋をもつ。後背線は刻まれる。北海道南部から九州、東南アジアの内湾の潮間帯から水深10mまでの泥底。	二枚貝類	強内湾性の泥底に生息し、富栄養極浅域の指標種。貧酸素に対する耐性は小さい。	懸濁物	泥底
<i>Raeta pulchellus</i>	チヨノハナガイ	殻長1.7cm程度。亜三角形、薄質。殻表に大きな輪肋がある。套線湾入は小さく、丸い。北海道南西部から九州、東南アジア。潮間帯直下～水深100mの泥底。	二枚貝類	強・中内湾性の泥底に生息し、一時停滞域の指標種。貧酸素条件の重汚染域にも出現。	懸濁物	泥底
<i>Theora fragilis</i>	シズクガイ	殻長1.5cm程度。殻は小型、長楕円形、薄質。殻表は平滑で光沢がある。套線湾入は丸く、深い。北海道南西部以南、東南アジア。潮間帯から水深90mの泥底。	二枚貝類	強～弱内湾性の泥底～砂泥底に生息し、中・貧栄養性海域の指標種。貧酸素条件の重汚染域にも出現。	懸濁物	泥底
<i>Paphia undulata</i>	イヨスダレガイ	殻長4.5cm程度。殻は薄質で光沢があり、紫褐色の地色に濃色の網目模様を放射状に配列している。成長線のほか、中央域には前背から後腹に向う方向に細い条線がある。房殻半島・能登半島以南の水深5～30m。	二枚貝類	強・中内湾性の泥底に生息し、中・富栄養非停滞域の指標種。	-	泥底
<i>Gyptis</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	肉食性もしくは堆積物	-
<i>Sigambra tentaculata</i>		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	-	-
<i>Sigambra</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	-	-
<i>Nectoneanthes latipoda</i>	ワタシコガイ	体長16cm、体節数130。体中部付近では上足葉とともに著しく拡大し、背触糸の先端を超える。剛毛はすべて針状複剛毛。東京湾、下田湾、韓国。内湾の砂泥中。	遊在目	-	肉食性	砂泥中
<i>Glycera chirori</i>	チリ	体長2～10cm、全身乳白色。疣足の後足葉は2山型で、疣足前面に縮退可能な指状の鋸を持つ。全国の浅海の砂中に普通で、釣餌に利用される。	遊在目	-	肉食性	砂中、砂礫中
<i>Glycera</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	肉食性	-
<i>Glycinde</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	-	-
<i>Nephtys</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	遊在目	-	肉食性	-
<i>Scoletoma longifolia</i>	コウガイ目	体長34mm程度。後方の疣足の後足葉は細長い指状になり、ほぼ90度に曲がる。北海道～九州各地、朝鮮海峡、潮間帯～800m。	遊在目	近似種の <i>Lumbrineria japonica</i> は富栄養極浅域の指標種。	小型動物や堆積物	-
<i>Paraprionospio patiens</i>	コウガイ目	種名と和名は、本種が有機汚濁の指標種として知られ、貧酸素耐性が高い (patientは「忍耐強い」との意味) ことに由来する。分布：西南日本、インドネシア。	定在目	強・中内湾性の泥底に生息し、一時停滞域～中・富栄養非停滞域の指標種。	堆積物	泥質底
<i>Paraprionospio coora</i>	コウガイ目	通常、開口部側面に褐色の色素斑がみられる。オーストラリア産の <i>Paraprionospio coora</i> は鉤状剛毛の小歯が2対であるが、日本産の <i>Paraprionospio</i> sp. C1 型では、鉤状剛毛の小歯数は胴体内で2～4とばらつく。この点以外で両地域間の標本には明確な違いがなく日本産種は <i>P. coora</i> と同定された。西南日本、東シナ海、オーストラリア。	定在目	注) 上記特徴は <i>Paraprionospio</i> として記載されている。これら3種は <i>Paraprionospio</i> の新種。	堆積物	泥質底
<i>Paraprionospio cordifolia</i>	コウガイ目	第8剛毛節腹面の前縁が伸張し、ハート型突起を形成する。種名および和名は袋状構造を形成する腹面のハート型突起に由来する。西南日本、東シナ海、香港。	定在目	-	-	-
<i>Prionospio pulchra</i>	コウガイ目	体長12mm程度。鰓は糸状で細長く、第2剛毛節から9～10対。日本各地の干潟から水深67mまでの泥地。	定在目	-	堆積物	干潟、沼地
<i>Prionospio</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Pseudopolydora</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Magelona japonica</i>	コウガイ目	体長3～5cm。頭部はうねり状。体色は淡紅色であるが、第5剛毛節から第8剛毛節の前縁までは深紫紅色である。干潮線下の軟底に泥質の棲管を作りすむ。東北地方以南、朝鮮沿岸。	定在目	汚染との直接関係は少ないが、沿岸域における沖合水の影響範囲の指標種。	-	軟泥底
<i>Magelona</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Chatetozone</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Tharyx</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
CIRRATULIDAE	コウガイ目	環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Sternaspis scutata</i>	コウガイ目	体長1～3cm。通常頭部は体前部にひっ込んでいて、時々翻出し、この運動で砂泥中を進む。全国内湾の砂泥底、水深数mに深に棲息する。世界共通種。	定在目	強・中内湾性の泥底に生息し、一時停滞域～中・富栄養非停滞域の指標種。	-	砂泥底
<i>Heteromastus</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Mediomastus</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Notomastus</i> sp.		環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目、コウガイ科に属する一種。	定在目	-	-	-
MALDANIDAE	コウガイ目	環形動物門、コウガイ綱、コウガイ目に属する一種。	定在目	-	-	-
<i>Lagis hockii</i>	コウガイ目	体長1～4cm。特異な角笛型の棲管をつくる。頭頂の棘針は約12対。本州中部の水深20～30mの砂底に棲息する。日本固有種。	定在目	-	-	砂底

\*) 転石下の堆積物中に棲むペンダス、二枚貝類、多毛類、ヒモムシ類など。(「海洋ペンダスの生態学」・日本ペンダス学会編・東海大学出版会 参照)

\* 奥谷(2001)、今島(1996)、今島(2001)、今島(2007)、西村(1992)、日本ペンダス学会(2003)、北隆館(1965)を元に作成

素に対する耐性は小さい特徴がある。チノノハナガイは、強・中内湾性の泥底に棲息し、一時停滞域の代表種であり、貧酸素条件の重汚染域にも出現する特徴がある。シ

ズクガイは、強～弱内湾性の泥底～砂泥底に棲息し、中・貧栄養性海域の代表種である。貧酸素条件の重汚染域にも出現する特徴がある。イヨスダレガイは、強～弱内湾

表-4.2(a) 底生生物個体数の結果

生物名称	最小値	10%値	25%値	50%値	75%値	90%値	最大値	検体数	
ACTINIARIA	イギンチャク目	0	0	0	0	0	13	3320	11
NEMERTINEA	紐形動物門	0	0	0	0	7	27	120	30
Musculista senhousia	ホトキスガイ	0	0	0	0	7	7	1540	11
Raeta pulchellus	チノノハナガイ	0	0	0	0	7	47	185	24
Theora fragilis	シズクガイ	0	0	0	7	53	227	1763	51
Paphia undulata	イヨスダレガイ	0	0	0	0	7	7	367	10
Gyptis sp.		0	0	0	0	0	7	33	11
Sigambra tentaculata		0	0	0	0	0	7	87	13
Sigambra sp.		0	0	0	0	7	53	340	28
Necteanthes latipoda	オキゴカイ	0	0	0	0	0	7	168	10
Glycera chirori	チロリ	0	0	0	0	0	7	28	15
Glycera sp.		0	0	0	0	13	28	67	31
Glycinde sp.		0	0	0	0	7	27	134	28
Nephtys sp.		0	0	0	0	0	13	47	18
Scoletoma longifolia	カタマカリギボシイソメ	0	0	0	7	60	193	730	46
Paraprionospio patiens	シノハネエラスビオ	0	0	0	0	0	207	2151	21
Paraprionospio coora	スベスベハネエラスビオ	0	0	0	0	0	13	181	14
Paraprionospio cordifolia	フクロハネエラスビオ	0	0	0	0	0	13	119	14
Prionospio pulchra	イトエラスビオ	0	0	0	0	7	7	267	12
Prionospio sp.		0	0	0	0	0	7	62	12
Pseudopolydora sp.		0	0	0	0	0	15	508	20
Magelona japonica	モロテコガイ	0	0	0	0	20	93	240	32
Magelona sp.		0	0	0	0	0	7	347	11
Chaetozone sp.		0	0	0	0	7	60	180	22
Tharyx sp.		0	0	0	0	7	30	333	22
CIRRATULIDAE	ミスヒキゴカイ科	0	0	0	0	0	7	62	12
Sternaspis scutata	ダルマコガイ	0	0	0	0	0	31	1733	17
Heteromastus sp.		0	0	0	0	0	15	127	13
Mediomastus sp.		0	0	0	0	0	7	120	16
Notomastus sp.		0	0	0	0	0	7	153	13
MALDANIDAE	カケブシコガイ科	0	0	0	0	0	27	200	18
Lagis bocki	ウミイコムシ	0	0	0	0	0	7	46	13

表-4.2(b) 底生生物湿重量の結果

生物名称	最小値	10%値	25%値	50%値	75%値	90%値	最大値	検体数	
ACTINIARIA	イギンチャク目	0	0	0	0	0	0.40	166.73	11
NEMERTINEA	紐形動物門	0	0	0	0	0.07	0.33	212.73	30
Musculista senhousia	ホトキスガイ	0	0	0	0	0.07	0.07	144.80	11
Raeta pulchellus	チノノハナガイ	0	0	0	0	0.07	0.87	6.47	24
Theora fragilis	シズクガイ	0	0	0	0.175	0.8	2.87	46.73	51
Paphia undulata	イヨスダレガイ	0	0	0	0	0.13	0.13	74.00	10
Gyptis sp.		0	0	0	0	0	0.00	0.20	11
Sigambra tentaculata		0	0	0	0	0	0.00	0.27	13
Sigambra sp.		0	0	0	0	0	0.15	1.13	28
Necteanthes latipoda	オキゴカイ	0	0	0	0	0	0.00	24.00	10
Glycera chirori	チロリ	0	0	0	0	0	0.70	3.03	15
Glycera sp.		0	0	0	0	0.33	2.93	8.07	31
Glycinde sp.		0	0	0	0	0	0.27	14.73	28
Nephtys sp.		0	0	0	0	0	0.27	4.20	18
Scoletoma longifolia	カタマカリギボシイソメ	0	0	0	0.05	0.47	2.40	14.53	46
Paraprionospio patiens	シノハネエラスビオ	0	0	0	0	0	2.28	14.54	21
Paraprionospio coora	スベスベハネエラスビオ	0	0	0	0	0	0.54	8.73	14
Paraprionospio cordifolia	フクロハネエラスビオ	0	0	0	0	0	0.07	1.13	14
Prionospio pulchra	イトエラスビオ	0	0	0	0	0	0.00	0.07	12
Prionospio sp.		0	0	0	0	0	0.00	0.15	12
Pseudopolydora sp.		0	0	0	0	0	0.07	1.38	20
Magelona japonica	モロテコガイ	0	0	0	0	0.07	0.53	2.00	32
Magelona sp.		0	0	0	0	0	0.00	1.93	11
Chaetozone sp.		0	0	0	0	0	0.73	2.87	22
Tharyx sp.		0	0	0	0	0	0.27	3.27	22
CIRRATULIDAE	ミスヒキゴカイ科	0	0	0	0	0	0.00	5.85	12
Sternaspis scutata	ダルマコガイ	0	0	0	0	0	1.13	111.67	17
Heteromastus sp.		0	0	0	0	0	0.00	1.40	13
Mediomastus sp.		0	0	0	0	0	0.00	0.80	16
Notomastus sp.		0	0	0	0	0	0.07	1.87	13
MALDANIDAE	カケブシコガイ科	0	0	0	0	0	0.31	5.38	18
Lagis bocki	ウミイコムシ	0	0	0	0	0	0.20	3.54	13

性の泥底～砂泥底に棲息し、中・貧栄養性海域の代表種であり、貧酸素条件の重汚染域にも出現する特徴がある。代表種のうち、二枚貝類の多くは、内湾域の堆積物に棲息し、貧酸素条件の有機汚濁で見られる種が多かった。

環形動物門多毛類では、カタマガリギボシイソメ (*Scoletoma Longifolia*)、シノブハネエラスピオ (*paraprionospio patiens*)、スベスベハネエラスピオ (*paraprionospio Coora*)、フクロハネエラスピオ (*paraprionospio cordifolia*)、モロテゴカイ (*Magelona japonica*)、ダルマゴカイ (*Sternaspis scuata*)等が代表種であった。カタマガリギボシイソメの特徴は、近似種の *Lumbrinerie japonica* については、富栄養極浅域の代表種であることが知られている。シノブハネエラスピオ、スベスベハネエラスピオ、フクロハネエラスピオなどのスピオ系は、強・中内湾性の泥底に棲息し、一時停滞域～中・富栄養非停滞域の代表種である。モロテゴカイは、汚染との直接関係は少ないが、沿岸域における沖合水の影響範囲の代表種である。ダルマゴカイは、強・中内湾性の泥底に棲息し、一時停滞域～中・富栄養非停滞域の代表種であることが知られている (日本ベントス学会、

2006)。環形動物門多毛類では、内湾域に棲息し、有機汚濁に耐える性質のある底生生物群集の種類数が多く存在していた。本調査で出現した代表種の個体数及び湿重量を、それぞれ表-4.2(a)と表-4.2(b)に示した。

本研究の底生生物調査で、多くの調査地点で共通して見られた種はそれほど多くなく、存在した地点数の多かった種について、以下に記す。軟体動物門では、シズクガイ (*Theora fragilis*) が 51 地点で、チヨノハナガイ (*Raeta pulchellus*) が 24 地点、ホトトギスガイが、7 地点、イヨスダレガイ (*Paphia undulate*) が 7 地点で見られた。環形動物門では、Gycera 属の一種 *Glycera sp.* が 31 地点で、*Glycinde sp.* が 28 地点、カタマガリギボシイソメ (*Scoletoma Longifolia*) が 46 地点、シノブハネエラスピオ (*paraprionospio patiens*) が 21 地点、*Pseudopolydora sp.* が 20 地点、モロテゴカイ (*Magelona japonica*) が 32 地点で見られた。ほかに紐形動物門の生物が見られた。なお、10 地点以上で存在した底生生物種は、32 種類であった。

#### (2) 有機物量と底生生物群集の関係

堆積物中の TOC と底生生物種類数と湿重量の関係を、図-4.1(a)、図-4.1(b)に示す。底生生物種類数の調査結

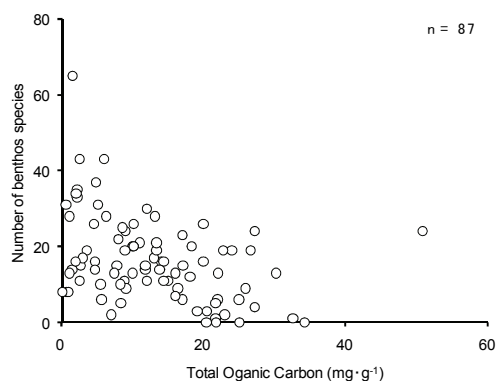


図-4.1(a) TOC と底生生物種類数

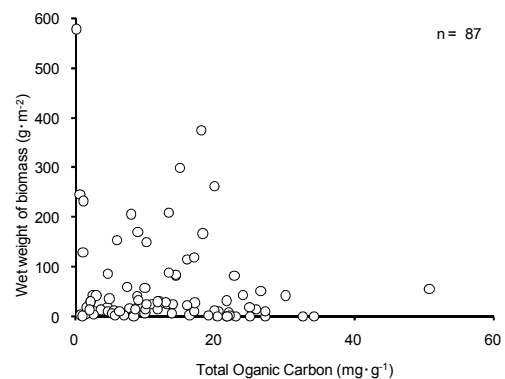


図-4.1(b) TOC と底生生物湿重量

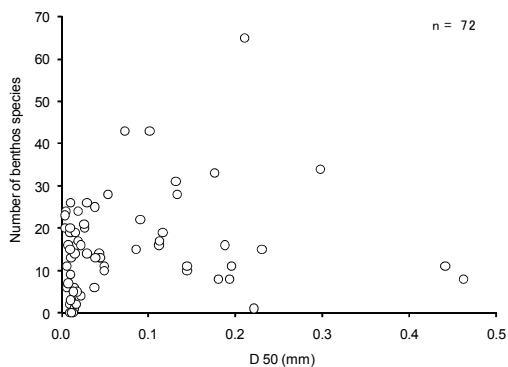


図-4.2(a) 中央粒径と底生生物種類数

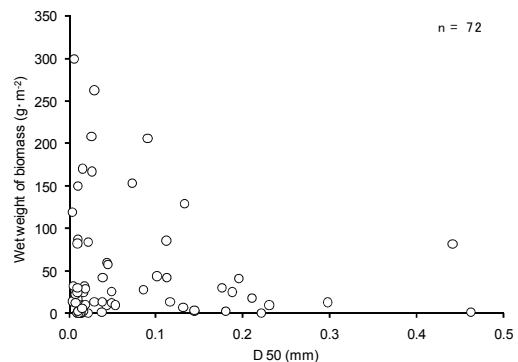


図-4.2(b) 中央粒径と底生生物湿重量

果をみると、TOC含有量が高くなるに従い種類数が減少している。例外は、TOC含有量が $50\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の地点で20種類存在していたが、全体的な分布の傾向としては、TOCに対する依存性の影響が高いことを示唆している。底生生物湿重量の調査結果をみると、TOCが $0\sim 20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ の間は、TOCが増加するとその環境で棲息し得る最大の底生生物量が増加する傾向にあるが、TOCが $20\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 以上では、逆に減少傾向であった。堆積物中の有機物含有量が小さいほど、底生生物群集の多様性が期待されるが、底生生物量は多少の有機物を含んだ堆積物の方が多くなるということを、本データの結果から解釈することができ、この現象自体は、すでによく知られていることである。従って、本調査の方法の有効性を示していると考えられる。

### (3) 粒度組成と底生生物群集の関係

図-4.2(a)に、堆積物の $D_{50}$ （中央粒径）と底生生物種類数の関係を示す。底生生物種類数は、中央粒径が大きくなるに従い種類数がやや増加する傾向にあった。例外としては、中央粒径 $0.45(\text{mm})$ 付近の2地点では、種類数が他と比べて小さかった。 $D_{50}$ （中央粒径）と底生生物湿重量の関係を、図-4.2(b)に示す。底生生物湿重量は、中央粒径が大きくなるに従い、底生生物湿重量が減少する傾向があった。ただし、中央粒径が、 $0.05\text{ mm}$ 以下の細かい底質では、極端に生物量の小さい地点が多くあった。底生生物湿重量と、底生生物種類数とは、中央粒径に対する傾向が明確に異なっていた。

### (4) 有害化学物質含有濃度と底生生物個体数（代表種）との関係

重金属の底生生物への影響を調べるために、全国調査と名古屋港での詳細調査において検出された亜鉛濃度に対し、それぞれの種の相対個体数をプロットした結果を図-4.3に示す。10調査地点以上で棲息の見られた32種について解析を行った。なお、港湾域の堆積物中の底生生物調査であることから、汚染に鈍感な種が抽出されている傾向がある。大きい個体数の種も小さい個体数の種もあることから、その種が最も数多くいた調査地点での個体数を100%として、それに対する相対的な個体数で表示した。都市流出の影響をうける代表物質であることと、ERL, ERMを目安とした影響評価がしやすい金属であることから、亜鉛を抽出した。

亜鉛濃度で $200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 程度までは、特に影響が強く認められる種はないが、それ以上の亜鉛濃度の場合に見られる個体数の減少は、これが亜鉛の影響によるものなのか、それとも、それ以外の交絡因子によるものなのかは、慎重に議論する必要がある。イソギンチャク目

(ACTINIARIA)、紐型動物門(NEMERTINEA)、ホトトギスガイ(*Musculista senhousia*)、シズクガイ(*Theora fragilis*)、イヨスダレガイ(*Paphia undulate*)、チロリ(*Glycera chirori*)、ミズヒキゴカイ科(CIRATULDAE)、ダルマゴカイ(*Sternapis scutata*)などは、ERM値をはるかに超える堆積物を有する場所でも棲息個体数が多い場所があり、必ずしも、亜鉛濃度には、個体数が敏感には影響を受けていないことが考えられる。

### (5) 特定の港湾における底生生物群集と堆積物基本指標の平面分布

底生生物種の平面分布については、名古屋港で調査した結果を考察した。底生生物種類数と湿重量（門別）及び主要な出現種の個体数の平面分布について図-4.4(a)から(d)に示す。5地点以上で出現したのは、18種類であり、シズクガイ(*Theora fragilis*)、シノブハネラスピオ(*Paraprionospio patiens*)、*Sigambra sp.*など有機汚濁に強い種が出現していた。全国調査で出現した種も有機汚濁に強い種が多く、名古屋港の調査結果と共通していた。

港奥部のNo.5, No.9, No.10, No.12の各地点で底生生物は見いだされなかった。これらの地点の泥色は黒色であり、強硫化水素臭がした。天白川河口部No.8, No.19では、底生生物種類数、底生生物湿重量が港奥部の区域内では多く、No.8ではイソギンチャク目(ACTINIARIA)、No.19ではシノブハネラスピオが多く出現した。No.19の泥色はオリブ黒色であり、港奥部の他地点とは堆積物の外観が異なっていた。庄内川河口の干潟域のNo.15', No.14は、堆積物に臭気はなく、泥色は暗オリブ褐色で、多くの種類の軟体動物門、環形動物門が出現し、このうち、軟体動物門のホトトギス貝(*Musculista senhousia*)やヤマトシジミ(*Corbicula japonica*)が多く存在したことから、湿重量が名古屋港内で最大であった。港口部では、港奥部より多くの種類の底生生物が棲息し、特に環形動物門が多く、代表種はシズクガイ、シノブハネラスピオ、*Sigambra sp.*であった。なお、堆積物は無臭で、泥色はオリブ黒色であった。また、港口部では、種類数が多いにもかかわらず湿重量の少ない地点が多かった。第3章で示したTOCと粒度組成の平面分布結果と併せて比較したところ、底生生物種類数の多い地点は、TOCが低く粒径の粗い場所とほぼ対応していた。また、粒径の細かい成分が多く堆積している港口西側地点にも多くの種類の棲息がみられた。

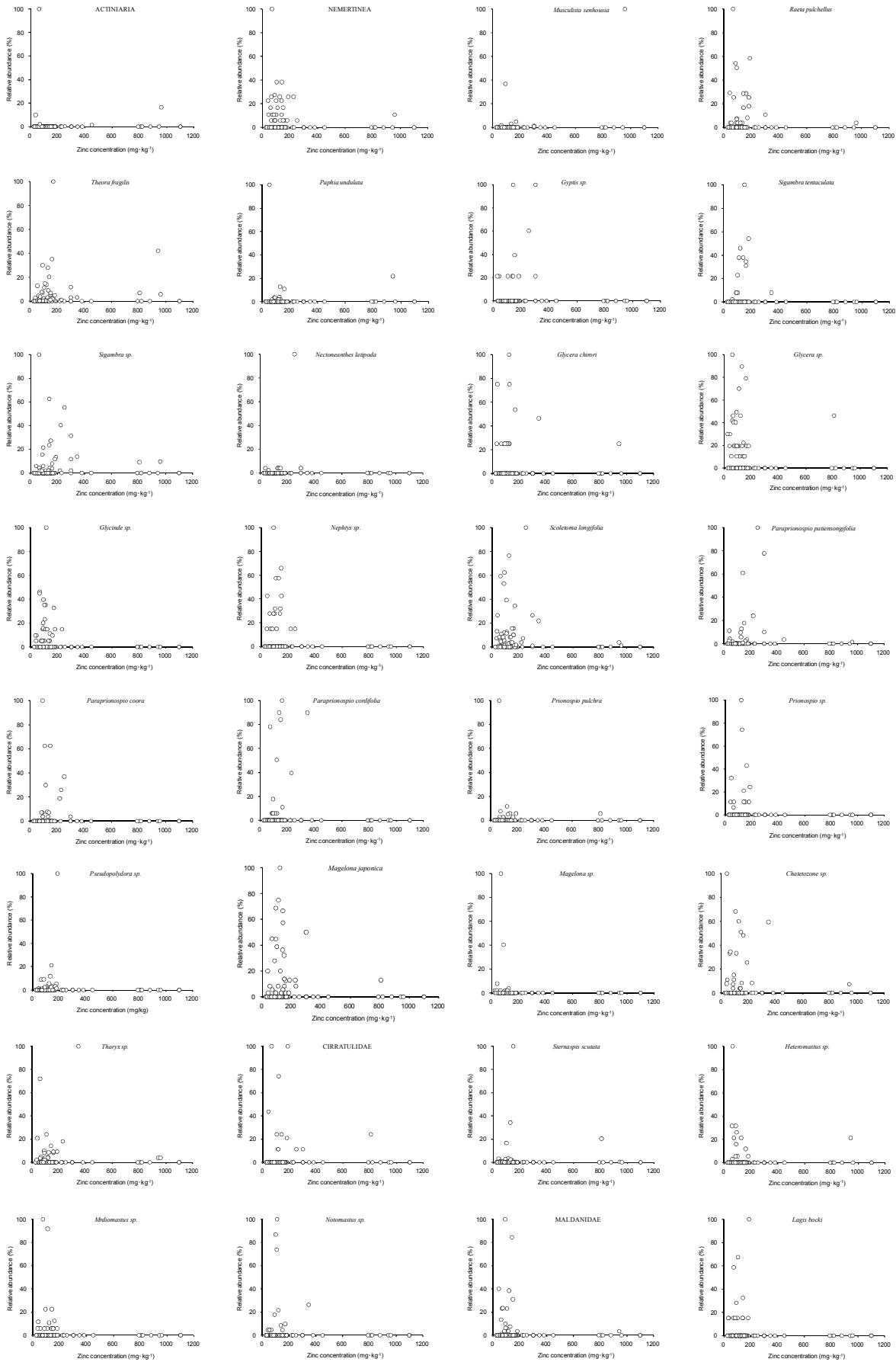


図-4.3 亜鉛濃度と底生生物群集相対個体数の関係



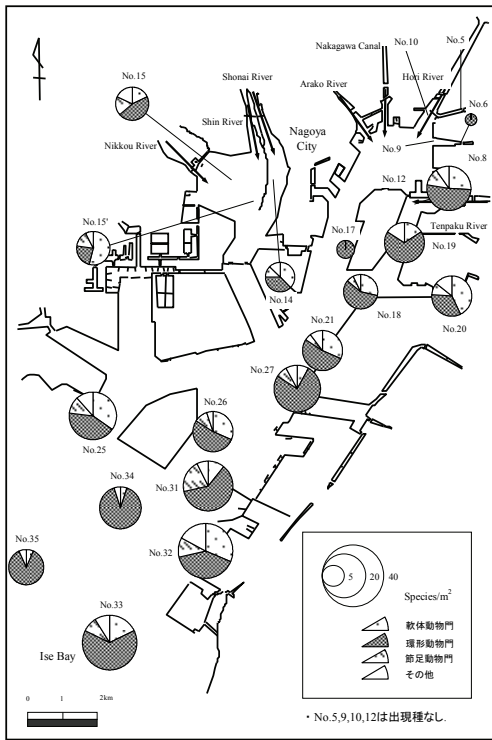


図-4.4(a) 底生生物種類数の平面分布 (門別)

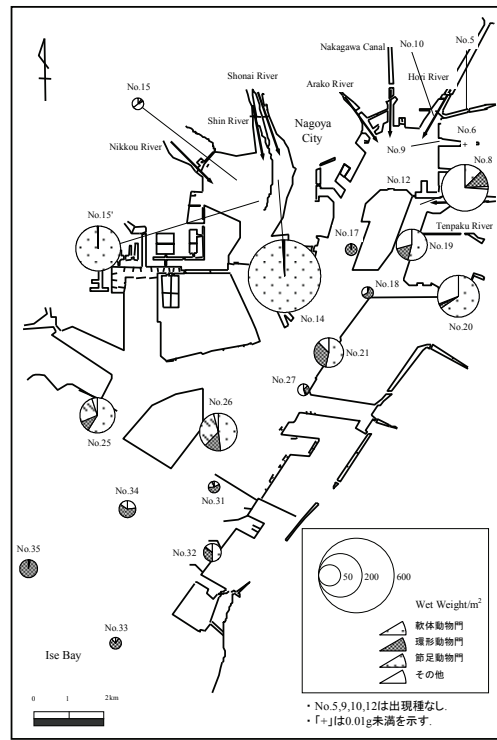


図-4.4(b) 底生生物湿重量の平面分布 (門別)

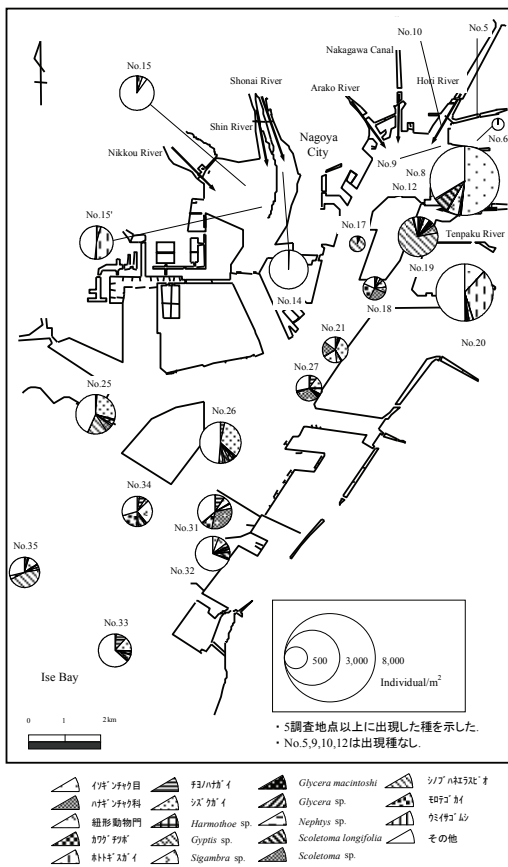


図-4.4(c) 主要な底生生物出現種の個体数

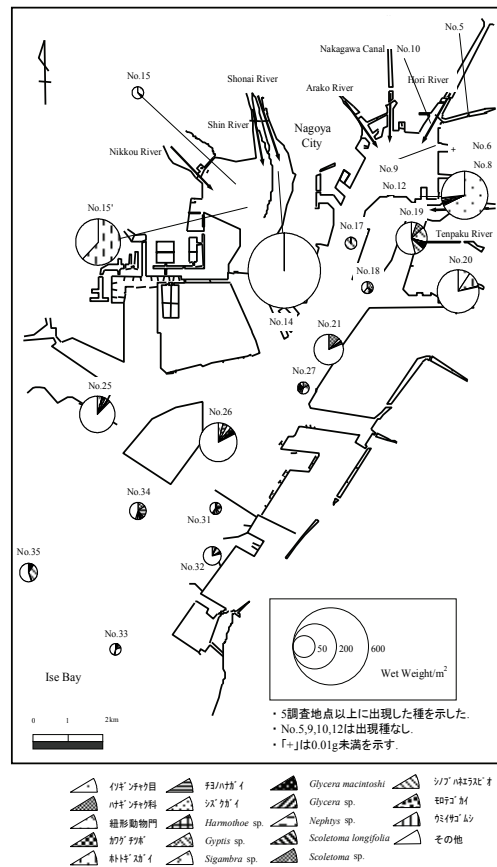


図-4.4(d) 主要な底生生物出現種の湿重量

#### 4.4 考察

##### (1) 重金属類濃度と生物影響に関して交絡する因子

##### a) 貧酸素水域と重金属汚染の空間同一性

今回の調査は、堆積物の性状の把握のための調査であることから、溶存酸素が調査されていない。生物の棲息環境として、最も影響のある要素である溶存酸素の影響によって、棲息できる底生生物種数は大きく制限されることは、容易に想定されるが、溶存酸素に代わるひとつの指標としては、堆積物中の有機物含有量がある。また、堆積物の基本的な性状情報として、その細かさの指標となる粘土+シルト分がある。粘土+シルト分以外は、砂もしくは礫となることから、この値が大きいほど細かい堆積物であったということが出来る。

図-4.5 に堆積物中の有機物含有量、粘土+シルト分と亜鉛、鉛の含有量の関係を示した。図-4.5 に示すように、有機物含有量と鉛、亜鉛の含有量は、ある程度の関連があり、有機物が多く含有する堆積物ほど鉛や亜鉛の含有

量が多いことが分かる。また、粘土+シルト分ともゆるやかな関係があり、細かい堆積物ほど重金属含有量が多く、細かい粒子の堆積物に多くの重金属が含有されていることが分かる。一般に、貧酸素化は、流れが緩い海域で粘土+シルト分が多く、また TOC 含有量が多いへドロ化した堆積物で多く認められる現象であるから、鉛や亜鉛の濃度と底生生物の棲息がある程度を示したとしても、それが、重金属の影響であるのか、貧酸素化の影響であるのかは、さらに詳細な検討が必要であると考えられる。そこで、堆積物中の貧酸素化による影響を分離して検討するために、溶存酸素に代わる指標として、堆積物の臭気（硫化水素臭の有無）の観察記録より、堆積物上の貧酸素化の状況を把握した。図-4.6 には、縦軸に底生生物種類数、横軸に堆積物中の TOC 濃度を示し、図中の凡例に、硫化水素臭の有無を示す。65 検体のうち、27 検体で硫化水素臭が観察された。硫化水素臭がある地点では、TOC  $20\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  付近の地点でややそれ以外の地点

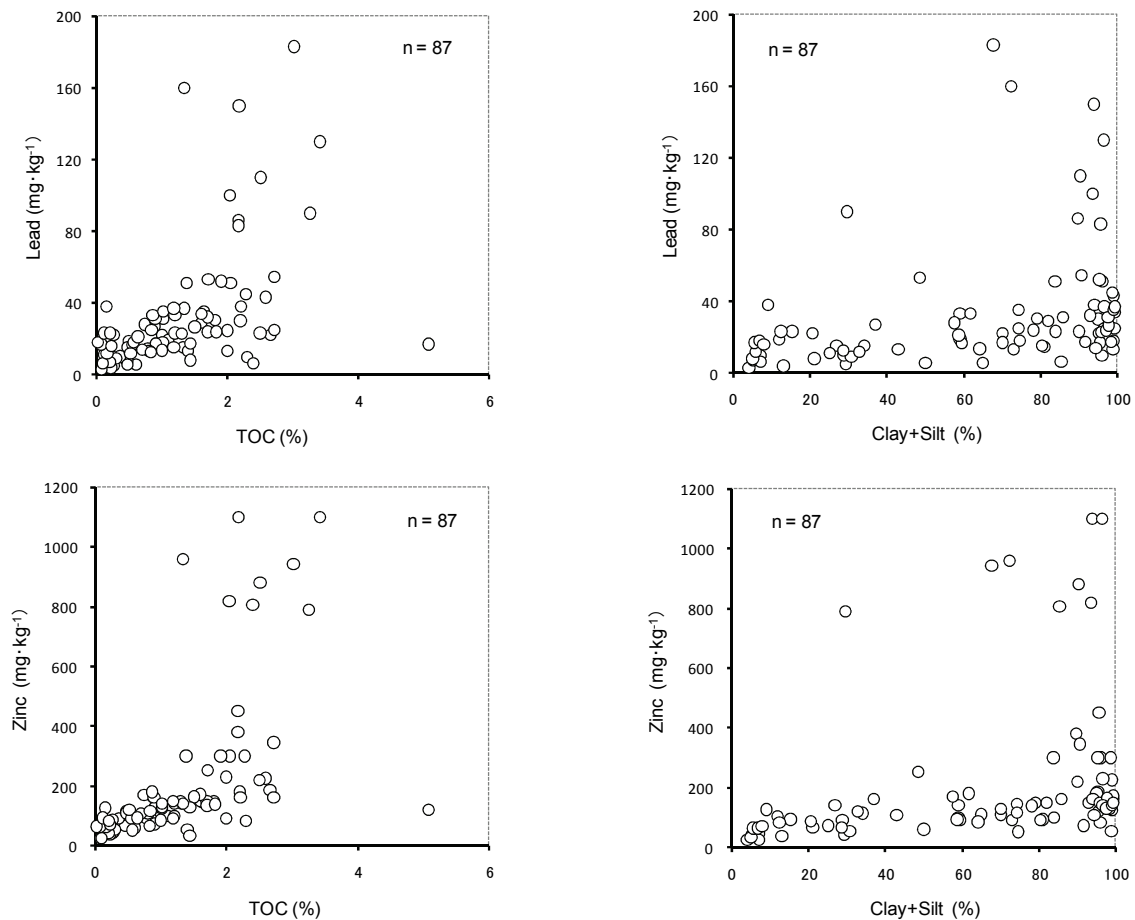


図-4.5 堆積物中の有機物含有量、粘土+シルト分と鉛および亜鉛含有濃度との関連

に比べて底生生物種類数が小さい地点が多い傾向にあるが、全体として硫化水素臭の有無によって棲息する底生生物種類数に大きな差は見られなかった。

b) 特定重金属類による底生生物影響の点数化

8 種類の重金属濃度をそのまま独立変数として、重回帰分析を行うと、調査地点の数に比較して、独立変数の数が大きくなり過ぎることから、重金属の影響についての変数を1つにすることをまず考えた。その一つの方法として、各元素の測定結果を、米国の底質ガイドライン値を基準として点数化する方法を試みた。点数化の方法は、測定値が ERL 以下である場合を 0 点、ERL 以上 ERM 未満が 1 点、ERM 以上を 2 点と定義をし、8 元素の測定値に対して、ERL 値、ERM 値と比較した結果を合算し、16 点が最大値となり、重金属類による汚染度が高いことを示す。このように点数化した数値を、特定重金属類汚染指標とした。重金属類汚染指標のように、重金属類の影響を総合化した指標で評価することにより、全体的な傾向が理解しやすいと考え、点数で評価を試みた。

図-4.7(a)に、特定重金属汚染指標と底生生物種類数の関係を示す。底生生物種類数は、汚染指標値が高くなるにつれて減少する傾向があるようにも見えるが明確ではなかった。次に図-4.7(b)に示す汚染指標と TOC の関係をみると、特定重金属汚染指標と、TOC の間に正の相関が認められているが、例外の点もあった。最後に汚染指標と粘土+シルト分の関係を図-4.7(c)に示す。粘土+シルト分の微細泥率が高いサンプルにのみ特定重金属汚染指標も高いサンプルが見られる。粒径が細かい堆積物に粒子状の重金属類が吸着しやすいことが原因であると考えられる。以上のことから、底生生物種類数は、特定重金属汚染指標値が低くなるにつれ増加傾向があるが、あまり明確ではなく、汚染指標が高いサンプルは粒子径の細かい堆積物に限られ、また有機物も高い傾向にあることがわかった。

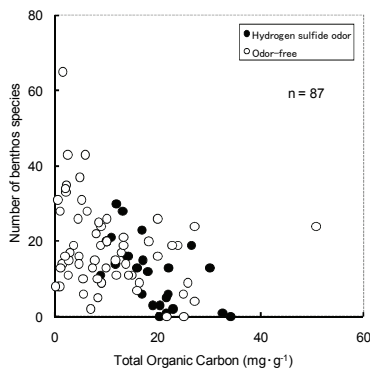


図-4.6 TOC と底生生物種類数の関係における堆積物中硫化水素臭の影響

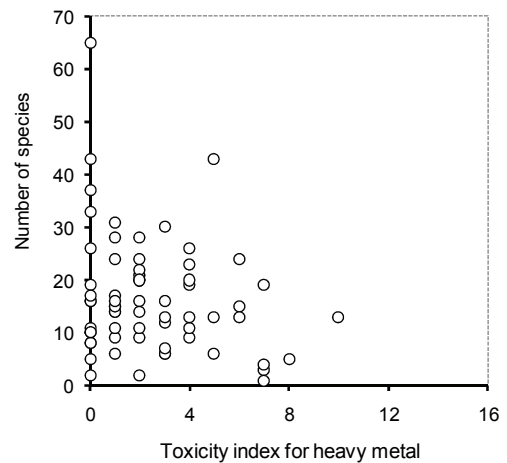


図-4.7(a) 特定重金属汚染指標と底生生物種類数の関係

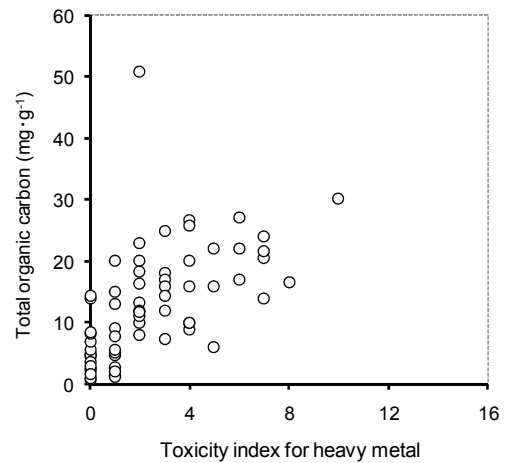


図-4.7(b) 特定重金属汚染指標と TOC の関係

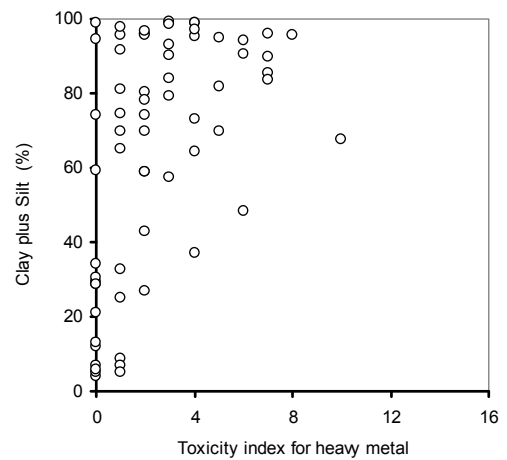


図-4.7(c) 特定重金属汚染指標と粘土+シルト分の関係

c) 重回帰分析による底生生物種類数に及ぼす要因の検討

堆積物中の重金属類含有濃度が与える底生生物種類数への影響要因を明らかにするために、従属変数 Y を底生生物種類数とし、独立変数  $X_1$  を特定重金属類汚染指標、 $X_2$  を TOC 含有量、 $X_3$  を粘土+シルト分として、各測定データ(N=65)を入力し、統計計算で汎用性があるとされている SPSS (バージョン 17) ソフトを用いて分析を行った。ここで、特定重金属類汚染指標は、TOC 含有量が高い堆積物で高い傾向にあり、粘土+シルト分の多い堆積物で高い傾向にあることから、この 3 変数は、必ずしも、独立ではないため、単純にその結果を解釈することはできないが、重回帰分析の結果としては、以下の式が得られた。

$$Y = 24.857 - 0.347X_1 + 0.086X_2 - 0.132X_3 \quad (4.1)$$

特定重金属類汚染指標に対する係数は負で、TOC に対する係数は正、シルト粘土分に対する係数は負であることがわかる。ただし、各係数の推定値は、データにバラつきが大きく、統計的に十分に有意とは言えない水準にあり、この結果を全面的に信用して考察することには、危険があるが、特定重金属汚染指標が高い堆積物、有機物濃度が低い堆積物、粘土+シルト分が高い堆積物には、多くの種類の底生生物が棲息することは難しいという傾向をこの式は示している。

ここで、疑問が生じるのは、すでに考察したように、単回帰で考えた場合には、有機物濃度が低い堆積物の方が、種類数が多くなる傾向が得られることである。すなわち、単回帰で考えた場合、底生生物種類数を指標とした場合、有機物濃度が大きくなると、底生生物種類数は減少する。また、底生生物湿重量を指標とした場合、有機物濃度が大きくなると、ある濃度までは、底生生物湿重量は増加するが、2%くらいを境に減少する。このことをまとめると、堆積物中有機物が低い場所では、たくさんの種類の底生生物がいるが、底生生物の存在量は少なく、少し有機物量が高くなった場所で底生生物存在量は最大値を取り、さらに有機物量が多くなると、棲息できる種類数、湿重量は大幅に減少する。

一方、得られた重回帰式の結果は、底生生物種類数が有機物量とともに増加することを示唆しており、単回帰での考察の逆になる。この理由は、特定重金属汚染指標と有機物含有量とともに独立変数として扱っていることによって説明できる。つまり、特定重金属汚染指標と有機物含有量とは正の相関関係にあるので、有機物汚染の

見られる海域と重金属汚染の見られる海域はある程度重複がある。したがって、特定重金属汚染指標に対する係数がマイナスになっていることで、すでに、有機物に対する影響が加味されていると考えられる。そして、特定重金属汚染指標と有機物に対する係数の符号が逆になっていることによって、重金属で汚染されているが、有機物では汚染されていない地域で、やや底生生物が少なくなる傾向や、その反対に重金属では汚染されていないが、有機物では汚染されている地域では、やや底生生物が多くなる傾向が式に反映されることになったと考えられる。つまり、底生生物の種類数が有機物や粒径によって大きく支配されているにしても、重金属類の毒性が底生生物の種類数に何らかの影響を与えている可能性を重回帰分析結果は示唆している。

#### (2) 底生生物種類数に着目した化学物質影響に関する考察

底生生物種類数を指標とし、重金属類含有濃度に対してプロットした結果を図-4.8(a)から(h)に示す。第2章で示した ERL 値、ERM 値と比較するために底生生物種類数を縦軸にした。図では、参考のために ERL 値、ERM 値を図中に示した。ERL は生物影響報告のデータを濃度の低い方から並べて 10%の値、ERM では同じく 50%の値である。

ここで、個体への毒性があることと個体群の消長への影響があること、群集としての存在種類数の間を単純に結びつけてよいかどうかは、議論が必要である。このような考えのもとに、図-4.8を再度、考察すると、ニッケルやクロムについては、ERM を超えた地点でも棲息する底生生物種類数の大きい海域が存在していることと、汚染の進んだ海域での試料数が少ないことから、今回の調査から明確に重金属類含有濃度と底生生物種類数の関係を議論することはできないと考えられる。ヒ素や銅についても、ERM 付近のデータがほとんどなく、今回の調査結果から、重金属濃度と底生生物種類の間に関係を見出すのは難しい。

一方、カドミウムと水銀については、わが国においては過去に水俣港や神通川において激的な公害を経験している。図-4.8(b),(g)に示したデータも有害性を強く示唆するように見える。しかし、すでに毒性が加味されたガイドライン値である ERL よりもかなり低濃度でも影響があるとの解釈が可能な図のプロット位置となっており、わが国の底生生物種類数が米国のデータベースの元になっているものよりも重金属感受性が強いのか、あるいは、当該重金属の持つ毒性ではなく、当該重金属以外の要因を含んで、見かけの重金属含有濃度依存性が評価されて

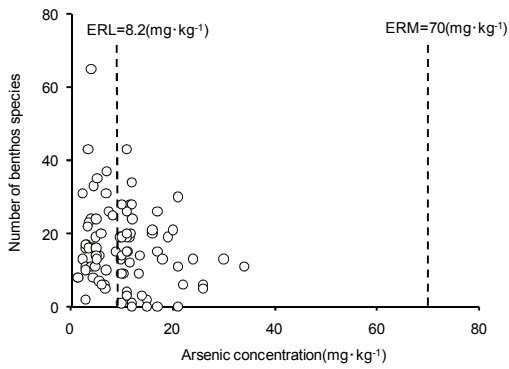


図-4.8(a) ヒ素含有濃度と底生生物種類数

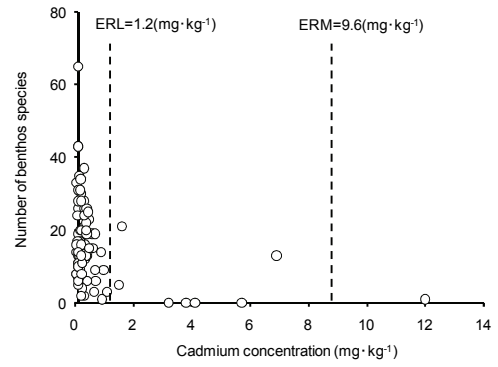


図-4.8(b) カドミウム含有濃度と底生生物種類数

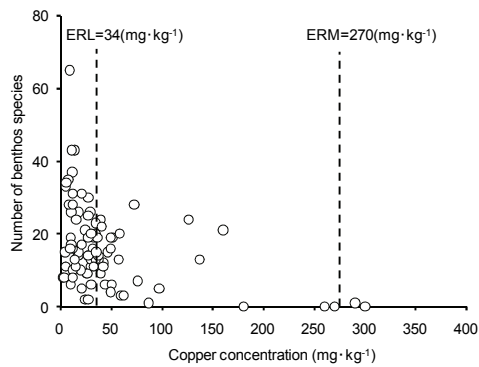


図-4.8(c) 銅含有濃度と底生生物種類数

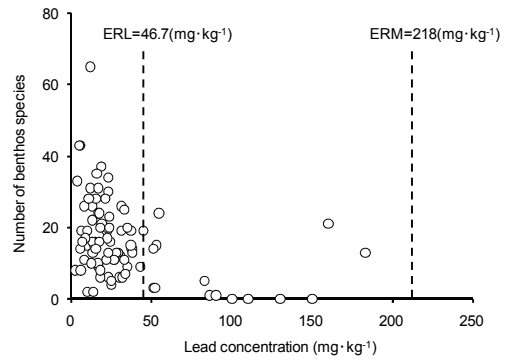


図-4.8(d) 鉛含有濃度と底生生物種類数

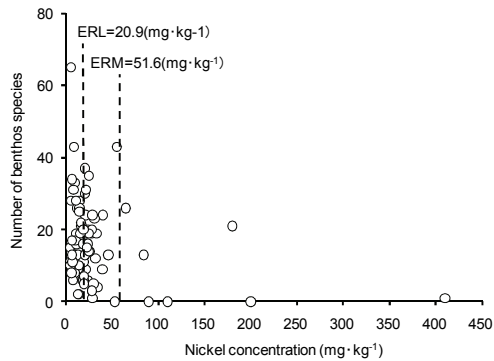


図-4.8(e) ニッケル含有濃度と底生生物種類数

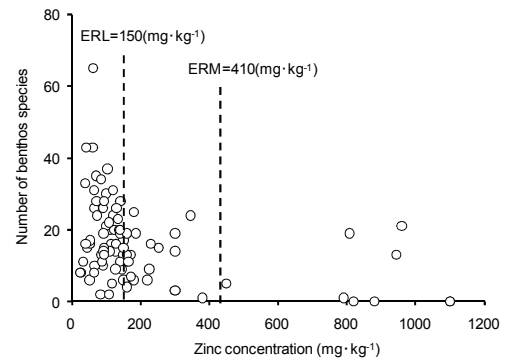


図-4.8(f) 亜鉛含有濃度と底生生物種類数

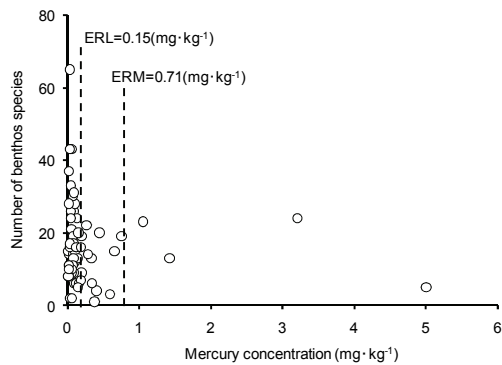


図-4.8(g) 水銀含有濃度と底生生物種類数

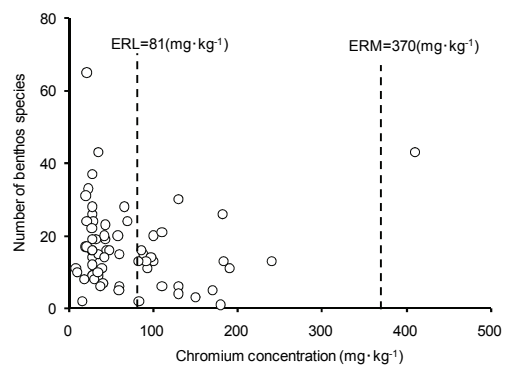


図-4.8(h) クロム含有濃度と底生生物種類数

いる可能性がある。重金属類含有濃度と底生生物の間に因果関係を見出すことができるかどうかは、明快な解釈が難しいが、カドミウムと水銀については、ERLに相当する軽微な底生生物棲息種類数への影響が、ERLよりも低い値で認められた。水銀については、ERMを超える場所においても、20種類を超える底生生物が見られており、また、カドミウムについては、ERM程度の汚染の進んだ海域が今回の調査地点に含まれなかったことから、ERMに相当するかなりの影響の見られる濃度の妥当性を今回の調査結果から判断することはできなかった。鉛についても、カドミウムと同じ傾向で、ERL以下の堆積物中鉛含有濃度で、底生生物棲息種類数に影響が出ているようにもデータからは見えるが、これが、鉛含有濃度の影響であるかどうかは、はっきり結論することは難しいと考えられる。また、ERM付近まで汚染の進んだ地点は調査地点に含まれなかったことから、ERMの妥当性を議論することはできなかった。亜鉛については、都市流出の影響を受けやすく、有機物汚染と亜鉛による汚染が空間的に一致することが多く、重金属の影響で底生種類数が制限されているのか、貧酸素など有機物汚染の影響で底生生物種類数が制限されているのか、要因の分離が難しいと考えられる。ただし、ERL,ERMの間での影響関係はあるともいえそうな結果である。ニッケルは、亜鉛と同様の傾向であるが、ERMを超過した検体が7検体存在していた。クロムについては、ERM未満での濃度範囲で、底生生物種類数が減少していた。ヒ素については、ERLからERM未満の間に分布しており、銅についても、ヒ素と同様の傾向であった。

#### 4.5 結論

堆積物中の化学物質含有濃度、底生生物群集の実態を整理しこれらの基礎データを得ることを目的とし、全国及び名古屋港において港湾堆積物の詳細調査を行い、共通で棲息する代表種を抽出した。さらに底生生物群集と堆積物基本指標ならびに重金属類の関係について解析を行った。得られた結論は以下の通りである。

(1) 全国及び名古屋港の港湾堆積物から出現した底生生物種類数は、422種類であり、そのうち10地点以上で出現した共通の種は32種であった。こうした共通種は、イソギンチャク目の種、シズクガイ、ホトトギスガイ、シノブハネエラスピオ、ダルマゴカイなど有機汚濁に強い種が多かった。

(2) 底生生物湿重量と種類数それぞれについて、堆積物中のTOCとの関係を調べた。TOCが増加するにつれてその環境で棲息しうる底生種類数の上限は減少する傾

向にあった。一方、底生生物湿重量についてはTOC含有量によって傾向が異なり、TOCが2%以下では棲息しうる底生生物湿重量はTOCの増加とともに増加する傾向にあったが、TOCが2%以上ではTOCの増加とともに減少する傾向にあった。

(3) 重金属類の影響についての変数を1つにすることを考え、各元素の測定結果を、米国の底質ガイドライン値を基準として点数化した総合指標として特定重金属汚染指標を提案し検討した。特定重金属汚染指標、有機物量、粒径を独立変数とした重回帰分析の結果、特定重金属汚染指標が大きくなるほど底生生物の種類数が小さくなる回帰係数が得られた。

