

平成 17 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 18 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。

また、我が国では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おり、水銀剤とPOPs等農薬の同時処理の必要性もあると考えられる。

我が国では、1970年代に埋設されたPOPs等農薬の掘削・除去・処理作業が既に開始されており、作業を既に実施している自治体も存在する。本年度の調査では、これらの自治体へアンケート及び聞き取り調査を実施し、POPs等農薬の実処理にあたっての課題等に関する情報を収集した。

さらに、水銀を含むPOPs等農薬の無害化処理試験も実施し、水銀及びPOPs等農薬の検討に当たっては、上智大学大学院地球環境学研究科・中杉修身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18年3月

社団法人 土壌環境センター

平成 17 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
島崎 昭	北海道環境生活部循環型社会推進課長
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	京都大学 環境保全センター教授
鈴木規之	(独)国立環境研究所 内分泌かく乱化学物質及びタビナキソ類のリスク評価と管理プロジェクトグループ 総合化研究チーム 総合研究官
中杉修身	上智大学大学院地球環境学研究科教授
細見正明	東京農工大学工学部教授

座長

## 目 次

第1章 本調査の目的および内容	1-1
1.1 調査目的	1-1
1.2 これまでの経緯	1-1
1.3 本年度調査の内容	1-1
第2章 含水銀 POPs 廃農薬等無害化処理実証試験計画	2-1
2.1 実証試験の試験計画	2-1
2.2 埋設農薬中の水銀濃度の簡易分析に関する実施検証計画	2-7
第3章 埋設農薬の実処理に関するアンケート調査	3-1
3.1 アンケートの目的	3-1
3.2 アンケート方法	3-1
3.3 アンケート結果の解析	3-1
第4章 埋設農薬中の水銀の簡易分析手法に関する実施検証結果等について	4-1
4.1 実施検証の概要	4-1
4.2 掘削現場の様子	4-1
4.3 簡易分析結果と考察	4-5
4.4 農薬成分のラベル表示に関する報告	4-12
4.5 蛍光 X 線分析装置を用いた簡易分析手法の実施検証結果等のまとめ	4-14
第5章 含水銀 POPs 等農薬の無害化処理試験結果	5-1
5.1 ロータリーキルン方式水銀廃棄物焙焼炉における試験条件及び試験結果	5-1
5.2 処理対象物の性状について	5-11
5.3 試験中の POPs 等成分の挙動	5-17
5.4 試験中のダイオキシン類の挙動	5-23
5.5 その他の成分について	5-29
5.6 施設全体における物質収支の整理と分解率の解析	5-31
5.7 結果のとりまとめ	5-37
第6章 今後の課題	6-1

## 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条約において、締約国には早期に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。また、平成16年度は、POPs等農薬及びPOPs等農薬の掘削現場で一緒に発生する夾雑物の同時処理についても検討を行った。

我が国においては、POPs等農薬と一緒に水銀剤も埋設されたことが報告されており、実際に埋設農薬の掘削・回収現場から水銀剤も併せて回収されている。しかしながら、埋設農薬の処理を行う際、水銀剤とPOPs等農薬を分別することは非常に困難であるため、同一施設における水銀剤とPOPs等農薬の同時処理が求められている。そこで、水銀（剤）を含むPOPs等農薬の同時処理について本調査により検証を行うこととした。

### 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16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
- ・POPs等農薬及びPOPs等農薬の掘削・回収現場で発生する夾雑物について、実規模焼却処理による無害化処理の実証

### 1.3 本年度調査の内容

専門家を交えた「平成17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。本年度の検討内容は以下の通りである。

#### (1) 埋設農薬の実処理の実態の把握

POPs条約の発効に伴い、我が国においても埋設農薬の実処理が既に開始されている自治体が存在し、一部の自治体では既に終了もしている。本年度は農水省埋設農薬最終処理事業により埋設農薬の処理を行った自治体を対象にアンケート調査及び聞き取り調査を実施し、実処理の実態及び課題となっている事項について情報を収集した。

#### (2) 埋設農薬中の水銀濃度の簡易分析に関する情報収集及び実施検証

過去に埋設されたPOPs等農薬の中には水銀を含むものもあり、また水銀剤がPOPs等農薬と一緒に埋設された事例も報告されている。一方、我が国では水銀を高濃度

に含む廃棄物の処理が可能な施設が限られているため、POPs 等農薬の水銀濃度に合せて適切な処理先を決定する必要があると考えられる。このとき、POPs 等農薬中の水銀濃度の測定方法として公定法（原子吸光法）があるが、時間及び費用の問題があるため、現場で使用できる安価な簡易分析方法が実用的であると考えられる。

本調査では、我が国で市販されており、現場等で実際に使用できる水銀の簡易分析方法について情報を収集した。さらに埋設農薬の掘削現場で水銀を含む POPs 等農薬を対象に、簡易分析の実施検証も行った。

### （3）含水銀 POPs 等農薬の無害化処理実証試験の実施

埋設農薬の処理を行う際、水銀剤と POPs 等農薬を分別することが困難な場合もある。そのため、同一施設において水銀を含む POPs 等農薬を処理できる処理方法が求められている。水銀を含む POPs 等農薬を受け入れる施設については、昨年度アンケート調査等により情報を収集した。この結果を受けて、本年度は水銀を含む POPs 等農薬の受け入れが可能な施設を選定し、無害化処理試験を実施した。

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	平成 16 年度	平成 17 年度
POPs 等農薬そのもの	・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  ※実規模試験にあたり POPs 等農薬を掘削・回収した結果、現場で水銀剤を分別しても <u>水銀が混入することは避けられないことが判明</u>	POPs 等農薬、POPs 等農薬（瓶剤）、汚染水およびコンクリートガラ の無害化処理試験の実施	
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				・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	・（掘削）現場での水銀の簡易分析の情報収集・実地検証 ・含水銀 POPs 等農薬の無害化処理試験

## 第2章 実証試験計画

### 2.1 含水銀 POPs 等農薬無害化処理試験計画

#### 2.1.1 背景及び目的

POPs 等<sup>1</sup>農薬の無害化処理の検討のため、平成 14 年度から平成 16 年度にかけて実規模の産業廃棄物処理施設で無害化試験を実施し、POPs 等農薬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。

我が国において、埋設されている POPs 等農薬と一緒に水銀剤も埋設されたことが報告されており、実際に埋設農薬を掘削・回収した現場から水銀剤も併せて回収された事例がある。埋設農薬の処理を行う際、水銀剤と POPs 等農薬を分別することは非常に困難であるため、同一の施設における水銀剤と POPs 等農薬の同時処理が求められている。

そこで、水銀（剤）を含む POPs 等農薬の無害化処理試験を実施することとした。実証試験は通常水銀を含む廃棄物（土壌、乾電池等）の処理を行っている焙焼施設にて行うこととした。

本実証試験の目的は以下に示すとおりである。

- ① 水銀を含む POPs 等農薬を処理した際における POPs 等成分の分解率の検証
- ② 含水銀 POPs 等農薬を処理した際における排出媒体における環境負荷の確認

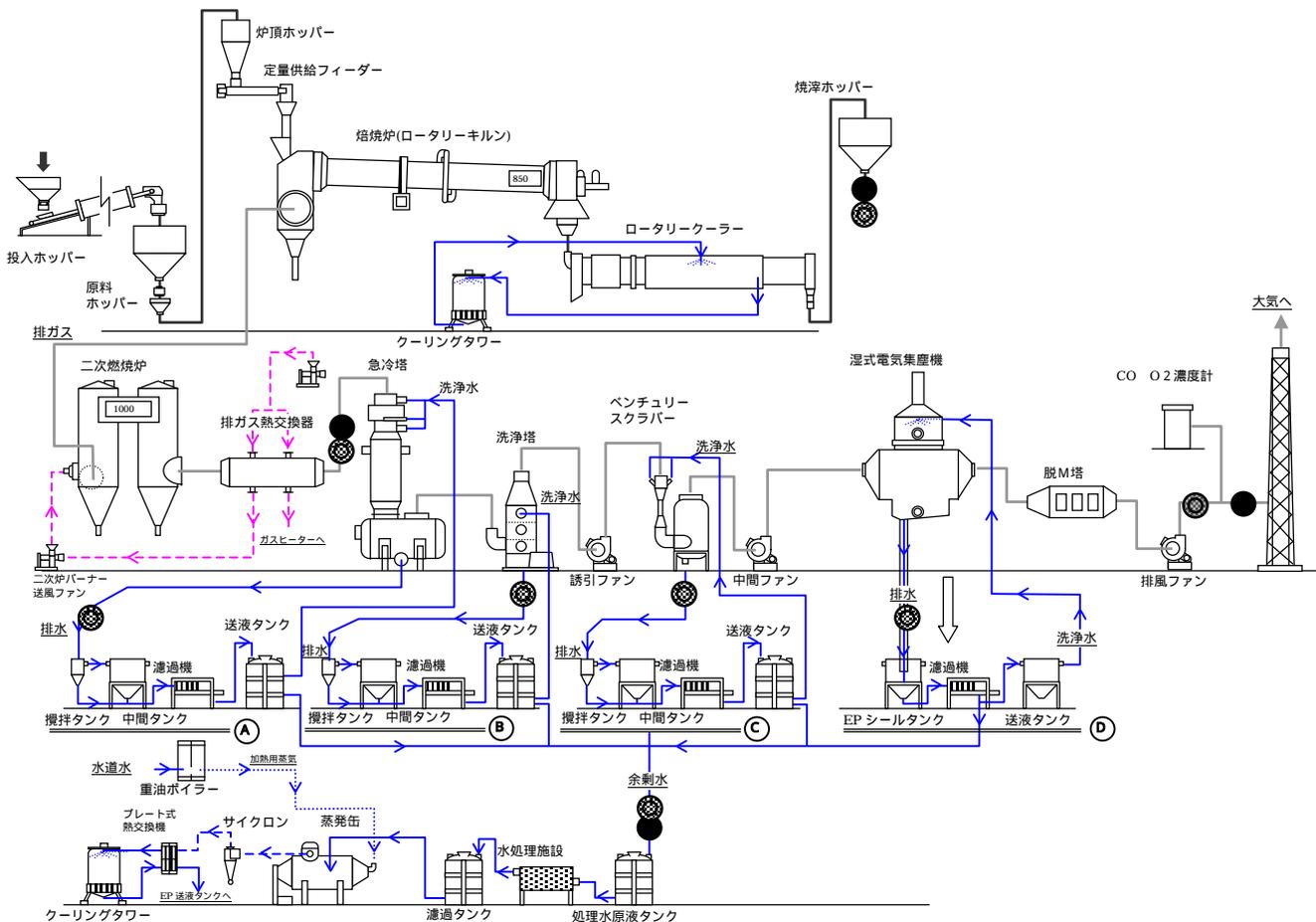
#### 2.1.2 試験施設

実証試験の実施施設のシステムフローは図 2-1 に示すとおりである。

試験の実施施設は、熱処理施設（焙焼炉）である。排ガス処理装置は熱交換器、急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー、湿式電気集塵器及び活性炭層（脱M塔）により構成されている。当施設は水銀濃度が 100ppm 以上の投入物の受け入れもできる施設である。

---

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



- 試料採取箇所 (水銀)
- 試料採取箇所 (POPs 等成分、ダイオキシン類)

図 2-1：実証試験の実施施設のシステムフロー

2.1.3 試験の内容

(1) 試験実施期間

実証試験は 3 日間にわたって実施する。

- ① 1 日目はblank条件とし、土壌の処理を行い、投入物に POPs 等農薬および水銀の負荷がない状態で、排ガス、排水、焼滓における POPs 等成分や水銀等の分析を行う
- ② 2 日目 (Run1) は、含水銀 POPs 等農薬の投入を行い、排出側における POPs 等成分、水銀等の測定を行い、POPs 成分の分解率および水銀の回収率を確認する
- ③ 3 日目 (Run2) は 2 日目と同様

(2) 運転条件

- ・ 運転温度

炉内温度を 800°C~850°C とし 2 次燃焼炉温度を 1,000°C 以上とする

- ・排ガス処理  
急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー、電気集塵機（湿式）、活性炭吸着塔（脱M塔）を使用する。
- ・運転中の滞留時間  
焙焼炉内の滞留時間は1～2時間とし、2次燃焼炉内の燃焼ガスの滞留時間は3秒以上とする。

### （3）試験における含水銀 POPs 等農薬の投入について

- ・投入方法について  
投入農薬は5kg程度に小分けし、定量供給機位置から投入する。  
埋設農薬の掘削現場で掘削・回収された農薬中の POPs 等濃度を分析し、Run1 と Run2 における投入量が同等程度となるように農薬を小分けする。
- ・投入量について  
本年度試験における POPs 等農薬の投入については以下に示す考え方にに基づき投入を行う
  - 1) 農薬（POPs 等農薬+水銀剤）と土壌の混焼処理を行う
  - 2) Run1 と Run2 では、1日20トン以上の投入物を供する（当施設の処理能力は40トン程度）こととし、POPs 等農薬が占める割合はその3%程度とする
  - 3) 投入物中の水銀濃度は100ppm以上とする。なお、試験の実施前に投入物中の水銀濃度を確認した上で試験を行う

### （4）試料採取および分析項目について

#### 1) 試料採取

#### 投入物

- ・ブランク、Run1、Run2 で供する土壌  
→ 投入前に数サンプル採取し、コンポジットサンプルとする。
- ・投入農薬  
→ 可能であれば農薬製剤の種類毎に試料を採取するが、農薬の状態が悪い場合は、均一となるように混合した上で、複数の試料を採取する。

#### 排出物（試料採取箇所は図 2-1 参照）

- ・燃殻（焼滓）  
→ 1日2サンプル程度を採取し、その平均値を使用する。
- ・排水（余剰水）  
→ 1日2サンプルを採取する。
- ・排ガス  
→ 2次燃焼炉出口、脱M塔出口（煙突）。

## 2) 分析項目

各資料の分析対象項目は表 2-1 にまとめたとおりとする。

### 2.1.4 マテリアルバランスの検証

#### (1) POPs 等成分について

POPs 等成分については、投入物に含まれる POPs 等成分および排出物に含まれる POPs 等成分を用いて分解率を確認する。なお、排出物としては排ガス（脱 M 塔出口）、排水（余剰水）、および焼滓中の POPs 等成分濃度を用いることとする。（当施設から系外への排出は排ガスのみであるが、確認のため、排水や焼滓における POPs 等成分濃度も測定する）。

また、確認のために、タイムラグを考慮して Run2 が終了してから 24 時間後の余剰水を採取し、余剰水中の残存 POPs 成分の測定を行う

#### (2) 水銀について

水銀分析のための試料採取箇所および採取方法は POPs 等成分分析の場合と同様とする。また、各排ガス処理装置（急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー、湿式電気集塵機）から発生する排水中の水銀濃度も測定する。

