

平成 23 年度環境研究総合推進費補助金研究事業
総合研究報告書

炭化物系吸着材を利用した低コスト型ダイオキシン類
汚染土壌／底質の無害化処理技術の開発に関する研究
(K22019、K2356)

平成 24 年 5 月

国立大学法人東京農工大学大学院
細見正明

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度～平成 23 年度）

所 管 環境省

国庫補助金 22,013,000 円

研究課題名 炭化物系吸着材を利用した低コスト型ダイオキシン類汚染土壌／底質の無
害化处理技術の開発に関する研究

研究期間 平成 22 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日

研究代表者 細見正明（東京農工大学大学院）

目次

・研究目的	-3-
・研究方法	-3-
・結果と考察	-9-
①炭化物の選択及び吸着能力の検討	-9-
①-1 炭化物の性状	-9-
①-2 静的吸着試験による炭化物の比較	-12-
①-3 土壌加熱実験装置を用いた炭化物の吸着性能評価	-14-
①-4 実汚染土壌・底質を用いた加熱実験における排ガス成分の吸着性能評価	-19-
②土壌加熱条件の検討	-40-
③PCB 汚染土壌とダイオキシン類汚染底質への適用	-45-
③-1 10 倍希釈汚染土壌・底質加熱実験	-45-
③-2 希釈なし汚染土壌・底質加熱実験	-60-
④湿試料充填カラムの設置効果の検討	-80-
④-1 A社 PCB 汚染土壌	-81-
④-2 ダイオキシン類汚染底質（富岩運河）加熱実験	-86-
⑤リサイクルプロセスへの適用	-107-
⑤-1 A社 PCB 汚染土壌	-108-
⑤-2 ダイオキシン類汚染底質（富岩運河）加熱実験	-135-
・結論	-190-

・ 研究目的

ダイオキシン類をはじめとする POPs で汚染された土壌や底質の分解無害化技術の低コスト化を図るため、吸着能を有した炭化物系吸着材を排ガス処理に用いた後、ダイオキシン類汚染土壌や底質と混合して、加熱源として利用する分解無害化手法を検討する。本研究で使用する炭化物系吸着材は間伐材などの未利用バイオマスや建設廃材などの廃棄物を原料とした安価な粉炭を活用する。この様な炭化物に着目した理由としては、①廃棄物を原料としているため安価である、②加熱源としてのバイオマス活用である、③排ガスの吸着性能を有する、ことが期待されるためである。本研究ではダイオキシン類汚染土壌/底質の分解に必要な温度 650℃以上を達成するため、汚染土壌/底質と安価な粉炭との混合割合や空気空塔速度などを検討する。得られた最適な条件下で、実験室規模の土壌加熱槽を用いて、実際のダイオキシン類汚染土壌/底質を対象として、ダイオキシン類の収支や分解挙動を明らかにする。

・ 研究方法

吸着能を有した安価な炭化物系吸着材を排ガス処理に用いた後、ダイオキシン類汚染土壌や底質と混合して、加熱源として利用する低コスト型ダイオキシン分解無害化技術を研究開発する。このため、以下の研究課題に取り組む。

① 炭化物の選択及び吸着能力の検討

a. 市販されている廃木材由来の炭化物 3 種類（粉炭）を市販の活性炭及び廃棄物由来の吸着材である下水汚泥炭化物と比較し、本研究に適した炭化物の選択を行う。使用した 5 種類の炭化物を表 1 に示す。

表 1 使用炭化物

炭化物吸着材	商品名	製造・販売元	原料
粉炭 A	木炭	糸谷商店	木材
粉炭 B	ScSc	(株)イシコー	針葉樹
粉炭 C	炭の花	日の丸カーボテクノ(株)	広葉樹
活性炭	和光特級	和光純薬工業(株)	ヤシ殻
下水汚泥炭化物	-	カワサキプラントシステムズ(株)	下水汚泥



(a)粉炭 A (b)粉炭 B (c)粉炭 C

図1 各粉炭の様子

- b. 実験室規模の土壌加熱槽（ステンレス製の円筒容器内に、底部には砂利層 2cm を敷き、その上に分解対象の土壌/底質試料を 10cm の高さとなるように投入する。試料の 2cm 毎に熱電対を挿入し試料内部の温度及び砂利層の温度並びに出口温度を測定）を用いて（図 2）、非汚染土壌/底質を使用した炭化物の吸着性能を検討する。実験装置を図 4 に示す。非汚染土壌の加熱によって生じた排ガス中の成分濃度を炭化物吸着カラムカラム通過前、通過後で比較することにより、排ガスの変動に対する各炭化物の吸着能の比較を行う。

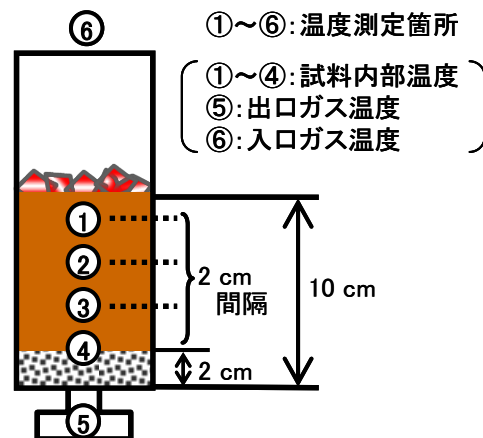
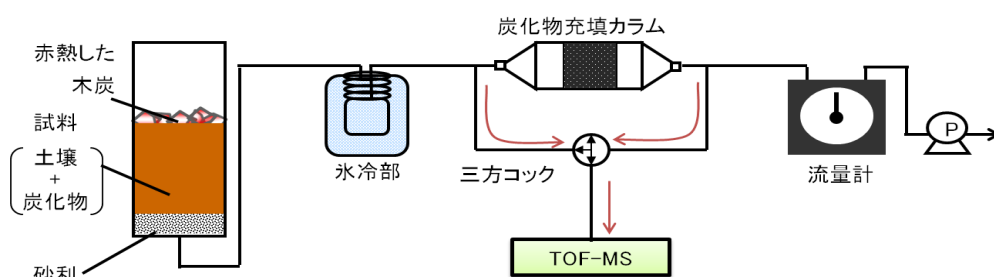


図2 温度測定箇所



図3 土壌加熱槽の様子



分析装置：(株)トヤマ社製 飛行時間型質量分析装置 TOF-MS (LICA-MS400)

図4 炭化物充填カラムの吸着性能を検討する実験装置概略図



図5 TOF-MS 分析時の様子

(左図：前方からの写真)

(右図：横からの写真。左手前が TOF-MS 分析装置で、右側の恒温槽にステンレス製の土壌加熱槽が格納されている。その上部に水トラップや XAD 樹脂トラップ、流量計が見え

る。)

② 土壌加熱条件の検討

①にて選択した炭化物を用いて土壌/底質をダイオキシン類の浄化に必要な温度 650℃以上に加熱するための条件を検討する。なお、この時点ではダイオキシン類を含まない非汚染土壌を用いて実験を行う。

③ PCB 汚染土壌とダイオキシン類汚染底質への適用

②で得られた土壌/底質と粉炭との混合割合や空気空塔速度などの加熱条件下において、実汚染土壌/底質試料に適用し、ダイオキシン類の無害化性能の評価を行う。実験装置図及び操作手順を図 6 及図 8 に示す。加熱終了後の土壌/底質試料を処理後の試料としてダイオキシン類の分析に供した。また炭化物充填カラム以降の XAD 樹脂は、環境中に排出されるガス濃度を評価するために設置した。XAD 樹脂から抽出したダイオキシン量を排ガス総流量で除して、排ガス濃度を求めた。

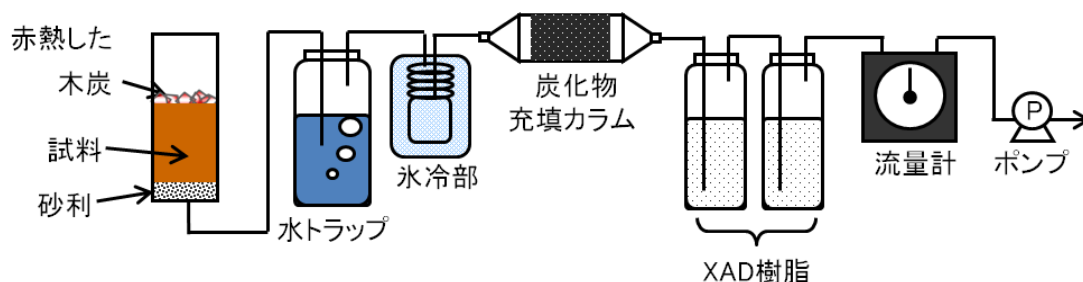


図 6 実汚染試料加熱実験装置概略図

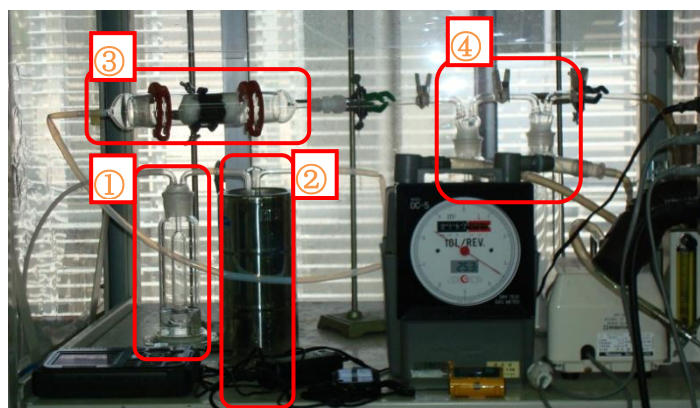


図 7 実験装置の写真

(①水トラップ、②水冷、③炭化物カラム、④XAD 樹脂)

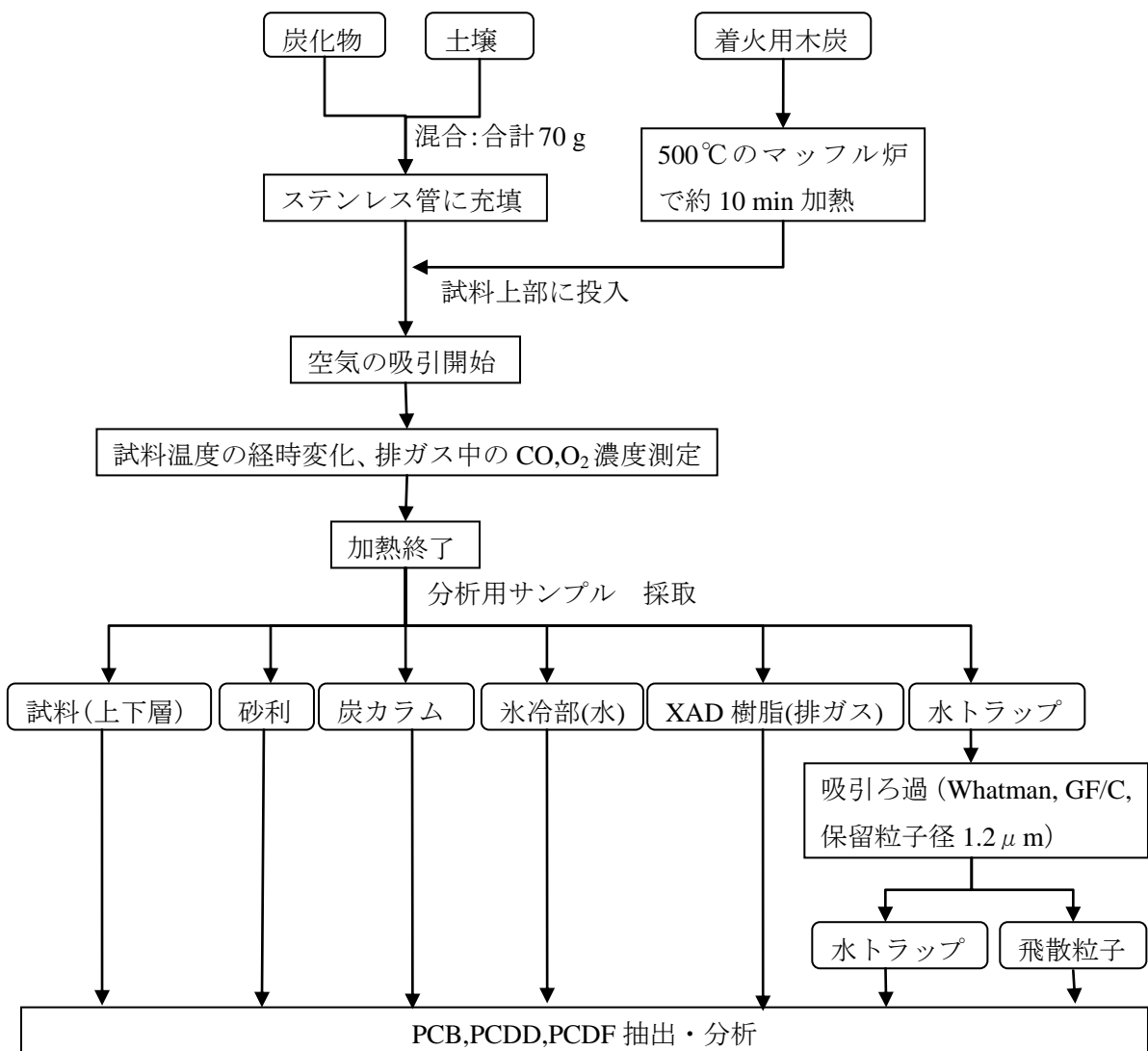


図 8 操作手順

④ 湿試料充填カラムの設置効果の検討

排ガス中のダイオキシン濃度を低減させるため、加熱槽の後段に乾燥前の汚染土壌/底質試料と炭化物とを充填したカラム（試料充填カラム）を設置した。土壌加熱槽より生じた排ガスがこのカラムを通過する際に、一部のダイオキシン類やタール分などが乾燥前の汚染土壌/底質試料と炭化物との混合試料に吸着されることを期待したからである。また炭化物充填カラムの目詰まり防止のため、HEPA フィルターを設置した（図 9）。

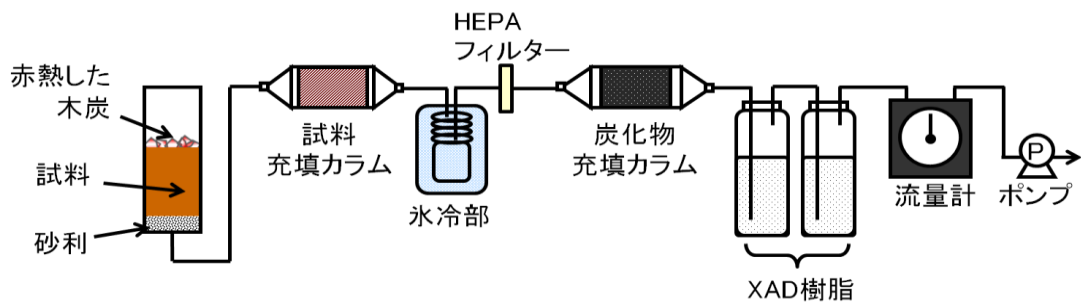


図9 試料充填カラム及び HEPA フィルター付き実汚染試料加熱実験装置

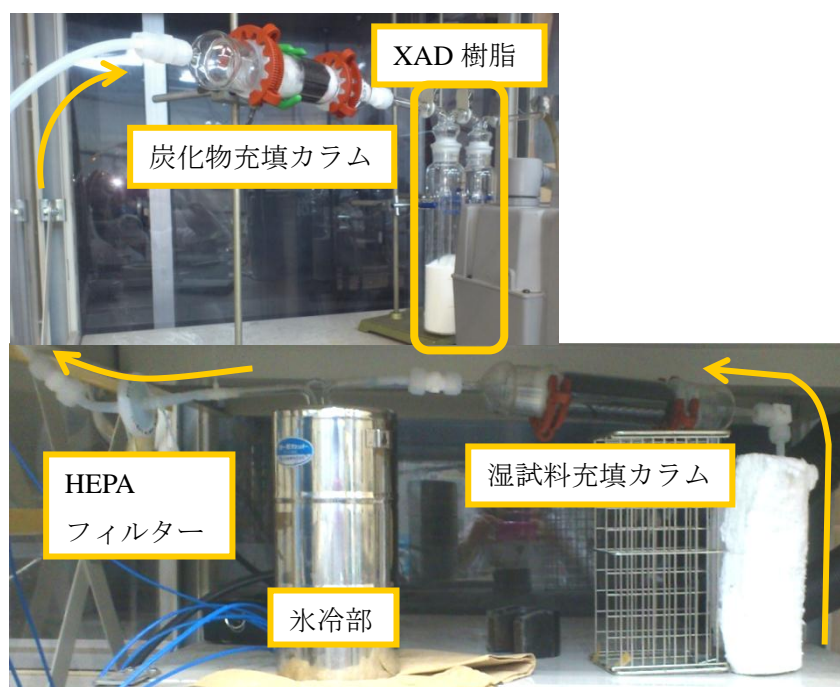


図10 実験装置写真

⑤ リサイクルプロセスへの適用

以上の検討より、ダイオキシン類汚染土壌/底質の処理法として図 11 に示すプロセスの適用性を検討する。最初のステップとして、汚染土壌/底質中のダイオキシン類を炭化物の自己発熱を利用して加熱分解し、加熱部より生じた排ガスは試料充填カラムを通過した後、炭化物による吸着処理を行う。次のステップとして吸着処理部で用いた炭化物を乾燥前の汚染土壌/底質と混合し、試料充填カラムに充填する。新しい炭化物充填カラムとする。試料充填カラムにて排ガス吸着を行った後の試料を土壌加熱槽にて分解無害化を行う。さらに、前のステップを繰り返すことで、炭化物は最初の段階では排ガス処理、次の段階では試料充填カラムでの処理、最終的には土壌加熱槽にて分解される。この一連のフローにお

いて汚染土壌/底質の分解無害化性能（処理後のダイオキシン濃度と排ガス中のダイオキシン濃度を測定する）を評価する。

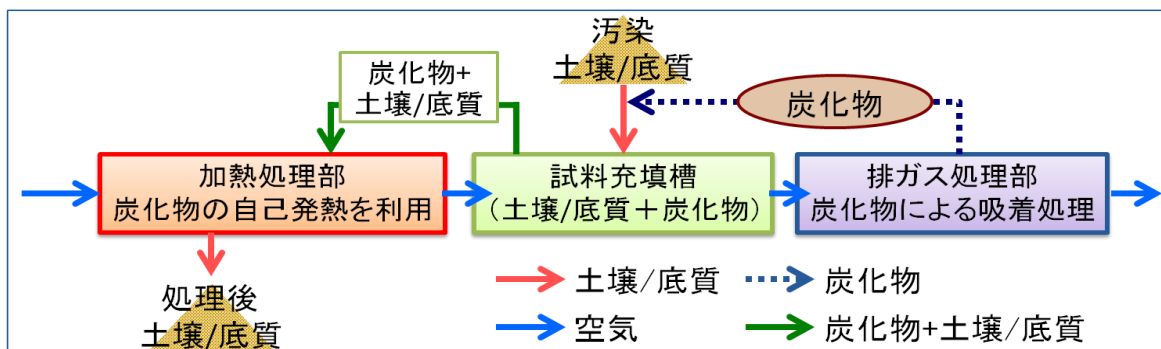


図 11 炭化物を利用したダイオキシン類汚染土壌/底質の新規処理フロー図

・ 結果と考察

① 炭化物の選択及び吸着能力の検討

①-1 炭化物の性状

①-1.1 使用炭化物の概要

本研究では、安価な粉炭として土壌改良剤として市販されている粉炭を使用した。使用した粉炭を表 1 に示す。また表 2 に各粉炭の販売価格，原料，製造方法を示す。吸着能力を評価するうえで、3 種類の粉炭に加え、対照系として下水汚泥炭化物および活性炭を使用した。ここで、粉炭 A,B,C は土壌改良剤として製造されたものであり、賦活処理等、吸着材としての特別な処理を施されたものではない。一方、今回使用した下水汚泥炭化物は吸着材としての使用を目的の 1 つとしており、賦活処理が施されたものである。

表 2 各粉炭の価格，原料，製造方法

①粉炭 A (糸谷商店)	
商品名	木炭
販売価格	423 円/5 L
かさ密度	0.24 g/cm ³
汚染土壌 1 t 当りの炭化物コスト (炭化物混合割合 10wt%)	3.5 万円
原材料及び製造方法	企業秘密とのことで情報を得られなかった。
②粉炭 B ((株)イシコー)	
商品名	ScSc (すくすく)
販売価格	1,500 円/30 L

かさ密度	0.15 g/cm ³
汚染土壌 1 t 当りの炭化物コスト (炭化物混合割合 10wt%)	3.3 万円
原材料	針葉樹の間伐材や製材所で出た端材。松が主要な原料。
製造方法	細かくチップにしてから連続炭化炉にて 450～500℃で 1h 程加熱。
③粉炭 C (日の丸カーボテクノ(株))	
商品名	炭の花
販売価格	1,680 円/30 L
かさ密度	0.31 g/cm ³
汚染土壌 1 t 当りの炭化物コスト (炭化物混合割合 10wt%)	1.8 万円
原材料	木から角材などの建材を作る際にでる端材。広葉樹と針葉樹の両方を含む。
製造方法	炭焼き窯で 5～6 日間かけて 500～600℃に加熱。

表 2 より、各炭化物とも市販されている価格からコスト計算する。また、原料及び製造方法に関する情報が得られた粉炭 B,C に関して、粉炭 B では連続炭化炉を用い粉炭 C ではバッチ式の炭焼き釜を用いている点、粉炭 B は針葉樹を原料としているのに対し粉炭 C では広葉樹と針葉樹の両方を含む点で大きな違いがあることがわかった。

①-1.2 各炭化物の総発熱量

粉炭 A,B,C 及び活性炭、下水汚泥炭化物の総発熱量の測定を行った。測定方法は、JIS M 8814 に準拠して行い、分析装置は島津製作所製燃研式自動ボンベ熱量計 CA-4AJ を使用した。測定結果を表 3 に示す。

炭化物	発熱量 [kJ/kg]
活性炭	32500
下水汚泥炭化物	21000
粉炭 A	27500
粉炭 B	31000
粉炭 C	27000

表 3 より、活性炭の発熱量が一番高かった。廃木材由来の炭化物である粉炭 A,B,C は下水汚泥炭化物よりも発熱量が高く、粉炭 3 種類のうちでは粉炭 B が最も発熱量が大きいこ

とが明らかとなった。

①-1.3 炭化物の比表面積

本研究で使用した安価な粉炭 3 種類の物性の 1 つとして BET 法(窒素吸着)による比表面積の測定を行った。比表面積の測定には QUADRASORB SI を使用した。

前処理および測定条件を次に示す。

【前処理条件】

真空圧力：300 mTorr

加熱温度：100℃

加熱時間：3 h

【測定条件】

測定点：吸着 40 点

脱着 40 点

また、測定試料を表 4 に示す。

表 4 比表面積測定試料

実験番号	サンプル名	試料量 [g]
1	粉炭 A	0.1046
2	粉炭 B	0.0420
3	粉炭 C	0.1000

比表面積測定結果を表 5 に示す。

表 5 比表面積測定結果

実験番号	サンプル名	比表面積 [m ² /g]
1	粉炭 A	45.318
2	粉炭 B	266.633
3	粉炭 C	測定不可

粉炭 C については測定が上手くいかず、比表面積の測定結果が得られなかった。測定できなかった原因としては、試料量が少なすぎたことが考えられる。本装置を用いた比表面積の測定では、表面積の合計が 10~20 m²程度になる試料量が適当であると言われている。同程度の試料量で実験を行った粉炭 A に関しては測定可能であったことから、粉炭 C の比表面積は粉炭 A よりも小さいと推測される。

比較のため、宮崎(2010)の研究¹⁾において下水汚泥炭化物及び活性炭の比表面積を同装置で測定した結果、及び既往の研究(楠田ら,2001)²⁾における下水汚泥炭化物比表面積の文献値を表 6 に示す。

表 6 市販活性炭及び下水汚泥炭化物の比表面積

サンプル名	販売元	比表面積 [m ² /g]
活性炭	和光純薬工業(株)	961.319
下水汚泥炭化物	カワサキプラントシステムズ(株)	18.647
下水汚泥炭化物 (文献値)	-	146 ²⁾

表 5, 6 より、粉炭 A の比表面積は活性炭の約 4.7%、粉炭 B の比表面積は活性炭の約 28% であることがわかった。一方、宮崎の研究において使用された下水汚泥炭化物の比表面積は市販活性炭の約 2% 程度であり粉炭 A よりも小さい値であった。

また、楠田らの研究²⁾においてダイオキシン類吸着に使用した下水汚泥炭化物の比表面積は市販活性炭の約 15% であった。楠田らの研究²⁾によると、下水汚泥炭化物の比表面積は市販活性炭の 1/7 程度でも、ほぼ同程度のダイオキシン類吸着能力を有することが示されている。

したがって、活性炭の 1/4 以上の比表面積を有する粉炭 B はダイオキシン類の吸着材として使用できる可能性が示唆された。

①-2 静的吸着試験による炭化物の比較

ダイオキシン類の代替物質として 1,2,4-トリクロロベンゼン(1,2,4-T3CBz)を表 7 に示す炭化物に吸着させ、それぞれの炭化物への飽和吸着量を測定して吸着性能の比較を行った。

使用した炭化物は表 1 に示す 5 種類である。前処理として 110℃の乾燥器で 4 時間加熱乾燥させたものを使用した。

これらの炭化物を 1 g ずつガラス製シャーレに取り、1,2,4-T3CBz 10g の入ったシャーレとともにガラス製デシケータ内に静置した。実験装置の概略図を図 12 に示す。

デシケータは 60℃に保った恒温槽内に入れ、定期的にシャーレごと炭化物の重量を測定し、重量増加分を 1,2,4-T3CBz の吸着量とした。ここで炭化物の重量増加がなくなった時点が平衡到達とし、その炭化物の飽和吸着量とした。

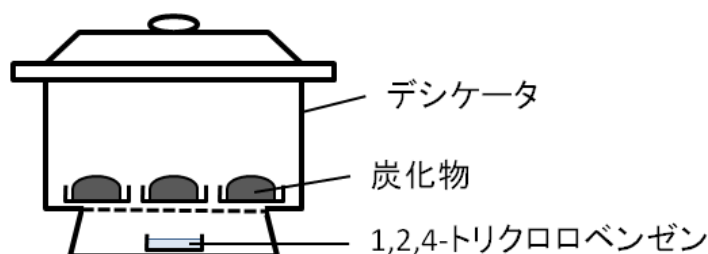


図 12 静的吸着実験装置概略図

表 7 静的吸着試験試料

実験番号	炭化物	炭化物重量 [g]
1	粉炭 A	1.0088
2	粉炭 B	1.0072
3	粉炭 C	1.0053
4	活性炭	1.0089
5	下水汚泥炭化物	1.0055

実験結果を図 13 に示す。

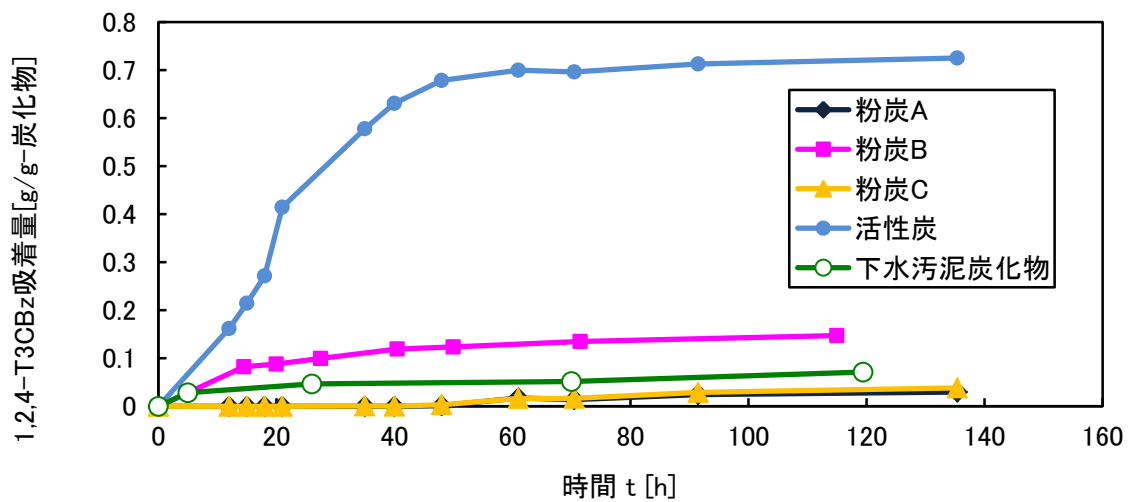


図 13 1,2,4-トリクロロベンゼンの静的吸着量の経時変化

実験開始約 70 時間で全ての炭化物が飽和状態に達した。このときの各炭化物 1 g に対する最終的な 1,2,4-T3CBz の吸着量を表 8、図 14 に示す。

表 8 各炭化物 1 g に対する 1,2,4-T3CBz の最終吸着量

実験番号	炭化物	1,2,4-T3CBz 吸着量 [g]
1	粉炭 A	0.030
2	粉炭 B	0.15
3	粉炭 C	0.038
4	活性炭	0.73
5	下水汚泥炭化物	0.052

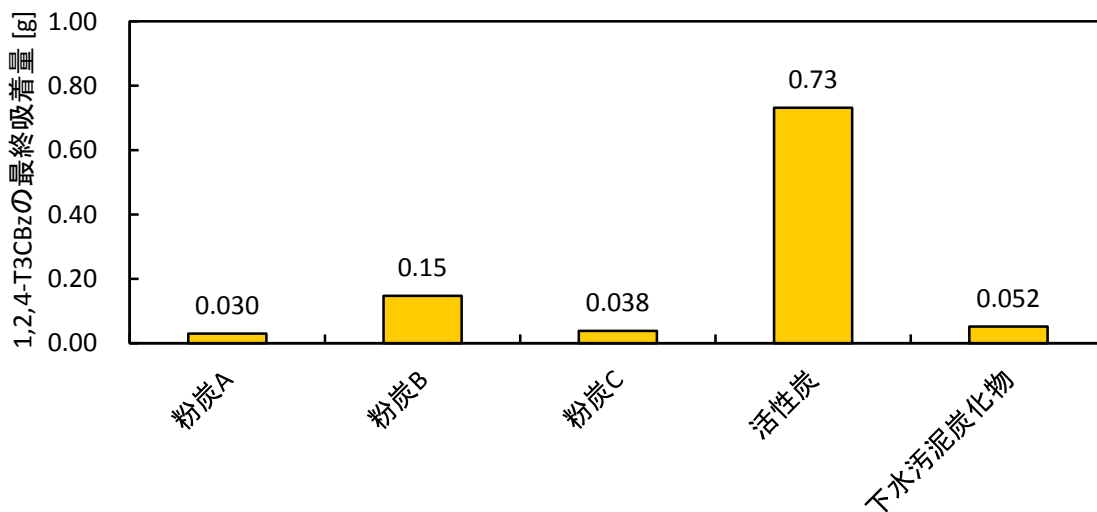


表 14 各炭化物 1 g に対する 1,2,4-T3CBz の最終吸着量

表 8 及び図 14 より、活性炭が他の炭化物と比較して最も吸着能が高いことが確認された。活性炭以外の炭化物 4 種類を比較すると、粉炭 B が最も高い吸着性能を示し、活性炭と比べて約 1/5 程度の吸着能を有することが確認された。

①-3 土壌加熱実験装置を用いた炭化物の吸着性能評価

非汚染土壌の加熱によって生じた排ガス中の成分濃度をカラム通過前、通過後で比較することにより、非定常な濃度のガスに対する各炭化物の吸着能の比較を行った。

実験装置の概略図及び写真を図 4, 5 に示す。ステンレス製の管 (内径: 5 cm、高さ: 20 cm) に砂利、試料 (土壌と炭化物の混合物) を 70 g 充填した。500°C に加熱されたマッフル炉内で約 10 分間加熱し赤熱させた木炭約 20 g を試料の上部に投入し、ポンプを用いて空気を一定流量で吸引し、試料内部の炭化物を燃焼させた。空気の吸引を始めた時を 0 分とし、燃焼によって生じた排ガスを図 4 に示す三方コックを切り替える事により炭化物充填カラムの前方または後方から飛行時間型質量分析計(TOF-MS)へと導入し、排ガス成分の経時変化を測定した。

《TOF-MS 測定条件》

分析装置: (株)トヤマ社製 レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置“LICA-MS400”
積算時間: 60 秒 (60 秒間の平均値として算出する)

実験開始後に土壌加熱槽からの生じる排ガス中にはベンゼンが含まれるが、その濃度は加熱経過時間ごとに変化する。おおむね 1 時間の加熱時間で非汚染土壌の加熱は終了する。なお、図 15 は炭化物充填吸着カラムを装着しない状態で、排ガス中のベンゼン濃度の経時

変化を見たものである。これが、排ガス中のベンゼン濃度の基本的な変化パターンと考えられる。各粉炭の吸着能力の評価においては、10分毎に図4に示した三方コックを操作することで、炭化物充填吸着カラムの前後のガスを連続的にTOF-MS分析装置に導入して、ベンゼン濃度を計測した。すなわち、炭化物充填吸着カラム通過後の前後を比較することで、各種の炭化物の吸着性能を評価した。

実験系を表9、10に示す。

表9 非汚染土壌燃焼排ガス吸着試験の実験条件【土壌加熱部】

RUN#	土壌加熱部で熱源 とした炭化物	空気空塔速度	炭化物混合割合
1	粉炭 A	3.0 cm/sec	10wt%
2	粉炭 A		
3	粉炭 B		
4	粉炭 C		
5	粉炭 A		
6	粉炭 A		

表10 非汚染土壌燃焼排ガス吸着試験の実験条件【排ガス吸着部】

RUN#	炭化物カラムに充 填した炭化物	炭化物充填カラム 通過時のガス流速	測定物質
1	無	4.7 cm/sec	ベンゼン
2	粉炭 A		
3	粉炭 B		
4	粉炭 C		
5	活性炭		
6	下水汚泥炭化物		

各炭化物（粉炭 A、粉炭 B、粉炭 C、下水汚泥炭化物、活性炭）を充填した吸着カラムのベンゼンの吸着能力を比較した結果を図15～図20に示す。

図15は炭化物充填吸着カラムを装着しない状態で、排ガス中のベンゼン濃度の経時変化を測定した結果である。

炭化物充填吸着カラムを設置したRUN2~6の結果については、吸着カラム通過後のガスを測定した時間帯を緑色で示した。

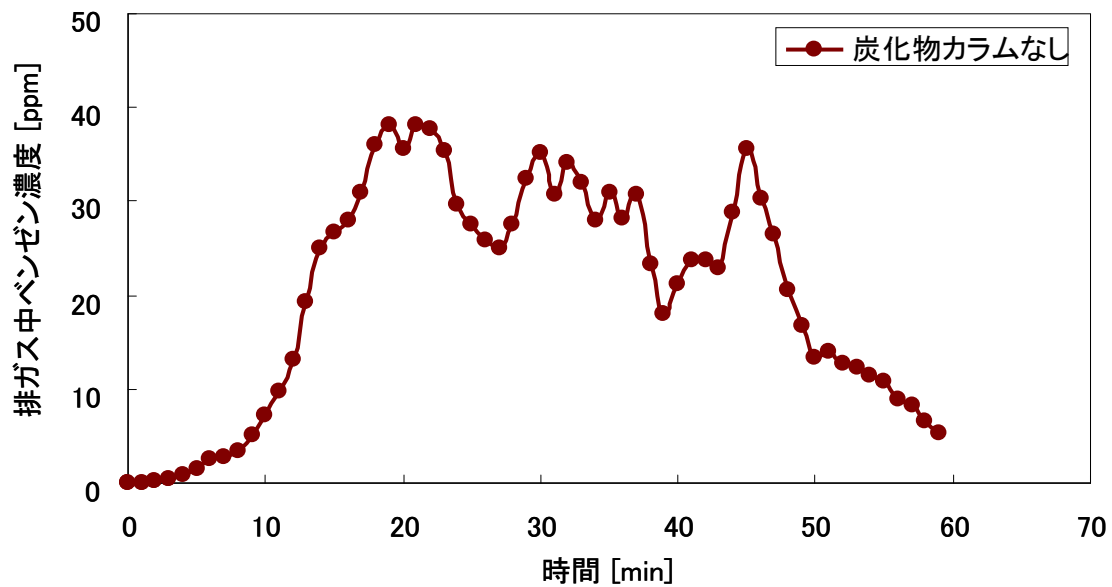


図 15 吸着カラムを装填しない時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN1)

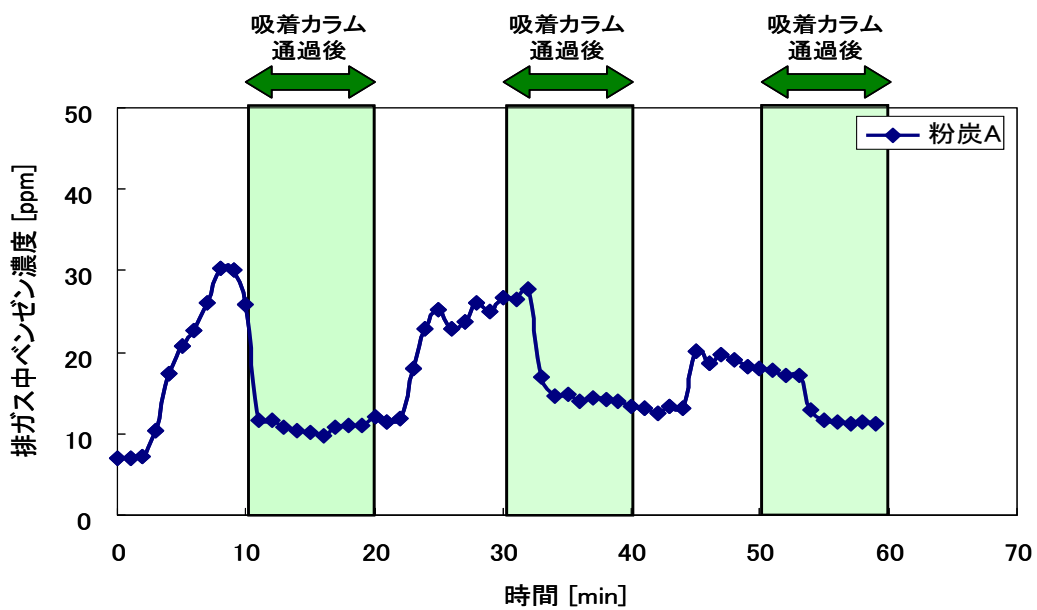


図 16 粉炭 A を用いた時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN2)

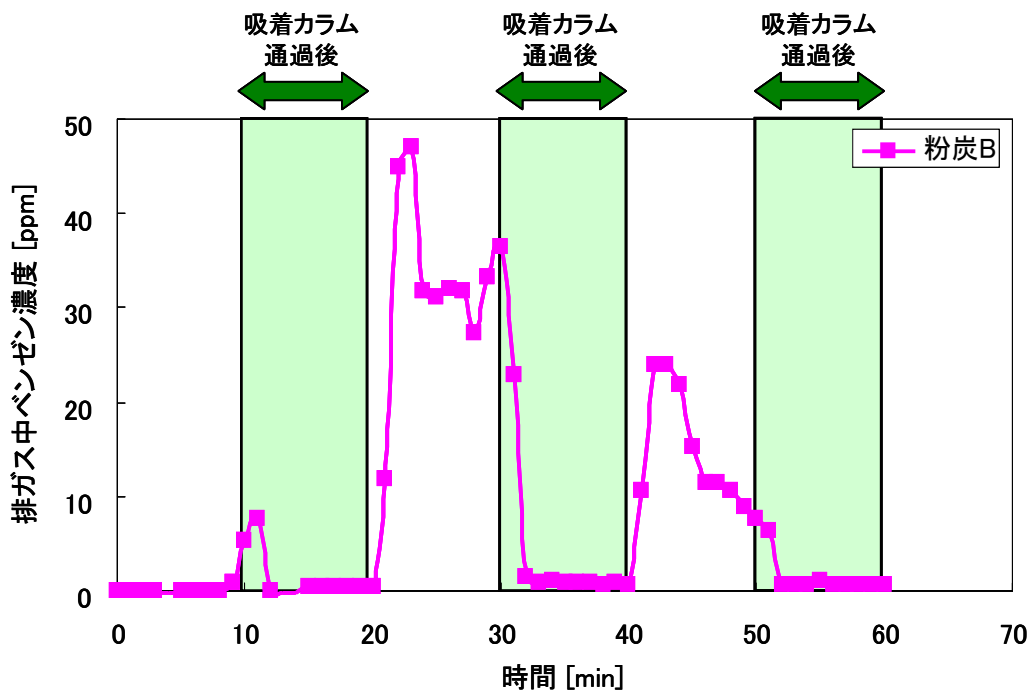


図 17 粉炭 B を用いた時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN3)

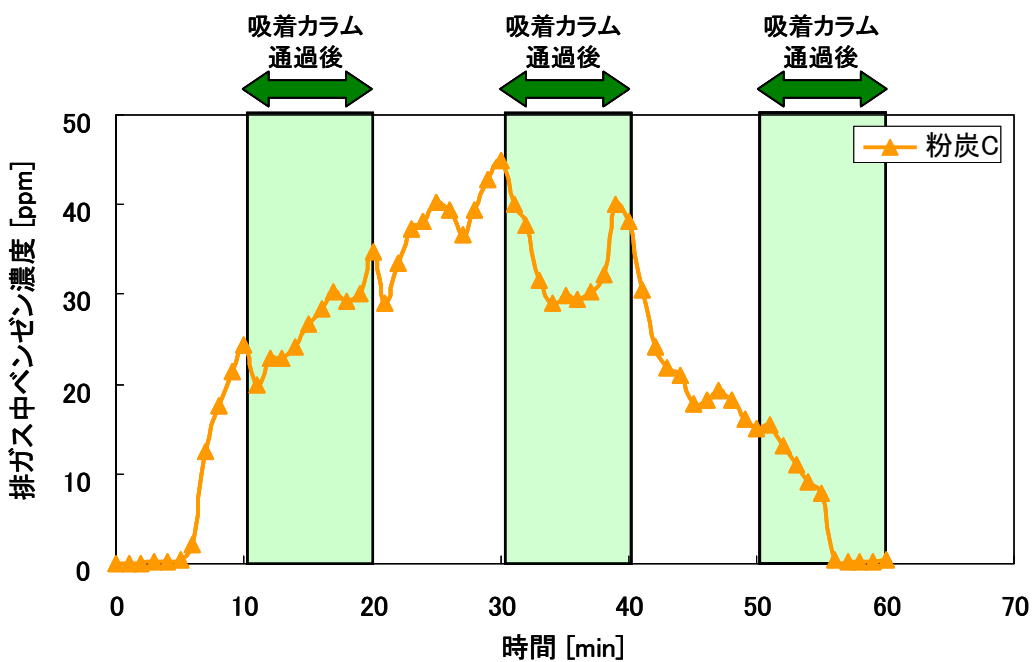


図 18 粉炭 C を用いた時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN4)

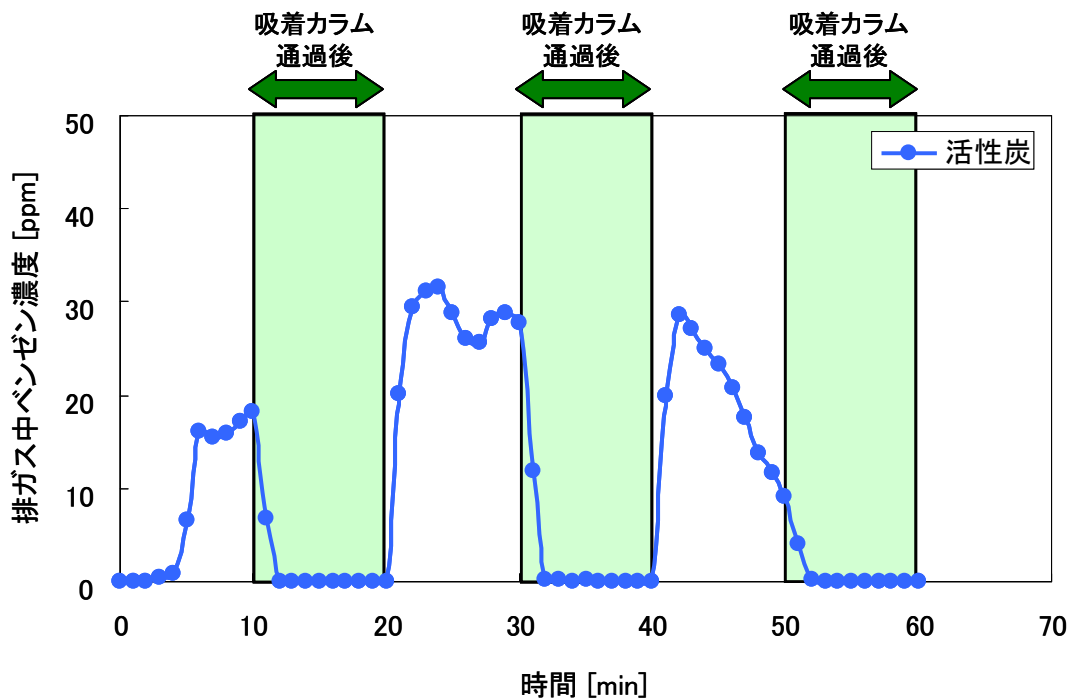


図 19 活性炭を用いた時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN5)

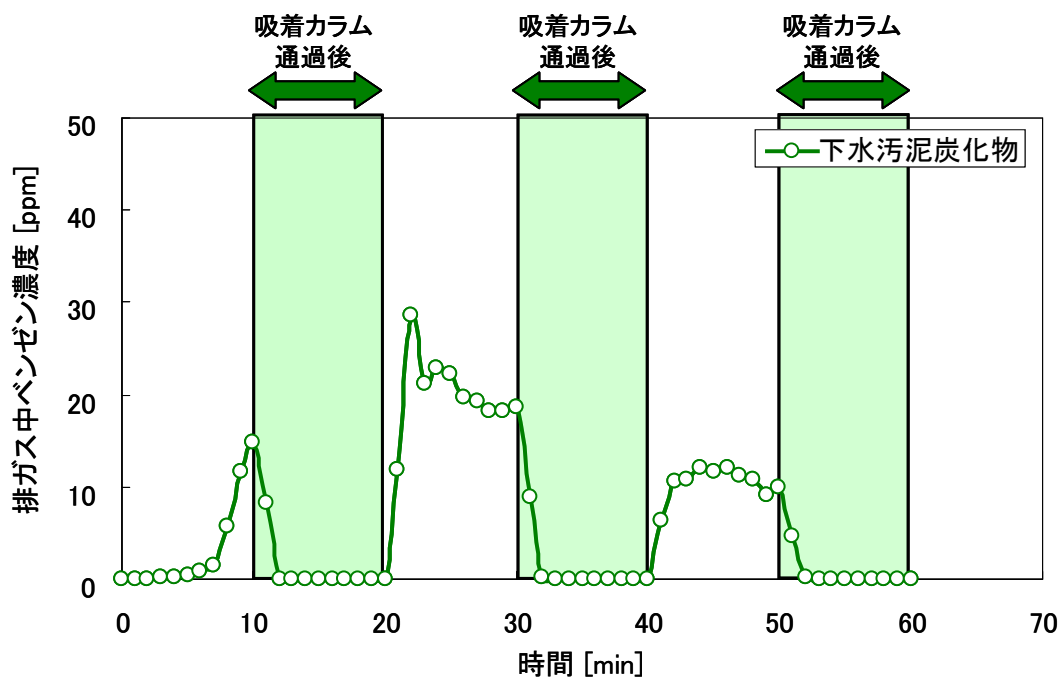


図 20 下水汚泥炭化物を用いた時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化(RUN6)

図 15～図 20 より、炭化物カラムなし (図 15) のベンゼン濃度の基本的な経時変化パターンも考慮すると、粉炭 A 及び C は炭化物充填吸着カラム通過後のベンゼン濃度が高いの

に対し、粉炭 B は活性炭及び下水汚泥炭化物と同程度まで低減できることが確認された。すなわち、粉炭 B の吸着能力は粉炭 A と粉炭 C よりも高いと考えられる。

静的吸着試験の結果と合わせて考えると、廃木材由来の粉炭 3 種類のうち粉炭 B が最も高い吸着性能を有することが示唆された。したがって、本研究で使用する安価な炭化物として粉炭 B が適していると考えた。

①-4 実汚染土壌/底質を用いた加熱実験における排ガス成分の吸着性能評価

各炭化物の性状及び吸着性能評価結果より、粉炭 B を対象とすることとした。これ以降の全ての実験では炭化物として粉炭 B を使用するものとする。実汚染試料として、富岩運河底質、A 社 PCB 汚染土壌及び神崎川底質を使用し、①-3.節と同様の実験を行った。実験装置は図 21 に示す実験装置を使用し、粉炭 B による排ガス吸着性能評価を行った。

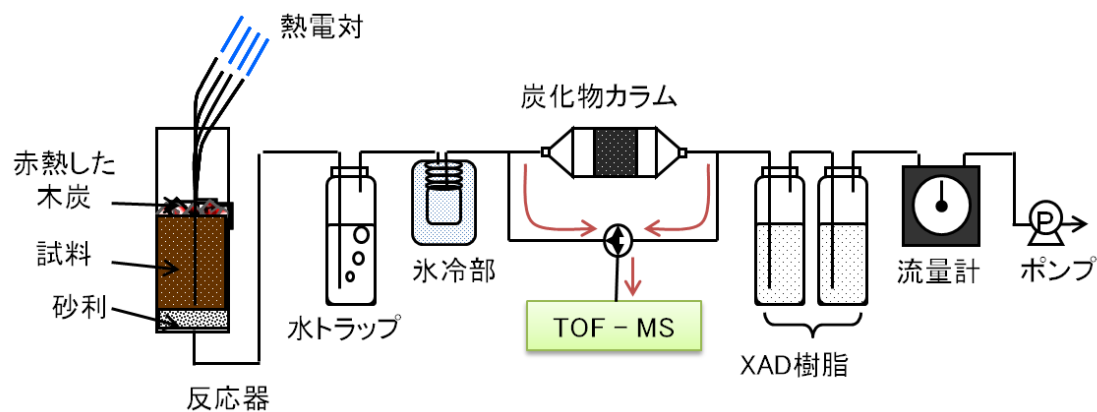


図 21 実汚染土壌/底質 TOF-MS 分析時実験装置概略図

土壌加熱部及び排ガス吸着部の実験条件を表 11、12 に示す。

表 11 実汚染土壌/底質燃焼排ガス吸着試験の実験条件

【土壌加熱部】

RUN#	対象試料	空気空塔速度	炭化物混合割合
1	富岩運河底質		
2	A 社 PCB 汚染土壌	3.0 cm/sec	10wt%
3	神崎川底質		

表 12 実汚染土壌/底質燃焼排ガス吸着試験の実験条件

【排ガス吸着部】

RUN#	炭化物カラムに充填した炭化物	炭化物充填カラム通過時のガス流速	測定物質
1	粉炭 B		
2	粉炭 B	4.7 cm/sec	クロロベンゼン
3	粉炭 B		

TOF-MS 分析において、先のベンゼンとともに、クロロベンゼンはスパイク試験により、同定定量することが可能となった。実汚染土壌を用いた時のクロロベンゼン濃度の経時変化を以下に示す。吸着カラム通過後のガスを吸引している時間帯を「→」で示した。すなわち、粉炭 B を充填した吸着カラムの通過後の排ガスに相当する。

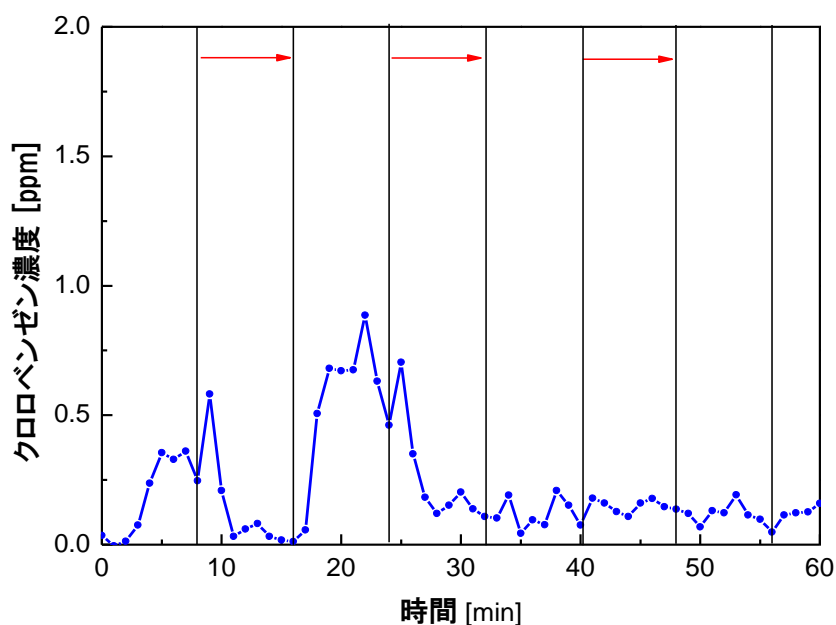


図 22 排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化（富岩運河底質）

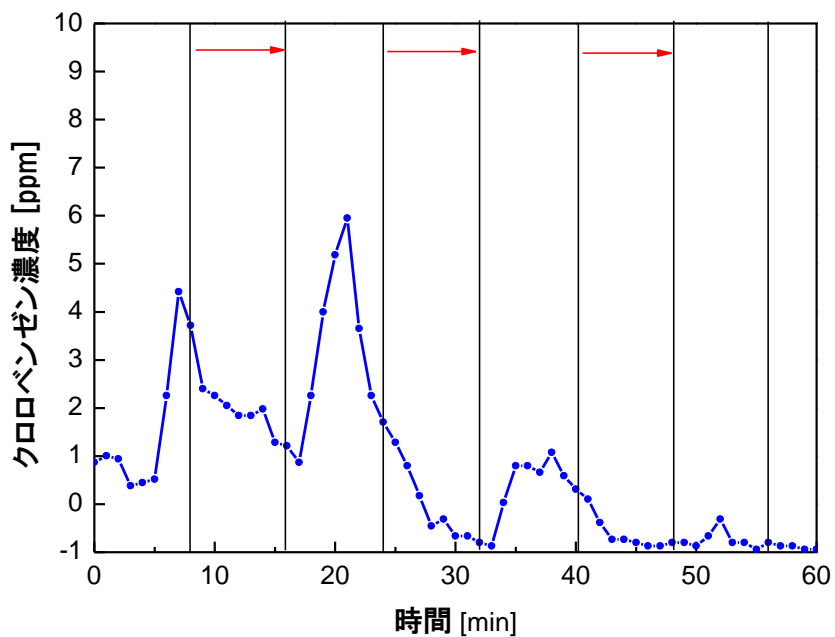


図 23 排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

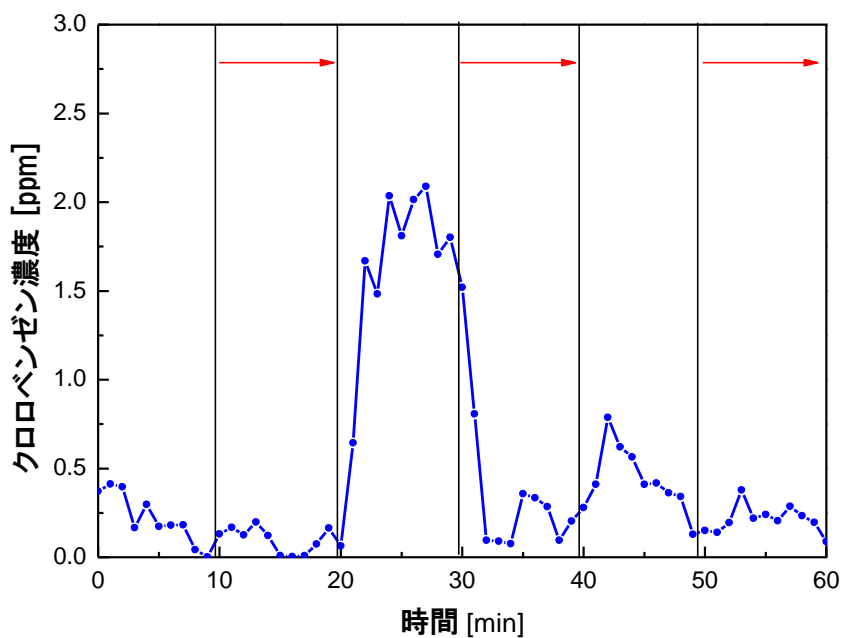



図 24 排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化 (神崎川底質)