(4) ニッケル、クロム、ヒ素、銅については、ERMを超えた地点でも棲息する底生生物種類数の多い海域が存在していることや汚染の進んだ海域での試料数が少ないことから、今回の調査から明確に重金属類と底生生物の関係を議論することはできなかった。カドミウムと水銀、鉛については、強い毒性が示唆され、ERLに相当する軽微な影響は、米国のERLよりも低い汚染濃度で認められた。ただし、底生生物種類数の見かけの重金属濃度依存性が貧酸素などの別の支配的な要因を強く受けている可能性があることを考慮する必要がある。かなりの影響が考えられるとされるERM値については、水銀についてはERMを超える汚染のあった場所においても、20種類を超える底生生物が存在していることや、また、カドミウム、鉛については、ERM程度の汚染の進んだ海域が今回の調査地点に含まれなかったことから、今回の調査結果に基づいてERMの妥当性を議論することはできなかった。亜鉛については、米国でのERL,ERMをそのままわが国の底生生物への重金属の影響のガイドライン値とすることに今回の測定データの上からは矛盾が少ないと考えられるが、重金属の影響で底生生物種類数が制限されているのか、貧酸素など有機物汚染の影響で種類数が制限されているのか、分離した影響の同定が難しかった。

## 5. 港湾域における有害化学物質の動態の把握

### 5.1 緒言

港湾域の有害化学物質管理において、化学物質汚染に関する実態把握調査によって何らかの汚染が見いだされた場合には、その汚染の起源や履歴を調べ、汚染の除去に要する費用の分担を定め、今後の汚染の継続性を見極める必要がある。また、堆積物から水中へ化学物質が回帰することによる二次汚染の程度を推定する必要性が生じる。これらの汚染の起源や履歴、今後の予測を含む化学物質の動態を明らかにするために、どのような調査が可能で、どの程度、化学物質の動態把握が可能であるかについて、本章では、疎水性有機化学物質のうち PAH 類を例に考察する。まず、疎水性有機物質の動態を把握する上で重要となる堆積物中での固相-水相間の分配平衡関係に影響を及ぼす因子を、名古屋港での現地観測や採取した堆積物を用いた室内実験によって調べる。次いで、港内における PAH 類の環境動態を把握するために、高潮防波堤内側を One Box としたマスバランスモデルを用いて、様々なパラメータを適切に評価した上で解析を行い、港湾堆積物の二次汚染源としての重要性を溶出量や巻き上げ量から推定する。

### 5.2 方法

#### (1) 現地調査

##### a) 調査位置と調査方法

名古屋港の港奥から港口にかけて、図-5.1 に示す 4 地点で現地調査を実施した。St.B, St.C の背後は工場等の立地が多い場所である。名古屋港への流入河川のうち、流量が多い河川は庄内川であり、St.C 地点はその影響を受けやすい位置にある。そのほか St.B の港奥側から天白川の流入がある。現地調査及び堆積物試料と直上水の試料採取は、平成 19 年 5 月 29 日、30 日に実施した。各地点での目視では、St.A~C では海中の懸濁物が多く、視程がほとんどない状況であった。海底の泥面の状態は St.A で泥面の 70%程度でバクテリアマットが確認されたが、その他の地点では確認されなかった。各地点とも堆積物表層の性状は、還元した堆積物であった。St.B~St.D はオリーブ黒、灰色の堆積物であり、浮泥が約 1 mm 堆積していた。

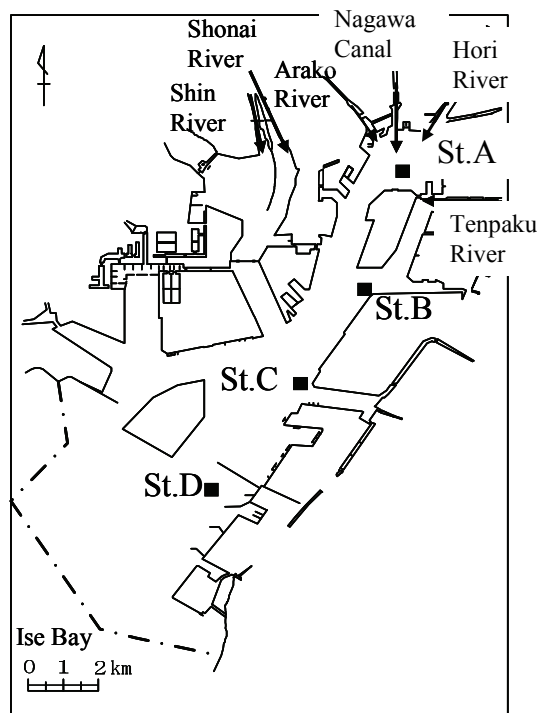
直上水試料の採水では、ニスキン採水器を使用し、溶存態・粒子態 PAH 類の分析に供した。ニスキン採水器は、海面表面の油膜等により採水器が汚染されないよう、ポンプにより採水した水深 5 m 付近の中層水を予め入れてから沈降させ、海中でフタを開けるようにした。潜水士

が海底面上 0.5 m に採水器を固定し、中性浮力で海底の堆積物表層を乱さないように姿勢を維持し、1 分間程度経過した後にはフタを閉めて直上水を約 10 L 採取した。

有機物種類分画用試料は、懸濁している有機物を定量可能な量を採取する必要があることから、海底直上の約 0.5 m 付近からポンプにて採水した。これら直上水試料の採取は、堆積物表層採取時の巻き上がりによる粒子の混入を防止するため、堆積物表層試料採取前に実施した。

堆積物表層試料は、潜水士により直径 20 cm、長さ 50 cm のアクリル製コアを使用し、不攪乱柱状泥を 4 地点で各地点 8 本採取した。柱状泥の採取にあたっては、可能な限り堆積物表面上に底生生物の巣穴がないところ、バクテリアマットがないところを選択し採取した。

採取した柱状泥は、船上に引き上げた後、帰港するまで船上でできるだけ振動を与えないよう注意し、光分解を防止するために、遮光用シートを覆い保管した。試料の輸送においては、堆積物の性状変化を抑えるため、採取した日に、18 °C (現場水温) の温度に設定した冷蔵庫により即日実験室へ搬入した。



Investigation spot	North latitude	East longitude
St.A	35°04' 38"	136°52' 45"
St.B	35°02' 35.67"	136°52' 7.39"
St.C	35°01' 01.68"	136°51' 6.40"
St.D	34°59' 11"	136°49' 24"

図-5.1 堆積物試料採取地点 (名古屋港 4 地点)

## (2) 試料調整

堆積物表層試料の鉛直方向での PAH 類濃度分布を測定するため、採取日翌日に柱状採泥試料の層切りを行った。採取した柱状採泥試料は、コア中の海水をサイフォンで、堆積物表層まで抜き、コア底部からコア中の堆積物試料を層切り装置により押し上げて、堆積物表層から 10 cm までの間を 2 cm 間隔で各層境界面を乱さないように 5 層採取した。層切り後の堆積物試料は、層毎にステンレス製容器に分取し、複数コア試料を各層容器にコンボジットした。その後、均一になるようスパーテルで混合し、共栓付褐色ガラスビンに分取し分析まで冷蔵(5°C)保管した。

間隙水試料については、各 4 地点 5 層に層切りした堆積物表層試料を、ガラス製共栓付沈殿管に分取した後、遠心分離機(日立製作所製 CT6D)を用いて毎分 2,500 回転で 10 分間遠心分離を行ったあと、上澄み液を間隙水試料として採取した。採取した間隙水試料は、ガラス繊維ろ紙(Whatman GF/B)を用いてろ過し、分析用試料として調製した。

有機物種類の分画は、アルカリ抽出して溶解しなかった残渣を、その他ヒューミンとし、アルカリで可溶化され、それを酸処理したときに沈殿する部分をフミン酸、沈殿しない可溶部をフルボ酸とした。

直上水中の SS および POC (粒子状有機炭素) は、ガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C)で回収した。有機物種類の分画については、堆積物試料と同様に、フルボ酸、フミン酸、その他ヒューミンを測定し、その測定結果の比率で POC を配分した。分析は CHN コーダーで定量した。

## (3) 室内実験

### a) 吸着実験

実験用試料としたのは、図-5.1 に示す名古屋港現地観測の際に採取した St. A, B, C, D の 4-6cm の層の 4 試料である。現地観測での採取後、各堆積物試料コアはガラス瓶に入れ、4°C の冷暗室で保存した。表-5.1 に実験用試料の含水率、強熱減量、密度、全有機炭素 (TOC)、全有機窒素 (TON)、フルボ酸、ヒューミン酸、ヒューミンを示す。

吸着実験ではまず、湿泥約 0.1 g を計量したのち遠沈管に分取し、表-5.2 に示した組成の人工海水で 50 mL まで希釈した。次いで、PAH 類標準溶液 20 mg・L<sup>-1</sup> を 100 μL 添加し、250 rpm で振とうした。振とう時間は 5 min, 1 hr, 24 hr, 48 hr である。振とうは温度、光分解の影響を少なくするため 25°C の暗室で行った。振とう後、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。上澄み液をガラス繊維ろ紙 (Whatman 社製 GF/B, 保持粒子径 1 μm) でろ過を行い、溶存態と粒子態に分離した。溶存態濃度、粒子態濃度を測定し、港湾堆積物への PAH 類の吸着量を定量化した。コントロールサンプルとして人工海水のみについても同一の操作を行い、溶存態濃度を測定した。溶存態濃度、粒子態濃度の測定方法を以下に示す。

溶存態 PAH 類濃度は以下のように測定した。ろ過した溶液を分液漏斗に移し、ヘキサン 10 mL、PAH 類内標準溶液 50 mg・L<sup>-1</sup> を 5 μL 添加し、5 分間振とうした。ヘキサン相を 10 mL 試験管に分取し、60°C および窒素気流下で濃縮した。濃縮液を 200 μL バイアル瓶に移し試験液とし、GC/MS に注入、溶存態 PAH 類濃度の測定を行った。

表-5.1 吸着・脱着実験に用いた堆積物試料の物理指標の結果 (名古屋港)

		Moisture content %	Ignition loss %	Density <sub>3</sub> g・cm <sup>-3</sup>	TOC mg・g <sup>-1</sup>	TON mg・g <sup>-1</sup>	Fulvic acid mg・g <sup>-1</sup>	Humic acid mg・g <sup>-1</sup>	Humin mg・g <sup>-1</sup>	Silt+Clay content %
St.A	0-2 cm	78.5	15.6	2.513	38.4	4.18	8.5	6.6	18.0	97
	2-4 cm	79.2	17.2	2.465	36.8	3.90	7.7	4.9	16.0	96
	4-6 cm	81.2	21.1	2.516	35.0	3.49	7.3	5.2	17.2	96
	6-8 cm	78.6	17.0	2.532	34.7	3.59	7.5	4.2	16.9	97
	8-10 cm	78.5	17.3	2.516	36.1	3.52	7.2	4.9	16.6	97
St.B	0-2 cm	58.2	10.9	2.622	31.8	1.99	4.4	2.3	25.8	90
	2-4 cm	58.4	11.1	2.611	32.9	1.91	4.1	2.1	26.9	90
	4-6 cm	60.7	11.3	2.627	31.7	1.91	4.0	1.6	27.1	92
	6-8 cm	59.3	10.9	2.632	32.3	1.72	3.7	3.4	25.6	92
	8-10 cm	58.8	11.4	2.621	33.7	1.90	3.7	3.4	24.4	92
St.C	0-2 cm	60.6	10.0	2.606	21.9	2.16	4.9	5.0	11.4	96
	2-4 cm	59.3	9.5	2.638	19.8	1.91	4.5	4.2	11.6	95
	4-6 cm	59.7	10.4	2.586	20.4	1.96	4.2	3.8	11.9	94
	6-8 cm	60.6	10.1	2.616	20.1	1.88	3.9	1.3	12.7	94
	8-10 cm	60.4	10.4	2.589	20.2	1.91	4.1	3.1	12.3	95
St.D	0-2 cm	42.9	7.8	2.674	16.0	1.07	2.9	1.2	13.4	74
	2-4 cm	35.3	9.2	2.668	13.7	0.91	2.1	0.6	13.5	65
	4-6 cm	35.2	8.4	2.674	11.7	0.85	1.9	0.7	11.1	62
	6-8 cm	32.1	7.5	2.670	14.7	0.86	1.8	0.7	12.7	63
	8-10 cm	31.3	8.7	2.678	13.1	0.80	1.7	0.8	15.4	61



表-5.2 吸着・脱着実験に用いた人工海水の組成

unit : g·kg <sup>-1</sup>					
NaCl	MgCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	NaHCO <sub>3</sub>
23.4	4.98	3.91	1.100	0.66	0.192

粒子態 PAH 類濃度はアルカリ溶媒加熱抽出法によって以下のように測定した。遠心分離およびろ過後に遠沈管に残った湿泥に水酸化カリウム 0.5 g を溶解させたエタノール 10 mL と PAH 類内標準溶液 50 mg·L<sup>-1</sup> を 5 μL 加え、70°C で 1 時間加熱した。加熱後、超音波を 5 分間あて、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。上澄み液を分液漏斗に移し、超純水 10 mL、ヘキサン 10 mL を加え 5 分間振とうした。ヘキサン相を 10 mL 試験管に分取し、60°C および窒素気流下で濃縮した。濃縮液を 200 μL バイアル瓶に移し試験液とし、GC/MS に注入、粒子態 PAH 類濃度の測定を行った。

#### b) 脱着実験

名古屋港堆積物試料に対する PAH 類の脱着実験を以下のように行った。実験用試料としたのは吸着実験に用いた試料のうち図-5.1 に示す名古屋港 St. B の 4-6 cm の層、1 種類である。現地観測での試料採取後、実験開始までの保存方法は吸着実験と同じである。

まず、湿泥約 10 g を遠沈管に分取し、人工海水で 50 mL まで希釈した。実験で使用した人工海水の組成も吸着実験と同じ組成である。堆積物試料と人工海水が入った遠沈管を 250 rpm で振とうした。振とう時間は 5 min, 1 hr, 24 hr, 8 day, 21 day である。振とうは温度、光分解の影響を少なくするため 25°C の暗室で行った。振とう後、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。上澄み液をガラス繊維濾紙 GF/B (を用いてろ過し、溶存態と粒子態に分離した。溶存態濃度、粒子態濃度を測定し、堆積物試料からの PAH 類の脱着量を定量化した。コントロールサンプルとして人工海水のみについても同一の操作を行い、溶存態濃度を測定した。溶存態濃度、粒子態濃度の測定方法を以下に示す。

溶存態 PAH 類濃度は以下のように測定した。ろ過した溶液を分液漏斗に移し、ヘキサン 10 mL、PAH 類内標準溶液 50 mg·L<sup>-1</sup> を 5 μL 添加し、5 分間振とうした。ヘキサン相を 10 mL 試験管に分取し、60°C および窒素気流下で濃縮した。濃縮液を 200 μL バイアル瓶に移し試験液とし、GC/MS に注入、溶存態 PAH 類濃度の測定を行った。粒子態 PAH 類濃度はアルカリ溶媒加熱抽出法によって以下のように分析した。遠心分離およびろ過後に遠沈管に残った湿泥に水酸化カリウム 1.25 g を溶解させたエタノール 25 mL と PAH 類内標準溶液 50 mg·L<sup>-1</sup> を 5 μL

加え、70°C で 1 時間加熱した。加熱後、超音波を 5 分間あて、3000 rpm で 5 分間遠心分離した。上澄み液を分液漏斗に移し、超純水 10 mL、ヘキサン 10 mL を加え 5 分間振とうした。ヘキサン相を 10 mL 試験管に分取し、試験液とした。試験液を 200 μL バイアル瓶に移し、GC/MS に注入、粒子態 PAH 類濃度の測定を同時に行った。

#### c) 分解実験

図-5.1 に示す名古屋港 St. A, B, C, D の堆積物試料約 150g をそれぞれ 200mL 茶褐色デュラン瓶に分取・密閉し、嫌気状態とした。温度の影響を見るために 25°C と 40°C で保存する瓶を用意し、それぞれの温度に設定した暗室に静置した。100 日後、180 日後に各デュラン瓶から堆積物試料を約 1g ずつ採取し粒子態濃度を測定した。初期濃度を現地調査時での測定値とし、嫌気性条件での分解量を定量化した。PAH 類濃度測定時には堆積物試料の含水率、強熱減量の測定も行った。

#### d) 静置溶出実験

港湾堆積物に含まれる PAH 類の堆積物から海水への移行を把握するために、静置溶出実験を行った。実験用試料は、名古屋港 St. B の堆積物を用い、試料採取は、アクリルコア (直径 20cm, 長さ 100cm) を用いた柱状採泥により行った。試料は、n=3 として実験を行った。

静置溶出実験は、柱状採泥試料に同地点で採取した堆積物直上水と入れ替え、PAH 類の堆積物からの海水への移行を検証した。実験試料の調製は、アクリルコア中の直上水をサイフォンで抜き取り、アクリルコア下部のフタを緩め、高さ 30cm になるよう堆積物試料を抜き取った。予めガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/B, 保持粒子径 1 μm) でろ過した同地点の堆積物直上水 (海底面直上 0.5m) を表層の粒子が巻き上がらないようコア底面から高さ 95cm となるまでゆっくりと加えた。

静置溶出実験は、調製した実験試料に採水管、エアレーション管を取り付け、実験期間中の直上水の攪拌はエアレーションの気泡による方法とした。また、試料と接触する採水管、エアレーション配管はガラス製のものを使用し、PAH 類の吸着を極力抑えることとした。

静置溶出実験の条件として温度は、試料採取時の現場水温 18°C とし、DO 濃度の条件は飽和条件とした。PAH 類測定用試料の採水は、開始時、7 日、20 日後に直上水を採取した。また、採水時に実験室の室温、実験用試料の水温、DO、底面から堆積物の高さ、直上水の高さ、採取管及びエアレーション管の位置を記録した。試料の前処理として PAH 類測定用試料は、ガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/B, 保持粒子径 1 μm) でろ過を行い、濁度測定用の試料については未ろ過試料とした。

(4) マスバランスモデル

a) モデル基礎式の考え方

名古屋港における現地観測，室内実験から得られたデータをマスバランスモデルに適用し，名古屋港における PAH 類の環境動態について検討を行った。名古屋港を水層 (Water layer)，堆積物層 (Sediment layer) に分割し，堆積物層はさらに表層の混合層とその下層となる堆積層の 2 層に分割した。混合層が実質的に海水と PAH 類の交換を行う層である。混合層の深さは生物攪乱，潮汐や海水の流れによる混合によって変化する。堆積層は港湾域の堆積物の大部分を構成するが，海水には直接物質のやりとりは生じないものとした。

物質の存在形態としては溶存態と懸濁態を考慮し，各層での物質濃度は均質と仮定した。それらの輸送過程としては，水から堆積物表層混合層との間で粒子の沈降，化学物質の拡散，再懸濁を考え，混合層と堆積層間は化学物質の埋没，港外との交換には，潮汐による流出を考慮した。また，大気とのやりとりとしては化学物質の揮発を考慮した。また，各層での分解過程を考慮した。図-5.2 にモデルの概念図を示す。

港湾域における化学物質の長期挙動に関するマスバランスモデルは Mackey ら (Mackey et al., 1994) や Davis (Davis, 2004) によって考案された。また，Greenfield ら (Greenfield et al., 2005) は San Francisco Bay における

PAH 類の長期挙動のシミュレーションに適用している。しかしながら，Mackey ら (Mackey et al., 1994) や Davis (Davis, 2004)，Greenfield ら (Greenfield et al., 2005) の解析では，潮汐による海水の交換が考慮されていない。

本研究では，名古屋港の境界を高潮防波堤の位置に設定し，それよりも港内側をモデル領域とした。表-5.3 に解析領域の諸元とともに，領域に出入りする流入量及び流出量を示す。名古屋港では一日の潮汐で約  $83,200,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  の海水が交換している。これは名古屋港港内の海水量の約  $19\% \cdot \text{day}^{-1}$  が一日の潮汐によって交換していることになる。名古屋港への主な流入河川は庄内川と天白川である。庄内川の平均流量は，庄内川水系の流域及び河川の概要 (国土交通省河川局，2005 年 11 月) より  $2,220,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  であった。天白川は，流域面積と年間降雨，流出係数を 0.6 として平均流量を概算すると， $289,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  である。堀川，中川運河などその他の河川は主に下水処理水を流している都市河川である。名古屋市の下水処理量は  $1,104,810 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  である。名古屋市の面積と年間降雨，流出係数を 0.6 とし，その他の河川の雨水流出量を概算すると， $794,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  である。これらを合計し名古屋港への全流入量を求めると  $4,410,000 \text{ m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$  となる。これは対象領域とした名古屋港港内の海水量の約  $1.0\% \cdot \text{day}^{-1}$  となる。名古屋港に対するモデルでは海水中の PAH 類に対しては潮汐の影響が

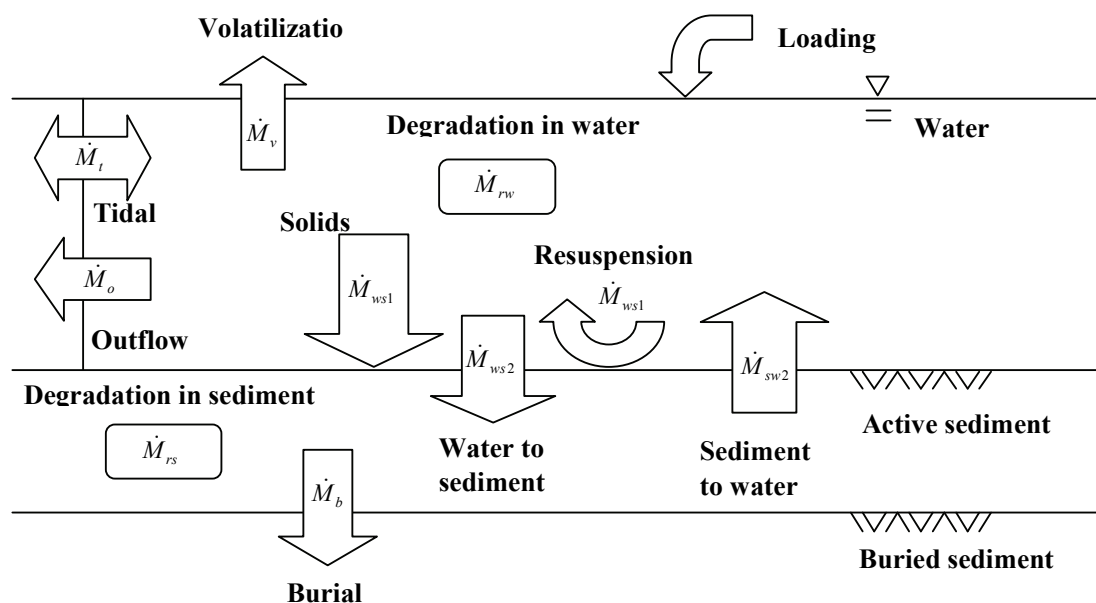


図-5.2 名古屋港における PAH 類の環境動態を推定するマスバランスモデルの概念図

大きいと考えられるので潮汐による海水交換の項を導入した。

海水への PAH 類の流入は、PAH 類の環境負荷、PAH 類の吸着した混合層からの堆積物の再懸濁、混合層中の溶存態 PAH 類の海水への拡散、潮汐による港外の PAH 類の流入を含む。海水からの PAH 類の流出は、大気への揮発、海水中の吸着態・懸濁態 PAH 類の港外への流出、海水中の懸濁態 PAH 類の混合層への堆積、海水中の溶存態 PAH 類の混合層への拡散、海水中で分解、潮汐による港外への PAH 類の流出を含む。

混合層への PAH 類の流入は、海水中の懸濁態 PAH 類の堆積物層への沈降、海水中の溶存態 PAH 類の堆積物層への拡散を含む。混合層からの PAH 類の流出は、PAH 類の吸着した混合層からの堆積物の再懸濁、混合層中の溶存態 PAH 類の海水への拡散、堆積物層への埋没、混合層中での分解を含む。海水、混合層中の PAH 類の生物相への取り込み・濃縮はモデルに含まない。以上より、港湾域での PAH 類の長期挙動は以下の基礎式(式 5.1, 5.2)で表わされる。

$$\frac{\Delta M_w}{\Delta t} \equiv \dot{M}_w \quad (5.1)$$

$$\dot{M}_w = L + \dot{M}_{sw1} - \dot{M}_v - \dot{M}_o - \dot{M}_{rw} - \dot{M}_{ws} - \dot{M}_t$$

$$\frac{\Delta M_s}{\Delta t} \equiv \dot{M}_s \quad (5.2)$$

$$\dot{M}_s = \dot{M}_{ws} - \dot{M}_{sw} - \dot{M}_b - \dot{M}_{rs}$$

ここに、

- $M_w$  : 海水中の溶存態・粒子態 PAH 類の総量 (kg)
- $M_s$  : 混合層中の溶存態・粒子態 PAH 類の総量 (kg)
- $L$  : 海水への PAH 類環境負荷量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_v$  : 海水から大気への揮発量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_o$  : 海水から港外への流出量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{rw}$  : 海水中で分解量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_t$  : 海水から港外への潮汐による交換量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_b$  : 混合層から堆積物層への埋没量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{rs}$  : 混合層中での分解量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{sw} = \dot{M}_{sw1} + \dot{M}_{sw2}$  : 混合層から海水への移動量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{sw1}$  : 混合層の粒子態再懸濁量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{sw2}$  : 混合層から海水への溶存態拡散量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{ws} = \dot{M}_{ws1} + \dot{M}_{ws2}$  : 海水から混合層への移動量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{ws1}$  : 海水中で粒子態沈降水量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )
- $\dot{M}_{ws2}$  : 海水から混合層への溶存態拡散量 ( $\text{kg} \cdot \text{day}^{-1}$ )

表-5.3 マスバランスモデルに用いた名古屋港への負荷量

	unit	Best estimate
Effluent of WWTPs in Nagoya city	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	1,100,000
Average discharge of Shounai river	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	2,220,000
Annual rainfall	$\text{m} \cdot \text{year}^{-1}$	1.48
Runoff coefficient	unitless	0.6
Basin area of Tenpaku river	$\text{m}^2$	119,000,000
Area of Nagoya city	$\text{m}^2$	326,000,000
Average discharge of Tenpaku river	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	289,000
Average runoff of Tenpaku river	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	794,000
Total influent of Nagoya-port	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	4,410,000
Area of Nagoya-port	$\text{m}^2$	32,000,000
Average depth of Nagoya-port	m	14
Water volume of Nagoya-port	$\text{m}^3$	448,000,000
Average tidal range of Nagoya-port	m	1.3
Average tidal exchange amount of Nagoya-port	$\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$	83,200,000
Average tidal exchange ratio of Nagoya-port	$\% \cdot \text{day}^{-1}$	18.6
Average runoff exchange ratio of Nagoya-port	$\% \cdot \text{day}^{-1}$	0.98

b) 内部パラメータの設定

表-5.4 に名古屋港の水層、堆積物層に関する入力データを示す。マスバランスモデルでは港内、港外（ボックス内、ボックス外）の浮遊懸濁物質(SS)、PAH 類の溶存態・粒子態濃度を入力する必要がある。港湾の形状を考慮し、現地観測地点 St. A, B, C の平均値を港内（ボックス内）の代表値、St. D の値を港外（ボックス外）の代表値とした。対象物質は現地観測において高濃度で検出され、

定量精度の高い Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の3物質とした。また、対象物質はそれぞれ2, 4, 5環の物質であり、環数によって物性が大きく変化する PAH 類の動態を補完し得ると考えた。表-5.5 にモデルに入力する対象物質の溶存態・粒子態濃度を示した。 $M_w$ ,  $M_s$  の初期値は現地観測時に得られた水中溶存態・粒子態 PAH 類濃度、堆積物中溶存態・粒子態 PAH 類濃度から算出した。表-5.6 に  $M_w$ ,  $M_s$  の初期値を示す。

表-5.4 マスバランスモデルに入力した名古屋港のデータ

Parameter	Symbol	unit	Ave. of St.A,B,C	St.D
Water surface area	$A_w$	m <sup>2</sup>	32,000,000	-
Sediment surface area	$A_s$	m <sup>2</sup>	32,000,000	-
Depth of water	$H_w$	m	14	-
Depth of active sediment layer	$H_s$	m	0.2	-
Water volume	$V_w$	m <sup>3</sup>	448,000,000	-
Sediment volume of bay	$V_s$	m <sup>3</sup>	6,400,000	-
Water temperature	$T$	°C	20	-
Water outflow	$q$	L·day <sup>-1</sup>	4,410,000,000	-
Suspended solid in water column	$SS_w$	kg·L <sup>-1</sup>	0.0000107	-
Suspended solid in outer water	$SS_o$	kg·L <sup>-1</sup>	-	0.000001
Moisture ratio	$\theta$	kg·L <sup>-1</sup>	0.711	-
Dry density of sediment	$P_{ss}$	kg·L <sup>-1</sup>	2.58	-
Sediment burial mass transfer coefficient	$MTC_b$	m·day <sup>-1</sup>	0.0000257	-
Solids setting rate	$MTC_s$	m·day <sup>-1</sup>	2.64	-
Average wind speed	$U$	km·hour <sup>-1</sup>	19.8	-
Average tidal exchange amount	$V_t$	L·day <sup>-1</sup>	83,200,000,000	-
Concentration of solids in sediment	$pd_s$	kg·L <sup>-1</sup>	0.747	-
Resuspension flux of sediment solids	$Re_s$	kg·day <sup>-1</sup>	286,000	-

表-5.5 PAH 類濃度の入力データ

	Active Sediment layer		Water column		Outer water	
	Solid phase	Dissolved phase	Solid phase	Dissolved phase	Solid phase	Dissolved phase
	$C_{ss}$ (ng·g-dry <sup>-1</sup> )	$C_{ws}$ (ng·L <sup>-1</sup> )	$C_{sw}$ (ng·g-dry <sup>-1</sup> )	$C_{ww}$ (ng·L <sup>-1</sup> )	$C_{so}$ (ng·g-dry <sup>-1</sup> )	$C_{wo}$ (ng·L <sup>-1</sup> )
Naphthalene	1,492	9.5	767	5.6	250	1.5
Pyrene	4,047	11.7	2,767	3.5	490	0.32
Benzo(b)fluoranthene	2,527	1.5	1,833	0.16	330	0.00

表-5.6 海水中・混合層中の溶存態 ( $M_w$ ) と粒子態 ( $M_s$ ) の総量

	Initial mass (kg)	
	$M_w$	$M_s$
Naphthalene	6.2	7,129
Pyrene	14.8	19,337
Benzo(b)fluoranthene	8.8	12,074

混合層の深さ、PAH 類沈降速度、PAH 類分解速度のように不確定なパラメータについては値に幅を持たせ、その影響の程度を見積もった(Sensitivity Analysis)。混合層の深さは、マスバランスモデルにおいて重要なパラメータの一つであり、混合層の深さが、海水と PAH 類の交換を行う堆積物量（混合層）を決定する重要な因子となるが、混合層の深さは生物攪乱、潮汐や海水の流れによる混合によって変化することが知られている。名古屋港の混合層の深さの算定に利用できるデータは極めて少ない。

例えば、U.S. Geological Survey によって Richardson Bay, San Pablo Bay で 1990 年代初めに採取された堆積物コアの詳細な調査がなされている(van Geen et al., 1999, Fuller et al., 1999, Venkatesan et al., 1999)。Richardson Bay では  $^{210}\text{Pb}$  の鉛直濃度分布から混合層（混合層）の深さは 33 cm であると算定されている。Boudereau (Boudereau, 1994)は港湾堆積物中の生物攪乱による混合層（混合層）の深さは一般的に  $9.8 \pm 4.5$  cm としている。また一般的に、波浪による堆積物の混合層（混合層）の深さは、高波時には 20 cm 程度になり得る (Davis, 2004)と報告されている。

このように、パラメータを設定する上で信頼できる既往データが少ないため、混合層の深さを推定することは難しい。そこで、本モデルでは、10, 20, 30 cm と値を変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もることとした。

#### ① $\dot{M}_v$ : 海水から大気への PAH 類揮発量

PAH 類揮発移動量  $\dot{M}_v$  は、海水の表面積  $A_w$  と体積  $V_w$  の比、PAH 類揮発量  $MTC_v$ 、海水中の SS, PAH 類溶存態・粒子態濃度で記述される。PAH 類揮発量  $MTC_v$  は、Two-film model を用いて推定した。Two-film model は一般に PCB(Polychlorinated Bisphenyls)の水-気相間の輸送の推定に用いられる(Hornbuckle et al., 1994, Gobas et al. 1995, Zhang et al., 1999)。ヘンリー定数 H は温度に依存するので、無次元ヘンリー定数 DH を用いて補正を行う。水相 PAH 類揮発量  $MTC_w$ 、気相 PAH 類揮発量  $MTC_a$  は Hornbuckle ら(Hornbuckle et al., 1994)によって実験的に推定式が提案されている。気相 PAH 類拡散係数  $D_{PAHs,air}$ 、気相 PAH 類拡散係数  $D_{PAHs,air}$ 、気相 H<sub>2</sub>O 拡散係数  $D_{H_2O,air}$ 、水相 PAH 類拡散係数  $D_{PAHs,water}$ 、水相 CO<sub>2</sub> 拡散係数  $D_{CO_2,water}$  の算定は、Hayduk and Laudie' s Method を用いた EPA On-Line Tools for Site Assessment Calculation の Estimated Diffusion Coefficients in Air and Water-Extended Chemical Range (<http://www.epa.gov/athens/learn2model/part-two/onsite/index.html>) により行った。

表-5.7 に算定された PAH 類揮発量  $MTC_v$ 、水相 PAH 類揮発量  $MTC_w$ 、気相 PAH 類揮発量  $MTC_a$  を示す。

$$\dot{M}_v \equiv \frac{\Delta M_v}{\Delta t}$$

$$\dot{M}_v = A_w \cdot MTC_v \cdot C_{ww} \quad (5.3)$$

$$\frac{1}{MTC_v} = \frac{1}{MTC_w} + \frac{1}{DH \cdot MTC_a}$$

$$DH = \frac{H}{8.314 \cdot (T + 273)} \quad (5.4)$$

$$MTC_a = MTC_{a,H_2O} \left( \frac{D_{PAHs,air}}{D_{H_2O,air}} \right)^{0.61} \quad (5.5)$$

$$MTC_w = MTC_{w,CO_2} \left( \frac{Sc_{PAHs}}{Sc_{CO_2}} \right)^{-0.5} \quad (5.6)$$

$$MTC_{a,H_2O} = 0.2 \cdot U + 0.3 \quad (5.7)$$

$$MTC_{w,CO_2} = 0.45 \cdot U^{1.64} \quad (5.8)$$

$$Sc_{PAHs} = \frac{\nu}{D_{PAHs,water}} \quad (5.9)$$

$$Sc_{CO_2} = \frac{\nu}{D_{CO_2,water}} \quad (5.10)$$

ここで、

$A_w$	: 水相(Water column) の表面積(m <sup>2</sup> )
$MTC_v$	: PAH 類揮発量 (m <sup>3</sup> ·day <sup>-1</sup> )
$C_{ww}$	: 海水中の PAH 類溶存態濃度 (ng·L <sup>-1</sup> )
$V_{ww}$	: 海水中の体積 (m <sup>3</sup> )
$SS_w$	: 海水中の浮遊懸濁物質濃度 (kg·L <sup>-1</sup> )
$C_{sw}$	: 海水中の PAH 類粒子態濃度 (kg·L <sup>-1</sup> )
$MTC_a$	: 気相 PAH 類揮発量 (m <sup>3</sup> ·day <sup>-1</sup> )
$MTC_w$	: 水相 PAH 類揮発量 (m <sup>3</sup> ·day <sup>-1</sup> )
$DH$	: 無次元ヘンリー定数 (-)
$H$	: ヘンリー定数 (Pa·m <sup>-3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
$T$	: 温度 (°C)
$MTC_{a,H_2O}$	: 気相 H <sub>2</sub> O 揮発量 (m <sup>3</sup> ·day <sup>-1</sup> )

$MTC_{wCO_2}$  : 水相 CO<sub>2</sub> 揮発量 (m·day<sup>-1</sup>)  
 $D_{PAHs,air}$  : 気相 PAH 類拡散係数 (m·day<sup>-1</sup>)  
 $D_{H_2O,air}$  : 気相 H<sub>2</sub>O 拡散係数 (m·day<sup>-1</sup>)  
 $Sc_{PAHs}$  : PAH 類のシュミット数 (-)  
 $Sc_{CO_2}$  : CO<sub>2</sub> のシュミット数 (-)  
 $U$  : 風速 (km·hour<sup>-1</sup>)  
 $D_{PAHs,water}$  : 水相 PAH 類拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $D_{CO_2,water}$  : 水相 CO<sub>2</sub> 拡散係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)  
 $\nu$  : 水の動粘性係数 (cm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)

②  $\dot{M}_o$  : 海水から港外への PAH 類流出量  
 海水から港外への PAH 類流出移動量  $\dot{M}_o$  は、流出量  $q$  と港内の PAH 類濃度の積で記述される。流出量  $q$  は、表-5.3 で求めた名古屋港への流入量とした。

$$\dot{M}_o \equiv \frac{\Delta M_o}{\Delta t} \quad (5.11)$$

$$\dot{M}_o = q \cdot (C_{wo} + SS_o \cdot C_{so}) = \frac{q}{V_w} \cdot \frac{q(C_{wo} + SS_o \cdot C_{so})}{(C_{ww} + SS_w \cdot C_{sw})} M_w$$

ここで、

$q$  : 海水中 (港内内側) から港外への流出量 (L·day<sup>-1</sup>)  
 $C_{wo}$  : 海水中 (港内内側) の PAH 類溶存態濃度 (ng·L<sup>-1</sup>)  
 $SS_o$  : 海水中 (港内内側) の浮遊懸濁物質(SS) (kg·L<sup>-1</sup>)  
 $C_{so}$  : 海水中 (港内内側) の PAH 類の粒子態濃度 (ng·g<sup>-1</sup>)

③  $\dot{M}_i$  : 海水から港外への潮汐による PAH 類交換量  
 潮汐による PAH 類交換量  $\dot{M}_i$  は、潮汐による海水交換量  $V_t$  と、ボックス内外での海水中の PAH 類濃度の差の積で記述される。潮汐による海水交換量  $V_t$  は、表-5.3 で求めた値を用いた。

$$\dot{M}_i \equiv \frac{\Delta M_i}{\Delta t}$$

$$\dot{M}_i = V_t \cdot [(C_{ww} + SS_w \cdot C_{sw}) - (C_{wo} + SS_o \cdot C_{so})] \quad (5.12)$$

$$\dot{M}_i = \frac{V_t}{V_w} \cdot \left[ 1 - \frac{q(C_{wo} + SS_o \cdot C_{so})}{(C_{ww} + SS_w \cdot C_{sw})} \right] \cdot M_w$$

④  $\dot{M}_{ws1}$  : 海水中での粒子態沈降移動量

海水中での粒子態沈降移動量  $\dot{M}_{ws1}$  は、海水の表面積  $A_w$  と体積  $V_w$  の比、粒子沈降速度  $MTC_s$ 、海水中の PAH 類量 (粒子態 PAH 類) で記述される。粒子沈降速度  $MTC_s$  は Stokes の式を用いて推定することが出来る。山崎 (山崎, 2006) は名古屋港における現地観測で浮遊懸濁物質 (SS) の粒度分布を測定している。中央粒径 D50 はおおよそ 6-15 μm であった。粒子沈降速度  $MTC_s$  は浮遊懸濁物質 (SS) の粒径を 6 μm, 10 μm, 15 μm と変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もった。

$$\dot{M}_{ws1} \equiv \frac{\Delta M_{ws}}{\Delta t}$$

$$\dot{M}_{ws1} = A_w \cdot MTC_s \cdot SS_w \cdot C_{sw} \quad (5.13)$$

$$\dot{M}_{ws1} = \frac{A_w}{V_w} MTC_s \frac{1}{1 + C_{ww} + SS_w \cdot C_{sw}} M_w$$

$$MTC_s = \frac{D_p^2 \cdot (\rho_s - \rho_f)}{18 \cdot \mu} \cdot g \quad (5.14)$$

ここに

$MTC_s$  : 粒子沈降量 (kg)  
 $D_p$  : 浮遊懸濁物質(SS)の粒径 (μm)  
 $\rho_s$  : 浮遊懸濁物質(SS)の粒子密度 (g·m<sup>3</sup>)

表-5.7 マスバランスモデルの内部パラメータ

	Diffusivities in air $D_a$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Diffusivities in water $D_w$ (cm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Schmidt number	$MTC_a$ (m·day <sup>-1</sup> )	$MTC_w$ (m·day <sup>-1</sup> )	$MTC_d$ (m·day <sup>-1</sup> )	$MTC_v$ (m·day <sup>-1</sup> )	Henry's Law constant (Pa·m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	Dimensionless Henry's law constant
H <sub>2</sub> O	0.249	0.0000271	370	1.4	-	-	-	-	-
CO <sub>2</sub>	0.16	0.000018	557	-	7.37	-	-	-	-
Naphthalene	0.0635	0.00000626	1,380	526	0.92	0.27	0.84	44.6	0.018
Pyrene	0.0492	0.00000485	1,627	450	0.84	0.21	0.18	1.21	0.00050
Benzo(b)fluoranthene	0.0473	0.00000436	2,300	439	0.71	0.19	0.0091	0.0051	0.000021

$\rho_f$  : 海水の密度 ( $\text{g}\cdot\text{m}^3$ )  
 $\mu$  : 海水の粘性係数 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )  
 $g$  : 重力加速度 ( $\text{m}\cdot\text{sec}^{-2}$ )

⑤  $\dot{M}_{ws2}$  : 海水から混合層への溶存態 PAH 類拡散量  
 海水から混合層への溶存態 PAH 類拡散量  $\dot{M}_{ws2}$  は、海水の表面積  $A_w$  と体積  $V_w$  の比、PAH 類拡散速度  $MTC_d$ 、海水中の溶存態 PAH 類量で記述される。PAH 類拡散速度  $MTC_d$  は水相 PAH 類拡散速度  $D_{PAH,water}$  と境膜厚さ  $d$  を用いて算定した。境膜厚さ  $d$  は一般的な値としてここでは  $0.0002\text{ m}$  とした (山崎, 2006)。

$$\begin{aligned}\dot{M}_{ws2} &\equiv \frac{\Delta M_{ws}}{\Delta t} \\ \dot{M}_{ws2} &= A_w \cdot MTC_d \cdot C_{ww} \\ &= \frac{A_w}{V_w} MTC_b \frac{1}{1 + SS_w \cdot C_{sw} / C_{ws}} M_w\end{aligned}\quad (5.15)$$

$$MTC_d = D_{PAH,water} / d \quad (5.16)$$

ここに、

$MTC_d$  : PAH 類拡散速度 ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

$d$  : 境膜厚さ (m)

である。

⑥  $\dot{M}_{sw2}$  : 混合層から海水への溶存態 PAH 類拡散量の設定

混合層から海水への溶存態 PAH 類拡散量  $\dot{M}_{sw2}$  は、混合層の表面積  $A_s$ 、PAH 類拡散速度  $MTC_d$ 、混合層中の間隙水中溶存態 PAH 類総量で記述される。ここで、各層の溶存態中の PAH 類濃度は、分配平衡の考え方を用いて算定した。

$$\begin{aligned}\dot{M}_{sw2} &\equiv \frac{\Delta M_{sw}}{\Delta t} \\ \dot{M}_{sw2} &= A_s \cdot MTC_d \cdot \theta \cdot C_{ws} \\ \dot{M}_{sw2} &= \frac{A_s}{V_s} MTC_b \frac{1}{1 + \rho_{ds} \cdot C_{ss} / (\theta \cdot C_{ws})} M_s\end{aligned}\quad (5.17)$$

ここに、

$A_s$  : 混合層の表面積 ( $\text{m}^2$ )

$\theta$  : 混合層の含水率 ( $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$ )

$V_s$  : 混合層の体積 ( $\text{m}^3$ )

$\rho_{ds}$  : 混合層の乾燥密度 ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )  
 $C_{ss}$  : 混合層中の PAH 類粒子態濃度 ( $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ )  
 $C_{ws}$  : 混合層中の PAH 類溶存態濃度 ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$ )

である。

⑦  $\dot{M}_b$ : 混合層から堆積物層への PAH 類埋没量の設定  
 PAH 類埋没移動量  $\dot{M}_b$  は混合層の表面積  $A_s$  と体積  $V_s$  の比、埋没速度  $MTC_b$ 、混合層中の PAH 類総量で記述される。山崎 (山崎, 2006) は名古屋港で出水年と堆積層厚との関係を比較し、名古屋港での堆積速度を  $19.2\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  としている。埋没速度  $MTC_b$  は堆積速度と同等と考えた。混合層の堆積物乾燥密度  $\rho_{ds}$  を  $0.75\text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$  とすると、埋没速度  $MTC_b$  は  $0.000027\text{ m}\cdot\text{day}^{-1}$  となる。

$$\begin{aligned}\dot{M}_b &\equiv \frac{\Delta M_b}{\Delta t} \\ \dot{M}_b &= A_s \cdot MTC_b \cdot \rho_{ds} \cdot C_{ss} \\ \dot{M}_b &= \frac{A_s}{V_s} MTC_b \frac{1}{1 + \rho_{ds} \cdot C_{ss} / (\theta \cdot C_{ws})} M_s\end{aligned}\quad (5.18)$$

ここに、

$MTC_b$  : 埋没速度 ( $\text{m}\cdot\text{day}^{-1}$ )

である。

⑧  $\dot{M}_{sw1}$  : 混合層から海水中への粒子態再懸濁量の設定

粒子態再懸濁移動量  $\dot{M}_{sw1}$  は、混合層の表面積  $A_s$  と体積  $V_s$  の比、粒子再懸濁フラックス  $R_{es}$  と堆積物乾燥密度  $\rho_{ds}$  の比、混合層中の PAH 類総量で記述される。粒子再懸濁フラックス  $R_{es}$  は、巻き上げ速度とも呼ばれる。混合層の厚さを一定と考えると粒子再懸濁フラックス  $R_{es}$ 、粒子沈降フラックス  $MTC_s$ 、PAH 類埋没移動量  $\dot{M}_b$  の 3 つはバランスしなければならない。よって粒子再懸濁速度  $R_{es}$  は粒子沈降フラックス  $MTC_s$  と PAH 類埋没移動量  $\dot{M}_b$  の差とした。一般に粒子再懸濁速度  $R_{es}$  は、波や流れによる底面せん断力のほか、粒子の密度や堆積物の含水率などに依存している。既往の研究では以下のような値が報告されている。橋本ら (橋本ら, 1998) は東京湾における PCB の検討で、巻き上げ速度は  $0.05\text{ cm}\cdot\text{day}^{-1}$  (粒子密度を  $2.4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、間隙率を  $0.98$  とすると  $24\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ ) としている。渡辺ら (渡辺ら, 1989) は巻き上げ速度を  $4.8\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  としている。山崎ら (山崎ら, 2005) は名古屋港での Sediment trap (設置高 堆積物上+3.0 m および+0.5 m) を用いた現地調査の結果、巻き上げ速度は

7.48 g・m<sup>-2</sup>・day<sup>-1</sup>としている。

$$\dot{M}_{sw1} \equiv \frac{\Delta M_b}{\Delta t}$$

$$\dot{M}_{sw1} = A_s \cdot R_{es} \cdot C_{ss} \quad (5.19)$$

$$R_{es} = MTC_s \cdot SS_w \cdot A_w - MTC_b \cdot \rho_{ds} \cdot A_s \quad (5.20)$$

⑧  $\dot{M}_{rw}$ : 海水中での PAH 類分解速度係数と  $\dot{M}_{rs}$  混合層中での PAH 類分解速度係数の設定

海水中での PAH 類分解速度係数  $\dot{M}_{rw}$  と、混合層中での PAH 類分解速度係数  $\dot{M}_{rs}$  の設定については、PAH 類の嫌気性、好気性条件での分解実験を試みたが、分解速度を算定できるような有意な濃度減少は見られなかった。PAH 類の分解速度は嫌気性、好気性のみならず堆積物中の酸化還元環境によって、大きく変化することが予測される。本モデルでは、対象物質ごとに分解速度を変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もった。

c) PAH 類環境負荷量の設定

PAH 類の環境負荷量  $L$  は海水表面（海水）への大気降下、河川からの溶存態・粒子態としての流入がある。環境負荷量  $L$  を詳細に算定することは難しいが、現地観測

から得られたデータとマスバランスモデルを用いれば、おおよその値を見積もることが可能である。浮遊懸濁物質(SS)の沈降速度と海水中の粒子態濃度、堆積（埋没）速度と混合層中の粒子態濃度から環境負荷量  $L$  を見積もることが可能である。

① 浮遊懸濁物質(SS)の沈降速度から見積もる方法： $L_1$

② 堆積（埋没）速度から見積もる方法： $L_2$

また、現地観測の結果、各堆積物コアの PAH 類濃度は鉛直方向に大きな変化は無く一定である。堆積速度から、10 cm の堆積物コアは約 7 ヶ年の PAH 類負荷を反映していると考えられる。PAH 類濃度が鉛直方向に大きな変化が無く一定であるということは、堆積物層内での攪乱の影響が少なければ、毎年ほぼ一定の PAH 類負荷があったと考えられる。マスバランスモデルを用いて  $\dot{M}_w$ 、 $\dot{M}_s$  が初期値(表-5.6)で一定になるような  $L$  を算定することが出来る。

③  $\dot{M}_w$  が一定になるように設定： $L_3$

④  $\dot{M}_w + \dot{M}_s$  が一定になるように設定： $L_4$

以上より、PAH 類負荷量は以下の式で算定される

$$L_1 = A_s \cdot MTC_s \cdot SS_w \cdot C_{sw} \quad (5.21)$$

$$L_2 = A_s \cdot MTC_b \cdot \rho_{ds} \cdot C_{ss} \quad (5.22)$$

表-5.8 負荷量の推定

	Abbr.	Half-life day	External loading L (kg・day <sup>-1</sup> )
Naphthalene	$L_1$	0	0.69
	$L_2$	0	0.92
	$L_{3-0}$	0	1.64
	$L_{3-1}$	365	1.88
	$L_{3-2}$	417	1.87
	$L_{4-0}$	0	3.10
	$L_{4-1}$	365	37.42
	$L_{4-2}$	417	33.17
Pyrene	$L_1$	0	2.49
	$L_2$	0	2.48
	$L_{3-0}$	0	4.39
	$L_{3-1}$	1,250	5.02
	$L_{3-2}$	7,600	4.66
	$L_{4-0}$	0	6.46
	$L_{4-1}$	1,250	28.68
	$L_{4-2}$	7,600	10.12
Benzo(b)fluoranthene	$L_1$	0	1.65
	$L_2$	0	1.55
	$L_{3-0}$	0	2.74
	$L_{3-1}$	1,250	3.14
	$L_{3-2}$	2,440	3.06
	$L_{4-0}$	0	3.78
	$L_{4-1}$	1,250	16.99
	$L_{4-2}$	2,440	10.55



$$L_3 = (\dot{M}_v + \dot{M}_o + \dot{M}_{rw} + \dot{M}_{ws} + \dot{M}_t) - \dot{M}_{sw} \quad (5.23)$$

$$L_4 = \dot{M}_v + \dot{M}_o + \dot{M}_{rw} + \dot{M}_t + \dot{M}_b + \dot{M}_{rs} \quad (5.24)$$

式 5.21 から 5.24 を用いて環境負荷量の算定を行った。混合層(Active sediment layer)の深さを 20 cm, 浮遊懸濁物質(SS)の粒径を 6 μm として計算を行った。L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> は PAH 類の分解速度によって変化する。分解速度を 3 段階に変化させ、対応する負荷量を算定した。Δt=5 day とし 100 年後まで計算を行った。表-5.8 に算定された Naphthalene, Pyrene, Benzo (b) fluoranthene の負荷量を示す。

Naphthalene の負荷量は、混合層中での分解を考慮に入れた場合(L<sub>4.1</sub>, L<sub>4.2</sub>)には 33-37 kg・day<sup>-1</sup>であった。その他のケースでは 0.69-3.10 kg・day<sup>-1</sup>であった。Pyrene の負荷量は、混合層中での分解を考慮に入れた場合(L<sub>4.1</sub>, L<sub>4.2</sub>)には 10-29 kg・day<sup>-1</sup>であった。その他のケースでは 2.48-6.46 kg・day<sup>-1</sup>であった。Benzo(b)fluoranthene の負荷量は、混合層中での分解を考慮に入れた場合(L<sub>4.1</sub>, L<sub>4.2</sub>)には 10-17 kg・day<sup>-1</sup>であった。その他のケースでは 1.55-3.78 kg・day<sup>-1</sup>であった。

混合層への PAH 類の供給経路は、海水中の粒子態 PAH 類の沈降と溶存態 PAH 類の拡散の 2 つである。L<sub>4</sub> では M<sub>w</sub>+M<sub>s</sub> が初期値(表-5.6)で一定になるように負荷量を算定した。PAH 類の分解を考慮した L<sub>4.1</sub>, L<sub>4.2</sub> では、混合層中で失われる PAH 類の大部分は分解によってであり、その分解量を補えるだけの PAH 類を海水から供給しなければならぬ。結果として、海水中の PAH 類量が初期値(表-5.6)から大幅に増加する。海水中の PAH 類量が初期値から Naphthalene は 17.7-19.9 倍、Pyrene は 2.17-5.72 倍、Benzo(b)fluoranthene は 3.45-5.42 倍になれば混合層中での分解量を補うことが出来ない。こ

れらの値は、現地観測から得られた PAH 類濃度と整合せず、L<sub>4.1</sub>, L<sub>4.2</sub> は負荷量を過剰評価している。PAH 類の半減期は文献より値を設定したが、実際の港湾堆積物中では分解速度はほぼ 0 と推察される。以上より、名古屋港における PAH 類の環境負荷量は L<sub>1</sub>~L<sub>3</sub>, および L<sub>4.0</sub> の方法で推定された値が実態に近いと判断され、Naphthalene:0.69-3.10 kg・day<sup>-1</sup>, Pyrene:2.48-6.46kg・day<sup>-1</sup>, Benzo(b)fluoranthene : 1.55-3.78 kg・day<sup>-1</sup> と推定された。

### 5.3 結果

#### (1) 現地調査

##### a) 堆積物直上水中の有機物量と PAH 類濃度

堆積物直上 50 cm の海水中の粒子態画分の有機物量、種類と環数ごとの PAH 類の溶存態、粒子態の合計濃度の調査結果を表-5.9 に示す。SS あたりの固形有機炭素量(POC)は St.A が最も高くなり、港外に向かうほど減少傾向であるが、St.D は、最も高くなっていた。有機物種類の構成は St.A, St.B, St.C とともに同様で、St.D ではヒューミンの構成比率が高かった。粒子態 PAH 類の濃度は、調査地点の中で St.B が最も高く、PAH 類の環数で見ると、全地点ともに粒子態で 4 環の PAH 類、溶存態では 3 環の PAH 類濃度が最も高かった。直上水中の C/N 比は、St.A では 7.7, St.B では 7.5, St.C では 6.5, St.D では 6.3 と港外にいくほど小さく、植物プランクトンの一般的な組成比である Redfield 比(5.7)に近くなった。

