

平成 16 年度 環境省請負業務

POPs 廃農薬等無害化処理技術検証事業

報 告 書

平成 17 年 3 月

社団法人 土壤環境センター

はじめに

過去に使用されていた農薬等の中には、残留性・有害性が非常に高い物質が含まれる農薬がある。国内では、DDT、エンドリンなど7種類の残留性有機汚染物質（POPs）が農薬の有効成分として使用されていたが、1970年代に使用が禁止され、当時の政策としては最善と考えられた「地中埋設処理」により一般環境から隔離された。

しかしながら、その後、地球全体においてPOPs成分が移動していることが明らかになり、POPs成分の地球上からの削減を目的としたPOPs条約が平成13年5月22日に採択された。同条約の批准により我が国においても、POPs成分の削減/処理に関わる国内行動計画を定めて安全に管理するとともに、POPs成分の無害化を進めることが求められている。

本調査では、実処理を想定した無害化処理実験を実施することによって、POPs等農薬に汚染された夾雑物（埋設農薬の掘削事業発生する汚水や埋設槽の破砕物など）の安全・確実な無害化処理技術について検討した。また、全国各地で埋設されているPOPs廃農薬等の中には水銀剤も同時に埋設されたものがあることが報告されていることから、水銀を含むPOPs等農薬の無害化処理について文献等調査を実施した。さらに、埋設農薬の掘削から処理に関わる作業員の曝露対策について国内外の文献を調査して知見を集積した。

検討に当たっては、横浜国立大学共同研究推進センター 中杉修身客員教授を座長とした学識経験者で構成する検討会のご議論・ご検討を踏まえて作業を進めた。

調査を進めるに当たり、ご協力いただいた自治体・団体ならびに検討委員の方々に深く感謝すると共に、ご指導を賜った農薬環境管理室の皆様には厚くお礼を申し上げます次第である。

最後に、本調査の成果が、POPs農薬等の適切な処理ならびに環境保全に資することを心より祈念する。

平成17年3月

社団法人 土壤環境センター

平成 16 年度 P O P s 廃農薬等無害化処理技術等検討会 委員名簿

氏 名	所 属
伊東祐孝	J A セレサ川崎技術顧問
岩本公宏	三井化学(株)環境安全役員付部長
北原 武	(社)北里研究所基礎研究所部長、帝京平成大学薬学部・教授
酒井伸一	(独)国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター長
鈴木規之	(独) 国立環境研究所内分泌かく乱化学物質及びダイオキシン類の リスク評価と管理プロジェクトグループ総合研究官
田中正巳	北海道環境生活部環境室循環型社会推進課長
中杉修身	横浜国立大学共同研究推進センター客員教授
細見正明	東京農工大学工学部教授
松岡俊和	北九州市環境局総務部計画課長

(五十音順) 座長

- 目 次 -

第1章 本調査の目的および内容	1
1.1 調査目的	1
1.2 これまでの経緯	1
1.3 本年度調査の内容	1
第2章 POPs 廃農薬等無害化処理実証試験計画	4
2.1 コンクリートガラ中の POPs 等成分の分析（計画）	4
2.1.1 分析の概要	4
2.1.2 試料について	4
2.1.3 試料の分析について	4
2.1.4 分析項目	6
2.2 実証試験の試験計画	7
2.2.1 これまでの経緯	7
2.2.2 残っている課題	7
2.2.3 平成16年度 POPs 等無害化処理試験計画	7
第3章 水銀を含む POPs 廃農薬等の無害化処理に関する情報の収集	13
3.1 POPs 廃農薬等に含まれる水銀の処理に関する課題	13
3.2 水銀を含む廃棄物等の熱処理に関する文献情報の整理	14
3.3 我が国における水銀を含む廃棄物の処理が可能な施設について	24
第4章 作業環境大気中及び排ガス中に含まれる農薬に対する曝露対策検討調査	39
4.1 調査の目的	39
4.2 POPs 等への曝露低減対策に関する情報の整理	39
4.2.1 労働衛生関係法令等における関係する規定	39
4.2.2 日本産業衛生学会(JSOH)の評価	41
4.2.3 POPs 等についての作業環境中の許容濃度	42
4.2.4 臭気閾値(臭気を感じる濃度)	61
4.2.5 掘削を実施した現場での対策事例	62
4.3 POPs 等への曝露低減対策の整理	63

第 5 章	コンクリートガラ中の POPs 等成分の検証	69
5.1	コンクリートガラ中の POPs 等成分分析の概要	69
5.1.1	試料の採取について	69
5.1.2	試料の採取・作成方法	70
5.2	POPs 等成分について	70
5.2.1	POPs 等成分の含有試験結果について	70
5.2.2	POPs 等成分のコンクリートガラ内部への浸透率	70
5.2.3	POPs 等成分の溶出試験結果について	85
5.2.4	コンクリートガラの処理について	85
5.3	重金属類について	93
5.4	ダイオキシン類について	94
第 6 章	実証試験結果の概要	95
6.1	ロータリーキルン方式廃棄物焼却炉における試験条件及び試験結果	95
6.1.1	試験結果	95
6.1.2	ロータリーキルン方式廃棄物焼却炉における試験条件	97
6.1.3	事前準備について	103
6.1.4	処理対象物の供給について	108
6.2	処理対象物の性状について	109
6.2.1	POPs 等成分の含有量	109
6.2.2	処理対象物中のダイオキシン類および PCB の含有量	112
6.3	試験中の POPs 等成分の挙動	117
6.3.1	試験に供給された POPs 等成分	117
6.3.2	ガス中の POPs 等成分	119
6.3.3	燃え殻中の POPs 等成分	121
6.3.4	排水中の POPs 等成分	126
6.4	試験中のダイオキシン類の挙動	129
6.4.1	ガス中のダイオキシン類	129
6.4.2	処理残渣(燃え殻)におけるダイオキシン類	133
6.4.3	排水について	135
6.5	その他の成分について	138
6.5.1	排ガス成分について	138
6.5.2	燃え殻及び脱水汚泥について	139
6.5.3	排水中成分について	139
6.6	施設全体における物質収支の整理と分解効率の解析	140
6.6.1	施設全体における物質収支	140
6.6.2	実験における物質収支	145
6.7	結果のとりまとめ	150

第7章 今後の課題.....	157
----------------	-----

参考資料 水銀関連文献

第1章 本調査の目的および内容

1.1 調査目的

平成16年5月に発効したPOPs条約（日本は平成14年8月に締結）において、締約国は早期にPOPs廃農薬の適切な処理を図ることが求められている。処理を行う際に用いる無害化処理技術の検討は、平成13年度～平成15年度にかけて実施された「POPs農薬無害化処理技術等検討調査」において行われている。

上記調査においては、核となる技術を開発するため、POPsおよびBHC（以降、POPs等と表記）の分解率及び処理条件等について多角的な検討を行った。その中で、実際に各地に埋設されているPOPs等農薬は、ガラス瓶及びドラム缶等の保管容器と共に埋設されており、また埋設農薬の掘削作業時にはコンクリートガラ（本調査では、埋設農薬に接しており、POPs等農薬に汚染されている可能性のあるコンクリートの破砕物のことを意味する）も発生することから、実際の処理に当たっては多種多様な夾雑物も併せて処理しなければならない場合が多いことが明らかになってきた。そこで、POPs等農薬と同時に処理しなければならない夾雑物のうち、特に現場でのニーズの高いものについて、POPs等農薬と同時に処理を行うことが可能かどうかを本調査により検証する。

1.2 これまでの経緯

POPs等農薬の処理にむけて、平成13年度～平成15年度までの調査で主に以下に示す成果をあげた。

- ・「埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアル」およびその改定版の作成
- ・POPs等農薬（粉剤・液剤）そのものの実規模焼却処理による無害化処理の実証（表1-1参照）

1.3 本年度調査の内容

専門家を交えた「平成16年度POPs農薬無害化処理技術等検討調査」検討会を3回実施し、POPs等農薬の無害化処理に向けて残された課題について検討した。主な検討内容は以下の通りである。

- ・POPs等農薬に汚染された夾雑物（瓶剤の空き瓶、コンクリートガラ、汚水）の無害化処理について
- ・コンクリートガラ中へのPOPs等成分の浸透について
- ・水銀を含むPOPs等農薬の無害化処理について
- ・作業環境大気中及び排ガスに含まれる農薬に対する曝露対策について

これらの議題について実施した調査内容を以下に示す。

（1）無害化処理技術検証試験

平成13年度～平成15年度にかけて実施された「POPs農薬無害化処理技術等検討調査」において集積された知見を基に、実規模において、埋設されているPOPs等農薬とPOPs等

農薬に汚染された夾雑物を同時に、かつ、環境上適切に無害化できると思われる技術を選定した。そして、POPs等農薬と同時処理を行う夾雑物として、POPs等農薬（瓶剤）の空き瓶、POPs等農薬の埋設時の容器として用いられているコンクリートガラ、及び埋設農薬の掘削現場で発生した汚染水（POPs等成分により汚染されている汚水）を対象とすることとした。

上記において選定された技術の有効性を検証するため、実際に埋設されていたPOPs等農薬、コンクリートガラ及び汚染水を用いて、無害化処理実証試験を行った。

なお、無害化試験に先立って、埋設現場でPOPs等農薬の保管に用いられたヒューム管（高品質コンクリート製）に浸透しているPOPs等成分の分析を実施し、処理にむけて参考となる知見を得た。

（２）水銀を含むPOPs等農薬の無害化処理技術文献調査

POPs等農薬と一緒に水銀剤等が埋設されている事例がいくつも報告されており、水銀剤とPOPs等農薬を分別することができない現場もある。しかしながら、平成13年度～平成15年度にかけて実施した「POPs農薬無害化処理技術等検討調査」の実証施設では、まずPOPs等農薬が確実に処理できるかどうかを確認することを目的としていたため、意図的に水銀の投入を避けて実証試験を実施している。そこで、POPs等農薬を無害化処理することのできる技術をベースに水銀剤等も環境上適切な方法で処理できる技術を開発するために、これらの技術について文献調査等を行い、知見を集積した。

（３）作業環境大気中及び排ガスに含まれる農薬に対する曝露対策検討調査

POPs等農薬の曝露が想定される状況の整理および作業における曝露防止対策の整理を目的に国内、海外の関連情報の収集・整理を行った。

表 1-1 POPs 等農薬無害化処理技術検証事業のこれまでの経緯

実証 / 実規模試験 での検証対象品目	H13 年度	H14 年度	H15 年度	本年度
POPs 等農薬	・外熱式乾留炉及び ロータリーキルン における実証試験 その 1	・外熱式乾留炉及び ロータリーキルン における実証試験 その 2 ・実規模の産業廃棄物 処理施設での実 規模試験その 1	・実規模の産業廃棄物処理施設での実規模試験その 2 (実際の処理に近い条件で試験) 「技術的留意事項」等への反映 掘削現場で POPs 等農薬と水銀剤とを分別しようとして、 <u>水銀が混入することは避けられない</u> ことが判明	<ul style="list-style-type: none"> ・実規模試験計画立案 ・実規模試験実施 ・実規模試験結果のまとめ・評価予定
瓶剤 (ガラス混入型)				
コンクリートガラ (コンクリート混入型)				
汚染水 (埋設農薬周辺の 二次的な汚染物)				
水銀(剤)を含む POPs 等農薬				<ul style="list-style-type: none"> ・無害化処理できる施設の把握・整理 ・無害化技術の整理 ・燃焼による水銀挙動の文献調査

第2章 POPs等農薬無害化処理実証試験計画

2.1 コンクリートガラ中のPOPs等成分の分析（計画）

2.1.1 分析の概要

POPs等農薬を処理する際、掘削現場で発生する土壌、汚染水およびPOPs等成分が付着・浸透していると考えられるヒューム管（コンクリートガラ）等も一緒に処理する必要があると考えられる。

本年度の調査では、ヒューム管については深度方向への程度POPs等成分が浸透しているかを把握するため、埋設農薬掘削現場からヒューム管の試料を採取しPOPs等成分について分析を実施する。なお、ヒューム管の試料採取は、農薬を掘削除去した後でヒューム管内部の高圧洗浄を行い、表面に付着していたダスト類を除去してから行う。

2.1.2 試料について

POPs等農薬が埋設されている現場では、農薬はヒューム管の中に入れて埋設されていた。ヒューム管内に水が滞留していたものも存在していたが、中には水の滞留はなく乾燥していたヒューム管も存在した。本調査では、以下に示すとおり2種類のヒューム管から試料を採取する（図2-1参照）。

ヒューム管 HP7（滞留汚水あり）

- ・ヒューム管壁部2箇所（上部、下部）
- ・ヒューム管底板1箇所

ヒューム管 HP23（滞留汚水なし）

- ・ヒューム管壁部2箇所（上部、下部）
- ・ヒューム管底板1箇所

2.1.3 試料の分析について

採取した試料については、下記の通り分析を実施する。

- ・表面（内側）0 cm～深度方向2 cmまでの試料 = S1
- ・深度方向（内側）2 cm～4 cmまでの試料 = S2
- ・深度方向（外側）0 cm～2 cmまでの試料 = S3

（底板については、外側の試料採取は困難であるため、内側4 cm～6 cmの試料をS3とする）

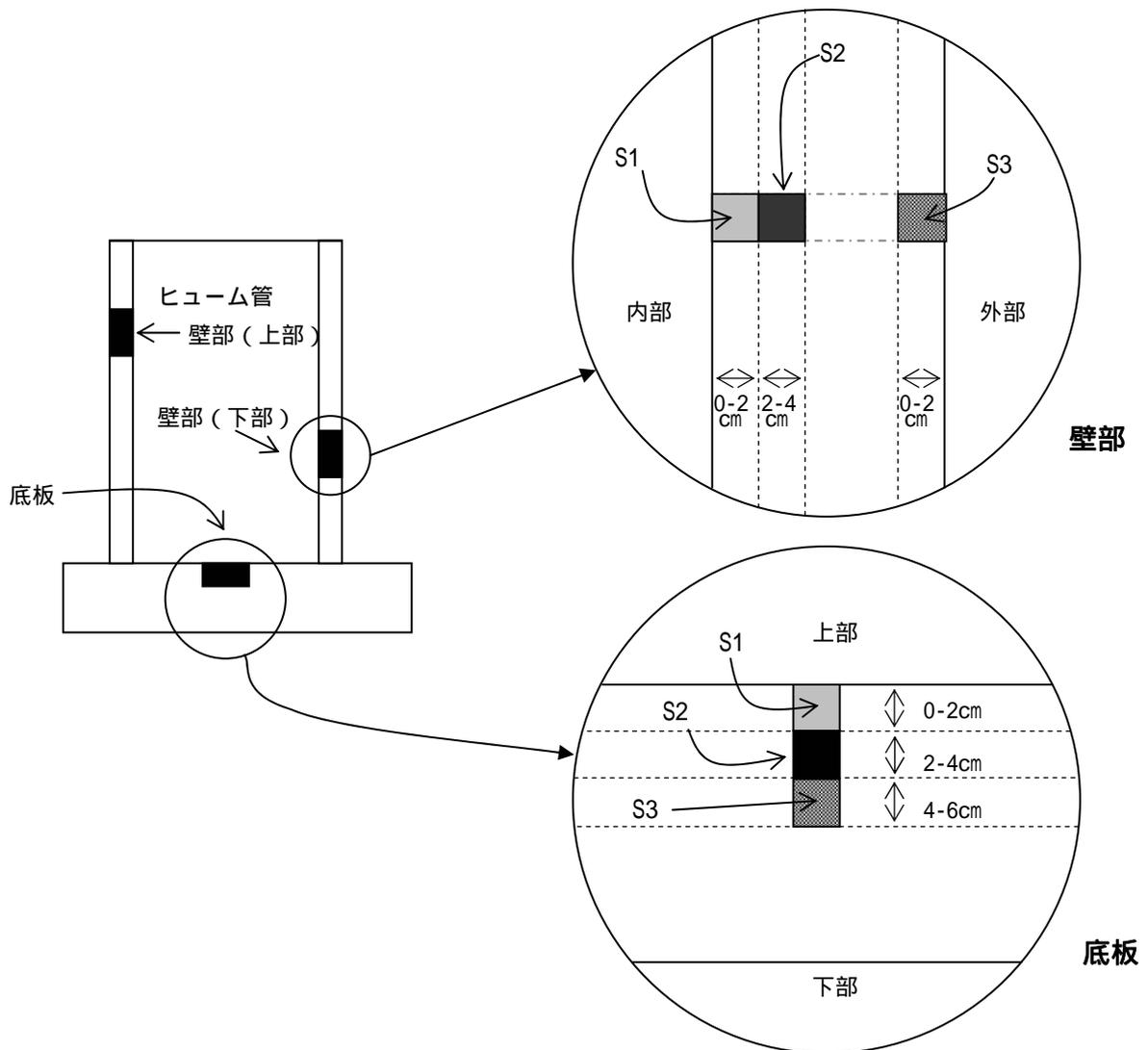


図 2-1 コンクリートガラ試料採取箇所

2.1.4 分析項目

コンクリートガラについては以下の項目を対象に分析を実施する。

(1) POPs等成分

BHC (-BHC , -BHC , -BHC , -BHC) DDT (o,p -DDE , p,p -DDE , o,p -DDD , p,p -DDD , o,p -DDT , p,p -DDT) ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、クロルデン (cis, trans) ナノクロル (cis, trans) オキシクロルデン、アルドリン、エンドリン、ディルドリン、HCB (S1 , S2 , S3 の含有試験、S1 の溶出試験を実施)

(2) その他項目

ダイオキシン類

- ・滞留汚水の分析でダイオキシン類が検出されているためコンクリートガラについても対象とする。
- ・汚水が滞留しているヒューム管の底板上部の 1 試料のみを対象とする (汚水が滞留しているヒューム管の底板上部でダイオキシン類が検出された場合、汚水が滞留していないヒューム管の底板上部も対象とする)。

重金属類

As、Hg、Pb、Cd、T-Cr

2.2 実証試験の試験計画

2.2.1 これまでの経緯

平成 14 年度（POPs 等農薬（粉剤・瓶剤）を感染性廃棄物等で使用するポリ容器に収納し、感染性廃棄物と一緒に自動投入ラインより焼却炉へ投入）及び平成 15 年度（実際の処理作業により近い方法を想定した投入方法とし、クレーンピットにおいて汚泥類と混合した後、供給クレーンにより焼却炉へ投入）において、大型の産業廃棄物焼却施設を用いて、POPs 等農薬¹と産業廃棄物の混焼処理を行った場合における POPs 等の分解率等の検証を行った。

その結果、高温で処理することにより、99.9999%程度の分解率で POPs 等については、無害化できることが確認された。

2.2.2 残っている課題

埋設農薬掘削現場では、POPs 等を含む農薬製剤のみならず、POPs 等により汚染されているコンクリートガラ（以降、「コンクリートガラ」と称する）及び POPs 等により汚染されている汚水（今後「汚染水」と称する）が発生する。しかし、掘削現場ではこれらの汚染物を分別することが困難な場合もあり、これらの汚染物を同一施設で同時に処理することが現実的な対応策と考えられる。よって、POPs 等農薬及び汚染物を同時に無害化処理した際における環境影響や分解率を検証し、都道府県等の関係者に情報を提供することが優先的な課題であると考えられる。

2.2.3 平成 16 年度 POPs 等無害化処理試験計画

（１）試験の目的概要

１）POPs 等の分解率についての検証

POPs 等農薬、POPs 等農薬の掘削現場で発生する汚染物（汚染水、コンクリートガラ）及び産業廃棄物を混焼処理した場合においても、POPs 等の分解率が 99.999%程度を確保する必要がある。このため、同時焼却する産業廃棄物、POPs 等農薬（粉剤、瓶剤）、汚染水及びコンクリートガラの POPs 等の投入される含有量と焼却施設より排出される燃え殻、排ガス、及び排水中の POPs 等の含有量を測定し、比較することにより分解率の確認・検証を行う。

２）分解処理による環境負荷の確認

POPs 等農薬、汚染水、コンクリートガラ及び産業廃棄物の混焼処理により排出される環境負荷は、通常の廃棄物処理時と同等であることを確認する必要がある。このため、これらの処理時に焼却施設より排出される燃え殻、排ガス、排水に含有する物質の濃度・量を通常の廃棄物処理時と比較することにより評価する。

¹ 「POPs 等農薬」とは POPs および BHC を含む農薬を意味する

(2) 試験の実施方法

1) 試験の条件

(a) 温度条件

ロータリーキルン出口温度で 1100 、ジェットファーネス炉出口温度 900 とする (温度条件は前年度試験と同様)

(b) コンクリートガラの大きさ

投入するコンクリートガラの大きさは 5cm-10cm 程度とする

(c) 試験に供する処理対象物の量

処理対象物の量は表 2-1 に示すとおりである (処理対象物は埋設農薬の掘削現場から運搬する予定であるが、現場の状況により、予定量の調達が困難なことも考えられる)

(焼却施設のフロー図は図 2-2 参照)

2) 試験の実施

試験を 3 日間にわたり実施する。

- ・ 1 日目はブランク条件における試験を実施する (通常の産業廃棄物の焼却処理)。
- ・ 2 日目 (Run1) 及び 3 日目 (Run2) は POPs 等農薬 (粉剤、瓶剤)、コンクリートガラ、汚水等をクレーンピットに投入し、産業廃棄物と混焼を行う。

表 2-1 無害化試験に供する処理対象物の量

	処理対象物量						
	POPs 等農薬 ^{注1)}	瓶剤 ^{注2)}	コンクリートガラ ^{注3)}	汚水 ^{注4)}	感染性廃棄物	汚泥類等	重油
ブランク	×	×	×	×			
Run1	7 トン程度	160kg	7 トン程度	5 トン程度			
Run2	7 トン程度	160kg	7 トン程度	5 トン程度			

注1) 記載した量は、農薬の準備量である。投入農薬の有効成分が平成 14 年度試験および平成 15 年度試験と同等程度となるように、平成 15 年度の結果を考慮して 1 日 7 トン程度と設定。

注2) 瓶剤については、平成 14 年度の試験と同程度使用するとして設定。

注3) 記載した量は、コンクリートガラの準備量である。埋設農薬掘削現場におけるコンクリートガラの発生量は、埋設農薬の量に対して 1 : 1 の割合になるとして設定。

注4) 汚水の投入量は、現場から提供された量のほぼ全量を使用するとして設定。

3) 試験対象物質の投入方法

POPs 等農薬（粉剤）は事前にカードル（大型容器）に移し変え、汚水と混合し泥状にする。カードルでの混合物を事前に産業廃棄物が投入されているクレーンピットに投入する。

コンクリートガラ（5cm～10cm 程度）を同クレーンピットに投入し攪拌混合する。クレーンによりクレーンピットの混合物を炉内へ投入する。

POPs 等農薬（瓶剤）は感染性廃棄物等で使用するポリ容器に収納し、自動投入ラインより焼却炉へ投入する。

(3) 試料採取および分析について

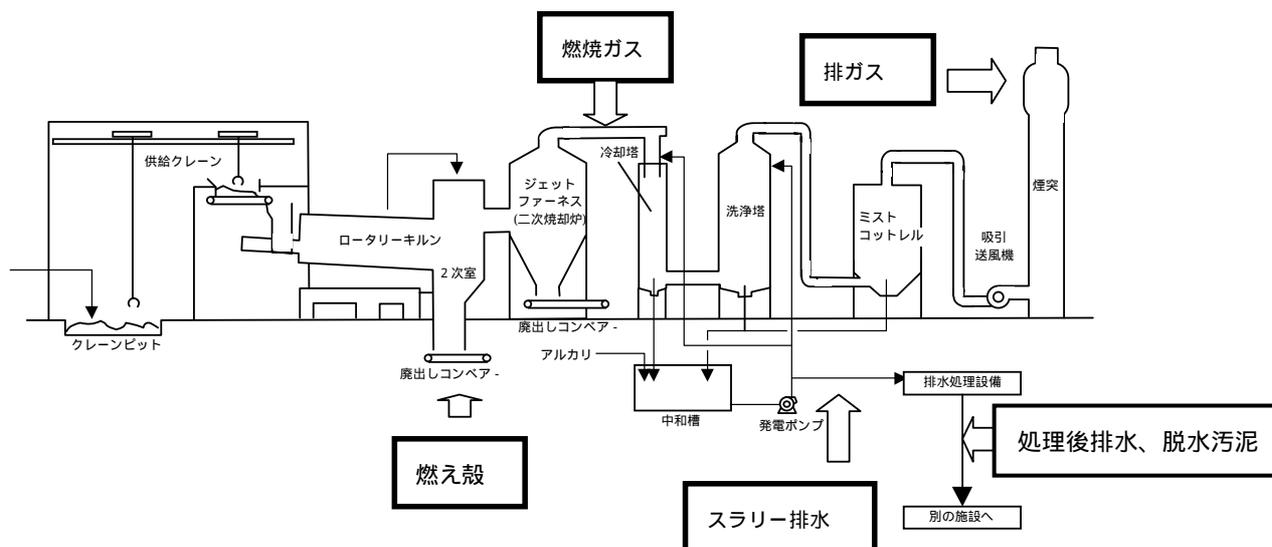


図 2-2 試料採取地点

分析測定を行うサンプルの採取ポイントを図 2-2 に示した。

なお、各採取地点からの試料採取等については、以下に示すとおりに行う。

1) 処理対象物について

・ 汚水について

本試験では、合計 10 トン程度の汚水の投入を予定している。汚水はドラム管に保管されており、複数のドラム管から試料を採取し、混合したものを代表試料とする。

(ただし、物質収支の計算等では POPs 等農薬、汚水、コンクリートガラ、産業廃棄物の混合物の試料を採取し、その分析値を用いる)

・ POPs 等農薬 (粉剤) について

カードル (大型容器) で汚水と混合する前に工業水と混合し、試料を採取する。

(ただし、物質収支の計算等では POPs 等農薬、汚水、コンクリートガラ、産業廃棄物の混合物の試料を採取し、その分析値を用いる)

・ POPs 等農薬 (瓶剤) について

準備した瓶剤のうち、代表的な瓶剤 (合計 4 種類) から試料を採取する。

・ コンクリートガラ

コンクリートガラについては、クレーンピットに投入する前の試料を採取し、その平均値を代表値とする。

2) 排出物について

- ・ 燃え殻

燃え殻については、複数の試料を採取してその平均値を代表値とする。コンクリートガラは、塊となって排出されている場合、その塊の外側および中心部から試料を採取する（燃え殻の形状により内側と外側別の試料採取が困難となることも考えられる）。

- ・ ガス

JF（ジェットファーンネス）二次燃焼炉出口（燃焼ガス）、煙突（排ガス）の2地点よりガスをサンプリングする。

- ・ 排水

スラリー排水、処理後排水（ブランク、Run2のみ）

（ただし、物質収支の計算等ではスラリー排水の分析値を用いる）

(4) 試験の実施により確認できる事項

- ・ POPs等農薬及びその他の汚染物（コンクリートガラ、汚水）の混焼処理により排出される際の環境負荷（焼却施設より排出される燃えがら、排ガス、スラリー排水に含まれる物質の濃度・量を通常時と比較する）。
- ・ POPs等農薬及びその他の汚染物（コンクリートガラ、汚水）を混焼した際のPOPs等成分の分解率の検証。
- ・ 上記の結果により、農薬の埋設現場で発生するPOPs等農薬及びその他の汚染物（コンクリートガラ、汚水）の混焼において注意すべき事項等の整理。

第3章 水銀を含む POPs 等農薬の無害化処理に関する情報の収集

3.1 水銀を含む POPs 等農薬の処理に関する課題

平成13年度から15年度において、水銀を含まない POPs 等農薬については、焼却による無害化処理実証試験を実施し、環境上適切に処理を行うにあたっての知見が得られたところである。しかしながら、水銀を含む混合剤の処理や、POPs 等農薬と同時に埋設されている水銀剤を分別して処理することが困難な場合には、水銀の混入を前提とした処理を行う必要がある。そのため、本年度は水銀を含む POPs 等農薬の実処理を想定し、以下に示す課題について情報収集等を行う検討した。

- (1) 一般廃棄物/産業廃棄物の焼却処理を行っている施設において水銀を含む POPs 等農薬を処理した際における問題点や課題、適切な処理法についての情報の整理
- (2) 水銀と POPs 等成分を同時に無害化処理する技術の検討を行うことが可能な許可施設¹を確保するための実態調査

¹ 許可施設：特別管理産業廃棄物（水銀を含む汚泥、廃酸、廃アルカリ等）処理の許可施設など、廃棄物中の水銀濃度がある程度高くても処理が可能な施設

3.2 水銀を含む廃棄物等の熱処理に関する文献情報の整理

水銀を含む廃棄物等の焼却処理に関する情報を把握するため、関連文献の収集を行った。その結果、得られた情報を以下に整理する。

以下の文献を対象として整理を行った。

- ・ UNEP(United Nations Environmental Programme、国連環境計画) Chemicals, “Global Mercury Assessment”, December 2002(以下、[GMA])
- ・ U.S. EPA の、水銀を含む有害廃棄物処理に関する行政文書(以下、文献 A)
- ・ 文献検索(JST Plus ((独) 科学技術振興機構)により収集した文献

以下をキーワードとして検索を行った結果から、(a)水銀を含む汚泥や土壌等の熱処理を行っている事例、(b) 水銀を含む廃棄物等の熱処理に伴う排ガスの処理に関する情報を中心に文献を選択した。基本的に最近 10 年程度に発表された文献を選択した。

キーワード:「水銀?(前方一致)」を含み、「熱?(前方一致)」「熱処理」「熱分解」等を想定)もしくは「無害化」を含む文献

(1) 焼却時における水銀に関する基礎的な情報(文献[GMA] 第 8 章 回避抑制技術と実施事例)より(抜粋参照))

- ・ 廃棄物等を高温に加熱した時は、水銀は元素水銀(Hg^0)に変わる。排ガスが冷却される時 Hg^0 は、 Hg^0 のまま存在するか、水銀イオン(Hg^{2+})に酸化される。また、 Hg^0 および Hg^{2+} が粒子に吸着され、粒子に結合した水銀 $\text{Hg}(p)$ を作る可能性もある。
- ・ スクラバー等の排ガス処理装置では無機水銀(例えば塩化水銀)が比較的容易にトラップされ、元素水銀がトラップされにくい。
- ・ ラボ試験の結果、Cl - と NO_2 が潜在的な酸化剤としての性質を持っている。投入廃棄物等に塩素が大量存在する時、 HgCl_2 が生成しやすい。
- ・ 焼却施設等からの水銀の排出量を決定するパラメーターは以下に示す通り：
 - 排ガス処理装置に流入する排ガス中の水銀の量および speciation (= 排ガス中の Hg^0 、 Hg^{2+} および $\text{Hg}(p)$ の比率)
 - 排ガス処理装置の種類
 - 排ガス中のほかの成分 (NO_x 、Cl)
 - 排ガス処理装置の運転温度
- ・ (都市ごみ用の廃棄物焼却炉の) SO_2 、 NO_x 、PM (粒子状物質) の除去を目的とした排ガス処理装置は水銀にもある程度効果的。さらに、水銀の排出量は、活性炭吸着を追加することにより削減できるが、除去率 100%ではなく、これらの過程で水銀を含む廃棄物が発生する。
- ・ 水銀の大気中への排出量を削減する control option として以下の 3 つがあげられる。

前処理(pre-treatment measures)

- 投入物から水銀を分別する方法

燃焼機構の変更 (combustion modifications)

- 燃焼方法の変更により排ガス中の水銀濃度を減らす方法
- 排ガス処理装置で水銀がキャプチャしやすいようにする方法
(例えば、流動床焼却炉、mass burn / waterwall combustor、low-NOx burner 等)
(low-Nox 技術は比較的に低温で運転するため排ガス中の水銀量は低い)
- 排ガス中の炭素 (carbon content) を増やす (炭素により水銀の吸着を増やす方法)

排ガス処理/エンド・オフ・パイプ的な措置

- NOx、SO₂、PM の除去装置は効果がある (効果の程度については様々な報告がなされている)。
- 排ガス処理装置の前に、活性炭あるいはカルシウムを主成分とする吸収剤を注入することによりさらに水銀を制御することが可能 (米国で開発・実証中だが商用化されていない)。
- 経済的な「複数汚染物質 (NOx、SO₂、PM と Hg) 総合的除去装置」の開発も進められているが米国では実規模では実証されていない。スウェーデンでは廃棄物焼却施設等で実証されている。
- 水銀捕捉の主な方法は、固体表面への吸着と湿式スクラバーにより水銀の溶媒化 (solvation) である。水銀はフライアッシュ (または噴流吸収粒子: entrained sorbent particle) に吸着させ、PM 除去装置で除去することが可能である。また、水銀は複数の溶剤を含む packed bed によっても捕捉することが可能である。
- HgCl₂ のような水溶性の高い水銀は湿式スクラバーで除去できる。Hg⁰ は水溶性が低いいため固体面に吸着させるか、酸化させてイオン状にしてスクラバーでたたき落とす必要がある。
- Speciation は廃棄物の組成、燃焼状況および排ガス処理装置の種類で決まる。特に塩素が Speciation に与える影響が大きい。塩素が多いと Hg⁰ が Hg²⁺ (例えば、HgCl₂) に変換され、フライアッシュの炭素に吸着され、ESP (electrostatic precipitator 電気集塵機) や FF (fiber filter: バグフィルター) にキャプチャされる可能性がある。
- 湿式排煙脱硫(Flue Gas Desulfurisation、FGD)装置における水銀の除去
湿式排煙脱硫装置では低温のため揮発成分が凝縮し除去されると考えられるが、水銀についてはその除去率が 30% ~ 50% である。
水銀のマスバランスを取ることが難しい。
- 乾式排煙脱硫装置
スプレー乾燥塔による水銀の除去率は 35% ~ 85% と報告されている。
後段にバグフィルターを備えたシステムで高除去率であった。

都市ごみ焼却施設における一般的な排ガス処理装置の水銀処理率([GMA]表 8.7)
(Pirrone et al, 2001²)

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

廃棄物焼却における水銀制御方策([GMA]表 8.14)
(Pirrone et al, 2001¹に基づく)

制御方策	水銀除去率* (%)
都市ごみまたは医療系廃棄物焼却炉	
電気集塵機(ESP)のみ	10
バグ・フィルター(FF)のみ	29
ESP または FF + 活性炭フィルター・ベッド	99
活性炭吹き込み + ESP または FF	50-90 +
湿スクラバー(Polishing wet scrubber) + ESP または FF	85

* (当資料作成者注) 除去率は、投入量に対するものと考えられる。

² EU Ambient Air Pollution by Mercury(Hg) Position Paper.(2001)
(<http://europa.eu.int/comm/environment/air/background.htm#mercury>)

(2) 水銀を含む廃棄物等の熱処理を行っている事例

- ・ 米国においては、陸上処分規制 (LDR) プログラムにより、焼却残さ以外の、有機物質を含み 260mg/kg 以上の水銀を含む (有害) 廃棄物の処理は、乾留 (roasting or retorting、水銀を揮発させ、ついで凝縮させて回収することが可能なものに限る) もしくは焼却によって処理することとされている。 (260mg/kg 未満の場合は特に方法は指定されていない) (40CFR § 268.40)

残さは、毒性溶出試験 (TCLP) で 0.025mg/L (乾留処理の場合は 0.20mg/L)、排水は 0.15mg/L となるように処理することとされている。 (40CFR § 268.48 一般処分基準 (UTS))

なお、米国及び EU における、水銀を含有する廃棄物を熱処理する施設からの排ガス中の水銀濃度に関する基準は以下のとおりである。

国名等	水銀化合物に関する規制値	備考
米国	有害廃棄物焼却炉 (O ₂ 7%) (既設) 130 μg/乾 m ³ 、(新設) 45 μg/乾 m ³	CAA (大気清浄法) に基づく NESHAP (HAPs (有害大気汚染物質)) に対する国家排出基準 (40CFR § 63.1203)
EU	廃棄物焼却施設 (273K、1013hPa、O ₂ 11%、乾燥状態) (既設) 0.1 mg/乾 m ³ 、(新設) 0.05 mg/乾 m ³ (最低 30 分間、最高 8 時間の平均) 洗煙排水 : 0.03mg/L	廃棄物焼却指令 (2000/76/EC)

・ 米国における乾留処理事例

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
1	SepraDyne システム (廃棄物) => 乾溜装置 (外熱式) => インピンジャー (冷却) => 凝縮器 => (水銀を含む汚泥)	(インピンジャー) => } (凝縮器) =====> } => デミスター => 活性炭カラム (=> 燃焼 (乾溜装置加熱)) (=> 外気放出)	パイロット・プラント (容量 1.5 立方フィート) 銅精錬プラントからの脱水汚泥を、 40 ~ 83 ポンドづつ処理。 処理温度 : 427 ~ 649 処理時間 : 1.5 ~ 4.0 時間 乾溜装置内部圧力 : 76 torr (1/10 気圧) 水銀濃度 : (投入廃棄物中) 565 ~ 1260 mg/kg (処理済物質中) 0.065 ~ 5.91 mg/kg、 (排ガス中) 1 ~ 10 μg/m ³

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
2	(廃棄物) (=>投入システム) =>乾溜装置(鋼製回転ドラム、外熱式) (=>物質排出システム(冷却))	(乾溜装置) =>スプレー・スクラ =>シーグ・トレー・スクラ 貯槽 =>蒸気分離装置(ミストを分離し、貯槽に戻す) =>活性炭キャニスタ (=>外気放出)	車載移動式装置による、汚染土壌、廃棄物のか焼廃棄物** 処理量：0.54～4.51m ³ /時(4～25回転/分) 水銀濃度： (汚染土壌)>450 mg/kg (処理後)1.0～7.3 mg/kg、 (か焼廃棄物)>260 mg/kg (処理後)4.6～41.2 mg/kg、 排ガス中濃度は不明
3	MRS/PMET 水銀除去/回収システム* (汚染土壌、産業廃棄物) =>破碎、添加剤混合 =>低体積、低速空気流中での二段階加熱(低温乾燥=>1000～1200°F(540～650))による水銀揮発	(低温加熱段階) =>活性炭吸着 (=>外気放出) (水銀揮発段階) =>熱交換器(金属水銀回収) =>活性炭吸着(硫黄含浸) (=>外気放出)	低レベル放射性廃棄物(mixed waste)の処理 水銀揮発温度：590～650 運転時間：1.0～3.2 水銀濃度： (投入)3335.5～6913.1 mg/kg (処理後)0.44～1.92 mg/kg 除去率：99.97～99.98% 一般に水銀含有量40%(湿)までの廃棄物で除去率99.99%

* MRS=Mercury Recovery Services, Inc.、PMET=Pittsburgh Mineral & Environmental Technology, Inc.

** か焼=ある物質を強く熱して脱水・分解などを起こさせ、揮発成分を除くこと

・日本での汚染土壌の処理事例

文献番号	処理フロー	排ガス処理フロー	水銀除去率等
4	(汚染土壌) =>間接加熱、または、テラスチーム法(水蒸気蒸留)または、BCD法(アルカリ剤を添加して加熱)	(排ガス) =>バグフィルタ =>凝縮器(コンデンサ) =>洗浄器(ガススクラ) =>活性炭吸着塔 (=>外気放出)	農薬工場跡地の水銀汚染土壌(テラスチーム法、処理量約10万t) 水銀濃度、除去率：記載無し (一説に、無機水銀土壌中最高5200ppm、汚染土壌量66000m ³ とされる))

(3) 水銀を含む廃棄物等の熱処理に伴う排ガスの処理に関する情報

米国での状況

- ・ 有害有機物質制御装置に加えて、活性炭によって、水銀は効果的に制御される。固定床及び流動床、注入装置はいずれも、水銀除去率^{*}90%以上、中には99%以上の性能を示した。(文献A、第3章大気汚染制御技術、3.9 特定金属類制御技術、3.9.1 吸収、活性炭吸収)

* (当資料作成者注) 除去率は、投入量に対するものと考えられる。

- ・ 水銀に特化した制御技術として以下がある。(文献A、第3章大気汚染制御技術、3.9 特定金属類制御技術、3.9.2 水銀に特化した制御)

セレン被覆フィルター

もともと欧州の金属精錬において開発された技術である。セレン・フィルターは、セレンを含浸させた多孔質の物質を含む円柱状の容器からなる。セレンは、水銀に強い親和力を持ち、水銀と結合して形成されるセレン化水銀(HgSe)は、大変安定した化合物である。フィルターは、一次粒子状物質制御装置の下流に設置し、目詰まりを避ける。使用上の問題点として、ガス温度が60以下でなくてはならないこと、粒子状物質が除去されていないこと、使用済物質の廃棄に注意が必要なこと、フィルターの目詰まりと二次汚染の可能性があることなどである。使用済フィルターは製造者に戻し再充填(recharging)すれば、数十年の寿命がある。

硫化ナトリウム注入

欧州及びカナダの都市廃棄物焼却施設で成功裡に使用されており、米国でも1施設で試験された。硫化ナトリウムの結晶を、水に溶かして水溶液とし、粒子状物質制御装置の上流で、排ガスに噴霧し、排ガス中の水銀をHgSとして安定化させる。通常排ガス温度130~150で注入される。50~90%の捕捉効率を持つとされる。使用上の問題点として、硫化ナトリウムが開梱された際に硫化水素の蒸気が放出される可能性があること、ノズルやズック製品への付着、生成した二次廃棄物の適正処分、溶液の適切な霧状化、粒子状物質制御装置では捕捉が困難な細かい粒子として生成するHgS、CaSのスケールが供給ラインに付着する可能性があるためスプレー乾燥塔吸収剤供給とは一緒には使用できないことがあげられる。

水銀洗浄塔

次亜塩素酸ナトリウムなどの化学物質、あるいはキレート剤及び塩化第二銅と水銀を反応させて、水溶性の形態とし、通常の湿洗浄塔で除去する。90~95%の水銀除去率が示されている。汚染された洗浄液の処理が主要な問題点である。

欧州での導入事例

文献番号	排ガス処理フロー	排ガス中の水銀除去率等
5	スプレー乾燥塔吸収式(SDA)システム：スプレー乾燥塔吸収器内で、煙道ガスに石灰スラリーを水で溶解して噴霧	
	Komnekemi (デンマーク) 4号炉 (1989年設置) (煙道ガス=>)SDA=>バグフィルター(=>外気放出)	排ガス中の水銀濃度： (ガス態)81及び174 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 、 (粒子態)<0.2及び<15 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (乾、10% O_2) (6ヶ月隔たった2試験の結果)
	Sakab(スウェーデン)(1990、1991年試験) (煙道ガス=>)SDA=>バグフィルター=>活性炭注入システム(=>外気放出)	水銀濃度： (煙道ガス)10.1～14.2 (排ガス)1.65～2.3 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 及び (煙道ガス)369～523 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (排ガス)11.0～23.3 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (乾、10% O_2) 除去率：84～86%(上記低濃度時)及び96～97%(上記高濃度時)
Biebesheim(ドイツ) (湿スクラバー=>)SDA=>電気集じん機=>活性炭注入システム(=>外気放出)	スプレー乾燥塔排気温度：160 水銀濃度： (湿スクラバー排ガス)37 (電気集じん機出口)<6 (煙突排ガス)<8 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (湿) (活性炭10kg/時)	

・開発事例

文献番号	排ガス処理フロー	排ガス中の水銀除去率等
6	MercOX法：スクラバー液として H_2O_2 を使用 ・下水汚泥焼却施設(ドイツ)での適用例 (電気集じん機) =>酸化反応器(35% H_2O_2 噴霧) =>冷却部 =>充填カラムスクラバー(Hg、 SO_2 、HClの除去) (=>外気放出)	処理能力：350 m_N^3 /時、乾重量(バイパスに設置) 5日間(120時間)の連続運転の結果： 電気集じん機出口温度：140 水銀濃度：(出口)平均20 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 総水銀平均除去率：83% 元素水銀除去率：>80%
	・汚染土壌焼却施設(スウェーデン)での例 (汚染土壌=>ロータリーキルン=>2次燃焼=>冷却=>バグフィルター(ガス温度入口210、出口25)) =>MarcOXプロセス(H_2O_2 を酸化剤として使用し、脱硫、金属水銀の酸化・添加剤を含む酸スクラバー液での捕集) (=>外気放出)	総水銀濃度：(処理後ガス)実験期間を通じ<50 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ 元素水銀濃度： (未処理ガス)20,000 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$ (処理後ガス)<10 $\mu\text{g}/\text{m}_\text{N}^3$

日本の事例：京都市東北部クリーンセンター（「全国一クリーンな」一般廃棄物焼却施設）

	排ガス処理フロー	水銀除去率等
	（廃棄物=>ストーカ炉（約 900 ）=>過熱器=>エコノマイザ） =>急冷塔 =>消石灰吹込み =>バグフィルター =>湿式洗浄塔（液体レートを投入し水銀を除去、苛性ソーダを吹きかけ脱硫・塩化水素除去） =>再加熱器 =>活性炭吸着塔 =>触媒脱硝塔（アンモニア吹込み） （=>外気放出）	水銀排ガス基準（自主基準）：0.05 mg/ Nm ³ 以下（50 μg/ m _N ³ 以下）

資料：京都市環境局ホームページ

（<http://www.city.kyoto.jp/kankyo/shisetsubu/shisetsuseibi/13touhokubucc.html>）

（４）水銀を含む廃棄物を加熱した際の水銀の挙動等に関する研究事例

・都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥の加熱実験（文献 7）

都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥中のダイオキシンを分解するために、焼却炉に戻して焼却処理を行う場合、水銀が系内で循環する可能性があるが、予め洗煙排水汚泥を加熱処理して水銀を蒸発させる処理を検討している。

洗煙排水汚泥（全水銀含有濃度 940mg/kg（乾））を 30 分間加熱処理した実験からは、200 で汚泥中の水銀の約 90% が蒸発し、ダイオキシン類の還元雰囲気熱分解温度である 350～400 よりも低温域で水銀のほとんどが蒸発した。蒸気圧の比較によっても 200 で汚泥を加熱処理することで水銀を蒸発させてダイオキシン類と分離することが可能であると考えられるとしている。

200 で加熱した際の水銀の形態は、360 μg/m³（3.9%）が水溶性、8800 μg/m³（96.1%）が非水溶性であり、大部分が金属水銀であったとしている。この金属水銀は、排水処理設備でキレート錯体に固定された水銀が、200 で加熱した際にキレート剤のキレート形成基が切れて、金属水銀となって蒸発すると考えられるとしている。

・水銀セル塩化アルカリ製造から発生する水銀を含む廃棄物の加熱実験（下線は当資料作成者による）（文献 8）

対象廃棄物は、米国の有害廃棄物、K106、D009 である。いずれも多様な性状を示すが、K106 は硫化水銀ろ過物を含むフィルター・ケーキで、HgS と珪藻土やセルロースなどのろ材を含み、D009 は汚水溜めのスラッジや土壌、変質したグラファイト、活性炭、塩素化されたゴム、プラスチック（PVC、PP、PE）、金属、木や布、紙などのその他の廃材を含む。K106 中の水銀のほとんどは HgS であり、元素水銀及び塩化物はこれより少なかった。D009 はほとんどが元素水銀で、塩化物、酸化物、硫化物はこれより少なかった。

熱力学的な検討を経た、室内燃焼試験からは以下の結果が得られている。

- (1) 石英製のチューブ反応器を用いて、20g の試料を次の条件で熱した：温度（650～800）、時間（40～240分）、ガス流量 0.5～1.0L/分、ガス組成（空気あるいは窒素、乾燥あるいは水蒸気飽和）、投入物組成（K106 及び D009 廃棄物に、異なる量の NaCl、金属水銀、HgS、Cu、Pb、珪藻土、セルロース、Ca(OH)₂、KCl）。上記の範囲内のガス流量、温度、雰囲気、時間で試験した結果のか焼物は、EPA の総水銀含有量 260ppm を大きく下回り、EPA の変更 TCLP 溶液中の総水銀含有量 200 µg/L(ppb)を下回った。廃棄物への NaCl 及び Ca(OH)₂、KCl、Cu、Pb、珪藻土、セルロースの添加は、水銀の除去に影響しなかった。NaCl の熱加水分解による HCl の生成について、塩を 15%含む珪藻土と純粋塩を用い湿度 25%の空气中で 800、60 分で検討した結果、加水分解された塩は 3～5%で、HCl の生成は限定されるであろうことが示された。
- (2) 石英製ロータリーキルン(径 4 インチ、長さ 10 インチ、容積 132 立方インチ、試料 114g まで)を用いて、チューブ反応器で良好であった試験条件を確認試験を行った。当初 800 で試験したところ、多分共融塩混合物が形成されたためにキルン壁に付着が生じた。温度を 750 及び 650 に下げたところ、水銀の回収率を損なうことなく、この問題を解消できた。良好な水銀除去率を得るには、投入する固形物重量に対する空気流量の比が重要であった。この比はキルン形態によって決まると考えられるが、十分な空気流量と十分な混合の重要性が確立された。か焼物は約 5ppm の総水銀を含み、TCLP 溶液は 2ppb 未満の水銀を含んでいた。

この結果を踏まえ、パイロット規模の試験が行われた(結果未入手)。

< 概要整理対象文献 >

GMA の関連箇所の抜粋を章末資料 3 に、文献 1～8 の要約を資料編に添付する。(文献 A の抜粋は添付していない。)

A U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Draft Technical Support Document for HWC MACT Standards, Volume I: Description of Source Categories (February 1996)

(http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/combust/tech/tsd_v1.pdf)

- 1 HAWK G G, AULBAUGH R A, High vacuum indirectly-heated rotary kiln for the removal and recovery of mercury from air pollution control scrubber waste.(大気汚染抑制スクラバー廃棄物内水銀の除去や回収用の高真空・間接加熱式回転炉)、Waste Manag (Oxf) VOL. 18 NO. 6/8; PAGE. 461-466; (1998)
- 2 COTTEN G B, ROTHERMEL J S, SHERWOOD J, HEATH S A, LO T Y R,、Mercury Retorting of Calcine Waste, Contaminated Soils, and Railroad Ballast at the Idaho National Engineering Laboratory.(アイダホ国立工学研究所におけるか焼廃棄物,汚染土壌及び鉄道道床の水銀レトルト乾溜)、US DOE Rep INEL-95-00462; PAGE. 13P; (1996/02/28)
- 3 KOSHINSKI C J, MCLAUGHLIN J B, WEYAND T E, Removal and recovery of mercury from mixed wastes.(混合廃棄物からの水銀の除去と回収)、Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996; PAGE. 181-187; (1996)
- 4 金子博太郎、化学機械 間接加熱式汚染土壌浄化設備、産業機械 NO. 614; PAGE. 10-13
- 5 CHRISTIANSEN O B, BROWN B, Control of Heavy Metals and Dioxins from Hazardous Waste Incinerators by Spray Dryer Absorption Systems and Activated Carbon Injection.(スプレー乾燥塔吸収システムと活性炭注入法による有害廃棄物焼却炉からの重金属及びダイオキシンの抑制)、Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc VOL. 85th NO. Vol 10; PAGE. 92.41.06,1-12; (1992)
- 6 PAUR H-R, BUECHELE H, SCHRADER C, BOLIN P, WINKLER W M, Removal and measurement of mercury in the thermal treatment of wastes.(廃棄物熱処理における水銀除去と測定)、ASME FACT (Am Soc Mech Eng Fuels Combust Technol Div) VOL. 23 NO. Vol.1; PAGE. 443-448; (1999)
- 7 高尾彰一, 宇治貞宏, 菊池昭二美, 岡島重伸, 小島健, 服部孝一, 矢野浩三、洗煙排水中ダイオキシン類及び洗煙汚泥中の水銀の挙動について、全国都市清掃研究発表会講演論文集 VOL. 22nd; PAGE. 333-335
- 8 KENNEY C W, HANSEN B J, Development of a process for treating chlorine industry wastes: treatability tests and process development study.(塩素工業の廃棄物処理工程の開発: 処理可能性試験とプロセス開発研究)、Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996 PAGE. 193-200; (1996)

3.3 我が国における水銀を含む廃棄物の処理が可能な施設について

平成 17 年度に実施予定の実規模試験（水銀を含む POPs 廃農薬等の無害化処理試験）の対象施設の選定のため、許可施設（水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設）を把握することとした。

水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設（水銀を含有する特定有害廃棄物の処理の許可を持っていなくても、例えば、水銀を含む廃酸、廃アルカリの処理許可と汚泥の処理の許可を持っている施設等も含める。但し、処理法が 焼却、 ばい焼、 溶融、 金属回収、 焼結のいずれかである施設に限る）は、全国に 15 施設あった。

表 3-1 水銀を含有する特別管理産業廃棄物の処理の許可を持っている施設

	都道府県	施設名	処理技術
1	北海道	野村興産(株)	ばいしょう、固化
2	岩手県	クボタリテックス(株)	焼却処理
3	茨城県	中央電気工業(株)	溶融固化
4	千葉県	日本パール(株)	焼却
5	愛知県	サンエイ(株)	焼却
6	三重県	三重中央開発(株)	焼却、焙焼（焼成）
7	福井県	(株)北陸油化	焼却、灰溶融
8	広島県	東邦亜鉛(株)	焼結
9	山口県	共英製綱(株)	溶融・焼却
10	山口県	共栄リサイクル(株)	溶融・焼却
11	愛媛県	住友金属鉱山(株)	金属回収
12	いわき市	呉羽環境(株)	焼却・熱分解、中和、薬品処理、酸化・還元、不溶化
13	千葉市	ジャパンリサイクル(株)	焼却
14	下関市	中央工業(株)	焼却
15	北九州市	光和精鉱(株)	塩化揮発法による金属回収

章末資料2 水銀化合物の物理化学的性状

	物理的性状	沸点 ()	融点 ()	比重 (水 = 1)	水への 溶解性	蒸気圧	相対蒸気 密度 (空気 = 1)	20 での蒸気 / 空気混合気 体の相対密度 (空気 = 1)	昇華点	引火点	発火点
水銀	無臭、銀色の流動性 液状重金属	357	-39	13.5	溶けない	0.26Pa (20)	6.93	1.009			
農薬に含まれる主な水銀化合物											
塩化水銀()	白色の結晶または粉 末	302	276	6.5g/cm ³	7.4g/100ml (20)	0.1Pa (20)					
塩化メチル水銀*	白色結晶、特異臭		170	4.063							
塩化エチル水銀 (EMC)*	銀色薄片状の結晶		192.5 ~ 196								
(ヒド'ロ'ジ'エチル'アト)ヒ' ス(エチル水銀)(EMP)*	固体		176**		230g/1L**						
オキシシアン化水 銀(II)*	白色又は微灰色の結 晶又は結晶性粉末			4.44	13000ppm						
酢酸フェニル水銀 (PMA)	無臭で、白色または 白色 ~ 黄色の吸湿性 の結晶性粉末		148 ~ 153		0.44g/100ml (20)	0.016Pa (25)	11.6	1		37.8 (C.C.)	
塩化フェニル水銀 (PMC)**			245 ~ 251		10ppm						
ヨウ化フェニル水 銀(PMI)**			269		4ppm						
ホウ酸フェニル水 銀*	結晶性粉末		112 ~ 113		可溶						
その他の水銀化合物											
塩化水銀()	白色結晶性粉末		400*	7.15g/cm ³	溶けない				400 ~ 500		
酸化水銀()	黄、橙黄あるいは赤 色の、結晶性で重い 粉末		500 (分解)	11.1g/cm ³	溶けない						
臭化水銀(I)*	白黄色の正方晶系結 晶又は粉末、無臭、 昇華性		390 (分解)	7.307	不溶		19.3				

章末資料 2 水銀化合物の物理化学的性状 (続き)

	物理的性状	沸点 ()	融点 ()	比重 (水 = 1)	水への 溶解性	蒸気圧	相対蒸気 密度 (空気 = 1)	20 での蒸気 / 空気混合気 体の相対密度 (空気 = 1)	昇華点	引火点	発火点
臭化水銀(II)*	白色結晶又は結晶性粉末。白色又は帯微黄色結晶又は結晶性粉末、昇華性	322	237	6.109	冷水に溶けにくく熱水に溶ける	1.33 ~ 32.1					
硝酸フェニル水銀	白色の結晶または灰色の結晶性粉末		176 ~ 186		溶けにくい						
硝酸水銀(I)*	無色の結晶				少量の水に溶けるが多量の水を加えると黄色の沈殿を生じる						
硝酸水銀()	無色の結晶または吸湿性の粉末		79	4.4g/cm ³	よく溶ける						
酢酸水銀()	白色の結晶または白色の結晶性の粉末		178	3.28g/cm ³	40g/100ml (20)						
硫酸水銀()	白色の結晶性粉末		融点(450)以下で分解する	6.5g/cm ³	反応する						450
ジメチル水銀	無色の液体	93 ~ 94	-43	2.961g/cm ³	溶けない			1.5		5	
ジエチル水銀*	無色の液体	159		2.466g/cm ³	水に不溶						
ジイソプロピル水銀*	液体	63					9.9				
ジブチル水銀*	液体	105		1.779		14.4hPa					
ジプロピル水銀*	無色液体	190		2.0208	不溶						
シアン化水銀(II)	無色、正方晶系柱状晶又は白色粉末		320 (分解)	3.996	330000ppm						
チオシアン化水銀*	白色粉末、白から微黄色の粉末、無臭				冷水には少し温めるとより多く溶ける。水にはほとんど溶けない						

出典) 日本語版 ICSC、*Kis-Net、**最新農薬データブック(1989年版)(ソフトサイエンス社)

(前略)

8 Prevention and control technologies and practices

(中略)

8.3 Reducing mercury releases

(中略)

8.3.1 Nature of mercury emissions

629. In order to fully appreciate the relevance of various emission control technologies, it is first necessary to review the context of these mercury emissions (Pacyna and Pacyna, 2000, as modified by US comments to an earlier draft of this report).

