

5. 排ガス及び排水中におけるPOP s 廃農薬の排出濃度の目安の算出方法

POP s 廃農薬の分解処理時に達成すべき排出目標（以下「排出目標」という。）については、媒体毎に以下の方法で設定した。

1. 排ガスに関する排出目標

排出目標の設定に当たっては、POP s 廃農薬の分解処理施設から排出される排ガスによって周辺の人々の健康及び生活環境に影響を与えることのないよう、周辺環境大気中のPOP s 廃農薬の濃度が、健康リスクを考慮して調査掘削等マニュアルで設定されているPOP s 廃農薬に係る大気中濃度指針値（表4）以下となることを基本とする。

設定方法としては、ポリ塩化ビフェニル（PCB）に係る大気の暫定環境基準（ $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ）から燃焼排ガスの暫定基準（ $0.25\text{ng}/\text{m}^3$ ）を設定する際に用いられた希釈倍率（500）を準用し、具体的には大気中濃度指針値をPOP s 廃農薬に係る大気中の環境目標と見なし、これに500を乗じる方法を用いた。（表1）

PCBにおける排ガス基準の設定方法を準用した理由は以下のとおりである。

- (1) POP s 廃農薬はPCBと同様の有機塩素系化合物であり、排ガスの大気中への希釈効果（拡散傾向）と関連する物理的特性である蒸気圧について、POP s 廃農薬の蒸気圧が、PCBのそれに近いこと。（いずれも 10^2Pa 以下）
- (2) PCBは、POP s 廃農薬と同じくPOP s 条約の規制対象物質であり、いずれも、同条約において利用可能な最良の技術（BAT）及び環境のための最良の慣行（BEP）の適用による分解処理が求められており、それぞれの分解処理に用いる技術はほぼ同じであることから、同程度の希釈倍率を適用することが適当と考えられること。

なお、今回排出目標の設定に用いた希釈倍率（500）は、他の大気汚染物質における希釈倍率と比較して小さく、結果として安全側に立った厳しい排出目標を与えるものである（表2）。

表1 排ガスに関する排出目標

POP s 廃農薬	①大気中濃度指針値 (ng/m^3)	②排出目標 ($\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$)	算出方法
アルドリン	0.000035	0.0175	②=①×500
クロルデン	0.00017	0.0085	
ディルドリン	0.000035	0.0175	
エンドリン	0.000071	0.0355	
ヘプタクロル	0.000035	0.0175	
DDT	0.0035	1.75	
BHC	0.0017	0.85	

表2 大気汚染物質に関する希釈倍率 (B/A)

対象物質	蒸気圧	環境基準 (A) ※	排ガス基準もしくは 指定物質抑制基準 (B)	B/A
ダイオキシン類	<10 ⁻⁴ Pa	0.6 pg-TEQ/m ³	100 pg-TEQ/m ³ N	167
PCB	<10 ⁻² Pa	0.0005 ng/m ³	0.25 ng/m ³	500
水銀	0.26 Pa	0.00004 ng/m ³	0.05 ng/m ³ N	1250
テトラクロロエチレン	1.9 kPa	0.2 ng/m ³	150~500 ng/m ³ N	750~2,500
トリクロロエチレン	7.8 kPa	0.2 ng/m ³	150~500 ng/m ³ N	750~2,500
ベンゼン	13.3 kPa	0.003 ng/m ³	50~1,500 ng/m ³ N	16,667~500,000

※ ダイオキシン類、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン は環境基準値
 水銀は、有害大気汚染物質に係る指針値
 PCBは、暫定環境基準値

2. 排水に関する排出目標

排水については、POPs廃農薬に係る環境水中濃度指針値 (表4) に10倍の希釈倍率を乗じた値を排出目標とした (表3)。希釈倍率として10を用いたのは、水質汚濁防止法における排水基準算出の考え方を準用したことによる。

なお、これらの目安は、調査掘削等マニュアルにおける大気中及び環境水中の環境管理指針値に基づいて算出されたものであるが、環境管理指針値は、POPs廃農薬による汚染の有無等を確認する上での目安として設定したものであり、農用地や公共用水域の安全性の評価に用いることを想定したものではないとされている点に留意する必要がある。

また、POPs廃農薬が環境中に継続的にかつ一定以上排出される場合には、排水に係る排出目標としては、環境中での生物への濃縮の観点からより低いレベルとすることが望ましいと考えられるが、POPs廃農薬の分解処理は現在残存するもののみが対象であり、その量及び分解処理に要する期間は限られていること、また、POPs廃農薬の生物中濃度は長期的に減少しており、現在では残留農薬基準値に比べて低いこと等を考慮し、ここでは生物濃縮の観点からの濃度設定は行わない。

表3 排水に関する排出目標

POPs廃農薬	①環境水中濃度指針値 (ng/L)	②排出目標 ng/L	算出方法
アルドリン	0.00026	0.0026	②=①×10
クロルデン	0.0013	0.013	
ディルドリン	0.00026	0.0026	
エンドリン	0.00053	0.0053	
ヘプタクロル	0.00026	0.0026	
DDT	0.026	0.26	
BHC	0.013	0.13	

表4 調査掘削等マニュアル【別添7】 農薬等に関する環境管理指針値一覧

農薬名等(別名)	ADI(一日摂取許容量) mg/kg体重		分析 法	大気中濃度 指針値	環境水中濃度 指針値	土壌濃度指針 値(溶出量)	処理指針値 (溶出量)	土壌濃度指 針値 (含有量)	備考							
	日本 注1	その他		注2 mg/m ³	注3 mg/L	注4 mg/L	注5 mg/L	注6 mg/kg								
POP_s農薬等																
BHC	0.0125	1975	PTDI(JM PR)	注7	0.005	2002	A	0.0017	0.013	0.013	0.13	注8	50	各指針値は異性体との含量としての値		
DDT	0.005	1975	PTDI(JM PR)		0.01	2000	A	0.0035	0.026	0.026	0.26	注8	50	各指針値は代謝物との含量としての値		
アルドリ	0.0001	1973	PTDI(JM PR)		0.0001	1994	A	0.000035	0.00026	0.00026	0.0026		4.1	ディルドリンとの含量としての値		
エンドリン	0.0002	1973	PTDI(JM PR)		0.0002	1994	A	0.000071	0.00053	0.00053	0.0053		8.3			
ディルドリン	0.0001	1973	PTDI(JM PR)		0.0001	1994	A	0.000035	0.00026	0.00026	0.0026		4.1	アルドリとの含量としての値		
クロルデン			PTDI(JM PR)		0.0005	1994	A	0.00017	0.0013	0.0013	0.013		20	各指針値はtrans-クロルデン、cis-クロルデン、trans-ノナクロル、cis-ノナクロル、オキソクロルデンの含量としての値		
ヘプタクロル			PTDI(JM PR)		0.0001	1994	A	0.000035	0.00026	0.00026	0.0026		4.1	各指針値は代謝物との含量としての値		
環境基準設定物質																
水銀及びその化合物							B	0.00004	注9	0.0005	注10	0.0005	注11	0.005	15	注12
チラム(チウラム)	0.0084	1999	ADI(JM PR)		0.01	1992	B	0.0029	注9	0.006	注10	0.006	注11	0.06		
砒素及びその化合物			PTWI(JECFA)		0.015	1988	C	0.00076	注9	0.01	注10	0.01	注11	0.1	150	注12
有機リン(パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメト、EPN)							C, D		注13	注14	注15					
パラチオン	0.005		ADI(JM PR)		0.004	1995		0.0014								
メチルパラチオン	0.015		ADI(JM PR)		0.003	1995		0.0010								
メチルジメト			ADI(JM PR)		0.0003	1989		0.00010								
EPN 注16	0.0014	2003						0.00049								

JM PR=FAO/WHO合同残留農薬専門家会議
 JECFA=FAO/WHO合同食品添加物専門家会議
 PTDI=暫定耐容1日摂取量
 PTWI=暫定的耐容週間摂取量

Aは「農薬等の環境残留実態調査分析法」に分析法が定められている物質
 Bは水質汚濁に係る環境基準について(昭46環告59)付表1又は4に分析法が定められている物質
 CはJIS K 0102「工場排水試験方法」に分析法が定められている物質
 Dは「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭49環告64)付表1に分析法が定められている物質