##### b) 港湾堆積物の物理特性

港湾堆積物の物理試験結果を表-5.10 に示す。各地点ともに堆積物表層上部(0~2 cm)の含水比が高く、下層ほど圧密していた。また、強熱減量は堆積物表層上部(0~2 cm)が最も高く、下層になるに従い減少していた。TOC (全有機炭素量)は St. A が最も高く、港外側の地点になるにつれて、低くなった。強熱減量は St.B と St.C とで同

表-5.9 堆積物直上海水中の現地調査結果

Analytical article	Unit	Dissolved concentration				Unit	Solid phase concentration			
		St.A	St.B	St.C	St.D		St.A	St.B	St.C	St.D
POC	-	-	-	-	-	mg・g <sup>-1</sup>	62	44	35	150
PON	-	-	-	-	-	mg・g <sup>-1</sup>	8.1	5.9	5.4	24
Fulvic acid	-	-	-	-	-	mg・g <sup>-1</sup>	8.6	4.9	5.9	34
Humic acid	-	-	-	-	-	mg・g <sup>-1</sup>	4	2.8	2.5	15
Other humic materials	-	-	-	-	-	mg・g <sup>-1</sup>	49	36	27	100
Bi cyclic compound	ng・L <sup>-1</sup>	7.93	1.94	6.84	ND	ng・g <sup>-1</sup>	550	1300	450	250
Tri cyclic compounds	ng・L <sup>-1</sup>	13.67	17.16	11.42	ND	ng・g <sup>-1</sup>	793	2250	729	188
Tetra cyclic compounds	ng・L <sup>-1</sup>	6.44	9.68	4.78	ND	ng・g <sup>-1</sup>	5300	16200	5530	1360
Penta and hex cyclic compounds	ng・L <sup>-1</sup>	ND	ND	ND	ND	ng・g <sup>-1</sup>	4394	12650	4615	1350

程度であったが、TOCはSt.Cの方が小さかった。C/N比の結果は、St.B、St.Dでは16から17と同程度であったのに対して、St.A、St.Cでは9.2から10.6であり、相対的に窒素分が多かった。また、C/N比の鉛直方向の変化は、少なくとも表層10cmまでは殆どみられなかった。各地点の粒径は、St.A、St.B、St.Cでシルト+粘土分の割合が高く、特に港奥のSt.Aでは粘土分の割合が70%程度であった。St.Dでは他の地点と比べ粘土質の割合が低く、細砂が30%程度含まれ下層へいくほど粗くなっていた。一方、St.A、St.B、St.Cでは堆積物表層上部(0~2cm)から表層下部(8~10cm)まで粒径の違いは確認されなかった。

### (3) PAH類の濃度分布

図-5.3(a)にSt.A、St.B、St.C、St.Dの堆積物表層粒子態PAH類濃度の鉛直分布を示す。図中には、PAH類の環数ごとの和でプロットしている。各地点の堆積物表層上部(0~2cm)の乾燥堆積物当たりの全PAH類濃度は、St.Aでは11,445 ng・g<sup>-1</sup>、St.Bで58,740 ng・g<sup>-1</sup>、St.Cで11,449 ng・g<sup>-1</sup>、St.Dで660 ng・g<sup>-1</sup>であった。いずれの地点でも、4環、5環の物質濃度が高い傾向にある。St.A、B、Cでは濃度が高く、高潮防波堤の外のSt.Dでは濃度が低かった。St.A~St.B間の距離は約4kmであるが、全PAH類濃度は約5倍も異なっていた。鉛直濃度分布については、St.A

とSt.Cの場合堆積物表層上部から堆積物表層下部まで、ほぼ一様であった。St.Bの場合は、下層(8~10cm)で2環以外のPAH類濃度が高かった。St.Dの場合は、3環以上の物質の濃度が4~6cmより以深で下がる傾向にあった。また、図-5.3(b)には、堆積物表層における間隙水中のPAH類濃度を示した。間隙水中の濃度は、St.B、St.Cの2地点で、堆積物表層上部0~2cmの濃度が高く、2~4cm層以深より高かった。

### (2) 室内実験

#### a) 吸着実験

吸着実験において添加したPAH類標準溶液の回収率を表-5.11に示す。堆積物を含まないコントロールサンプルのケースでは、log K<sub>ow</sub>が5以上(1,2-Benzanthraceneより疎水性の高い物質)の分子量の大きいPAH類は溶存態としては回収することが出来なかった。これらの分子量の大きい物質は高い疎水性によってガラス壁やガラスファイバーフィルターに吸着したと考えられる。堆積物を入れたサンプルのケースでは、回収率はおおよそ90%以上であった。遠沈管のガラス壁の表面積は堆積物粒子の表面積に比べ遥かに小さく、無機のガラスよりも有機物を含む堆積物へより吸着するので、この実験系では遠沈管のガラス壁への吸着の影響は小さいと考えられる(Brion et al., 2003)。

表-5.10 堆積物中の物理指標の結果

Sample	Moisture content (%)	Loss on ignition (%)	Density (g・cm <sup>-3</sup> )	TOC (mg・g <sup>-1</sup> )	TON (mg・g <sup>-1</sup> )	C/N	Fulvic acid (mg・g <sup>-1</sup> )	Humic acid (mg・g <sup>-1</sup> )	Other humic materials (mg・g <sup>-1</sup> )	Clay+Silt (%)
St.A 0~2cm	567.6	13.7	2.51	38.4	4.2	9.2	8.5	6.6	18.0	97
St.A 2~4cm	501.8	13.2	2.47	36.8	3.9	9.4	7.7	4.9	16.0	96
St.A 4~6cm	450.2	12.3	2.52	35.0	3.5	10.0	7.3	5.2	17.2	96
St.A 6~8cm	451.1	12.5	2.53	34.7	3.6	9.7	7.5	4.2	16.9	97
St.A 8~10cm	417.0	12.3	2.52	36.1	3.5	10.3	7.2	4.9	16.6	97
St.B 0~2cm	181.8	9.8	2.62	31.8	2.0	16.0	4.4	2.3	25.8	90
St.B 2~4cm	171.7	9.5	2.61	32.9	1.9	17.2	4.1	2.1	26.9	90
St.B 4~6cm	167.8	9.5	2.63	31.7	1.9	16.6	4.0	1.6	27.1	92
St.B 6~8cm	163.9	9.3	2.63	32.3	1.7	18.8	3.7	3.4	25.6	92
St.B 8~10cm	162.4	9.4	2.62	33.7	1.9	17.7	3.7	3.4	24.4	92
St.C 0~2cm	230.8	8.8	2.61	21.9	2.2	10.1	4.9	5.0	11.4	96
St.C 2~4cm	207.7	8.2	2.64	19.8	1.9	10.4	4.5	4.2	11.6	95
St.C 4~6cm	205.4	8.1	2.59	20.4	2.0	10.4	4.2	3.8	11.9	94
St.C 6~8cm	203.4	8.1	2.62	20.1	1.9	10.7	3.9	1.3	12.7	94
St.C 8~10cm	202.9	8.3	2.59	20.2	1.9	10.6	4.1	3.1	12.3	95
St.D 0~2cm	127.3	5.6	2.67	16.0	1.1	15.0	2.9	1.2	13.4	74
St.D 2~4cm	94.0	5.0	2.67	13.7	0.9	15.1	2.1	0.6	13.5	65
St.D 4~6cm	81.3	4.5	2.67	11.7	0.9	13.8	1.9	0.7	11.1	62
St.D 6~8cm	78.0	4.5	2.67	14.7	0.9	17.1	1.8	0.7	12.7	63
St.D 8~10cm	73.4	4.5	2.68	13.1	0.8	16.4	1.7	0.8	15.4	61

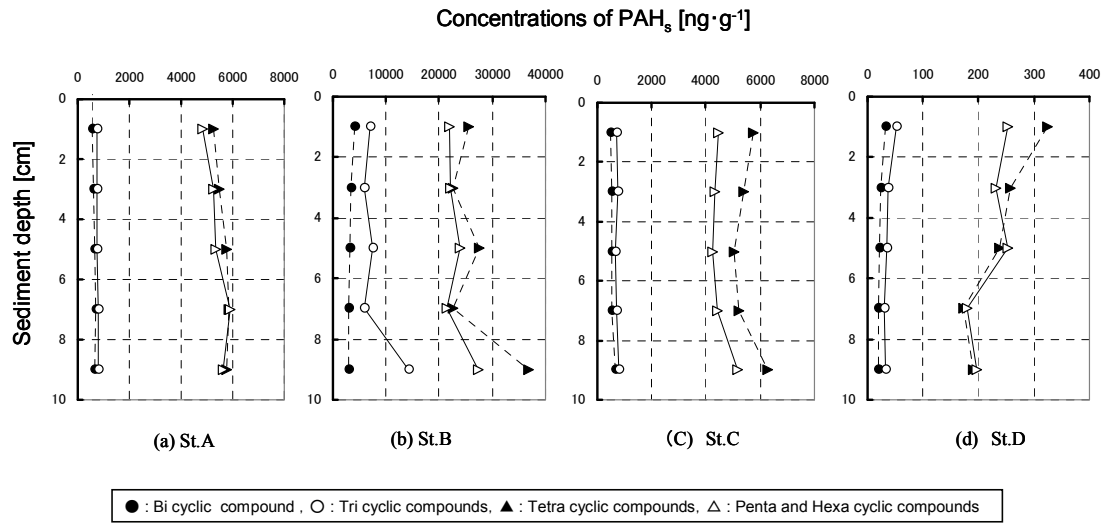


図-5.3 (a) PAH 類の鉛直濃度分布 (粒子態)

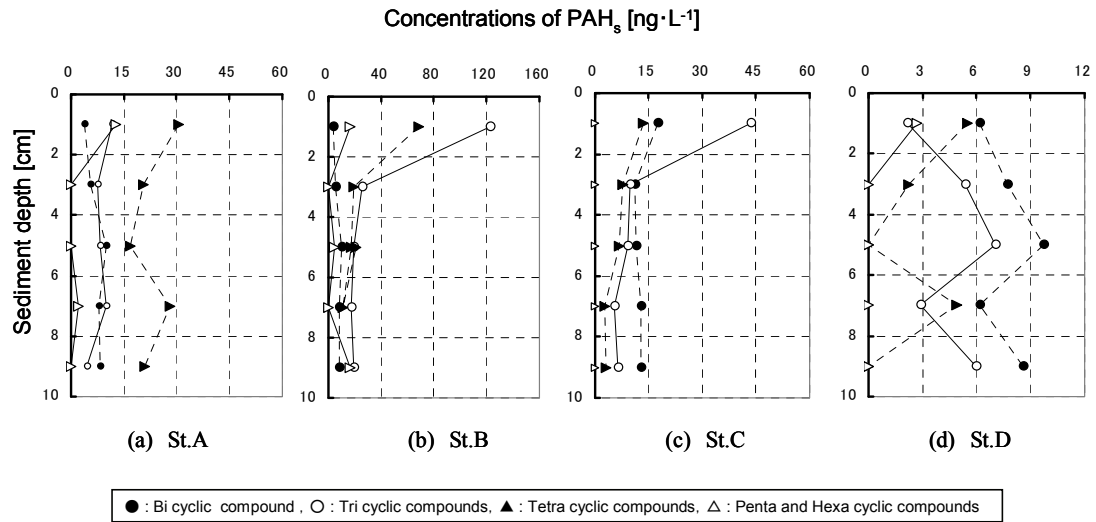


図-5.3 (b) PAH 類の鉛直濃度分布 (間隙水)

表-5.11 吸着実験における PAH 類測定回収率

Name %	NAGOYA St. A				NAGOYA St. B				NAGOYA St. C				NAGOYA St. D				without sediments	
	5min	1hr	24hr	48hr	5min	1hr	24hr	48hr	5min	1hr	24hr	48hr	5min	1hr	24hr	48hr	Control 1	Control 2
Naphthalene	49	53	61	-	52	65	68	59	90	87	86	87	47	69	55	59	35	66
Acenaphthylene	73	66	35	-	77	83	77	69	119	123	120	113	70	86	67	75	52	86
Acenaphthene	69	73	73	-	67	72	74	68	106	108	105	102	63	79	64	71	49	77
Fluorene	74	78	73	-	71	75	75	72	109	111	109	104	79	92	86	94	58	84
Phenanthrene	93	97	88	-	79	84	92	80	108	109	109	106	82	91	74	80	61	82
Anthracene	87	77	49	-	86	91	98	71	115	114	109	101	89	97	74	77	47	63
Fluoranthene	107	109	96	-	90	94	136	89	116	115	111	113	83	86	72	81	57	78
Pyrene	107	109	96	-	90	94	132	89	117	115	110	113	82	86	72	80	56	78
1,2-Benzanthracene	102	106	93	-	93	102	133	100	123	117	112	117	90	94	82	90	5	6
Chrysene	100	104	93	-	79	84	105	81	114	108	105	112	85	89	78	86	2	3
Benzo(b)fluoranthene	105	104	93	-	97	102	117	88	114	99	102	107	92	95	79	90	2	3
Benzo(k)fluoranthene	100	98	87	-	89	92	94	81	119	105	105	110	95	98	81	94	1	1
Benzo(a)pyrene	106	107	91	-	112	118	142	105	130	123	120	119	101	105	86	97	1	1

図-5.4(a)から図-5.4(d)に St. A, B, C, D の各振とう時間における水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  と水-粒子態分配係数  $K_d$  の関係を、 $\log K_{ow}$  を横軸、 $\log K_d$  を縦軸にして示す。環数が4つ以上であり、 $\log K_{ow}$  が5以上の疎水性の PAH 類は添加量の50%以上が振とう時間5minで吸着した。その後も5minから1hr、1hrから24hrと  $K_d$  が

大きくなっているのに、徐々に吸着が進行したと考えられる。24hrから48hrでは  $K_d$  の上昇は見られなかった。Sunら(Sun et al., 2003)は Naphthalene, Pyrene の人工粒子に対する吸着実験を行い、初期吸着は両物質とも1-5hr以内に定常に達し、吸着等温線は24hrの結果を定常状態とみなして求められている。Xiaら(Xia et al., 1999)は9つの

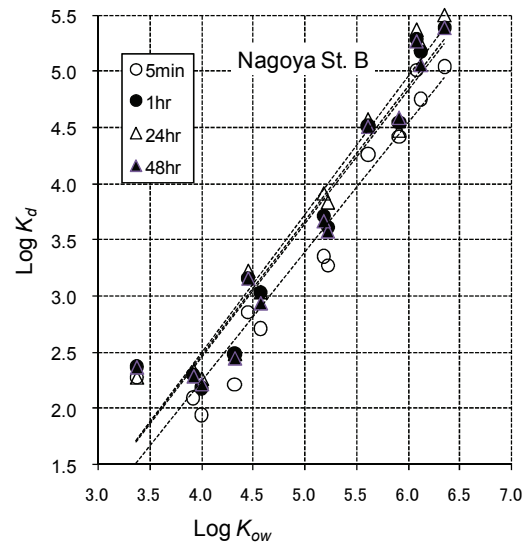
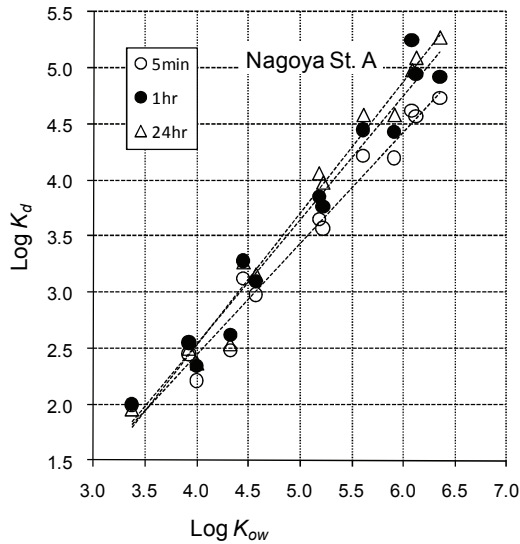


図-5.4(a) 吸着実験における各振とう時間の  $\log K_{ow}$  と  $\log K_d$  の関係 (名古屋港 St.A)

図-5.4(b) 吸着実験における各振とう時間の  $\log K_{ow}$  と  $\log K_d$  の関係 (名古屋港 St.B)

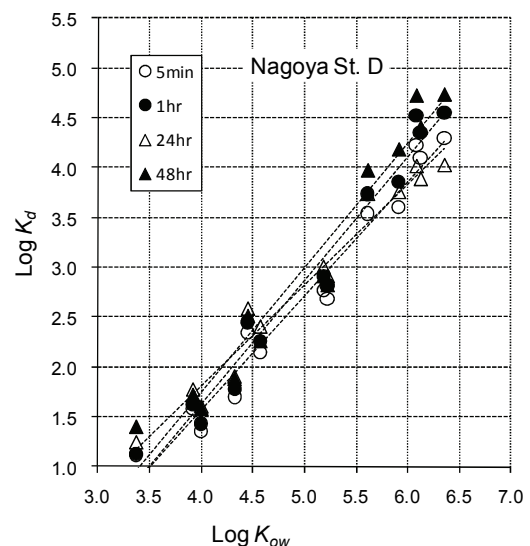
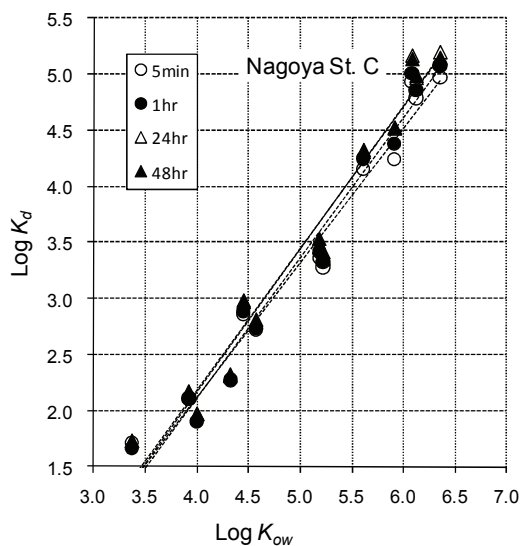


図-5.4(c) 吸着実験における各振とう時間の  $\log K_{ow}$  と  $\log K_d$  の関係 (名古屋港 St.C)

図-5.4(d) 吸着実験における各振とう時間の  $\log K_{ow}$  と  $\log K_d$  の関係 (名古屋港 St.D)

PAH 類の天然の粒子に対する吸着実験を行っているが、Phenanthrene, Naphthalene は3日以内に平衡状態に達するとしている。これらの既往の研究からも、24 時間で吸着特性を評価することは、妥当であると考えられる。本研究では 24 hr を吸着の定常状態と考えて以降の解析を進

めることにする。

b) 脱着実験

表-5.12 に、脱着実験における各振とう時間での水-TOC 分配係数  $K_{oc}$  を示す。脱着実験では最も PAH 類を高濃度に含む St. B の堆積物を用いたが、粒子態から溶存

表-5.12 脱着実験における  $\log K_{oc}$  の結果 (名古屋港 St. B)

Name	Log $K_{oc}$				
	5min	1hr	24hr	8day	21day
Naphthalene	6.98	6.14	5.19	5.27	5.81
Acenaphthylene	6.72	6.81	5.86	5.92	5.35
Acenaphthene	5.79	6.08	5.73	5.83	5.74
Fluorene	6.57	6.74	5.85	6.11	5.59
Phenanthrene	6.56	7.05	6.19	6.71	5.80
Anthracene	6.35	7.11	6.53	7.26	5.64
Fluoranthene	6.53	8.06	7.13	N.D.	6.01
Pyrene	6.29	6.91	6.71	7.15	6.07
1,2-Benzanthracene	6.36	7.46	7.23	N.D.	5.77
Chrysene	6.72	N.D.	N.D.	N.D.	5.82
Benzo(b)fluoranthene	7.27	N.D.	N.D.	N.D.	5.94
Benzo(k)fluoranthene	6.36	7.00	7.41	N.D.	5.81
Benzo(a)pyrene	7.29	N.D.	N.D.	N.D.	5.88

表-5.13 脱着実験と吸着実験における分配係数 (名古屋港 St. B)

Name	$\log K_d$					
	Desorption					Adsorption
	5 min	1 hr	24 hr	8 day	21 day	
Naphthalene	5.49	4.64	3.69	3.77	4.31	2.27
Acenaphthylene	5.22	5.31	4.36	4.42	3.85	2.26
Acenaphthene	4.29	4.58	4.23	4.33	4.24	2.33
Fluorene	5.07	5.24	4.35	4.61	4.10	2.48
Phenanthrene	5.06	5.55	4.69	5.21	4.30	3.03
Anthracene	4.85	5.61	5.04	5.76	4.14	3.22
Fluoranthene	5.03	6.56	5.63	N.D.	4.51	3.83
Pyrene	4.80	5.41	5.21	5.65	4.57	3.91
1,2-Benzanthracene	4.86	5.96	5.73	N.D.	4.27	4.57
Chrysene	5.23	N.D.	N.D.	N.D.	4.32	4.47
Benzo(b)fluoranthene	5.77	N.D.	N.D.	N.D.	4.45	5.24
Benzo(k)fluoranthene	4.86	5.50	5.91	N.D.	4.31	5.37
Benzo(a)pyrene	5.79	N.D.	N.D.	N.D.	4.38	5.50

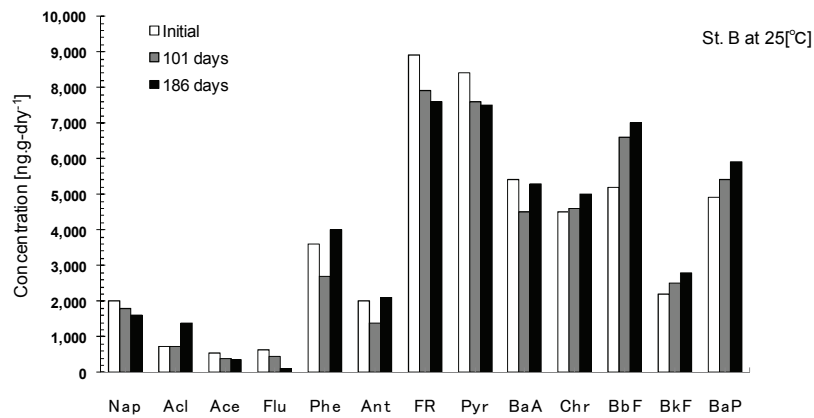


図-5.5 PAH 類の分解実験 (名古屋港 St.B, at 25°C)

態へ脱着し、溶存態として回収できた PAH 類は、吸着実験と比較すると極めて少なく、定量下限値に近い濃度でしか脱着しなかった。また、 $\log K_{ow}$  が 5 以上の疎水性の高い物質（背景が灰色になっている物質、Anthracene より下の物質）は、堆積物を含まないコントロールサンプルとも有意な差が見られないことが多かったため、脱着実験から算出された分配係数の信頼性は、吸着実験と比較すると低いことに注意しなければならない。

### (3) 分解実験

分解実験の結果を、図-5.5 に示す。嫌気性分解実験では分解速度を算出できるような有意な濃度減少は見られなかった。初期濃度が最も高く測定精度が高い St. B においても有意な濃度減少は見られなかった。個別の物質を見ても、他の PAH 類と比較して分解が速いと考えられる低分子量の Naphthalene, Phenanthrene でも濃度減少は見られなかった。堆積年が若い表層 0-2cm の堆積物でも嫌気性の条件では、180 日程度では堆積物中の PAH 類は分解しないことが示された。

### (4) 静置溶出実験

堆積物コアを用いた溶出実験を行った結果を、図-5.6 に示す。実験期間中で Fluoranthene, Pyrene の溶出が確認された。Fluoranthene については実験期間中で減少し、不検出となったが、Pyrene は 7 日目と 20 日目以降すべての試料で溶出が検出された。

### (5) マスバランスモデル

マスバランスモデルを用いて PAH 類の環境動態について検討を行った。混合層(ASL)の深さを 20cm、浮遊懸濁物質(SS)の粒径を  $6 \mu\text{m}$ 、PAH 類分解速度を 0 day として計算を行った。PAH 類環境負荷量は  $M_w + M_s$  が初期値（表-5.6）で一定になる  $L_{+0}$  を用いた。すなわち、Naphthalene :  $3.10 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$ 、Pyrene :  $6.46 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$ 、Benzo(b)fluoranthene :  $3.78 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$  である。  $\Delta t = 5 \text{ day}$  とし 100 年後まで計算を行った。各物質とも 100 日以内に定常状態に達した。

図-5.7(a) ~ (c) に定常状態における Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の各層の存在量と各層間の移動量を示す。海水中の存在量は Naphthalene : 11.7 kg, Pyrene : 21.8 kg, Benzo(b)fluoranthene : 12.2kg となり、それぞれ初期の存在量からそれぞれ 188, 147, 138%に増加する。増加する要因の一つとして、現地観測を平水時に行ったことがあげられる。PAH 類の大部分は粒子態として挙動するので、河川を通しての PAH 類の港湾域への流入は出水時に集中すると考えられる。現地観測は平水時に行われたので、表-5.6 で算定された初期 PAH 類存在量には出水時の寄与が加味されていない。PAH 類量の年間平均を考えた時には表-5.6 の値は過小評価している可能性がある。定常状態の PAH 類量が表-5.7 で算定された初期値よりも大きくなる要因の一つとなっている。

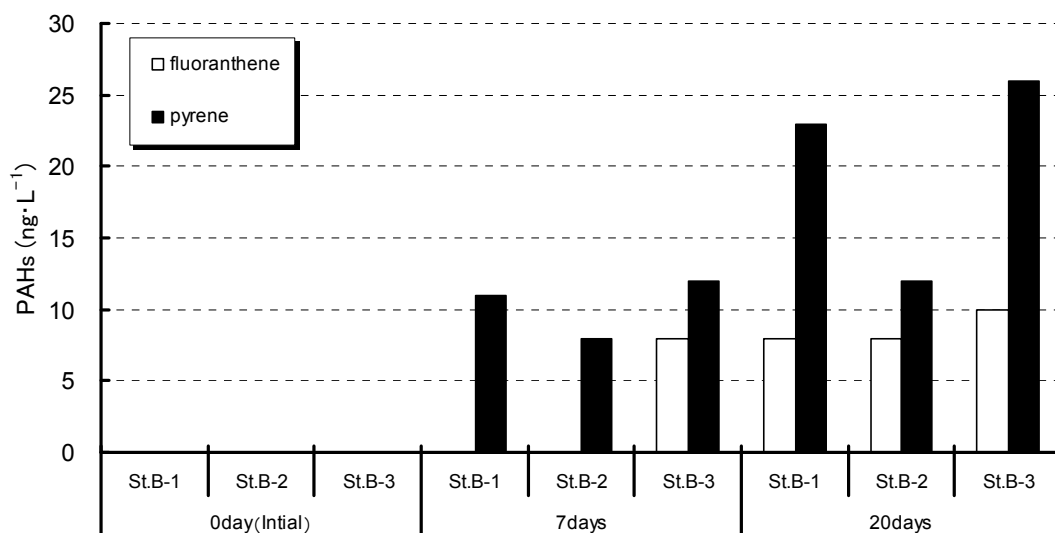


図-5.6 堆積物コア試料を用いた静置溶出実験の結果 (n=3)

図-5.7(a)より、Naphthaleneの海水への環境負荷量を $3.10 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とすると、堆積物の巻き上げ再懸濁によって $0.43 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が混合層から海水へ移動し、合計で $3.53 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が海水へ流入している。その内 $1.31 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の42%）は粒子態として混合層に沈降し、 $1.89 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の61%）は流出と潮汐による海水交換によって港外へ流出している。揮発は $0.28 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の9%）である。海水と混合層間の溶存態の拡散は、前者から後者の向きに $0.091 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ 、反対向きに $0.059 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、海水から混合層への拡散が優勢である。また、混合層から海水への巻き上げ量は $0.43 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の13.8%）である。さらに混合層から堆積層へ埋没するのは $0.91 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の29%）である。

図-5.7(b)より、Pyreneの海水への環境負荷量を $6.46 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とすると、堆積物の巻き上げ再懸濁によって $1.16 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が混合層から海水へ移動し、合計で $7.62 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が海水へ流入している。その内 $3.66 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の48%）は粒子態として混合層に沈降し、 $3.95 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の61%）は流出と潮汐による海水交換によって港外へ流出している。揮発は $0.029 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の0.4%）

である。海水と混合層間の溶存態の拡散は、前者から後者の向きに $0.035 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ 、反対向きに $0.056 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、混合層から海水への拡散が優勢である。また、混合層から海水への巻き上げ量は $1.16 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の18%）である。さらに混合層から堆積層へ埋没するのは $2.48 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の38%）である。

図-5.7(c)より、Benzo(b)fluorantheneの海水への環境負荷量を $3.78 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とすると、堆積物の巻き上げ再懸濁によって $0.72 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が混合層から海水へ移動し、合計で $4.50 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ が海水へ流入している。その内 $2.28 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の50%）は粒子態として混合層に沈降し、 $2.23 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の59%）は流出と潮汐による海水交換によって港外へ流出している。揮発は $0.000063 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の0.0017%）である。海水と混合層間の溶存態の拡散は、前者から後者の向きに $0.0013 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ 、反対向きに $0.0065 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ であり、混合層から海水への拡散が優勢である。また、混合層から海水への巻き上げ量は $0.72 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の19%）である。さらに混合層から堆積層へ埋没するのは $1.55 \text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$ （流入量の41%）である。

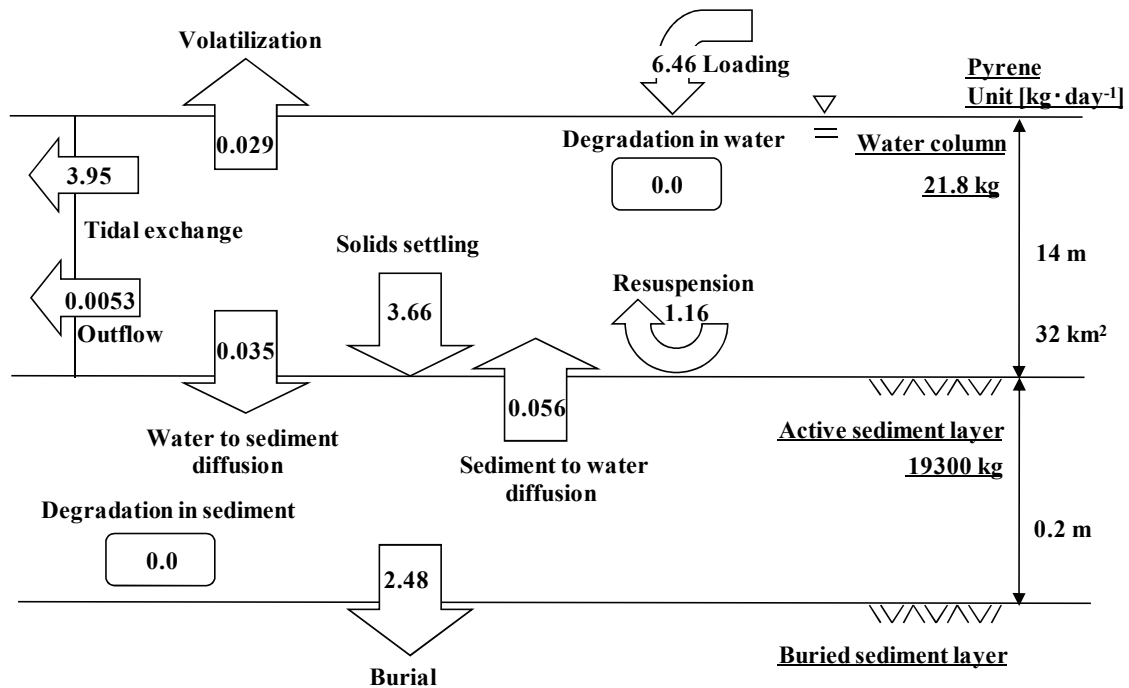


図-5.7(a) マスバランスモデルを用いた PAH 類環境動態の推定結果 (Naphthalene)

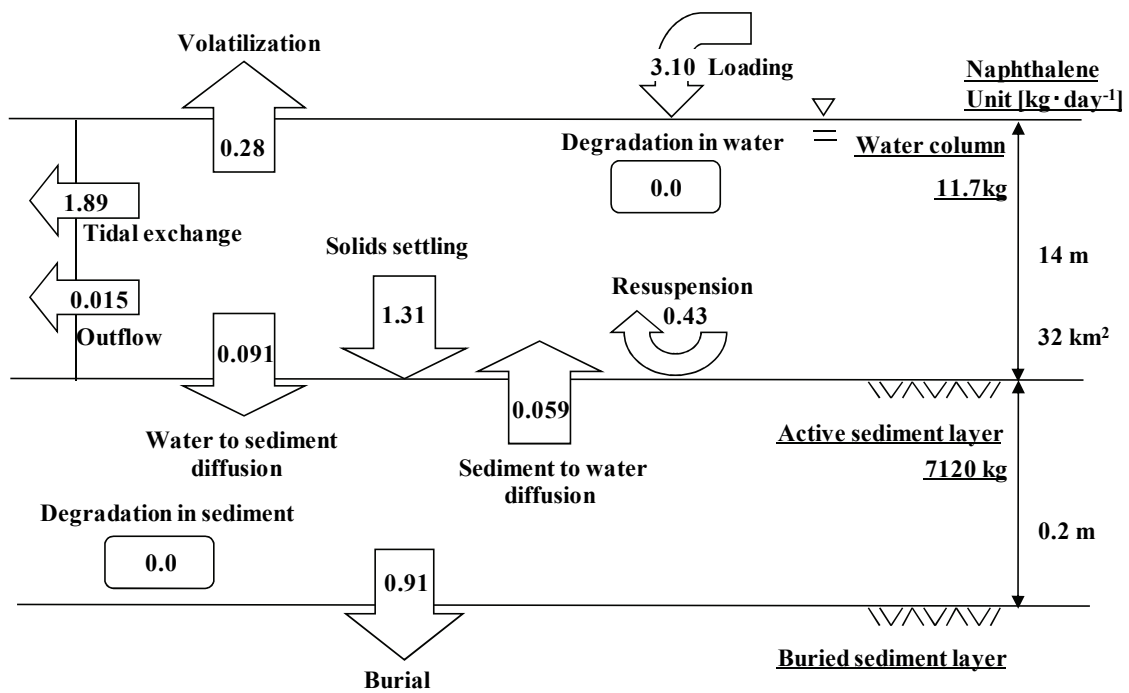


図-5.7(b) マスバランスモデルを用いた PAH 類環境動態の推定結果 (Pyrene)

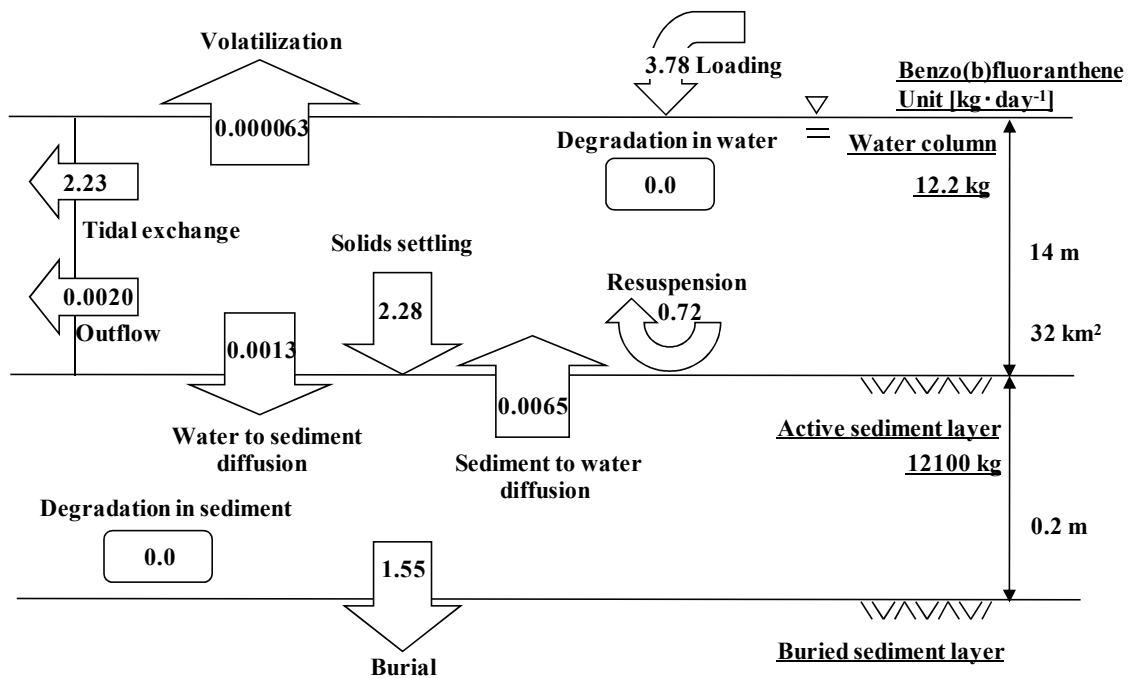


図-5.7(c) マスバランスモデルを用いた PAH 類環境動態の推定結果 (Benzo(b)fluoranthene)



## 5.4 考察

(1) PAH 類の吸着脱着実験及び現地観測における水相・固相間の平衡関係

a) PAH 類の有機物への吸着性

吸着実験より、PAH 類は堆積物中の有機物へより吸着し、水-TOC 分配係数  $K_{oc}$  を用いて整理することで、堆積物の PAH 類吸着能は堆積物の全有機炭素 TOC と水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  で表わされることが示された。同じ TOC 含有量の泥に対する異なる物質の吸着性を比較する場合には、有機物量あたりの吸着分配係数  $K_{oc}$  によって考えることが可能である。

図-5.8 (a) に PAH 類の  $\log K_d$  を縦軸に、TOC を横軸にして両者の関係を示す。傾きは全物質を平均すると約 0.031 であり、水-粒子態分配係数  $K_d$  と TOC の間に正の相関関係があることが分かる。図-5.8 (b) に PAH 類の  $\log K_{oc}$  を縦軸に、TOC を横軸にして両者の関係を示す。水-粒子態分配係数  $K_d$  を TOC で除した水-TOC 分配係数  $K_{oc}$  を用いてもまだ TOC との間に正の相関関係があり、傾きは全物質を平均すると約 0.010 である。このことから、水-粒子態分配係数  $K_d$  は TOC の 1 乗ではなく  $n$  乗 ( $n > 1$ ) に比例していることが推察される。従って、以下の様に水-TOC<sub>n</sub> 分配係数  $K_n$  を導入した。

$$\log_{10} K_n = a \cdot \log_{10} K_{ow} + b \quad (5.25)$$

$$K_d = K_n \cdot \text{TOC}^n \quad (5.26)$$

$n$  を変化させながら、 $K_n$  と TOC の傾きの平均が 0 になる  $n$  を求めると、1.52 となる。水-粒子態分配係数  $K_d$  は TOC の 1.52 乗に比例することが示された。 $K_{oc}$  でデータを整理すること、言い換えれば TOC の 1 乗に疎水性有機化学物質の吸着が比例することは、これまで広く仮定されてきたが、本研究では、TOC により吸着が依存することを示した。この理由を断定することはできないが、ひとつの考え方としては、TOC の高いサンプルは、概して粒径が細かい傾向にある。従って同じ有機物でも粒径の粗い有機物には、疎水性有機物は吸着しがたく細かい有機物には吸着し易いと考えられる。したがって、吸着が有機物量に比例する効果を TOC の 1 乗、粒径効果を 0.52 乗と考えることも可能である。堆積物毎に  $K_n$  と  $K_{ow}$  の関係式を求めると以下のようなになる。

$$\text{St.A: } \log_{10} K_{n1.52} = 1.17 \times \log_{10} K_{ow} + 0.06 \quad (5.27)$$

$$\text{St.B: } \log_{10} K_{n1.52} = 1.23 \times \log_{10} K_{ow} - 0.15 \quad (5.28)$$

$$\text{St.C: } \log_{10} K_{n1.52} = 1.28 \times \log_{10} K_{ow} - 0.36 \quad (5.29)$$

$$\text{St.D: } \log_{10} K_{n1.52} = 1.25 \times \log_{10} K_{ow} - 0.32 \quad (5.30)$$

ここで、切片は+0.06 から-0.36 であり  $K_d$ ,  $K_{oc}$  の時と比較し、その差が 0.42 程度と小さくなっている。堆積物の性状による影響が最も小さくなっているといえる。表-5.14 に  $n=1.52$  を用いて算出された水-TOC<sub>n</sub> 分配係数  $K_n$  を示す。図-5.9 に  $n=1.52$  を用いて算出された水-オクタ

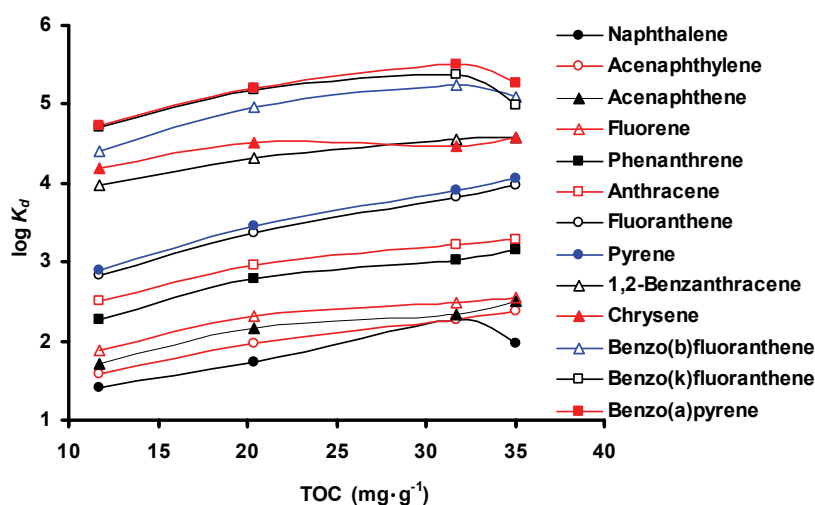


図-5.8 (a) 吸着実験における TOC と  $\log K_d$  の関係

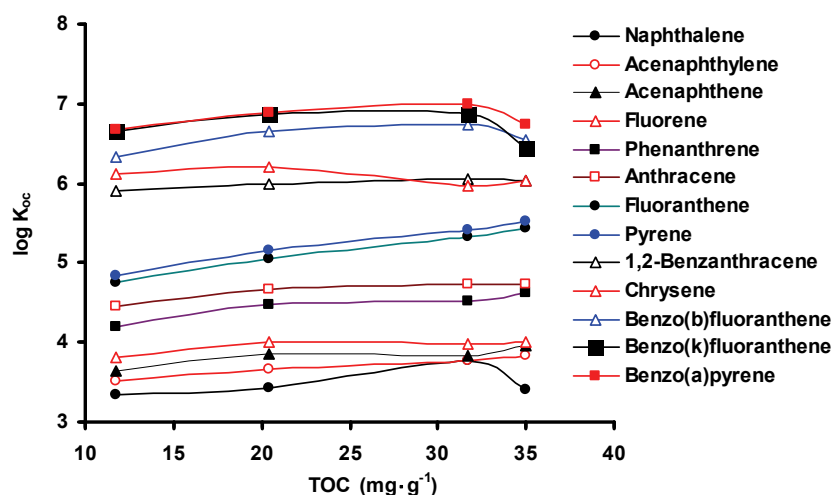


図-5.8(b) 吸着実験における TOC と  $\log K_{oc}$  の関係

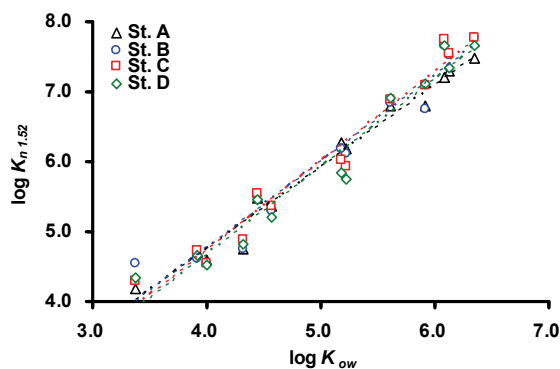


図-5.9 吸着実験における  $\log K_{ow}$  と  $\log K_{n,1.52}$  の関係

表-5.14 吸着実験における  $\log K_{n,1.52}$  の結果

Name	$\log K_{n,1.52}$			
	St. A	St. B	St. C	St. D
Naphthalene	4.17	4.55	4.30	4.34
Acenaphthylene	4.58	4.54	4.53	4.52
Acenaphthene	4.72	4.61	4.73	4.65
Fluorene	4.76	4.76	4.88	4.82
Phenanthrene	5.37	5.30	5.36	5.20
Anthracene	5.49	5.50	5.54	5.45
Fluoranthene	6.19	6.11	5.93	5.76
Pyrene	6.27	6.18	6.03	5.84
1,2-Benzanthracene	6.79	6.84	6.88	6.91
Chrysene	6.80	6.75	7.09	7.12
Benzo(b)fluoranthene	7.30	7.52	7.54	7.34
Benzo(k)fluoranthene	7.19	7.65	7.74	7.65
Benzo(a)pyrene	7.49	7.78	7.77	7.67

ノール分配係数  $K_{ow}$  と水-TOC<sub>n</sub> 分配係数  $K_n$  の関係を,  $\log K_{ow}$  を横軸,  $\log K_n$  を縦軸にして示す. 水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  と水-TOC<sub>n</sub> 分配係数  $K_n$  の関係式を以下に示す.

$$\log_{10} K_n = 1.23 \times \log_{10} K_{ow} - 0.19 \quad (5.31)$$

式 2.5 と式 5.26 の両者を比較すると, 今回の吸着実験で得た結果の方が,  $\log K_{ow}$  に係る係数が大きい. つまり, 図-5.10(a) に式 2.5 の直線と今回の吸着実験のプロットを示すように, 実験で得られた結果の方が, 特に疎水性の PAH 類で式 2.5 による予測よりも強く堆積物への吸着が見られた.

#### b) PAH 類の吸着と脱着

表-5.14 に St. B の吸着実験と脱着実験から得られた水-粒子態分配係数  $K_d$  の比較を示す. 吸着実験と比較して, 脱着実験から得られる  $\log K_d$  は 1.5-2.0 以上大きい.  $\log$  スケールで 1.5-2.0 大きいので水-粒子態分配係数  $K_d$  では 30-100 倍大きいことになる. 吸着実験から予測される平衡状態より, 実際の脱着量は桁違いに少ないことが明らかになった. 一旦粒子に吸着した PAH 類は, 堆積物が巻き上げられ再懸濁などで海水中へ希釈されても, 短時間では脱着しにくいことが分かった.

図-5.10(b) に St. B の各振とう時間における水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  と有機炭素-オクタノール分配係数  $K_{oc}$  を示す. 実験値にバラツキが見られ, 吸着実験の時のような水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  と有機炭素-オクタ

ノール分配係数  $K_{oc}$  の良い相関関係は得られなかった。

振とう時間 5 min, 1hr では全ての物質で  $\log K_{oc}$  の値は 6 以上であり多くの PAH 類が粒子態のまま存在していた。振とう時間 24 hr, 8 day では,  $\log K_{ow}$  が小さく疎水性の低い物質から, 水相への脱着が見られ  $\log K_{oc}$  の値が小さくなり, 疎水性の低い物質から脱着が進行し, 粒子態から溶存態へ移行し, 水-オクタノール分配係数  $K_{ow}$  と  $K_{oc}$  にも相関関係が見られた。振とう時間 21 day では, Naphthalene を例外として, 他の物質では  $\log K_{oc}$  の値が, 振とう時間 24hr, 8day よりもさらに小さくなり, 粒子態からの脱着が徐々に進行していると考えられる。図-5.10(b)には, 式 2.5 を直線で示したが 21 日経過してもその直線で示される量までは脱着が進行せず, 一旦吸着したものは, 21 日間では, 十分に脱着しないことがわかった。

### c) 現地観測

図-5.11(a)と(b)は, 名古屋港における現地調査結果から, 堆積物試料の水相, 固相間の平衡関係から  $K_{oc}$  を求め,  $K_{ow}$  に対してプロットしたものである。堆積物直上水中の粒子態, 溶存態中の濃度及び堆積物中 0-2 cm, 2-10 cm (平均値) の含有量と間隙水中の濃度から, 別々に分配係数を計算し,  $f_{oc}$  を用いて  $K_{oc}$  を求めた。図中の直線は, 式 2.5 である(Brannon et al., 1995 ; Hansen et al., 1999 ; Sabljic, 1995)。

堆積層中間隙水濃度は堆積物表層上部で高く, 定量可能な量の PAH 類が存在していたが, 堆積物表層下部の間隙水中や堆積物直上海水, さらに PAH 類濃度の低い St.C, St.D では,  $\log K_{ow}$  の大きい PAH 類の溶存態濃度が定量下限値を下回り, 分配係数を求められない場合が多かつ

た。間隙水濃度が高くほぼすべての分析対象 PAH 類が検出された St.B のデータを中心に,  $K_{oc}$  と  $K_{ow}$  の関係をさらに詳しく見ると,  $\log K_{ow}$  が 5 以下の多くの物質が図中の直線付近にプロットされた。ただし, 今回の測定対象物質の中では最も水溶性の Naphthalene については, 特に濃度が高い St.B において  $K_{oc}$  が大きめで, 間隙水中濃度が相対的に小さかった。Naphthalene については, 他の PAH 類とは物理化学的性質が大きく異なり, 揮発性が高いことから, 別に考える必要があり, 毒性などの点でも, 注目を要する物質ではないため, さらに考察することはしない。一方,  $\log K_{ow}$  が 5 以上の疎水性の高い物質に対して, 粒子態と溶存態の比から測定される  $K_{oc}$  がそれぞれの物質の  $K_{ow}$  に見合うほど大きくなる現象が見られた。これは, 疎水性の高い物質において, 何らかの理由により溶存態濃度が予想よりも大きかったことを意味している。この現象は Baker ら(Baker et al., 2001)も報告している。また, 疎水性の高い物質の可溶化は, St.A の堆積物表層上部での間隙水と粒子態濃度についても認められた。式 2.5 との比較では, 堆積層上部の試料が式 2.5 にほぼ相当する  $K_{oc}$  となっていることから, ほぼ平衡状態の吸着となっているのに対して, 堆積層下部では, それよりも  $K_{oc}$  が大きく, 式の予測よりも吸着がより進行している(間隙水中濃度が小さい)状態であった。

$K_{oc}$  を正確に求めるには粒子態濃度と溶存態濃度が正確に与えられる必要があるが, 粒子態濃度と比較して溶存態濃度の定量は難しい。間隙水には, 微細な粒子が混ざっており, また, 溶存性の着色成分が微量の疎水性有機物を吸着して可溶化する効果もあることが知られている。したがって, 間隙水濃度は, より厳密には, 真の溶

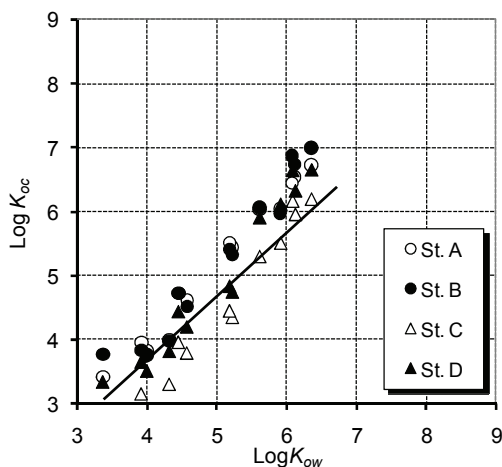


図-5.10(a) 吸着実験の  $K_{ow}$  と  $K_{oc}$

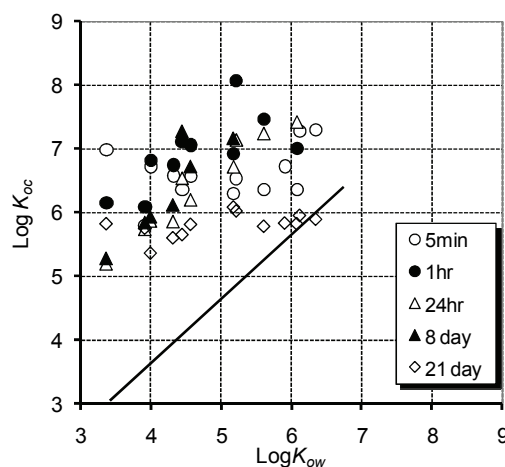


図-5.10(b) 脱着実験の  $K_{ow}$  と  $K_{oc}$

存態濃度とコロイド吸着態濃度、溶存態有機物吸着態濃度に分けられ(Brannon et al., 1995), 間隙水が着色しているような場合には、溶存性有機物への吸着を考慮しなければならない(山本ら, 1998); (Person et al., 2005). 今回の間隙水試料は着色していたことが目視で確認できており、そのなかでも St.B は着色(黄色)が濃い試料であった。 $K_{ow}$ が高い物質で $K_{oc}$ が $K_{ow}$ とともに増加しなかった理由の一つとして、このような着色物質への吸着があり(今井, 2004; 田中, 2004), そのため溶存態濃度が大きくなったと考えられる。

このような堆積物表層上部における可溶化のため、間隙水中の疎水性 PAH 類濃度が、堆積物直上の海水中濃度よりも高くなる現象が認められることから、粒子の形で堆積物表層上部へ堆積した PAH 類の一部は、間隙水中に移行し、さらに拡散によって、海水中へ回帰することが考えられる。海水中の PAH 類などの疎水性の物質は、生物濃縮で海水から魚類へ移行することを考えると、汚染堆積物の除去、あるいは、封じ込めによって、魚類中の疎水性有機化合物の蓄積を減らすことが可能であると考えられる。

堆積物表層上部と、表層下部とを比較すると、表層下部において、粒子態濃度が表層上部とあまり差がないにもかかわらず、溶存態濃度が低かったことから、 $K_{oc}$ が大きくなった。直上水中粒子態濃度と溶存態濃度の関係を $K_{oc}$ で整理すると、堆積物表層上部と堆積物表層下部の間にプロットされる場合が多かった。 $\log K_{ow}$ が5以上の物

質の多くは、間隙水濃度が低く定量できなかったケースが多かった。しかし、それ以外の物質は、図中の直線付近にプロットされており、式 2.5 で表される平衡関係にほぼ到達していた。 $\log K_{ow}$ が3.37のナフタレンは、 $\log K_{oc}$ が高い結果となっているが、これは4地点とも共通の結果で揮発性の高い性質から別の現象が支配していると考えられる。

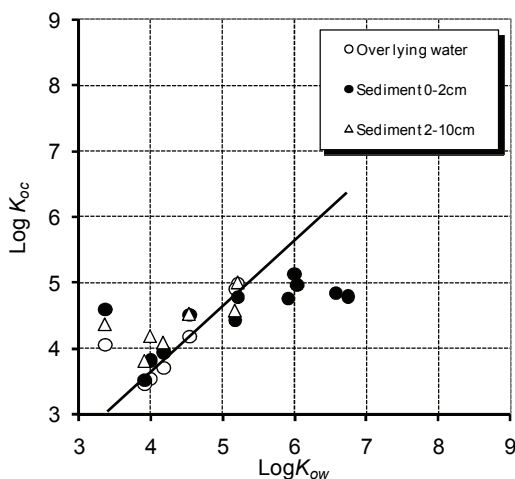
## (2) 堆積物直上水中粒子と堆積物との質の比較

表-5.9の直上水中粒子の有機物量、表-5.10の堆積物表層の有機物量を比較すると、直上水中粒子態 POC の方が、堆積物表層上部の TOC よりも大きかった。St.D は、直上水中の有機物量がさらに大きく、無機性粒子は少なかったと考えられる。