図 22、23、24 より、富岩運河底質、A 社 PCB 汚染土壌及び神崎川底質を加熱した際に生成する排ガスが吸着カラム通過後の前後を比較すると明らかなように、粉炭 B は排ガス中のクロロベンゼンに対して吸着能を有する事が確認出来た。したがって、粉炭 B は実汚染土壌/底質を処理した際の排ガス中ダイオキシン類の吸着処理においても有用である可能性が示唆された。

また、TOF-MS 分析に基づいて、質量スペクトルより暫定的にアサインされている物質に関して、排ガス中の各種成分の経時変化を富岩運河底質（図 25～図 39）、A 社 PCB 汚染土壌（図 40～図 54）、神崎川底質（図 55～図 69）にわけて示す。

質量スペクトルのピークパターンは時間毎に異なり、質量数毎の信号強度も時間によって変化が見られた。これより、加熱過程において発生するガス成分が時間ごとに変化することが考えられた。富岩運河底質、A 社 PCB 汚染土壌及び神崎川底質を加熱処理中に検出された排ガスの中で、検出されたすべて成分の信号強度の経時変化を以下に示す。カラム通過後のガスを吸引している時間帯を「」で示した。

その際、粉炭 B 吸着カラムを通過することで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる物質については、「○ 吸着能あり」と判断し、逆に高くなる場合は明らかに「× 吸着能なし」と判断した。また排ガス濃度も経時変化しているの、吸着カラム通過前後で明確な差がないと判断されるものは、「△ 不明」とした。

TOF-MS によって暫定的にアサインされた排ガス中の各種成分について、質量数及び物質名、各物質濃度の経時変化の図から、上記の判断根拠に基づいて、粉炭 B による吸着能の結果を表 13 に示す。

3 種類の実汚染土壌（底質も含む）を対象として、粉炭 B の吸着能について検討した。その結果、3 種類の実汚染土壌について吸着能が見られた物質は、 $m/z=58$ （ブタン、アセトン/プロピオンアルデヒド）、 $m/z=78$ （ベンゼン）、 $m/z=79$ （ヘキサン/ジメチルブタン、ペンテノール/ペンタナール、ブテン酸/酢酸ビニル）、 $m/z=92$ （トルエン、フロニトリル）、 $m/z=112$ （クロロベンゼン）であった。2 種類の実汚染土壌で吸着能が見られた物質は、 $m/z=34$ （硫化水素）、 $m/z=44$ （アセトアルデヒド）、 $m/z=56$ （ブタジエン/シクロブテン、アクロレイン）、 $m/z=70$ （ペンテン/シクロペンタン、クロトンアルデヒド/メチルビニルケトン、プロピオール酸）、 $m/z=104$ （スチレン）、 $m/z=106$ （キシレン/メチルベンゼン）、 $m/z=120$ （トリメチルベンゼン）、 $m/z=128$ （ナフタレン）であった。逆に全く吸着能が認められなかった物質は、 $m/z=17$ （アンモニア）、 $m/z=30$ （一酸化窒素）、 $m/z=42$ （プロペン/シクロプロパン）であった。

表 13 暫定的にアサインされた物質と吸着能の判定

質量数	本装置で検出可能な物質(一部)	吸着能の判定		
		富岩運河底質	A社PCB汚染土壌	神崎川底質
17	NH ₃ : アンモニア	×	×	×
30	NO: 一酸化窒素	×	×	×
34	H ₂ S: 硫化水素	○	×	○
42	C ₃ H ₆ : プロペン/シクロプロパン	×	×	×
44	C ₂ H ₄ O: アセトアルデヒド	△	○	○
56	C ₄ H ₆ : ブタジエン/シクロブテン	×	○	○
	C ₃ H ₄ O: アクロレイン			
58	C ₄ H ₁₀ : ブタン	○	○	○
	C ₃ H ₆ O: アセトン/プロピオンアルデヒド			
70	C ₅ H ₁₀ : ペンテン/シクロペンタン	○	×	○
	C ₄ H ₆ O: クロトンアルデヒド/メチルビニルケトン			
	C ₃ H ₂ O ₂ : プロピオール酸			
78	C ₆ H ₆ : ベンゼン	○	○	○
79	C ₆ H ₁₄ : ヘキサン/ジメチルブタン	○	○	○
	C ₅ H ₁₀ O: ペンテノール/ペンタナール			
	C ₄ H ₆ O ₂ : ブテン酸/酢酸ビニル			
92	C ₇ H ₈ : トルエン	○	○	○
	C ₅ H ₃ NO: フロニトリル			
104	C ₈ H ₈ : スチレン	○	△	○
106	C ₈ H ₁₀ : キシレン/メチルベンゼン	○	△	○
112	C ₆ H ₄ Cl: クロロベンゼン	○	○	○
120	C ₉ H ₁₂ : トリメチルベンゼン	○	△	○
128	C ₁₀ H ₈ : ナフタレン	○	△	○

備考： ○ 吸着カラムを通過することで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる； × 逆に高くなる場合は明らかに吸着能なし； △ 排ガス濃度も経時変化しているので、吸着カラム通過前後で明確な差がない。

富岩運河底質加熱時の排ガス中成分の経時変化

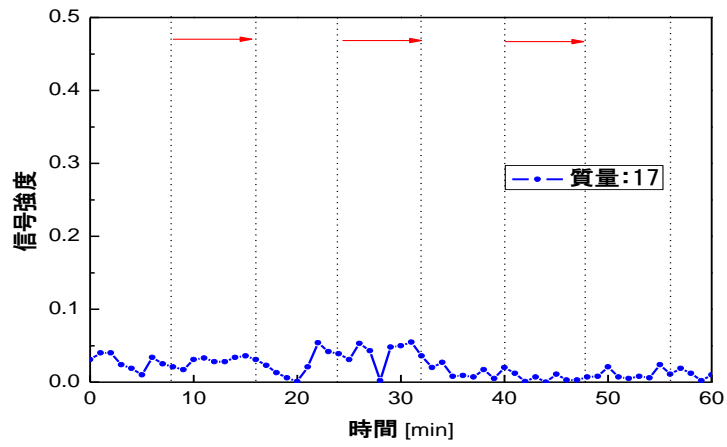


図 25 $m/z=17$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

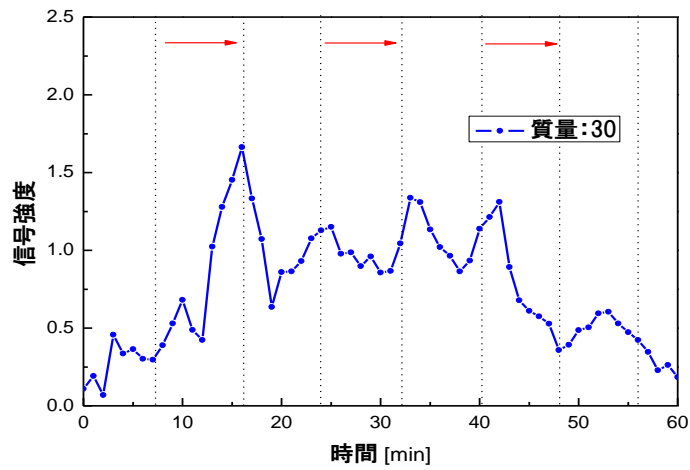


図 26 $m/z=30$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

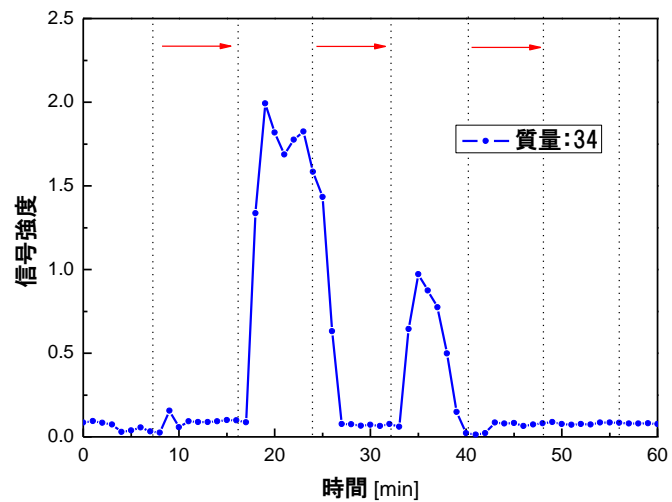


図 27 $m/z=34$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

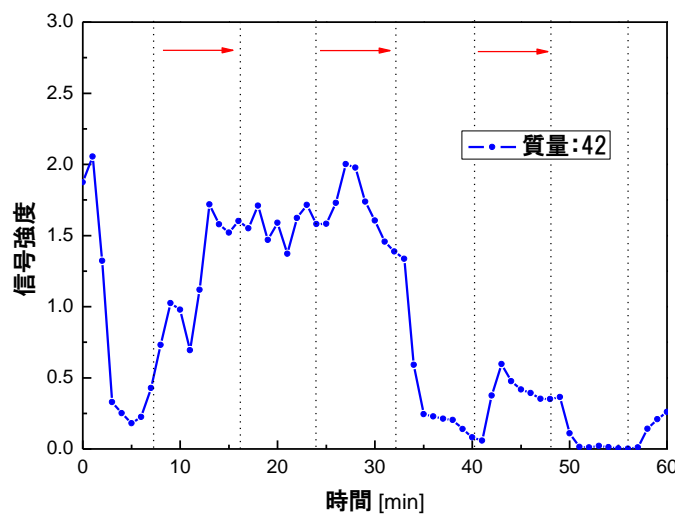


図 28 $m/z=42$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

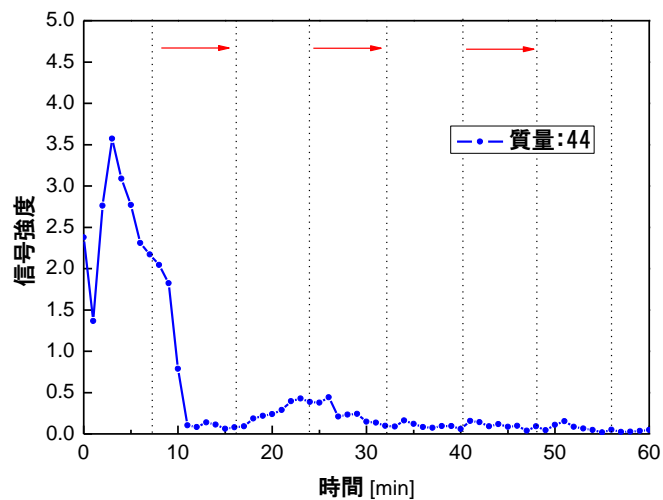


図 29 $m/z=44$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

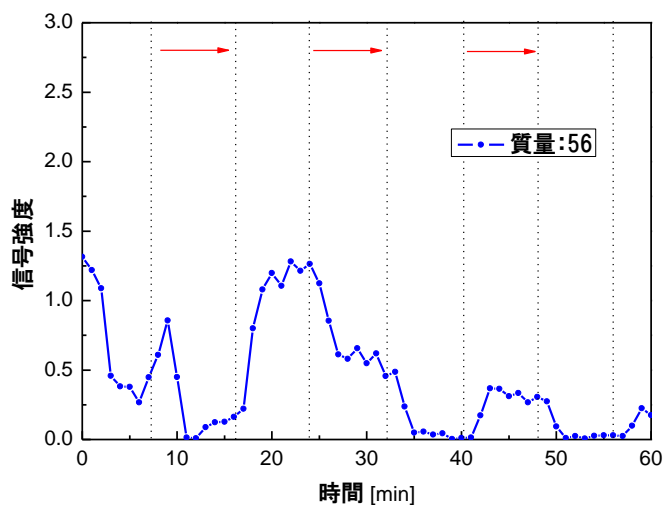


図 30 $m/z=56$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

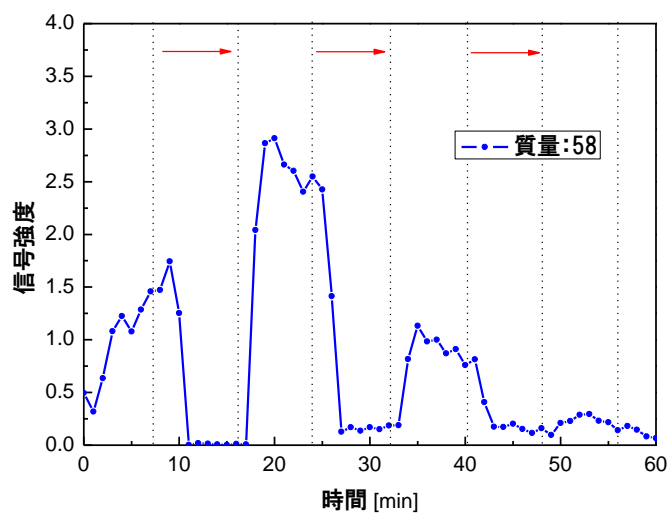


図 31 $m/z=58$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

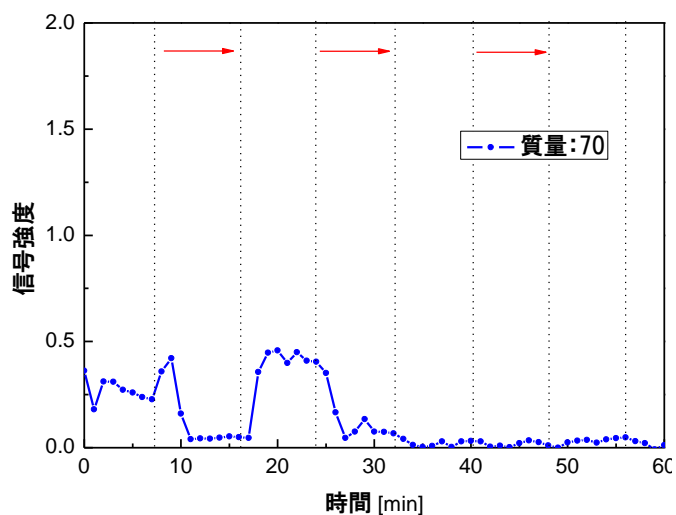


図 32 $m/z=70$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

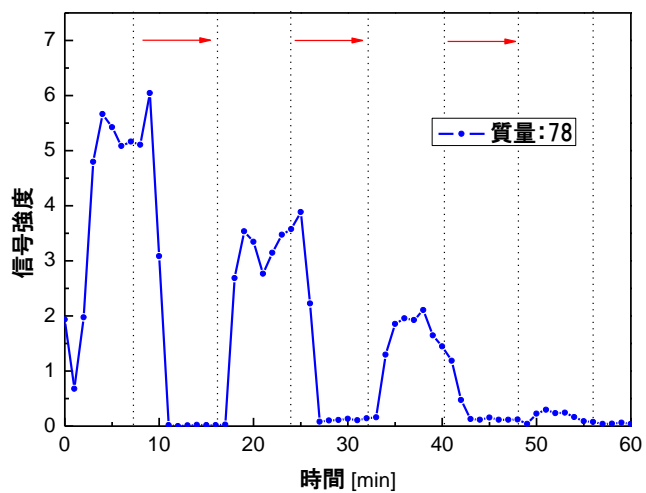


図 33 $m/z=78$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

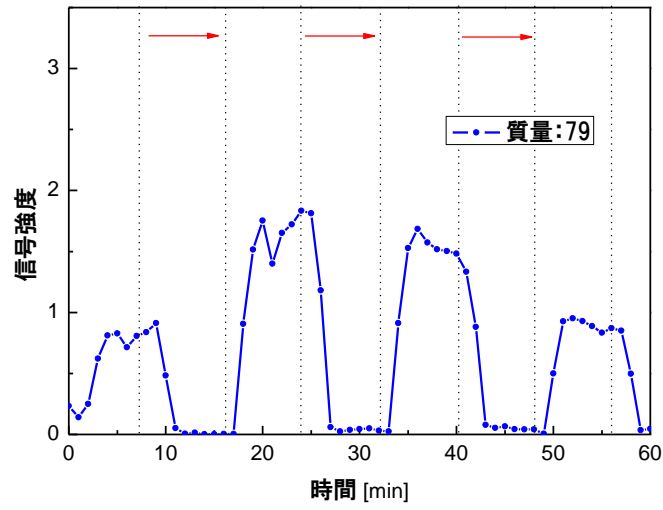


図 34 $m/z=79$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

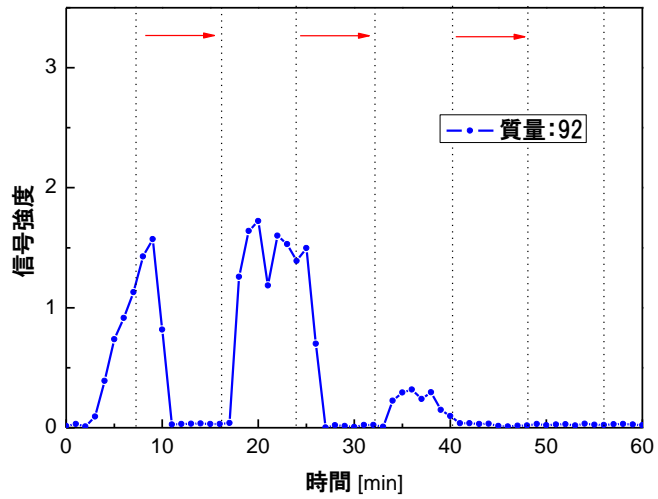


図 35 $m/z=92$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

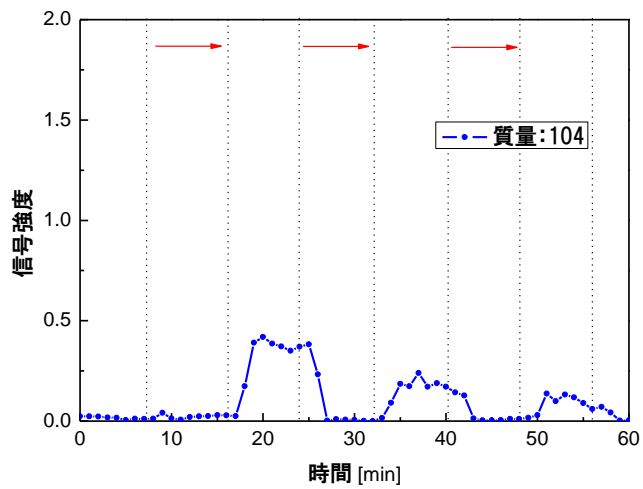


図 36 $m/z=104$ の信号強度の経時変化 (富岩運河底質)

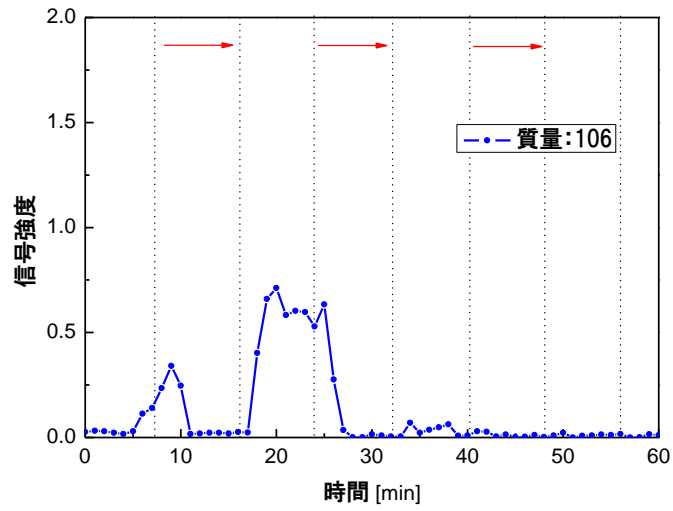


図 37 $m/z=106$ の信号強度の経時変化（富岩運河底質）

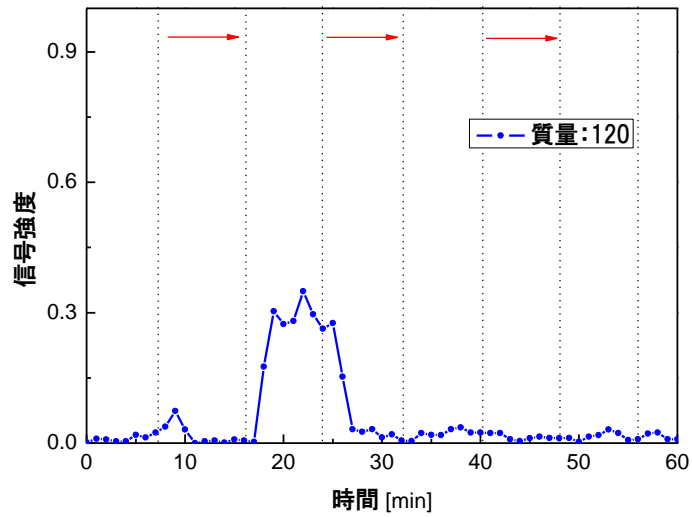


図 38 $m/z=120$ の信号強度の経時変化（富岩運河底質）

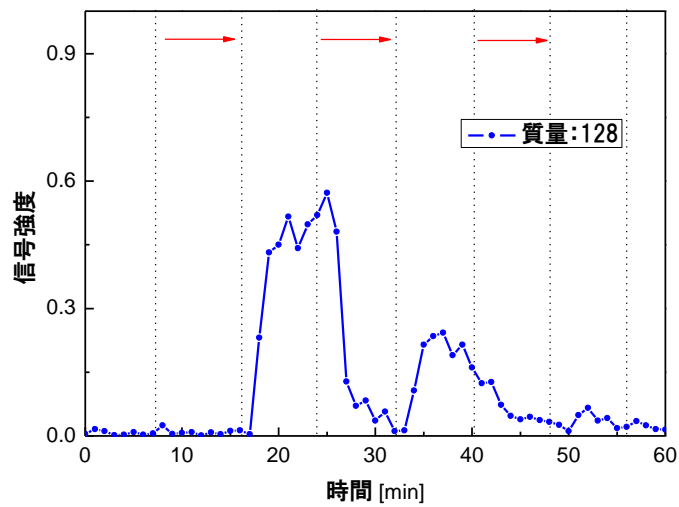


図 39 $m/z=128$ の信号強度の経時変化（富岩運河底質）

図 25～図 39 より、富岩運河底質に各物質によって粉炭 B の吸着能の判定結果は表 13 に示す。 $m/z=17$ (図 25)、30 (図 26)、42 (図 28) と 56 (図 29) の物質は、コックを切り替えの前後で信号強度の明確な変化は見られなかった。また、 $m/z=44$ (図 30) だけの物質は加熱中に排ガス濃度も経時変化しているため、吸着カラム通過前後で明確な差がない。一方、ほかの物質は吸着カラムを通過されることで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる。

A 社 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中すべて成分の経時変化

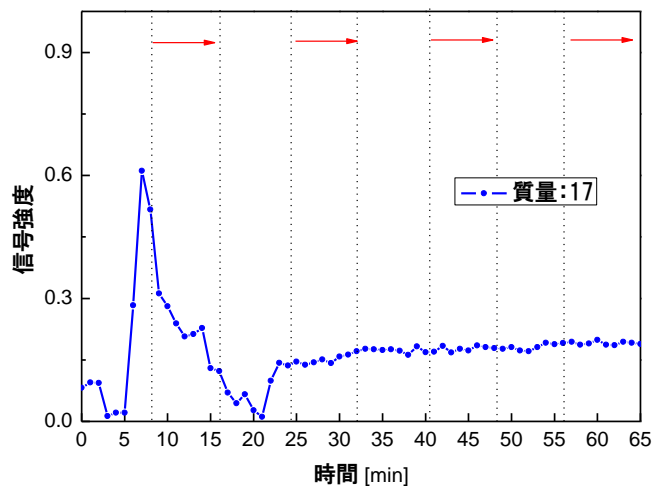


図 40 $m/z=17$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

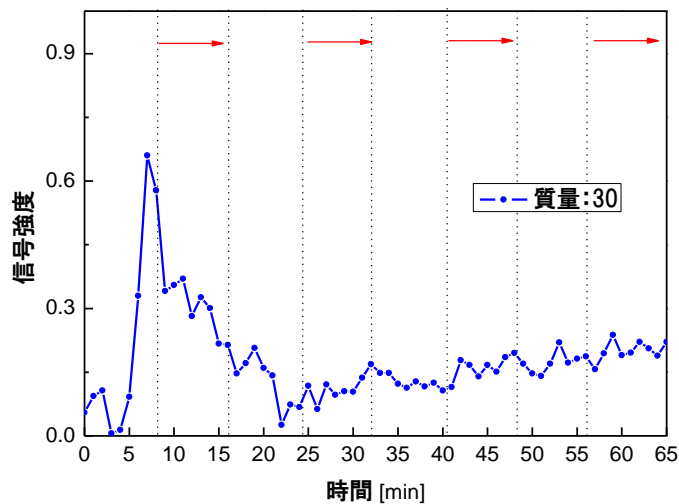


図 41 $m/z=30$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

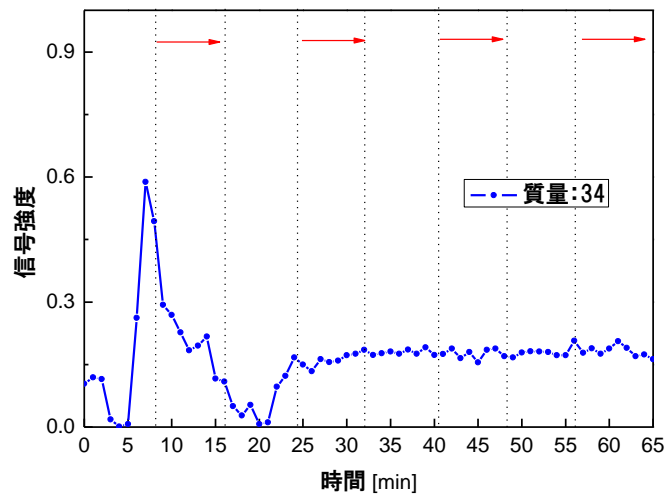


図 42 $m/z=34$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

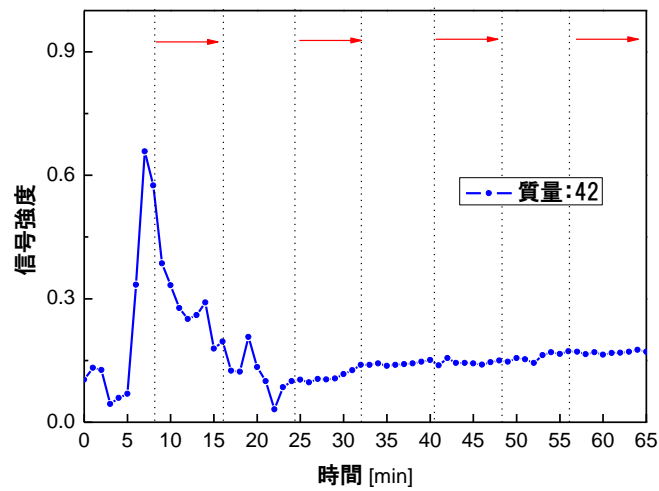


図 43 $m/z=42$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

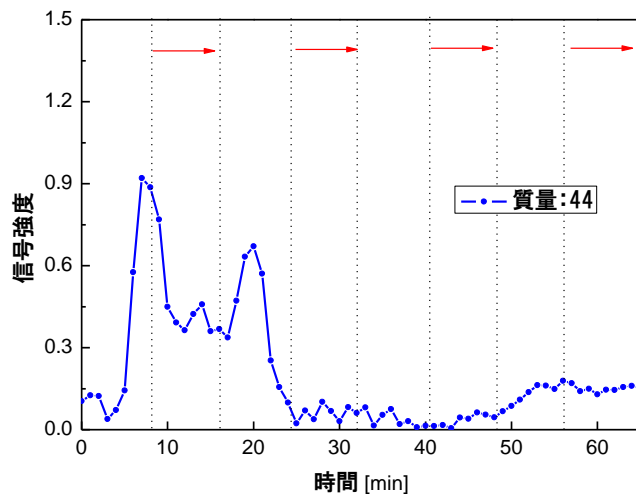


図 44 $m/z=44$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

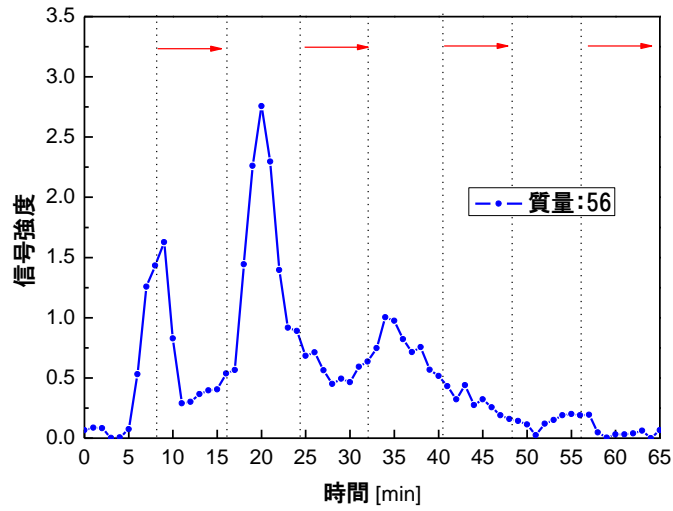


図 45 $m/z=56$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

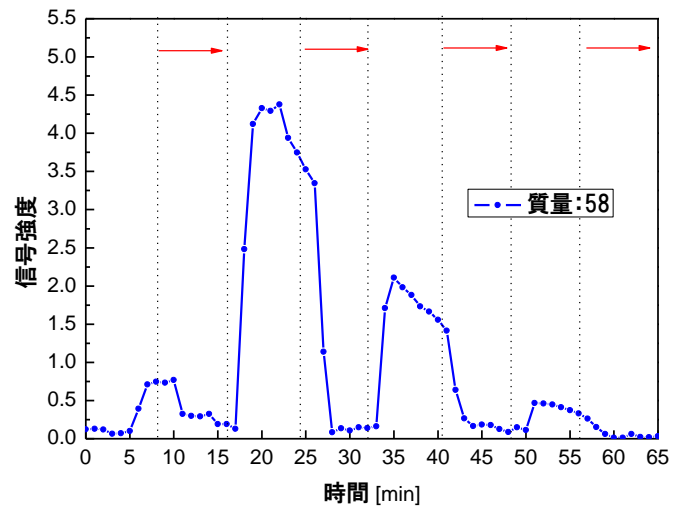


図 46 $m/z=58$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

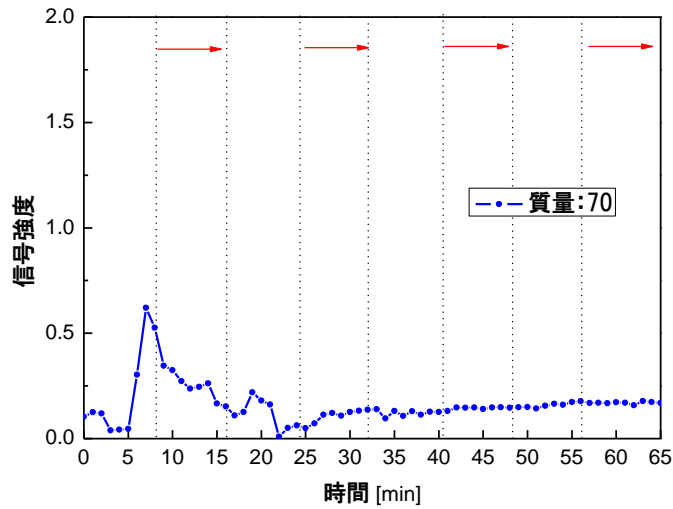


図 47 $m/z=70$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

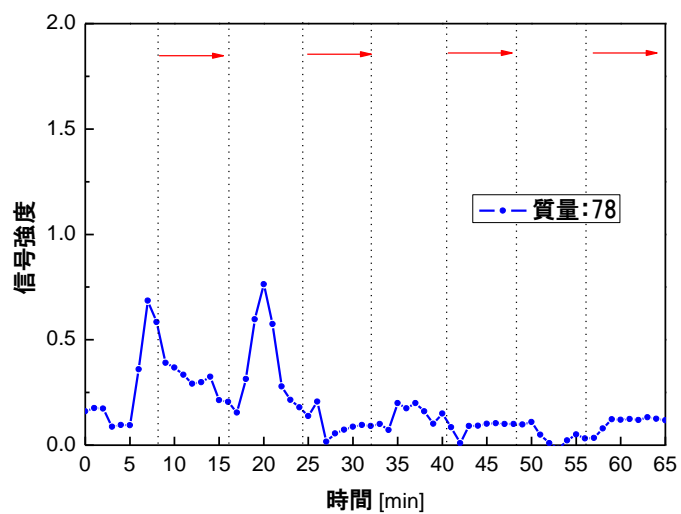


図 48 $m/z=78$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

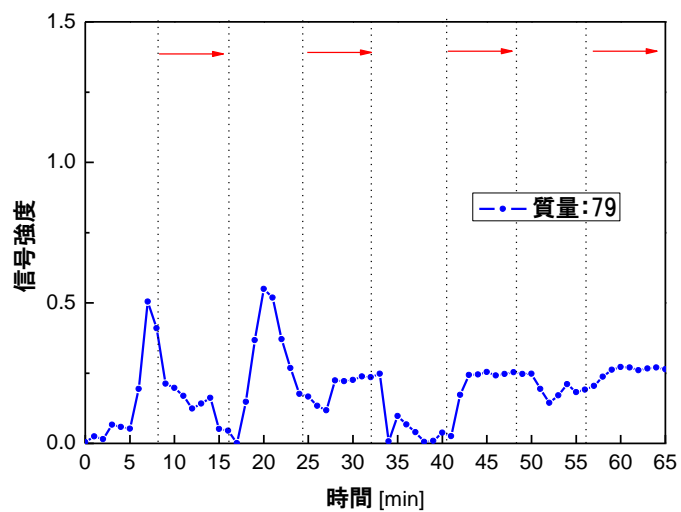


図 49 $m/z=79$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

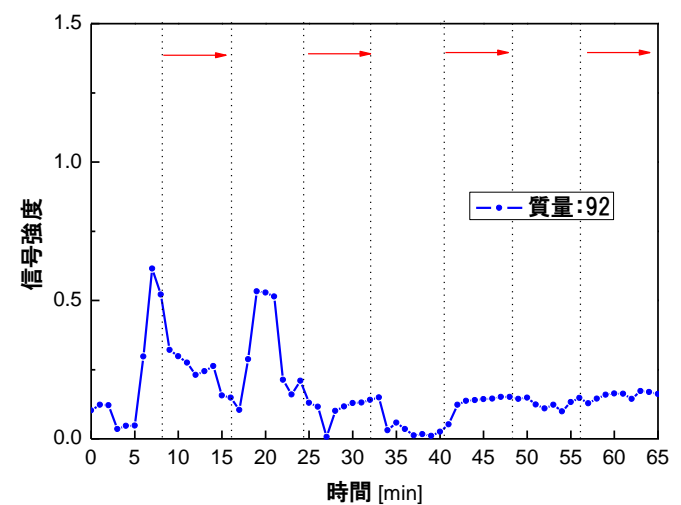


図 50 $m/z=92$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

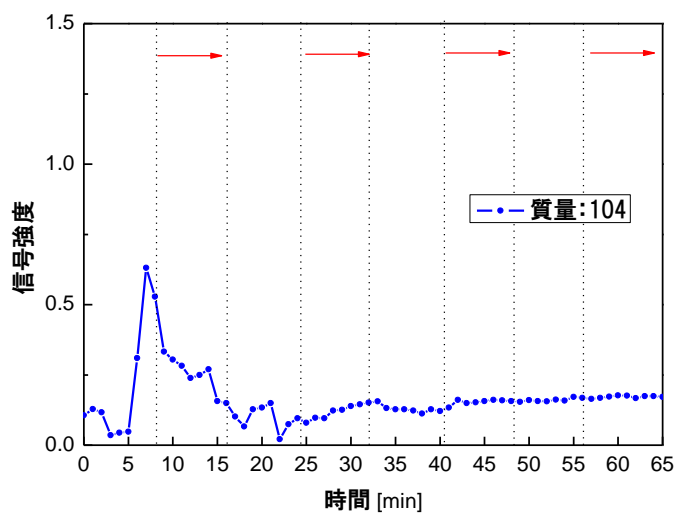


図 51 m/z=104 の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

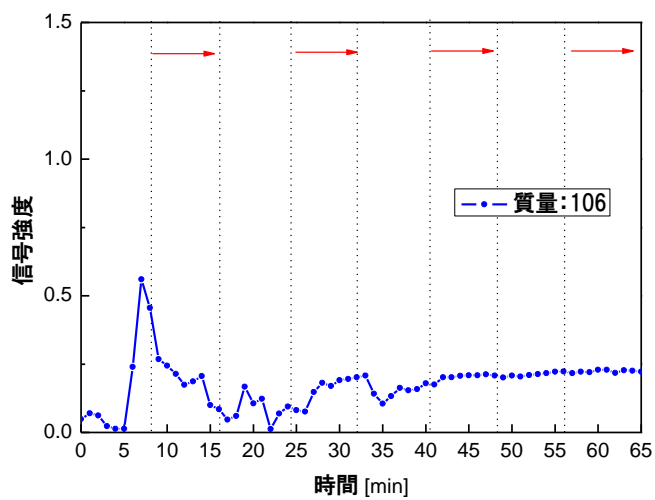


図 52 m/z=106 の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

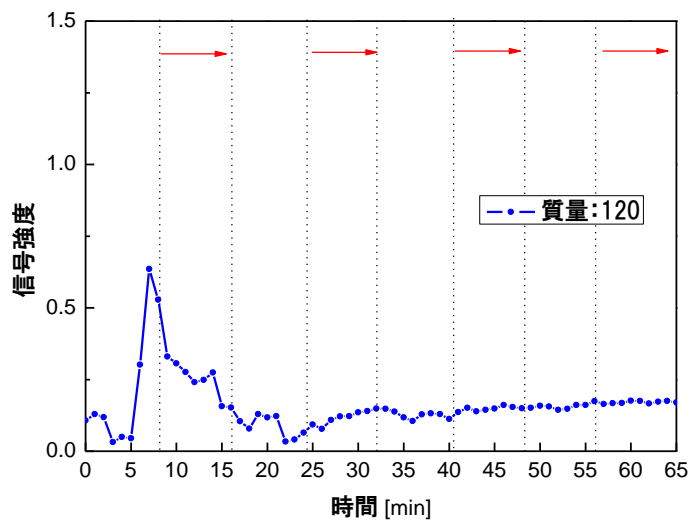


図 53 m/z=120 の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

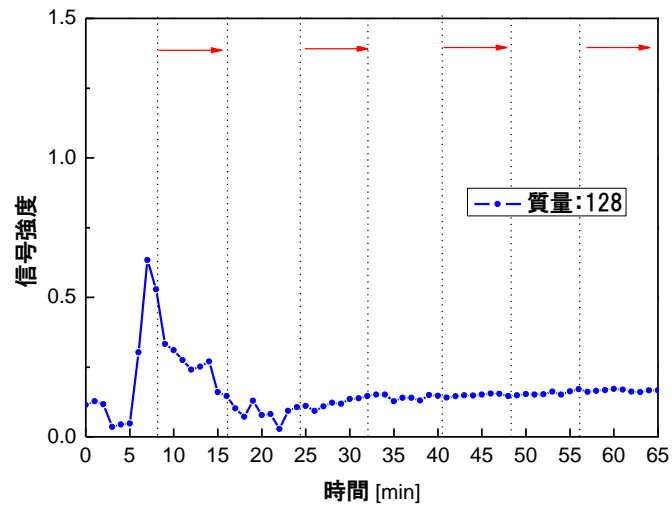


図 54 $m/z=128$ の信号強度の経時変化 (A 社 PCB 汚染土壌)

図 40～図 54 より、A 社 PCB 汚染土壌に各物質によって粉炭 B の吸着能の判定結果は表 13 に示す。 $m/z=17$ (図 40)、30 (図 41)、42 (図 43) と 70 (図 47) の物質は、コックを切り替えの前後で信号強度の明確な変化は見られなかった。また、 $m/z=104$ (図 51)、106 (図 52)、120 (図 53) と 128 (図 54) の物質は加熱中に排ガス濃度も経時変化しているため、吸着カラム通過前後で明確な差がない。一方、ほかの物質は吸着カラムを通過されることで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる。

神崎川土壌加熱時の排ガス中すべて成分の経時変化

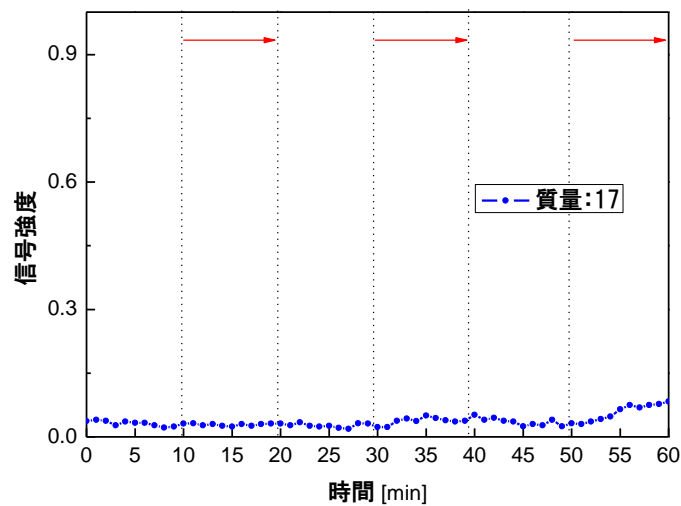


図 55 $m/z=17$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

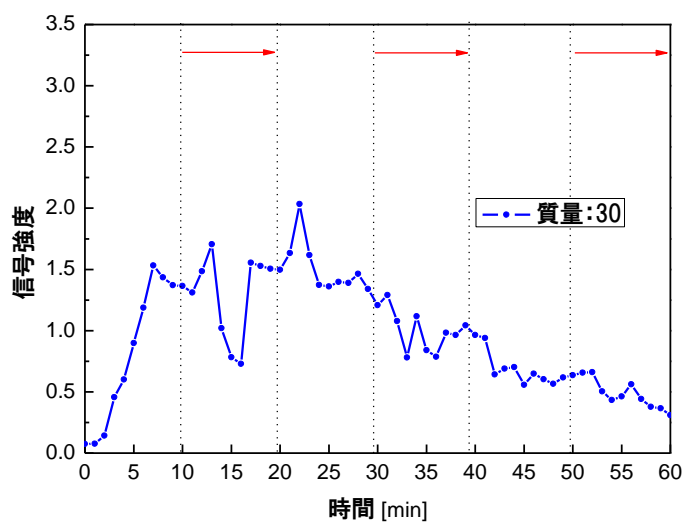


図 56 $m/z=30$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

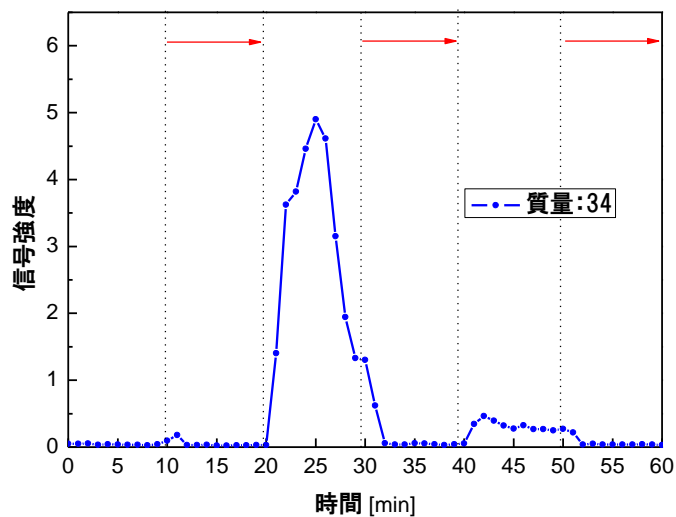


図 57 $m/z=34$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

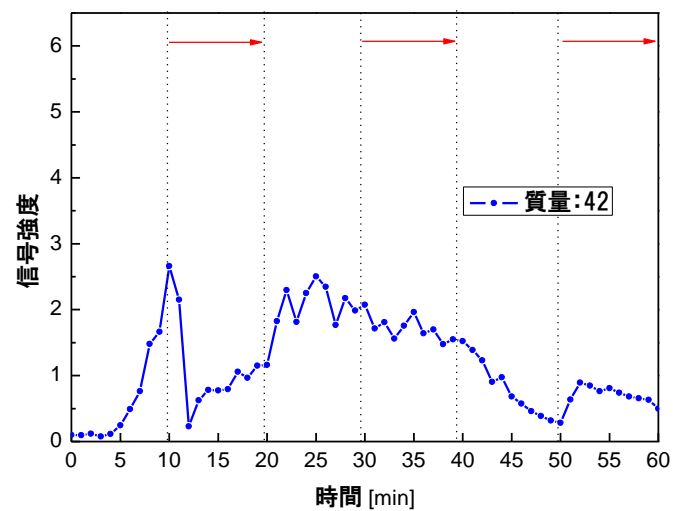


図 58 $m/z=42$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

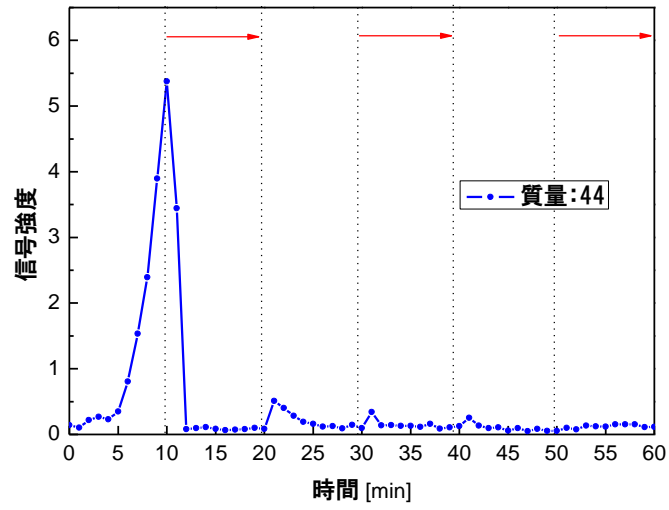


図 59 $m/z=44$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

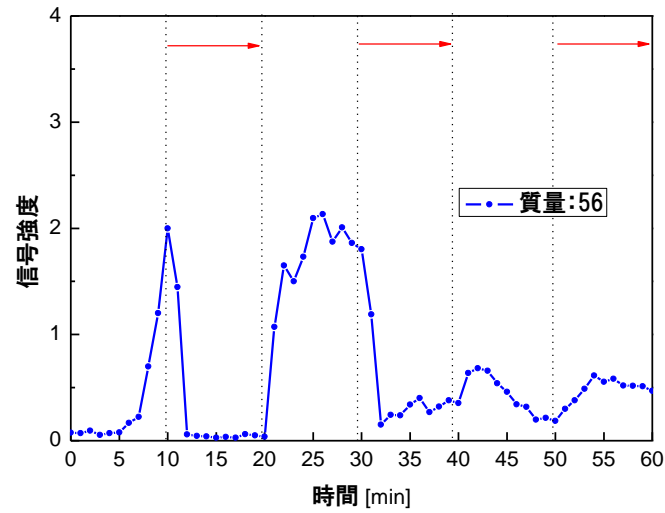


図 60 $m/z=56$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

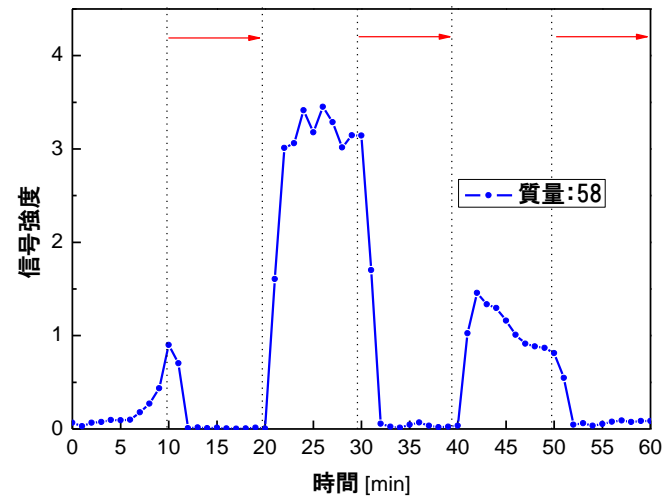


図 61 $m/z=58$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

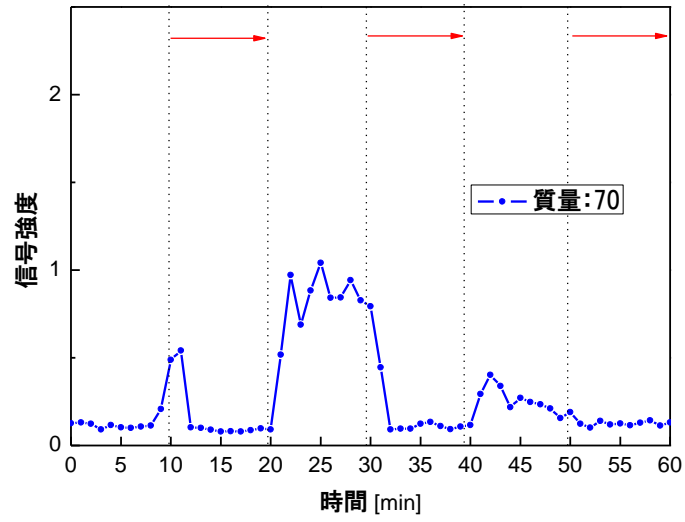


図 62 $m/z=70$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

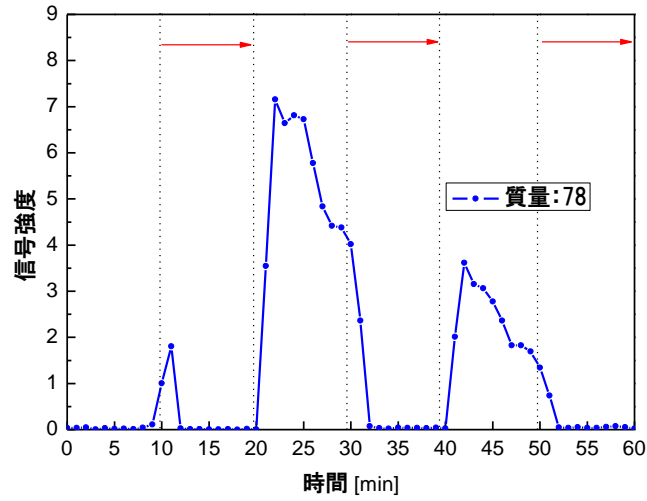


図 63 $m/z=78$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

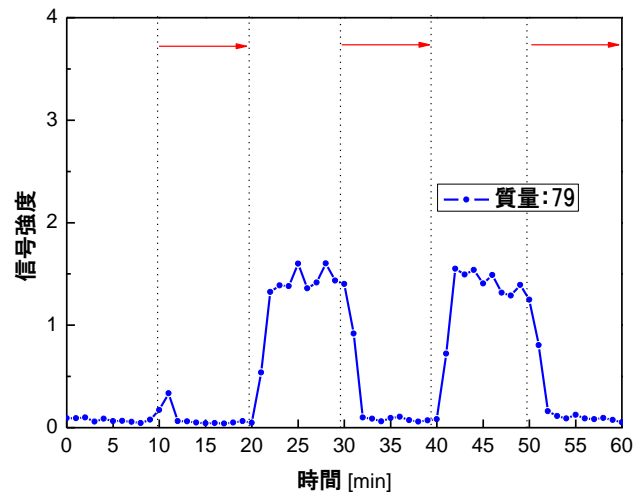


図 64 $m/z=79$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

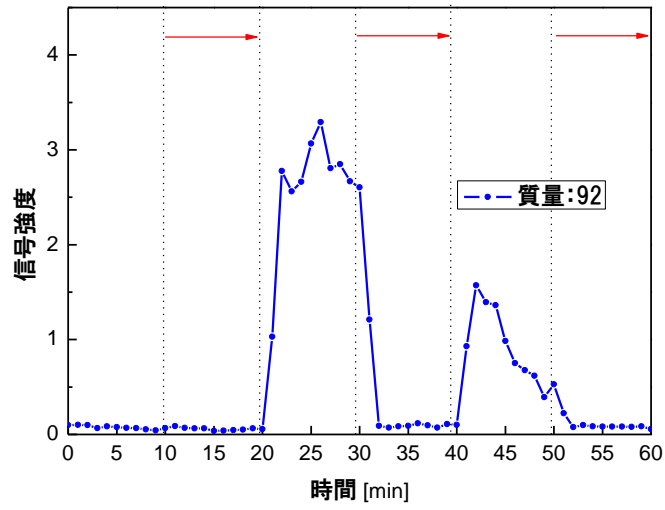


図 65 $m/z=92$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

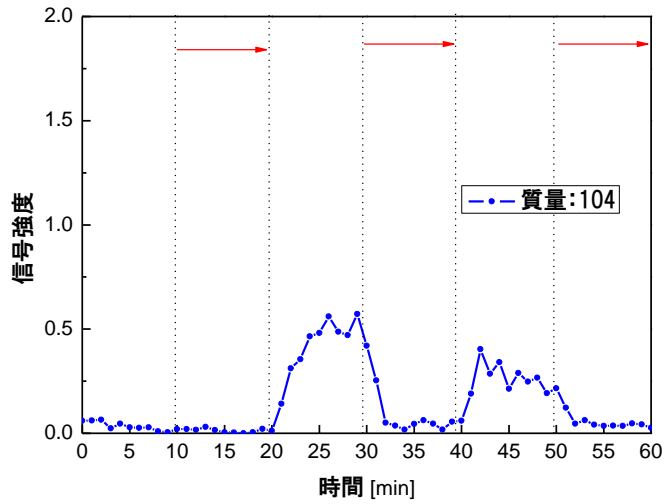


図 66 $m/z=104$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

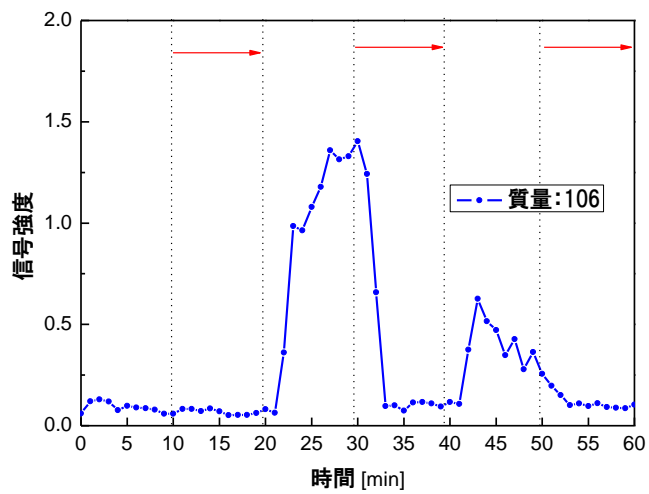


図 67 $m/z=106$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

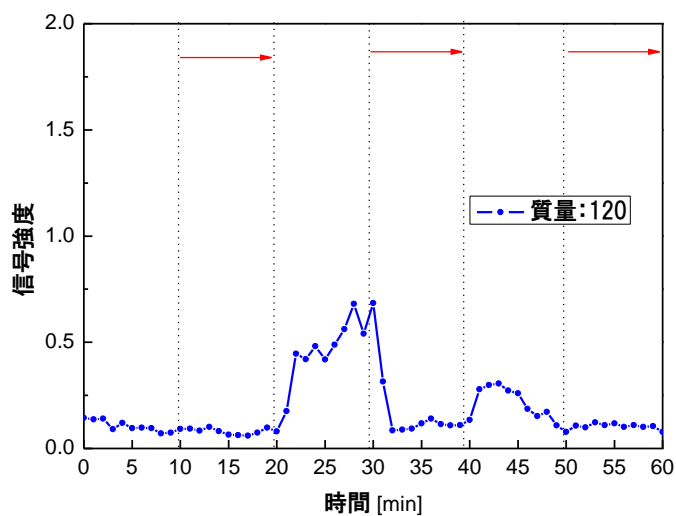


図 68 $m/z=120$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

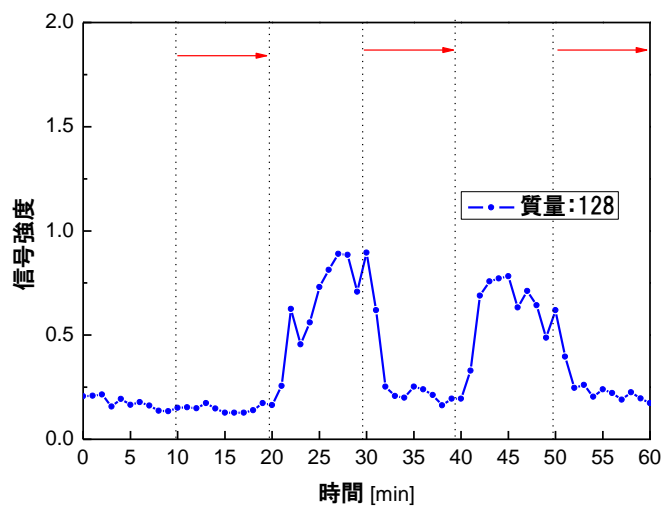


図 69 $m/z=128$ の信号強度の経時変化 (神崎川底質)