なお、試験期間中に採取した試料は、当施設に以前から残っていた水銀の影響も受けている可能性があり、水銀のマテリアルバランスを正確に把握することは困難であると考えられる。



## 2.2 埋設農薬中の水銀濃度の簡易分析に関する実施検証計画

### 2.2.1 簡易分析技術の選定

POPs 等農薬中の水銀濃度の測定ができる簡易分析方法及びキット等について情報を収集した。その概要は第 4 章で述べる。情報収集の結果、以下の理由により、蛍光 X 線分析装置を対象として簡易分析の実施検証を行うこととした。

- ・ 蛍光 X 線分析装置は、埋設農薬の掘削・回収現場に持ち運びできて容易に使用できること
- ・ 蛍光 X 線分析装置の水銀濃度の定量範囲は 10ppm～数% (装置によって差が見られる) と幅広いこと
- ・ 蛍光 X 線分析装置を掘削・回収現場で使用する際には特別な許可等が不要であり、簡単に使用できると考えられること

### 2.2.2 実施検証計画

- ・ POPs 等農薬および水銀剤と一緒に埋設されている掘削・回収現場から、水銀が混入されていると考えられる POPs 等農薬の試料を採取し、掘削・回収現場で蛍光 X 線分析装置を用いて試料中水銀濃度の確認を行う。
- ・ 蛍光 X 線分析装置により簡易分析を実施した試料については、公定法 (全含有量分析「底質調査法」、有効含有量分析「環境庁告示第 50 号付表 1」) による分析も実施し、簡易分析による測定値と公定法による測定値の比較を行い、簡易分析の測定精度について検証を行う。
- ・ 対象試料数は 10 試料以上とする。

## 第3章 埋設農薬の実処理に関する情報の収集

### 3.1 情報収集の目的

埋設農薬の処理にあたっては、平成16年10月に環境省から技術的留意事項<sup>1</sup>が発出され、また、農林水産省においても平成16年度～17年度にかけて埋設農薬を無害化処理するための「埋設農薬最終処理事業」が実施されている。しかしながら、埋設農薬の実処理の状況についてはほとんど情報収集されておらず、また、現場では未解決の課題がまだ存在すると考えられる。

そこで、埋設農薬の実処理の状況を把握し、処理に当たっての課題等を把握するためのアンケート調査およびヒアリング調査を行い、情報を収集した。

### 3.2 調査方法

アンケート調査は、平成16年度に農林水産省の「埋設農薬最終処理事業」を実施したサイトを対象とした。各サイトの担当である都道府県担当部局にアンケート票を郵送し、回答を得た。また、必要に応じて、細部まで状況を把握するための聞き取り調査も実施した。聞き取り調査は各サイトの最終処理事業実施主体を対象に実施した。

### 3.3 アンケート結果の解析

#### 3.3.1 各サイトにおける埋設農薬の実処理の状況

各サイトにおける埋設農薬の実処理の状況を、表3-1でまとめる。

##### (1) 掘削・回収

###### ①埋設箇所

埋設農薬は、農薬メーカーの敷地内、自治体の敷地内、山林など、一般の人が立ち入りにくい場所に埋設されていた。

###### ②回収量

掘削現場では、埋設農薬以外にも POPs 等に汚染された土壌、汚水、コンクリートガラなどの夾雑物が回収されていた。ほとんどのサイトでは汚染土壌の回収量が最も多く、埋設農薬回収量の約5倍程度であった。これについては、ヒアリングにより「POPs等の指針値をわずかに超える程度の汚染土壌が多い」、「安全のために汚染がない範囲の土壌まで広く掘削除去するサイトが多い」ために汚染土壌の回収量が多くなっていることが分かった。

###### ③その他の特徴

---

<sup>1</sup> 「POPs 廃棄物の処理に関する技術的留意事項（平成16年度10月12日付け環産廃発第041012002号環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部産業廃棄物課適正処理・不法投棄対策室長通知）」

埋設農薬は、埋設槽内の滞留汚水の有無に関わらず汚泥状になっていたサイトがほとんどであった。そのため、回収時に種類毎に分別することはほとんどできなかった。

また、アンケートおよびヒアリングを実施したサイトのうち、**POPs** 等農薬と一緒に水銀剤が埋設されていたサイトやヒ素剤が埋設されていたサイトもあった。

## (2) 法の適用

回収された埋設農薬は、産業廃棄物（以下、産廃）として扱われていた。**POPs** 等に汚染された土壌については、産 廃 として扱ったサイトと汚染土壌 として扱ったサイトがあった。産廃として扱う場合はマニフェストで、汚染土壌として扱う場合は土対法に準じて搬出汚染土壌管理票で管理されていた。ただし、1つのサイトでは埋設農薬と土壌に特別管理産業廃棄物の判定基準以上の濃度でヒ素が含まれていたため両方を特別管理産業廃棄物として扱っていた。

## (3) 保管

ほとんどのサイトでは、回収した埋設農薬や夾雑物を鋼製ドラム缶やプラスチック製ドラム缶に梱包し、ドラム缶は密閉できる倉庫等に入れて保管していた。ただし、掘削から処理までの期間が1週間と短い場合には、埋設農薬はドラム缶、土壌はフレコンバックに入れて、防水シートを被せて屋外保管をしていたサイトもあった。

## (4) 処理方法／結果

### ①処理方法

真空加熱法で処理していたサイトが1ヶ所あり、それ以外のサイトでは焼却処理していた。焼却処理の場合は埋設農薬もその他の夾雑物も産業廃棄物焼却施設で処理していたが、土壌を土対法の認定施設で処理していたサイトも1ヶ所あった。また、水銀剤も一緒に埋設されていたサイトでは、水銀剤を掘削・回収時に目視で分別して別施設で中和処理（固形化）後に最終処分したり、分別した水銀剤を夾雑物の一部と共に引き続き保管したりしていた。

### ②処理結果の確認

「技術的留意事項」の7. 2分解処理時の排出目標では、(1)**POPs** 成分の分解率 **99.999%**以上とすること、(2)ダイオキシン類の排出濃度が廃棄物処理法及びダイオキシン類対策特別措置法の規制値を満たすこと、を目標とするように記載している。これに対して、処理施設では上記(1)の分解率の算出が困難であるとして算出を行っておらず、上記(2)のダイオキシン類の排出濃度および **POPs** の環境中の指針値との比較により処理の確認をしていた。しかし、分解率の確認については、埋設農薬最終処理事業の実施主体や自治体の担当者がそれぞれ独自に自ら分析結果を見て判断しなくてはならない状況になっていた。

## (5) 水銀剤について

埋設農薬の中には **POPs** 等農薬と一緒に水銀剤やヒ素剤等も埋設されていることが確認できた。そのため、各サイトとも、掘削前に埋設物の記録により水銀剤が含まれていないことを確認していた。また、水銀剤の埋設記録があったサイトでは掘削時に目視で水銀剤を分別していた。さらに、埋設記録への記載はないものの水銀剤が埋設されている可能性があるとして、公定法で水銀

濃度を確認していた事例もあった。

表 3-1 平成 16 年度に農水省補助事業埋設農薬最終処理事業を実施したサイトにおける事業の経緯

		サイト (A 県)	サイト (B 県)	サイト (C 県)	サイト (D 県)	サイト (E 県)	備考
掘削・回収	埋設箇所	農薬メーカーの敷地内	地下コンクリート槽 (県施設内)	農薬メーカーの敷地内 (建物基礎等)	山林	畑、牧草地等 (県関連施設内)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ POPs 等の指針値をわずかに超える程度の汚染土壌の処理のため、処理量が大量になってしまったサイトが複数ある。</li> <li>・ ほとんどのサイトで埋設農薬が汚泥状化している。</li> </ul>
	回収量	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃農薬回収量...63t</li> <li>・ 夾雑物回収量...569t</li> <li>： 土壌 476t</li> <li>： 汚水 25t</li> <li>： コンクリートガラ 68t</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃農薬回収量...ドラム缶 63 本</li> <li>・ 夾雑物回収量...ドラム缶 29 本</li> <li>： コンクリートガラ 18 本</li> <li>： 汚染水 10 本</li> <li>： 農薬付着物 1 本</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃農薬回収量...39t</li> <li>・ 夾雑物回収量...493t</li> <li>： 土壌 435t</li> <li>： コンクリートガラ 53t</li> <li>： 粉末活性炭 5t</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃農薬回収量...3.7t</li> <li>・ 夾雑物回収量...54t</li> <li>： 土壌、混合物 49t</li> <li>： コンクリートガラ 5t</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃農薬回収量...200t</li> <li>・ 夾雑物回収量...650t 強</li> <li>： 土壌 650t</li> <li>： 汚水、コンクリートガラ、缶</li> </ul>	
	特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 槽の上まで浸水</li> <li>・ 廃農薬は汚泥状で種類の判別は不可</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 埋設農薬は土状 (土と混合されていた)</li> <li>・ ヒ素剤が含まれていた</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 完全に汚泥状</li> <li>・ 種類別分別は不可能</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 汚水の滞留している部分と滞留していない部分があった</li> <li>・ 可能な限り種類毎に分別した</li> </ul>	
法の適用	排出事業者	管理組合	県	管理組合	農協	県	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 産廃として扱う場合はマニフェストで、汚染土壌として扱う場合は土対法に準じて搬出汚染土壌管理票で管理している。</li> </ul>
	既設法に準じた取扱い	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃農薬：産廃 (汚泥)</li> <li>土壌：汚染土壌</li> <li>コンクリートガラ：産廃 (汚泥)</li> <li>汚水：産廃</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃農薬：産廃 (汚泥)</li> <li>夾雑物：産廃 (汚泥)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃農薬：特別管理産業廃棄物</li> <li>夾雑物：特別管理産業廃棄物</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃農薬：産廃 (汚泥)</li> <li>土壌：汚染土壌</li> <li>コンクリートガラ、木の根等：産廃 (汚泥の混合物)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>廃農薬：産廃 (汚泥)</li> <li>土壌：産廃 (汚泥)</li> <li>汚水：産廃</li> </ul>	
保管		ドラム缶 (農薬)、 ルンパック (土壌) 防水シートを被せて屋外保管 (約 1 週間)	ドラム缶 倉庫内に保管 (約 4 年間)	ドラム缶 倉庫内に保管 (約 2 年間)	ドラム缶 搬入から処理までの間 (約 2 ヶ月) 処理業者の密閉倉庫に保管	PE ドラム缶 既設建屋内に保管 (約 2 年間) 一部は引き続き保管中	
処理方法 / 結果	処理方法	焼却処理	焼却処理	焼却処理	真空加熱法 (還元熱化学分解方式)	焼却処理	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 一部のサイトではコンクリートガラを 10cm 程度の大きさに粉砕するよう、処理業者から排出事業者に対して指定があった。</li> </ul>
	処理結果の確認	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ POPs 等濃度及び DXNs 濃度を確認 (残渣, 排ガス, 排水とも基準値/指針値以下)</li> <li>・ 施設が複雑なためマスバランスは取れず</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ POPs 等濃度及び DXNs 濃度を確認 (残渣, 排ガス, 排水とも基準値/指針値以下)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ POPs 等濃度及び DXNs 濃度を確認 (残渣, 排ガス, 排水とも基準値/指針値以下)</li> <li>・ POPs 等の分解率も算出</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 廃棄物処理法及びダイ特法の基準を満たしたことを分析で確認</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 分析項目：県が指示</li> <li>・ 採取場所：採取時に県が立会い</li> <li>・ タイミング：分析時に県が立会い</li> </ul>	
	その他	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 汚染土壌は土対法の認定施設で焼成処理</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 水銀剤は別施設で中和処理 (固化) 後、最終処分 ( 1 )</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 処理残渣は Pb、As が入っていたため遮断型処分場に埋立て</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 水銀含有農薬及び土壌、残りの汚水、缶等は処理未実施 ( 2 )</li> </ul>	
水銀剤対応	水銀剤の有無の確認手順	公定法で確認 (結果：基準値以下) 埋設槽毎にサンプリング。 水銀濃度が高い槽の廃農薬は別施設で処理できるように準備。	目視で分別	埋設物の記録より、水銀剤が含まれていないことを確認	埋設物の記録より、水銀剤が含まれていないことを確認	目視で分別	
	その他		( 1 と同じ )			( 2 と同じ )	

### 3.3.2 POPs 廃農薬の処理に当たっての課題等

表3-1より、今後、何らかの対策が必要な課題として以下の点が挙げられた。

#### (1) 水銀剤／水銀混合剤の分別・処理に関する問題点

水銀剤／水銀混合剤の埋設記録がない場合に、作業効率が下がる、物理的に不可能などの理由で、目視による分別はしているが、分別したものの水銀濃度を確認していないケースがあった。

#### (2) 汚染土壌の取扱いの問題点

1) POPs等の指針値をわずかに超える程度の汚染土壌の発生量が莫大（埋設農薬回収量の5倍程度）となり、そのための処理費用が負担となっている。

2) 掘削後の残土中のPOPs等濃度の確認（汚染土壌が確実に除去できたかどうかの確認）の際、確認する範囲が広いためサンプル数が増える、公定法分析のため結果が出るまでに時間がかかるなどの理由で多大な時間と費用がかかる。

（そのため、経済的な別の方法による汚染土の処理についても検討の余地がある。）

#### (3) その他

##### 1) 実施主体（自治体担当者等）から指摘された問題点：

- ・コンクリートガラがPOPs農薬により汚染されている可能性があることが、自治体担当者や事業の実施主体に認識されていない。
- ・処理を行う前、処理が予定されている施設で確実に処理ができることの確認が、今回ヒアリングを実施したほとんどのサイトで実施されていない。

##### 2) 実施主体（自治体担当者等）からの要望：

- ・技術的留意事項では、水溶性または油性の液体、汚泥以外の夾雑物の処理に関しては、一般廃棄物の扱いになってしまうが、実際には一般廃棄物焼却施設での処理は困難なため現場が混乱する。そのため、同じサイトで回収されたPOP等農薬及び夾雑物を、全て同じように扱えるようにして欲しい（例えば産業廃棄物）。
- ・技術的留意事項の7. 分解処理 で、POP等農薬が確実に分解されたことを確認する際の具体的な方法を示していない。このため、自治体がそれぞれのケースにおいて確認する分析項目や試料の採取場所、試料採取タイミングなどについて、検討していかなくてはならないことから、これらについて自治体が判断根拠として参考にできるように文章化して示して欲しい。