・指針値算定の考え方 (ADI等は最新の値を採用。有効数字2桁とし、端数は切り捨てとした。)

注1: 中央環境審議会・食品衛生調査会・食品安全委員会・残留農薬安全性評価委員会が設定された値。

注2: 大気中濃度指針値

大気中濃度指針値=ADI×体重(53.3kg)×大気への経路配分(0.1)÷一日呼吸量(15m³)

注3: 環境水中濃度指針値

環境水中濃度指針値=ADI×体重(53.3kg)×水への経路配分(0.1)÷一日水取水量(2L)

注4: 本マニュアルでは、土壌濃度指針値(溶出量)は、別途既存の規定がない限り、環境水中濃度指針値を採用することとしている。

注5: 土壌汚染対策法に基づく特定有害物質の埋立処分に関する判定基準(第二溶出基準)(土壌汚染対策法施行規則第24条及び同規則別表4)は、土壌溶出基準(土壌汚染対策法施行規則第18条及び同規則別表2)の10~30倍に設定されている。これを参考にして本マニュアルの処理指針値は、土壌濃度指針値(溶出量)の10倍とすることとした。

注6: 土壌濃度指針値(含有量)の設定方法

土壌濃度指針値(含有量)=ADI×体重(53.3kg)×土壌への経路配分(0.1)÷[生涯平均一日土壌摂取量(108.6mg)+生涯平均一日土壌皮膚接触量(463.8mg)×吸収率(0.04)]

ここでは以下のように設定している。

- ・生涯平均一日土壌摂取量=(一日土壌摂取量(子供)(200mg/日)×6(年)+一日土壌摂取量(大人)(100mg/日)×64(年))÷生涯年数(70年)
- ・生涯平均一日土壌皮膚接触量
 =[皮膚面積(子供)(0.5m²/日)×皮膚面積(子供)(2800cm²)×晴天率(0.6)×屋外で土に触れる率(子供)(7/7)×6(年)+
 皮膚面積(大人)(0.5m²/日)×皮膚面積(大人)(5000cm²)×晴天率(0.6)×屋外で土に触れる率(大人)(週末)(2/7)×64(年)]÷生涯年数(70年)
- ・吸収率: POP_s農薬の吸収率が異なるものの内、最大の値を用いた。出典: U.S. EPA, RAGS, Part E, Supplemental Guidance for Dermal Risk Assessment, Interim Guidance, 2001.
- ・有害物質の摂取量の算定方法は「土壌の摂取等による有害物質の摂取量の算定方法」(平成13年 土壌の含有量リスク評価検討会報告書)を採用した。

注7: JM PRの作成したPTDIはγ-BHC(リンデン)であるが、本マニュアルではこの値を用いることとした。

注8: パリゼル条約のPOP_s農薬の環境上適正な管理に関する一般技術ガイドラインにおいて、処理についての優先順位の低い“Low POPs Content”の区分を置き、その基準を50ppm以下としている。これを参考にBHC, DDTは、注6の計算式で算出される値より低い値の50ppmとした。

注9: 今後の有害大気汚染物質対策のあり方について(第7次答申)(平15.7.31中央環境審議会)の別表の水銀の値。

注10: 水質汚濁に係る環境基準について(昭46環告59)付表1「人の健康の保護に関する環境基準」の値(その表中では水銀及びその化合物は総水銀、砒素及びその化合物は砒素の値)。

注11: 土壌の汚染に係る環境基準について(平3環告46)別表の値(その表中では水銀及びその化合物は総水銀、砒素及びその化合物は砒素の値)。

注12: 土壌汚染対策法施行規則(平14環令29)第18条第2項別表3の値。

注13: 旧水質汚濁に係る環境基準: 有機リン(パラチオン、メチルパラチオン、メチルジメト、EPN)は検出されないこと(平成5年削除)。
 「検出されないこと」とは、4種の有機リン系農薬の合計が「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭49環告64)により排出水の汚染状態を検定した場合において、その結果が表中C,Dの検定方法の定量限界を下回ることとされており、Dにおいては、有機リン化合物の定量限界の値を0.1mg/lとしている。

注14: 土壌の汚染に係る環境基準について(平3環告46)別表の値。
 「検出されないこと」とは、4種の有機リン系農薬の合計が「排水基準を定める省令の規定に基づく環境大臣が定める排水基準に係る検定方法」(昭49環告64)により排出水の汚染状態を検定した場合において、その結果が表中C,Dの検定方法の定量限界を下回ることとされており、Dにおいては、有機リン化合物の定量限界の値を0.1mg/lとしている。

注15: 排水基準を定める省令(昭46総令35)第1条別表1の値。

注16: EPNの環境水中濃度指針値は、平成16年3月31日に定められた水質汚濁に係る指針値では、0.006mg/l(環境省水環境部長通知「水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の施行等について」)となっており、それを10倍した処理濃度指針値は0.06mg/lとなる。しかし、有機リン系農薬の基準としては4種の合計として定められている(注13参照)ため、表中の表記とした。なお、平成19年10月26日の厚生科学審議会生活環境水道部会では、EPNの水質基準を0.006mg/lから0.004mg/lに変更する方向で検討しているところである。

出典: 「理設農薬調査・掘削等マニュアル」(平成20年1月17日環境省水・大気環境局土壌環境課農薬環境管理室)

6. POPs 廃農薬処理技術の概要

POPs 廃農薬の処理に関しては、平成 13～14 年度において、①環境省廃棄物リサイクル対策部の委託による POPs 廃棄物処理基準等検討会、②環境省水環境部の委託による POPs 無害化処理技術検討会、③農林水産省生産局の委託による使用残農薬適正処理技術検討会で実証試験の検討が行われ、技術的留意事項では、焼却等 8 技術が示されている。

技術的留意事項における分解方式の名称	POPs 廃農薬の実証試験 () は実証実験実施当時の企業名	廃棄物処理法における 廃 PCB 等の分解施設 としての名称
焼却	直接溶融ロータリーキルン法 (月島機械(株))	(焼却施設) (温度条件として 1100°C)
	外熱式乾留炉+二次燃焼炉法 (三菱重工業(株))	
BCD法	BCD法 (株荏原製作所)	脱塩素化分解方式
金属ナトリウム分散体法	金属ナトリウム分散体法 (神鋼バンテック(株))	脱塩素化分解方式
水熱分解法	水熱分解法 (三菱重工業(株))	水熱酸化分解方式
超臨界水酸化法	超臨界水酸化法 (オルガノ(株))	水熱酸化分解方式
	超臨界水酸化法 (栗田工業(株)+株小松製作所)	
メカノケミカル法	メカノケミカル法 (住友金属工業(株))	機械化学分解方式
ジオメルト法	ジオメルト法 (宇部興産(株)、株鴻池組、株間組共 同企業体)	溶融分解方式
真空加熱法	真空加熱法 (株豊栄商会)	—

以下は、実証試験が行われた各処理技術の概要及び試験結果の概要を整理した。なお、各実証試験における廃農薬 POPs の分解率の算出は以下の方法で行った。分解率の算出は、各処理方法において処理対象物ごとに求めた。

- ・ 総投入量は、廃農薬 POPs の種類ごとに、処理量に処理対象物中の濃度を乗じて求めた。
- ・ 総排出量は媒体（排ガス、排水、スラグ等）ごとに、媒体中の排出量に濃度を乗じて求めた。
- ・ 各処理工程における媒体中の廃農薬 POPs 濃度が定量下限以下の場合は、分解率の算出は定量下限値を用いた。
- ・ 分解率は、システム全体について算出した。
- ・ システム全体の分解率は、総排出量の合計を、総投入量で除して求めた。
- ・ 異性体が存在する、または代謝体についても考慮すべき POPs 農薬（BHC、DDT類、クロルデン類、ヘプタクロル類）については、異性体の合計濃度、あるいは代謝物も合わせた合計濃度で分解率を算出した。

[直接溶融ロータリーキルン法(焼却施設、温度条件として1100℃)]