以上の図 (図 55～図 69) より、神崎川底質に各物質によって粉炭 B の吸着能の判定結果は表 13 に示す。 $m/z=17$ (図 55)、30 (図 56) と 42 (図 58) の物質だけ、コックを切り替えの前後で信号強度の明確な変化は見られなかった。一方、ほかの物質は吸着カラムを通過されることで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる。

参考文献

- 1) 宮崎香那子, PCB 汚染土壌の新規無害化処理技術の開発, 東京農工大学大学院修士論文 (2010)
- 2) 楠田浩雄, 澤井正和, 尾崎弘憲, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム 2001 講演論文集, 211-213 (2001)

② 土壤加熱条件の検討

①のように、総発熱量及び吸着性能から、粉炭 B を用いて以下の条件で非汚染土壤の加熱実験を行った。

図 70 に本実験で使用した実験装置の概略図を示す。底部に砂利を敷き詰めたステンレス製の土壤加熱槽（内径：5 cm、高さ：20 cm）に試料（土壤と粉炭の混合物）70 g を充填した。500℃に設定したマッフル炉で約 10 分間加熱して予め赤熱させた木炭約 20 g を試料上部に投入し、ポンプを用いて空気を一定流量で吸引することにより試料内部の粉炭を燃焼させた。着火用の木炭を投入し、空気を吸引し始めた時間を 0 分とし、試料の温度の経時変化を図 2 の様に設置した熱電対により測定した。ポンプを通過した後のガスを燃焼排ガス分析計(HT-1300,ホダカ(株))に導入し、排ガス中の酸素濃度の計測を行った。

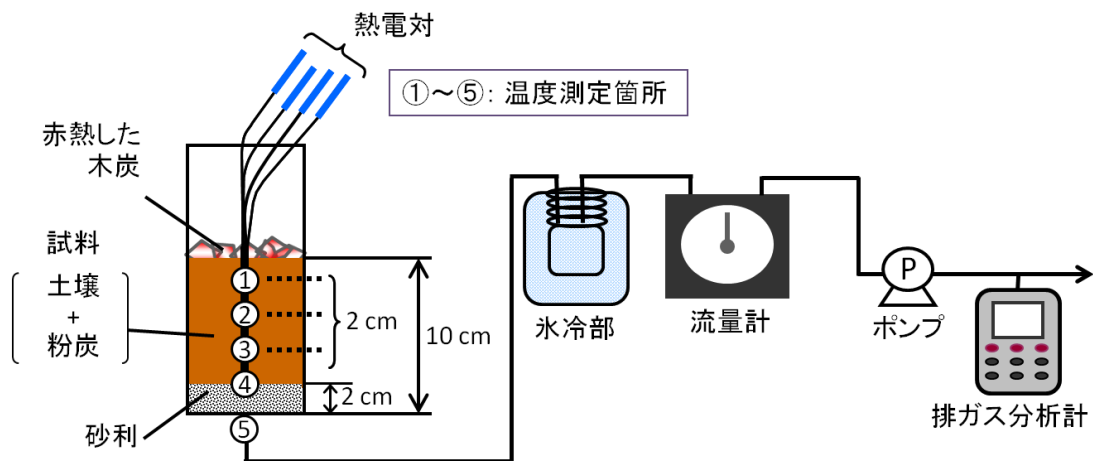


図 70 非汚染土壤加熱実験装置概略図

土壤加熱槽に相当するステンレスカラムの写真を図 3 に示す。土壤加熱槽は恒温槽内に設置し、雰囲気温度を 70℃に設定した。図 3 に示すように土壤加熱槽からの放熱量を小さく押さえるため、試料充填部の側面を断熱材(イソウール 1260(8P),イソライト工業(株))で覆った。

本実験の操作フローを図 71 に示す。

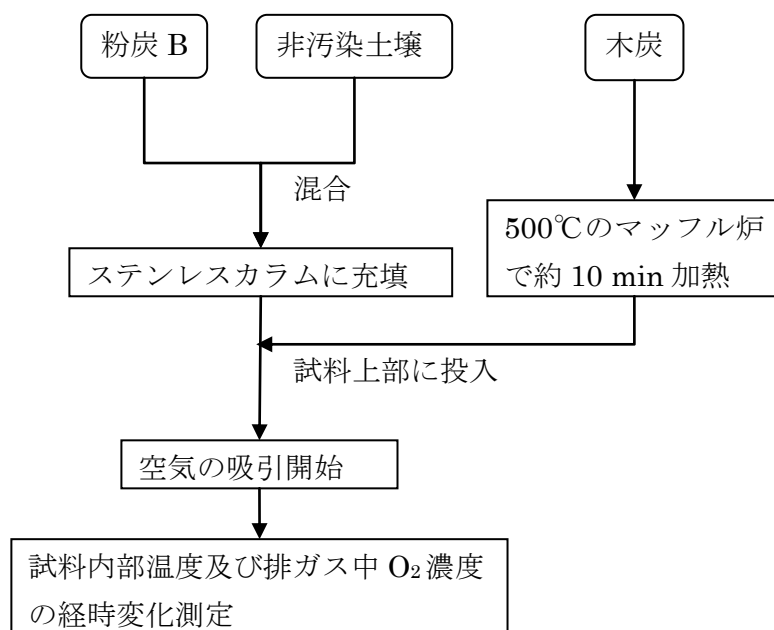


図 71 土壤加熱実験における操作手順

表 14 に実験系を示す。本実験では非汚染土壌として黒ぼく土、土壤加熱の熱源として粉炭 B を使用した。黒ぼく土及び粉炭 B は 105°C の乾燥器に入れて乾燥させた後、2 mm 以下にふるい分けを行った。

ここで、

$$\text{炭化物混合割合 [wt\%]} = \frac{\text{粉炭の質量[g]}}{\text{粉炭の質量[g]} + \text{土壌の質量[g]}} \times 100$$

である。

表 14 実験系

RUN#	炭化物混合割合	空気空塔速度
1	10 wt%	4 cm/sec
2		3 cm/sec
3		2 cm/sec
4		1 cm/sec

RUN1~4 における土壤加熱過程における試料内部の温度の経時変化を以下に示す。図中の破線は土壤温度の目標値である 650°C を示している。

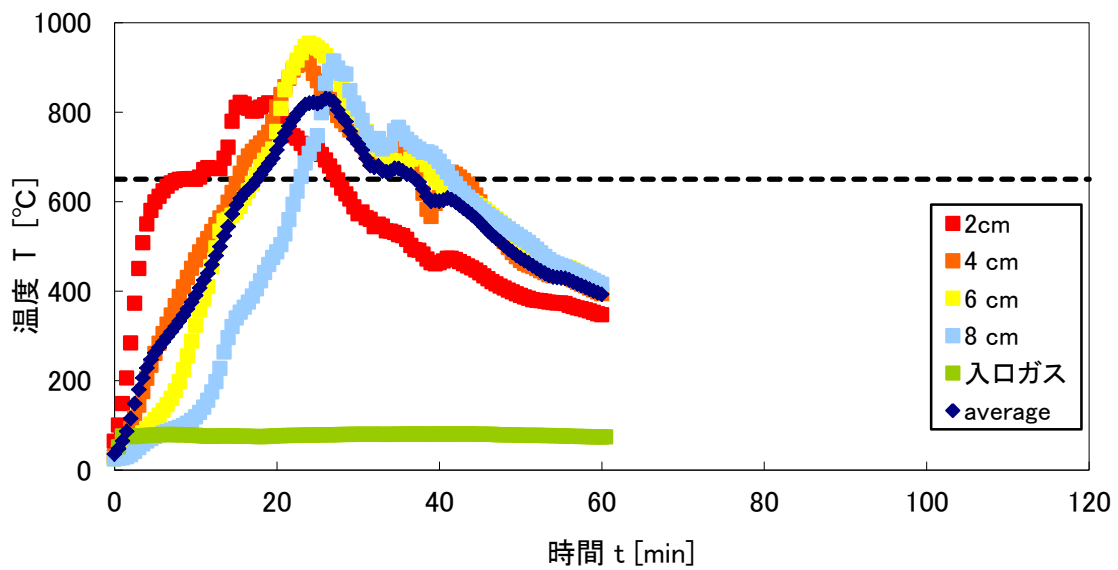


図 72 試料内部の温度の経時変化(RUN1)

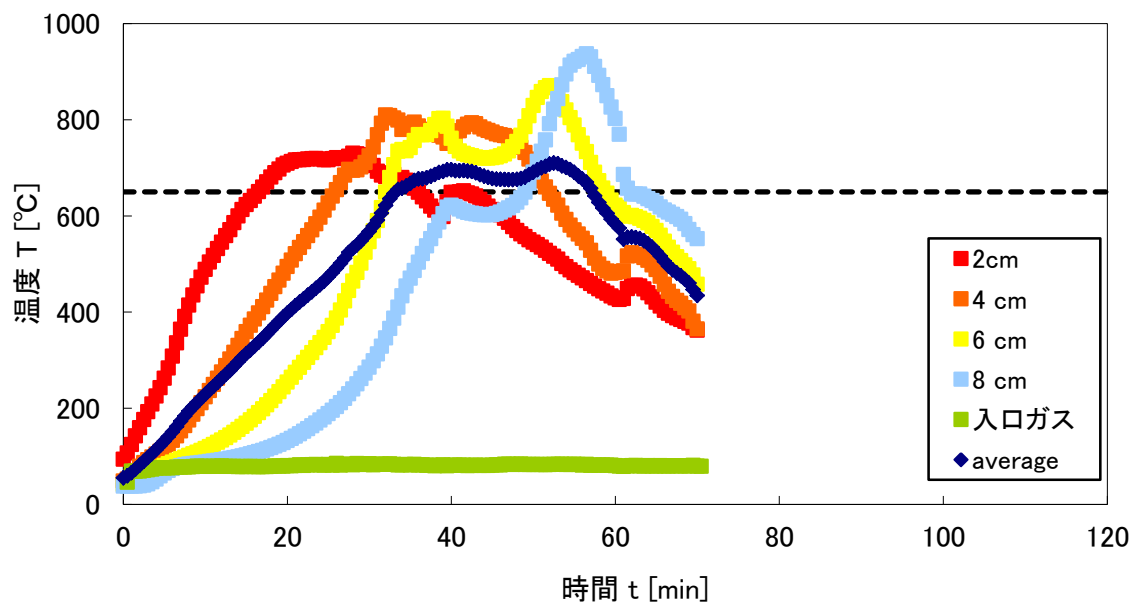


図 73 試料内部の温度の経時変化(RUN2)

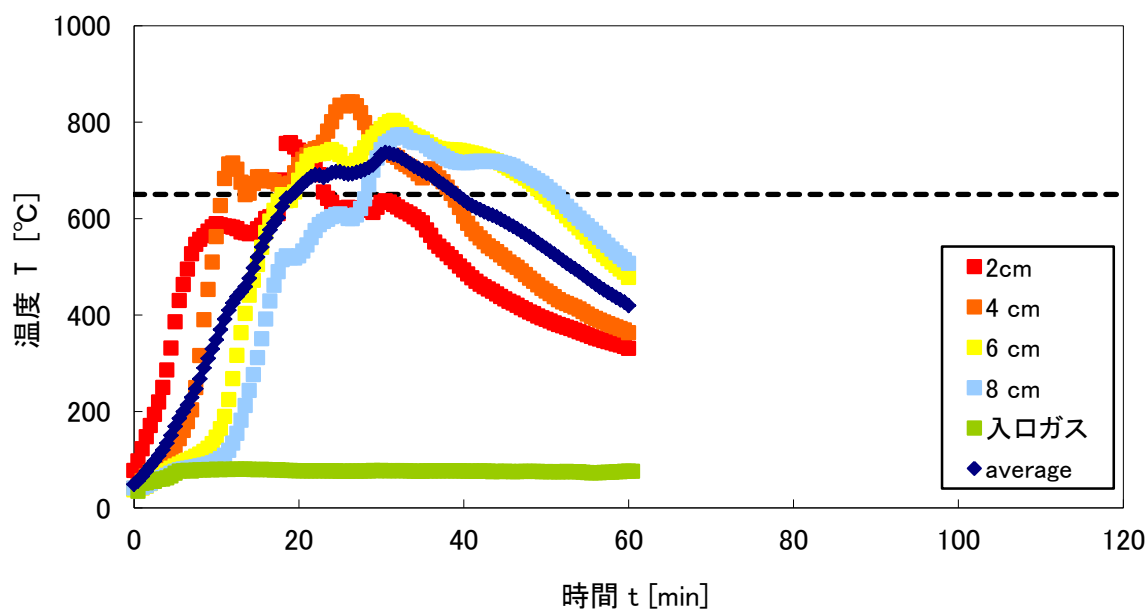


図 74 試料内部の温度の経時変化(RUN3)

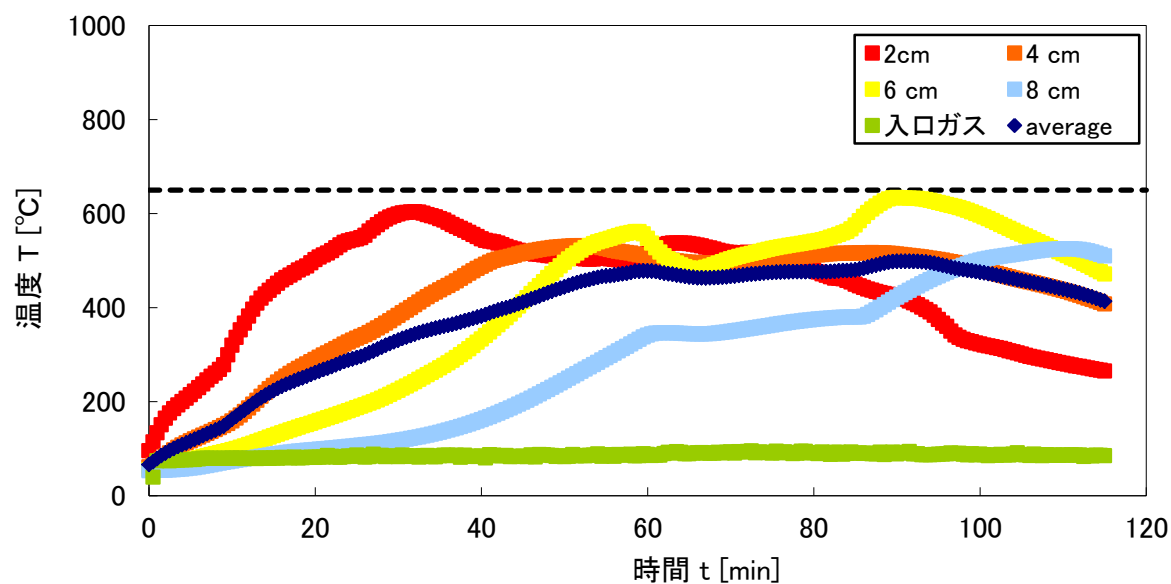


図 75 試料内部の温度の経時変化(RUN4)

図 72～図 75 より、RUN1～3 では試料上層から下層にかけて全ての温度測定箇所において目標温度の 650°C 以上まで試料温度が上昇したことが確認された。したがって、粉炭 B は土壤加熱部における燃料としても本プロセスに必要な性能を有していることが確認できた。しかし、空気空塔速度が最も遅い RUN4 では全ての温度測定箇所において目標温度の 650°C まで試料温度が上昇しなかった。

次に、RUN1~4 における試料内部温度の平均値の経時変化の比較を図 76 に示す。

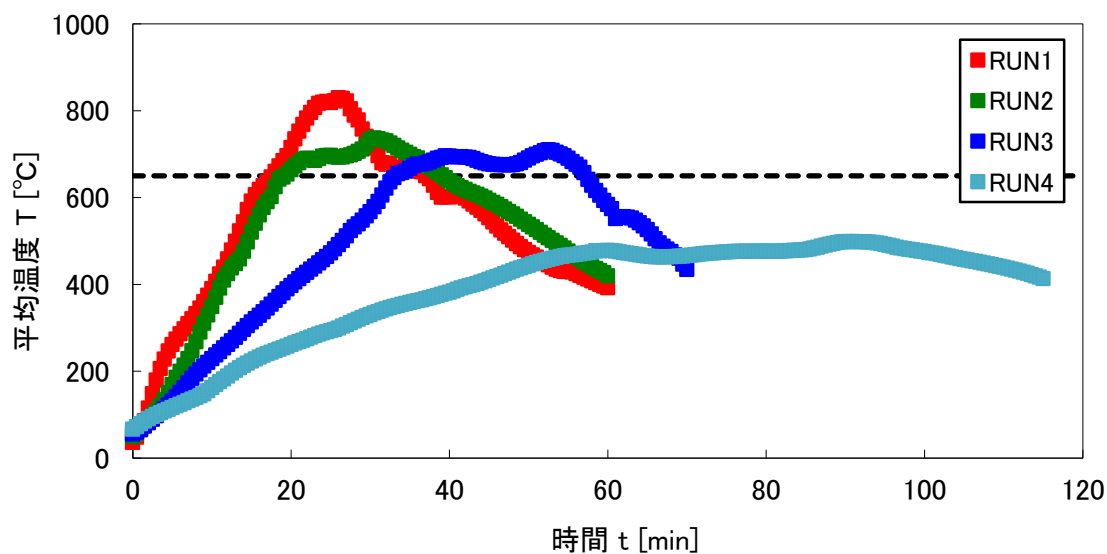


図 76 試料内部の平均温度の経時変化の比較

図 76 より、温度の上昇速度の点で RUN1 と RUN2 では有意な差は見られなかったが、RUN3 では RUN1 及び RUN2 と比較して約 2 倍遅くなり、RUN4 では RUN3 よりさらに約 2 倍遅い結果となった。

図 77 に RUN1~4 における排ガス中の酸素濃度の経時変化を示す。

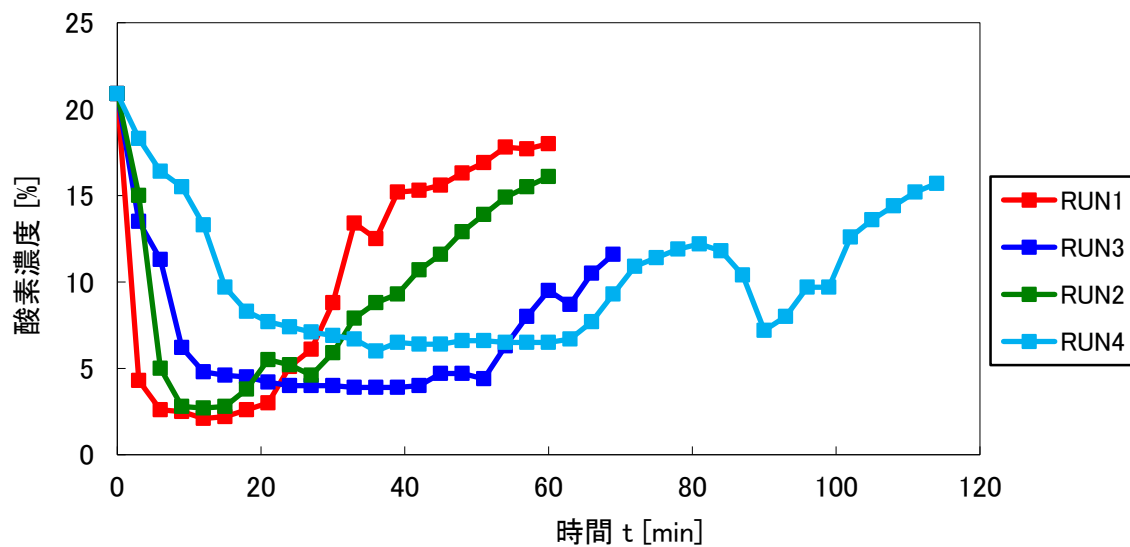


図 77 排ガス酸素濃度の経時変化の比較

図 77 において排ガス中酸素濃度が $t=0 \text{ min}$ の時の値 (21%) よりも低い時、炭化物の燃焼による酸素の消費があることを示している。RUN1 と RUN2 では、排ガス中酸素濃度の経時変化は類似している。しかし、RUN3 や RUN4 は RUN1、2 の時程は酸素濃度が低下しない一方、長時間酸素の消費が見られた。

温度上層速度が遅いということは、同じ量の試料を処理するのに必要な時間が長くなるということを意味する。また、空気の供給量が少ないと試料の不完全燃焼を引き起こす可能性がある。一方、ポンプにかかる電気代やダイオキシン類の排ガスへの移行を抑制する観点では、空気空塔速度は小さい方が好ましい。

以上より、処理速度の観点では空気空塔速度 3 cm/sec では有意差がなく、処理コスト及び排ガスへのダイオキシン類の移行を考えると空気空塔速度は出来るだけ抑えた方がよいため、最適な空気空塔速度は 3 cm/sec であると判断した。

③ PCB 汚染土壌とダイオキシン類汚染底質への適用

③-1 10 倍希釈汚染土壌/底質加熱実験

①、②で得られた炭化物と操作条件を実汚染試料に適用し、ダイオキシン類の無害化能力の把握を行った。

表 15 実験条件

#	処理対象	汚染土壌 [g]	黒ぼく土 [g]	炭化物 [g]	炭化物混合割合 [wt%]	炭カラム充填 量 [g]	空気空塔速度 [cm/sec]
RUN1	A 社 PCB 汚染土壌	5.736	57.31	7.01	10	7.01	3.0
RUN2	富岩運河 汚染底質	5.730	57.30	7.00	10	7.01	3.0

「実験手順」

- ①ステンレス製の管 (内径 : 5 cm 、高さ : 20 cm) に砂利、試料 (土壌と炭化物の混合物) を 70 g 充填した。
- ②木炭約 20 g を 500°C に加熱されたマッフル炉内で約 10 分間加熱し、赤熱させた。
- ③赤熱している木炭を試料の上部に投入した。
- ④ポンプを用いて空気を一定流量で吸引し、その時間を 0 分とし、試料の温度を熱電対により測定した。温度測定箇所を図 2 に示した。
- ⑤加熱実験終了後は、図 78 に示すとおり、①試料上層、②試料下層、③砂利、④飛散粒子、⑤水トラップの水、⑥氷冷部、⑦炭カラム、⑧排ガス分に分けて抽出作業を行い、前処

理を行った後、PCDDs と PCDFs を高分解能 HRGC/MS で分析した。ここで、④飛散粒子と⑤水トラップの分離ではガラス繊維ろ紙(Whatman GF/C 保留粒子径:1.2 μm)を用いて吸引ろ過を行った。

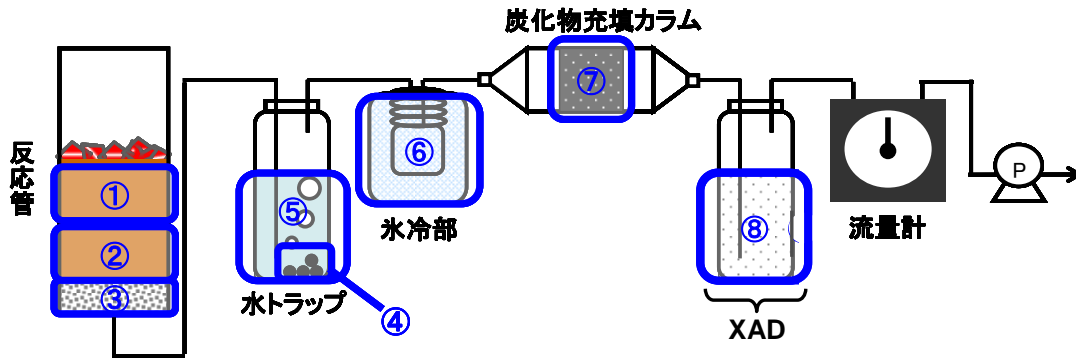


図 78 分析用サンプル採取箇所
 (①試料上層、②試料下層、③砂利、④飛散粒子、
 ⑤水トラップ、⑥氷冷部、⑦炭カラム、⑧排ガス分)

加熱中試料内部の温度変化を示す。

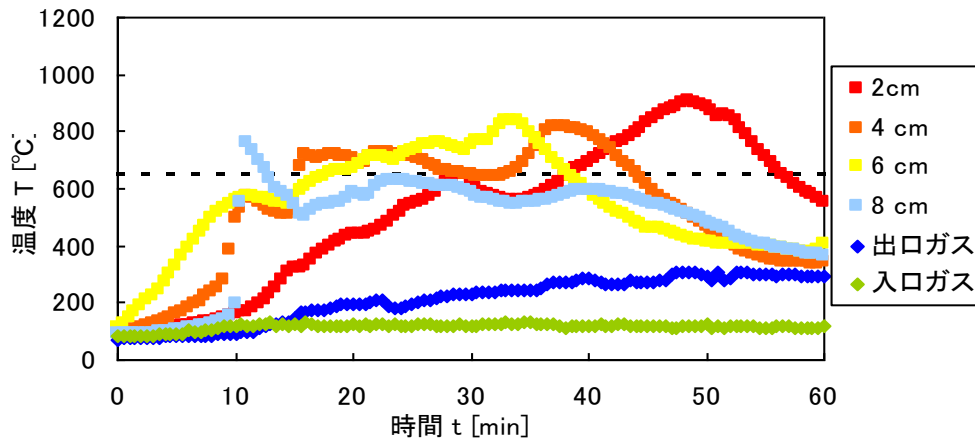


図 79 装置内部の温度の経時変化(RUN1 A 社 PCB 汚染土壌)

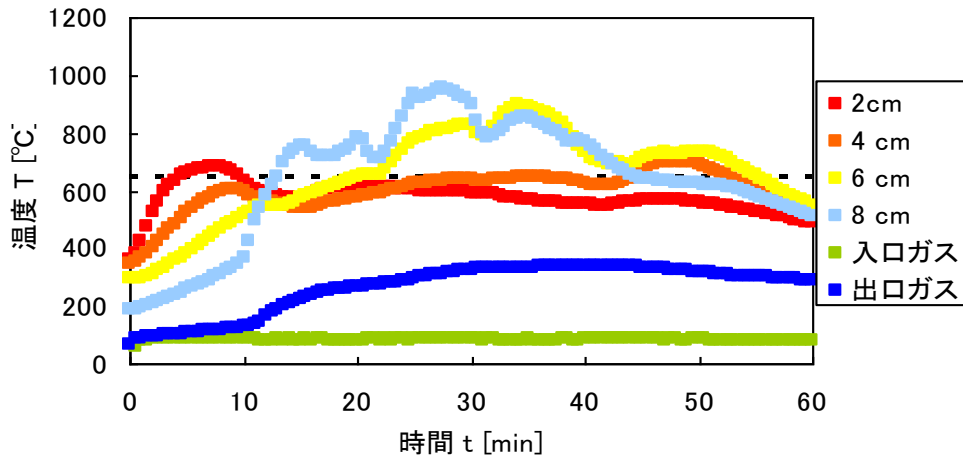


図 80 装置内部の温度の経時変化(RUN2 富岩運河底質)

PCDDs・PCDFs の分析方法を以下に示す。

PCDDs・PCDFs の分析方法は、試料の前処理工程とガスクロマトグラム質量分析計を用いた分析工程に分類される。本研究では、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 20 年 3 月、環境省水・大気環境局水環境課) の内容に準拠して分析を行った。なお同マニュアルは 4-8PCDD/Fs を分析対象としている。図 81 に分析の概要を示す。

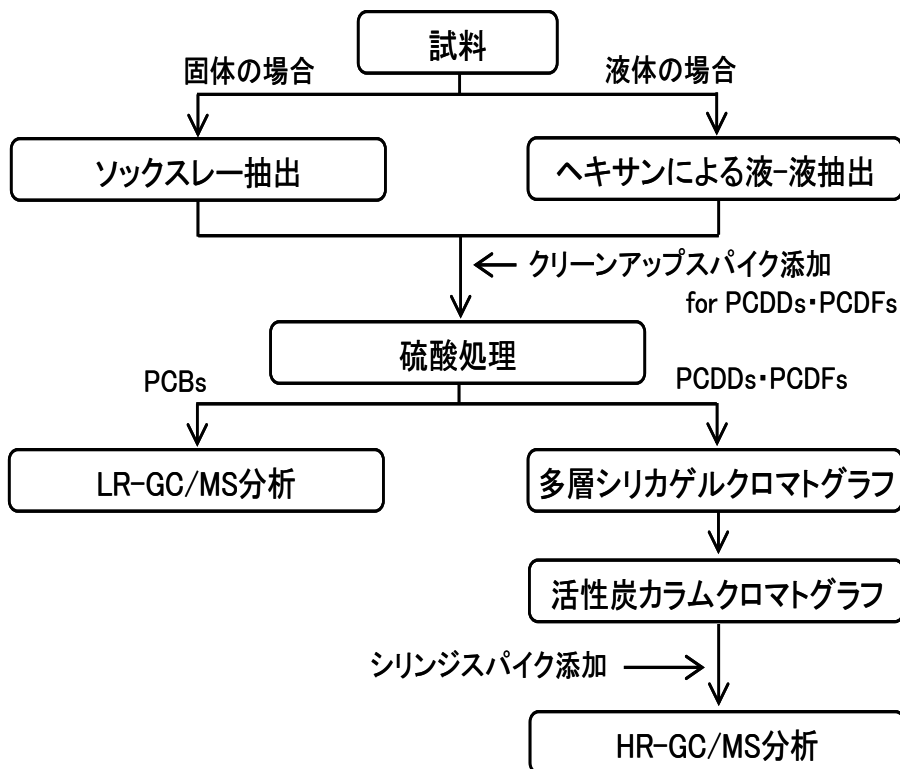


図 81 分析手順

前処理工程

使用試薬

前処理工程に使用した試薬を以下に示す。

表 16 使用試薬

試薬名	用途	メーカー
アセトン 特級(残留農薬試験用)	器具の洗浄	関東化学(株)
ヘキサン 5000 倍濃縮(残留農薬試験用)	抽出	関東化学(株)
トルエン 5000 倍濃縮(残留農薬試験用)	抽出	関東化学(株)
デカン (環境測定用)	試料希釈	和光純薬工業(株)
硫酸 特級	硫酸処理	和光純薬工業(株)
硫酸ナトリウム(残留農薬試験用)	脱水処理	和光純薬工業(株)
シリカゲル(ワコーゲル S-1)	多層カラム処理	和光純薬工業(株)
水酸化カリウム 特級	多層カラム処理	国産化学(株)
硝酸銀	多層カラム処理	和光純薬工業(株)
活性炭埋蔵シリカゲル(ダイオキシン分析用)	活性炭カラム処理	和光純薬工業(株)
銅チップ(C.S.定量用 12-16 mesh 純度 99.99%)	硫黄除去	三津和化学薬品(株)

作業手順

以下に、図 81 に示した前処理工程について、その目的及び概要を述べる。

(1) ソックスレー抽出

固体から有機物の抽出を行う事が目的である。

風乾させた土壌を 2 mm のふるいにかき、分析に使用する量を量り取り、トルエンを用いて 16 時間以上のソックスレー抽出を行った。抽出液はロータリーエヴァポレーターを用いて濃縮し、ヘキサンに転溶した。この抽出液に内標準物質としてクリーンアップスパイク(10 pg/ μ L)を 50 μ L 添加した。

(2) 液-液抽出

水から有機物の抽出を行う事が目的である。

水試料の全量を分液漏斗に入れ、50 mL のヘキサンを加えたのち、15 分間振とうさせた。この作業を 2 回行い、得られたヘキサンの合計を抽出液とした。

(3) 硫酸処理

分析を行う上で、妨害となる有機物を分解することが目的である。

ヘキサンで転溶した抽出液を分液漏斗に移し、濃硫酸を適量加えて一晩静置させた。硫

酸の色が黒く変色する場合は、濃硫酸を除去した後、再度新しい濃硫酸を加え、ヘキサン層の着色を除いた。分液漏斗中から濃硫酸を除去した後、ヘキサン洗浄水を適量加えて10分間振とうさせた。水層を除去した後、再度ヘキサン洗浄水を加え、同様の操作を2回行った。水槽を除去した後、ヘキサン層を無水硫酸ナトリウムで脱水し、ロータリーエヴァポレーターで約1 mLまで濃縮した。

(4) 多層シリカゲルカラムクロマトグラム

様々な妨害成分を除去することが目的である。

カラムにシリカで担持させた水酸化カリウム、硫酸、硝酸銀と無水硫酸ナトリウム及び銅チップを充填させ、多層カラムを作成した(図 82)。これらの試薬の役割としては、水酸化カリウムは「タンパク質」の分解除去、硫酸は有機物の分解除去、硝酸銀は硫黄の除去及び有機物の分解促進、銅チップは硫黄の除去である。硫酸処理後に濃縮した試料を、以上を用いて作成したカラム上部から流し込み、ヘキサン 200 mL を使用して流出させた。

(5) 活性炭カラムトグラフ

活性炭に試料を一旦保持させ、溶媒によって分析成分を分離精製することが目的である。

活性炭カラムを作成し(図 82)、濃縮試料を流し込んだ。30 分間保持した後、ヘキサン 50 mL を流し夾雑物質を除去した(第一画分)。続いてトルエン 400 mL をカラムに流し、流出画分を受け取った(第二画分)。

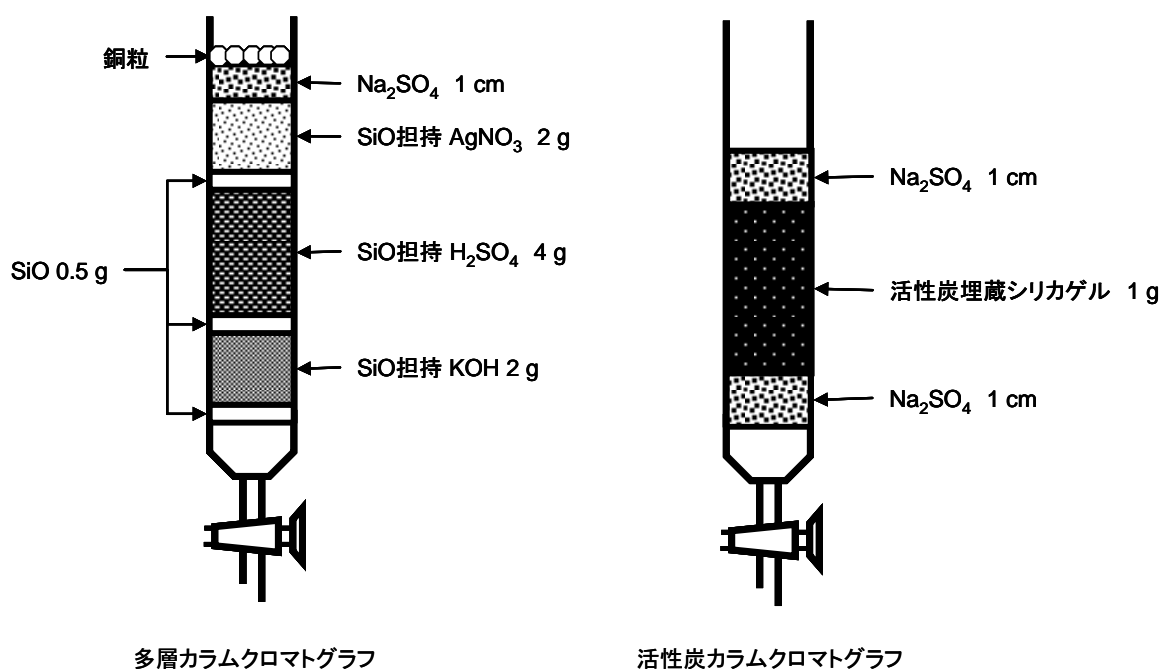


図 82 多層クロマトグラフ及び活性炭クロマトグラフ

(6) 分析バイアルの作成

活性炭カラムにて分画した溶液から、GC/MS 測定用バイアルサンプルを作成する。

活性炭カラムにて分画した第二画分を、ナシ型フラスコ(10 mL)を用いてエヴァポレーターで約 1 mL まで濃縮し、次いで窒素気流によってトルエンを揮発させた。トルエンが揮発した後、デカン及びシリンジスパイクを添加し、全量を 100 μ L に調製した。PCDD/Fs の HR-GC/MS 分析においては、4~6 塩素化と 7、8 塩素化を分けて分析する為、100 μ L の溶液を 2 本のバイアルに分取し、これらを各々測定用バイアルとした。

PCBs の定量方法

基本的には「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」(平成 20 年 3 月, 環境省 水・大気環境局水環境課)の内容を参考に PCBs の同定を行った。詳細についてはそちらを参照されたい。定量に関しては絶対検量線法を採用し, 下記定量用標準溶液を用いて同族体毎の総 PCBs 濃度を算出した。個別の異性体については定量を行っていない。定量用標準溶液は Cambridge Isotope Laboratories, Inc. より PCB WINDOW DEFINING MIXTURE (EC-1430) を購入し, 適宜希釈して使用した。EC-1430 の組成と濃度を下表に示す。

表 17 定量用標準溶液 (EC-1430)

異性体	IUPAC#	concentration[μ g/mL]
ビフェニル	0	2.5 \pm 0.25
2-MCB	1	2.5 \pm 0.25
4-MCB	3	2.5 \pm 0.25
2,6-DiCB	10	2.5 \pm 0.25
4,4'-DiCB	15	2.5 \pm 0.25
2,4,6-TrCB	30	2.5 \pm 0.25
3,4,4'-TrCB	37	2.5 \pm 0.25
2,2',6,6'-TeCB	54	2.5 \pm 0.25
3,3',4,4'-TeCB	77	2.5 \pm 0.25
2,2',4,6,6'-PeCB	104	2.5 \pm 0.25
3,3',4,4',5'-PeCB	126	2.5 \pm 0.25
2,2',4,4',6,6'-HeCB	155	2.5 \pm 0.25
3,3',4,4',5,5'-HeCB	169	2.5 \pm 0.25
2,2',3,4',5,6,6'-HpCB	188	2.5 \pm 0.25
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	189	2.5 \pm 0.25
2,2',3,3',5,5',6,6'-OCB	202	2.5 \pm 0.25
2,2',3,3',4,4',5,5'-OCB	194	2.5 \pm 0.25
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-NCB	208	2.5 \pm 0.25
2,2',3,3',4,4',5,5',6-NCB	206	2.5 \pm 0.25
DCB	209	2.5 \pm 0.25

以下に GC/MS 分析条件を示す。

表 18 LR-GC/MS 分析条件

GC HP-6870N (Agilent Technologies社製)	
カラム	HP-5MS (長さ30 m × 内径0.25 mm × 膜厚0.25 μm) Silica capillary column, Agilent Technologies社製
カラム温度	70°C (1 min) → (10°C/min) → 260°C (0 min) → (5°C/min) → 280°C (10 min)
注入口温度	250°C
注入方式	スプリットレス
注入量	1 μL
MS 5973N (Agilent Technologies社製)	
イオン化方式	電子衝撃法 (EI)
イオン化エネルギー	70 eV
検出器温度	250°C

表 19 設定質量数 (モニターイオン)

	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	(M+6) ⁺
M1CBs	180.0393	190.0363		
D2CBs	220.0003	223.9974		
T3CBs	255.9613	257.9584		
T4CBs	289.9224		291.9194	
P5CBs		325.8804	327.8775	
H6CBs		359.8415	361.8385	
H7CBs		393.8025	395.7995	
O8CBs		427.7835	429.7606	
N9CBs		461.7245	463.7215	
D10CBs			497.6626	499.6797

PCDDs・PCDFsの定量方法

4-8 PCDD/Fsの分析は、「ダイオキシン類に係る底質調査測定マニュアル」（平成20年3月、環境省水・大気環境局水環境課）の内容に準拠して行った。詳細についてはそちらを参照されたい。

定量分析用標準溶液は全て Cambridge Isotope Laboratories, Inc.より購入した。クリーンアップスパイクとしてNK-LCS-I、シリンジスパイクとしてNK-IS-A、検量線作製用標準溶液としてPCDD&PCDF Calibration Solution (NK-CVS-C)を購入し、それぞれ適宜希釈して使用した。希釈後の各溶液の濃度をそれぞれ下表に示す。

表20 クリーンアップスパイク：NK-LCS-I

標準物質	濃度[ng/ml]
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T4CDD	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P5CDD	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H6CDD	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDD	100
$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-T4CDF	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-P5CDF	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-H6CDF	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	20
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8,9-O8CDF	100

表21 シリンジスパイク：NK-IS-A

標準物質	濃度[ng/ml]
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-T4CDD	40
$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-H6CDD	40

表 22 検量線用 STD 濃度

標準物質	STD1	STD2	STD3	STD4		
	(CS2-C)	(CS3-C)	(CS4-C)	(CS5-C)		
濃度 [ng/ml]						
2378-T4CDD 2378-T4CDF	2	4	20	100		
12378-P5CDD 12378-P5CDF 23478-P5CDF						
123478-H6CDD 123678-H6CDD 123789-H6CDD 123478-H6CDF 123678-H6CDF 123789-H6CDF 234679-H6CDF						
1234678-H7CDD 1234678-H7CDF 1234789-H7CDF						
O8CDD O8CDF						
¹³ C ₁₂ -1234-T4CDD ¹³ C ₁₂ -2378-T4CDD ¹³ C ₁₂ -2378-T4CDF					4	10
¹³ C ₁₂ -12378-P5CDD ¹³ C ₁₂ -12378-P5CDF ¹³ C ₁₂ -23478-P5CDF						
¹³ C ₁₂ -123478-H6CDD ¹³ C ₁₂ -123678-H6CDD ¹³ C ₁₂ -123789-H6CDD ¹³ C ₁₂ -123478-H6CDF ¹³ C ₁₂ -123678-H6CDF ¹³ C ₁₂ -123789-H6CDF ¹³ C ₁₂ -234789-H6CDF						
¹³ C ₁₂ -1234678-H7CDD ¹³ C ₁₂ -1234678-H7CDF ¹³ C ₁₂ -1234789-H7CDF						
¹³ C ₁₂ -O8CDD ¹³ C ₁₂ -O8CDF						

以下に GC/MS 分析条件を示す。GC 部には、Agilent Technologies 社製の HP-6870、MS 部には、日本電子社製の JMS-700 を使用した。

表 23 GC(HP-6890)の測定条件

	分析対象	
	4~6塩素化物	7,8塩素化物
カラム	sp2331(スペルコ)	RH12(島津ジーエルシー)
	膜厚0.2 μ m,内径0.25 mm,長さ60 m	膜厚0.2 μ m,内径0.25 mm,長さ60 m
カラム昇温条件	100°C(1 min)-20°C/min-200°C -2/min-260°C(7 min hold)	130°C(1 min)-25°C/min-200°C -3°C/min-320°C(6 min hold)
イオン源温度	260°C	300°C
イオン化電流	550 mA(42 eV)	
注入量	1 μ L	

表 24 MS(JMS-700)の測定条件

方式	二重収束計
分解能	10,000以上
イオン検出法	質量校正用標準物質を用いたロックマス方式によるSIM法
イオン化方式	電子衝撃イオン化(EI)法
イオン源温度	表2-8参照
イオン化電流	表2-8参照
イオン加速電圧	7~10 kV

表 25 ダイオキシン類の設定質量数 (モニターイオン)

	M ⁺	(M+2) ⁺	(M+4) ⁺	
分析対象物質	T4CDDs	319.8965	321.8936	
	P5CDDs	353.8576	355.8546	357.8517
	H6CDDs	387.8186	389.8156	391.8127
	H7CDDs		423.7767	425.7717
	O8CDD		457.7377	459.7348
	T4CDFs	303.9016	305.8987	
	P5CDFs		339.8597	341.8568
	H6CDFs		373.8207	375.8178
	H7CDFs		407.7818	409.7788
	O8CDF	439.7457	441.7248	443.7398
内標準物質	¹³ C ₁₂ -T4CDDs	331.9368	333.9339	
	¹³ C ₁₂ -P5CDDs	365.8978	367.8949	369.891
	¹³ C ₁₂ -H6CDDs	399.8589	401.8559	403.853
	¹³ C ₁₂ -H7CDDs		435.8169	437.814
	¹³ C ₁₂ -O8CDD		469.778	471.775
	¹³ C ₁₂ -T4CDFs	315.9419	317.9389	
	¹³ C ₁₂ -P5CDFs		351.9	353.897
	¹³ C ₁₂ -H6CDFs			387.858
	¹³ C ₁₂ -H7CDFs			421.8191
	¹³ C ₁₂ -O8CDF	451.786	453.783	455.7801
質量校正用標準物質 (PFK)	330.9792(4,5-塩素化物定量用)			
	430.9729(7,8-塩素化物定量用)			

ダイオキシン類の分析結果を以下に示す（具体的なデータは APPENDIX に示す）。
まず、A 社 PCB 汚染土壌の分析結果を示す。

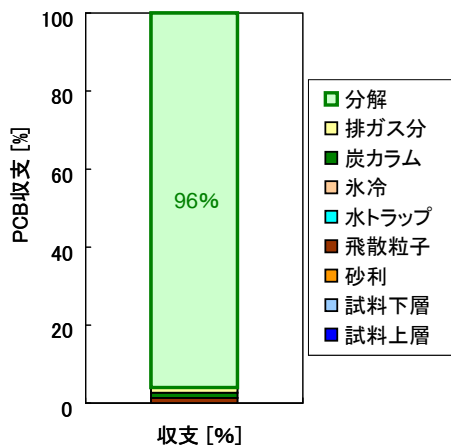


表 26 PCB 収支 (RUN1) [%]

試料上層	0.015
試料下層	0.034
砂利	0.020
粒子	1.3
水トラップ	0.038
氷冷	0.079
炭カラム	1.3
排ガス分	1.1
分解	96

図 83 処理後の PCB 収支 (RUN1)

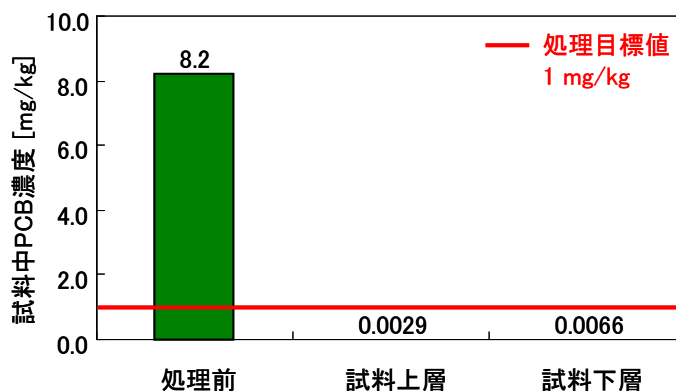


図 84 処理前後の試料中の PCB 濃度の比較 (RUN1)

表 27 排ガス・排水中の PCB 濃度

	排ガス [mg/m ³]	排水 [mg/L]		
		氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
基準値	0.15	0.003		
RUN1	0.024	0.18	0.0036	0.011 ^{※)}

※)RUN1では氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部 2.3 ml、水トラップ 55.3 ml であったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の PCB 濃度を求め、0.011 mg/L となった。

続いて、PCDD・PCDFの分析結果を示す。

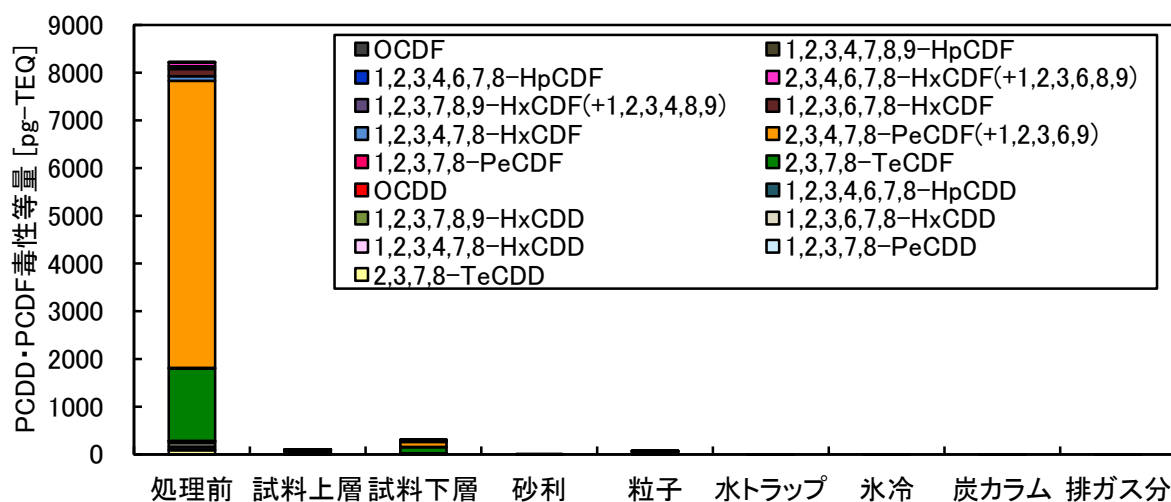


図 85 PCDD/F 総量 RUN1 (毒性等量基準)

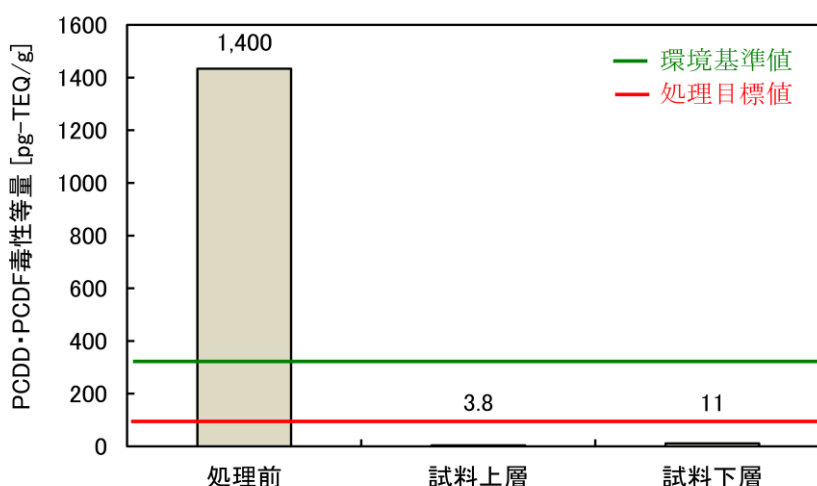


図 86 処理前後の試料中の PCDD・PCDF 濃度の比較 (RUN1)

表 28 排ガス・排水中の PCDD・PCDF 濃度

	排ガス [ng-TEQ/m ³]	排水 [pg-TEQ/L]		
基準値	0.1	10		
RUN1	0.0013	氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
		87	6.7	9.9 ^{※)}

※)RUN1では氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部2.3 ml、水トラップ55.3 mlであったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の毒性等量を求

め、9.9 pg-TEQ/L となった。

以上の結果より、汚染土壌を 10 倍希釈した場合には処理後試料及び排ガス中の PCB、PCDD、PCDF 濃度は全て処理目標値を下回った。しかし、排水の濃度は PCB の排水基準、ダイオキシン類の排水基準を上回る結果となった。

次に、富岩運河汚染底質の分析結果を示す。

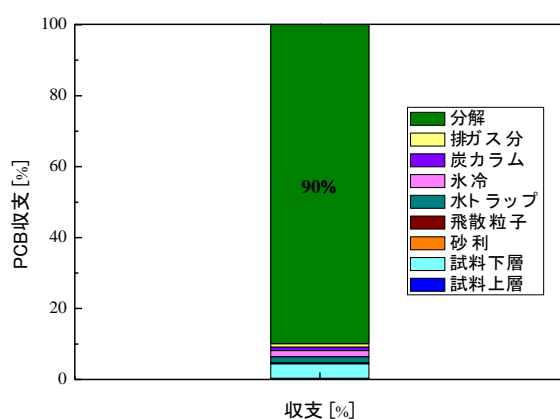


表 29 PCB 收支 (RUN2) [%]

試料上層	0.36
試料下層	4.1
砂利	0.12
粒子	0.15
水トラップ	1.7
水冷	1.7
炭カラム	1.0
排ガス分	1.0
分解	90

図 87 処理後の PCB 收支 (RUN2)

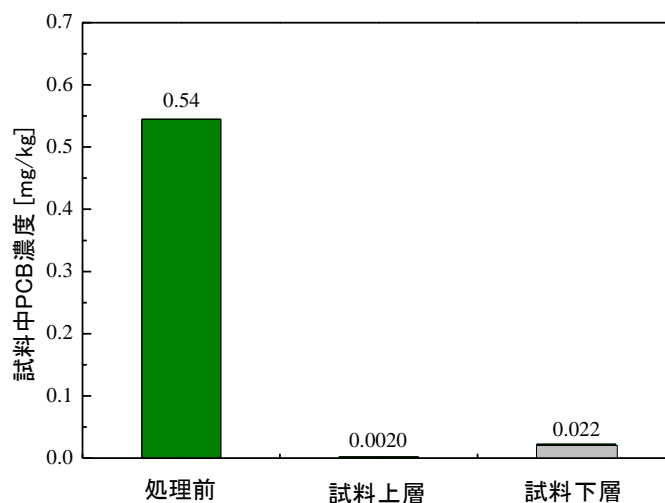


図 88 処理前後の試料中の PCB 濃度の比較 (RUN2)

表 30 排ガス・排水中の PCB 濃度

	排ガス [mg/m ³]	排水 [mg/L]		
基準値	0.15	0.003		
RUN2	0.016	氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
		0.19	0.0011	0.021 ^{※)}

※)RUN1 では氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部 3.03 ml、水トラップ 46.2 ml であったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の PCB 濃度を求め、0.021 mg/L となった。

続いて、PCDD・PCDF の分析結果を示す。

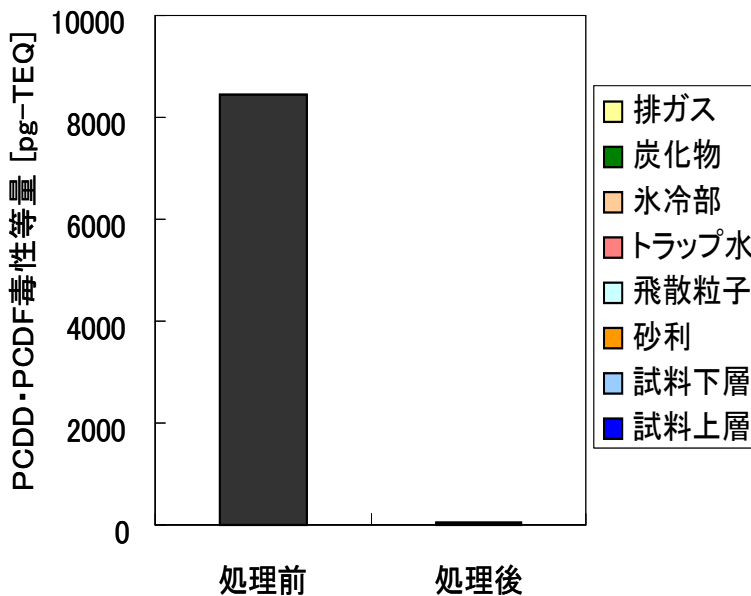


図 89 富岩運河底質処理後の異性体分布

表 31 富岩運河底質

PCDD/DF

毒性等量 [pg-TEQ]