## 第4章 埋設農薬中の水銀の簡易分析手法に関する実施検証結果等について

### 4.1 調査の目的

POPs等農薬の埋設現場では、水銀剤等も一緒に埋設された事例が報告されている。一方、我が国では水銀を高濃度に含む廃棄物の処理が可能な施設は限られている。そのため、掘削・回収時にPOPs等農薬に含まれる水銀濃度を把握し、その上で水銀濃度に合わせて適切な処理先を決定する必要がある。また、掘削・回収現場での作業効率等を勘案すると、掘削現場で簡易に水銀含有量の濃度レベルを把握できる分析方法が実用的である。

そこで、我が国で市販されており、現場等で実際に使用されている水銀の簡易分析装置について情報収集を行い、掘削現場での実施検証によりその性能を確認することとした。

### 4.2 水銀の簡易分析手法に関する情報収集

水銀の簡易分析手法について、インターネット検索・文献調査・企業ヒアリングを実施した。情報収集にあたっては、掘削現場で使える分析手法を想定して、

- 1) 埋設農薬や土壌中の水銀を分析できること
- 2) 現場に分析装置を持ち込んで分析できること
- 3) 試料の採取から分析結果を得るまでの時間が短いこと

といった観点で調査を進めた。その結果、該当する水銀分析方法は以下の2つに絞られた。

- ① 蛍光 X 線分析法
- ② 検知管法

#### 4.2.1 蛍光 X 線分析法について

##### (1) 蛍光 X 線分析装置の概要

蛍光 X 線分析装置の構成例を図4-1に示す。

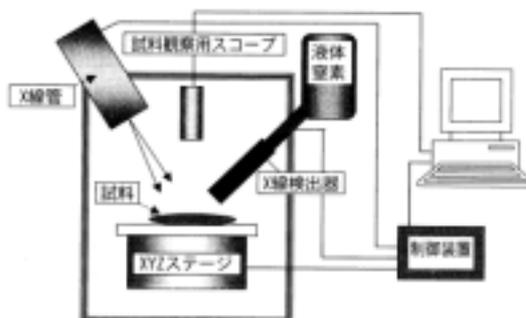


図4-1 蛍光 X 線分析装置の構成例<sup>1</sup>

<sup>1</sup>出典：谷口昌平；資源環境対策、Vol.40 No.12 (2004)

装置は、X線を放射するX線管、X線の検出器、試料台、試料観察系、制御装置からなる。装置の操作は、専用のプログラムを組んだPC上で行う。

試料は、直径2 cm程度の大きさの試料セルに入れて試料台の上に置く。国内では9社から蛍光X線分析装置が販売されている（別添1）が、そのうちのいくつかは試料の粒径や含水率により分析精度に影響を受けるため、前処理が必要とされている。

従来の蛍光X線分析装置は熱エネルギーによって検出素子のもれ電流が生じることによるノイズを除去するために液体窒素を使って冷却する装置が必要であったが、近年は液体窒素を使用しない冷却装置が開発されており、様々な場所で分析できるようになっている。しかしながら、別添1に示したように屋外での使用に対応していないものもある。

## (2) 測定原理

蛍光X線分析の原理は、図1、図2で説明できる。エネルギーレベルEの照射X線が、エネルギーレベルE<sub>0</sub>の電子に当たると、照射された電子は $\Delta E = E - E_0$ のエネルギーレベル分だけ励起して外殻に放出され、内殻に空孔が生じる（図1）。続いて、図2に示すように、内殻空孔に外殻電子が遷移する。遷移する外殻電子のエネルギーレベルをE<sub>1</sub>とすると、 $\Delta E = E_1 - E_0$ が蛍光X線として放出される。蛍光X線分析装置では、このようにして放出される蛍光X線の波長と強度から、物質の種類と濃度を測定する。蛍光X線スペクトルの例を図4-4に示す。

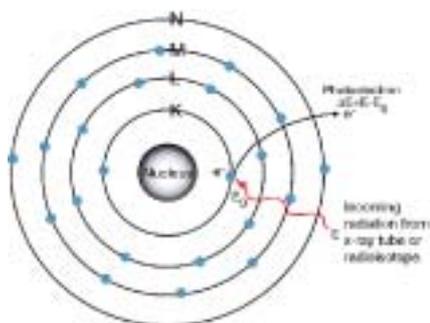


図 4-2 照射X線による励起

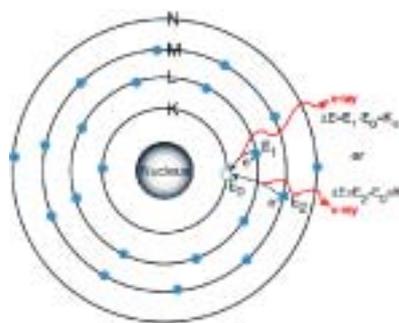


図 4-3 蛍光X線の発生

出典：X-Ray Fluorescence Spectroscopy; <http://www.amptek.com/xrf.html>  
 原子力百科事典; [http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/08040126\\_1.html](http://mext-atm.jst.go.jp/atomica/08040126_1.html)

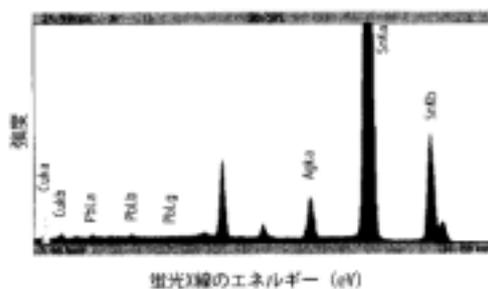


図 4-4 蛍光X線スペクトルの例

なお、蛍光 X 線分析装置は、検出原理の種類により表 4-1 のように分けられる。

表 4-1 蛍光 X 線分析装置の種類

検出原理の種類	検出器の種類	備考
エネルギー分散型 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)	Si(Li)半導体検出器	・液体窒素レストタイプ有り ・携帯型分析装置あり ・市販装置として一般的
	比例計数管	
波長分散型 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)	分光結晶板	・分解能が高い ・分光結晶板が何種類も必要で、構造が複雑
放射光使用型	ビームライン	・超微量分析(<ppm)が可能 ・非常に大型(直径約 500m)。現在小型装置を開発中。

- EDS : X 線のエネルギーに比例して得られるパルス进行分析する。
- Si(Li)半導体検出器 : X 線が Si(Li)素子に入射するとエネルギーに比例したパルスが得られるので、これを利用して分析する。通常は、液体窒素による冷却が必要。
- 比例計数管 : 管内に密閉した気体が X 線により電離したときのパルスを計測する。
- WDS : 試料から放出された X 線の波長を分析する。
- 放射光 : 電子線加速器により電子を加速し、高速に迫る線視線を磁場で曲げたときに接線方向に放出される光(X 線)のこと。
- ビームライン : 円形の加速器により電子を回転させて X 線を取り出す装置。円形の加速器の接線方向に設置し、飛び出した X 線を検出する。

出典 : 谷口昌平 ; 資源環境対策、Vol.40 No.12 (2004)

#### 4.2.2 検知管法について

##### (1) 検知管の分析装置の概要

地質・水質調査用の検知管の設置図を図 5 に示す。インピンジャー、前処理管、検知管、採取管がそれぞれゴム管でつながれている。採取管のハンドルを引いてガスを吸引すると、インピンジャー内の水銀蒸気が前処理管・検知管と反応する。検知剤の呈色により対象物質の濃度を測定する。

水質試料の場合は必要に応じて希釈して試料溶液を作る。地質試料の場合は、測定濃度範囲にあわせて適量の地質を採取し、水中で 1 分間振り混ぜて土砂等が沈降するまで静置して試料溶液を作る。なお、インピンジャーの中の試料水は、試料溶液に硫酸銅、塩化すず (II) を加えたものである。

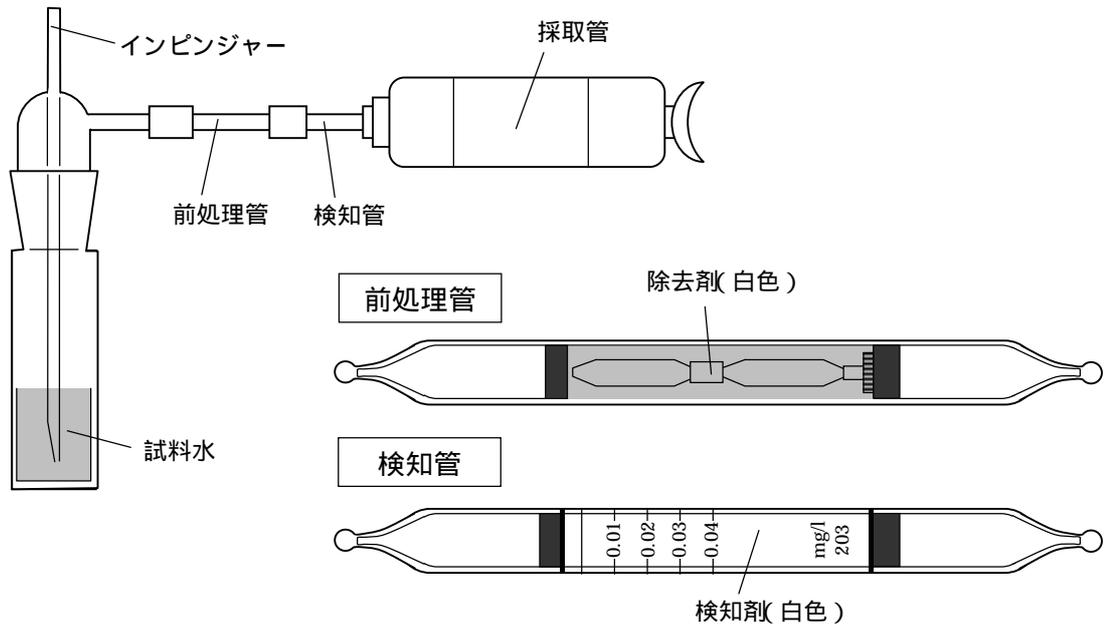


図 4-5 検知管設置図

## (2) 測定原理

試料溶液中の水銀は、インピンジャー中で硫酸銅、塩化すず（Ⅱ）等と反応して水銀蒸気となる。水銀蒸気は、検知剤と反応して淡燈色を呈する。

試料中に硫化物イオンが  $0.0005 \text{ mg/L}$  以上で存在する場合は、干渉作用によりマイナス誤差を生じる。硫化物イオンが共存している場合は、水酸化ナトリウムを添加することにより干渉作用を低減できる。

市販の水銀測定キットの仕様を表 4-2 に示す。ただし、市販の水銀測定キットは無機水銀を対象としており、有機水銀の分析には対応していない。また、有機水銀用の検知管は市販されていない。

表 4-2 水銀測定キット（検知管：地質・水質調査用）の仕様

対象試料	水中および地質試料中の水銀
測定範囲	$0.005 \sim 0.04 \text{ mg/L}$
吸引回数	4回
吸引時間	1回吸引（ $100 \text{ mL}$ ）に要する時間 約 1.5分
検知限度	$0.03 \text{ mg/L}$ （4回吸引）
変色	白色→淡燈色
その他	温度、湿度の影響無し。水温は $0 \sim 40$ 度の範囲で影響無し

出典：株式会社ガステック製 地質・水質調査用水銀測定セット No.332 取り扱い説明書

#### 4.2.3 実施検証を行う分析方法の選定

蛍光 X 線分析装置および検知管の一般的な仕様を表 4-3 に示す。

蛍光 X 線分析装置を掘削現場で使用することを想定すると、初心者でも扱えること、試薬等がいないことといった長所がある反面、分析機器の価格が高いことが課題であると分かった。ただし、1 台数十万円程度で機器をレンタルしてくれる企業もある。

一方、検知管は初心者でも扱える簡易分析方法ではあるものの、現時点では無機水銀用の検知管しか市販されていないことが分かった。しかしながら、実際には農薬にはフェニル水銀などの有機水銀も多く使用されているため、検知管では有機水銀を測ることはできないことが分かった。

以上の調査結果より、蛍光 X 線分析装置について実施検証を行うこととした。

表 4-3 水銀の簡易分析装置の仕様

	蛍光 X 線分析装置 <sup>1)</sup>	検知管 <sup>2)</sup>
測定範囲	6ppm～100%	0.005～0.04mg/L
検出下限	数 ppm 程度	0.003mg/L
重さ	約 40～50kg	約 2kg
値段	購入：500～900 万円/台 レンタル：数十万円/台	水銀測定キット：20 万円 検知管：数百円
測定時間	約 10 分/1 試料 (準備：約 30 分)	約 10 分/1 試料 (準備：約 1 時間)
掘削現場で使用 する際の長所/短所	○初心者でも扱える ○試薬がいない ×分析機器が高価	○初心者でも扱える ×無機水銀用のため定量できない 農薬成分(有機水銀)がある

<sup>1)</sup> 蛍光 X 線分析装置の仕様は 2 社へのヒアリング結果を記載。またヒアリングした 2 社以外の蛍光 X 線分析装置を取り扱う企業に関する調査結果は別添 1 を参照。

<sup>2)</sup> 検知管の使用は、取扱い企業の HP の情報を記載。

#### 4.3 実施検証

有機水銀／無機水銀の両方の分析が可能であり、水銀濃度の定量化もできる蛍光 X 線分析法について、H17 年度実証試験の供試農薬の掘削現場にて、実施検証を行った。

##### 4.3.1 測定について

- 日時 平成 17 年 9 月 29 日 (木)
- 場所 農薬メーカー A 工場敷地内にある埋設農薬の掘削現場
- 対象試料 ①掘削・回収した農薬のうちラベルで水銀剤と判別できたもの (写真 1)  
②色から水銀剤の可能性があると判断されたもの (写真 2)

③水銀が混入した可能性のある農薬原体（写真3）

■使用機器 使用した蛍光 X 線分析装置の仕様を表 4-4 に示す。



写真1 対象試料①(例)

写真2 対象試料②(例)

写真3 対象試料③(例)

表 4-4 実施検証に使用した蛍光 X 線分析装置の仕様

測定原理	エネルギー分散型蛍光 X 線分析法	
測定対象	電子材料、プラスチック、土壌	
測定元素	$_{20}\text{Ca} \sim _{92}\text{U}$	
試料形状	最大 80 mm $\phi$ ~ 80 mmH	
試料室雰囲気	大気	
X 線定格出力	48 kV, 1 mA	
検出器	電子冷却式シリコンドリフトディテクタ	
計数回路	デジタル処理方式	
使用条件	温度	5 ~ 27 °C
	湿度	20 ~ 75 %
	電源 (電源口)	AC 100V, 5A (50 / 60Hz) バッテリー、発電機、商用電源は使用可能。 2口必要 (分析機器と PC 用)
	接地	D 種接地
寸法	580 (W) × 490 (D) × 390 (H)mm,	
質量	約 4.4 Kg	
コンピュータ (オプション)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・データ整理、データ印字に使用。</li> <li>・PC/AT 互換機 (WindowsXP)</li> <li>・インクジェット式カラープリンタ</li> </ul>	