- Concentrations of mercury in coals and fuel oils vary substantially depending on the type of fuel and its origin. The mercury in coal may be associated with the organic or the inorganic constituents (mineral matter) of coal. When it is associated with mineral matter such as sulfides it can often be removed by physical coal cleaning techniques. The removal of mercury from the organic fraction of coal is much more difficult and costly.
- Most of the processes generating atmospheric emissions of mercury employ high temperature. During these processes, including combustion of fossil fuels, incineration of wastes, roasting and smelting operations in non-ferrous and ferrous metallurgy, and cement production, mercury introduced with input material volatilizes and is converted to elemental mercury (Hg^0) in the high temperature region of the process. As the flue gas is cooled to flue gas cleaning temperatures the mercury may remain as Hg^0 or part of it may be oxidized to ionic mercury [$\text{Hg}(\text{II})$]. Further, Hg^0 and/or $\text{Hg}(\text{II})$ may be adsorbed onto particles to form particle-bound mercury [$\text{Hg}(\text{p})$]. The relative magnitude of Hg^0 , $\text{Hg}(\text{II})$, and $\text{Hg}(\text{p})$ in flue gas is called the speciation of mercury.
- Mercury oxidization can result from gas-phase or gas-solid reactions (heterogeneous reactions). Laboratory experiments and thermal-chemical studies have implicated atomic chlorine (Cl) and nitrogen oxide (NO_2) as two potential oxidizing agents. Thermal-chemical equilibrium studies indicate that the preferred oxidation product is HgCl_2 when sufficient chlorine is present in the fuel or waste (i.e., when the concentration of chlorine is substantially higher than the concentration of mercury in the flue gas). Fly ash and other surfaces within the combustion system can catalyze or mediate mercury oxidization reactions. Major factors that affect mercury speciation are the fuel (or waste)

composition, the combustion conditions, and the type of flue gas cleaning methods used.

- Various technologies within the same industry may generate different amounts of atmospheric emissions of mercury. It can be generalized for conventional thermal power plants that the plant design, particularly the burner configuration, fly ash characteristics, etc., have an impact on the emissions.³
- The major parameters that determine the amount and characteristics of mercury emitted to the atmosphere from high-temperature processes are the amount and speciation of mercury entering the flue gas cleaning devices, the type of flue gas cleaning devices used, the concentrations of other constituents (chlorine, NO_x), and the temperature at which the flue gas cleaning devices are operated.

8.3.2 Available options

630. The options available for reducing mercury releases from various processes may be organized in two categories: non-control-technology options, and control- technology options.

631. The best-known **non-control-technology options** include such measures as:

- Conversion to natural gas, oil, or a non-fossil power generating technology;
- Improved energy efficiency (reductions of CO₂-emissions as foreseen in the Kyoto Protocol to the UN Framework Convention on Climate Change are expected to help reduce mercury emissions from fossil fuel power generation);
- Banning mercury in products;
- Taxes or other disincentives to the use of mercury in products; and
- Product labeling.

³ Cyclone- and pulverized coal- (PC) fired boilers both operate at temperatures that volatilise the mercury in coal and convert it to Hg⁰ in the high-temperature regions of the furnace. The difference in stack emissions of mercury from these two types of units is probably due to the amount and characteristics of fly ash. In cyclone-fired units most of the mineral matter is converted to slag, which is removed in a molten form in the bottom of the combustion unit. A relatively small amount of the mineral matter is converted to fly ash, which in turn contains a relatively small amount of unburned carbon. In PC-fired boilers, approximately 90 percent of the coal mineral matter is converted to fly ash. The use of low- NO_x burners tends to increase the amount of carbon in fly ash, increasing the amount of mercury that is adsorbed and subsequently captured as Hg(p) in a downstream electrostatic precipitator (ESP) or fabric filter (FF).

A similar phenomenon has been observed in systems that burn municipal solid waste. Some mass-burn-water-wall incinerators exhibit very good combustion and low fly ash carbon concentrations. Well operated mass-burn units equipped with spray dryer and fabric filters (SD/FFs) exhibit little if any mercury capture. Alternatively, US tests on one refuse-derived-fuel (RDF) combustor equipped with a SD/FF exhibited mercury captures ranging from 96 to 99 percent. In a similar fashion, fluidized bed incinerators typically emit relatively large amounts of fly ash with a high carbon content. While improved mercury capture by fly ash sometimes correlates with low NO_x emission, there does not appear to be a cause

632. Banning and taxes are reasonably self-explanatory. Product labelling has advantages and disadvantages, but has proven rather effective in some cases, in combination with other measures. For example, in the case of consumer batteries, consumers paid significant attention to labels concerning the content of mercury and cadmium.

633. Control-technology options for reducing releases may be thought of in the following three categories, which are further elaborated in the next section:

- A. Pre-treatment measures;
- B. Combustion modifications; and
- C. Flue gas cleaning or end-of-pipe controls.

634. It should be noted that the descriptions of techniques and technologies for emission reductions that follow are general, and not intended to prescribe methods or equipment that should be used to control mercury releases from any specific site or plant. The ultimate appropriateness and effectiveness of any given technique or technology is site specific, and needs to take into consideration local circumstances.

8.3.3 Reducing mercury emissions from utility and non-utility boilers and incinerators⁴

A. Pre-treatment measures

635. **Pre-treatment** measures typically include coal washing, hand-sorting of waste at an incinerator or disposal site, the production of refuse-derived fuel at an incinerator site, or the separation of waste at a material recycling and handling facility.

B. Combustion modifications

636. **Combustion modifications** act to change the combustion process. These modifications may be used to reduce mercury concentrations in the process flue gas, or they may be used to change the characteristics of the flue gas stream so that mercury is more easily captured in downstream flue gas cleaning equipment. The modifications may include using technologies such as fluidized bed combustor, mass burn/waterwall combustor, low-NO_x burner, etc.

637. As an example, combustion modification-based low-NO_x technologies should reduce mercury emissions in the exhaust gases due to lower operating temperatures, although very limited information on this technology makes it difficult to draw firm conclusions. While some sources indicate that a reasonable reduction can be achieved,

and effect relationship between the flue gas concentration of NO_x and mercury capture.

⁴ For considerably more detail about recent US developments in this field, the reader is invited to consult US EPA (1998), Brown *et al.* (1999) and US EPA (2002).

other preliminary results of staged combustion in atmospheric fluidized bed combustion (AFBC) units indicated that low-NO_x had little effect on trace element emissions.

638. Switching to the same type of fuel, but with lower mercury content, which does not involve pretreatment, may also be considered a combustion modification.

639. Other examples of modifications that can potentially be used to improve capture of mercury are combustion modification techniques that increase the carbon content and subsequent mercury adsorption capacity of fly ash. Increased fly ash carbon content occurs during the use of low-NO_x burners or the use of a NO_x control technology called reburning. This results from fuel-rich regions within the combustion system. While increased mercury capture has been shown to occur with increased fly ash carbon, this phenomenon has not been used in commercial practice for the control of mercury emissions, and it should be considered a potential control option that might be available in the future.

C. Flue gas treatment (end-of-pipe) controls

640. **Flue gas treatment, or end-of-pipe, controls** are currently deployed for control of SO₂, NO_x, and PM: SO₂ controls include a variety of wet and dry scrubbers; NO_x may be controlled by selective catalytic or selective non-catalytic reduction; and PM may be controlled by fabric filters (FFs) or electrostatic precipitators (ESPs). There has been extensive testing of the mercury removable capabilities of these systems on a wide range of coal-fired utility boilers in the USA. The average results ranged from 0 to 96 percent dependent on a variety of factors as described in detail below. Generally speaking:

- A specific technology, or combination of technologies, produced a range of mercury reduction for any coal type;
- The type of coal strongly affected the mercury control achieved, with average percent removal increasing as coal “rank” increased from lignite through subbituminous to bituminous. Within any given rank, a range of removals was achieved. Note also that world coals represent a wider range of coal rank (e.g. brown coal) and characteristics (e.g. sulfur, ash) than US coals.

641. Additional mercury control can be achieved by injection of a sorbent (carbon-and/or calcium-based) prior to the flue gas treatment system. These technologies are currently under development and demonstration in the USA, but are not yet commercially deployed.

642. Research so far has indicated that the most cost-effective approach to mercury control may be an integrated multipollutant (SO₂, NO_x, PM, and mercury) control technology. A number of these technologies are in the pilot-scale development stage in the USA, but have generally not yet been demonstrated at full-scale. Recent Swedish

experience has demonstrated the economic as well as technical efficiency of such systems in full-scale waste incinerators and utility burners (Hylander *et al.*, 2002, as cited in comments from Uppsala University, Sweden).

643. The potential impact of mercury control technology on by-product utilization and/or disposal needs to be evaluated. For example, increased mercury concentration in the gypsum collected in flue-gas scrubbers may exceed the level permitted in wallboard; or an increased carbon content in the by-product may limit its use in aggregate used for road surfacing. Furthermore, any by-product must be in a stable form for disposal if it cannot be utilized. Either of these potential impacts would affect the cost-effectiveness of the process.

644. The major mercury capture mechanisms include the adsorption of mercury onto solid surfaces and the solvation of mercury in liquid scrubbers. Mercury can be adsorbed onto fly ash or entrained sorbent particles for subsequent capture in particulate matter (PM) control devices. Mercury can also be captured in packed beds containing a variety of sorbents.

645. Distribution of mercury within the various streams of wet flue gas desulfurisation (FGD) systems has been studied in a number of countries. These studies have shown that mercury capture in wet FGD systems depends on the rank of coal burned, and the design and operating conditions of the FGD system. Wet FGD scrubbers were generally preceded by PM control devices (i.e., ESPs or FFs). The total amount of mercury captured in a boiler equipped with a scrubber depended on the amount of mercury captured in the upstream PM control device and the soluble Hg^{2+} captured by the scrubber. Flue gas from the exhausts of units burning bituminous coals exhibited higher levels of Hg^{2+} than flue gas from burning of lower rank coals; this mercury was readily captured in the PM control device and downstream scrubber. Mercury in the exhausts of units burning low rank coals tended to be Hg^0 , and mercury capture in these units tended to be minimal. The scrubber chemistry must also be controlled to insure that Hg^{2+} that is dissolved in the scrubber liquor is not converted back to Hg^0 and re-entrained in the flue gas. Scrubber sludges must also be handled in an environmentally acceptable manner.

646. Pacyna reported that some wet FGD systems are unable to remove more than 30 percent of the mercury in the flue gas, but in general the removal efficiency ranges from 30 to 50 percent (Pacyna and Pacyna, 2000). Short-term tests in the USA have exhibited emission reductions for units firing bituminous coals that range from 40 to 95 percent. The best capture was found for a unit equipped with a FF and a wet limestone (a type of FGD) scrubber.

647. Soluble forms of mercury can be captured in wet scrubbers. Soluble forms of mercury include mercuric chloride [Hg(Cl₂)] and other ionic forms of mercury. Hg⁰ is relatively insoluble in aqueous solutions and it must either be adsorbed onto a solid, or it must be oxidized to an ionic form that can be captured by scrubbing. Wet FGD systems used on units burning bituminous coal (which emit relatively more of the water soluble ionic mercury) perform much better than do such systems on units burning subbituminous coal (which emit relatively more non-soluble elemental mercury).

648. Major factors that affect mercury speciation are the fuel (or waste) composition, the combustion conditions, and the type of flue gas cleaning methods used. Coal rank and chlorine content are extremely important factors in the speciation and capture of mercury with different types of air pollution control technologies. In the USA, bituminous coals tend to have relatively high concentrations of chlorine (Cl). This can result in the oxidization of Hg⁰ to Hg²⁺ (primarily HgCl₂). The Hg²⁺ can be adsorbed onto fly ash carbon and captured in an ESP or FF. Bituminous pulverized-coal (PC) fired boilers equipped with an ESP or FF may exhibit total mercury captures ranging from 20 percent to more than 90 percent. The higher levels of capture are believed to be associated with a higher fly ash carbon content. However, carbon in fly ash can negatively impact its use as a by-product in concrete, as well as negatively impact plant heat rate. Units that burn bituminous coal, and that are equipped with dry flue gas desulfurization (FGD) scrubbers or wet FGD scrubbers, also exhibit high levels of mercury capture. In contrast, low rank US coals (subbituminous coal and lignite) are alkaline, have a relatively low chlorine content, and have fly ash with a low carbon content. Mercury in the exhausts of plants burning low rank coals tends to be predominately Hg⁰. The capture of mercury from the flue gas from these plants tends to be low, whether the units are equipped with an ESP, FF, dry FGD scrubber, or wet FGD scrubber.

649. Conventional mercury measurement methods must be carefully performed to effectively determine the critical speciation distribution (i.e., Hg⁰/Hg²⁺). In addition, continuous emission monitors (CEMs), intended to provide a direct determination of either total Hg⁰ and/or Hg⁰ and Hg²⁺ are currently under development and evaluation in the field.

(1) Wet FGD systems

650. Distribution of mercury within various streams of the wet FGD system was studied in a number of countries. The relatively low temperatures found in wet scrubber systems helped many of the more volatile trace elements to condense from the vapour phase and thus to be removed from the flue gases. Due to the special characteristics of mercury, wet FGD facilities are sometimes unable to remove more than

30 percent of the mercury in exhaust gases. In general, however, removal efficiency for mercury ranges from 30 to 50 percent (Pacyna and Pacyna, 2000).

651. Removal of trace elements from exhaust gases by wet FGD systems has been studied in the Netherlands, where only pulverized coal-fired dry-bottom boilers are used, equipped with a high-efficiency electrostatic precipitator (ESP) and an FGD design that consists of a wet lime/limestone-gypsum process with “prescrubber.” Mostly bituminous coals (lower mercury content) imported mainly from the USA and Australia are burnt. In one study the mercury concentration upstream of the FGD system was 3.4 g/m³ and downstream was 1.0 g/m³. The relative distribution of mercury among bottom ash, collected pulverised-fuel ash and fly-ash in the flue gases and in the vapour phase was about 10 percent on fine particles and about 90 percent in vapour phase. 87 percent of the mercury content of the coal was released in the flue gases, and up to 70 percent of that was removed by the wet FGD system. About 60 percent of mercury removal takes place in the prescrubber and about 40 percent in the main scrubber. These mercury removal stages are summarized in figure 8.2 below (Pacyna and Pacyna, 2000).

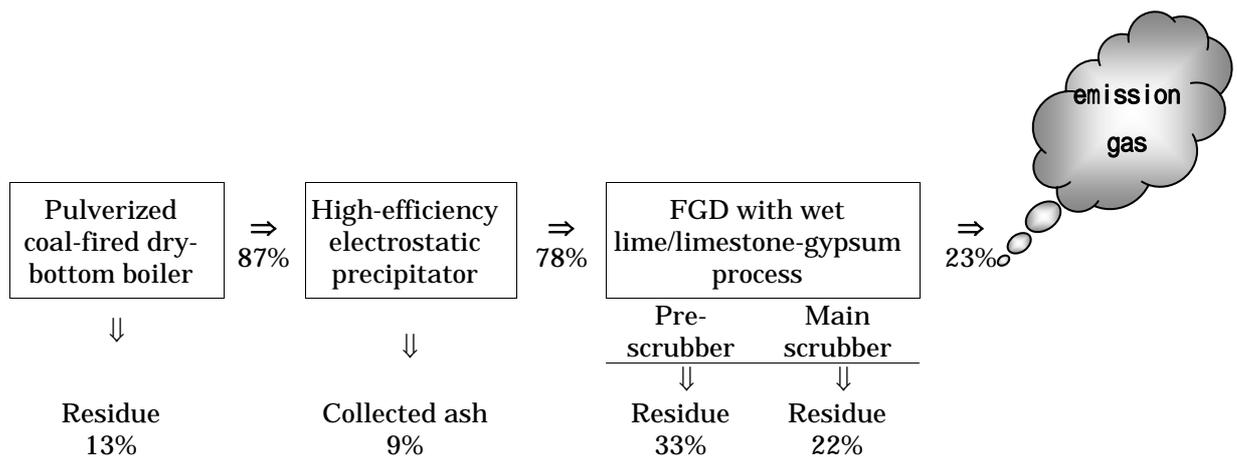


Figure 8.2 Reducing mercury emissions with wet FGD systems

652. Mercury mass balances are difficult to make. They are dependent on equipment configurations and operating conditions used at each individual site. For example, the partitioning of mercury among bottom ash (residue), collected fly ash, scrubber residues, and stack emissions may vary substantially depending on the coal rank, the boiler design, plant operating conditions, and the flue gas cleaning methods used.

(2) Dry FGD systems

653. Retention of vapour phase mercury by spray dryers has been investigated in Scandinavia and the USA for coal combustors and for incinerators. In summary, the overall removal of mercury in various spray dry systems varied from about 35 to 85 percent. The highest removal efficiencies were achieved in spray dry systems fitted with downstream

fabric filters (Pacyna and Pacyna, 2000).

(3) Mercury-bearing particle emissions

654. Coal-fired power plants and municipal incinerators are most frequently equipped with either electrostatic precipitators (ESPs) or fabric filters. ESPs are particularly efficient in removing all types of particles with diameters larger than 0.01 μm , including those bearing mercury after condensation within exhaust gases. Particles containing trace elements are concentrated mostly in two size ranges:

1) at ca. 0.15 μm diameter and 2) between 2 and 8 μm diameter. Mercury can be found on particles in both size ranges. ESPs can tolerate operating temperatures as high as 720 K (Pacyna and Pacyna, 2000).

655. **Fabric filters** are also used in coal-fired power plants. The particle collection efficiency (not the same as the mercury collection efficiency) is always very high, and even for particles of 0.01 μm diameter, exceeds 99 percent. However, the durability of fabric filters is very dependent upon the working temperature and their resistance to chemical attack by corrosive elements in exhaust gases. The temperature of exhaust gases often exceeds the temperature tolerance for fabric filter material, and therefore limits the application of fabric filters (Pacyna and Pacyna, 2000). According to comments from the US, fabric filters capable of temperatures seen in coal-fired boilers are available in the US.

656.

(中略)

D. Control of incinerator emissions

661. Various countries rely to a greater or lesser extent on controlled waste **incineration**, which reduces the waste volume and (optimally) makes use of the energy contained in the waste materials. Because of its low boiling point, most of the mercury content of the waste evaporates during combustion, and is emitted directly to the atmosphere, unless the exhaust gas is properly controlled. In many countries emission controls on waste incinerators have been improved during the last decade, and this is reflected in decreased emissions of mercury (AMAP, 2000). In units fitted with control technologies, Pirrone *et al.* (2001) found that 35-85 percent of the mercury is removed by flue gas controls.

662. According to compliance tests recently conducted at 115 of the 167 large municipal waste incinerators, MWIs, in the USA, the average and median mercury control efficiencies for large MWIs were 91.5 percent and 94 percent, respectively. The average control efficiency at each site was based on a 3-test average determined by measuring the total flue gas concentration of mercury both before and after the control system at each site (injection

of powdered activated carbon upstream of either a spray dryer and fabric filter baghouse, or a spray dryer and electrostatic precipitator).

663. The mercury eliminated from exhaust gases is retained in incineration residues and, for some types of filtering technology, in solid residues from wastewater treatment (from the scrubbing process). These residues are generally sent to landfills or – depending upon their content of hazardous materials and other characteristics – used for special construction purposes (wallboard, roadbeds or similar). In some cases such solid residues are stored in special deposits for hazardous waste, which are additionally secured with a membrane or other cover that eliminates or reduces releases by evaporation and leaching (Pacyna and Pacyna, 2000).

664. Typical control efficiencies for a municipal waste incinerator are shown in figure 8.5 below, and a greater range of common control measures in table 8.7. Note that additional releases from deposited ashes and residues are not reflected in the figure.

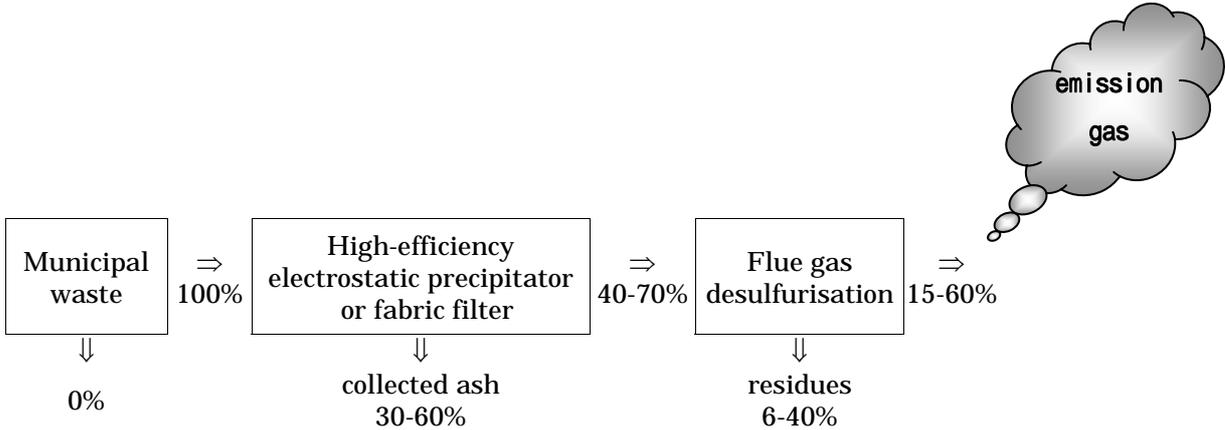


Figure 8.5 Reducing mercury emissions from waste incinerators – typical efficiencies of key technologies (based on Pirrone et al., 2001)

Table 8.7 Efficiency of common mercury control technologies for incinerators (based on Pirrone et al., 2001)

Emission source and control technologies for incinerators	Control combinations, percent reduction of mercury emissions, final concentration of mercury in effluent, etc.
Municipal waste incinerators (MWI) a) mass burn/waterwall (MB/WW) type of combustor b) high-efficiency electrostatic precipitator (ESP) c) spray dry FGD system d) downstream fabric filter ("baghouse")	(a) emits higher levels of mercury and compounds than other types of MWI (b)+(c) achieve 75% reduction, of which 50-70% by (b) (Bergstrom, 1983) (c) achieves typical 35-85% reduction, in the higher range when supplemented by (d)
Sewage sludge incinerators a) fluidized bed (FB) combustor b) multiple hearth (MH) technique	(a) emits lower levels of mercury to the atmosphere than other incinerators, and (b) emits more mercury than most

Abbreviations: ESP - Electrostatic precipitator
 FB - Fluidized bed
 FGD - Flue gas desulfurization
 MH - Multiple hearth

Note: This table does not include the use of activated carbon injection as a control option. However, recent advances in the use of this technology are mentioned in previous paragraphs.

665. For comparison, figure 8.6 shows the behaviour of mercury in a specific Japanese incinerator (data provided by the Republic of South Korea). According to measurements, 98.2 percent of the mercury in the waste moves to the emission gas treatment facility, and only 2 percent remains in slag residues. Then, 14 percent of the mercury is removed by the electrostatic precipitator and remains in the collected ash and 91 percent of the mercury that passes the electrostatic precipitator (77 percent of total mercury) is removed by the gas cleaning facility. Finally, 7 percent of the mercury originally contained in the waste is emitted to the atmosphere.

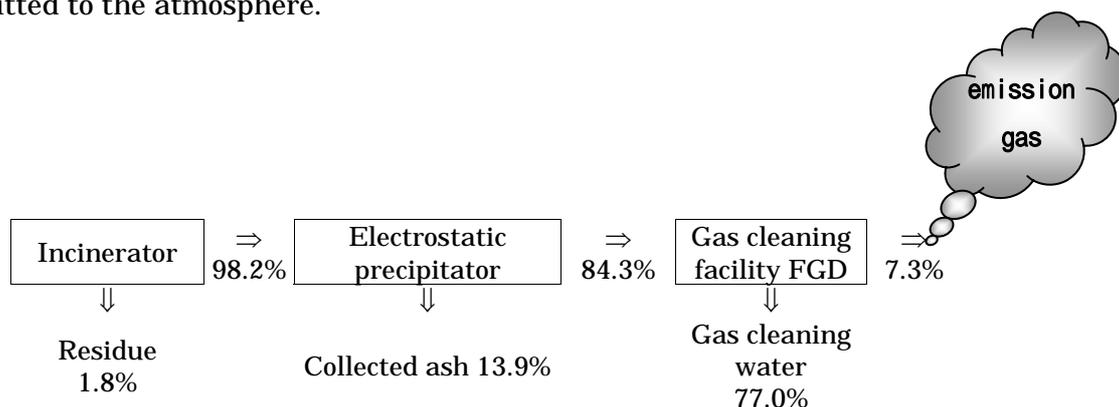


Figure 8.6 Behaviour of mercury in a Japanese incinerator (Nakamura, 1994).

(中略)

8.5 Mercury control costs and effectiveness

707. While the costs of control technologies are highly variable, depending on the country and location, local circumstances, availability of equipment and technicians, characteristics of raw material being combusted or waste being incinerated etc., this section draws on several key sources to provide some comparative estimates of these costs.

8.5.1 Costs of reducing mercury emissions from boilers and incinerators

(中略)

B. Mercury control costs for incinerators

712. Incinerators employ many of the same mercury control technologies used in utility boilers. However, the cost structure is much different, so it is useful to present them in a separate table, and to compare incinerator control costs with other incinerator control costs rather than with utility boiler control costs. Once again, it should be kept in mind that the costs calculated in table 8.13 assume that the entire cost of emission controls is allocated to mercury alone, which is clearly not representative of the real world situation. Each of the control options discussed in the table has some effect on greenhouse gases and other emissions, and these effects must be taken into consideration before final decisions on multi-pollutant control technologies are made.

713. In conclusion, the relative costs and mercury removal effectiveness of the most common control technologies applied to incinerators are presented in table 8.14. In this case activated carbon injection seems to clearly lead the field in cost effectiveness, although its ability to remove other pollutants from the flue gas is greatly limited. It is therefore combined with an electrostatic precipitator or a fabric filter.

Table 8.13 Control technologies and cost effectiveness for incinerators (US EPA, 1997)

Source	Mercury control technique	Cost effectiveness		Cost comments
		\$US/g Hg removed	Other indicators	
Municipal waste combustor (MWC)	Material separation (batteries)	\$3.19	\$0.41/metric tons MSW	Costs very community specific; results shown based on one community's program. The potential for product substitutions requires that the specific circumstances of each situation be examined; general cost estimates are not possible. Costs assume an 85% reduction; the range of costs covers two model plants. Costs equivalent to 1.3% (large unit) to 6.9% (small unit) calculated cost increase* Range of costs covers two model plants.
	Product substitution (e. g., batteries, thermometers etc.)	[see comment]	[see comment]	
	Activated carbon injection	\$0.46 – 1.92	\$0.77-3.85 metric tons MSW	
	Carbon filter beds	\$1.13 – 2.39	\$5.98-10.33/metric tons MSW	
	Polishing wet scrubber	\$3.52 – 7.31	\$5.83-14.85/metric tons MSW	Costs assume an 85 percent reduction; range of costs covers two model plants.
Medical waste incinerator (MWI)	Material separation (batteries)	less than \$3.19 [see comment]	less than \$0.41/metric tons MSW [see comment]	Costs vary on a site-specific basis; no costs were available; cost effectiveness for a hospital program would be assumed to be better than for a community program. For cost- effectiveness estimates for individual facilities, the reader should consult <i>Hospital/ Medical/ Infectious Waste Incinerators: Background Information for Promulgated Standards and Guidelines - Regulatory Impact Analysis for New and Existing Facilities</i> (EPA- 453/ R- 97- 009b)
	Good combustion, wet scrubber or dry scrubber with carbon injection	--	--	
	Switching with waste segregation		0.01-0.04% calculated cost increase*	
	Switching without waste segregation		0.02-0.09% calculated cost increase*	

* "Calculated cost increase" is the estimated cost increase in the service or product to cover the cost of these emission controls.

Abbreviation: MSW - municipal solid waste

Table 8.14 Cost-effectiveness of mercury control measures in waste incinerators (based on Pirrone et al., 2001) (ton = metric ton)

Control option	Mercury Removal efficiency	Costs			
		Investment		Operation & maintenance	
	(percent)	(\$US 1000/ton waste)		(\$US 1000/ton waste/yr)	
Municipal waste combustor capacity of MWC		~180 t/day	~2000 t/day	~180 t/day	~2000 t/day
ESP only	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FF only	29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
ESP or FF + carbon filter bed	99	31.7	80.0	6.5	15.6
Activated carbon injection + ESP or FF	50-90+	0.3	0.8	0.25	1.3
Polishing wet scrubber + ESP or FF	85	10.3	22.9	1.9	4.9
Medical waste incinerator capacity of MWI	(percent)	(\$US 1000/ton waste)		(\$US 1000/ton waste/yr)	
		~60 kg/hr	~460 kg/hr	~60 kg/hr	~460 kg/hr
ESP only	10	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
FF only	29	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Activated carbon injection + FF	50-90+	56.5	127.0	89.0	84.0
Polishing wet scrubber + FF	85	400.0	400.0	100.0	100.0

Abbreviations: ESP - Electrostatic precipitator
 FF - Fabric filter (baghouse)
 FGD - Flue gas desulfurization
 SDA - Spray dryer absorber

MWh - Megawatt-hours
 MWC - Municipal waste combustor
 MWI - Medical waste incinerator

(後略)

第4章 作業環境大気中及び排ガス中に含まれる農薬に対する曝露対策検討調査

4.1 調査の目的

作業環境大気中及び作業環境中の空気を処した装置からの排ガスに含まれる POPs 等農薬への曝露が想定される状況の整理及び作業における曝露防止対策の整理を目的に、国内、海外の関連情報の収集・整理を行い、埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアルの修正の必要性について検討した。

4.2 POPs 等への曝露低減対策に関する情報の整理

4.2.1 労働衛生関係法令等における関係する規定

下記のとおり、ガスや蒸気、粉じん、有害物を扱う作業場では、これらに起因する健康障害を防止するため、局所排気や換気、排気処理、粉じんの飛散防止、関係者以外の立ち入り禁止措置及び、保護具の常備が求められる。

労働安全衛生法

第22条 事業者は、次の健康障害を防止するため必要な措置を講じなければならない。

1. 原材料、ガス、蒸気、粉じん、酸素欠乏空気、病原体等による健康障害
2. 放射線、高温、低温、超音波、騒音、振動、異常気圧等による健康障害
3. 計器監視、精密工作等の作業による健康障害
4. 排気、排液又は残さい物による健康障害

第23条 事業者は、労働者を就業させる建設物その他の作業場について、通路、床面、階段等の保全並びに換気、採光、照明、保温、防湿、休養、避難及び清潔に必要な指定その他労働者の健康、風紀及び生命の保持のため必要な措置を講じなければならない。

第24条 事業者は、労働者の作業行動から生ずる労働災害を防止するため必要な措置を講じなければならない。

第25条 事業者は、労働災害発生の急迫した危険があるときは、直ちに作業を中止し、労働者を作業場から退避させる等必要な措置を講じなければならない。

労働安全衛生規則

第三編 衛生基準

第一章 有害な作業環境

(有害原因の除去)

第五百七十六条 事業者は、有害物を取り扱い、ガス、蒸気又は粉じんを発生し、有害な光線又は超音波にさらされ、騒音又は振動を発生し、病原体によつて汚染される等有害な作業場においては、その原因を除去するため、代替物の使用、作業の方法又は機械等の改善等必要な措置を講じなければならない。

(ガス等の発散の抑制等)

第五百七十七条 事業者は、ガス、蒸気又は粉じんを発生する屋内作業場においては、

当該屋内作業場における空気中のガス、蒸気又は粉じんの含有濃度が有害な程度にならないようにするため、発散源を密閉する設備、局所排気装置又は全体換気装置を設ける等必要な措置を講じなければならない。

（内燃機関の使用禁止）

第五百七十八条 事業者は、坑、井筒、潜函(かん)、タンク又は船倉の内部その他の場所で、自然換気が不十分なところにおいては、内燃機関を有する機械を使用してはならない。ただし、当該内燃機関の排気ガスによる健康障害を防止するため当該場所を換気するときは、この限りでない。

（排気の処理）

第五百七十九条 事業者は、有害物を含む排気を排出する局所排気装置その他の設備については、当該有害物の種類に応じて、吸収、燃焼、集じんその他の有効な方式による排気処理装置を設けなければならない。

（排液の処理）

第五百八十条（略）

（粉じんの飛散の防止）

第五百八十二条 事業者は、粉じんを著しく飛散する屋外又は坑内の作業場において、注水その他の粉じんの飛散を防止するため必要な措置を講じなければならない。

（騒音を発する場所の明示等）

第五百八十三条の二（略）

（騒音の伝ばの防止）

第五百八十四条（略）

（立入禁止等）

第五百八十五条 事業者は、次の場所には、関係者以外の者が立ち入ることを禁止し、かつ、その旨を見やすい箇所に表示しなければならない。

（一～四 略）

五 ガス、蒸気又は粉じんを発散する有害な場所

六 有害物を取り扱う場所

（七略）

2 労働者は、前項の規定により立入りを禁止された場所には、みだりに立ち入ってはならない。

（表示等）

第五百八十六条（略）

第二章 保護具等

（呼吸用保護具等）

第五百九十三条 事業者は、著しく暑熱又は寒冷な場所における業務、多量の高熱物体、低温物体又は有害物を取り扱う業務、有害な光線にさらされる業務、ガス、蒸気又は粉じんを発散する有害な場所における業務、病原体による汚染のおそれの著しい業務その他有害な業務においては、当該業務に従事する労働者に使用させるために、保護衣、保護眼鏡、呼吸用保護具等適切な保護具を備えなければならない。

(皮膚障害防止用の保護具)

第五百九十四条 事業者は、皮膚に障害を与える物を取り扱う業務又は有害物が皮膚から吸収され、若しくは侵入して、中毒若しくは感染をおこすおそれのある業務においては、当該業務に従事する労働者に使用させるために、塗布剤、不浸透性の保護衣、保護手袋又は履(はき)物等適切な保護具を備えなければならない。

(騒音障害防止用の保護具)

第五百九十五条 (略)

(保護具の数等)

第五百九十六条 事業者は、前三条に規定する保護具については、同時に就業する労働者の人数と同数以上を備え、常時有効かつ清潔に保持しなければならない。

作業環境管理濃度〔昭和63年労働省告示第79号〕

埋設農薬の掘削・保管に類する作業場は、作業環境測定(法 65 条)を行うべき事業場(労働安全衛生法施行令)に該当しない。また、POPs 等物質は作業環境管理濃度の対象物質とされていないため、値は設定されていない。

なお、以下の水銀化合物について設定されている。

物の種類		管理濃度(25 度、1 気圧)
4	アルキル水銀化合物(アルキル基がメチル基又はエチル基である物に限る)	0.01 mg/m ³ (水銀として)
20	水銀及びその無機化合物(硫化水銀を除く)	0.25 mg/m ³ (水銀として)

4.2.2 日本産業衛生学会(JSOH)の評価

職場における有害物質等の要因による労働者の健康障害を予防するための手引きに用いられることを目的に、JSOH は化学物質の評価を行っている。

許容濃度とは、労働者が 1 日 8 時間、週 40 時間程度、肉体的に激しくない労働強度で有害物質に曝露される場合、当該有害物質の平均曝露濃度がこの数値以下であれば、ほとんど全ての労働者に健康上の悪い影響は見られないと判断される数値である。

また、発ガン物質について、JSOH は、IARC が発表している発ガン物質分類を基本的に妥当なものとして判断し、これに他の様々な情報を加えて評価を行っている。

以下に、POPs 等物質に関する評価をまとめる。

表 4-1 日本産業衛生学会(JSOH)の評価(2004～2005年版)

物質	許容濃度	発ガン性(2)	気道感作性	皮膚感作性
ヘキサクロロシクロヘキサン(BHC)	設定されていない	第2群B	-	-
DDT	設定されていない	-	-	-
アルドリン	設定されていない	-	-	-
ディルドリン	設定されていない	-	-	-
エンドリン	設定されていない	-	-	-
クロルデン	設定されていない	第2群B	-	-
ヘプタクロル	設定されていない	第2群B	-	-
水銀	(水銀蒸気)0.025 mg/ m ³	(メチル水銀) 第2群B	-	第1群(3)(4)
チラム	設定されていない	-	-	-
有機砒素	(砒素及び化合物)0.3 μg/m ³ (砒素として)(1)	第1群	-	-
パラチオン	0.1 mg/ m ³ <u>皮膚から吸収される</u>	-	-	-
メチルパラチオン	設定されていない	-	-	-
EPN	設定されていない	-	-	-

- (1)発がんリスク増分 10^{-4} に対する値。JSOHは、この値を安全な曝露水準とみなしたり、発がんリスク増分 10^{-4} が許容できるリスク水準とみなすことは勧奨していない。値の使用は、専門家の判断による。
- (2)第1群：人間に対して発がん性がある物質、第2群A：人間に対して発がん性がある物質、証拠がより十分な物質、第2群B：人間に対して発がん性がある物質、証拠が比較的十分でない物質
- (3)第1群：人間に対して明らかに感作性がある物質。
- (4)全ての化合物に当てはまるわけではない。

4.2.3 POPs等についての作業環境中の許容濃度

(1) 各国政府・機関の設定値

各国政府・機関が設定している、作業環境中の許容濃度等を表 4-3 にまとめる。

なお、表 4-3 中の数値の意味は、表 4-2 のとおりである。

表 4-2 (1) 各国政府・機関が設定している作業環境中の許容濃度等

ACGIH TLV: American Conference of Governmental Industrial Hygienists(米国産業衛生専門家会議)のThreshold Limit Values(労働者が作業環境中で曝露される大気中の化学物質の許容濃度)	(粒子状物質の採取パラメーター) I:エアロゾルのうち吸入される部分として測定(発がん性) A3: 動物への発がん性は確認されているが、人への関係は不明 A4: 人への発がん物質とは分類されない
ACGIH TLV-NIC: ACGIH TLVの変更予定値	
オーストラリア	(発がん性) 3: 発がん性ありと疑われる(suspected)物質
カナダ、プリティッシュコロンビア州	(天井値、上限値の定義) R2: 天井値は瞬間値(発がん性) 2: 人への発がん性が疑われる(suspected) 3: 人への発がん性が考えられる(possible)(感作性) Sen:初めて曝露したときにアレルギー的反応を起こし、再曝露によってより低濃度でも症状が悪化する労働者がいる。 (胎児毒性) R2:生殖毒性の可能性あり(possible)
Germany-MAK: ドイツの最大作業場濃度(Maximal Arbeitsplatz-Konzentration)	(粒子状物質の採取パラメーター) I: エアロゾルのうち吸入される部分として測定(天井値、上限値の定義) C、D: 最上欄以外の天井値の定義(詳細は原典参照)(発がん性) 3B: in vitro試験あるいは動物研究で発がん性が認められ、他のカテゴリーに分類できない物質 4: 遺伝毒性が全く無いあるいは少ない物質(感作性) Sh:皮膚感作性の危険性(danger)(胎児毒性) C: 胎芽、胎児への影響の心配なし D: 他の胎児毒性カテゴリーへの分類が決定できない物質
香港	(発がん性) A4, A3, 2B: 詳細不明
国際ガン研究機関(IARC)	(発がん性) 2B: 人への発がん性の可能性あり(possible) 3: 人への発がん性について分類不能
アイルランド	(発がん性) 2B: 詳細不明
日本産業衛生学会(JSOH)	(発がん性) 2B: 人への発がん性の可能性あり(possible)、証拠が比較的少ない
マレーシア	(発がん性) A3: 詳細不明

表 4-2 (2) 各国政府・機関が設定している作業環境中の許容濃度等

メキシコ	(発がん性) A3: 動物への発がん物質 A4: 人への発がん物質には分類できない
オランダ	(発がん性) A3: 詳細不明
ニュージーランド	(発がん性) A3: 動物への発がん性は確認されているが、人への関係は不明
ノルウェー	(発がん性) Ca: がんを誘発する能力(potential)のある物質 (感作性) Sen: 感作性、より詳しい定義なし (遺伝性の遺伝子の変異及び構造的及びnumericalな遺伝子異常) M: 変異原性、より詳しい分類なし
ポーランド	(発がん性) Rc: 人への発がん物質
カナダ、ケベック州	(発がん性) A3: 発がん効果が動物で確認されている。
スペイン	(感作性) Sc: 皮膚接触による感作性の可能性あり (possibility) CIU: 詳細不明
スウェーデン	(感作性) Sen: 感作性、より詳しい定義なし
英国-OES: 作業曝露基準	(感作性) R43: 皮膚接触による感作性の疑い(may cause sensitization)
USA-EPA: 米国-環境保護局	(発がん性) B2: 人への発がん性が疑われる(propable)、動物を用いた研究からは十分な証拠; 疫学研究からは不十分な結果もしくは結果なし C: 人への発がん性が考えられる(possible) D: 人への発がん性について分類できない
USA-NIOSH(米国 国立労働安全衛生研究所 (National Institute of Occupational Safety and Health))、IDLH: 即座に生命及び健康に危険	(発がん性) Ca: 発がん物質、これ以上の詳しい分類なし
USA-NIOSH REL: 同上、推奨曝露限度	(発がん性) Ca: 発がん物質、これ以上の詳しい分類なし
USA-NTP: 米国 国家毒性学計画	(発がん性) RAC: 人への発がん物質であると、十分に考えられる(reasonably anticipated)
USA-OSHA(米国 労働安全衛生庁 (Occupational Safety and Health Administration))、PEL: 許容曝露限度	

表 4-3(1) 各国の作業環境中濃度関連情報

(出典: "Documentation of the TLVs® and BEIs® with Other Worldwide Occupational Exposure Values 2004," ACGIH, 2004)

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
-BHC												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.5				A3					TLVの基礎/根拠影響: 中枢神経系; 肝臓
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.5									
オーストラリア		ppm (µ/m ³)	0.008 0.10									
ベルギー		mg/m ³	0.5									
カナダ / フリッシュコロンビア		mg/m ³	0.5	1.5								
中華人民共和国		mg/m ³	0.05	0.1								
フィンランド		mg/m ³	0.5									
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.1	0.8		C	4					
国際がん研究機関							2B					
日本産業衛生学会							2B					
マレーシア		mg/m ³	0.5									
メキシコ		mg/m ³	0.5	1.5			A3					
オランダ		µg/m ³	4									2003年6月1日時点で有効
ニュージーランド		mg/m ³	0.1				A3					
ノルウェー		mg/m ³	0.5									
ポーランド		mg/m ³	0.05	0.4								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.5									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.5	1.5								
スペイン		mg/m ³	0.5									
英国-OES		mg/m ³	0.1									
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			50							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.5									
米国-NTP							RAC					

表 4-3(2) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.5									
-BHC												
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.5	4								及び 異性体の混合物
国際がん研究機関							2B					
日本産業衛生学会							2B					
米国-EPA							B2					
米国-NTP							RAC					
-BHC												
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.5	4								及び 異性体の混合物
国際がん研究機関							2B					
日本産業衛生学会							2B					
米国-EPA							C					
米国-NTP							RAC					
BHC 混合物												
中華人民共和国		mg/m ³	0.3	0.3								
国際がん研究機関							2B					
アイルランド		mg/m ³	0.5	1.5								
日本産業衛生学会							2B					
ポーランド		mg/m ³	0.05	0.4								
DDT												
ACGIH TLV		mg/m ³	1				A3					TLVの基礎/根拠影響：発作；肝臓
カナダ/アルバート		mg/m ³	1									
オーストラリア		mg/m ³	1									
ベルギー		mg/m ³	1									
カナダ/ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	1	3			3					
中華人民共和国		mg/m ³	0.3	0.6								STELは「超限界係数」に基づく

表 4-3(3) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
フィンランド		mg/m ³	1	3								
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	1	8								
香港		mg/m ³	1				A3					
国際がん研究機関							2B					
アイルランド		mg/m ³	1	3								
日本産業衛生学会							2B					
マレーシア		mg/m ³	1									
メキシコ		mg/m ³	1	3			A3					
オランダ		mg/m ³	1									
ニュージーランド		mg/m ³	1				A3					
ノルウェー		mg/m ³	1				Ca					
ポーランド		mg/m ³	0.1	0.8								
カナダ / ケベック		mg/m ³	1				A3					
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	1	3								
スペイン		mg/m ³	1									
英国-OES		mg/m ³	1	3								
米国-EPA							B2					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			500							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.5				Ca					
米国-NTP							RAC					
米国-OSHA PEL		mg/m ³	1									
アルドリン												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.25				A3					TLVの基礎/根拠影響：肝臓
カナダ / アルバート		mg/m ³	0.25									
ベルギー		mg/m ³	0.25									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.25	0.75								
フィンランド		mg/m ³	0.25	0.75								

表 4-3(4) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.25	10								
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	0.25	0.75								
マレーシア		mg/m ³	0.25									
メキシコ		mg/m ³	0.25	0.75			A3					
オランダ		mg/m ³	0.25									
ニュージーランド		mg/m ³	0.25				A3					
ノルウェー		mg/m ³	0.25									
ポーランド		mg/m ³	0.01	0.08								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.25									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.25	0.75								
スペイン		mg/m ³	0.25									
英国-OES		mg/m ³	0.25	0.75								
米国-EPA							B2					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			25		Ca					
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.25				Ca					
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.25									
ディルドリン												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.25				A4					TLVの基礎/根拠影響：肝臓；中枢神経系
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.25									
オーストラリア		mg/m ³	0.25									
ベルギー		mg/m ³	0.25									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.25	0.75								
フィンランド		mg/m ³	0.25	0.75								
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.25	2								

表 4-3(5) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
香港		mg/m ³	0.25				A4					
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	0.25	0.75								
マレーシア		mg/m ³	0.25									医学的監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.25	0.75			A4					
オランダ		mg/m ³	0.25									
ニュージーランド		mg/m ³	0.25									
ノルウェー		mg/m ³	0.25									
ポーランド		mg/m ³	0.01	0.08								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.25									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.25	0.75								
スペイン		mg/m ³	0.25									
英国-OES		mg/m ³	0.25	0.75								
米国-EPA							B2					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			50		Ca					
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.25				Ca					
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.25									
エンドリン												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.1				A4					TLVの基礎/根拠影響：中枢神経系；肝臓
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.1									
オーストラリア		mg/m ³	0.1									
ベルギー		mg/m ³	0.1									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.1	0.3								
フィンランド		mg/m ³	0.1	0.3								
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.1	0.8		C						
国際がん研究機関							3					

表 4-3(6) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
アイルランド		mg/m ³	0.1	0.3								
マレーシア		mg/m ³	0.1									医学的監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.1	0.3			A4					
オランダ		mg/m ³	0.1									
ニュージーランド		mg/m ³	0.1									
ノルウェー		mg/m ³	0.1									
ポーランド		mg/m ³	0.01	0.08								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.1									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.1	0.3								
スペイン		mg/m ³	0.1									
英国-OES		mg/m ³	0.1	0.3								
米国-EPA							D					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			2							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.1									
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.1									
クロルデン												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.5				A3					TLVの基礎/根拠影響：発作；肝臓
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.5									
オーストラリア		mg/m ³	0.5				3					
ベルギー		mg/m ³	0.5									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.5	2			3					
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.5	5			3B					
国際がん研究機関							2B					
アイルランド		mg/m ³	0.5	2								
日本産業衛生学会							2B					2001年暫定
マレーシア		mg/m ³	0.5									医学的監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.5	4			A3					

表 4-3(7) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
オランダ		mg/m ³	0.5									
ニュージーランド		mg/m ³	0.5				A3					
ノルウェー		mg/m ³	0.5									
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.5									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.5	2								
スペイン		mg/m ³	0.5									
米国-EPA							B2					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³	0.5		100							
米国-NIOSH REL		mg/m ³					Ca					
ヘプタクロル												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.05				A3					TLVの基礎/根拠影響：中枢神経系；肝臓；血液
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.05									
オーストラリア		mg/m ³	0.5									
ベルギー		mg/m ³	0.5									
カナダ / フリッシュコロンビア		mg/m ³	0.05				2					
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.5	1			3B					
国際がん研究機関							2B					
アイルランド		mg/m ³	0.5	2								
日本産業衛生学会							2B					2001年暫定
マレーシア		mg/m ³	0.05									
メキシコ		mg/m ³	0.5	2			A3					
オランダ		mg/m ³	0.05									
ニュージーランド		mg/m ³	0.5				A3					
ノルウェー		mg/m ³	0.5									
カナダ / オンタリオ		mg/m ³	0.05									
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.05				A3					

表 4-3(8) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.5	2								
スペイン		mg/m ³	0.05									
米国-EPA							B2					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			35		Ca					
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.5				Ca					
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.5									
ヘプタクロルエポキシサイド												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.05				A3					TLVの基礎/根拠影響：中枢神経系；肝臓；血液
カタ / アルバ - タ		mg/m ³	0.05									
ベルギー		mg/m ³	0.5									
カタ / ブリテッシュコロンビア		mg/m ³	0.05				2					
国際がん研究機関							2B					
オランダ		mg/m ³	0.05									
カタ / オンタリオ		mg/m ³	0.05									
カタ / ケベック		mg/m ³	0.5				A3					
スペイン		mg/m ³	0.05									
米国-EPA							B2					
水銀-元素 (Hgとして)												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.025				A4					TLVの基礎/根拠影響：中枢神経系、腎臓、生殖
カタ / アルバ - タ		mg/m ³	0.025									蒸気
オーストラリア		mg/m ³	0.025									
ベルギー		mg/m ³	0.025									
カタ / ブリテッシュコロンビア		mg/m ³	0.025						Sen	R2		
中華人民共和国		mg/m ³	0.02	0.04								蒸気
チェコ共和国		mg/m ³	0.05	0.15								