処理前	8400
処理後	
試料上層	49
試料下層	15
飛散粒子	0
砂利	1.2
トラップ水	0
氷冷部	0
炭化物	0.080
排ガス	0

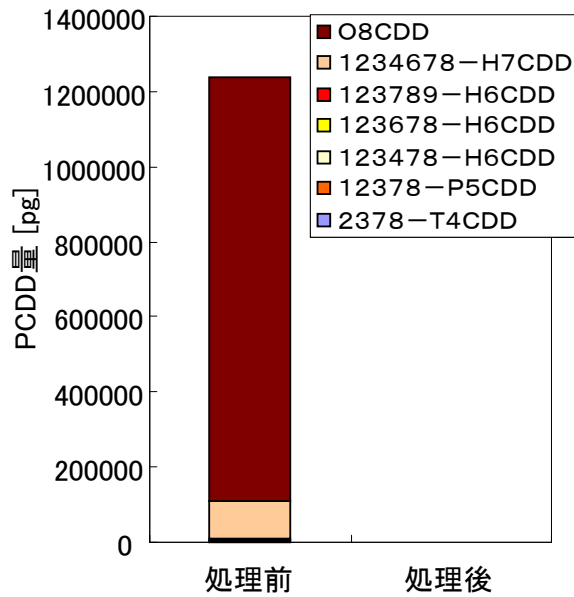


图 90 富岩運河 处理前後 PCDD 量

表 32 富岩運河 处理前後 PCDD 总量 [pg]

	处理前	处理后
2378 - T4CDD	140	0
12378 - P5CDD	5300	0
123478 - H6CDD	0	0
123678 - H6CDD	3200	0
123789 - H6CDD	820	0
1234678 - H7CDD	99000	310
O8CDD	1100000	970

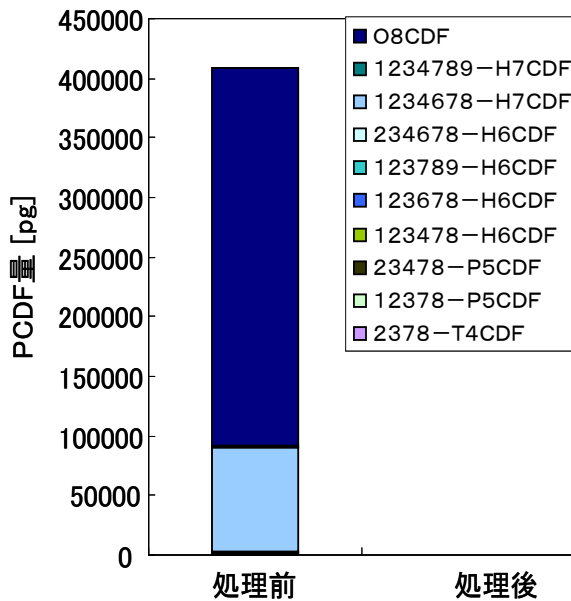


图 91 富岩運河 处理前後 PCDF 量

表 33 富岩運河 处理前後 PCDF 总量 [pg]

	处理前	处理后
2378 - T4CDF	95	69
12378 - P5CDF	320	58
23478 - P5CDF	98	110
123478 - H6CDF	460	55
123678 - H6CDF	1300	55
123789 - H6CDF	0	0
234678 - H6CDF	140	78
1234678 - H7CDF	87000	240
1234789 - H7CDF	2600	0
O8CDF	320000	0

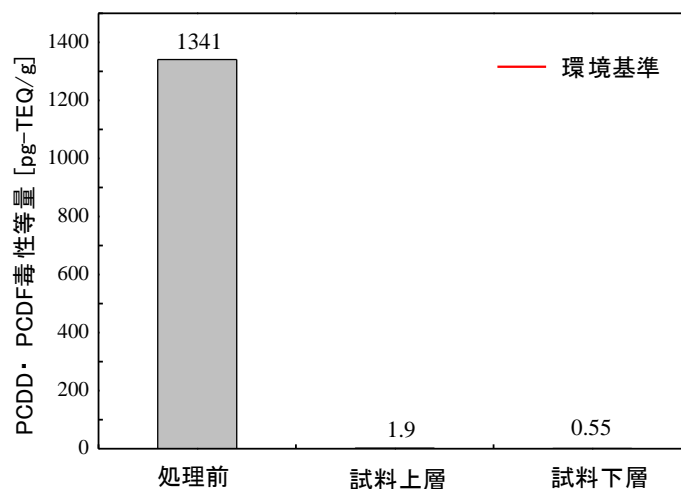


図 92 処理前後の試料中の PCDD・PCDF 濃度の比較 (RUN2)

表 34 排ガス・排水中の PCDD・PCDF 濃度

	排ガス [ng-TEQ/m ³]	排水 [pg-TEQ/L]		
基準値	0.1	10		
RUN2	0.00015	氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
		294	0.03	18 ^{※)}

※)RUN2 では氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部 3.03 ml、水トラップ 46.2 ml であったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の PCB 濃度を求め、18 pg-TEQ/L となった。

以上の結果より、汚染底質を 10 倍希釈した場合には処理後試料及び排ガス中の PCB、PCDD、PCDF 濃度は全て処理目標値を下回った。しかし、排水の濃度は PCB の排水基準、ダイオキシン類の排水基準を上回る結果となった。A 社 PCB 汚染土壌の結果 (RUN1) と同じである。本実験は実汚染土壌を黒ぼく土で 10 倍に希釈しているため、希釈していない状態でも試料中の PCB・ダイオキシン類濃度が基準値を満足するかどうか検討する必要がある。

③-2 希釈なし汚染土壌/底質加熱実験

③-2-1 希釈なし A 社 PCB 汚染土壌加熱実験

PCB 汚染土壌を希釈せずに加熱実験を行い、処理後試料が処理目標値に達成するかどうか

か実験を行った。実験装置及び操作手順は上記の 10 倍希釈汚染土壌/底質加熱実験 (RUN1、RUN2) と同様である。RUN3 の実験条件を以下に示す。

表 35 実験条件

#	汚染土壌の量	炭化物の量	炭化物の混合割合	炭カラムの充填量	空気空塔速度
RUN3	63g	7.0g	10 wt%	7.0g	3.0 cm/sec

装置内部の温度の経時変化を図 93 に示す。

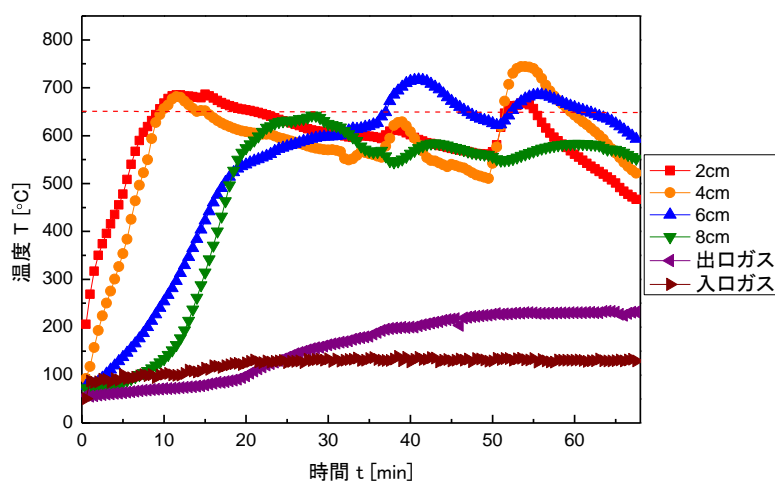


図 93 試料内部の温度の経時変化 (RUN3)

加熱中 CO 濃度と酸素の変化は以下の図に示す。

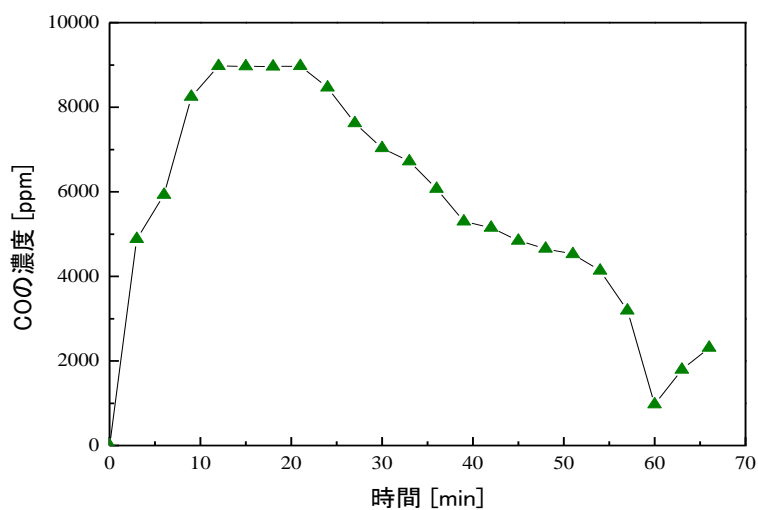


図 94 CO 濃度の変化 (RUN3)

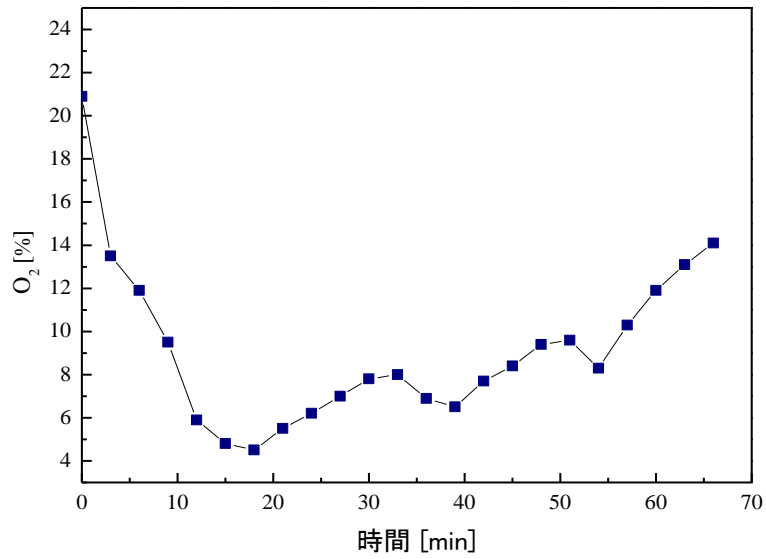


図 95 酸素濃度の変化 (RUN3)

PCBs についての結果を以下に示す。

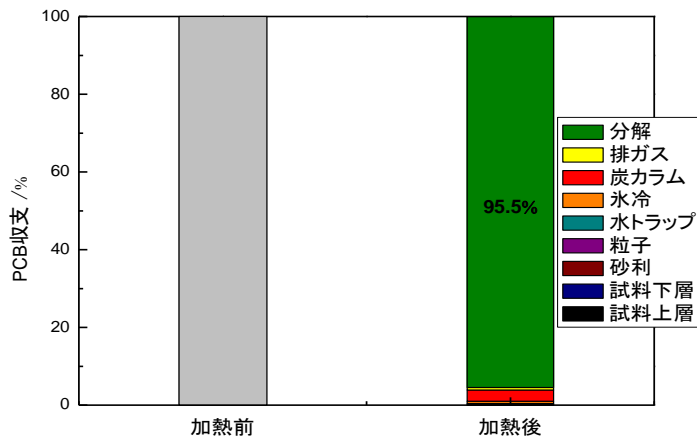


図 96 PCB 収支 (RUN3)

表 36 RUN3 PCB 収支 [%]

	RUN3
試料上層	0.0075
試料下層	0.094
砂利	0.0060
飛散粒子	0.30
水トラップ	0.0021
氷冷	0.56
炭カラム	2.9
排ガス分	0.66
分解	96

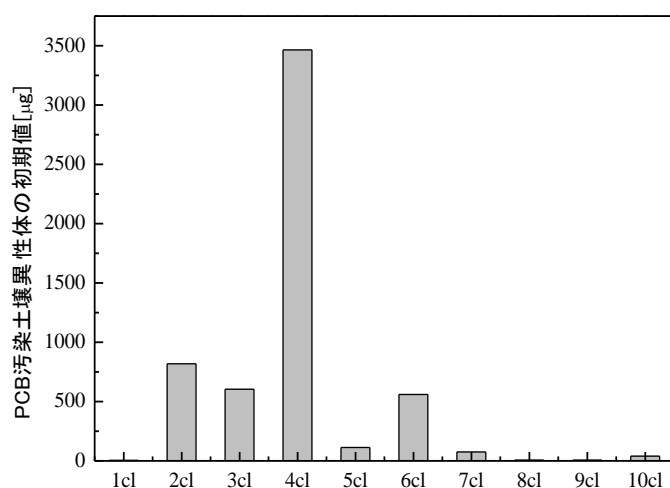


表 37 PCB 初期値 [µg]

1cl	5.4
2cl	806
3cl	604
4cl	3483
5cl	112
6cl	558
7cl	77
8cl	5.6
9cl	5.9
10cl	40

図 97 処理前 PCB 異性体濃度分布

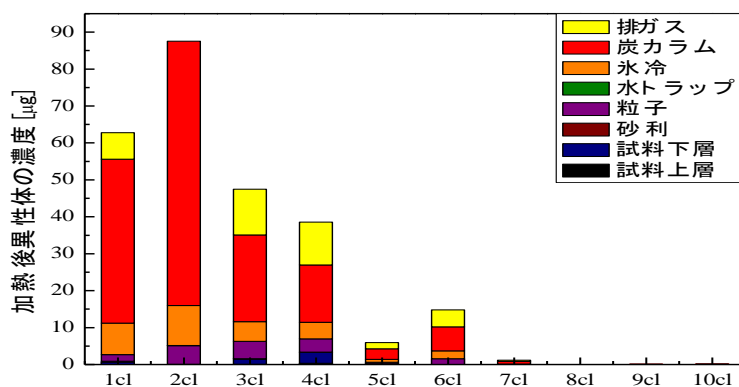


図 98 加熱後 PCB 異性体の濃度分布

表 38 PCB 総量「µg」

塩化数	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
1Cl	0.0012	0.66	0.23	1.8	0.0073	8.5	44	7.2
2Cl	0.060	0	0	5.0	0.074	11	72	0
3Cl	0.028	1.5	0.079	4.7	0.037	5.3	23	12
4Cl	0.34	3.0	0.026	3.6	0	4.5	16	12
5Cl	0	0.22	0	0.41	0	0.79	2.8	1.7
6Cl	0	0	0	1.6	0	2.1	6.5	4.6
7Cl	0	0	0	0.074	0	0.042	0.70	0.33
8Cl	0	0	0	0	0	0	0	0
9Cl	0	0	0	0	0	0	0.10	0
10Cl	0	0	0	0	0	0	0.15	0
合算	0.43	5.3	0.34	17	0.12	32	165	38

図 96 より、本実験において 96%の PCB の除去が確認された。

図 97 より、異性体の分布としては、処理前は 4 塩素化 PCB の総量が最も多く、続いて 2 塩素化、3 塩素化と 6 塩素化の PCB の量が多い。一方、処理後では 2 塩素化、1 塩素化の PCB の割合が増加する傾向が見られた (図 98)。このことから、加熱中に PCB の脱塩素化の反応が起きていると考えられる。

処理後試料及び排水、排ガス中の PCB 濃度を以下に示す。

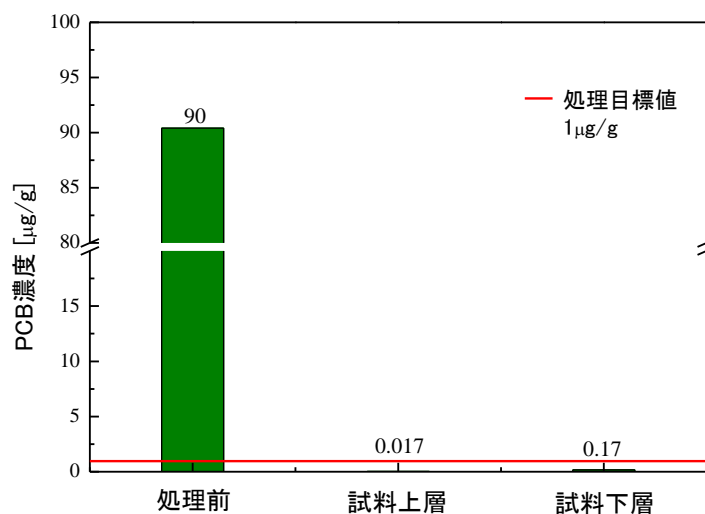


図 99 処理前後の試料中の PCB 濃度の比較

表 39 排ガス・排水中の PCB 濃度

	排ガス [mg/m ³]	排水 [mg/L]		
基準値	0.15	0.003		
RUN3	0.149	氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
		1.1	0.0024	0.40 ^{※)}

* RUN3 では、氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部 30.3ml、水トラップ 50ml であったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の PCB 濃度を求め、0.40mg/L となった。

図 99 より、試料上層及び試料下層の中に PCB の残留量は処理目標値を下回った。また、表 37 より、排ガスの PCB の濃度は基準値と同程度まで押さえられた。排水については、氷冷部で生じる排水の PCB 濃度は基準値を大きく上回る結果となった。

続いて、ダイオキシン類の分析結果を以下に示す。

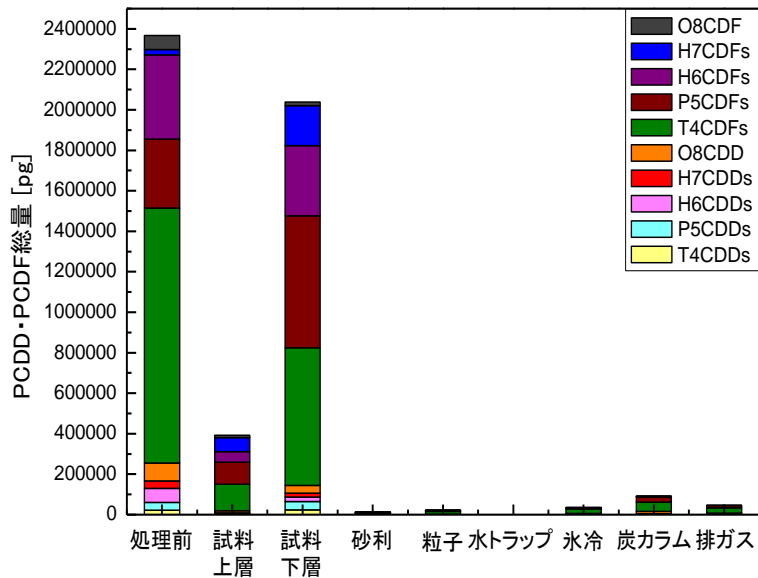


図 100 PCDD/F 総量 RUN3 (実測濃度基準)

表 40 PCDD/Fs 処理前後の総量「pg」RUN3

	処理前	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
T4CDDs	21420	1897	23796	0	0	0	0	0	0
P5CDDs	38430	1682	41131	0	0	0	0	0	0
H6CDDs	69300	744	22385	0	0	0	0	0	0
H7CDDs	37800	4577	18275	385	642	0	2041	4938	2215
O8CDD	88200	10184	38572	1156	1417	0	4082	10940	5653
T4CDFs	1260000	130661	679827	5469	14808	0	22146	46341	26428
P5CDFs	340200	109820	652824	3024	4457	0	6256	25770	10874
H6CDFs	415800	52360	346779	423	0	0	0	570	0
H7CDFs	26460	68534	197296	2179	205	0	775	1935	802
O8CDF	69300	11143	17714	257	133	0	302	705	306
合計	2366910	391603	2038599	12894	21662	0	35602	91200	46278

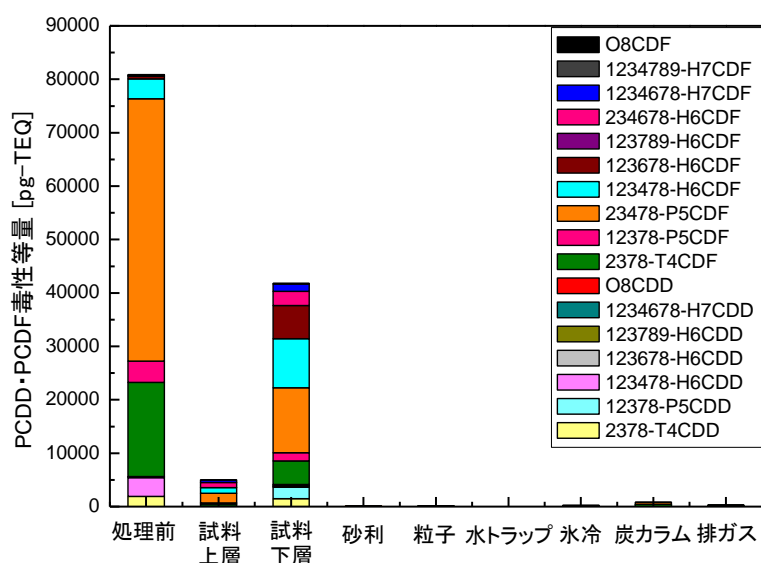


図 101 PCDD/F 総量 RUN3 (毒性等量基準)

表 41 PCDD/Fs 処理前後の毒性等量「pg-TEQ」RUN3

	処理前	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
2378-T4DD	1890	0	1501	0	0	0	0	0	0
12378-P5CDD	0	0	2142	0	0	0	0	0	0
123478-H6CDD	3528	0	75	0	0	0	0	0	0
123678-H6CDD	0	4.6	155	0	0	0	0	0	0
123789-H6CDD	0	0	156	0	0	0	0	0	0
1234678-H7CDD	183	22	88	1.8	2.3	0	7.9	18	7.9
O8CDD	26	3.1	12	0.35	0.42	0	1.2	3.3	1.7
2378-T4CDF	17640	459	4438	0	92	0	145	397	189
12378-P5CDF	3969	203	1543	10	0	0	0	0	0
23478-P5CDF	49140	1784	12138	82	49	0	59	394	85
123478-H6CDF	3717	1075	9178	0	0	0	0	0	0
123678-H6CDF	504	0	6205	0	0	0	0	0	0
123789-H6CDF	5.4	0	0	0	0	0	0	0	0
234678-H6CDF	95	963	2653	0	0	0	0	0	0
1234678-H7CDF	164	467	1407	18	1.2	0	3.5	9.1	3.8
1234789-H7CDF	0	29	83	0	0	0	0	0	0
O8CDF	21	3.3	5.3	0.077	0.040	0	0.091	0.21	0.092
合算	80882	5012	41779	113	145	0	217	821	287

図 100、101 より、試料下層に多くの PCDD/F が残留していることが示された。

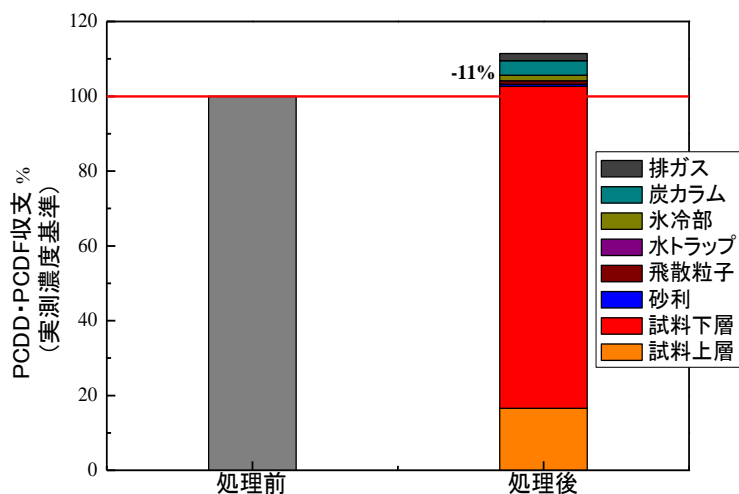


表 42 PCDD/PCDF 收支 (RUN3) [%]

試料上層	17
試料下層	86
砂利	0.54
粒子	0.92
水トラップ	0
氷冷	1.5
炭カラム	3.9
排ガス分	2.0
分解	-11

図 102 PCB 汚染土壌の PCDD/DF 收支 RUN3 (実測濃度基準)

図 102 より、処理後の PCDD/F の総量 (実測濃度基準) が処理前と比較して 11%増加した。原因としては、加熱中に PCB を前駆体とした PCDF の副生成が生じたためと考えられる。

この理由としては、A 社 PCB 実汚染土壌は PCDD/F 副生成の前駆体 PCB が多く含有しており、ダイオキシン類の土壌環境基準値を超過していたのも、PCB による影響があると考えられる。

ここで、以下に処理前後の PCDD、PCDF 收支を示す。

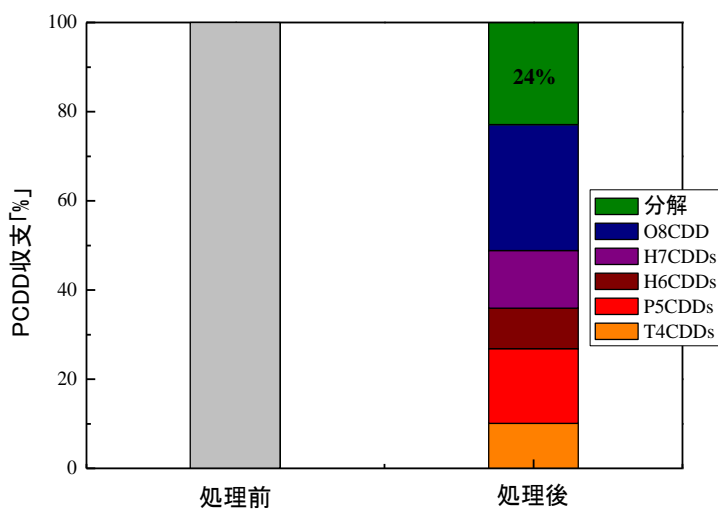


表 43 PCDD 收支 (RUN3) [%]

試料上層	7.5
試料下層	56
砂利	0.60
粒子	0.81
水トラップ	0
氷冷	2.4
炭カラム	6.2
排ガス分	3.1
分解	24

図 103 PCDDs 收支 RUN3 (実測濃度基準)

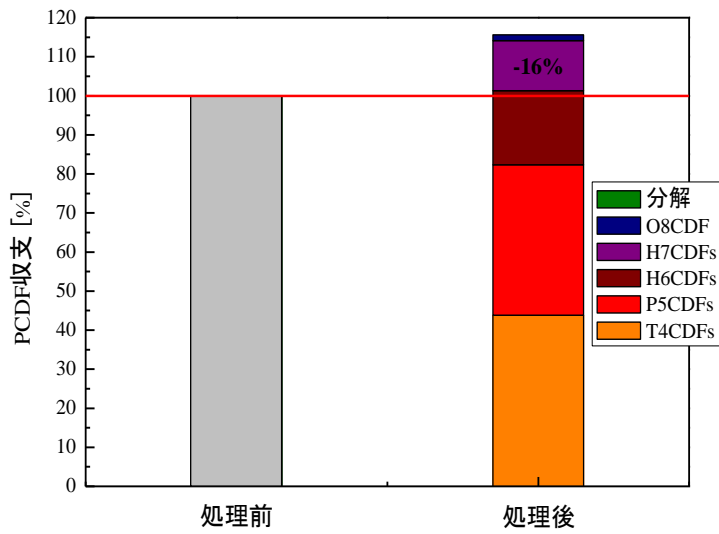


表 44 PCDD/PCDF 収支 (RUN3) [%]

	[%]
試料上層	18
試料下層	90
砂利	0.54
粒子	0.93
水トラップ	0
氷冷	1.4
炭カラム	3.6
排ガス分	1.8
分解	-16

図 104 PCDFs の収支 RUN3 (実測濃度基準)

図 103 より、PCDD については、処理後の PCDD が処理前に比べ減少しており、副生成が起きずに分解していることが分かった (実測濃度基準)。一方、図 104 より、PCDF については、処理前に比べ処理後の PCDF が増加していた。以上のことより、今回の加熱処理において、副生成したダイオキシン類は PCDF のみであったことが示唆された。仮にデノボ合成によりダイオキシン類の副生成が起きた場合、PCDF のみでなく、PCDD の生成も同様に起こるはずである。しかし、今回 PCDF のみの副生成が起きていたので、デノボ合成ではなく、PCB を前駆体とした PCDF の副生成が起きたと考えられた。

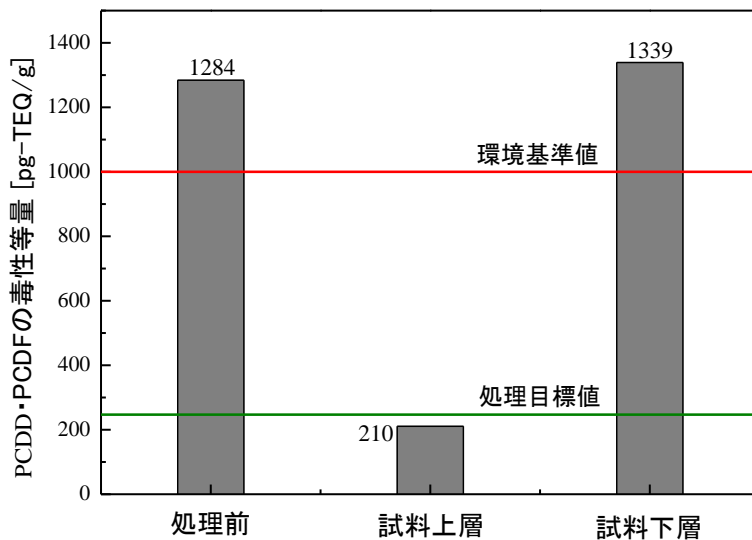


図 105 PCB 汚染土壌の加熱処理前後におけるダイオキシン類濃度

以上の結果より、今回では試料上層に環境基準値の 1000pg-TEQ/g 及び処理目標値である 250pg-TEQ/g を達成した。しかし、試料下層はこの二つ基準値を超過していた。

最後に、氷冷部及び排ガス分の結果より、ダイオキシン類の排水・排ガス濃度を算出した。その結果を以下に示す。

表 45 排ガス・排水中の PCDD・PCDF 濃度

	排ガス [ng-TEQ/m ³]	排水 [pg-TEQ/L]		
基準値	0.1	10		
RUN3	1.1	氷冷部	水トラップ	氷冷部+水トラップ
		7156	0	2700 ^{※)}

* RUN3 では、氷冷部と水トラップのそれぞれの排水体積は、氷冷部 30.3ml、水トラップ 50ml であったことから、氷冷部と水トラップで発生する排水を合わせた場合の PCDD/Fs 濃度を求め、2700pg-TEQ/L となった。

表 45 より、処理後の、排ガス濃度及び排水濃度は基準値を超過していた。特に、排水に関しては著しく基準値を超えてしまっている。これは表 39 に示した PCB の結果についても同様である。従って、A 社 PCB 汚染土壌の処理で発生する排水については炭化物による吸着処理など別途適切な処理を行う必要があると考えられる。

一方、排ガスに関しては本プロセスを確立させるに当たり確実に基準値以下となる様にしなければならない。よって、次の実験では排ガス中の PCB・ダイオキシン類の低減を目的として実験を行った。

③-2-2 希釈なしダイオキシン類汚染底質（富岩運河汚染底質）加熱実験

ダイオキシン類汚染底質を希釈せずに加熱実験を行い、処理後試料が処理目標値に達成するかどうか実験を行った。実験装置及び操作手順は上記の RUN3 と同様である。実験条件を以下に示す。

表 46 実験条件

#	汚染土壌の量	炭化物の量	炭化物の混合割合	炭カラムの充填量	空気空塔速度
RUN4	63g	7.0g	10 wt%	7.0g	3.0 cm/sec

装置内部の温度の経時変化を以下に示す。

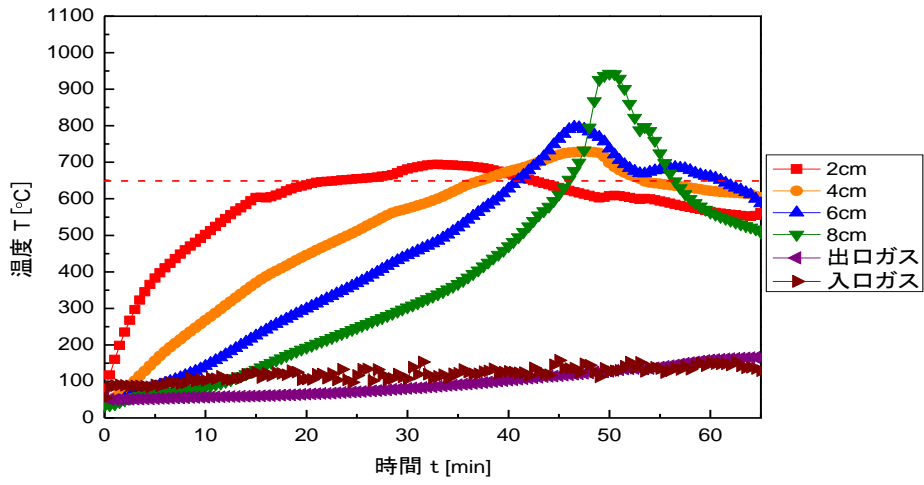


図 106 RUN4 の試料内部の温度の経時変化

図 106 より、RUN4 において試料上層から下層にかけて試料内部の全ての温度計測箇所において目標温度である 650°C 以上を達成した。

処理後各部から抽出した PCBs・PCDDs・PCDFs の収支を図 107、表 47 に示す。

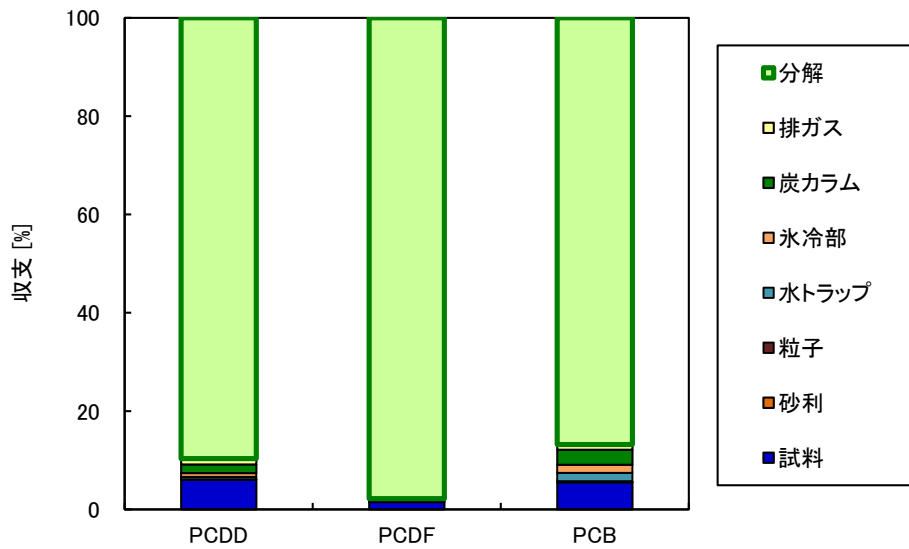


図 107 PCB・PCDD・PCDF 収支

表 47 RUN4 収支 [%] (実測濃度基準)

	PCDDs	PCDFs	PCBs
試料	1.5	5.5	6.0
砂利	0.074	0.0054	0.12
粒子	0.014	0.0013	0.15
水トラップ	0.48	0.12	1.7
氷冷部	0.76	0.16	1.7
炭カラム	1.8	0.29	3.0
排ガス	1.2	0.15	1.1
分解	90	98	87

図 107、表 47 より、分解率が PCBs は 87%、PCDDs は 90%、PCDFs は 98% となり加熱部において大部分のダイオキシン類が分解できたことが分かった。また、底質加熱部で分解されずに流出した分（飛散粒子、水トラップ、氷冷部、炭カラム、排ガス分）が占める割合は PCBs の場合が最も多く、続いて PCDDs、PCDFs という順小さくなった。これは、PCBs、PCDDs、PCDFs の蒸気圧の大きさに比例している。PCBs、PCDDs、PCDFs の蒸気圧及び沸点の推算値を表 48、49、50 に示す。

表 48 PCBs 異性体毎の蒸気圧及び沸点の推算値¹⁾

組成	蒸気圧 [Pa]		沸点 [°C]
	200°C	400°C	
2,2'-DiCB	1.80E+04	5.18E+05	299
4,4'-DiCB	6.37E+03	3.33E+05	327
2,4,5'-TriCB	6.96E+03	2.27E+05	350
2,3',4,4'-TeCB	7.55E+02	1.14E+05	393
3,3',4,4'-TeCB	5.20E+02	9.29E+04	405
2,3',4,4',5-PeCB	7.49E+02	8.68E+04	409
3,3',4,4',5-PeCB	3.64E+02	6.24E+04	429
2,2',3,4,4',5-HxCB	6.19E+02	5.96E+04	432
2,2',4,4',5,5'-HxCB	4.99E+02	6.40E+04	428
2,2',3,3',4,4',5-HpCB	1.88E+02	3.68E+04	461
2,2',3,3',4,5,6'-HpCB	4.25E+02	5.20E+04	441

表 49 PCDDs 異性体毎の蒸気圧及び沸点の推算値¹⁾

組成	蒸気圧 [Pa]	沸点 [°C]
	400°C	
PCDDs 2,3,7,8-TeCDD	9.04E+04	407
1,2,3,7,8-PeCDD	5.58E+04	437
1,2,3,4,7,8-HxCDD	3.43E+04	466
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	2.12E+04	495
OCDD	1.19E+04	531

表 50 PCDFs の異性体毎の蒸気圧及び沸点の推算値¹⁾

組成	蒸気圧 [Pa]	沸点 [°C]	蒸発潜熱 [kJ/mol]
	400°C		400°C
PCDFs 2,3,7,8,-TeCDF	7.38E+04	419	64.9
1,2,3,7,8-PeCDF	4.15E+04	454	70.6
2,3,4,7,8-PeCDF	4.15E+04	454	70.6
1,2,3,4,7,8-HxCDF	2.33E+04	488	76.0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	2.33E+04	488	76.0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	2.33E+04	488	76.0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	2.33E+04	488	76.0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	1.31E+04	523	81.0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	1.31E+04	523	81.0
OCDF	7.92E+03	553	85.1

次に、処理後試料及び排ガス中の PCBs・ダイオキシン類濃度を図 108、109 及び表 51 に示す。

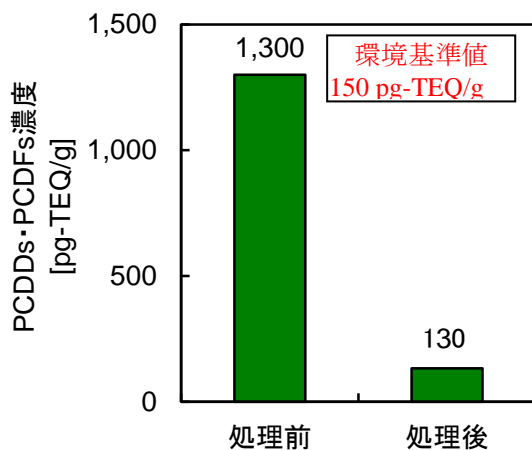


図 108 試料中の PCDDs/PCDFs 濃度

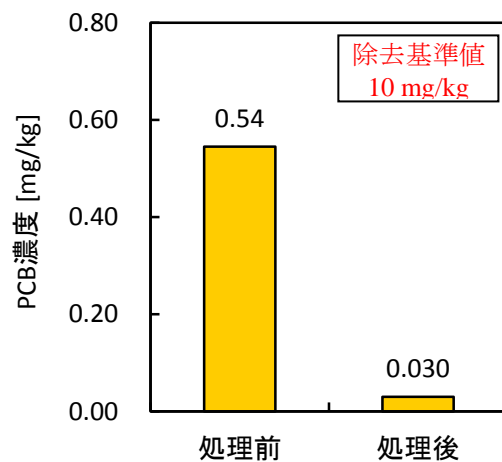


図 109 試料中 PCBs 濃度

表 51 排ガス中 PCDDs, PCDFs, PCBs 濃度

	PCDDs, PCDFs 濃度	PCB 濃度
RUN4	4.7 ng-TEQ/m ³	0.0016 mg/m ³
基準値	≤0.1 ng-TEQ/m ³	≤0.15 mg/m ³

PCDD/PCDF 濃度について、図 108 及び表 51 より、処理後試料は処理目標値を満足することができたが、排ガスは基準値を約 50 倍近く上回る結果となった。また、PCBs 濃度について図 109 及び表 51 より、もともと富岩運河底質中の PCBs 含有量は基準値以下であるため、処理後試料濃度は基準値以下であり、排ガス中濃度も基準値を下回った。

本実験において排ガス中ダイオキシン類濃度が基準値を満足できなかった理由として、炭化物充填カラムにおけるダイオキシン類の吸着阻害が考えられた。本処理法では、加熱処理の間ダイオキシン類以外の有機炭素化合物も含まれている。したがって、これらのタール分が炭化物充填カラムにおけるダイオキシン類の吸着阻害を引き起こしていると推察した。

そこで、炭化物混合割合 10 wt% に対し、空気空塔速度 5 cm/sec として実験を行った。空気空塔速度が大きいほど試料内部の温度を高温にすることができ、加熱部より発生するタール分を抑えられると考えられる。なお、実験装置、手順は③-1 に示した通りである。実験条件を表 52 に示す。

表 52 実験条件

#	汚染土壌の量	炭化物の量	炭化物の混合割合	炭カラムの充填量	空気空塔速度
RUN5	63g	7.0g	10 wt%	7.0g	5.0 cm/sec

RUN5 における試料内部の温度変化を図 110 に示す。これより、空気空塔速度を大きくしたことで、試料内部の温度を高温にできたことが分かる。

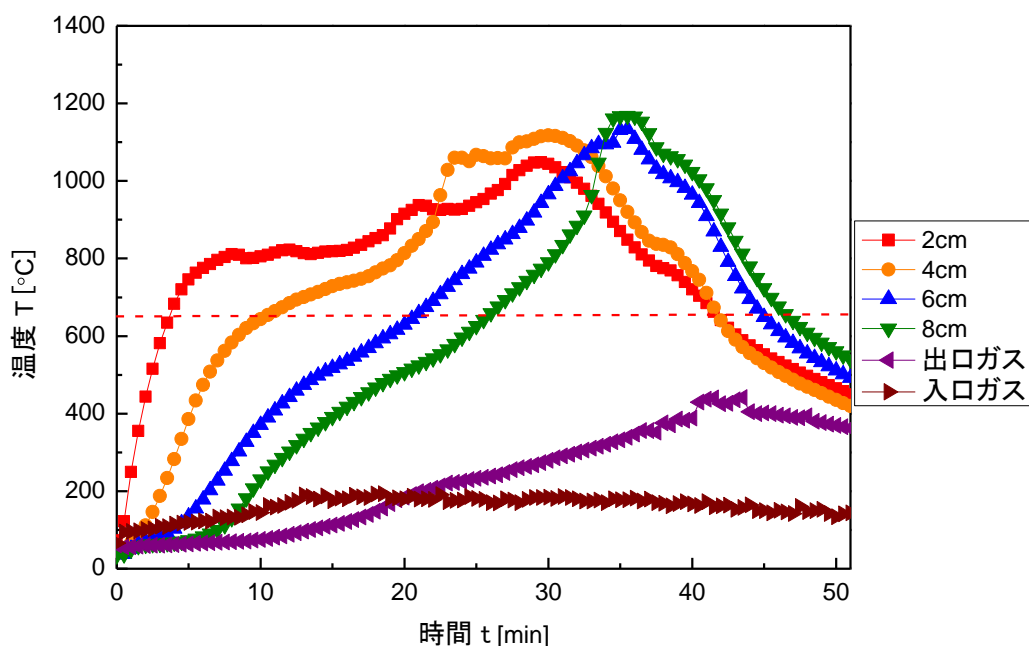


図 110 試料内部の温度の経時変化 RUN5

RUN5 における処理後各部から抽出した PCBs・PCDDs・PCDFs 収支、処理後試料及び排ガス中の PCDDs/PCDFs・PCBs 濃度を以下に示す。図 111 に示した収支をみると、RUN4 と比較して全ての成分について分解率が低下し、底質加熱部で分解されずに流出した分（飛

散粒子、水トラップ、氷冷部、炭カラム、排ガス分) が占める割合が増加していることが分かる。これは、空気空塔速度を大きくしたことにより、試料からダイオキシン類が揮発しやすくなったためと考えられる。また、図 112、113 及び表 54 より、試料及び排ガス中の PCDDs、PCDFs、PCBs 濃度は RUN4 と同様に排ガス中 PCDDs、PCDFs 濃度のみが基準値を超過する結果となった。

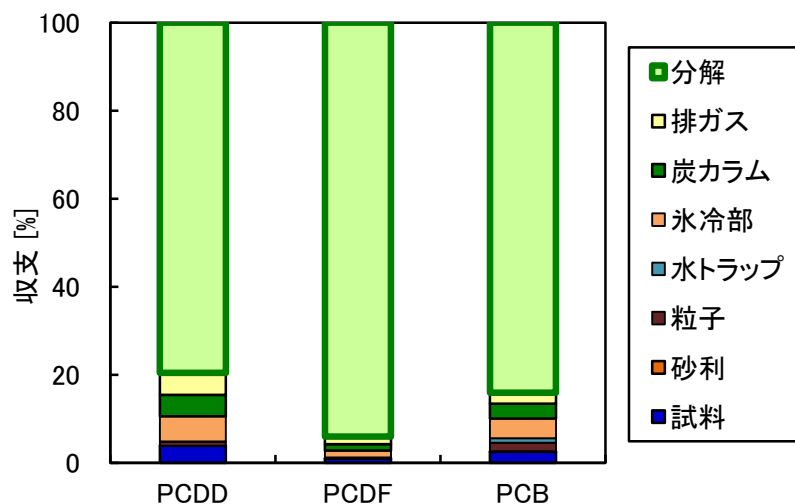


図 111 PCDDs, PCDFs, PCBs 収支 RUN5

表 53 RUN5 収支 [%]

	PCDDs	PCDFs	PCBs
試料	3.9	1.0	2.5
砂利	0.00053	0.00056	0.13
粒子	0.87	0.22	1.9
水トラップ	0.11	0.025	1.0
氷冷部	5.7	1.6	4.5
炭カラム	4.9	1.5	3.4
排ガス	5.0	1.7	2.5
分解	80	94	84

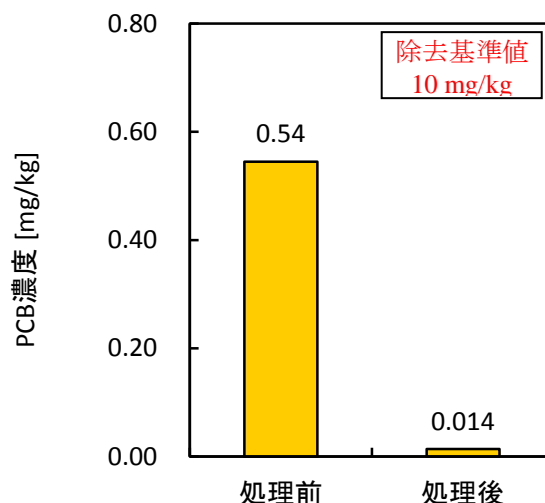
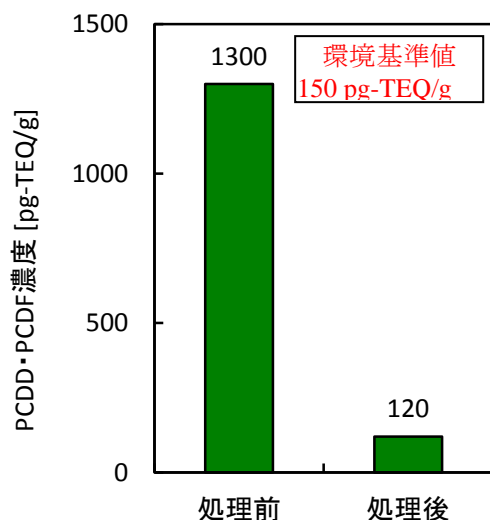


図 112 試料中 PCDDs, PCDFs 濃度 RUN5

図 113 試料中 PCBs 濃度 RUN5

表 54 RUN5 排ガス中 PCDDs, PCDFs, PCBs 濃度

	PCDDs, PCDFs 濃度	PCB 濃度
RUN5	28 ng-TEQ/m ³	0.0027 mg/m ³
基準値	≤0.1 ng-TEQ/m ³	≤0.15 mg/m ³

PCDD/PCDF 濃度について、図 112 及び表 54 より、処理後試料は処理目標値を満足することができたが、排ガスは基準値を約 300 倍近く上回る結果となった。また、PCBs 濃度について図 112 及び表 54 より、もともと富岩運河底質中の PCBs 含有量は基準値以下であるため、処理後試料濃度は基準値以下であり、排ガス中濃度も基準値を下回った。RUN4 の結果より、空気空塔速度が大きくなると、ダイオキシン類を排ガスへの移行が増加する傾向が見られた。

さらに、炭化物混合割合 5 wt% に対し、空気空塔速度 3 cm/sec として実験を行った。なお、実験装置、手順は先に示した通りである。実験条件を表 55 に示す。

表 55 実験条件

#	汚染土壌の量	炭化物の量	炭化物の混合割合	炭カラムの充填量	空気空塔速度
RUN6	63g	7.0g	5 wt%	7.0g	3.0 cm/sec

RUN6 における試料内部の温度変化を図 114 に示す。

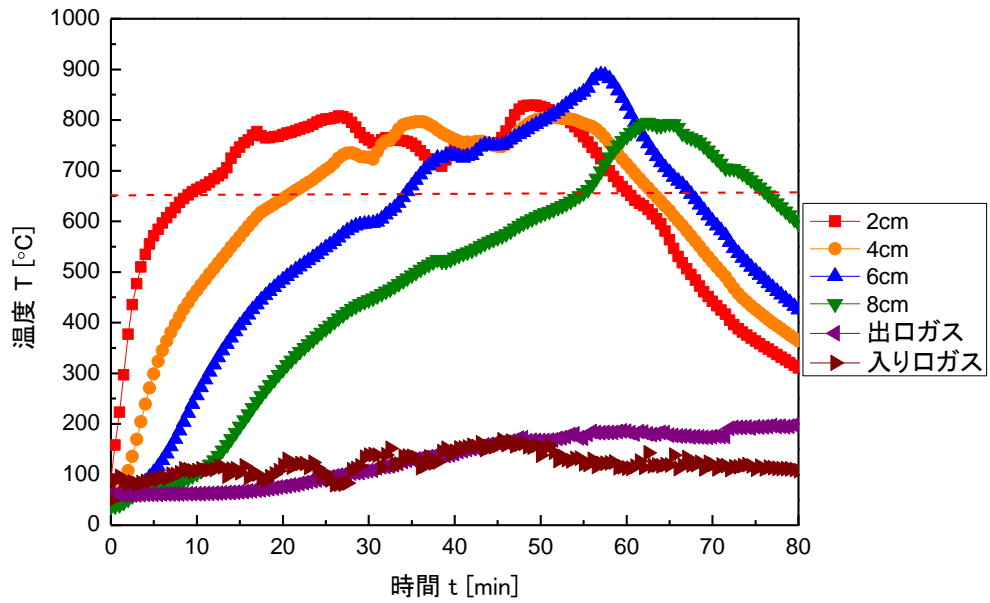


図 114 試料内部の温度の経時変化 RUN6

RUN4 における処理後各部から抽出した PCBs・PCDDs・PCDFs 収支、処理後試料及び排ガス中の PCDDs・PCDFs・PCBs 濃度を以下に示す。図 115 に示した収支をみると、RUN4 と比較して全ての成分について分解率が低下し、底質加熱部で分解されずに流出した分（飛散粒子、水トラップ、氷冷部、炭カラム、排ガス分）が占める割合が増加していることが分かる。これは、炭化物混合割合を少なくしたことにより、試料からダイオキシン類が揮発しやすくなったためと考えられる。また、図 116、117 及び表 57 より、試料及び排ガス中の PCDDs、PCDFs、PCBs 濃度は RUN4、RUN5 と同様に排ガス中 PCDDs、PCDFs 濃度のみが基準値を超過する結果となった。

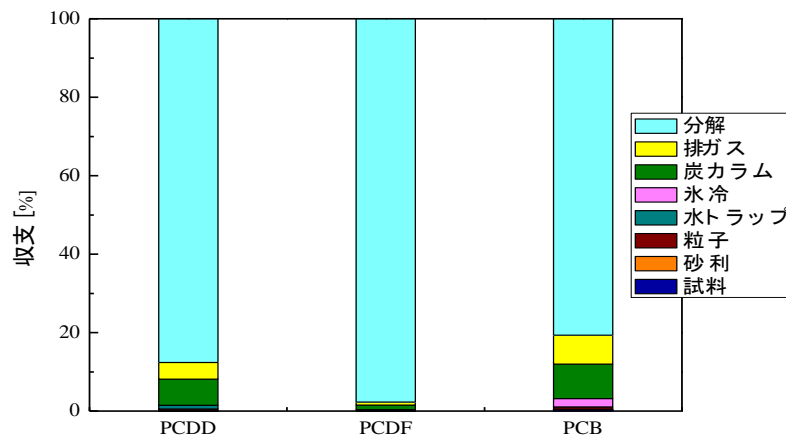


図 115 PCDDs, PCDFs, PCBs 収支 RUN6

表 56 RUN4 収支 [%]

	PCDDs	PCDFs	PCBs
試料	0.047	0.018	0.40
砂利	0.0024	0.00042	0.09
粒子	0.47	0.11	0.58
水トラップ	0.93	0.20	0
氷冷部	0.024	0.0041	2.1
炭カラム	6.7	1.2	8.8
排ガス	4.2	0.82	7.4
分解	88	98	81

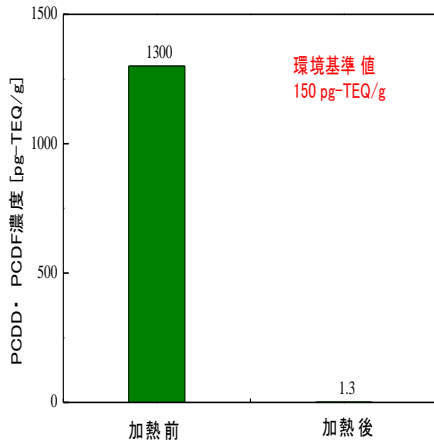


図 116 試料中 PCDDs, PCDFs 濃度 RUN4

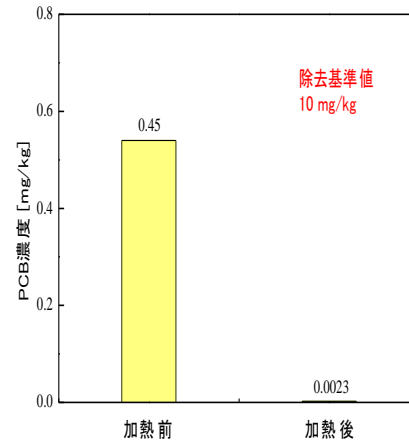


図 117 試料中 PCBs 濃度 RUN4

表 57 RUN4 排ガス中 PCDDs, PCDFs, PCBs 濃度

	PCDDs, PCDFs 濃度	PCB 濃度
RUN6	25ng-TEQ/m ³	0.010 mg/m ³
基準値	≦0.1 ng-TEQ/m ³	≦0.15 mg/m ³

ここで、RUN4、5、6 それぞれについて加熱処理終了後の炭化物カラム及び XAD 樹脂にて排ガス分として回収された PCB・PCDD・PCDF の総量及び、PCB・PCDD・PCDF それぞれの炭化物カラムからの回収量と排ガス分からの回収量の割合を以下に示す。

図 118～123 より、PCB・PCDD・PCDF について炭化物への分配率は特に差はなく、ほぼ同程度の割合で炭化物への吸着と排ガス分への流出が見られた。また、RUN4、5、6 の結果を比較すると、RUN5 と RUN6 の方が炭化物カラム吸着分及び排ガス分のどちらの総