(1) 概要

① 燃焼設備

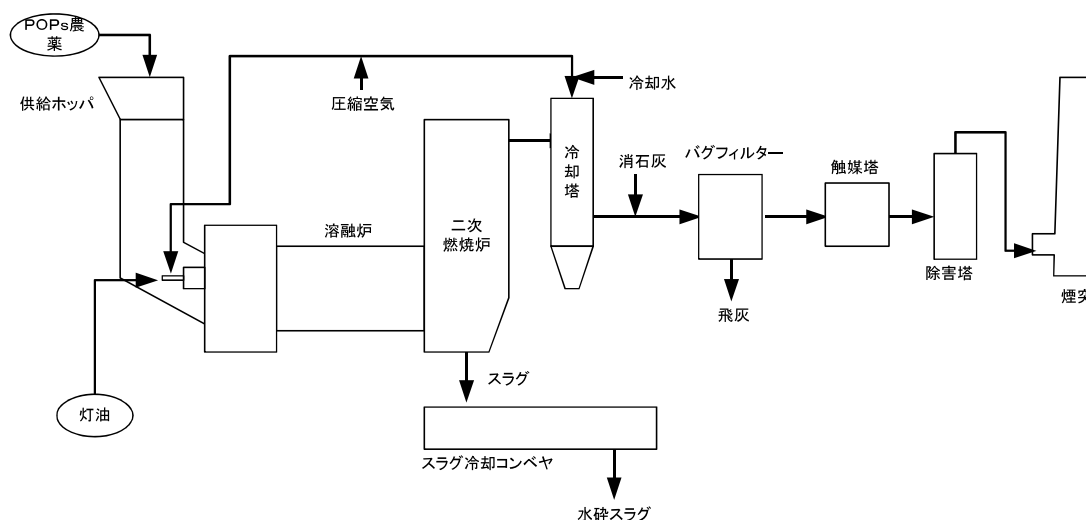
燃焼設備は、溶融キルン（φ1276×6400L）と二次燃焼炉（φ1688×2700H から成り、溶融キルン内で1,000～1,300℃で焼却、溶融され（キルン内滞留時間：1h）、発生ガスは二次燃焼炉にて1,000～1,100℃で再燃焼される。溶融スラグは、冷却コンベア上に落下し、水にて急冷される。

② 排ガス処理設備

塩化水素対策用の消石灰が噴霧され、バグフィルターで除じんされる。ダイオキシン類や窒素酸化物を高度処理するための触媒塔をへて、必要に応じて（水銀の有無）スクラバー、洗浄される。

③ 排水処理設備

実証試験では、排水処理設備は不要であったため（スクラバー未使用）、設置していない。排水が生じる場合は、必要に応じて関係法令等を満足するよう処理を行う。



直接溶融ロータリーキルン法のフロー

(2) 試験結果の概要

直接溶融ロータリーキルン法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬 POPs の種類	投入物に占める割合		実証試験結果（分解率）		5ナイン、6ナイン達成の可否	
	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
BHC類	93.16%	93.16%	99.999700	99.999967	○	◎
DDT類	4.41%	4.41%	99.999816	99.999915	○	◎
アルドリン	2.03%	2.03%	99.999980	99.999980	◎	◎
エンドリン	0.33%	0.33%	99.999245	99.999707	○	○

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[外熱式乾留炉+二次燃焼炉法(焼却施設、温度条件として1100℃)]

(1) 概要

① 燃焼設備

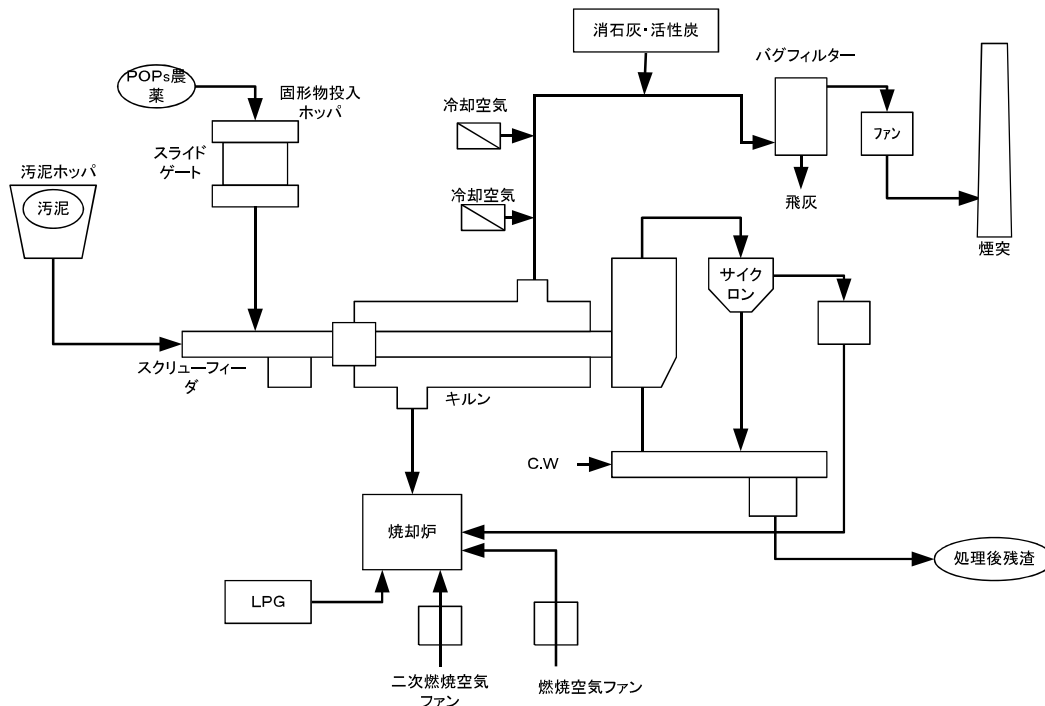
ロータリーキルン（φ500×5100L）に投入された廃農薬等を熱分解する（キルン炉内滞留時間：45min）。熱分解後の熱分解ガスは、ロータリーキルン加熱後、排ガス処理設備へ導かれる。炭化物及び灰分等は、キルン下端から系外へ排出される。

② 排ガス処理設備

ロータリーキルンで発生した熱分解ガスは、サイクロンで除じんされた後、2次燃焼炉で化石燃料とともに焼却（850℃前後）され、その排ガスは、ロータリーキルンを加熱した後、空気により冷却（160℃）され、消石灰+活性炭噴霧後バグフィルターで除じんされる。

③ 排水処理設備

実証施設では排水がないため、排水処理設備はない。排水が生じる場合は、関係法令等を満足するよう処理を行う。



外熱式乾留炉+二次燃焼炉法のフロー

(2) 試験結果の概要

外熱式乾留炉+二次燃焼炉法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入物に占める割合		実証試験結果(分解率)		5ナイン、6ナイン達成の可否	
	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
BHC類	68%	68%	99.999887	99.999897	○	○
DDT類	11%	11%	99.999799	99.999849	○	○
エンドリン	20%	20%	99.999868	99.999911	○	◎

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[BCD法(脱塩素化分解方式)]

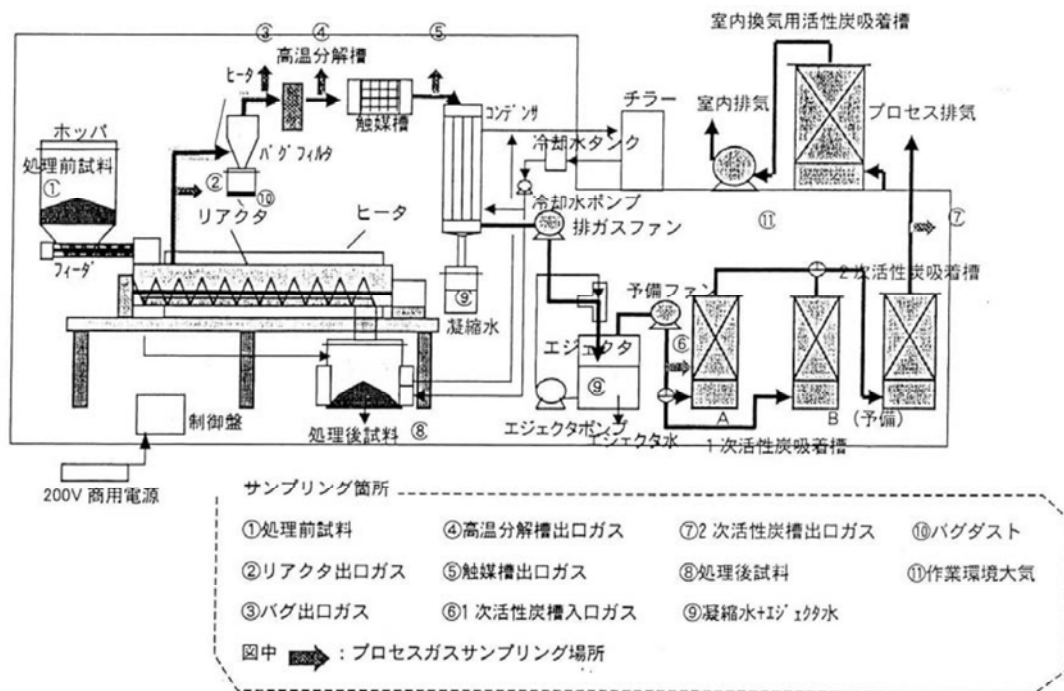
(1) 概要

① 原理

BCD法 (Based-Catalyzed Decomposition Process) は、有機塩素化合物に水素供与体、炭素系触媒 (不飽和系炭化水素) 及びアルカリを添加した後、窒素雰囲気下常圧下で 300~500°C に加熱し、脱塩素を図る方法である。