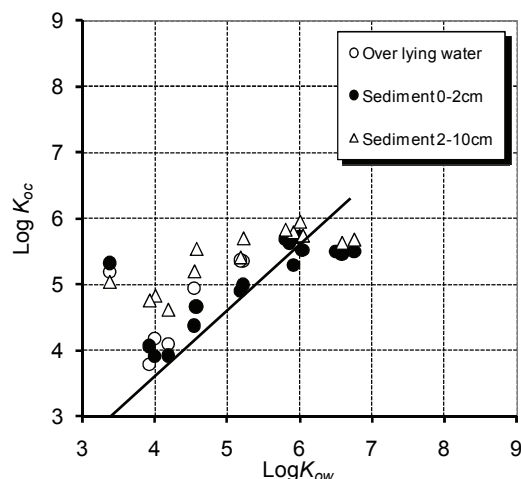
C/N 比は、有機物の起源や分解の程度を示す指標である。C/N 比で比較すると、直上水中は、6.3 から 7.7 であり、一方、堆積物表層上部の場合は、St.A と St.C では 9.2 から 10.6 の間であり、St.B と St.D では 13.8~18.8 で、St.A, St.C よりも大きかった。

PAH 類濃度については、St.A と St.C では、直上水中粒子態と、堆積物表層上部の濃度はほぼ同程度であった。St.B では、堆積物表層上部の濃度が直上水中粒子態濃度より高濃度であった。St.D では、直上水中粒子態濃度より、堆積物表層上部の濃度が低濃度となった。

堆積物直上水中粒子と堆積物表層上部で、有機物量、PAH 類濃度、C/N 比に違いがあった原因として、直上水の濃度の測定値は、測定時の瞬間的な濃度であるのに対



(a) 名古屋港 (St.A)



(b) 名古屋港 (St.B)

図-5.11 堆積物中の粒子態、間隙水中 PAH 類濃度の試料から計算した  $\log K_{oc}$  と  $\log K_{ow}$  の関係

し、堆積物は出水時の影響を含む長期間の平均値であること、また、直上水中の粒子だけでは堆積物が形成されず、水平方向から、再懸濁を繰り返しながら堆積する粒子によっても堆積物が形成されていることが考えられる。

すなわち、St.Dは、木曾三川の河口に近く、河川からの無機系の粒子の出水時の流入・堆積による希釈が考えられる。さらにSt.Dが防波堤の外に位置するため、波浪による再懸濁によってPAH類を高濃度に含有している細かな粒子が失われたことが考えられる。実際、シルト+粘土分をみても、St.Dでは港内側の測点よりも値が小さかった(表-5.10)。St.Bは、負荷源に最も近いと考えられ、雨天時等に陸域から高濃度の汚染粒子が負荷された可能性がある。St.AとSt.Cの場合は、PAH類の起源として、St.B付近に一旦沈降したPAH類を高濃度に含む粒子が再懸濁を繰り返して、水平方向へ拡散し、St.AやSt.Cに堆積した過程が考えられる。そのために、PAH類濃度が直上水粒子態PAH類に比較して高くなったことが考えられる。さらに、無機粒子の出水時の希釈が打ち消しあったと考えられる。

### (3) 不確定な定数に対する感度解析

混合層の深さ、粒子沈降速度 $MTC_s$ (浮遊懸濁物質(SS)の粒径)、PAH類分解速度のように不確定なパラメータについては感度解析を行い、その影響の程度を見積もった。

#### a) 混合層(Active sediment layer)の深さ

混合層の深さを10 cm, 20 cm, 30 cmと値を変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もった。浮遊懸濁物質(SS)の粒径を $6\ \mu\text{m}$ 、PAH類分解速度を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ として計算を行った。PAH類環境負荷量は $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ と堆積(埋没)速度から算定される負荷量( $L_2$ )の2ケースについて計算を行った。 $\Delta t=5\ \text{day}$ とし100年後まで計算を行った。

表-5.15に負荷量を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とした時のNaphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluorantheneの海水、混合層中での10, 100年後の残存率を示す。表-5.16に負荷量を堆積(埋没)速度から算定した時( $L_2$ )のNaphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluorantheneの海水、混合層中での10, 100年後の残存率を示す。

負荷量を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とした場合、10年後における、Naphthaleneの海水中の残存率は、ASLが10 cm, 20 cm, 30 cmのとき、それぞれ7.4%, 13.8%, 17.0%であった。混合層中の残存率は同様に28.9%, 53.8%, 66.1%であった。混合層の深さによって残存率は大きく変化した。Pyrene, Benzo(b)fluorantheneについても同様であり、100年後の残存率についても同様に混合層の深さによって残存率は

大きく変化した。

PAH類環境負荷量を考慮した場合、混合層はPAH類の貯蔵庫の役割を果たす。混合層の深さによって貯蔵庫の大小が決まる。長期的に見れば海水、混合層中のPAH類存在量は貯蔵庫の大きさと平衡関係にある。100年後のNaphthaleneの海水中の残存率は、56.0-56.3%、混合層中の残存率は29.5-30.6%であり、残存率に与える混合層の深さの影響は小さくなる。すなわち、海水、混合層中の溶存態・粒子態濃度に与える、混合層の深さの影響は小さくなる。PAH類環境負荷を考慮した場合には、長期的な影響は比較的小さくなると考えられる。

#### b) 粒子沈降速度 $MTC_s$

粒子沈降速度 $MTC_s$ は浮遊懸濁物質(SS)の粒径を $6\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $15\ \mu\text{m}$ と変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もった。混合層(ASL)の深さを20 cm, PAH類分解速度を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ として計算を行った。PAH類環境負荷量は $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ と堆積(埋没)速度から算定される負荷量( $L_2$ )の2ケースについて計算を行った。 $\Delta t=1\ \text{day}$ とし100年後まで計算を行った。浮遊懸濁物質(SS)の粒径を変化させることで、粒子沈降速度と、また(式5.19)(式5.20)の関係から粒子再懸濁速度が変化する。表-5.17に各粒径で算定される粒子沈降速度と粒子再懸濁速度を示す。

表-5.18に負荷量を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とした時のNaphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluorantheneの海水、混合層中での10, 100年後の残存率を示す。表-5.19に負荷量を堆積(埋没)速度から算定した時( $L_2$ )のNaphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluorantheneの海水、混合層中での10, 100年後の残存率を示す。

表-5.18に示すように、負荷量を $0\ \text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ とした場合、10年後における、Naphthaleneの海水中の残存率は、SSの粒径 $6\ \mu\text{m}$ ,  $10\ \mu\text{m}$ ,  $15\ \mu\text{m}$ の場合それぞれ13.8%, 33.5%, 38.2%であった。混合層中の残存率はそれぞれ53.8%, 36.3%, 27.9%であった。浮遊懸濁物質(SS)の粒径によって残存率は大きく変化した。Pyrene, Benzo(b)fluorantheneについても同様であり、100年後の残存率についても同様に浮遊懸濁物質(SS)の粒径によって残存率は大きく変化した。

表-5.19に示すように、負荷量を堆積(埋没)速度から算定した場合、10年後における、Naphthaleneの海水中の残存率はそれぞれ、65.7%, 80.0%, 83.4%であった。Active sediment layer中の残存率はそれぞれ67.4%, 54.9%, 48.9%であった。浮遊懸濁物質(SS)の粒径によって残存率は大きく変化した。Pyrene, Benzo(b)fluorantheneについても同様であった。100年後のNaphthaleneの残存率につ

いては、海水中で 56.0–56.3%、混合層中で 29.1–29.6% であり、ほぼ定常状態に達していると言える。

表-5.17 に示すように、浮遊懸濁物質(SS)の粒径を変化させることで、粒子沈降速度と、また(式 5.20)の関係から粒子再懸濁速度が変化する。SS の粒径を  $6\mu\text{m}$  とすると、沈降速度は  $0.028\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、その内  $0.019\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  (沈降速度の約 68%) が堆積し、 $0.0089\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  (沈降速度の約 32%) が再懸濁として海水へ戻る。SS の粒径を  $10\mu\text{m}$  とすると、沈降速度は  $0.078\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  となり、その内  $0.019\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  (沈降速度の約 24%) が堆積し、 $0.0589\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  (沈降速度の

約 76%) が再懸濁として海水へ戻る。

粒子再懸濁フラックス  $R_{es}$  を粒子沈降フラックス  $MTC_s$  と PAH 類埋没量  $\dot{M}_b$  の差から求めるという仮定(式 5.19)、(式 5.20) を正しいとすると、粒径を  $10\mu\text{m}$  としたときの再懸濁速度  $0.0589\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  は、既往の報告値  $0.0048\text{--}0.024\text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$  と比べて大きくなる。また、沈降速度の 76% が再懸濁するというのも考えにくい。以上より浮遊懸濁物質(SS)の粒径は  $6\mu\text{m}$  が最も適していると考えられる。

表-5.15 負荷量を  $0\text{ kg}\cdot\text{day}^{-1}$  とした時の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水、混合層中での 10 年後、100 年後の残存率

External loading ( $\text{kg}\cdot\text{day}^{-1}$ )	Depth of active sediment layer (cm)	Residual mass in 10 years % of initial mass		Residual mass in 100 years % of initial mass	
		$M_w / M_{w0}$	$M_s / M_{s0}$	$M_w / M_{w0}$	$M_s / M_{s0}$
0	10	7.4	28.9	0.00010	0.00041
	20	13.8	53.8	0.052	0.20
	30	17.0	66.1	0.41	1.6
0	10	7.2	30.9	0.00018	0.00078
	20	12.9	55.6	0.065	0.28
	30	15.7	67.6	0.46	2.0
0	10	7.0	31.5	0.00021	0.00095
	20	12.5	56.1	0.069	0.31
	30	15.2	68.0	0.47	2.1

表-5.16 負荷量を堆積(埋没)速度から算定した時 ( $L_2$ ) の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水、混合層中での 10 年後、100 年後の残存率

表-5.17 浮遊懸濁物質(SS)の粒径を変化させて計算した堆積速度、埋没速度、再懸濁速度

Diameter of suspended solids ( $\mu\text{m}$ )	Solids settling rate ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ )	Sediment burial rate ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ )	Resuspention rate ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ )
6	0.028	0.019	0.0089
10	0.078	0.019	0.0589
15	0.176	0.019	0.1566

c) PAH 類分解速度

対象物質ごとに分解速度を変化させることで、長期挙動に与える影響の程度を見積もった。混合層(ASL)の深さを 20 cm, 浮遊懸濁物質(SS)の粒径を 6 μm, PAH 類環境負荷量は 0 kg・day<sup>-1</sup> として計算を行った。Δt=5 day とし 100 年後まで計算を行った。各対象物質に対して 3 段階の半減期を設定した。表-5.20 に対象物質ごとに設定した半減期と分解速度を示す。Naphthalene の半減期は 365 日, 417 日, ∞ (分解なし) とした。Pyrene の半減期は 1250 日, 7600 日, ∞ (分解なし) とした。Benzo(b)fluoranthene の半減期は 1250 日, 2440 日, ∞ (分解なし) とした。

表-5.21 に負荷量を 0 kg・day<sup>-1</sup> とした時の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水, 混合層中での 10, 100 年後の残存率を示す。負荷量を 0 kg・day<sup>-1</sup> とした場合, 10 年後における, Naphthalene の海水中の残存率は, 3 つの半減期に対してそれぞれ 0.013%, 0.031%, 13.8% であ

った, 混合層中の残存率は同様に 0.051%, 0.12%, 53.8% であった。設定する分解速度によって残存率は大きく変化した。比較的分解の遅い Pyrene についても同様に分解速度の影響を受ける。Pyrene の 10 年後における海水中の残存率は, 1.7%, 9.3%, 12.9% であった。混合層中の残存率は 7.3%, 39.8%, 55.6% であった。100 年後については, 環境負荷を考慮していないので, 分解の有無に関わらず, どの物質も残存率が 0% に近い値となっている。

以上より, マスバランスモデルを用いて PAH 類の長期の環境動態を検討する上では, 分解速度が重要なパラメータであることが示された。モデルを向上させるためにはより適切な分解速度の設定が必要である。

(4) 港湾における PAH 類の環境動態

環数が少なく, 比較的疎水性が低く揮発しやすい Naphthalene では (図-5.7(a)), 海水への流入量の 61% はそのまま港外へ流出し, 9% が大気へ揮発している。混合層へ沈降するのは 42% である。また, 堆積物から海水中

表-5.18 負荷量を 0 kg・day<sup>-1</sup> とした時の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水, 混合層中での 10 年後, 100 年後の残存率

Name	External loading (kg・day <sup>-1</sup> )	Diameter of suspended solids (μm)	Residual mass in 10 years % of initial mass		Residual mass in 100 years % of initial mass	
			M <sub>w</sub> / M <sub>w0</sub>	M <sub>s</sub> / M <sub>s0</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>w0</sub>	M <sub>s</sub> / M <sub>s0</sub>
Naphthalene	0	6	13.8	53.8	0.052	0.20
		10	33.5	36.3	0.0037	0.0040
		15	38.2	27.9	0.00040	0.00029
Pyrene	0	6	12.9	55.6	0.065	0.28
		10	33.2	41.7	0.013	0.016
		15	39.5	35.5	0.0035	0.0032
Benzo(b)fluoranthene	0	6	12.6	56.1	0.069	0.31
		10	33.1	43.0	0.017	0.022
		15	39.6	37.3	0.0055	0.0052

表-5.19 負荷量を堆積 (埋没) 速度から算定した時(L<sub>2</sub>)の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水, 混合層中での 10 年後, 100 年後の残存率

External loading (kg・day <sup>-1</sup> )	Diameter of suspended solids (μm)	Residual mass in 10 years % of initial mass		Residual mass in 100 years % of initial mass	
		M <sub>w</sub> / M <sub>w0</sub>	M <sub>s</sub> / M <sub>s0</sub>	M <sub>w</sub> / M <sub>w0</sub>	M <sub>s</sub> / M <sub>s0</sub>
0.92	6	65.7	67.4	56.0	29.6
	10	80.0	54.9	56.2	29.2
	15	83.4	48.9	56.3	29.1
2.48	6	64.5	72.6	56.6	38.6
	10	76.9	64.1	56.4	38.5
	15	80.7	60.3	56.4	38.5
1.55	6	64.1	74.1	56.7	41.2
	10	76.1	66.4	56.6	41.1
	15	80.0	63.0	56.6	41.1

への溶出量は、1.9%、巻きあげによる海水への回帰量は13.8%、混合層から堆積物層へ埋没するのが、流入量の29%と推定された。

対して、環数が多く疎水性が高く揮発し難い Benzo (b) fluoranthene (図-5.7(c)) では、海水への流入量の 59% が港外へ流出し、大気への揮発はほぼ 0%である。混合層へ沈降するのが 60%である。また、堆積物から海水中への溶出量は、0.2%、巻きあげによる海水への回帰量は 19%であった。混合層から堆積物層へ埋没するのが、流入量の 41%と推定された。

よって、環数の多い PAH 類ほど港内へ堆積しやすいことが分かる。一般的に環数が多い PAH 類ほど毒性が強く、環境影響が強いと考えられ、そのような PAH 類ほど港内へ堆積し、またその分解速度は極めて遅く長期に渡って堆積物中に残留することが示された。このことは港湾域での有害化学物質管理を考える上で極めて重要である。

(5) 静置溶出実験と海水中への回帰量の比較

静置溶出実験において、Pyrene の実験結果について検

討する。ここで、St.B-1 の (初期値  $t = 0$  と 7 day 後の溶出濃度差) を使うと、 $\Delta C / \Delta t = 11 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} / 7 \text{ day} = 1.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1}$  となる。この濃度の上昇がすべて拡散によるものであると仮定し、実験に用いたコアの水深  $h(50 \text{ cm})$  を用いて溶出フラックス  $\phi$  を推定すると、 $\phi = 1.6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{day}^{-1} \times 0.5 \text{ m} = 0.8 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  と計算される。

一方、1BOX モデル解析の結果では (図-5.7(b))、 $0.056 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$  の Pyrene が堆積物から水中へ拡散し、水中から堆積物に拡散によって移行していることが分かる。モデル化の過程を考慮すると、両者の差が正味の溶出量であるといえる。従って、溶出量として用いるべき値は  $0.021 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$  となる。この数値を名古屋港の面積  $S = 32 \text{ km}^2$  で割ると、単位面積あたりの溶出速度が算出でき、溶出フラックスは約  $0.7 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  となる。この値は上述の実験値  $0.8 \mu \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$  とかなり近い。いろいろな仮定や誤差を含む解析としてはかなり実験値に近い数値が得られているので、本モデル解析が妥当であることを裏付けるものと考えられる。

表-5.20 PAH 類対象物質ごとに設定した半減期と分解速度

	Half life (day)	Degradation rate(day <sup>-1</sup> )
Naphthalene	365	0.00190
	417	0.00166
	∞	0.0
Pyrene	1,250	0.000555
	7,600	0.000091
	∞	0.0
Benzo(b)fluoranthene	1,250	0.000555
	2,440	0.000284
	∞	0.0

表-5.21 負荷量を  $0 \text{ kg} \cdot \text{day}^{-1}$  とした時の Naphthalene, Pyrene, Benzo(b)fluoranthene の海水、混合層中での 10 年後、100 年後の残存率

Name	External loading kg·day <sup>-1</sup>	Half life day	Residual mass in 10 years % of initial mass		Residual mass in 100 years % of initial mass	
			$M_w / M_{w0}$	$M_s / M_{s0}$	$M_w / M_{w0}$	$M_s / M_{s0}$
Naphthalene	0	365	0.013	0.051	0.0	0.0
		417	0.031	0.12	0.0	0.0
		∞	13.8	53.8	0.052	0.20
Pyrene	0	1,250	1.7	7.3	0.0	0.0
		7,600	9.3	39.8	0.0023	0.010
		∞	12.9	55.6	0.065	0.28
Benzo(b)fluoranthene	0	1,250	1.7	7.4	0.0	0.0
		2,440	4.4	19.9	0.0	0.0
		∞	12.5	56.1	0.069	0.031



## 5.5 結論

名古屋港を例に、疎水性有機化学物質のうち PAH 類を対象として、汚染の起源や履歴、今後の予測を含む化学物質の動態を明らかにするための現場調査および室内実験を行った。固相・液相間の吸着・脱着関係と現地堆積物中の粒子態、溶存態の分配平衡関係をあきらかにするための現地観測、室内実験を設計し、様々なパラメータの評価を行った結果をマスバランスモデルに適用し、名古屋港における PAH 類の環境動態について検討を行った。結論は、以下のようにまとめられる。

(1) PAH 類の固液間（堆積物粒子-間隙水間）の濃度の関係は、吸着実験と現場の堆積物では、概ね既往の相関式で表されるが、現場堆積物（混合層上部）では一部の高疎水性の物質でより水に溶けやすい現象が見られた。この疎水性 PAH 類の可溶化の原因として、現場試料では、純水と異なり間隙水中に PAH 類を吸着する黄色に着色した有機物が存在し、このことが、PAH 類の水相への分配を増加させていることが考えられる。一方、脱着試験においては、21 日を経過してもなお、予測される平衡関係までの脱着が進行せず、疎水性有機化学物質の脱着に長時間を要することがわかった。

(2) 混合層上部に存在する PAH 類は間隙水への可溶化のため、間隙水中の疎水性 PAH 濃度が、堆積物直上の海水中濃度よりも高くなる現象が認められた。このことから、混合層上部へ粒子の形態で堆積した PAH 類の一部は、間隙水中に移行し、さらに拡散によって、海水中へ回帰することが考えられる。

(3) 異なる堆積物試料を用いた吸着実験の結果、PAH 類の堆積物中への吸着量は、TOC の 1 乗ではなく、TOC の 1.52 乗に比例していた。また、同じ堆積物に対する異なる物質の吸着性を議論するために、 $\log K_{oc}$  を  $\log K_{ow}$  に対してプロットしたところ、その傾きは 1.23 であり、既往の平衡分配の式で予想されるよりも、疎水性の物質について固相へ吸着しやすいことが見いだされた。

(4) 環数が少なく、比較的疎水性が低く揮発しやすい Naphthalene では、海水への流入量の 61%はそのまま港外へ流出し、9%が大気へ揮発していることがわかった。堆積物との収支では流入量の 42%が沈降するが、一方で、残りは混合層へ移行して堆積物から海水中への溶出量は、1.9%が溶出し、さらに、巻きあげにより 14%が海水へ回帰すると推定された。対して、環数が多く疎水性が高く揮発し難い Benzo(b)fluoranthene では、海水への流入量の 59%は、そのまま港外へ流出し、大気への揮発はほぼ 0%であった。堆積物との収支では、流入量の 60%がそのまま沈降するが、堆積物から海水中への溶出量は、0.2%が

溶出し、さらに巻きあげによる海水への回帰量は 19%が海水へ回帰すると推定された。環数の多い PAH 類ほど港内へ堆積しやすいことが推察される。以上のことから環数が多い PAH 類ほど港内へ堆積し、またその分解速度は極めて遅く長期に渡って堆積物中に残留することが示された。

## 6. 堆積物中の有害化学物質測定上の問題

### 6.1 緒言

堆積物の環境リスクについて、含有濃度試験をもとに管理方法を定めることが世界の趨勢となっており、わが国においても最近ダイオキシン類の環境基準がはじめて含有濃度で設定された。ところが、わが国の場合、浚渫土砂の処分先を決定する際、従来の考え方の基本となっているのは、振とう溶出試験による判定である。溶出濃度基準による判定は、堆積物固形分と超純水とを一緒に攪拌して水中の濃度で有害性を判断しようとするもので、水質の環境基準との整合性や土砂処分場からの排水の処理施設の要求の有無を考察する場合には有効な方法である。さらに、含有濃度は、堆積物中化学物質の含有濃度という点で、理想的には、値が1つに決まるものであるが、溶出濃度は、試験条件に大きく依存する。

これらの試験法の合理性を含めた堆積物管理上の問題の解決のためには、疎水性有機化学物質の含有濃度と溶出濃度の関係、あるいは、化学物質の堆積物粒子への吸着量と間隙水への溶存量の分配についての知見を整理する必要がある。堆積物中の固相、液相間の分配平衡の関係を、実験系と現地調査結果の両方から明らかにした研究例は少ない。したがって、化学物質の基本的な動態のうち、堆積物中の固相・液相間における分配平衡について詳細にその現象を解析することは、堆積物管理をする上で重要でありかつ技術的な課題が多くある問題である。

本章では、環境基準を超過した汚染が見いだされ、その対策が緊急の課題となっている港湾内(5港湾21試料)のダイオキシン類汚染堆積物を対象とし、ダイオキシン類の含有濃度と溶出濃度を測定する。ダイオキシン類各異性体の物性の違いに着目し、堆積物中の固相濃度から平衡状態の水相濃度を  $\log K_{ow}$  と有機物量を用いて推定を行い、含有濃度から溶出濃度を推定する手法の有効性について論じる。振とう溶出試験で生じている問題点を明らかにするため、様々な条件で振とう溶出試験を実施した。試験値に影響を与えるろ紙の違いによる影響、溶媒の違い、ろ過量の違いについて調べる。

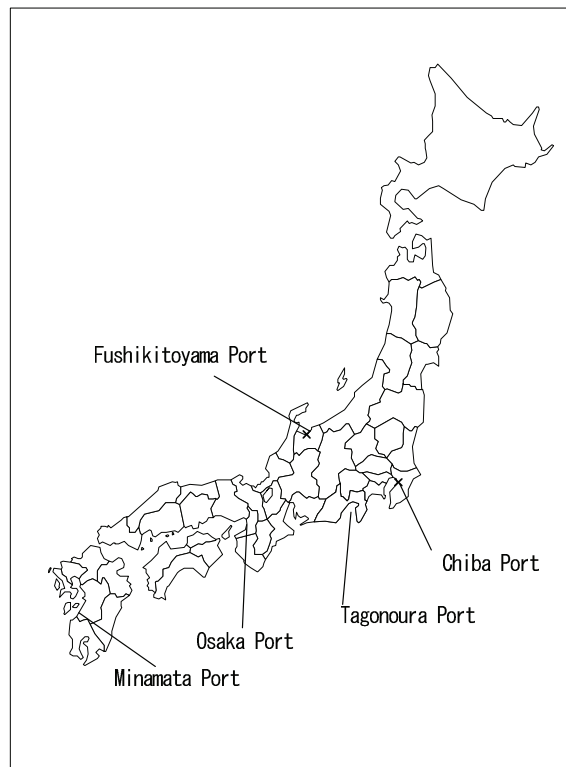
### 6.2 方法

#### (1) 含有量試験と振とう溶出試験の関係

ダイオキシン類測定用試料としては、エクマンバージ式採泥器で、表層試料の採取を行った。2003年6月から7月にかけて、千葉港市原地区、伏木富山港富岩運河、田子の浦港、大阪港の各港湾で、3から5地点を選定した場所で採取した(図-6.1)。試料採取を行うにあたり、

既往の調査結果より、低濃度、中濃度、高濃度地点を選定し、それぞれの試料について、溶出濃度と含有濃度の関係を調べた。

振とう溶出量試験では、「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項に規定する埋立て場所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年環境庁告示第14号)」を参考に測定検液を調製した。堆積物固形分の水に対する重量体積比が3%となるように3L以上の堆積物懸濁液を調製し200回/min



Investigation spot	North latitude	East longitude
Chiba St.1	35° 32' 57"	140° 04' 36"
Chiba St.2	35° 32' 44"	140° 04' 54"
Chiba St.3	35° 32' 51"	140° 05' 07"
Chiba St.4	35° 32' 34"	140° 05' 15"
Chiba St.5	35° 32' 19"	140° 04' 47"
Fushikitoyama St.1	36° 44. 960'	137° 13. 319'
Fushikitoyama St.2	36° 44. 617'	137° 13. 352'
Fushikitoyama St.3	36° 43. 767'	137° 13. 319'
Fushikitoyama St.4	36° 42. 979'	137° 12. 876'
Fushikitoyama St.5	36° 42. 698'	137° 12. 730'
Tagonoura St.1	35° 08. 340'	138° 41. 210'
Tagonoura St.2	35° 08. 325'	138° 41. 170'
Tagonoura St.3	35° 08. 270'	138° 41. 443'
Tagonoura St.4	35° 08. 248'	138° 41. 434'
Osaka St.1	34° 37' 51"	135° 28' 29"
Osaka St.2	34° 37' 59"	135° 27' 28"
Osaka St.3	34° 36' 57"	135° 27' 41"
Minamata P15	32° 11' 54"	130° 22' 43"
Minamata P16	32° 11' 53"	130° 22' 44"
Minamata P16'	32° 11' 53"	130° 22' 44"
Minamata P18	32° 11' 55"	130° 22' 45"

図-6.1 ダイオキシン類調査対象港湾

で6時間、振とう幅4から5cmで振とうした。この懸濁液を30分から1時間静置後、ガラス繊維ろ紙（保持粒子径1 $\mu$ m、ワットマン社製GF/B）でろ過し、検液を調製した。水相中のダイオキシン類の濃度検定方法は、JIS K-0312（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）に定める方法で行った。

(2) 振とう溶出試験に及ぼす影響因子に関する実験

a) 振とう溶出試験の検液調製手順

検液調製は、図-6.2のフローに従って行った。堆積物固形分の水に対する重量体積比が3%となるように調整して2.4Lの堆積物懸濁液を調製し、200回/分で6時

間、振とう幅4~5cmで振とうした。この懸濁液を30分から1時間静置したのち、3,000rpmで20分遠心分離を行った後、設定したケースに対応する種類のガラス繊維ろ紙でろ過し検液を調製した。ろ紙は、目詰りにより検液が通過しなくなった時点で交換した。交換する目安の基準として、ろ過速度が10 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>を下回った段階で目詰まりが生じ始めたと判断して懸濁液量の追加をやめ、さらにろ過速度が1 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>以下となった時点で十分な目詰まりがあると判断してろ紙を交換した。検液の調製は各ケース3回行うことにより、繰り返し再現性を調べた。なお、ダイオキシン類測定用の試料は、振とう

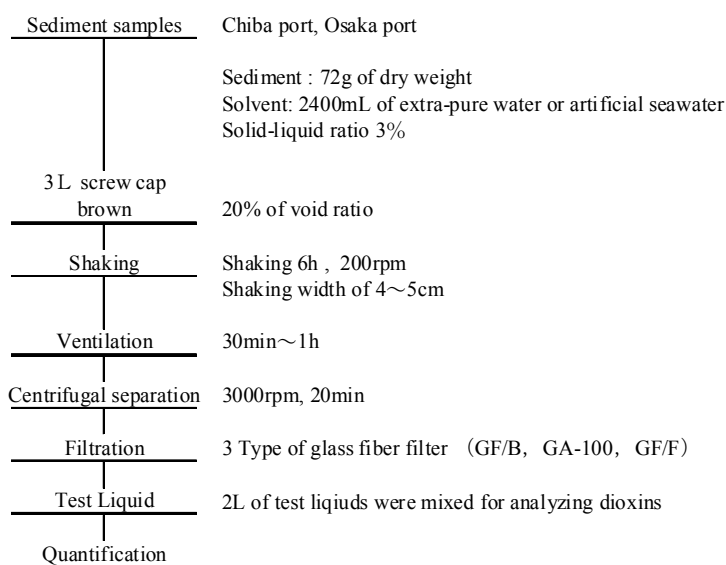


図-6.2 振とう溶出試験の方法

表-6.1 ダイオキシン類振とう溶出試験の実験ケース

Measurement Item	Filtrate				
	Dioxins	Turbidity	Number of Particles	TOC	UV-260
Affection factors of shaking leachability test					
Glass fiber filter (GF/B,GA-100,GF/F)	○	○	○	○	○
Solvent (extra-pure water, artificial seawater)	—	○	○	○	○
Supernatant liquid (whole volume or upper half)	—	○	○	○	○

表-6.2 ガラス繊維ろ紙の規格

Type of Glass fiber filter	Mass g $\cdot$ m <sup>-2</sup>	Thickness mm	Retention Diameter $\mu$ m	Retention %
GF/B	143	0.68	1.0	98%
GA-100	110	0.44	1.0	96%
GF/F	75	0.42	0.7	98%

溶出試験を3回行って調製した検液を2Lずつ等量混合した試料を用いて測定に供した。また、人工海水については、塩化ナトリウム、硫酸マグネシウム7水塩、塩化マグネシウム6水塩を主成分として、pH 8.2に調整した溶液を使用した。

#### b) 実験ケース

本研究では、ろ過操作における固液分離過程に着目し、振とう溶出試験値に影響を与える可能性がある様々な因子に対して表-6.1に示す実験ケースを設定して振とう溶出試験を実施した。第一は、ろ紙の違いによる影響を調べるために、メーカーによる公称が同じ1 $\mu$ mの保持粒子径であるGF/B(ワットマン社製)とGA-100(アドバンテック社製)のろ紙による比較を行うとともに、あわせて公称の保持粒子径が小さいGF/F(0.7 $\mu$ m:ワットマン社製)についても実験を行って、ろ紙の違いによる結果を比較した。メーカーの示す保持粒子径は、GF/BとGF/Fの場合には、ラテックスビーズの透過率から、98%の粒子が保持される粒径が表示されている。一方GA-100の場合は、平均粒径約1 $\mu$ mの硫酸バリウム粒子を約90%以上保留するろ紙であるとされており、表-6.2に示すようにろ紙の性能評価条件やろ紙の物理的諸元が異なっている(環境省, 2005)。第二は、溶媒の違いによる固液分離の影響を検証するために人工海水を用いたケースと超純水を用いたケースを比較した。第三は、ろ過量が与える影響をみるために全量ろ過と上澄み水上部50%のみをろ過する方法を比較した。公定法では、遠心分離後に上澄み水の全量をろ過して検液とする方法と定められている。しかし全量ろ過の場合は、上澄み水上部50%よりも、固液分離時においてろ紙に負荷される粒子画分が相対的に大きいことが予想できる。そのため、測定対象とする検液の使用量による差違を比較し粒子負荷分の違いによる影響を検討した。

#### c) 試料採取

ダイオキシン類を含有する堆積物試料として、千葉港市原地区と大阪港木津川運河の堆積物を使用した。千葉港試料は、2006年12月にエクマンバージ式採泥器で採取後、ステンレス容器内で均一に混合し、夾雑物を取り除いた試料を実験室まで冷蔵して搬入後、試験用試料に供した。大阪港試料は、2009年2月に木津川運河で浚渫した堆積物を夢洲処分場で揚泥したものを試料とし、千葉港試料と同様に処理した後、試験用試料に供した。

#### d) ダイオキシン類の測定

振とう溶出試験で調製したろ液中のダイオキシン類は、「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」(JIS K-0312:2008)に基づき測定をお

こなった。ダイオキシン類測定の前処理及び測定方法は以下のとおりである。初めに、振とう溶出試験の検液2.4Lに同位体標識した内標準物質(Wellington laboratories社製)をクリーンアップスパイクとして<sup>13</sup>C-OCDDと<sup>13</sup>C-OCDFは400pg、それ以外の物質は200pg添加し、ガラス繊維ろ紙GC-50(0.5 $\mu$ m)で吸引ろ過し、ろ過残留物とろ液に分割した。このろ液をディスク型固相(3M社製C18)に通水し、目的物質を吸着させた後、トルエンを用いて16時間以上ソックスレー抽出を行った。この抽出液をロータリーエバポレータにより濃縮し、ヘキサンに転溶して濃硫酸で数回洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフ(関東化学社製:シリカゲル60)によりPCDDs(Polychlorinated dibenzo-p-dioxins)・PCDFs(Polychlorinated dibenzofurans)測定用の画分とCo-PCBs(Coplanar Poly Chlorinated Biphenyl)測定用の画分に分けた。それぞれの溶離液をロータリーエバポレータ・窒素ガスにより濃縮した後、シリンジスパイク用内標準物質を添加し、それぞれの試料はHRGC・HRMS(高分解能GCMS:HP社;HP6890型,MS:Micromass社;AutoSpec-Ultima型)により定量を行った。濁度は工業用水試験方法(JIS K 0101:1998)に基づき、積分球式濁度計(三菱化成社;SEP-PT-706D型)でカオリン溶液を標準として濁度を測定した。TOCは工場排水試験方法(JIS K 0102:2008)に基づき、接触酸化-赤外線式TOC計(島津製作所社;TOC-VCPH型)で測定した。ろ液中に含まれる1 $\mu$ m以上の総粒子数はコールターカウンター(ベックマン・コールター社;MULTISIZER III型)により測定した。UV-260は、分光光度計(日立製作所社製;U-2001型)により波長260nmにおける吸光度を測定した。

原泥中のダイオキシン類含有濃度は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(2008年環境省)に基づいて測定した。TOCは、CHNコーダーを用いて燃焼酸化法で測定した。粒度組成は、ふるい及び沈降分析法(JIS A-1204)で測定した。

## 6.3 結果

### (1) 含有量試験と振とう溶出試験の関係

#### a) 港湾堆積物中の底質基本指標

各港湾の底質基本指標とダイオキシン類の測定結果(国土交通省港湾局環境整備計画室, 2004)を表-6.3に示す。各港湾の有機物量と粒径分布の特徴について説明する。千葉港の試料は、TOCが11~20mg $\cdot$ g<sup>-1</sup>、強熱減量(IL)が6.9~10.6%で、TOC/ILが小さかった。粘土+シルト分が86~97%の範囲であり、粒径は小さかった。伏木富山港試料は、TOCが20~65mg $\cdot$ g<sup>-1</sup>、強熱減量(IL)

表-6.3 各地点の測定値の概要 (5 港湾)

Sample	Moisture content [%]	Loss on ignition [%]	TOC [mg·g <sup>-1</sup> ]	TON [mg·g <sup>-1</sup> ]	C/N	Clay+Silt [%]	Dioxins [contents] [pg-TEQ·g-dry <sup>-1</sup> ]	Dioxins [leachability] [pg-TEQ·L <sup>-1</sup> ]
Chiba St.1	—	10.6	19	2.8	6.8	97	170	0.23
Chiba St.2	—	8.2	20	2.5	8	87	2000	3.9
Chiba St.3	—	10.4	20	2.8	7.1	91	850	0.73
Chiba St.4	—	6.9	11	1.3	8.5	86	2400	4.3
Chiba St.5	—	7.9	15	2	7.5	88	3500	6.6
Fushikitoyama St.1	—	9.3	65	2.5	26	40	970	3.5
Fushikitoyama St.2	—	10.3	20	1.1	18.2	33	550	2.3
Fushikitoyama St.3	—	7.5	28	1.9	14.7	52	2300	11
Fushikitoyama St.4	—	13.2	58	5.5	10.5	83	1400	2.7
Fushikitoyama St.5	—	9.4	38	2.9	13.1	83	110	0.86
Tagonoura St.1	—	18.2	56.7	4.67	12.1	92.9	150	0.04
Tagonoura St.2	—	17.7	52.9	5.47	9.7	78	56	0.02
Tagonoura St.3	—	19.3	77.7	6.25	12.4	92.1	230	0.03
Tagonoura St.4	—	19.7	76	6.74	11.3	93.8	170	0.02
Osaka St.1	—	13.3	52	3.7	14.1	98.4	320	0.06
Osaka St.2	—	7.9	26	1.9	13.7	81.2	290	0.37
Osaka St.3	—	21.4	71	7.8	9.1	96.1	160	0.01
Minamata P15	213	—	41.5	3.5	11.9	86	130	7
Minamata P16	93.3	—	30.2	2.5	12.1	36.2	140	18
Minamata P16'	182	—	56.7	4.8	11.8	82.1	180	13
Minamata P18	229	—	31.2	3.9	8.0	90.6	120	6

が 7.5~13.2%である。粘土+シルト分が 33~83 %の範囲であり、比較的粗い底質であった。田子の浦港試料は、TOCが 52.9~77.7 mg·g<sup>-1</sup>、強熱減量(IL)が 17.7~19.7%で、比較的有機物含有濃度が大きかった。粘土+シルト分が 78~93.8%の範囲であり、粒径はかなり小さかった。大阪港試料は、TOCが 26~71 mg·g<sup>-1</sup>、強熱減量(IL)が 7.9~21.4%であり、粘土+シルト分が 81.2~98.4%の範囲であり、粒径が小さく有機物含有濃度の多い 2 試料と、やや粗い砂分を含んだ有機物分の少ない 1 つの試料で構成されていた。ダイオキシン類含有濃度（毒性等価濃度:TEQ）は、千葉港と伏木富山港で比較的濃度が高く、最大 3,500 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>であった。田子の浦港と大阪港は、ほぼ同じ濃度レベルであり、最大 300 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>程度であった。含有濃度の大きい試料ほど溶出濃度も大きい傾向があった。

b) ダイオキシン類含有量試験と振とう溶出試験の関係

ダイオキシン濃度が環境基準を超過している全国 5 港湾でのダイオキシン類の含有濃度（毒性等価濃度）と溶出濃度（毒性等価濃度）の測定結果を図-6.3 に示す（国土交通省港湾局環境整備計画室, 2004）。含有濃度は、千葉港、伏木富山港で比較的高く、最大 3,500 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>であり、他の港湾では最大 300 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>程度であった。含有濃度の大きい泥試料ほど溶出濃度も大きかった。水俣港では、含有量あたりの流出量が多かった。また、溶出濃度が浚渫土処分の際の判定基準である 10 pg-TEQ·L<sup>-1</sup>を超えた試料は、伏木富山港の 1 試料と水俣港の 2 試料であった。

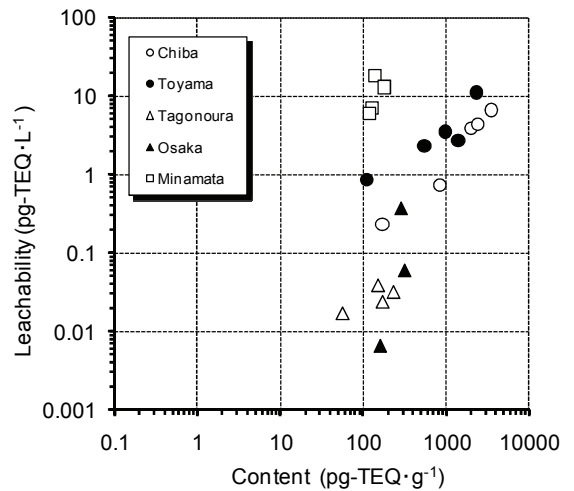


図-6.3 ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の関係

c) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成

図-6.4(a)~図-6.4(e)に、各港湾で最大の含有ダイオキシン類濃度となった地点での含有濃度と溶出濃度の異性体組成を示す。含有濃度の異性体プロファイルは、大阪港と田子の浦港では低塩素の異性体の割合が高いのに対し、千葉港と伏木富山港とでは、高塩素の異性体の割合が高いなど、各港湾で特徴的な異性体分布を示した。溶出プロファイルは、千葉港、伏木富山港では、それぞれの含有濃度プロファイルに近いものであったが、田子の浦港、大阪港の溶出プロファイルは、それぞれの含有濃度プロファイルにはあった低塩素の PCDF, PCDD が抜け落ちた形になった。

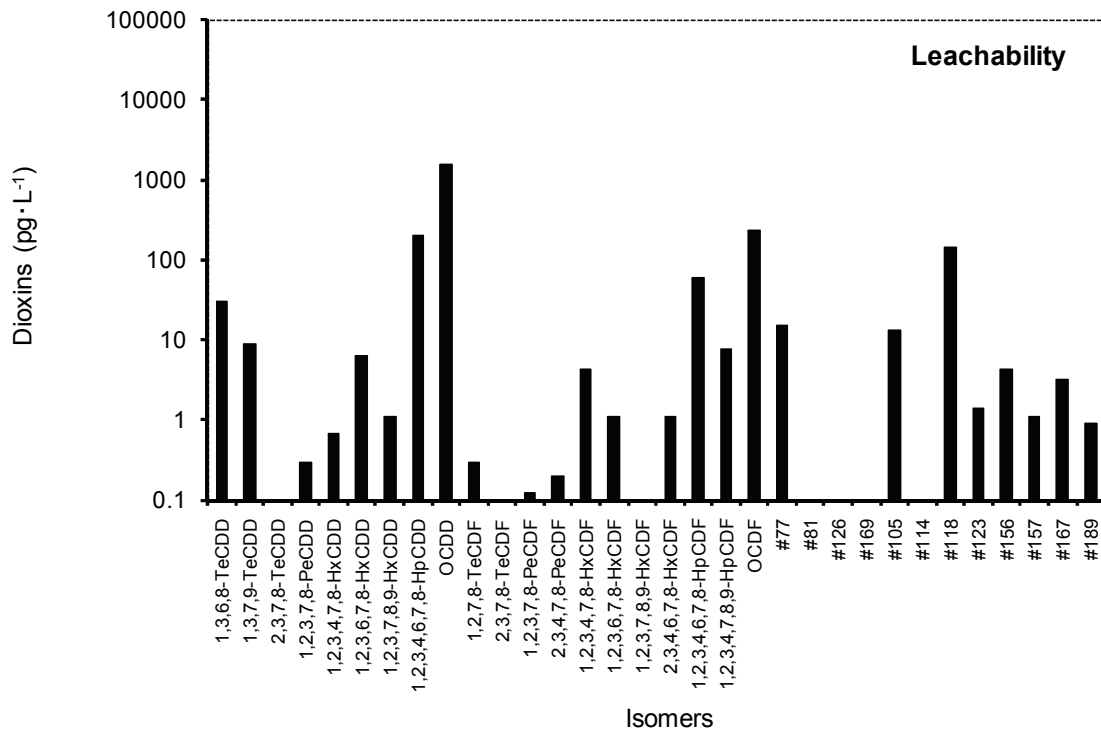
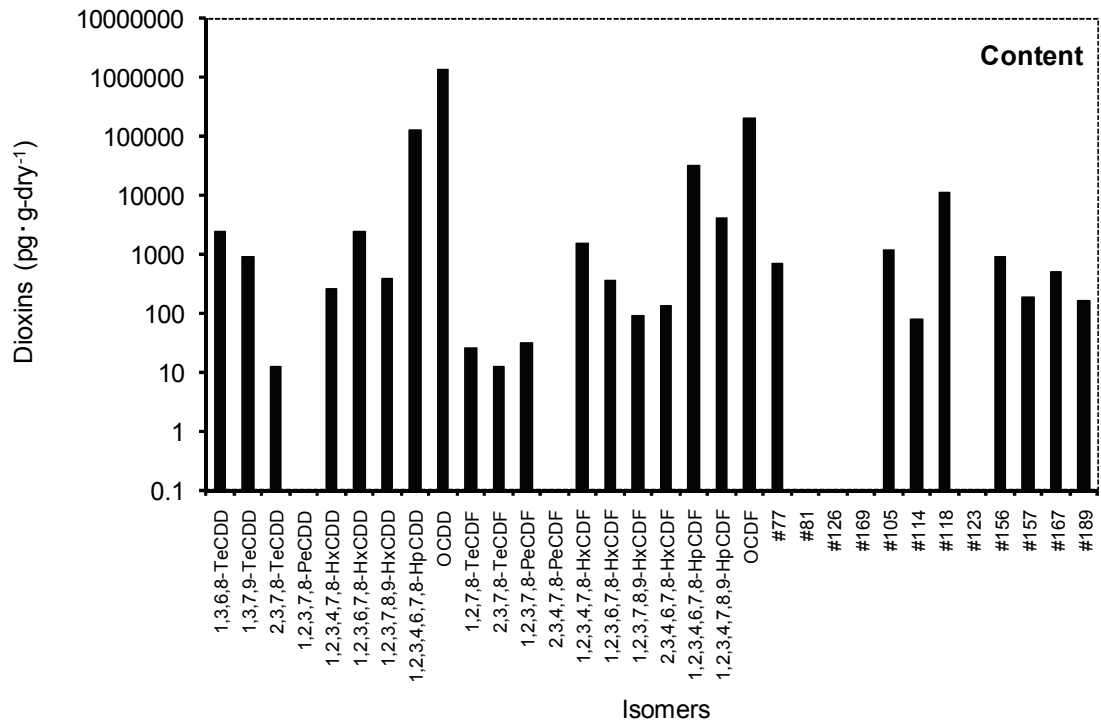


図-6.4(a) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成 (千葉港 St.4)

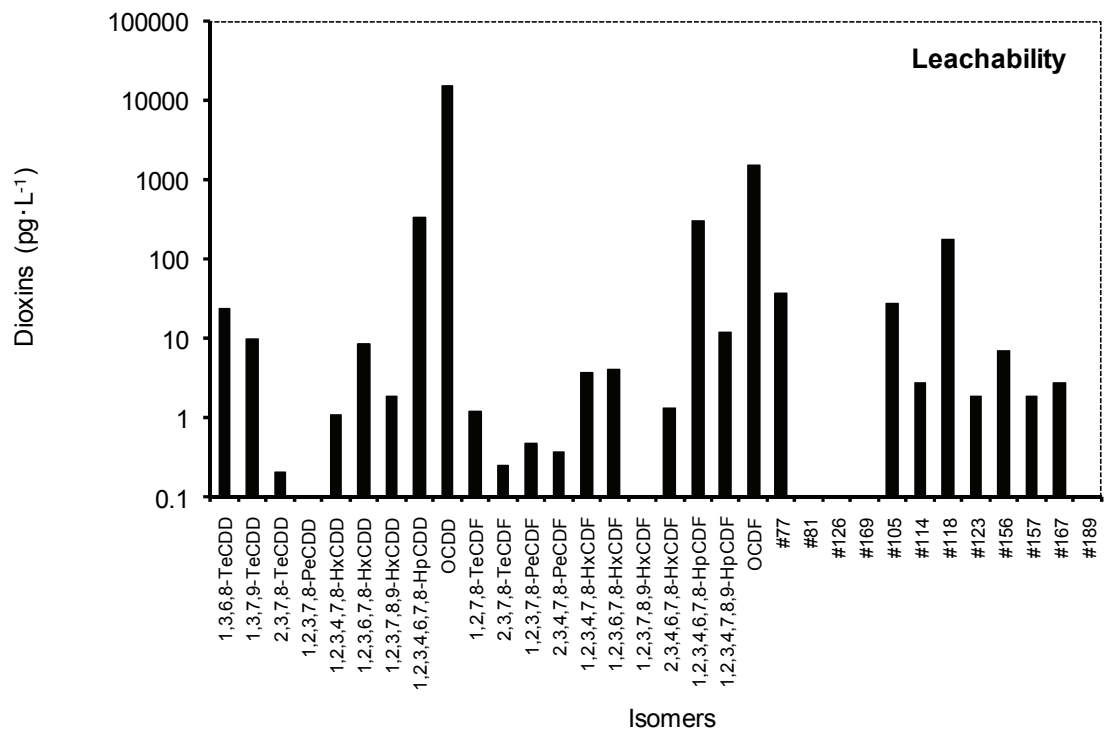
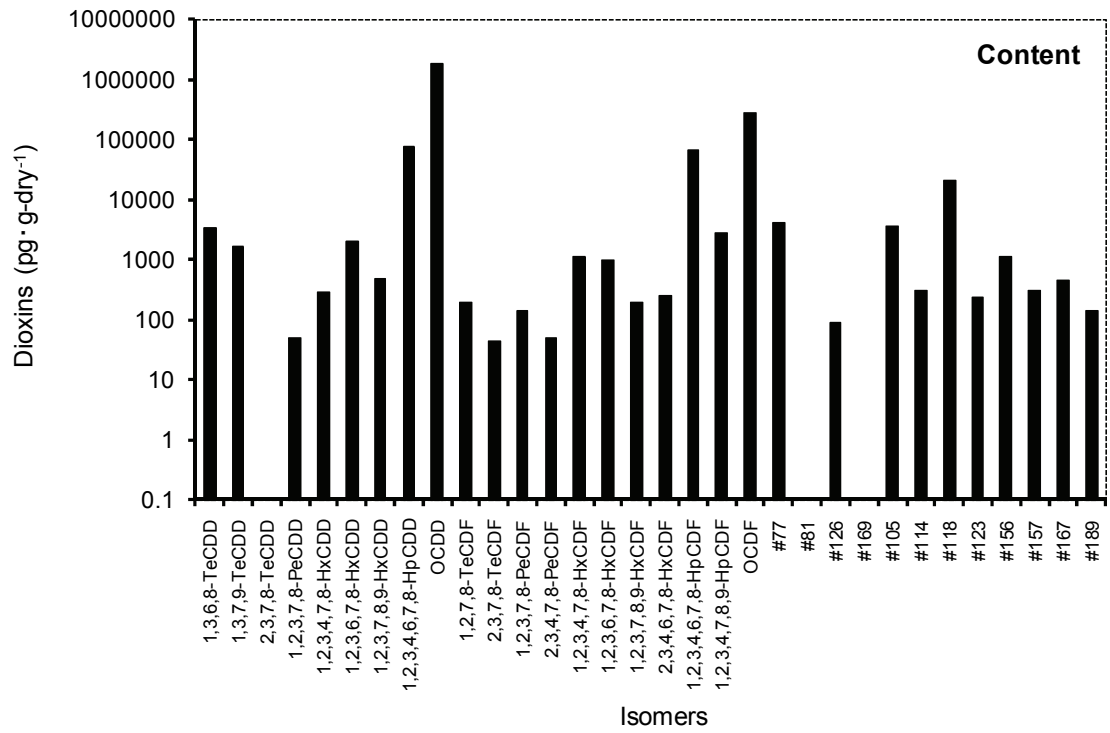


図-6.4(b) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成 (伏木富山港 St.3)

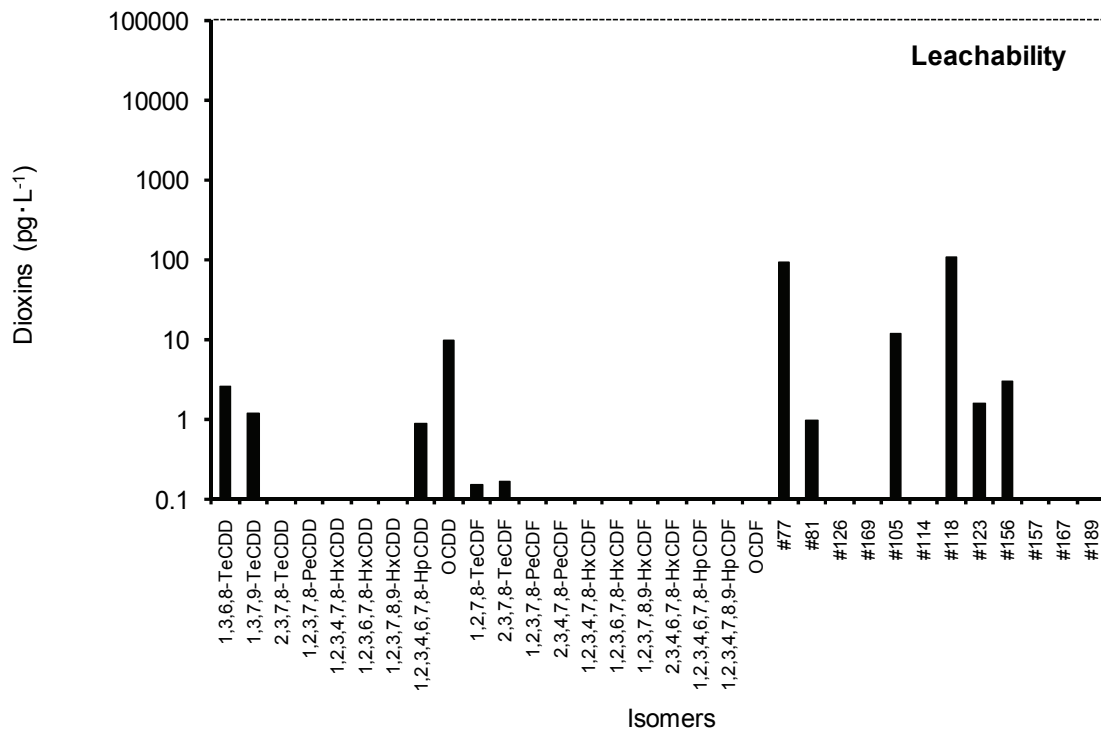
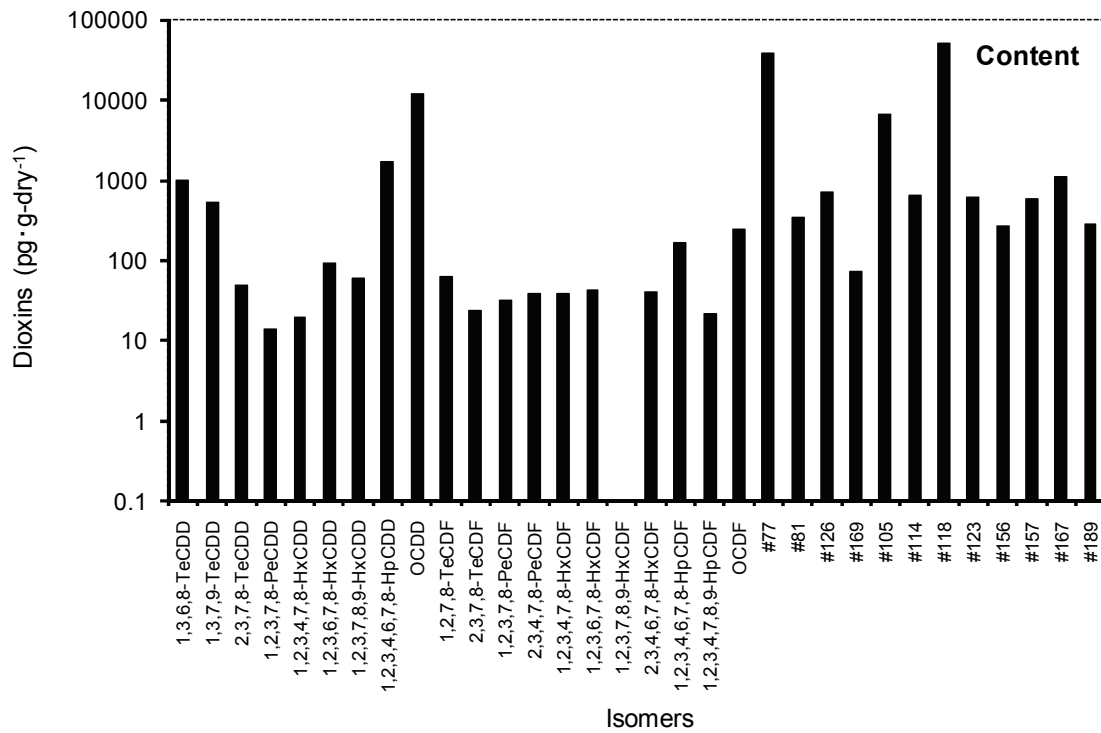