量も高く、排ガスへの流出割合も高かった。空気空塔速度の速い RUN5 の方が炭化物への吸着総量が多くなった理由としては、RUN5 の方がダイオキシン類の排ガスへの移行が大きく排ガス中のダイオキシン類濃度が高かったこと、及び燃焼効率が向上し排ガス中のタール分が減少したことが考えられる。一般に、吸着量は吸着質の濃度に依存する。しかし、排ガスへ流出した割合でみると RUN5 の方が高く、これは滞留時間が短くなったことの影響だと考えられる。さらに、炭化物混合割合の少ない RUN6 の方が炭化物への吸着総量が多くなった理由としては、RUN6 の方が試料と混合した炭化物に吸着されたダイオキシン類の量を減少した、ダイオキシン類の排ガスへの移行が大きく排ガス中のダイオキシン類濃度が高ったことが考えられる。

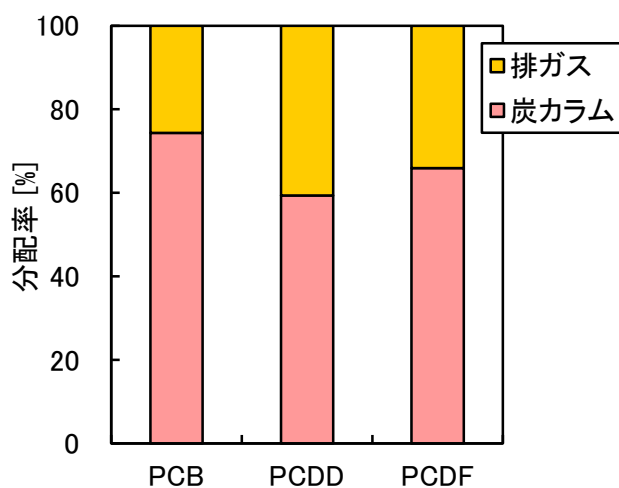
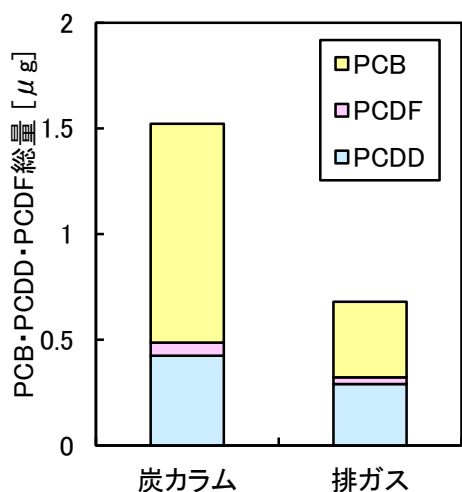


図 118 RUN4 炭カラム及び排ガス分で回収された PCBs, PCDDs, PCDFs の総量

図 119 RUN4 各成分の炭カラム及び排ガスへの分配率

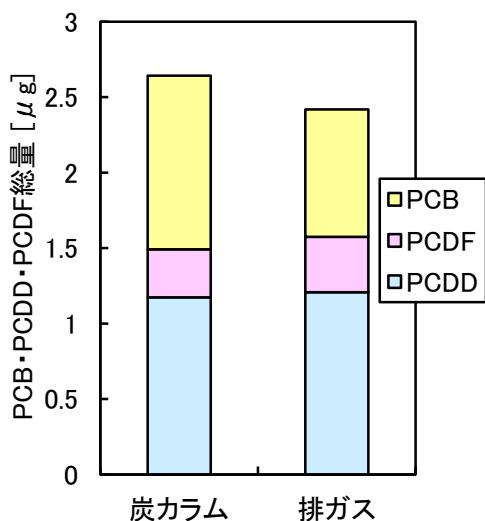


図 120 RUN5 炭カラム及び排ガス分で回収された PCBs,PCDDs,PCDFs の総量

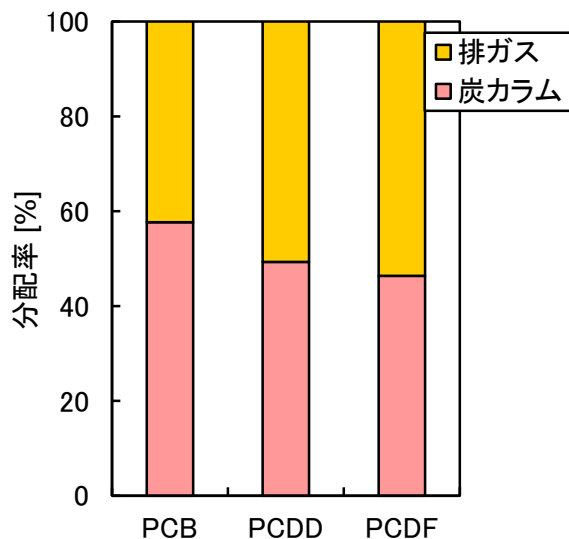


図 121 RUN5 各成分の炭カラム及び排ガスへの分配率

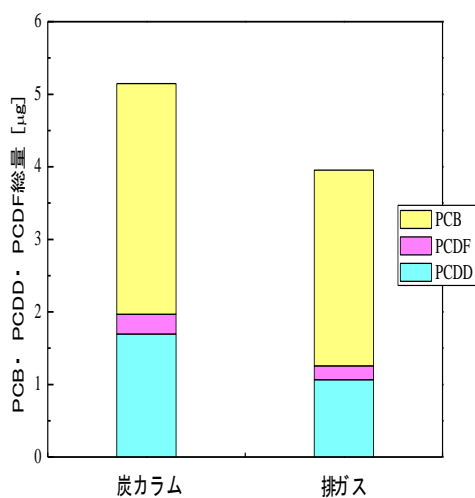


図 122 RUN6 炭カラム及び排ガス分で回収された PCBs,PCDDs,PCDFs の総量

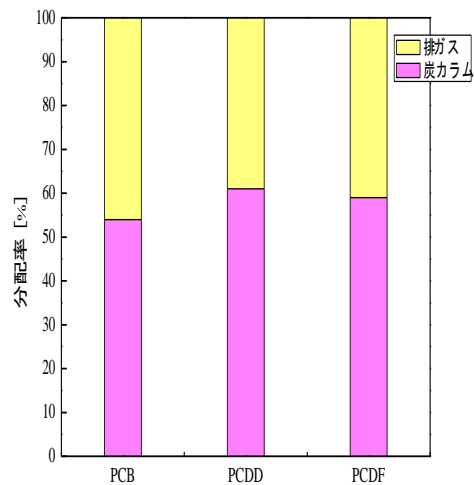


図 123 RUN6 各成分の炭カラム及び排ガスへの分配率

続いて、RUN4、5、6における炭カラム吸着分および排ガス分の総量の比較を図 124 に示す。図 124 より、RUN4 での炭カラム吸着量と排ガス分の総量は RUN5 と RUN6 における炭化物カラムへの吸着量を下回っていることが示唆された。すなわち、炭化物充填カラムでは RUN4 で生じた排ガス中のダイオキシン類を全て吸着できるだけのポテンシャルを有していることが示唆された。

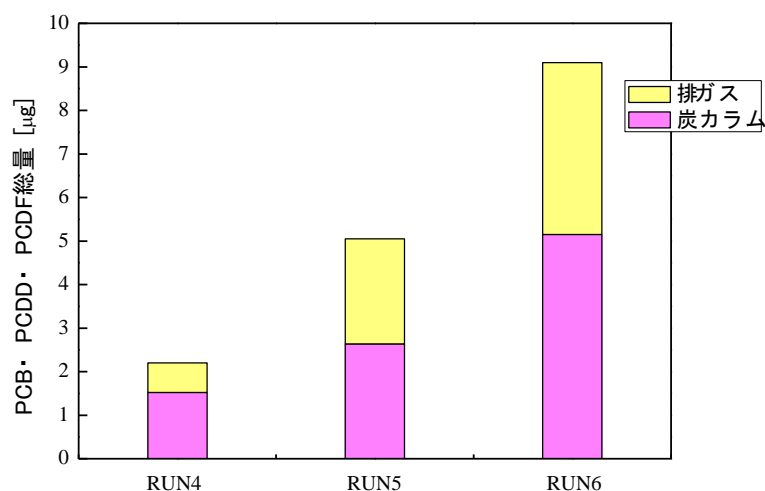


図 124 RUN4、5、6における炭カラム吸着分及び排ガス分の総量の比較

しかし、いずれにせよ排ガス中のダイオキシン類濃度は基準値を超過している。本処理法は加熱部及び排ガス処理部に炭化物を利用する点が大きな特徴であり、排ガス中のダイオキシン類濃度が基準値を満足できなければ本処理法の有用性は低い。

RUN5 と RUN6 の検討を行った結果より、RUN4 での排ガス中のダイオキシン類を全て吸着できるだけのポテンシャルを炭化物カラムが有することは示唆されたことから、吸着阻害物質を除去する等の対策により吸着効率を向上させることができれば、排ガス中のダイオキシン類の浄化も可能になると考えられる。従って、排ガス中の吸着阻害物質、及びダイオキシン類を除去することを目的として次の実験を行った。

参考文献

1)佐藤岳志, 轟木朋浩, 中条克彦, 五反田武志, 竹山智子, 2007, 化学工学論文集 33 No.6, pp.615-621

④ 湿試料充填カラムの設置効果の検討

排ガス中の吸着阻害物質、及びダイオキシン類を除去することを目的として加熱部と炭化物充填カラムの間に試料充填カラム及びHEPA フィルター (HEPA-VENT, GE ヘルスケア ジャパン (株)) を設置し、実験を行った。土壌/底質加熱部より生じた排ガスがこのカラムを通過する際に、有機物への分配率が高く蒸気圧の低い PCB や PCDD、PCDF が試料充填カラムに吸着されることが期待できる。このカラムの設置効果を確認するため、以下の実験を行った。実験装置及び写真を図 9 と図 10 に示す。

④-1 A社 PCB 汚染土壌

実験条件を表 58 に示す。

表 58 実験条件 RUN7

加熱部	炭化物混合割合	10 wt%
	空気空塔速度	3.0 cm/sec
湿試料充填カラム	乾燥前土壌	109.30 g
	炭化物量	7.03 g
	土壌含水率	36%
炭化物充填カラム	炭化物充填量	7.02 g

装置内部の温度の経時変化を以下に示す。なお本実験では、試料温度が 100°C 以下になるまで空気の吸引を続けた。

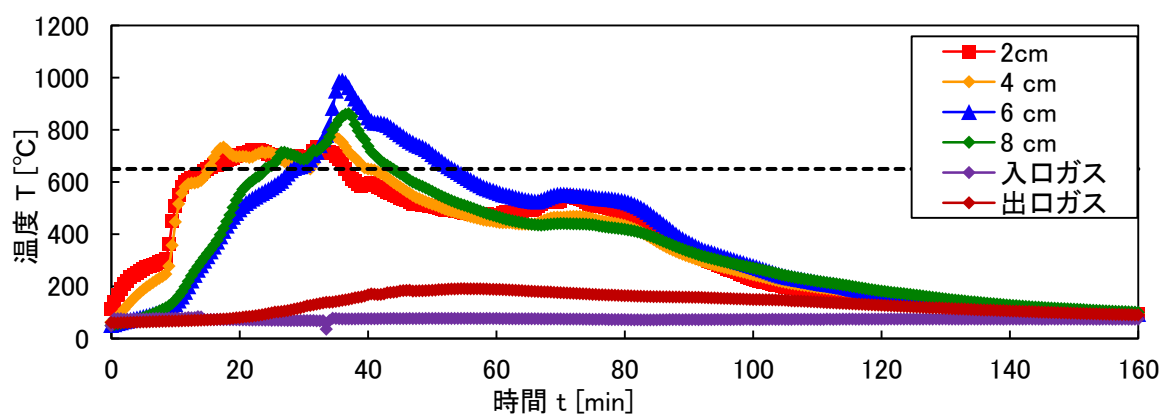


図 125 装置内部の温度の経時変化

排ガス中の CO 濃度及び酸素濃度の経時変化を以下に示す。

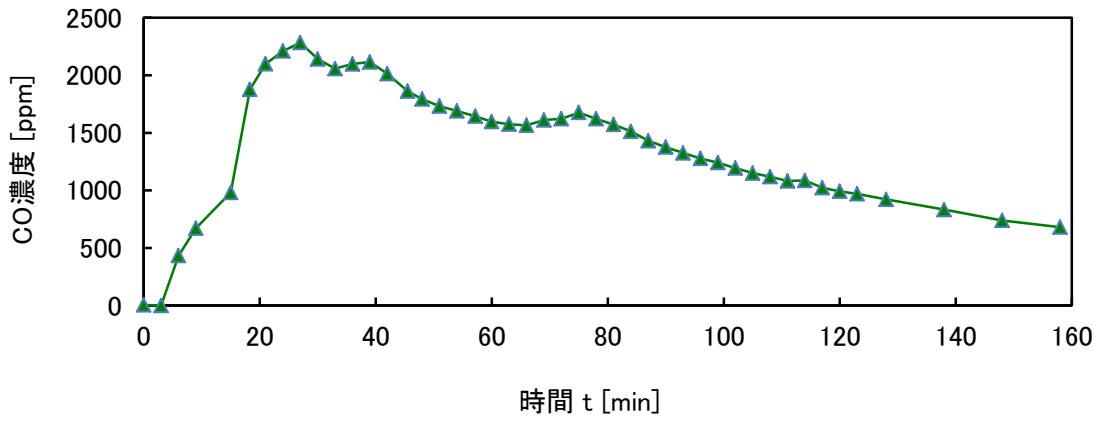


図 126 排ガス中の CO 濃度の経時変化

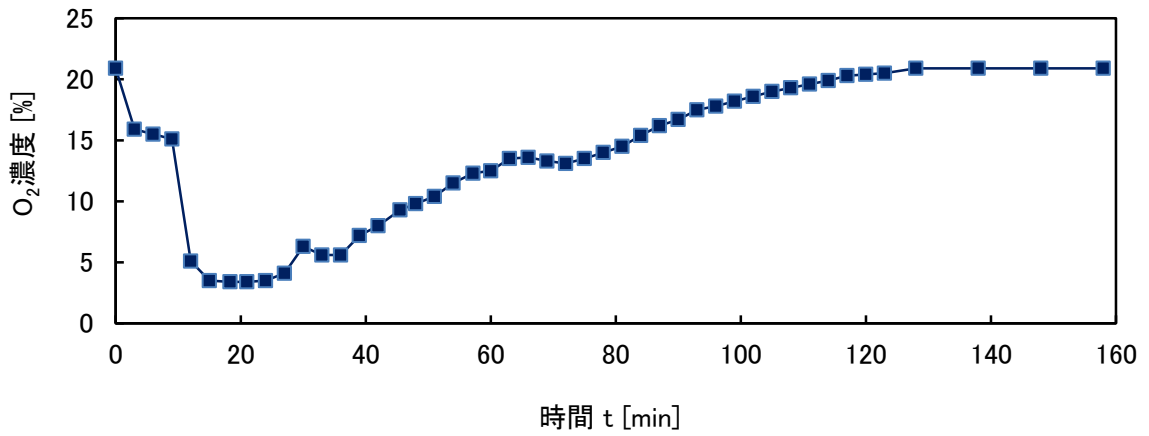


図 127 排ガス中の酸素濃度の経時変化

次に、PCB の分析結果を示す。

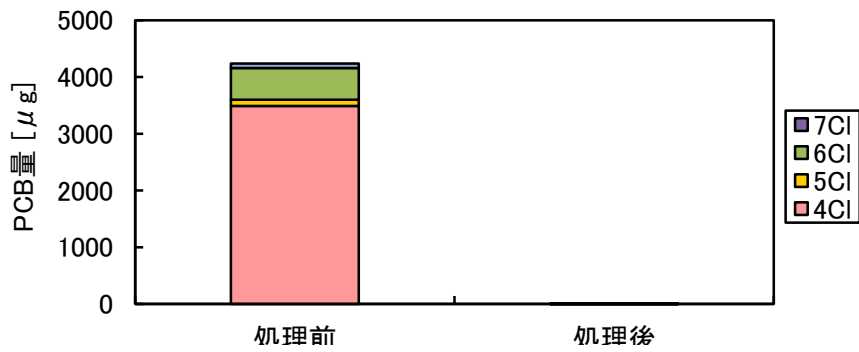


図 128 PCB 総量の比較 (4Cl-7Cl) (RUN7)

表 59 PCB 量 [μg]

	処理前	処理後
4Cl	3489	0.0070
5Cl	112	0.21
6Cl	559	2.0
7Cl	77	0.28
合計	4237	2.5

続いて、PCDD/F の分析結果を以下に示す。

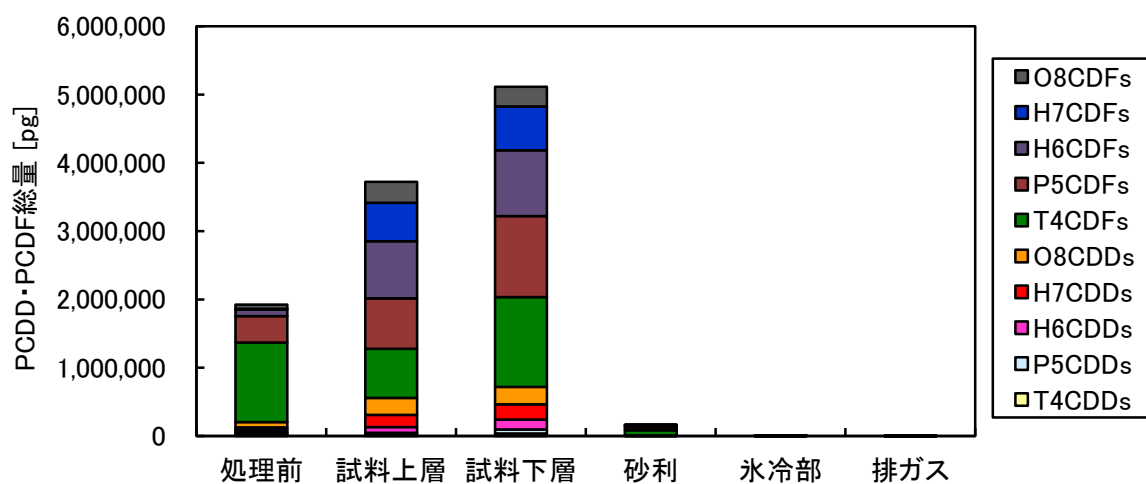


図 129 PCDD/F 総量 (RUN7) (実測濃度基準)

表 60 PCDD/F 総量 RUN7

	処理前	試料上層	試料下層	砂利	氷冷部	排ガス
T4CDDs	28131	15755	38728	1516	6.9	18
P5CDDs	27221	30569	56943	1129	85	11
H6CDDs	39576	83888	145564	1948	0	0
H7CDDs	36461	180367	222957	2441	27	0
O8CDD	78082	248416	254359	3060	63	26
T4CDFs	1192108	718097	1316732	75516	4074	0
P5CDFs	404265	739585	1184008	41765	1689	23
H6CDFs	98980	835353	964402	20949	180	0
H7CDFs	10673	563544	641161	13855	43	8.4
O8CDF	63665	306270	288213	3253	0	11
PCDDs+PCDFs	1979162	3721845	5113068	165431	6169	96

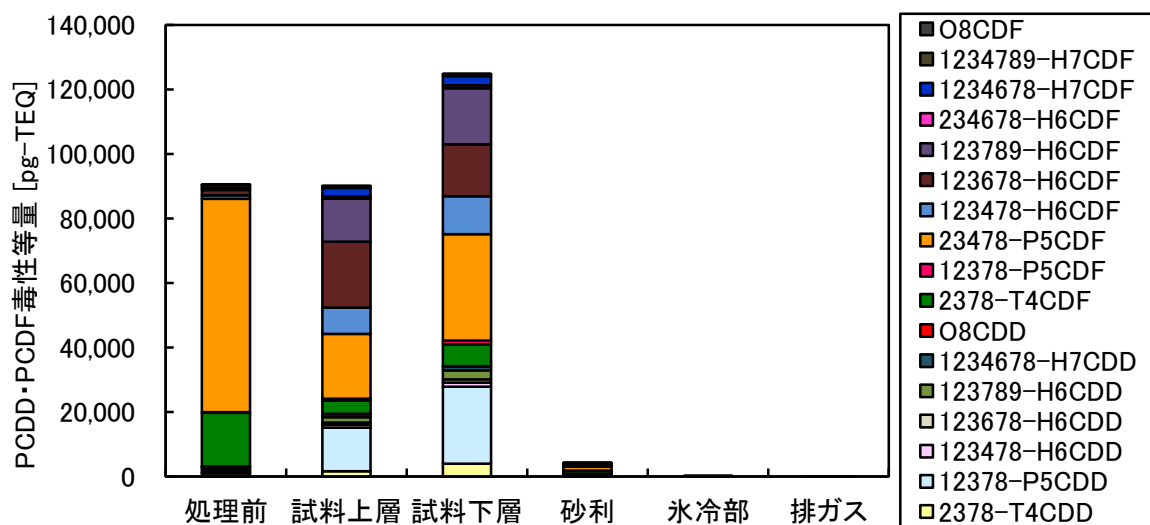


図 130 PCDD/F 総量 (RUN7) (毒性等量基準)

表 61 PCDD/F 毒性等量「pg-TEQ」RUN7

	処理前	試料上層	試料下層	砂利	氷冷部	排ガス
2378-T4CDD	1014	1651	3953	142	0	0
12378-P5CDD	219	13475	23861	670	0	0
123478-H6CDD	633	914	1334	8.2	0	0
123678-H6CDD	797	697	994	7.8	0	0
123789-H6CDD	353	1694	2753	52	0	0
1234678-H7CDD	168	945	1214	12	0	0
O8CDD	23	75	76	0.92	0	0
2378-T4CDF	17121	4064	6793	906	72	0
12378-P5CDF	209	607	1174	38	1.6	0
23478-P5CDF	68781	20112	32981	1178	23	0
123478-H6CDF	1074	8129	11768	212	0	0
123678-H6CDF	1745	20442	16141	577	4.0	0
123789-H6CDF	666	13350	17333	260	0	0
234678-H6CDF	866	653	900	9.0	0	0
1234678-H7CDF	90	2650	2819	97	0	0
1234789-H7CDF	0	545	666	6.4	0	0
O8CDF	19	92	86	1.0	0	0
PCDDs+PCDFs	93778	90093	124848	4178	101	0

図 129、130 より、RUN7 において処理後に PCDD/F の増加が見られた。ここで、PCDD 及び PCDF それぞれの収支を以下に示す。

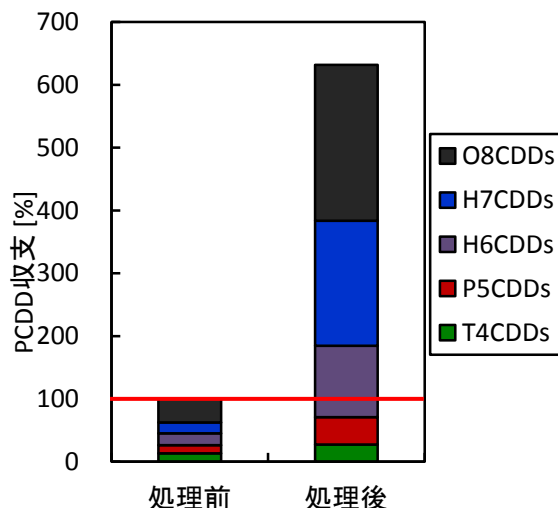


図 131 PCDD 収支 (RUN7)

表 62 収支 [%]

	処理前	処理後
T4CDDs	13	27
P5CDDs	13	44
H6CDDs	20	114
H7CDDs	17	199
O8CDD	37	248

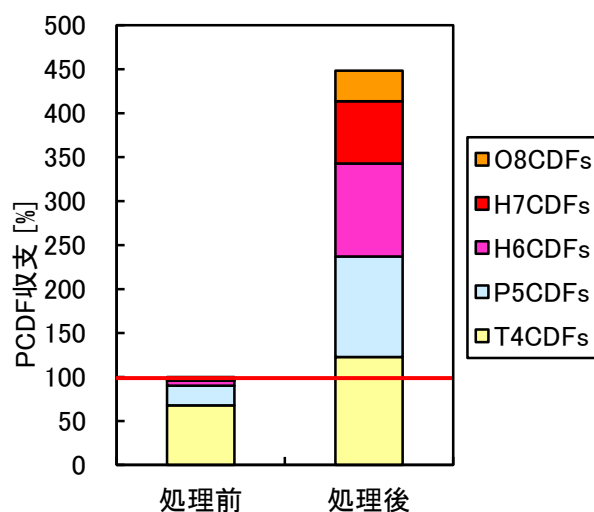


図 132 PCDF 収支 (RUN7)

表 63 収支 [%]

	処理前	処理後
T4CDFs	68	123
P5CDFs	22	114
H6CDFs	5.6	106
H7CDFs	0.61	71
O8CDF	3.6	35

図 131、132 より、RUN7 では PCDD、PCDF のどちらも処理後に増加していることが分かる。したがって、RUN7 における PCDD/F の増加はデノボ合成によるものと考えられる。これは RUN3 の時の挙動と異なる。このようになった原因としては、RUN7 では装置内部の温度が 100°C を下回るまで空気の吸引を行ったためと考えられる。RUN3 では試料温度が 600°C を下回った段階で空気の吸引を止め、酸素を供給しない状態で放冷により冷却を行った。一方、RUN7 では試料の冷却過程において酸素が供給され続けたために、デノボ合成が促進され、試料中の PCDD・PCDF の増加が見られたと考えられる。

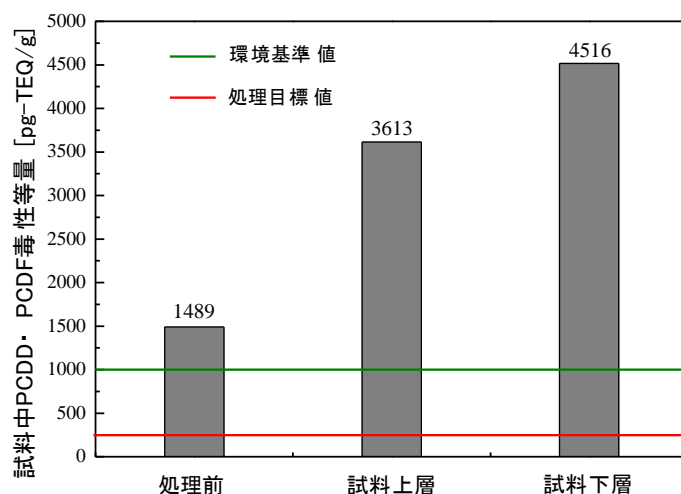


図 133 処理前後の試料中 PCDD/F 濃度の比較(RUN7) (毒性等量基準)

処理後の試料及び排水、排ガス中のダイオキシン類濃度を以下に示す。

表 64 処理後試料・排水・排ガス中のダイオキシン類濃度

	試料上層	試料下層	氷冷部	排ガス
	[pg-TEQ/g]	[pg-TEQ/g]	[pg-TEQ/L]	[ng-TEQ/m ³]
PCDD/Fs	3600	4500	10000	0.00016
基準値	250	250	10	0.1

表 64 より、排ガス中のダイオキシン類濃度は基準値 0.1 ng-TEQ を下回った。これより、湿試料カラムを設置したことによる排ガス中のダイオキシン類濃度の低減効果が示唆された。一方、試料上層、試料下層、氷冷部のダイオキシン類濃度はどれも大幅に超過してしまった。試料中のダイオキシン類の増加は、前述した通り空気の吸引時間と関係しているものと考えられる。今後は試料が高温の状態での空気の吸引をとめ、密封して放熱させることによりデノボ合成の発生を防いでいく。

④-2 ダイオキシン類汚染底質（富岩運河）加熱実験

加熱処理に伴って発生する排ガス中のダイオキシン濃度を低減させるため、土壌加熱槽の後段に乾燥前の汚染土壌/底質と炭化物とを混合して充填したカラムを設置した。このカラムの設置効果を確認するため、空気空塔速度をパラメータとして処理後のダイオキシン

類が基準値を達成するかどうかを検討した。実験条件を表 65 に示す。

表 65 RUN8-10 実験条件

		RUN8	RUN9	RUN10
加熱部	炭化物混合割合	10 wt%	10 wt%	10 wt%
	空気空塔速度	2.0	3.0	5.0
		cm/sec	cm/sec	cm/sec
湿試料充填コラム	乾燥前土壌	90 g	90 g	90 g
	炭化物量	7.0 g	7.0 g	7.0 g
	土壌含水率	30%	30%	30%
炭化物充填コラム	炭化物充填量	7.0 g	7.0 g	7.0 g

試料内部の温度変化を以下の図に示す。

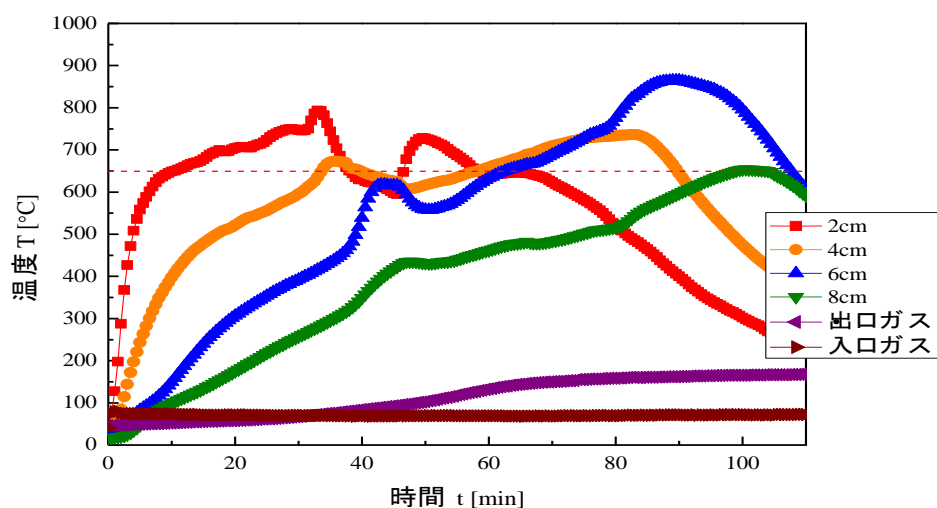


図 134 試料内部の温度の経時変化 (RUN8)

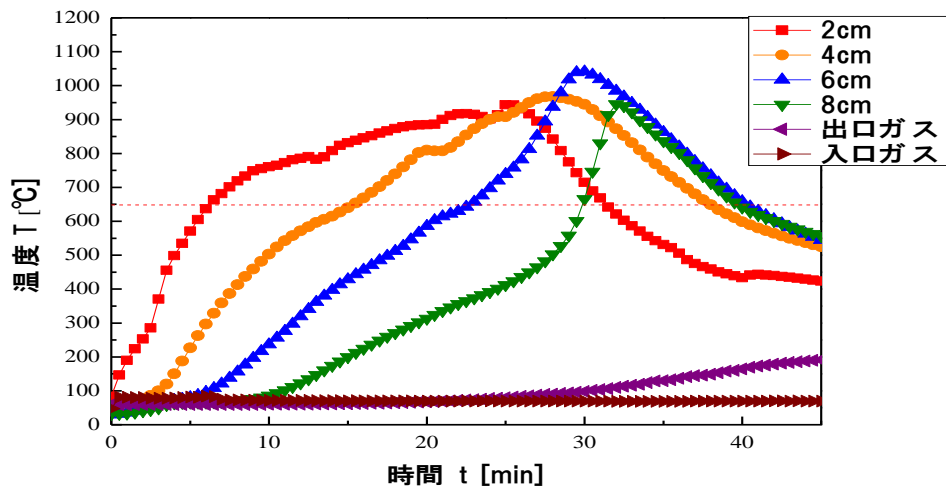


図 135 試料内部の温度の経時変化 (RUN9)

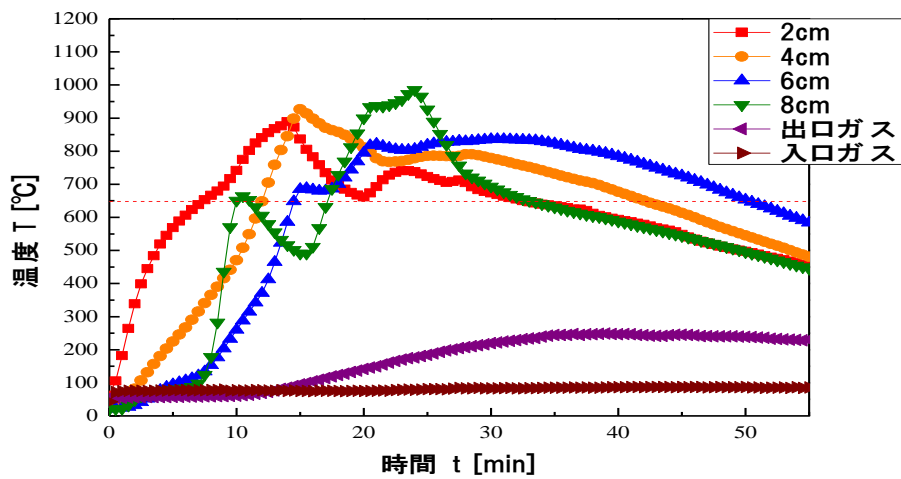


図 136 試料内部の温度の経時変化 (RUN10)

以上の図より、試料上層から下層にかけて目標温度の 650°C までに達成したことが確認できた。加熱中に CO 濃度及び酸素の変化を以下に示す。

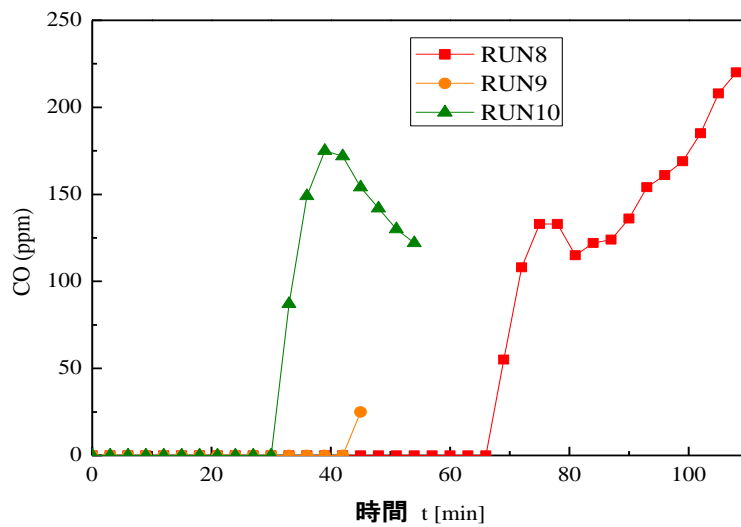


図 137 CO 濃度の変化 (RUN8-10)

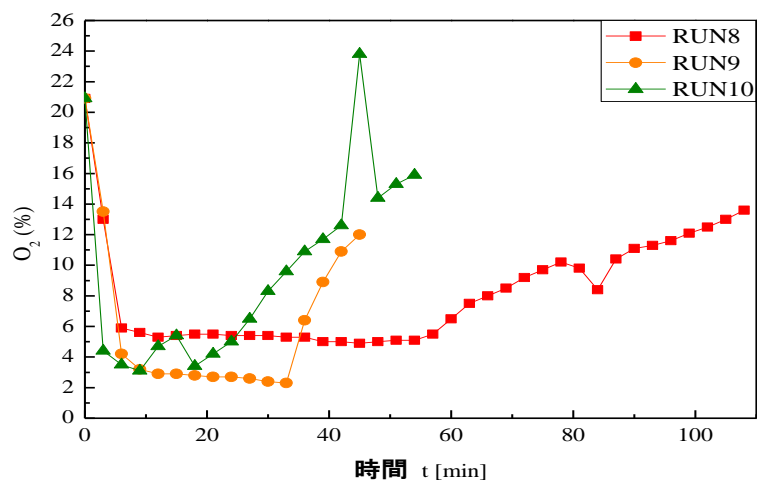


図 138 O₂ 濃度の変化 (RUN8-10)

次に、Co-PCB の分析結果を示す。

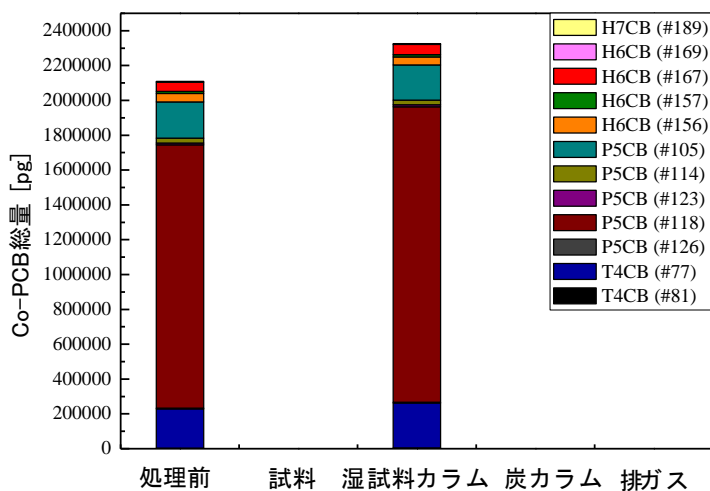


図 139 Co-PCB 総量 (RUN8)

表 66 Co-PCB 総量「pg」(RUN8)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	3402	0	3969	0	0
T4CBs	77	224910	257	258300	63	47
P5CBs	126	4095	0	4158	0	0
P5CBs	118	1512000	309	1697000	49	260
P5CBs	123	10710	0	11970	0	8.0
P5CBs	114	27720	0	26380	0	11
P5CBs	105	207900	0	201600	0	93
H6CBs	156	49770	0	46620	0	12
H6CBs	157	11340	0	13230	0	0
H6CBs	167	52290	0	57720	0	6.1
H6CBs	169	315	0	378	0	0
H7CBs	189	4788	0	5032	0	0
合計	-	2109240	566	2326357	112	437

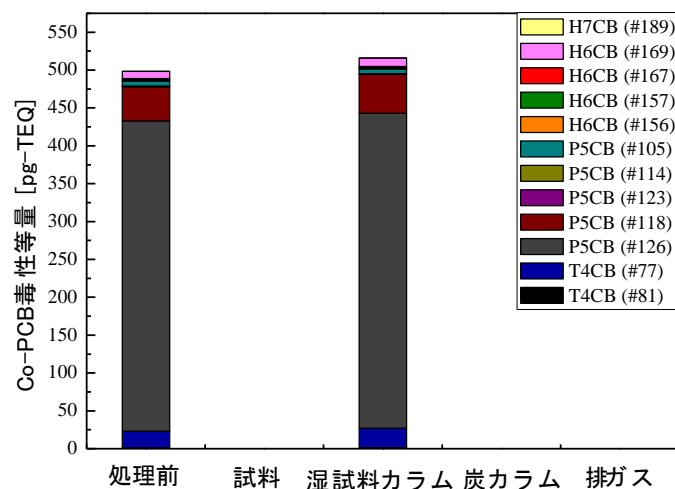


図 140 Co-PCB 毒性等量 (RUN8)

表 67 Co-PCB 毒性等量「pg-TEQ」(RUN8)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	1.0	0	1.2	0	0
T4CBs	77	22	0.026	26	0.0063	0.0047
P5CBs	126	410	0	416	0	0
P5CBs	118	45	0.0093	51	0.0015	0.0078
P5CBs	123	0.32	0	0.36	0	0.00024
P5CBs	114	0.83	0	0.79	0	0.00033
P5CBs	105	6.2	0	6.0	0	0.0028
H6CBs	156	1.5	0	1.4	0	0.00036
H6CBs	157	0.34	0	0.40	0	0
H6CBs	167	1.6	0	1.7	0	0.00018
H6CBs	169	9.5	0	11	0	0
H7CBs	189	0.14	0	0.15	0	0
合計	-	499	0.035	516	0.0078	0.016

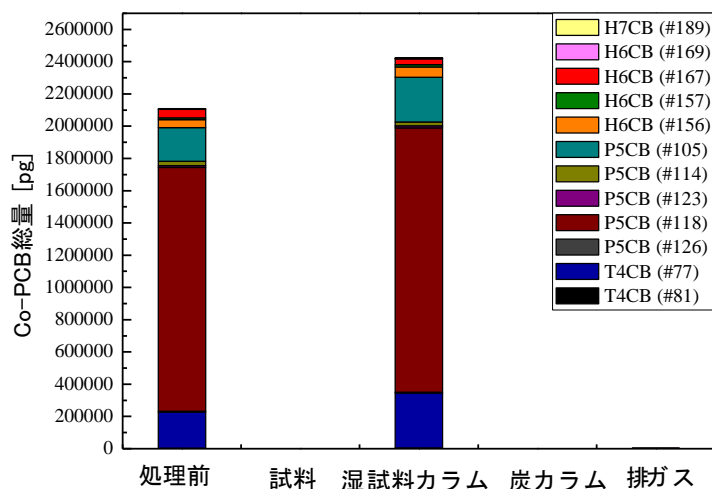


図 141 Co-PCB 総量 (RUN9)

表 68 Co-PCB 総量「pg」(RUN9)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	3402	0	5229	0	15
T4CBs	77	224910	0	340200	385	190
P5CBs	126	4095	0	5607	0	0
P5CBs	118	1512000	341	1638000	77	1100
P5CBs	123	10710	0	13230	0	35
P5CBs	114	27720	0	24570	0	58
P5CBs	105	207900	0	277200	35	490
H6CBs	156	49770	0	62370	0	48
H6CBs	157	11340	0	15120	0	11
H6CBs	167	52290	0	37170	0	28
H6CBs	169	315	0	567	0	0
H7CBs	189	4788	0	5796	0	0
合計	-	2109240	341	2425059	497	1975

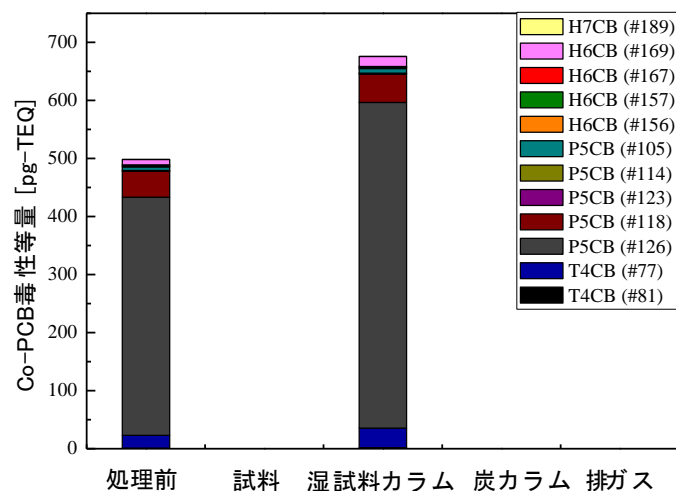


図 142 Co-PCB 毒性等量 (RUN9)

表 69 Co-PCB 毒性等量「pg-TEQ」(RUN9)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	1.0	0	1.6	0	0.0045
T4CBs	77	22	0	34	0.039	0.019
P5CBs	126	410	0	561	0	0
P5CBs	118	45	0.01	49	0.0023	0.033
P5CBs	123	0.32	0	0.40	0	0.0011
P5CBs	114	0.83	0	0.74	0	0.0017
P5CBs	105	6.2	0	8.3	0.0011	0.015
H6CBs	156	1.5	0	1.9	0	0.0014
H6CBs	157	0.34	0	0.45	0	0.00033
H6CBs	167	1.6	0	1.1	0	0.00084
H6CBs	169	9.5	0	17	0	0
H7CBs	189	0.14	0	0.17	0	0
合計	-	499	0.01	676	0.042	0.077

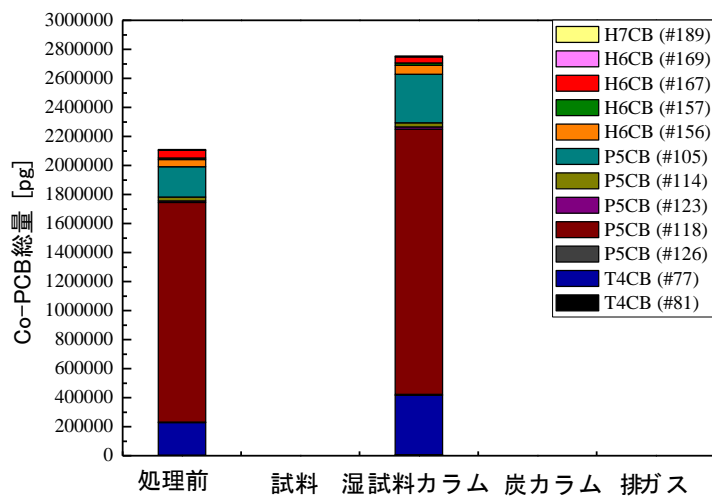


図 143 Co-PCB 総量 (RUN10)

表 70 Co-PCB 総量「pg」(RUN10)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	3402	0	6930	0	0
T4CBs	77	224910	0	409500	301	81
P5CBs	126	4095	0	6111	0	0
P5CBs	118	1512000	456	1827000	91	470
P5CBs	123	10710	0	15750	0	14
P5CBs	114	27720	0	28350	0	17
P5CBs	105	207900	0	333900	35	170
H6CBs	156	49770	0	63000	0	19
H6CBs	157	11340	0	15750	0	0
H6CBs	167	52290	0	42210	0	14
H6CBs	169	315	0	504	0	0
H7CBs	189	4788	0	5103	0	0
合計	-	2109240	456	2754108	427	784

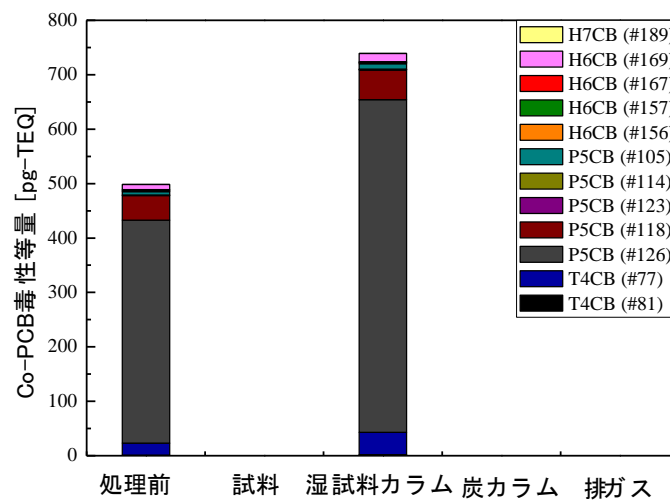


図 144 Co-PCB 毒性等量 (RUN10)

表 71 Co-PCB 毒性等量「pg-TEQ」(RUN10)

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	1.0	0	2.1	0	0
T4CBs	77	22	0	41	0.030	0.0081
P5CBs	126	410	0	611	0	0
P5CBs	118	45	0.014	55	0.0027	0.014
P5CBs	123	0.32	0.000	0.47	0	0.00042
P5CBs	114	0.83	0.000	0.85	0	0.00051
P5CBs	105	6.2	0.000	10	0.0011	0.0051
H6CBs	156	1.5	0.000	1.9	0	0.00057
H6CBs	157	0.34	0.000	0.47	0	0.00000
H6CBs	167	1.6	0.000	1.3	0	0.00042
H6CBs	169	9.5	0.000	15	0	0
H7CBs	189	0.14	0.000	0.15	0	0
合計	-	499	0.014	739	0.034	0.029

以上の図より、処理後の各部分から検出された Co-PCB のうち、毒性の寄与が大きいものは 5 塩素化の P5CB (#126) と P5CB (#118)、及び 4 塩素化の T4CB(#77)であった。

ここで、RUN8-10 それぞれについて加熱処理後の試料及び湿試料カラムにて吸着された Co-PCB の濃度を以下に示す。

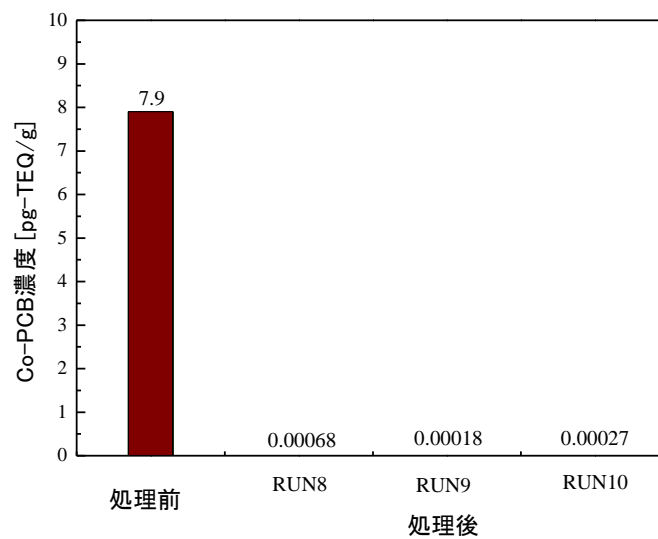


図 145 試料中 Co-PCB 濃度 (RUN8-10) 毒性等量基準

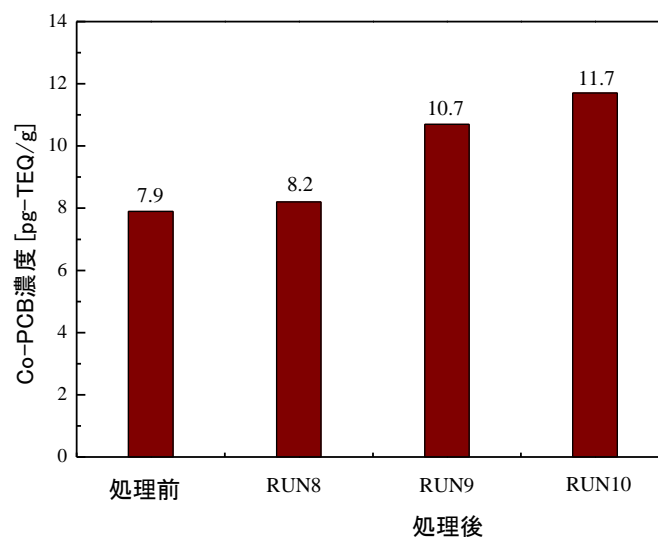


図 146 湿試料中 Co-PCB 濃度 (RUN8-10) 毒性等量基準

図 145、146 より、空気空塔速度が高いと試料からの Co-PCB 除去率は上がるが、試料充填カラムで Co-PCB の毒性等量が増加していることから、排ガスへの移行が増加する傾向が認められた。これは、空気空塔速度を大きくしたことにより、試料から Co-PCB が揮発しやすくなったためと考えられる。

続いて、処理後の PCDD、PCDF の収支を示す。

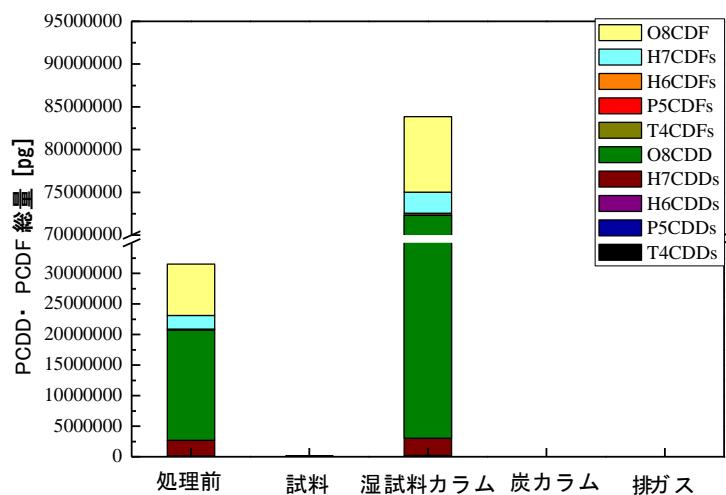


図 147 PCDD/F 総量 (RUN8) (実測濃度基準)

表 72 PCDD/PCDF 総量「pg」RUN8

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CDDs	2124	154	8820	0	0
P5CDDs	8576	463	23310	0	0
H6CDDs	104735	2369	177660	0	0
H7CDDs	2556150	10813	2835000	0	0
O8CDDs	18120400	61788	69300000	70	80
T4CDFs	3532	0	2331	0	0
P5CDFs	10836	0	9198	0	0
H6CDFs	59481	1287	185850	0	0
H7CDFs	2238230	5458	2482200	0	0
O8CDFs	8414180	8753	8820000	0	0
PCDDs+PCDFs	31518245	91086	83844369	70	80

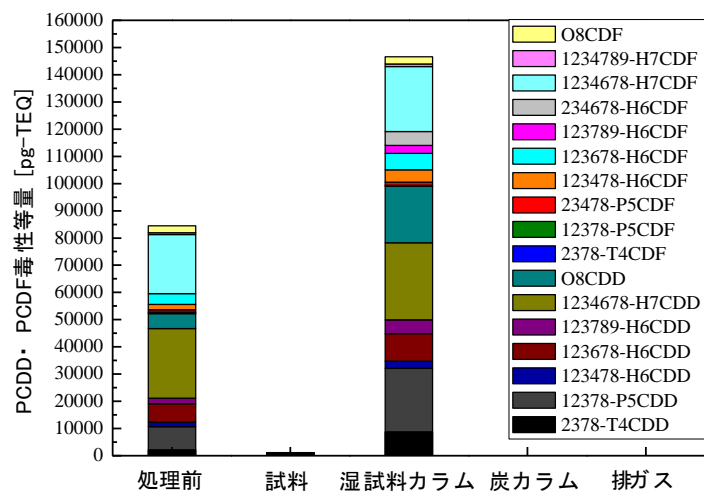


図 148 PCDD/F 総量 (RUN8) (毒性等量基準)

表 73 PCDD/PCDF 毒性等量「pg-TEQ」RUN8

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
2378-T4CDD	2124	154	8820	0	0
12378-P5CDD	8576	463	23310	0	0
123478-H6CDD	1695	46	2646	0	0
123678-H6CDD	6652	103	10080	0	0
123789-H6CDD	2127	88	5040	0	0
1234678-H7CDD	25562	108	28350	0	0
O8CDD	5436	19	20790	0.021	0.024
2378-T4CDF	353	0	233	0	0
12378-P5CDF	237	0	168	0	0
23478-P5CDF	876	0	1077	0	0
123478-H6CDF	1977	36	4536	0	0
123678-H6CDF	3971	41	6048	0	0
123789-H6CDF	0	0	2898	0	0
234678-H6CDF	0	51	5103	0	0
1234678-H7CDF	21701	49	23940	0	0
1234789-H7CDF	682	5.0	882	0	0
O8CDF	2524	3.0	2646	0	0
PCDDs+PCDFs	84493	1167	146568	0.021	0.024

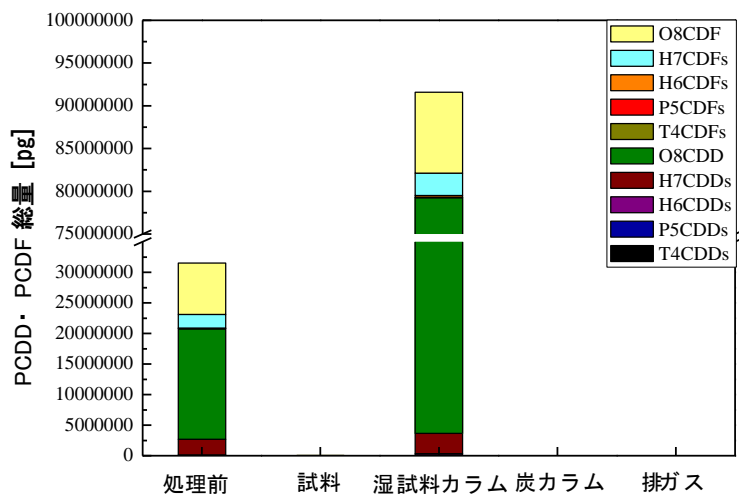


図 149 PCDD/F 総量 (RUN9) (実測濃度基準)

表 74 PCDD/PCDF 総量「pg」RUN9

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CDDs	2124	0	17640	0	0
P5CDDs	8576	0	47880	0	0
H6CDDs	104735	285	269640	0	0
H7CDDs	2556150	3016	3339000	0	10
O8CDDs	18120400	13656	75600000	2380	50
T4CDFs	3532	0	3213	0	0
P5CDFs	10836	171	12474	0	0
H6CDFs	59481	512	223650	0	0
H7CDFs	2238230	1821	2620800	0	0
O8CDFs	8414180	1707	9450000	0	0
PCDDs+PCDFs	31518245	21167	91584297	2380	60