表 4-3(9) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
フィンランド		mg/m ³	0.05									
ドイツ-MAK		mg/m ³	0.1	0.8			3B		Sh			
香港		mg/m ³	0.025				A4					
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	0.025									
日本産業衛生学会		mg/m ³	0.025						S1			蒸気
マレーシア		mg/m ³	0.025									医学的監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.05				A4					
オランダ		mg/m ³	0.05	0.5								
ニュージーランド		mg/m ³	0.025									蒸気に対する値
ノルウェー		mg/m ³	0.05						Sen			
カナダ / オンタリオ		mg/m ³	0.025									
ポーランド		mg/m ³	0.025	0.2								蒸気
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.05									蒸気
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.05	0.15								
スペイン		mg/m ³	0.1									
スウェーデン		mg/m ³	0.03									
英国-OES		mg/m ³	0.025									
米国-EPA							D					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			10							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.05									
米国-OSHA PEL		mg/m ³			0.1							
水銀-有機化合物												
中華人民共和国		mg/m ³	0.01	0.03								
ポーランド		mg/m ³	0.01	0.03								
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.05	0.15								Hgとして測定。アルキル水銀を除く

表 4-3(10) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
水銀-アルキル化合物 (Hgとして)												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.01	0.03								TLVの基礎/根拠影響：中枢神経系
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.01	0.03								
オーストラリア		mg/m ³	0.01	0.03								
ベルギー		mg/m ³	0.01	0.03								
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.01	0.03		R2			Sen	R2		ALARA 対象物質
中華人民共和国		mg/m ³	0.005	0.03								
チェコ共和国		mg/m ³	0.01	0.03								
フィンランド		mg/m ³	0.01									
ドイツ-MAK							3B		Sh			
香港		mg/m ³	0.01	0.03								
アイルランド		mg/m ³	0.01	0.03								
マレーシア		mg/m ³	0.01									
メキシコ		mg/m ³	0.01	0.03								
オランダ		mg/m ³	0.01	0.02								
ニュージーランド		mg/m ³	0.01									
ノルウェー		mg/m ³	0.01						Sen			
ポーランド		mg/m ³	0.01	0.03								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.01	0.03								
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.01	0.03								
スペイン		mg/m ³	0.01		0.03							
スウェーデン		mg/m ³	0.01									
英国-OES		mg/m ³	0.01	0.03								
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			2							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.01	0.03								
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.01		0.04							

表 4-3(11) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
チラム												
ACGIH TLV		mg/m ³	1				A4					TLVの基礎/根拠影響：炎症
カナダ / アルバタ		mg/m ³	1									
オーストラリア		mg/m ³	1									
ベルギー		mg/m ³	1									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	1			R2			Sen	R2		ALARA 対象物質
フィンランド		mg/m ³	5	10								
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	5	5		D			Sh	D		
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	5	10								
マレーシア		mg/m ³	1									
メキシコ		mg/m ³	1				A4					
オランダ		mg/m ³	5									
ニュージーランド		mg/m ³	1									
ノルウェー		mg/m ³	5						Sen		M	
カナダ / オンタリオ		mg/m ³	1									
ポーランド		mg/m ³	0.5									
カナダ / ケベック		mg/m ³	5									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	5	10								
スペイン		ppm (μ /m ³)	50 500)						Sc/CIU			
スウェーデン		mg/m ³	1	2					Sen			
英国-OES		mg/m ³	5	10					R43			
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			100							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	5									
米国-OSHA PEL		mg/m ³	5									

表 4-3(12) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
ヒ素 有機化合物 (Asとして)												
オランダ		mg/m ³	0.025	0.05								
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.5									
パラチオン												
ACGIH TLV	IVA	mg/m ³	0.05				A4					TLVの基礎/根拠影響: コリン作用
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.1									
オーストラリア		mg/m ³	0.1									
ベルギー		mg/m ³	0.1									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.05									
中華人民共和国		mg/m ³	0.05	0.1								
フィンランド		mg/m ³	0.1	0.3								
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.1	0.8		D				D		
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	0.1	0.3								
日本産業衛生学会		mg/m ³	0.1									
マレーシア		mg/m ³	0.1									医学監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.1	0.3			A4					
オランダ		mg/m ³	0.1									
ニュージーランド		mg/m ³	0.1									
ノルウェー		mg/m ³	0.05									
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.1									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.1	0.3								
スペイン		mg/m ³	0.1									
米国-EPA							C					
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			10							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.05									
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.1									

表 4-3(13) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
メチルパラチオン												
ACGIH TLV		mg/m ³	0.2				A4					TLVの基礎/根拠影響：コリン作用
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.2									
オーストラリア		mg/m ³	0.2									
ベルギー		mg/m ³	0.2									
カナダ / ブリティッシュコロンビア		mg/m ³	0.2	0.6								
フィンランド		mg/m ³	0.2	0.6								
香港		mg/m ³	0.2				A4					
国際がん研究機関							3					
アイルランド		mg/m ³	0.2	0.6								
マレーシア		mg/m ³	0.2									
メキシコ		mg/m ³	0.2	0.6			A4					
オランダ		mg/m ³	0.2									
ニュージーランド		mg/m ³	0.2									
ノルウェー		mg/m ³	0.2									
ポーランド		mg/m ³	0.1	0.6								
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.2									
南アフリカ-DOL RL		mg/m ³	0.2	0.6								
スペイン		mg/m ³	0.2									
英国-OES		mg/m ³	0.2	0.6								
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.2									
メチルジメトン												
ACGIH TLV	IVA	mg/m ³	0.05				A4		Sen			TLVの基礎/根拠影響：コリン作用
カナダ / アルバタ		mg/m ³										
EPN												
ACGIH TLV	I	mg/m ³	0.1				A4					TLVの基礎/根拠影響：コリン作用
カナダ / アルバタ		mg/m ³	0.1									

表 4-3(14) 各国の作業環境中濃度関連情報

機関 / 政府	粒子状物質の対象	単位	TWA	STEL	天井値	天井値の定義	発がん性	経皮吸収	感作性	胎児毒性	遺伝子変異及び異常	注
オーストラリア		mg/m ³	0.5									
ベルギー		mg/m ³	0.1									
カナダ / フリッシュコロンビア		mg/m ³	0.5									
中華人民共和国		mg/m ³	0.5	1.5								STEL は「超限界係数」に基づく
ドイツ-MAK	I	mg/m ³	0.5	1								
マレーシア		mg/m ³	0.1									医学監視が適当
メキシコ		mg/m ³	0.5	2			A4					
オランダ		mg/m ³	0.1									
ニュージーランド		mg/m ³	0.5									
ノルウェー		mg/m ³	0.5									
カナダ / オンタリオ		mg/m ³	0.1									
カナダ / ケベック		mg/m ³	0.1									
スペイン		mg/m ³	0.1									
米国-NIOSH IDLH		mg/m ³			5							
米国-NIOSH REL		mg/m ³	0.5									
米国-OSHA PEL		mg/m ³	0.5									

(2) ACGIHの設定値の根拠

表 4-4 に、ACGIH により設定された TLV(TWA)の根拠をまとめる。ACGIH とは、American Conference of Governmental Industrial Hygienists(米国産業衛生専門家会議などと訳されるが通常 ACGIH のままで使われている。)の略称である。同組織は、米国の産業衛生の専門家の組織であり、化学物質等の職業的許容濃度の勧告値を公表している。

TLV (Threshold Limit Values)は、労働者が作業環境中で曝露される大気中の化学物質の許容濃度であり、毎年改訂される。TLV は、毎日繰り返しある物質に曝露したときほとんどの労働者に悪影響がみられないと思われる大気中の濃度をいい、TWA (Time Weighted Average : 時間加重平均値、時間荷重平均値)は、毎日繰り返し曝露したときほとんどの労働者に悪影響がみられないような大気中の物質濃度の時間加重平均値で、通常、労働時間が 8 時間 / 日及び 40 時間 / 週での値とされ、作業環境中で大気中の物質濃度は一日のうちに変動し得るが、TWA は濃度とその持続時間の積の総和を総時間数で割ったものとされている。(日本語版 ICSC(国際化学物質安全性カード)ホームページより。下線部は本資料作成者による。)

表 4-4 ACGIH により設定された TLV(TWA)の根拠

		ACGIH-TLV(TWA)* [mg/m ³]	根拠等(吸入のデータに下線を引いた。)	皮膚吸収	発ガン性
BHC	異性体の含量	(体として) 0.5 (2001)	<u>蒸気態の LOAEL0.19 ~ 0.7mg/ m³(動物実験)</u>		A3
	体(リンデン)	0.5 (2001)			
	体	設定されていない*			
	体	設定されていない*			
DDT	異性体の含量	1 (2004)	体脂肪への蓄積性を考慮 目への刺激、急性毒性への十分な余裕を考慮 リンデンとの比較(DDTの一回経口投与における毒性はリンデンの半分とされる)	-	A3
アルドリン	ディルドリンとの含量	0.25 (2001)	食事に混ぜ2年間投与したラットでの肝臓への影響		A3
エンドリン		0.1(2001)	動物への急性曝露のデータからの外挿 0.1 mg/m ³ では人への毒性が見られなかったこと** 類似のアルドリン及びエルドリンの経口 LD ₅₀ から		A4
ディルドリン	アルドリンとの含量	0.25 (2001)	動物実験(食事に混ぜて投与)		A4
クロルデン	異性体の含量	(工業用として) 0.5(2001)	<u>5mg/m³で1~3年間曝露した労働者に疾病が見られなかった。</u>		A3
ヘプタクロル	代謝物の含量	0.05 (2003)	長期間の動物実験の結果		A3

* TLV が設定されている物質の数はまださほど多くはなく、「TLV は設定されていない」と記載されていても、この物質が安全であるという意味ではない。(日本語版 ICSC ホームページより)

** (筆者注)経口からの換算と考えられる。

4.2.4 臭気閾値(臭気を感じる濃度)

米国 ATSDR のまとめた、各化学物質の Toxicological Profile より、臭気閾値を表 4-5 にまとめる。

表 4-5 臭気閾値

	臭気	臭気閾値	
		水中	空気中
p,p -DDT	無臭ないし弱い芳香	0.35 mg/kg	データ無し
o,p -DDT	無臭ないし弱い芳香	データ無し	データ無し
p,p -DDE	データ無し	データ無し	データ無し
o,p -DDE	データ無し	データ無し	データ無し
p,p -DDD	無臭	データ無し	データ無し
o,p -DDD	データ無し	データ無し	データ無し
-BHC	ホスゲンのような臭い [#]	0.88 ppm(純度不明)	データ無し
-BHC	データ無し	0.00032 mg/kg	データ無し
-BHC	かすかなカビ臭	12 mg/kg	データ無し
-BHC	データ無し	データ無し	データ無し
アルドリン	弱い化学物質臭	データ無し	0.017 mg/kg (0.020 mg/m ³)*
ディルドリン	弱い化学物質臭	データ無し	0.041 mg/kg (0.049 mg/m ³)*
エンドリン	弱い；無臭	0.041 mg/L	1.8×10 ⁻² ppm (0.29 mg/m ³)**
クロルデン	無臭、弱い刺激臭	不明	
ヘプタクロル	カンフル(樟(しょう)脳)のような臭い	データ無し	0.3 mg/m ³
ヘプタクロル・エポキサイド	データ無し	データ無し	0.3 mg/m ³
水銀(酢酸フェニル水銀)	無臭	データ無し	データ無し
有機ひ素(メタンアルソン酸)	データ無し	データ無し	データ無し
メチルパラチオン	特徴的、腐敗卵あるいはにんにく様	データ無し	0.012 ppm (0.13 mg/m ³ ***)

*空気の密度 = 1.205 kg/m³(20℃、1気圧)を用いて換算

**分子量 380.9 を用いて換算(20℃、1気圧)

***分子量 263.23 を用いて換算(20℃、1気圧)

[#]刈ったばかりの干し草、青草もしくはトウモロコシの臭い(出典：国立医薬品食品衛生研究所
(<http://www.nihs.go.jp/c-hazard/bc-info/cagent/pulmonary.html>))

4.2.5 掘削を実施した現場での対策事例

既存の埋設農薬掘削作業現場における対策事例を以下にまとめる。

表 4-6 大規模集約埋設現場での掘削作業における対策事例

(1)埋設現場の概要	合計約 190t の農薬が、幅約 4m×長さ約 30m×深さ約 4m の範囲に、コンリート製の容器に入れて埋設されていた。
(2)掘削作業の概要	<ul style="list-style-type: none"> ・掘削作業は、埋設範囲の上部に幅約 15m×長さ約 50m×高さ約 5～8m の仮設テントを設けて、その中で行った。 ・表土の掘削、容器の開封には重機を使用した。 ・農薬は人力により取り上げ、農薬の漏洩を防止するためポリエチレン袋に入れた後、ドラム缶に回収した。ドラム缶はテント内に仮置き後、フォークリフトでトラックに積み込み保管場所に移動した。 ・その後、容器内面を洗浄後、ブレーカ・自走式破碎機で破碎後、ドラム缶に回収し保管場所に移動した。
(3)作業員の安全対策	<ul style="list-style-type: none"> ・作業員は、防護服、防護マスク、手袋、長靴等を装着した。 ・防護マスクは、エアライン・マスク(自給式呼吸器付化学保護衣、空気呼吸器付きの送気マスク)を使用した。防護服、手袋は不浸透性のものとした。 ・テント内部の空気は、3 台の排気装置(各 60m³/分)を用いて排気した。給気は 2 ヶ所の出入り口からのみとなる。
(4)第 3 者に対する安全対策	<ul style="list-style-type: none"> ・排気は、集塵装置で浄化した。集塵装置は、プレ・フィルター(孔径 1μm、6 個)、HEPA フィルター(孔径 0.3μm、1 個)、活性炭吸着層(面速 1.4m/秒、2 個)からなる。 ・集塵機の排気は、大気中濃度指針値の数倍程度以下であったが、臭気の発生も考慮し、集塵機の排気はテントから 10m 程度はなれた位置に誘導し、8m の高さから放出した。これにより、農薬の埋設されている施設の利用者のいる場所での濃度は、不利な気象条件のもとでも、大気中濃度指針値を超過することはないと予測された。予測には、METI-LIS プログラム(発生源近傍用大気拡散モデル、経済産業省・産業技術総合研究所開発)を使用した。

4.3 POPs 等への曝露低減対策の整理

作業環境大気中及び周辺環境大気中に含まれる POPs 等農薬への曝露対策について、暫定マニュアルにおいては主に作業員に対する対策について下記のとおり記述がされている。

暫定マニュアルにおける、関連箇所の抜粋(下線引用者)

4 . 掘削作業

4 . 1 基本方針

汚染調査により周辺環境の汚染が確認された場合など周辺環境への危惧が大きいと判断された場合には、掘削・掘り出しが行われるが、埋設農薬等の掘削に当たっては、POPs等農薬の有害性に鑑み、以下の点に配慮する。

埋設されている農薬等の攪乱を回避する。

農薬等と作業員との接触は最小限に抑える。

農薬等が作業中の周辺環境に拡散しないよう防止策を講じる。

(中略)

(3) 作業員の安全管理

作業中の安全管理

埋設農薬の中には、急性毒性の高い農薬等も含まれる可能性がある。そこで、作業に当たっては、皮膚接触や吸引を回避するために必要な作業安全装備（農薬を浸透させない作業服・安全マスク・手袋・保護眼鏡等）を必ず装着した上で作業に当たる必要がある。

また、掘削作業中は作業安全装備を装着した作業は高温多湿な状態となり、非常に体力を要し疲労することから、1回の作業は2時間程度を限度とし、十分な休憩を取りながら作業を進めるよう留意する。

掘削作業中の安全管理に当たっては、農薬散布時の注意事項が参考となるので、一般的注意事項を別添5に取りまとめているので参照されたい。

万一身体に異常を感じたとき

掘削作業中に、万一身体に異常を感じる作業員がいた場合は、直ちに作業を中止し、異常を感じた作業員は、医師の診断を仰ぐようにする（別添6のPOPs等農薬による中毒症状及び治療法を参照）。

(4) 作業中の環境汚染防止

掘削作業中には、(2)に示したように農薬等を攪乱しないような作業を原則とするが、万が一、漏出・飛散等が生じた場合にも、その汚染が限定されるように、掘削現場については周辺の拡散・漏出防止策を施すとともに、周囲への漏出・飛散等を監視できるような監視点(地下水観測井など)を設けて置く必要がある。

4 . 2 掘削作業準備

埋設農薬等の掘削開始に当たっては、当該地区の条件等を十分に把握した上で、以下の準備を行う。

掘削作業計画書を作成する。

掘削場所の安全ならびに安定性を確保するための方策を検討し、施工する。また、地下水等が作業場所に流入する可能性がある場合には、その抑制策を検討・施工する。

保管容器等の準備と作業中の仮置き場所を確保する。

作業中の農薬等が周辺環境へ拡散しないような方策を検討し、防止策を講じる。

作業員への当該農薬による中毒症状等の周知を徹底する。
周辺住民に作業内容を周知する。

(中略)

(4) 周辺環境汚染防止策

掘削作業時に農薬等が飛散・流出した場合に、掘削場所から周辺の拡散防止策として、以下のような方策を検討し、当該地区の条件に鑑みて以下の対策を施工・準備する。

掘削作業現場周辺の覆い(テント・仮設ドーム等)
内部滞留水のポンプ等による汲み上げ・保管
農薬等の保管容器表面の清掃

(5) 作業員への徹底事項

埋設農薬等の掘削・回収作業に当たる者全員に対して、以下の事項についての周知徹底を行う。

作業の目的と手順
対象となる農薬による中毒症状
作業中に農薬等が散乱した場合の対応策
農薬に曝露した場合の対処方法(洗浄等の救急措置、等)
天候の急変時の対応
その他

(中略)

4.4 埋設農薬の掘削・回収作業中の作業安全・環境監視

埋設農薬等の掘削・回収作業中の作業安全・環境監視の基本方針は以下のとおりとする。

既設井戸等を活用し、TOC(全有機炭素)、pH、電気伝導度について常時監視を行うことを基本とする。

掘削現場は、飛散防止のためにシートや仮設テント等にて、周辺から隔離する。また、作業現場の大気環境を監視する。

作業時に使用する作業着・手袋等は、使い捨てのものを使用し、作業靴等は一日の作業完了時に丁寧に洗浄し、付着物等を場外に持ち出さないようにする。

作業終了後には既設井戸等を活用して地下水のPOPs等物質の分析を行う。

(中略)

(2) 周辺からの隔離と作業現場の大気監視

作業現場は周辺からシートやテント等で隔離する。

また、大気捕集装置を用い、掘削作業中の大気を採取し、別添4に示すPOPs等物質等の指針値と比較することにより、作業が安全に行われたことを確認することが望ましい。

なお、その際の採取方法としては、水銀については「有害大気汚染物質測定方法マニュアル(水銀・ベンゾ[a]ピレン)」(環境庁大気保全局大気規制課)、その他の物質については「平成13年度第2回内分分泌攪乱化学物質検討会」の資料6として「平成12年度内分分泌攪乱化学物質大気環境調査結果について」(環境省環境管理局大気環境課)があるので参考とされたい。

さらに、本調査の整理の結果を踏まえると、既存の記述内容と合わせて、下記の内容を記述することが望ましいと考えられる。

特に、埋設地点周辺の居住者や周辺施設の利用者、周辺道路の通行者など第三者に対する対策についての記述を充実することが望ましいと考えられる。

表 4-7 埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアルに記載すべき POPs 等への曝露低減対策

作業段階	作業内容	曝露対策	
		対作業者	対第三者
掘削 - 密閉型掘削	埋設槽の覆土の除去、埋設槽の洗浄・破砕・回収、掘削箇所への埋め戻し等	<ul style="list-style-type: none"> 使用する重機の排気及び仮設作業施設内の POPs 等成分を含む土壌等の巻上げの可能性を考慮し、作業員に適切な保護具を着けさせるとともに、仮設作業施設内の空気を排気し、十分な換気を行う。 作業環境中の POPs 等の濃度については、別表を参考に管理する。 土壌や、埋設槽を破砕したコンクリートガラ等ができるだけ飛散しないように作業する。 埋設槽の洗浄等からの排水は、回収し、適切に処理する。 	<ul style="list-style-type: none"> 場内空気の排出については、周辺の土地利用状況や第三者等の通行状況等を踏まえて、臭気の発生や農薬成分の飛散を生じないように処理方法や放出口の位置を検討する必要がある。 処理後の POPs 等の排出濃度については、別表を参考に管理する。 処理装置は、POPs 等成分の物性から考えて、十分に処理できる装置を選定する。また、処理性能が十分発揮される状態で常に運転されるよう留意する。 放出口(場所、放出高さ)の選定にあたっては、METI-LIS(経済産業省)などの拡散シミュレーションソフトを用いた予測結果を参考とすることも可能である。 作業による、農薬等の周囲への漏洩・飛散等を監視できるような地下水観測用の井戸や大気観測地点を設ける。
	埋設槽等の開封	<ul style="list-style-type: none"> 使用する重機の排気及び槽内の空気中に揮発した POPs 等成分が滞留している可能性を考慮し、作業員に適切な保護具を着けさせるとともに、仮設作業施設内の空気を排気し、十分な換気を行う。 作業環境中の POPs 等の濃度については、別表を参考に管理する。 汚水が滞留している場合は、まず汚水をくみ上げる。保管容器に移す際に、汚水が周囲に散逸して新たな汚染を生じないように、防水シートや受け皿を用意して使用する。 	
	農薬の回収、容器への封入	<ul style="list-style-type: none"> 仮設作業施設内の空気中への POPs 等成分の揮発、農薬粉じんの巻上げ及び重機の排気を考慮し、作業員に適切な保護具を着けさせるとともに、仮設作業施設内の空気を排気し、十分な換気を行う。 作業環境中の POPs 等の濃度については、別表を参考に管理する。)) 農薬等はできるだけ攪乱しないよう回収、容器への封入を行う。 	
掘削 - 開放型掘削	埋設農薬の覆土の除去、農薬の回収・容器への封入、掘削箇所への埋め戻し等	<ul style="list-style-type: none"> 作業員に適切な保護具を着けさせるとともに、十分な換気を行う。 農薬等はできるだけ攪乱しないよう回収、容器への封入を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> 作業現場を少なくともシート等で隔離し、関係者以外の人の立ち入りを防ぐ設備を設けたり、監視を行う。 作業による、農薬等の周囲への漏洩・飛散等を監視できるような地下水観測用の井戸や大気観測地点を設ける。
保管	農薬の搬入、点検、搬出	<ul style="list-style-type: none"> 作業員に適切な保護具を着けさせるとともに、十分な換気を行う。 	<ul style="list-style-type: none"> 必要に応じて、周辺環境中の POPs 等物質の分析を行う。 万一、保管容器の漏洩が認められた場合には、速やかに周辺環境中の POPs 等物質の分析を行う。
	保管中	(作業員が、保管施設に立ち入ることは無い)	

<別表> (各数値の詳細は本文参照)

農薬名(別名)	作業環境中許容濃度			臭気閾値 mg/m ³	大気中濃度 指針値 mg/m ³	
	日本産業衛生学会	ACGIH	各国の設定値			
	mg/m ³	mg/m ³	最小値 ~ 最大値 mg/m ³ ~ mg/m ³			
POPs等農薬						
BHC	-	0.5 (体)	0.004 (オランダ) ~ 0.5 (多数)	- (体)かすかな カビ臭	0.0003	
DDT	-	1 (異性体の含量)	0.1 (ポーランド) ~ 1 (多数)	- (p,p')無臭	0.0017	
アルドリン	-	0.25 (ディルドリン との含量)	0.01 (ポーランド) ~ 0.25 (多数)	0.020 弱い化学物質臭	0.00003	
エンドリン	-	0.1	0.01 (ポーランド) ~ 0.1 (多数)	0.29 弱い; 無臭	0.0001	
ディルドリン	-	0.25 (アルドリンと の含量)	0.01 (ポーランド) ~ 0.25 (多数)	0.049 弱い化学物質臭	0.00003	
クロルデン	-	0.5 (工業用として)	0.5 ~ 0.5	- 無臭、弱い刺激臭	0.0002	
ヘプタクロル	-	0.05	0.05 (多数) ~ 0.5 (多数)	0.3 樟脳臭	0.00003	
環境基準設定物質						
総水銀	0.025 (水銀蒸気)	0.01 (アルキル水銀)	0.005 (中国) ~ 0.01 (多数)	- (酢酸フェニル水 銀)無臭	0.00004*	
チラム(チウラム)	-	1	0.5 (ポーランド) ~ 5 (多数)	-	0.0008	
有機ヒ素	0.3** (砒素及び化合物)	-	0.025 (オランダ) ~ 0.5 (Asとして) (US OSHA)	- (メタンアルソン 酸)データなし	0.0007	
有機 燐	パラチオン	0.1	0.05	0.05 (多数) ~ 0.1 (多数)	-	0.0013
	メチルパラチオン	-	0.2	0.1 (ポーランド) ~ 0.2 (多数)	-	0.0010
	メチルジメトン	-	0.05 (蒸気及びエア ロゾル)	(0.05) ~ (0.05)	0.13 腐敗卵あるいは にんにく様	0.0001
	EPN	-	0.1	0.1 (複数) ~ 0.5 (多数)	-	0.0008

*大気環境中指針値、**追加発がんリスク 10⁻⁴ に対する値

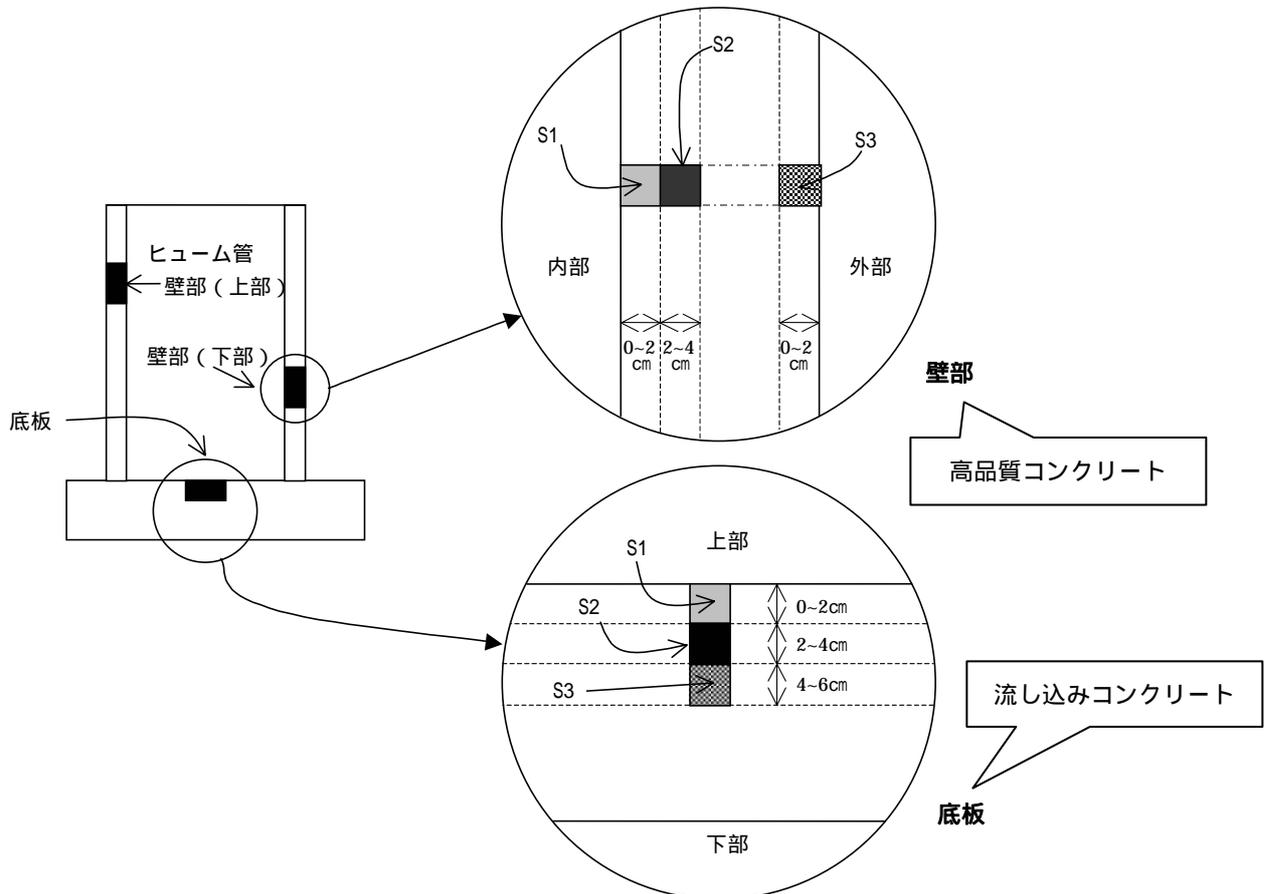
第5章 コンクリートガラ中の POPs 等成分の検証

5.1 コンクリートガラ中の POPs 等成分分析の概要

5.1.1 試料の採取について

POPs 等農薬を処理する際、埋設農薬の掘削現場で発生する土壌、POPs 等成分を含む汚染水および POPs 等成分が付着・浸透していると考えられるコンクリートガラといった夾雑物と一緒に処理する必要がある。本年度の調査では、コンクリートガラの深度方向への程度 POPs 等成分が浸透しているかを把握する為、埋設農薬の掘削現場からコンクリートガラの試料を採取し POPs 等成分について分析を実施した。

コンクリートガラの試料は、農薬が入っていたヒューム管の壁部（高品質コンクリート：一般的な流し込みコンクリートに比べて強度が高い）及びヒューム管の底板（一般的な流し込みコンクリート）から採取した。試料採取は、ヒューム管より農薬を回収した後、ヒューム管内部の高圧洗浄を行い、表面に付着していたダスト類を除去してから行った。試料採取箇所は図 5-1 に示した通りであり、採取方法は第 2 章の試験計画に示した通りである。



	ヒューム管 HP7	ヒューム管 HP23
滞留汚水の有無	滞留汚水あり	滞留汚水なし
入っていた埋設農薬	BHC 粉剤、DDT 粉剤	BHC 粉剤、DDT 粉剤 ピン入り DDT 液剤

図 5-1 コンクリートガラ試料採取箇所

5.1.2 試料の採取・作成方法

ボーリングで得られたコアは、以下の手順で切削・粉碎し分析試料とした。

ボーリングコア表面を純水で洗浄 ダイヤモンドカッターによる切り込み エアハンマーによる切削 切削部位の回収 ステンレス製乳鉢での粉碎 1 mm 目開きの篩にて篩い分け 分析試料化

およびの切削では、農薬が入っていたヒューム管の内部表面から厚み方向に、1) 0 ~ 2 cm、2) 2 ~ 4 cm、3) 4 ~ 6 cm (底板のみ) の各層の切削を行った。まず 0 ~ 2 cm 厚み方向深さの層を切削・試料化し、その後 2 ~ 4 cm 深さ、更に 4 ~ 6 cm 深さと、より内部の層に切削していった。

5.2 POPs 等成分について

5.2.1 POPs 等成分の含有試験結果について

ヒューム管等の POPs 等成分の含有試験結果を図 5-20、図 5-21 に示した。

ヒューム管(壁部、底板)により採取した試料では内部表面 0 ~ 2 cm (以後、S1 と称する) 内部表面から厚み方向に 2 ~ 4 cm (以後、S2 と称する) とも POPs 等成分が検出されており、その濃度は壁部よりも底板の方が高い。S2 では、S1 と比べてその値が一桁以上小さい値となっている傾向が見られ、最大でも POPs 等成分の合計で 100 μg/kg (図 5-21-) 程度であった。

ヒューム管壁部の外面 0 ~ 2 cm (以後、S3 (壁部) と称する) からも POPs 等成分が検出されており、物質によってはその濃度が S2 (壁部) よりも高くなっていることが見られる。

ヒューム管の壁部から採取した試料については、試験前の想定では、POPs 等成分は滞留汚水がキャリアとなりコンクリートガラ内部へ浸透すると考えられるため、ヒューム管 HP7 (滞留汚水あり) の試料中の POPs 等成分濃度がヒューム管 HP23 (滞留汚水なし) よりも高くなると考えられた。しかし、実際は HP23 (滞留汚水なし) の方が高い値となっている。これは、HP23 に入っていた瓶入り DDT 剤から液剤が漏れ、コンクリートガラ内に浸透した可能性も考えられる。

5.2.2 POPs 等成分のコンクリートガラ内部への浸透率

(1) 浸透率の計算

S2 (内部 2 ~ 4 cm) 及び S3 (外壁 0 ~ 2 cm の試料、底板の場合は内壁 4 ~ 6 cm の試料) の POPs 等成分濃度は、S1 (内部表面 0 ~ 2 cm) の POPs 等成分濃度に対してどの程度の大きさになっているかを「浸透率」で示すこととした。浸透率は式 5-1 で示した式により算出した。S1 から S2 への浸透率と S1 から S3 への浸透率を (2) 以降で比較する。

$$\text{浸透率} = \left\{ S2 \text{ or } S3(\text{底板}) \text{ or } S3(\text{壁部}) \text{ の BHC 及び DDT 濃度} \right\} \div \left\{ S1 \text{ の BHC 及び DDT 濃度} \right\} \quad \text{式 5-1}$$

(2) BHCの浸透率

1) 底板

ヒューム管内部の滞留汚水の有無に関わらず、BHC の浸透率は0.1 以下となっている。異性体に着目すると、特に -BHC と -BHC は、S1 (内部表面 0 ~ 2 cm) で -BHC や -BHC と同等濃度レベルであるにも関わらず浸透率が 0.01 となっている。

さらに、滞留汚水があるほうが、滞留汚水がない場合よりも比較的浸透率が高い傾向が見られた。

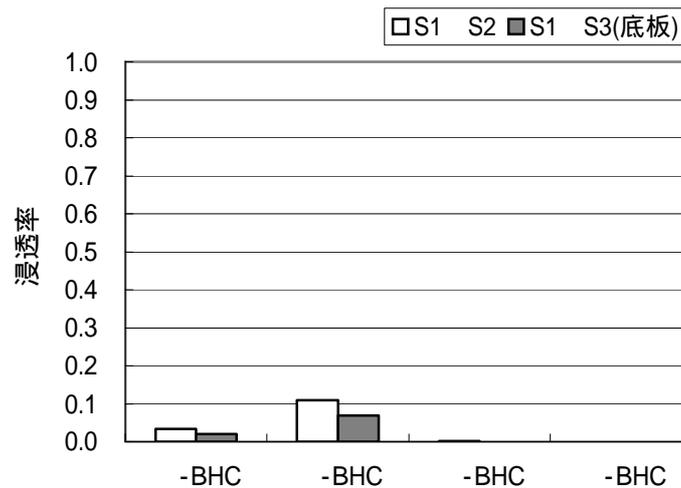


図 5-2 BHC 浸透率：底板（滞留汚水あり）

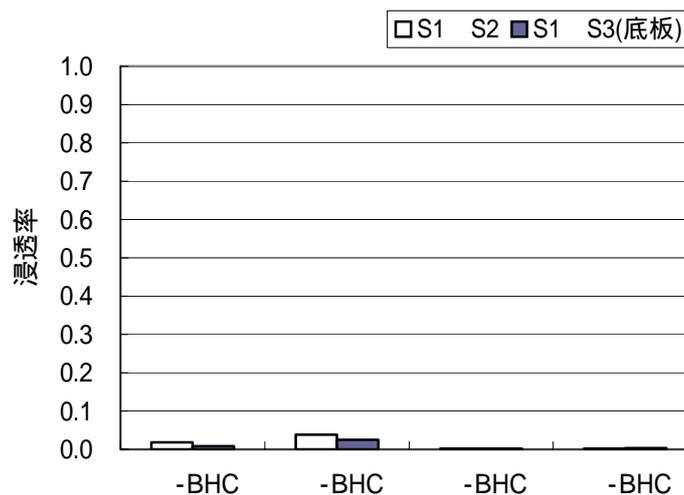


図 5-3 BHC 浸透率：底板（滞留汚水なし）

2) 壁部

S1 (内部表面 0 ~ 2 cm) から S2 (内部 2 ~ 4 cm) への浸透率よりも、S1 から S3(壁部) (外壁 0 ~ 2 cm) への浸透率が高い傾向があった。S2 よりも S3(壁部)の濃度が高かったため、外壁への浸透率の方が高く算出されている(しかし、この原因は、外部の土壌が汚染されており、外部から浸透した可能性も否定できない)。

個別の異性体に着目すると、*p,p'*-BHC、*o,p'*-BHC、*p,p'*-BHC に関しては、S1 の濃度レベルが数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と低かったため浸透率が 1 よりも高く算出されている。また、浸透率が最も高かった *p,p'*-BHC は、他の BHC 異性体より蒸気圧が高い(0.02mmHg (20) 環境保健クライテリア、<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc123.htm>) ことから *p,p'*-BHC が揮発して高品質コンクリートの細孔に浸透したとも考えられた。一方、*o,p'*-BHC に関しては、S1 で 46 ~ 81 $\mu\text{g}/\text{kg}$ が検出されたが S2 では 0 ~ 数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ とほとんど浸透しておらず、S3(壁部)で 14 ~ 19 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と再び濃度が高くなる結果となった。

さらに、滞留汚水があるほうが、滞留汚水がない場合よりも浸透率が高い傾向が見られた。BHC は比較的水溶解度が高く(表 5-1 参照) 滞留汚水中に BHC が溶けていった可能性がある。その場合、BHC が溶けた滞留汚水が高品質コンクリートの細孔に浸透したことにより、浸透率が高くなったとも考えられる。

表 5-1 BHC、DDT の水溶解度及び蒸気圧

BHC 水溶解度 ¹⁾	<i>p,p'</i> -BHC : 2mg/L	BHC 蒸気圧	<i>p,p'</i> -BHC : 0.02mmHg ²⁾
	<i>p,p'</i> -BHC : 5mg/L		<i>p,p'</i> -BHC : 0.05mmHg ²⁾
	<i>p,p'</i> -BHC : 7.3mg/L		<i>p,p'</i> -BHC : 9.4×10^{-6} mmHg ³⁾
	<i>p,p'</i> -BHC : 21mg/L		<i>p,p'</i> -BHC : 3.5×10^{-5} mmHg ⁴⁾
DDT 水溶解度 ¹⁾	<i>o,p'</i> -DDE -	DDT 蒸気圧	<i>o,p'</i> -DDE -
	<i>p,p'</i> -DDE : 0.0013mg/L		<i>p,p'</i> -DDE : 6.5×10^{-6} mmHg ³⁾
	<i>o,p'</i> -DDD -		<i>o,p'</i> -DDD -
	<i>p,p'</i> -DDD : 0.16mg/L		<i>p,p'</i> -DDD : 1.02×10^{-8} mmHg (30) ³⁾
	<i>o,p'</i> -DDT : 0.0012mg/L		<i>o,p'</i> -DDT : 1.9×10^{-7} mmHg ⁵⁾
	<i>p,p'</i> -DDT : 0.0017mg/L		<i>p,p'</i> -DDT : 1.5×10^{-7} mmHg ³⁾

1) 出典 : ChemFinder.Com、<http://Chemfinder.cambridgesoft.com/>

2) 出典 : 環境保健クライテリア、<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc123.htm>

3) 出典 : 東京都健康安全研究センター、内分泌かく乱化学物質(67物質)データ集
<http://www.tokyo-eiken.go.jp/topics/endocrin.html>

4) 出典 : 独立行政法人国立環境研究所 内分泌かく乱化学物質及びダイオキシン類のリスク評価と
管理プロジェクト 環境ホルモンデータベース 1、<http://w-edcdb.nies.go.jp/>

5) 出典 : 化学物質データベース WebKis-Plus、<http://w-chemdb.nies.go.jp/>

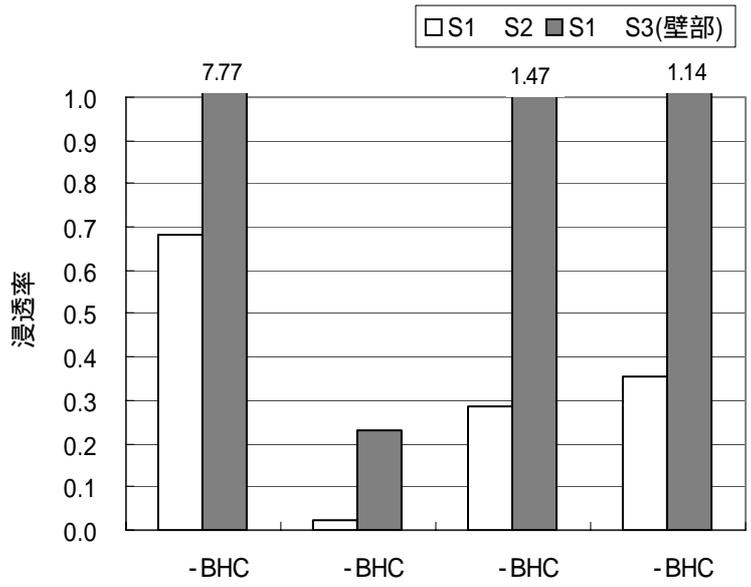


図 5-4 BHC 浸透率：上壁部（滞留汚水あり）

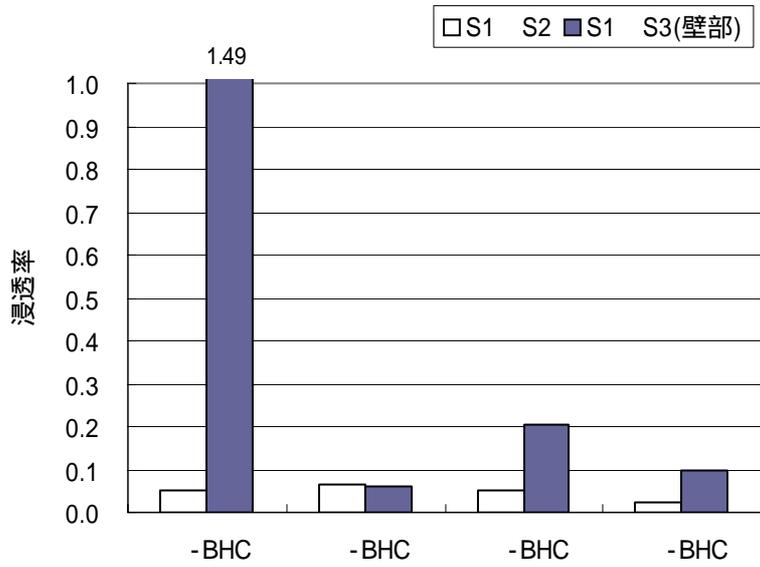


図 5-5 BHC 浸透率：上壁部（滞留汚水なし）

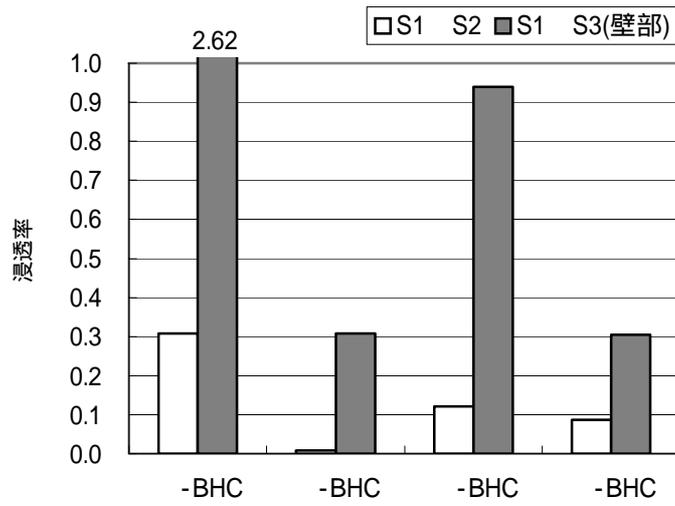


図 5-6 BHC 浸透率：下壁部（滞留汚水あり）

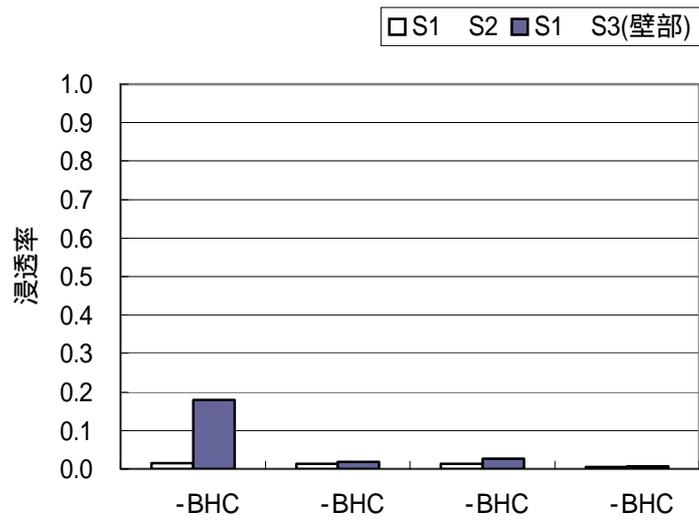


図 5-7 BHC 浸透率：下壁部（滞留汚水なし）

(2) DDTの浸透率

1) 底板

DDT は、コンクリートの内部まで浸透しているものの、浸透率が 0 程度となっている。

個別の異性体に着目すると、o,p -DDE、p,p -DDE は少し浸透率が高いが、これは、S1(内部表面 0 ~ 2 cm) の濃度が数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ~ 14 $\mu\text{g}/\text{kg}$ と低濃度だったため、浸透率が高めに算出されていると考えられる。また、p,p -DDT は滞留汚水がない場合に、S1 から S3(底板) (内部 4 ~ 6 cm) への浸透率が S1 から S2 (内部 2 ~ 4 cm) への浸透率よりも高かった (BHC 同様、外部土壌の影響も考えられる)。

さらに、滞留汚水があるほうが、滞留汚水がない場合よりも浸透率が高い傾向が見られた。

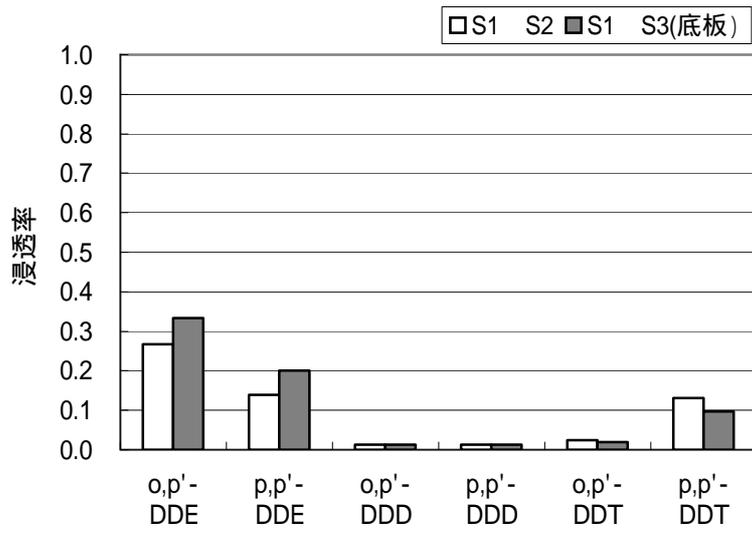


図 5-8 DDT 浸透率：底板（滞留汚水あり）

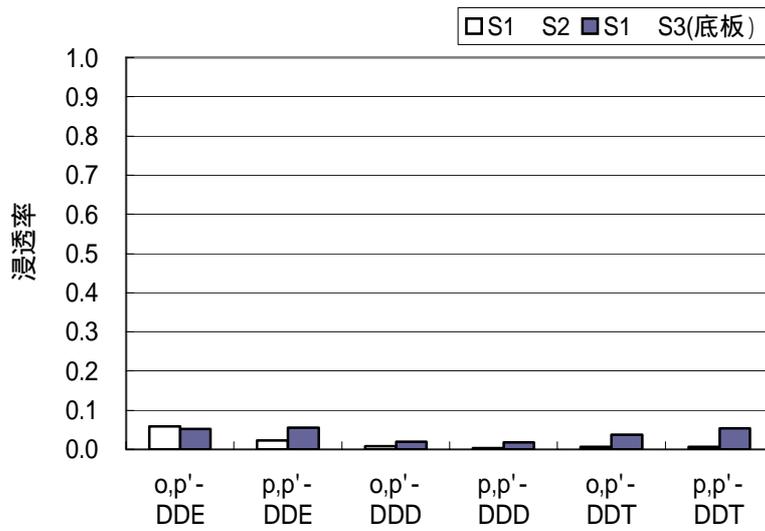


図 5-9 DDT 浸透率：底板（滞留汚水なし）

2) 壁部

一部の DDT 異性体がコンクリート内部に浸透していることが確認された。

個別の異性体に着目すると、S1 (内部表面 0 ~ 2 cm) の濃度レベルが数 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度と低い o,p -DDD、p,p -DDD、o,p -DDT、p,p -DDT は、浸透率が高めに算出されたと考えられる。ヒューム管 HP23(滞留汚水なし)の上壁部ではどの異性体も S1 で数十 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 以上だったが、S2 (内部 2 ~ 4 cm) への浸透率はほぼ 0.1 かそれ以下だった。ただし、o,p -DDE は浸透率が 0.3 で、他の異性体よりも高かった。

さらに、滞留汚水があるほうが、滞留汚水がない場合よりも浸透率が高い傾向が見られた。

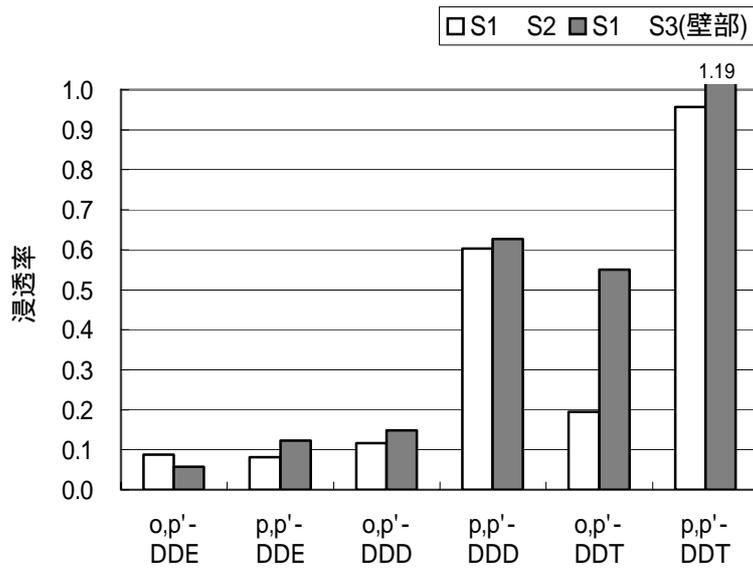


图 5-10 DDT 浸透率：上壁部（滞留污水あり）

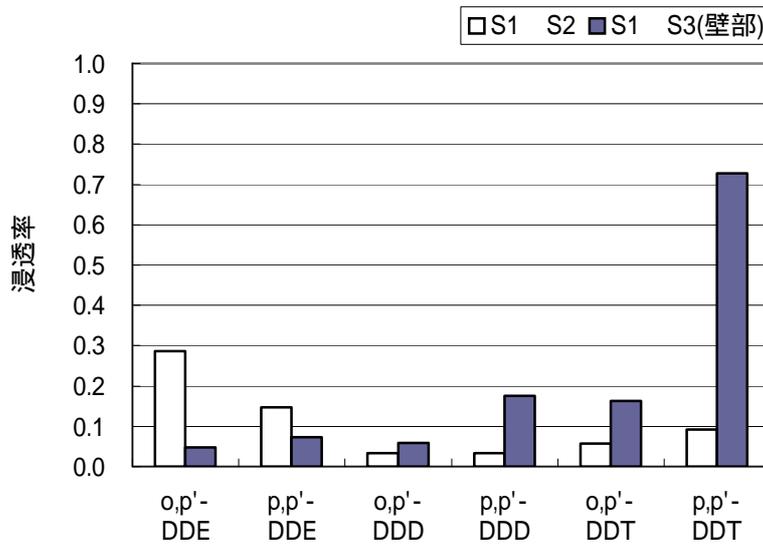


图 5-11 DDT 浸透率：上壁部（滞留污水なし）

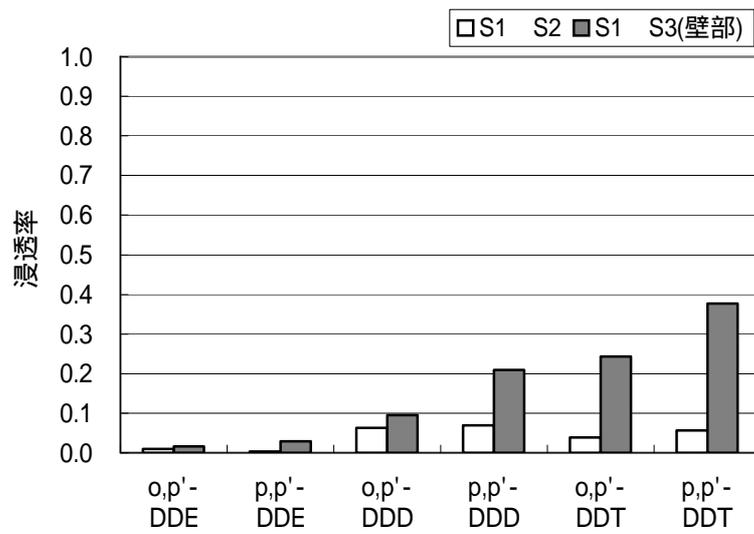


図 5-12 DDT 浸透率：下壁部（滞留汚水あり）

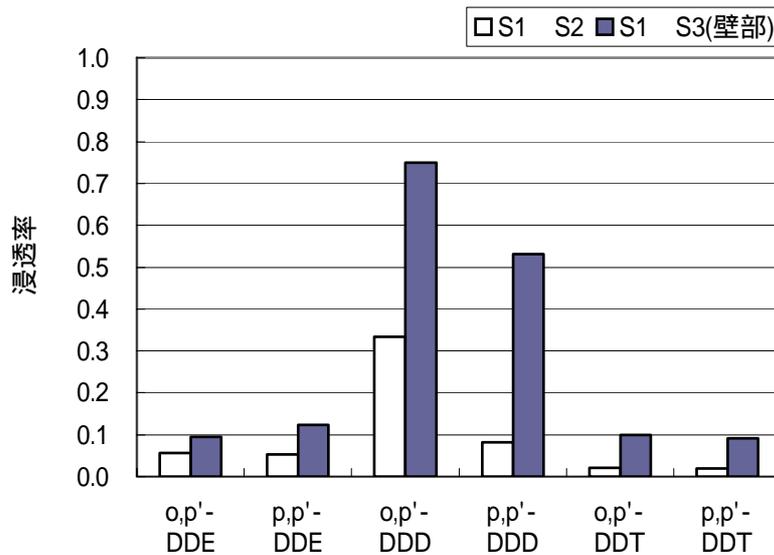


図 5-13 DDT 浸透率：下壁部（滞留汚水なし）

(3) ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシドの浸透率

ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシドは、どの地点からも検出されなかった。

(4) クロルデン類の浸透率

クロルデン類 (cis-クロルデン、trans-クロルデン、cis-ノナクロル、trans-ノナクロル、オキシクロルデン) は、どの地点からも検出されなかった。

(5) ドリン系農薬の浸透率

1) 底板

ドリン系農薬 (アルドリン、エンドリン、ディルドリン) は S1 (内部表面 0 ~ 2 cm) で数十 μ g/kg の濃度レベルで検出されたが、S2 (内部 2 ~ 4 cm) や S3 (内部 4 ~ 6 cm) では定量下限値以下か、検出されてもごく低濃度であった。滞留汚水の有無に関わらず同じ結果が得られた。浸透率は、いずれも 0.1 以下であった。