#### 4.3.2 分析方法

掘削・回収した農薬を蛍光 X 線分析装置用の試料セルに少量採取した。試料セルは、直径 2 cm 程度の円形プラスチック片の上下を透明なフィルムで密閉したもので、蛍光 X 線があたる面に隙間ができないように注意して詰めた。粒径を揃えるといった試料の前処理は、試料の含水率が高く粘土状であったためできなかった。現場に設置しておいた蛍光 X 線分析装置に試料セルをセットして、10 分程度の短時間で分析結果が出るため、各サンプルはそれぞれ間をおいて 2 回ずつ測定した。また、蛍光 X 線分析に用いた試料はそれぞれ公定法分析（全含有量／有効含有量）も実施した。



写真 4 蛍光 X 線分析装置



写真 5 試料⑨



写真 6 試料②

### 4.3.3 結果と考察

蛍光 X 線分析、公定法の分析結果を表 4-5 に示す。有効含有量は参考値として示す。

表 4-5 分析結果

サンプル名	サンプルの 特徴	蛍光 X 線分析法 mg/kg		公定法 mg/kg	
			(平均値)	(全含有量)	(有効含有量)
				底質調査方法 II. 5	環境庁告示 第 59 号付表 1
S1	カスミン M(ヨウ化フェニル水銀)、Hg 1 %、青色、粘土状	25,080	22,819	11,000	220
		20,558			
S2	農薬原体名不明、淡オレンジ、砂状(粒状) ※As 検出	N. D.		2.50	0.80
		N. D.			
S3	農薬原体名不明、深緑、粘土状(泥状)、麻袋より抜き出し ※Cu, I, Fe 等検出	2,666	2,521	3,100	1,000
		2,376			
S4	BHC、灰色、粘土状 ※As 検出	N. D.		1.60	0.73
		N. D.			
S5	DDT、灰色、粘土状 ※Fe, As, Ba 検出	129	131	110	32
		132			
S6	アルドリッ、灰色、粘土状 ※As 検出	N. D.		3.60	0.46
		N. D.			
S7	水銀ボルドー、深緑、粘土状(泥状) ※As 検出	1,954	1,953	2,000	1,100
		1,952			
S8	ルベロン、淡ピンク、砂状(粒状) ※As 検出	2,517	2,518	1,900	110
		2,519			
S9	PMA 粉剤、深緑、粘土状(泥状) ※Cu, I 検出	7,592	7,560	11,000	450
		7,528			
S10	DDT、灰色、粘土状 ※As, Ba 検出	23	24	25	4.50
		25			
S11	農薬原体名不明、茶色、粘土状 ※As, Ba 検出	55	67	45	29
		80			
S12	農薬原体名不明、黒色、粘土状(泥状) ※As 検出	N. D.		0.76	0.17
		N. D.			
S13	農薬原体名不明、褐色、粘土状(泥状) ※Cu, As 検出	510	486	190	81
		463			

### ①分析値のばらつき

蛍光 X 線分析で同じ試料を複数回測定した場合、分析値にどの程度のばらつき（再現性）があるかを（式 1）により確認した。

$$\text{分析値のばらつき} = 1 \text{ 回目の分析値} \div 2 \text{ 回目の分析値} \quad (\text{式 1})$$

式 1 で求めた分析値のばらつきを図 4-6 に示す。X 軸は公定法（全含有量）分析値である。分析値のばらつきが±10%のところを点線を引いている。

ほとんどの試料で、分析値のばらつきは 10%程度であった。試料の含水率が高い場合に水分によって蛍光 X 線が散乱されて分析値がばらつくことがあるが、今回の試料も含水率約 60%と高かったため水分の影響を受けたとも考えられる。

分析値が最もばらついたのは※印をつけたサンプル（S11）だが、実際の分析値は 55mg/kg と 80mg/kg であり、含水率の高い試料でもオーダーレベルでは安定した分析値を得られることが確認できた。

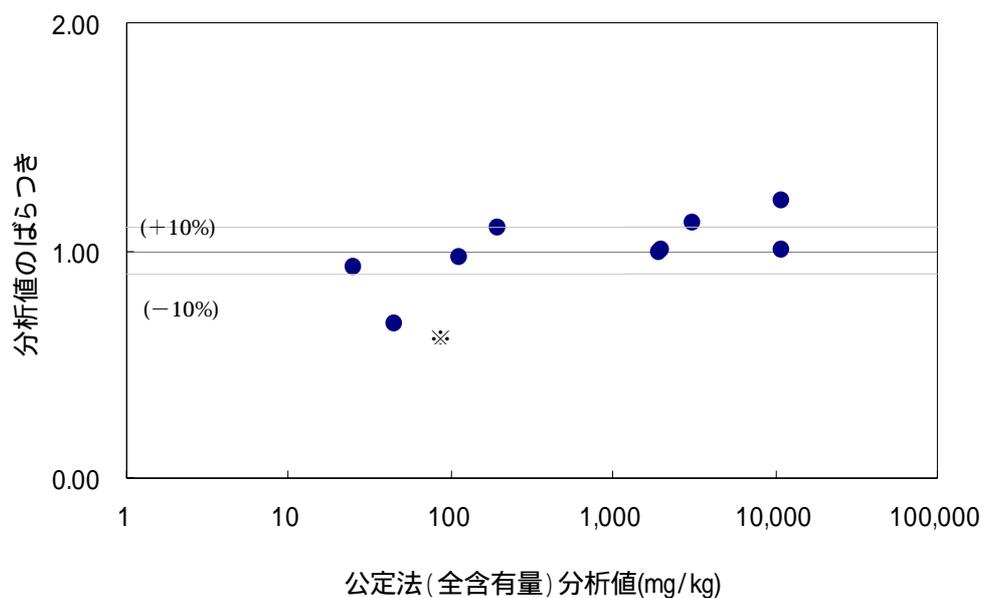


図 4-6 蛍光 X 線分析値のばらつき

## ②公定法との比較

蛍光 X 線分析値（2回の平均値）と公定法分析値（全含有量）との相関を図 4-7 に示す。蛍光 X 線で N.D.だったものを除いて近似式を求めたところ、

$$y = 1.35x \quad , \quad R^2 \text{ 値} = 0.72$$

であった。これにより、全含有量が数 10ppm 以上であれば、蛍光 X 線分析装置でも公定法とほぼ同程度の分析値が得られるということが確認できた。

全含有量が 4ppm 以下の試料は蛍光 X 線分析装置では水銀を検出することはできなかった。予備実験により、含水率の多い試料の場合、水分により蛍光 X 線が拡散されて実際よりも低い値が出るということが確認されている。このことから、水銀含有量が少ない試料では水分等の影響が大きくなり、検出されなかったとも考えられる。今回の試験では全含有量が 20ppm 程度の試料では公定法と相関の良いデータが得られていることから、水銀が 20ppm 程度含まれていれば、蛍光 X 線分析装置を用いて水銀の有無の判別ができることが示唆された。

一方、数%オーダーの試料では相関が悪く、蛍光 X 線分析値が実際の 2 倍／半分程度であった。蛍光 X 線の当たる範囲はごく限られているため、水銀剤中の水銀濃度にムラがあると蛍光 X 線の放射箇所によって実際の濃度より高くなる可能性が考えられる。蛍光 X 線の放射位置をずらして複数回測定するなどの工夫をする必要がある。

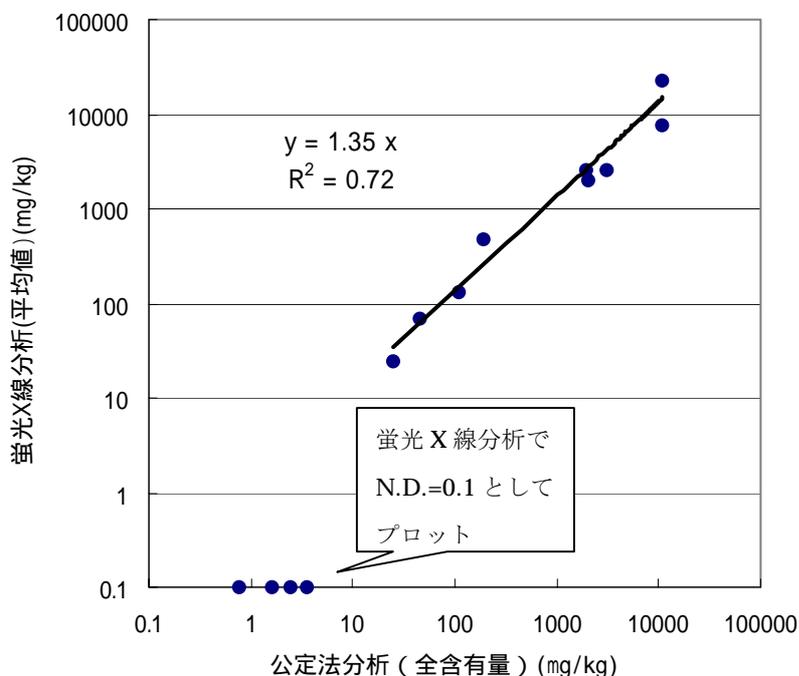


図 4-7 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（両対数表示）

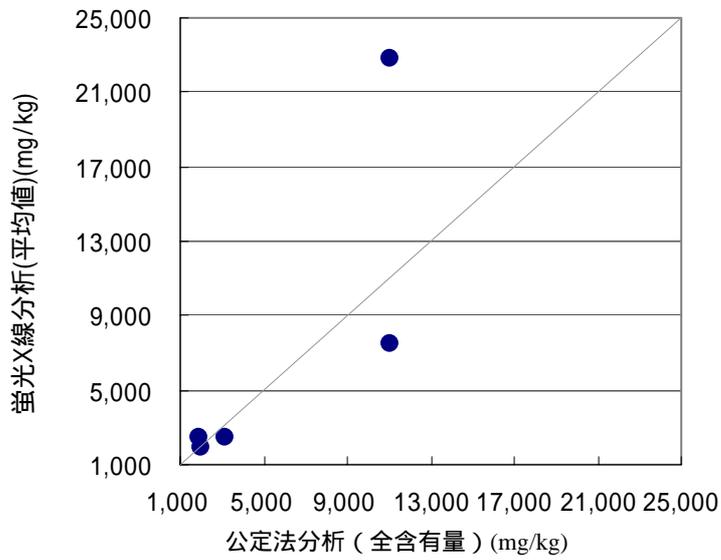


図 4-8 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（高濃度側）

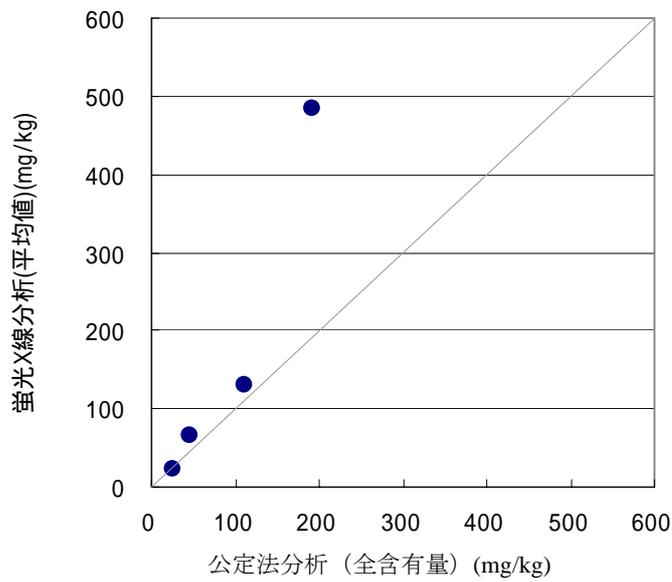


図 4-9 公定法分析（全含有量）と蛍光 X 線分析の相関（低濃度側）

#### 4.4 農薬成分のラベル表示に関する報告

実施検証において、ラベルから“水銀剤ではない (DDT)”と判別した農薬からも、100ppm 程度の水銀が検出された (表 4-5)

埋設農薬の掘削・回収時に POPs 等農薬に水銀が含まれているかどうかを把握するにあたっては、ラベルの成分表示を見て確認するのが最も効率的である。そこで、農薬製剤のラベルから水銀の有無及びその濃度を確かめることができるかどうか、追加調査を行った。

##### 4.4.1 調査の方法

調査①：農薬メーカー等に対して、農薬製剤等に含まれる成分がラベルに記載されているかどうかを確認した。

調査②：蛍光 X 線を使った簡易分析を実施した農薬について、農薬要覧 (1967 年) を用いて有効成分を確認した。

##### 4.4.2 調査結果

###### 1) ヒアリング結果

農薬メーカー等へのヒアリングにより、以下のことが確認できた。

- ①農薬要覧には全ての活性成分が記載されている。
- ②たとえ微量であっても、活性成分については記載が義務付けられている。
- ③農薬要覧と同じ内容を、ラベル表示することも義務付けられている。
- ④上記の、②、③については埋設当時から義務付けられていた。
- ⑤当時の液剤や粒剤の補助成分として用いられていた鉍物質 (クレー) や界面活性剤に水銀が含まれていたとの情報は無い。

###### 2) 文献調査結果

今回、掘削現場における埋設農薬中水銀の簡易分析を実施した農薬について、農薬要覧 (1967 年) より農薬活性成分を確認した。結果を表 1 に示す (ラベル名がわかるものについてのみ農薬要覧記載の水銀濃度を記載している)。

表1 蛍光 X 線分析を実施した農薬の微量成分と分析結果の比較

サンプル No.	ラベル (原体名)	農薬要覧の記載 (製品中の水銀濃度)	蛍光 X 線分析法 (mg/kg)		公定法 (mg/kg)	
				(平均値)	(全含有量) 底質調査方法 II. 5	(有効含有量) 環境庁告示 第 59 号付表 1
S1	カスミン M (ヨウ化フェニル水銀)	ホコカスミン M 水和剤は水銀濃度 1%	25,080 20,558	22,819	11,000	220
S2	原体名不明	-	N. D. N. D.		2.50	0.80
S3	原体名不明	-	2,666 2,376	2,521	3,100	1,000
S4	BHC 注3	-	N. D. N. D.		1.60	0.73
S5	DDT 注3	-	129 132	131	110	32
S6	アルドリン 注3	-	N. D. N. D.		3.60	0.46
S7	水銀ボルドー ※水銀剤	2種類 (Hg 濃度 0.15%、0.1%)	1,954 1,952	1,953	2,000	1,100
S8	ルベロン ※水銀剤	新ルベロン石灰 25 は Hg 濃度 0.25%	2,517 2,519	2,518	1,900	110
S9	PMA 粉剤 注2 ※水銀剤	△PMA 0.29% 注1 (水銀 0.17%)	7,592 7,528	7,560	11,000	450
S10	DDT 注3	-	23 25	24	25	4.50
S11	原体名不明	-	55 80	67	45	29
S12	原体名不明	-	N. D. N. D.		0.76	0.17
S13	原体名不明	-	510 463	486	190	81