② 設備概要

間接的に加熱されたBCD法反応器に分解処理物を連続的に投入し、反応器中で分解対象物を分解する。反応器からの排ガスは高温分解槽及び触媒槽を通過中にさらに分解され、その後ガス冷却槽、エジェクタで冷却、洗浄される。さらに排ガスは2段階の活性炭吸着槽を通過した後大気中に排出される。ガス冷却槽、エジェクタから排水が回収される。



(2) 試験結果の概要

BCD法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農業POP s の種類	投入量 一回目	実証試験結果 (分解率)	
		一回目	5ナイン、6ナイン達成の可否 一回目
BHC類	濃度3,200,000 ng/g、 総量89,000 mg	99.99930	○
クロルデン	濃度5,300,000 ng/g、 総量120,000 mg	99.99955	○

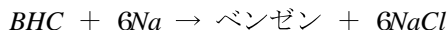
注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[金属ナトリウム分散体法(脱塩素化分解方式)]

(1) 概要

① 原理

金属 Na 分散体法は、金属 Na 微粒子を油中に分散させた金属 Na 分散体で有機塩素系化合物を脱塩素化する方法である。取り出した塩素は NaCl として回収される。例としてBHC及びクロルデンの反応式を以下に示す：

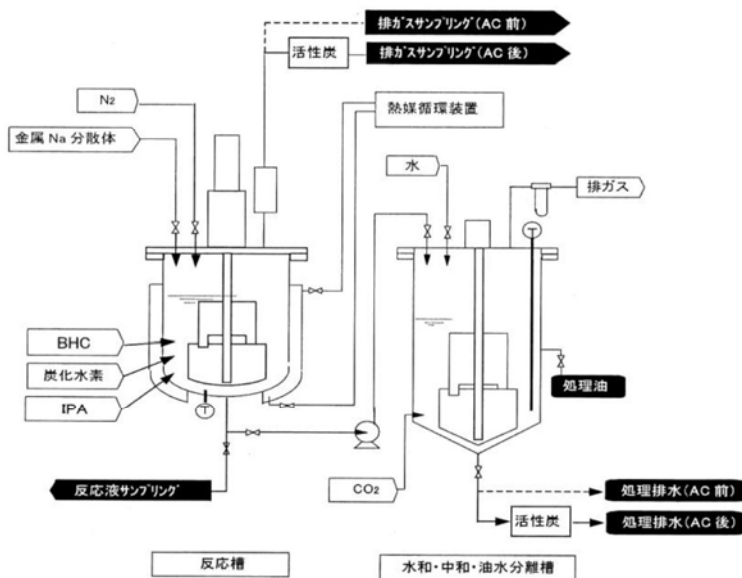


アルキルナフタレン類 etc.

金属 Na による還元反応であるため、処理物中に存在するダイオキシン類も同時に分解され、再合成されないのが特徴である。

② 排ガス・排水処理設備

脱塩素化反応工程における排ガスは、排ガス吸収瓶により揮発成分を吸収除去し、活性炭フィルターを通過させ清浄ガスとして大気放出される。処理排水は水和・中和・油水分離槽を通過させ活性炭処理される。



金属ナトリウム分散体法のフロー（例：BHC）

(2) 試験結果の概要

金属ナトリウム分散体法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入量(総量)		実証試験結果(分解率)		5ナイン、6ナイン達成の可否	
	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
BHC類	411,350ng	411,350ng	99.999900	99.999890	◎	○
クロルデン	72,000ng	72,000ng	99.999790	99.999810	○	○

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[水熱分解法(水熱酸化分解方式)]

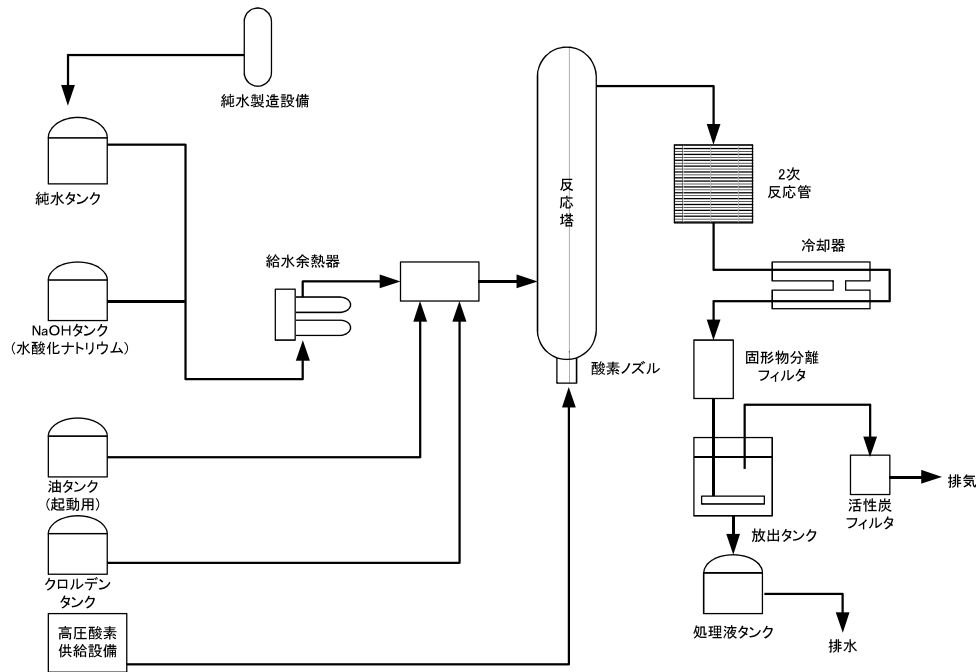
(1) 概要

① 原理

炭酸ナトリウムは高温では急激に溶解度が低下して 370°C 以上では、0.1% 以下の溶解度となるため、炭酸ナトリウムは熱水中では微細な結晶として存在する。水熱分解法はこの微細な炭酸ナトリウム結晶の活性を利用して難分解性の有機化合物を分解するものである。

② 設備概要

水熱分解装置では、供試農薬を液状とした上で、水 (H₂O)、水酸化ナトリウム (NaOH)、灯油 (昇温用) 及び酸素とともに高温・高圧の反応器内に供給し、脱塩素及び酸化分解により発生する CO₂、O₂ で (以上主に排ガス)、H₂O、NaCl、NaHCO₃、Na₂CO₃ (以上主に排水) が分解装置から排出される。水は NaOH (25 wt% 水溶液として供給) と混合後、高圧ポンプにより昇圧後 (常圧から 27 MPa)、給水予熱器にて昇温 (常温から約 340~350°C) させ反応器内に供給する。また供試農薬は同じく高圧ポンプにて昇圧し、混合器にて給水と混合させ反応器内に供給する。



水熱分解法のフロー

(2) 試験結果の概要

水熱分解法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬 POPs の種類	投入量 (総量)		実証試験結果 (分解率)		5ナイン、6ナイン達成の可否	
	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
クロルデン	135,000ng	135,000ng	99.99999995	-	◎	-
γ-BHC	729,900ng	729,900ng	-	99.99999870	-	◎

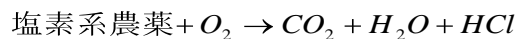
注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[超臨界水酸化法(1)(水熱酸化分解方式)]