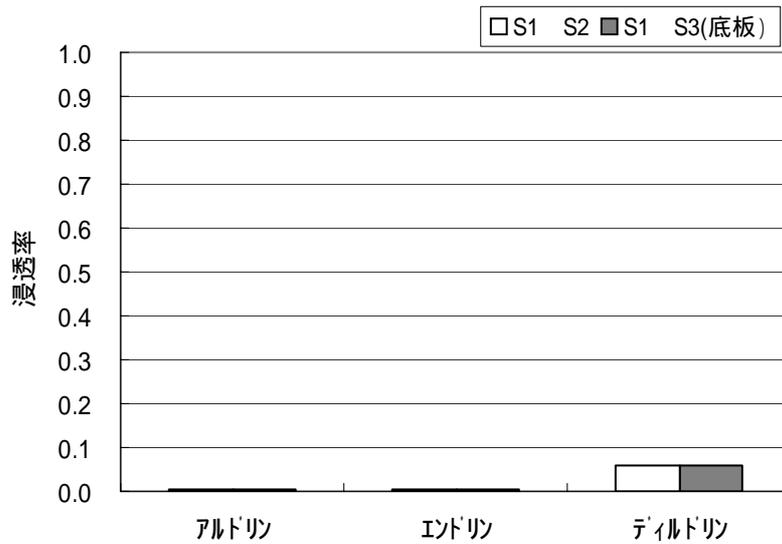


図 5-14 ドリン系農薬浸透率：底板（滞留汚水あり）

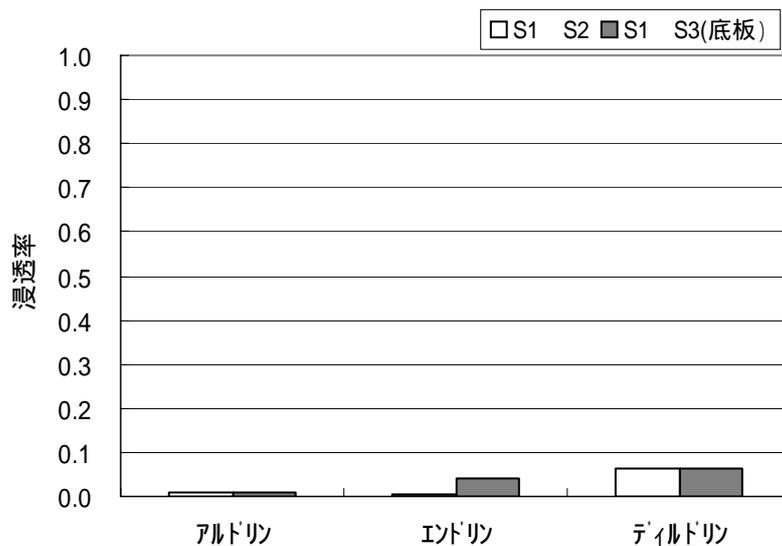


図 5-15 ドリン系農薬浸透率：底板（滞留汚水なし）

2) 壁部

いずれの成分とも、S1（内部表面 0 ~ 2 cm）ではごく低濃度であり、最大でも 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ 程度の濃度レベルであった。そのため、浸透率は高めに算出されたと考えられる。また、S2（内部 2 ~ 4 cm）ではほとんど検出されなかった。

S3（外面 0 ~ 2 cm）の一部で、内部と同程度かそれ以上の濃度で検出された。滞留汚水があったヒューム管の方が、滞留汚水がなかったヒューム管よりも高濃度で検出された。

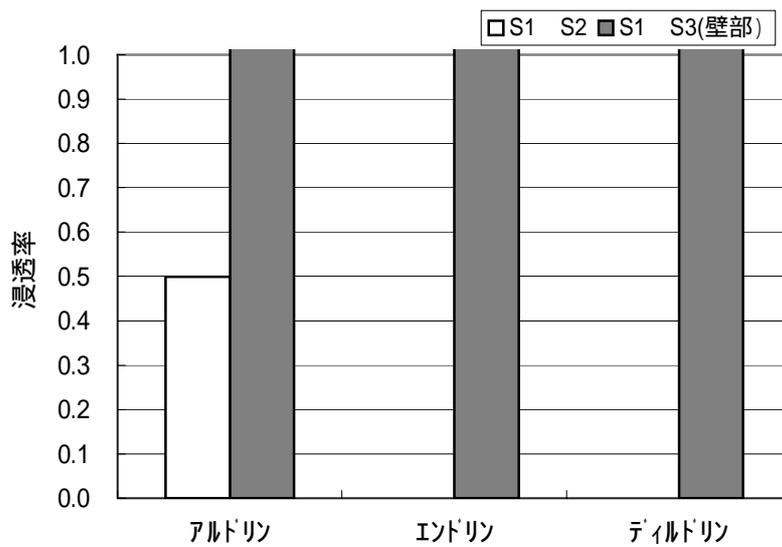


図 5-16 ドリン系農薬浸透率：上壁部（滞留汚水あり）

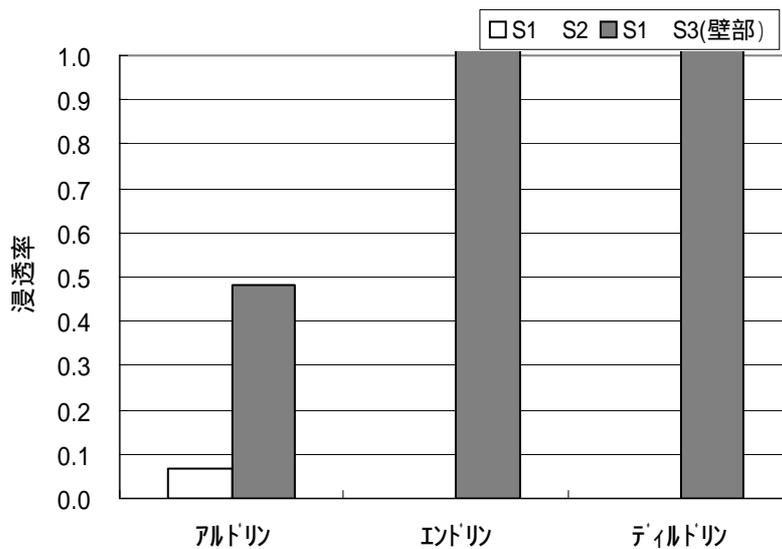


図 5-17 ドリン系農薬浸透率：上壁部（滞留汚水なし）

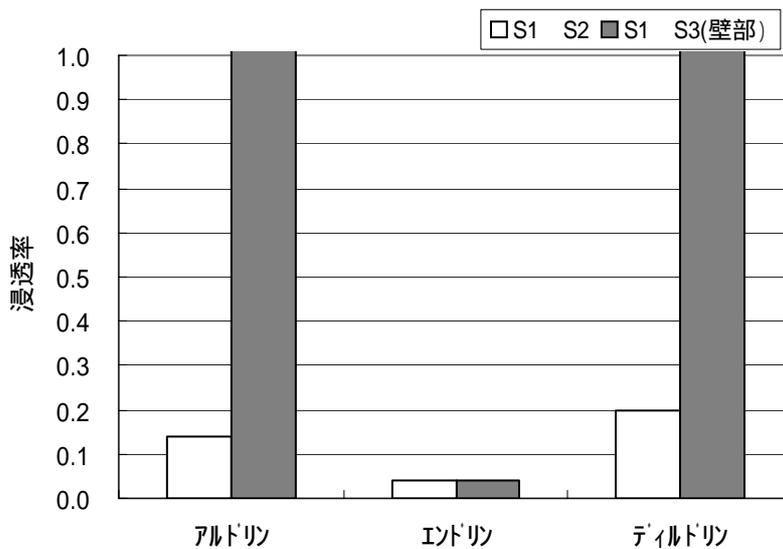


図 5-18 ドリン系農薬浸透率：下壁部（滞留汚水あり）

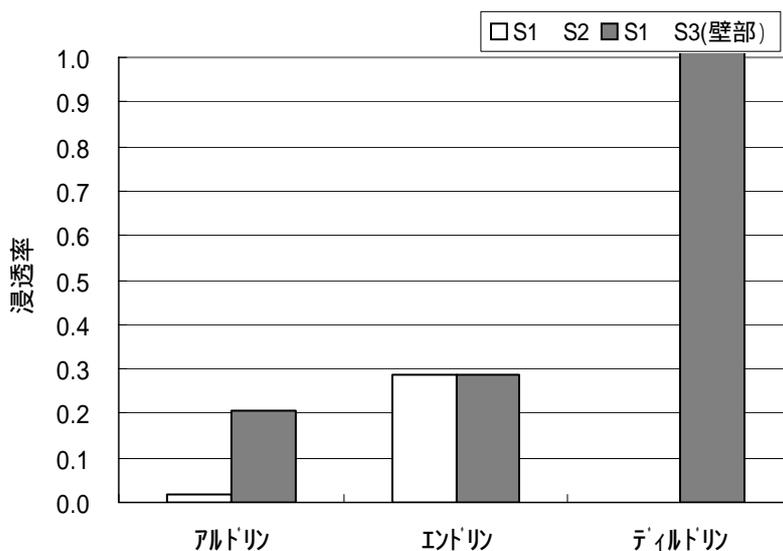


図 5-19 ドリン系農薬浸透率：下壁部（滞留汚水なし）

（ 6 ） BHCおよびDDTの挙動について

ヒューム管について深度方向への POPs 等成分の浸透率を調べてみた結果、いくつかの条件下で S2（内部 2 ～ 4 cm）よりも S3（内部 4 ～ 6 cm、又は外面 0 ～ 2 cm）で高濃度の POPs 等成分が検出された。特に、壁部の試料では外面に高濃度の BHC または DDT が認められた。

壁部においてこのような結果が得られた理由としては、以下のことが考えられる。

壁部の外面が、槽内部の埋設農薬以外が原因で汚染されていた

S1（内部表面 0 ～ 2 cm）や S2（内部 2 ～ 4 cm）の BHC および DDT が一部分解していた蒸気圧や水溶解度の違いから浸透率に差が出た

に関しては、POPs 等農薬の埋設作業時に、ヒューム管の外側に農薬が付着して汚染された可能性が考えられる。また、周辺土壌が汚染されていた場合は土壌と触れているコンクリート槽の外側が汚染されることも考えられる。なお、試料を採取したヒューム管周辺の土壌の分析は実施していない。に関しては、有機ハロゲン化合物が嫌気条件で微生物分解されることが報告されており、嫌気条件のヒューム管内で分解された可能性も考えられる。また埋設期間が約 30 年と長いことから、多少の微生物分解が起きていた可能性も考えられる。に関しては、一部の物質については蒸気圧や水溶解度の違いから考察ができるものもある。しかし、滞留汚水のある/なしや、ヒューム管に入れられていた POPs 等農薬がそれぞれ異なるなど、蒸気圧や水溶解度以外にも浸透度に影響を及ぼす因子が複数考えられ、それらの要因が複数重なっているため、ある一つの要因で解析をすることは難しい。

コンクリート内部よりも、外側の BHC / DDT 成分濃度が高くなっている原因は、上記 ～ のいずれかによるものと考えられる。

5.2.3 POPs 等成分の溶出試験結果について

壁部から採取した試料 S1（内部表面 0 ～ 2 cm）では、HP7（滞留汚水あり）、HP23（滞留汚水なし）ともに γ -BHC の濃度は他の物質より高かった。

HP7 底板（図 5-22- ） HP23 上壁部（図 5-23- ）および HP23 底板（図 5-23- ）においては、BHC の濃度が管理型最終処分場への処分指針値（25 $\mu\text{g/L}$ ）を超過している。他の物質については管理型最終処分場への処分指針値を下回っている。

ヒューム管 HP7 の含有試験の結果を見た限りでは、DDT 類（DDE、DDD、DDT）の濃度が他の物質よりも高い。しかし、溶出試験の結果では DDT 類の濃度は低く、BHC が主となっている。これは、5.2.2 に記載したように、BHC の水溶解度が DDT の水溶解度よりも高いことが関係していると考えられる。

参考：POPs 農薬等管理型最終処分場への処分指針値

（POPs 農薬無害化処理技術実証等検討調査報告書 平成 14 年 3 月 表 2.1 より）

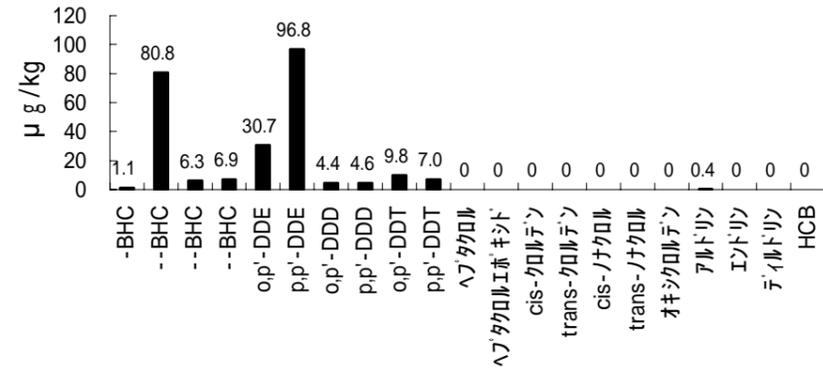
農薬名（別名）	管理型最終処分場への処分指針値（ $\mu\text{g/L}$ ）
BHC	25
DDT	125
アルドリン	2.5
エンドリン	5.0
ディルドリン	2.5
クロルデン	12.5
ヘプタクロル	2.5
HCB WHO（非腫瘍性 TDI）	4.3
WHO（腫瘍性影響健康リスク評価指針値）	4.0

5.2.4 コンクリートガラ処理について

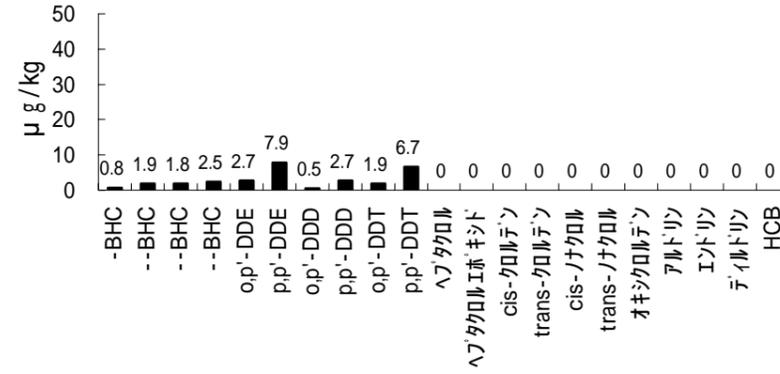
今回の試験の結果、コンクリートガラの内部 4 cm まで POPs 等成分が浸透していることが確認できたが、その濃度は最大でも 100 $\mu\text{g/kg}$ 程度（図 5-21- ）であった。農薬が埋設されたヒューム管の内部まで POPs 等成分が浸透しており、一部の物質では、その濃度が管理型最終処分場への処分指針値を超過していることが確認できた。そのため、埋設農薬現場で発生したコンクリートガラ等についても、POPs 等成分が確実に分解できる方法で適切に処理する必要がある。

滞留汚水の有無とは関係なく、POPs 等成分がコンクリートガラの内部まで浸透していることが確認された。そのため、滞留汚水がない場合でも表面の濃度が高くなかったとしても内部汚染にも注意する必要がある。

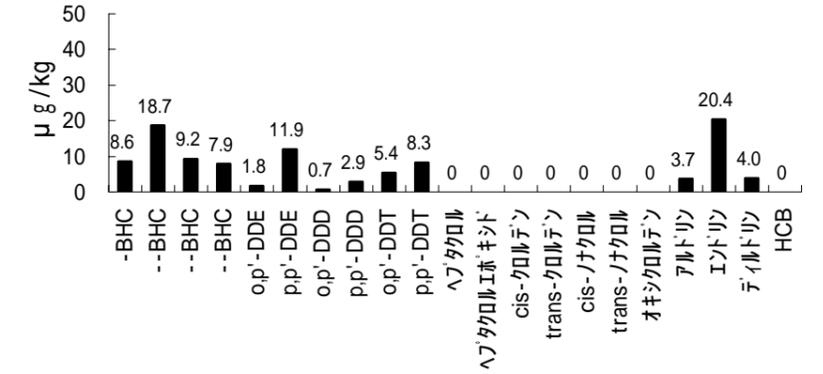
< 図 5-20- > S1 (滞留汚水あり)
(HP7) 上壁部:0-2cm



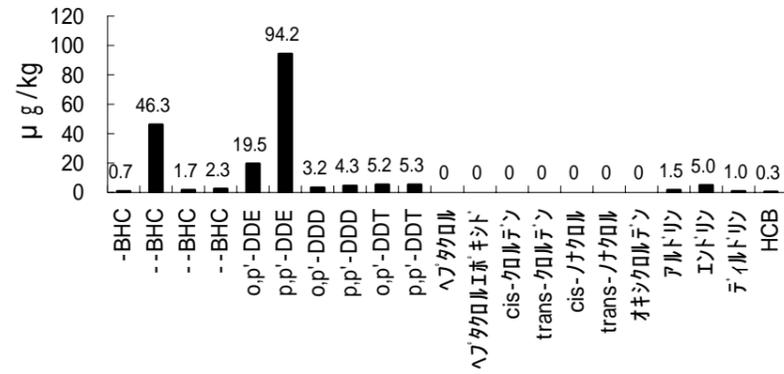
< 図 5-20- > S2 (滞留汚水あり)
(HP7) 上壁部:2-4cm



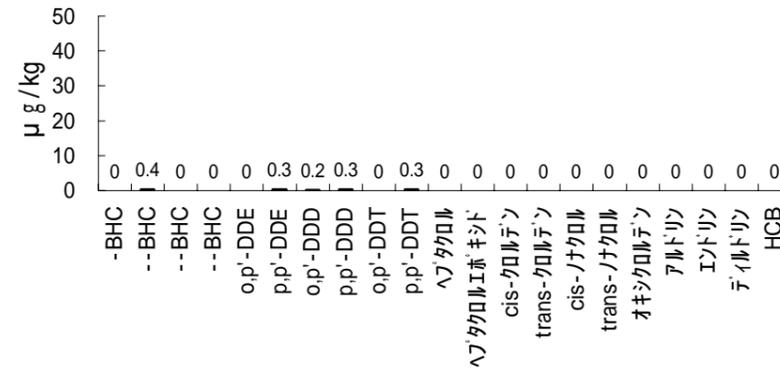
< 図 5-20- > S3 (滞留汚水あり)
(HP7) 上壁部:外0-2cm



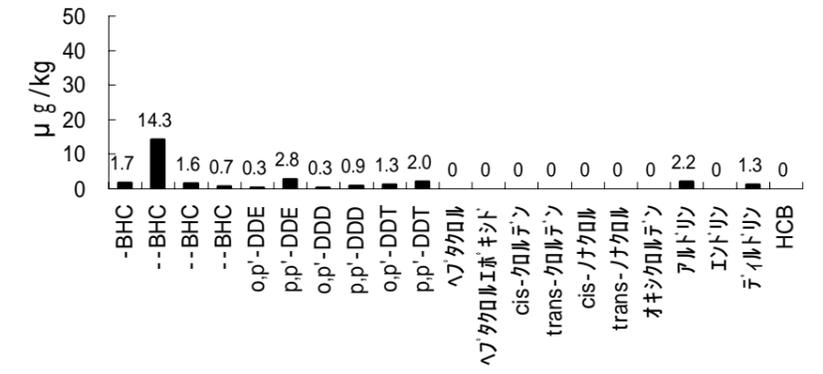
< 図 5-20- > S1 (滞留汚水あり)
(HP7) 下壁部:0-2cm



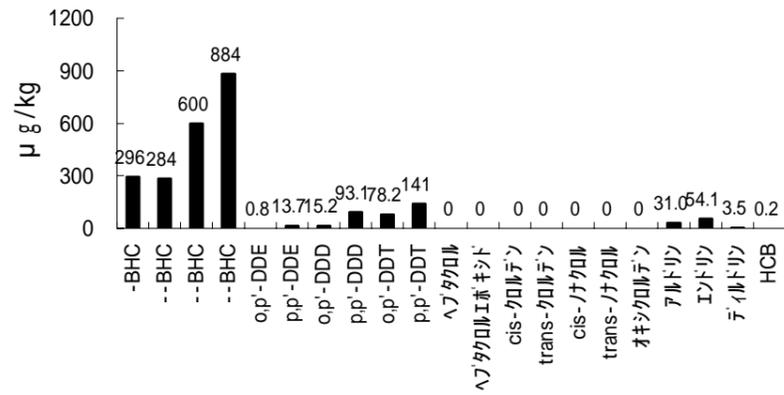
< 図 5-20- > S2 (滞留汚水あり)
(HP7) 下壁部:2-4cm



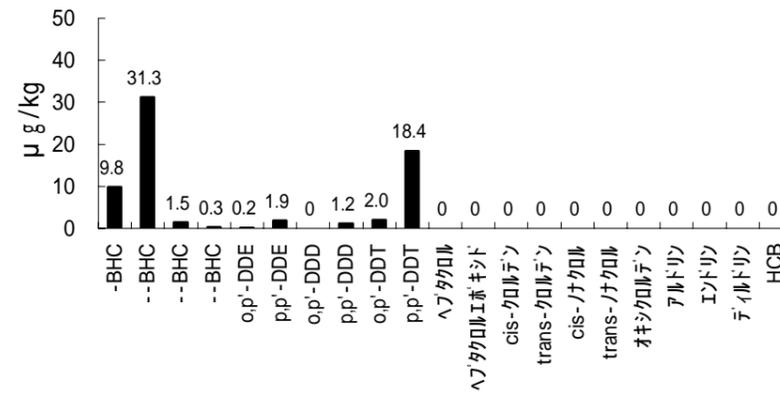
< 図 5-20- > S3 (滞留汚水あり)
(HP7) 下壁部:外0-2cm



< 図 5-20- > S1 (滞留汚水あり)
(HP7) 底板:0-2cm



< 図 5-20- > S2 (滞留汚水あり)
(HP7) 底板:2-4cm



< 図 5-20- > S3 (滞留汚水あり)
(HP7) 底板:4-6cm

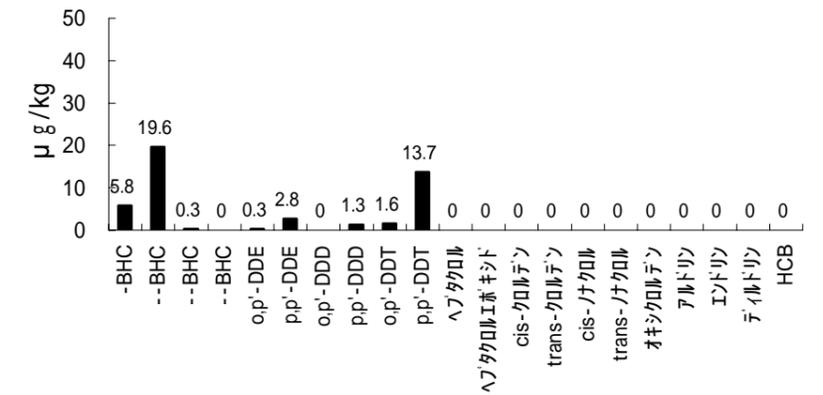
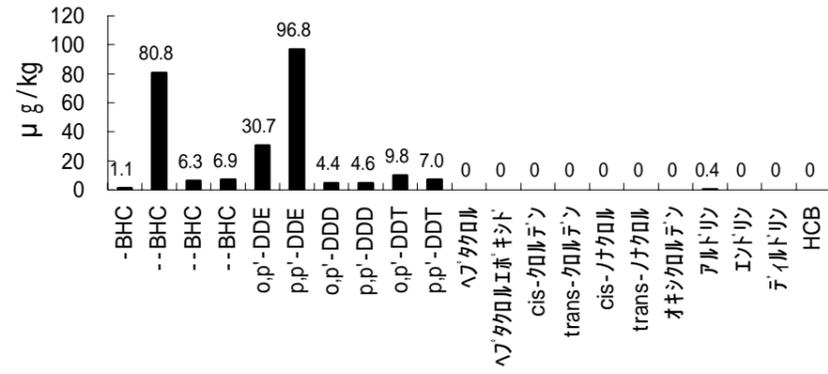
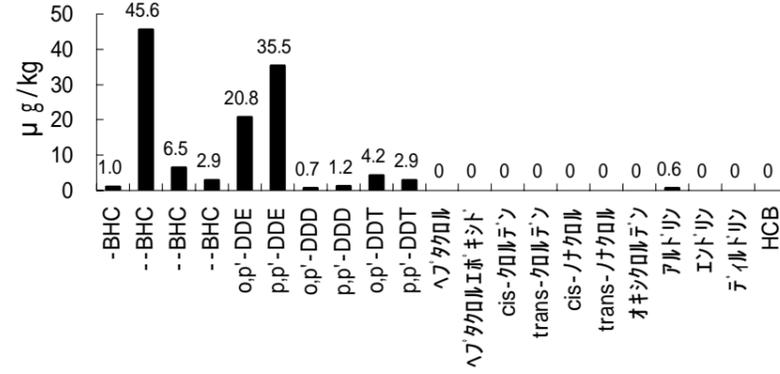


図 5-20 POPs 等成分の浸透状況、含有試験 (HP7: 滞留汚水あり)

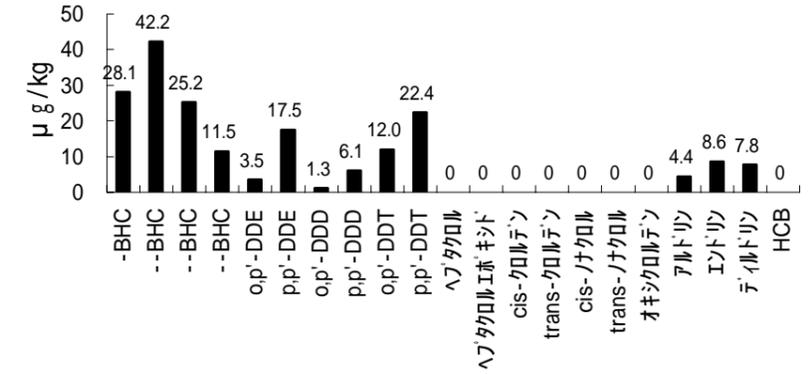
< 図 5-21- > S1 (滞留汚水なし)
(HP7) 上壁部:0-2cm



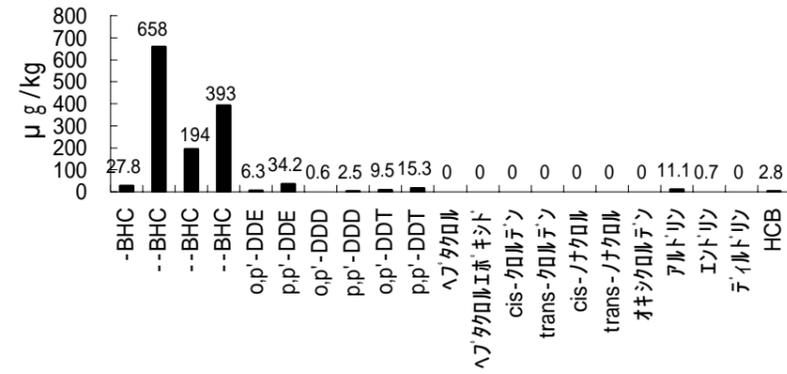
< 図 5-21- > S2 (滞留汚水なし)
(HP23) 上壁部:2-4cm



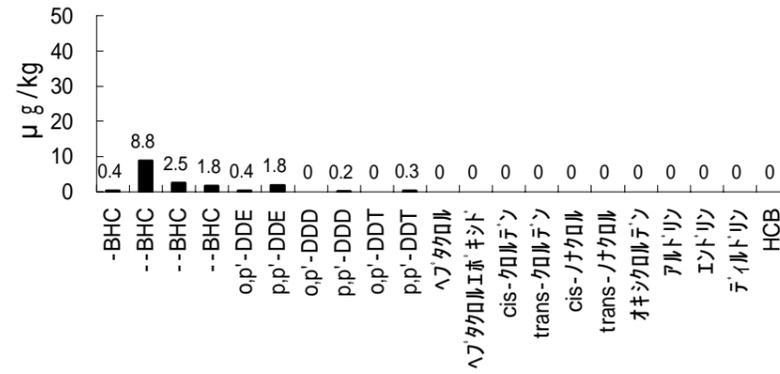
< 図 5-21- > S3 (滞留汚水なし)
(HP23) 上壁部:外0-2cm



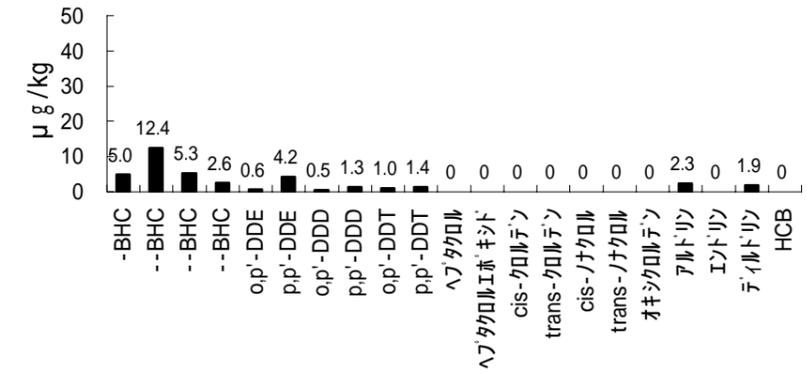
< 図 5-21- > S1 (滞留汚水なし)
(HP23) 下壁部:0-2cm



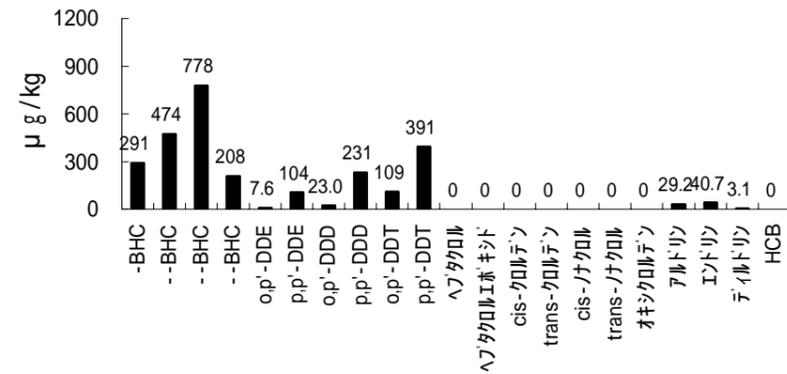
< 図 5-21- > S2 (滞留汚水なし)
(HP23) 下壁部:2-4cm



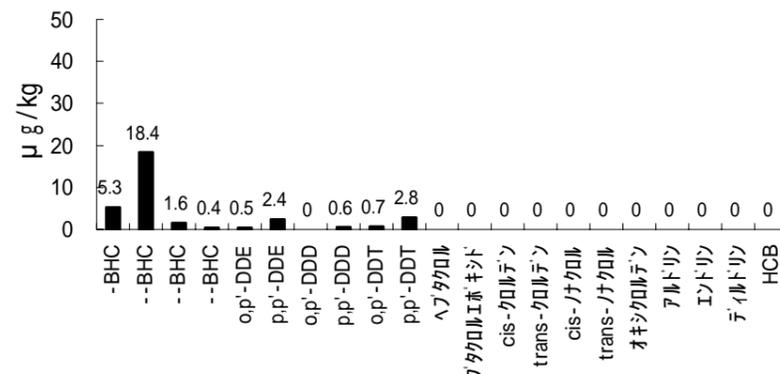
< 図 5-21- > S3 (滞留汚水なし)
(HP23) 下壁部:外0-2cm



< 図 5-21- > S1 (滞留汚水なし)
(HP23) 底板:0-2cm



< 図 5-21- > S2 (滞留汚水なし)
(HP23) 底板:2-4cm



< 図 5-21- > S3 (滞留汚水なし)
(HP23) 底板:4-6cm

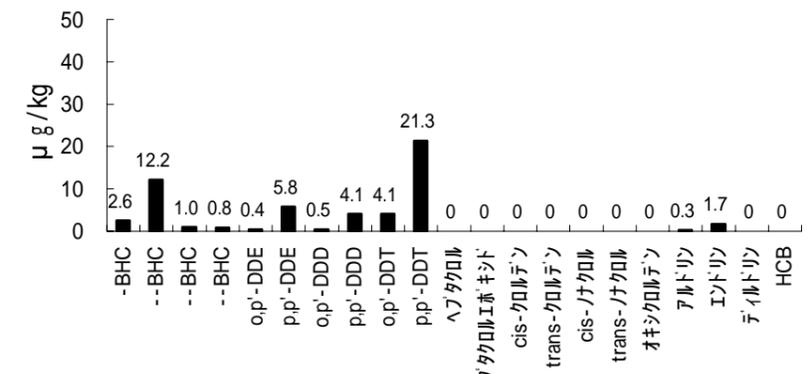
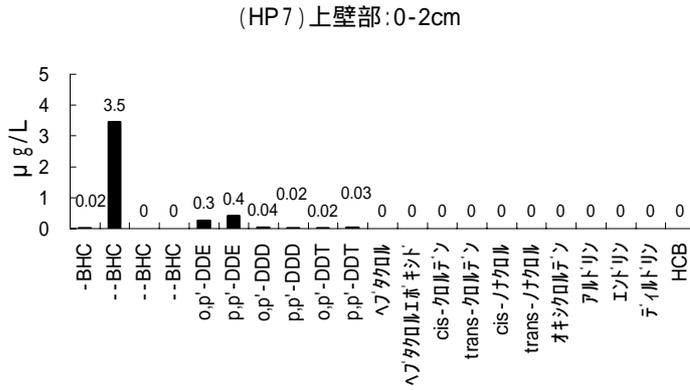


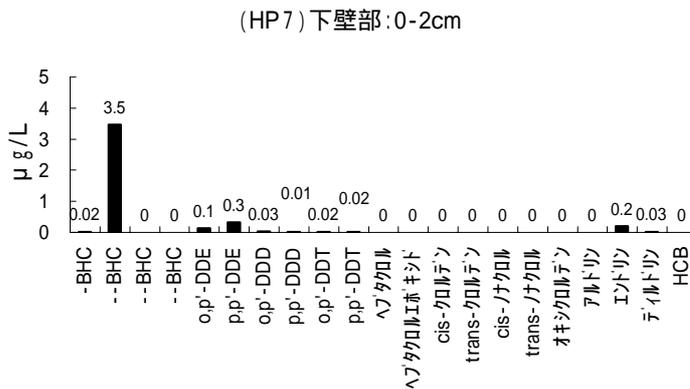
図 5-21 POPs 等成分の浸透状況、含有試験 (HP23: 滞留汚水なし)

< 図 5-22- > S1 (滞留汚水あり)



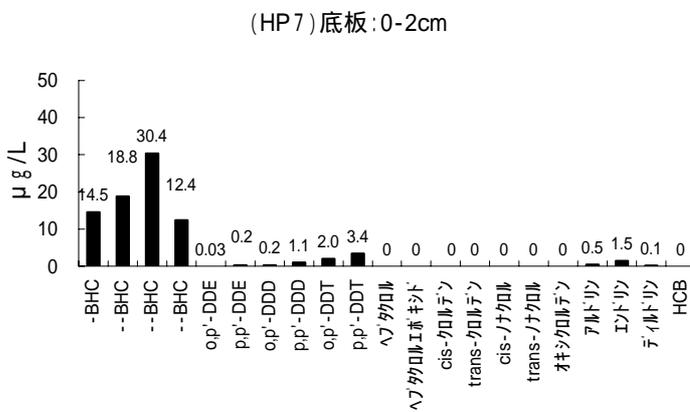
分析項目	単位	内面 0/2	
		平均値	合計
BHC	-	0.02	3.47
	-	3.45	
	-	<0.01	
	-	<0.01	
DDT	o,p'-DDE	0.25	0.78
	p,p'-DDE	0.42	
	o,p'-DDD	0.04	
	p,p'-DDD	0.02	
	o,p'-DDT	0.02	
	p,p'-DDT	0.03	
ヘフタクロル	µg/L	<0.01	<0.01
ヘフタクロルエボキソ	µg/L	<0.01	<0.01
クロルデン	cis-クロルデン	<0.01	<0.01
	trans-クロルデン	<0.01	
	cis-ノナクロル	<0.01	
	trans-ノナクロル	<0.01	
	オキシクロルデン	<0.01	
アルドリ	µg/L	<0.01	<0.01
エンドリ	µg/L	<0.01	<0.01
ティルトリ	µg/L	<0.01	<0.01
HCB	µg/L	<0.01	<0.01
定量下限	µg/L	0.01	

< 図 5-22- > S1 (滞留汚水あり)



分析項目	単位	内面 0/2	
		平均値	合計
BHC	-	0.02	3.50
	-	3.48	
	-	<0.01	
	-	<0.01	
DDT	o,p'-DDE	0.14	0.55
	p,p'-DDE	0.33	
	o,p'-DDD	0.03	
	p,p'-DDD	0.01	
	o,p'-DDT	0.02	
	p,p'-DDT	0.02	
ヘフタクロル	µg/L	<0.01	<0.01
ヘフタクロルエボキソ	µg/L	<0.01	<0.01
クロルデン	cis-クロルデン	<0.01	<0.01
	trans-クロルデン	<0.01	
	cis-ノナクロル	<0.01	
	trans-ノナクロル	<0.01	
	オキシクロルデン	<0.01	
アルドリ	µg/L	<0.01	<0.01
エンドリ	µg/L	0.21	0.21
ティルトリ	µg/L	0.03	0.03
HCB	µg/L	<0.01	<0.01
定量下限	µg/L	0.01	

< 図 5-22- > S1 (滞留汚水あり)

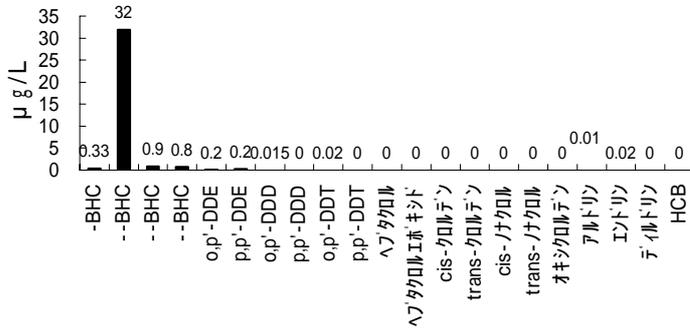


分析項目	単位	内面 0/2	
		平均値	合計
BHC	-	14.5	76.03
	-	18.8	
	-	30.4	
	-	12.4	
DDT	o,p'-DDE	0.03	6.89
	p,p'-DDE	0.23	
	o,p'-DDD	0.23	
	p,p'-DDD	1.07	
	o,p'-DDT	1.96	
	p,p'-DDT	3.39	
ヘフタクロル	µg/L	<0.01	<0.01
ヘフタクロルエボキソ	µg/L	<0.01	<0.01
クロルデン	cis-クロルデン	<0.01	<0.01
	trans-クロルデン	<0.01	
	cis-ノナクロル	<0.01	
	trans-ノナクロル	<0.01	
	オキシクロルデン	<0.01	
アルドリ	µg/L	0.49	0.49
エンドリ	µg/L	1.49	1.49
ティルトリ	µg/L	0.11	0.11
HCB	µg/L	<0.01	<0.01
定量下限	µg/L	0.01	

図 5-22 POPs 等成分の浸透状況、溶出試験 (HP7: 滞留汚水あり)

< 図 5-23- > S1 (滞留汚水なし)

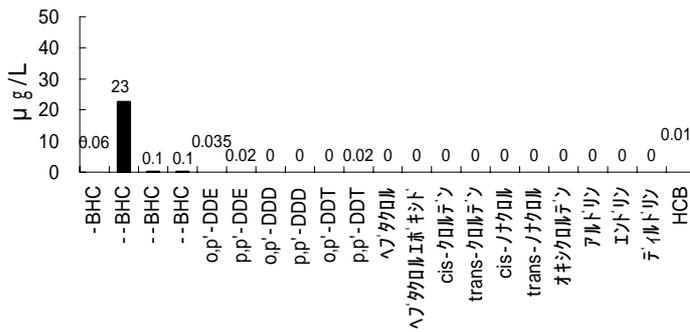
(HP23) 上壁部: 0-2cm



分析項目	単位	内面 0/2	
		上部 平均値	合計
BHC	-	μg/L 0.33	33.86
	-	μg/L 31.90	
	-	μg/L 0.86	
	-	μg/L 0.77	
DDT	o,p'-DDE	μg/L 0.18	0.41
	p,p'-DDE	μg/L 0.20	
	o,p'-DDD	μg/L 0.02	
	p,p'-DDD	μg/L <0.01	
	o,p'-DDT	μg/L 0.02	
	p,p'-DDT	μg/L <0.01	
	α-PCB	μg/L <0.01	
α-PCB エキス	μg/L <0.01	<0.01	
クロルデン	cis-クロルデン	μg/L <0.01	<0.01
	trans-クロルデン	μg/L <0.01	
	cis-ノナクロル	μg/L <0.01	
	trans-ノナクロル	μg/L <0.01	
	オキシクロルデン	μg/L <0.01	
アルドリ	μg/L 0.01	0.01	
エンドリン	μg/L 0.02	0.02	
テイルドリン	μg/L <0.01	<0.01	
HCB	μg/L <0.01	<0.01	
定量下限	μg/L	0.01	

< 図 5-23- > S1 (滞留汚水なし)

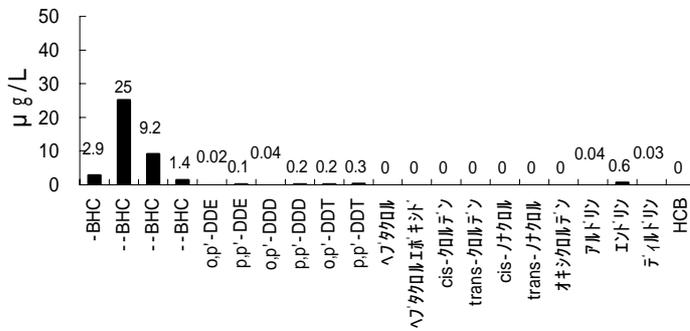
(HP23) 下壁部: 0-2cm



分析項目	単位	内面 0/2	
		下部 平均値	合計
BHC	-	μg/L 0.06	22.88
	-	μg/L 22.60	
	-	μg/L 0.10	
	-	μg/L 0.12	
DDT	o,p'-DDE	μg/L 0.04	0.08
	p,p'-DDE	μg/L 0.02	
	o,p'-DDD	μg/L <0.01	
	p,p'-DDD	μg/L <0.01	
	o,p'-DDT	μg/L <0.01	
	p,p'-DDT	μg/L <0.01	
	α-PCB	μg/L <0.01	
α-PCB エキス	μg/L <0.01	<0.01	
クロルデン	cis-クロルデン	μg/L <0.01	<0.01
	trans-クロルデン	μg/L <0.01	
	cis-ノナクロル	μg/L <0.01	
	trans-ノナクロル	μg/L <0.01	
	オキシクロルデン	μg/L <0.01	
アルドリ	μg/L <0.01	<0.01	
エンドリン	μg/L <0.01	<0.01	
テイルドリン	μg/L <0.01	<0.01	
HCB	μg/L 0.015	0.015	
定量下限	μg/L	0.01	

< 図 5-23- > S1 (滞留汚水なし)

(HP23) 底板: 0-2cm



分析項目	単位	内面 0/2	
		底板 平均値	合計
BHC	-	μg/L 2.9	38.57
	-	μg/L 25.2	
	-	μg/L 9.2	
	-	μg/L 1.4	
DDT	o,p'-DDE	μg/L 0.02	0.84
	p,p'-DDE	μg/L 0.14	
	o,p'-DDD	μg/L 0.04	
	p,p'-DDD	μg/L 0.17	
	o,p'-DDT	μg/L 0.17	
	p,p'-DDT	μg/L 0.31	
	α-PCB	μg/L <0.01	
α-PCB エキス	μg/L <0.01	<0.01	
クロルデン	cis-クロルデン	μg/L <0.01	<0.01
	trans-クロルデン	μg/L <0.01	
	cis-ノナクロル	μg/L <0.01	
	trans-ノナクロル	μg/L <0.01	
	オキシクロルデン	μg/L <0.01	
アルドリ	μg/L 0.04	0.04	
エンドリン	μg/L 0.57	0.57	
テイルドリン	μg/L 0.03	0.03	
HCB	μg/L <0.01	<0.01	
定量下限	μg/L	0.01	

図 5-23 POPs 等成分の浸透状況、溶出試験 (ヒューム管 HP23: 滞留汚水なし)

5.3 重金属類について

ヒューム管 HP7（滞留汚水あり）およびヒューム管 HP23（滞留汚水なし）より採取した試料における重金属類の濃度を表 5-2、表 5-3 に示す。

ヒューム管 HP7（滞留汚水あり）、ヒューム管 HP23（滞留汚水なし）から採取した試料における As、Hg、Pb、Cd の含有量試験測定値は、土壤汚染対策法における指定基準を下回る結果となった。

ヒューム管 HP7（滞留汚水あり）では、全ての試料において水銀が検出されていない。ヒューム管 HP23（滞留汚水なし）では、水銀が検出されている試料も存在する。そのうち、ヒューム管下壁部（内側表面 0～2 cm）における水銀濃度（溶出試験値）が、管理型最終処分場の埋立基準（0.005mg/L）を超過する結果となった。

表 5-2 重金属の測定値（HP7 滞留汚水あり）

			ヒューム管上壁部			ヒューム管下壁部			底板			基準 ¹⁾
			内面 0-2	内面 2-4	外面 0-2	内面 0-2	内面 2-4	外面 0-2	内面 0-2	内面 2-4	内面 4-6	
含有	As	μg/g	16	10	12	17	11	14	29	13	7.6	150
	Hg	μg/g	<0.05	<0.05	<0.05	0.06	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	15
	Pb	μg/g	58	33	30	48	24	37	23	22	21	150
	Cd	μg/g	0.58	0.32	0.30	0.54	0.28	0.35	0.29	0.30	0.18	150
	T-Cr	μg/g	102	123	124	119	136	168	107	76	99	-
溶出	Hg	mg/L	<0.0005									<0.005 ²⁾

1) 土壤汚染対策法における指定基準

2) 管理型最終処分場の埋立基準

表 5-3 重金属の測定値（HP23 滞留汚水なし）

			ヒューム管上壁部			ヒューム管下壁部			底板			基準 ¹⁾
			内面 0-2	内面 2-4	外面 0-2	内面 0-2	内面 2-4	外面 0-2	内面 0-2	内面 2-4	内面 4-6	
含有	As	μg/g	18	12	14	19	13	13	14	18	12	150
	Hg	μg/g	0.24	0.07	<0.05	0.24	<0.05	0.05	2	<0.05	<0.05	15
	Pb	μg/g	37	29	34	45	31	30	27	28	24	150
	Cd	μg/g	0.58	0.42	0.42	0.68	0.42	0.38	0.33	0.28	0.29	150
	T-Cr	μg/g	119	186	180	126	103	173	83	123	70	-
溶出	Hg	mg/L	0.0023	<0.0005		0.0057	0.0025	<0.0005	0.0011	<0.0005		<0.005 ²⁾

1) 土壤汚染対策法における指定基準

2) 管理型最終処分場の埋立基準

5.4 ダイオキシン類について

ヒューム管 HP7 (滞留汚水あり) の上壁部 (内部表面 0 ~ 2 cm) については、ダイオキシン類の分析も実施した。その結果は表 5-4 に示した。参考のため、同現場で採取した滞留汚水の測定値も示した。滞留汚水は、ヒューム管 HP7 から採取した汚水ではなく、他のヒューム管に滞留していた汚水を農薬とは分別してドラム管に保管していたものであり、埋設現場から汲み上げ・回収されてから 4 ヶ月経過したものである。

表 5-4 農薬が埋設されたヒューム管 (及び滞留汚水) の DXNs 分析結果

測定分析項目	コンクリートガラ		(参考)滞留汚水 ¹⁾			
	実測濃度 (pg/g)	毒性等量 (pg-TEQ/g)	実測濃度 (pg/L)		毒性等量 (pg-TEQ/L)	
			溶存 体	懸濁 体	溶存 体	懸濁 体
PCDDs	140	0.80	38	1100	0.0010	4.7
PCDFs	230	0.0603	130	2300		
Co-PCBs	37	0.0037	450	27000	0.66	43
DXNs ^{注)}	410	0.86	620	30000	0.66	47

注) DXNs の測定値の合計を 2 桁としているため、PCDDs、PCDFs、co-PCBs の値の合計と一致しない

1) HP7 から採取した汚水ではなく、他のヒューム管に滞留していた汚水を農薬とは分別してドラム管に保管してあったものであり、埋設現場から汲み上げ・回収されてから 4 ヶ月経過したものである

コンクリートガラにおけるダイオキシン類の測定値を見ると実測濃度で 410pg/g となっており、Co-PCB よりも PCDDs/PCDFs が多い。(参考までに、滞留汚水では、Co-PCB が占める割合が圧倒的に多く、コンクリートガラ (内部表面 0 ~ 2 cm) における測定値と異なる結果となっている)

第6章 実証試験結果の概要

6.1 ロータリーキルン方式廃棄物焼却炉における試験条件及び試験結果

6.1.1 試験結果

(1) 概況

大型の産業廃棄物焼却施設を用いて、POPs等農薬、POPs等農薬の掘削現場で発生したコンクリートガラ、汚染水および当施設で通常処理している汚染土壌、シュレッダーダスト、廃液及びその他有機・無機性の汚泥と混焼試験を行い、POPs等農薬の分解率及び処理プロセスによる環境負荷について検証を行った。

表6-1、表6-2に排ガス、燃え殻及び排水の分析結果を示す。POPs等農薬にかかる環境管理指針値ならびにダイオキシン類特別措置法（以下、「ダイ特法」という。）の基準をクリアしている。

表6-1 POPs等農薬に係る評価⁴⁾

対象	物質	分析結果			環境管理指針値 ¹⁾	評価
		ブランク	Run1	Run2		
排ガス ²⁾ ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$)	BHC	<0.002	<0.002	0.010	0.3	排ガス中濃度が大気中の指針値を満足している
	DDT	<0.002	0.009	0.005	1.7	
	アルドリ	<0.002	<0.002	<0.002	0.03	
	エンドリ	<0.002	<0.002	<0.002	0.1	
	デイルドリ	<0.002	<0.002	<0.002	0.03	
燃え殻 ³⁾ ($\mu\text{g}/\text{L}$)	BHC	<0.01	<0.01	<0.01	25	管理型最終処分場の処分指針値を満足している
	DDT	<0.01	<0.01	<0.01	125	
	アルドリ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
	エンドリ	<0.01	<0.01	<0.01	5	
	デイルドリ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	

¹⁾ 指針値の考え方については、平成13年度報告書を参照

²⁾ 円筒ろ紙をアセトンによるソックスレー抽出、樹脂はアセトンによる震盪抽出を行い、これらの抽出液と、吸収液及び洗液と合わせ、ヘキサンによる抽出を行い、精製後のGC/MS分析を実施

³⁾ 溶出試験は環境庁告示法に準拠し、試料は有姿、溶媒は水としている

⁴⁾ ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、クロルデン類は、試験用に準備したPOPs等農薬中にもともと含まれていなかったため表には記載していない

表 6-2 DXNs に係る評価

対象	分析結果			基準値	評価
	ブランク	RUN1	RUN2		
排ガス (ng-TEQ/m ³ _N) (O ₂ = 12%)	0.16	0.22	0.38	1 ¹⁾	ダイ特法の排出ガス基準を満足
燃え殻 (ng-TEQ/g)	0.028	0.0026	0.049	3 ³⁾	管理型最終処分場の受入基準を満足
スリ-排水 ²⁾ (ng-TEQ/L)	610	240	1500	-	スリ-排水は処理前の排水であり、排水基準の対象外である
処理排水 (pg-TEQ/L)	3.6	-	8.0	-	別の施設でさらに処理されるため排水基準の対象外である

- 1) ダイオキシン類対策特別措置法で定める廃棄物焼却炉（既設焼却炉に該当）の排出ガス基準値
 2) スリ-排水は水処理後、別施設に送られるため排水基準の対象外であるが、参考のため記載している
 3) ダイオキシン類対策特別措置法で定める管理型最終処分場の受入基準

(2) 本年度試験の特徴

平成 14 年度の試験においては、POPs 等農薬は感染性廃棄物等の処理で使用するポリ容器に充填後、感染性廃棄物と同じ経路で供給した。平成 15 年度試験においては実際の処理作業を想定し、他の污泥系廃棄物とクレーンピットにおいて混合後、バケットクレーンにて焼却炉へ供給した。