注1) 簡易分析に用いた PMA 粉剤は海外輸出用のものであり、農薬要覧には記載がなかった。そのため、参考値として、PMA を有効成分とする別の国内向け製品 (北興化学製造) の濃度を記載している。公定法による含有量分析結果と値が全く異なっていることから、輸出用・国内用では水銀含有量が異なると考えられる。

注2) PMA : 酢酸フェニル水銀

注3) 製品名が不明であったため、農薬要覧等による活性成分の確認を行うことができなかった。

#### 4.4.3 ラベルによる水銀濃度の把握に関する注意点

今回の調査より、国内に出荷されていた農薬に含まれる活性成分は農薬のラベルにすべて表示されており、また農薬要覧にも農薬名と活性成分の種類および含有量がすべて記載されていることが分かった。よって、基本的にはラベルが読めれば水銀の有無を確認することができると考えられる。しかし、今回実施検証を行ったサイトにおいては国内出荷用の農薬と一緒に海外輸出用の農薬も埋設されていたことから、他のサイトにおいても海外輸出用の農薬と一緒に埋められている可能性が考えられる。この場合、海外輸出用の農薬に関しては、活性成分の表示が義務付けられていないため水銀の有無を確認できないと考えられる。

また、簡易分析の実証試験においては、DDT 剤 (S5) から水銀が検出されているが、これは現場の状況 (掘削現場には水銀剤も埋まっていた、埋設槽内に大量の滞留汚水が溜まっていた、

紙袋に入った農薬に汚水が浸透していた等) から判断すると一緒に埋設されている水銀剤の影響であると考えられる。このように、**POPs** 等農薬と一緒に水銀剤が埋設されており滞留汚水もあるような現場では、本来であれば水銀が含まれていない **POPs** 等農薬も、水銀により汚染されている可能性があることに注意を払う必要がある。

#### 4.5 蛍光 X 線分析装置を用いた簡易分析手法の実施検証結果等のまとめ

##### ○実施検証結果について

- (1) 蛍光 X 線分析装置を用いて、掘削現場で水銀の有無や含有量の濃度レベルを迅速に判断できる。
- (2) 今回使用した蛍光 X 線分析装置 (表 4-4 参照) では、埋設農薬中の水銀含有量が少なくとも **20ppm** 以上であれば蛍光 X 線分析で水銀の有無を判別することができ、また公定法分析 (全含有量) と同濃度レベルの分析結果が得られた。
- (3) **POPs** 等農薬以外にも、コンクリートガラ、汚染水などの夾雑物中の水銀濃度の分析が可能かどうか、さらに検討する必要がある。

##### ○ラベルによる水銀濃度の把握について

- (4) 国内出荷用の農薬は、農薬に含まれる全ての活性成分が農薬のラベルに表示されていることから、基本的には、ラベルが読めれば水銀の有無を確認することができると考えられる。
- (5) 海外輸出用の農薬は、活性成分のラベル表示が義務付けられていないため、農薬の名前やラベルを読むことができて水銀の有無を確認できない場合があると考えられる。
- (6) **POPs** 等農薬と一緒に水銀剤が埋設されており滞留汚水もあるような現場では、本来であれば水銀が含まれていない **POPs** 等農薬も、水銀により汚染されている可能性があることに注意を払う必要がある。

別添1：国内で入手可能な蛍光 X 線分析装置に関する調査結果

会社名	アワーズテック	SII ナテクノロジー	Termo	リガク	スペクトリム	日本電子	堀場	X 線技術研究所	エイチテック
可搬性	○	×	×	○	×	○	×	○	×
室外対応	○	○	×	○	×	○	×	○	×
試料の種類	土壌	○	○	○	○	○		○	○
	汚泥	○	○	×	○	○		○	×
	汚水	×	○	×	×	○		○	×
	コンクリートガラ	○	○	×	○	○		○	?
前処理	粒度 75 $\mu$ m 以下	粒径をそろえる 異物を取り除く	パウダー状 に粉砕する	特になし。 試料は適当なビニール袋に入れる	wet でも可	なし		なし	粒径 2mm 以下 が望ましい
Hg 精度	検出限界 : 6ppm 定量限界 : 18ppm	検出限界 : 2~3ppm 定量限界 : 10ppm	1~10ppm (20sec)	定量限界 : 10 ~ 15ppm (3min で 4ppm 程度 まで測定可能)	2、3分で0.1% まで測定可能	10ppm (測定時間 : 30s)	数 10ppm~ 数 100ppm (測定時間 : 100 ~数 100 秒)		10ppm 前後
夾雑物の影響			物性を揃える 必要あり	砂程度なら測定可					
水分の影響	あり	なし	あり	精度に影響	なし	なし	あまりない。	誤差はあっても 15%程度	
価格	レンタル : 数十万円/week 購入 :	500~600 万円		650 万円 (応相談)		520 万円	1200 万円	2 週間で 25 万円 (レンタル)	19800 円 / 1 サンプル
届出の必要性		なし		・購入時の届け出 ・管理区域の届け出				購入時の届け出	なし
実績	約 100 件 海外実績もあり	開発段階		200 台販売		1 件 (予約 30 件)			
その他	実施検証に使用	測定時間は、100 秒~5 分程度 35℃以下が望ましい		取り付けて数分で 測定可能	「X線回析装置」 という装置を使 うと有機水銀と 無機水銀を別に 定量できる		検量線は樹脂で ひくため、土壌 サンプルとどの 程度合うかは不 明		サンプルを送っ て分析してもら う。結果が出るま で約 10 日。ICP や蛍光 X 線分析 装置を使用

## 第5章 含水銀 POPs 等農薬の無害化処理試験について

### 5.1 ロータリーキルン方式水銀廃棄物焙焼炉における試験条件及び試験結果

#### 5.1.1 試験結果

ロータリーキルン方式水銀廃棄物焙焼炉を用いて水銀を含む POPs 等農薬および土壌の混焼試験を行い、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。試験に用いた POPs 等農薬は、地中にコンクリート槽内で埋設されていたものを掘削し、回収した上で試験に供した。POPs 等農薬が埋設されている埋設槽内では POPs 等農薬及び水銀剤と一緒に埋設されており、埋設槽内に水分が混入していた関係で、水銀剤および POPs 等農薬の分別が困難な状況であった。

表 5-1、表 5-2 に排ガス、焙焼滓（燃え殻）及び余剰水の分析結果を示す（余剰水とは、施設内の循環水であり、系外へ排出されることはない）。全ての試料が POPs 等農薬にかかる環境管理指針値の基準をクリアしている。ダイオキシン類については、一部の試料ではダイオキシン類特別措置法（以下、「ダイ特法」という。）が定める基準を超過する試料が見られた。

表 5-1 POPs 等農薬に係る評価

対象	物質	分析結果			環境管理指針値 <sup>1)</sup>	評価
		ブランク	Run1	Run2		
排ガス ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	BHC	0.006	<0.002	<0.002	0.3 (大気中)	排ガス中濃度が一般大気中 指針値を満足している
	DDT	<0.002	<0.002	<0.002	1.7 (同上)	
	アルドリッ	<0.002	<0.002	<0.002	0.03 (同上)	
	エンドリッ	<0.002	<0.002	<0.002	0.1 (同上)	
	デイルドリッ	<0.002	<0.002	<0.002	0.03 (同上)	
	クロルデン	<0.002	<0.002	<0.002	0.2 (同上)	
	ヘプタクロ	<0.002	<0.002	<0.002	0.03 (同上)	
焼滓 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	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	
	アルドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
	エンドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	5	
	デイルドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
	クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01	12.5	
	ヘプタクロ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
余剰水 <sup>2)</sup> ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	BHC	<0.01	<0.01	<0.01	25	余剰水濃度が排水濃度指針 値を満足している
	DDT	<0.01	<0.01	<0.01	125	
	アルドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
	エンドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	5	
	デイルドリッ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	
	クロルデン	<0.01	<0.01	<0.01	12.5	
	ヘプタクロ	<0.01	<0.01	<0.01	2.5	

<sup>1)</sup> 指針値の考え方については、平成 13 年度報告書を参照

<sup>2)</sup> 余剰水は循環水の一部であり、系外へ排出されないため排水基準の対象外である

表 5-2 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 <sup>3</sup> <sub>N</sub> ) (O <sub>2</sub> =12%)	0.14	0.17	0.069	0.1 <sup>1)</sup>	ブランク及び Run1 では排ガス基準を 超過している
焼滓 (ng-TEQ/g)	0.000056, 0.00024	0.000024, 0	0.000029, 0.000017	3 <sup>2)</sup>	管理型最終処分場 の受入基準を満足
余剰水 <sup>3)</sup> (pg-TEQ/L)	510,600	490,470	210,340,0	-	(基準の対象外)

1) ダイオキシン類対策特別措置法で定める基準値

2) 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

3) 余剰水は循環水の一部であり、系外へ排出されない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

## 5.1.2 ロータリーキルン方式水銀廃棄物焙焼炉における試験条件

### (1) 処理対象物について

平成 14 年度及び平成 15 年度は、産業廃棄物の焼却処理施設において、POPs 等農薬および他の汚泥系廃棄物の焼却処理試験を実施した。平成 16 年度は、同じ施設において、POPs 等農薬（粉剤、瓶入り農薬）、POPs 等成分により汚染されたコンクリートガラおよび POPs 等成分により汚染された汚染水の焼却処理（混焼）試験を実施した。平成 14 年度～平成 16 年度は投入物への水銀の混入を避けて試験を実施している。

本年度試験の特長は、投入物に水銀を混入しているものを対象としたところにある。本年度は、POPs 等農薬が埋設されている場所で掘削作業を行い、試験用の投入物を調達した。農薬はコンクリートの埋設ピットに保管されていた。埋設ピット内に POPs 等農薬、有機砒素系農薬、水銀系農薬等と一緒に埋設されていたが、水分の浸入により汚泥状になっており、農薬の分別は困難な状態であった。

本年度の試験に供した含水銀 POPs 等農薬は、上記の埋設ピットから掘削し回収したものを使用した。本章では、本年度の試験に供した POPs 等農薬、水銀剤及びその他の農薬の混合物を「農薬」と称する。

### (2) 投入物の準備作業

試験に供した投入物は、埋設農薬の掘削現場でドラム缶に移した後、試験施設まで運搬した。ドラム缶内の農薬は、ドラム缶によってその種類が異なる可能性があったため、均一化が必要であった。農薬を均一化するために、下記の方法で混合・調整を行った。

- ① ドラム缶毎に梱包袋を除去した
- ② 1,870mmL×1,370mmW×330mmH のステンレス製角型容器を 6 個用意し、内 5 個を分散投入容器として使用した
- ③ 5 個の容器の農薬量が均一になり、農薬濃度も均一になるよう、1 本のドラム缶から 5 個の容器に農薬を分散投入した。さらにこの作業を継続し、12 ドラムの農薬が 5 個の容器に均一に入るようにした
- ④ 投入農薬に隗の混入がある場合は、スコップを用いて可能な限り解砕した
- ⑤ パワーシャベルのバケット部を使用して、容器ごとに試料を攪拌した。所定の攪拌時間（約 1.5～2h）経過後、容器内の 5 点からサンプルを採取し、混合状態をチェックした
- ⑥ 5 個の投入容器内の農薬を均一にした後、各容器から等量ずつ混合容器に移し、約 300kg をパワーショベルでさらに混合・攪拌作業を行った。この作業を継続して、10 点の農薬試料を調製した
- ⑦ 混合状態を確認するため、混合作業中、投入容器及び混合容器の 5 点からサンプリングを行い、均一化のチェックを行った。モニターとして、農薬中の水銀濃度を採用し、携帯型蛍光 X 線分析装置で分析した。水銀濃度がほぼ均一になった状態で、混合完了とした。混合方法は図 5-1 に示す通りである。
- ⑧ 最終的に、混合作業が終了した時点で、混合容器内の 5 点からサンプルを採取・縮分

し分析用試料とした

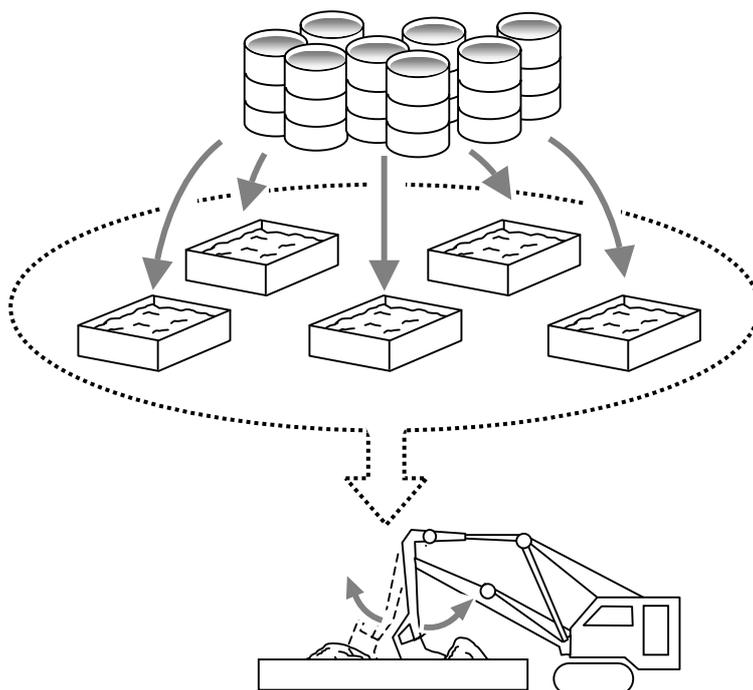


図 5-1 混合方法概念図

- ⑨ 混合農薬は、125mm×125mm×140mmH の PE 製の瓶に 2.0kg ずつ充填し、スクリューキャップをして密閉状態にし、投入に支障のないようにした

### (3) 運転条件

#### ア) 運転温度

##### ・ブランク

焙焼炉：平均 872℃ (Max915℃、Min595℃)

二次燃焼炉：平均 991℃ (Max1006℃、Min678℃)

##### ・RUN1

焙焼炉：平均 952℃ (Max973℃、Min879℃)

二次燃焼炉：平均 1002℃ (Max1010℃、Min976℃)