図-6.4(c) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成 (田子の浦港 St.3)



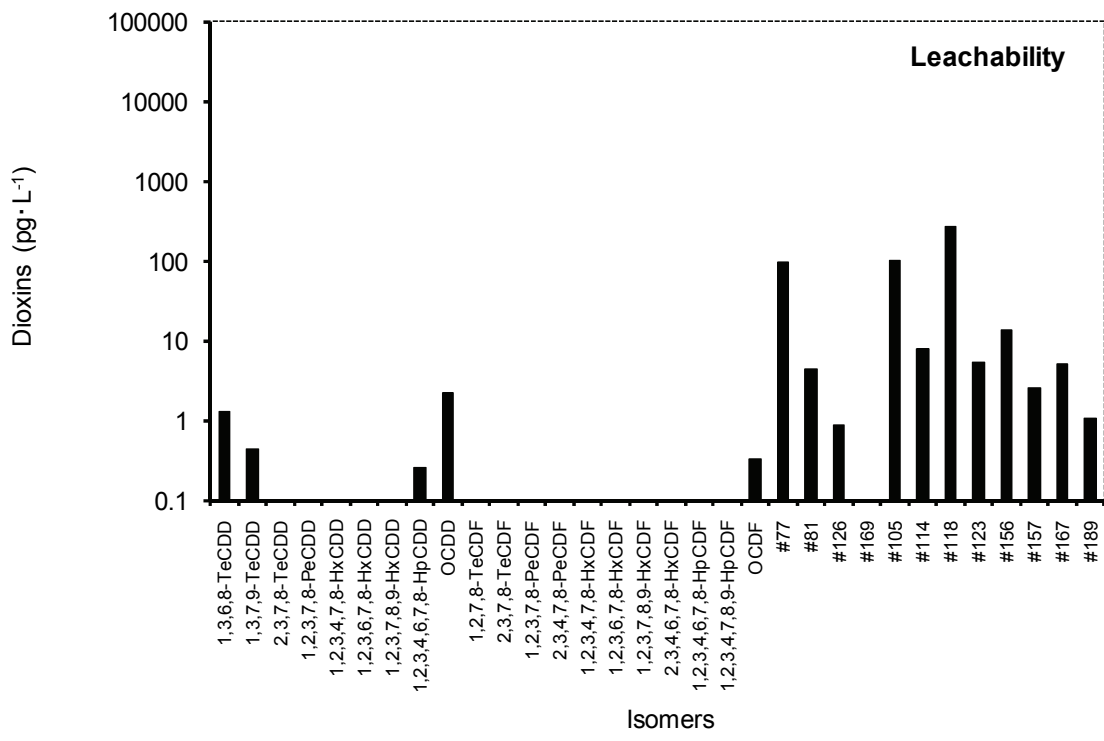
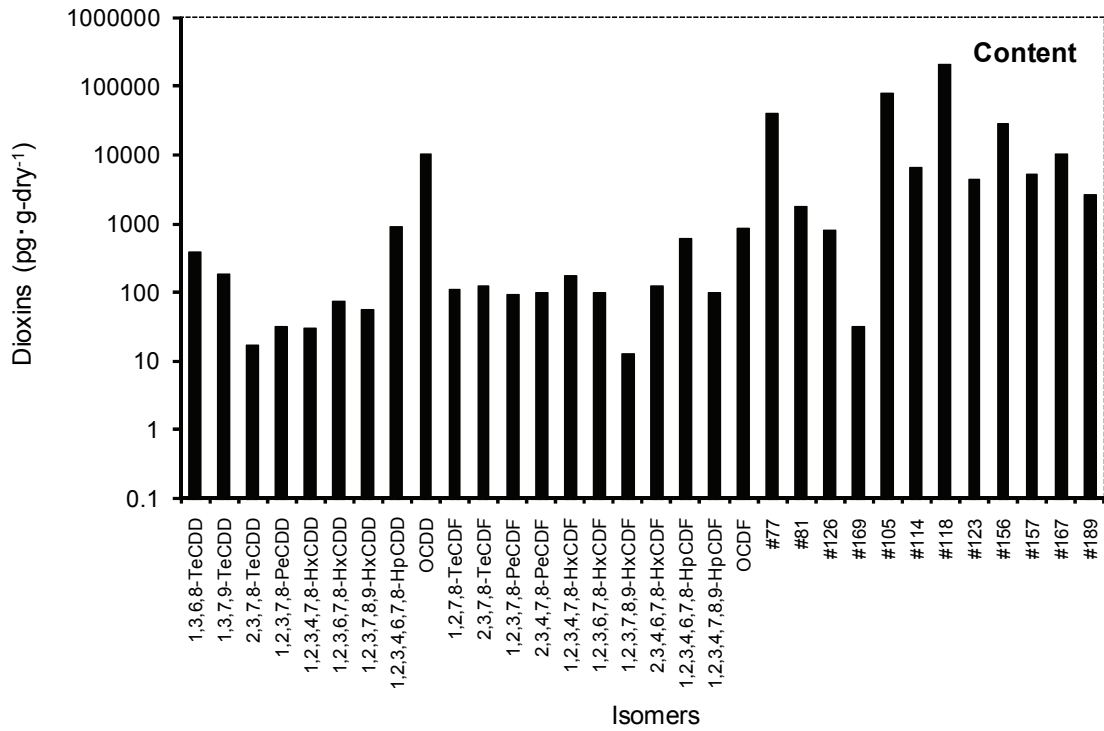


図-6.4(d) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成 (大阪港千本松渡)

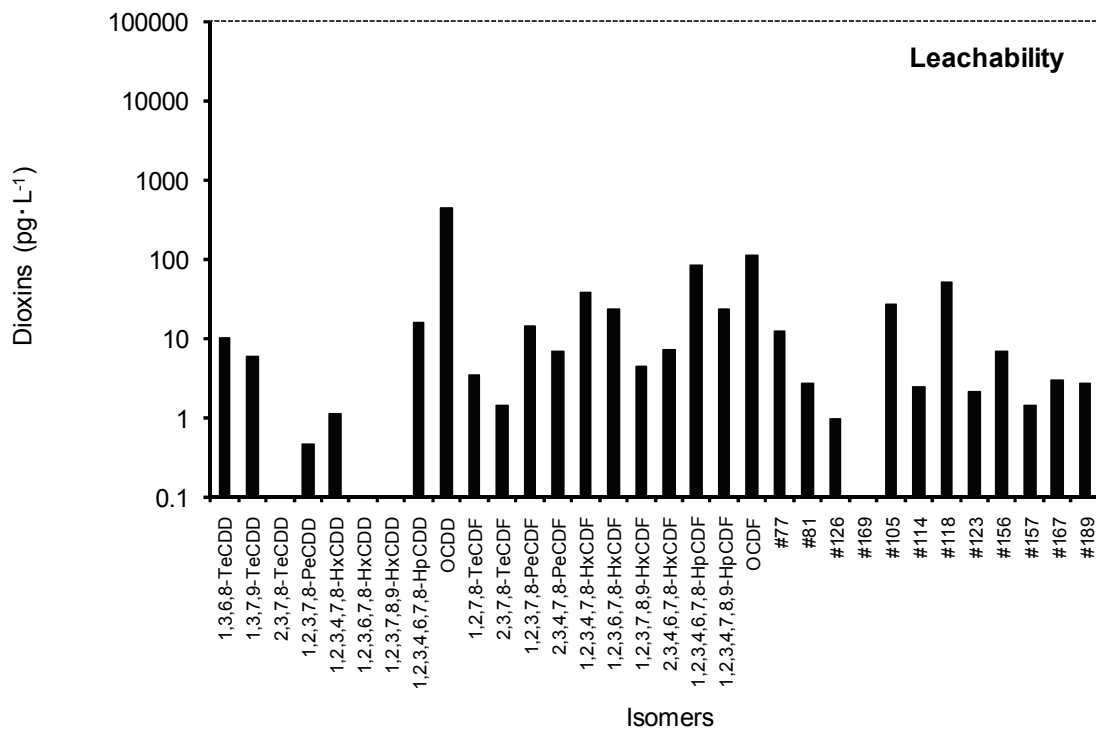
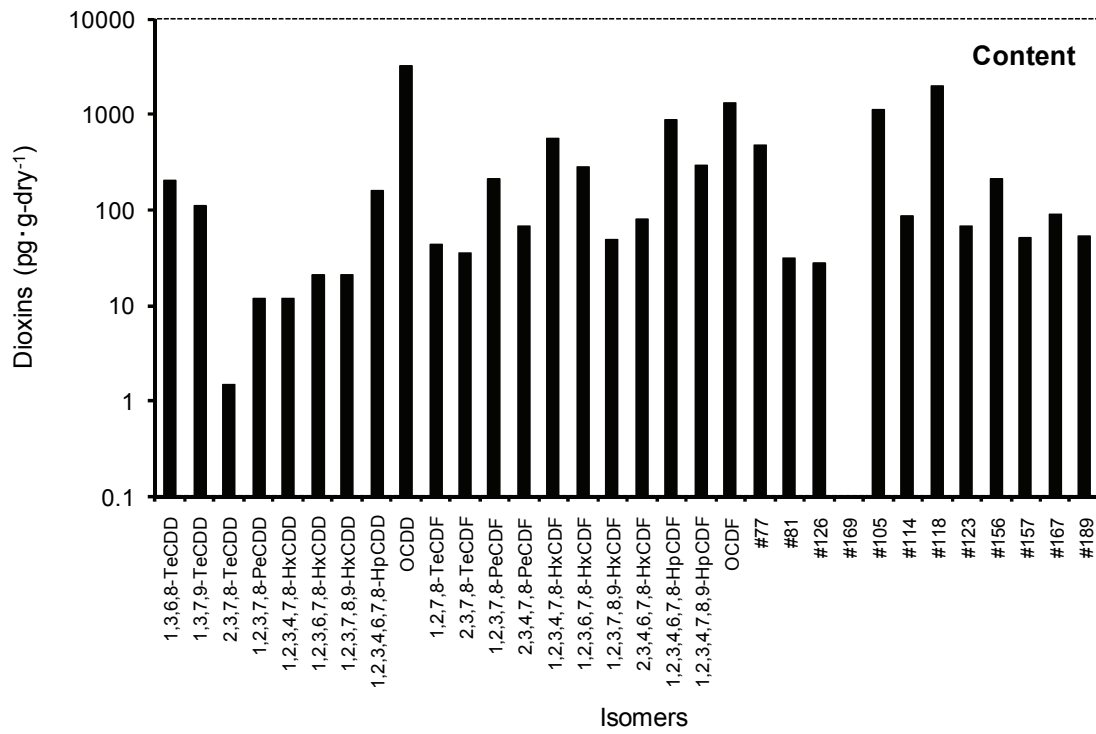


図-6.4(e) ダイオキシン類含有濃度と溶出濃度の異性体組成 (水俣港 P16')

d) ダイオキシン類含有濃度と有機物量の関係

一般に、疎水性有機化学物質は、泥中の有機物に吸着することから、有機物量あたりの堆積物中のダイオキシン類含有濃度と平衡状態にある水相濃度とは比例関係があると考えられる。水相濃度と振とう溶出試験検液を同様なものと見なすと、図-6.5(a)に示した溶出濃度と含有濃度/TOC との直線関係が得られることになる。図-6.5(b)に示すように、溶出濃度と含有濃度/強熱減量との間にも直線関係が積率することが考えられる。図では各港湾ごと両対数軸上ではおおむね直線関係が得られたが、異なる港湾では同一直線上にはないことから、固相と平衡状態にある水相濃度を振とう溶出試験と同等に見なすことは問題があると考えられる。この理由については、後にも述べるように、溶出濃度試験の分析下限値を下回る異性体が含まれることによる誤差が、理由の一つとして考えられる。

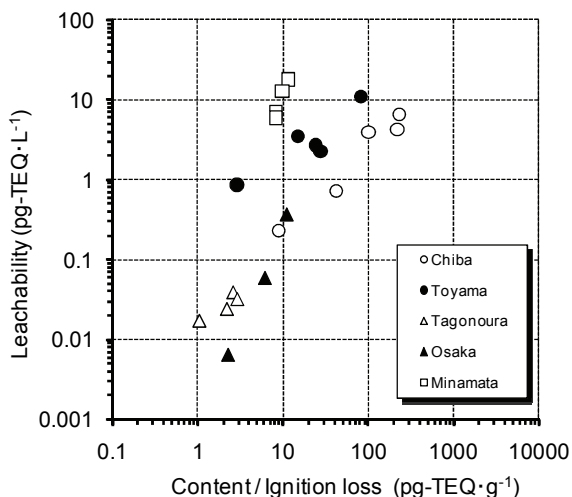


図-6.5 (a) 含有濃度/強熱減量と溶出濃度との関係

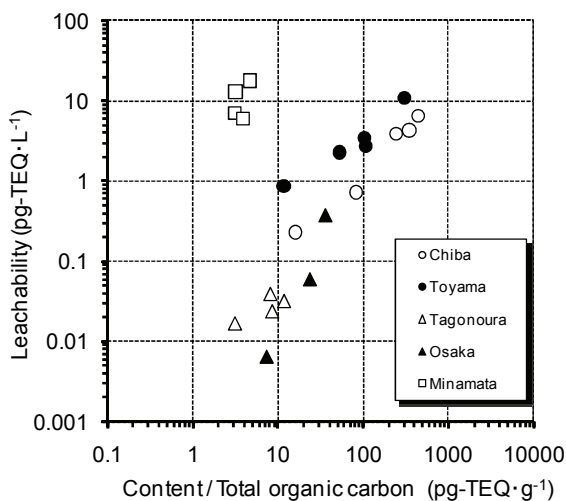


図-6.5 (b) 含有濃度/TOCと溶出濃度との関係

(2) 振とう溶出試験に及ぼす影響因子に関する実験

a) 原泥の物理指標とダイオキシン類含有濃度結果

振とう溶出試験に用いた原泥の測定結果を表-6.4に示した。千葉港(市原)試料の粒度組成は中砂~粘土分が主体であり、粘土+シルトは59%であった。大阪港(木津川)試料の粒度組成は細砂~粘土分が主体であり、粘土+シルトは65%であった。TOCと強熱減量は、千葉港試料ではそれぞれ15.8 mg·g-dry<sup>-1</sup>、6.0%、大阪港試料ではそれぞれ19.4 mg·g-dry<sup>-1</sup>、6.9%であり、大阪港の堆積物試料の方が、やや細かく、有機物が多い組成であった。ダイオキシン類含有濃度は、千葉港試料で7,700 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>、大阪港試料で280 pg-TEQ·g-dry<sup>-1</sup>であった。原泥の異性体組成の実測値は、図-6.6(a)、図-6.6(b)に示すとおり、千葉港試料の場合、PCDDs系の異性体では、8塩素のOCDD、7塩素の1,2,3,4,6,7,8HpCDD、PCDFs系では、8塩素のOCDFと、7塩素の1,2,3,4,6,7,8-HpCDF、Co-PCB系の異性体では、5塩素 Mono-ortho位の#118の実測濃度が高く、Co-PCB系以外では高塩素の異性体組成が高い特徴がみられた。大阪港試料の場合、PCDDs系の異性体では、8塩素のOCDD、4塩素の1,3,6,8-TeCDD、Co-PCB系では、5塩素 Mono-ortho位の#118、#105、4塩素 no-ortho位の#77の濃度が高く、Co-PCB系の異性体が、千葉港試料よりも多く含まれる組成であった。

b) ろ紙の違いによる振とう溶出試験への影響

ろ紙の違いによる振とう溶出試験の各異性体の実測値を図-6.7(a)、図-6.7(b)に示した。検出された異性体組成の分布パターンは、千葉港試料、大阪港試料ともろ紙によって大きな差違は見られなかった。表-6.5に、振とう溶出試験により得られたろ液中の濁度、TOC、UV-260、総粒子数、及びダイオキシン類濃度の結果を示す。ダイオキシン類濃度については、実務上で議論する場合には

表-6.4 堆積物試料のダイオキシン類濃度及び物理指標の結果

Measurement Item	unit	Chiba port	Osaka port
Loss on ignition	%	6.0	6.9
Moisture content	%	142.1	109.2
Density	g·cm <sup>-3</sup>	1.27	1.35
TOC	mg·g <sup>-1</sup>	15.8	19.4
Dioxins content	pg-TEQ·g <sup>-1</sup>	7700	280
Grain size			
Gravel			
75-19mm	%	0	0
19-4.75mm	%	1	1
4.75-2mm	%	0	1
2-0.85mm	%	0	2
Sand			
0.85-0.25mm	%	16	5
0.25-0.075mm	%	24	26
Silt			
0.075-0.005mm	%	40	43
Clay			
0.005mm not over	%	19	22
Median particle diameter	mm	0.045	0.037

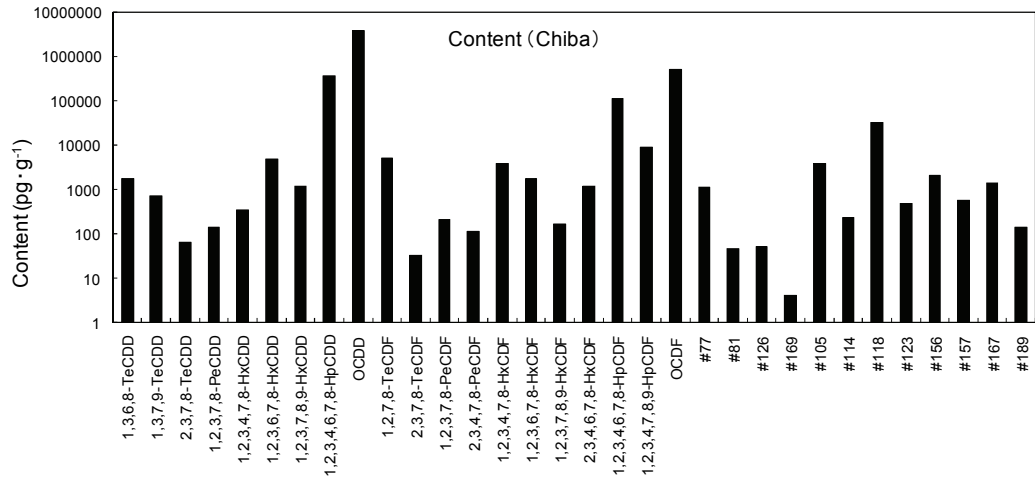


図-6.6(a) 堆積物中のダイオキシン類実測含有濃度異性体組成（千葉港）

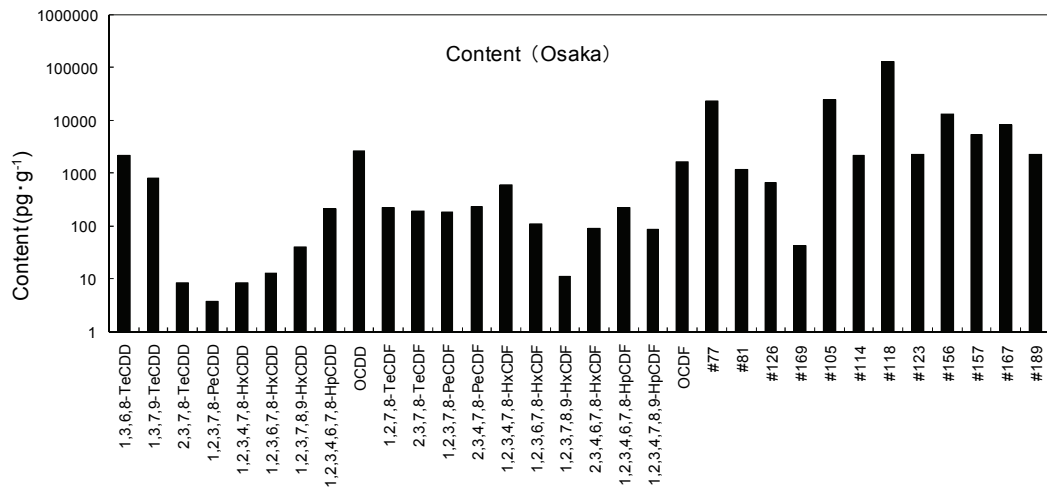


図-6.6(b) 堆積物中のダイオキシン類実測含有濃度異性体組成（大阪港）

表-6.5 振とう溶出試験の結果

Sampling port	Glass fiber filter	Solvent	Test sample	Filtrate								
				Turbidity CTU		TOC mg·L <sup>-1</sup>		UV-260		Numbers of particles particles·mL <sup>-1</sup>		Dioxins concentration pg-TEQ·L <sup>-1</sup>
				n=3 mean	SD (±)	n=3 mean	SD (±)	n=3 mean	SD (±)	n=3 mean	SD (±)	
Chiba port (Ichihara)	GF/B	Extra-pure water	Whole volume	3.27	1.02	4.93	0.21	0.15	0.00	70×10 <sup>4</sup>	4.6×10 <sup>4</sup>	900
	GA-100			15.23	0.48	6.50	0.22	0.40	0.02	223×10 <sup>4</sup>	4.7×10 <sup>4</sup>	2,500
	GF/F			1.97	0.31	5.70	0.16	0.12	0.01	70×10 <sup>4</sup>	12×10 <sup>4</sup>	640
	GF/B	Artificial sea water	Whole volume	0.87	0.12	2.93	0.05	0.04	0.00	6.6×10 <sup>4</sup>	1.3×10 <sup>4</sup>	—
	GF/B	Extra-pure water	Upper half	2.63	0.34	5.10	0.08	0.11	0.01	8.9×10 <sup>4</sup>	—	—
Osaka port (Kizugawa)	GF/B	Extra-pure water	Whole volume	1.40	0.22	2.73	0.12	2.73	0.12	36×10 <sup>4</sup>	6.1×10 <sup>4</sup>	0.089
	GA-100			2.80	0.54	3.43	0.66	3.43	0.66	54×10 <sup>4</sup>	6.0×10 <sup>4</sup>	0.14
	GF/F			1.13	0.34	3.77	0.12	3.43	0.66	25×10 <sup>4</sup>	15×10 <sup>4</sup>	0.092
	GF/B	Artificial sea water	Whole volume	2.50	0.94	3.33	0.09	3.33	0.09	35×10 <sup>4</sup>	7.7×10 <sup>4</sup>	—
	GF/B	Extra-pure water	Upper half	1.60	0.08	3.17	0.05	3.17	0.05	29×10 <sup>4</sup>	13×10 <sup>4</sup>	—

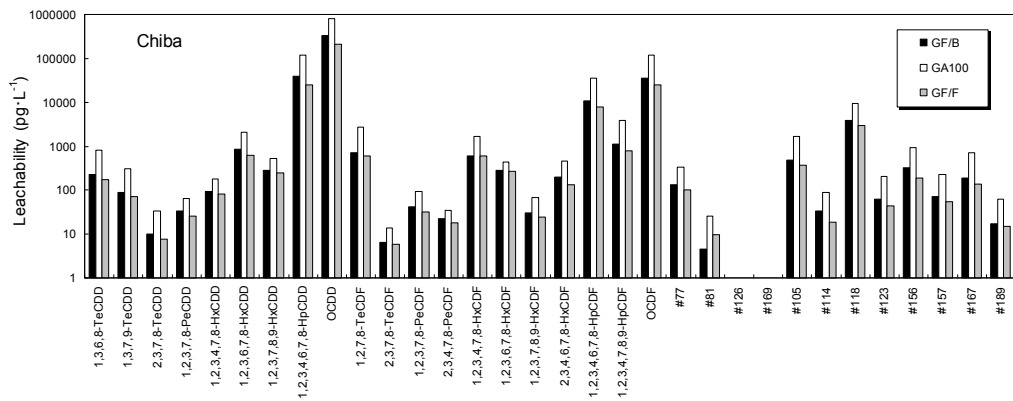


図-6.7(a) ろ紙の違いによる振とう溶出試験の各異性体の実測濃度の結果（千葉港）

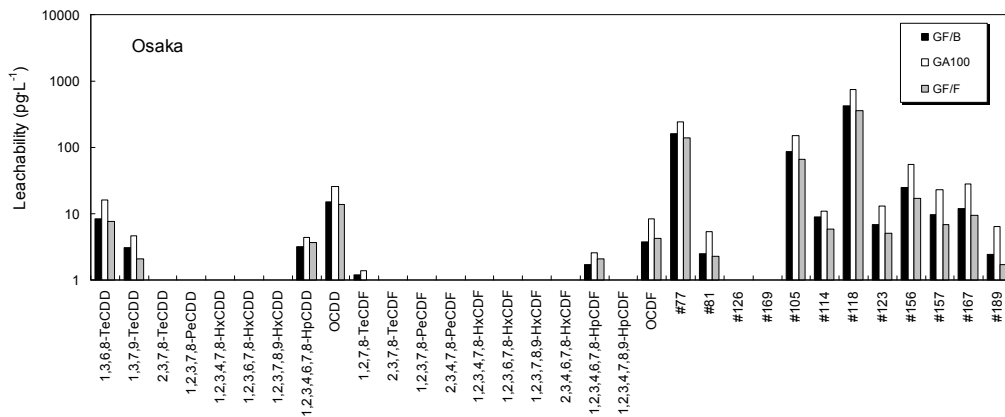


図-6.7(b) ろ紙の違いによる振とう溶出試験の各異性体の実測濃度の結果（大阪港）

TEQ 換算値が目安になることから、TEQ 換算値で表示している。

表中には、千葉港及び大阪港の堆積物試料について、それぞれ3種類のろ紙を用いた結果、溶媒の影響を調べた結果、さらにろ過量の影響を調べた結果を示している。千葉港試料のGA-100によるろ過の場合のダイオキシン類濃度が  $2,500 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  と最も高く、次いでGF/B ( $900 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$ )、GF/F ( $640 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$ )の順で、GA-100のろ液には、GF/Bのろ液の2.5倍以上のダイオキシン類が含まれていた。全異性体全試料のクリーンアップスパイクの回収率は、66%～120%の範囲であり、有効な分析操作であるとされる範囲の中でのばらつきが見られたが、異性体毎では、たとえば13C-2,3,7,8-TeCDDでは93%~100%の狭い範囲に分布しており、試料によるばらつきは小さかった。また、回収率が低い異性体でも、13C-TeCB(#81)で66-84%というように、低値ではあるがそのばらつきは小さいことから、ろ紙による検液濃度

の差は分析の不安定さに比べて十分に大きいと考えられる。GF/BとGA-100における濁度の平均値を比較するため、t検定(有意水準0.05)を行ったところ、双方の測定値の平均値には有意な差があった( $t=15.0$ ,  $P<0.01$ ,  $n=3$ )。しかし、GF/BとGF/Fについては、有意な差がみられなかった( $t=1.72$ ,  $P=0.06$ ,  $n=3$ )。総粒子数の場合は、GA-100によるろ過の測定値が最も高く有意な差があったが( $t=32.63$ ,  $P<0.01$ ,  $n=3$ )、TOCの測定値には、有意な差( $t=4.13$ ,  $P=0.04$ ,  $n=3$ )がなかった。図には示していないが、千葉港試料の場合ろ液中の総粒子数、濁度とダイオキシン類濃度に明瞭な直線関係があり、GA-100がもっとも双方の値が大きく、次いでGF/B、GF/Fの順序となった。

大阪港試料のGA-100によるろ過の場合のダイオキシン類濃度が  $0.14 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  であり、GF/B、GF/Fの場合に比べて5割ほど高い値であった。大阪港試料の場合も、濁度については、千葉港試料と同様に有意な差( $t=3.43$ ,

P=0.027, n=3)があった。総粒子数についても、GF/B と GA-100 を比較すると有意な差があり(t=3.01, P=0.04, n=3), これらの結果は、GA-100 で粒子の保持が小さいという点で環境省が行った固液分離実験の結果(環境省, 2004)と一致していた。また、TOC についても、有意な差(t=1.47, P=0.03, n=3)があった。

図-6.8 に、ろ液中の TOC と UV-260 の関係を示す。千葉港試料の TOC にはろ紙による大きな違いがみられなかった。一方、UV-260 については、千葉港試料の GA-100 のケースで差が大きく、これは濁度が吸光度に影響を与えた可能性がある。

検液 2.4 L のろ過操作に要した時間（ろ紙の交換時間は含まれていない）については、各港湾ともに、GF/F のケースで 40 分、GF/B のケースで 20 分、GA-100 のケースで 3 分であり、ろ紙の目の細かさに依存していた。またろ過操作に要したろ紙の使用枚数は、千葉港の試料において GF/F が 5 枚、GF/B が 4 枚、GA-100 が 1 枚であり、大阪港の試料では比較的ろ過し易くろ紙の違いによる枚数の差はなかった。

図-6.9 は、検液中の粒径分布と粒子数構成を示している。縦軸の粒子数構成(%)は、総粒子数に対し、各粒径区分毎に存在した粒子数の割合を示している。図中の棒グラフは 3 回測定分の平均値とそれぞれ最大値、最小値を示した。千葉港試料及び大阪港試料ともに、測定可能な概ね 1 μm 以上の径を持つ粒子のうちで最も細かい 1.26 μm 以下の画分が多くを占め、ろ紙の違いによる差

はみられなかった。

c) 溶媒の違いによる振とう溶出試験値への影響

振とう溶出試験における溶媒を、人工海水としたケースと超純水によるケースを GF/B 全量ろ過の条件で比較した(表-6.5)。検液中の濁度平均値は、千葉港試料の場合、超純水で振とうしたケースと人工海水で振とうしたケースを比較したところ、有意な差(t=3.3, P=0.078, n=3)がなかった。大阪港試料の場合では逆に、人工海水で振とうした場合のほうが大きかったが有意な差はみられなかった。(t=1.61, P=0.18, n=3)

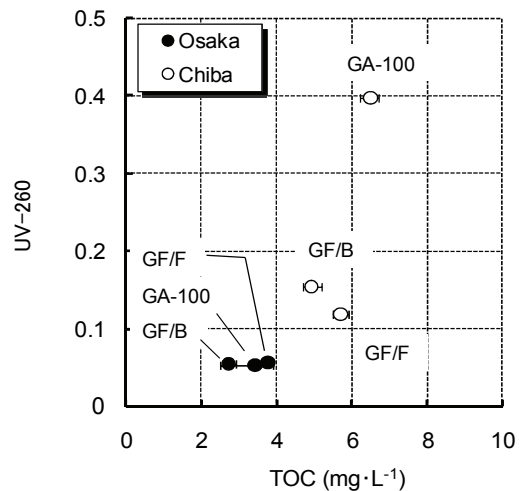


図-6.8 ろ液中の TOC と UV-260 の関係

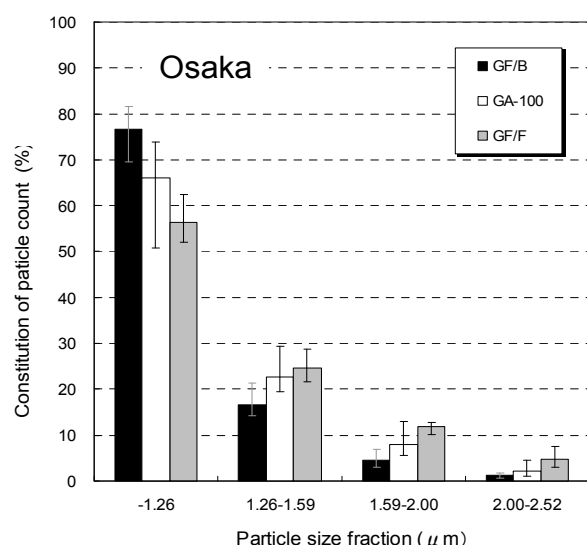
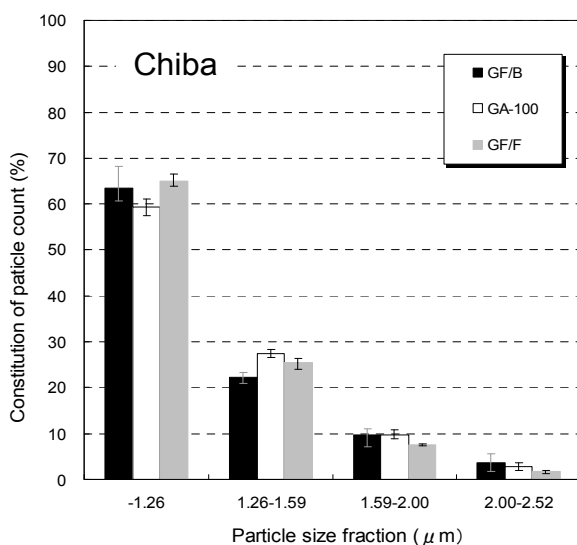


図-6.9 ガラス繊維ろ紙の違いによるろ液中の粒子構成の結果の比較（千葉港，大阪港）

d) ろ紙の違いによる固液分離特性

表-6.6 に示した結果のうち、振とう溶出試験に用いるろ液の量の違いによる影響を比較するために、遠心分離後のろ液のうち、上澄み 50%分をろ過した場合と、公定法のとおり全量ろ過した実験結果について比較した。総粒子数については、3 回測定のうち、1 回は 2 オーダー以上の差があるので異常値とし残り 2 回の平均値で比較すると、千葉港試料のケースでは、50%上澄みのケースが全量のケースより 2 桁以上総粒子数が低減していた。濁度の平均値は、有意な差はなかった ( $t=0.83, P=0.45, n=3$ )。TOC についても、有意な差は認められなかった ( $t=1.066, P=0.346, n=3$ )。大阪港試料の総粒子数については、50%上澄みろ過と全量ろ過の差は殆どなかった ( $t=0.699, P=0.523, n=3$ )。なお、濁度、TOC についても有意な差はなかった。

6.4 考察

(1) 含有濃度から有機物量と分配係数を用いた溶出濃度の推定

a) 有機物指標の関係

図-6.10(a) は、港湾堆積物の強熱減量を TOC に対してプロットしたものである。このプロットに対して、回帰分析を行うと、

$$IL = 0.20TOC + 3.86 \quad (6.1)$$

式 6.1 の関係式が得られる。この式は、たとえ TOC が  $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  であったとしても、3.86%の強熱減量があることを示している。粘土分の多い試料では、結合水が強熱により失われるなどして、有機物以外に、重量減少が生じることが知られている。そこで図-6.10(b)に示すように同一サンプルの中からシルト(%) + 粘土(%)が 85%以上の試料について同じ相関関係を調べて回帰分析を行うと、

$$IL = 0.20TOC + 4.37 \quad (6.2)$$

式 6.2 の関係式が得られた。TOC が  $0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  における強熱減量の外挿値が、4.37%となり、相対的に粘土分の多い試料よりも砂分の多い試料の方が値は小さくなった。砂分が多い試料では、強熱減量測定の際に失われる結合水の量が少ないためと考えられる。また、TOC に対する係数は、両者で大きな差はなく、 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  の TOC が 0.2% の有機物に対応することになり、有機物重量の約 50%が炭素であることを示している。これは、植物プランクトンの典型的元素組成  $((\text{CH}_2\text{O})_{106}(\text{NH}_3)_{16}(\text{H}_3\text{PO}_4))$  から考えられる有機物の炭素含有濃度 36%よりも、大きくなった。

図-6.10 に示すプロットのうち、標準的なプロット位置から大きく離れている地点を挙げると、伏木富山港の St.1 が挙げられる。この地点は、強熱減量が 9.3%と標準的であるにもかかわらず、TOC が  $65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  と多かった。この地点の、粘土 + シルト(%)は 30%であり、他の試料と比較すると粒径が粗い試料であった。TOC が多い原因

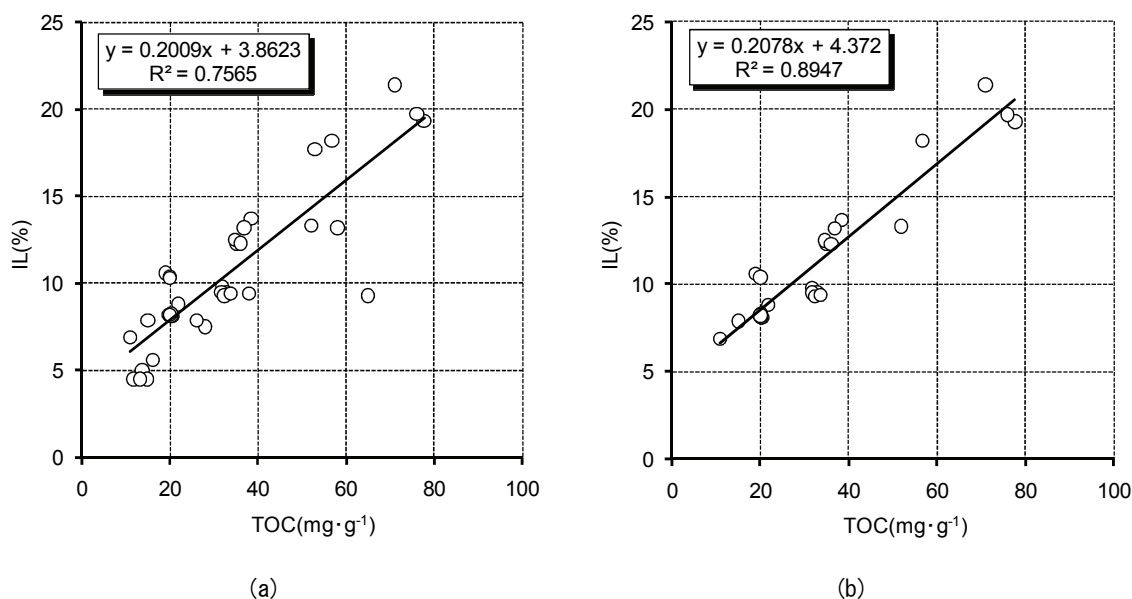


図-6.10 TOC と強熱減量の関係

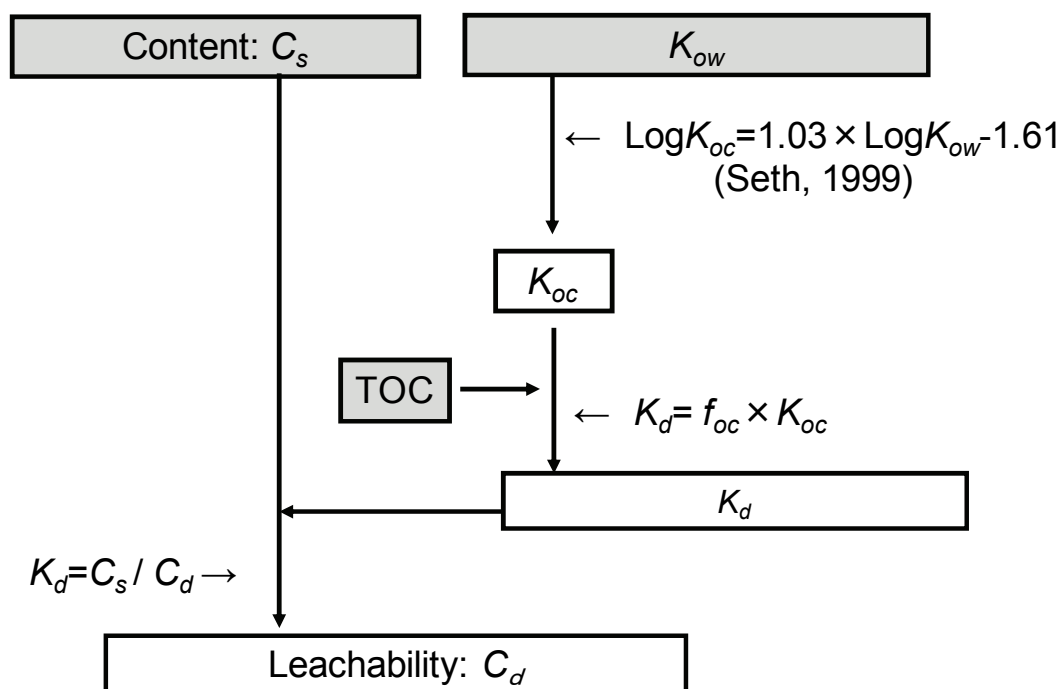


図-6.11 含有濃度と TOC を用い分配平衡の関係から溶出濃度を推定方法

はわからなかった。

ダイオキシン類の現地観測結果から、固相濃度と水相濃度の分配係数を計算し、有機炭素量あたりの分配係数  $K_{oc}$  と水オクタノール分配係数  $K_{ow}$  の関係を図-6.12 に図示した。ここで、有機物量への化学物質の吸着を示す指標として、は、有機炭素量を用いるか、強熱減量を用いて  $K_{om}$  を計算するか検討したところ、図-6.10 (a), (b) に示したとおり、TOC が 0 付近であったとしても、強熱減量は、4.3% であることから、ダイオキシン類等が、水と泥中の有機物との間で分配すると考える場合には、TOC がより適当な評価指標であると考えられた。反面、必ずしも、ダイオキシンのような疎水性のものが吸着するサイトは有機物に限らないことを考えると、強熱減量をベースとした考え方は、結果として分配係数としての使用が実用上は可能であると考えられる。

b) 含有濃度から有機物量と分配係数を用いた溶出濃度の推定

図-6.11 には、含有濃度から有機物量と分配係数を用いた溶出濃度の推定方法を示す。推定方法は、Seth ら (Seth et al., 1999) の式を採用した。中央環境審議会は、水質の環境基準値から底質の環境基準値を設定する時に、Seth らが提案している推定式をダイオキシン類に適用して底質環境基準を決定している。ここで注意が必要であ

るのは、固相濃度と含有濃度、水相濃度と溶出濃度は、そもそも異なる概念であり、水相 - 固相間の議論をどこまで含有 - 溶出濃度の議論に拡張してよいかであり、溶存態と粒子態の平衡関係に影響する因子を調べて、堆積物を管理するにあたり、その汎用性を吟味するとともに、知見を集積する必要がある。そこで、各港湾堆積物試料について、異性体毎の含有濃度から Seth らの式と TOC を用いて、その堆積物と平衡になる水相濃度を求め、その水相濃度を溶出濃度と仮定した場合の溶出濃度推定値と、実際に行った溶出濃度試験結果との関係を図-6.12 (a) に示した。また、Seth らの式の代わりに schwarzenbach の式 (式 2.7) と強熱減量を用いて同様の計算をした結果を図-6.12 (b) に示す。

同一港湾で見た場合は、推定値が増加すれば実測値も増加しており、含有濃度試験結果と有機物量から水相-固相間の平衡で溶出濃度試験結果を推定することが結果としては可能なように見えるが、港湾が異なると、推定値と実測値の関係も異なり平衡分配の仮定に問題があるといえる。

大阪港と田子の浦港の場合には、溶出濃度の推定値は実測値よりも大きく、含有濃度試験で検出された一部の異性体が溶出濃度試験では検出されなかった。大阪港と田子の浦港試料の異性体組成は、低塩素置換の PCDD、



PCDFが含有濃度試験においてTEQのかかなりの割合を占めているが、これらの異性体はTEQ換算した場合に重視される（毒性等価係数TEFの数値が大きい）成分であるため、実際の試料中の濃度が小さい場合には、測定感度の問題から、低塩素置換のPCDD、PCDFが脱落しやすくなり、溶出濃度試験結果を押し下げたと考えられる。この結果は、溶出濃度試験の方法と不検出となった異性体のデータの取り扱いに依存しているが、本研究では、溶出濃度試験の検液の量を3Lとしており、溶出実験をこれ以上の検液量で行うことは容易ではない。水俣港の場合には、推定値よりも実測値が大きいが、これは、前述のように用いたろ紙の差によるもので、粒子の完全な捕捉のためには、適切でないろ紙が水俣港では用いられたためと判断できる。

以上の結果を総合すると、すでに考察したように、含有濃度試験と溶出濃度試験の結果については、溶出濃度を水相濃度、含有濃度を固相濃度とみなして、平衡分配関係を従来の相関式から与えることはできないと考えられる。溶出濃度が実験的に増大する要因として粒子の漏れが、溶出濃度を過小評価している要因として、低塩素置換のダイオキシンの定量限界の問題がある。また、PAH類の脱着実験（5章の引用）からも推定されるように6時間の振とう時間では十分に脱着が進行しないであろうと考えられることも、溶出濃度が少なく測定される原因となっている。

(2) 振とう溶出試験検液中に含まれる粒子性のダイオキシン類

ガラス繊維ろ紙メーカーが示している保持粒子径は、GF/B、GA-100がともに1 $\mu$ m、GF/Fが0.7 $\mu$ mとされている。GF/BとGA-100は同じ保持粒子径とされているが、表-6.5に示すように、振とう溶出試験の検液中に含まれるダイオキシン類濃度がGA-100ではGF/Bの場合に比べて2.8倍になった。GF/Fの場合は保持粒子径が細かいことからGF/Bよりもろ過時間を要した。これらのことから、振とう溶出試験においては、JISに規定されている公称1 $\mu$ mの分離径を持つろ紙の間でも粒子の分離性能に差があり、粒子の保持が小さいろ紙では振とう溶出試験の数値も大きくなることが示された。ろ紙を通過する微細粒子に吸着したダイオキシン類が振とう溶出試験の結果に影響を与えていることが指摘できる。

図-6.13は、振とう溶出試験で得たる液中でのSS換算値とダイオキシン類濃度の関係を示す。SS換算の方法は、ろ液中の粒子数測定結果から、平均粒径を算出し、粒子を球体と仮定して、原泥の単位体積重量を乗じてSSを計算したものである。千葉港試料、大阪港試料ともに粒子径1 $\mu$ m以上の粒子のSS換算量は数 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ に過ぎないが、SSが増加するとともに、ダイオキシン類濃度の増加がみられた。一方で、ダイオキシン類が堆積物の粒子径によらず一様に吸着しているとする仮定すれば、原泥ダイオキシン類含有濃度にろ液中の推定SS濃度を乗じることで、ろ紙を通過した粒子に吸着したダイオキシ

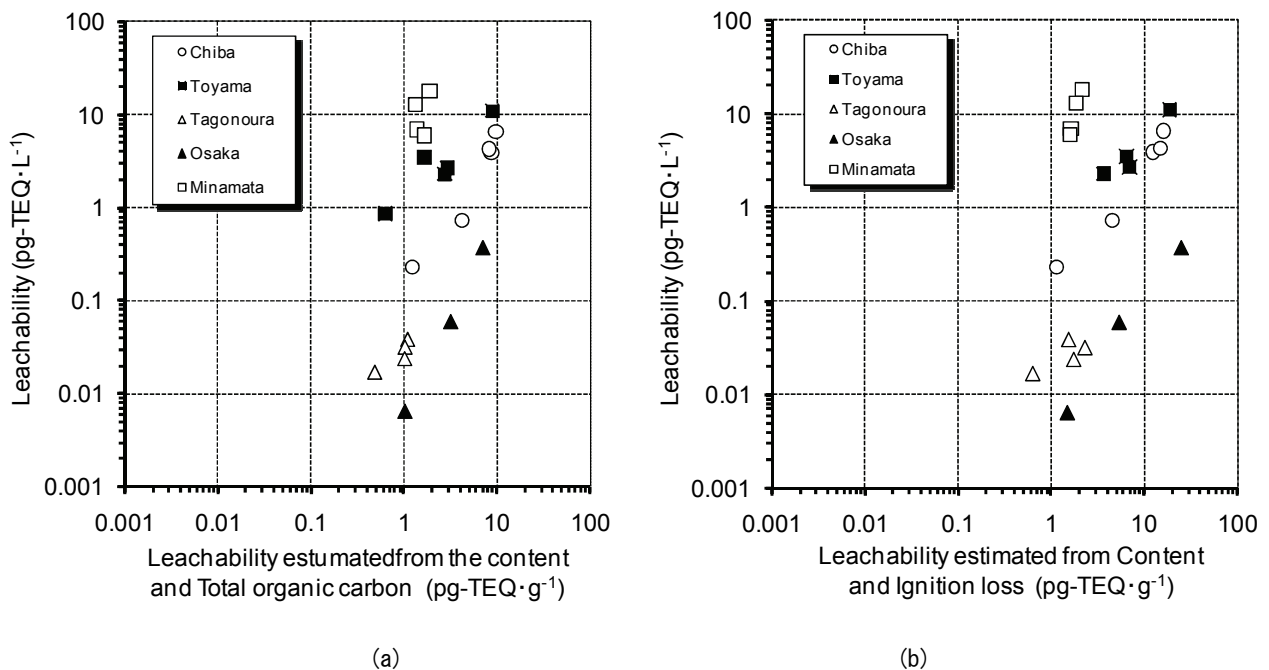


図-6.12 含有濃度とTOCとから推定した溶出濃度の関係

ン類の寄与を算定することができる。例えば千葉港試料の場合について、原泥ダイオキシン類含有濃度  $7,700 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $=7.7 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{mg}^{-1}$ )に GA-100 でろ過した時の推定 SS 濃度  $4.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  を掛け合わせてダイオキシン類濃度を見積もると  $32 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  になった。この数値は、振とう溶出試験の測定値  $2,500 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  に比較して2桁ほど小さい値である。この違いは、ダイオキシン類が堆積物の粒子径によらず一様に吸着しているという仮定が誤りであり、ろ紙を通過した粒径  $1 \mu\text{m}$  付近の粒子には原泥の平均的な濃度よりも高濃度にダイオキシン類が吸着していること示唆している。

図-6.14 は、濁度とダイオキシン類濃度の関係を示す。図中の直線は、振とう溶出試験結果から回帰直線

( $R^2=0.98$ ,  $P < 0.05$ ,  $n=9$ )を導出したもので、濁度 0 に対応するグラフの縦軸切片のダイオキシン類濃度は  $408 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  であった。この値は、ろ液中のダイオキシン類のうち微細粒子に吸着したダイオキシン類を除いた濃度と考えることができる。以上から微細粒子の分離の不完全さにダイオキシン類の振とう溶出試験結果が影響を受けることが明らかになった。

次に、図-6.14 に示した縦軸切片のダイオキシン類濃度の意味について考察するため、平衡分配法による推定 (Seth の式) により、固相中濃度と平衡状態にある水相濃度を計算した。

ダイオキシン類の固相濃度  $C_s$  ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )と水相濃度  $C_d$  ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )との間の分配は、対象の固相に含まれる有機炭

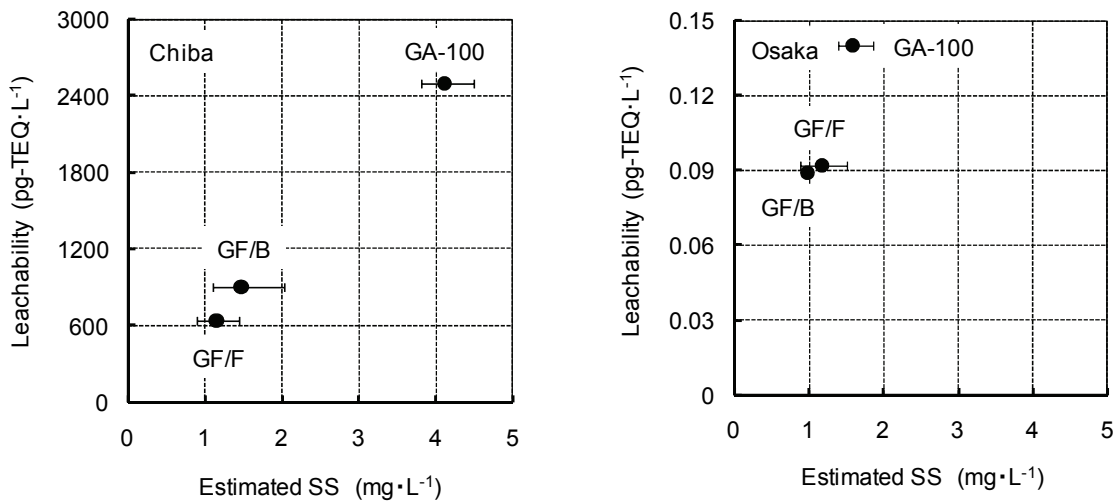


図-6.13 ろ液中の SS 推定値とダイオキシン類濃度の関係

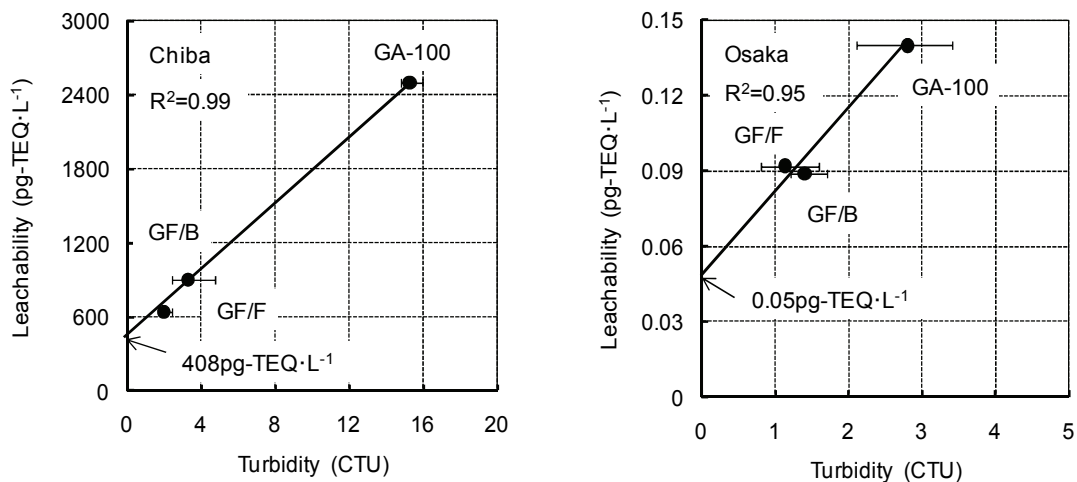


図-6.14 ろ液中の濁度とダイオキシン類濃度の関係 (左: 千葉港, 右: 大阪港)

素への分配係数  $K_{oc}$  ( $L \cdot kg^{-1}$ ), 堆積物中の有機炭素割合  $f_{oc}$  (-)を用いて次式のように表現される. この考え方は, ダイオキシン類の底質環境基準設定の際に用いられ, 水質基準値に対して平衡分配法を用いて計算された固相濃度が底質環境基準として設定された (細見 2005).

$$\frac{C_s}{C_d} = f_{oc} \times K_{oc} \quad (6.3)$$

$K_{oc}$  は化学物質の基本的性質をあらわすパラメータとして広く使われているオクタノール・水分分配係数  $K_{ow}$  と相関があることが知られており, Seth ら (Seth et al., 1999) は次式の関係を与えている.

$$\log K_{oc} = 1.03 \times \log K_{ow} - 0.61 \quad (6.4)$$

ここで,  $K_{ow}$  は, ダイオキシン類の異性体ごとに異なる値を持つ. まず(6.4)式を使って異性体ごとに  $K_{oc}$  を求め, 次にその  $K_{oc}$  を用いて(6.3)式より  $C_d$  を求めることができる. この手法で堆積物のダイオキシン含有濃度から, 堆積物と平衡となる水相濃度  $C_d$  を異性体ごとに計算し, それらの値を合算して毒性等量換算値を求めると, 千葉港の場合  $62.1 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$ , 大阪港の場合は,  $10.4 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  となった.