本年度試験（以降、「今回試験」と称する）においては、POPs 等農薬（粉剤）、コンクリートガラおよび POPs 等成分に汚染された汚水（以降、「汚染水」と称する）を、平成 15 年度試験と同様にクレーンピットより投入したが、瓶入り農薬（以降、「瓶剤」と称する）は感染性廃棄物の処理ルートにより投入を行った。また、本年度試験に使用したコンクリートガラは、埋設農薬の現場で、農薬を埋設するために使用されていたヒューム管（及びコンクリート底板）である。また、汚染水は POPs 等農薬が入っていたヒューム管に滞留していたもの等を使用した。

6.1.2 ロータリーキルン方式廃棄物焼却炉における試験条件

(1) 処理対象物

本年度試験では、処理対象物として、POPs 等農薬（粉剤、瓶剤）、コンクリートガラおよび汚染水を準備した。これらの処理対象物の全てを、埋設農薬の掘削現場にある保管場所からドラム缶に入れた上で、試験施設まで運搬した。

POPs 等農薬（粉剤）については、ドラム缶から大型容器（以降、「カードル」と称する）に移した後、農薬の粉立ちを抑えるために汚染水を加えて混合した。POPs 等農薬（粉剤）をカードルに移す際、ラベル等から可能な限り水銀剤を確認し、分別した。また、事前試験により、POPs 等成分・Hg の測定を行い、Run1 および Run2 で同程度の POPs 等分量を投入できるように、カードルを組み合わせた¹⁾。

POPs 等農薬（瓶剤）については、ドラム缶からポリ容器に移した後、感染性廃棄物の投入ルートより施設に投入した。ポリ容器に移す際にラベル表示で分別して、Run1 と Run2 で同程度の POPs 等分量を投入できるように準備した。

汚染水の一部は POPs 等農薬（粉剤）と混合するためにカードルで使用し、残りは投入ピットに投入した。コンクリートガラは全てをクレーンピットに投入した。

POPs 等農薬（粉剤、カードルで汚染水と混合した物）、コンクリートガラおよび汚染水はクレーンピットに投入した後、汚染土壌、シュレッターダスト、廃液及びその他有機・無機性の汚泥と機械的にクレーンピットで攪拌・混合を行った（クレーンピット内の POPs 等成分を含む汚泥は、今後「調整汚泥」と称する）。

クレーンピット内の調整汚泥は、感染性廃棄物の投入ルートより投入する POPs 等農薬（瓶剤）と交互に炉内へ供給した。

(2) 運転条件

ア) 運転温度

・ プラソク

一次燃焼炉：平均 1108 (Max1168、Min1026)

二次燃焼炉：平均 905 (Max940、Min873)

・ RUN1

一次燃焼炉：平均 1098 (Max1171、Min1013)

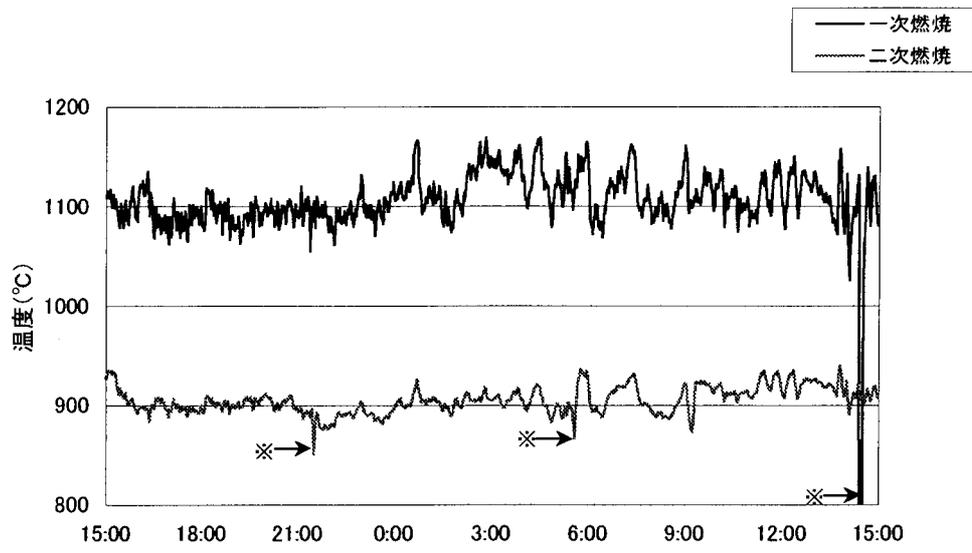
二次燃焼炉：平均 904 (Max941、Min847)

・ RUN2

一次燃焼炉：平均 1108 (Max1162、Min1028)

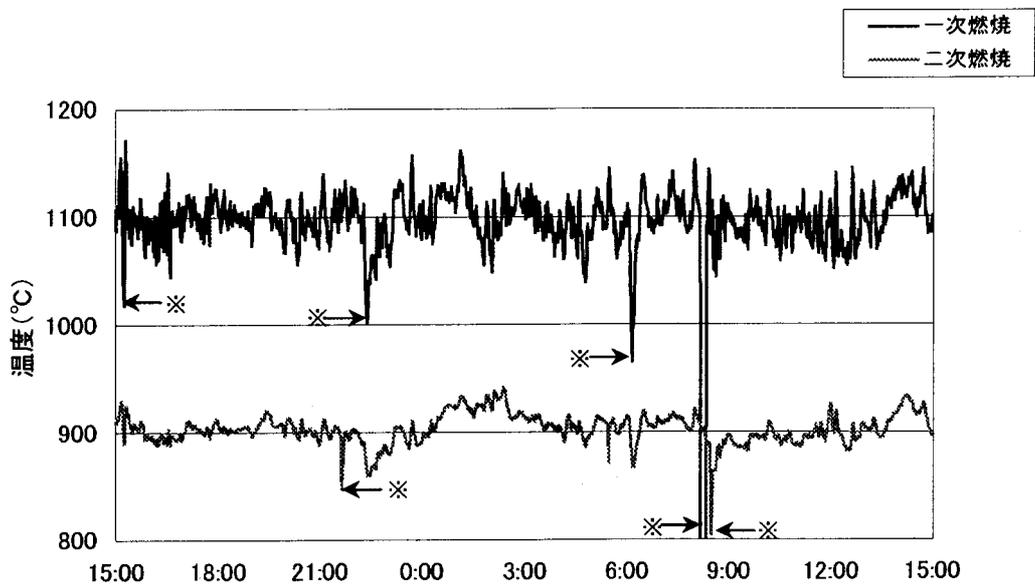
二次燃焼炉：平均 922 (Max972、Min884)

¹⁾ Run2 の際、炉のトラブルにより試験を一次中断したため、Run2 の POPs 等農薬の投入量は Run1 を下回る結果となっている。



※: 温度計掃除によるピーク

図 6-1 (1) ブランクにおける温度条件



※: 温度計掃除によるピーク

図 6-1 (2) Run1 における温度条件

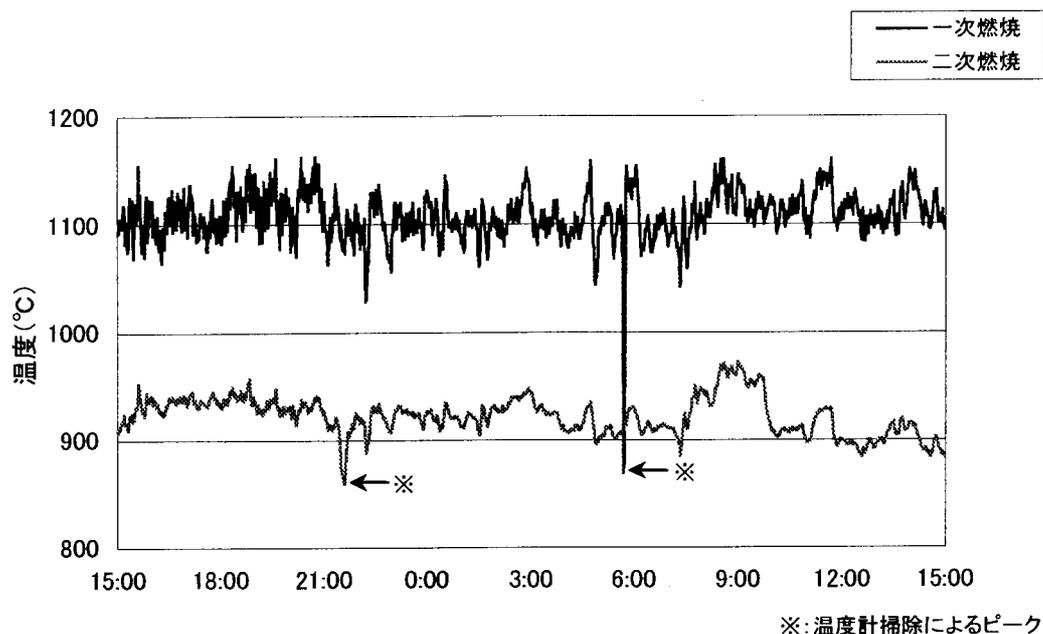


図 6-1 (3) Run2 における温度条件

イ) 運転中の滞留時間

投入物のキルン内の平均滞留時間は約 1 時間。燃焼ガスの滞留時間は、一次及び二次燃焼炉でそれぞれ 3.5～4 秒となっており、全体で 7 秒以上となっている。

ウ) 排ガス処理

(ア) 基本フロー

排ガス洗浄塔 + 除塵装置 (湿式電気集塵機)

(イ) 水酸化マグネシウム量

循環水へ注入する水酸化マグネシウム量は pH 計で自動的に調整
(能力は塩酸換算 250kg/h)

エ) 排水処理

(ア) 基本フロー

カルシウムによる弗素固定、キレート剤による重金属固定及び凝集剤処理による沈降分離

(イ) 循環水について

循環水の一部をスラリー排水として系内より排水処理施設へ抜きだしている。系内平均滞留時間は 5～6 時間である

(ウ) 排水について

処理後の排水は隣接する工場の排水処理を経て公共水域に放流される。このため、法規制値との比較対象は実施できない

(3) 測定状況

本焼却処理試験において試料を採取した地点を下記に示す。

(ア) 投入

- ・調整汚泥 (POPs 等農薬 (粉剤) コンクリートガラ、汚染水およびその他の一般汚泥を混合したもの) 及び廃液
- ・POPs 等農薬 (瓶剤) (感染性廃棄物の投入ルートにより投入)

(イ) 排ガス

- ・燃焼ガス (ジェットファーンレス後)
- ・排ガス (煙突出口)

(ウ) 燃え殻

- ・試験期間中に発生した燃え殻
- ・発生した燃え殻のうち、コンクリートが塊として排出された燃え殻 (表面及び中心部を分析)

(エ) 排水関連

- ・スラリー排水 (排水処理施設へ抜け出す循環排水)
- ・汚泥 (スラリー排水が水処理施設通過後の汚泥)
- ・処理排水 (水処理施設後の排水汚泥の脱水排水)

投入位置及び試料採取地点については図 6-2 に示すとおりである。

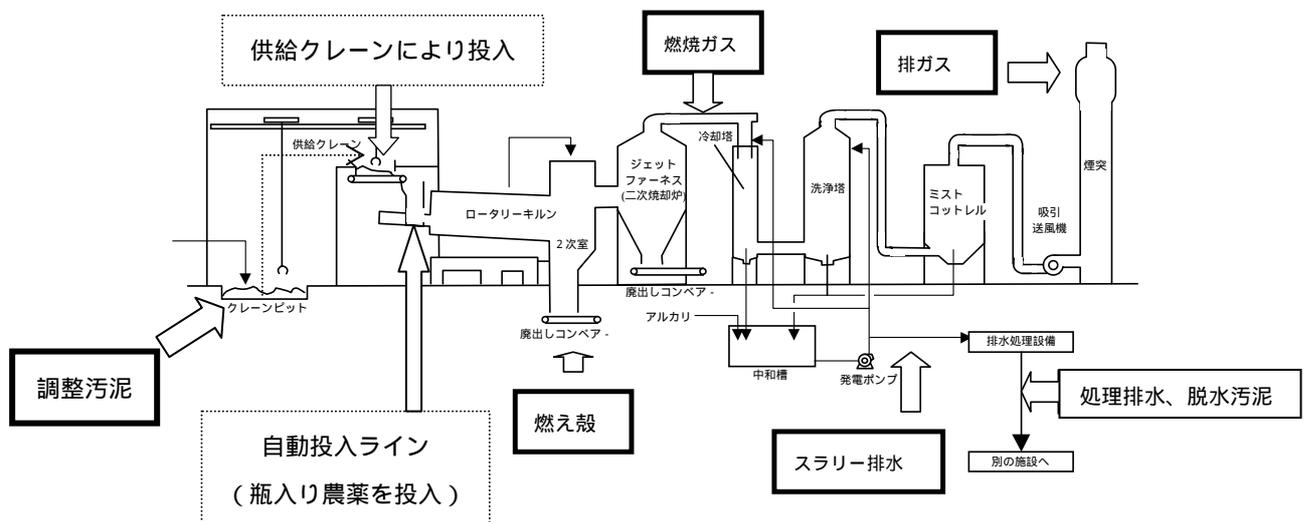


図 6-2 実規模試験施設における試料採取点

(4) POPs等農薬の分析方法について

排ガス試料の前処理はダイオキシン類のJISK0311に準拠して行い、精製後GC/MS法により分析を行った。

汚泥および水質試料の前処理は「農薬等の環境残留実態調査分析法/環境庁水質保全局編」の水質編に準拠した。

燃え殻はアセトン/ジクロロメタンでソックスレー抽出後、「農薬等の環境残留実態調査分析法/環境庁水質保全局編」の水質編の精製法に準拠し、分析はGC/MS法で行った。

ア. 前処理法

a. 排ガス

円筒ろ紙

ろ紙をアセトン 120mL で 16 時間以上ソックスレー抽出を行い、抽出液を分取した。

樹脂

樹脂を約 40g ずつ二分割して共栓付き三角フラスコに入れ、アセトン 100mL を加え 30 分間振盪抽出を行った後、抽出液を濾過した。ろ紙上の樹脂は 100mL 程度のアセトンで数回洗浄し、洗液とろ液を合せて抽出液とした。

吸収液、洗液

吸収液、洗液及び と のろ液を合せ、塩化ナトリウム 30g 及びサロゲート (-BHC-d₆、p,p -DDT-¹³C₁₂、アルドリン-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 100ng、各 50ng) を加え十分混合して溶解後、1 L 分液ロート数個におよそ 500mL 程度ずつ入れ、ヘキサン 50mL を加え 10 分間振盪抽出した。この抽出を 2 回行い、ヘキサン層を合せ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 5mL まで減圧濃縮して試料溶液とした。

b. 燃え殻

燃え殻 20g を円筒ろ紙に入れてサロゲート (-BHC-d₆、p,p -DDT-¹³C₁₂、アルドリン-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 50ng) を加え、アセトン/ジクロロメタン (1 : 1) 120mL で 16 時間以上ソックスレー抽出を行った。無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 0.5mL まで減圧濃縮してヘキサンを加えて試料溶液とした。

c. 水質

試料 1 L を分液ロートに入れ、塩化ナトリウム 30 g 及びサロゲート (-BHC-d₆、p,p -DDT-¹³C₁₂、アルドリン-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 50ng) を加え十分混合して溶解後、ヘキサン 50mL を加え 10 分間振盪抽出した。この抽出を 2 回行い、ヘキサン層を合せ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 5mL まで減圧濃縮して試料溶液とした。

d. 汚泥等 (廃棄物試料を含む)

試料 20 g を共栓付き三角フラスコに入れてサロゲート (-BHC-d₆、p,p -DDT-¹³C₁₂、アルドリン-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 50ng) を加え、アセトン 50mL で 30 分間振盪抽出し、抽

出液をガラス繊維ろ紙を用いて濾過した。ろ紙上の残渣は 50mL 程度のアセトンで数回洗浄した。濾液を 5%塩化ナトリウム溶液 100m L を入れた 300m L 分液ロートに加えた。これにヘキサン 50mL を加え、10 分間振盪抽出した。この抽出を 2 回行い、ヘキサン層を合せ、無水硫酸ナトリウムで脱水後、約 5m L まで減圧濃縮して試料溶液とした。

廃農薬試料からの抽出操作は汚泥の場合とほぼ同様であるが、回収率確認のためサロゲート内標準物質は添加をせずに操作を行った。

イ. 精製法

試料溶液をフロリジルミニカラムに付加した。ヘキサン 5 mL で 2 回洗い込みした後、ヘキサン - エーテル (85:15) 10mL で溶出した。これをロータリーエバポレーターで約 1mL まで減圧濃縮し 10mL 試験管に移して内標準 (フルオランテン-d₁₀100ng) を添加し、1mL まで減圧濃縮して測定試料とした。

6.1.3 事前準備について

(1) 処理対象物の準備量

試験に供するために準備した POPs 等農薬（粉剤、瓶剤）、コンクリートガラ及び汚染水の量をここでまとめる。

(i) POPs 等農薬（粉剤）

試験に供するために準備した POPs 等農薬の量は表 6-3 でまとめた。POPs 等農薬と汚染水を混合するために準備したカードル毎にまとめている。

表 6-3 POPs 等農薬（粉剤）の準備量²⁾

Run	カードル 番号	準備した POPs 等農薬（粉剤）の重量（Kg）			
		BHC	DDT	ドリン剤 ¹⁾	合計
Run1	1	540	270	304	1,114
	2	558	270	301	1,129
	3	539	214	270	1,023
	6	540	127	242	909
	7	536	200	240	976
	8	541	202	208	951
	10	544	206	270	1,020
	合計	3,798 (53.3%)	1,489 (20.9%)	1,835 (25.8%)	7,122
Run2	4	541	172	252	965
	5	534	134	250	918
	9	544	206	227	977
	11	545	212	292	1,049
	12	559	214	295	1,068
	13	530	216	312	1,058
	14	553	230	331	1,114
	合計	3,806 (53.2%)	1,384 (19.4%)	1,959 (27.4%)	7,149

¹⁾ ドリン剤とは、アルドリン、エンドリンおよびディルドリンを意味する。

²⁾ ヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシド、クロルデン類は試験用として準備していない。

POPs 等農薬（粉剤）は、Run1 と Run2 の合計で 14,271kg 準備した。POPs 等農薬を 14 個の大型容器（カードル）に投入し、汚染水と混合した後、Run1 と Run2 にほぼ同じ量を投入できるよう、表 6-3 に示すとおり組み合わせた。さらに、予備試験として、Run1 及び Run2 に供する予定のカードル（合計 4 つ）から試料を採取し、焼却処理試験を実施する前に POPs 等成分および水銀の測定を行った（結果は表 6-7 参照）。

準備した POPs 等農薬の約半分程度は BHC 剤であり、2 割程度は DDT 剤となっている。残りの成分（準備した POPs 等農薬の 1/4 程度）はドリン剤（アルドリン、エンドリン、ディルドリン）となっている。

(ii) POPs 等農薬（瓶剤）

試験に供するため準備した瓶剤の量は表 6-4 でまとめた。

表 6-4 POPs 等農薬（瓶剤）の準備量（kg）

	BHC	DDT	アルドリソ	エンドリン	合計
Run1	4.5	35.2	21.9	8.7	70.3
Run2	4.0	23.2	14.4	6.0	47.6

(iii) コンクリートガラ

試験に供するため準備したコンクリートガラの量は表 6-5 でまとめた。コンクリートガラは、埋設農薬が入っていたヒューム管を破砕したもの（高品質コンクリート）および底板として使用されたコンクリートを破砕したもの（流し込みコンクリート）の 2 種類を準備した。

表 6-5 コンクリートガラの準備量（kg）

	ヒューム管	底板	合計
Run1	3,443	3,188	6,631
Run2	3,326	3,244	6,570

(iv) 汚染水

試験に供するため準備した汚染水（埋設農薬の掘削現場で発生した汚水で、POPs 等成分により汚染されているもの）の量は表 6-6 でまとめた。準備した汚染水の一部はカードルで POPs 等農薬（粉剤）と混合するために使用し、残りの分は直接クレーンピットに投入した。

表 6-6 試験に供するため準備した汚染水の量（kg）

	カードルで使用した分	直接クレーンピットに 抜き出した分	合計
Run1	2,703	2,872	5,575
Run2	2,775	2,928	5,703

(2) 予備試験の結果

1) POPs 等成分

処理対象物中の POPs 等成分濃度は表 6-7 でまとめた。

表 6-7 予備試験の結果 (POPs 等成分)

	mg/kg				mg/kg				mg/l 汚 染 水 ⁶⁾	mg/kg				
	カードル組み合わせ				POPs 等農薬 (瓶剤)					コンクリートガラ				
	(1)	(2)	(3)	(4)	1 ¹⁾	2 ²⁾	3 ³⁾	4 ⁴⁾		ヒューム管	底板			
-BHC	20900	24400	20600	21700	<100	2470	<100	<100	18.1	0.0417	0.0327			
-BHC	3420	3950	3350	3660		781			3.38	0.1811	0.0432			
-BHC	4780	6560	4870	5350		81900			8.27	0.0133	0.0109			
-BHC	2040	2460	2230	2460		2020			10.32	0.0233	0.0165			
Total -BHC	31140	37370	31050	33090		87171			40.07	0.2594	0.1033			
o,p -DDE	<100	<100	<100	<100	890	<100	<100	<100	0.02	0.0768	0.0016			
p,p -DDE	126	108	107	150	2390				0.09	0.3355	0.0185			
o,p -DDD	<100	<100	<100	<100	5140				0.72	0.0103	0.0054			
p,p -DDD	2070	1910	1790	2830	17900				1.81	0.0494	0.0133			
o,p -DDT	2410	2360	2010	3050	28900				1.46	0.0189	0.0052			
p,p -DDT	11900	11000	9650	15200	48300				4.29	0.0311	0.0083			
Total -DDT	16506	15378	13557	21230	103520							8.39	0.5220	0.0523
ヘブタクロル	<100	<100	<100	<100	<100				<100	<100	<100	<0.01	<0.0002	<0.0002
ヘブタクロル エホキト														
Total														
cis- クロルデン														
Trans- クロルデン														
Total														
アルドリ	1620	1690	4730	2460	<100	301000	<100	11.52	0.0279	0.0265				
エンドリン	<100	<100	<100	<100	<100	<100	108000	1.70	<0.0002	<0.0002				
デイルリン	<100	<100	<100	<100	<100	<100	<100	0.18	0.0021	<0.0002				
POPs合計	49266	54438	49337	56780	104000 ⁵⁾	87200 ⁵⁾	301000 ⁵⁾	108000 ⁵⁾	61.9 ⁵⁾	0.811 ⁵⁾	0.182 ⁵⁾			
含水率 (%)	58.3	58.3	50.2	54.4										

1) 中外製薬株式会社 DDT-DDVP 乳剤バルサン農薬

2) 日曹株式会社 BHC 乳剤 特殊リンデン乳剤

3) 日本農薬株式会社 アルドリ乳剤

4) クミアイ化学工業株式会社 エンドリンクミアイエンドリン乳剤

5) POPs 成分の合計値は、有効数字 3 桁としており、各異性体の算出値の合計値とは一致しない

6) 3 つの試料の平均値を使用

(1) カードル 2,7,10 を重量比で混合したもの (2) カードル 1,3,6,8 を重量比で混合したもの

(3) カードル 12,13,14 を重量比で混合したもの (4) カードル 4,5,9,11 を重量比で混合したもの

処理対象物中の POPs 等成分濃度を用いて、試験用に供する POPs 等成分量を算出し、表 6-8 でまとめた。

表 6-8 試験用に供する POPs 等成分量

			POPs 等成分濃度	正味重量 (kg)	POPs 等成分量 (kg)	
POPs 等農薬 (粉剤)	Run 1	カードル 組み合わせ(1)	49266mg/kg	4299 ¹⁾	212	513
		カードル 組み合わせ(2)	54438 mg/kg	5526 ²⁾	301	
	Run 2	カードル 組み合わせ(3)	49337 mg/kg	4417 ³⁾	218	531
		カードル 組み合わせ(4)	56780 mg/kg	5507 ⁴⁾	313	
POPs 等農薬 (瓶剤)	Run1	DDT-DDVP 乳剤 (バルサン農薬)	104000mg/kg	35.2	3.66	11.582
		BHC 乳剤 (特殊リンデン乳剤)	87200 mg/kg	4.5	0.392	
		アルドリル乳剤	301000 mg/kg	21.9	6.59	
		エンドリン (クマイエンドリン乳剤)	108000 mg/kg	8.7	0.940	
	Run2	DDT-DDVP 乳剤 (バルサン農薬)	104000mg/kg	23.2	2.41	7.737
		BHC 乳剤 (特殊リンデン乳剤)	87200 mg/kg	4.0	0.349	
		アルドリル乳剤	301000 mg/kg	14.4	4.33	
		エンドリン (クマイエンドリン乳剤)	108000 mg/kg	6.0	0.648	
汚染水 ^{注意 1}	Run1		61.9 mg/kg ^{注意 2}	2,872	0.178	
	Run2			2,928	0.181	
コンクリートガラ	Run1	ヒューム管	0.811mg/kg	3443	0.00279	0.003371
		底板	0.182mg/kg	3188	0.000580	
	Run2	ヒューム管	0.811mg/kg	3326	0.00270	0.00329
		底板	0.182mg/kg	3244	0.000590	

注意¹ 大型容器 (カードル) に農薬と混合した汚染水中の POPs 成分については、POPs 等農薬 (粉剤) と混合した上で、コンポジットサンプルとしているため、ここではクレーンピットに直接抜き出した量のみを対象としている。

注意² 汚染水の比重は 1 と仮定
有効数字 3 桁としている

- 1) カードル 、 、 中の POPs 等農薬及び汚染水の混合物の量 (それぞれ 1516kg、1353kg、1430kg)
- 2) カードル 、 、 、 中の POPs 等農薬及び汚染水の混合物の量 (それぞれ 1503kg、1405kg、1310kg、1308kg)
- 3) カードル 、 、 中の POPs 等農薬及び汚染水の混合物の量 (それぞれ 1457kg、1436kg、1524kg)
- 4) カードル 、 、 、 中の POPs 等農薬及び汚染水の混合物の量 (それぞれ 1377kg、1304kg、1366kg、1460kg)

POPs 等農薬（粉剤）は、Run1 では 513kg、Run2 では 531kg の POPs 等成分を供給できるように、カードルを組み合わせて準備した。また、POPs 等農薬（瓶剤）については、Run1 では約 11kg、Run2 では約 7kg の POPs 等成分を供給できるように準備した。

Run1 に供するために準備した POPs 等成分量（524.76kg）の 97.7%は POPs 等農薬（粉剤）由来となっており、約 2.2%は POPs 等農薬（瓶剤）由来である。

Run2 に供するために準備した POPs 等成分量（538.9kg）の 98.5%は POPs 等農薬（粉剤）由来となっており、1.43%は POPs 等農薬（瓶剤）由来である。

汚染水及びコンクリートガラは POPs 等成分濃度が低いため、試験に供するため準備した POPs 等成分量全体の中で占める割合が小さい。

2) 水銀

埋設農薬の掘削現場から試験施設に運搬した POPs 等農薬には水銀剤も混入されており、処理対象物の準備の段階で極力分別して、試験施設に水銀の投入を避けるよう努力した。しかし、一部の水銀剤はラベル表示等から判断が不可能な状態となっていたため、POPs 等農薬と混合してしまった可能性があった。そのため、予備試験の段階で、POPs 等農薬（粉剤）の水銀濃度を測定し、投入農薬中の水銀混入量を確認することとした。その結果は表 6-9 に示したとおりである。

表 6-9 投入農薬中の水銀濃度及び量

			Hg 濃度 (mg/kg)	正味重量 (kg) ¹⁾	Hg 量(g) ²⁾	
POPs 等農薬 (粉剤)	Run 1	カードル 組み合わせ(1)	3.52	4299	15.1	30.8
		カードル 組み合わせ(2)	2.85	5526	15.7	
	Run 2	カードル 組み合わせ(3)	4.50	4417	19.9	42.1
		カードル 組み合わせ(4)	4.04	5507	22.2	

¹⁾ 正味量は表 6-8 と同じ数字である

²⁾ 有効数字 3 桁としている

処理対象物中の水銀量は、表 6-9 に示すように、Run1 では 30.8g、Run2 では 42.1g となり、本施設の Hg 負荷の目安である 50g/日を下回る結果となった。

6.1.4 処理対象物の供給について

(1) 処理対象物の供給量

本年度試験では、POPs 等農薬（粉剤）、汚染水およびコンクリートガラを、汚泥類とともにクレーンピット内で混合調整した後、バケットクレーンで炉内へ供給した。大型容器（カードル）に混合した農薬は水で洗浄しながらクレーンピット内に抜き出し、混合した農薬はカードルに残さないよう工夫した。さらに、コンクリートガラおよび汚染水をクレーンピットに抜き出し、機械的に混合調整した。

当試験施設では、クレーンピット内の投入物の一部はクレーンピット内に残留する構造となっているため、クレーンピット内の混合物（調整汚泥）の全量を供給することはできない。そのため、実際の Run1 及び Run2 の POPs 等成分の供給量は準備量よりも少ない値となる。

POPs 等農薬（粉剤）、汚染水、コンクリートガラ等の準備量及び実際の供給量は表 6-10 でまとめた。

表 6-10 処理対象物の準備量及び供給量

	準備量 (kg)	供給量 (kg)	供給量 / 準備量 (%)
Run1	19,328	7,995	41.36
Run2	19,422	5,667	29.17

Run1 では準備量の 41.36%、Run2 では準備量の 29.17%を供給した。この割合で、POPs 等農薬およびその他の処理対象物の供給量を補正すると、表 6-11 のようになる。

表 6-11 POPs 等農薬およびその他の処理対象物の供給量

処理対象物		プランク	Run1	Run2	
		kg/day	kg/day	kg/day	
A 重油		31,075	36,289	39,835	
廃液		15,831	17,087	18,092	
感染性廃棄物		22,879	23,080	23,040	
調整汚泥 ¹⁾	一般汚泥	58,298	42,072	32,543	
	POPs 等農薬（粉剤）	-	2,946	2,086	
	汚染水	汚染水（カードル混合分）	-	1,118	810
		汚染水（直接ピット投入分）	-	1,188	854
	コンクリートガラ	コンクリートガラ（壁部）	-	1,424	970
		コンクリートガラ（底板）	-	1,319	947
調整汚泥合計量		58,298	50,067	38,210	
POPs 等農薬（瓶剤）		-	70.3	47.6	
合計供給量		128,083	126,593	119,225	

¹⁾ 「調整汚泥」とは、クレーンピットの中で混合された POPs 等農薬（粉剤）、汚染水およびコンクリートガラの混合物を意味する

6.2 処理対象物の性状について

6.2.1 POPs等成分の含有量

本試験において、処理対象物のうち、調整汚泥（クレーンピット内の汚泥類、POPs等農薬（粉剤）、コンクリートガラおよび汚染水を混合した汚泥）、廃液およびPOPs等農薬（瓶剤）のPOPs等成分の分析を実施した。

（1）調整汚泥

ここで「調整汚泥」とは、クレーンピットで混合した一般汚泥、POPs等農薬（粉剤）、コンクリートガラおよび汚染水の混合物を意味する。

調整汚泥は、ブランク、Run1 及び Run2 で、午前、午後の2回、クレーンピットからの採取位置を変えて3箇所から採取し、四分法で縮分調整し試料各1点とした。更に、前述の同一条件の試料2点を等重量で混合し、更に試料1点を調整した。よって、調整汚泥は同一条件で試料が3点となる。

調整汚泥中の POPs 等成分濃度を表 6-12 及び表 6-13 でまとめた。

表 6-12 調整汚泥中の POPs 等成分濃度 (Run1) (µg/kg)

		試料 1	試料 2	試料 3	平均値	構成比 %
		n=1	n=2	n=1		
B H C	-BHC	231,000	3,110,000	1,520,000	2,313,333	48.87
	-BHC	371,000	505,000	242,000	372,667	7.87
	-BHC	551,000	684,000	360,000	531,667	11.23
	-BHC	295,000	299,000	147,000	247,000	5.22
	Total	3527,000	4,598,000	2,269,000	3,464,667	73.19
D D T	o,p -DDE	2,370	527	667	1,188	0.03
	p,p -DDE	19,900	10,100	16,000	15,333	0.32
	o,p -DDD	24,900	8,420	8,940	14,087	0.3
	p,p -DDD	210,000	174,000	88,900	157,633	3.33
	o,p -DDT	182,000	150,000	136,000	156,000	3.3
	p,p -DDT	861,000	692,000	618,000	723,667	15.29
	Total	1,300,170	1,035,047	868,507	1,067,908	22.56
ド リ ン 系	アルドリ	221,000	238,000	135,000	198,000	4.18
	インドリ	702	1,570	338	870	0.02
	デイル	2,880	3,210	1,690	2,593	0.05
合計		5,051,752	5,875,827	3,274,535	4,734,038	

ハブタロウ及びカドレンの分析を実施したが、全てが定量下限値(0.0002mg/kg)以下となった

POPs等成分濃度を測定した3つの試料での測定値には少しばらつきが見られた。クレーンピット内の処理対象物を完全に混合することが非常に困難なため、この程度のばらつきが生じたと考えられる。3つの試料の濃度の平均値を、調整汚泥中の POPs 等成分の代表値とした。調整汚泥中の POPs 等成分濃度は約 4734mg/kg となっている。そのうち、BHC が約 3465mg/kg となっており、調整汚泥中の POPs 等成分の約 7 割を占めている。DDT は 1068mg/kg (約 23%)

アルドリンは 198mg/kg(約 4%)であった。微量ながら、エンドリンとディルドリンも検出された。

なお、ヘプタクロル及びククロルデン類の分析も実施したが、定量下限値(0.0002mg/kg)以下であったため表 6-12 からは省略している。

Run2 における調整汚泥中の POPs 等成分濃度は表 6-13 でまとめた。

表 6-13 調整汚泥中の POPs 等成分濃度 (Run2) (µg/kg)

		試料 1	試料 2	試料 3	平均値	構成比 %
		n=1	n=2	n=1		
B H C	-BHC	2,570,000	2,420,000	2,190,000	2,393,333	43.2
	-BHC	422,000	390,000	359,000	390,333	7.05
	-BHC	554,000	502,000	498,000	518,000	9.35
	-BHC	253,000	234,000	235,000	240,667	4.34
	Total	3,799,000	3,546,000	3,282,000	3,542,333	63.94
D D T	O,p -DDE	801	627	640	689	0.01
	P,p -DDE	15,000	12,300	11,900	13,067	0.24
	O,p -DDD	17,900	19,300	17,100	18,100	0.33
	P,p -DDD	299,000	276,000	241,000	272,000	4.91
	O,p -DDT	229,000	213,000	208,000	216,667	3.91
	P,p -DDT	1,110,000	1,050,000	1,000,000	1,053,333	19.01
	Total	1,671,701	1,571,227	1,478,640	1,573,856	28.41
ド リ ン 系	アルドリン	448,000	395,000	384,000	409,000	7.38
	エンドリン	7,050	7,240	6,420	6,903	0.12
	ディルドリン	6,130	10,300	6,660	7,697	0.14
合計		5,931,881	5,529,767	5,157,720	5,539,789	

ヘプタクロル及びククロルデンの分析を実施したが、全てが定量下限値(0.0002mg/kg)以下となった

Run2 においても、試料によって POPs 等成分濃度の測定値に少しばらつきが見られたが、Run1 の測定値よりはそのばらつきが小さい。調整汚泥中の POPs 等成分濃度(平均値)は約 5540mg/kg となっている。そのうち、BHC は約 3542mg/kg となっており、調整汚泥中の POPs 成分全体の約 64%を占めている。DDT は約 1574mg/kg(約 28%)、アルドリンは約 409mg/kg(7%程度)であった。また、Run1 と同様、Run2 においても微量ながら、エンドリンとディルドリンも検出された。

ブランクの条件においても調整汚泥で POPs 等成分が検出されたが(POPs 等成分濃度 54,391 µg/kg)、これは本試験の実施前に実施した POPs 等農薬の実処理の影響だと考えられる。

(2) 投入廃液

投入した廃液については、ブランク、Run1 及び Run2 で同じ物を投入しているため試料 1 検体のみを対象に分析を実施した。その結果、対象としていた POPs 等成分の全てが定量下限値(0.01 µg/L)以下であった。

(3) POPs等農薬 (瓶剤)

POPs 等農薬 (瓶剤) の濃度は表 6-14 でまとめた。

表 6-14 POPs 等農薬 (瓶剤) の POPs 等成分濃度 (mg/kg)

DDT 剤	BHC 剤	アルドリノ剤	エンドリノ剤
103,520	87,171	301,000	108,000

6.2.2 処理対象物中のダイオキシン類およびPCBの含有量

(1) 処理対象物中のダイオキシン類およびPCBの実測濃度

試験に供した処理対象物（調整汚泥、瓶剤、廃液）についてはブランク、Run1 及び Run2 の条件で試料を採取し、分析を実施した。その結果は表 6-15、表 6-16 に示す通りである。

表 6-15 廃液及び調整汚泥中のダイオキシン類及び PCB 濃度

	廃液 ¹⁾ ブランク、Run1、 Run2	調整汚泥			
		濃度 (ng/L)	ブランク 濃度 (ng/g-dry)	RUN1 濃度 (ng/g-dry)	RUN2 濃度 (ng/g-dry)
TeCDDs	5.4	0.27	1.1	0.89	
PeCDDs	3.9	0.15	0.15	0.16	
HxCDDs	5.7	0.26	0.094	0.12	
HpCDDs	5.0	0.81	0.29	0.33	
OCDD	9.9	5.4	2.1	13	
Total PCDDs	29.9	6.89	3.734	14.5	
TeCDFs	29.0	0.48	1.4	1	
PeCDFs	28.0	0.47	0.38	0.29	
HxCDFs	40.0	0.48	0.11	0.24	
HpCDFs	22.0	0.42	0.14	0.88	
OCDF	18.0	0.27	0.14	1.4	
Total PCDFs	137.0	2.12	2.17	3.81	
Total PCDD/Fs	166.9	9.01	5.904	18.31	
PCBs	MCBs	8,100	2.3	7.6	11
	DiCBs	36,000	45	20	15
	TrCBs	29,000	92	66	53
	TeCBs	6,800	99	38	36
	PeCBs	1,800	79	30	18
	HxCBs	1,200	29	19	7.8
	HpCBs	500	5.6	4.4	1.3
	OCBs	62	0.73	0.42	0.15
	NCBs	<10	0.37	0.12	0.045
	DeCBs	15	2.6	0.41	0.17
Total-PCBs	83,477	355.6	185.95	142.465	
PCBのうち	Co-PCB (ノルト)	437.8	1.68	1.71	1.68
	Co-PCB (モノルト)	390.3	15.44	9.1	3.98
Total Co-PCB	828.1	17.12	10.81	5.66	
DXNs²⁾	995	26.1	16.7	24.0	

¹⁾ 廃液における PCBs が高濃度となった要因については実証先において別途調査中

²⁾ DXNs とはダイオキシン類 (PCDDs、PCDFs 及び co-PCBs のみの合計値である。また、DXNs の合計値は有効数値 3 桁としているため各成分の合計と一致しない。

廃液における DXNs 濃度は 995ng/L となっており、その殆どが Co-PCB となっている。

調整汚泥中の DXNs 濃度はそれぞれブランク、Run1 および Run2 の条件で、26.1ng/g、16.7ng/g、24.0ng/g となっている。Run1 と Run2 のサンプルでは、PCDDs/PCDFs が占める割合は 35%程度であるが、Run2 では 76%程度となっており、異なる異性体分布が見られた。これは、クレーンピットから試料を採取している関係上、クレーンピット内の調整汚泥が完全混合していないため、DXNs についても異性体の分布に差が見られたと考えられる。

表 6-16 POPs 等農薬（瓶剤）中のダイオキシン類及び PCB 濃度

（Run 1、Run2 共通）

		DDT	BHC	アルドリン	エンドリン
		濃度 (ng/g)	濃度 (ng/g)	濃度 (ng/g)	濃度 (ng/g)
TeCDDs		0.06	0.17	N.D.	0.54
PeCDDs		N.D.	0.07	N.D.	0.20
HxCDDs		N.D.	N.D.	N.D.	0.17
HpCDDs		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCDD		0.7	0.2	N.D.	N.D.
Total PCDDs		0.76	0.44	0	0.91
TeCDFs		0.05	0.07	0.11	0.34
PeCDFs		N.D.	N.D.	N.D.	0.1
HxCDFs		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HpCDFs		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
OCDF		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Total PCDFs		0.05	0.07	0.11	0.44
Total PCDD/Fs		0.81	0.51	0.11	1.35
PCB	MCBs	<30	1500	<30	<30
	DiCBs	460	51	67	<30
	TrCBs	39	<30	65	<30
	TeCBs	<30	<30	<30	<30
	PeCBs	<30	<30	<30	<30
	HxCBs	<30	<30	<30	<30
	HpCBs	<30	<30	<30	<30
	OCBs	<30	<30	<30	<30
	NCBs	<30	<30	<30	<30
	DeCBs	<30	<30	<30	<30
Total- PCBs		499	1551	132	0
PCBのうち	Co-PCB（ノゾルト）	N.D.	N.D.	0.26	0.73
	Co-PCB（モノゾルト）	N.D.	N.D.	N.D.	8
Total Co-PCB		0	0	0.26	8.73
DXNs¹⁾		0.81	0.51	0.37	10.1

¹⁾ DXNs とはダイオキシン類（PCDDs、PCDFs 及び co-PCBs のみの合計値である。また、DXNs の合計値は有効数値 3 桁としているため各成分の合計と一致しない。

POPs 等農薬（瓶剤）中の DXNs 濃度は、DDT では 0.81ng/g、BHC では 0.51ng/g、アルドリンでは 0.37ng/g およびエンドリンでは 10.1ng/g となっている。

(2) 処理対象物中のダイオキシン類の毒性等量

処理対象物中のダイオキシン類の毒性等量は表 6-17、表 6-18 に示す通りである。

表 6-17 廃液及び調整汚泥中の DXNs 濃度 (毒性等量)

	廃液		調整汚泥					
	ブランク、Run1、Run2		ブランク		RUN1		RUN2	
	毒性等量 (pg-TEQ/L)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0.0016	2.22	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0.0098	13.61	0.0017	3.7	0.0031	9.69
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0.0013	1.81	0.00046	1	0.0047	14.69
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0.0022	3.06	0.00054	1.17	0.0087	27.19
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0.0016	2.22	0.00034	0.74	0.00054	1.69
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	26	0.16	0.0040	5.56	0.0013	2.83	0.0019	5.94
OCDD	0.99	0.01	0.00054	0.75	0.00021	0.46	0.0013	4.06
Total PCDDs	26.99	0.17	0.02104	29.22	0.00455	9.89	0.00818	25.56
2,3,7,8-TeCDF	0	0	0.0017	2.36	0.0003	0.65	0.00041	1.28
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0	0.0020	2.78	0.00055	1.2	0.00055	1.72
2,3,4,7,8-PeCDF	13500	84.38	0.0175	24.31	0.0039	8.48	0.00385	12.03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1500	9.38	0.0060	8.33	0.0014	3.04	0.0050	15.63
1,2,3,6,7,8-HxCDF	340	2.13	0.0047	6.53	0.00075	1.63	0.0010	3.13
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0.00043	0.6	0	0	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0	0.0051	7.08	0.00064	1.39	0.0011	3.44
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	73	0.46	0.0025	3.47	0.00039	0.85	0.0016	5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55	0.34	0.00031	0.43	0.00011	0.24	0.00099	3.09
OCDF	1.8	0.01	0.000027	0.04	0.000014	0.03	0.00014	0.44
Total PCDFs	15469.8	96.69	0.040267	55.93	0.008054	17.51	0.01464	45.75
Total PCDD/Fs	15496.79	96.85	0.061307	85.15	0.012604	27.4	0.00282	8.81
3,4,4',5-TeCB (#81)	6.5	0.04	0.0000087	0.01	0.0000066	0.01	0.0000087	0.03
3,3',4,4'-TeCB (#77)	37	0.23	0.00015	0.21	0.00013	0.28	0.00015	0.47
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	280	1.75	0.0080	11.11	0.032	69.57	0.0080	25
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0	0	0.00013	0.18	0.00019	0.41	0.00013	0.41
Co-PCB (Non o-)	323.5	2.02	0.0082887	11.51	0.0323266	70.28	0.0082887	25.9
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.53	0	0.000028	0.04	0.0000062	0.01	0.0000057	0.02
2,3',4,4',5,5'-PeCB (#118)	21	0.13	0.00090	1.25	0.00049	1.07	0.00022	0.69
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	9.1	0.06	0.00044	0.61	0.00024	0.52	0.00011	0.34
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	6.5	0.04	0.00019	0.26	0.00007	0.15	0.0000495	0.15
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.2	0	0.0000033	0	0.0000038	0.01	0.0000011	0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	16.5	0.1	0.000405	0.56	0.00042	0.91	0.000155	0.48
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	4	0.03	0.000095	0.13	0.000145	0.32	0.000035	0.11
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	1	0.01	0.0000048	0.01	0.0000059	0.01	0.0000036	0.01
Co-PCB (mono o-)	58.83	0.37	0.0020661	2.87	0.0013809	3	0.0005799	1.81
Total Co-PCB	382.33	2.39	0.0103548	14.38	0.0337075	73.28	0.008686	27.71
DXNs¹⁾	16000	100	0.072	100	0.046	100	0.032	100

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

表 6-18 POPs 等農薬（瓶剤）中の DXNs 濃度（毒性等量）

	DDT ブランク、Run1、Run2		BHC ブランク、Run1、Run2		アルドリン ブランク、Run1、Run2		エンドリン ブランク、Run1、Run2	
	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0	0	0	0	0	0	0
OCDD	0.00007	100	0.00002	100	0	0	0	0
Total PCDDs	0.00007	100	0.00002	100	0	0	0	0
2,3,7,8-TeCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,4,7,8-PeCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
OCDF	0	0	0	0	0	0	0	0
Total PCDFs	0	0	0	0	0	0	0	0
Total PCDD/Fs	0.00007	100	0.00002	100	0	0	0 (0.1)	0
3,4,4',5-TeCB (#81)	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0	0	0	0	0.000026	100	0.000073	100
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0	0	0	0	0	0	0	0
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co-PCB (Non o-)	0	0	0	0	0.000026	0	0.000073	100
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5-PeCB (#118)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0	0	0	0	0	0	0	0
Co-PCB (mono o-)	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Co-PCB	0	0	0	0	0.000026	100	0.000073	100
DXNs ¹⁾	0.00007	100	0.00002	100	0.000026	100	0.000073	100

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

6.3 試験中の POPs 等成分の挙動

各段階における POPs 等成分の挙動は下記に示す通りである。

6.3.1 試験に供給された POPs 等成分

調整汚泥に含まれる POPs 等成分の総量を算出した結果は表 6-19 に示す。ピット内混合物（調整汚泥からコンクリートガラを除いた部分）及びコンクリートガラに分けて POPs 等成分量を算出した。

調整汚泥中の POPs 等成分量はピット内の混合物中の POPs 等成分量（それぞれ Run1、Run2 のピット内の混合物からコンクリートガラの量を引いた分）及びピット内のコンクリートガラ中の POPs 等成分量の和から算出した。クレーンピットの調整汚泥により、Run1 では約 224kg、Run2 では約 201kg の POPs 等成分が、炉内へ供給されている。

表 6-19 調整汚泥中の POPs 等成分量 (g)

		ピット内混合物 ¹⁾		コンクリートガラ			
		Run1 ²⁾	Run2 ³⁾	ヒューム管 ⁴⁾		底板 ⁵⁾	
				Run1	Run2	Run1	Run2
B H C	-BHC	109476.1867	86861.23457	0.0593808	0.040449	0.0431313	0.0309669
	-BHC	17636.07733	14166.35557	0.2578864	0.175667	0.0569808	0.0409104
	-BHC	25160.59333	18799.774	0.0189392	0.012901	0.0143771	0.0103223
	-BHC	11689.028	8734.527431	0.0331792	0.022601	0.0217635	0.0156255
	Total	163961.8853	128561.8916	0.3693856	0.251618	0.1362527	0.0978251
D D T	o,p -DDE	56.220912	25.005877	0.1093632	0.074496	0.0021104	0.0015152
	p,p -DDE	725.6346667	474.240631	0.477752	0.325435	0.0244015	0.0175195
	o,p -DDD	666.6374133	656.9033	0.0146672	0.009991	0.0071226	0.0051138
	p,p -DDD	7459.839867	9871.696	0.0703456	0.047918	0.0175427	0.0125951
	o,p -DDT	7382.544	7863.495431	0.0269136	0.018333	0.0068588	0.0049244
	p,p -DDT	34246.80133	38228.61457	0.0442864	0.030167	0.0109477	0.0078601
	Total	50537.67819	57119.95581	0.743328	0.50634	0.0689837	0.0495281
ド リ ン 系	アルドリソ	9370.152	14843.837	0.0397296	0.027063	0.0349535	0.0250955
	イントリソ	41.17188	250.530579	0	0	0	0
	デイルドリソ	122.7269067	279.347221	0.0029904	0.002037	0	0
合計		224033.6143	201055.5622	1.1554336	0.787058	0.2401899	0.1724487

1) ピット内混合物とは、クレーンピット内の混合物（コンクリートガラを除く）中の POPs 等成分を意味する

2) 表 6-12 の POPs 成分濃度と表 6-11 より得られた混合物の量（47324kg）の掛け算により算出

3) 表 6-13 の POPs 成分濃度と表 6-11 より得られた混合物の量（36293kg）の掛け算により算出

4) 表 6-7 のヒューム管中の POPs 成分濃度と表 6-11 より得られたヒューム管の量（Run1 は 1424kg、Run2 は 970kg）の掛け算により算出

5) 表 6-7 の底板中の POPs 成分濃度及び表 6-11 より得られた底板の量（Run1 は 1319kg、Run2 は 947kg）の掛け算により算出

感染性廃棄物投入ルートにより投入した POPs 等農薬（瓶剤）の量は表 6-20 でまとめた。

表 6-20 POPs 等農薬（瓶剤）の POPs 等成分量（g）

		Run1				Run2			
		DDT	BHC	アルドリ	インドリ	DDT	BHC	アルドリ	インドリ
B H C	-BHC	0	11.115	0	0	0	9.88	0	0
	-BHC	0	3.5145	0	0	0	3.124	0	0
	-BHC	0	368.55	0	0	0	327.6	0	0
	-BHC	0	9.09	0	0	0	8.08	0	0
	Total	0	392.2695	0	0	0	348.684	0	0
D D T	o,p -DDE	31.328	0	0	0	20.648	0	0	0
	p,p -DDE	84.128	0	0	0	55.448	0	0	0
	o,p -DDD	180.928	0	0	0	119.248	0	0	0
	p,p -DDD	630.08	0	0	0	415.28	0	0	0
	o,p -DDT	1017.28	0	0	0	670.48	0	0	0
	p,p -DDT	1700.16	0	0	0	1120.56	0	0	0
	Total	3643.904	0	0	0	2401.664	0	0	0
ド リ ン 系	アルドリ	0	0	6591.9	0	0	0	4334.4	0
	インドリ	0	0	0	939.6	0	0	0	648
	デルドリ	0	0	0	0	0	0	0	0
Total	3643.904	392.2695	6591.9	939.6	2401.664	348.684	4334.4	648	
合計		11567.6735				7732.748			

6.3.2 ガス中のPOPs等成分

(1) 排ガス流量について

ブランク、Run1 及び Run2 の条件でジェットファーン炉出口及び煙突出口で排ガス中のPOPs 等農薬の濃度を測定した。試料採取時間はいずれの場合でも4時間である。この間の平均流量は下表に示す通りである。

表 6-21 燃焼ガス及び排ガスの流量 (乾- m^3_N /h)

条件	燃焼乾き排ガス量	煙突乾き排ガス量
ブランク	63,700	46,200
Run1	59,700	46,300
Run2	62,800	41,400

(2) ガス中のPOPs等成分

燃焼ガス・排ガス中の POPs 等成分濃度は表 6-22 に示す通りである。

表 6-22 排ガス中の POPs 等成分 ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{N}}$, $\text{O}_2=12\%$)

成分	異性体	ブランク		Run1		Run2	
		燃焼ガス	排ガス	燃焼ガス	排ガス	燃焼ガス	排ガス
BHC	-BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.01
	-BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	-BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	-BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0	0	0	0	0	0.01
DDT	o,p -DDE	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	p,p -DDE	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	o,p -DDD	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	p,p -DDD	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	o,p -DDT	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	p,p -DDT	<0.002	<0.002	0.018	0.009	0.005	0.005
	Total	0	0	0.018	0.009	0.005	0.005
ハブタケル	ハブタケル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	ハブタケル(ホキト)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0	0	0	0	0	0
クロルデン	cis-クロルデン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	trans-クロルデン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Cis-ナケル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	trans-ナケル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	オキクロルデン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0	0	0	0	0	0
ドリ系	アルドリ	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	エンドリ	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	デイルドリ	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0	0	0	0	0	0
Total		0	0	0.018	0.009	0.005	0.015
Total (補正)		-	0.04	-	0.047	-	0.051

Total (補正): 分解率の検証のため排出側の定量下限値以下及び ND は定量下限値を代入した時の合計

排ガス中の POPs 等成分は、Run1 で p,p -DDT、 Run2 では -BHC、 p,p -DDT が検出されている。

Run1 及び Run2 の両条件において、POPs 等成分濃度が大気中の環境管理指針値をクリアしている。

6.3.3 燃え殻中のPOPs等成分

(1) 試料について

当試験において、以下の二つの目的で燃え殻の試料採取を実施した。

a. 物質収支の算出

燃え殻ヤード内に溜めた燃え殻を、ヤードの3箇所からサンプリングした。採取した試料は、四分法により縮分し、代表試料とした。この手順は各条件（ブランク、Run1、Run2）毎に実施した。