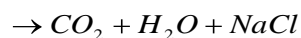
(1) 概要

① 原理

超臨界水酸化法は優れた反応溶媒特性を有する超臨界水中で酸化反応を起こすことによって、有機性の有害廃棄物を完全に分解する手法である。酸化剤としては空気、酸素、あるいは過酸化水素が用いられる。この反応に農薬中の炭素は二酸化炭素に、水素は水に分解され、塩素はイオン化して塩酸を生成する。濃度が高いときは、塩酸を中和して無機塩とする。

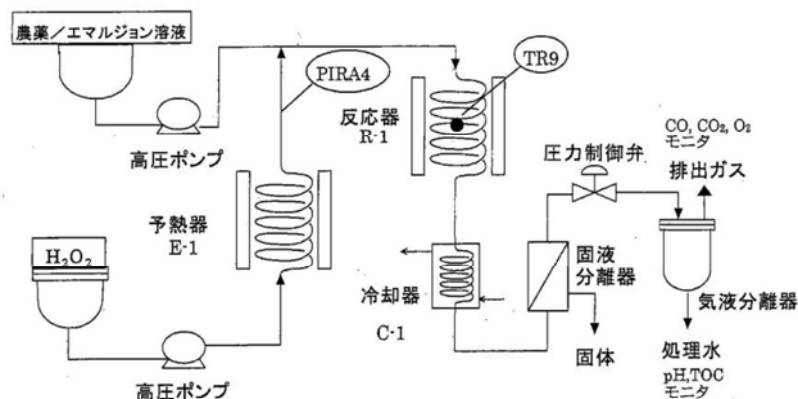


中和(NaOH)



② 設備概要

連続式超臨界水酸化装置は、酸化剤と過酸化水素水溶液を使用し、反応器手前の予熱器で過酸化水素を酸素と水に分解して使用する。エマルジョンを圧入する廃液ポンプは、溶液が均一流体であることからプランジャーポンプを採用している。反応流体は冷却後、固形物がある場合にはフィルターで固形残さ物が分離され、減圧弁で減圧後、さらに気液分離器で処理水と廃棄ガスとに分離して排出する。



超臨界水酸化法(1)のフロー

(2) 試験結果の概要

超臨界水酸化法(1)における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬 POPs の種類	投入量		実証試験結果 (分解率)		5ナイン、6ナイン達成の可否	
	一回目	二回目	一回目	二回目	一回目	二回目
BHC類	58.18 μg/g、 684 μg/min	56.47 μg/g、 720 μg/min	99.99988	99.99988	○	○
クロルデン	6.42 μg/g、 81 μg/min	6.43 μg/g、 82 μg/min	99.99991	99.99991	◎	◎

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[超臨界水酸化法(2)(水熱酸化分解方式)]

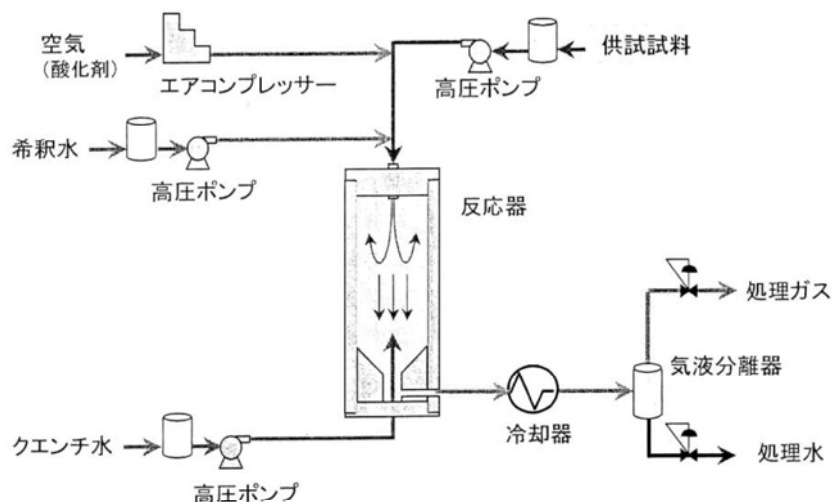
(1) 概要

① 原理

超臨界水酸化法は、超臨界水（臨界点（374℃、22MPa）以上の高温・高圧水）中で農薬等の有機塩素化合物を酸化分解処理する方法である。超臨界水中で有機塩素化合物が酸化分解し、有機塩素化合物中の炭素は二酸化炭素に、水素は水に、塩素は塩化水素に変換され、ほぼ完全分解される。なお、酸化剤として空気中の酸素を使用する。

② 設備概要

超臨界水条件下になっている反応器に、供試試料、希釈水及び空気を常温・高圧にて連続的に供給する。反応器内にて供試試料中の有機物は瞬時に酸化分解を起こす。反応後の流体は、反応器底部から注入されるクエンチ水及び冷却水により常温近くまで冷却され、気液分離器にて処理ガスと処理水に分離する。本装置は、有機物の酸化熱を利用し反応温度（670℃）を維持する機構のため、反応温度が一定となるよう供試試料及び希釈水量を自動制御する。反応圧力は高圧ポンプ及びエアコンプレッサーの供給圧力にて制御する。



超臨界水酸化法(2)のフロー

(2) 試験結果の概要

超臨界水酸化法(2)における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入量	実証試験結果(分解率) 一回目	5ナイン、6ナイン達成の可否 一回目
	一回目		
BHC類	32,423mg/kg、総量1,556g	99.999999	◎
クロルデン	82,500mg/kg、総量289g	99.999999	◎

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[メカノケミカル法(機械化学分解方式)]

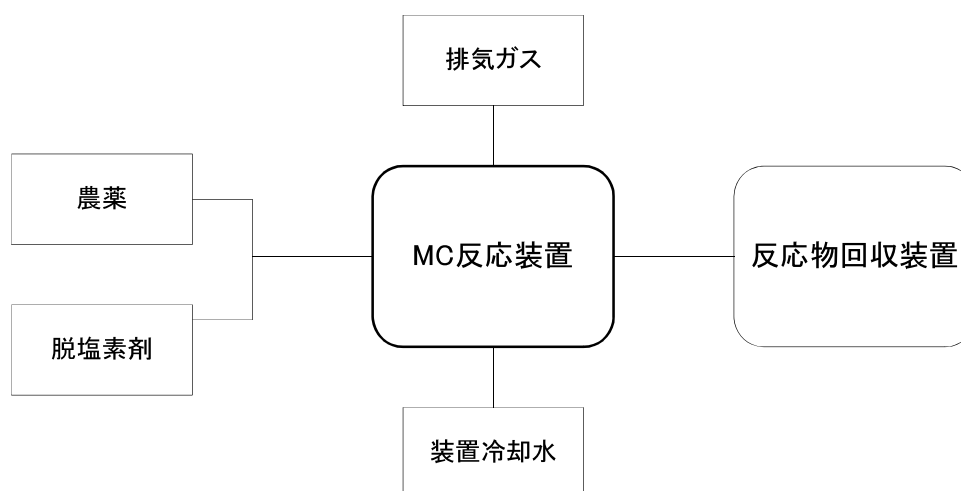
(1) 概要

① 原理

メカノケミカル法は非加熱の粉碎操作で反応物に機械的エネルギーを与え、固体の結合状態を切断し、構造を変化させ、活性化させることにより強制的に固相反応を促進させる。メカノケミカル反応は、マクロ的にみると固体を粉碎する操作であるが、ミクロ的には、固体を構成する原子や分子の結合を機械的エネルギーにより切断し、活性化させて反応を起こさせるものである。

② 設備概要

メカノケミカル反応装置は、3基の反応容器とこれを自転・公転させる旋回部と動力（モーター）部から構成される。粉体回収装置は、メカノケミカル処理後の粉体を回収する部分と、回収時に発生する粉じんを集じんする部分から構成される。粉体回収部は、容器反転機、バルブ付き蓋、回収容器で構成され、集じん部はフィルター槽、活性炭槽、水槽及びバキュームクリーナーで構成される。



メカノケミカル法のフロー

(2) 試験結果の概要

メカノケミカル法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入量及び全体に占める割合			実証試験結果（分解率）			5ナイン、6ナイン達成の可否		
	一回目	二回目	三回目	一回目	二回目	三回目	一回目	二回目	三回目
BHC	0.682kg, 1%			99.999490	-	-	○	-	-
BHC		3.409kg, 5%		-	99.999891	-	-	○	-
クロルデン			3.052kg, 5%	-	-	99.999521	-	-	○