Seth らは, (6.4)式の適用性について幅があるとしていることから, それに従い 95%信頼区間を計算すると, 千葉港試料の場合は,  $17.3 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1} \sim 189.8 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  となる. これらの値は, ろ液中のダイオキシン類濃度が固相と平衡状態であるとしたときにおける水相中に遊離したダイオキシン類濃度のことであり, 振とう溶出試験で濁度を 0 として求めた濃度  $408 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  (千葉港) と  $0.05 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  (大阪港) (図-6.14) より, 大幅に小さい数値であった. 一方, 大阪港試料については, 濁度 0 に対するろ液中ダイオキシン類濃度である  $0.05 \text{ pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  よりも平衡状態で求めた溶存態濃度が  $10.4$

$\text{pg-TEQ} \cdot L^{-1}$  と大幅に高かった.

#### a) 溶存性有機物の役割

溶存態中に共存するフミン酸やフルボ酸などの溶存性有機物は, DDT や PCB など難溶解性物質の水中溶解度を増大させることがあることが報告されている (Chlou et al., 1986). また, CPs (Chlorophenols), PCDEs (Polychlorinated diphenyl ethers), PCDFs (polychlorinated dibenzofurans), PCDDs (polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins) の汚染土壌からの浸出挙動について, コロイド状画分が浸出現象に大きく関連していることが報告されている (Persson et al., 2008).

千葉港試料の場合では, 固液分離後のろ液が, 茶褐色に着色していた. このことはろ液中に溶存性有機物が含まれている可能性があることを示唆している. ろ液中の TOC は  $4.9 \text{ mg} \cdot L^{-1} \sim 6.5 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  であったが, この値が原泥の一部の粒子がろ紙をすり抜けて, ろ液中に存在して測定されたものと考え, 原泥中の有機物含有濃度  $15.8 \text{ mg} \cdot g\text{-dry}^{-1}$  の粒子が漏れたという前提で SS 濃度を計算すると, この TOC を説明するために必要な SS 濃度が  $310 \sim 411 \text{ mg} \cdot SS \cdot L^{-1}$  と求められる. 実際のろ液は, 着色していたものの殆ど懸濁物が認められなかったこと, さらに図-6.13 に示すように実測の粒子数から推定した SS 値が高々  $4.1 \text{ mg} \cdot L^{-1}$  であることを考えると, 振とう溶出試験で測定された TOC は, ろ紙を通過した微細粒子に含有される有機炭素によるものではなく, ろ液中の溶存性有機物によるものが大部分であると考えられる.

#### b) 溶存性有機物へのダイオキシン類の吸着

堆積物をセメント固化した試料について振とう溶出試験を行った結果, ダイオキシン類の試験値に対してろ液中の有機物量が影響を及ぼしていることが報告されている (松村ら, 2009). そこで, ろ液中の溶存性有機物に対するダイオキシン類の吸着割合を求めるために, 堆積物粒子中 (固相中) の有機炭素中に存在するダイオキシン類濃度の  $C_s^{oc}$  ( $\text{pg-TEQ} \cdot \text{mg} \cdot C^{-1}$ ) と, 溶存性有機炭素あたりに吸着して存在するダイオキシン類濃度  $C_{toc}$  ( $\text{pg-TEQ} \cdot$

表-6.7 有機炭素に吸着しているダイオキシン類濃度推定値 (堆積物, ろ液)

	Symbol	unit	Chiba	Osaka
Dioxins content in the solid phase	$C_s$	$\text{pg} \cdot \text{g} \cdot C^{-1}$	7700	280
Organic carbon content	$C_{tocsed}$	$\text{g} \cdot C \cdot \text{g-dry sed}^{-1}$	15.8	19.4
Dioxins content per unit C	$C_s^{oc}$	$\text{pg-TEQ} \cdot \text{mg} \cdot C^{-1}$	487	14.1
Dissolved dioxins content	$C_{dp}$	$\text{pg-TEQ} \cdot L^{-1}$	408	0.05
Equilibrium Dissolved dioxin content	$C_{free}$	$\text{pg-TEQ} \cdot L^{-1}$	62.1	10.4
Dissolved Organic carbon	$D_{oc}$	$\text{mg} \cdot L^{-1}$	4.9	2.7
Dioxin associated with dissolved organic carbon	$C_{toc}$	$\text{pg-TEQ} \cdot \text{mg} \cdot C^{-1}$	69	-

mg-C<sup>-1</sup>)を比較した。表-6.7には、これらの計算結果を示している。はじめに、固相中の有機物とダイオキシン類の吸着の関係は、(6.5)式で表される。

$$C_s = C_{tocsed} \times C_s^{oc} \quad (6.5)$$

ここで、 $C_s$ ：固相中（堆積物中）のダイオキシン類濃度 (pg-TEQ·g-sed<sup>-1</sup>)、 $C_{tocsed}$ ：固相中 1g あたりの乾泥に含まれる全有機炭素量 (g-C·g-sed<sup>-1</sup>)、 $C_s^{oc}$ ：固相中の有機炭素中に存在するダイオキシン類濃度の割合 (pg-TEQ·mg-C<sup>-1</sup>)を示す。

ろ液中に含まれるダイオキシン類のうち、ろ紙を通過した微細粒子に吸着した成分を除いたものについて、溶存性有機炭素とダイオキシン類の吸着の関係は、(6-6)式で表すことができる。

$$C_{dp} = C_{free} + C_{toc} \times D_{oc} \quad (6.6)$$

ここで、 $C_{dp}$ ：ろ液中に含まれるダイオキシン類のうち微細粒子に吸着したダイオキシン類を除いた濃度 (pg-TEQ·L<sup>-1</sup>)、 $C_{free}$ ：遊離のダイオキシン類濃度 (pg-TEQ·L<sup>-1</sup>)、 $C_{toc}$ ：溶存性有機炭素 1 (mg)あたりに吸着して存在するダイオキシン類濃度 (pg-TEQ·mg-C<sup>-1</sup>)、 $D_{oc}$ ：溶存性有機炭素量(mg·L<sup>-1</sup>)である。 $C_{dp}$ は、図-6.14 で示したように、ろ液中のダイオキシン類と濁度の関係から求めた回帰直線の縦軸切片値であると考え、千葉港試料の場合は 408 pg-TEQ·L<sup>-1</sup>となる。そのうち固相に平衡状態にある遊離の溶存性ダイオキシン濃度は、6.4.(2)節で述

べたように、62.1 pg-TEQ·L<sup>-1</sup>であると推定される。これらの値を(6.6)式に代入して  $C_{toc}$  を求めると、69 pg-TEQ·mg-C<sup>-1</sup>となった。

一方で原泥に含まれる TOC およびダイオキシン類含有濃度から求めた堆積物固相中の炭素への吸着係数  $C_s^{oc}$  は 487 pg-TEQ·mg-C<sup>-1</sup>であり、溶存性有機炭素に吸着しているダイオキシン類  $C_{toc}$  の約 7 倍であった。

Terashima ら(Terashima et al., 2003)は、粘土鉱物表面に吸着した腐植物質への Pyrene の分配を、水に溶解している腐植物質への分配と比較したところ、粘土鉱物表面に吸着した腐植物質への分配係数のほうが 4 から 9 倍大きいという結果を得ている。これは腐植物質の一部であるフミン酸が粘土に吸着した状態と溶存している状態とで何らかの構造的変化を起こしている可能性を示唆するものと考察している。今回の結果でも、 $C_s^{oc}$  が  $C_{toc}$  の 7 倍であることから、疎水性有機汚染化学物質のひとつである Pyrene と同様な現象が生じている可能性があることが推定された。

### (3) 振とう溶出試験検液中の異性体ごとの固液平衡の特徴

図-6.15 は、横軸にダイオキシン類各異性体の  $\log K_{ow}$  をとり、縦軸に含有濃度試験値の振とう溶出試験値に対する比から求めた  $\log K_{oc}$  を示した。各異性体の  $\log K_{ow}$  が高くなるに従い、 $\log K_{oc}$  もわずかに増加する傾向があり、原泥と振とう溶出試験検液間の平衡関係が現象に影響を与えていると考えられる。しかし、その増加は図中に示した Seth らの式の予測を大きく下回っており、粒子に吸着したダイオキシン類が、 $K_{ow}$  に関係なく一定の割合で振とう溶出試験の検液に含まれていたことを示している。大阪港試料では、Seth の式の直線よりも上部に存

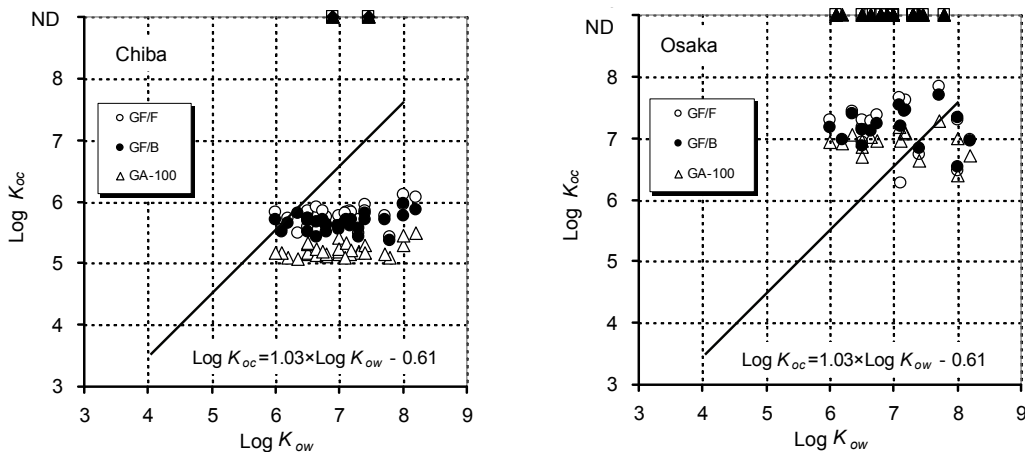


図-6.15  $\log K_{oc}$  と  $\log K_{ow}$  の関係におけるガラス繊維ろ紙の違いによる比較 (左千葉港, 右大阪港)

在するプロットが多く、振とう溶出試験で規定されている6時間の振とうでは、十分に固相から水相へのダイオキシン類の脱着が進行していないことが考えられる。一方で、大阪港試料の一部の $\log K_{ow}$ の高い異性体や千葉港試料のほとんどの異性体は直線より下にプロットされ、粒子のろ紙通過があることが考えられる。

この考察は、先のろ紙の違いによる影響で議論した粒子の通過を支持するものであり、振とう溶出試験の検液調製時の固液分離を行う際、ろ紙から堆積物粒子が通過したことを示唆している。粒子の通過により、検液中には、微細な粒子、コロイド粒子が存在し、これらの粒子に吸着したダイオキシン類が振とう溶出試験値として真の溶存態ダイオキシン類に加えて、測定されていることが考えられる。

#### (4) 測定限界の問題

ダイオキシン類の測定限界値の問題として、低塩素置換の異性体はTEQ換算した場合に重視される(毒性等価係数TEFの数値が大きい)成分であるが、試料中の濃度は一般に小さいという問題がある。そもそも疎水性のダイオキシン類では振とう溶出試験検液中の濃度が小さいことから、含有濃度試験では十分に測定できる低塩素置換のPCDD, PCDFが振とう溶出試験で測定限界以下となってしまう、振とう溶出試験値が低く評価される可能性がある。図-6.7及び、図-6.15に示すように、千葉港試料については、Co-PCB系の異性体は#126, #169の2異性体のみが定量限界以下であった。大阪港試料の場合は、千葉港試料よりもND値が多く、PCDD系については、4塩素の2,3,7,8-TeCDD, 5塩素の1,2,3,7,8-PeCDD, 6塩素の1,2,3,4,7,8-HxCDD, 1,2,3,6,7,8-HxCDDが定量限界以下であった。またPCDF系については、4塩素の1,2,7,8-TeCDF, 2,3,7,8-TeCDF, 5塩素の1,2,3,7,8-PeCDF, 2,3,4,7,8-Pe-CDF, 6塩素の1,2,3,4,7,8-HxCDF, 1,2,3,6,7,8-HxCDF, 1,2,3,7,8,9-HxCDF, 7塩素の1,2,3,4,6,7,8-HpCDF, 1,2,3,4,7,8,9-HpCDF, Co-PCB系では、#126, #169が定量限界以下であった。このように検液中の多くの異性体濃度が測定限界以下になることによって、大阪港試料において、振とう溶出試験値が平衡分配を仮定した値よりも小さく測定されたと考えられる。定量限界によって振とう溶出試験値が実際より低く計測される問題を緩和するためには、試料を大量に調製することが考えられるが、実際に試験を行うことは容易でない。

## 6.5 結論

本章では、含有濃度と溶出濃度の二重測定の負担を軽減する目的のために、5港湾21試料を対象ダイオキシン

類の含有濃度試験と振とう溶出試験を行い、含有濃度及び堆積物中の有機物含有量から溶出濃度を推定することの適用性について調べた。さらに、振とう溶出試験の問題点を明確にして、試験値に影響を与える因子を明らかにすることができた。本研究で得られた主要な結論は、以下のとおりである。

(1) ダイオキシン類含有濃度と有機物含有量とから、その堆積物と平衡にある水相濃度を計算し溶出濃度を推定した。水俣港の場合は振とう溶出試験において、固液分離に用いたろ紙が他の港湾で用いたものと異なっており、微細粒子に吸着したダイオキシン類がろ紙を通過したことが、推定値を高くしている原因と考えられた。一方、残りの4港湾のうち、千葉港と伏木富山港では堆積物中ダイオキシン類含有濃度と平衡にある水相濃度と溶出濃度がTEQレベルでは整合していたが異性体組成の検討から固液平衡よりも粒子漏れに強く結果が影響されていることが明らかになった。田子の浦港と大阪港の場合は、推定値が実測の溶出量試験値よりも高くなる幅が大きく、この理由は、振とう溶出試験で低塩素の異性体が測定限界以下になり、実測の溶出濃度が低めに評価されたためと考えられた。

(2) ダイオキシン類振とう溶出試験の結果は、純水、海水の差やろ過量には影響を大きくは影響を受けないが、溶存性画分を得る際の微細粒子の通過が大きく影響することが明らかになった。ろ紙メーカーが示している保持粒子径が $1\ \mu\text{m}$ の試験条件に適合するろ紙であっても、異なる厚さや異なる太さのガラス繊維を織ったろ紙を用いて調製した検液では、ダイオキシン類振とう溶出試験値が異なる値をとり、測定結果に対してろ紙の選択が測定値に大きな影響を及ぼした。振とう溶出試験公定法の固液分離に使用するろ紙の規定に関して、保持粒子径における保持率を併記するなどして、より細かく固液分離方法を規定し、測定値のばらつきを小さくする必要がある。

(3) ろ紙を通過した微細粒子に吸着したダイオキシン類が、振とう溶出試験値に大きく寄与していることがわかった。また、ろ液中の濁度とダイオキシン類濃度の相関図において濁度を0としたときに想定されるダイオキシン類濃度、すなわち微細粒子に吸着したダイオキシン類を除いたものは、固相濃度から分配平衡関係を仮定して計算した値とは整合しなかった。この原因としてろ液中の溶存性有機物に吸着したダイオキシン類が存在することと、6時間の振とうでは固相と水相とが平衡に至らないことが考えられる。

## 7. 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果

### 7.1 緒言

覆砂工法は富栄養化あるいは有機汚濁栄養塩類対策として数多くの実績がある。有害化学物質による汚染対策としても施工性・効率性・経済性の面から魅力的な方法であり、一部で試験施工が始まっている。このため、本章では有害化学物質対策としての覆砂をとりあげ、従来の覆砂工法を改良した工法を提案するとともに、その溶出抑制効果を検証する。

堆積物からの水中への有害化学物質の輸送経路には間隙水から溶存態として回帰する溶出過程のほか粒子の巻き上げによる回帰過程があり、疎水性有機化学物質は粒子に結合した粒子態としての存在割合が大きいため、後者の回帰量が多い(第5章参照)。覆砂や固化処理の施工後にはこのような巻き上げによる輸送を物理的に防止する効果が期待できるが、施工時に巻き上げによる周辺海域への汚染物質の拡散を防ぐことが重要な課題となっている。例えば、Lyons (Lyons, et. al., 2006)は、PCB類、PAH類に汚染された堆積物上への覆砂事業において施工前、施工中、施工後における周辺海域の水質の調査を行い、汚染堆積物粒子の巻き上げに伴う周辺海域への汚染物質の拡散を確認している。さらに、汚染対策の効果としては溶出抑制効果を長期的に持続できるかどうかことが重要であるが、有効な覆砂層厚が明確でないという課題がある。また、覆砂直後の圧密によって間隙水中に溶存した有害化学物質が溶出する可能性があるが、その影響を調べた研究例はみあたらない。

覆砂材料としては、砂の利用が一般的であるが、有機物含有量の多い土砂は疎水性有機化学物質を吸着しやすいため溶出抑制機能が高く、覆砂材として有効利用できる可能性がある。衣笠ら(2006)、山崎ら(2007)、奥村ら(2007)は、ダイオキシン類、トリブチルスズ、多環芳香族炭化水素類を対象に覆砂材による溶出抑制効果の違いをモデル計算により評価した結果、覆砂材として有機物を多く含む未汚染の堆積物を用いることで、これら有害化学物質が覆砂材に吸着することによる溶出の遅れが生じ、水域への溶出をより効果的に抑制できること示している。しかし、一般に有機物含有量の高い堆積物はシルト・粘土等、粒径の細かい粒子で構成されており、波浪・潮流等の外力に対して覆砂形状の安定性を保つことが困難であり、覆砂材としては適当ではないと考えられる(Palermo et. al., 1998a ; Palermo et. al., 1998b ; Mohan et. al., 2000)。また、従来の覆砂技術では、施工時における汚染堆積物の巻き上げによる濁りの発生、周辺環境への

汚染物質の拡散、投入砂と汚染堆積物の混合、巻き上げられた汚染堆積物の再堆積等の影響が懸念され、覆砂による溶出抑制効果を十分に発揮できない可能性がある。これらの影響を低減する対策として、汚染堆積物上にジオテキスタイル等のシートを敷設した後、覆砂を行う方法が提案されている(Palermo et. al. 1998a ; Palermo et. al., 1998b ; Mohan et. al., 2000 ; Bailey and Palermo, 2005)が、長期的な溶出抑制効果を期待するには十分な覆砂厚を確保する必要があると考えられる。

そこで、有機物の高い吸着特性とシートを用いる工法の両方の利点を活かす工法として、図-7.1に示すような有機物を含む土粒子を2枚の透水性シートで挟み込んだ構造のそれ自体で有害化学物質の溶出抑制効果を持つマットを敷設した後、覆砂を行う方法を提案する。これは、マット中の有機物による長期的な溶出抑制効果、覆砂に先立ちマットを敷設することによる投入砂と汚染堆積物との混合層発生抑制効果、汚染堆積物層への底生生物の侵入抑制効果を期待するものである。本工法により覆砂厚の低減が可能となるため、航路のように水深の確保が必要な場所への適用も可能となるほか、確保できる覆砂材の量が同一とした場合、広範囲な施工が可能となる。施工段階では、覆砂に先立ちマットを敷設するため、浮泥の巻き上げを抑制できる。従って施工時における周辺海域への汚染堆積物の拡散、再堆積を抑制できる。また、施工後には、堆積物からの長期的な溶出抑制効果が期待できるほか、覆砂による底質改善効果により生態系の回復が期待できる。

以上のことから、本章では、室内実験及び数理モデルによって、新たに提案する覆砂工法を含め、有機物の多い土砂を覆砂材として用いた場合の有害化学物質溶出抑制効果を検証する事を目的とする。また、初期の圧密過程の影響を実験及び数理モデルによって定量的に明らかにすることを目的とする。

なお、本章においてはダイオキシン類を直接の解析対象物質としたが、構築した数理モデルは他の疎水性有機化学物質にも適用できる可能性がある。覆砂のような汚染対策工法が現実の問題として求められているのは我が国においてはダイオキシン類のみであるが、今後生じうる様々な有害化学物質汚染、特に疎水性有機化学物質に対する汚染対策として有効な手法であることを議論する。

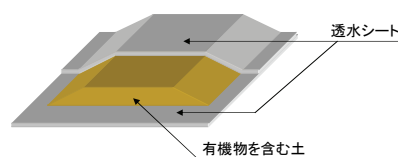


図-7.1 有害化学物質拡散防止マット

## 7.2 方法

### (1) 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果検証実験

覆砂による堆積物からのダイオキシン類の溶出抑制効果の確認、覆砂材の種類による溶出抑制効果の違い、モデルの妥当性の検証、および有害化学物質拡散防止マットを用いた覆砂の有効性の確認を目的として室内実験を実施した。図-7.2 に実験ケース概要図、表-7.1 に実験ケースを示す。汚染堆積物上に覆砂をしないケース（ケース1）、清浄な砂を3 cm 覆砂したケース（ケース2）、未汚染堆積物（ダイオキシン類濃度が環境基準より充分低い濃度であり、有機物含有量が高い堆積物試料）を3 cm 覆砂したケース（ケース3）、未汚染堆積物を1 cm 覆砂した後、さらにその上に清浄な砂を覆砂したケース（ケース4）の計4 ケースの実験条件を設定した。なお、ここでケース4 は有害化学物質拡散防止マットの適用を想定しており、下層の未汚染堆積物を上下2枚の透水シート（チカミミルテック社製スパンボンド不織布）で挟み込んだ構造とした。24本のアクリルパイプ（φ200 mm×500 mm）の下部に高濃度のダイオキシン類に汚染された堆積物を5 cm 厚に敷き詰めた。その後約1ヶ月間静置しておき、汚染堆積物層の自重圧密終了を確認した後に、4つの実験ケースに応じて（各6本ずつ）乾燥・粉碎・混合した覆砂材をステンレス製スパーテル等にて静かに設置・敷き均しを行った。さらに、底面から30 cm 高さまでろ過海水を注入して実験を開始した。ここで、汚染堆積物として千葉県市原港沖堆積物（ミキサーにて混合攪拌し、均一にした試料）、清浄な砂として日本水道協会規格（JWWA A-103）を満足するろ過砂（100～105℃で乾燥、混合した試料）、未汚染堆積物として名古屋港の堆積物（60℃で乾燥、磁製の乳鉢にて荒く粉碎後、250 μmふるいを通す程度までミルで粉碎・混合した試料）、ろ過海水として大井川港から採取した海水を段階的にろ過、最終的に0.5 μmカートリッジフィルターでろ過したものを用い、実験に使用する直上水に粒子画分が極力混入しないようにした。4つの実験ケースにつき、覆砂7日後、4ヶ月後に3本ずつ直上水の全量を採取した。直上水試料は、ガラス繊維ろ紙（Whatman社製0.7 μm GF/F）にて粒子態、溶存態に分画した後、それぞれのダイオキシン類濃度（粒子態、溶存態）の測定を行った。覆砂後の圧密沈下量（覆砂表面の高さ）を、覆砂設置直後から採水直前まで各コア試料4地点で1日1回計測を行った。また、ケース2、ケース4については直上水の採取後、覆砂表面から0～2 cm、2～3 cm、3～4 cm、4 cm 以深に層切りし、単位体積重量、含水比、土粒子密度、粒度組成、強熱減量、TOC およびダイオキシン類含有濃度（4 cm

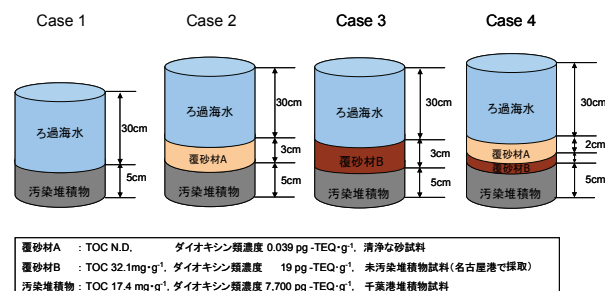


図-7.2 実験ケース概要図

表-7.1 実験ケース

Case 番号	汚染堆積物厚 (cm)	覆砂厚 (cm)	直上水厚 (cm)	覆砂材の種類
1	5	0	30	なし
2	5	3	30	清浄な砂
3	5	3	30	未汚染堆積物
4*	5	上層: 2 下層: 1	30	上層: 清浄な砂 下層: 未汚染堆積物

\*有害化学物質拡散防止マットの適用を想定し、未汚染堆積物を2枚の透水シートで挟み込んだ構造とした。

以深を除く)を測定した。表-7.2 に各測定項目の方法を示す。なお、実験期間中は細菌類の発生を抑制するため、コアを10℃の恒温庫で保管するとともに、常時エアレーションによる堆積物が巻き上がらない程度の緩やかな攪拌をろ過海水相で行い、好気的な条件を保つようにした。

### (2) 覆砂による有害化学物質の溶出予測モデル

図-7.3 に覆砂後におけるダイオキシン類の挙動の概念図を示す。堆積物粒子が運動しない状態では、堆積物中のダイオキシン類の移動は、間隙水中の溶存態の分子拡散によってのみ起こる。同時に堆積物への吸着・脱着による分配（以降、吸着と称す）が起こるので、吸着による溶出の遅れが生じる。さらに、覆砂を行うことで圧密による移流が発生し、間隙水中の溶存態の移動が促進される。その他の挙動としては、波浪・潮流による表層の懸濁態粒子の巻き上げ、水中の懸濁態粒子に吸着したダイオキシン類の沈降、底生生物による生物攪乱、摂食による底生生物への移行・濃縮、汚染堆積物と覆砂の混合、および分解による消滅がある。

技術指針（国土交通省港湾局，2008）では、覆砂厚の設定に対する必要条件として、①十分な堆積物の巻き上げ抑制効果および溶出抑制効果を長期的に持続できるよ

表-7.2 測定方法

種類	項目	測定方法
水質	ダイオキシン類濃度	JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法
底質	単位体積重量	JSF T 191 土の湿潤密度試験方法
	含水比	JIS A 1203 土の含水比試験方法
	土粒子密度	JIS A 1202 土粒子の密度試験方法
	間隙率	間隙率(%)=(間隙比/(1+間隙比))×100 間隙比=(土粒子密度×(1+含水比/100)/単位体積重量) - 1
	粒度組成	JIS A 1204 土の粒度試験方法
	強熱減量	底質調査方法 4.強熱減量
	TOC	沿岸環境調査マニュアル(底質・生物篇) 5.5
	ダイオキシン類濃度(含有)	ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル(平成12年 環境庁)
ダイオキシン類濃度(溶出)	環境省告示第68号(平成15年 環境省) JIS K 0312 工業用水・工場排水中のダイオキシン類の測定方法	

表-7.3 覆砂厚の検討事例(国土交通省港湾局, 2008)

区分	項目	必要厚等
環境改善効果	栄養塩溶出削減効果	30cm 以上
	栄養塩溶出削減効果(持続性)	30cm で 20 年(効果持続)
		50cm で 30 年(効果持続)
	底生生物相	10cm 以上
底生生物侵入防止		40cm 以上
覆砂形状の維持	海域利用(漁業への影響)	10cm 以上
施工性	施工精度	±10~20cm
	覆砂材への汚染底質層へのめり込み厚	2~10cm

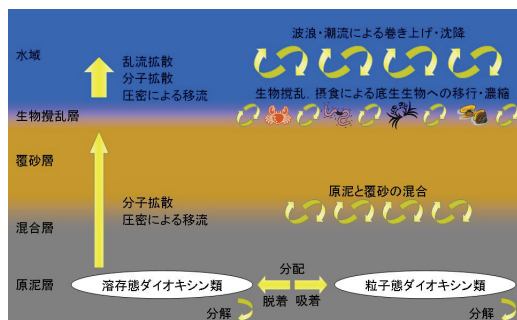


図-7.3 堆積物と覆砂層でのダイオキシン類の挙動

うな層厚, ②底生生物の覆砂層内への侵入厚さ以上の層厚, ③対象地点の海象作用を受けても効果が変化しない層厚, ④対象地点の堆積物の強度特性に見合う層厚, ⑤船舶の停泊場所ではアンカーによる堆積物の攪乱を防げる層厚を挙げている。また, 覆砂厚の検討事例として, 栄養塩溶出削減, 底生生物の生息深度, 底曳網漁業などによる海底攪乱, 施工精度の観点から, 各々の必要最低限の覆砂厚を整理し, 必要厚さの目安を示している。表

-7.3 に覆砂厚の検討事例を示す(国土交通省港湾局, 2008)。

ここで, 覆砂厚の設定に際し, 底生生物の侵入防止を見込める層厚(生物攪乱, 摂食による底生生物への移行・濃縮), 覆砂材の汚染堆積物層へのめり込み厚(汚染堆積物と覆砂との混合)等については溶出抑制効果を見込める層厚とは別途検討している。また, 波浪・潮流等による巻き上げ, 沈降, 再堆積については, 覆砂による溶出抑制効果とは別に検討すべき項目と考えられる。従って, 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果を検討する上で必要となる堆積物中のダイオキシン類の挙動は, 覆砂材から直上水への分子拡散, 覆砂材中の粒子への吸着, 圧密に伴う間隙水の上昇による移流, および分解となる。

a) 基礎モデル

溶存態ダイオキシン類の挙動は次式により表される。

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial C_w}{\partial z} \right) - \frac{\partial Q_z C_w}{\partial z} - \lambda C_w \quad (7.1)$$



ここで、 $C_w$  は溶存態ダイオキシン類濃度( $\text{pg-TEQ}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、 $D_z$  は拡散係数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $Q_z$  は線流量( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\lambda$  は分解速度定数( $\text{s}^{-1}$ )を表す。

粒子態ダイオキシン類の挙動は次式により表される。

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = -\lambda C_s \quad (7.2)$$

ここで、 $C_s$  は粒子態ダイオキシン類濃度( $\text{pg-TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ )を表す。

物質収支より、単位体積あたりのダイオキシン類の濃度  $C_{sed}$  ( $\text{pg-TEQ}\cdot\text{cm}^{-3}$ )は次式で表される。

$$C_{sed} = \varepsilon C_w + (1-\varepsilon)\rho_s C_s \quad (7.3)$$

ここで、 $\varepsilon$  は間隙率(-)、 $\rho_s$  は土粒子の密度( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )を表す。これより、ダイオキシン類全体の挙動は次式で表される。

$$\frac{\partial \varepsilon C_w}{\partial t} + \frac{\partial (1-\varepsilon)\rho_s C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon D_z \frac{\partial C_w}{\partial z} \right) - \frac{\partial Q_z C_w}{\partial z} - \lambda \{ \varepsilon C_w + (1-\varepsilon)\rho_s C_s \} \quad (7.4)$$

#### b) 拡散係数

水中分子拡散係数は、次式で表される(Hayduk and Laudie, 1974).

$$D_{zm} = \frac{13.26 \times 10^{-5}}{\eta_w^{1.14} \cdot V_B^{0.589}} \quad (7.5)$$

ここで、 $D_{zm}$  は水中分子拡散係数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\eta_w$  は水の粘度(cp)、 $V_B'$  は LeBas モル容積( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ )を表す。

堆積物中における拡散係数は、堆積物粒子の曲折を考慮して、次式で表される(増沢, 1985).

$$D_z = D_{zm} \cdot \varepsilon^{n-1} \quad (7.6)$$

ここで  $D_z$  は鉛直方向の拡散係数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $n$  は係数(=2.8)を表す。

直上水中における拡散係数は、次式で表される(井上ら, 2000; 中村ら, 1994).

$$D_z = D_{zm} + D_{zt} \quad (7.7)$$

$$\frac{D_{zt}}{\nu} = \left( A_m \frac{zu_*}{\nu} \right)^m \quad (7.8)$$

ここで、 $D_{zt}$  は乱流拡散係数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $\nu$  は動粘性係数( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $u_*$  は摩擦速度( $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $A_m$  (=0.078)・ $m$  (=3)は定数を表す。

#### c) 分解係数

分解速度定数  $\lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ )は次式で表される(川本, 2006).

表-7.4 長期溶出予測計算 検討ケース

ケース	覆砂材	覆砂厚 (cm)	圧密
1	なし	0	なし
2-1	清浄な砂	15	50日で6cm圧密
2-2	清浄な砂	30	50日で12cm圧密
2-3	清浄な砂	50	50日で20cm圧密
2-4	清浄な砂	30	なし
3	未汚染堆積物	30	50日で12cm圧密
4-1*	未汚染堆積物 清浄な砂	1 30	50日で12cm圧密
4-2*	未汚染堆積物 清浄な砂	3 30	50日で12cm圧密

注\*: ケース4は有害化学物質拡散防止マットの適用を想定した。

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad (7.9)$$

ここで、 $t_{1/2}$ は半減期(s)を表す。なお、堆積物ダイオキシン類の半減期は100年以上に及ぶ長期間となることが報告されていることから(Kjeller and Rappe, 1995 ; Sinkkonen and Paasivirta, 2000), ダイオキシン類は分解しないと仮定した。

c) 固液平衡分配関係

Seth (Seth et. al., 1999) は、過去に報告された各種吸着実験の結果を取りまとめ、回帰分析した結果、オクタノール-水分配係数  $\log K_{ow}$  と有機物-水分配係数  $\log K_{oc}$  の関係式(7.10)を提案している。

$$\log K_{oc} = 1.03 \log K_{ow} - 0.61 \quad (7.10)$$

Seth らは、堆積物に含まれる有機物の種類によって、この関係式から得られる推定値と実測値の間には大きなバラツキが生じるための95%信頼限界線として、以下の範囲内にあると考えるのが望ましいと提案している。したがって、ここでは、これらの関係式を用いて予測計算を行った結果と実験結果を比較することとした。

$$(\text{上限}) \log K_{oc} = 1.08 \log K_{ow} - 0.41 \quad (7.11)$$

$$(\text{下限}) \log K_{oc} = 0.99 \log K_{ow} - 0.81 \quad (7.12)$$

ここで、第2章で述べたように

表-7.5 実験材料の理化学的性状

測定項目		汚染堆積物	清浄な砂	未汚染堆積物
単位体積重量 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )		1.277	1.834	1.440
含水比(%)		180.3	35.4	105.5
間隙率(%)		82.3	48.5	73.6
土粒子密度 ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )		2.575	2.629	2.653
粒度組成	粗砂(%)	0	0	0
	中砂(%)	4	99	0
	細砂(%)	26	1	4
	シルト(%)	28	0	53
	粘土(%)	42	0	43
強熱減量(%)		6.2	0.3	9.3
TOC ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )		17.4	N.D.	32.1
ダイオキシン類含有濃度 ( $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{g}^{-1}$ )*		7,700	0.0039	19
ダイオキシン類溶出濃度 ( $\text{pg}\cdot\text{TEQ}\cdot\text{L}^{-1}$ )*		160	0.00008	0.0045

注\*: DXNs 濃度は定量下限未満のものを0として算出した

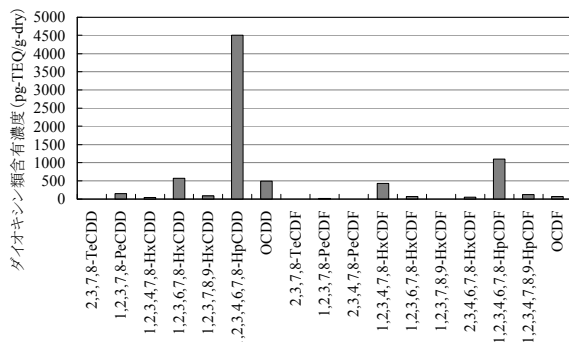


図-7.4 ダイオキシン類含有濃度測定結果 (汚染堆積物)

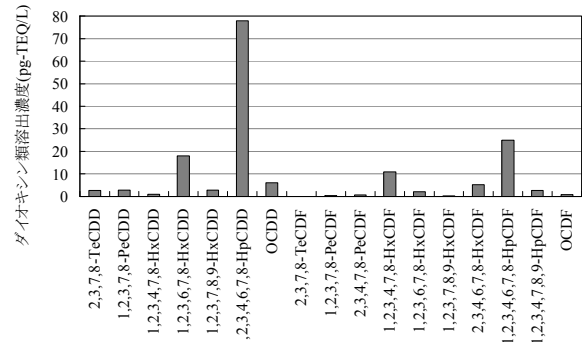


図-7.5 ダイオキシン類溶出濃度測定結果 (汚染堆積物)

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (7.13)$$

であり、7.10 式 (又は 7.11 か 7.12) から  $K_{oc}$  を求め、それを(7.13)式に代入すると  $C_s$  と  $C_w$  の関係式が得られる。これをさらに(7.4)式に代入すると、 $C_w$  のみの式となり、 $C_w$  すなわち間隙水中のダイオキシン類濃度分布を様々な条件下で解くことができる。

### (3) 覆砂による有害化学物質長期予測計算

港湾堆積物を覆砂による長期的な溶出抑制効果を検証することを目的として、覆砂の有無、圧密の有無、覆砂厚、覆砂材 (覆砂方法) を変化させ、50 年間の長期予測計算を実施した。表-7.4 に検討ケースを示す。ここでケース 4-2、ケース 4-2 は有害化学物質拡散防止マット敷設後、清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂を行った場合を想定しており、有害化学物質拡散防止マットの中間層の未汚染堆積物層の厚さを変化させたものである。土質条件として表-7.5 に示す実験で使用した汚染堆積物、清浄な砂、未汚染堆積物の初期条件の値を用いた。覆砂厚 50 cm のとき 10~50 日後の沈下厚が 14~21 cm と報告があることから(Zeman et al., 1994)、覆砂ありのケースでは、覆砂後 50 日までは毎日一定の速度で圧密が進行し、50 日後に覆砂厚の 2/5 が沈下し、以後は圧密が生じないと仮定した。また、ダイオキシン類は分解しないと仮定した。実海域で施工された状況を想定し、溶出したダイオキシン類はすみやかに拡散すると考え、境界条件として直上水のダイオキシン類濃度は常に  $0 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  とした。

## 7.3 結果と考察

### (1) 室内実験の初期条件

表-7.4 に実験材料として使用した汚染堆積物試料、清浄な砂試料、未汚染堆積物試料の理化学的性状、図-7.4、7.5 に汚染堆積物の異性体別ダイオキシン類濃度 (含有・溶出) の測定結果を示す。汚染堆積物試料は主に細砂・シルト・粘土で構成され、強熱減量は 6.2%、TOC は  $17.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、ダイオキシン類含有濃度は  $7,700 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}\text{-dry}$  で有機物を含み、高濃度のダイオキシン類に汚染されており、含有、溶出濃度ともに 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 -HpCDD, 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8 - HpCDF, 1, 2, 3, 6, 7, 8, - HxCDD, 1, 2, 3, 4, 7, 8 -HxCDF, OCDD の占める割合が高かった。清浄な砂試料は主に中砂で構成され、強熱減量は 0.3%、TOC は定量限界未満、ダイオキシン類含有濃度は  $0.092 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}\text{-dry}$  で、有機物、ダイオキシン類ともに極めて少なかった。未汚染堆積物試料は主にシルト・粘土で構成され、強熱減量は 9.3%、TOC は  $32.1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 、ダイオキシン類

含有濃度は  $19 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}\text{-dry}$  で、ダイオキシン類含有濃度はそれほど高くないものの、汚染堆積物試料、清浄な砂試料と比べて有機物を多く含んでいた。

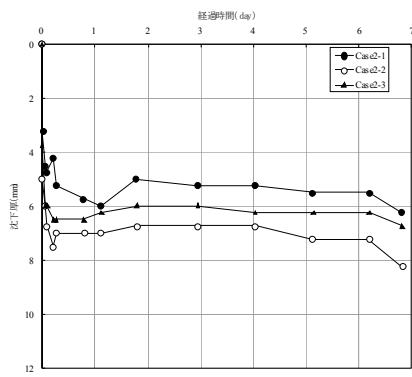
### (2) 実験用試料の圧密沈下量

図-7.6 に圧密沈下量測定結果を示す。覆砂なしのケース (ケース 1) では、実験開始以降の圧密は発生しなかった。覆砂を施したケース (ケース 2~4) では、覆砂直後に 3 ~10 mm 程度の急激な圧密が確認された。以後の圧密沈下量は、一旦落ち着いたが、6 日から 7 日にかけて約 2mm 沈下した。

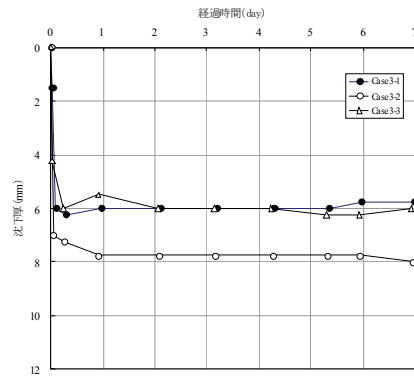
### (3) 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果の検証実験

図-7.7~7.10 に、ケース 2、ケース 4 の溶出期間が終了したコアについて、層切り後の各層において含水比、TOC、ダイオキシン類含有濃度の測定した結果を示す。これより、ケース 2 については表層から 3~4 cm の層で含水比、強熱減量、TOC、粒径分布、ダイオキシン類含有濃度が初期条件と比べ大きく変化しており、覆砂材の汚染堆積物層へのめり込みによる混合層の発生が確認された。また、表層から 2~3 cm の層でダイオキシン類含有濃度が上昇しており、覆砂と汚染堆積物の境界部における混合の影響が表れたと考えられる。ここで、コア層切り時の目視観察結果より、混合層厚は 1~2 mm 程度であり、混合層の発生は最小限度に抑えられたと考えられる。ケース 4 については、未汚染堆積物層を 2 枚の透水シートで挟み込んだ構造としており、目視観察、土質分析結果から混合層の発生は確認されなかった。ケース 4 の表層から 3~4 cm の層でダイオキシン類含有濃度が変動しているように見えるが、ダイオキシン類の測定精度は ±30% 以内であることから (環境庁水質保全局水質管理課, 2000)、測定誤差の範囲内にあり、その他の土質試験結果と総合して考えると混合層は発生していないと考えられる。

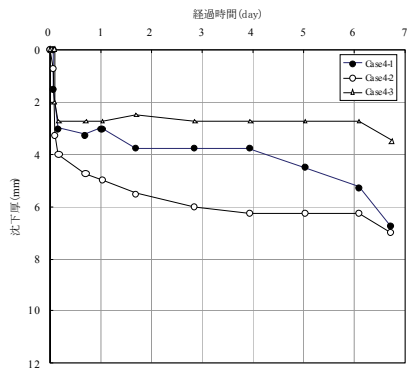
図-7.11 に覆砂 7 日後、4 ヶ月後の直上水濃度の測定結果を示す。覆砂の有無によって直上水濃度に顕著な差が出ており、覆砂によって直上水へのダイオキシン類の溶出が抑制されていることが確認できた。覆砂材の種類による有意な差は、7 日後、4 ヶ月後ともに確認できなかった。なお、7 日後におけるケース 1, 3 の直上水濃度の測定結果はバラツキが大きかった。この原因として、覆砂設置・注水時に巻き上がり直上水中に浮遊し、7 日間では沈降しきれなかった汚染堆積物や未汚染堆積物の微細粒子を採取したためと考えられる。



(a) ケース 2

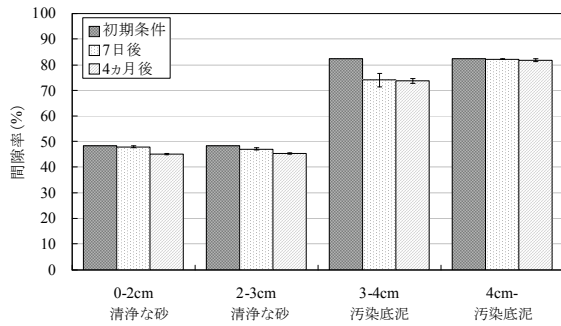


(b) ケース 3

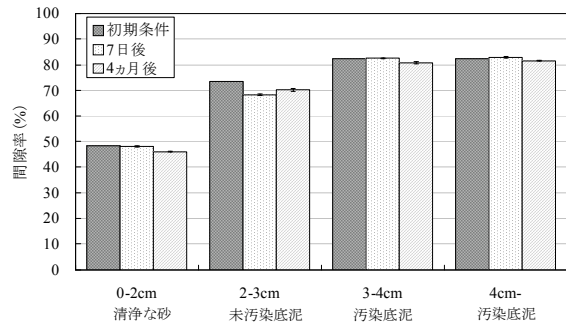


(c) ケース 4

図-7.6 圧密沈下量

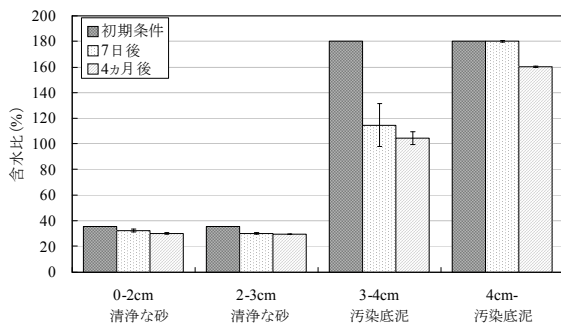


(a) ケース 2

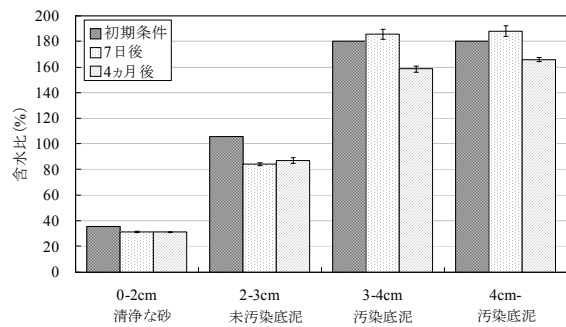


(b) ケース 4

図-7.7 間隙率

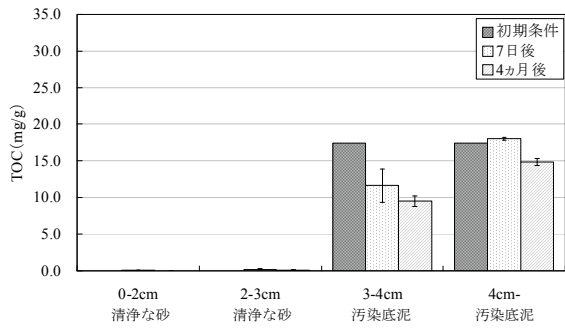


(a) ケース 2

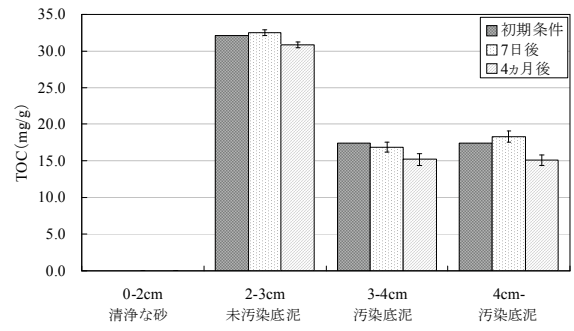


(b) ケース 4

図-7.8 含水比

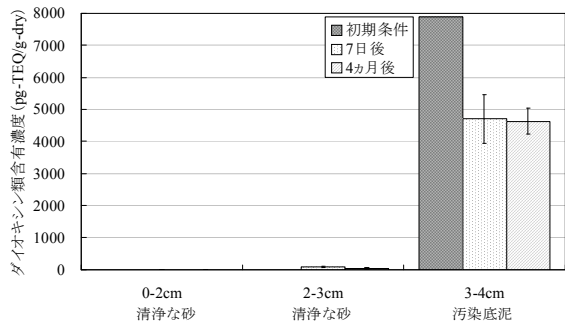


(a) ケース 2

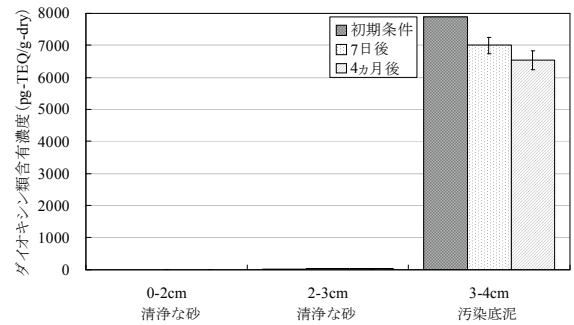


(b) ケース 4

図-7.9 TOC (実験用コア中の堆積物試料)

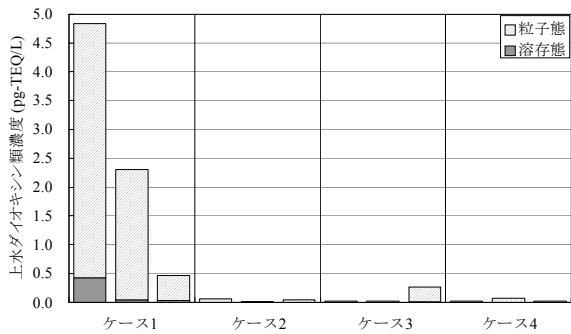


(a) ケース 2

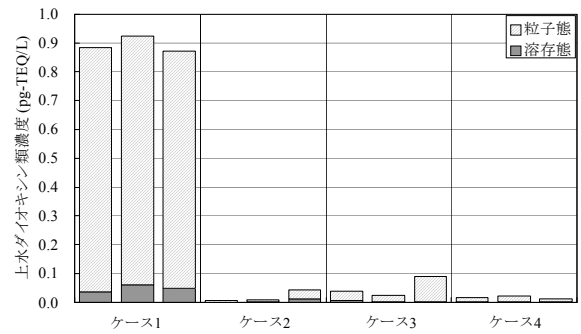


(b) ケース 4

図-7.10 ダイオキシン類含有濃度 (実験用コア中の堆積物試料)



(a) 7日後



(b) 4ヶ月後

図-7.11 直上水濃度測定結果 (実験用コア中の堆積物試料直上水を固液分離した試料)

#### (4) 室内実験と溶出予測計算の比較

表-7.5 に示す実験材料の理化学的性状を入力条件とし、モデルを用いて、実験開始後 6 ヶ月間の直上水濃度の推移を予測した。ダイオキシン類を構成する各異性体のオクタノール-水分配係数として Govers and Krop(1998)の提案値を用いた。各異性体の水中分子拡散係数として、Hayduk and Laude (1974)の式から 10 °C の条件で算出した値を用いた。覆砂した実験ケースについては、覆砂直後に 0.3~1.0cm 程度の急激な圧密が観察されなかったことから、以後の圧密は殆ど発生しなかったことから、計算においては覆砂後 10 分間で 6 mm 圧密し、以後の圧密はないとした。堆積物ダイオキシン類の半減期は 100 年以上に及ぶ長期間となることが報告されていることから (Kjeller and Rappe; 1995; Sinkkonen and Paasivirta, 2000)、ダイオキシン類は分解しないと仮定した。また、直上水濃度を次式により求めた。

$$C_w(z, t) = C_w(z, 0) + \frac{1}{H} \int_0^t Flux(t) dt \quad (7.14)$$

$$Flux = -\frac{D_z}{\Delta z} \cdot \{C_w(z) - C_w(z - \Delta z)\} + Q_z \cdot C_w(z - \Delta z) \quad (7.15)$$

ここで、 $C_w(z, t)$  は直上水中のダイオキシン類濃度 ( $\text{pg-TEQ} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、また、 $C_w(z - \Delta z)$  は、表層第一層における間隙水中ダイオキシン類濃度、 $Flux$  は溶出フラックス ( $\text{pg-TEQ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $H$  は直上水高さ (=30 cm) を表す。

図-7.12 に各ケースの直上水中のダイオキシン類濃度推移の予測結果と実験結果(直上水の溶存態+粒子態)の比較を示す。ケース 1, 2 では 4 ヶ月後で堆積物に最も吸着すると想定した場合の予測結果を下回る結果となった。この原因として、①自然の堆積物では吸着実験等で得られた分配平衡の結果と比べ粒子態として存在している割合が高く、間隙水中に溶存態として存在している割合が低い可能性があること (Fletcher and McKay, 1993)、②モデルでは吸着現象を瞬間的な反応と仮定しているが、吸着と脱着にはヒステリシスが存在するため、一般に有機化合物の土粒子からの脱着等温線は吸着等温線と一致せず、吸着過程よりも脱着過程においてより多くの有機化合物が土粒子に保持されるという結果が報告されていること (例えば、Karickhoff, 1983; Weber Jr and Miller, 1988; Miller and Weber Jr, 1988; Pignatello and Xing, 1996; 清水, 2000) から、堆積物中の吸着が平衡状態にない可能性が

あること、③モデルでは有機物を含まない砂粒子には吸着しないと仮定しているが、実際は有機物を含む粒子と比べ分配係数は低いものの、比表面積と鉱物表面の性質が吸着に及ぼす要因となり (例えば、Karickhoff et al., 1979; Schwarzenbach et. al., 1981; Weber Jr et. al., 1983; Karickhoff, 1983; 清水, 2000)、汚染堆積物から溶出したダイオキシン類が有機物を含まない砂粒子に吸着し、吸着による溶出の遅れが発生した可能性があること、④ダイオキシン類は疎水性が非常に高くアクリルコア等の実験器具表面へ吸着すること等が考えられる。なお、ケース 3, 4 では、4 ヶ月後ともに予測結果と同様、ほとんど溶出しな結果となった。