各条件で発生した燃え殻の量は表 6-23 にまとめた通りである。Run1 では約 10 トン、Run2 で約 8.8 トンの燃え殻が発生している。

表 6-23 各条件における燃え殻の量 (kg/day)

条件	燃え殻の量
ブランク	11,040
Run1	10,399
Run2	8,839

b. コンクリートガラの中の燃え殻中の POPs 等成分の有無の確認

当試験において、コンクリートガラは 5 ~ 10cm 程度の大きさに破碎して供給している。この大きさのコンクリートガラを投入した際、燃え殻中にコンクリートガラが塊として残るかどうかを確認し、さらに、残った場合、その内部に POPs 等成分が残存しているかどうかを確認することを目的とした。

サンプリングは、各条件において 3 時間程度ずつ、燃え殻を観察しながら塊状の物質を採取する方法を取った。

Run1 では、コンクリートガラの塊は確認されなかった（塊状の燃え殻は数個排出されていたが、割って見た結果、コンクリートガラではないことが確認できた）。

Run2 では、サンプリング時間内にコンクリートガラの疑いのあるものは 2 個存在した（サンプリングの際、塊状のものをハンマーで割り、破断面を観察し、色調や組織などからコンクリートガラと思われるものを抽出した）。これらの 2 個のサンプルについては、コンクリートガラ由来のものであることを確認するために、焼却前のコンクリートガラ及び燃え殻の組成（重金属含有）について蛍光 X 線分析を実施し、比較した。

これらの 2 個のサンプルについて、表面のサンプルおよび中心部のサンプルを採取し、POPs 等成分等の分析を実施した。

(2) 燃え殻中のPOPs等成分

1) 含有試験

燃え殻中の POPs 等成分 (含有量) は表 6-24 にまとめた。

表 6-24 燃え殻中の POPs 等成分濃度 (含有量 ; $\mu\text{g}/\text{kg}=\text{ng}/\text{g}$)

成分	異性体	ブランク	RUN1	RUN2
BHC	-BHC	<0.2	<0.2	<0.2
	-BHC	<0.2	<0.2	<0.2
	-BHC	<0.2	<0.2	<0.2
	-BHC	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0
DDT	o,p -DDE	<0.2	<0.2	<0.2
	p,p -DDE	<0.2	<0.2	<0.2
	o,p -DDD	<0.2	<0.2	<0.2
	p,p -DDD	<0.2	<0.2	<0.2
	o,p -DDT	<0.2	<0.2	<0.2
	p,p -DDT	0.3	1.2	0.3
	Total	0	1.2	0.3
ハブタクロル	ハブタクロル	<0.2	<0.2	<0.2
	ハブタクロルエホキト	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.2	<0.2	<0.2
	trans-クロルデン	<0.2	<0.2	<0.2
	Cis-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.2
	Trans-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.2
	枠シクロルデン	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0
ドリソ系	アルドリソ	<0.2	<0.2	<0.2
	インドリソ	<0.2	<0.2	<0.2
	ディルトリソ	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0
Total		0.3	1.2	0.3
Total (補正)		4.1	5	4.1

Total (補正): 分解率の検証のため排出側の定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の合計

含有試験を実施した結果、ブランク条件においても、p,p -DDT が検出されているが、これは今回試験の前から当施設に残っていたコンタミだと考えられる。Run1 では $1.2\mu\text{g}/\text{kg}$ 、Run2 では $0.3\mu\text{g}/\text{kg}$ の p,p -DDT が検出されている以外、他の全ての POPs 成分が定量下限値未満であった。

また、RUN2 で採取された塊状の燃え殻（コンクリート由来のもの）の分析結果は表 6-25 でまとめた。

表 6-25 塊状の燃え殻中の POPs 等成分濃度（含有量； $\mu\text{g}/\text{kg}=\text{ng}/\text{g}$ ） RUN2

成分	異性体	試料 1		試料 2		平均値	
		(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
BHC	-BHC	16.6	1.5	7.6	1.4	12.1	1.5
	-BHC	6.4	0.9	4.0	0.9	5.2	0.9
	-BHC	11.5	1.3	5.8	1.4	8.7	1.4
	-BHC	8.0	0.8	3.7	0.9	5.9	0.9
	Total	42.5	4.5	21.1	4.6	31.9	4.7
DDT	o,p -DDE	<0.2	<0.2	0.3	<0.2	0.2	<0.2
	p,p -DDE	1.0	<0.2	0.5	<0.2	0.8	<0.2
	o,p -DDD	1.1	<0.2	0.7	<0.2	0.9	<0.2
	p,p -DDD	12.1	1.4	6.8	1.3	9.5	1.4
	o,p -DDT	17.7	1.9	7.0	1.1	12.4	1.5
	p,p -DDT	67.5	7.6	25.5	3.6	46.5	5.6
	Total	99.4	10.9	40.8	6.0	70.3	8.5
ハブタクロル	ハブタクロル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	ハブタクロルエポキシド	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0	0	0	0
クローレン	Cis-クローレン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	trans-クローレン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Cis-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Trans-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	オキシクローレン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	0	0	0	0	0	0
ドリシン系	アルドリシン	8.8	0.7	3.2	0.5	6.0	0.6
	エンドリン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	ディルドリン	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Total	8.8	0.7	3.2	0.5	6.0	0.6
Total ¹⁾		151	16.1	65	11.1	108	13.8

(1) 塊状燃え殻（コンクリートガラ被覆部分）

(2) 塊状燃え殻（コンクリートガラ中心部分）

¹⁾ TOTAL の合計値は有効数値 3 桁としており、各異性体の合計とは一致しない

塊状の燃え殻の表面および中心部の両方に試料において、BHC、DDT およびアルドリシン成分が検出されている。塊状の燃え殻（コンクリート由来のもの）中の POPs 等成分、投入したコンクリート成分および調整汚泥中の POPs 等成分の構成比を図 6-3 で示した。

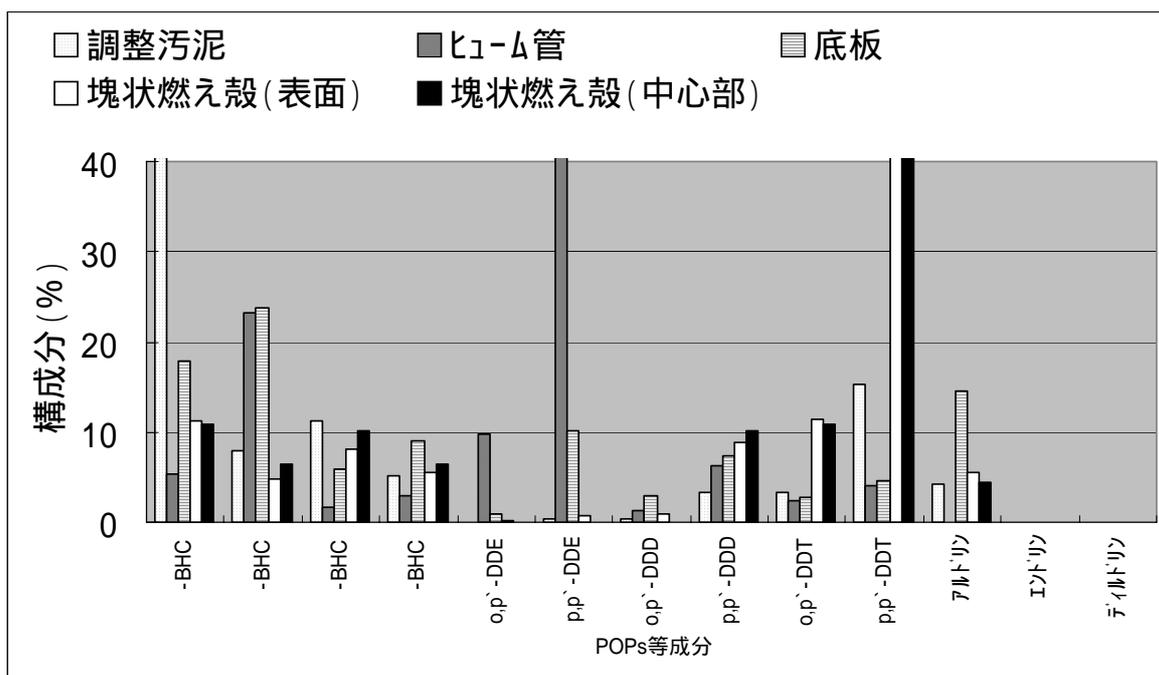


図 6-3 処理対象物中の POPs 等成分の構成比(%)

塊状物質中の POPs 等成分の構成比は、表面部分および中心部分は類似している。しかし、POPs 等成分の構成比は、試験に供給されたコンクリートガラ（ヒューム管、底板）とは異なる構成となっており、むしろ調整汚泥に似ている傾向が見られる。

また、表面部分における POPs 等成分の濃度が、中心部分よりも高い濃度となっている。

この結果から見ると、コンクリートガラ中の POPs 等成分は、燃焼過程で分解しないで残存した可能性が低く、他の処理対象物由来の POPs 等成分が付着した可能性も考えられる。しかし、コンクリートガラ中の POPs 等成分の分解については、当試験により得られたデータは不十分であり、さらなる検討が必要と考えられる。

2) 溶出試験

本試験において、燃え殻中の POPs 等成分の溶出試験も実施した。その結果は表 6-26 に示す通りである。溶出試験の結果、燃え殻中の POPs 等成分が定量下限値以下となっている。

表 6-26 燃え殻中の POPs 等成分 (溶出試験¹⁾; µg/L)

成分	異性体	ブランク	RUN1	RUN2
BHC	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0	0	0
DDT	o,p -DDE	<0.01	<0.01	<0.01
	p,p -DDE	<0.01	<0.01	<0.01
	o,p -DDD	<0.01	<0.01	<0.01
	p,p -DDD	<0.01	<0.01	<0.01
	o,p -DDT	<0.01	<0.01	<0.01
	p,p -DDT	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0	0	0
ハブタクロル	ハブタクロル	<0.01	<0.01	<0.01
	ハブタクロルエホキト	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0	0	0
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01
	trans-クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01
	Cis-ナクロル	<0.01	<0.01	<0.01
	Trans-ナクロル	<0.01	<0.01	<0.01
	オキクロルデン	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0	0	0
ドリソ系	アルドリソ	<0.01	<0.01	<0.01
	インドリソ	<0.01	<0.01	<0.01
	デイルドリソ	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0	0	0
Total		0	0	0

1) 溶出試験は S48 環告第 13 号により実施

6.3.4 排水中のPOPs等成分

(1) 試料について

本施設後段の排水処理施設は他の焼却炉の排水も同時に処理しているため処理後の排水は物質収支等の評価には使用できない。本施設において、施設循環水の一部をスラリー排水として系内より排水処理施設へ抜き出している部分が採取可能であり、物質収支等にスラリー排水を用いることとした。なお、スラリー排水に加えて、水処理施設後の処理排水及び脱水汚泥の試料も採取した。脱水汚泥については含有量試験、溶出試験の両方を実施した。スラリー排水の1日排出量は表6-27に示した。

表 6-27 スラリー排水の排出量

条件	排水量 (L)
ブランク	384,000
Run1	
Run2	

(2) 排水中のPOPs等成分濃度

スラリー排水及び処理排水中のPOPs等成分を表6-28に整理した。本試験において、ブラックでp,p'-DDTが検出されており、Run2ではp,p'-BHCおよびp,p'-DDTが検出された。

表6-28 スラリー排水におけるPOPs等成分(μg/L)

	異性体	スラリー排水			処理排水		
		ブラック	RUN1	RUN2	ブラック	RUN1	RUN2
BHC	-BHC	<0.01	<0.01	0.02	<0.01		0.03
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		0.04
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	-BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Total	0	0	0.02	0		0.07
DDT	o,p'-DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	p,p'-DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	o,p'-DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	p,p'-DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	o,p'-DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	p,p'-DDT	0.01	<0.01	0.02	<0.01		<0.01
	Total	0.01	0	0.02	0		0
ヘプタクロル	ヘプタクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	測定なし	<0.01
	ヘプタクロルエポキシド	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Total	0	0	0	0		0
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	trans-クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Cis-ナクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Trans-ナクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	オキシクロルデン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Total	0	0	0	0		0
ドリシン系	アルドリシン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	エンドリシン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	デルタドリシン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		<0.01
	Total	0	0	0	0		0
Total		0.01	0	0.04	0		0.07
Total(補正)		0.20	0.20	0.22	-		-

Total(補正): 分解率の検証のため排出側の定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の合計

また、水処理施設後の脱水汚泥についても、POPs等成分の分析を実施しており、その概要は表6-29にまとめた。なお、当施設からの排水は隣接の別の施設の水処理施設でさらに処理されるため、法規制の対象外である。

表 6-29 脱水汚泥中の POPs 等成分

	異性体	含有試験 (μg/kg)			溶出試験 (μg/l)		
		ブランク	RUN1	RUN2	ブランク	RUN1	RUN2
BHC	-BHC	<0.2	測定なし	0.5	測定なし	<0.01	
	-BHC	<0.2		<0.2		<0.01	
	-BHC	<0.2		<0.2		<0.01	
	-BHC	<0.2		<0.2		<0.01	
	Total	0		0.5		0	
DDT	o,p -DDE	<0.2		<0.2		<0.01	
	p,p -DDE	<0.2		<0.2		<0.01	
	o,p -DDD	<0.2		<0.2		<0.01	
	p,p -DDD	<0.2		<0.2		<0.01	
	o,p -DDT	<0.2		<0.2		<0.01	
	p,p -DDT	0.6		0.5		<0.01	
	Total	0.6		0.5		0	
ハブタクロル	ハブタクロル	<0.2		<0.2		<0.01	
	ハブタクロルエポキシド	<0.2		<0.2		<0.01	
	Total	0		0		0	
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.2	<0.2	<0.01			
	trans-クロルデン	<0.2	<0.2	<0.01			
	Cis-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.01			
	Trans-ナクロル	<0.2	<0.2	<0.01			
	オシクロルデン	<0.2	<0.2	<0.01			
	Total	0	0	0			
ドリソ系	アルドリソ	<0.2	<0.2	<0.01			
	エンドリソ	<0.2	<0.2	<0.01			
	ディルトリソ	<0.2	<0.2	<0.01			
	Total	0	0	0			
Total		0.6		1.0	0		0

6.4 試験中のダイオキシン類の挙動

6.4.1 ガス中のダイオキシン類

ジェットファーネス炉出口（燃焼ガス）および煙突出口（排ガス）において、各条件（ブランク、Run1 及び Run2）で試料を採取し、分析を実施した。その結果は表 6-30 及び表 6-31 に示す通りである。

（1）実測濃度

ブランク、Run1 および Run2 の燃焼ガスのダイオキシン類濃度 ($O_2=12\%$) はそれぞれ $28\text{ng}/\text{m}^3$ 、 $0.94\text{ ng}/\text{m}^3$ および $1.0\text{ ng}/\text{m}^3$ となっている。Run1 と Run2 では大きな差が見られない。

表 6-30 燃焼ガスにおける DXNs 濃度（実測値）及び構成比（ $O_2=12\%$ 換算）

		燃焼ガス (ng/m^3)		
		ブランク ¹⁾ 濃度	RUN1 ¹⁾ 濃度	RUN2 ¹⁾ 濃度
TeCDDs		0.2	0.011	0.029
PeCDDs		0.29	0.026	0.076
HxCDDs		1	0.074	0.17
HpCDDs		2.6	0.1	0.15
OCDD		3.7	0.18	0.18
Total PCDDs		7.8	0.39	0.61
TeCDFs		2.7	0.075	0.042
PeCDFs		3.2	0.08	0.053
HxCDFs		4.3	0.088	0.061
HpCDFs		5.3	0.1	0.076
OCDF		2.7	0.08	0.05
Total PCDFs		18	0.42	0.28
Total PCDD/Fs		26	0.81	0.89
PCB	MCBs	0.34	<0.1	<0.1
	DiCBs	0.86	0.72	0.54
	TrCBs	1.2	1.7	0.99
	TeCBs	1.9	2.1	2.5
	PeCBs	1.5	0.77	0.86
	HxCBs	1.1	0.14	0.14
	HpCBs	1.3	<0.1	<0.1
	OCBs	1.2	<0.1	N.D.
	NCBs	0.86	N.D.	N.D.
	DeCBs	0.38	<0.1	<0.1
PCBのうち	Co-PCB (ノオルト)	0.62	0.025	0.035
	Co-PCB (モノオルト)	0.959	0.098	0.08
Total Co-PCB		1.6	0.12	0.12
DXNs²⁾		28	0.94	1.0

¹⁾ 表中の DXNs 濃度は $O_2=12\%$ 換算値である。測定時の O_2 濃度は、ブランクは 9.5%、Run1 は 9.7%、Run2 は 9.2%、となっている。

²⁾ PCDDs、PCDFs、PCDD/Fs 及び Co-PCB の各 Total 値は有効数字を二桁としている。DXNs (合計) は丸める前の各異性体の数値を合計し有効数字 2 桁に丸めた値である。従って、PCDDs、PCDFs と Co-PCB の和が DXNs の合計と一致しない

煙突排ガスにおけるダイオキシン類濃度は、ブランクで 8.2 ng/ m³_N、Run1 で 10 ng/ m³_N、Run2 で 17 ng/ m³_Nとなっている。ブランク条件と比べて、Run1 と Run2 では大きな違いが見られない。

表 6-31 排ガスにおける DXNs 濃度 (実測値) 及び構成比 (O₂=12%換算)

		排ガス (ng/m ³)		
		ブランク ¹⁾ 濃度	RUN1 ¹⁾ 濃度	RUN2 ¹⁾ 濃度
TeCDDs		0.29	0.3	0.72
PeCDDs		0.25	0.28	0.67
HxCDDs		0.23	0.3	0.56
HpCDDs		0.09	0.15	0.21
OCDD		0.05	0.07	0.1
Total PCDDs		0.91	1.1	2.3
TeCDFs		2.4	2.9	5.1
PeCDFs		2.1	2.4	4.3
HxCDFs		1.2	1.7	2.5
HpCDFs		0.44	0.76	0.86
OCDF		0.1	0.2	0.15
Total PCDFs		6.2	8.0	13
Total PCDD/Fs		7.1	9.1	15
PCB	MCBs	0.39	0.31	0.84
	DiCBs	1.2	0.93	3
	TrCBs	1.5	1.3	3.5
	TeCBs	2.1	1.7	2.9
	PeCBs	1.5	1.2	2.1
	HxCBs	0.9	0.81	1.4
	HpCBs	0.7	0.7	1.1
	OCBs	0.5	0.54	0.74
	NCBs	0.43	0.48	0.59
	DeCBs	0.31	0.39	0.41
PCBのうち	Co-PCB (ノオルト)	0.509	0.525	1.125
	Co-PCB (モノオルト)	0.568	0.512	0.887
Total Co-PCB		1.1	1.0	2.0
DXNs ²⁾		8.2	10	17

¹⁾ 表中の DXNs 濃度は O₂=12%換算値である。測定時の O₂濃度は、ブランクは 11%、Run1 は 11.3%、Run2 は 11%、となっている。

²⁾ PCDDs、PCDFs、PCDD/Fs 及び Co-PCB の各 Total 値は有効数字を二桁としている。DXNs (合計) は丸める前の各異性体の数値を合計し有効数字 2 桁に丸めた値である。従って、PCDDs、PCDFs と Co-PCB の和が DXNs の合計と一致しない

(2) 毒性等量

燃焼ガスにおけるダイオキシン類の毒性等量は表 6-32 でまとめた。ブランク条件のダイオキシン類濃度は、Run1 および Run2 よりも高い濃度となっている。

表 6-32 燃焼ガス中の DXNs 濃度 (毒性等量) (ng-TEQ/m³N、O₂ = 12%換算)

	燃焼ガス					
	ブランク		RUN1		RUN2	
	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0.026	6.34	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.0055	1.34	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.010	2.44	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0063	1.54	0	0	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.014	3.41	0.00056	18.06	0.00076	58.46
OCDD	0.00037	0.09	0.000018	0.58	0.000018	1.38
Total PCDDs	0.06217	15.16	0.000578	18.65	0.000778	59.85
2,3,7,8-TeCDF	0.0077	1.88	0	0	0	0
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0090	2.2	0.00030	9.68	0	0
2,3,4,7,8-PeCDF	0.11	26.83	0	0	0	0
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.034	8.29	0	0	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.042	10.24	0	0	0	0
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.0045	1.1	0	0	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.077	18.78	0.0016	51.61	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.031	7.56	0.00061	19.68	0.00049	37.69
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.0064	1.56	0	0	0	0
OCDF	0.00027	0.07	0.000008	0.26	0.000005	0.38
Total PCDFs	0.32187	78.5	0.002518	81.23	0.000495	38.08
Total PCDD/Fs	0.38404	93.67	0.003096	99.87	0.001273	97.92
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0000050	0	0	0	0	0
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.000019	0	0	0	0.0000018	0.14
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.025	6.1	0	0	0	0
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.0013	0.32	0	0	0	0
Co-PCB (Non o-)	0.0263240	6.42	0	0	0.0000018	0.14
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0000019	0	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5-PeCB (#118)	0.000011	0	0.0000054	0.17	0.0000039	0.3
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.000012	0	0.0000026	0.08	0.0000024	0.18
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0000205	0.01	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0000059	0	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.00010	0.02	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.000050	0.01	0	0	0	0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.000031	0.01	0	0	0	0
Co-PCB (mono o-)	0.00022699	0.06	0.0000080	0.26	0.0000063	0.48
Total Co-PCB	0.02655099	6.48	0.0000080	0.26	0.0000081	0.62
DXNs¹⁾	0.41	100	0.0031	100	0.0013	100

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

排ガスにおけるダイオキシン類濃度は表 6-33 でまとめた。ブランク、Run1 および Run2 の条件において、ダイオキシン類濃度はほぼ同じレベルとなっている。また、各条件において、ダイオキシン類濃度はダイ特法が定める排ガス排出基準を満足している。

表 6-33 排ガスの DXNs 濃度 (毒性等量) (ng-TEQ/m³N、O₂ = 12%換算)

	排ガス					
	ブランク		RUN1		RUN2	
	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/m ³)	構成比 (%)
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0.013	3.42
1,2,3,7,8-PeCDD	0.016	10	0.022	10	0.050	13.16
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0	0	0	0.0031	0.82
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0	0.0023	1.05	0.0036	0.95
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0	0	0	0.0023	0.61
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.00041	0.26	0.00069	0.31	0.00090	0.24
OCDD	0.000005	0	0.000007	0	0.000010	0
Total PCDDs	0.016415	10.26	0.024997	11.36	0.072910	19.19
2,3,7,8-TeCDF	0.0065	4.06	0.0074	3.36	0.014	3.68
1,2,3,7,8-PeCDF	0.0070	4.38	0.0095	4.32	0.016	4.21
2,3,4,7,8-PeCDF	0.070	43.75	0.095	43.18	0.15	39.47
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.014	8.75	0.019	8.64	0.024	6.32
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.012	7.5	0.018	8.18	0.025	6.58
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0090	5.63	0.016	7.27	0.022	5.79
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.0032	2	0.0051	2.32	0.0060	1.58
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00023	0.14	0.00051	0.23	0.0046	1.21
OCDF	0.000010	0.01	0.000020	0.01	0.000015	0
Total PCDFs	0.121940	76.21	0.170530	77.51	0.257475	67.76
Total PCDD/Fs	0.138355	86.47	0.195527	88.88	0.330385	86.94
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0000051	0	0.0000048	0	0.0000099	0
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.000022	0.01	0.000022	0.01	0.000049	0.01
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.020	12.5	0.021	9.55	0.045	11.84
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.00038	0.24	0.00047	0.21	0.00086	0.23
Co-PCB (Non o-)	0.0204071	12.75	0.0214968	9.77	0.0459189	12.08
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.0000020	0	0	0	0.0000025	0
2,3',4,4',5,5-PeCB (#118)	0.000012	0.01	0.0000092	0	0.000015	0
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.000011	0.01	0.000010	0	0.000019	0.01
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.000016	0.01	0.0000135	0.01	0.000023	0.01
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.0000052	0	0.0000046	0	0.0000076	0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.000055	0.03	0.000050	0.02	0.000090	0.02
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0000265	0.02	0.000025	0.01	0.000045	0.01
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0000071	0	0.0000082	0	0.000013	0
Co-PCB (mono o-)	0.00013012	0.08	0.00011636	0.05	0.00020826	0.05
Total Co-PCB	0.02053722	12.84	0.02161316	9.82	0.04612716	12.14
DXNs¹⁾	0.16	100	0.22	100	0.38	100

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

6.4.2 処理残渣（燃え殻）におけるダイオキシン類

（１）実測濃度

各条件における処理残渣中のダイオキシン類の実測値は表 6-34 でまとめた。

表 6-34 処理残渣中の DXNs 濃度（実測値）及び構成比

		燃え殻 (ng/g)		
		ブランク 濃度	RUN1 濃度	RUN2 濃度
TeCDDs		0.047	0.026	0.34
PeCDDs		0.14	0.033	0.49
HxCDDs		0.41	0.053	0.81
HpCDDs		0.52	0.030	0.67
OCDD		0.61	0.038	1.1
Total PCDDs		1.7	0.18	3.4
TeCDFs		0.078	0.019	0.19
PeCDFs		0.12	0.023	0.27
HxCDFs		0.15	0.024	0.38
HpCDFs		0.14	0.023	0.43
OCDF		0.079	0.010	0.28
Total PCDFs		0.57	0.099	1.6
Total PCDD/Fs		2.3	0.28	5.0
PCB	MCBs	0.01	<0.01	0.062
	DiCBs	0.037	0.024	0.074
	TrCBs	0.064	0.028	0.062
	TeCBs	0.1	0.023	0.059
	PeCBs	0.14	<0.01	0.047
	HxCBs	0.15	<0.01	0.045
	HpCBs	0.16	<0.01	0.051
	OCBs	0.15	N.D.	0.055
	NCBs	0.14	N.D.	0.065
DeCBs	0.11	N.D.	0.066	
Total-PCBs		1.0	0.075	0.59
PCBのうち	Co-PCB (ノゾルト)	0.115	0.0027	0.0264
	Co-PCB (モノゾルト)	0.0836	0.0018	0.0301
Total Co-PCB		0.20	0.0045	0.057
DXNs¹⁾		2.5	0.28	5.06

¹⁾ PCDDs、PCDFs、PCDD/Fs 及び Co-PCB の各 Total 値は有効数字を二桁としている。DXNs (合計) は丸める前の各異性体の数値を合計し有効数字 2 桁に丸めた値である。従って、PCDDs、PCDFs と Co-PCB の和が DXNs の合計と一致しない

ダイオキシン類の濃度はブランクおよび Run2 の条件において、Run1 よりも大きい値となっている。Run2 については、炉の設備トラブルにより運転を一時的に停止し、再スタートをしたことも影響していると考えられる。処理残渣中のダイオキシン類の毒性等量は表 6-35 でまとめた。毒性等量についても同じ傾向が見られたが、すべての条件において、ダイオキシン類濃度が管理型最終処分場の受け入れ基準を満足している。

(2) 毒性等量

上記(1)で述べたとおり、ブランクおよび Run2 におけるダイオキシン類の毒性等量は Run1 より大きい値となっているが、管理型最終処分場の受け入れ基準を満足している。

表 6-35 処理残渣中の DXNs 濃度 (毒性等量)

	燃え殻					
	ブランク		RUN1		RUN2	
	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	構成比 (%)
2,3,7,8-TeCDD	0	0	0	0	0.0014	2.86
1,2,3,7,8-PeCDD	0.0044	15.71	0.0008	30.77	0.011	22.45
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.00089	3.18	0	0	0.0018	3.67
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.0027	9.64	0	0	0.0031	6.33
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.0015	5.36	0	0	0.0023	4.69
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.0025	8.93	0.00014	5.38	0.0032	6.53
OCDD	0.000061	0.22	0.0000038	0.15	0.00011	0.22
Total PCDDs	0.012051	43.04	0.0009438	36.3	0.02291	46.76
2,3,7,8-TeCDF	0.00020	0.71	0	0	0.00040	0.82
1,2,3,7,8-PeCDF	0.000405	1.45	0.000090	3.46	0.00090	1.84
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0044	15.71	0.00080	30.77	0.0090	18.37
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.0014	5	0.00022	8.46	0.0036	7.35
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.0016	5.71	0.00024	9.23	0.0034	6.94
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0	0.00040	0.82
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.0021	7.5	0.00021	8.08	0.0041	8.37
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.00073	2.61	0.00014	5.38	0.0027	5.51
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.00017	0.61	0	0	0.00034	0.69
OCDF	0.0000079	0.03	0.0000010	0.04	0.000028	0.06
Total PCDFs	0.0110129	39.33	0.0017010	65.42	0.024868	50.75
Total PCDD/Fs	0.0230639	82.37	0.0026448	101.72	0.047778	97.51
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0000018	0.01	0	0	0.00000041	0
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.0000014	0.01	0	0	0.00000075	0
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	0.0045	16.07	0	0	0.0010	2.04
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.00038	1.36	0	0	0.000048	0.1
Co-PCB (Non o-)	0.0048832	17.44	0	0	0.00104916	2.14
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00000032	0	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5-PeCB (#118)	0.00000069	0	0	0	0.00000031	0
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.00000065	0	0	0	0.00000043	0
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0000027	0.01	0	0	0	0
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.000000086	0	0	0	0.000000025	0
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.0000075	0.03	0	0	0.00000315	0.01
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0000055	0.02	0	0	0.00000175	0
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.0000027	0.01	0	0	0.00000079	0
Co-PCB (mono o-)	0.000020146	0.07	0	0	0.000006455	0.01
Total Co-PCB	0.004903346	17.51	0(0.0001)	0	0.001055615	2.15
DXNs¹⁾	0.028	100	0.0026	100	0.049	100

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

6.4.3 排水について

ア) 排水中のダイオキシン類濃度

(1) 実測濃度

試験期間における、スラリー排水および処理排水中のダイオキシン類濃度は表 6-36 でまとめた。スラリー排水および処理排水の採取場所は図 6-2 に示すとおりである。前述のとおり、当施設からの排水は別の施設でさらに処理されるため法規制には該当しない。

表 6-36 排水中のダイオキシン類濃度 (実測値)

		排水 (pg/L)					
		ブランク		RUN1		RUN2	
		スラリー排水	処理排水	スラリー排水	処理排水	スラリー排水	処理排水
TeCDDs		510	20	160		1200	50
PeCDDs		770	7.2	270		2100	19
HxCDDs		1300	3.3	600		4300	10
HpCDDs		1100	0.7	750		3900	4.1
OCDD		990	ND	810		3700	9.4
Total PCDDs		4700	31	2600		15000	93
TeCDFs		4400	100	1400		8800	200
PeCDFs		5400	35	1800		11000	81
HxCDFs		5300	8.8	2100		11000	27
HpCDFs		3600	1.8	1800		8100	6.9
OCDF		1800	ND	1200		3800	1.6
Total PCDFs		21000	150	8300		43000	320
Total PCDD/Fs		26000	180	11000		58000	410
PCB	MCBs	200	58	90	測定なし	340	420
	DiCBs	550	190	280		1300	1400
	TrCBs	660	220	370		1700	1100
	TeCBs	710	120	440		1400	310
	PeCBs	660	67	370		1100	160
	HxCBs	500	24	230		640	64
	HpCBs	440	8	220		520	25
	OCBs	350	<2.5	200		440	6
	NCBs	340	N.D.	190		460	<2.5
	DeCBs	270	4	170		440	<2.5
Total -PCBs		4700	690	2600		8300	3500
PCBのうち	Co-PCB (ノノルト)	642	29.0	259		1570	76.2
	Co-PCB (モノルト)	424	17.5	205		597	51.8
Total Co-PCB		1066	46.5	460		2200	128
DXNs ¹⁾		27000	220	11000		60000	540

¹⁾ PCDDs、PCDFs、PCDD/Fs 及び Co-PCB の各 Total 値は有効数字を二桁としている。DXNs (合計) は丸める前の各異性体の数値を合計し有効数字 2 桁に丸めた値である。従って、PCDDs、PCDFs と Co-PCB の和が DXNs の合計と一致しない。

(2) 毒性等量

排水中のダイオキシン類濃度（毒性等量）は表 6-37 に示した通りである。

スラリー排水は Run1 と Run2 でそれぞれ 240pg-TEQ/g と 1500 pg-TEQ/g となっている。、ブランクでの値が 610 pg-TEQ/g となっており、処理残渣と同様、Run1 よりもブランクおよび Run2 の値が高くなっている。処理排水についてはブランクで 3.6pg-TEQ/g になっているに対し、Run2 では 8pg-TEQ/L となっており排水基準（10pg-TEQ/g）を満足している。

表 6-37 排水中の DXNs 濃度 (毒性等量)(pg-TEQ/l)

	プラント		RUN1		RUN2	
	スラリー排水	処理排水	スラリー排水	処理排水	スラリー排水	処理排水
2,3,7,8-TeCDD	15	0.3	6		50	0.6
1,2,3,7,8-PeCDD	71	0.5	25		260	1.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	8	0	3.7		30	0.07
1,2,3,6,7,8-HxCDD	11	0	5.4		33	0.08
1,2,3,7,8,9-HxCDD	7.7	0	4.0		29	0.05
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	5.7	0	3.8		20	0.021
OCDD	0.099	0	0.081		0.37	0.00094
Total PCDDs	118.499	0.8	47.981		422.37	1.92194
2,3,7,8-TeCDF	16	0.28	5.5		33	0.40
1,2,3,7,8-PeCDF	20	0.11	7.5		43	0.205
2,3,4,7,8-PeCDF	225	1.35	75		475	2.7
1,2,3,4,7,8-HxCDF	62	0.09	25		120	0.26
1,2,3,6,7,8-HxCDF	54	0.07	22		130	0.23
1,2,3,7,8,9-HxCDF	4	0	2.2		9.2	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	57	0.14	25		120	0.30
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	24	0.011	12		56	0.046
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	3.2	0	1.7		6.6	0
OCDF	0.18	0	0.12		0.38	0.00016
Total PCDFs	465.38	2.051	176.02		993.18	4.14116
Total PCDD/Fs	583.879	2.851	224.001		1415.55	6.06310
3,4,4',5-TeCB (#81)	0.0048	0.00038	0.0018		0.011	0.0011
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.023	0.0017	0.0095		0.063	0.0044
3,3',4,4',5-PeCB (#126)	28	0.74	11		65	1.9
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0.84	0.008	0.36		1.8	0.022
Co-PCB (Non o-)	28.8678	0.75008	11.3713		66.874	1.9275
2',3,4,4',5-PeCB (#123)	0.00090	0.00007	0		0.0012	0.00019
2,3',4,4',5-PeCB (#118)	0.0052	0.00048	0.0026		0.0072	0.0013
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0066	0.00055	0.0032		0.11	0.0017
2,3,4,4',5-PeCB (#114)	0.0080	0.00070	0.0035		0.0095	0.0018
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0.00039	0.000009	0.00017		0.00046	0.000030
2,3,3',4,4',5-HxCB (#156)	0.0475	0.0012	0.021		0.070	0.00365
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0.0235	0.00060	0.013		0.034	0.0019
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0.010	0.00006	0.0050		0.013	0.00022
Co-PCB (mono o-)	0.10209	0.003669	0.04847		0.14636	0.010790
Total Co-PCB	28.96989	0.753749	11.41977		67.02036	1.938290
DXNs ¹⁾	610	3.6	240		1500	8.0

測定なし

¹⁾ 各異性体の DXNs 量を有効数値 2 桁としており、PCDDs、PCDFs、Co-PCB の合計と一致しない

イ) 排水汚泥中のダイオキシン類濃度

本施設の排水は別施設で更に処理されるため規制対象外である。しかし、確認のため、Run2が終了した後の水処理施設後の脱水汚泥についてもダイオキシン類の分析を実施した。排水汚泥中の異性体の詳細を省略したが、結果の概要は表 6-38 に整理したとおりである。

Run2 における排水汚泥中のダイオキシン類濃度が 0.40ng-TEQ/g となっており、ブランク (0.59ng-TEQ/g) よりも小さい値となっている。なお、管理型最終処分場の受入基準 (3ng-TEQ/g) もクリアしている。

表 6-38 排水汚泥中の DXNs 濃度 (毒性等量)

	ブランク	Run2
DXNs (ng-TEQ/g)	0.59	0.40

6.5 その他の成分について

6.5.1 排ガス成分について

排ガス成分 (煤塵、NO_x、SO_x 及び重金属等) の基準値との比較を表 6-39 に示した。すべての項目が各条件で規制値を満足している。

表 6-39 排ガス中の各成分濃度

対象	項目名	測定値				規制値 (該当法)		評価
		ブランク	RUN1	RUN2	単位			
排ガス ¹⁾	ばいじん	0.046	0.029	0.006	g/m ³ _N	0.08	大防法 ²⁾	規制値を超える項目はなかった。
	硫黄酸化物	1.5	<1.0	<1.0	Vol-ppm	-	-	
		(0.02)	(<0.01)	(<0.01)	(K 値)	(6)	大防法 ²⁾ 市協定 ³⁾	
	窒素酸化物	37	32	36	Vol-ppm	250	大防法 ²⁾	
						200	市協定 ³⁾	
	塩化水素	<1.5	<1.5	<1.5	mg/m ³ _N	700	大防法 ²⁾	
						200	市協定 ³⁾	
	一酸化炭素	1.9	2.5	<1.0	Vol-ppm	100	大防法 ²⁾	
						目標値 50	市協定 ³⁾	
	カドミウム	<0.01	<0.01	<0.01	mg/m ³ _N	1	県条例 ⁴⁾	
	鉛	<0.05	<0.05	<0.05		10		
	水銀	0.01	0.01	0.01		1		
	ヒ素	<0.05	<0.05	<0.05		1		
クロム	<0.05	<0.05	<0.05	1				
(参考) 酵素	11.0	11.3	11.0	%	-	-		

1) 排ガス測定値は酸素 12%換算値である。

2) 大気汚染防止法

3) (実証試験を実施した市の) 公害防止協定

4) (実証試験を実施した県の) 生活環境保全等に関する条例

6.5.2 燃え殻及び脱水汚泥について

燃え殻及び脱水汚泥中の重金属等の濃度は表 6-40 に示した。燃え殻及び脱水汚泥の全項目が該当する法規制を満足している。

表 6-40 溶出試験の基準値との比較

対象	項目名	測定値				規制値（該当法）	評価
		ブランク	RUN1	RUN2	単位		
燃え殻	ヒ素	<0.02	<0.02	<0.02	mg/l	<0.3	規制値を満足している
	水銀	<0.0005	<0.0005	<0.0005		<0.005	
	鉛	<0.05	<0.05	<0.05		<0.3	
	カドミウム	<0.02	<0.02	<0.02		<0.3	
	六価クロム	<0.05	<0.05	<0.05		<1.5	
	全クロム	<0.1	<0.1	<0.1		-	
	熱灼減量	1.9	<0.1	1.0	%	<10	廃掃法
脱水汚泥	ヒ素	<0.02	-	<0.02	mg/l	<0.3	規制値を満足している
	水銀	<0.0005	-	<0.0005		<0.005	
	鉛	<0.05	-	<0.05		<0.3	
	カドミウム	<0.02	-	<0.02		<0.3	
	六価クロム	<0.05	-	<0.05		<1.5	
	全クロム	<0.1	-	<0.1		-	
	含水率	64.6	-	66.3	%	<85	廃掃法

6.5.3 排水中成分について

排水中の各成分の濃度は表 6-41 に示した。本施設の排水は、公共用水域に放流されないため、水質汚濁防止法の排水基準の対象外であるが、参考値として水濁法等と比較した。

表 6-41 排水中成分の基準値との比較

対象	項目名	測定値				規制値 ¹⁾	参考規制値（該当法）	
		ブランク	RUN1	RUN2	単位			
処理排水 (最終排水)	ヒ素	<0.02	-	<0.02	mg/l	該当せず	<0.1	水濁法
	水銀	<0.0005	-	<0.0005			<0.005	水濁法
	鉛	<0.02	-	<0.02			<0.1	水濁法
	カドミウム	0.011	-	<0.005			<0.1	水濁法
	全クロム	<0.1	-	<0.1			<0.05	県条例 ²⁾
							六価として<0.5	水濁法
					六価として<0.2		県条例 ²⁾	
	pH	8.1	-	9.3	-		5.8~8.6	水濁法
	COD	15.6	-	13.5	mg/l		<160	水濁法
	SS						<20	県条例 ²⁾
				<200		水濁法		
				<70		県条例 ²⁾		

¹⁾ 当社の排水は直接公共水域に放流せず、隣接工場へ送水し更に処理をした後公共水域に放流される。従って直接は水濁法の規制は適用されない。（隣接工場との協定は有り）

²⁾ 大気汚染防止法に基づく排出基準及び水濁法に基づく排水基準を定める条例

6.6 施設全体における物質収支の整理と分解効率の解析

6.6.1 施設全体における物質収支

(1) 排ガス経由のPOPs等成分およびダイオキシン類の系外への総排出量

排ガス中のPOPs等成分及びダイオキシン類の、排ガス中濃度と排ガス処理系統からの総排出量を算出した結果を表6-42～表6-44に整理した。

表 6-42 POPs 等成分、DXNs の排出量 (ブランク)

	単位	排ガス
運転時間 (農薬投入時間)	hr	24
ガス流量	m^3_n / hr	46,200
POPs 等成分濃度	ng / m^3_n	0(0.00004)
DXNs 濃度 (実測)	ng / m^3_n	8.2
DXNs 濃度 (O_2 12%換算 TEQ)	$ng \quad TEQ / m^3_N$	0.16
POPs 等成分総排出量	g	0(0.000044352)
ダイオキシン類総排出量	$ng \quad TEQ$	177,408

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-43 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 1)

	単位	排ガス
運転時間 (農薬投入時間)	hr	24
ガス流量	m^3_n / hr	46,300
POPs 等成分濃度	ng / m^3_n	9(47)
DXNs 濃度 (実測)	ng / m^3_n	10
DXNs 濃度 (O_2 12%換算 TEQ)	$ng \quad TEQ / m^3_N$	0.22
POPs 等成分総排出量	g	0.0100008(0.0522264)
ダイオキシン類総排出量	$ng \quad TEQ$	244,464

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-44 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 2)

	単位	排ガス
運転時間 (農薬投入時間)	hr	24
ガス流量	m ³ _n /hr	41,400
POPs 等成分濃度	ng/ m ³ _n	15(51)
DXNs 濃度 (実測)	ng/ m ³ _n	17
DXNs 濃度 (O ₂ 12%換算 TEQ)	ng TEQ/ m ³ _N	0.38
POPs 等成分総排出量	g	0.014904(0.0506736)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	377,568

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

- (2) 処理残渣 (燃え殻) 経由のPOPs等成分およびダイオキシン類の系外への総排出量
 燃え殻として、系外へ排出される POPs 等成分の総量とダイオキシン類の総量を算出した結果を表 6-45 ~ 表 6-47 に整理した。

表 6-45 POPs 等農薬成分、DXNs の排出 (ブランク)

	単位	燃え殻
燃え殻の排出量	kg	11,040
POPs 等成分濃度	ng/g	0.3(4.1)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	2.5
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.028
POPs 等成分総排出量	g	0.003312(0.045264)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	309,120

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-46 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 1)

	単位	燃え殻
燃え殻の排出量	kg	10,399
POPs 等成分濃度	ng/g	1.2(5.0)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	0.28
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.0026
POPs 等成分総排出量	g	0.0124788(0.051995)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	27037.4

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-47 POPs 農薬成分、DXNs の排出 (Run 2)

	単位	燃え殻
燃え殻の排出量	kg	8,839
POPs 等成分濃度	ng/g	0.3(4.1)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	5.06
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.049
POPs 等成分総排出量	g	0.0026517(0.0362399)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	433,111

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

(3) 排水経路によるPOPs等成分およびダイオキシン類の系外への総排出量

本施設において、水処理施設へ抜け出す循環排水（スラリー排水）中の POPs 等成分の総量を算出した結果を表 6-48～表 6-50 に整理した。

表 6-48 POPs 等成分、DXNs の排出（ブランク）

	単位	循環排水 (スラリー排水)
循環排水排出量	l	384,000
POPs 等成分濃度	μg/l	0.01(0.2)
DXNs 濃度（実測）	ng/l	27
DXNs 濃度（TEQ）	ng-TEQ/l	0.61
POPs 等成分総排出量	g	0.00384(0.0768)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	234,240

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-49 POPs 等成分、DXNs の排出（Run 1）

	単位	循環排水 (スラリー排水)
循環排水排出量	l	384,000
POPs 等成分濃度	μg/l	0(0.2)
DXNs 濃度（実測）	ng/l	11
DXNs 濃度（TEQ）	ng-TEQ/l	0.24
POPs 等成分総排出量	g	0(0.0768)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	92,160

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

表 6-50 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 2)

	単位	循環排水 (スラリー排水)
循環排水排出量	l	384,000
POPs 等成分濃度	μg/l	0.004(0.22)
DXNs 濃度 (実測)	ng/l	60
DXNs 濃度 (TEQ)	ng-TEQ/l	1.5
POPs 等成分総排出量	g	0.01536(0.08448)
ダイオキシン類総排出量	ng TEQ	576,000

分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は、定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である

6.6.2 実験における物質収支

(1) POPs等成分全体の物質収支

以上の結果から、投入農薬に由来する POPs 等成分の物質収支を整理すると表 6-51 のとおりである。

表 6-51 POPs 等成分物質収支

		POPs 等成分総量 (g) ¹⁾		
		Run1	Run2	
投入	廃液	0	0	
	調整汚泥	224000	201000	
	コンクリートガラ (ヒューム管)	1.16	0.787	
	コンクリートガラ (底板)	0.240	0.172	
	瓶 剤	DDT	3640	2400
		BHC	392	349
		アルドリン	6590	4330
		エンドリン	940	648
投入量合計²⁾		236000	209000	
排出 ³⁾	排ガス	0.0100 (0.0522)	0.0149 (0.0507)	
	燃え殻	0.0125 (0.0520)	0.0026517 (0.0362)	
	スラリー排水	0 (0.0768)	0.0154 (0.0845)	
	排出合計	0.0225 (0.181)	0.0329 (0.171)	
分解率		>99.9999% (>99.9999)%	>99.9999% (>99.9999)%	

1) POPs 等成分総量の数値は全て有効数字 3 桁としている。

2) POPs 成分の投入量 (及び排出量) の合計の数値は有効数字 3 桁としているため個々の項目の合計と一致しない。

3) 分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、ゼロで代入、定量下限値で代入して計算を行った。括弧内の数字は定量下限値以下及びNDは定量下限値を代入した時の値である。

(2) POPs等成分別に見た分解率

投入量の多いBHC、DDT、アルドリンおよびエンドリンについては、成分別の分解率を算出した。その結果は以下に示す通りである。

BHC¹⁾、²⁾

- 1 (Run1)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 g
	調整汚泥(混合物)	3464667 μg/kg	47324 kg	163961.9011 g
	コンクリートガラ(壁部)	0.2594 mg/kg	1424 kg	0.3693856 g
	コンクリートガラ(底板)	0.1033 mg/kg	1319 kg	0.1362527 g
	BHC(瓶剤)	87,171 mg/kg	4.5 kg	392.2695 g
投入合計				164354.6762 g
排出	排ガス	0 μg/m ³ _n (0.008)	46,300 m ³ _n /hr	0 g (0.0088896)
	燃え殻	0 μg/kg (0.8)	10,399 Kg	0 g (0.0083192)
	スラリー排水	0 μg/L (0.04)	384,000 L	0 g (0.01536)
排出合計				0 g (0.0325688)
分解率				100% (>99.9999%)

- 2 (Run2)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 g
	調整汚泥(混合物)	3542333 μg/kg	36293 kg	128561.8916 g
	コンクリートガラ(壁部)	0.2594 mg/kg	970 kg	0.251618 g
	コンクリートガラ(底板)	0.1033 mg/kg	947 kg	0.0978251 g
	BHC(瓶剤)	87,171 mg/kg	4 kg	348.684 g
投入合計				0 g (128910.925)
排出	排ガス	0 μg/m ³ _n (0.016)	41,400 m ³ _n /hr	0 g (0.0158976)
	燃え殻	0 μg/kg (0.8)	8839 Kg	0 g (0.0070712)
	スラリー排水	0.02 μg/L (0.05)	384,000 L	0 g (0.0192)
排出合計				0.0421688 g
分解率 ¹⁾				100% (>99.9999%)

¹⁾ 「BHC」の測定値とは -BHC、-BHC、-BHC、-BHCの測定値の合計値を意味する

²⁾ 括弧内の数字は定量下限値以下及びNDに定量下限値を代入した時の値。

DDT 1)、2)

- 1 (Run1)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥(混合物)	1067908 $\mu\text{g}/\text{kg}$	47324 kg	50537.67819 g
	コンクリートガラ (壁部)	0.5220 mg/kg	1424 kg	0.743328 g
	コンクリートガラ (底板)	0.0523 mg/kg	1319 kg	0.0689837 g
	DDT(瓶剤)	103,520 mg/kg	35.2 kg	3643.904 g
投入合計				54182.83945 g
排出	排ガス	0.009 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ (0.019)	46,300 $\text{m}^3_{\text{n}}/\text{hr}$	0.010008 g (0.0211128)
	燃え殻	1.2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (2.2)	10,399 Kg	0.0124788 g (0.0228778)
	スラリー排水	0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.06)	384,000 L	0 g (0.02304)
排出合計				0.0263196 g (0.0670306)
分解率				>99.9999% (>99.9998%)

- 2 (Run2)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥(混合物)	1573856 $\mu\text{g}/\text{kg}$	36293 kg	57119.95581 g
	コンクリートガラ (壁部)	0.5220 mg/kg	970 kg	0.50634 g
	コンクリートガラ (底板)	0.0523 mg/kg	947 kg	0.0495281 g
	DDT(瓶剤)	103,520 mg/kg	23.2 kg	2401.664 g
投入合計				59522.17568 g
排出	排ガス	0.005 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ (0.015)	41,400 $\text{m}^3_{\text{n}}/\text{hr}$	0.004968 g (0.014904)
	燃え殻	0.3(1.3) $\mu\text{g}/\text{kg}$	8839 Kg	0.0026517 g (0.0114907)
	スラリー排水	0.02(0.07) $\mu\text{g}/\text{L}$	384,000 L	0.00768 g (0.02688)
排出合計				0.0152997 g (0.0532747)
分解率				>99.9999% (>99.9999%)

1) 「DDT」の測定値とは、o,p -DDE、p,p -DDE、o,p -DDD、p,p -DDD、o,p -DDT、p,p -DDTの測定値の合計値を意味する

2) 括弧内の数字は定量下限値以下及びNDに定量下限値を代入した時の値。

アルドリン¹⁾

- 1 (Run1)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥 (混合物)	198000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	47324 Kg	9370.152 g
	コンクリートガラ (壁部)	0.0279 mg/kg	1424 kg	0.0397296 g
	コンクリートガラ (底板)	0.0265 mg/kg	1319 kg	0.0349535 g
	アルドリン(瓶剤)	301,000 mg/kg	21.9 kg	6591.9 g
投入合計				15962.12668 g
排出	排ガス	0 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ (0.002)	46,300 $\text{m}^3_{\text{n}}/\text{hr}$	0 g (0.0022224)
	燃え殻	0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.2)	10,399 Kg	0 g (0.0020798)
	スラリー排水	0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.01)	384,000 L	0 g (0.00384)
排出合計				0 g (0.0081422)
分解率				100% (>99.9999%)

- 2 (Run2)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥 (混合物)	409000 $\mu\text{g}/\text{kg}$	36293 kg	14843.837 g
	コンクリートガラ (壁部)	0.0279 mg/kg	970 kg	0.027063 g
	コンクリートガラ (底板)	0.0265 mg/kg	947 kg	0.0250955 g
	アルドリン(瓶剤)	301,000 mg/kg	14.4 kg	4334.4 g
投入合計				19178.28916 g
排出	排ガス	0 $\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{n}}$ (0.002)	41,400 $\text{m}^3_{\text{n}}/\text{hr}$	0 g (0.0019872)
	燃え殻	0 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (0.2)	8839 Kg	0 g (0.0017678)
	スラリー排水	0 $\mu\text{g}/\text{L}$ (0.01)	384,000 L	0 g (0.00384)
排出合計				0 g (0.007595)
分解率				100% (>99.9999%)

¹⁾ 括弧内の数字は定量下限値以下及び ND に定量下限値を代入した時の値。

エンドリン¹⁾

- 1 (Run1)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥(混合物)	870 μg/kg	47324 Kg	41.17188 g
	コンクリートガラ (壁部)	<0.0002 mg/kg	1424 kg	0 g
	コンクリートガラ (底板)	<0.0002 mg/kg	1319 kg	0 g
	エンドリン(瓶剤)	108,000 mg/kg	8.7 kg	939.6 g
投入合計				980.77188 g
排出	排ガス	0 μg/ m ³ _n (0.002)	46,300 m ³ _n /hr	0 g (0.0022224)
	燃え殻	0 μg/kg (0.2)	10,399 Kg	0 g (0.0020798)
	スラリー排水	0 μg/L (0.01)	384,000 L	0 g (0.00384)
排出合計				0 g (0.0081422)
分解率				100% (>99.9991%)

- 2 (Run2)

		濃度	数量	量
投入	廃液	-	-	0 -
	調整汚泥(混合物)	6903 μg/kg	36293 kg	250.530579 g
	コンクリートガラ (壁部)	<0.0002 mg/kg	970 kg	0 g
	コンクリートガラ (底板)	<0.0002 mg/kg	947 kg	0 g
	エンドリン(瓶剤)	108,000 mg/kg	6.0 kg	648 g
投入合計				898.530579 g
排出	排ガス	0 μg/ m ³ _n (0.002)	41,400 m ³ _n /hr	0 g (0.0019872)
	燃え殻	0 μg/kg (0.2)	8839 Kg	0 g (0.0017678)
	スラリー排水	0 μg/L (0.01)	384,000 L	0 g (0.00384)
排出合計				0 g (0.007595)
分解率				100% (>99.9991%)