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[ジオメルト法(溶融分解方式)]

(1) 概要

① 原理

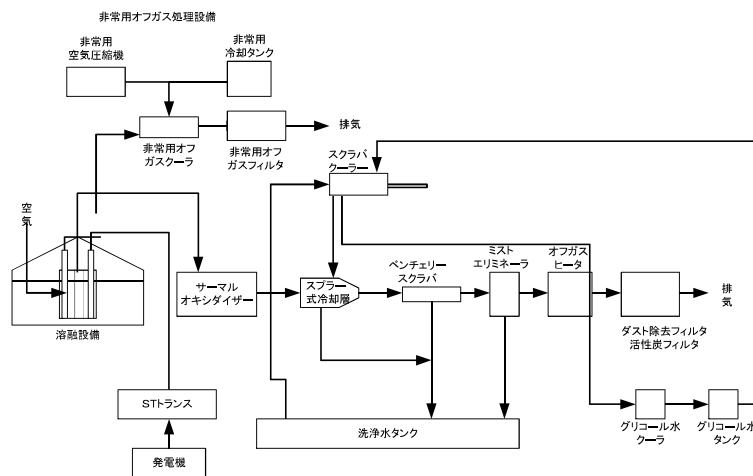
ジオメルト法は溶融領域が上部から下部へと緩速に拡大することを特長とする電気抵抗式のバッチ溶融技術である。本法では一般的に溶融媒体として天然鉱物を使用するが、アルミナ等の脱塩素反応剤を溶融媒体に添加することより、ヘキサクロロベンゼン等の難分解性有機塩素化合物を高濃度で含有する廃棄物の無害化処理に適用できることが海外において実証されている。

② 溶融設備

溶融炉は架構に固定されている溶融炉蓋と着脱して移動可能な炉釜により構成される。溶融炉蓋には溶融電力を溶融対象領域に供給するための電極棒と電極棒フィード装置が設置され、炉釜は耐火断熱キャストブル炉材とシリカサンド層からなる複合炉体構造である。

③ 排ガス・排水処理設備

溶融炉排出ガスはオフガス処理設備に導入され各種工程にて浄化された後大気に放出される。オフガス処理設備はサーマルオキシダイザー、湿式冷却除塵器、HEPAフィルター、活性炭フィルターよりなる。



ジオメルト法のフロー

(2) 試験結果の概要

ジオメルト法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入量及び全体に占める割合			実証試験結果(分解率)			5ナイン、6ナイン達成の可否		
	一回目	二回目	三回目	一回目	二回目	三回目	一回目	二回目	三回目
BHC	31kg, 0.8%と3.2%		3%	99.999950	-	99.999783	◎	-	○
クロルデン		12kg, 0.4%		-	99.999875	-	-	○	-
DDT			5%			99.998242	-	-	-
エンドリン			2%	-	-	99.999063	-	-	○

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

[真空加熱法]

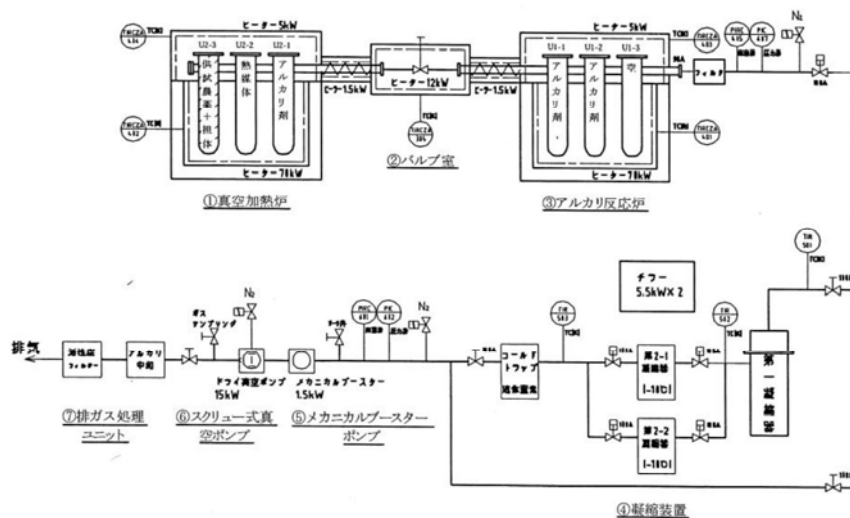
(1) 概要

① 原理

真空加熱法は、農薬等の処理対象物を減圧に保持しつつ加熱することによって有機塩素化合物等を脱塩素化または分解する方法である。基本構成は、(1) 処理対象物を減圧下で熱分解する、(2) 処理対象物の加熱により生じたガスは残さとは別に排気系内で処理する、(3) 残さを冷却するときにはできる限り有機ハロゲン化合物、及び有機ハロゲン化合物生成能を有する物質の濃度の低い雰囲気中で冷却する、ことが挙げられる。真空加熱法の特徴としては、減圧下で処理対象物を加熱することにより、分子の平均自由行程が長くなり、ダイオキシン類の再合成確率が小さくなるなどがある。

② 設備概要

真空加熱法では、対象試料は真空加熱炉に導入され、炉内を減圧下間接加熱する。生成した排出ガスは常に約 400°C に保持されているバルブ室を通りアルカリ反応炉に導入される。反応炉は 850°C に加熱され、排出ガス物質の熱分解、脱塩素化が起き、生成した塩素はアルカリで固定される。その後排ガスは冷却凝縮装置を通り乾式ポンプ通過後排ガス処理ユニットに入り、処理後大気放出される。



真空加熱法のフロー

(2) 試験結果の概要

真空加熱法における5ナイン及び6ナイン達成状況

廃農薬POPsの種類	投入物に占める割合	実証試験結果(分解率)	5ナイン、6ナイン達成の可否
	一回目	一回目	一回目
BHC類	1,502,255ng	99.99999	◎
クロルデン	111,240ng	99.99995	◎

注) 5ナイン及び6ナイン達成の可否については、◎：6ナイン達成、○：5ナイン達成、空白：データ不足あるいは定量下限以下、及び5ナイン未達成

参考資料

- 1) 「平成 14 年度 P O P s 廃棄物処理基準検討調査報告書」、環境省大臣官房廃棄物リサイクル対策部（平成 15 年 3 月）
- 2) 「平成 14 年度 P O P s 農薬無害化技術実証等検討調査報告書」、(社)土壤環境センター（平成 15 年 3 月）
- 3) 「平成 13 年度 P O P s 農薬無害化技術実証等検討調査報告書」、(社)土壤環境センター（平成 14 年 3 月）
- 4) 「平成 14 年度使用残農薬適正処理技術検討会資料」、農林水産省生産局（平成 15 年）
- 5) 「平成 13 年度使用残農薬適正処理技術検討会資料」、農林水産省生産局（平成 14 年）

7. 国内の水銀に係る排出基準及び対策技術

(1) 排ガス

1-1 排出基準について

廃棄物処理施設の排ガスに係る水銀排出基準には、法令によるものはないが、地方自治体における条例及び自主基準により設定されている例がある(表1)。条例では、 $0.2-1 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 自主基準値は $0.05 \text{ ng/m}^3\text{N}$ とする例がみられる。

表1 国内の廃棄物処理施設における排ガス中の水銀排出基準の例

規制値等	出典
ゴム、合成樹脂、廃油、硫黄、皮革又はピッチの焼却の用に供する焼却能力が1時間当たり100キログラム以上である廃棄物焼却炉： $0.2 \text{ ng/m}^3\text{N}$	京都府環境を守り育てる条例施行規則(平成8年3月14日規則第5号) [http://www.pref.kyoto.jp/rei/ki/rei_ki_honbun/aa30004851.htm]
廃棄物焼却炉(焼却能力が1時間当たり1,000キログラム以上であること。): $1 \text{ ng/m}^3\text{N}$	福島県生活環境の保全等に関する条例施行規則(平成8年10月18日規則第75号) [http://www.pref.fukushima.jp/rei/ki/rei_ki_honbun/ak40005141.htm]
自主的に水銀排出目標を持つ一般廃棄物焼却施設(灰溶融炉を含む)における例： $0.05 \text{ ng/m}^3\text{N}$	地方自治体ホームページ等