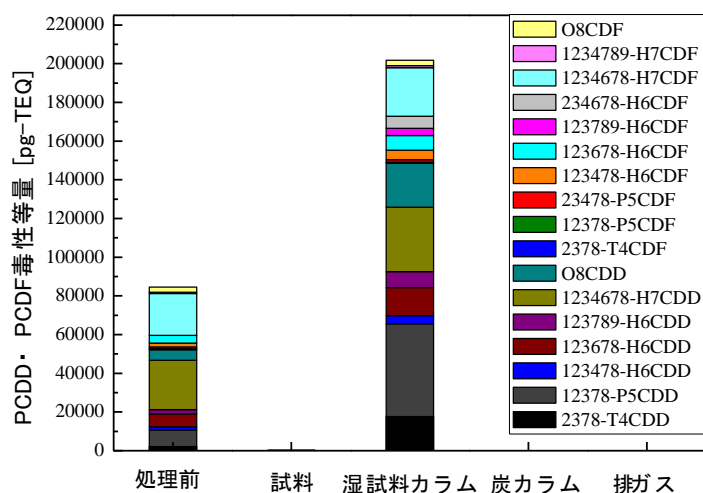


図 150 PCDD/F 総量 (RUN9) (毒性等量基準)

表 75 PCDD/PCDF 毒性等量 「pg-TEQ」 RUN9

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
2378-T4CDD	2124	0	17640	0	0
12378-P5CDD	8576	0	47880	0	0
123478-H6CDD	1695	0	4284	0	0
123678-H6CDD	6652	28	14490	0	0
123789-H6CDD	2127	0	8190	0	0
1234678-H7CDD	25562	30	33390	0	0.1
O8CDD	5436	4.1	22680	0.71	0.015
2378-T4CDF	353	0	321	0	0
12378-P5CDF	237	0	246	0	0
23478-P5CDF	876	51	1285	0	0
123478-H6CDF	1977	0	4914	0	0
123678-H6CDF	3971	0	7560	0	0
123789-H6CDF	0	0	3654	0	0
234678-H6CDF	0	51	6237	0	0
1234678-H7CDF	21701	18	25200	0	0
1234789-H7CDF	682	0	1008	0	0
O8CDF	2524	0.51	2835	0	0
PCDDs+PCDFs	84493	184	201814	0.71	0.12

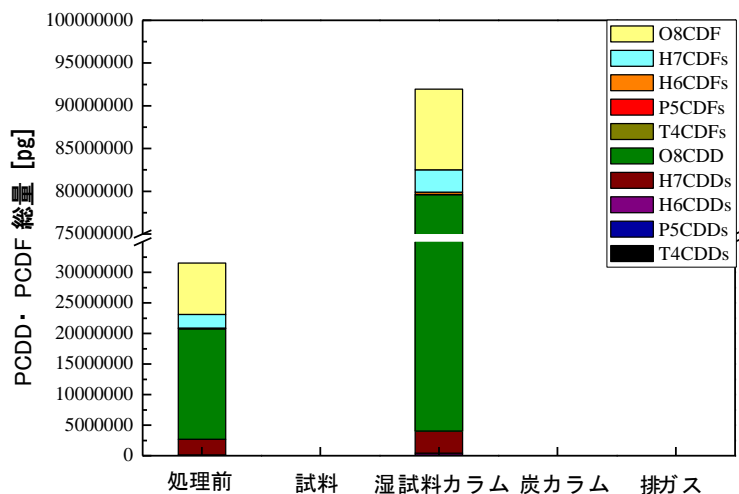


図 151 PCDD/F 総量 (RUN10) (実測濃度基準)

表 76 PCDD/PCDF 総量「pg」RUN10

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CDDs	2124	0	22680	0	0
P5CDDs	8576	0	62370	0	0
H6CDDs	104735	0	346500	0	0
H7CDDs	2556150	304	3591000	0	20
O8CDDs	18120400	3043	75600000	140	50
T4CDFs	3532	0	3402	0	0
P5CDFs	10836	0	15624	0	0
H6CDFs	59481	0	245700	0	0
H7CDFs	2238230	0	2620800	0	0
O8CDFs	8414180	0	9450000	0	0
PCDDs+PCDFs	31518245	3348	91958076	140	70

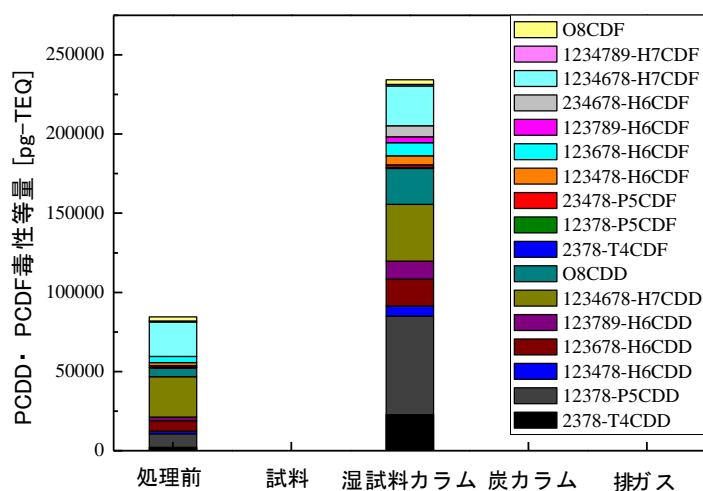


図 152 PCDD/F 総量 (RUN10) (毒性等量基準)

表 77 PCDD/PCDF 毒性等量「pg-TEQ」RUN10

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
2378-T4CDD	2124	0	22680	0	0
12378-P5CDD	8576	0	62370	0	0
123478-H6CDD	1695	0	6300	0	0
123678-H6CDD	6652	0	17010	0	0
123789-H6CDD	2127	0	11340	0	0
1234678-H7CDD	25562	3.0	35910	0	0.20
O8CDD	5436	0.91	22680	0.042	0.015
2378-T4CDF	353	0	340	0	0
12378-P5CDF	237	0	302	0	0
23478-P5CDF	876	0	1663	0	0
123478-H6CDF	1977	0	5670	0	0
123678-H6CDF	3971	0	8190	0	0
123789-H6CDF	0	0	3780	0	0
234678-H6CDF	0	0	6930	0	0
1234678-H7CDF	21701	0	25200	0	0
1234789-H7CDF	682	0	1008	0	0
O8CDF	2524	0	2835	0	0
PCDDs+PCDFs	84493	4.0	234209	0.042	0.21

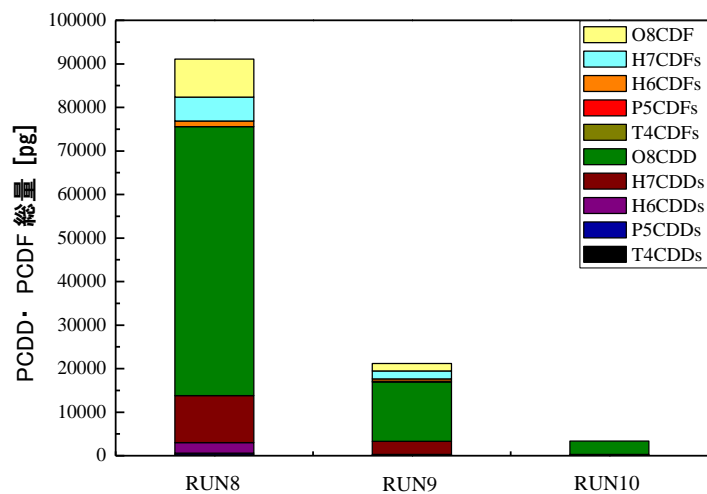


図 153 試料中 PCDD/F 総量比較 (RUN8-10) (実測濃度基準)

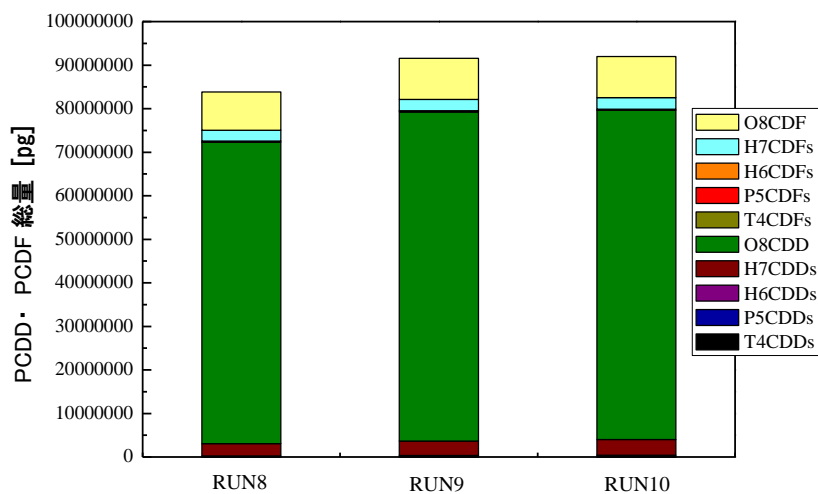


図 154 湿試料中 PCDD/F 総量比較 (RUN8-10) (実測濃度基準)

図 153、154 より、空気空塔速度が高いと試料からの除去率は上がるが排ガスへの移行が増加する傾向が見られた。これは Co-PCB の結果と一致である (図 145、146)。速い空気空塔速度の条件でダイオキシン類が汚染底質から揮発がし易い、排ガスに移行する可能性が高いと考えられる。

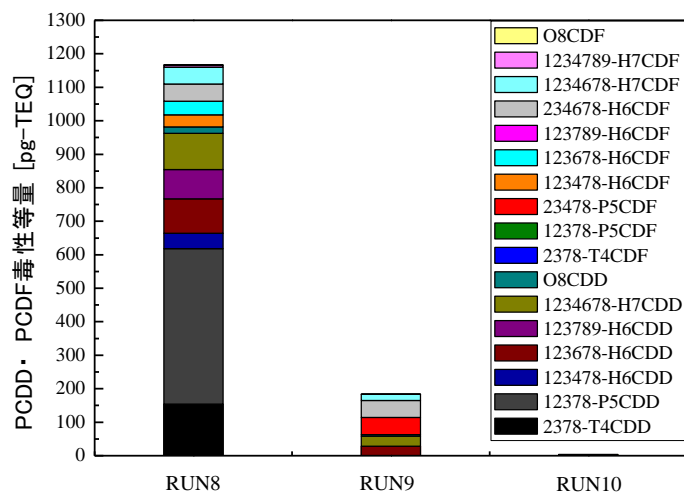


図 155 試料中 PCDD/F 毒性等量比較 (RUN8-10) (毒性等量基準)

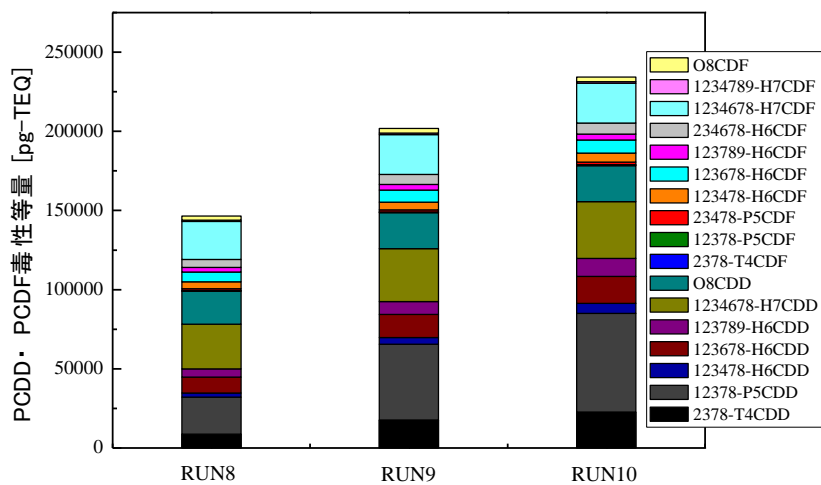


図 156 湿試料中 PCDD/F 毒性等量比較 (RUN8-10) (毒性等量基準)

毒性等量基準に基づいて、試料中及び湿試料カラム中の PCDD/F 総量をそれぞれ示した。変化の傾向は実測濃度基準と同様に、空気空塔速度が高いと試料からの除去率は上がるが排ガスへの移行が増加する傾向が見られた。図 155 より、空気空塔速度は高くなって、試料中に残った PCDD/F の総量が減少した。また、空気空塔速度が高いと湿試料カラム中の PCDD/F の総量は増加した (図 156)。

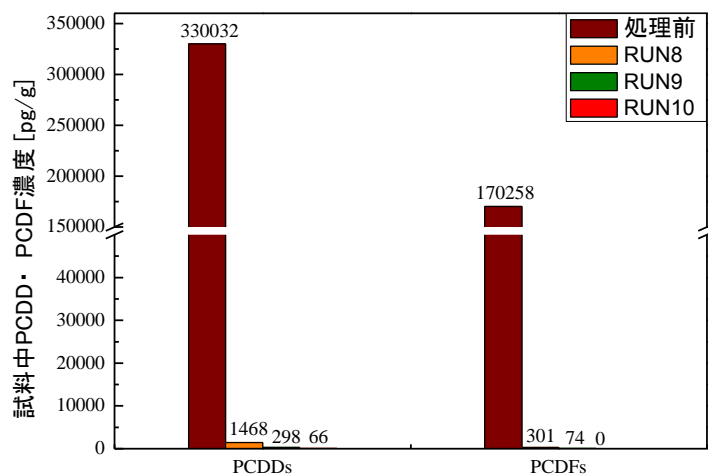


図 157 試料中 PCDD/F 濃度比較 (RUN8-10) (実測濃度基準)

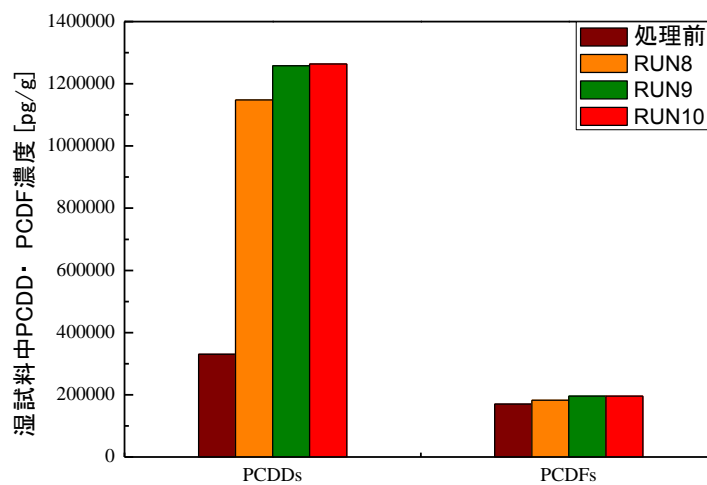


図 158 湿試料中 PCDD/F 濃度比較 (RUN8-10) (実測濃度基準)

図 158 より、湿試料カラムに PCDD の増加した濃度は PCDF の方が多いと見られた。この原因としては、汚染由来の違いが影響していると推測した。富岩運河汚染底質の汚染由来はペンタクロロフェノール (PCP) である。PCP から OCDD や、1368-TeCDD、1379-TeCDD が副生成をされると報告されている (公害防止の技術と法規、ダイオキシン類編、2000)。

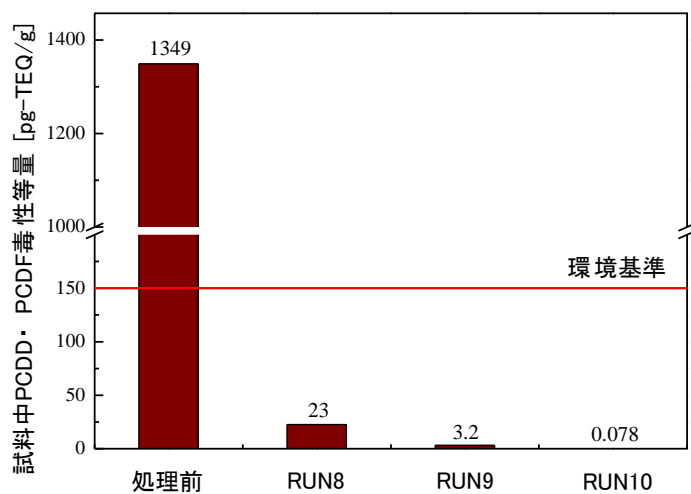


図 159 処理前後の試料中 PCDD/F 濃度の比較 (RUN8-10) (毒性等量基準)
(Co-PCB を含む)

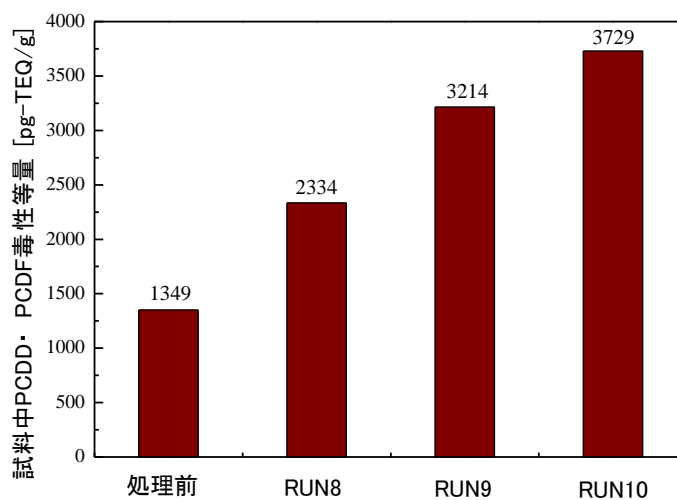


図 160 処理前後の湿試料中 PCDD/F 濃度の比較 (RUN8-10) (毒性等量基準)
(Co-PCB を含む)

処理前後の試料中 PCDD/PCDF 濃度は毒性等量基準と比較して、全部処理目標値を達成した。

処理後の試料及び排ガス中のダイオキシン類濃度を以下の表に示す。

表 78 試料・排ガスのダイオキシン類濃度 (RUN8-10)

		試料「pg-TEQ/g」	排ガス「ng-TEQ/m ³ 」
基準値		150	0.1
RUN8	PCDD/F	22.7	0.000087
	Co-PCB	0.00068	0.000060
	合計	23	0.00015
RUN9	PCDD/F	3.2	0.00070
	Co-PCB	0.00018	0.00047
	合計	3.2	0.0012
RUN10	PCDD/F	0.078	0.00067
	Co-PCB	0.00027	0.000091
	合計	0.00783	0.00076

表 78 より、ダイオキシン類毒性等量に関しても、試料と排ガスに全て底質環境基準値の 150 pg-TEQ/g を満足した。実験条件としては、試料中 PCDD/PCDF の残留量に関しては、RUN10 の条件が一番良いと考えられる。しかし、加熱中の PCDD/PCDF の揮発抑制の効果は RUN8 の条件が一番良いと考えられる。以上のことより、ダイオキシン類の揮発を抑えると加熱速度の観点から、10wt%炭化物混合割合と 3.0 cm/sec 空気空塔速度 (RUN9) は適切な条件と考えられる。

以上より、RUN8-10 の全てにおいて処理後及び排ガス中ダイオキシン類濃度が基準値を満足することを確認した。したがって、試料充填カラム及び HEPA フィルターによって排ガス中のタール分及びダイオキシン類がトラップされたことにより炭化物充填カラムへの負荷が減り、排ガス基準値を満足することができたと考えられる。なお、試料充填カラム内の試料は排ガス中のダイオキシン類を回収するためこれまで実験で用いてきた処理前の試料よりもダイオキシン類濃度が高くなっている。したがって、この高濃度となった試料に対しても本処理法で無害化可能であること、及び吸着に利用した後の炭化物を加熱部や試料充填部で利用した際にこれまでと同様な処理能が得られることを確認する必要がある。

⑤ リサイクルプロセスへの適用

④の検討より、ダイオキシン類汚染土壌/底質の処理法として図 11 に示すプロセスの適用性を検討する。最初のステップとして、汚染土壌/底質中のダイオキシン類を炭化物の自己発熱を利用して加熱分解し、加熱部より生じた排ガスは試料充填カラムを通過した後、炭化物による吸着処理を行う。次のステップとして吸着処理部で用いた炭化物を乾燥前の汚

染土壌/底質と混合し、試料充填カラムに充填する。新しい炭化物充填カラムとする。試料充填カラムにて排ガス吸着を行った後の試料を土壌加熱槽にて分解無害化を行う。さらに、前のステップを繰り返すことで、炭化物は最初の段階では排ガス処理、次の段階では試料充填カラムでの処理、最終的には土壌加熱槽にて分解される。この一連のフローにおいて汚染土壌/底質の分解無害化性能（処理後のダイオキシン濃度と排ガス中のダイオキシン濃度を測定する）を評価する。

⑤-1 A社PCB汚染土壌

実験装置の概略図及び写真を以下に示す。本実験では、加熱部後段に氷冷部とHEPAフィルターを設置し、この後に湿試料カラムを設置した。

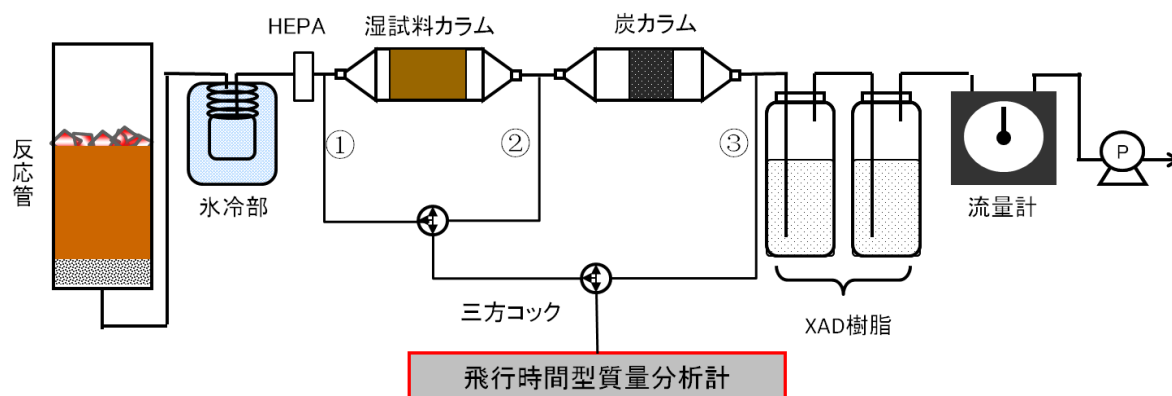
また、三方コックを切り替える事により湿試料カラム前方、湿試料カラム後方/炭化物充填カラムの前方及び炭化物充填カラムの後方から燃焼によって生じた排ガスを飛行時間型質量分析計(TOF-MS)へと導入し、排ガス成分の経時変化を測定した。

《TOF-MS測定条件》

分析装置：(株)トヤマ製 レーザーイオン化飛行時間型質量分析装置“LICA-MS400”

積算時間：60 s

実験装置及び写真を図161と図162に示す。



①：湿試料カラム前； ②：湿試料カラム後ろ/炭カラム前； ③炭カラム後ろ

図161 実験装置概略図

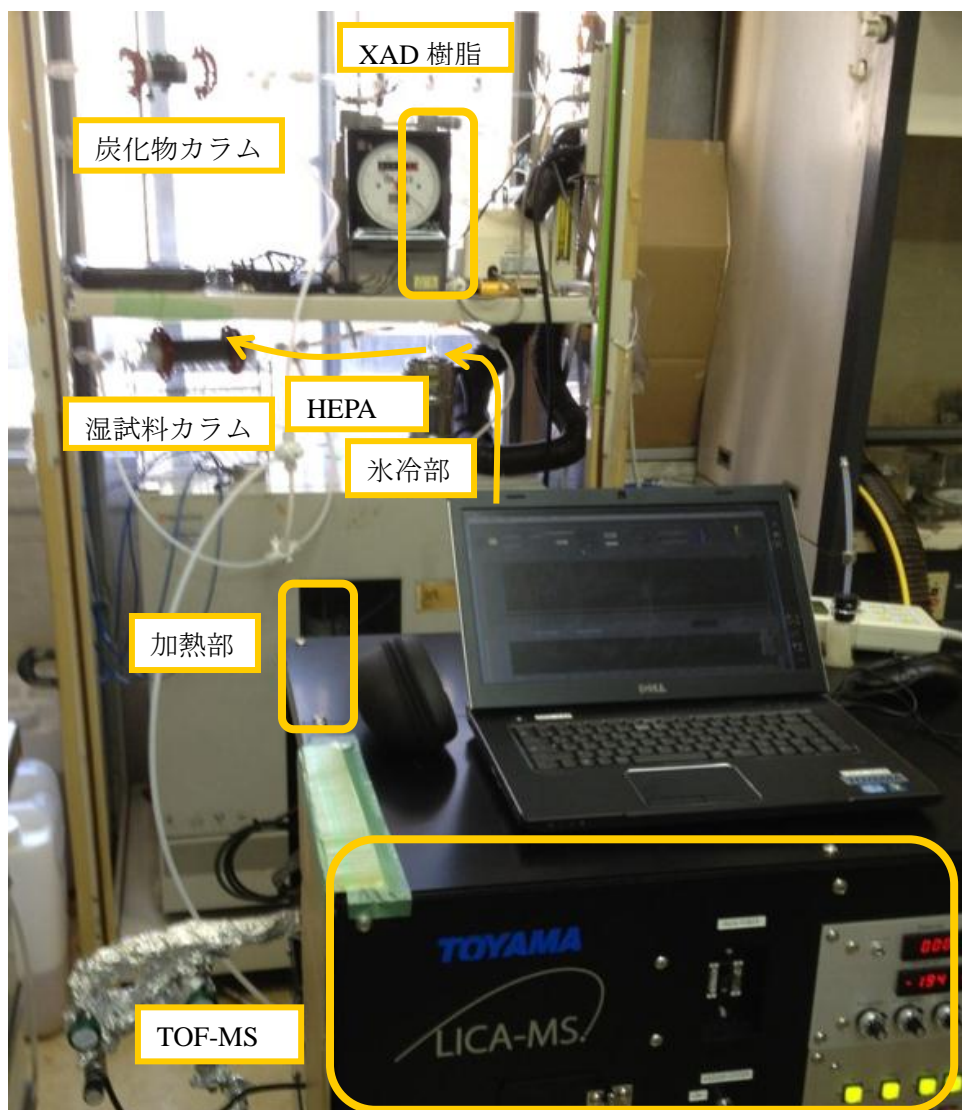


図 162 実験装置写真

実験条件を表 79 に示す。

表 79 RUN11-13 実験条件

		RUN11	RUN12	RUN13
加熱部	炭化物混合割合	10 wt%	10 wt%	10 wt%
	空気空塔速度	3.0	3.0	3.0
	cm/sec	cm/sec	cm/sec	cm/sec
湿試料充填カラム	汚染土壌	63 g	68.2 g ^a	68.4 g ^b
	炭化物	7 g		
	乾燥前土壌	84 g	84 g	84 g
炭化物充填カラム	炭化物量	7.0 g	7.0 g ^c	7.0 g ^d
	土壌含水率	25%	25%	25%
炭化物充填カラム	炭化物充填量	7.0 g	7.0 g	7.0 g

- a : RUN11 で使用した乾燥前土壌（炭化物を含む）を 2 時間乾燥させたものを、RUN 12 では加熱部に投入した。
- b : RUN12 で使用した乾燥前土壌（炭化物を含む）を 2 時間乾燥させたものを、RUN 13 では加熱部に投入した。
- c : RUN11 で使用した炭化物を乾燥前土壌と混合したものを、RUN 12 では湿試料充填カラムとして再利用した。
- d : RUN12 で使用した炭化物を乾燥前土壌と混合したものを、RUN 13 では湿試料充填カラムとして再利用した。

実験結果及び考察

装置内部の温度の経時変化を以下に示す。なお本実験では、試料温度が 650°C 以下になるまで空気の吸引を続けた。

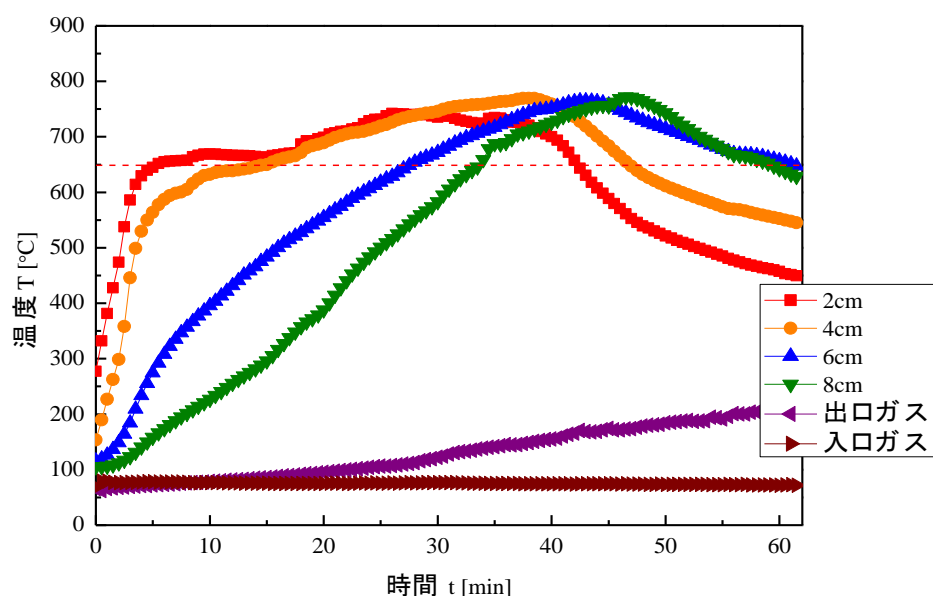


図 163 装置内部の温度の経時変化 (RUN11)

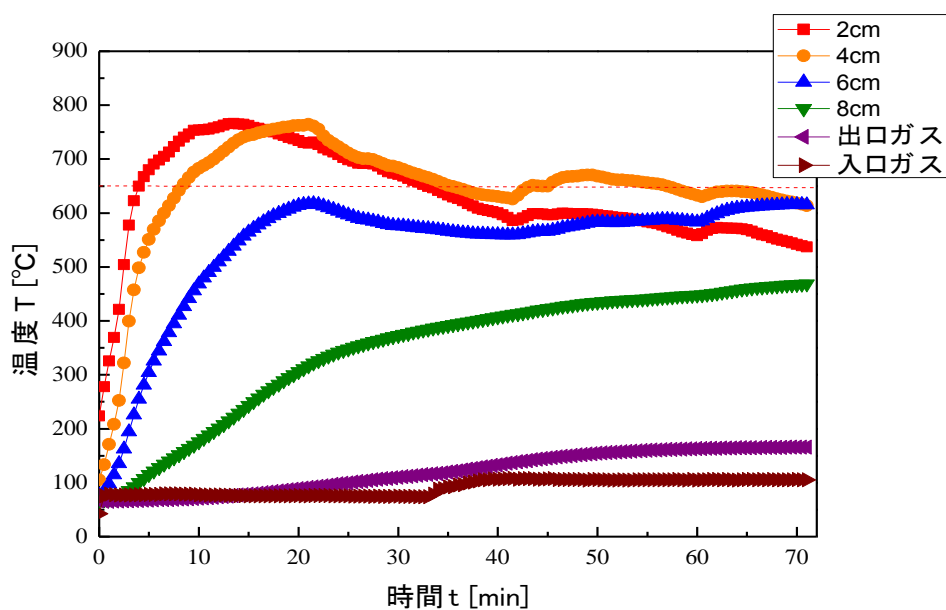


図 164 装置内部の温度の経時変化 (RUN12)

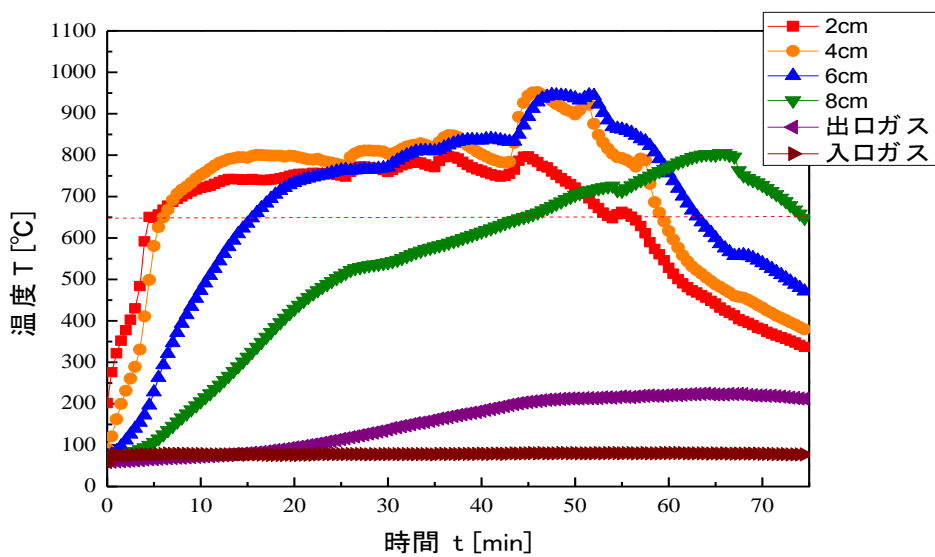


図 165 装置内部の温度の経時変化 (RUN13)

排ガス中の CO 濃度及び酸素濃度の経時変化を以下に示す。

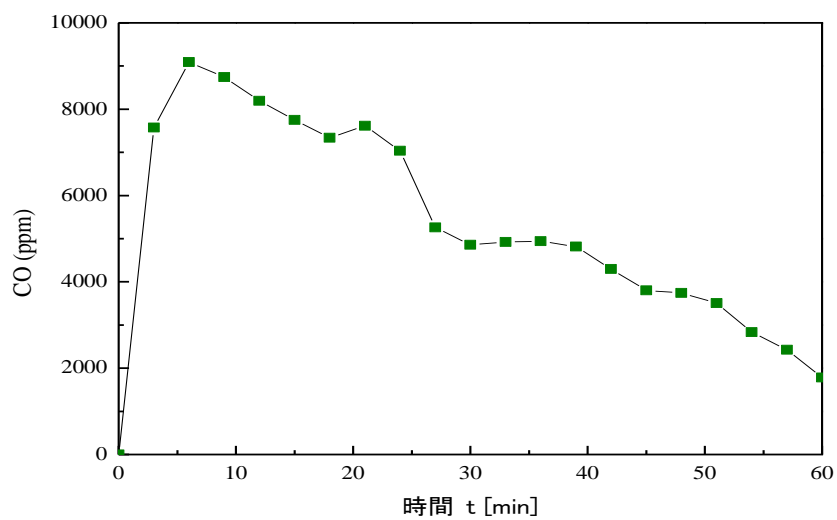


図 166 排ガス中の CO 濃度の経時変化 (RUN11)

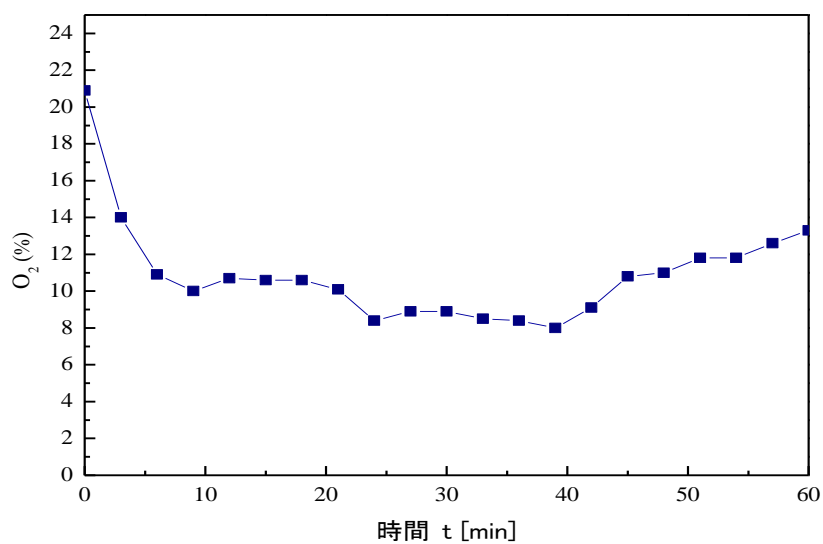


図 167 排ガス中の酸素濃度の経時変化 (RUN11)

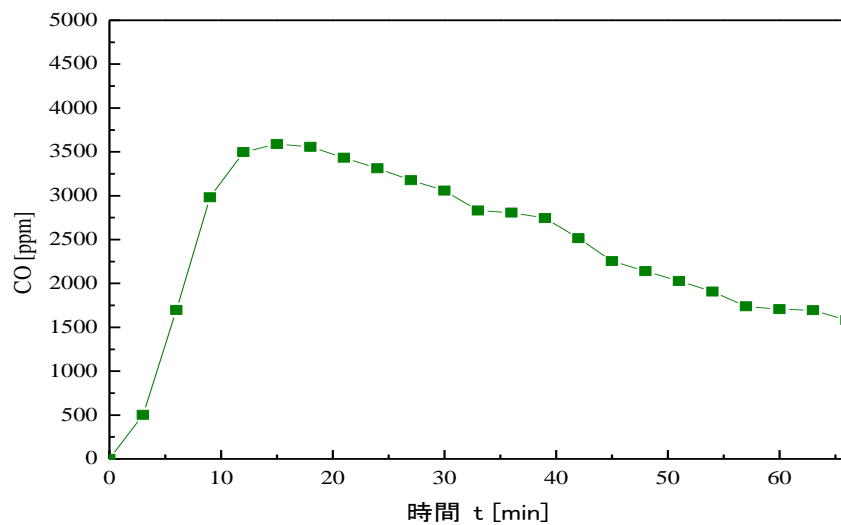


図 168 排ガス中の CO 濃度の経時変化 (RUN12)

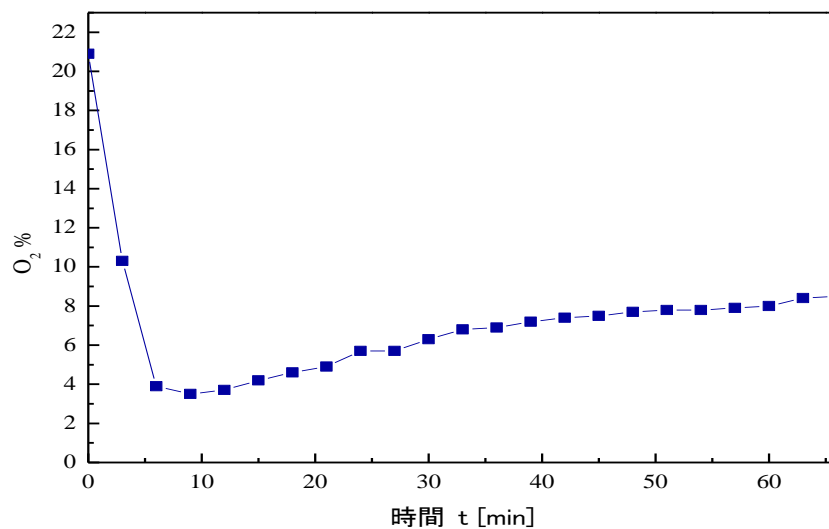


図 169 排ガス中の酸素濃度の経時変化 (RUN12)

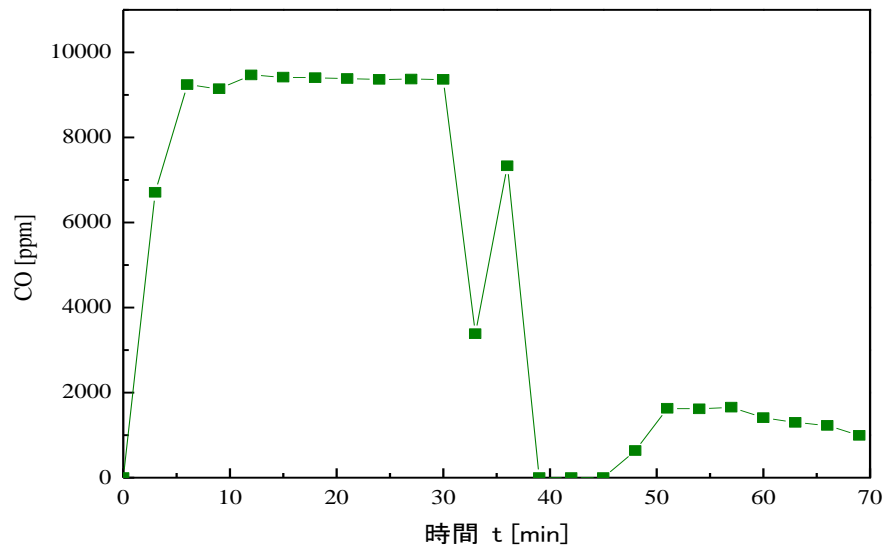


図 170 排ガス中の CO 濃度の経時変化 (RUN13)

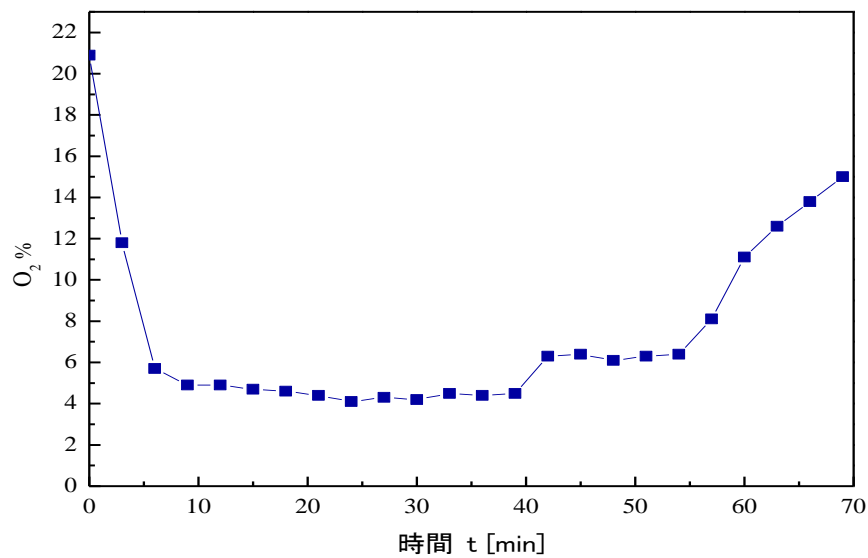


図 171 排ガス中の酸素濃度の経時変化 (RUN13)

ここで、図 164 に示した様に RUN12 では試料下層の温度が 650°Cに達しなかったが、その原因は実験の途中で HEPA フィルターにつまりが生じ空気の流量が調整出来なくなっ
てしまったためである。RUN11~13における空気流量の経時変化を図 172~174 に示した。
これらの図より、試料上層から下層まで 650°C以上に達した RUN11、13 では空気流量を一
定に保つことが出来ていたのに対し、RUN12 では t=20 min 頃から空気流量が一定でな
くなり、30 分以降は減少し続けていたことがわかる。

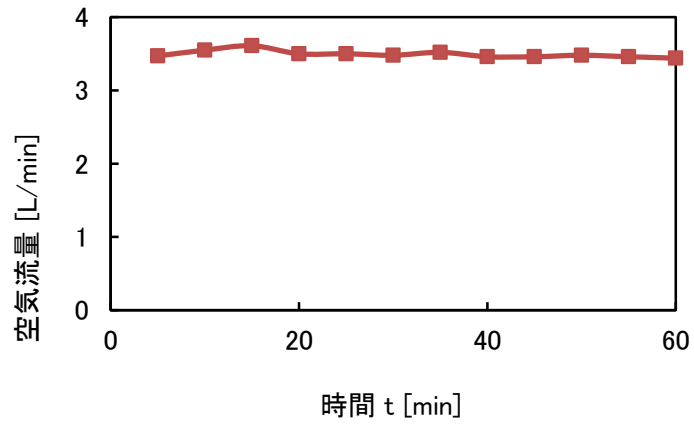


図 172 空気流量の経時変化 (RUN11)

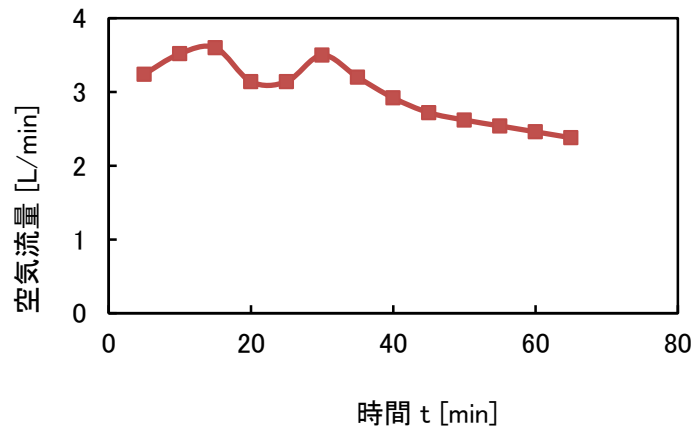


図 173 空気流量の経時変化 (RUN12)

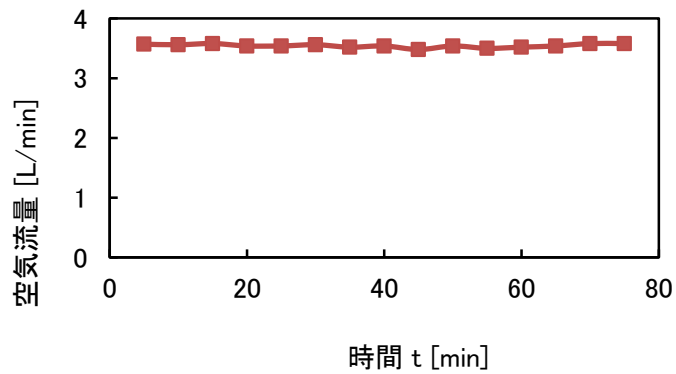


図 174 空気流量の経時変化 (RUN13)

次に、TOF-MS の分析結果を示す。(①：湿試料カラム前； ②：湿試料カラム後ろ/
炭カラム前； ③炭カラム後ろ)

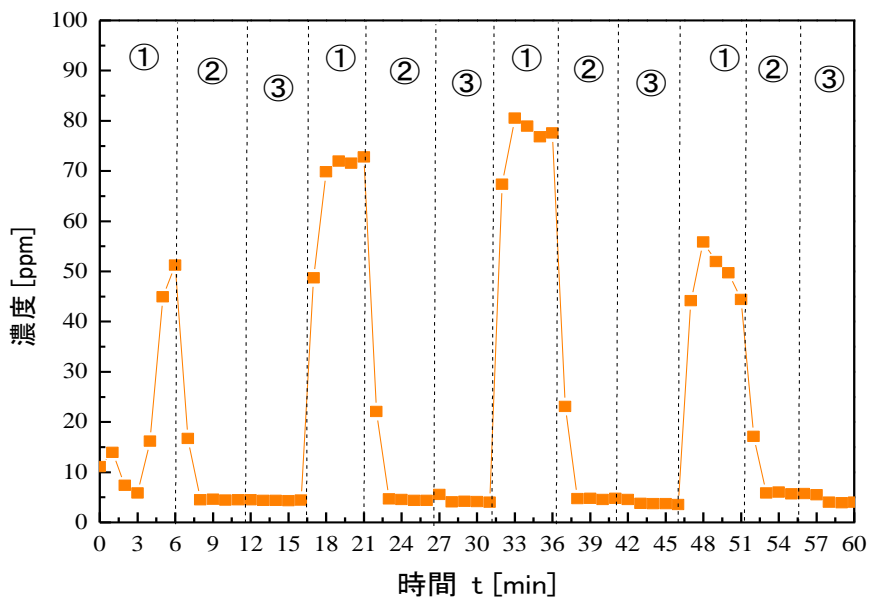


図 175 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化 (Run11)

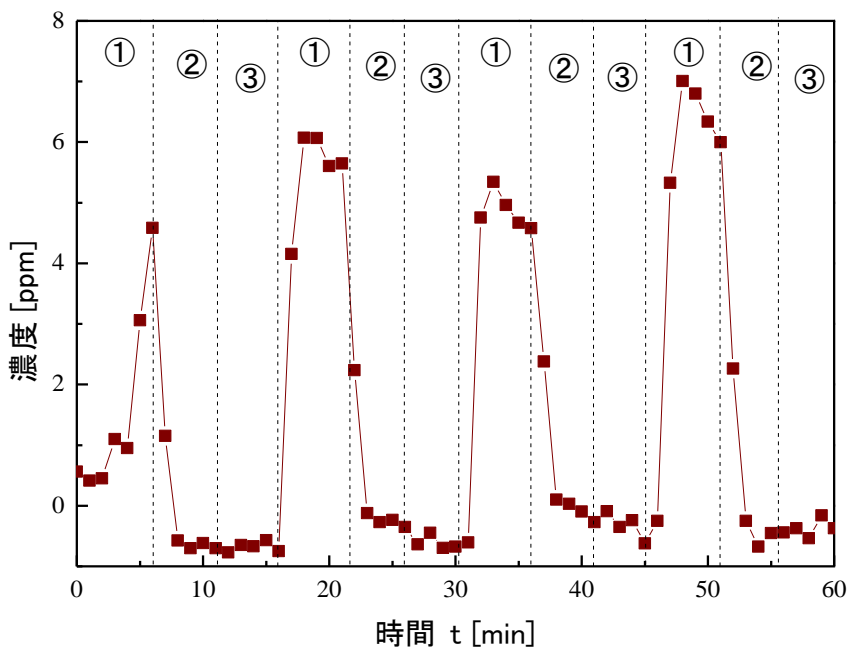


図 176 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化 (Run11)

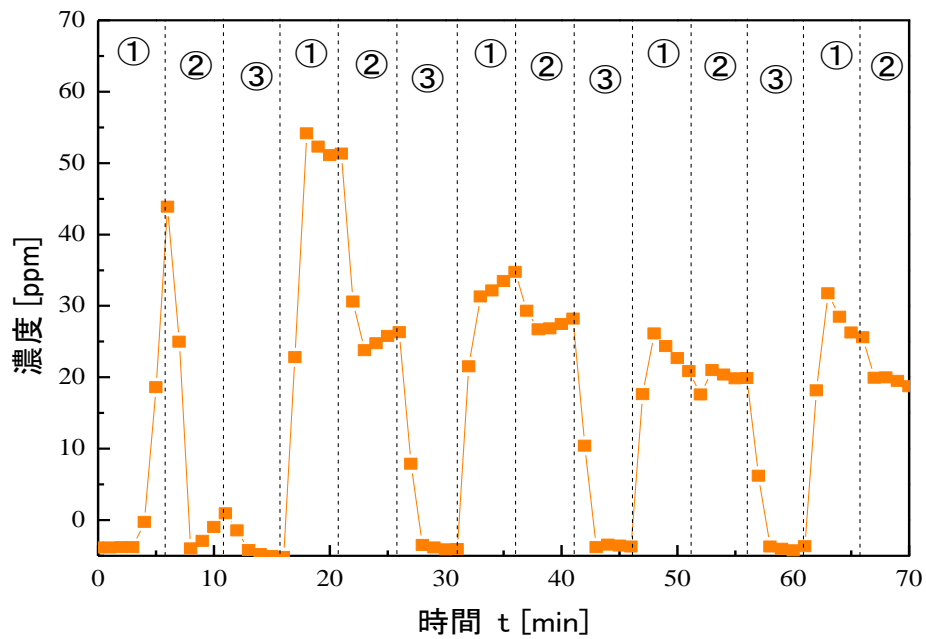


図 177 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化 (Run12)

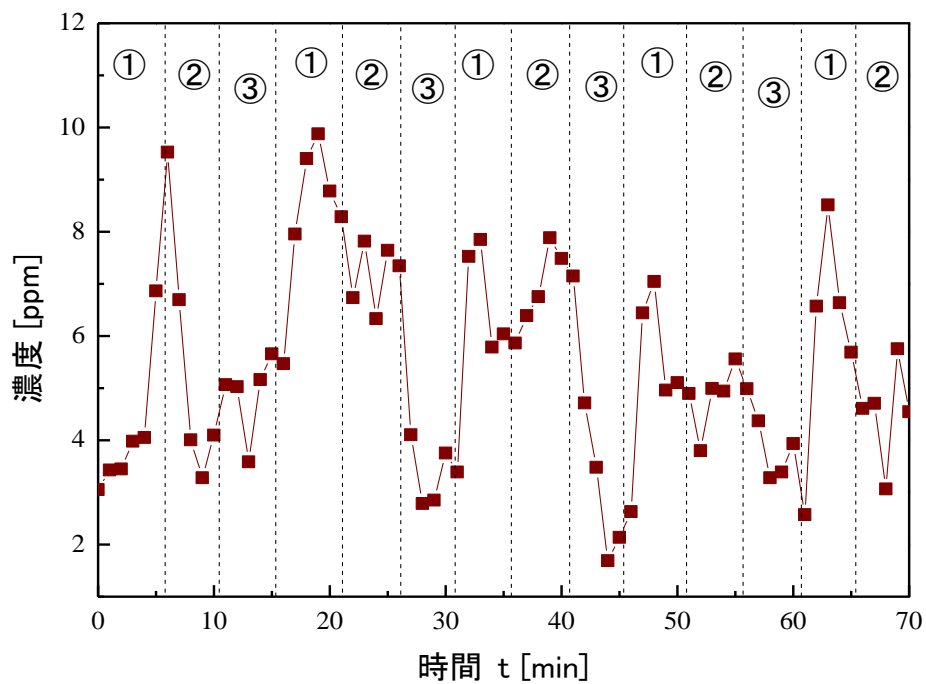


図 178 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化 (Run12)

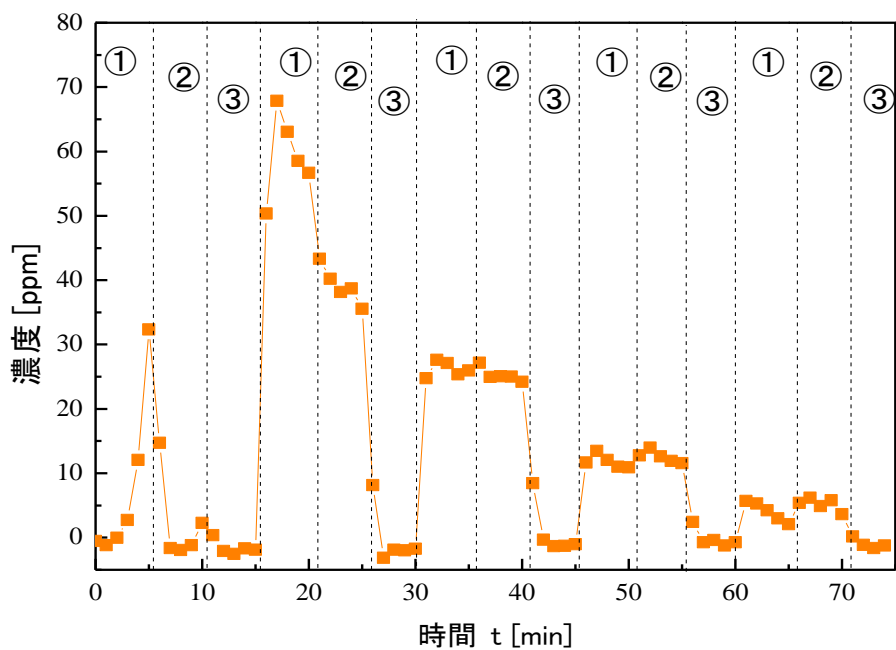


図 179 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中ベンゼン濃度の経時変化 (Run13)