¹⁾ 括弧内の数字は定量下限値以下及びNDに定量下限値を代入した時の値。

6.7 結果のとりまとめ

本施設（実規模の産業廃棄物処理焼却炉）における POPs 等農薬の無害化試験において、Run1 及び Run2 では 99.9999%以上の分解率が達成された（分解率の検証のため排出側の定量下限値以下及び ND には定量下限値を代入した時の値）。また、POPs 等成分を個別に見ても、BHC 類、DDT 類、アルドリン、エンドリンについても 99.9999%以上の分解率が達成された（定量下限値以下及び ND には 0 を代入した時の値）。

排ガスには微量の DDT が検出されたが、環境管理指針値を満足する結果となっている。

排ガス、燃え殻及び処理後の排水のダイオキシン類濃度は、ダイオキシン類対策特別措置法が定める基準を満足している。

POPs 等農薬（粉剤+瓶剤）、コンクリートガラ、汚染水の混焼試験では、99.9999%以上の分解率が得られ、平成 14 年度試験、平成 15 年度試験と比較して特に異常な点が見られなかった。

本試験で、直径が最大で 8 cm のコンクリートガラを投入したところ、Run2 において、2 個のコンクリートガラは燃えきっていない状態で発見された。このコンクリートガラの燃え残しの部分で POPs 等成分が検出された。POPs 等成分により汚染されたコンクリートガラに含まれる POPs 等成分の分解率を詳細に検証するためには、さらなる試験が必要と考えられる。

参考表 6-1-1 ブランクにおける PCDDs、PCDFs、PCBs 及び HCB の測定値

記号		S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6
成分	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査)	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査)	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査)	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査)	廃液 (共通) [ng/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng/g]	燃烧ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	燃えがら (有姿/含有) [ng/g]	スラリー排水 (循環水) [ng/l]	処理排水 [ng/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng/g]
		[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]	[ng/g]								
PCDFs	TeCDFs	0.05	0.07	0.11	0.34	29	0.48	2.7	2.4	0.078	4.4	0.1	3.8
	PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	28	0.47	3.2	2.1	0.12	5.4	0.035	4.7
	HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	0.48	4.3	1.2	0.15	5.3	0.0088	4.5
	HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22	0.42	5.3	0.44	0.14	3.6	0.0018	3.3
	OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18	0.27	2.7	0.1	0.079	1.8	N.D.	1.8
	Total	0.05	0.07	0.11	0.44	137	2.12	18.2	6.24	0.567	20.5	0.1456	18.1
PCDDs	TeCDDs	0.06	0.17	N.D.	0.54	5.4	0.27	0.2	0.29	0.047	0.51	0.02	0.54
	PeCDDs	N.D.	0.07	N.D.	0.2	3.9	0.15	0.29	0.25	0.14	0.77	0.0072	0.76
	HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	5.7	0.26	1	0.23	0.41	1.3	0.0033	1.3
	HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	0.81	2.6	0.09	0.52	1.1	0.0007	1.1
	OCDD	0.7	0.2	N.D.	N.D.	9.9	5.4	3.7	0.05	0.61	0.99	N.D.	0.95
	Total	0.76	0.44	0	0.91	29.9	6.89	7.79	0.91	1.727	4.67	0.0312	4.65
PCBs	MoCBs	N.D.	1500	N.D.	N.D.	8100	2.3	0.34	0.39	0.01	0.2	0.058	0.22
	DiCBs	460	51	67	<30	36000	45	0.86	1.2	0.037	0.55	0.19	0.56
	TrCBs	39	<30	65	<30	29000	92	1.2	1.5	0.064	0.66	0.22	0.79
	TeCBs	<30	<30	<30	N.D.	6800	99	1.9	2.1	0.1	0.71	0.12	0.84
	PeCBs	N.D.	N.D.	N.D.	<30	1800	79	1.5	1.5	0.14	0.66	0.067	0.79
	HxCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1200	29	1.1	0.9	0.15	0.5	0.024	0.73
	HpCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	500	5.6	1.3	0.7	0.16	0.44	0.008	0.77
	OCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	62	0.73	1.2	0.5	0.15	0.35	<0.0025	0.66
	NCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<10	0.37	0.86	0.43	0.14	0.34	N.D.	0.77
	DeCB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	2.6	0.38	0.31	0.11	0.27	0.004	0.64
Total	499	1551	132	0	83477	355.6	10.64	9.53	1.061	4.68	0.691	6.77	
HCB		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14.5	89	21	<0.2	N.D.	<10	0.3

参考表 6-1-2 Run1 における PCDDs、PCDFs、PCBs 及び HCB の測定値

記号	S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
成分	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査) [ng/g]	廃液 (共通) [ng/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng/g]	燃烧ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	燃えがら (有姿/含有) [ng/g]	スラリー排水 (循環水) [ng/l]	処理排水 [ng/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng/g]
PCDFs	TeCDFs	0.05	0.07	0.11	0.34	29	1.4	0.075	2.9	0.019	1.4	-	-
	PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	28	0.38	0.08	2.4	0.023	1.8	-	-
	HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	0.11	0.088	1.7	0.024	2.1	-	-
	HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22	0.14	0.1	0.76	0.023	1.8	-	-
	OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18	0.14	0.08	0.2	0.01	1.2	-	-
	Total	0.05	0.07	0.11	0.44	137	2.17	0.423	7.96	0.099	8.3	0	0
PCDDs	TeCDDs	0.06	0.17	N.D.	0.54	5.4	1.1	0.011	0.3	0.026	0.16	-	-
	PeCDDs	N.D.	0.07	N.D.	0.2	3.9	0.15	0.026	0.28	0.033	0.27	-	-
	HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	5.7	0.094	0.074	0.3	0.053	0.6	-	-
	HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	0.29	0.1	0.15	0.03	0.75	-	-
	OCDD	0.7	0.2	N.D.	N.D.	9.9	2.1	0.18	0.07	0.038	0.81	-	-
	Total	0.76	0.44	0	0.91	29.9	3.734	0.391	1.1	0.18	2.59	0	0
PCBs	MoCBs	N.D.	1500	N.D.	N.D.	8100	7.6	<0.1	0.31	<0.01	0.09	-	-
	DiCBs	460	51	67	<30	36000	20	0.72	0.93	0.024	0.28	-	-
	TrCBs	39	<30	65	<30	29000	66	1.7	1.3	0.028	0.37	-	-
	TeCBs	<30	<30	<30	N.D.	6800	38	2.1	1.7	0.023	0.44	-	-
	PeCBs	N.D.	N.D.	N.D.	<30	1800	30	0.77	1.2	<0.01	0.37	-	-
	HxCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1200	19	0.14	0.81	<0.01	0.23	-	-
	HpCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	500	4.4	<0.1	0.7	<0.01	0.22	-	-
	OCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	62	0.42	<0.1	0.54	N.D.	0.2	-	-
	NCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<10	0.12	N.D.	0.48	N.D.	0.19	-	-
	DeCB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	0.41	<0.1	0.39	N.D.	0.17	-	-
Total	499	1551	132	0	83477	185.95	5.43	8.36	0.075	2.56	0	0	
HCB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	4.6	85	22	<0.2	N.D.	-	-	

参考表 6-1-3 Run2 における PCDDs、PCDFs、PCBs 及び HCB の測定値

記号	S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6	
成分	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査) [ng/g]	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査) [ng/g]	廃液 (共通) [ng/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng/g]	燃焼ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng/m ³ N]	燃えがら (有姿/含有) [ng/g]	スラリー排水 (循環水) [ng/l]	処理排水 [ng/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng/g]
PCDFs	TeCDFs	0.05	0.07	0.11	0.34	29	1	0.042	5.1	0.19	8.8	0.2	2.8
	PeCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	0.1	28	0.29	0.053	4.3	0.27	11	0.081	3
	HxCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	40	0.24	0.061	2.5	0.38	11	0.027	2.7
	HpCDFs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	22	0.88	0.076	0.86	0.43	8.1	0.0069	1.6
	OCDF	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	18	1.4	0.05	0.15	0.28	3.8	0.0016	0.62
	Total	0.05	0.07	0.11	0.44	137	3.81	0.282	12.91	1.55	42.7	0.3165	10.72
PCDDs	TeCDDs	0.06	0.17	N.D.	0.54	5.4	0.89	0.029	0.72	0.34	1.2	0.05	0.47
	PeCDDs	N.D.	0.07	N.D.	0.2	3.9	0.16	0.076	0.67	0.49	2.1	0.019	0.58
	HxCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	0.17	5.7	0.12	0.17	0.56	0.81	4.3	0.01	0.94
	HpCDDs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	5	0.33	0.15	0.21	0.67	3.9	0.0041	0.75
	OCDD	0.7	0.2	N.D.	N.D.	9.9	13	0.18	0.1	1.1	3.7	0.0094	0.58
	Total	0.76	0.44	0	0.91	29.9	14.5	0.605	2.26	3.41	15.2	0.0925	3.32
PCBs	MoCBs	N.D.	1500	N.D.	N.D.	8100	11	<0.1	0.84	0.062	0.34	0.42	0.19
	DiCBs	460	51	67	<30	36000	15	0.54	3	0.074	1.3	1.4	0.6
	TrCBs	39	<30	65	<30	29000	53	0.99	3.5	0.062	1.7	1.1	0.73
	TeCBs	<30	<30	<30	N.D.	6800	36	2.5	2.9	0.059	1.4	0.31	0.59
	PeCBs	N.D.	N.D.	N.D.	<30	1800	18	0.86	2.1	0.047	1.1	0.16	0.47
	HxCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	1200	7.8	0.14	1.4	0.045	0.64	0.064	0.28
	HpCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	500	1.3	<0.1	1.1	0.051	0.52	0.025	0.24
	OCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	62	0.15	N.D.	0.74	0.055	0.44	0.006	0.18
	NCBs	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	<10	0.045	N.D.	0.59	0.065	0.46	<0.0025	0.037
	DeCB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	0.17	<0.1	0.41	0.066	0.44	<0.0025	0.11
Total	499	1551	132	0	83477	142.465	5.03	16.58	0.586	8.34	3.485	3.427	
HCB	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	107	20	16	1	N.D.	<10	<0.2	

参考表 6-2-1 ブランクにおけるダイオキシン類の測定値 (毒性当量ベース)

成分	記号	S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6
	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	廃液 (共通) [ng-TEQ/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	燃焼ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	燃えがら (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	スラリー排水 (循環水) [ng-TEQ/l]	処理排水 [ng-TEQ/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng-TEQ/g]
PCDFs	2378-TeCDF	0	0	0	0	0	0.0017	0.0077	0.0065	0.0002	0.016	0.00028	0.014
	12378-PeCDF (*1)	0	0	0	0	0	0.002	0.009	0.007	0.000405	0.02	0.00011	0.0185
	23478-PeCDF	0	0	0	0	13.5	0.0175	0.11	0.07	0.0044	0.225	0.00135	0.205
	123478-HxCDF	0	0	0	0	1.5	0.006	0.034	0.014	0.0014	0.062	0.00009	0.045
	123678-HxCDF	0	0	0	0	0.34	0.0047	0.042	0.012	0.0016	0.054	0.00007	0.05
	123789-HxCDF	0	0	0	0	0	0.00043	0.0045	0	0	0.004	0	0.0032
	234678-HxCDF	0	0	0	0	0	0.0051	0.077	0.009	0.0021	0.057	0.00014	0.058
	1234678-HpCDF	0	0	0	0	0.073	0.0025	0.031	0.0032	0.00073	0.024	0.000011	0.022
	1234789-HpCDF	0	0	0	0	0.055	0.00031	0.0064	0.00023	0.00017	0.0032	0	0.0026
	OCDF	0	0	0	0	0.0018	0.000027	0.00027	0.00001	0.0000079	0.00018	0	0.00018
Total PCDFs	0	0	0	0	15.4698	0.040267	0.32187	0.12194	0.0110129	0.46538	0.002051	0.41848	
PCDDs	2378-TeCDD	0	0	0	0	0	0.0016	0	0	0	0.015	0.0003	0.019
	12378-PeCDD	0	0	0	0	0	0.0098	0.026	0.016	0.0044	0.071	0.0005	0.08
	123478-HxCDD	0	0	0	0	0	0.0013	0.0055	0	0.00089	0.008	0	0.0079
	123678-HxCDD	0	0	0	0	0	0.0022	0.01	0	0.0027	0.011	0	0.011
	123789-HxCDD	0	0	0	0	0	0.0016	0.0063	0	0.0015	0.0077	0	0.0085
	1234678-HpCDD	0	0	0	0	0.026	0.004	0.014	0.00041	0.0025	0.0057	0	0.0055
	OCDD	0.00007	0.00002	0	0	0.00099	0.00054	0.00037	0.000005	0.000061	0.000099	0	0.000095
	Total PCDDs	0.00007	0.00002	0	0	0.02699	0.02104	0.06217	0.016415	0.012051	0.118499	0.0008	0.131995
Co-PCBs	344'5-TeCB #81	0	0	0	0	0.0065	0.0000087	0.000005	0.0000051	0.0000018	0.0000048	0.00000038	0.0000038
	33'44'-TeCB #77	0	0	0.000026	0.000073	0.037	0.00015	0.000019	0.000022	0.0000014	0.000023	0.0000017	0.000026
	33'44'5-PeCB #126	0	0	0	0	0.28	0.008	0.025	0.02	0.0045	0.028	0.00074	0.033
	33'44'55-HxCB #169	0	0	0	0	0	0.00013	0.0013	0.00038	0.00038	0.00084	0.000008	0.0014
	Total Non-ortho PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.3235	0.0082887	0.026324	0.0204071	0.0048832	0.0288678	0.00075008	0.0344298
	2'344'5-PeCB #123	0	0	0	0	0.00053	0.000028	0.0000019	0.000002	0.00000032	0.0000009	0.00000007	0.000001
	23'44'5-PeCB #118	0	0	0	0	0.021	0.0009	0.000011	0.000012	0.00000069	0.0000052	0.00000048	0.0000064
	233'44'-PeCB #105	0	0	0	0	0.0091	0.00044	0.000012	0.000011	0.00000065	0.0000066	0.00000055	0.0000087
	2344'5-PeCB #114	0	0	0	0	0.0065	0.00019	0.0000205	0.000016	0.0000027	0.000008	0.0000007	0.00001
	23'44'55-HxCB #167	0	0	0	0	0.0002	0.0000033	0.00000059	0.00000052	0.000000086	0.00000039	0.000000009	0.00000054
	233'44'5-HxCB #156	0	0	0	0	0.0165	0.000405	0.0001	0.000055	0.0000075	0.0000475	0.0000012	0.00004
	233'44'5-HxCB #157	0	0	0	0	0.004	0.000095	0.00005	0.0000265	0.0000055	0.0000235	0.0000006	0.00008
	233'44'55-HpCB #189	0	0	0	0	0.001	0.0000048	0.000031	0.0000071	0.0000027	0.00001	0.00000006	0.000018
	Total Mono-ortho PCBs	0	0	0	0	0.05883	0.0020661	0.00022699	0.00013012	0.000020146	0.00010209	0.000003669	0.00016464
	Total Co-PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.38233	0.0103548	0.02655099	0.02053722	0.004903346	0.02896989	0.000753749	0.03459444
	DXNs (TEQ)	0.00007	0.00002	0.000026	0.000073	16	0.072	0.41	0.16	0.028	0.61	0.0036	0.59

(*1)何れのカラムにおいても分離不可能な異性体であり 12348-PeCDF を含んだ定量値を示す。

毒性等価係数 (TEF) に WHO-TEF - 1998 を適用した。

DXNs としては有効桁 2 桁としており、各異性体の合計値とは一致しない。

参考表 6-2-2 Run1 におけるダイオキシン類の測定値（毒性当量ベース）

成分	記号	S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6
	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	廃液 (共通) [ng-TEQ/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	燃焼ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	燃えがら (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	スラリー排水 (循環水) [ng-TEQ/l]	処理排水 [ng-TEQ/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng-TEQ/g]
PCDFs	2378-TeCDF	0	0	0	0	0	0.0003	0	0.0074	0	0.0055	-	-
	12378-PeCDF (*1)	0	0	0	0	0	0.00055	0.0003	0.0095	0.00009	0.0075	-	-
	23478-PeCDF	0	0	0	0	13.5	0.0039	0	0.095	0.0008	0.075	-	-
	123478-HxCDF	0	0	0	0	1.5	0.0014	0	0.019	0.00022	0.025	-	-
	123678-HxCDF	0	0	0	0	0.34	0.00075	0	0.018	0.00024	0.022	-	-
	123789-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0022	-	-
	234678-HxCDF	0	0	0	0	0	0.00064	0.0016	0.016	0.00021	0.025	-	-
	1234678-HpCDF	0	0	0	0	0.073	0.00039	0.00061	0.0051	0.00014	0.012	-	-
	1234789-HpCDF	0	0	0	0	0.055	0.00011	0	0.00051	0	0.0017	-	-
	OCDF	0	0	0	0	0.0018	0.000014	0.000008	0.00002	0.000001	0.00012	-	-
Total PCDFs	0	0	0	0	15.4698	0.008054	0.002518	0.17053	0.001701	0.17602	0	0	
PCDDs	2378-TeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.006	-	-
	12378-PeCDD	0	0	0	0	0	0.0017	0	0.022	0.0008	0.025	-	-
	123478-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00046	0	0	0	0.0037	-	-
	123678-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00054	0	0.0023	0	0.0054	-	-
	123789-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00034	0	0	0	0.004	-	-
	1234678-HpCDD	0	0	0	0	0.026	0.0013	0.00056	0.00069	0.00014	0.0038	-	-
	OCDD	0.00007	0.00002	0	0	0.00099	0.00021	0.000018	0.000007	0.0000038	0.000081	-	-
	Total PCDDs	0.00007	0.00002	0	0	0.02699	0.00455	0.000578	0.024997	0.0009438	0.047981	0	0
Co-PCBs	344'5-TeCB #81	0	0	0	0	0.0065	0.000066	0	0.0000048	0	0.0000018	-	-
	33'44'-TeCB #77	0	0	0.000026	0.000073	0.037	0.00013	0	0.000022	0	0.0000095	-	-
	33'44'5-PeCB #126	0	0	0	0	0.28	0.032	0	0.021	0	0.011	-	-
	33'44'55-HxCB #169	0	0	0	0	0	0.00019	0	0.00047	0	0.00036	-	-
	Total Non-ortho PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.3235	0.0323266	0	0.0214968	0	0.0113713	0	0
	2'344'5-PeCB #123	0	0	0	0	0.00053	0.0000062	0	0	0	0	-	-
	23'44'5-PeCB #118	0	0	0	0	0.021	0.00049	0.0000054	0.0000092	0	0.0000026	-	-
	233'44'-PeCB #105	0	0	0	0	0.0091	0.00024	0.0000026	0.00001	0	0.0000032	-	-
	2344'5-PeCB #114	0	0	0	0	0.0065	0.00007	0	0.0000135	0	0.0000035	-	-
	23'44'55-HxCB #167	0	0	0	0	0.0002	0.0000038	0	0.00000046	0	0.00000017	-	-
	233'44'5-HxCB #156	0	0	0	0	0.0165	0.00042	0	0.00005	0	0.000021	-	-
	233'44'5-HxCB #157	0	0	0	0	0.004	0.000145	0	0.000025	0	0.000013	-	-
	233'44'55-HpCB #189	0	0	0	0	0.001	0.0000059	0	0.0000082	0	0.000005	-	-
	Total Mono-ortho PCBs	0	0	0	0	0.05883	0.0013809	0.000008	0.00011636	0	0.00004847	0	0
	Total Co-PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.38233	0.0337075	0.000008	0.02161316	0	0.01141977	0	0
DXNs (TEQ)	0.00007	0.00002	0.000026	0.000073	16	0.046	0.0031	0.22	0.0026	0.24	0	0	

(*1)何れのカラムにおいても分離不可能な異性体であり 12348-PeCDF を含んだ定量値を示す。

毒性等価係数 (TEF) に WHO-TEF - 1998 を適用した。

DXNs としては有効桁 2 桁としており、各異性体の合計値とは一致しない。

参考表 6-2-3 Run2 におけるダイオキシン類の測定値 (毒性当量ベース)

成分	記号	S0B-1	S0B-2	S0B-3	S0B-4	S0L	S0S	S1	S2	S3	S4	S5	S6
	異性体	農薬瓶剤(1) (DDT) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(2) (BHC) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(3) (アルドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	農薬瓶剤(4) (エンドリン) (予備調査) [ng-TEQ/g]	廃液 (共通) [ng-TEQ/l]	調整汚泥 (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	燃焼ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	排ガス O ₂ 12% (乾燥) [ng-TEQ/m ³ N]	燃えがら (混合) (有姿/含有) [ng-TEQ/g]	スラリー排水 (循環水) [ng-TEQ/l]	処理排水 [ng-TEQ/l]	脱水汚泥 (有姿/含有) [ng-TEQ/g]
PCDFs	2378-TeCDF	0	0	0	0	0	0.00041	0	0.014	0.0004	0.033	0.0004	0.011
	12378-PeCDF (*1)	0	0	0	0	0	0.00055	0	0.016	0.0009	0.043	0.000205	0.012
	23478-PeCDF	0	0	0	0	13.5	0.00385	0	0.15	0.009	0.475	0.0027	0.135
	123478-HxCDF	0	0	0	0	1.5	0.005	0	0.024	0.0036	0.12	0.00026	0.03
	123678-HxCDF	0	0	0	0	0.34	0.001	0	0.025	0.0034	0.13	0.00023	0.03
	123789-HxCDF	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0004	0.0092	0	0.0021
	234678-HxCDF	0	0	0	0	0	0.0011	0	0.022	0.0041	0.12	0.0003	0.03
	1234678-HpCDF	0	0	0	0	0.073	0.0016	0.00049	0.006	0.0027	0.056	0.000046	0.011
	1234789-HpCDF	0	0	0	0	0.055	0.00099	0	0.00046	0.00034	0.0066	0	0.0013
	OCDF	0	0	0	0	0.0018	0.00014	0.000005	0.000015	0.000028	0.00038	0.00000016	0.000062
Total PCDFs	0	0	0	0	15.4698	0.01464	0.000495	0.257475	0.024868	0.99318	0.00414116	0.262462	
PCDDs	2378-TeCDD	0	0	0	0	0	0	0	0.013	0.0014	0.05	0.0006	0.016
	12378-PeCDD	0	0	0	0	0	0.0031	0	0.05	0.011	0.26	0.0011	0.07
	123478-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00047	0	0.0031	0.0018	0.03	0.00007	0.0069
	123678-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00087	0	0.0036	0.0031	0.033	0.00008	0.0076
	123789-HxCDD	0	0	0	0	0	0.00054	0	0.0023	0.0023	0.029	0.00005	0.0061
	1234678-HpCDD	0	0	0	0	0.026	0.0019	0.00076	0.0009	0.0032	0.02	0.000021	0.0037
	OCDD	0.00007	0.00002	0	0	0.00099	0.0013	0.000018	0.00001	0.00011	0.00037	0.00000094	0.000058
	Total PCDDs	0.00007	0.00002	0	0	0.02699	0.00818	0.000778	0.07291	0.02291	0.42237	0.00192194	0.110358
Co-PCBs	344'5-TeCB #81	0	0	0	0	0.0065	0.0000087	0	0.0000099	0.00000041	0.000011	0.0000011	0.0000047
	33'44'-TeCB #77	0	0	0.000026	0.000073	0.037	0.00015	0.0000018	0.000049	0.00000075	0.000063	0.0000044	0.000027
	33'44'5-PeCB #126	0	0	0	0	0.28	0.008	0	0.045	0.001	0.065	0.0019	0.025
	33'44'55-HxCB #169	0	0	0	0	0	0.00013	0	0.00086	0.000048	0.0018	0.000022	0.00062
	Total Non-ortho PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.3235	0.0082887	0.0000018	0.0459189	0.00104916	0.066874	0.0019275	0.0256517
	2'344'5-PeCB #123	0	0	0	0	0.00053	0.0000057	0	0.0000025	0	0.0000012	0.00000019	0.00000055
	23'44'5-PeCB #118	0	0	0	0	0.021	0.00022	0.0000039	0.000015	0.00000031	0.0000072	0.0000013	0.0000033
	233'44'-PeCB #105	0	0	0	0	0.0091	0.00011	0.0000024	0.000019	0.00000043	0.000011	0.0000017	0.0000047
	2344'5-PeCB #114	0	0	0	0	0.0065	0.0000495	0	0.000023	0	0.0000095	0.0000018	0.00000425
	23'44'55-HxCB #167	0	0	0	0	0.0002	0.0000011	0	0.00000076	0.000000025	0.00000046	0.00000003	0.0000002
	233'44'5-HxCB #156	0	0	0	0	0.0165	0.000155	0	0.00009	0.00000315	0.00007	0.00000365	0.0000295
	233'44'5-HxCB #157	0	0	0	0	0.004	0.000035	0	0.000045	0.00000175	0.000034	0.0000019	0.0000145
	233'44'55-HpCB #189	0	0	0	0	0.001	0.0000036	0	0.000013	0.00000079	0.000013	0.00000022	0.0000058
	Total Mono-ortho PCBs	0	0	0	0	0.05883	0.0005799	0.0000063	0.00020826	0.000006455	0.00014636	0.00001079	0.0000628
	Total Co-PCBs	0	0	0.000026	0.000073	0.38233	0.0088686	0.0000081	0.04612716	0.001055615	0.06702036	0.00193829	0.0257145
	DXNs (TEQ)	0.00007	0.00002	0.000026	0.000073	16	0.032	0.0013	0.38	0.049	1.5	0.008	0.4

(*1)何れのカラムにおいても分離不可能な異性体であり 12348-PeCDF を含んだ定量値を示す。

毒性等価係数 (TEF) に WHO-TEF - 1998 を適用した。

DXNs としては有効桁 2 桁としており、各異性体の合計値とは一致しない。

第7章 今後の課題

POPs等農薬の処理にむけて、平成13年度～平成15および本年度までの調査で「埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアル」およびその改定版を作成し、さらにPOPs等農薬(粉剤・瓶剤)および夾雑物の実規模焼却処理による無害化処理の実証を行ってきた。

今後、埋設現場から発生するPOPs等農薬(および夾雑物)の処理にむけて、以下に示す情報の収集・課題についての検討が必要と考えられる。

(1) 埋設農薬の実処理(農水省補助事業等)で課題となっている事項の抽出

埋設農薬の実処理が開始された、あるいは開始することが具体的に決まっているサイトについて、関与している関係機関(都道府県担当部局、農協、処理委託先など)にヒアリング調査を実施し、POPs等農薬の実処理で懸案となっている課題、「埋設農薬調査・掘削等暫定マニュアル」および「技術的留意事項」の利用状況と記載内容等への意見や要望についての情報を把握・整理し、必要に応じてマニュアルや技術的留意事項へ反映することが重要である。

(2) 掘削現場等での水銀(剤)混入度合を判別する簡易分析手法の検証試験

埋設農薬の掘削現場で、水銀(剤)を含むPOPs等農薬から水銀剤を分別することは非常に困難である。したがって、掘削現場等でPOPs等農薬への水銀(剤)の混入度合(濃度レベル)の簡易かつ迅速な把握が可能な手法の開発・検証が必要であるため、水銀の簡易分析ができる分析法について情報を収集・整理することが求められる。

(3) 水銀(剤)を含むPOPs等農薬の実規模試験

平成13年度～平成15年度の間、POPs等農薬と他の夾雑物の無害化処理試験を実施して来たが、水銀(剤)を含むPOPs等農薬についても、実証試験を実施し、POPs等成分の無害化、水銀の炉内の挙動を把握することが必要である。

参考資料 水銀関連文献

著者等	HAWK G G, AULBAUGH R A, (Scientific Consulting Lab., Inc., TX, USA)
文献名	High vacuum indirectly-heated rotary kiln for the removal and recovery of mercury from air pollution control scrubber waste.(大気汚染抑制スクラバー廃棄物内水銀の除去や回収用の高真空・間接加熱式回転炉)
掲載雑誌等	Waste Manag (Oxf) VOL. 18 NO. 6/8; PAGE. 461-466; (1998)
<p>概要：SeptraDyne 社(米国テキサス州 Denton)では、銅精錬から発生した酸化プラントの脱水ブロワードアウン汚泥(dewatered acid plant blowdown sludge)を、最近特許を得た高温・高真空間接加熱回転乾留技術を用いて処理する、パイロット・スケールの試験を行った。</p> <p>本ロータリー・キルンは 850 までの内部温度、50 torr の内部圧力で運転可能で、揮発性物質を乾留装置の外に移出する掃気の使用が不要となる。凝縮しにくい酸素や窒素を比較的低温で除去し、工程を加温プログラムと低温凝縮と組み合わせることで、発生する乾留オフガスの事実上全てを凝縮し回収できる。</p> <p>水銀を 565 ~ 1260 mg/kg 含む廃棄物を、容量 1.5 立方フィートのバッチ・パイロット装置で、427 ~ 649 、圧力 76 torr で、1.5 から 4 時間処理した。処理後の物質中の水銀は、649 で処理した場合の 0.065 mg/kg から、427 で処理した場合の 2.2 mg/kg であった。気化した水銀は、低温凝縮器で元素水銀として回収された。水銀の排出は平均約 6.5 $\mu\text{g}/\text{M}^3$ で、最大達成可能制御技術(MACT)基準の 40 $\mu\text{g}/\text{M}^3$ を大きく下回った。</p> <p>2t バッチの商業炉を設置し、1998 年 6 月には運転を開始する予定である。</p> <p>SeptraDyne システムの概要(図 1)：固形あるいは半固形廃棄物を、ホッパー/フィーダーを通して乾留装置に供給する。バッチ運転の場合、装置に投入後、容器を密閉し、真空を確立して乾留装置を回転させる。工程の開始時に、空気中の酸素を除去し不活性雰囲気確保するため、不活性ガスを追加することができる。熱は、断熱された容器の中で間接的に供給される。加熱された廃棄物からはまず水分が除去される。水蒸気その他の低沸点のガス状物質はオフ-ガス処理系列で凝縮される。</p> <p>廃棄物の乾燥後、50 torr まで圧力を下げ、通常 400 ~ 750 の目標温度まで加熱し、15 ~ 30 分間目標温度を保持する。このとき揮発する物質はオフ-ガス処理系列で凝縮される。加熱速度は変えられる。化学物質は、凝縮水から分離される。元素水銀は凝縮器の底に沈殿するので、引き抜き精製する。低温オフガス装置を通過した有害蒸気は、吸収セクションで除去される。廃棄物は、モニタリングにより懸念される汚染物質が除去されたと示されるまで、目標温度に保持される。処理後、加熱を停止し、真空を開放する。処理された物質は、スクリーナー・フィーダにより粒子状物質制御装置を備えた受け容器に移送する。</p>	

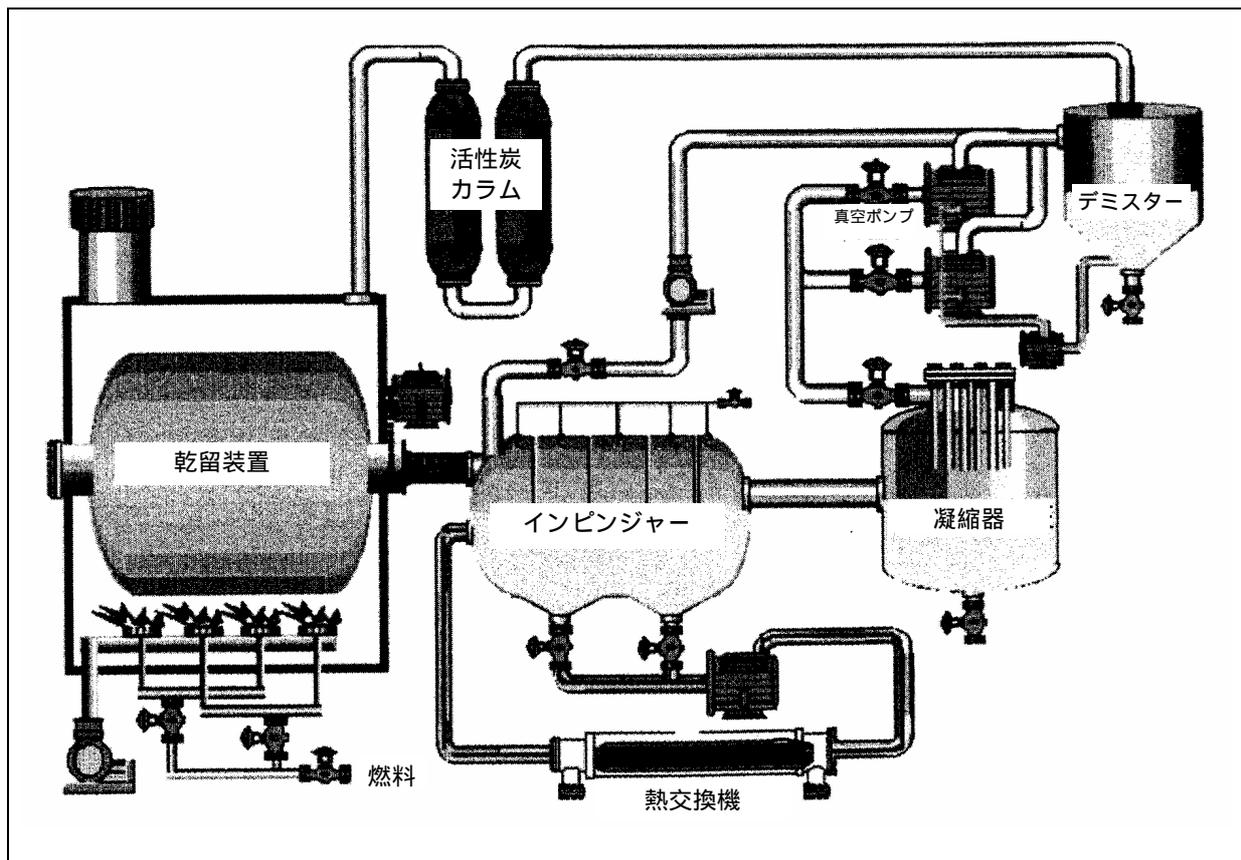


図 1 SepraDyne 装置図

パイロット・スケール処理運転(表 1)：1997 年の夏に、約 830 ポンドの脱水銅精錬酸化プラント・ブローダウン汚泥(dewatered acid plant blowdown sludge)を容量 1.5 立方フィートのバッチ・パイロット装置で処理し、乾留装置の間接加熱により発生する全ての燃焼生成物及び凝縮しなかったあるいは吸収されなかった乾留オフガスが大気に放出されるために通過する煙突で排出データを測定した。水銀の排出濃度は 5 分おきに測定した。(定量下限 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$)各運転の間、圧力は 76 torr が維持されていた。汚泥から除去された水銀は、凝縮器の底から元素水銀として回収された。析出した固形相が、元素水銀層と水相の間に存在した。

析出した固形相は、粒子状の乾留物と水及び硫化水銀を含んでいた。この相は、水を抜き過ぎた後、再処理した。ろ過液及び凝縮液中の水銀濃度は $1 \text{ mg}/\text{L}$ 未満から約 $10 \text{ mg}/\text{L}$ まで変化した。装置から排出された水銀は、 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下で、労働安全衛生局 (OSHA) の作業場暴露限界の $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ や最大達成可能制御技術 (MACT) 基準の $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ を大きく下回った。

表 1 試験情報の概要

Run no.	物質重量 (ポンド)	最高温度 ()	処理時間 ^a (h)	投入物質中の水銀 (mg/kg)	処理済み物質中の水銀 (mg/kg)	平均水銀排出量 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	40	649	4.0	981	0.065	エラー ^b
2	80	538	3.5	1260	0.120	7
3	66	510	3.0	1120	0.225	10
4	73	454	3.0	613	0.556	7
5	72	427	2.5	611	1.96	5
6	80	427	2.0	797	0.256	7
7	76	427	2.5	890	0.065	10
8	60	427	1.75	1050	0.585	10
9	83	427	1.5	761	5.90	10
10	80	427	1.5	565	4.18	エラー ^c
11	60	454	1.5	840	5.91	5
12	60	454	1.5	760	0.348	1

^a 処理時間には物質の投入及び回収を含む。

^b 試料途中におけるラインの不適切な浄化(purging)に伴う機器のエラー。

^c 機器とコンピュータの間のインターフェイスのエラー。

著者等	COTTEN G B, ROTHERMEL J S, (Parsons Engineering Sci., Inc.), SHERWOOD J, (Lockheed Idaho Technol. Co.), HEATH S A, LO T Y R, (ETAS Corp.)
文献名	Mercury Retorting of Calcine Waste, Contaminated Soils, and Railroad Ballast at the Idaho National Engineering Laboratory.(アイダホ国立工学研究所におけるか焼廃棄物,汚染土壌及び鉄道道床の水銀レトルト乾溜)
掲載雑誌等	US DOE Rep INEL-95-00462; PAGE. 13P; (1996/02/28)
<p>概要：アイダホ国立工学研究所（INEL）は 40 年間にわたり核反応器の研究開発を行ってきた。初期の主要プロジェクトとして原子力飛行機エンジンの開発が行われ、長期間にわたり水銀が遮蔽材として使用された。何年にも渡る過程の間、テスト・エンジンが輸送され保管された鉄道線路に沿って相当量の水銀が漏洩した。さらに、水銀を触媒としたか焼工程による廃棄物の容積低減試験により水銀を含有するか焼廃棄物が発生した。</p> <p>か焼及び北試験区の廃棄物はエネルギー省の行動メモランダムにより乾留し、水銀を各種の汚染媒体から分離することとされた。Lockheed Idaho Technologies Company は ETAS Corporation に水銀乾留の契約を与え、Persons Engineering Science, Inc. に処理現場での活動の管理を任せた。</p> <p>水銀乾留工程は、トレーラに載せた、電気、プロパン、水の供給を必要とする 4 種の車載移動式装置による。</p> <p>水銀乾留装置の概要(図 2)：ETAS 社の装置は、次のサブシステムからなる：投入システム、乾留主システム、蒸気回収システム、物質排出システム。</p> <p>投入システムは、真空装置から成る。真空装置は、ドラム缶及び箱から物質を乾留主システムに移送するために使用される。多段サイクロン及び HEPA フィルターからなる集塵装置を有する。真空装置と乾留装置の間は、スライド・ゲートにより密閉される。処理が進むにつれ、物質の多くが湿っており真空装置で詰まるようになったため、最終的にコンベア・ベルトを取り付けた。廃棄物は容器からホッパーに入れられた後、密閉されたコンベア・ベルトでスライド・ゲートまで運ばれ、ゲートが定期的にかけて乾留装置に送り込まれる。</p> <p>乾留主システムは、次の部品 / 装置から成る：乾留室、バーナー及び機械制御装置、ガス供給管部品、バーナー制御室、動力及びモーター制御室。乾留室は、毎分 4 ~ 25 回転する回転ドラムで、バーナーを納める外管の中に設置されている。1 時間に 0.54 ~ 4.51m³ の物質を移送できる。バーナーは、プロパンを燃焼し、プロセス・チューブを水平に下から加熱する。3 区画に分け、温度で火炎を制御している。</p> <p>蒸気回収システムは、ブロウにより作られた真空状態で運転されており、スプレー・スクラバ、篩いスクラバ、蒸気分離装置及びカーボン・キャニスタからなる。蒸気は、まず、スプレー・スクラバで工程水による直接熱交換により凝縮し、次いで、クーリング・タワーに接続する間接熱交換器により冷却される。スプレー・スクラバで凝縮しなかった蒸気は篩いスクラバで直接熱交換により凝縮する。2 つのスクラバで凝縮した蒸気は共通のサージ・タンクにためられ、底のバップルにより水銀及び工程水に含まれる粒子状物質が捕捉される。蒸気分離装置は、ミストを回収してサージ・タンクに戻すことで、ミストを除去する。</p> <p>乾留システムと物質排出システムの間は、エア・ロックにより密閉される。物質排出システムでは、処理された物質が 3 つのスクリュウ・オーガにより乾留装置から貯蔵容器に移送され、その間に冷却される。このシステムは、蒸気回収システムと共通のクーリング・タワーを有し一緒に冷却される。</p>	

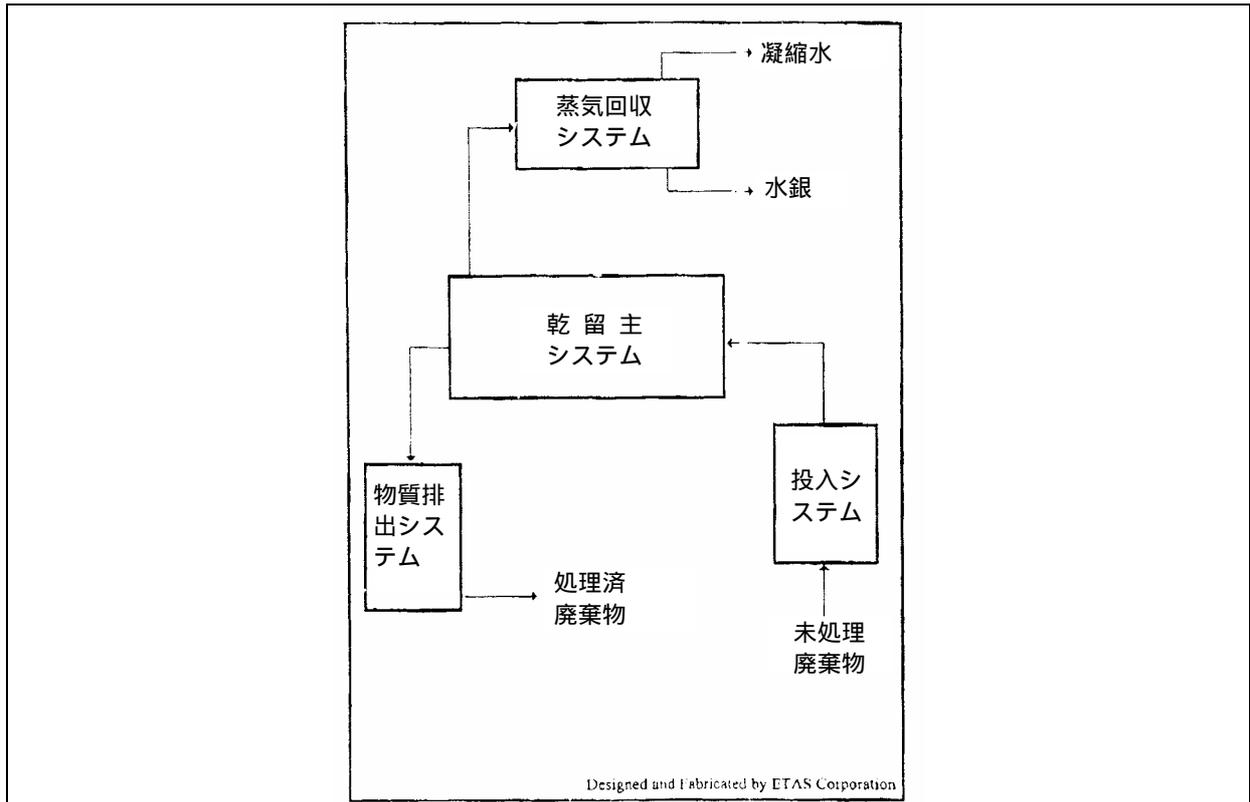


図2 水銀乾留(retort)システム工程フロー図

システム性能(表1)：TAN(北試験区)廃棄物中の水銀濃度は 450 mg/kg を超え、か焼廃棄物中の水銀濃度は 260 mg/kg を超える。なお、処理目標は 0.2 mg/L(TCLP)及び 4 mg/kg(EPA Method 7470/7471(SW846)、総水銀)である。

表 1 処理概要

廃棄物種類	試料番号	総水銀(mg/kg) 第 1 試料 ^a	総水銀(mg/kg) 第 2 試料 ^b	TCLP* (mg/l)
TAN	1	<3.0	na ^c	<0.002
TAN	2	5.9	1.3	<0.002
TAN	3	1.3	na	<0.002
TAN	3 副試料	2.7	na	<0.002
TAN	4	8.9	0.6	<0.002
TAN	5	4.0	na	0.068
TAN	6	6.0	1.0	<0.002 ^d
TAN	7	<3.0	na	<0.002
TAN	8	6.1	1.0	<0.002 ^d
TAN	9	3.0	na	<0.002
TAN	10	7.3	4.0	<0.002 ^d
TAN	洗浄液	na	na	<0.002
か焼廃棄物	1	23.7	na	RP ^e
か焼廃棄物	2	4.6	na	RP
か焼廃棄物	3	41.2	na	RP
か焼廃棄物	4	26.3	na	RP
か焼廃棄物	5	7.8'	na	RP

^a 採取した試料が、細かいほうに偏っていた可能性あり

^b 試料が、粗い粒子分を含む

^c na = 分析せず

^d 第 2 試料の TCLP*結果

^e RP = 結果保留

* (要約者注) U.S. EPA(米国環境保護庁)の定める、毒性溶出試験 (toxic characteristic leaching test) による検液中の濃度

著者等	KOSHINSKI C J, MCLAUGHLIN J B, WEYAND T E, (Mercury Recovery Serv. Inc., PA)
文献名	Removal and recovery of mercury from mixed wastes. (混合廃棄物からの水銀の除去と回収)
掲載雑誌等	Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996; PAGE. 181-187; (1996)

概要：廃棄物及び土壤に含まれる水銀により引き起こされる環境上の問題が、Oak Ridge や Savannah River, Hanford, Rocky Flats 等の政府施設で認識されており、エネルギー省 (DOE) は、廃棄物を一般的な方法で処理するための、有効で経済的な廃棄物からの水銀除去法を探している。

このような改良された水銀除去技術の必要性に応え、Mercury Recovery Services, Inc. (MRS) では、Pittsburgh Mineral & Environmental Technology, Inc. (PMET) と共同で汚染土壤及び産業廃棄物から水銀を回収するための熱処理工程を開発し商業化した。この MRS/PMET 水銀除去/回収システム (工程フロー図は図 1 のとおり) は、40% (重量) までの水銀を含む、各種の廃棄物からの、99.99% を超える水銀回収率を示した。最近の事例では、天然ガスパイプライン沿いから掘削された 6,000t 以上の水銀により汚染された土壤を、基本的にバックグラウンドレベル (<2mg/kg) に浄化し元の場所に戻すことができた。

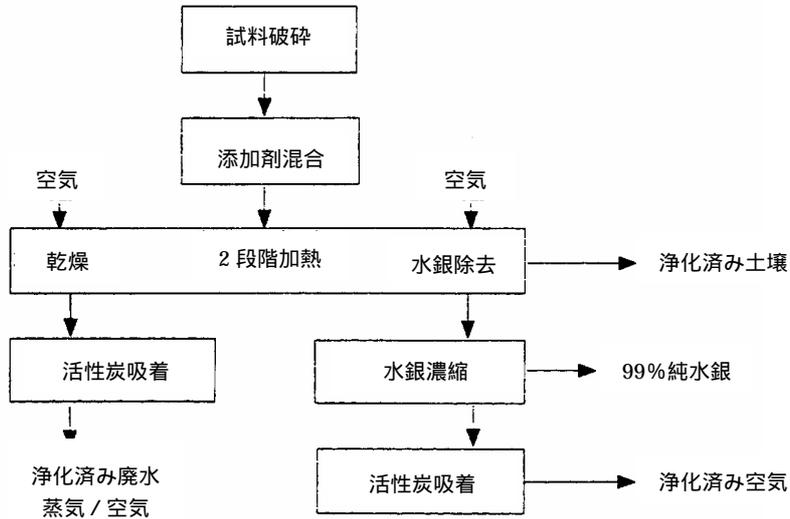


図 1 工程フロー図

MRS/PMET 水銀除去/回収システムでは、精製に適した金属水銀が生成し、排水は出ず、排ガス中の水銀濃度は通常検出下限を下回り、常時 OSHA の許容暴露限界 (PEL) を下回っている。

本技術は、まず汚染物質を破碎して、望ましい塊の大きさと表面積体積比を達成する。汚染土壤は次に添加物と混合され、特定の水銀化合物の分解と処理ガス中のガス態の硫黄及び塩化物の低減が促される。投入物質は低体積、低速空気流の中で 2 段階に加熱される、すなわち、(i)水などの低温揮発物が、相当量の水銀の揮発を伴わずに揮発される低温段階及び(ii)乾燥物から水銀が揮発するのに十分な (1000 °F ~ 1200 °F) 第 2 段階である。第 1 加熱段階で生成した水蒸気は、硫黄を含浸した活性炭を充填された一連のカラムを通過し、水銀及びその他の不純物を除去され、環境中に排出される。第 2 加熱段階で揮発した水銀は、tube-in-shell 熱交換器で濃縮され、精製回収に適した金属水銀として生成する。熱交換器のオフガスは硫黄を含浸した活性炭で浄化された後、環境中に排出される。

本論文で報告する作業の目的は、モデル資料を用いた：

- ・ 金属水銀及び水銀化合物 (HgO、HgS、HgCl₂) を含む、低レベル混合 (放射性) 廃棄物から水銀を回収することの技術的及び経済的な実現可能性の実証、
 - ・ 効果的に水銀を分離して、放射性物質を残さに残すことの実証、(以下では省略)
 - ・ 残さ中の総水銀濃度を 1mg/kg まで常時低減し、その間処理物が毒性溶出法 (TCLP) による試験法で規定される非有害性を担保するために必要な最適な工程条件の決定
- である。

廃棄物のモデル化：MRS は、放射性廃棄物処理の許可施設でないため、試験には、汚染土壌と類似の土壌に自然由来の放射性物質 (NORC) を添加して試験を行った。よく研究されているテネシー州オーク・リッジの Lower East Fork Poplar Creek (LEFPC) 氾濫原の土壌をモデル化することとし、その上流から土壌を採取した。NORC は石油製造装置のチューブ内面から採取した。ラジウム 226 が最も多く含まれていたが、土壌にも含まれていた。模擬土壌の作成は、許可施設で行った。

水銀の回収率等：1,500mg/kg ~ 7,000mg/kg 含有する土壌を処理し、いずれも 2mg/kg 未満に処理できた。(表 参照) 4,082g の投入量に対し、回収量は 4,108.7g (表 参照) 回収率は 100.6%であった。

表

工程試験の結果

土壌 (1678 - 1) / 酸化セリウム / 水銀 / 酸化水銀 / 硫化水銀 / 塩化水銀

試験番号	A	B	C	D
処理時間 (時間)	3.2	2.3	1.0	1.0
処理温度 (F°)	1200 (650)	1100 (600)	1200 (650)	1100 (600)
投入水銀濃度 (mg/kg)	3335.5	6913.1	3531.6	3552.5
生成物中水銀濃度 (mg/kg)	0.44	1.92	1.07	1.45
水銀除去率 (wt%)	99.99	99.98	99.97	99.97

表 VI

試験プログラムの水銀バランス

物質 / 位置	水銀質量 (g)	分布 (%)
金属水銀 (凝縮器 / 配管)	1898.4	46.2
バイパス活性炭	1588.1	38.7
凝縮器活性炭	585.7	14.2
排気	0.1	0.0
生成土壌	0.9	0.0
分析試料	35.5	0.9
合計	4108.7	100.0

著者等	金子博太郎, (荏原製作所 環境修復事業セ)
文献名	化学機械 間接加熱式汚染土壌浄化設備
掲載雑誌等	産業機械 NO. 614; PAGE. 10-13; (2001/11/20)

概要：産業機械、特に各種化学機械技術を組み合わせた、間接加熱式ロータリーキルンを使用した熱処理方式による、汚染土壌の恒久的浄化方法の紹介。

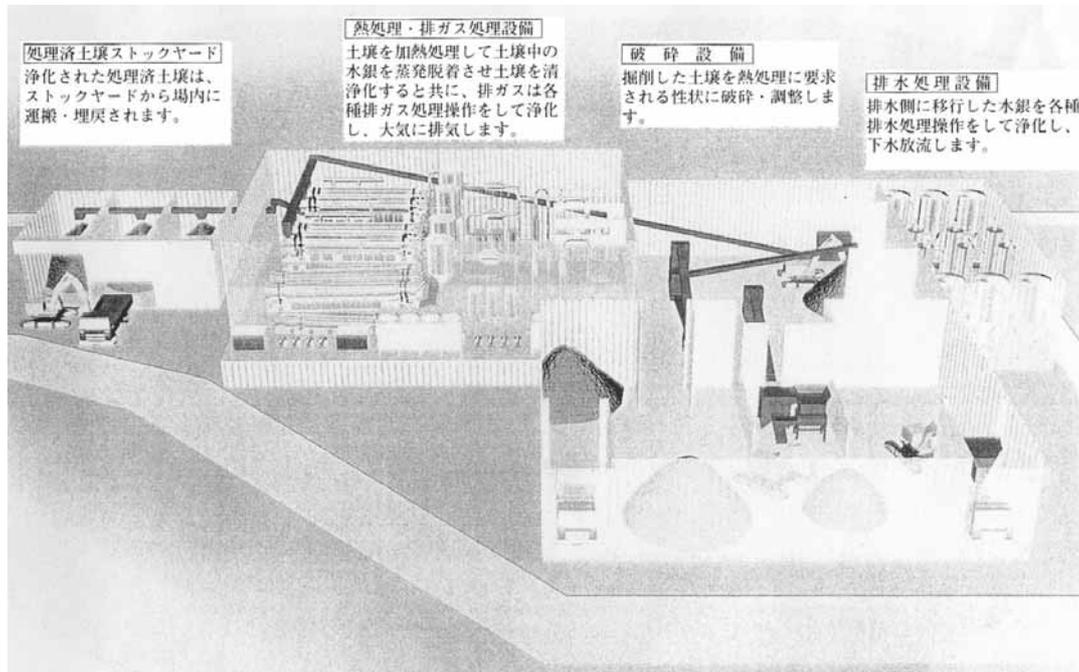


図1 設備の構成

設備の構成：次の4設備から構成される。図2に水銀汚染土壌浄化設備の例を示す。

- (1) 破碎設備：汚染土壌を後段のキルンによる熱処理に要求される性状に破碎・混合・水分調整する。
- (2) 熱処理設備：以下の機器から構成される： 予熱機（水分を除去すると同時に予備加熱を行い、汚染物質の一部気化・分解を行う） 加熱機（土壌を間接的に所定温度まで加熱して、所定の滞留時間を保持して汚染物質の気化・分解を完了させる） 冷却機（処理土壌を冷却水で間接冷却する） ミキサ（処理土壌に水分を加えて埋め戻しに適した性状に調整する） 処理済土壌ストックヤードから構成される。
- (3) 排ガス処理設備：以下の機器から構成される： バグフィルタ（粉塵の捕集除去） 凝縮器（コンデンサ）（排ガスを冷却水や冷水で間接的に冷却し、排ガス中の水分や気化した汚染物質を冷却・液化させて回収し排水処理設備に送る） 洗浄器（スクラバ）（排ガス中の不凝縮性汚染物質を洗浄除去する。酸、アルカリを添加することもある）