1-2 水銀対策技術について

国内の廃棄物焼却施設における排ガス処理システムの代表例を図1に示す。これらの処理システムにおける水銀除去性能はつぎのとおりとされる。バグフィルターのみである場合は、炉出口の水銀発生濃度を $1 \text{ ng/m}^3\text{N}$ であるとする、煙突出口濃度は $0.2 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下とされる。乾式脱塩設備+バグフィルター及び排ガスの再循環により、同様の条件で、煙突出口濃度は $0.2 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下とされる。無触媒脱硝設備+バグフィルター及び活性炭/消石灰+耐熱液体キレート剤の注入を行うことにより、煙突出口濃度は $0.05 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下とされる。バグフィルター+湿式脱塩設備(洗煙設備)+脱硝設備を用いることにより、炉出口の水銀発生濃度が $2 \text{ ng/m}^3\text{N}$ であっても、煙突出口濃度は $0.05 \text{ ng/m}^3\text{N}$ 以下に低減できるとされる。

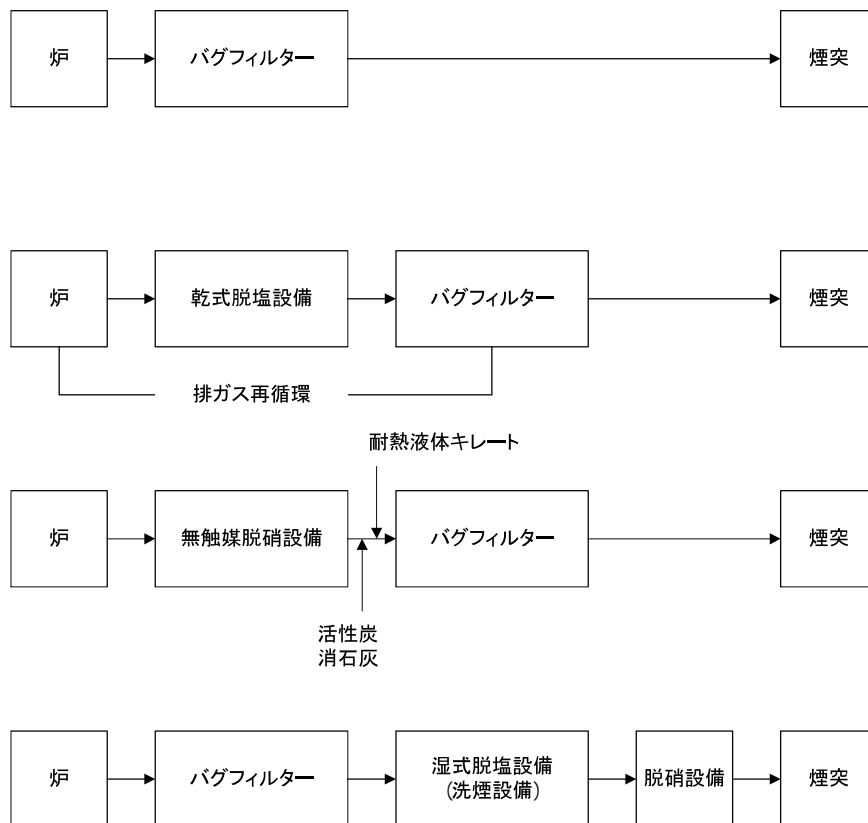


図1 排ガス処理システムの代表例

UNEP Chemicals, “Global Mercury Assessment”, December 2002 では、水銀の大気中への排出量を削減する管理オプションが示されている（表2）。これによると排ガス処理工程では、活性炭あるいはカルシウムを主成分とする吸収剤の注入、水銀の溶媒化、湿式スクラバー、湿式もしくは乾式排煙脱硫装置が示されている。また、都市ごみ焼却施設における一般的な排ガス処理装置の水銀除去率（表3）及び都市ごみまたは医療系廃棄物焼却炉における水銀制御対策とその効果(水銀除去率)が示されている（表4）。

表2 水銀の大気中への排出量を削減する管理オプション

工程	対策
前処理工程	<ul style="list-style-type: none"> 投入物から水銀を分別
燃焼工程	<ul style="list-style-type: none"> 燃焼方法の変更 排ガス処理装置による水銀の捕捉を促進 排ガス中の炭素量を増加(炭素による水銀の捕捉)
排ガス処理/ 出口工程	<ul style="list-style-type: none"> NO_x、SO₂、PM除去装置 排ガス処理装置の前に、活性炭あるいはカルシウムを主成分とする吸収剤を注入 複数汚染物質（NO_x、SO₂、PMとHg）総合的除去装置 水銀の溶媒化(固体表面への吸着と湿式スクラバー)、水銀はフライアッシュ等に吸着させ、PM除去装置で除去が可能 湿式スクラバー(H₂Oのような水溶性の高い水銀に有効) スペシエーション(Speciation): 廃棄物の組成、燃焼状況および排ガス処理装置の種類により決まる。 湿式排煙脱硫装置(除去率 30%～50%) 乾式排煙脱硫装置(除去率 35%～85%)、後段にバグフィルターを備えたシステムでは高除去率

表3 都市ごみ焼却施設における一般的な排ガス処理装置の水銀除去率

都市ごみ焼却施設における排ガス処理技術・装置	制御方式の組み合わせ、水銀除去制御効果、排ガス中の最終濃度等
(a) Mass burn/ waterwall (MB/WW)型燃焼炉	(a) 他の種類の焼却炉よりは水銀の排出量が高い
(b) 高効率電気集塵機 (ESP)	(b)+(c)により75%の削減、そのうち50～70%は(b)による
(c) 乾式排煙脱硫装置	一般的に35～85%の削減、(d)で補強された場合はそのうちの高い除去率
(d) 後段へのバグフィルター (FF)	

表4 都市ごみまたは医療系廃棄物焼却炉における水銀制御対策

制御対策	水銀除去率(%)
電気集塵機(ESP)のみ	10
バグフィルター(FF)のみ	29
ESP またはFF+活性炭フィルターベッド	99
活性炭吹き込み+ESP またはFF	50~90+
湿式スクラバー+ESP またはFF	85

また、都市ごみ焼却施設においては、排ガス処理工程として、バグフィルター→湿式洗浄塔→再加熱器→活性炭吸着塔→触媒脱硝塔を採用した事例もある(表5)。

表5 京都市東北部クリーンセンターにおける排ガス処理フロー

排ガス処理フロー	水銀除去率等
ストーカ炉(約900℃)→加熱器→エコノマイザ→急冷塔→消石灰吹き込み→バグフィルター→湿式洗浄塔(液体キレートを投入し水銀を除去、苛性ソーダを吹きかけ脱硫・塩化水素除去)→再加熱器→活性炭吸着塔→触媒脱硝塔(アンモニア吹き込み)→大気放出	水銀排ガス基準(自主基準): 0.05ng/m ³ N以下

資料:京都市環境局ホームページ

(<http://www.city.kyoto.jp/kankyo/shi-set-subu/shi-set-susei-bi/13t-ouhokubucc.html>)

参考資料

増補改訂 流動床式ごみ焼却炉設計の実務(平成6年 工業出版社)

平成17年度POPs廃農薬等無害化処理技術検証事業報告書(平成18年3月 社団法人
土壌環境センター)

(2) 排水

2-1 排出基準について

排水中の水銀排出基準については、水質汚濁防止法に基づき同法の定める特定施設に対して排水基準を定める省令(昭和46年6月21日総理府令第35号、平成20年9月30日環境省令第11号改正現在)により、水銀及びアルキル水銀その他の水銀化合物として0.005ng/L(水銀として)以下が定められている。このほか、排水中の水銀排出基準には下水道法や地方自治体が定める条例等による規制もある。

2-2 排水処理に係る水銀対策技術について

排水中の水銀処理技術は、無機水銀に適用される方法と、有機水銀に適用される方法が知られている。無機水銀対策技術の例としては、硫化物生成-凝集沈殿法、吸着剤法があり、有機水銀対策技術としては、有機水銀化合物を塩素により酸化分解して完全に塩化物とした後、硫化物凝集沈殿法で処理する方法が知られている。