##### ・RUN2

焙焼炉：平均 945℃ (Max966℃、Min920℃)

二次燃焼炉：平均 1004℃ (Max1010℃、Min965℃)

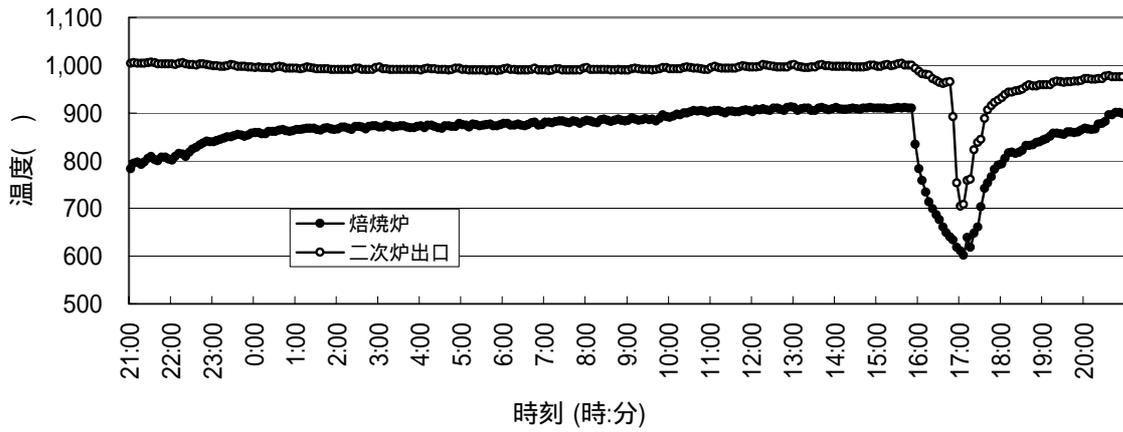


図 5-2 ブランクにおける温度条件

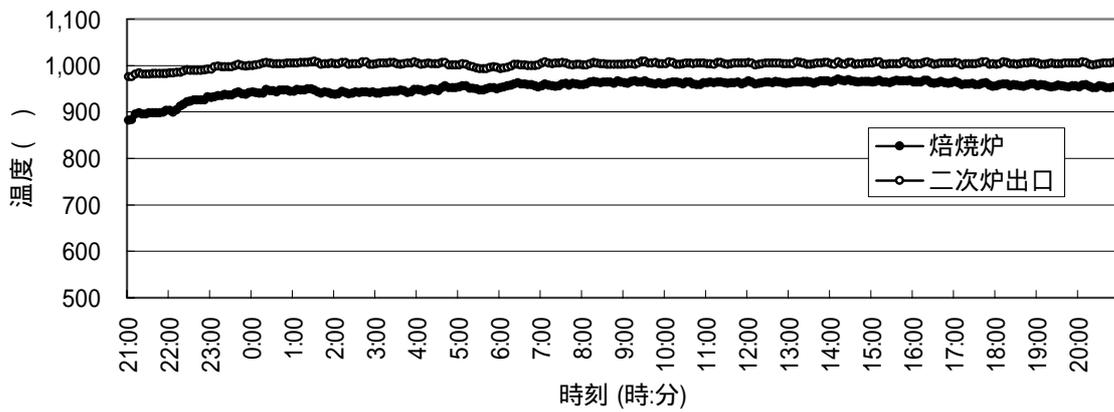


図 5-3 Run1 における温度条件

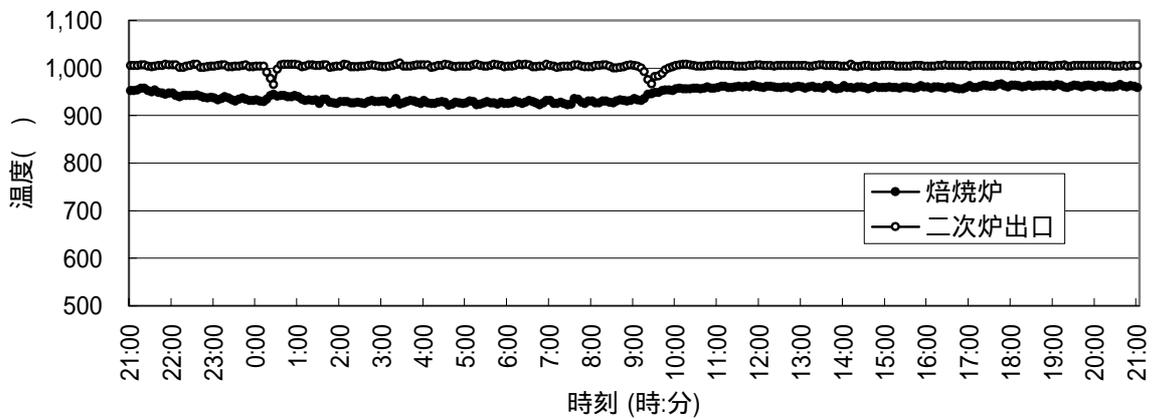


図 5-4 Run2 における温度条件

ブランクにおいて、焙焼炉及び 2 次燃焼炉の温度が一次的に急降下したことが見られる (15:58~17:39)。これは、コンプレッサのファンベルトの切断により一次炉・2 次炉バーナーが停止したためである。

また、Run2 においても 2 次燃焼炉の温度が 2 回ほど 2 次燃焼炉の温度がわずかに低下しているが、これはクリンカ除去のため一時的に 2 次炉バーナーを停止したためである。

### イ) CO 濃度の推移

試験中の排ガスにおける CO 濃度の推移は下記に示すとおりである。ブランクで一時的に CO 濃度が高くなっているが、これはコンプレッサのファンベルトが切断したためである。

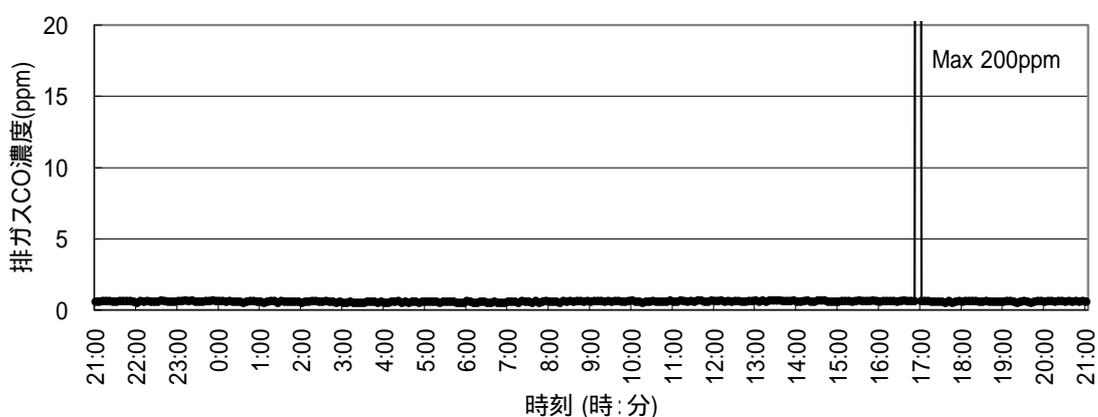


図 5-5 排ガス中の CO 濃度の推移 (ブランク)

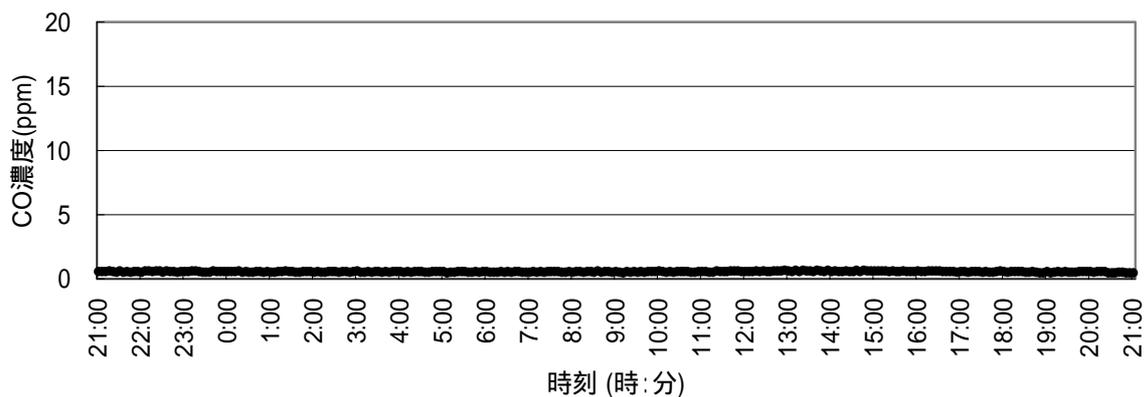


図 5-6 排ガス中の CO 濃度の推移 (Run1)

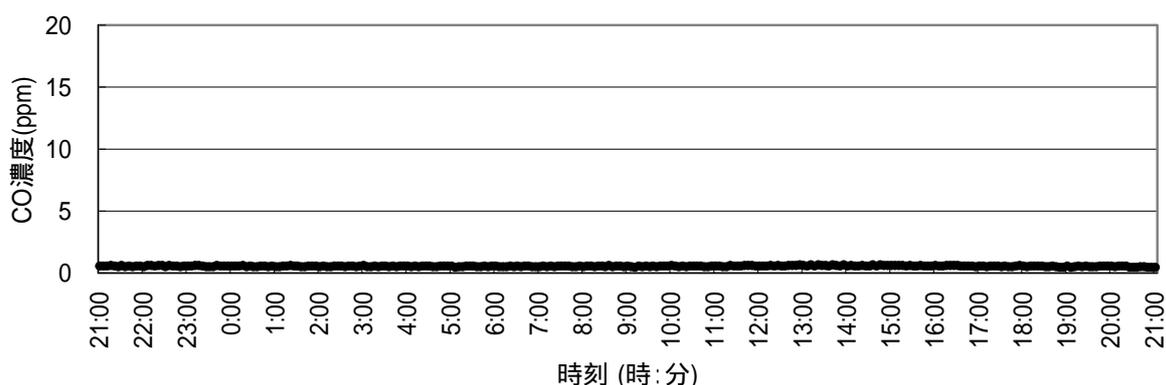


図 5-7 排ガス中の CO 濃度の推移 (Run2)

#### ウ) 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、二次燃焼炉で 3 秒となっている。

#### エ) 排ガス処理

- ・基本フロー  
急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー、湿式電気集塵機、ミストエリミネーター、活性炭塔
- ・水酸化ナトリウムの量  
急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー及び湿式電気集塵機の工程液へ注入する水酸化ナトリウム量は系内に設置されている pH 計で自動的に調整しており、酸性ガス処理量としては 80kg/h 以上の能力を持つ

#### オ) 排水処理設備

排水処理は硫化ソーダ等の添加により水銀等の不溶化を急冷塔、洗浄塔、ベンチュリースクラバー及び湿式電気集塵機の各装置で行う。工程液は急冷塔以外は液量が増加するため、順次急冷塔に送液している。急冷塔の塩素濃度が設定値以上に上昇した場合、余剰水として処理水原液タンクに送液される。余剰水は排水処理を行い、その濾液を真空蒸発処理し、蒸留水は再利用されている。このため、当施設の工程液はクローズドシステムとなっており、系外への排水の発生はない

#### (4) 測定状況

試験の際、試料を採取した地点は以下に示す。図 5-8 で採取箇所を表示した。

##### ア) 投入

- ・農薬 (水銀系農薬及び POPs 等農薬の混合物)、土壌

##### イ) 排ガス



## (5) POPs等農薬の分析方法について

### ア) 前処理

- ・ 排ガス試料の前処理は、濾紙はトルエンでソックスレー抽出を、樹脂はアセトンでソックスレー抽出を、吸収液はヘキサンによる抽出を行い、3つの液を合わせて2%DEG・アセトン溶液を添加して減圧濃縮を行い、試験試料とした。
- ・ 農薬、土壌および焙焼滓はアセトン・水で震盪抽出後、ヘキサン抽出を行い濃縮し、試験試料とした。
- ・ 余剰水は、ヘキサン抽出後脱水を行い、濃縮して試験試料とした。

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」に準拠して行った。

### イ) 精製及び測定

- ・ 試験液はフロリジルミニカラムをヘキサンで予備洗浄後、試験液を負荷しヘキサンエーテル(1:1)で溶出操作を行った。続いて2%DEG・アセトン溶液を添加して減圧濃縮し、窒素ガスにて乾固した
- ・ 乾固後、速やかにヘキサンで適宜希釈してガスクロマトグラフ( $\mu$ -ECD)に注入した

### 5.1.3 処理対象物の供給について

#### (1) 処理対象物の供給方法

本年度の試験において、処理対象物として水銀を含む POPs 等農薬（以降、「農薬」と称する）及び土壌を炉内に投入した（ブランクの条件では、農薬の投入は行っていない）。農薬は PE 製の瓶（125mm×125mm×140mmH）に充填し、スクリーキャップをして密閉状態にし、炉頂ホッパーにより炉内へ投入した。土壌については投入ホッパーにより投入した（図 5-8 参照）。

#### (2) 処理対象物の供給量

本試験でにおいて施設内に投入した供給物の量は表 5-3 にまとめた通りである。

表 5-3 水銀を含む POPs 等農薬及びその他の処理対象物の供給量

処理対象物	ブランク	Run1	Run2
	kg/day	kg/day	kg/day
A 重油	6,796	7,321	7,116
土壌（乾燥重量） <sup>1</sup>	21,828	22,825	23,075
POPs 等農薬（乾燥重量） <sup>2</sup>	0	980	1,074
農薬投入容器（PE 製瓶）	0	97	98
<b>合計供給量</b>	<b>28,624</b>	<b>31,223</b>	<b>31,363</b>
（括弧中の数字は A 重油を含まない量）	<b>(21,828)</b>	<b>(23,902)</b>	<b>(24,247)</b>

1 投入土壌の有姿重量はブランクで 22,740kg、Run1 で 24,480kg、Run2 で 24,480kg となっている

2 POPs 等農薬の有姿重量は Run1 で 1,379kg、Run2 で 1,525kg となっている

POPs 等農薬の投入量は、Run1 で 980kg、Run2 で 1,074kg となっている。また、農薬の投入のために用いた投入容器の投入量も Run1 及び Run2 でほぼ同程度である。土壌の投入量は各条件でほぼ同程度とした。

合計供給量（助燃剤である A 重油の重量の除いた場合）のうち、POPs 等農薬が占める割合は Run 1 及び Run2 でそれぞれ 4.1%、4.4%となっており、同程度の負荷となっている。

