

第 1 部

POPs 農薬無害化処理技術実証試験結果

1. ロータ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

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（残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約対象物質のうち日本で農薬として登録実績のあった DDT、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、クロルデン、ヘプタクロルの6物質に、埋設農薬の対象となっていた BHC を加えた7物質を含む農薬。以下同じ。）と産業廃棄物との混焼処理を行った場合に十分な分解率が得られるか等について確認する目的で焼却処理試験を行った。平成14年度の試験ではPOPs等農薬を感染性廃棄物の投入口から投入したが、平成15年度は本施設で通常処理している汚染土壌、シュレッターダスト、廃液及びその他有機・無機性の汚泥とクレーンピット内で混合し、別投入口から投入した感染性廃棄物と混焼を行い、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1-1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 1-1(1) POPs 農薬に係る評価

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 (mg/m ³ _N)	BHC	<0.000002	<0.000002	<0.000002	0.0003	排ガス中濃度が大気中の指針値を満足している
	DDT	0.000007	0.000004	0.000005	0.0017	
	アルドリン	<0.000002	<0.000002	<0.000002	0.00003	
	エンドリン	<0.000002	<0.000002	<0.000002	0.0001	
	ディルドリン	<0.000002	<0.000002	<0.000002	0.00003	
燃え殻 ³ (mg/L)	BHC	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.025	管理型最終処分場の処分指針値を満足している
	DDT	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.125	
	アルドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.0025	
	エンドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.005	
	ディルドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.0025	
スラリー排水 ⁴ (mg/L)	BHC	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.025	処理水濃度が排水濃度指針値を満足している
	DDT	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.125	
	アルドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.0025	
	エンドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.005	
	ディルドリン	<0.00001	<0.00001	<0.00001	0.0025	

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 「農薬等の環境残留実態調査分析法（環境庁水質保全局編）」に準拠して分析を実施

表 1-1(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%)	0.048	0.053	0.042	1	ダイ特法 ¹ の基準を満足
燃え殻 (ng-TEQ/g)	0.00013	0.00014	0.0048	3	管理型最終処分場の受入基準を満足
スラリー排水 ² (pg-TEQ/L)	340	770	470	10	(スラリー排水は排水基準の対象外である)

¹ダイ特法（既設焼却炉に該当）

²スラリー排水は水処理後、別施設に送られる

(2) 平成 15 年度の試験における変更点

1) 投入方法

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（以下、「今回試験」という。）においては実際の処理作業を想定し、他の汚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。

2) 分別作業

今回試験において、掘削現場で製剤種類毎に分別しドラム缶に保管されていたものの中から、BHC 剤、アルドリン剤、DDT 剤とラベル表示されているものを選び出した。ドラム缶に入っていた POPs 等農薬を 10 個の大型容器（以下、「カードル」という。）に移し、水と混合し、クレーンピットへ投入した。表 1-2 農薬製剤の重量にカードル毎の農薬製剤の重量を整理した。なお、後述する予備試験を実施し、カードルごとの POPs 等成分を分析し、試験時の POPs 等濃度は Run1 と Run2 でほぼ等しくなるようカードル（農薬）の組合せを調整した。表 1-2 に示すように、Run1 でカードル 1、2、4、6、7 を使用し、Run2 でカードル 3、5、8、9、10 を使用した。

表 1-2 農薬製剤の重量

Run	カードル 番号	使用した農薬製剤の重量				混合水量 [kg]	農薬+水 [kg]
		BHC	DDT	アルドリ ン	合計		
Run1	1	329	94	159	582	530	1,112
	2	292	94	174	560	421	981
	4	286	81	168	535	456	991
	6	318	99	179	596	415	1,011
	7	292	103	207	602	489	1,091
	合計	1,517	471	887	2,875	2,311	5,186
Run2	3	277	79	181	537	494	1,031
	5	306	109	184	599	542	1,141
	8	301	65	169	535	406	941
	9	320	99	167	586	504	1,090
	10	307	119	173	599	571	1,170
	合計	1,511	471	874	2,856	2,517	5,373

なお、掘削回収した農薬製剤の中に水銀剤が混入していることから、カードルに農薬を移す際に、ラベル表示や色から水銀剤と判断される剤は、可能な限り分別を行った。また、投入を行う前に、各カードル中の農薬の分析を行い、含まれる水銀量が目標投入量を上回っていないことを確認した。