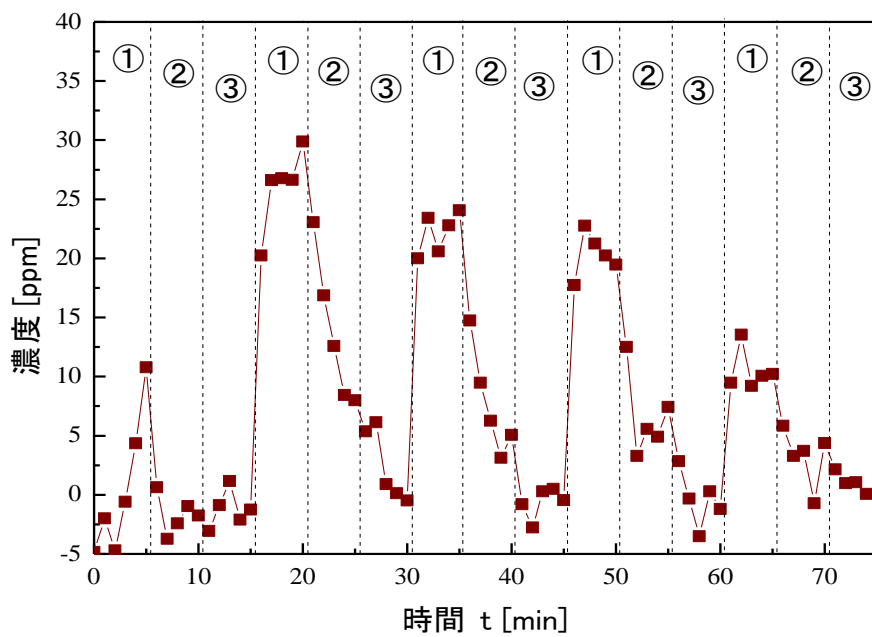


図 180 PCB 汚染土壌加熱時の排ガス中クロロベンゼン濃度の経時変化 (Run13)

図 175～180 より、A 社 PCB 汚染土壌を加熱した際に生成する排ガスが湿試料カラム及び吸着炭カラム通過後の前後を比較すると、ベンゼン及びクロロベンゼンの濃度は湿試料カラムと吸着炭カラムを通過されることで通過前の濃度と比べて明確に減少していると判断できる。一方、図 177、179 より、処理の後半は湿試料カラム通過後のベンゼン濃度の低

減は見られなくなっている。これは、RUN12、13 では湿試料カラムに吸着後の炭化物を使用したためであると考えられる。それで、湿試料カラムと炭カラムは排ガス中の有機物（ベンゼン及びクロロベンゼン）に対して吸着効果が確認出来た。

次に、Co-PCB の分析結果を示す。

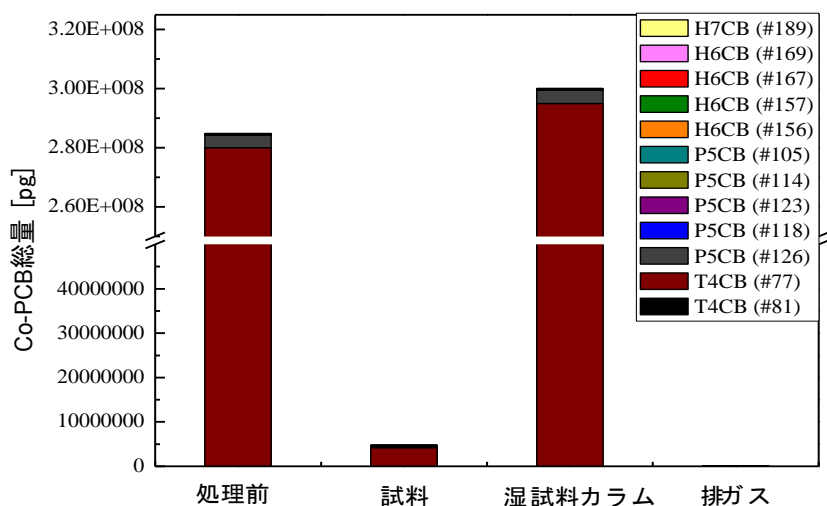


図 181 Co-PCB 総量 [pg] RUN11

表 80 Co-PCB 総量 [pg] RUN11

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	2100	30000	2400	15
T4CBs	77	280000000	4200000	295000000	31000
P5CBs	126	4300000	320000	4500000	210
P5CBs	118	190000	32000	210000	500
P5CBs	123	2300	2400	2610	8.3
P5CBs	114	1200	8400	1430	38
P5CBs	105	68000	56000	69000	200
H6CBs	156	8900	24000	9100	31
H6CBs	157	28000	15000	30050	9.2
H6CBs	167	180000	11000	185600	54
H6CBs	169	34000	47000	36000	3.2
H7CBs	189	2300	14000	2480	2.9
合計	-	284816800	4759800	300048670	32072

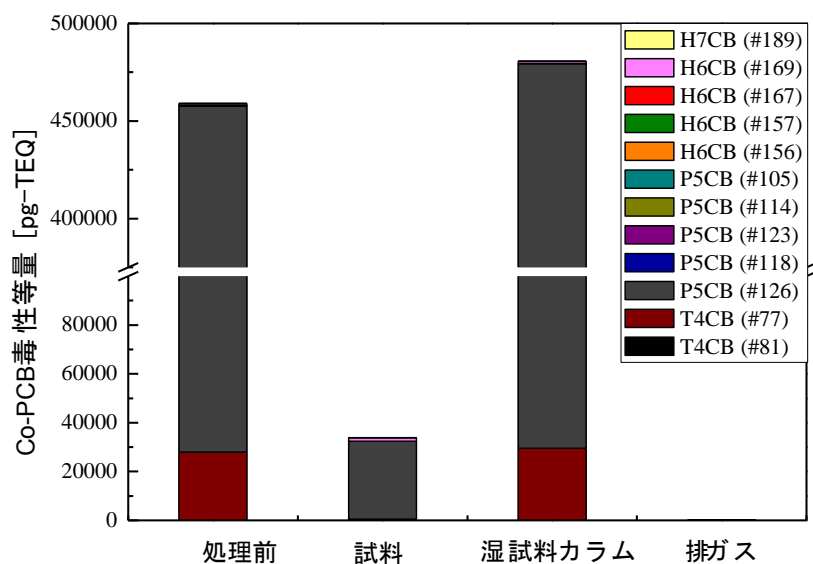


図 182 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN11

表 81 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN11

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	0.63	9	0.72	0.0045
T4CBs	77	28000	420	29500	3.1
P5CBs	126	430000	32000	450000	21
P5CBs	118	5.7	0.96	6.3	0.015
P5CBs	123	0.069	0.072	0.078	0.00025
P5CBs	114	0.036	0.25	0.043	0.0011
P5CBs	105	2.0	1.7	2.1	0.0060
H6CBs	156	0.27	0.72	0.27	0.00093
H6CBs	157	0.84	0.45	0.90	0.00028
H6CBs	167	5.4	0.33	5.6	0.0016
H6CBs	169	1020	1410	1080	0.096
H7CBs	189	0.069	0.42	0.074	0.000087
合計	-	459035	33844	480596	24

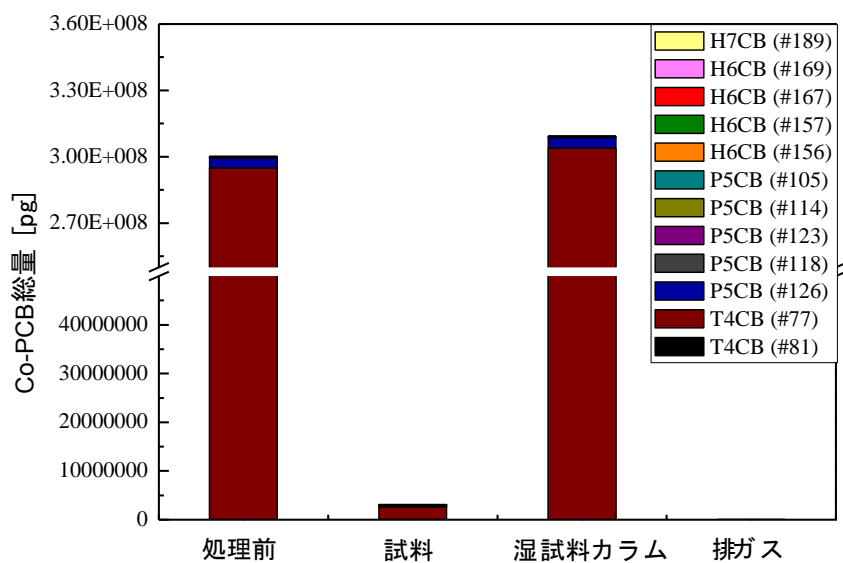


図 183 Co-PCB 総量 [pg] RUN12

表 82 Co-PCB 総量 [pg] RUN12

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	2400	39000	2645	190
T4CBs	77	295000000	2600000	304000000	22000
P5CBs	126	4500000	250000	4670000	420
P5CBs	118	210000	23000	230000	550
P5CBs	123	2610	2800	2900	17
P5CBs	114	1430	8600	1605	58
P5CBs	105	69000	47000	70000	290
H6CBs	156	9100	25000	9280	55
H6CBs	157	30050	15000	32100	24
H6CBs	167	185600	11000	192300	65
H6CBs	169	36000	55000	37800	31
H7CBs	189	2480	20000	2630	12
合計	-	300048670	3096400	309251260	23712

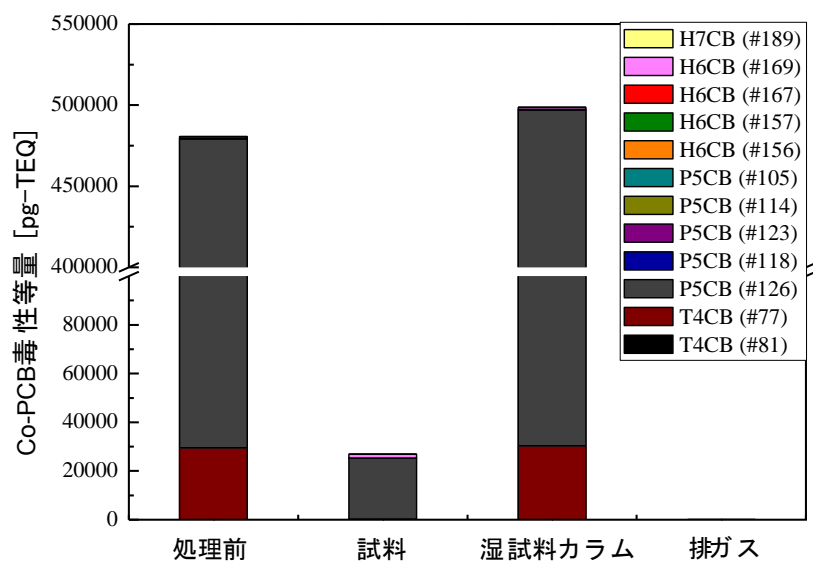


図 184 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN12

表 83 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN12

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	0.72	11.7	0.79	0.057
T4CBs	77	29500	260	30400	2.2
P5CBs	126	450000	25000	467000	42
P5CBs	118	6.3	0.69	6.9	0.017
P5CBs	123	0.078	0.084	0.087	0.00051
P5CBs	114	0.043	0.258	0.048	0.0017
P5CBs	105	2.1	1.41	2.1	0.0087
H6CBs	156	0.27	0.75	0.28	0.0017
H6CBs	157	0.90	0.45	0.96	0.00072
H6CBs	167	5.6	0.33	5.8	0.0020
H6CBs	169	1080	1650	1134	0.93
H7CBs	189	0.074	0.6	0.079	0.00036
合計	-	480596	26926	498551	45

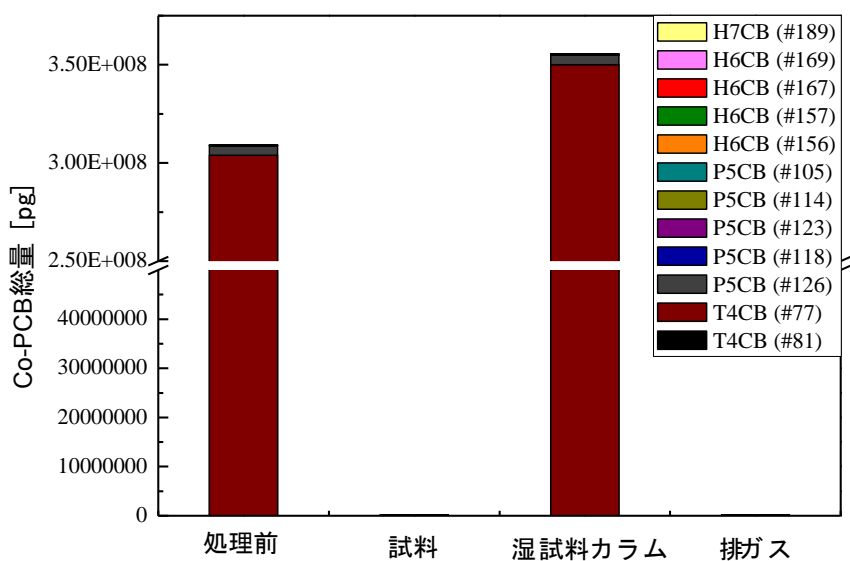


図 185 Co-PCB 総量 [pg] RUN13

表 84 Co-PCB 総量 [pg] RUN13

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	2645	6300	3940	23
T4CBs	77	304000000	110000	350000000	98000
P5CBs	126	4670000	34000	4900000	90
P5CBs	118	230000	3900	260000	840
P5CBs	123	2900	1400	3210	17
P5CBs	114	1605	2600	1900	49
P5CBs	105	70000	8500	80000	400
H6CBs	156	9280	5900	9800	74
H6CBs	157	32100	3500	35000	27
H6CBs	167	192300	2200	230000	130
H6CBs	169	37800	9700	39500	10
H7CBs	189	2630	5000	2950	5.1
合計	-	309251260	193000	355566300	99665

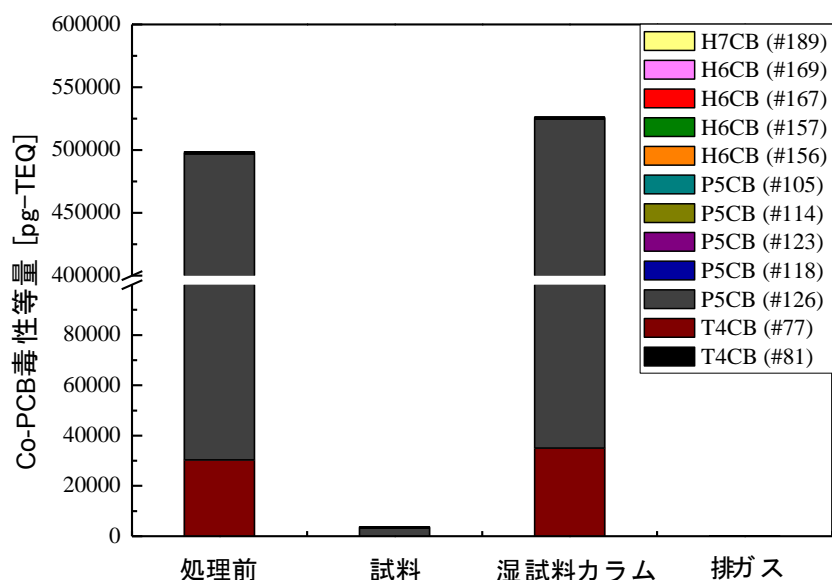


図 186 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN13

表 85 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN13

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料	排ガス
T4CBs	81	0.79	1.89	1.2	0.0069
T4CBs	77	30400	11	35000	9.8
P5CBs	126	467000	3400	490000	9
P5CBs	118	6.9	0.117	7.8	0.025
P5CBs	123	0.087	0.042	0.096	0.00051
P5CBs	114	0.048	0.078	0.057	0.0015
P5CBs	105	2.1	0.255	2.4	0.012
H6CBs	156	0.28	0.177	0.29	0.0022
H6CBs	157	0.96	0.105	1.1	0.00081
H6CBs	167	5.8	0.066	6.9	0.0039
H6CBs	169	1134	291	1185	0.30
H7CBs	189	0.079	0.15	0.089	0.00015
合計	-	498551	3705	526205	19

以上の図より、処理後の各部分から検出された Co-PCB のうち、毒性の寄与が大きいものは 5 塩素化の P5CB（#126）及び 4 塩素化の H4CB（#77）であった。

続いて、PCDD/F の分析結果を以下に示す。

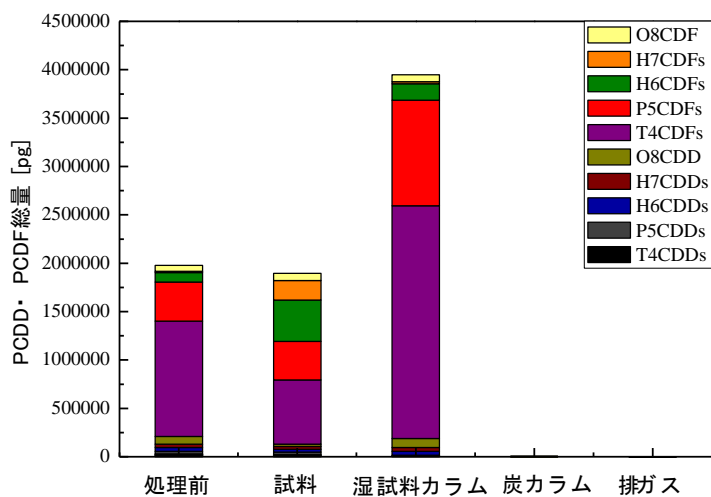


図 187 PCDD/F 総量 (RUN11) (実測濃度基準)

表 86 PCDD/F 総量 [pg] RUN11

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CDDs	28131	21490	10631	7.6	3.9
P5CDDs	27221	26370	6499	0	0
H6CDDs	39576	29056	39271	0	10
H7CDDs	36461	30551	40071	202	70
O8CDD	78082	17000	92920	2155	477
T4CDFs	1192108	663486	2403168	98	176
P5CDFs	404265	399433	1091802	12	20
H6CDFs	98980	427367	170503	178	20
H7CDFs	10673	222205	22182	392	43
O8CDF	63665	51000	70432	363	24
PCDDs+PCDFs	1979162	1887959	3947479	3407	843

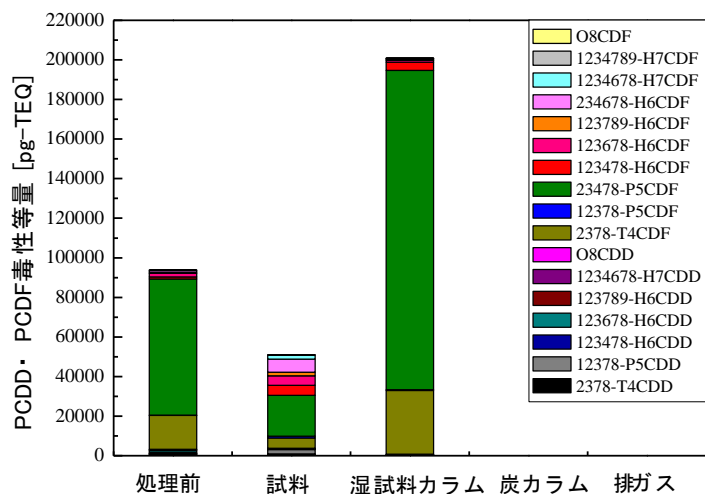


図 188 PCDD/F 毒性等量 (RUN11) (毒性等量基準)

表 87 PCDD/F 毒性等量 [pg-TEQ] RUN11

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
2378-T4CDD	1014	900	0	0	0
12378-P5CDD	219	2200	0	0	0
123478-H6CDD	633	190	345	0	0.19
123678-H6CDD	797	210	0	0	0
123789-H6CDD	353	190	166	0	0
1234678-H7CDD	168	120	190	1.2	0.21
O8CDD	23	5.1	28	0.65	0.14
2378-T4CDF	17121	5100	32199	1.1	1.3
12378-P5CDF	209	930	368	0	0
23478-P5CDF	68781	20700	161403	1.2	1.4
123478-H6CDF	1074	5000	4204	9.1	0.37
123678-H6CDF	1745	4800	1043	1.0	0
123789-H6CDF	666	1800	120	0	1.1
234678-H6CDF	866	6700	653	0.89	0.42
1234678-H7CDF	90	2000	103	1.4	0.15
1234789-H7CDF	0	130	18	0.063	0
O8CDF	19	15	21	0.11	0.0072
PCDDs+PCDFs	93778	50990	200861	17	5.2

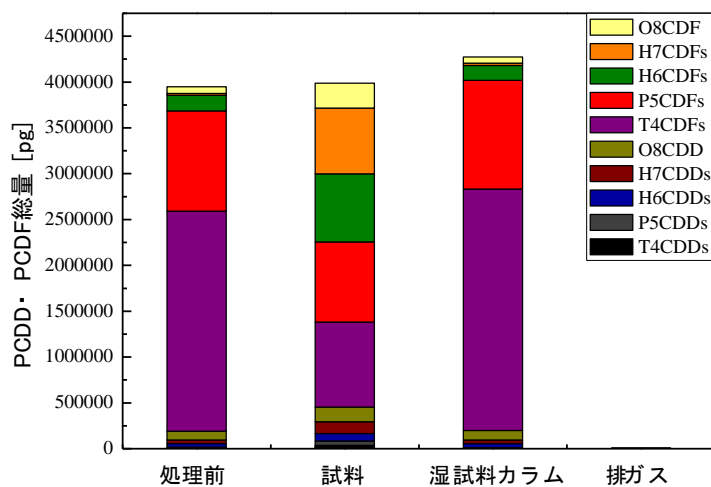


図 189 PCDD/F 総量 (RUN12) (実測濃度基準)

表 88 PCDD/F 総量 [pg] RUN12

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CDDs	10631	35090	11619	21
P5CDDs	6499	48618	0	0
H6CDDs	39271	81155	43196	0
H7CDDs	40071	130057	41177	89
O8CDD	92920	160000	103626	302
T4CDFs	2403168	927399	2633413	1982
P5CDFs	1091802	874450	1186821	710
H6CDFs	170503	742507	161607	514
H7CDFs	22182	717353	23720	415
O8CDF	70432	270000	68414	215
PCDDs+PCDFs	3947479	3986630	4273591	4247

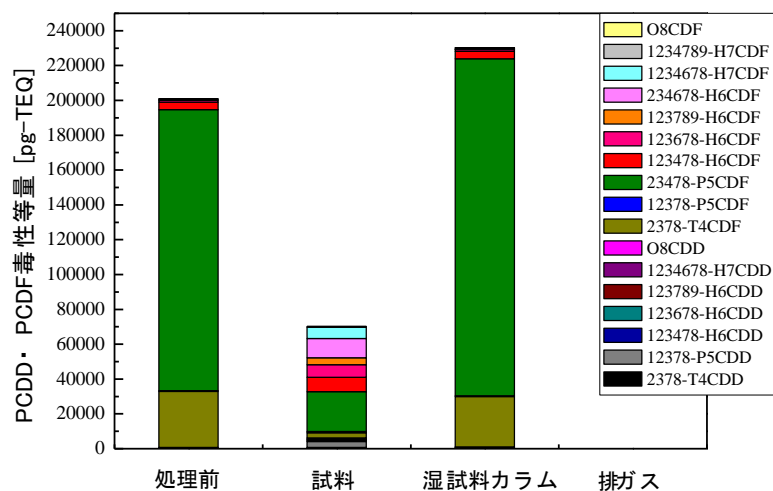


図 190 PCDD/F 毒性等量 (RUN12) (毒性等量基準)

表 89 PCDD/F 毒性等量 [pg-TEQ] RUN12

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
2378-T4CDD	0	740	0	0
12378-P5CDD	0	3400	0	0
123478-H6CDD	345	470	312	0
123678-H6CDD	0	520	355	0
123789-H6CDD	166	470	96	0
1234678-H7CDD	190	530	190	0.28
O8CDD	28	48	31	0.091
2378-T4CDF	32199	2900	28886	5.8
12378-P5CDF	368	870	506	0.63
23478-P5CDF	161403	22800	193470	0
123478-H6CDF	4204	8200	4375	5.3
123678-H6CDF	1043	7300	1024	2.4
123789-H6CDF	120	4000	143	0
234678-H6CDF	653	11000	715	8.2
1234678-H7CDF	103	6500	114	2.8
1234789-H7CDF	18	410	19	0.19
O8CDF	21	81	21	0.065
PCDDs+PCDFs	200861	70239	230257	26

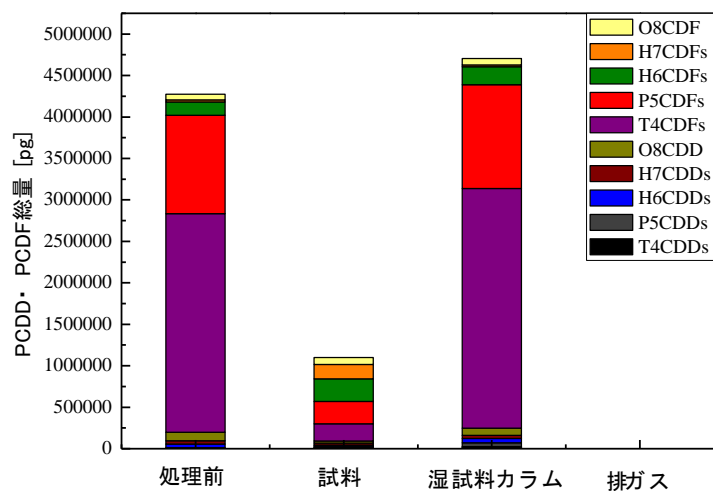


図 191 PCDD/F 総量 (RUN13) (実測濃度基準)

表 90 PCDD/F 総量 [pg] RUN13

PCDD/PCDF 総量 pg	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CDDs	11619	16993	23455	5.0
P5CDDs	0	12474	48089	0
H6CDDs	43196	15010	52242	0
H7CDDs	41177	22288	38041	94
O8CDD	103626	22000	85271	471
T4CDFs	2633413	208772	2889018	175
P5CDFs	1186821	268212	1252243	102
H6CDFs	161607	273799	216094	51
H7CDFs	23720	172204	22721	85
O8CDF	68414	55000	78577	0
PCDDs+PCDFs	4273591	1066751	4705752	983

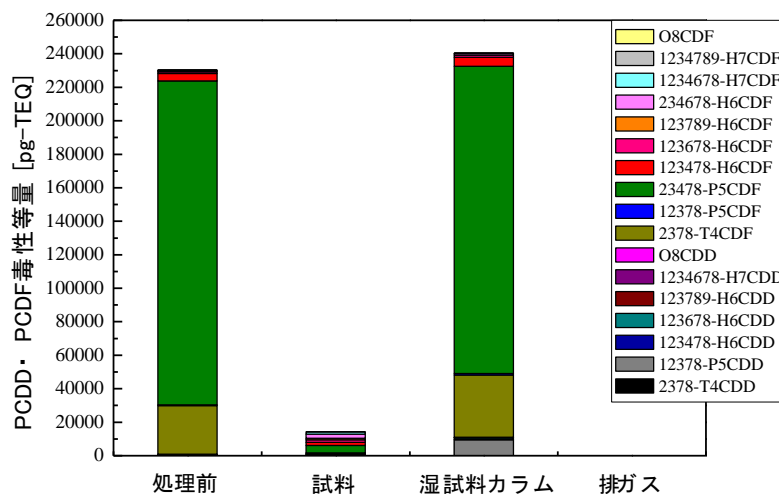


図 192 PCDD/F 毒性等量 (RUN13) (毒性等量基準)

表 91 PCDD/F 毒性等量 [pg-TEQ] RUN13

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
2378-T4CDD	0	110	0	0
12378-P5CDD	0	640	9442	0
123478-H6CDD	312	86	352	0
123678-H6CDD	355	100	880	0
123789-H6CDD	96	81	169	0
1234678-H7CDD	190	93	170	0.23
O8CDD	31	6.6	26	0.14
2378-T4CDF	28886	380	37167	2.3
12378-P5CDF	506	174	868	0
23478-P5CDF	193470	4500	183394	0
123478-H6CDF	4375	1800	5474	3.0
123678-H6CDF	1024	1600	1328	2.1
123789-H6CDF	143	850	96	0
234678-H6CDF	715	2400	816	0
1234678-H7CDF	114	1400	111	0.53
1234789-H7CDF	19	93	18	0
O8CDF	21	17	24	0
PCDDs+PCDFs	230257	14330	240334	8.3

RUN11～RUN13 では試料及び湿試料カラムに PCDDs と PCDFs の濃度分布を把握するために、PCDDs 及び PCDFs の濃度をそれぞれ以下に示す。

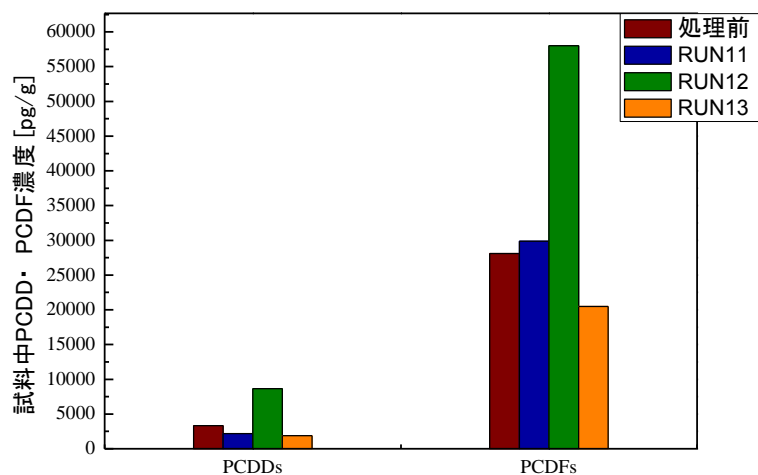


図 193 試料中 PCDD/PCDF 濃度比較 (実測濃度基準)

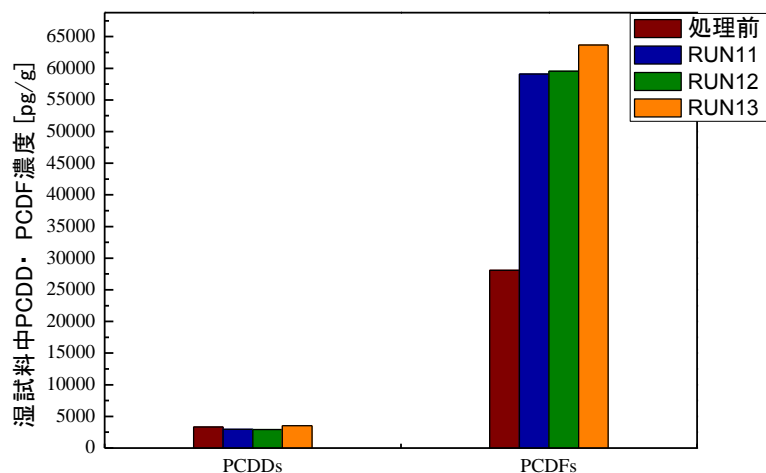


図 194 湿試料中 PCDD/PCDF 濃度比較 (実測濃度基準)

図 193 より、RUN12 では、PCDDs と PCDFs 増加の理由は試料下層の処理温度は不十分と考えられる。また、図 194 より、湿試料カラムに PCDDs の濃度は有意の差が見られなかったが、PCDFs の濃度は大幅増加した。加熱中に PCDFs のデノボ合成が促進され、

加熱部から揮発易いと考えられる。

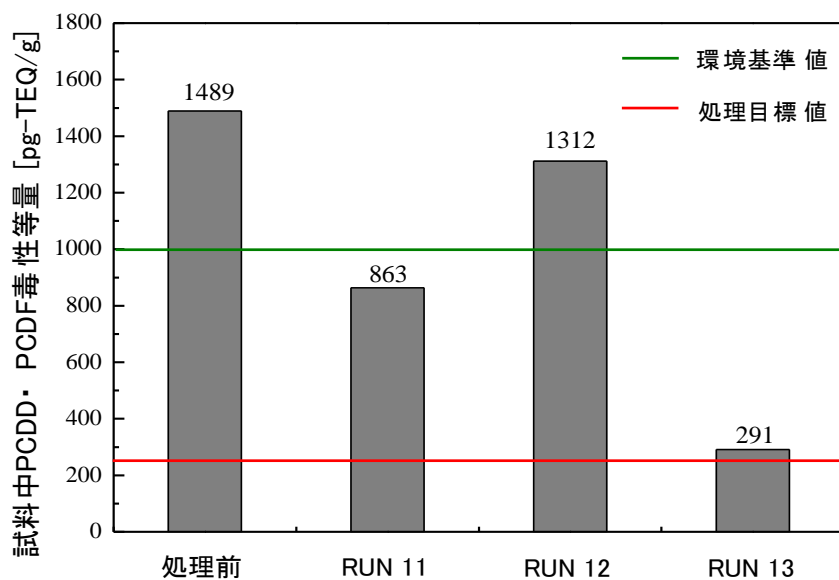


図 195 処理前後の試料中 PCDD/F 濃度の比較 (毒性等量基準)

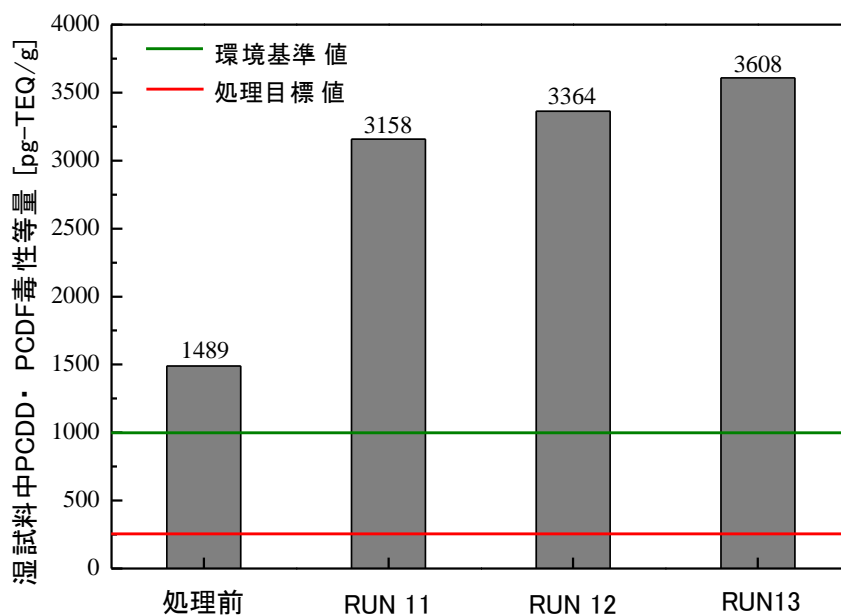


図 196 処理前後の湿試料カラム中 PCDD/F 濃度の比較 (毒性等量基準)

処理後の試料及び排ガス中のダイオキシン類濃度を以下に示す。

表 92 試料・排ガスのダイオキシン類濃度 (RUN11-13)

	試料「pg-TEQ/g」	排ガス「ng-TEQ/m ³ 」
環境基準値	1000	0.1
処理目標値	250	
RUN11	PCDD/F	0.024
	Co-PCB	0.10
	合計	0.12
RUN12	PCDD/F	0.091
	Co-PCB	0.16
	合計	0.25
RUN13	PCDD/F	0.031
	Co-PCB	0.070
	合計	0.10

表 92 より、RUN11 と RUN13 では試料中 PCDD/PCDF 濃度は環境基準値を下回ったが、処理目標値を達成できなかった。一方、RUN12 では、試料中 PCDD/F 濃度は環境基準値と処理目標値を両方達成できなかった。この原因として加熱温度が不十分である事と関係しているものと考えられる。処理温度によってダイオキシン類の除去率への影響が大きいと見られた。

さらに、排ガスに関しては RUN13 だけで PCDD/Fs と Co-PCB の合計値が基準値を達成した。RUN12 では Co-PCB 濃度が基準値を超過してしまった。

これより、A 社 PCB 汚染土壌として試料中ダイオキシン類の処理目標値を達成及び PCDFs デノボ合成の抑制をするために、処理温度として 650℃では十分ではなく、より高い温度 (>850℃) が必要と考えられる。

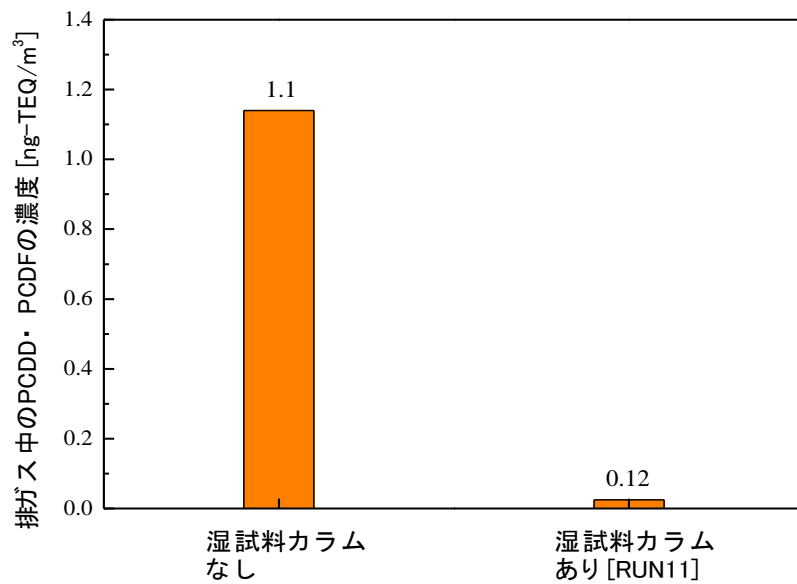


図 197 排ガス中の PCDD/PCDF 濃度の比較図

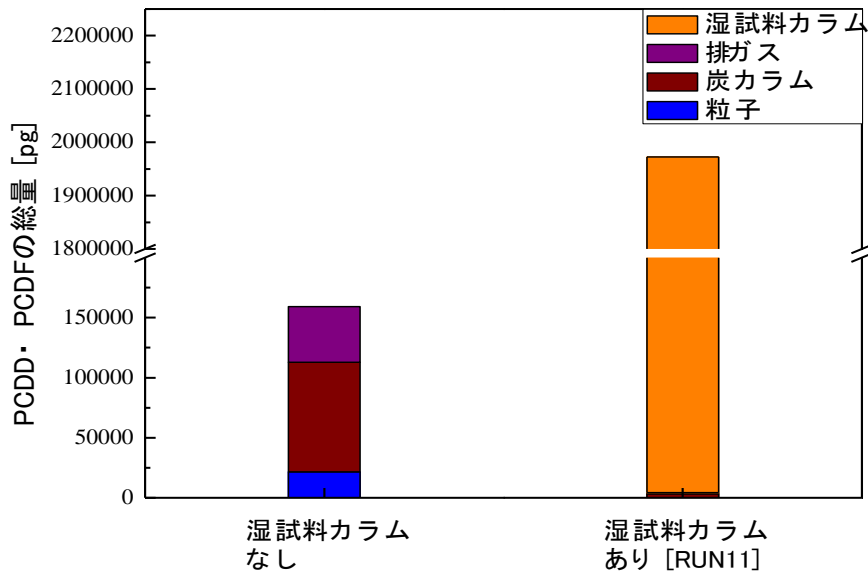


図 198 PCDD/PCDF の総量比較

図 197 より、湿試料カラムを用いて、排ガス基準値を達成した。これより、湿試料カラム設置の有用性が確認された。図 198 より、湿試料カラムを設置した実験では、PCDD/PCDF 類が炭カラムや、排ガスなどの部分から湿試料カラムへの移行が見られた。しかし、

PCDD/PCDF の総量は大幅に増加した。

RUN 11、12、13 の結果より、PCB 汚染土壌を使用した加熱実験では、湿試料カラム及び HEPA フィルターを設置して排ガスの基準値を達成することができた。しかし、試料中のダイオキシン類濃度は処理目標値を達成できなかった。今後は処理温度条件を満たしつつ空気の吸引量を可能な限り少なくするより、デノボ合成の発生を防いで行く。

⑤-2 富岩運河汚染底質

リサイクルプロセスへの適用性を確認するため、富岩運河汚染底質を対象として、一連の実験を行った。実験装置と実験条件を以下に示す。

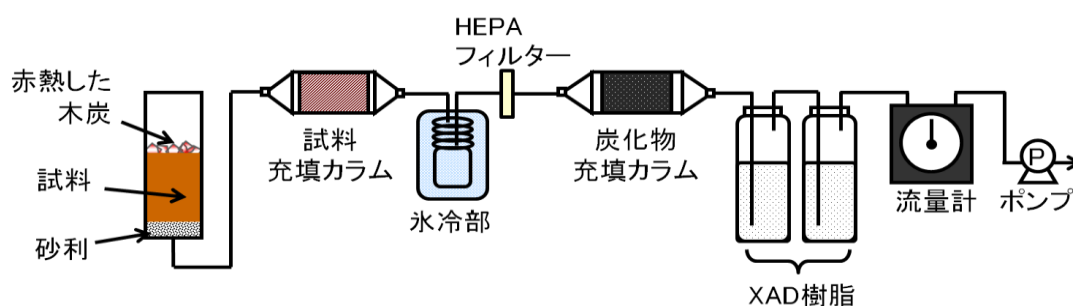


図 199 実験装置

表 93 実験条件 (RUN14-16)

		RUN14	RUN15	RUN16
加熱槽	炭化物混合割合	10wt%	10wt%	10wt%
	空気空塔速度	3 cm/sec	3 cm/sec	3 cm/sec
	汚染底質	63g	66g ^a	66g ^c
	炭化物	7g		
試料充填カラム	乾燥前底質	84g	84g	84g
	炭化物量	7g	7g ^b	7g ^d
	底質含水率	25%	25%	25%
炭化物充填カラム	炭化物充填量	7g	7g	7g

^a: RUN14 で使用した乾燥前底質（炭化物を含む）を 2 時間乾燥させたものを、RUN15 では加熱槽に投入した。

^b: RUN14 で（排ガス吸着材として）使用した炭化物と乾燥前底質とを混合した試料を、RUN15 では試料充填カラムとして再利用した。

^c: RUN15 で使用した乾燥前底質（炭化物を含む）を 2 時間乾燥させた試料を、RUN16 では加熱槽に投入した。

d: RUN15 で（排ガス吸着材として）使用した炭化物と乾燥前底質とを混合した試料を、RUN16 では試料充填カラムとして再利用した。

装置内部の温度の経時変化を以下に示す。

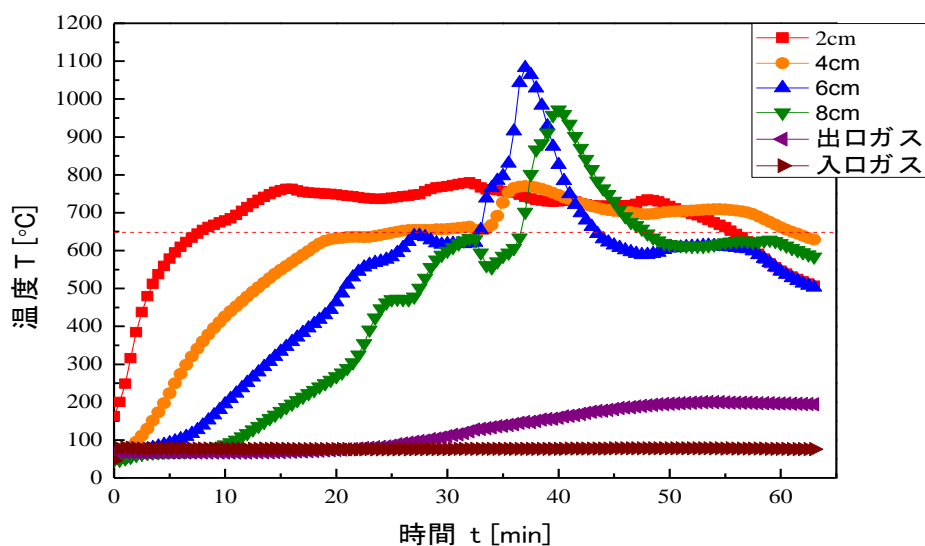


図 200 装置内部の温度の経時変化 (RUN14)

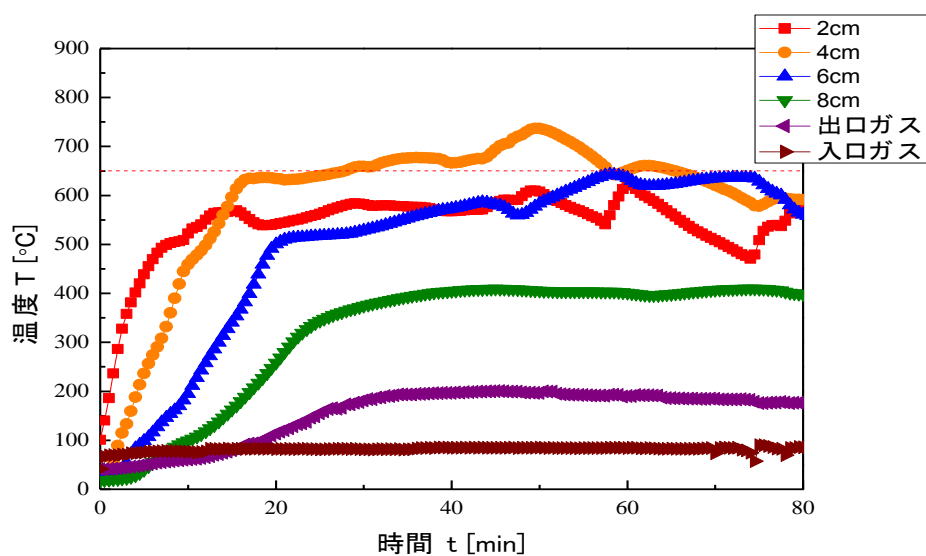


図 201 装置内部の温度の経時変化 (RUN15)

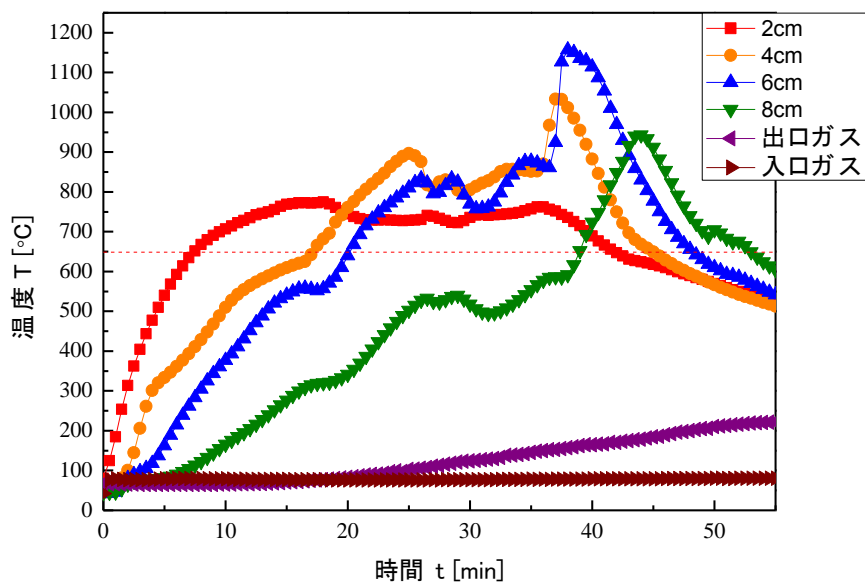


図 202 装置内部の温度の経時変化 (RUN16)

以上の図より、RUN14 と RUN16 では試料上層から下層にかけて目標温度の 650°Cまでに達成したことが確認できた。しかし、RUN15 では、試料下層に処理目標温度を達成できなかったが、その原因は実験の途中で HEPA フィルターに詰まりが生じた空気の流量が調整出来なくなってしまったためである。次に、加熱中に CO 濃度及び酸素の変化を以下の図に示す。

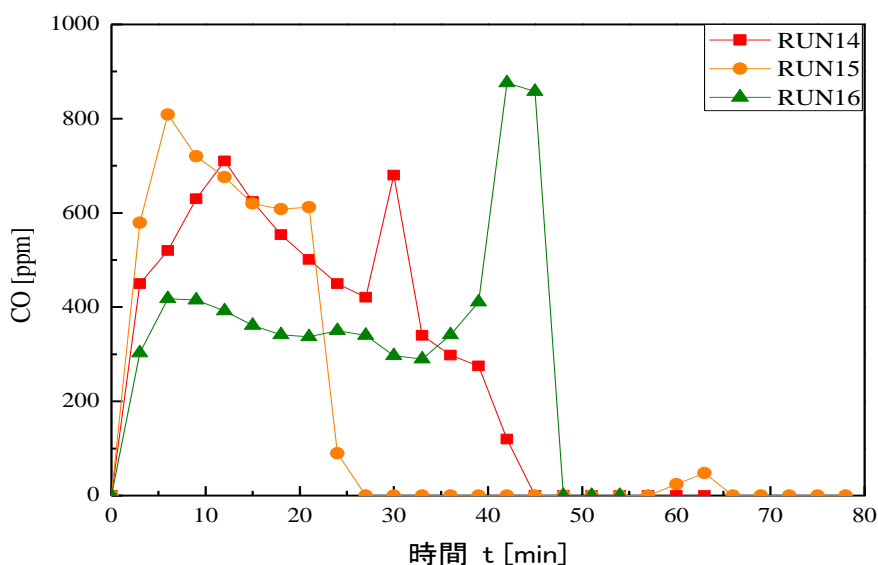


図 203 CO 濃度の変化

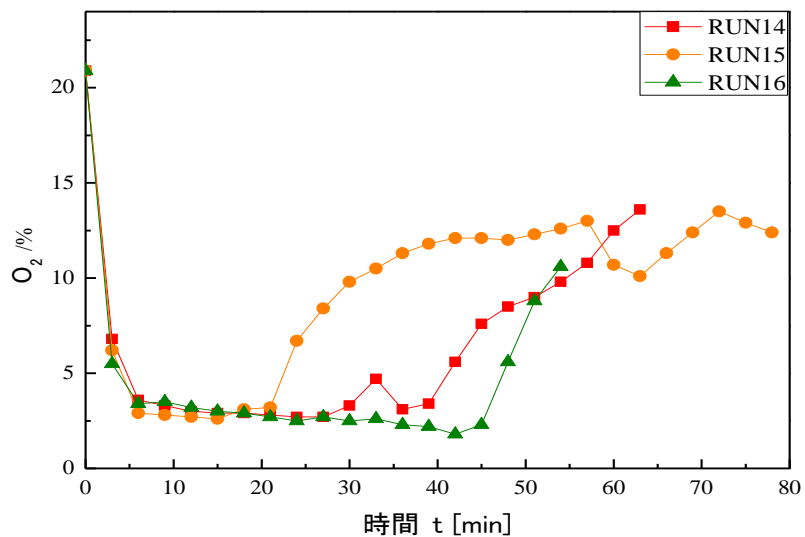


図 204 O₂濃度の変化

Co-PCB の収支を示す。

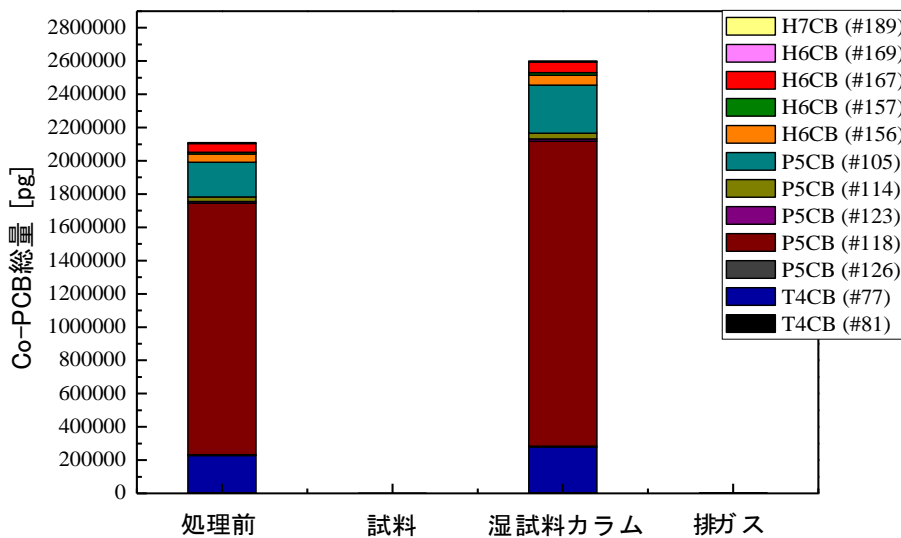


図 205 処理後 Co-PCB 総量 (RUN14)

表 94 Co-PCB 総量 [pg] RUN14

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CBs	81	3402	0	4232	0
T4CBs	77	224910	316	275076	190
P5CBs	126	4095	0	5149	0
P5CBs	118	1512000	316	1833840	280
P5CBs	123	10710	0	13401	0
P5CBs	114	27720	0	34561	13
P5CBs	105	207900	0	289182	98
H6CBs	156	49770	0	59952	15
H6CBs	157	11340	0	14812	0
H6CBs	167	52290	0	64890	19
H6CBs	169	315	0	423	0
H7CBs	189	4788	0	5784	0
合計	-	2109240	632	2601302	615

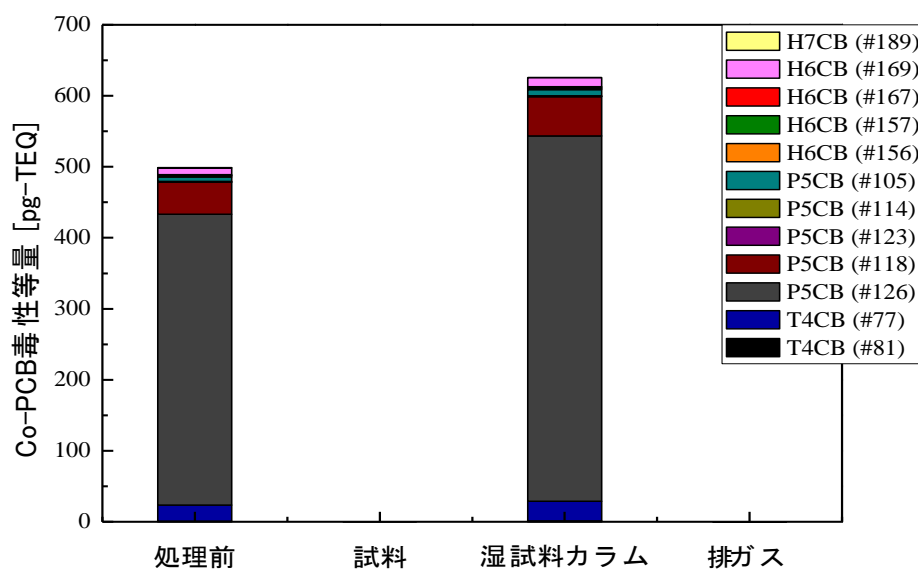


図 206 処理後 Co-PCB 毒性等量 (RUN14)

表 95 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN14

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CBs	81	1.0	0	1.3	0
T4CBs	77	22	0.032	28	0.019
P5CBs	126	410	0	515	0
P5CBs	118	45	0.0095	55	0.0084
P5CBs	123	0.32	0	0.40	0
P5CBs	114	0.83	0	1.0	0.00039
P5CBs	105	6.2	0	8.7	0.0029
H6CBs	156	1.5	0	1.8	0.00045
H6CBs	157	0.34	0	0.44	0
H6CBs	167	1.6	0	1.9	0.00057
H6CBs	169	9.5	0	13	0
H7CBs	189	0.14	0	0.17	0
合計	-	499	0.041	626	0.032

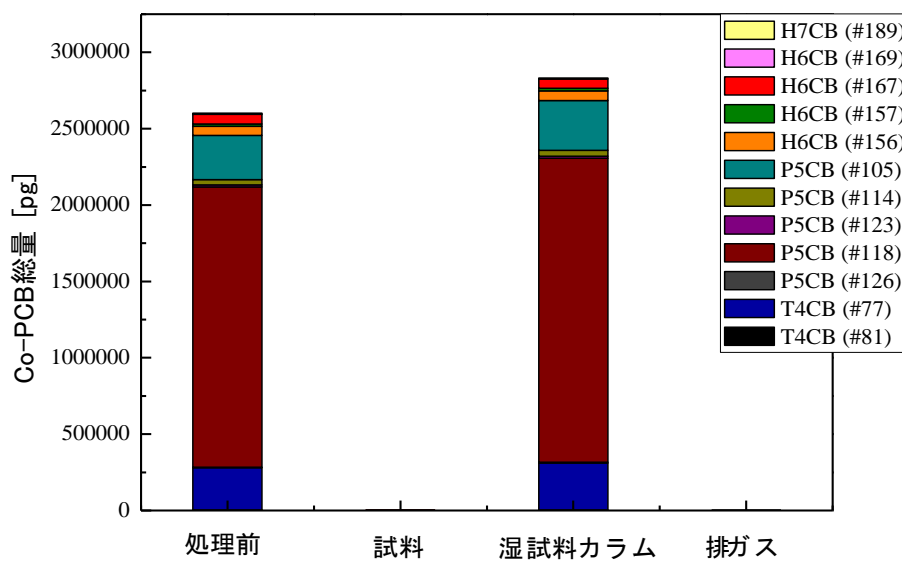


図 207 処理後 Co-PCB 総量 (RUN15)