図-7.13 にケース 2、ケース 4 の覆砂 7 日後、4 ヶ月後における堆積物中及び覆砂層におけるダイオキシン類濃度の推定結果 (予測値) と室内実験結果 (実測値) の比較を示す。ダイオキシン類濃度の推定予測計算では堆積物粒子は移動しないことと仮定している。すなわち混合層は発生しないという考え方で計算している。従って、7 日後、4 ヶ月後ともに堆積物中における濃度変化はほとんどない結果となった。ケース 2 では、7 日後、4 ヶ月後ともに 2~3 cm の層で予測結果と比べて実測値が若干高い値を示している。また、3~4 cm の層では予測結果と比べて実測値が低い値を示した。これは、物理試験結果から分かる通り、汚染堆積物と覆砂の境界層で混合層が発生しており、覆砂設置時に汚染堆積物粒子が移動した影響が顕著に表れたと考えられる。なお、0~2 cm の層では予測結果と同様、堆積物濃度の変化は確認されなかった。一方、ケース 4 の場合では、3~4 cm の層で予測計算結果より実測値が低い値を示しているように見える。しかし、ダイオキシン類の測定精度は ±30% 以内であることから (環境庁水質保全局水質管理課, 2000)、測定誤差の範囲内にあり、予測計算結果と合致していると判断しても良いと考えられる。また、0~2 cm, 2~3 cm の層でも、予測結果と同様、堆積物濃度の変化は確認されなかった。以上より、本モデルによる推定結果は実験時のダイオキシン類の挙動に対して安全側の評価が行われていると考えられる。

#### (5) 覆砂による有害化学物質溶出長期予測計算の結果 a) 覆砂の有無

図-7.14 に、50 年後における覆砂なしの溶出フラックスを 100% として各ケースの溶出フラックスを比較した結果を示す。これより、覆砂なしの場合と比べ、覆砂を行ったケースの溶出フラックスは概ね 1/100 以下となり、覆砂を行うことで堆積物から水域への溶出を抑制できることがわかった。覆砂厚 15 cm, 30 cm, 50 cm で清浄な

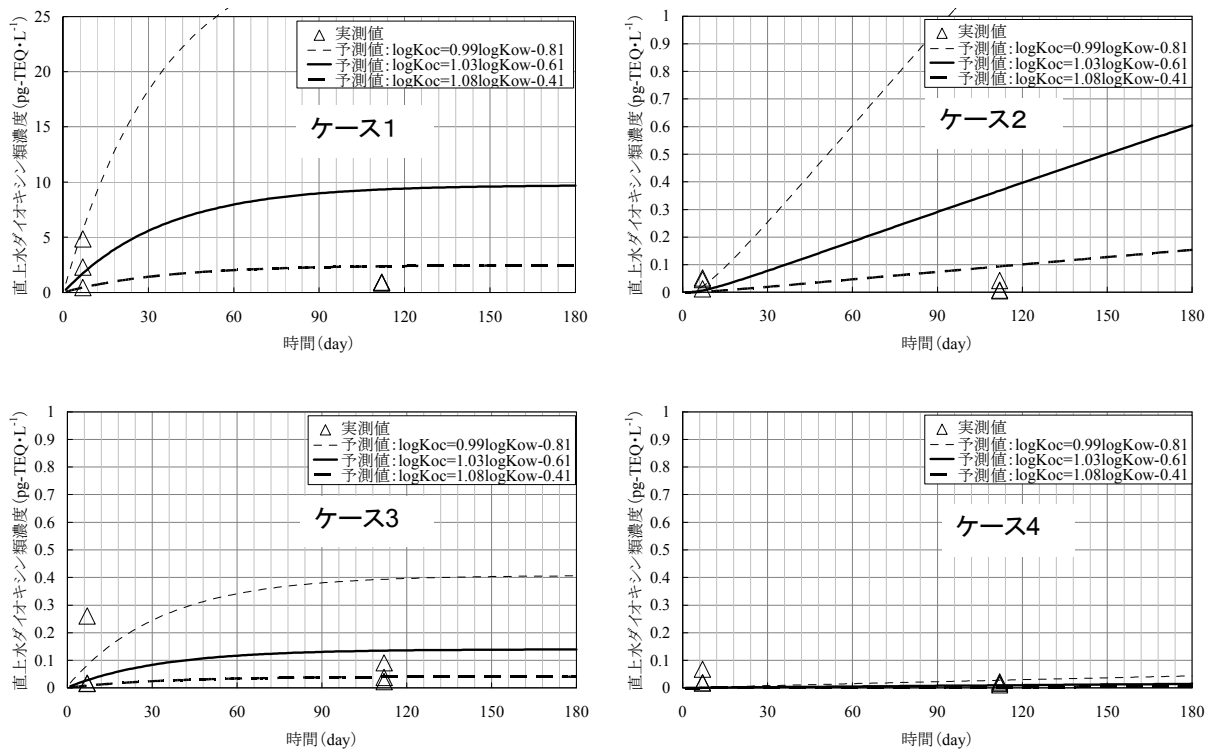


図-7.12 直上水濃度の推移（実測値と Seth の式による予測値の比較）

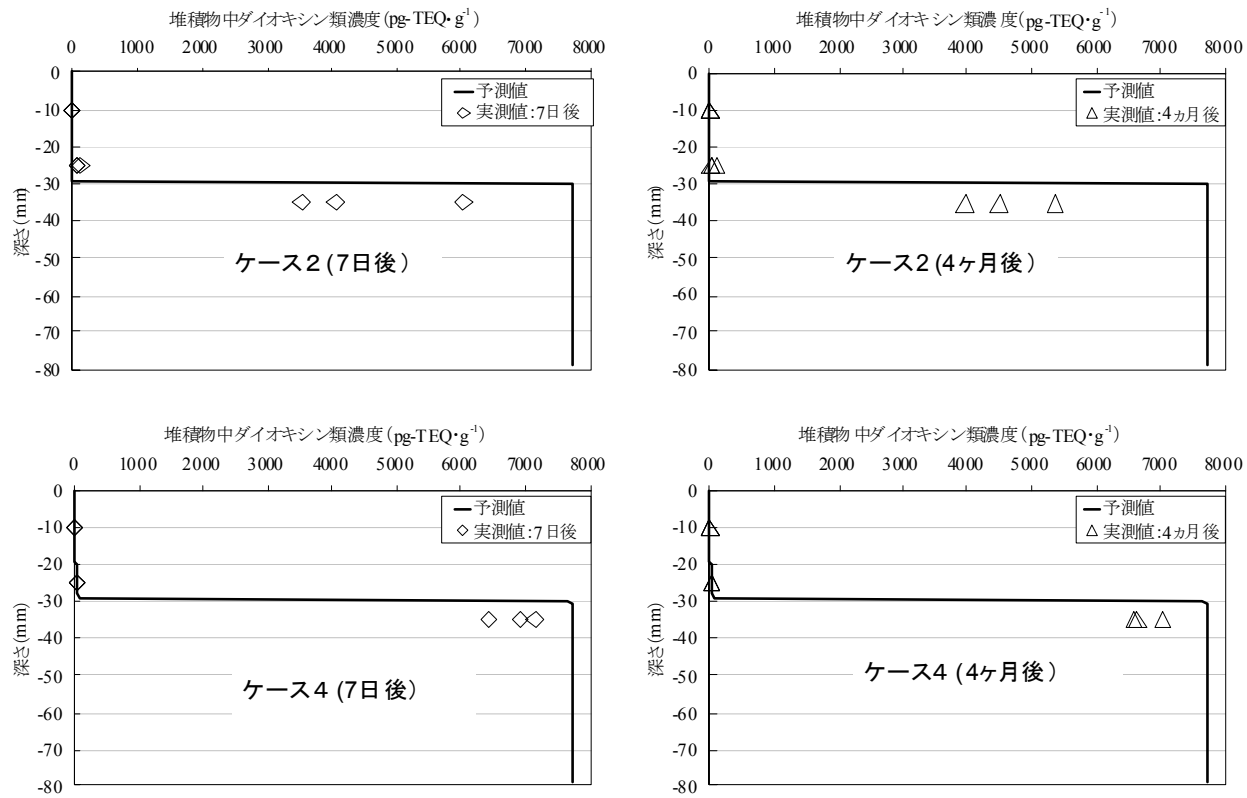


図-7.13 実験値及び推定値の堆積物中と覆砂層におけるダイオキシン類濃度分布  
（上段：ケース2，下段ケース4）

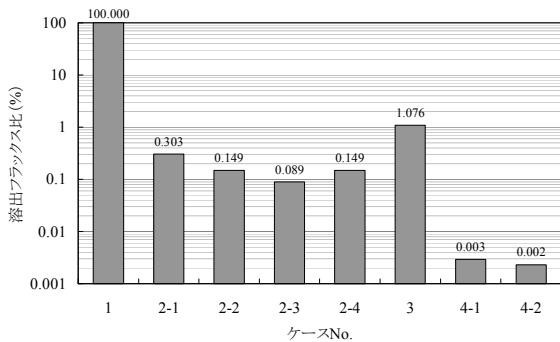


図-7.14 50年後における溶出フラックスの比較

砂を覆砂したケース 2-1, 2-2, 2-3 を比較すると、覆砂厚の増加に伴い溶出フラックスは減少していることから、覆砂厚を増加させることで堆積物から水域への溶出を効果的に抑制できるといえる。清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂したケースについて圧密の有無による違い(ケース 2-2, 2-4) を比較すると、溶出フラックスは同程度であり、長期の溶出を考えた場合、圧密の有無による差はほとんど

ないことがわかった。覆砂を施した他のケースと比べ、未汚染堆積物を覆砂したケース 3 の溶出フラックスが大きいが、この原因として、もともと未汚染堆積物中には 19 pg-TEQ·g<sup>-1</sup>-dry のダイオキシン類を含有していることから、覆砂材からの溶出が発生したと考えられる。有害化学物質拡散防止マットを敷設した後に覆砂したケース (4-1, 4-2) の溶出フラックスは、他のケースと比べ非常に小さく、堆積物から水域への溶出を最も効果的に抑制できることがわかった。有害化学物質拡散防止マットの中間層の厚さを変化させたケース (ケース 4-1 で 1cm, ケース 4-2 で 3cm) を比較すると、溶出フラックスは同程度であり、中間層の厚さによる差はほとんどない。

b) 圧密の有無

図-7.15 に、清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂し、圧密の影響を考慮した場合 (ケース 2-2) と考慮しない場合 (ケース 2-4) について、それぞれの場合のダイオキシン類濃度分布、および溶出フラックスの推移を示す。圧密なしのケースでは汚染堆積物から分子拡散により徐々に覆

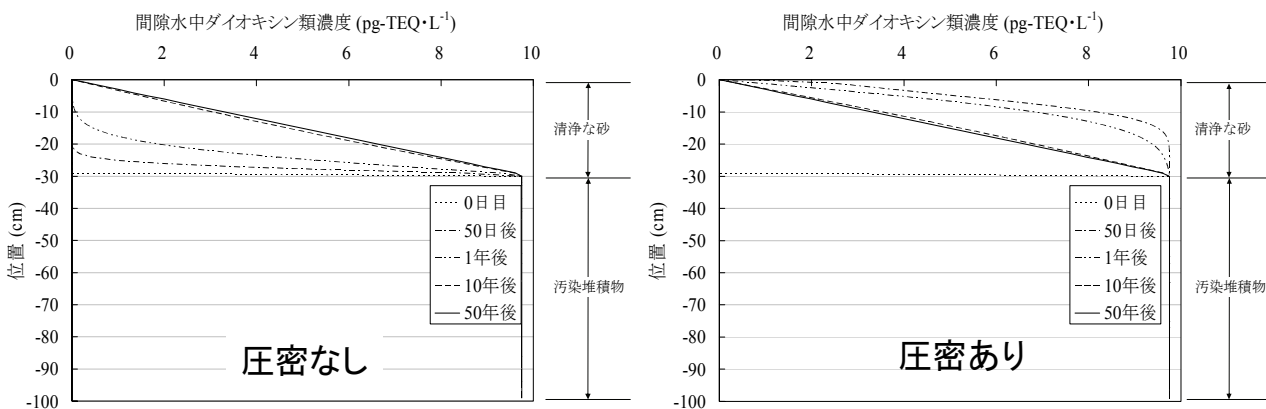


図-7.15 ダイオキシン類濃度分布の推移 (左: 圧密なし, 右: 圧密あり)

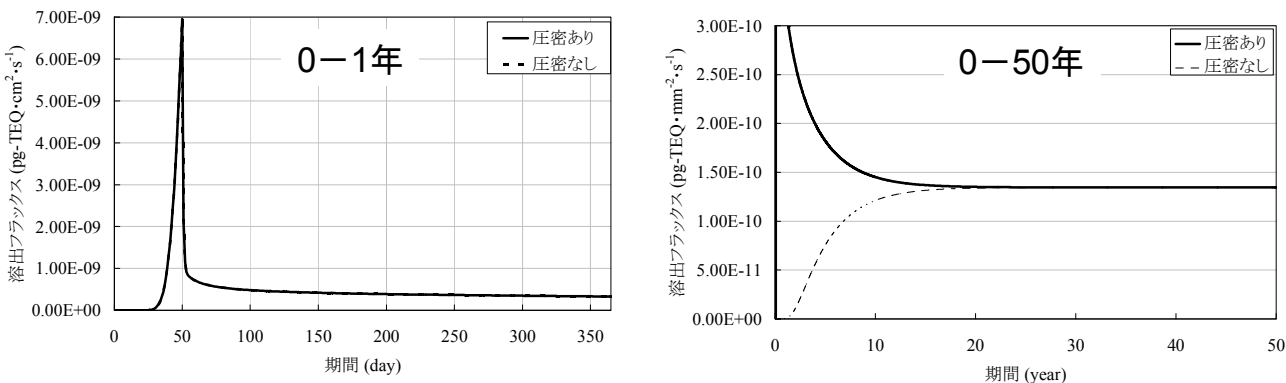


図-7.16 溶出フラックスの推移 (左: 0 日から 365 日, 右: 0 年から 50 年)



砂層の間隙水中濃度が増加し、水中への溶出フラックスも増加した。一方、圧密ありのケースでは、圧密による移流の発生により高濃度に汚染された汚染堆積物中の間隙水が短時間で覆砂材中に移動し、いったん溶出フラックスが極大となった後に次第に低下する状況が確認された。図-7.16 に示すとおり、圧密ありのケースでは約 50 日後に極大となっているが、これは圧密が終了する日数にほぼ等しい。50 日後のダイオキシン類濃度分布は、覆砂厚の 30cm のうち 2/5 に相当する 12cm 分だけ間隙水中の高濃度領域が広がり、表層 10cm から 20cm のダイオキシン類濃度勾配が大きくなるので溶出フラックスが増大している。すなわち、溶出フラックスの推移より、圧密ありのケースでは移流の発生によって初期の溶出フラックスは急激に増大するものの、圧密終了を境に急激に減少し、定常状態に近づくことが確認された。圧密なしのケースでは分子拡散により徐々に溶出し、圧密ありと同様に定常状態に近づくことが確認された。これより、圧

密ありの場合には、圧密なしの場合と比べて圧密期間終了前後に、溶出フラックスは上昇するものの、長期的な観点から見ると圧密の有無による差は殆どないことがわかる。

#### c) 覆砂厚

図-7.17 に、清浄な砂を 15 cm, 30 cm, 50 cm 厚で覆砂したケース 2-2 の溶出フラックスの推移を示す。各ケースとも圧密によって初期の溶出フラックスが上昇しているが、圧密終了を境に急激に減少し、定常状態に近づくことが確認された。また、溶出フラックスは覆砂厚の増加とともに減少傾向を示しており、覆砂厚を増加させることで堆積物から水域への溶出を効果的に抑制できると考えられる。

#### d) 覆砂方法

図-7.18, 7.19 に、覆砂なし（ケース 1）、清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂（ケース 2-2）、未汚染堆積物を 30 cm 厚で覆砂（ケース 3）、1 cm 厚の有害化学物質拡散防止マッ

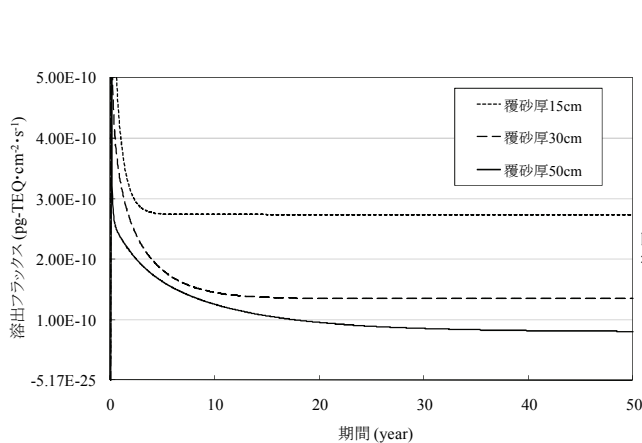


図-7.17 溶出フラックスの推移の比較

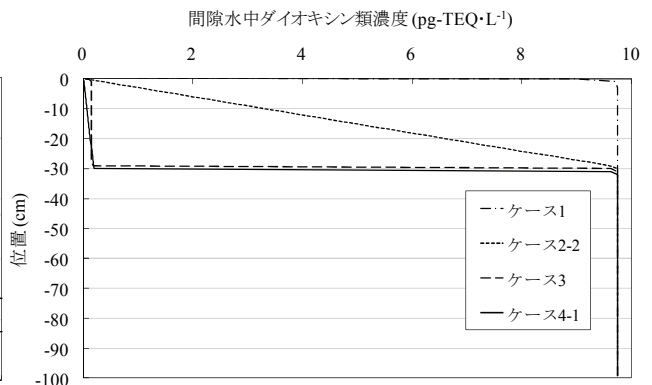


図-7.18 50年後の溶存態ダイオキシン類濃度分布 (覆砂厚による違い)

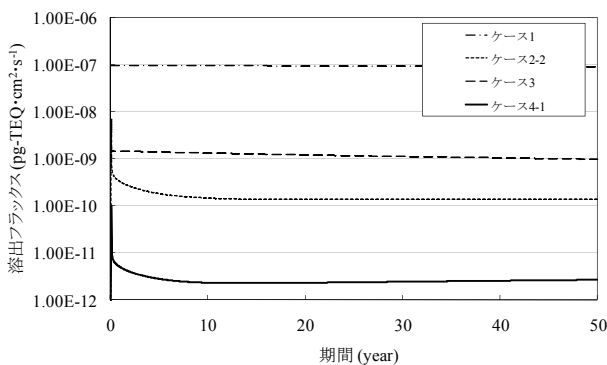


図-7.19 溶出フラックスの推移 (覆砂方法による違い)

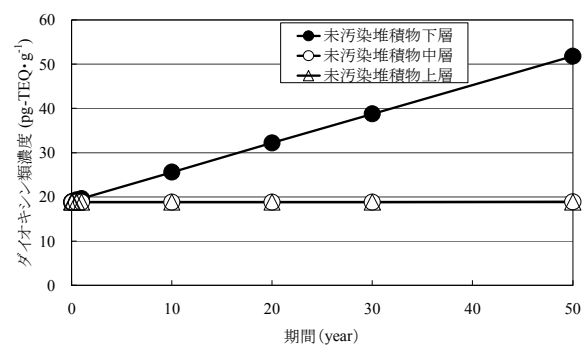


図-7.20 マット中のダイオキシン類濃度 (有害化学物質防止マット中の下層, 中層, 上層)

トを敷設後に、清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂したケース(ケース 4-1) のそれぞれについて覆砂後 50 年後の溶存態ダイオキシン類濃度分布推定値、50 年間の溶出フラックスの推移を示す。覆砂なしのケースでは、表層を除き、堆積物中の溶存態ダイオキシン類濃度分布は変化しておらず、溶出フラックスもほぼ横ばいであることが確認された。清浄な砂を覆砂したケースでは、汚染堆積物中(-30 cm 以深)の濃度はほとんど変化していないが、覆砂中(0 ~30 cm)では一定の濃度勾配を形成している。また、溶出フラックスは圧密による一時的な上昇が見られたが、圧密終了を境に急激に減少してほぼ定常状態になっており、覆砂により堆積物から水域への溶出が抑制されることが示された。未汚染堆積物を覆砂したケースでは、汚染堆積物と覆砂の境界部(-30 cm)で若干の変化が確認されたが、覆砂材中(0~29 cm)の濃度はほとんど変化していないことから、境界部で汚染堆積物から溶出するダイオキシン類を捕捉しており、汚染堆積物からの溶出が抑制されることがわかった。なお、清浄な砂を覆砂したケースと比べて溶出フラックスが大きいのは、未汚染堆積物は  $19 \text{ pg-TEQ}\cdot\text{L}^{-1}$  のダイオキシン類を含有していることから、覆砂材からの溶出と考えられる。1 cm 厚の有害化学物質拡散防止マットを敷設後、清浄な砂を 30cm 厚で覆砂したケースでは未汚染堆積物部(-31 cm)で汚染堆積物から溶出するダイオキシン類を捕捉しており、覆砂中(0~30 cm)で一定の濃度勾配を形成している。溶出フラックスも他のケースと比べて非常に小さく、堆積物から水域への溶出を最も効果的に抑制できると考えられる。

#### e) 有害化学物質拡散防止マットの効果

3 cm 厚の有害化学物質拡散防止マットを敷設後、清浄な砂を 30 cm 厚で覆砂したケースについて、有害化学物質拡散防止マットの中間層の堆積物ダイオキシン類濃度の推移より、有害化学物質拡散防止マットによる堆積物ダイオキシン類の溶出抑制効果を検証した。図-7.20 に未汚染堆積物試料を用いた有害化学物質防止マット中(覆砂厚 3cm)の濃度変化を示す。図中には、下層(表層から 3cm)・中層(2cm)・上層(1cm)の濃度の推移を示す。これより、未汚染堆積物下層部では時間の経過とともにダイオキシン類濃度が上昇したのに対し、中・上層部では一定の濃度を維持していた。従って、未汚染堆積物下層部で汚染堆積物から溶出したダイオキシン類を確実に捕捉し、上方への溶出を抑制することがわかった。

## 7.4 実務における覆砂工の留意点

数理モデルによる検討ケース 2-2(覆砂厚 30cm)にお

いては、圧密期間終了前後に溶出フラックスが極大となる現象がみられた。溶出フラックスの最大値( $7.0 \times 10^9 \text{ pg-TEQ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )は、覆砂をしない場合の溶出フラックス( $1.0 \times 10^7 \text{ pg-TEQ}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )よりも一桁以上小さく一時的な溶出量増大によるリスクは相対的に低いと考えられる。しかしながら汚染された原地盤の含水率が高くその層厚も厚い場合には、本ケースで想定した以上の圧密沈下量となることが考えられる。覆砂後に圧密が進行し原地盤の間隙水の位置が覆砂層を越えないように、設計段階で十分に圧密沈下量を予測して覆砂層厚を決定する必要がある。浚渫土砂の有効利用として「未汚染堆積物」を覆砂材に用いる場合には、通常の砂を覆砂材とする場合と比較して、含有される有機物にダイオキシン類が吸着し溶出が抑制される効果よりも、元々含有したダイオキシン類の溶出量が上回る可能性があることが示された。覆砂材として、砂の代替として比較的安価な浚渫土砂を利用する場合には、物理的な外力に対する安全性を検討する他にこのようなリスクも考慮して決定する必要がある。

## 7.5 結論

本章では、覆砂による堆積物中の有害化学物質(ダイオキシン類)の長期的な溶出抑制効果を検証することを目的として、ダイオキシン類の挙動を鉛直一次元の移流・拡散方程式を基本として構築し、室内実験、長期溶出予測計算により、覆砂による溶出抑制効果の定量的な評価を試みた。また、有害化学物質拡散防止マットを用いた覆砂による溶出抑制効果について評価した。

(1) 室内実験により覆砂による有害化学物質の溶出抑制効果が確認でき、覆砂厚を増加させることで、有害化学物質溶出を効果的に抑制できることが判明した。モデル計算の結果、有害化学物質拡散防止マットを用いることで、従来の覆砂工法と比べ、ダイオキシン類の溶出をより効果的に抑制できることがわかった。有害化学物質拡散防止マット下層部で汚染堆積物から溶出するダイオキシン類を捕捉し、直上水への溶出を抑制する効果がモデルによって推定できた。

(2) 室内実験の結果から、圧密によって一時的に溶出フラックスは上昇するものの、長期的な観点から見ると圧密の有無による差はほとんどないことが判明した。また、有害化学物質防止マットを利用したことにより、汚染堆積物と覆砂材の混合が見られなかったことから、施工時に汚染堆積物の巻きあげを少なくする効果があることが明らかになり、有害化学物質拡散防止マットは有効な汚染対策工法であることが提案できた。

(3) 実施上の課題として、覆砂直後の圧密沈下により一時的な溶出フラックスの増加が懸念される。設計段階で沈下量を予測し必要な覆砂厚を決定する必要があることがわかった。

## 8. 港湾域における有害化学物質管理の今後のあり方

### 8.1 緒言

港湾域における堆積物中の有害化学物質管理とは、堆積物中に含まれる有害化学物質がヒトや生態系に対して影響を及ぼさない安全な濃度レベルに維持される事を目的として、そのためにとるべき一連の行為である、と定義することができる。より具体的には、適切な監視やモニタリングによって堆積物中の化学物質濃度レベルを把握し、検出された化学物質があればその濃度がヒトや生態系に対して影響を及ぼさない濃度レベルかどうかを判定し、危険な濃度レベルであれば安全性を回復させるための適切な対策を計画・施工し、また工事後のモニタリングを行ってその対策効果の評価を行うことである。そのためには、対象とする化学物質が特定され、それぞれの物質に対して濃度レベルが安全かどうか判定するための基準（あるいはガイドライン値）が定められなければならない。しかしながら、我が国ではこのような意味での底質基準（ガイドライン）は、環境基準のあるダイオキシン類や底質除去基準のある PCB や水銀を除いて設定されていない。従って、8 章においては、適切な底質管理のために必要な底質基準（ガイドライン）の考え方を整理するとともに、ダイオキシン類以外の基準が設定されていない物質群に対して、基準設定の考え方について提案を行う。さらに、それらの物質による汚染が生じた際に一連の対策を実施するために必要な事項を考察し、合理的な管理のための改善点を提案する。

港湾域における有害化学物質対策は、底質環境基準が含有濃度で設定されているダイオキシン類については、実際の対策を行うにあたり、「港湾におけるダイオキシン類対策技術指針（以下、「技術指針」と述べる）」（国土交通省 2008）を参考に調査、対策工事、最終処分、モニタリングが行われている。その他の物質では、水銀と PCB について暫定除去基準が設定されており、これらの物質は含有濃度で測定して汚染対策を実施している。これらの基準はもっぱら人の健康の保護という視点から定められたものであり、底生生物や水域生態系の保全を目的としてはいないという課題がある。

ダイオキシン類の場合の汚染対策の一連の手順は、「技術指針」に則り、以下のように行われる。まず、底質環境基準を超過したダイオキシン類が発見された場合、堆積物の物理・化学性状の実態把握を行い、浚渫範囲の決定を行う。次に、化学物質の堆積環境・動態の把握に関する調査を行い、今後も当該物質の負荷が外部から継続

するかどうかを見極める。場合によっては、この動態把握によって、汚染者と公共セクターでの費用分担の科学的な根拠を提供する必要がある場合もある。また、外部からの負荷が継続すると予想された場合には必要に応じて負荷源の推定を行い、発生源での対策も講じる必要が生じる。有害化学物質の対策が必要な場合は、汚染対策工法の選定を行い、原位置処理の場合は、覆砂工法などで、汚染物質の拡散を防止する。一方掘削除去する場合は、汚染堆積物を浚渫して海面または陸上処分を行うこととしている。

重金属類の場合や PAH 類については、底質環境基準が設定されておらず、振とう溶出試験値を水質に関する基準と比較する方法がとられている。従って、堆積物中の汚染実態を的確に把握できる含有濃度での調査はされてこなかった。これらの未規制物質は、港湾域に蓄積していることが全国調査及び特定港湾での詳細調査で明らかになっている。ダイオキシン類のように発生源対策や規制の対象となっている物質は、環境中の濃度は減少してきている。しかし、現在、未規制物質であり有害性の物質である重金属類、PAH 類についても規制や対策、有効利用時の底質基準（ガイドライン）を整備する必要がある。

欧米諸国の底質ガイドライン（基準）では、重金属類や PAH 類の底質環境基準値を含有濃度で規制している。欧米において一般にみられる底質ガイドライン（基準）は次のような考え方で定められている。

(1)人の健康の保護という視点も入っているとは考えられるものの、主として底生生物、生態系の保全を目的としている。

(2)堆積物中の有害化学物質濃度と生物の棲息状況、その堆積物を用いた生物試験結果等のデータベースを処理して基準化している事例が多い。

(3)多くの場合、下位基準と上位基準（ERL と ERM、TEL と PEL など、Tier 方式）を設けており、上位基準を上回る場合は更なる調査研究や対策を実施する等、具体的な行動につなげている。

(4)これら以外に、equilibrium partitioning method（EqP；「平衡分配法」という）を用いて基準を決めている例がある。この場合、水質基準と同等の間隙水濃度から、それと平衡になる底質固形相の濃度を決めている。

欧米での底質ガイドラインの考え方の特徴を踏まえると、ダイオキシン類対策のために定められた我が国の「技術指針」を重金属類や PAH 類の汚染対策として一般的に適用しようとした場合に、以下のような課題があげられる。

- (1) 重金属類と PAH 類については含有量調査をした場合、そもそも汚染の程度を判定すべき基準が存在しない。
- (2) 有害化学物質の実態把握が、値が不安定、かつ、その意味するところも不明確な振とう溶出試験に依存し汚染実態が適確に把握できない。
- (3) 底生生物などの生物や生態系への有害化学物質の影響を考慮した基準が設定されていない。
- (4) 有害化学物質除去工事における濁度による監視は、水中での有害化学物質の挙動をとらえているとは言い難い。

本章では、7 章までの有害化学物質の含有量調査結果

や生物群集への影響、有害化学物質の動態、有害化学物質の測定法、覆砂工法などの検討結果を踏まえて、これらの技術的な問題点を解決する方法を考察する。そのために、まず 8.2 節において、底質の安全性を判定するために必要な現行基準の問題点とあるべき底質基準の考え方を整理し、次いで 8.3 節において、特定重金属類・PAH 類を対象とした底質基準（ガイドライン）設定に関する提案を行う。さらに、8.4 節以降においては、既存の「技術指針」においてダイオキシン類対策の考え方として不足している知見や今後導入すべき視点を抽出するとともに、より一般的に重金属類、PAH 類を含めた有害化学物

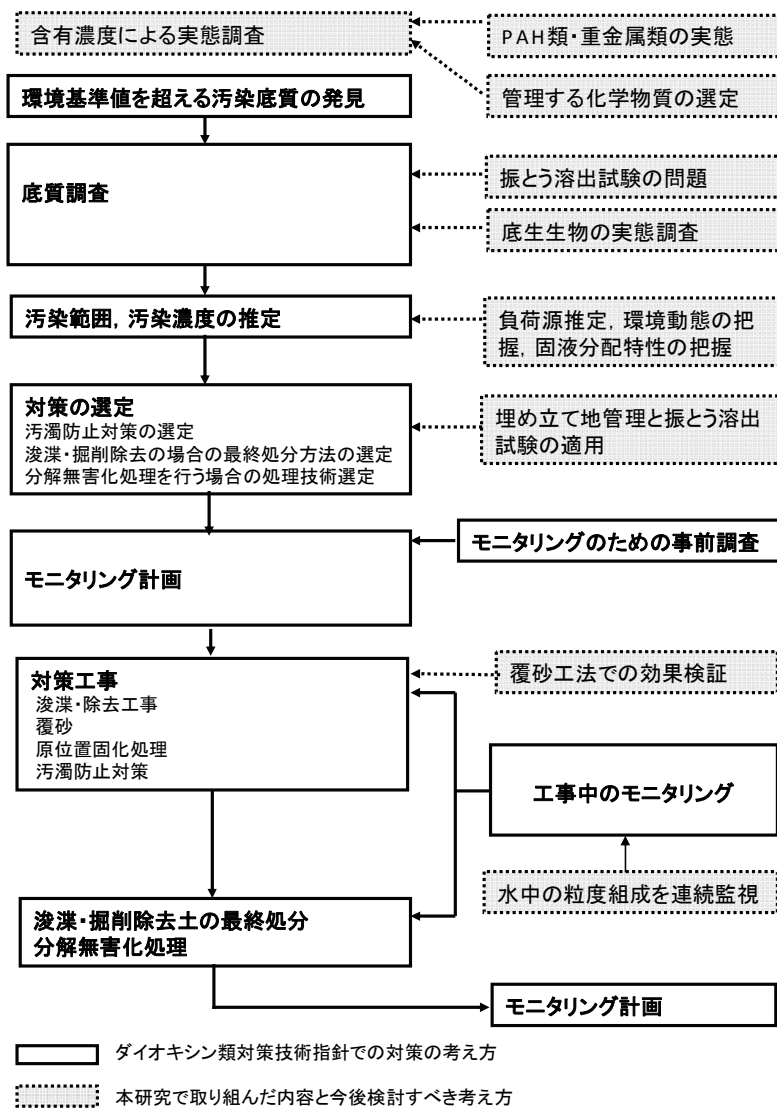


図-8.1 「港湾における底質ダイオキシン類技術指針」での対策の考え方と本研究で取り組んだ内容と今後検討すべき対応策の提案

質に対しても有効な対策スキームとするための改善方法を提案する。対策スキームの中では、特に底質調査計画立案の考え方、浚渫土砂の処分と振とう溶出試験の適用に関する注意点、浚渫工事によって発生する濁度の常時モニタリングにおける課題と対応策について、提案を行う。図-8.1には、「技術指針」で示されている既往の対策の考え方とともに、本研究の結果有害化学物質対策を進める上で配慮すべきであると抽出された技術課題を破線枠にて示している。8.4節から8.6節においては、図の対策スキームに沿って、現行の指針が有する課題に対して本研究によって得られた成果や改善点などの提案を述べる。

## 8.2 現行基準の問題点と含有濃度での管理の必要性

我が国においては、浚渫土砂の大部分は埋立て処分され、地盤としての安定化が図られた後に様々な用途に土地利用されてきた。今後もこのような有効利用を促進する必要があるが、埋立て地の土地利用に関連する土壤汚染対策法の改正が平成21年度に行われ、平成22年4月から施行されることとなった。それに伴って規制対象となる土地の範囲が拡大され、従来は有害化学物質を利用していた施設の廃止などに限定されていた調査契機が、3,000 m<sup>2</sup>以上の形質変更を行う場合に拡大された(鈴木, 2010)。また、天然由来の化学物質についても規制対象となったため、浚渫土砂を利用した土地造成には十分な注意が必要となった。従来、沿岸部の埋立て造成に利用する浚渫土砂に対しては、海洋汚染防止法による溶出基準で安全性が判定されてきた。しかしながら、土壤汚染対策法の基準には溶出濃度基準とともに含有濃度基準が存在すること、溶出濃度基準値のほとんどが海洋汚染防止法基準値の1/10というより低い数値であることから、埋立地では土壤汚染対策法の基準に適合しない場合が生じると予想される。土壤汚染対策法の基準が溶出濃度と含有濃度の2種類定められているのは、土壤中の有害物質をヒトが摂取する経路として、汚染土壌から有害物質が地下水に溶出し、その地下水を飲用等により摂取する経路とともに、汚染土壌を直接口から摂取する経路に着目しているからである。一方、浚渫土砂に対する海洋汚染防止法の考え方は、埋立地から雨水等によって、余水吐き等から海域に流出する状況でのリスクを想定しており、人の健康リスクに関連した化学物質の想定経路が異なることから、それぞれの法律で定められた基準が異なっている。

従来、浚渫を行う事業者の側では海洋汚染防止法に基づく溶出濃度基準への適合までしか考慮していない。浚

渫土砂の単なる処分地であれば人が飲用あるいは飛散によって有害物質を摂取するリスクはほとんどなく、直ちに土壤汚染対策法によって対策をとるべき対象とはならない。しかしながら、埋立て後に様々な土地利用を進める際には同法に基づく規制対象となるため、基準に適合しない事態が顕在化すると予想される。

土壤汚染対策法の含有濃度基準は、カドミウム、シアン、鉛、六価クロム、ヒ素、水銀、セレン、ふっ素、ほう素の重金属等の物質に対して設定されており、溶出濃度のみで港湾堆積物を管理するという現行の体系では対応できない。また、土壤環境基準を超過する濃度が検出された場合には、その浚渫土砂の処分場所の選定から見直さなければならない。従ってこれらの問題を予防するために、港湾堆積物中の含有濃度の測定を行いあらかじめ濃度レベルを把握することが重要である。この情報をもとにはじめて埋め立て場所や埋め立て場所の護岸構造の選定、埋立地の将来的な土地利用計画の策定を行うことが可能となるため、浚渫が予定される港湾堆積物に対しては含有濃度での測定が今後必要となると考えられる。

## 8.3 特定重金属類・PAH類を対象とした底質ガイドラインを設定する場合の考え方

有害化学物質の負荷は、背後の都市活動に伴い、様々な主体から発生している。これらの負荷は、港湾域に滞留しやがて堆積物中に蓄積され、一部が外海へ流出する。これまでは、有害化学物質に対して、生物の保全を含めた海域の環境を保全するために陸域からの負荷対策が必要であるという視点がなかった。下水の放流水や河川からの有害化学物質負荷量のほとんどが、最終的に港湾域に流入しその海底に堆積することから、陸域からの汚染負荷排出を低減させることが港湾環境を保全するために重要である。例えば、重金属類やPAH類は、港湾の後背域から広域的な汚染負荷がある事が知られている。そのうち重金属類は、水質として規制されているが、堆積物に蓄積し底質を悪化させているという観点では未規制であり、PAH類については水質の規制もなく、負荷源対策は進んでいない。底質に対して何らかの基準が設定されれば、堆積物の汚染に対する対策に法規制的な根拠が発生し、負荷源対策が可能になると考えられる。

日本の海域では、ヒトの健康の保護に関する項目(いわゆる健康項目)と、富栄養化対策や水産生物の棲息環境の保全等に対応した生活環境の保全に関する項目(生活環境項目)について水質環境基準が設定されている。健康項目については全国一律の基準であるのに対して、生活環境項目については海域の利用形態に応じて類型化

がなされており、類型毎に基準値が異なる。また、水質基準化を受けてそれぞれの海域での環境基準を達成するために、事業所毎の排水基準が設けられるなど、水環境の保全・対策が陸域で行われている。例えば中心的な生活環境項目の役割を果たしてきたCODについてみると、達成率については未だに不十分な点があるものの、対策の結果としてこれら3大湾の水質は次第に改善傾向にあるとされている(中央環境審議会, 2010)。また、環境省では、生物の棲息により直接的に影響を与える因子としての透明度や底層DOを水質環境基準に追加する方向で作業が進められている。生物棲息の観点からは、最近、水生生物を保全する目的で環境基準が追加され、亜鉛の環境基準が定められた。これはヒトの健康の保護が規制の目的ではないため、生活環境項目の一つとして整理され、生物の棲息特性に応じて水域が類型区分されている。さらに亜鉛の水質環境基準化を受けて、事業所からの排水基準も強化された。このように、次第に生物棲息の保全という立場から水質の基準化が図られつつあり、またそれに応じて陸域の対策も進められようとしている。

一方、底質の場合には、現段階ではもっぱら人の健康影響の観点からのみ基準化が図られており、生物や生態系への影響を考慮した基準化は図られていない。対象となる化学物質もダイオキシン類のみ環境基準が設定されている。その他の化学物質に対して、PCBと水銀に対して除去基準を設定しているにすぎない。

これまでの我が国の環境基準の設定に関する考え方に準拠した場合、底生生物への影響の観点からなんらかの基準を作成する場合には、人の健康に関する項目ではなく生活環境の保全に関する項目となり、生物の棲息特性を考慮して、場所に応じた類型化を行うことが必要である。すなわち、堆積物は、その場の生物の利用状況により堆積物の汚染の改善目標が異なることから、全国一律の基準ではなく、例えば、生活環境項目に見られる類型化と同様な類型を行って、それぞれの有機物と重金属の基準を定めて、底生生物の棲息にとって望ましい含有濃度を示すことが考えられる。底質の場合は、水質と比較するとヒトや底生生物への暴露経路が科学的に未解明な部分が多く化学物質の影響を評価しにくいことなどを考えると、環境基準を速やかに設定することは難しい。従って、基準値設定の前段階として、底質ガイドライン値という概念(その値を超過した場合には、何らかのより詳細な影響評価の検討を開始することを促す考え方)を用いて目標とする数値を設定することが考えられる。有機物については、上限だけではなく下限値も定めるといふ考え方も可能である。

これらの有害化学物質についての具体的基準値としては、底質ガイドライン値 ERL, ERM を日本の底生生物種と底質環境の状況を反映した数値に改訂したものを採用することが現実的であろう。人の健康影響ばかりでなく底生生物への影響を直接考慮したガイドライン値が米国で設定されており、本研究でも米国ガイドライン値をあてはめた場合にどの程度の港湾でその基準値 ERM, ERL を満たすかを検討した。現行の我が国の底質の環境基準値は、底生生物など生態系への影響を考慮した基準設定になっていない。従って、底生生物に対する化学物質の影響を評価する考え方を整理することが必要である。評価手法としては、米国のガイドライン値 ERL, ERM を日本の底生生物に適用できるように修正することが考えられる。まず、生態影響を調べる手順として、本研究によって日本の港湾堆積物で広範に存在が確認された生物種(シズクガイ、カタマガリギボシイソメなど)を対象として、いくつかの有害化学物質に対する毒性試験を行い、影響があると判定できる濃度(例えば半数致死濃度 LC<sub>50</sub>)を求める。このようにして選定された代表種に対する毒性試験結果(含有量に基づく値)に、米国のガイドライン値の基になった試験結果を加えて生物感受性曲線を描き、ERL や ERM の値を修正することにより、日本で棲息する底生生物への有害化学物質影響を加味した底質基準の設定を行うことができる。

本研究で行った全国港湾域での調査結果と名古屋港における調査結果や、底生生物調査結果は、ガイドライン値設定の参考になる事が期待できる。一方、PAH 類については、底生生物に対する影響以外に人の健康への直接影響の観点から汚染の実態把握をより進めた上で、仮に汚染の程度が高いと判定される場所が存在するようであれば、ダイオキシン同様の考え方で全国一律の基準値を設定することも可能である。

海域において底質ガイドライン値が設定されることにより、陸域からの新たな汚染負荷を低減するための対策が粒子状の汚染物質を中心に実施されることが考えられる。例えば下水道、浄化槽、農業集落排水施設等の生活排水処理施設の整備を進めることができる。また合流式下水道については、粒子状汚染物質の排出源となることから雨水滞水池の整備、雨水浸透施設の設置、遮集管の能力増強と雨水吐の堰高の改良、スクリーンの設置等の対策を推進が考えられる。工場などの事業場や、未規制事業場に関しては、有害化学物質排水規制、汚濁負荷の削減指導、下水道の整備による処理等の対策を進めることができる。都市域を背後に控える港湾域では、雨天時の路面排水からの粒子状物質の汚染負荷が大きい。従っ

て市街地では、分流式下水道の雨水部分からの負荷を調査するとともに、雨水浸透施設の設置による表面流出の抑制及び路面清掃の実施による汚濁物質の発生量抑制等による汚濁負荷削減を行うことにより、底質ガイドライン値を達成するための水環境保全対策が、都市域の流域圏で計画されることが期待できる。

#### 8.4 底質調査計画立案の考え方

「技術指針」において、底質調査は、汚染範囲を確定し、対策の選定を行う上で基礎的な情報を得るために行うことを目的としている。ダイオキシン類に対しては環境基準値が含有濃度で設定されていることから、環境基準値との比較のため、含有濃度で調査を行うこととしているが、重金属類や PAH 類など一般的な化学物質の場合には環境基準値が存在しない。現行の法体系では、人の健康に対する影響を考慮するため、溶出濃度で判定することとされている。本研究で示されるように、振とう溶出試験では検出されない化学物質であっても含有量調査では検出される場合が多い。浚渫などのように堆積物を移動させるときには、その堆積物に含まれる化学物質も一緒に移動することとなる。ダイオキシン類、PAH 類、重金属類などの有害化学物質は、有機物の多く、粒子が細かい堆積物に多く存在する。したがって、有害化学物質が堆積物にどの程度存在しているかを知る観点からは、含有量試験の結果に堆積物基本指標（有機物、粒径）の要素も加味して判定を行うことが必要である。

疎水性の有害化学物質に対して、固相濃度から平衡分配関係を仮定して計算した値と液相中の濃度は整合しないことが多いことが本研究の結果明らかになった。それらの主たる要因は、溶存態に含まれる有機物への疎水性有害化学物質の吸着と、固液分離時に通過した微細粒子への吸着である。現地調査の必須調査項目として、堆積物中の有機物量とともに間隙水中の DOC を加えることを提案する。

調査対象となる物質としては、海洋汚染防止法及び土壌汚染対策法に定められているものを評価する事が望ましい。しかしながらこれらには有機系化合物、金属類など多岐にわたる物質が含まれるため、すべての項目について面的な実態把握を行うためには膨大な調査が必要となり現実的ではない。そのため、重要度を勘案してある程度対象を絞った調査が必要となる。また、有害化学物質の移動性や輸送形態などを評価する場合には、有機物量や粒度組成などの堆積物基本指標を同時に測定することが重要である。その上で各港湾での汚染実態や浚渫土砂の利用計画などに応じて追加すべき化学物質を選定す

るべきであると考えられる。例えば、TBT は環境基準がなく、新たな排出もないが、海洋において船底塗料として過去に局所的な汚染が多く報告されている物質であり、浚渫土砂を有効利用しようとする際には注意が必要な物質である。

ダイオキシン類は、ダイオキシン類対策特別措置法において底質環境基準が設定され、適切な管理が定められており、監視が必要な物質である。公共用水域を対象とした調査結果より、5 港湾で環境基準値を超過する汚染が見いだされ、ダイオキシン類の汚染対策工事が急務となっている。一方、ダイオキシン類以外では、海洋汚染防止法で定められている「埋立場所等に投入する水底土砂判定基準」にある項目のうち、全国の港湾域における底質調査の結果、堆積物中の含有濃度が定量下限値以上であった地点が 1 地点以上ある物質は、金属類（ヒ素、カドミウム、クロム、6 価クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛、セレン、バナジウム、ベリリウム）とシアン、PCB であった。これらのうち、6 価クロムについては、クロムとしての管理が可能なおと、堆積物中での主要な存在形態とは考えられないことから、堆積物においてモニタリングする必要性は一般に高くないと考えられる。シアンについてもイオン化している物質で水に極めて溶けやすいことから、シアンの問題があるとすれば、すでに堆積物以前に水環境としての問題が大きいと考えられ、有害化学物質対策の対象とする必要性は低いと考えられる。土壌環境基準のうち含有量で基準が定められている物質にふっ素・ほう素が含まれる。ふっ素・ほう素は天然海水中に含まれる物質であるため、堆積物中にも自然に含有されるが、土壌環境基準との適合性の観点からは基礎的な情報が必ずしも多くない。従って、今後は溶出量や含有量の情報を集積し、必要に応じてモニタリング物質として加えることが考えられる。

一方、未規制物質の中では、PAH 類が注目される。PAH 類は、欧米諸国では汚染物質の代表物質としてあげられ、本研究でも ERM 値を超過した場所が見ついている。しかし、PAH 類については港湾堆積物を対象とした調査事例が殆どない。特定の港湾で調査したところ、面的な汚染に加えて局所的な汚染があることが判明した。また、有機物汚染および重金属類汚染とは PAH 類の汚染分布パターンが異なる結果が得られ、法的な管理対象物質だけのモニタリングでは見過ごされている汚染がある可能性がある。17β エストラジオール、ノニルフェノールやビスフェノール A などは環境ホルモンとして注目された物質群であるが、堆積物への蓄積がそれほど顕著ではないため、現段階で、どの港湾においても実態把握すべき



物質ではないと考えられる。

さらに、生物や生態系への影響を考慮する方法として、底生生物そのものを実態調査する方法が有効である。本研究によって、全国調査結果から 32 種類の底生生物が 10 地点以上の港湾調査点から見いだされた。これらは、我が国の港湾堆積物に共通して棲息している底生生物であると見なすことができるため、指標種として有効であり、それらの存在の有無や消長を調査することによって堆積物の化学汚染の程度を判断することが可能である。そのため、今後の底質調査には生物調査を同時に行うこととし、その際、これらの 32 種類の底生生物の現存量を調査することが提言できる。また、今後バイオアッセイ試験を行う候補生物として特に港湾域に広範に出現するカタマガリギボシイソメやシズクガイなどの底生生物が考えられる。これらの底生生物を指標種として用いれば、底生生物への化学物質影響を効率的に把握できる可能性があると考えられる。

#### 8.5 浚渫土砂の処分と振とう溶出試験の適用に関する 注意点

有害化学物質に汚染された浚渫土砂を最終処分する場合は、処分場所の護岸構造を選定する必要がある。この際、有害化学物質による汚染を評価する場合、振とう溶出試験の結果を用いることとなっている。浚渫した堆積物を、埋立土砂処分場へ排出する際の化学物質濃度レベルの判定基準は、振とう溶出試験で定められている。この判定基準は、平成 15 年 10 月に「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金属等を含む廃棄物に係る判定基準」として水質に対する規制との整合性を加味して定められ、ダイオキシン類の場合には振とう溶出試験値  $10 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  以下が該当する基準値である。

海洋汚染等及び海上災害の防止に関する法令及び国土交通省港湾局長通達によって、港湾の浚渫を行う前には、ダイオキシン類の含有濃度と振とう溶出試験について両方の試験を行うことが定められている（国土交通省港湾局、2008）。浚渫土砂がダイオキシン類に汚染されているかどうかの判定は含有濃度で行われ、環境基準値  $150 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{g}^{-1}$  を超過した汚染堆積物の場合には濃度レベルに応じて海上埋立処分場等への埋立処分がなされることになる。しかしながら、処分地の管理方法については振とう溶出試験の濃度レベルに依存して決定され、振とう溶出試験値が  $10 \text{ pg-TEQ} \cdot \text{L}^{-1}$  を超過した場合には、海面埋立て処分場の護岸断面には著しく厳しい構造上の要件が求められる。現行の「ダイオキシン類対策技術指針」

においてもこれらを考慮した対策スキームが示されている。

振とう溶出試験は、固液分離操作の違いにより、数値が大幅に変化することが問題となっている。本研究では、ダイオキシン類を対象として振とう溶出試験に影響する因子を実験により明らかにした。振とう溶出試験値は、ろ紙を通過する粒子画分のダイオキシンに大きく依存していることを示した。公定法の試験方法に合致するろ紙の中でも、用いるろ紙によって結果が大きく異なると、試験方法自体の信頼性を低くする。振とう溶出試験の値を安定化するためには、公定法において固液分離に使用するろ紙の規定を改善することが必要である。固液分離に用いるろ紙の粒子の捕捉能力を単に保持粒子径のみで規定するのではなく、保持粒子径での保持率も規定し、測定値のばらつきを小さくすることが必要である。有害化学物質に汚染された浚渫土砂を処分する場合、振とう溶出試験の結果を用いて判断することとなっているが、振とう溶出試験の固液分離操作には不安定な要素が多いことに留意しなければならない。従ってろ液中の濁度、粒子数、DOC を測定することを提案する。

また、振とう溶出試験は、堆積物の固相と平衡となる上澄水の濃度を推定する試験という理解がされているが、その理解に反して、振とう溶出試験のろ紙を通過した検液には微細粒子に吸着したダイオキシン類が多く含まれており、一方で、溶解性の部分は、6 時間の振とう時間では、固相から液相へのダイオキシンの移行が完了しておらず、固液平衡に到達していないことを本研究の結果は示している。さらに、検液に含まれる溶解性の有機物が測定結果に影響する。試験に用いる堆積物試料が指定されれば、含有濃度は理想的にはひとつに決まるのに対して、振とう溶出試験値は、試験法の影響を大きく受ける。したがって、水質に対する基準との整合が求められず、堆積物部分だけの環境管理が問題となる場合には、極力、含有量試験で管理することが望ましいと考えられる。水質に対する基準との整合が求められる場合には、振とう溶出試験を環境管理に利用する必要が出てくるが、振とう溶出試験の試験法と管理しようとする環境で生じている現象の類似性を担保する必要がある。

埋め立て地の余水を排水基準に適合させる観点から、現行の振とう溶出試験によって、 $1 \mu\text{m}$  の保持粒子径を持つろ紙で固液分離されたろ液を測定するということにはそれなりの妥当性がある。安定型の海面埋め立て処分場の余水処理の過程では、PAC(poly aluminum chloride)などの凝集剤を添加することにより、 $1 \mu\text{m}$  以下の粒子を凝集沈降させている場合が多く（辻、2005）、 $1 \mu\text{m}$  付近で線

を引き、それより小さい溶存性成分だけを含む振とう溶出試験検液で埋立地の構造を決定すれば、浸出水・処理水が排水基準に整合することをある程度担保できる。実際、高松港で PCBs 汚染堆積物を処理した時の放流水の監視結果によれば、凝集沈でん処理と砂濾過を併用することで、平均 SS 濃度で  $1,600 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  であった余水を、処理・放流水の平均 SS 濃度として  $1.6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  まで処理できしており、有害化学物質の排出を低減させる効果があると報告されている（辻，2005）。

実際の埋め立て環境と振とう溶出試験の条件とで、固液比や有機物濃度、溶出時間などは大幅に異なる。しかし、これらを実際の環境条件に近づけることは現実には容易ではなく、有機物濃度や有機物の質の予測も難しい。固液平衡の問題については、6 時間振とう溶出試験では平衡になっているとはいえ、長期の溶出を適切に評価できていないが、一方で雨水が土砂に触れて流出するまでの過程を考えると、実際の埋め立て地では表面流出の寄与も大きく、短時間の接触時間で考えることも一定の妥当性は持っている。また、振とう溶出試験は淡水（超純水）で実施しているが、淡水での試験と海水での試験とで振とう溶出試験結果に差がみとめられないことと、雨水の浸入による保有水からの排水を考えると、淡水で試験を実施するのは、妥当性を有していると考えられる。GA-100 のような粗い紙を用いれば、振とう溶出試験値は高くなることから、埋立地の構造判定としては安全側となるが余水の処理方法として PAC などの凝集剤を添加することにより、 $1 \mu\text{m}$  以下の粒子を凝集沈降させている場合には、粗い紙を用いた構造判定は、過剰な対策となることが考えられる。

## 8.6 浚渫工事によって発生する濁度の常時モニタリングにおける課題と対応策

ダイオキシン類汚染堆積物を浚渫する際、グラブなどによる堆積物の攪拌により濁りが発生する。浚渫工事を行っているときは、水中の濁度を監視し、あらかじめ設定した SS と濁度の相関関係をもとに水質管理を行っている。ここで問題なのは、監視している濁度をダイオキシン類の指標としているが、実際は、粘土+シルト分 ( $75 \mu\text{m}$  以下) の粒子にダイオキシン類が多く吸着している。水中の粒子画分を粒径別に測定できる計測器を用いることができれば、粒径ごとに吸着しているダイオキシン類の量がダイレクトに把握できることが期待でき、港湾域でのダイオキシン類の実現象の把握がより詳細にできることが期待できる。

中川ら（2008）は、シルトや粘土などの微細粒子の移

動現象を解明するため、東京湾羽田沖において、海底面極近傍での流速分布と浮遊懸濁物濃度分布の時間変動の対応関係について調べている。そこでは、底面での SS 濃度上昇時における浮遊粒子の粒径分布を、現地式粒度分布計 (Sequoia 社製・LISST100X) により測定している。この測定方法により微細粒子の粒径分布の変動を連続的に捕らえる事が可能であることが示されている。ダイオキシン類対策など、浚渫工事でのモニタリングに利用する場合の適用性は調べられておらず、精度の検証なども今後必要となるが、有望なモニタリング手法と期待されるため実用化に向けて研究開発を進める必要があると考えられる。浚渫工事におけるモニタリング方式として、このように連続的に浮遊粒子の挙動を把握することは重要であり、微細粒子の挙動を捕らえることができれば、ダイオキシン類由来による濁りを観測するには有効な手段となることが期待できる。