3) 農薬の保存状態

今回試験で使用した農薬は、前回試験で使用したものよりも状態が悪く、農薬製剤の状態としては、乾燥したもの、濡れて泥状になっているもの、ラベルが読みとれないもの、破袋したものなども見られた。

1.2 予備試験について

(1) 予備試験について

ドラム缶からカードルに農薬を移す際、ラベル等の確認により、可能な限り水銀剤を分別したが、一部の水銀剤が POPs 等農薬に混入しているおそれがあると考えられた。そのため、カードルごとに POPs 等成分及び水銀の分析を実施した。

表 1-3 予備試験の結果 (POPs 及び水銀)

	単位	カードル									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
α -BHC	g/kg	12.6	14.4	16.3	14.9	11.8	18.1	12.2	19.8	11.4	13.4
β -BHC		3.2	3.8	4.2	3.7	2.6	4.8	3.1	5.8	2.6	3.2
γ -BHC		6.7	5.7	6.1	5.3	4.1	7.5	6.4	10.1	4.2	5.2
δ -BHC		2.1	2.8	2.6	2.1	2.0	3.3	2.1	5.0	1.9	2.8
Total-BHC		24.6	26.7	29.2	26	20.5	33.7	23.8	40.7	20.1	24.6
o, p' -DDE		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
p, p' -DDE		0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.50	0.2	0.3
o, p' -DDD		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	<0.1	<0.1
p, p' -DDD		0.6	0.7	0.7	0.6	0.5	0.7	0.7	1.9	0.7	1.0
o, p' -DDT		1.7	1.9	2.2	1.7	1.2	2.1	1.8	4.6	1.5	2.6
p, p' -DDT		6.3	7.3	7.5	6.4	5.0	7.7	6.3	13.1	5.7	10.1
Total-DDT		8.7	10.1	10.6	8.9	6.8	10.7	9	20.3	8.1	14
ヘプタクロル		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
ヘプタクロルエポキシド		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Total		0									
cis-クロルデレン		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
trans-クロルデレン		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Total		0									
アルドリリン		3.3	4.9	3.9	3.5	3.7	3.1	3.4	9.2	3.7	3.9
エンドリリン		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
デルタリリン		<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
POPs合計		36.6	41.7	43.7	38.4	31	47.5	36.2	70.2	31.9	42.5
Hg		mg/kg	2.3	6.2	3.2	1.6	3.1	5.6	1.5	9.7	6.1
含水率	%	61.1	52.7	59.7	57.8	61.5	56.0	55.3	56.1	58.8	63.0

(2) 分析結果について

ア) 水銀について

水銀は、表 1-3 で示すように、全てのカードルから検出された。水銀濃度は、1.5～9.7mg/kg の範囲内であり、特にカードル 8 の濃度は他のカードルより高い濃度 (9.7mg/kg) となっている。表 1-4 に各カードル中の水銀量を整理した。

下記イ) の POPs 等成分分析結果に基づき、Run1 及び Run2 で、以下のカードルの組合せにより農薬投入を行うこととした。

Run1： カードル 1、2、4、6、7

Run2： カードル 3、5、8、9、10

この組合せにより、水銀投入量は Run1 で 17.53g、Run2 で 27.18g となり、本施設の Hg 負荷の目安 50g/日を下回るように投入を行った。

表 1-4 カードル毎の Hg 量

カードル番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
重量 ¹ (kg)	1,112	981	1,031	991	1,141	1,011	1,091	941	1,090	1,170
水銀濃度 (mg/kg)	2.3	6.2	3.2	1.6	3.1	5.5	1.5	9.7	6.1	3.9
水銀量(g)	2.56	6.08	3.30	1.59	3.54	5.66	1.64	9.13	6.65	4.56

¹ 農薬製剤及び水の重量の合計 (表 1-2 参照)

※ 水銀量は小数点以下 2 桁を四捨五入

イ) POPs について

各カードルにおける POPs 等農薬の成分量は表 1-5 に示した。

表 1-5 カードル毎の POPs 成分量

カードル番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
重量 ¹ (kg)	1,112	981	1,031	991	1,141	1,011	1,091	941	1,090	1,170
POPs 等農薬 濃度 (mg/kg)	36.6	41.7	43.7	38.4	31	47.5	36.2	70.2	31.9	42.5
POPs 等農薬の 成分量 (kg)	40.70	40.90	45.05	38.05	35.37	48.02	39.49	66.06	34.77	49.73