## 5.2 処理対象物の性状について

### 5.2.1 POPs等成分

本試験において、処理対象物である農薬及び土壌の POPs 等成分の分析を実施した。

#### (1) 農薬

ここで「農薬」とは、試験に投入する POPs 等農薬、水銀剤、有機砒素剤等の混合物であり、PE 製の瓶に充填し、炉内へ投入したものを意味する。農薬は、5.1.2 (2) で示した方法により混合をした後、10 検体の試料を採取した。

農薬中の POPs 等成分の濃度は表 5-4、表 5-5 でまとめた。

表 5-4 投入農薬中の POPs 等成分濃度 (Run1)、(g/kg)

		試料番号					平均値	割合 (%)
		1	2	3	4	5		
B H C	$\alpha$ -BHC	10.4	10.9	11.2	10.4	10.6	10.7	60.2
	$\beta$ -BHC	0.2	0.4	0.3	0.2	0.2	0.26	1.5
	$\gamma$ -BHC	2.1	2.2	2.2	2.3	2.1	2.18	12.3
	$\delta$ -BHC	0.5	0.6	0.5	0.5	0.5	0.52	2.9
	Total	13.2	14.1	14.1	13.4	13.4	13.66	76.9
D D T	o, p' -DDE	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0	0
	p, p' -DDE	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0	0
	o, p' -DDD	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0	0
	p, p' -DDD	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	2.3
	o, p' -DDT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.1
	p, p' -DDT	3.5	3.5	3.4	3.6	3.5	3.5	19.7
	Total	4.0	4.1	4.0	4.2	4.1	4.1	23.1
<b>合計(※)</b>		17.2	18.2	18.1	17.6	17.5	17.7	

注 ヘプタクロル、カルデソ、アルドリノ、エンドリン、ディルドリン及び HCB についても分析を実施したが定量下限値 (0.1g/kg) 以下であったため、表中に記載していない

(※) 有効数字を3桁としているため、各成分の合計と合わないことがある

表 5-5 投入農薬中の POPs 等成分濃度 (Run2)、(g/kg)

		試料番号					平均値	割合 (%)
		1	2	3	4	5		
B H C	$\alpha$ -BHC	9.2	11.1	10.5	10.6	12.3	10.74	59.7
	$\beta$ -BHC	0.2	0.3	0.4	0.2	0.3	0.28	1.6
	$\gamma$ -BHC	2.1	2.2	2.1	2.2	2.5	2.22	12.3
	$\delta$ -BHC	0.5	0.5	0.5	0.5	0.6	0.52	2.9
	Total	12.0	14.1	13.5	13.5	15.7	13.76	76.5
D D T	o, p' -DDE	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0
	p, p' -DDE	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0
	o, p' -DDD	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0
	p, p' -DDD	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	2.2
	o, p' -DDT	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.1
	p, p' -DDT	3.6	3.6	3.4	3.5	4.0	3.62	20.1
	Total	4.2	4.2	4.0	4.1	4.7	4.22	23.5
合計(※)		16.2	18.3	17.5	17.6	20.4	18.0	

注 ヘクサクロル、クロルデン、アルドリノ、エンドリノ、ディルドリノ及び HCB についても分析を実施したが定量下限値 (0.1g/kg) 以下であったため、表中に記載していない

※ 有効数字を3桁としているため、各成分の合計と合わないことがある

Run1 と Run2 では、それぞれ5つの試料の分析を行ったが、5つの試料の濃度の平均値を代表値とすることにした。農薬中の POPs 等成分濃度の平均値は Run1 で 17.7g/kg, Run2 では 17.9g/kg となっている。

POPs 等成分の構成を見ると、BHC 及び DDT しか検出されておらず、ヘクサクロル、クロルデン及びドリノ系農薬 (アルドリノ、エンドリノ、ディルドリノ) の濃度が定量下限値以下となっている。

構成比で見た場合、Run1 及び Run2 の試料で共通して、BHC が占める割合は約 77% となっており、DDT が占める割合が約 23% となっている。BHC の中でも  $\alpha$ -BHC が占める割合が一番高く (全体の約 60%)、 $\gamma$ -BHC、 $\delta$ -BHC 及び  $\beta$ -BHC も検出されている。DDT については、p, p' -DDT が占める割合が一番高い (全体の約 20%)。また、p, p' -DDD 及び p, p' -DDT もわずかながら検出されている。

また、対象とした全ての試料 (Run1 の 5 つ、Run2 の 5 つの合計で 10 試料) の構成比もほぼ同じく、準備段階の農薬の混合作業により、均一な試料が得られたことを示唆している。

## (2) 投入土壌

試験において、農薬の混焼対象物とした土壌中の POPs 等成分の測定も行った。ブランク、Run1 及び Run2 の各条件で投入した土壌は同じものであるが、各条件で試料を採取し、POPs 等成分の測定を行った。

その結果は表 5-6 でまとめた。

試験に投入した土壌からもわずかながら POPs 等成分が検出されている。試料によって差が見られるものの、BHC ( $\alpha$ 、 $\beta$ )、DDT (o, p' -DDE、o, p' -DDT、p, p' -DDT) 及びディルトリンが投入土壌より検出されている。しかし、土壌中の POPs 等成分の濃度は低く、ブランクでは 0.0023mg/kg、Run1 では 0.0057 mg/kg 及び Run2 では 0.0075 mg/kg となっている。

表 5-6 土壌中の POPs 等成分濃度 (mg/kg)

		ブランク		Run1		Run2	
		濃度	割合 (%)	濃度	割合 (%)	濃度	割合 (%)
BHC	$\alpha$ -BHC	0.0002	8.7	0.0004	7.0	<0.0002	0
	$\beta$ -BHC	0.0005	21.7	0.0004	7.0	0.0005	6.7
	$\gamma$ -BHC	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	$\delta$ -BHC	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	Total	0.0007	30.4	0.0008	14.0	0.0005	6.7
DDT	o, p' -DDE	<0.0002	0	<0.0002	0	0.0003	4.0
	p, p' -DDE	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	o, p' -DDD	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	p, p' -DDD	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	o, p' -DDT	<0.0002	0	0.0020	35.1	0.0027	36.0
	p, p' -DDT	0.0016	69.6	0.0025	43.9	0.0036	48.0
	Total	0.0016	69.6	0.0045	78.9	0.0066	88.0
ヘプタクロル	ヘプタクロル	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	ヘプタクロルエポキシド	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	Total	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
クロルテン	Cis-クロルテン	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	trans-クロルテン	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	Cis-ナノクロル	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	trans-ナノクロル	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	オキシクロルテン	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	Total	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
ドリリン系	アルドリリン	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	エンドリリン	<0.0002	0	<0.0002	0	<0.0002	0
	ディルトリン	<0.0002	0	0.0004	7.0	0.0004	5.3
	Total	<0.0002	0	0.0004	7.0	<0.0002	5.3
<b>合計(※)</b>		0.0023		0.0057		0.0075	

注意 全ての試料は n=3 で分析を実施しており、表の数字は平均値である

注意 HCB も分析の対象としたが、定量下限値 (0.0002mg/kg) 以下であったため表中に記載していない

## 5.2.2 処理対象物中のダイオキシン類の含有量

### (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（農薬、土壌）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 5-7 に示した通りである。

表 5-7 投入農薬中のダイオキシン類濃度

	農薬		土壌		
	Run1 (※)	Run2 (※)	ブランク	Run1 (※)	Run2 (※)
	pg/g-dry				
TeCDDs	260,000	280,000	2.6	16	24
PeCDDs	34,000	45,000	4.3	31	110
HxCDDs	1,600	2,000	15	120	560
HpCDDs	1,600	1,800	58	350	1,000
OCDD	57,000	62,000	280	1,000	1,300
<b>Total PCDDs</b>	<b>350,000</b>	<b>390,000</b>	<b>360</b>	<b>1,500</b>	<b>3,000</b>
TeCDFs	17,000	20,000	11	46	190
PeCDFs	4,800	5,600	23	170	670
HxCDFs	1,600	1,800	65	360	1,700
HpCDFs	3,000	3,500	160	540	1,600
OCDF	4,600	5,200	240	500	940
<b>Total PCDFs</b>	<b>31,000</b>	<b>36,000</b>	<b>500</b>	<b>1,600</b>	<b>5,100</b>
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	<b>380,000</b>	<b>420,000</b>	<b>860</b>	<b>3,200</b>	<b>8,100</b>
Co-PCB (ノンオルト)	590	670	3.2	22	59
Co-PCB (モノオルト)	31,000	35,000	9.7	48	98
<b>Total Co-PCBs</b>	<b>32,000</b>	<b>36,000</b>	<b>13</b>	<b>70</b>	<b>160</b>
<b>Total DXNs</b>	<b>410,000</b>	<b>460,000</b>	<b>880</b>	<b>3,200</b>	<b>8,300</b>

(※)2つの試料の平均値である。全ての試料はn=3で分析している

### 5.2.3 その他の成分

#### (1) 重金属類

投入物のうち、農薬についてはカドミウム、鉛、総クロム、砒素及び水銀の測定を行った。投入土壌については、水銀の含有量試験を行った。その結果は以下に示すとおりである。

農薬には水銀系農薬や有機砒素剤も含まれており、Run1 と Run2 の両方の試料で他の重金属より高濃度で検出されている。水銀については、Run1 で 291ppm、Run2 で 277ppm となっている。また、土壌においても、わずかながら水銀が検出されている。

表 5-8(1) 農薬中の重金属類濃度 (Run1)

項目	単位	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5	平均
カドミウム	mg/kg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
鉛	mg/kg	17	13	12	11	14	13
総クロム	mg/kg	74	67	87	88	84	80
砒素	mg/kg	1,583	1,717	2,017	2,137	1,417	1,774
水銀	mg/kg	273	278	310	288	307	291
水分	wt%	29.0	29.3	28.5	29.1	28.7	28.9

表 5-8(2) 農薬中の重金属類濃度 (Run2)

項目	単位	試料 6	試料 7	試料 8	試料 9	試料 10	平均
カドミウム	mg/kg	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
鉛	mg/kg	21	16	13	17	15	16
総クロム	mg/kg	89	85	80	86	84	85
砒素	mg/kg	1,480	1,680	1,313	1,910	1,803	1,637
水銀	mg/kg	286	291	283	256	270	277
水分	wt%	29	31	29	29	30	29.6

表 5-8(3) 投入土壌中の水銀濃度 (mg/kg)

	試料 1	試料 2	試料 3	平均値
ブランク	2.04	3.98	3.43	3.15
Run1	2.26	2.09	2.45	2.27
Run2	2.06	2.33	2.00	2.13

(2) PCB

投入農薬及び土壌中の PCB 濃度の測定を行った。投入農薬については Run1 及び Run2 からそれぞれ 5 つの試料を採取し、分析を実施したが、全ての試料では PCB 濃度が定量下限値 (0.05mg/kg) 以下であった。

また、試験に投入した土壌を対象に PCB の測定を行ったが、PCB 濃度が定量下限値 (0.05mg/kg) 以下であった。

### 5.3 試験中の POPs 等成分の挙動

#### 5.3.1 試験に供給された POPs 等成分

試験に供した農薬及び土壌に含まれた POPs 等成分については、5.2 (1) 及び 5.2 (2) でまとめた。ここでは、Run1 及び Run2 で炉内に供した POPs 等分量を算出した。POPs 等分量の算出は投入した農薬に含まれる POPs 等成分及び投入した土壌に含まれる POPs 等成分にわけて算出した。

表 5-9 供給物中の POPs 等分量(g)

POPs等成分		Run1		Run2	
		農薬 <sup>1)</sup>	土壌 <sup>2)</sup>	農薬 <sup>3)</sup>	土壌 <sup>4)</sup>
BHC	α-BHC	10,486	0.00913	11,534.76	0
	β-BHC	254.8	0.00913	300.72	0.011538
	γ-BHC	2,136.4	0	2,384.28	0
	δ-BHC	509.6	0	558.48	0
	Total	13,386.8	0.01826	14,778.24	0.011538
DDT	o, p' -DDE	-	0	-	0.006923
	p, p' -DDE	-	0	-	0
	o, p' -DDD	-	0	-	0
	p, p' -DDD	392	0	429.6	0
	o, p' -DDT	196	0.04565	214.8	0.062303
	p, p' -DDT	3,430	0.057063	3,887.88	0.08307
	Total	4,018	0.102713	4,532.28	0.152295
ディルトリン	-	0.00913		0.00923	
POPs成分合計		17,404.8	0.1301025	19,310.52	0.1730625
合計 (※)		17,000		19,000	

1) 表 5-4 の POPs 等成分濃度と Run1 の投入農薬量 (980kg) の掛け算により算出

2) 表 5-6 の POPs 等成分濃度と Run2 の土壌投入量 (22,825kg) の掛け算により算出

3) 表 5-5 の POPs 等成分濃度と Run1 の投入農薬量 (1074kg) の掛け算により算出

4) 表 5-6 の POPs 等成分濃度と Run2 の土壌投入量 (23,075kg) の掛け算により算出

注意 炉内供給物 (農薬、土壌) の POPs 等成分の分析で検出されていない POPs 等成分 (ヘプタクロル、クロルゲン、アルドリル、エンドリル) は表中に記載していない

※ 有効数字を 2 桁としているため合計と各成分の和が一致しない

施設内に供給された POPs 等成分は Run1 で約 17kg、Run2 で約 19kg となっており、そのほとんどが農薬由来である。

### 5.3.2 排ガス中のPOPs等成分

#### (1) 排ガス流量

ブランク、Run1 及び Run2 の条件で、2 次燃焼炉出口及び煙突前（活性炭塔出口）における排ガス中の POPs 等成分の濃度を測定した。試料採取時間は 4 時間である。この間の平均流量は以下に示すとおりである。

表 5-10 排ガスの流量 (乾- $m^3_N$  /h)

条件	2 次燃焼炉出口	煙突前
ブランク	6, 550	7, 350
Run1	6, 420	7, 360
Run2	6, 370	7, 290

#### (2) 排ガス中のPOPs等成分

2 次燃焼炉出口及び煙突前で測定した排ガス中の POPs 等成分については表 5-11 でまとめた。系外へ排出される排ガス（煙突前）については、Run1 及び Run2 の両条件で全ての POPs 等成分が定量下限値 ( $0.002 \mu g/Nm^3$ ) 以下となっている。ブランクでは農薬の投入を行っていないにも係わらず煙突前の排ガスで  $\beta$ -BHC 及び  $\delta$ -BHC がわずかながら検出されている。これは土壤に含まれた POPs 等成分の影響だと考えられる。

また、投入物である農薬及び土壤に検出されていない<sup>1)</sup>「 $\alpha$ -DDE」がブランク条件における 2 次炉燃焼ガスで排出されている。