(1) 排水中の無機水銀処理技術の例

1) 硫化物生成-凝集沈殿法

硫化物生成-凝集沈殿法は、難溶性塩生成-凝集沈殿法による水溶液中の重金属イオンの除去法の一つである。水銀イオンは硫化物イオンと反応して、極めて難溶性の塩を生成する。これを硫化ナトリウムと塩化鉄(III)で凝集沈殿処理することにより、水銀を微量まで除去することが可能である。

水銀処理剤として重金属捕集剤を用いたごみ焼却洗煙排水のフローの例(フッ素処理のため、アルミニウム塩が1000~2000ng/Lの多量添加)では、難溶化された水銀は、水酸化アルミニウムの吸着効果と凝集効果により分離される。また処理水は、ろ過器を経て、水銀キレート樹脂で高度処理が行われる。原水中の水銀3~10ng/Lは水銀キレート塔入口で0.003~0.007ng/L、出口では0.0003~0.0008ng/Lまで処理される(図2)。

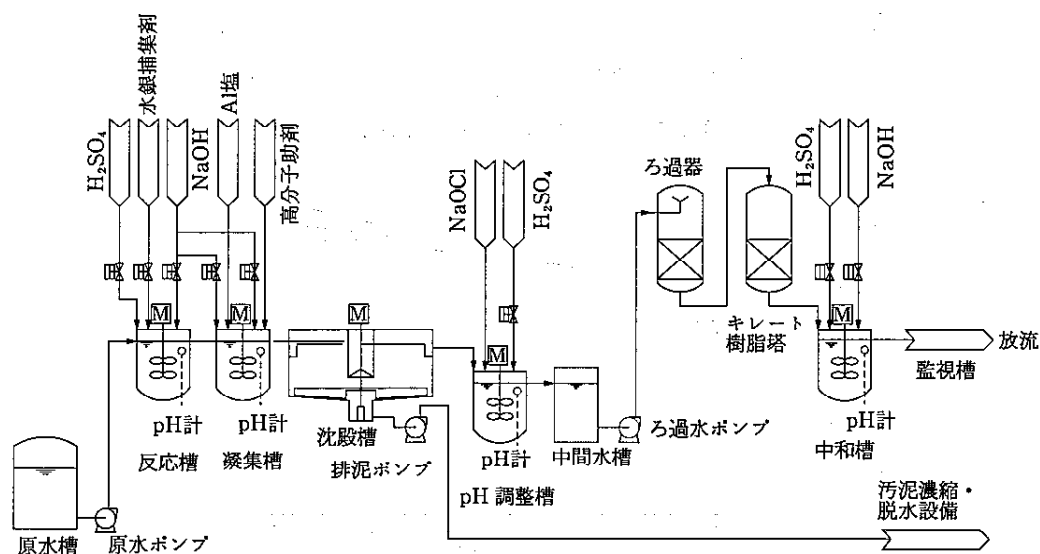


図2 ごみ焼却洗煙排水処理フローシート

2) 吸着剤法

吸着剤法は、硫化物生成-凝集沈殿法プロセスの後段プロセスに利用されることが多い。

吸着剤として最も一般的なものは活性炭で、水銀の吸着量が比較的大きいため、適用する排水の種類によっては有効な処理手段となりうる。吸着には pH は 1～6 の酸性条件で吸着能が増加し、共存塩類は吸着に若干好影響をもたらすことが知られている。EDTA が共存すると吸着特性が向上する報告があり、錯体を形成しても悪影響はみられない。活性炭は有機物も吸着するため、有機物共存系での使用は避けた方がよく、適用する場合は実排水での吸着量の確認が必要とされる(図3及び図4)。

水銀キレート樹脂は、一般的に硫黄系の官能基を有しており、水銀 0.0005ng/L 以下までの処理が可能である。これらの吸着剤による処理では、まずろ過により懸濁物や不溶性水銀化合物の粒子を除き、次に pH 2～6 に調整し、塩素添加による酸素雰囲気にして、コロイド状水銀をイオン化して吸着することが望ましい。硫黄系官能基は塩素に弱いため塩素の添加量を 5 ng/L 程度に抑えることが必要とされる。

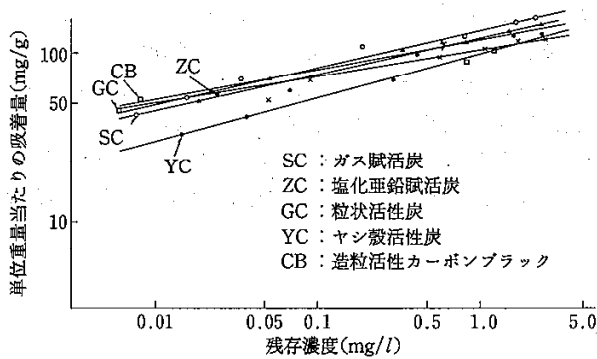


図3 塩化水銀(II)の吸着等温線

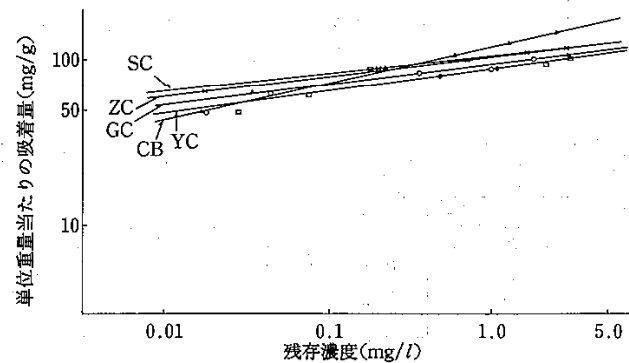


図4 塩化メチル水銀の吸着等温線

(2) 排水中の有機水銀処理技術

排水中の有機水銀処理技術としては、有機水銀化合物を塩素により酸化分解して完全に塩化物とした後、硫化物凝集沈殿法で処理する方法が最も完全かつ有利な方法とされる。塩素吹き込み時の pH は分解に大きく影響し、pH 1 以下の強酸性溶液では $\text{CH}_3\text{-Hg}$ 結合が完全に破壊される。酸化分解後、硫化物法処理を行い、さらに後処理として水銀キレート樹脂などによる吸着処理を行えば、水銀を完全に除去できるとされる。

参考資料

五訂・公害防止の技術と法規[水質編](平成7年 社団法人 産業環境管理協会)

(3) 残さ

3-1 残さに係る基準について

残さに係る基準としては、「金属等を含む産業廃棄物に係る判定基準を定める省令」(昭和48年2月17日総理府令第5号、平成18年12月15日環境省令第36号改正現在)により、産業廃棄物の埋立処分に係る判定基準が示されている。水銀については、アルキル水銀としては検出されないこと、水銀又はその化合物としては0.005ng/Lとされ(いずれも溶出基準)、これを超える残さは、中間処理を行うか、遮断型処分場への埋立処分を行う必要がある。

3-2 残さにおける水銀対策技術について

一般廃棄物焼却施設から排出される集じん灰(特別管理一般廃棄物)に適用される技術として、以下が定められている(特別管理一般廃棄物及び特別管理産業廃棄物の処分又は再生の方法として環境大臣が定める方法、平成4年7月3日厚生省告示第194号)。残さ中の水銀対策についてもこれらの技術が適用される。

- イ 溶融設備を用いて溶融したうえで固化するとともに、溶融に伴って生じる汚泥又はばいじんについてもハからホまでのいずれかの方法により処理する方法
- ロ 焼成設備を用いて焼成することにより重金属が溶出しないように化学的に安定した状態にするるとともに、焼成に伴って生ずる汚泥又はばいじんについてもハからホまでのいずれかの方法により処理する方法
- ハ セメント固化設備を用いて重金属が溶出しないよう化学的に安定した状態にするために十分な量のセメントと均質に練り混ぜるとともに、適切に造粒し、又は成形したものを養生して固化する方法
- ニ 薬剤処理設備を用いて十分な量の薬剤と均質に練り混ぜ、重金属が溶出しないよう化学的に安定した状態にする方法
- ホ 酸その他の溶媒に重金属を溶出させた上で脱水処理を行うとともに、当該溶出液中の重金属を沈殿させ、当該沈殿物及び脱水処理に伴って生ずる汚泥について、重金属が溶出しない状態にし、又は製錬工程において重金属を回収する方法