¹ 農薬製剤及び水の重量の合計

※ POPs 量は小数点以下 2 桁を四捨五入

各カードルの組合せ (上記ア) 参照) により、POPs 等農薬成分量が Run 1 で約 207kg、Run2 で約 231kg となった。

しかしながら、本試験においては、クレーンピット内で POPs 等農薬と汚泥の混合調整を行った後、バケットクレーンで供給することになるため、構造上一部クレーンピット内に残留するため、混合した POPs 等成分量全てを供給することとはできない。そのため、実際の Run1 及び Run2 の POPs 等農薬の投入量はここで示した量より低い値となっている。

1.3 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

カードルに移した POPs 等農薬は、カードル内に残らないよう水で洗浄しながらクレーンピットへ抜き出し、そこでシュレッダーダスト、汚染土壌、無機性汚泥、油脂及び廃液等と混合し、クレーンにて供給装置へ送った。また、POPs 等農薬を含む調整汚泥は、感染性廃棄物（別経路により供給）と交互に供給した。表 1-6 に、POPs 等農薬及びその他の調整汚泥の投入量を整理した。

表 1-6 POPs 等農薬製剤及び他の投入物の投入量

投入物	ブランク		Run1		Run2		
	kg/day	kg/hr	kg/day	kg/hr	kg/day	kg/hr	
A 重油	24,178	1,007.42	23,966	998.58	26,700	1,112.5	
廃液	10,464	436	10,464	436	11,460	477.5	
感染性廃棄物	23,201	966.71	23,359	973.29	23,359	973.29	
調整汚泥	一般汚泥	91,464	3,811	78,384	3,266	72,408	3,017
	POPs 農薬製剤 ¹	0	0	2,093	87.21	1,704	71
	調整汚泥合計量	91,464	3,811	80,477	3,353.21	74,112	3,088
合計	149,307	6,221.13	138,266	5,761.08	135,631	5,651.29	

¹Run1 と Run2 でそれぞれ 2875kg、2856kg の POPs 等農薬を準備した（表 1-2）が、農薬混合後の調整汚泥による POPs 等農薬の供給量が目標値を下回ったため、農薬製剤を加えることにより供給量を補正した

POPs 等農薬の投入量は Run1 で 2,093kg/日（約 87.2kg/hr）、Run2 で 1,704kg/日（71kg/hr）となっている。前回試験においては、POPs 等農薬の投入量は 2458.6kg/日となっており、今回試験では前回試験よりも投入量は全体的に少なくなっている。

なお、Run1 と Run2 での投入量の合計は 3797kg となっている。

廃液及び感染性廃棄物は、ブランク、Run1 及び Run2 で投入量に大きな差が出ないように、おおよそ同じ量を投入した（感染性廃棄物については、POPs 等成分の分析は実施していない）。

調整汚泥についても、各条件で一定の投入量を維持することを目標とした。ブランクで 91,464kg（一般汚泥のみ）を投入し、Run1 及び Run2 においては、一般汚泥及び POPs 等農薬製剤の合計量はブランクでの一般汚泥の量とほぼ同じ量になるよう、調整した。

燃料には全て A 重油を使用した。

(2) 運転条件

ア) 運転温度

・ブランク

一次燃焼炉：平均 1087°C (Max1154°C、Min997°C)

二次燃焼炉：平均 896°C (Max945°C、Min832°C)

・Run1

一次燃焼炉：平均 1084°C (Max1155°C、Min1009°C)

二次燃焼炉：平均 919°C (Max961°C、Min861°C)

・Run2

一次燃焼炉：平均 1100°C (Max1175°C、Min1039°C)

二次燃焼炉：平均 913°C (Max980°C、Min865°C)