る。抽出水は排水処理設備に送る) 活性炭吸着塔(水銀などの特殊な物質の回収や環境への負荷の最小化の観点からの処理)

(4) 排水処理設備: 排ガス処理設備の凝縮器、洗浄器からの排水を処理する。凝集沈殿、フィルタ、活性炭塔、キレート樹脂塔などから構成される。

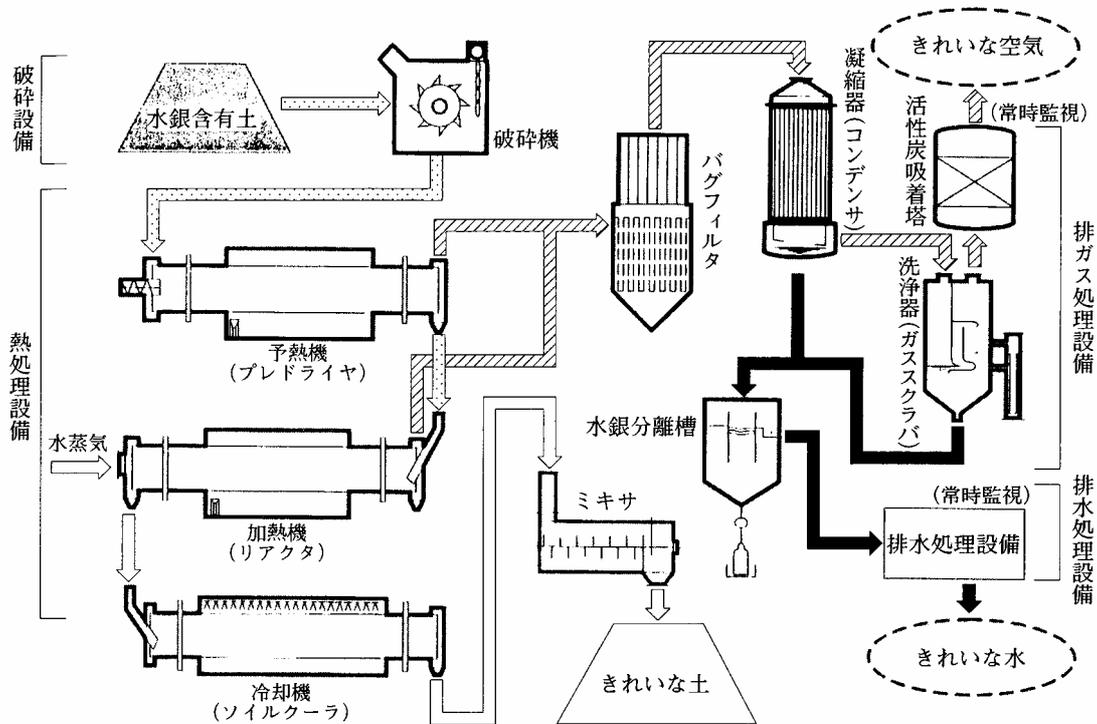


図2 土壌浄化設備フロー

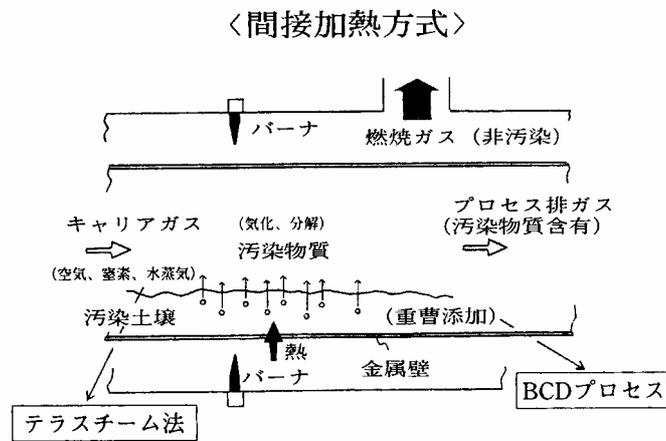
テラスチーム法: 水銀汚染土壌の浄化では、テラスチーム法を用いた(図3参照)。汚染物質のキャリア媒体として水蒸気を使用するもので、反応雰囲気の水蒸気とすることで、水蒸気蒸留の原理により、土壌からの汚染物質の気化の促進を図る。後段の凝縮器でキャリア媒体の水蒸気は液化するため、以降の排ガス処理負荷は大幅に減り環境負荷の低減効果大きい。

BCD法: 塩素系汚染物質(PCB、ダイオキシン、農薬など)を処理する場合は、重曹(NaHCO_3)などのアルカリ剤を添加して加熱する。汚染物質の大部分が熱処理過程で分解し、以降の排ガス処理負荷は大幅に減る。

実用事例: 水銀汚染土壌(約10万t)の処理に実用された。

他の文献*によると、直径約2m、長さ約17mのロータリーキルンを12基設置して、6万

m³ 処理された。土壌は粒径 20mm 以下に破碎された。予熱機、加熱機ともロータリーキルン式である。建設中の状況を図に示す。



*伊藤博文、揮発性有機化合物および重金属等による土壌汚染修復技術、JETI VOL. 51 NO. 14;
PAGE. 33-35

著者等	CHRISTIANSEN O B, (Niro Inc., Maryland), BROWN B, (Joy Environmental Technol. Inc., California)
文献名	Control of Heavy Metals and Dioxins from Hazardous Waste Incinerators by Spray Dryer Absorption Systems and Activated Carbon Injection.(スプレー乾燥塔吸収システムと活性炭注入法による有害廃棄物焼却炉からの重金属及びダイオキシンの抑制)
掲載雑誌等	Proc Annu Meet Air Waste Manag Assoc VOL. 85th NO. Vol 10; PAGE. 92.41.06,1-12; (1992)

概要：スプレー乾燥塔吸収式(Spray Dryer Absorption, SDA)排ガス浄化装置は、Joy 社と Niro 社によって開発され、1977 年以降、石炭燃焼ボイラ、都市固形廃棄物焼却炉、有害廃棄物焼却炉に使用されている。現在、11 施設の有害廃棄物焼却炉に設置され、3 施設で設計あるいは建設中である。装置は、欧州及び北米で採用されているが、基本構成は同一であっても、施設によって仕様の細部は異なっている。特に、欧州の多くの施設では焼却余熱からエネルギーを回収するのに対し、北米ではそのような施設はほとんどない。エネルギー回収の有無によって、排ガス処理施設に入る煙道ガスの温度が異なってくる。

SDA システムの構成(図 1)：SDA システムは、試薬調製システム、スプレー乾燥塔吸収機、集じん機、灰出しシステムから成る。残さを試薬供給システムに戻す施設もあり、石灰の消費量を抑えることができる。

試薬調製システムでは 20%石灰スラリーを調製し、水で溶解して、スプレー乾燥塔吸収機の上から噴霧する。溶解濃度は、煙突で HCl あるいは SO₂ を測定し決定する。

スプレー乾燥塔吸収機では、吹き込まれた石灰が、煙道ガスと混合する。石灰は酸性ガスと反応して乾燥し浮遊粉塵となる。粉塵の一部は吸収機の底部から除去されるが、大半はオフガスと共に集じん機回収される。集じん機ではさらに酸性ガスが吸収される。残さは、通常、塩化物を含む。

スプレー乾燥塔からの排気の温度は、酸性ガスの除去が可能なほど低く、同時に残さが乾燥する温度である必要がある。温度は、廃棄物中の塩化物濃度、スプレー乾燥塔吸収機からの煙道ガス中の水分量、投入スラリーの固形分量、装置がエネルギー回収を行っているか否かによって決定する。

水銀やダイオキシンなどの蒸気態の排出物の制御のために、SDA システムでは活性炭注入システムを追加することもできる。(図 2)活性炭は特許の乾燥投入システムによって、SDA システムの温度条件により、スプレー乾燥塔吸収機の上部あるいは下部から投入する。

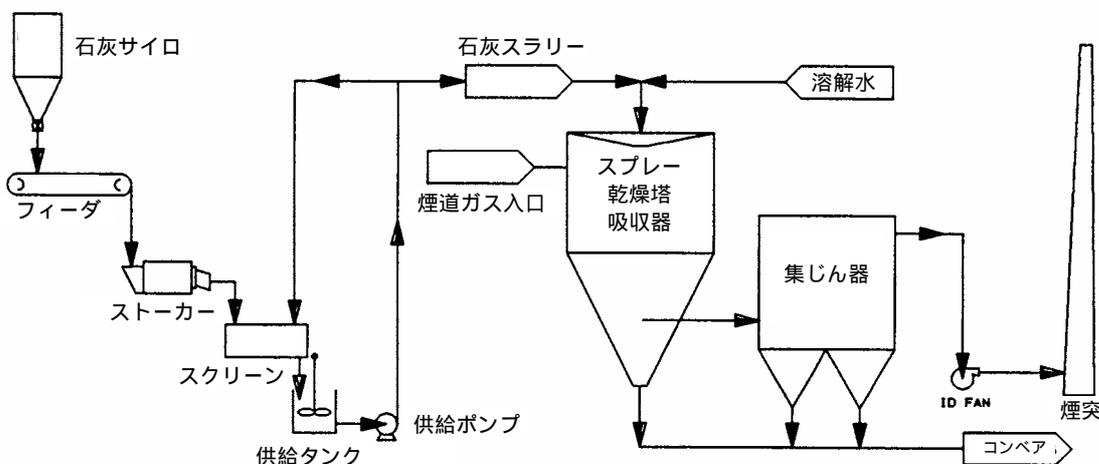


図 1 工程フロー概要図

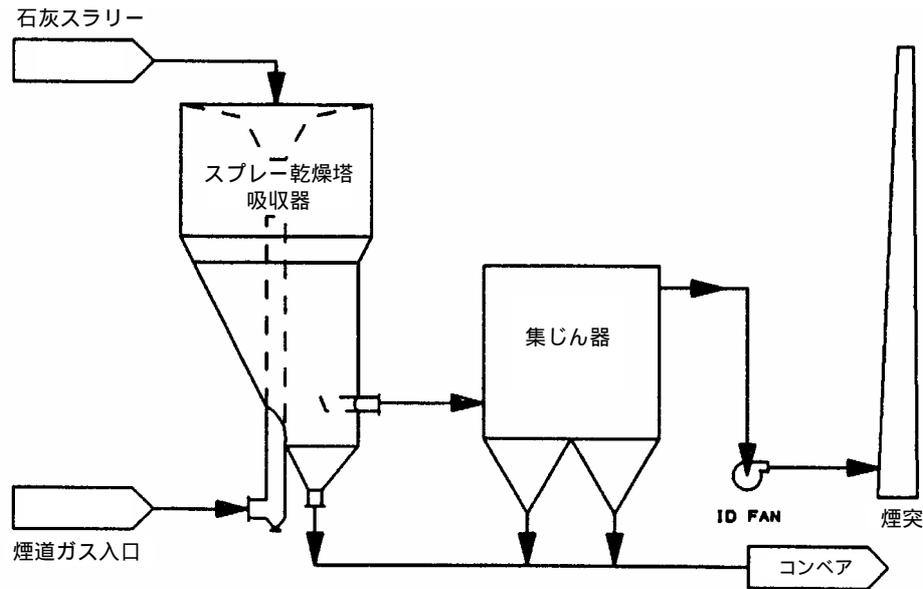


図 2 高温 SDA システム

運転事例：

Kommnekemi (デンマーク)：1982 年に 3 号炉に、SDA の後段に電気集じん機を組み合わせで設置。1989 年の 4 号炉では、SDA の後段にバグ・フィルターを組み合わせで設置。4 号炉での性能試験の結果、水銀濃度は都市固形廃棄物焼却施設で、バグ・フィルターと残さの一部をリサイクルする施設と同程度であった。(表 2、給気中の濃度は測定していない。それぞれ 6 ヶ月隔たった 2 試験の結果。)

Sakab(スウェーデン、Norrtorp)：1983 年に運転開始、SDA の後段に電気集じん機を組み合わせで設置。80 年代後半に、規制当局が、SDA の後段にバグ・フィルターを組み合わせた技術を最良利用可能制御技術(BACT)に指定したため、Sakab でも、バグ・フィルターを設置し、さらに活性炭注入システムを追加した。1990 及び 1991 の性能試験の際の水銀濃度を表 4 に示す。活性炭投入量が多い場合に除去率が低いのは、給気中の水銀濃度が極めて低いためである。

Biebesheim(ドイツ)：湿スクラバー廃液を乾燥させるために、その後段に SDA を、後段に電気集じん機を組み合わせで設置。水銀の排出を押えるために活性炭注入を行うこととし、そのための試験の結果を表 5 に示す。活性炭を注入しない場合は、水銀は湿スクラバーで除去された後、スプレー乾燥塔内で再度蒸発し、10 倍程度濃縮されているが、活性炭を注入すると水銀濃度は低減した。スプレー反応塔吸収機排気の温度を下げるとさらに低減しており、これは他の試験の結果とも整合する。水銀は、活性炭の注入だけでなく、スプレー反応塔からの排気の温度を下げることで除去される。

表 2 重金属(コムネケミ、デンマーク)(それぞれ6ヶ月隔たった2試験の結果)

元素	排ガス中の重金属排出量	
	ガス態	粒子態
As	1.8	ND (<1.7)
Cd	0.9	ND (<2.7)
Cr	3.1	ND (<17)
Pb	ND (<66)	ND (<17)
Hg	81	ND (<0.2)
Ni	6.3	ND (<17)
As	ND (<1.1)	ND (<0.9)
Cd	0.8	ND (<1.2)
Cr	9.1	ND (<12)
Pb	ND (<40)	ND (<29)
Hg	174	ND (<15)
Ni	9.9	ND (<12)

注：

データは全て、3回の試験の平均

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、乾燥状態、10% O_2 補正。

ND = 不検出、括弧内は検出限界

測定法：粒子態は EPA メソッド 5、ガス態は 10%硝酸：原子吸光計により分析(水銀は EPA メソッド 101A)

表 4 水銀 (Sakab, スウェーデン)

活性炭使用量(kg/h)	水銀濃度		除去率(%)
	入口ガス	煙突排ガス	
7.5	523	23.3	96
7.5	369	11.0	97
9	14.2	2.0	86
9	11.8	1.73	85
9	10.1	1.65	84

注：

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、乾燥状態、10% O_2 補正。

表 5 水銀(Biebesheim, ドイツ)

スプレー乾燥塔 排気温度()	活性炭使用量 (kg/h)	水銀濃度		煙突排ガス
		入口ガス	電気集じん機 出口	
180	0	32	482	46
180	5	70	58	17
160	5	65	23.5	<11
160	10	37	<6	<8

注：

データは全て、単位は $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ で、湿状態。

測定法：5% KMnO_4 を含む1規定硝酸を用いたインピンジャーを2個使用；低温蒸気原子吸光法により分析

著者等	PAUR H-R, BUECHELE H, SCHRADER C, (Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, DEU), BOLIN P, (Goetaverken Miljoe AB, Gothenburg, SWE), WINKLER W M, (Seefelder Messtechnik GmbH & Co., Seefeld (Obb), DEU)
文献名	Removal and measurement of mercury in the thermal treatment of wastes.(廃棄物熱処理における水銀除去と測定)
掲載雑誌等	ASME FACT (Am Soc Mech Eng Fuels Combust Technol Div) VOL. 23 NO. Vol.1; PAGE. 443-448; (1999)

概要：水銀は廃棄物焼却炉から、塩化水銀(HgCl_2)及び元素水銀(Hg^0)として排出される。 Hg^0 は溶解度が低いため通常のスクラバーでは捕捉されず、排出基準を超過する。MercOx プロセスでは、過酸化水素(H_2O_2)を用いて煙道ガス中の金属水銀を酸化する。水銀は、他の添加剤を含む酸スクラバー液中に捕捉される。パイロット・スケールでの試験で、水銀の析出に関係する主要な指標を特定した。煙道ガス中の水銀濃度を定量する測定システムを開発した。

MercOx パイロット・プラントの概要(図 1)：160 の未処理ガスは過酸化水素を含むスクラバー液で冷却される。 Hg^0 は酸化して溶解性の HgCl_2 となり、後段のスクラバーで煙道ガスから除去される。過酸化水素の量は、 SO_2 の投入量で決定する。

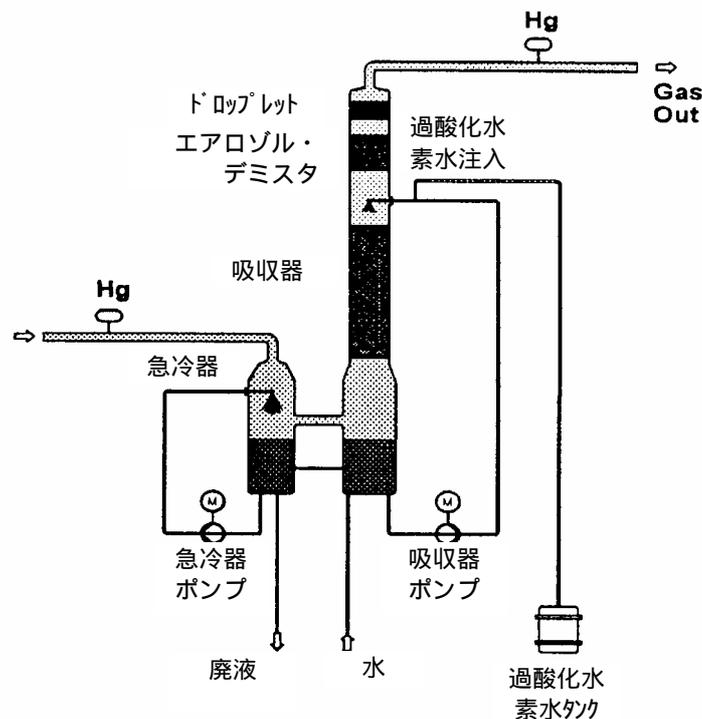


図 1 Merc OX パイロット・プラントのフロー概要図、プラントの上流及び下流における水銀の連続及び手動測定のための採取口を示す。

水銀量の測定：連続測定(Hg Mat-2 、低温蒸気原子吸光法)及び手動測定(図 3)を行った。手動測定は、 Hg^0 及び Hg^{2+} の選択的吸収剤を直列につないだ。 HgCl_2 の吸収には、塩化物イオンを付着した DOWEX 1x8 交換樹脂を使用した。この樹脂は元素 Hg^0 を結合しないため、第 2 段で、ヨウ素で処理した炭で Hg^0 を収集した。採取管全体を 150 に加熱したため、水蒸気の凝縮が避けられ、湿った表面での HgCl_2 の還元も避けられた。シリカで乾燥後、体積を測定し、各吸収剤は硫酸/塩酸で抽出し、原子吸光計で水銀濃度を測

定した。

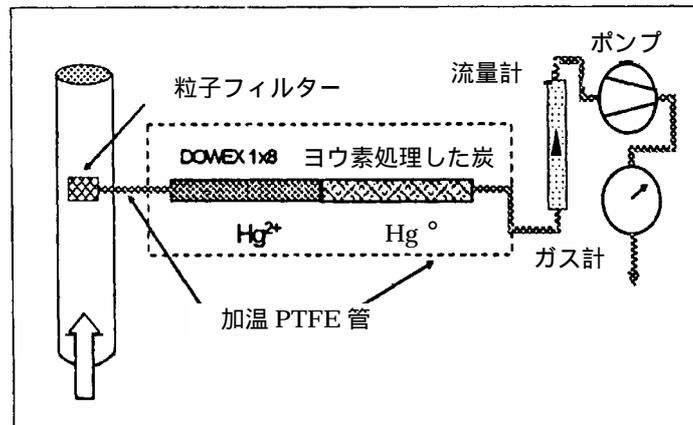


図3 イオン態及び元素態の水銀を特定するための手動測定手続き、それぞれ Dowex イオン交換樹脂及びヨウ素処理した炭への選択的吸着による。

パラメータ・スタディ：未処理ガス中の SO_2 に対する H_2O_2 当量が 1.5 から 4 の範囲で除去率にある程度の影響がある。パラメータを最適化すると、 H_2O_2 当量を 1.0 ~ 1.1 に低減できる。水銀汚染土壌の処理の際の検討では、パイロットスケールで未処理ガス中 20 mg/m^3 までの濃度の Hg^0 の除去率が 99%、総水銀の平均除去率が 98%と算定された。

廃水処理：連続運転(16 日間)の際、スクラバー廃水は水銀に選択的なイオン交換器に通し、浄化した。

別の連続運転では、液液抽出(MEXA プロセス)で処理した。(図 5)水銀は、抽出段階で、極性の水溶液(廃水)から比較的非極性の有機態へ、錯体化剤(溶剤)との化学反応により変化する。次いで、逆抽出過程で、水銀は逆抽出剤との反応で水溶態に戻り、その後の処理等が可能となる。図 5 の装置を 165 時間運転したところ、スクラバー廃水の中の水銀濃度約 1 mg/L に対し、処理後の廃水の水銀濃度は $7 \sim 23 \mu\text{g/L}$ であった。

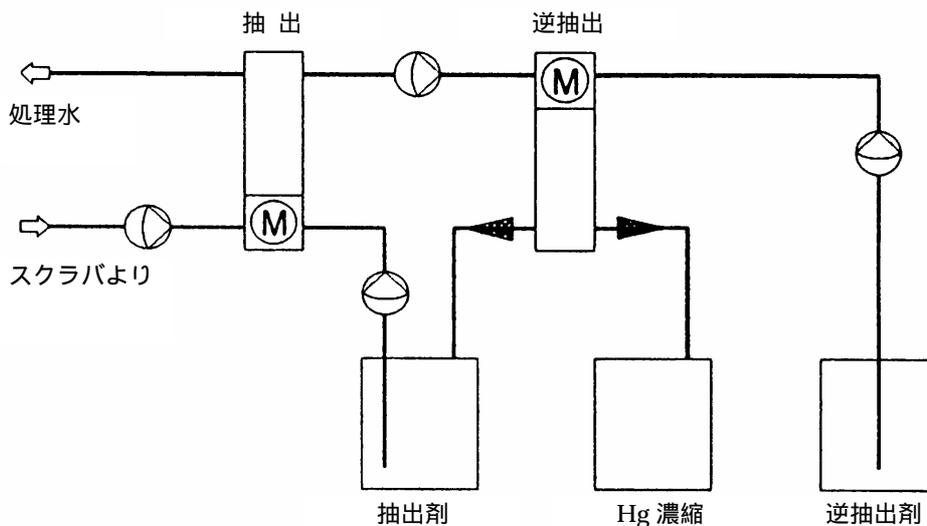


図5 廃水から水銀を回収するための液液抽出工程(MEXA)

下水汚泥焼却炉での適用例：カールスルーエの下水汚泥焼却施設で、バイパスにおいて、MarcOx パイロット装置を、準工業規模(350 m³/h、乾重量)で運転した。

煙道ガスは、静電フィルタの下流から抽出された。この点で、粉じん濃度は 10 mg/m³ で、温度は 140 である。酸化反応器で、煙道ガスはまず 35%の H₂O₂ を噴霧される。冷却部の下流で、煙道ガスは冷却され、酸化状態の予 運転時間 べで、Hg、SO₂、HCl を除去される。5 日間(120 時間)の運転の結果、浄化ガス中の水銀濃度は平均 20 μg/m³ であった。(図 7)総水銀の平均除去率は 83%、Hg⁰ の除去率も 80%を超えた。

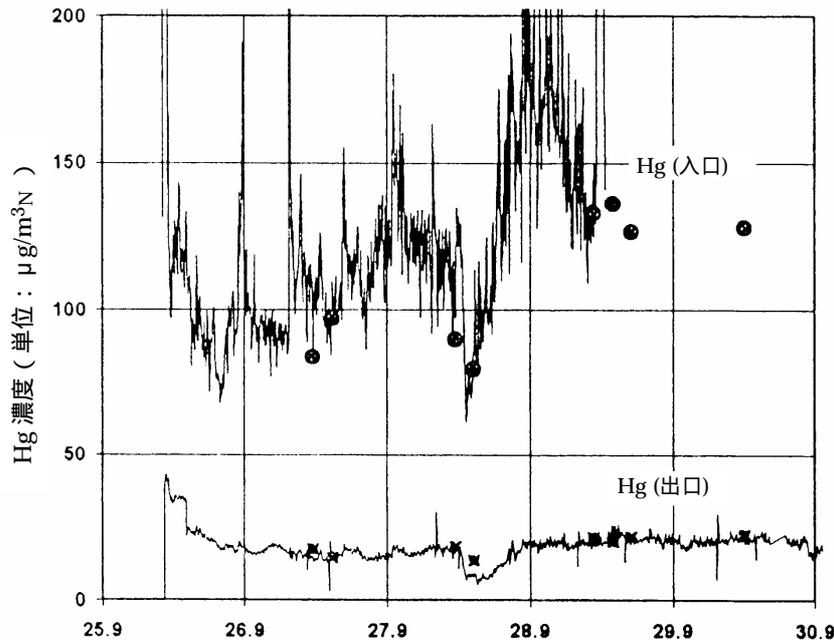


図 7 カールスルーエ下水汚泥焼却施設での MercOX パイロット・プラントの連続運転(パイロット・プラントへのインレット及びアウトレットの自動測定は HGMAT-2 システムによる。合わせて連続水銀監視の質をチェックするため手動測定(%)を行った。)

汚染土壌焼却への適用例：スウェーデンの化学プラントにおける、1920 年代からの塩素化アルカリ化工程で使用された水銀による汚染土壌の焼却でパイロット実験を行った。

汚染土壌は、ロータリーキルンで加熱され、オフガスはハロゲン化合物などを分解するためにアフター・バーナを通過させられる。次いで、ガスは冷却器で 210 まで冷却され、粒子状物質がバグ・フィルタにより除去される。バグ・フィルタの後では、煙道ガスの温度は 25 であり、金属水銀は凝縮され回収してリサイクルすることもできる。

ここで、煙道ガスを MarcOx プロセスに導入する。過酸化水素を酸化剤として使用し、まず、オフガスを脱硫し、次いで、残留する金属水銀(20 mg/m³)は酸化され、添加剤を含む酸スクラバー液で捕捉される。

未処理ガス中には、20,000 μg/m³までの元素水銀が含まれていたが、処理後のガスでは 10 μg/m³に満たない。総水銀も、実験の期間を通じ、50 μg/m³を下回った。

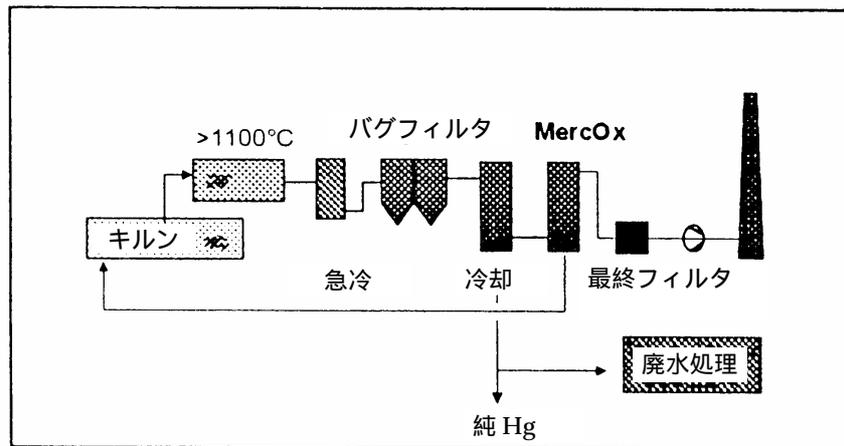


図 8 汚染土壌の焼却施設への MercOX の適用

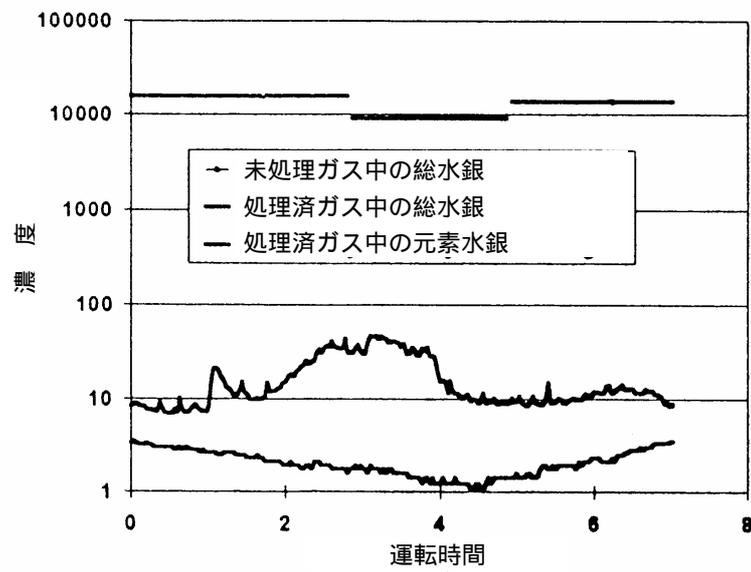


図 9 土壌焼却施設のオフガスからの水銀の除去

著者等	高尾彰一，宇治貞宏，菊池昭二美，岡島重伸，小島健，服部孝一，矢野浩三，(川崎重工業)
文献名	洗煙排水中ダイオキシン類及び洗煙汚泥中の水銀の挙動について
掲載雑誌等	全国都市清掃研究発表会講演論文集 VOL. 22nd; PAGE. 333-335; (2000/12/25)

概要：都市ごみ焼却施設の洗煙排水汚泥中のダイオキシンを分解するために、焼却炉に戻して焼却処理を行う場合、水銀が系内で循環する可能性がある。洗煙排水汚泥中の水銀蒸発特性試験を実施し、予め洗煙排水汚泥を加熱処理して水銀を蒸発させる前処理の可能性を検討した。

水銀蒸発特性試験：キレート処理を行った洗煙排水脱水汚泥を空气中 105 で 25 時間乾燥したものを用いた。全水銀含有濃度は乾燥汚泥基準で 940mg/kg (重量基準) であった。

試験は図 2 に示す試験装置で行った。20mm のガラス反応管に汚泥サンプル 2g を充填し、N₂ 流通下で所定の温度まで昇温し、出口ガス中の水銀濃度を測定した (JIS K0222 に基づき、湿式吸収 - 還元気化原子吸光分析法とアマルガム捕集 - 加熱気化原子吸光分析法を併用) 洗煙排水汚泥から蒸発した水銀の除去剤として、一般気体用活性炭、イオウ・ヨウ素吸着活性炭及び硫化銅を供試した。

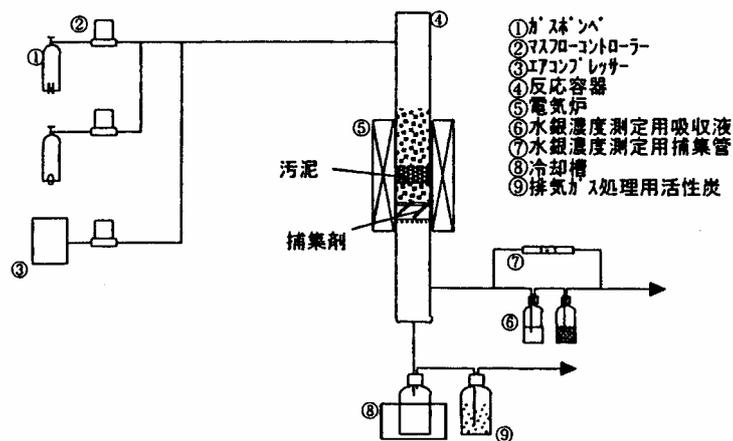


図 2 試験装置概要

30 分間加熱処理した実験からは、200 で汚泥中の水銀の約 90% が蒸発し、ダイオキシン類の還元雰囲気熱分解温度である 350 ~ 400 よりも低温域で水銀のほとんどが蒸発した。(表 3 及び図 3) 蒸気圧の比較によっても 200 で汚泥を加熱処理することで水銀を蒸発させてダイオキシン類と分離することが可能であると考えられるとしている。(図 4)

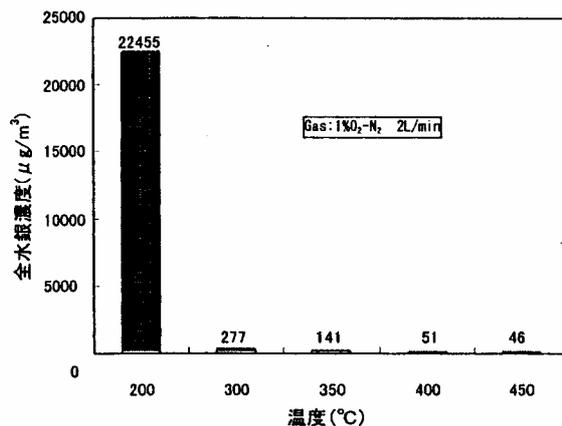


図3 加圧温度と水銀蒸発量の関係

200 で加熱した際の蒸発水銀の形態は、360 μg/m³(3.9%)が水溶性、8800(96.1%)が非水溶性であり、大部分が金属水銀であったとしている。この金属水銀は、排水処理設備でキレート錯体に固定された水銀が、200 で加熱した際にキレート剤のキレート形成基が切れて、金属水銀となって蒸発すると考えられるとしている。

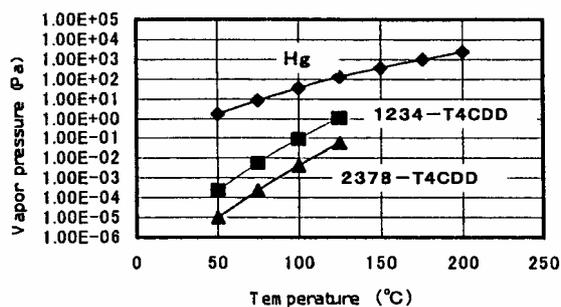


図4 水銀とダイオキシン類の蒸気圧

表3 低温域での汚泥からの水銀蒸発特性

処理温度	処理後サンプル中の水銀濃度 (ppm w/w)	汚泥中水銀に対する蒸発した水銀の割合 (%)
常温	約 1000	0
110	約 1000	0
150	約 700	30
200	約 80	92

著者等	KENNEY C W, (Hazen Res., Inc., Colorado) ,HANSEN B J, (H2 Technol. Inc., Colorado)
文献名	Development of a process for treating chlorine industry wastes: treatability tests and process development study.(塩素工業の廃棄物処理工程の開発:処理可能性試験とプロセス開発研究)
掲載雑誌等	Int Conf Inciner Therm Treat Technol 1996 PAGE. 193-200; (1996)
<p>概要：塩素製造業者を代表する流通組織である塩素研究所(The Chlorine Institute)は、1990年代半ばに、水銀セル塩化アルカリ製造から発生する水銀を含む廃棄物を処理する、EPA の要求に適合する工程を特定する研究を、Hazen Research, Inc.ではじめた。</p> <p>評価の対象となった廃棄物は、K106 (塩素製造における水銀セル工程からの廃水処理汚泥) 及び D009 (水銀の含有を理由として毒性と分類される固形廃棄物) 工程は、塩素研究所により設定された、以下の性能基準にも適合する必要がある。</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ 金属セル塩素工程で使用できる金属水銀を回収し製造すること。 ・ 残灰中の水銀含有量が EPA の毒性基準を下回ること。 ・ 水銀その他の規制物質の濃度を低減し、排ガス、排水基準に適合すること。 ・ D009 及び K106 の多様性に対応できること。 <p>本報では、熱力学的なモデル化と、実験室での処理実験を述べる。パイロット・スケールでの実証の結果については、既に報告した。</p> <p>規制背景、文献調査、工程開発計画 (略)</p> <p>試料の性状：K106、D009 と多様な性状を示すが、K106 は硫化水銀過物を含むフィルター・ケーキで、HgS と珪藻土やセルロースなどのろ材を含み、D009 は汚水溜めのスラッジや土壌、変質したグラファイト、活性炭、塩素化されたゴム、プラスチック(PVC、PP,PE)、金属、木や布、紙などのその他の廃材を含む。</p> <p>廃棄物は成分の分析の他、様々な温度及び雰囲気中で差熱分析 (DTA) 及び熱重量分析 (TGA) を行った。(表 1)</p> <p>K106 中の水銀のほとんどは HgS であり、元素水銀及び塩化物はこれより少なかった。D009 はほとんどが元素水銀で、塩化物、酸化物、硫化物はこれより少なかった。</p> <p>熱化学及び熱力学：廃棄物の性状に基づき、以下の系の、蒸気圧安定図を、文献データを用いて作成した：Hg-S-O、Hg-Cl-O、金属 (Pb、Cu、Mn、Ni、Zn、Fe) -S-O、金属 (Cu、Fe) -Cl-O、NaCl の熱加水分解。(図 1、2 に例示。相の境界を実線で表す。破線は等蒸気圧線である。点は目標としたオフガス組成 - 10% O₂ 及び 0.1% SO₂ あるいは 0.1% HCl - を表す。図中の点の位置から、安定な凝縮相と、ガス態の物質の蒸気圧がわかる。)</p> <p>この結果、K106 及び D009 廃棄物は、酸素過剰で温度 650 ~ 800 で残さからほぼ完全に水銀が除去されることがわかった。廃棄物中に塩化ナトリウムが存在し、これを完全に洗い流すことはできないことから、塩の沸点 (801) のすぐ下の 800 に処理温度の上限を設定した。量は多くないと予想されるが、塩化カリウムの存在と共融塩化物の形成によっても融点は低下すると考えられる。</p> <p>シリカとの反応により HCl ガスと珪酸ナトリウムを生成する、塩の熱加水分解も、オフガスとともに反応器から流出する揮発性の塩化水銀を生成する可能性があるので、検討した。様々な反応条件で HCl の分圧を計算した結果：</p> <ul style="list-style-type: none"> ・ SiO₂(珪酸土)が存在しなければ、NaCl の熱加水分解は大規模には起こらないものと考えられる。 ・ 温度 750 ~ 800 で SiO₂ が存在する場合、NaCl は加水分解し、オフガス中に小さ 	

な HCl の分圧が発生する。

室内での処理性能の研究

K106 廃棄物の前処理試験：セルロースと珪藻土のろ過補助材を含む、15.8%（乾基準）の水銀を含む K106 廃棄物を用い、泡沫浮遊法により、HgS を除去する試験を行った。また、分級による選別や、各種の湿冶金法も検討した。

熱処理性能試験：(1) 石英製のチューブ反応器（図 3）を用いて、20g の試料を次の条件で熱した：温度（650～800℃）、時間（40～240分）、ガス流量 0.5～1.0L/分、ガス組成（空気あるいは窒素、乾燥あるいは水蒸気飽和）、投入物組成（K106 及び D009 廃棄物に、異なる量の NaCl、金属水銀、HgS、Cu、Pb、珪藻土、セルロース、Ca(OH)₂、KCl）。上記の範囲内のガス流量、温度、雰囲気、時間で試験した結果のか焼物は、EPA の総水銀含有量 260ppm を大きく下回り、EPA の変更 TCLP 溶液中の総水銀含有量 200 µg/L(ppb)を下回った。廃棄物への NaCl 及び Ca(OH)₂、KCl、Cu、Pb、珪藻土、セルロースの添加は、水銀の除去に影響しなかった。但し、鉛の全量と、銅の 20%は水銀と一緒に、多分塩化物として揮発したと見られる。これは、熱力学的な検討で予想されたことである。土壌や塩素化されたゴム、滞留汚泥を含む D009 廃棄物は湿度 25%の空气中で 800℃、60 分で成功裡に処理されたが、9%の活性炭を含む K106 廃棄物では不十分で、炭素を完全燃焼し水銀濃度を低下させるためには時間を 4 時間とする必要があった。NaCl の熱加水分解による HCl の生成について、塩を 15%含む珪藻土と純粋塩を用い湿度 25%の空气中で 800℃、60 分で検討した結果、加水分解された塩は 3～5%で、HCl の生成は限定されるであろうことを示した。

(2)石英製ロータリー・キルン(径 4 インチ、長さ 10 インチ、容積 132 立方インチ、試料 114g まで)を用いて、チューブ反応器で良好であった試験条件を確認試験を行った。当初 800℃で試験したところ、多分共融塩混合物が形成されたためにキルン壁に付着が生じた。温度を 750℃及び 650℃に下げたところ、水銀の回収率を損なうことなく、この問題を解消できた。良好な水銀除去率を得るには、投入する固形物重量に対する空気流量の比が重要であった。この比はキルン形態によって決まると考えられるが、十分な空気流量と十分な混合の重要性が確立された。か焼物は約 5ppm の総水銀を含み、TCLP 溶液は 2ppb 未満の水銀を含んでいた。

技術の選別と工程の選定：文献調査、熱力学的検討、室内試験の結果に基づき、今後の評価及びパイロット規模試験の対象とする前処理、熱処理、オフガス処理 / 排ガス制御システムを以下のとおり選定した：

- ・ K106 廃棄物の前処理は、苛性硫化物浸出、電解採取あるいはセメント化による水銀回収
 - ・ 熱処理：ラム投入機及び後燃焼バーナーを備えた、固定床炉；連続式あるいはバッチ式灰処理(か焼残さの発生量による)
 - ・ オフガス処理 / 排ガス制御：前段に急冷を行う湿洗浄による水銀除去、その後、2 段階の洗浄により残留する水銀化合物と、酸性ガス、粒子状物質を除去する；さらに、硫黄あるいはヨード / ヨウ素含浸活性炭で残留する水銀をさらに除去
- 最終的にパイロット規模試験に使用した工程は、前処理工程を省いて工程の単純化及び初期及び運転経費を削減した(図 5)。

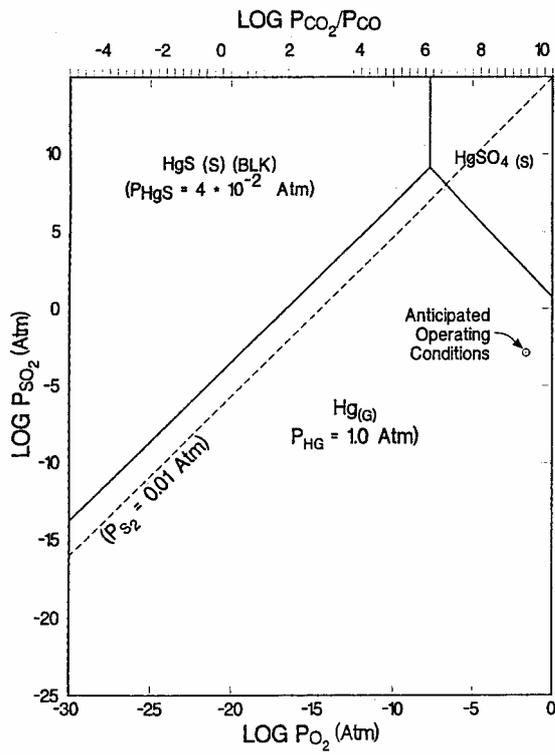


図 1 Hg-S-O 系の 727 での蒸気圧 / 安定性図

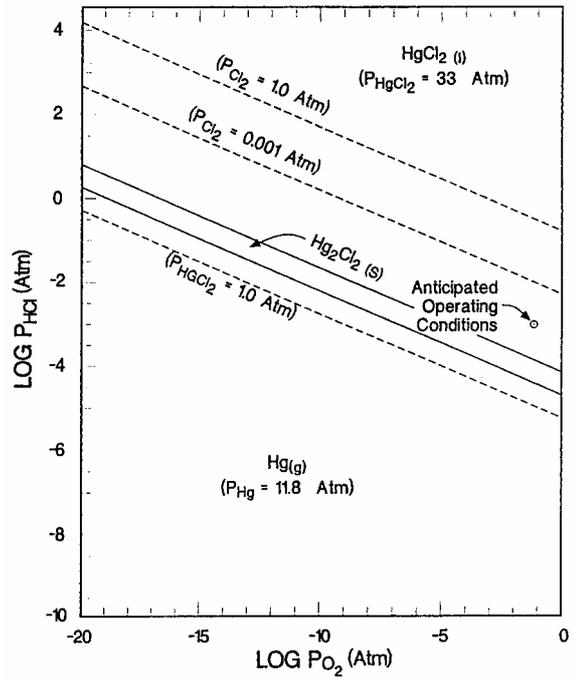


図 2 Hg-Cl-O 系の 527、
P_{H2O}=0.05Atm での蒸気圧 / 安定性
図

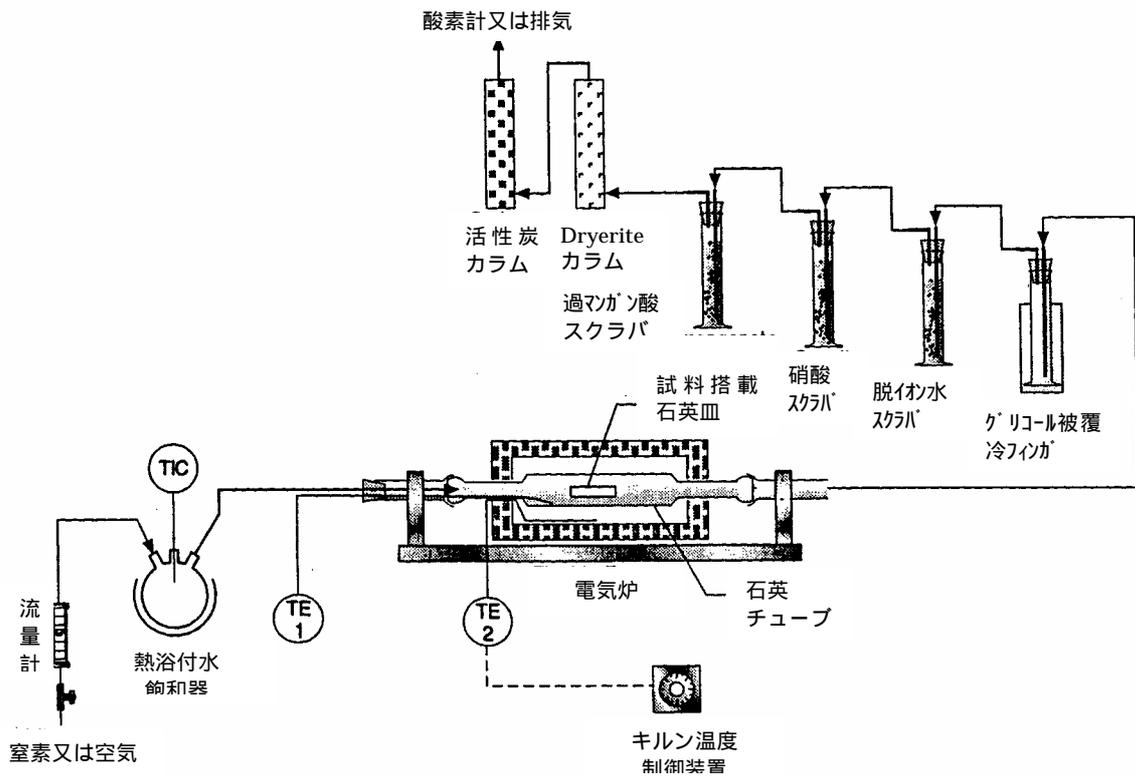


図3 チューブ炉試験装置

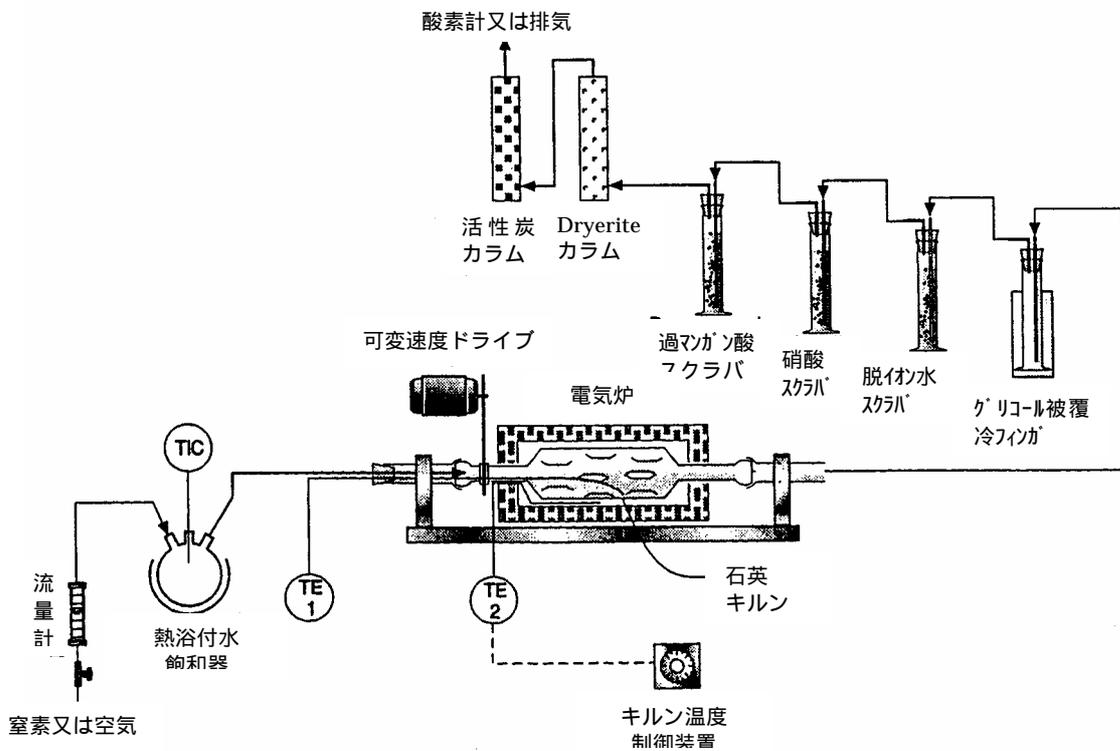


図4 ロータリー・キルン試験装置

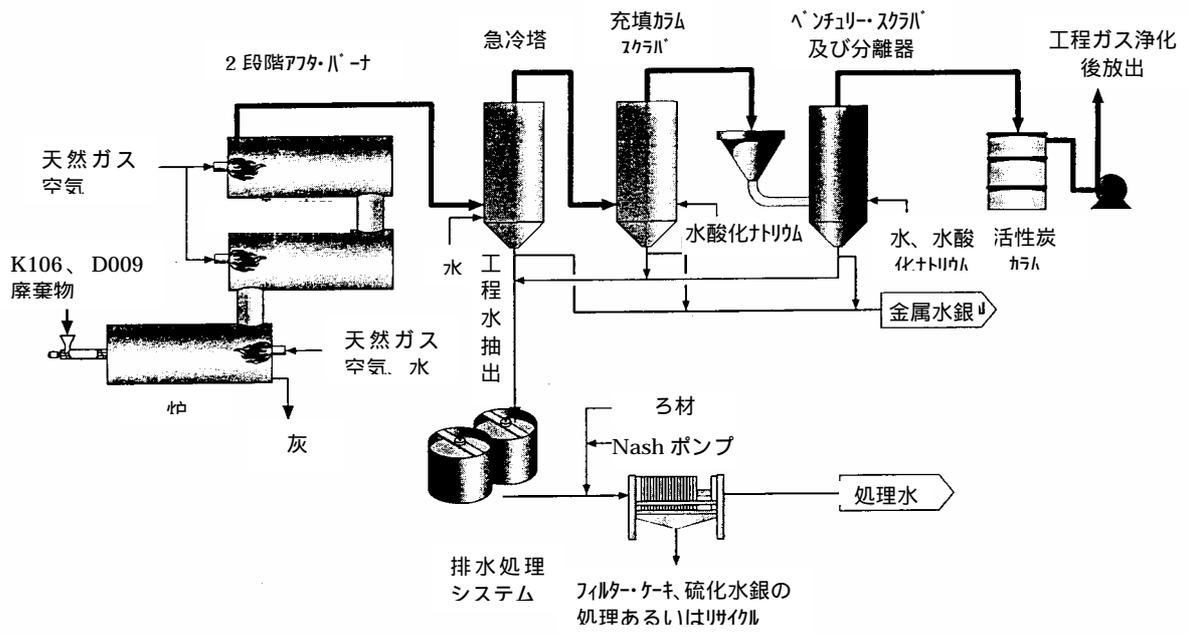


図5 パイロット装置の概略工程フロー図

表 1 Chemical Composition of K106 and D009 Waste Feeds

Constituent ¹	K106		D009	
	Range	Typical	Range	Typical
Moisture, %	46 - 51	50	2 - 57	12
Mercury, ppm	750 - 219,000	158,000	0.5 - 188,000	12,200
Total Sulfur, %	0.8 - 13	10.5	0.1 - 1.1	0.4
Total Chlorine, %	<0.1 - 10	8.2	0.5 - 3.8	6.8
Ash, %	7 - 27	19.1	3-90	33.3
Heating Value, Btu/lb (MJ/kg)	4,000 - 5,800 (10.69 - 13.48)	4,620 (10.74)	< 100 - 15,300 (0.23 - 35.55)	8,020 (18.64)

¹ Dry basis except moisture