表 96 Co-PCB 総量 [pg] RUN15

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CBs	81	4232	0	4691	0
T4CBs	77	275076	454	305640	53
P5CBs	126	5149	0	5615	0
P5CBs	118	1833840	706	1990210	270
P5CBs	123	13401	0	13505	0
P5CBs	114	34561	0	38383	13
P5CBs	105	289182	151	326963	97
H6CBs	156	59952	0	62550	15
H6CBs	157	14812	0	17059	0
H6CBs	167	64890	0	61128	16
H6CBs	169	423	0	426	0
H7CBs	189	5784	0	5615	0
合計	-	2601302	1311	2831785	464

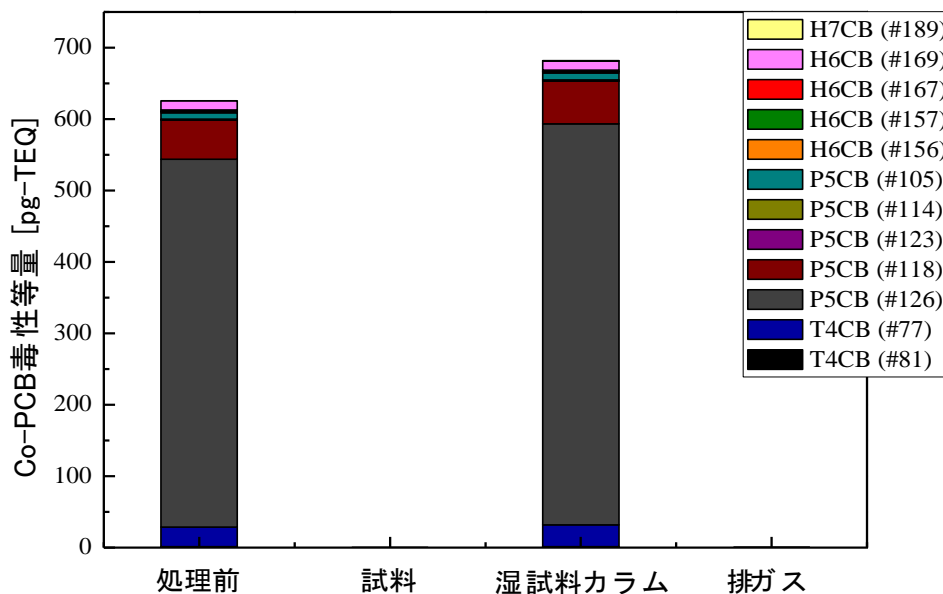


図 208 処理後 Co-PCB 毒性等量 (RUN15)

表 97 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN15

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CBs	81	1.3	0	1.4	0
T4CBs	77	28	0.045	31	0.0053
P5CBs	126	515	0	562	0
P5CBs	118	55	0.021	60	0.0081
P5CBs	123	0.40	0	0.41	0
P5CBs	114	1.0	0	1.2	0.00039
P5CBs	105	8.7	0.0045	9.8	0.0029
H6CBs	156	1.8	0	1.9	0.00045
H6CBs	157	0.44	0	0.51	0
H6CBs	167	1.9	0	1.8	0.00048
H6CBs	169	13	0	13	0
H7CBs	189	0.17	0	0.17	0
合計	-	626	0.071	682	0.018

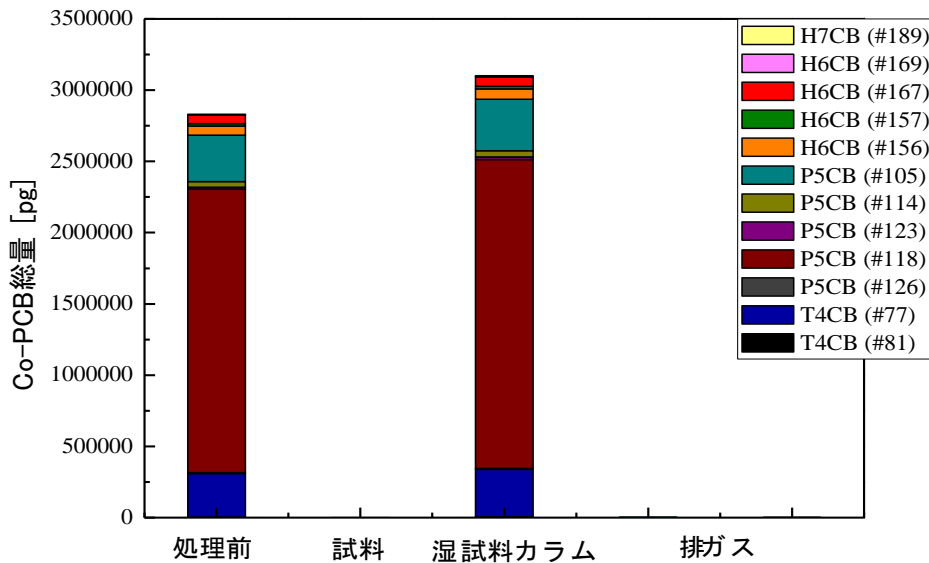


図 209 処理後 Co-PCB 総量 (RUN16)

表 98 Co-PCB 総量 [pg] RUN16

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	4691	0	5206	0	0
T4CBs	77	305640	346	332626	910	60
P5CBs	126	5615	0	6797	0	0
P5CBs	118	1990210	0	2169300	119	280
P5CBs	123	13505	0	17354	0	0
P5CBs	114	38383	0	42663	0	14
P5CBs	105	326963	0	361550	42	99
H6CBs	156	62550	0	72310	0	14
H6CBs	157	17059	0	19524	0	0
H6CBs	167	61128	0	65802	0	16
H6CBs	169	426	0	506	0	0
H7CBs	189	5615	0	6942	0	0
合計	-	2831785	346	3100580	1071	483

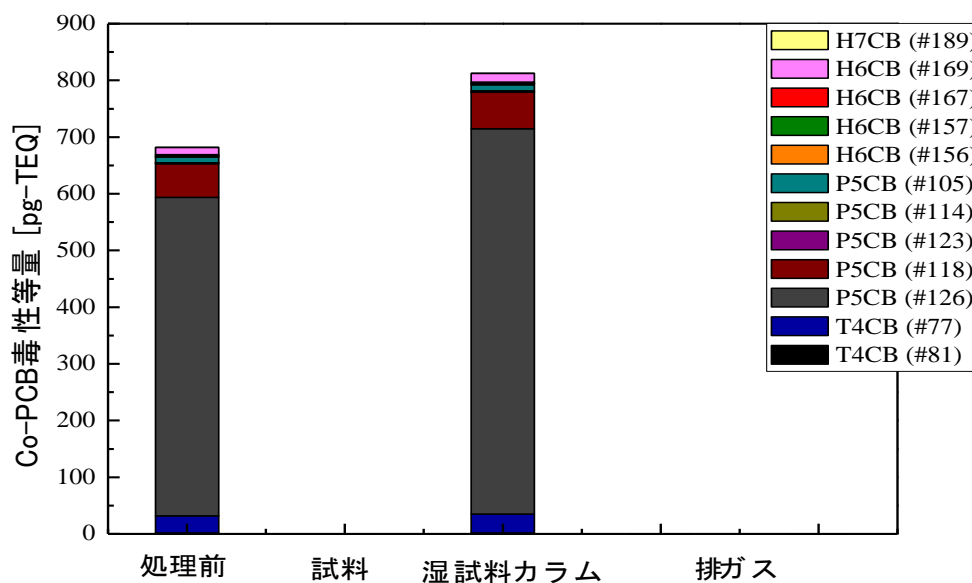


図 210 処理後 Co-PCB 毒性等量 (RUN16)

表 99 Co-PCB 毒性等量 [pg-TEQ] RUN16

Co-PCB	#	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CBs	81	1.4	0	1.6	0	0
T4CBs	77	31	0.035	33	0.091	0.0060
P5CBs	126	562	0	680	0	0
P5CBs	118	60	0	65	0.0036	0.0084
P5CBs	123	0.41	0	0.52	0	0
P5CBs	114	1.2	0	1.3	0	0.00042
P5CBs	105	9.8	0	11	0.0013	0.0030
H6CBs	156	1.9	0	2.2	0	0.00042
H6CBs	157	0.51	0	0.59	0	0
H6CBs	167	1.8	0	2.0	0	0.00048
H6CBs	169	13	0	15	0	0
H7CBs	189	0.17	0	0.21	0	0
合計	-	682	0.035	812	0.10	0.019

以上の図より、処理後の各部分から検出された Co-PCB のうち、毒性の寄与が大きいものは 5 塩素化の P5CB（#126）と P5CB（#118）、及び 4 塩素化の T4CB（#77）であった。

続いて、処理後の PCDD、PCDF の収支を示す。

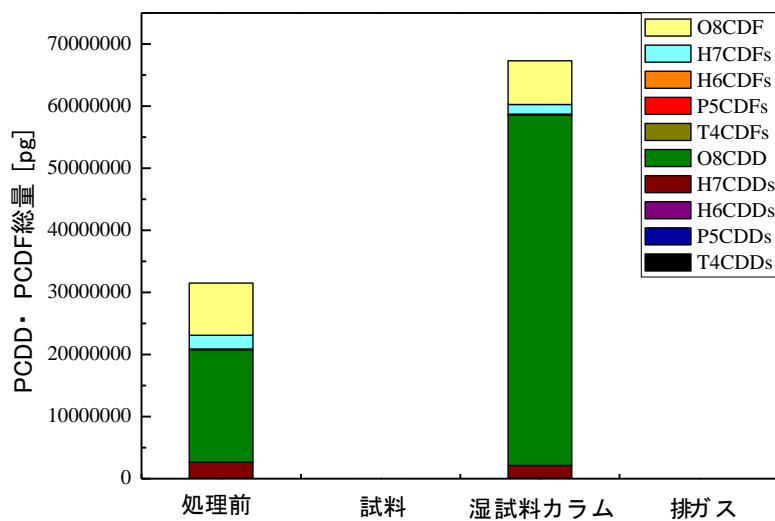


図 211 処理後 PCDD/PCDF 総量 (RUN14)

表 100 PCDD/PCDF 総量 [pg] RUN14

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CDDs	2124	0	6983	0
P5CDDs	8576	0	19044	0
H6CDDs	104735	0	134011	0
H7CDDs	2556150	1580	1974900	0
O8CDDs	18120400	10009	56425800	0
T4CDFs	3532	0	2116	0
P5CDFs	10836	0	7335	0
H6CDFs	59481	0	143886	0
H7CDFs	2238230	316	1543250	0
O8CDFs	8414180	632	7053230	0
PCDDs+PCDFs	31518245	12538	67310555	0

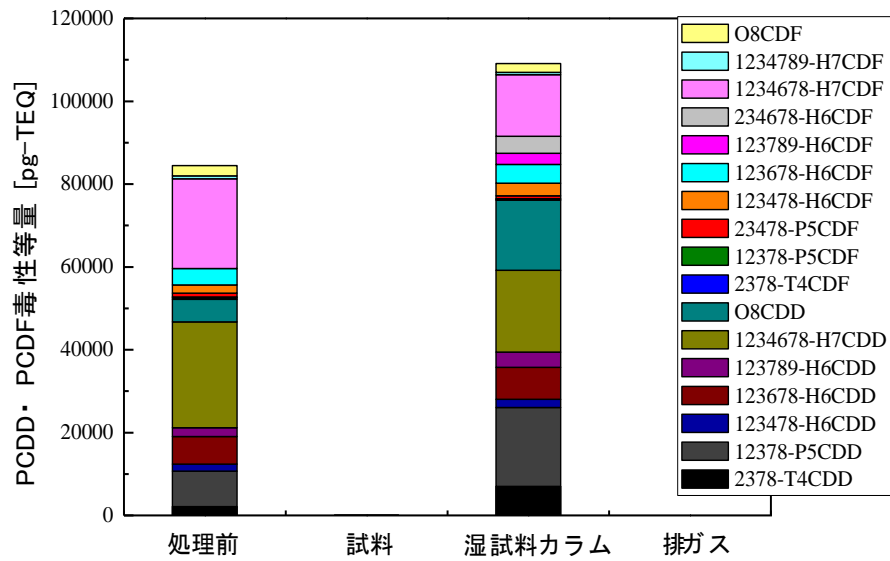


図 212 処理後 PCDD/PCDF 毒性等量 (RUN14)

表 101 PCDD/PCDF 毒性等量 [pg-TEQ] RUN14

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
2378-T4CDD	2124	0	6983	0
12378-P5CDD	8576	0	19044	0
123478-H6CDD	1695	0	1975	0
123678-H6CDD	6652	0	7759	0
123789-H6CDD	2127	0	3668	0
1234678-H7CDD	25562	16	19749	0
O8CDD	5436	3.0	16928	0
2378-T4CDF	353	0	212	0
12378-P5CDF	237	0	148	0
23478-P5CDF	876	0	719	0
123478-H6CDF	1977	0	3033	0
123678-H6CDF	3971	0	4514	0
123789-H6CDF	0	0	2680	0
234678-H6CDF	0	0	4161	0
1234678-H7CDF	21701	3.2	14812	0
1234789-H7CDF	682	0	621	0
O8CDF	2524	0.19	2116	0
PCDDs+PCDFs	84493	22	109121	0

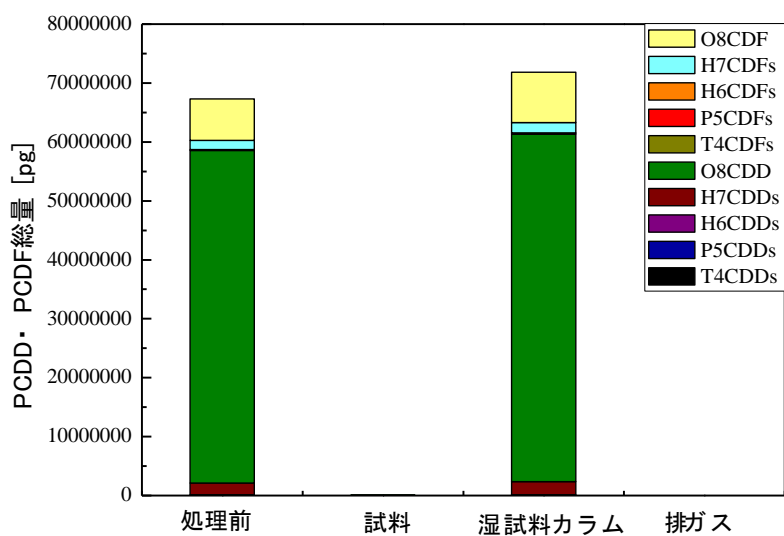


図 213 処理後 PCDD/PCDF 総量 (RUN15)

表 102 PCDD/PCDF 総量 [pg] RUN15

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
T4CDDs	6983	0	4976	0
P5CDDs	19044	0	16348	0
H6CDDs	134011	252	137893	0
H7CDDs	1974900	3277	2203449	0
O8CDDs	56425800	29742	58995570	0
T4CDFs	2116	0	1919	0
P5CDFs	7335	0	10235	0
H6CDFs	143886	0	154241	0
H7CDFs	1543250	958	1774132	0
O8CDFs	7053230	2420	8529480	0
PCDDs+PCDFs	67310555	36648	71828244	0

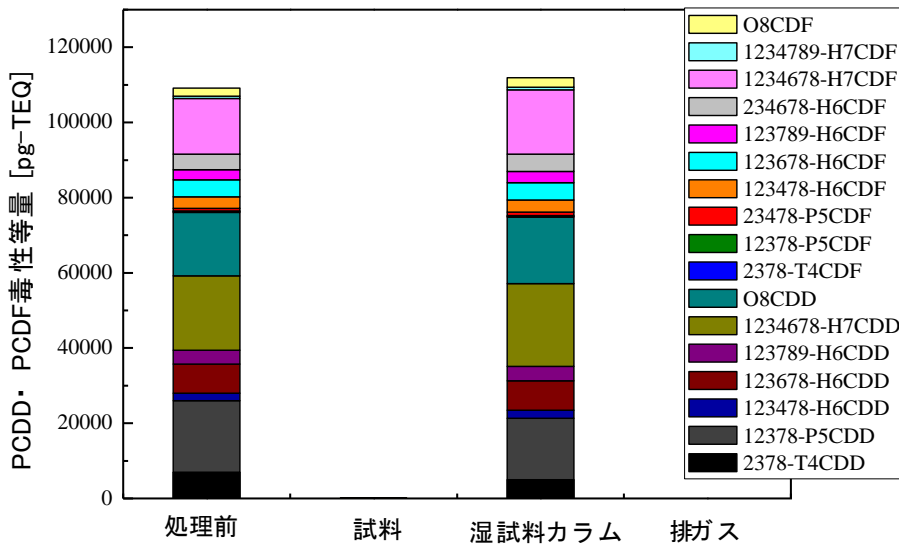


図 214 処理後 PCDD/PCDF 毒性等量 (RUN15)

表 103 PCDD/PCDF 毒性等量 [pg-TEQ] RUN15

	処理前	試料	湿試料カラム	排ガス
2378-T4CDD	6983	0	4976	0
12378-P5CDD	19044	0	16348	0
123478-H6CDD	1975	0	2132	0
123678-H6CDD	7759	0	7819	0
123789-H6CDD	3668	25	3838	0
1234678-H7CDD	19749	33	22034	0
O8CDD	16928	8.9	17699	0
2378-T4CDF	212	0	192	0
12378-P5CDF	148	0	213	0
23478-P5CDF	719	0	938	0
123478-H6CDF	3033	0	3199	0
123678-H6CDF	4514	0	4620	0
123789-H6CDF	2680	0	2985	0
234678-H6CDF	4161	0	4620	0
1234678-H7CDF	14812	9.6	17059	0
1234789-H7CDF	621	0	682	0
O8CDF	2116	0.73	2559	0
PCDDs+PCDFs	109121	77	111914	0

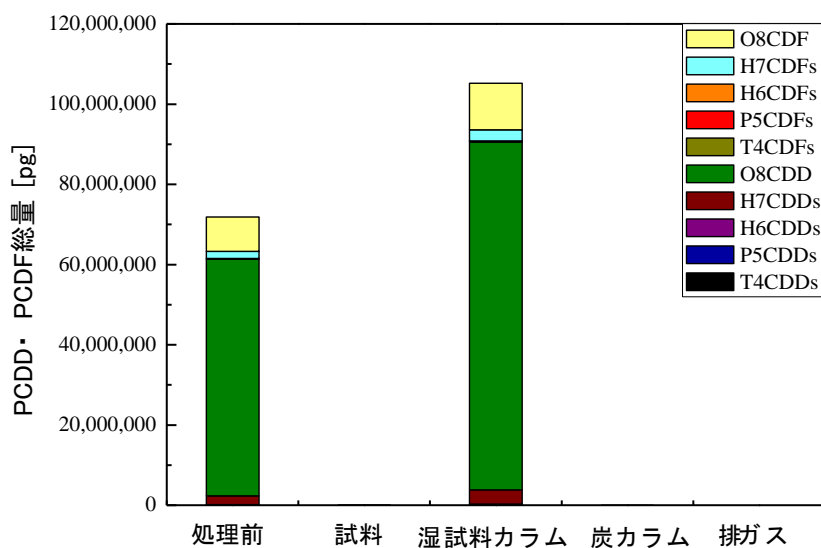


図 215 処理後 PCDD/PCDF 総量 (RUN16)

表 104 PCDD/PCDF 総量 [pg] RUN16

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
T4CDDs	4976	0	9400	0	0
P5CDDs	16348	0	28924	0	0
H6CDDs	137893	0	241515	0	0
H7CDDs	2203449	396	3543190	0	0
O8CDDs	58995570	1879	86772000	308	0
T4CDFs	1919	0	2748	0	0
P5CDFs	10235	0	10196	0	0
H6CDFs	154241	0	229946	0	0
H7CDFs	1774132	0	2776704	0	0
O8CDFs	8529480	0	11569600	0	0
PCDDs+PCDFs	71828244	2275	105184223	308	0

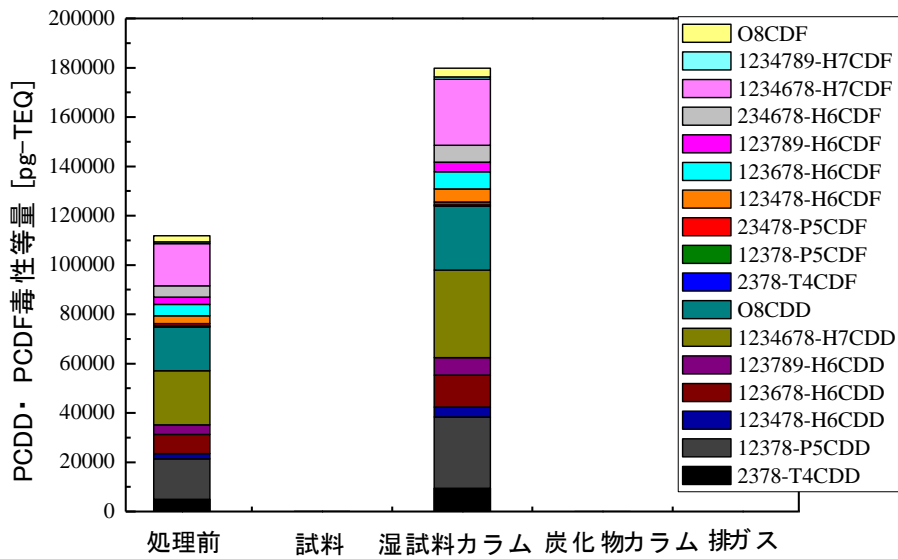


図 216 処理後 PCDD/PCDF 毒性等量 (RUN16)

表 105 PCDD/PCDF 毒性等量 [pg-TEQ] RUN16

	処理前	試料	湿試料カラム	炭カラム	排ガス
2378-T4CDD	4976	0	9400	0	0
12378-P5CDD	16348	0	28924	0	0
123478-H6CDD	2132	0	4049	0	0
123678-H6CDD	7819	0	13016	0	0
123789-H6CDD	3838	0	7086	0	0
1234678-H7CDD	22034	4.0	35432	0	0
O8CDD	17699	0.56	26032	0.092	0
2378-T4CDF	192	0	275	0	0
12378-P5CDF	213	0	191	0	0
23478-P5CDF	938	0	1150	0	0
123478-H6CDF	3199	0	5351	0	0
123678-H6CDF	4620	0	6869	0	0
123789-H6CDF	2985	0	3977	0	0
234678-H6CDF	4620	0	6797	0	0
1234678-H7CDF	17059	0	26755	0	0
1234789-H7CDF	682	0	1012	0	0
O8CDF	2559	0	3471	0	0
PCDDs+PCDFs	111914	4.5	179787	0.092	0

試料充填カラム内の試料に排ガス中のダイオキシン類を吸着された量は処理前の試料よりもダイオキシン類濃度が高くなった (図 217)。

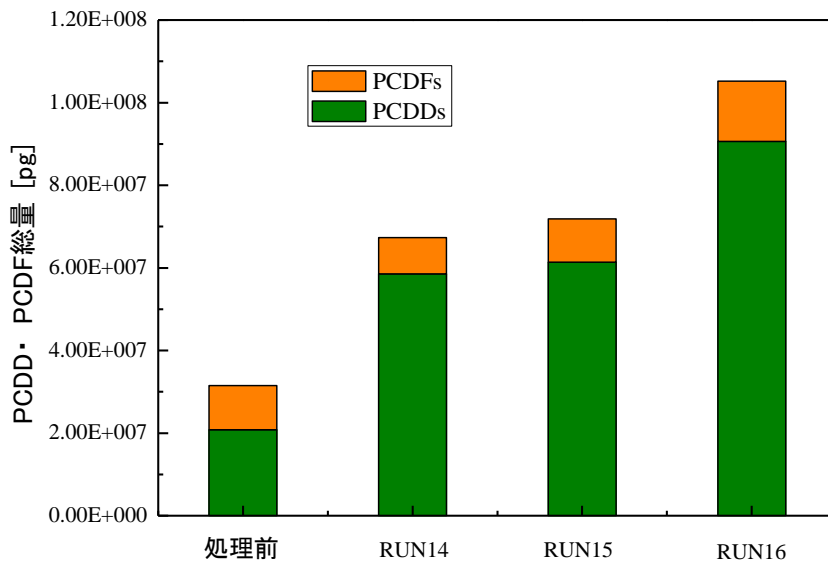


図 217 処理前と処理後湿試料に PCDD/PCDF 総量 [pg]

図 217 より、加熱中に多くの PCDD が汚染底質から揮発や副生成など湿試料カラムに吸着した。RUN15 と RUN14 を比べると、PCDD の増加量を小さくした理由は加熱温度が不十分（図 201）と考えられる。

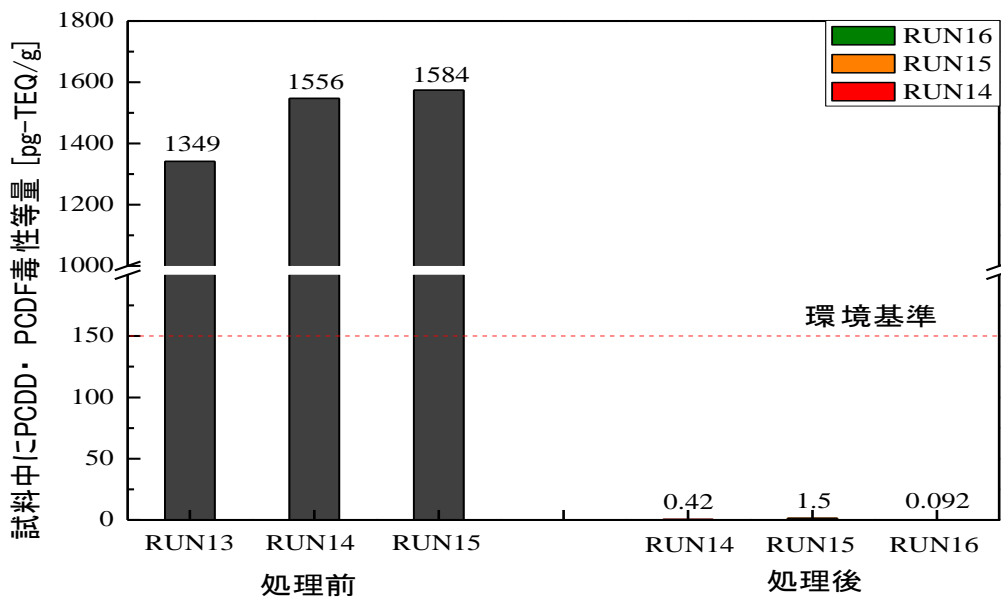


図 218 処理前後の試料中ダイオキシン類毒性等量の比較 (RUN14-16)
(Co-PCB の毒性等量を合わせた)

処理前後の試料中ダイオキシン類毒性等量は環境基準と比較して、全部処理目標値を達成した。処理後の試料及び排ガス中ダイオキシン類濃度を以下の表に示す。

表 106 試料・排ガスのダイオキシン類濃度 (RUN14-16)

	試料「pg-TEQ/g」	排ガス「ng-TEQ/m ³ 」
基準値	150	0.1
RUN14 PCDD/F	0.42	n.d.
RUN14 Co-PCB	0.00078	0.00014
合計	0.421	0.00014
RUN15 PCDD/F	1.5	n.d.
RUN15 Co-PCB	0.0014	0.000060
合計	1.53	0.000060
RUN16 PCDD/F	0.091	n.d.
RUN16 Co-PCB	0.00070	0.000096
合計	0.092	0.000096

表 106 より、RUN14-16 の全てにおいて処理後の試料及び排ガス中ダイオキシン類濃度が底質環境基準値を両方満足することを確認した。したがって、試料充填カラム及び HEPA フィルターによって排ガス中のタール分及びダイオキシン類がトラップされたことにより炭化物充填カラムへの負荷が減り、排ガス基準値を満足するとリサイクルプロセスへの適用性ができたと考えられる。

APPENDIX

表 107 初期値-A 社 PCB 汚染土壌

塩素数	実測濃度[ug/g]
1Cl	0.085
2Cl	13
3Cl	9.6
4Cl	55
5Cl	1.8
6Cl	8.9
7Cl	1.2
8Cl	0.088
9Cl	0.093
10Cl	0.64
合計	90

表 108 PCB 総量「μg」 RUN1

塩化数	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
1Cl	0.0012	0.66	0.23	1.8	0.0073	8.5	44	7.2
2Cl	0.060	0	0	5.0	0.074	11	72	0
3Cl	0.028	1.5	0.079	4.7	0.037	5.3	23	12
4Cl	0.34	3.0	0.026	3.6	0	4.5	16	12
5Cl	0	0.22	0	0.41	0	0.79	2.8	1.7
6Cl	0	0	0	1.6	0	2.1	6.5	4.6
7Cl	0	0	0	0.074	0	0.042	0.70	0.33
8Cl	0	0	0	0	0	0	0	0
9Cl	0	0	0	0	0	0	0.10	0
10Cl	0	0	0	0	0	0	0.15	0
合算	0.43	5.3	0.34	17	0.12	32	165	38

表 109 初期値(PCB)-富岩運河

塩素数	実測濃度[mg/kg]
1Cl	0.000
2Cl	0.000
3Cl	0.165
4Cl	0.155
5Cl	0.085
6Cl	0.101
7Cl	0.039
8Cl	0.000
9Cl	0.000
10Cl	0.000
合計	0.545

表 110 PCB 総量 「μg」 RUN 2

塩化数	処理前	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
1Cl	0	0.051	0	0.040	0.050	0	0	0	0
2Cl	0	0.072	0	0	0	0	0	0	0
3Cl	10	0	0	0	0	0	0.085	0	0
4Cl	10	0	0.67	0	0	0.23	0.16	0.50	0
5Cl	5.3	0	0.48	0	0	0.17	0.17	0.24	0.18
6Cl	6.4	0	0.52	0	0	0.17	0.16	0.30	0.18
7Cl	2.5	0	0.079	0	0	0	0	0	0
8Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合算	34	0.12	1.7	0.040	0.050	0.57	0.57	1.0	0.36

表 111 PCB 総量 「μg」 RUN3

塩化数	処理前	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
1Cl	0	0.036	0.076	0.043	0	0.041	0	0	0
2Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3Cl	10	0	0	0	0.11	0.084	0.62	0	0
4Cl	10	0	0.29	0	0.22	0.12	0.90	0.54	0.37
5Cl	5.3	0	0.22	0	0.15	0	0	0.31	0.25
6Cl	6.4	0	0.23	0	0.17	0.11	0	0.30	0.22
7Cl	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0
8Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合算	34	0.036	0.82	0.043	0.66	0.35	1.5	1.2	0.84

表 112 PCB 総量「μg」 RUN4

塩化数	処理前	試料上層	試料下層	砂利	粒子	水トラップ	氷冷部	炭カラム	排ガス
1Cl	0	0.041	0.038	0.033	0	0	0	0	0
2Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3Cl	11	0	0	0	0	0	0.15	0	0.53
4Cl	10	0.069	0	0	0.088	0	0.27	1.8	1.1
5Cl	5.6	0	0	0	0	0	0.15	0.60	0.57
6Cl	6.7	0	0	0	0.12	0	0.18	0.71	0.51
7Cl	2.6	0	0	0	0	0	0	0.073	0
8Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10Cl	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合算	36	0.11	0.038	0.033	0.21	0	0.75	3.2	2.7

表 113 A 社 PCB 汚染土壌の初期値(PCDDs・PCDFs) RUN1

異性体	実測濃度「pg/g」	TEF	毒性等量「pg-TEQ/g」
2378-T4CDD	30	1	30
T4CDDs	340	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	610	-	-
123478-H6CDD	560	0.1	56
123678-H6CDD	40	0.1	4
123789-H6CDD	30	0.1	3
H6CDDs	1100	-	-
1234678-H7CDD	290	0.01	2.9
H7CDDs	600	-	-
O8CDD	1400	0.0003	0.42
2378-T4CDF	2800	0.1	280
T4CDFs	20000	-	-
12378-P5CDF	2100	0.03	63
23478-P5CDF	2600	0.3	780
P5CDFs	5400	-	-
123478-H6CDF	590	0.1	59
123678-H6CDF	80	0.1	8.0
123789-H6CDF	0.85	0.1	0.085
234678-H6CDF	15	0.1	1.5
H6CDFs	6600	-	-
1234678-H7CDF	260	0.01	2.6
1234789-H7CDF	34	0.01	-
H7CDFs	420	-	-
O8CDF	1100	0.0003	0.33
合計	37000		1300

表 114 試料上層 (RUN1)

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	1897	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	1682	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	46	0.1	4.6
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	744	-	-
1234678-H7CDD	2159	0.01	22
H7CDDs	4577	-	-
O8CDD	10184	0.0003	3.1
2378-T4CDF	4593	0.1	459
T4CDFs	130661	-	-
12378-P5CDF	6751	0.03	203
23478-P5CDF	5947	0.3	1784
P5CDFs	109820	-	-
123478-H6CDF	10746	0.1	1075
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	9630	0.1	963
H6CDFs	52360	-	-
1234678-H7CDF	46711	0.01	467
1234789-H7CDF	2897	0.01	29
H7CDFs	68534	-	-
O8CDF	11143	0.0003	3.3
合計	391603		5012

表 115 試料下層 RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	1501	1	1501
T4CDDs	23796	-	-
12378-P5CDD	4226	1	4226
P5CDDs	41131	-	-
123478-H6CDD	745	0.1	75
123678-H6CDD	1550	0.1	155
123789-H6CDD	1561	0.1	156
H6CDDs	22385	-	-
1234678-H7CDD	8799	0.01	88
H7CDDs	18275	-	-
O8CDD	38572	0.0003	12
2378-T4CDF	44378	0.1	4438
T4CDFs	679827	-	-
12378-P5CDF	51440	0.03	1543
23478-P5CDF	40459	0.3	12138
P5CDFs	652824	-	-
123478-H6CDF	91784	0.1	9178
123678-H6CDF	62047	0.1	6205
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	26535	0.1	2653
H6CDFs	346779	-	-
1234678-H7CDF	140657	0.01	1407
1234789-H7CDF	8336	0.01	83
H7CDFs	197296	-	-
O8CDF	17714	0.0003	5.3
合計	2038599		43862

表 116 砂利 RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	178	0.01	1.8
H7CDDs	385	-	-
O8CDD	1156	0.0003	0.35
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	5469	-	-
12378-P5CDF	332	0.03	10
23478-P5CDF	274	0.3	82
P5CDFs	3024	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	423	-	-
1234678-H7CDF	1822	0.01	18
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	2179	-	-
O8CDF	257	0.0003	0.077
合計	12894		113

表 117 粒子 RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	233	0.01	2.3
H7CDDs	642	-	-
O8CDD	1417	0.0003	0.42
2378-T4CDF	922	0.1	92
T4CDFs	14808	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	164	0.3	49
P5CDFs	4457	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	120	0.01	1.2
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	205	-	-
O8CDF	133	0.0003	0.040
合計	21662		145

表 118 水トラップ RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	0	0.01	0
H7CDDs	0	-	-
O8CDD	0	0.0003	0
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	0	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	0	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	0	0.01	0
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	0	-	-
O8CDF	0	0.0003	0
合計	0		0

表 119 氷冷部 RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	787	0.01	7.9
H7CDDs	2041	-	-
O8CDD	4082	0.0003	1.2
2378-T4CDF	1448	0.1	145
T4CDFs	22146	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	198	0.3	59
P5CDFs	6256	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	353	0.01	3.5
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	775	-	-
O8CDF	302	0.0003	0.091
合計	35602		217

表 120 炭カラム RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	1818	0.01	18
H7CDDs	4938	-	-
O8CDD	10940	0.0003	3.3
2378-T4CDF	3965	0.1	397
T4CDFs	46341	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	1312	0.3	394
P5CDFs	25770	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	570	-	-
1234678-H7CDF	910	0.01	9.1
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	1935	-	-
O8CDF	705	0.0003	0.212
合計	91200		821

表 121 排ガス RUN1

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	787	0.01	7.9
H7CDDs	2215	-	-
O8CDD	5653	0.0003	1.7
2378-T4CDF	1892	0.1	189
T4CDFs	26428	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	283	0.3	85
P5CDFs	10874	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	377	0.01	3.8
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	802	-	-
O8CDF	306	0.0003	0.092
合計	46278		287

表 122 富岩運河汚染底質の初期値(PCDDs・PCDFs)

異性体	実測濃度「pg/g」	TEF	毒性等量「pg-TEQ/g」
2378-T4CDD	34	1	34
T4CDDs	4900	-	-
12378-P5CDD	136	1	136
P5CDDs	2997	-	-
123478-H6CDD	269	0.1	27
123678-H6CDD	1056	0.1	106
123789-H6CDD	338	0.1	34
H6CDDs	11576	-	-
1234678-H7CDD	40574	0.01	406
H7CDDs	73409	-	-
O8CDD	287626	0.0003	86
2378-T4CDF	56	0.1	5.6
T4CDFs	3655	-	-
12378-P5CDF	126	0.03	3.8
23478-P5CDF	46	0.3	14
P5CDFs	8264	-	-
123478-H6CDF	314	0.1	31
123678-H6CDF	630	0.1	63
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	82183	-	-
1234678-H7CDF	34446	0.01	344
1234789-H7CDF	1082	0.01	11
H7CDFs	119620	-	-
O8CDF	133558	0.0003	40
合計	727789		1341

表 123 試料上層 RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	388	1	388
T4CDDs	783	-	-
12378-P5CDD	110	1	110
P5CDDs	487	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	5375	-	-
1234678-H7CDD	7093	0.01	71
H7CDDs	16321	-	-
O8CDD	43531	0.0003	13
2378-T4CDF	27	0.1	2.7
T4CDFs	51	-	-
12378-P5CDF	81	0.03	2.4
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	589	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	2377	0.01	24
1234789-H7CDF	84	0.01	0.84
H7CDFs	6503	-	-
O8CDF	4694	0.0003	1.4
合計	78333		613

表 124 試料下層 RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	2654	1	2654
T4CDDs	142812	-	-
12378-P5CDD	1338	1	1338
P5CDDs	296750	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	6870	0.1	687
123789-H6CDD	2167	0.1	217
H6CDDs	175667	-	-
1234678-H7CDD	109309	0.01	1093
H7CDDs	298444	-	-
O8CDD	466682	0.0003	140
2378-T4CDF	365	0.1	37
T4CDFs	41922	-	-
12378-P5CDF	1633	0.03	49
23478-P5CDF	838	0.3	251
P5CDFs	87246	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	8378	0.1	838
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	67511	-	-
1234678-H7CDF	30900	0.01	309
1234789-H7CDF	1207	0.01	12
H7CDFs	77859	-	-
O8CDF	34781	0.0003	10
合計	1689673		7635

表 125 砂利 RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	750	-	-
12378-P5CDD	62	1	62
P5CDDs	1371	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	2569	0.01	26
H7CDDs	7107	-	-
O8CDD	8594	0.0003	2.6
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	0	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	232	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	482	0.01	4.8
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	954	-	-
O8CDF	0	0.0003	0
合計	19007		95

表 126 粒子 RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	46	-	-
12378-P5CDD	32	1	32
P5CDDs	32	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	433	0.01	4.3
H7CDDs	1368	-	-
O8CDD	2048	0.0003	0.61
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	0	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	0	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	64	0.01	0.64
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	290	-	-
O8CDF	0	0.0003	0
合計	3783		37

表 127 水トラップ RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	186	1	186
T4CDDs	7721	-	-
12378-P5CDD	62	1	62
P5CDDs	16681	-	-
123478-H6CDD	24	0.1	2.4
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	12000	-	-
1234678-H7CDD	10759	0.01	108
H7CDDs	32572	-	-
O8CDD	45544	0.0003	14
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	2182	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	5909	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	6673	-	-
1234678-H7CDF	3148	0.01	31
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	8568	-	-
O8CDF	2224	0.0003	0.67
合計	140073		403

表 128 氷冷部 RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	216	1	216
T4CDDs	9493	-	-
12378-P5CDD	124	1	124
P5CDDs	28369	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	18724	0.01	187
H7CDDs	57705	-	-
O8CDD	88448	0.0003	27
2378-T4CDF	30	0.1	3.0
T4CDFs	2882	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	6203	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	5071	-	-
1234678-H7CDF	5961	0.01	60
1234789-H7CDF	259	0.01	2.6
H7CDFs	15506	-	-
O8CDF	4042	0.0003	1.2
合計	217719		620

表 129 炭カラム RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	547	1	547
T4CDDs	25887	-	-
12378-P5CDD	273	1	273
P5CDDs	59493	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	9652	-	-
1234678-H7CDD	42114	0.01	421
H7CDDs	129228	-	-
O8CDD	198995	0.0003	60
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	6443	-	-
12378-P5CDF	300	0.03	9.0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	10441	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	4274	-	-
1234678-H7CDF	13183	0.01	132
1234789-H7CDF	227	0.01	2.3
H7CDFs	31864	-	-
O8CDF	9243	0.0003	2.8
合計	485521		1446

表 130 排ガス RUN2

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	477	1	477
T4CDDs	21922	-	-
12378-P5CDD	102	1	102
P5CDDs	22293	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	119	0.1	12
H6CDDs	6650	-	-
1234678-H7CDD	35061	0.01	351
H7CDDs	105646	-	-
O8CDD	130456	0.0003	39
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	3019	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	4712	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	9549	0.01	95
1234789-H7CDF	257	0.01	2.6
H7CDFs	20368	-	-
O8CDF	4345	0.0003	1.3
合計	319411		1080

表 131 試料上層 RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	38	1	38
T4CDDs	1629	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	18	0.01	0.18
H7CDDs	70	-	-
O8CDD	220	0.0003	0.066
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	202	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	0	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	33	0.01	0.33
1234789-H7CDF	6.3	0.01	0.063
H7CDFs	43	-	-
O8CDF	63	0.0003	0.019
合計	2225		38

表 132 試料下層 RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	1703	1	1703
T4CDDs	52841	-	-
12378-P5CDD	961	1	961
P5CDDs	94479	-	-
123478-H6CDD	3191	0.1	319
123678-H6CDD	11528	0.1	1153
123789-H6CDD	8116	0.1	812
H6CDDs	248584	-	-
1234678-H7CDD	137583	0.01	1376
H7CDDs	297865	-	-
O8CDD	239909	0.0003	72
2378-T4CDF	206	0.1	21
T4CDFs	14030	-	-
12378-P5CDF	259	0.03	7.8
23478-P5CDF	327	0.3	98
P5CDFs	20821	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	3522	0.1	352
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	13391	-	-
1234678-H7CDF	46247	0.01	462
1234789-H7CDF	1856	0.01	19
H7CDFs	118995	-	-
O8CDF	46511	0.0003	14
合計	1147426		7369

表 133 砂利 RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	0	0.01	0
H7CDDs	0	-	-
O8CDD	128	0.0003	0.039
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	122	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	0	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	0	0.01	0
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	0	-	-
O8CDF	0	0.0003	0
合計	251		0.039

表 134 粒子 RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	299	1	299
T4CDDs	10963	-	-
12378-P5CDD	497	1	497
P5CDDs	16052	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	21225	0.01	212
H7CDDs	57605	-	-
O8CDD	125038	0.0003	38
2378-T4CDF	27	0.1	2.7
T4CDFs	3826	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	69	0.3	21
P5CDFs	5937	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	194	-	-
1234678-H7CDF	8714	0.01	87
1234789-H7CDF	382	0.01	3.8
H7CDFs	25897	-	-
O8CDF	12296	0.0003	3.7
合計	257808		1164

表 135 水トラップ RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	829	-	-
12378-P5CDD	87	1	87
P5CDDs	87	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	0	-	-
1234678-H7CDD	2639	0.01	26
H7CDDs	7284	-	-
O8CDD	17196	0.0003	5.2
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	148	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	37	0.3	11
P5CDFs	410	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	1173	0.01	12
1234789-H7CDF	29	0.01	0.29
H7CDFs	3369	-	-
O8CDF	1523	0.0003	0.46
合計	30847		142

表 136 氷冷部 RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	3693	1	3693
T4CDDs	132674	-	-
12378-P5CDD	3349	1	3349
P5CDDs	254089	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	233567	-	-
1234678-H7CDD	174547	0.01	1745
H7CDDs	409896	-	-
O8CDD	353065	0.0003	106
2378-T4CDF	202	0.1	20
T4CDFs	38045	-	-
12378-P5CDF	416	0.03	12
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	60879	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	2623	0.1	262
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	14103	-	-
1234678-H7CDF	59085	0.01	591
1234789-H7CDF	2397	0.01	24
H7CDFs	166352	-	-
O8CDF	60366	0.0003	18
合計	1723037		9821

表 137 炭カラム RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	3793	1	3793
T4CDDs	135931	-	-
12378-P5CDD	4461	1	4461
P5CDDs	254222	-	-
123478-H6CDD	3842	0.1	384
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	3560	0.1	356
H6CDDs	231928	-	-
1234678-H7CDD	138711	0.01	1387
H7CDDs	318760	-	-
O8CDD	233255	0.0003	70
2378-T4CDF	573	0.1	57
T4CDFs	37313	-	-
12378-P5CDF	408	0.03	12
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	59774	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	2719	0.1	272
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	14610	-	-
1234678-H7CDF	58018	0.01	580
1234789-H7CDF	2259	0.01	23
H7CDFs	156170	-	-
O8CDF	49751	0.0003	15
合計	1491712		11409

表 138 排ガス RUN3

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	4750	1	4750
T4CDDs	155452	-	-
12378-P5CDD	4316	1	4316
P5CDDs	358214	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	238310	-	-
1234678-H7CDD	133396	0.01	1334
H7CDDs	296337	-	-
O8CDD	159435	0.0003	48
2378-T4CDF	171	0.1	17
T4CDFs	39042	-	-
12378-P5CDF	471	0.03	14
23478-P5CDF	800	0.3	240
P5CDFs	68546	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	2600	0.1	260
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	13827	-	-
1234678-H7CDF	65507	0.01	655
1234789-H7CDF	2738	0.01	27
H7CDFs	186700	-	-
O8CDF	58993	0.0003	18
合計	1574856		11679

表 139 試料上層 RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	730	-	-
12378-P5CDD	17	1	17
P5CDDs	17	-	-
123478-H6CDD	7	0.1	0.69
123678-H6CDD	24	0.1	2.4
123789-H6CDD	20	0.1	2.0
H6CDDs	168	-	-
1234678-H7CDD	407	0.01	4.1
H7CDDs	900	-	-
O8CDD	1349	0.0003	0.40
2378-T4CDF	116	0.1	12
T4CDFs	1455	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	81	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	89	0.01	0.89
1234789-H7CDF	27	0.01	0.27
H7CDFs	128	-	-
O8CDF	111	0.0003	0.033
合計	4940		39

表 140 試料下層 RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	68	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	318	-	-
123478-H6CDD	18	0.1	1.8
123678-H6CDD	38	0.1	3.8
123789-H6CDD	110	0.1	11
H6CDDs	1524	-	-
1234678-H7CDD	1091	0.01	11
H7CDDs	2910	-	-
O8CDD	4028	0.0003	1.2
2378-T4CDF	78	0.1	7.8
T4CDFs	711	-	-
12378-P5CDF	69	0.03	2.1
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	234	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	33	0.1	3.3
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	26	-	-
1234678-H7CDF	380	0.01	3.8
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	952	-	-
O8CDF	406	0.0003	0.12
合計	11178		46

表 141 砂利 RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	0	-	-
12378-P5CDD	0	1	0
P5CDDs	0	-	-
123478-H6CDD	0	0.1	0
123678-H6CDD	0	0.1	0
123789-H6CDD	15	0.1	1.5
H6CDDs	57	-	-
1234678-H7CDD	132	0.01	1.3
H7CDDs	243	-	-
O8CDD	324	0.0003	0.097
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	0	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	0	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	42	0.01	0.42
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	50	-	-
O8CDF	48	0.0003	0.014
合計	721		3.335

表 142 粒子 RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	212	1	212
T4CDDs	6977	-	-
12378-P5CDD	146	1	146
P5CDDs	13786	-	-
123478-H6CDD	248	0.1	25
123678-H6CDD	472	0.1	47
123789-H6CDD	425	0.1	43
H6CDDs	25239	-	-
1234678-H7CDD	11463	0.01	115
H7CDDs	31831	-	-
O8CDD	41381	0.0003	12
2378-T4CDF	27	0.1	2.7
T4CDFs	2346	-	-
12378-P5CDF	40	0.03	1.2
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	4933	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	8.3	0.1	0.83
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	1411	-	-
1234678-H7CDF	4104	0.01	41
1234789-H7CDF	154	0.01	1.5
H7CDFs	12029	-	-
O8CDF	4444	0.0003	1.3
合計	144378		648

表 143 水トランプ RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	407	1	407
T4CDDs	14641	-	-
12378-P5CDD	438	1	438
P5CDDs	31632	-	-
123478-H6CDD	486	0.1	49
123678-H6CDD	748	0.1	75
123789-H6CDD	848	0.1	85
H6CDDs	48547	-	-
1234678-H7CDD	21305	0.01	213
H7CDDs	61095	-	-
O8CDD	79424	0.0003	24
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	3748	-	-
12378-P5CDF	185	0.03	5.6
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	9098	-	-
123478-H6CDF	68	0.1	6.8
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	17	0.1	1.7
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	2939	-	-
1234678-H7CDF	8125	0.01	81
1234789-H7CDF	322	0.01	3.2
H7CDFs	23054	-	-
O8CDF	6905	0.0003	2.1
合計	281082		1390

表 144 氷冷部 RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	0	1	0
T4CDDs	202	-	-
12378-P5CDD	31	1	31
P5CDDs	741	-	-
123478-H6CDD	29	0.1	2.9
123678-H6CDD	40	0.1	4.0
123789-H6CDD	0	0.1	0
H6CDDs	1272	-	-
1234678-H7CDD	594	0.01	5.9
H7CDDs	1730	-	-
O8CDD	2249	0.0003	0.67
2378-T4CDF	0	0.1	0
T4CDFs	0	-	-
12378-P5CDF	0	0.03	0
23478-P5CDF	0	0.3	0
P5CDFs	114	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	0	0.1	0
123789-H6CDF	0	0.1	0
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	0	-	-
1234678-H7CDF	215	0.01	2.2
1234789-H7CDF	0	0.01	0
H7CDFs	633	-	-
O8CDF	192	0.0003	0.057
合計	7131		47

表 145 炭カラム RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	2002	1	2002
T4CDDs	98328	-	-
12378-P5CDD	2822	1	2822
P5CDDs	196104	-	-
123478-H6CDD	3365	0.1	337
123678-H6CDD	5839	0.1	584
123789-H6CDD	6003	0.1	600
H6CDDs	353851	-	-
1234678-H7CDD	154933	0.01	1549
H7CDDs	436182	-	-
O8CDD	610654	0.0003	183
2378-T4CDF	248	0.1	25
T4CDFs	28951	-	-
12378-P5CDF	1212	0.03	36
23478-P5CDF	548	0.3	165
P5CDFs	50250	-	-
123478-H6CDF	248	0.1	25
123678-H6CDF	699	0.1	70
123789-H6CDF	199	0.1	20
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	10992	-	-
1234678-H7CDF	50371	0.01	504
1234789-H7CDF	1986	0.01	20
H7CDFs	139565	-	-
O8CDF	42589	0.0003	13
合計	1967466		8953

表 146 排ガス RUN4

異性体	総量「pg」	TEF	毒性等量「pg-TEQ」
2378-T4CDD	1428	1	1428
T4CDDs	68798	-	-
12378-P5CDD	2362	1	2362
P5CDDs	132140	-	-
123478-H6CDD	2300	0.1	230
123678-H6CDD	3790	0.1	379
123789-H6CDD	4096	0.1	410
H6CDDs	234782	-	-
1234678-H7CDD	101642	0.01	1016
H7CDDs	286998	-	-
O8CDD	344398	0.0003	103
2378-T4CDF	82	0.1	8.2
T4CDFs	20881	-	-
12378-P5CDF	813	0.03	24
23478-P5CDF	372	0.3	111
P5CDFs	34425	-	-
123478-H6CDF	0	0.1	0
123678-H6CDF	591	0.1	59
123789-H6CDF	92	0.1	9.2
234678-H6CDF	0	0.1	0
H6CDFs	8033	-	-
1234678-H7CDF	34360	0.01	344
1234789-H7CDF	1386	0.01	14
H7CDFs	97220	-	-
O8CDF	28452	0.0003	8.5
合計	1256127		6507

・ 結論

本研究では、ダイオキシン類汚染土壌/底質の処理技術の低コスト化の実現のため、新規処理技術を提案した。提案する新規処理技術は、土壌加熱のための熱源と排ガス処理における吸着剤として廃棄物由来の炭化物を利用した直接加熱法である。研究では、土壌改良用の市販木炭3種類(粉炭 A,B,C)のうち、粉炭 B は最も高い総発熱量を有していた。これらの炭化物を対象として、非汚染土壌と混合し、土壌加熱槽内で加熱し、得られた排ガス及び炭化物吸着カラムを通過した排ガスについて、飛行時間型質量分析計で分析した。その結果、粉炭 B が土壌/底質の加熱によって発生するベンゼン等の芳香族化合物を吸着することが確認出来た。以上より、粉炭 B の燃料及び吸着剤としての本処理法への有用性が示唆された。粉炭 B を用いて非汚染土壌の加熱実験を行い、炭化物混合割合 10wt%、空気空塔速度 3 cm/sec の条件下で目標の 650℃以上を満たすことが出来た。

本処理法を実汚染試料に適用し、加熱部において大部分のダイオキシン類の分解が可能であること、汚染試料の無害化が可能であることを示した。また、排ガス中ダイオキシン類濃度の基準値超過を防ぐためには、排ガスを乾燥前の土壌/底質を充填したカラムに通してダイオキシン類を除去することが有効であることを確認した。さらに、炭化物のリサイクルプロセスへの適用性を示唆された。本新規処理技術が、実用化に至り国内に存在するダイオキシン類汚染土壌/底質の問題の解決の一助となることを期待する。

英語概要

・ 研究課題名 = 「Development of low-cost decomposition process for dioxin-contaminated soil and sediment using carbonized material-based adsorbent」

・ 研究代表者名及び所属 = MASA AKI HOSOMI (Institute of Technology in Tokyo University of Agriculture and Technology)

・ 要旨

A novel low-cost decomposition process is proposed for remediation of dioxins-contaminated solids using carbonized material. It can be used for both an adsorbent for the treatment of exhaust gas derived from heat treatment process, and for a heat source for thermal decomposition of dioxin-contaminated solids. In this study, three commercial coals (coal A, B and C) were selected as carbonized materials. These materials, sewage sludge and activated carbon as a control carbonized adsorbent were tested for adsorption performance. Trace analysis of the exhaust gas before and after the adsorbent column of these carbonized materials was carried out using time of flight mass spectrometer. As a result, coal B had a high adsorption performance for aromatic compounds (such as benzene) and was comparable to activated carbon. According to the total calorific value, coal B also showed the highest. Thus, coal B would be appropriate as the carbonized material used in this method. And the treatment target 650°C can be satisfied under 10% coal mixing ratio experimental conditions by using this carbonized material.

As this heat treatment process used for remediate actually dioxins contaminated solids, almost dioxins could be decomposed in the treated solids and shown that it is feasible to use this method for treating dioxins contaminated solids. However, dioxins might be released from solids into the effluent gas during the treatment process. To satisfy permissible emission limit in Japan, moist soil/sediment column (contaminated soil/sediment before dried) used for adsorbing dioxins and tar in the effluent gas was examined. And utilization of recycled coal B as a thermal source and adsorbent were investigated during treatment process. We expect that this proposed novel decomposition process can be practical used for remediation of dioxins contaminated solids.

・ キーワード

Dioxin, solids, carbonized material, decomposition, adsorbent, moist soil/sediment column.

平成 23 年度環境研究総合推進費補助金研究事業

総合研究報告書

炭化物系吸着材を利用した低コスト型ダイオキシン類汚染土壌／

底質の無害化処理技術の開発に関する研究 (K22019、K2356)

平成 24 年 5 月

国立大学法人東京農工大学大学院 細見正明