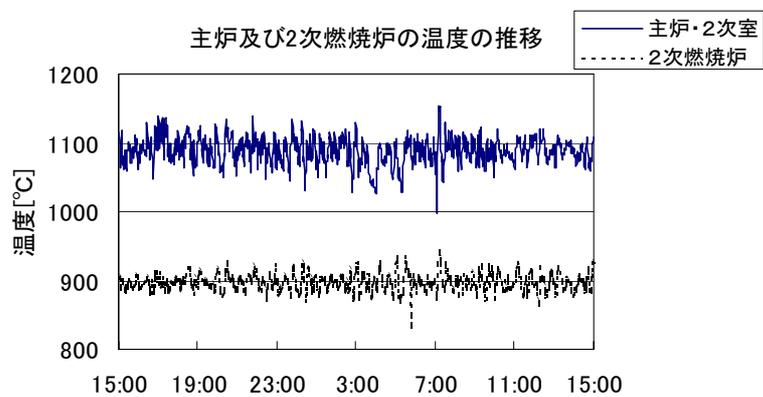


図 1-1 (a) ブランクにおける温度条件

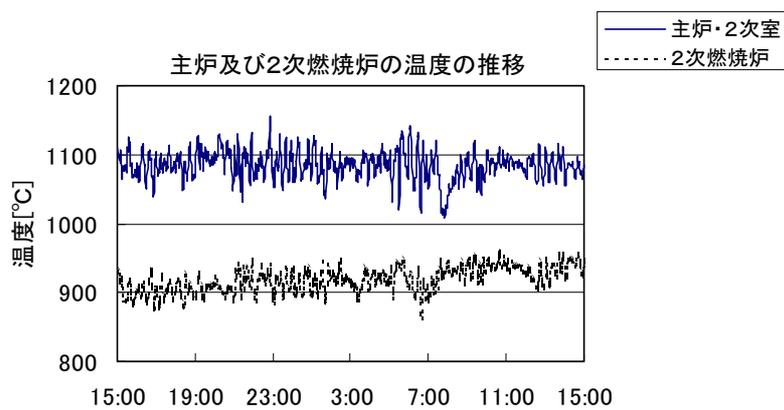


図 1-1 (b) Run1 における温度条件

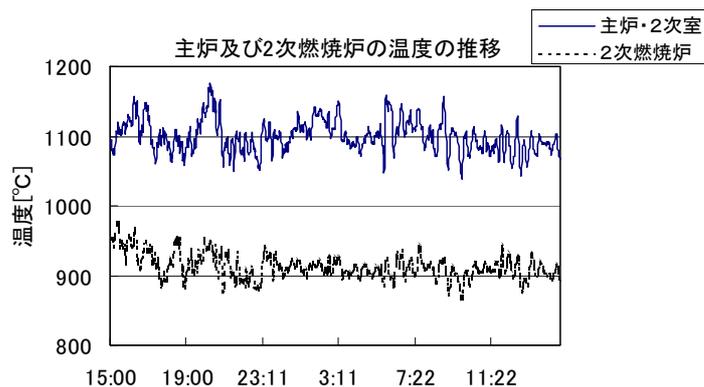


図 1-1 (c) Run2 における温度条件

イ) 運転中の滞留時間

試料のキルン内の平均滞留時間は約 1 時間。燃焼ガスは、一次及び二次燃焼炉で 3.5 から 4 秒となっており、全体で 7 秒以上の滞留時間となっている。

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

カルシウムにより弗素固定、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が、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

(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、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、前述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

①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。

②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。

③吸収液洗液

吸収液、洗液及び①と②の濾液を合せ、三～四分割して 1L 分液ロートに入れ、塩化ナトリウム 30g 及びサロゲート (α -BHC-d₆、p, p' -DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 100ng) 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 (α -BHC-d₆、p, p' -DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 100ng) 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 まで濃縮してヘキサンを加えて試料溶液とした。

c. 水質

試料 1L を分液ロートに入れ、塩化ナトリウム 30g 及びサロゲート (α -BHC-d₆、p, p' -DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 100ng) 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 20g を共栓付き三角フラスコに入れてサロゲート (α -BHC-d₆、p, p' -DDT-¹³C₁₂、HCB-¹³C₆ 各 100ng) を加え、アセトン 50mL で 30 分間振盪抽出し、抽出液を濾過した。濾液を 5% 塩化ナトリウム溶液 100mL を入れた 300mL 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 5mL まで濃縮して試料

溶液とした。

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 5mL 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 まで濃縮して測定試料とした。