現地観測において、浮遊粒子に吸着したダイオキシン類の挙動を粒径別に把握するためには、予め各粒径ごとのダイオキシン類濃度を室内実験で測定しておき、その結果を基に現地での管理基準を設定する必要がある。現地堆積物試料はふるい分けおよび懸濁後静置沈降により、砂分 ( $2\text{mm}-75 \mu\text{m}$ )、粘土分 ( $5 \mu\text{m}$  未満) に分画することができる。砂分は、 $75 \mu\text{m}$  のふるい上に残った試料とし、シルト分及び粘土コロイド分は、堆積物試料を用いて調製した濁水を予備実験において決定した静置時間に基づいて静置し、濁水をろ過してろ紙上の捕捉物を試料とする方法などが考えられる。

浚渫除去などの対策工事において、工事に伴う二次汚染を防止するために有害化学物質の水中濃度を監視する必要がある。工事中に連続的にモニタリングするために、通常は当該化学物質濃度そのものではなく、水中の濁度で代替して監視している。しかし、濁度は水中に浮遊する粒子分の総量を測定していることになる。そのために、ダイオキシン類のように細かい粒子に選択的に吸着している物質の海域における実際の挙動を把握するには水中の粒子画分を粒径別に測定することが考えられる。粒径ごとに吸着しているダイオキシン類濃度をダイレクトに把握することができれば、本来監視すべきダイオキシン類濃度をとらえることができ、水中での濁り成分のうち、ダイオキシン類の挙動が把握でき浚渫工事を行う上で、ダイオキシン類の二次汚染拡散予測の精度が向上することに寄与できる可能性がある。

## 8.7 結論

本章では、港湾域における有害化学物質管理の目標に

向け、まず既往の技術指針では明確になっていない問題点や考慮されていない視点を抽出した。その上で、それらの問題点を解決するために必要な事項を以下の様に提案した。

(1) 特定重金属類と PAH 類について、含有濃度による底質ガイドライン値を設定する場合の考え方を提案した。これまでの環境基準の設定の考え方をを用いると、重金属類については、類型ごとに基準値を定め、生活環境の保全に関わる項目とし、PAH については、ヒトの健康に関わる項目として、全国一律の基準を定めることが可能である。底質ガイドライン値設定により粒子に付着した化学物質に対して、陸域での有害化学物質排出削減対策が推進されることが期待できる。

(2) 底質の環境基準に関する現行の法規制は、ダイオキシン類のみが対象で底生生物など生態系への影響を考慮した基準設定になっていない。底生生物に対する化学物質の影響を評価した基準を設定する方法の一例として、米国のガイドライン値 ERL, ERM を日本の底生生物に適用できるように修正することが考えられる。まず、生態影響を調べる手順として、本研究によって日本の港湾堆積物で広範に存在が確認された底生生物種（シズクガイ、カタマガリギボシイソメなど）を対象として化学物質に対する毒性影響を調べる。毒性試験結果と、米国のガイドライン値の基になった試験結果を加えて、生物感受性曲線を描き、ERL や ERM の値を修正することにより、日本で棲息する底生生物への有害化学物質影響を加味した底質ガイドラインの設定を行うことができる。

(3) 含有濃度は、理想的には値が一つに決まるのに対し、溶出濃度は測定方法によりばらつく。また、化学物質の物質収支を把握するためには、含有濃度を知ることが必要である。従って、堆積物中の有害化学物質の汚染実態や環境動態を把握するには含有濃度による調査が有効である。本研究により、基準が設定されているダイオキシン類や PCB の他に、重金属類（11 物質）及び PAH 類が底質において特に管理すべき物質として抽出された。また、有害化学物質の移動性や輸送形態などを評価する場合は、有機物量や粒度組成などの情報が必要である。従って、実態把握調査においては、必ずこれらの堆積物基本指標を同時に測定する必要がある。

(4) 疎水性の有害化学物質に対して、固相濃度から平衡分配関係を仮定して計算した値と液相中の濃度は整合しない場合が多いことが本研究の結果明らかになった。それらの主たる要因は、溶存有機物への疎水性有害化学物質の吸着と、固液分離時に通過した微細粒子への吸着である。現地調査の必須調査項目として、堆積物中の有

機物量とともに間隙水中の DOC を加えることを提案する。

(5) 有害化学物質に汚染された浚渫土砂を処分する場合、振とう溶出試験の結果を用いて判断することとなっているが、振とう溶出試験の固液分離操作には測定値を不安定にさせる要素が多いことに留意しなければならない。従って、液中の濁度、粒子数、DOC を測定することを提案する。一方、埋め立て地からの雨水が土砂に触れて流出するまでの過程を考えると、実際の埋め立て地では表面流出の寄与も大きく、短時間の接触時間で考え粒子性の有害物質の寄与が含まれる現行の溶出試験を用いることも一定の妥当性は持っていると考えられ、その意味では埋め立て地での余水処理において振とう溶出試験の結果を用いて監視することは妥当である。

(6) 浚渫除去などの対策工事において、工事に伴う二次汚染を防止するために有害化学物質の水中濃度を監視する必要がある。工事中に連続的にモニタリングするために、通常は当該化学物質濃度そのものではなく、水中の濁度で代替して監視している。しかし、濁度は水中に浮遊する粒子分の総量を測定していることになる。そのために、ダイオキシン類のように細かい粒子に選択的に吸着している物質を管理するには、適切な管理とっていない。つまり、水中の粒子画分を粒径別に測定できれば、粒径ごとに吸着しているダイオキシン類濃度をダイレクトに把握することができるため、本来監視すべきダイオキシン類濃度をとらえることができ、浚渫工事中のモニタリングが合理的にできる可能性がある。粒度組成を連続的に監視できる装置は実用化されており、そのような機器を用いたモニタリングをおこなうことを提案する。

## 9. 結論

本研究では、有害化学物質を適切に管理するという目標に対して取り組まなければならない技術課題を抽出し、その解決策を示した。堆積物中の有害化学物質管理上の問題としては、管理すべき有害化学物質の選定、底生生物群集と堆積物環境の関係、有害化学物質の環境動態の把握、有害化学物質測定上の問題、覆砂による有害化学物質溶出抑制効果を取り上げた。これらの問題を解明するために、全国港湾域及び特定港湾での詳細な現地調査や現場の堆積物を用いた室内実験を行い、有害化学物質管理の考え方を提案した。以下に本研究で得られた結論を示す。

### 9.1 港湾域における堆積物中の有害化学物質管理

#### (1) 港湾域における堆積物中有害化学物質含有量調査

全国の港湾域における浚渫予定場所での汚染実態の調査を行い、さらに港湾域の汚染を考える上で、自然条件、社会条件などの諸条件がそろっている名古屋港を選定し、港湾域の平面分布の特徴を考察したところ、海洋汚染防止法令の埋め立て処分に関する金属類等の判定基準で定められている物質のなかで、フッ化物、有機塩素化合物系溶媒、農薬については、全国港湾域で、含有濃度を測定したところ、全ての地点で検出されなかった。これらの物質は堆積物へ蓄積しないことが物理化学特性からも明らかであることから管理は必要ない物質として選定できる。

本研究における現地調査で得られた以上の知見から、法律上義務的に溶出濃度を測定すべきとされているものから、堆積物では常に検出限界であるものを除いた金属類(11物質:ヒ素、カドミウム、クロム、6価クロム、銅、鉛、水銀、ニッケル、亜鉛、セレン、バナジウム、ベリリウム)と、ダイオキシン類、PCB シアンが港湾域でモニタリングすべき化学物質として挙げるができる。

浚渫を計画している場所では、ダイオキシン類の環境基準値(150pg-TEQ・g<sup>-1</sup>)を超過しているところはなかった。堆積物で検出された物質のうち、ほぼ全地点で検出された物質はヒ素、亜鉛、鉛、銅、ニッケル、クロム、水銀、カドミウムであった。

化学物質含有濃度と堆積物の物理的特性との関係は、重金属類の場合は、中央粒径が小さいほど濃度が高い相関関係があった。ダイオキシン類の場合は、泥中 TOC 含有濃度が高くなるに従い、高い相関関係があった。

全国港湾域における浚渫工事などを計画している場所での重金属類調査結果と米国の底生生物への影響に対す

るガイドライン値 ERM 及び ERL と比較したところ、ERM 値を超過した検体が、亜鉛、ニッケル、水銀あるいはクロムについて存在していることがわかった。鉛、銅、カドミウム、ヒ素、銅、鉛については、ERL から ERM の範囲の検体が約 45%を占めていた。

港湾域の汚染は、点源によるものと後背域からの面源によるものがある。名古屋港では重金属類と PAH では平面濃度分布が違っていることがわかった。重金属類の多くの物質は、河口域で非常に高く、港奥部から港口へ向かって濃度が減少しており、TOC とよく似た濃度分布であった。一方 PAH 類は、港奥部に局所的な汚染があり、港内に特定の汚染源があるため、重金属類と PAH 類とは港湾域への堆積挙動が違っていると考えられる。特定港湾での PAH 類は、港奥部の一部の範囲において ERM 値を超過していた。

名古屋港の PAH 類では、異性体間の比をとることによって汚染起源を分離できることを示した。PAH 類の平面分布調査結果からは、PAH 類の濃度は港奥よりもやや港口側の地点で高く、PAH 類の組成から見ても、都市流出由来のものに加えて、やや湾口側の地点で工場由来のものが付加されている可能性が指摘できた。

#### (2) 港湾域における底生生物群集と堆積物環境の関係

堆積物中の化学物質含有濃度、底生生物群集の実態を整理しこれらの基礎データを得ることを目的とし、港湾堆積物中の全国調査及び名古屋港において詳細調査を行い、共通で棲息する代表種を抽出した。さらに底生生物群集と堆積物基本指標ならびに重金属類の関係について解析を行ったところ、全国及び名古屋港の港湾堆積物から出現した底生生物種類数は、422 種類であり、そのうち 10 地点以上で出現した共通の種は 32 種であった。こうした共通種は、イソギンチャク目の種、シズクガイ、ホトトギスガイ、シノブハネエラスピオ、ダルマゴカイなど有機汚濁に強い種が多かった。

底生生物湿重量と種類数それぞれについて、堆積物中の TOC との関係調べた。TOC が増加するにつれてその環境で棲息しうる底生種類数の上限は減少する傾向にあった。一方、底生生物湿重量については TOC 含有量によって傾向が異なり、TOC が 2%以下では棲息しうる底生生物湿重量は TOC の増加とともに増加する傾向にあったが、TOC が 2%以上では TOC の増加とともに減少する傾向にあった。

重金属類の影響についての変数を 1 つにすることを考え、各元素の測定結果を、米国の底質ガイドライン値を基準として点数化した総合指標として特定重金属汚染指標を提案し検討した。特定重金属汚染指標、有機物量、

粒径を独立変数とした重回帰分析の結果、特定重金属類汚染指標が大きくなるほど底生生物の種類数が小さくなる回帰係数が得られた。

ニッケル、クロム、ヒ素、銅については、ERM を超えた地点でも棲息する底生生物種類数の多い海域が存在していることや汚染の進んだ海域での試料数が少ないことから、今回の調査から明確に重金属類と底生生物の関係を議論することはできなかった。カドミウムと水銀、鉛については、強い毒性が示唆され、ERL に相当する軽微な影響は、米国の ERL よりも低い汚染濃度で認められた。ただし、底生生物種類数の見かけの重金属濃度依存性が貧酸素などの別の支配的な要因を強く受けている可能性があることを考慮する必要がある。かなりの影響が考えられるとされる ERM 値については、水銀については ERM を超える汚染のあった場所においても、20 種類を超える底生生物が存在していることや、また、カドミウム、鉛については、ERM 程度の汚染の進んだ海域が今回の調査地点に含まれなかったことから、今回の調査結果に基づいて ERM の妥当性を議論することはできなかった。亜鉛については、米国での ERL, ERM をそのままわが国の底生生物への重金属の影響のガイドライン値とすることに今回の測定データの上からは矛盾が少ないと考えられるが、重金属の影響で底生生物種類数が制限されているのか、貧酸素など有機物汚染の影響で種類数が制限されているのか、分離した影響の同定が難しかった。

### (3) 港湾域における有害化学物質の環境動態の把握

名古屋港を例に、疎水性有機化学物質のうち PAH 類を対象として、汚染の起源や履歴、今後の予測を含む化学物質の動態を明らかにするための現場調査および室内実験を行った。固相・液相間の吸着・脱着関係と現地堆積物中の粒子態、溶存態の分配平衡関係をあきらかにするための現地観測、室内実験を設計し、様々なパラメータの評価を行った結果を Mass Balance Model に適用し、名古屋港における PAH 類の環境動態について考察をしたところ、PAH 類の固液間（堆積物粒子-間隙水間）の濃度の関係は、吸着実験では、既往の相関式よりも堆積物中の有機物含有量の影響をより強く受け、また疎水性の化合物がより強く吸着することが明らかになった。現場堆積物（混合層上部）では一部の高疎水性の物質でより水に溶けやすい現象が見られた。この疎水性 PAH 類の可溶化の原因として、現場試料では、純水と異なり間隙水中に PAH 類を吸着する黄色に着色した有機物が存在し、このことが、PAH 類の水相への分配を増加させていることが考えられる。一方、脱着試験においては、21 日を経過してもなお、予測される平衡関係までの脱着が進行せず、

疎水性有機化学物質の脱着に長時間を要することがわかった。

混合層上部に存在する PAH 類は間隙水への可溶化のため、間隙水中の疎水性 PAH 濃度が、堆積物直上の海水中濃度よりも高くなる現象が認められた。このことから、混合層上部へ粒子の形態で堆積した PAH 類の一部は、間隙水中に移行し、さらに拡散によって、海水中へ回帰することが考えられる。

環数が少なく、比較的疎水性が低く揮発しやすい Naphthalene では、海水への流入量の 61%はそのまま港外へ流出し、9%が大気へ揮発していることがわかった。堆積物との収支では流入量の 42%が沈降するが、一方で、残りは混合層へ移行して堆積物から海水中への溶出量は、1.9%が溶出し、さらに、巻き上げによる海水への回帰量は 13.8%が海水へ回帰すると推定された。対して、環数が多く疎水性が高く揮発し難い Benzo(b)fluoranthene では、海水への流入量の 59%は、そのまま港外へ流出し、大気への揮発はほぼ 0%であった。堆積物との収支では、流入量の 60%がそのまま沈降するが、堆積物から海水中への溶出量は、0.2%が溶出し、さらに巻き上げによる海水への回帰量は 19%が海水へ回帰すると推定された。環数の多い PAH 類ほど港内へ堆積しやすいことが推察される。以上のことから環数が多い PAH 類ほど港内へ堆積し、またその分解速度は極めて遅く長期に渡って堆積物中に残留することが示された。

### (4) 堆積物中の有害化学物質測定上の問題

堆積物中の有害化学物質測定上の問題に着目して、含有濃度と溶出濃度の二重測定を負担を軽減するために、5 港湾 21 試料を対象ダイオキシン類の含有量試験と振とう溶出試験を行い、含有濃度及び堆積物中の有機物含有量から溶出濃度を推定することの適用性について調べた。さらに、振とう溶出試験の問題点を明確にして、試験値に影響を与える因子を明らかにした。ダイオキシン類含有濃度と有機物含有量とから、その堆積物と平衡にある水相濃度を計算し溶出濃度を推定した。水俣港の場合は振とう溶出試験において、固液分離に用いたろ紙が他の港湾で用いたものと異なっており、微細粒子に吸着したダイオキシン類がろ紙を通過したことが、推定値を高くしている原因と考えられた。一方、残りの 4 港湾のうち、千葉港と伏木富山港では堆積物中ダイオキシン類含有濃度と平衡にある水相濃度と溶出濃度が TEQ レベルでは整合していたが異性体組成の検討から固液平衡よりも粒子の漏れによって強く結果が左右されることがわかった。田子の浦港と大阪港の場合は、推定値が実測の溶出量試験値よりも高くなる幅が大きく、この理由は、振とう溶

出試験で低塩素の異性体が測定限界以下になり、実測の溶出濃度が低めに評価されたためと考えられた。

ダイオキシン類振とう溶出試験の結果は、純水、海水の差やろ過量には影響を大きくは影響を受けないが、溶存性画分を得る際の微細粒子の通過が大きく影響することが明らかになった。ろ紙メーカーが示している保持粒子径が1  $\mu\text{m}$  の試験条件に適合するろ紙であっても、異なる厚さや異なる太さのガラス繊維を織ったろ紙を用いて調製した検液では、ダイオキシン類振とう溶出試験値が異なる値をとり、測定結果に対してろ紙の選択が測定値に大きな影響を及ぼした。振とう溶出試験公定法の固液分離に使用するろ紙の規定に関して、保持粒子径における保持率を併記するなどして、より細かく固液分離方法を規定し、測定値のばらつきを小さくする必要がある。

ろ紙を通過した微細粒子に吸着したダイオキシン類が、振とう溶出試験値に大きく寄与していることがわかった。また、ろ液中の濁度とダイオキシン類濃度の相関図において濁度を0としたときに想定されるダイオキシン類濃度、すなわち微細粒子に吸着したダイオキシン類を除いたものは、固相濃度から分配平衡関係を仮定して計算した値とは整合しなかった。この原因としてろ液中の溶存性有機物に吸着したダイオキシン類が存在することと、6時間の振とうでは固相と水相とが平衡に至らないことが考えられる。

#### (5) 覆砂による有害化学物質溶出抑制効果

覆砂による堆積物中の化学物質（ダイオキシン類）の長期的な溶出抑制効果を検証することを目的として、堆積物近傍におけるダイオキシン類の挙動を鉛直一次元の移流・拡散方程式を基本として構築し、室内実験、長期溶出予測計算により、覆砂による溶出抑制効果の定量的な評価を試みた。また、有害化学物質拡散防止マットを用いた覆砂による溶出抑制効果について評価したところ、室内実験により覆砂による化学物質の溶出抑制効果が確認でき、覆砂厚を増加させることで、化学物質溶出を効果的に抑制できることが判明した。モデル計算の結果、有害化学物質拡散防止マットを用いることで、従来の覆砂と比べ、ダイオキシン類の溶出をより効果的に抑制できることが示唆された。有害化学物質拡散防止マット下層部で汚染堆積物から溶出するダイオキシン類を捕捉し、直上水への溶出を抑制する効果がモデルによって検証できた。また、室内実験の結果から、圧密によって一時的に溶出フラックスは上昇するものの、長期的な観点から見ると圧密の有無による差はほとんどないことが判明した。また、有害化学物質防止マットを利用したことにより、汚染底泥と覆砂材の混合が見られなかったことから、

施工時に汚染堆積物の巻きあげを少なくする効果があることが明らかになり、有害化学物質拡散防止マットは有効な汚染対策工法であることが提案できる。

#### (6) 港湾域における有害化学物質管理の今後のあり方

港湾域における有害化学物質管理の目標に向け、まず既往の技術指針では明確になっていない問題点や考慮されていない視点を抽出した。その上で、それらの問題点を解決するために必要な事項を以下の様に提案した。

特定重金属類と PAH 類について、含有濃度による底質ガイドライン値を設定する場合の考え方を提案した。これまでの環境基準の設定の考え方をを用いると、重金属類については、類型ごとに基準値を定め、生活環境の保全に関わる項目とし、PAH 類については、ヒトの健康に関わる項目として、全国一律の基準を定めることが可能である。底質ガイドライン値設定により粒子に付着した化学物質に対して、陸域での有害化学物質排出削減対策が推進されることが期待できる。

底質の環境基準に関する現行の法規制は、ダイオキシン類のみが対象で底生生物など生態系への影響を考慮した基準設定になっていない。底生生物に対する有害化学物質の影響を評価した基準を設定する方法の一例として、米国のガイドライン値 ERL、ERM を日本の底生生物に適用できるように修正することが考えられる。まず、生態影響を調べる手順として、本研究によって日本の港湾堆積物で広範に存在が確認された底生生物種（シズクガイ、カタマガリギボシソメなど）を対象として化学物質に対する毒性影響を調べる。毒性試験結果と、米国のガイドライン値の基になった試験結果を加えて、生物感受性曲線を描き、ERL や ERM の値を修正することにより、日本で棲息する底生生物への有害化学物質影響を加味した底質ガイドラインの設定を行うことができる。

含有濃度は、理想的には値が一つに決まるのに対し、溶出濃度は測定方法によりばらつく。また、化学物質の物質収支を把握するためには、含有濃度を知ることが必要である。従って、堆積物中の有害化学物質の汚染実態や環境動態を把握するには含有濃度による調査が有効である。本研究により、基準が設定されているダイオキシン類や PCB の他に、重金属類（11 物質）及び PAH 類が底質において特に管理すべき物質として抽出された。また、有害化学物質の移動性や輸送形態などを評価する場合は、有機物量や粒度組成などの情報が必要である。従って、実態把握調査においては、必ずこれらの堆積物基本指標を同時に測定する必要がある。

疎水性の有害化学物質に対して、固相濃度から平衡分配関係を仮定して計算した値と液相中の濃度は整合しな

い場合が多いことが本研究の結果明らかになった。それらの主たる要因は、溶存有機物への疎水性有害化学物質の吸着と、固液分離時に通過した微細粒子への吸着である。現地調査の必須調査項目として、堆積物中の有機物量とともに間隙水中の DOC を加えることを提案する。

有害化学物質に汚染された浚渫土砂を処分する場合、振とう溶出試験の結果を用いて判断することとなっているが、振とう溶出試験の固液分離操作には測定値を不安定にさせる要素が多いことに留意しなければならない。従ってろ液中の濁度、粒子数、DOC を測定することを提案する。一方、埋め立て地からの雨水が土砂に触れて流出するまでの過程を考えると、実際の埋め立て地では表面流出の寄与も大きく、短時間の接触時間で考え粒子性の有害物質の寄与が含まれる現行の溶出試験を用いることも一定の妥当性は持っていると考えられ、その意味では埋め立て地での余水処理において振とう溶出試験の結果を用いて監視することは妥当である。

浚渫除去などの対策工事において、工事に伴う二次汚染を防止するために有害化学物質の水中濃度を監視する必要がある。工事中に連続的にモニタリングするために、通常は当該化学物質濃度そのものではなく、水中の濁度で代替して監視している。しかし、濁度は水中に浮遊する粒子分の総量を測定していることになる。そのために、ダイオキシン類のように細かい粒子に選択的に吸着している物質を管理するには、適切な管理となっていない。つまり、水中の粒子画分を粒径別に測定できれば、粒径ごとに吸着しているダイオキシン類濃度をダイレクトに把握することができるため、本来監視すべきダイオキシン類濃度をとらえることができ、浚渫工事中のモニタリングが合理的にできる可能性がある。粒度組成を連続的に監視できる装置は実用化されており、そのような機器を用いたモニタリングをおこなうことを提案する。

## 9.2 今後の研究課題

本研究では、固相 - 液相間での疎水性有機化学物質の分配について議論をし、測定法上の問題の検討を踏まえて、従来の振とう溶出試験による液相濃度での管理を縮減し、含有量試験によって固相側の評価を提案した。しかし、液相側の基準が、その影響はおおむね人の健康に限定されたものとはいえ、水質環境基準という参照すべき基準が存在し、また、その 10 倍を目途とした排水基準が設定され、埋め立て地の余水の処分などの際にも比較する対象が存在するのに対して、固相側の基準は土壤汚染対策法などに一部示されている基準はあるものの人の健康や生物への影響を判定するための確固とした基準が

存在していない。測定法上の問題などの技術的な点から言えば、固相側で管理することが望ましいのは明らかであるが、どのような基準を参照して管理するかについては、さらに検討を要し、また、その影響対象が人の健康ではなく、生態系であるとするなら、全国一律ではなく、港湾ごと、または海域ごとに定めるのが、これまでの考え方に整合している。したがって、固相側での管理を進める具体的な方法については、今後の検討課題となる。

また、固相 - 液相間の平衡については、測定法上の問題を解決したとしても、本研究で示されるように、堆積物中有機物の含有濃度、溶存態有機物濃度などに固液平衡が左右され、しかも、これまで言われている相間式が十分に適用できない場合もあり、より細かい要因の分析が必要である。泥中有機物の代替にブラックカーボン含有量、また、溶存態有機物をさらに細かい成分に測定することなど化学的な検討とともに、 $K_{oc}$  という考え方で整理すること自体についても問い直されなければならないが、十分に、その点について結論を得るには本研究では至らなかった。結局のところ、対象の堆積物試料を持ってきて試験をしない限り、実際の固液分配はわからないという可能性もある。また、疎水性有機化学物質以上に重金属類は堆積物中の酸化還元電位に依存して複雑な挙動をすることが知られているが、重金属についての固液平衡については、本研究では対象外とした。今後、重金属類についても、溶出濃度による管理から含有濃度による管理に移行しようとする場合には、必ず必要になる重要な視点である。

堆積物汚染の管理では、汚染物質の港湾内での挙動を知ることが必要である。本研究では、1 box model による簡易な解析を実施しているが、このモデルにおける推定は、港湾内での海水の流動、微細粒子の堆積、微細粒子の巻き上げに大きい影響を受ける。これらを簡易に推定することは難しく、本研究では 4 地点での堆積フラックスの観測結果のみから推定している。流体モデルは、それ自体が、大きな研究分野となっており、また、流体モデルに水質現象を組み込む研究も盛んに行われていることから、より、実用的な港湾域での有害化学物質の運命予測モデルを作成することが今後の課題である。

有害化学物質汚染対策では、覆砂工法をとりあげて、有害化学物質汚染防止マットによる工法を提案した。港湾域における有害化学物質管理の方法は様々な方法が考えられ、本論文では評価していない施工性や長期のマットの変状のリスク、台風や津波の際の挙動など、様々な要因を実際には考えておく必要がある。有害化学物質対策の視点が本研究では中心に取り組んでいたが、浚渫土

砂の有効利用や港湾機能の維持，防災などの視点も取り入れながら，港湾の管理で実際に役に立つ有害化学物質管理方法を提案することが必要である。

(2010年8月13日受付)

## 謝辞

港湾域における堆積物中の有害化学物質管理に関する大きな動きとして，含有濃度によりダイオキシン類の底質環境基準設定（平成14年），ロンドン条約96年議定書批准に伴う海洋汚染防止法令の改正（平成15年）がありました。本研究は，筆者が「港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針」の作成，ロンドンダンプ条約96年議定書批准に伴う「浚渫土砂の海洋投入及び有効利用に関する技術指針」の作成を担当したことをきっかけに行うこととなりました。本研究の遂行と論文の執筆にあたっては，多くの皆様からご指導とご協力を賜りました。とりわけ港湾空港技術研究所 研究主監 中村由行博士からは，有害化学物質研究を目指すきっかけをつくっていただきました。研究手法，解析，論文執筆にあたり長きに渡り，懇切丁寧にご指導を賜りました。また，研究成果の質を高めるため多くのお時間を割いていただき議論をさせていただきました。海洋・水工部長 栗山善昭博士には，本論文のとりまとめについてご助言をいただきました。地盤・構造部長 菊池喜昭博士には，本稿の査読を懇切丁寧していただき，貴重な御意見を賜りました。沿岸環境研究チームリーダー 桑江朝比呂博士には，研究手法ならびにデータ解析手法についてご指導いただくとともに，論文の質を高めるために多くのご意見をいただきました。主任研究官 井上徹教博士には，現地調査の手法についてご指導・ご助言を賜りました。主任研究官 三好英一氏，主任研究官 細川真也氏には，所内での勉強会などを通じてご指導ならびにご助言を賜りました。斎藤愛美氏には，本論文の校正においてご協力をいただきました。海洋環境情報研究チーム チームリーダー 鈴木高二朗氏，研究官 田中陽二博士には，現地観測データの解析について多大なご協力をいただきました。国土交通省 港湾局国際・環境課，中部地方整備局 港湾空港部 海洋環境・技術課，三河港湾事務所，名古屋港湾空港技術調査事務所の関係各位には，現地調査の遂行にご協力いただきました。千葉県，富山県，静岡県，北九州市，熊本県の関係各位には，底質調査データをご提供いただきました。大阪市，山口県の関係各位にはダイオキシン類対策に関する議論を通じ多くの事例を参考にさせていただきました。とともに，底質調査データをご提供していただきました。

本論文は，博士学位論文として，京都大学に提出したものである。京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター 田中宏明教授には，本研究成果を環境工学の視点で，実務へ応用する手法についてご指導をいただきました。また有害化学物質管理の今後のあり方をとりまとめ，社会に貢献することが大切であるというご指導を賜りました。京都大学大学院 地球環境学 藤井滋穂教授には，現地調査結果のまとめ方や学位論文のとりまとめについてご指導を賜りました。京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター 清水芳久教授には，固液平衡に関する内容についてご指導をいただくとともに，本研究成果を実務で使うといった観点でまとめることの大切さについてご指導ならびにご助言を賜りました。京都大学大学院 工学研究科附属 流域圏総合環境質研究センター 山下尚之講師，中田典秀助教には，学位論文のとりまとめにおいて多くのご指導を賜りました。京都大学 防災研究所 流域災害研究センター 平石哲也教授（元 海洋・水工部長）には，本研究を実施する上で多大なご指導及びご助言を賜りました。東京工科大学 応用生物学部 浦瀬太郎教授（元 東京工業大学大学院 理工学研究科 土工学専攻 准教授）には，有害化学物質研究の手法，解析，論文執筆に関して懇切丁寧にご指導を賜りました。多くのお時間を割いていただき，研究成果の質をあげるためにご指導を賜りました。

以上，ここに記して深甚なる謝意を表します。ダイオキシン類の底質環境基準が設定されてから今年で8年経過しました。この論文が有害化学物質管理における実務において少しでも役立てれば幸いです。

## 参考文献

- 有田正光，池田裕一，中井正則，中村由行，道奥康治，村上和男（1998）：水圏の環境，東京電機大学出版局，p404.
- 井上徹教，中村由行（2000）：流速の変化に伴う堆積物からのリンの溶出速度の応答，海岸工学論文集，Vol. 47，pp.1081-1085.
- 奥谷喬司（2001）：日本近海産貝類図鑑，東海大学出版会，1221p.
- 奥村浩幸，浦瀬太郎，金子尚弘，内藤了二，中村由行（2007）：港湾浚渫土への多環芳香族炭化水素類の吸着実験と覆砂効果の予測，土木学会第62回年次学術講演会概要集，pp.297-298.
- 今井章雄（2004）：水環境におけるフミン物質の特徴と役割，水環境学会誌，第27巻 第2号，2-5.



- 今島実 (1996), 環形動物 多毛類 シリス科・ゴカイ科・シロガネゴカイ科・スピオ科・タケフシゴカイ科・カンザシゴカイ科, 生物研究社, 530p.
- 今島実 (2001): 環形動物多毛類Ⅱ, 生物研究社, 542p.
- 今島実 (2007): 環形動物 多毛類Ⅲ, 生物研究社.
- 岡田博有 (2003): 堆積学—新しい地球科学の成立, 古今書院, 219p.
- 尾崎則篤, 棚池誠, 小島啓輔, 金田一智規, 福島武彦 (2005): 大気および水環境中の PAH の発生と拡散, 土木学会環境工学研究論文集, 第 42 巻, pp.1-8.
- 川本克也 (2006): 環境有機化学物質論, 共立出版, 315p.
- 環境省 (2006): ダイオキシン類の排出量の目録 (排出インベントリー).
- 環境省 水・大気環境局水環境課 (2005): 平成 16 年度ダイオキシン類底質対策基礎調査報告書, 116p.
- 環境庁 (1999): ダイオキシン類緊急全国一斉調査結果について (平成 10 年度実施).
- 環境庁水質保全局水質管理課 (2000): ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル,  
<http://www.env.go.jp/water/dioxin/teishitsu-m.pdf>
- 衣笠泰広, 井上徹教, 中村由行, 内藤了二 (2007): 底質ダイオキシン類に関する物質循環過程のモデル化, 第 41 回日本水環境学会年会講演集, pp.274.
- 金容珍, 大迫政浩 (2002): 疎水性有機汚染物質の溶出試験の現状と展望, 廃棄物学会論文誌, 13, pp.341-350.
- 楠井隆史 (1990), 水環境とバイオアッセイ第 1 回バイオアッセイ総論, 用水と排水, 第 4 巻, 第 10 号, pp.96-97.
- 国土交通省港湾局 (2008): 港湾における底質ダイオキシン類対策技術指針 (改訂版).
- 国土交通省港湾局環境整備計画室 (2004): 平成 15 年度港湾底質環境の保全に関する調査報告書.
- 国土交通省港湾局環境整備計画室 (2003): 平成 14 年度港湾環境の保全に関する調査報告書.
- 小島圭二, 田村昌三, 島田莊平, 石井英二, 田中勝, 登坂博行, 中杉修身, 山川稔 (2000): 廃棄物処分・環境安全用語辞典, 丸善株式会社, 493p.
- 駒井幸雄, 古武家善成, 清木徹, 永淵修, 村上和仁, 小山武信, 蛸灰谷喬 (1998): 瀬戸内海における底質中重金属濃度の分布と変化, 水環境学会誌, 第 21 巻, 第 1 号, pp.743-750.
- 寒川喜三郎, 日色和男 (1996): 最新の底質分析と化学動態, 技報堂出版, 233p.
- 坂田祥昭, 小野寺涉, 亀ヶ森誠 (2006): 水底土砂のダイオキシン類溶出試験方法の問題点について, 環境と測定技術, 第 33 巻, pp.3-16.
- 清水芳久 (2000): 地中における NAPL の物理化学的挙動, 地下水水質の基礎, 日本地下水学会編, 理工図書, pp.113-124.
- 鈴木穰 (2010): 近年の地盤・水質問題の経緯と技術・研究面での対応, 土木技術資料, 52-6, pp.4-5.
- 田中俊逸 (2004): 土壌浄化に向けた腐食物質の利用, 水環境学会誌, 第 27 巻 第 2 号, pp.22-27.
- 中央環境審議会 (2002): ダイオキシン類対策特別措置法に基づく水質の汚濁のうち水底の底質の汚染に係る環境基準の設定等について (答申), pp.1-11.
- 中央環境審議会 (2010): 今後の土壌対策の在り方について (答申), pp.1-11.
- 辻博和, 角田省吾, 岡田哲一 (2005): ダイオキシン類汚染底質の対策技術, 廃棄物学会誌, 16, pp.84-97.
- 内藤了二 (2003): 「港湾における底質ダイオキシン類技術指針」の策定について, 環境と測定技術, 第 30 巻, pp.24-32.
- 内藤了二 (2004): 港湾における底質ダイオキシン類対策の最近の取組みについて, 環境と測定技術, 第 31 巻, 第 8 号, pp.32-35.
- 内藤了二, 浦瀬太郎, 中村由行 (2007): 港湾域における底泥ダイオキシン類含有量による溶出量の推定, 土木学会論文集 G, 第 63 巻 第 4 号, pp.425-434.
- 内藤了二, 中村由行, 浦瀬太郎, 金子尚弘 (2007): 港湾域の底泥中化学物質濃度と底生生物叢の関係, 環境工学研究論文集, 第 44 巻, pp.7-16.
- 内藤了二, 中村由行, 浦瀬太郎, 奥村浩幸 (2008), 名古屋港の港湾堆積物に含まれる PAH 類の環境動態, 水環境学会誌論文, 第 31 巻 第 9 号, pp.549-557.
- 内藤了二, 浦瀬太郎, 中村由行, 田中陽二, 日置幸司, 中出浩靖 (2009), 名古屋港における底生生物種と底質基本指標の平面分布, 日本水環境学会年会講演集, pp.518.
- 内藤了二, 中村由行, 浦瀬太郎, 桑江 朝比呂 田中宏明 (2010), ダイオキシン類振とう溶出試験に与える影響因子, 水環境学会誌論文, 第 33 巻 第 7 号, pp.87-96.
- 中川康之 (1998): 内湾域における泥質の堆積過程に関する研究, 港湾技術研究所報告, 第 37 巻, 第 4 号, pp.113-133.
- 中川康之, 有路隆一, 松坂省一, 諸星一信, 八木宏, 灘岡和夫, 田中晋 (2008): 東京湾多摩川河口沖における底泥の巻き上げに関する現地観測, 海岸工学論文集, 第 55 巻, pp.516-520.
- 中村由行, 御子神学 (1994): 低 Reynolds 数乱流モデルを

- 用いた物質移動の解析, 水工学論文集, Vol. 38, pp. 223-228.
- 中村由行, 山崎智弘 (2004): 堆積物表層混合層と再懸濁層を考慮した化学物質の鉛直分布構造の解析, 独立行政法人港湾空港技術研究所報告, 第 43 巻, 第 3 号, pp.1-33.
- 中村由行 (2005): 底質試験の国際動向と化学物質動態研究の重要性, 環境毒性学会誌, 第 8 巻, 第 2 号, pp.43-47.
- 中村由行 (2006): 底質汚染評価のためのバイオアッセイ, 水環境学会誌 第 29 巻 第 8 号 pp.438-443.
- 中村由行, 内藤了二, 衣笠泰広, 藤村貢, 井上徹教, 浦瀬太郎 (2009), ダイオキシン類溶出抑制のための新しい覆砂工法の提案, 第 46 回土木学会環境工学研究フォーラム講演集, pp.28-30.
- 西村三郎 (1992): 原色検索 日本海岸動物図鑑, 保育社, 425p.
- 日本ベントス学会 (2003): 海洋ベントスの生態学 459p.
- 日本沿岸域学会 (2004): 沿岸域環境事典, 共立出版, 265p.
- 日本生態学会環境問題専門委員会(1975): 環境と生物指標 2-水界編一, 共立出版, 310p.
- 日本水環境学会関西支部 (2003): アプローチ 環境ホルモナーその基礎と水環境における最前線一, 技報堂出版, 278p.
- 橋本俊也, 柳哲雄, 武岡英隆, 高田秀重 (1998): 東京湾の PCB 分布・堆積モデル. 沿岸海洋研究, 第 36 巻 第 1 号, pp.77-82.
- 原田憲一 (1999): 層序学と堆積学の基礎, 愛智出版, 386p
- 濱田典明, 高菅卓三, 後藤壽久, 関友博, 吉田幸広, 塩崎卓哉, 林篤宏, 杉田和俊 (2006): 水底土砂の溶出試験に関する共同研究に基づく標準方法の提案, 第 17 回環境化学討論会講演要旨集, pp.338-339.
- 東山茂 (2004): 浚渫土砂の発生・処分の実態と今後の展望について, HEDORO.No.90, pp.14-16.
- 古米弘明 (2006): 都市水循環系における濁物の流れと持続的水利用, 環境化学学会誌, 第 19 巻 第 5 号. pp.425-434.
- 北隆館 (1965): 新日本動物図鑑 (上).
- 細見正明 (2005): 有害物質に関する底質基準と底質対策, 廃棄物学会誌, Vol.16, No. 2, pp.73-83.
- 松村真人, 大澤健二, 武本敏夫 (2009): 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, 都土木技術支援・人材育成センター年報, pp.113-121.
- 南山瑞彦, 鈴木穰 (2004): 湖沼底泥中の多環芳香族炭化水素類(PAH)の存在実態と対策の可能性, 環境工学研究論文集, 第 41 巻, pp.497-506.
- 村上和男 (1998): 閉鎖性内湾域の海水浄化に関わる水理・水質環境に関する研究, 東北大学学位論文, p271.
- 山崎智弘, 中村由行, 加賀山亨, 益永茂樹 (2005): 堆積物中に含まれる有機スズ類の水中回帰に関する現地調査. 海岸工学論文集, 第 52 巻, pp.971-975.
- 山崎智弘, 中村由行, 益永茂樹 (2006): 港湾域における有機スズ化合物の存在特性と水中回帰に関する現地調査, 土木学会論文集 G, 第 62 巻, No.3, pp.287-296.
- 山崎智弘, 益永茂樹 (2007): 港湾堆積物からの化学物質溶出モデル, 海岸工学論文集, 第 54 巻, pp. 1231-1235.
- 山廻邊伸充 (2004): 港湾工事における濁り影響予測の「手引き」の策定について, HEDORO.No.92, pp.6-9.
- 山本裕史, 原田淳, 清水芳久, 松井三郎 (1998): 活性汚泥処理プロセスにおける微量有機汚染物質の挙動: フミン質の影響, 土木学会論文集, No608/VII-9, pp.1-12.
- 横田勇 (1989): 分配係数の理論的予測法, 水質汚濁研究, 第 12 巻, 第 4 号, pp.250-257.
- 若林明子 (2003): 化学物質と生態毒性 改訂版, 丸善株式会社, 457p.
- 渡辺信久, 酒井伸一, 高月紘. 有機スズ化合物の環境動態と運命予測 (1989): 環境科学会誌, 第 2 巻, 第 4 号, 275-286
- Bailey, S. E. and Palermo, M. R. (2005): Equipment and Placement Techniques for Subaqueous Capping, *DOER Technical Notes Collection (ERDC TN-DOER-R9)*, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Berner, R. A. (1980): Early diagenesis, A Theoretical Approach, pp.35-37, Princeton Series in Geochemistry, Heinrich D. Holland, Editor
- Boudereau, B. P. (1994): Is burial velocity a master parameter for bioturbation? *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1994, Vol. 58, Issue 4, pp.1243-1249
- Brannon, J. M., Pennigton, J. C., Davis, W. M. and Hayes, C. (1995): Fluoranthene  $K_{doc}$  in sediment porewaters, *Chemosphere*, Vol.30 (3), pp.419-428.
- Brion, D. and Pelletier, E. (2005): Modeling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. *Chemosphere*, Vol.61, pp.867-876.
- Cardwell, R.D., Keithly, J.C. and Simmonds, J. (1999): Tributyltin in U.S. market-bought seafood and assessment of human health risks., *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol.18, pp.567-577.

- Charles, A. N., James, A. A., Michael, E. F., Joseph, H. K. and James P. M. S. (2007): Continental Margin Sedimentation, Special Publication Number 37 of the International Association of Sedimentologists, 549p.
- Chlou, C.T., Malcolm, R. L., Brlnton, T. I. and Klle, D. E. (1986): Water Solubility Enhancement of Some Organic Pollutants and Pesticides by Dissolved Humic and Fulvic acids. *Environ. Sci. Technol*, **Vol.20**, pp.502–508.
- Davis, J. A., (2004): The long-term fate of polychlorinated biphenyls in San Francisco Bay (USA). *Environmental Toxicology and Chemistry*, **Vol. 23**, No. 10, pp.2396–2409.
- Fletcher, C. L. and Mckay, W. A. (1993): Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and Dibenzofrans (PCDFs) in the Aquatic Environment – A Literature Review, *Chemosphere*, **Vol. 26**, pp. 1041–1069.
- Fuller, C. C., van Geen, A., Baskaran M. and Anima, R. (1999): Sediment chronology in San Francisco Bay, California, defined by  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , and  $^{239,240}\text{Pu}$ . *Marine Chemistry*, **Vol.64**, pp.7–27.
- Gobas, F., Z'granggen, M. N. and Zhang, X. (1995): Time Resoponse of Lake Ontario Ecosystem to Virtual Elimination of PCBs. *Environmental Science and Technology*, **Vol.29**, pp.2038–2046.
- Govers, H. A. J. and Krop, H. B. (1998): Partition Constants of Chlorinated Dibenzofurans and Dibenzo-p-dioxins, *Chemosphere*, **Vol. 37**, pp. 2139–2152.
- Greenfield, B. K. and Davis J. A. (2005): PAH fate model for San Francisco Bay. *Chemosphere* **Vol.60**, 515–530.
- Hayduk, W. and Laudie H. (1974): Prediction of Diffusion Coefficients for Nonelectrolytes in Dilute Aqueous Solutions, *AIChE Journal*, **Vol. 20**, pp. 611–615.
- Hornbuckle, S. J., Jermiason, J. D., Sweet, C. W. and Elsenrelch, S. J. (1994): Seasonal Variations in Air-Water Exchange of Polychlorinated Biphenyls in Lake Superior. *Environmental Science and Technology*, **Vol.28**, pp.1491–1501.
- Hansen, B., GPaya-Perez, A.B., Rahman, M. and Larsen, B. R. (1999): QSARs for Kow and  $K_{oc}$  of PCB Congeners: A critical examination of data, assumptions and statistical approaches, *Chemosphere*, **Vol.39(13)**, pp.2209–2228.
- Ikenaka, Y., Eun, H. Watanabe, E., Kumon, F. and Miyabara, Y. (2005): Estimation of sources and inflow of dioxins and polycyclic aromatic hydrocarbons from the sediment core of Lake Suwa, Japan, *Environmental Pollution*, **Vol.138**, pp.529–537.
- Karickhoff, S. W., Brown, D. S. and Scott, T. A. (1979): Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, *Water Research*, **Vol. 13**, pp. 241–248.
- Karickhoff, S. W. (1983): Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems, *Journal of Hydraulic Engineering*, **Vol. 110**, pp. 707–735.
- Kjeller, L. O. and Rappe, C. (1995): Time Trends in Levels, Patterns, and Profiles for Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, and Biphenyls in a Sediment Core from the Baltic Proper, *Environmental Science & TechnoLogy*, **Vol. 29**, pp. 346–355.
- Kumata, H., Sanada, Y., Takada, H. and Ueno, T. (2000): Historical trends of N-Cyclohexyl-2-benzothiazolamine, 2-(4-Morpholinyl) benzothiazole and other anthropogenic contaminants in the urban reservoir sediment core, *Environmental Science and Technology*, **Vol.34**, pp.246–253.
- Long, E.R., MacDonald, D.D., Smith, S.L. and Calder, F.D. (1995): Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments, *Environmental Management*, **Vol.19**, pp.81–97.
- Long, E.R. and MacDonald, D.D. (1998): Recommended uses of empirically derived, sediment quality guidelines for marine and estuarine ecosystems, *Human and Ecological Risk Assessment*, **Vol.4**, pp.1019–1039 .
- Luo, X., Chen, S., Mai, B., Yang, Q., Sheng, G. and Fu, J. (2006): Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China, *Environmental Pollution*, **Vol.139**, pp.9–20.
- Lyons, T., Ickes, J.A., Magar, V. S., Albro, C. S., Cumming, L., Bachman B., Fredette, T., Myers, T., Keegan, M., Marcy, K. and Guza, O. (2006): Evaluation of Contaminant Resuspention Potential During Cap Placement at Two Dissimilar Site, *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, **Vol.32**, pp. 505–514.
- MacDonald, D.D., Carr, R.S., Calder, F.D., Long, E.R. and Ingersoll, C.G. (1996): Development and evaluation of sediment quality guidelines for Florida coastal waters, *Ecotoxicology*, **Vol.5**, pp.253–278.
- Mackay, D., Vlahos, S. S. P., Gobas, F., Diamond, M. and Dolan, D. (1994): A rate constant model of chemical dynamics in a lake ecosystem: PCBs in Lake Ontario,

- Journal of Great Lake Research*. **Vol.20**, pp.625–642
- Miller, C. T. and Weber Jr, W. J. (1988): Modeling the Sorption of Hydrophobic Contaminants by Aquifer Materials –II, Column Reactor Systems, *Water Research*, **Vol. 22**, pp. 465–474.
- Moriwaki, H., Katahira, K., Yamamoto, O., Fukuyama, J., Yamazaki, H. and Yoshikawa, S. (2005): Historical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the reservoir sediment core at Osaka, *Atmospheric Environment*, **Vol.39**, pp.1019–1025.
- Naito, R., Uruse, T., Okumura, H., Nakamura, Y. and Tanaka, H. (2010): Environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of Nagoya port, 20th annual international conference on Soils, Sediments, Water, and Energy.
- Naito, R., Uruse, T. and Nakamura, Y. (2009): Estimation of leachability from the content of dioxins in sediment, Proceedings of 5th international conference on remediation of contaminated sediments.
- Naito, R. and Nakamura, Y. (2007): Formulation and application of the guideline for countermeasures against Dioxins in Japan, Proceedings of the Eighth International Conference on the Mediterranean Coastal Environment, pp947–pp958.
- Oros, D. R., Ross, J. R. M., Spies, R. B. and Mumley, T. (2007): Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) contamination in San Francisco Bay : A 10-year retrospective of monitoring in an urbanized estuary, *Environmental Research*, **Vol.105**, pp.101–118.
- Palermo, M. R., Maynard, S., Miller, J. and Reible, D. (1998a): Guidance for In-Situ Subaqueous Capping of Contaminated Sediments, *EPA 905-B96-004*, Great Lakes National Program Office, Chicago, IL.
- Palermo, M. R., Clausner, J. E., Rollings, M. P., Williams, G. L., Myers, T. E., Fredette, T. J. and Randall, R. E. (1998b): Guidance for Subaqueous Dredged Material Capping, *DOER Technical Report (DOER-1)*, U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS.
- Persson, N. J., Bucheli, T. D., Gustafsson, O., Broman, D., Naes, K., Ishaq, R. and Zebuhr, Y. (2005): Testing common sediment-pore water distribution models for their ability to predict dissolved concentrations of POPs in the Grenlandsfjords, Norway, *Chemosphere*, **Vol. 59**, pp.1475–1485.
- Persson, Y., Hemström, K., Öberg, L., Tysklind, M. and Enell, A. (2008): Use of a column leaching test to study the mobility of chlorinated HOCs from a contaminated soil and the distribution of compounds between soluble and colloid phases, *Chemosphere*, **Vol. 71**, pp.1035–1042,
- Pignatello, J. J. and Xing, B. (1996): Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles, *Environmental Science & Technology*, **Vol. 30**, pp. 1–11.
- Ross, J. R. M., Oros, D. R. (2004): Polycyclic aromatic hydrocarbons in the San Francisco Estuary water column: Sources, spatial distributions, and temporal trends (1993-2001). *Chemosphere*, **Vol. 57**, pp.909–920.
- Rothermich, M. M., Hayes, L. A. and Lovley, D.R. (2002): Anaerobic, Sulfate-Dependent Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Petroleum-Contaminated Harbor Sediment. *Environmental Science and Technology*, **Vol. 36**, pp.4811–4817
- Sabljić, A., Gusten, H., Verhaar, H. and Hermens, J. (1995): Qsar Modeling of log  $K_{oc}$  vs log  $K_{ow}$  Correlations, *Chemosphere*, **Vol. 31**, pp.4489–4514
- Schwarzenbach, R. P. and J. Westall (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater, Laboratory Sorption Studies, *Environmental Science & Technology*, **Vol. 15**, pp.1360–1367.
- Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. and Imboden, D.M. (2003): Environmental organic chemistry, second edition, John Wiley & Sons, pp. 291–305.
- Seth, R., Mackay, D. and Muncke, J. (1999): Estimating the Organic Carbon Partition Coefficient and Its Variability for Hydrophobic Chemicals, *Environmental Science & Technology*, **Vol. 33**, pp. 2390–2394.
- Sinkkonen, S and Paasivirta, J. (2000): Degradation Half-Life Times of PCDDs, PCDFs and PCBs for Environmental Fate Modeling, *Chemosphere*, **Vol. 40**, pp. 943–949.
- Suarez, M. P., Rifai, H., Palachek, R., Dean, K. and Koenig, L. (2006): Distribution of polychlorinated dibenzo - p-dioxins and dibenzofurans in suspended sediments, dissolved phase and bottom sediment in the Houston Ship Channel, *Chemosphere*, **Vol. 62**, pp. 417–429.
- Sun H., Tateda, M., Ike M. and Fujita M. (2003): Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore size and organic matters. *Water Research* , **37**: pp.

- 2960–2968.
- van Geen, A. and Luoma S. N. (1999): The impact of human activities on sediments of San Francisco Bay, California: an overview. *Marine Chemistry*, **Vol.64**, pp.1–6
- Terashima, M., Tanaka, S. and Fukushima, M. (2003): Distribution Behavior of Pyrene to Adsorbed Humic Acids on Kaolin, *J Environ Qual.*, **Vol.32**, pp.591–598.
- Urase, T., Nadaoka, K., Yagi, H., Iwasa, T., Suzuki, Y., Siringan F., Garcia T.P. and Thato T.T. (2006): Effect of urban emissions on the horizontal distribution of metal concentration in sediments in the vicinity of Asian large cities, *Journal of Water and Environment Technology*, **Vol.4**, pp.61–71.
- Yunker, B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D. and Sylvestre, S. (2002): PAH in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, **Vol.33**, pp.489–515.
- Yamashita, N., Kannan, K., Imagawa, T., Villeneuve, D. L., Hashimoto, S., Miyazaki, A. and Giesy, J. P. (2000): Vertical Profile of polychlorinated Dibenzo-p-dioxins, Dibenzofurans, Naphthalenes, Biphenyls, polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Alkyl Phenols in a sediment Core from Tokyo Bay Japan, *Environmental Science and Technology*, **Vol.34**, pp.3560–3567.
- Zheng, G. J., Man, B. K. W., James, C. W. L., Lam, M.H.W. and Lam, P. K. S. (2002): Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediment of a sub-tropical coastal wetland, *Water Research*, **Vol.36**, pp.1457–1468.
- Xia, G., Ball, W. (1999): Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent. *Environmental Science and Technology*, **Vol.33**: pp.262–269
- Venkatesan, M.I., de Leon, R. P. van Geen, A. and Luoma, S.N. (1999): Chlorinated hydrocarbon pesticides and polychlorinated biphenyls in sediment cores from San Francisco Bay. *Marine Chemistry*, 64, pp.85–97
- Weber Jr, W. J. and Miller, C. T. (1988): Modeling the Sorption of Hydrophobic Contaminants by Aquifer Materials -I, Rate and Equilibria, *Water Research*, **Vol. 22**, pp. 457–464.
- Weber Jr, W. J., Voice T. C., Pirbazari, M. Hunt, G. E. and Ulanoff, D. M. (1983): Sorption of Hydrophobic Compounds by Sediments, Soils and Suspended Solids -II, Sorbent Evaluation Studies, *Water Research*, **Vol. 17**, pp. 1443–1452.
- Zeman, A. J. (1994): Subaqueous Capping of Very Soft Contaminated Sediments, *Canadian Geotechnical Journal*, **Vol. 31**, pp. 570–577.
- Zhang, H., Eisenreich, S. J., Franz, T. R., Baker, J. E. and Offenberg, J. H. (1999): Evidence for Increased Gaseous PCB Fluxes to Lake Michigan from Chicago. *Environmental Science and Technology*, **Vol. 33**, No. 13, pp.2129–2137.

港湾空港技術研究所資料 No.1219

2010.12

編集兼発行人 独立行政法人港湾空港技術研究所

発行所 独立行政法人港湾空港技術研究所  
横須賀市長瀬3丁目1番1号  
TEL.046(844)5040 URL.<http://www.pari.go.jp/>

印刷所 株式会社 シーケン

Copyright © (2010) by PARI

All rights reserved. No part of this book must be reproduced by any means without the written permission of the President of PARI.

この資料は、港湾空港技術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、本報告書の全部または一部の転載、複写は港湾空港技術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。



古紙配合率70%再生紙を使用しています