なお、全ての条件において、排ガス中の POPs 等成分は大気の濃度指針値をクリアする濃度となっている。

表 5-11 排ガス中の POPs 等成分 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N-Dry, O}_2=12\%$ )

項目	異性体	ブランク		Run 1		Run 2	
		二次炉	スタック	二次炉	スタック	二次炉	スタック
BHC	$\alpha$ -BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.008	<0.002
	$\beta$ -BHC	0.016	0.004	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	$\gamma$ -BHC	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	0.007	<0.002
	$\delta$ -BHC	0.006	0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0.022	0.006	<0.002	<0.002	0.015	<0.002
DDT	$\alpha, p'$ -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
	$\alpha, p'$ -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
	$\alpha, p'$ -DDT	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	$p, p'$ -DDT	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ヘプタクロロ	ヘプタクロロ	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	ヘプタクロロエキストラ	0.056	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	0.056	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
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-ナノクロル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	trans-ナノクロル	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	オキシクロルデン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
ドリン系	アルドリン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	エンドリン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	ディルドリン	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	Total	<0.006	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
合計		0.218	0.006	0	0	0.015	0
合計 (補正) <sup>1)</sup>		-	0.042	-	0.04	-	0.04
HCB <sup>2)</sup>		0.140	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002

1) 分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDは定量下限値で代入した値の合計。

2) HCBは投入物にふくまれておらず、また炉内に非意図的に生成される可能性があるため別扱いとしている。

### 5.3.3 焼滓中のPOPs等成分

試験施設で発生した焙焼滓については、ブランク、Run1 及び Run2 の条件で試料採取を行い POPs 等成分の分析を行った。なお、各条件で2つの試料を採集しており、その平均値を代表値とした。表 5-12 に含有試験の結果、表 5-13 に溶出試験の結果をまとめた。焙焼滓には、POPs 等成分が検出されておらず、すべての POPs 等成分が定量下限値以下となっている。

表 5-12 焼滓中の POPs 等成分 (含有試験、mg/kg)

項目	異性体	ブランク		R u n 1		R u n 2	
		試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2
BHC	α-BHC	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	β-BHC	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	γ-BHC	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	δ-BHC	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	計	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
DDT	O, p'-DDE	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	P, p'-DDE	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	O, p'-DDD	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	P, p'-DDD	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	O, p'-DDT	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	P, p'-DDT	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
計	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	
ヘプタクロル	ヘプタクロル	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	ヘプタクロルホキソト <sup>1)</sup>	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	計	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	trans-クロルデン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	Cis-ナノクロル	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	trans-ナノクロル	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	オキシクロルデン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	計	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
ドリン系	アルドリン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	エンドリン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	ディルドリン	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
	計	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002
合計		0	0	0	0	0	0
合計 (補正) <sup>1)</sup>		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
HCB <sup>2)</sup>		<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002	<0.0002

1) 分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDは定量下限値で代入した値の合計。

2) HCB は投入物にふくまれておらず、また炉内に非意図的に生成される可能性があるため別扱いとしている。

表 5-13 焼滓中の POPs 等成分 (溶出試験、 $\mu\text{g}/\ell$ )

項目	異性体	ブランク		R u n 1		R u n 2	
		試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2
BHC	$\alpha$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\beta$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\gamma$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\delta$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DDT	<i>o,p'</i> -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	<i>p,p'</i> -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	<i>o,p'</i> -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	<i>p,p'</i> -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	<i>o,p'</i> -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	<i>p,p'</i> -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06
ヘプタクロル	ヘプタクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ヘプタクロルエキソ	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
クロルデン	Cis-クロルデン	<0.01	<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	<0.01
	Cis-ナノクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	trans-ナノクロル	<0.01	<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	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ドリソ系	アルドリソ	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	エンドリソ	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ディルドリソ	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
合計	0	0	0	0	0	0	
HCB <sup>1)</sup>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	

1) HCBは投入物にふくまれず、また炉内に日意図的に生成されて可能性があるため別扱いとしている。

また、各条件で発生した焼滓の量は表 5-14 でまとめた。

表 5-14 焼滓の発生量 (kg/day)

	ブランク	Run1	Run2
発生量	20,209	22,980	23,110

### 5.3.4 排水中のPOPs等成分

当施設から系外へ排出される排水は存在しないためクローズドシステムとなっている。排ガス処理装置の循環水の一部が余剰水として処理水原液タンクへ送液される部分があり、POPs等成分の分解率の検証のため余剰水中のPOPs等成分を用いることとした。余剰水は排水処理を行い、その濾液を真空蒸発処理され蒸留水は施設内で最利用されている。余剰水中のPOPs等成分は表5-15に示した。

表5-15 余剰水中のPOPs等成分 ( $\mu\text{g}/\text{l}$ )

項目	異性体	ブランク		Run1		Run2		終了後
		試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	
BHC	$\alpha$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\beta$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\gamma$ -BHC	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$\delta$ -BHC	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
DDT	$o, p'$ -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$p, p'$ -DDE	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$o, p'$ -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$p, p'$ -DDD	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$o, p'$ -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	$p, p'$ -DDT	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.06
ヘブ タク ロ ル	ヘブタクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ヘブタクロルホキソト	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.02
カ ロ レ ン	Cis-クロルデン	<0.01	<0.01	<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	<0.01	<0.01
	Cis-ナノクロル	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	trans-ナノクロル	<0.01	<0.01	<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	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ド リ ン 系	アルドリン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	エンドリン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	ディルドリン	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	Total	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
合計		0.06	0	0	0	0	0	0
合計 (補正) <sup>1)</sup>		0.25	0.20	0.20	0.20	0.20	0.2	-
HCB <sup>2)</sup>		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

1) 分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDは定量下限値で代入した値の合計。

2)HCBは投入物にふくまれておらず、また炉内に非意図的に生成されて可能性があるため別扱いとしている。

ブランク、Run1、Run2の各条件で2つの試料を採取しているが、Run1及びRun2では全ての試料におけるPOPs等成分は定量下限値 ( $0.01\mu\text{g}/\text{l}$ ) 以下となっている。ブランク条件では $\delta$ -BHCが検出されているが、これは土壌中に含まれたPOPs等成分によるものと考え

られる。また、余剰水についてはタイムラグの影響を考慮して試験終了後（Run 2 終了 12 時間後）にも試料採取を行い POPs 等成分の分析を実施したが、全ての POPs 等成分は定量下限値以下となっている。

## 5.4 試験中のダイオキシン類の挙動

### 5.4.1 排ガス中のダイオキシン類

ブランク、Run1 及び Run2 の各条件で 2 次燃焼炉及び煙突排ガスの試料を採取し、ダイオキシン類の分析を実施した。

#### (1) ダイオキシン類の実測濃度

排ガス（2 次燃焼炉出口ガス、煙突前排ガス）におけるダイオキシン類濃度（実測値）は表 5-16 にまとめた。全ての条件において、2 次燃焼炉出口におけるダイオキシン類濃度よりも煙突前排ガス（表中はスタックと表示）における濃度が大きくなっており、排ガス処理装置でダイオキシン類が再合成されている可能性を示唆している。

表 5-16 燃焼ガス（2 次燃焼炉出口）におけるダイオキシン類濃度（実測値、ng/m<sup>3</sup>N）

	ブランク		R u n 1		R u n 2	
	二次炉出口	スタック	二次炉出口	スタック	二次炉出口	スタック
TeCDDs	0.63	1.8	0.030	1.8	0.082	0.67
PeCDDs	0.12	0.63	0.0051	0.68	0.0023	0.25
HxCDDs	0.008	0.19	0.007	0.25	0.001	0.081
HpCDDs	0.003	0.051	0.005	0.075	N. D.	0.018
OCDD	N. D.	0.024	0.011	0.043	N. D.	N. D.
<b>Total PCDDs(※)</b>	0.76	2.7	0.058	2.9	0.086	1.0
TeCDFs	0.26	4.6	0.52	5.5	0.088	2.4
PeCDFs	0.052	2.4	0.032	3.0	0.011	1.3
HxCDFs	0.017	1.0	0.024	1.4	0.007	0.51
HpCDFs	0.005	0.30	0.010	0.38	N. D.	0.14
OCDF	N. D.	0.040	N. D.	0.052	N. D.	0.020
<b>Total PCDFs(※)</b>	0.33	8.4	0.58	10	0.11	4.3
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	1.1	11	0.64	13	0.19	5.4
Co-PCB (ノンオルト)	0.056	0.36	0.061	0.45	0.044	0.21
Co-PCB (モノオルト)	0.061	0.89	0.027	1.0	0.040	0.45
<b>Total Co-PCBs(※)</b>	0.12	1.2	0.088	1.5	0.088	0.66
<b>Total DXNs(※)</b>	1.2	12	0.73	15	0.28	6.1

(※)PCDDs、PCDFs、Co-PCB 及び Total-DXNs の各 total 値は有効数字を二桁としているため各異性体の和とは一致しない

(2) ダイオキシン類の毒性等量

排ガスにおけるダイオキシン類濃度（毒性等量）は表 5-17 にまとめた。

表 5-17 排ガス中のダイオキシン類濃度（毒性等量、ng-TEQ/m<sup>3</sup>N-Dry, O<sub>2</sub>=12%）

項目	ブランク		Run1		Run2	
	二次炉出口	スタック	二次炉出口	スタック	二次炉出口	スタック
2,3,7,8-TeCDD	0	0.0056	0	0.0052	0	0.0027
1,2,3,7,8-PeCDD	0	0.015	0	0.017	0	0.0078
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0	0.0006	0	0.0008	0	0
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0	0.0013	0	0.0017	0	0.0006
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0	0.0010	0	0.0013	0	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0	0.00028	0	0.00038	0	0.00009
OCDD	0	0.0000026	0	0.0000044	0	0
<b>Total PCDDs</b>	0	0.024	0	0.026	0	0.011
2,3,7,8-TeCDF	0.0004	0.0079	0	0.0095	0	0.0045
1,2,3,7,8-PeCDF	0	0.0044	0	0.0050	0	0.0022
2,3,4,7,8-PeCDF	0.0013	0.060	0	0.075	0	0.029
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0	0.011	0	0.014	0	0.0057
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0	0.011	0	0.013	0	0.0051
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0	0	0	0.0009	0	0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0	0.0071	0	0.0080	0	0.0030
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0	0.0019	0	0.0024	0	0.00085
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0	0.00024	0	0.00030	0	0.00011
OCDF	0	0.0000043	0	0.0000053	0	0.0000020
<b>Total PCDFs</b>	0.0017	0.10	0	0.13	0	0.050
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	0.0017	0.13	0	0.15	0	0.062
3,4,4',5'-TeCB (#81)	0	0.0000061	0	0.0000071	0	0.0000036
3,3',4,4'-TeCB (#77)	0.0000045	0.000016	0.0000046	0.000019	0.0000036	0.0000088
3,3',4,4',5'-PeCB (#126)	0.0004	0.013	0.0006	0.017	0	0.0073
3,3',4,4',5,5'-HxCB (#169)	0	0.00031	0	0.00037	0	0.00016
<b>Total ノンオルト体</b>	0.00040	0.013	0.00060	0.017	0.0000036	0.0075
2',3,4,4',5'-PeCB (#123)	0	0.0000036	0	0.0000038	0	0.0000016
2,3',4,4',5'-PeCB (#118)	0.0000033	0.000036	0	0.000038	0.0000020	0.000017
2,3,3',4,4'-PeCB (#105)	0.0000021	0.000021	0.0000014	0.000023	0.0000013	0.0000099
2,3,4,4',5'-PeCB (#114)	0	0.000025	0.00000094	0.000025	0	0.000014
2,3',4,4',5,5'-HxCB (#167)	0	0.00000059	0	0.00000066	0	0.0000029
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#156)	0.0000020	0.000065	0	0.000080	0	0.000033
2,3,3',4,4',5'-HxCB (#157)	0	0.000027	0	0.000032	0	0.000014
2,3,3',4,4',5,5'-HpCB (#189)	0	0.0000057	0	0.0000075	0	0.0000028
<b>Total モノオルト体</b>	0.0000074	0.00018	0.0000023	0.00021	0.0000033	0.000092
<b>Total Co-PCBs</b>	0.00041	0.014	0.00061	0.018	0.0000069	0.0076
<b>Total DXNs<sup>1)</sup></b>	0.0021	0.14	0.00061	0.17	0.0000069	0.069

1) 各異性体の DXNs 量を有効数字二桁としており、各異性体の合計とは一致しない

全ての条件において、2次燃焼炉出口の燃焼ガスよりも煙突前の排ガスにおけるダイオキシン類濃度が高くなっており、当施設内でダイオキシン類の再合成が確認できる。

ブランク及び Run1 の条件では、ダイオキシン類濃度がダイ特法が定める排ガス基準 (0.1ng-TEQ/m<sup>3</sup>N) を超過している。

実証試験の実施施設において、通常の操業時は2次燃焼炉温度が800℃程度となっており、後段の急冷塔及び排ガス処理装置の能力もこの温度領域を想定して設定されている。しかし、実証試験時は2次燃焼炉の温度は通常より200℃も高い温度で試験を実施した。そのため、急冷塔に流入する排ガスの温度が通常よりも高くなっていると考えられる。通常の操業時は急冷塔で排ガスの温度が一気に80℃程度にまで落ちるが、実証試験時は流入ガスの温度が高かったため、冷却効果が小さかったと考えられる。ダイオキシン類は200～500℃の温度領域で再合成すると言われており、本実証試験においても、急冷塔において、排ガスが一気に80℃まで落ちず、ダイオキシン類が再合成する温度領域にガスが滞留する時間が長くなってしまい、ダイオキシン類が生成されてしまった可能性が高い。

#### 5.4.2 焙焼滓中のダイオキシン類

##### (1) ダイオキシン類の実測濃度

試験期間中の焙焼滓中のダイオキシン類の実測濃度は表5-18でまとめた。分析はn=3で実施しており、表5-18ではその最大値を示している。

表5-18 焙焼滓中のダイオキシン類濃度 (実測濃度、ng/g)

	ブランク		R u n 1		R u n 2	
	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2
TeCDDs	0.0033	0.17	0.0026	0.0003	0.0003	N. D.
PeCDDs	N. D.	0.026	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
HxCDDs	N. D.	0.0020	N. D.	0.0005	0.0010	N. D.
HpCDDs	0.012	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
OCDD	0.036	0.061	N. D.	N. D.	N. D.	0.002
<b>Total PCDDs</b>	<b>0.051</b>	<b>0.26</b>	<b>0.0026</b>	<b>0.0008</b>	<b>0.0017</b>	<b>0.002</b>
TeCDFs	0.0063	0.018	0.0022	0.0011	0.0020	0.0008
PeCDFs	0.0015	0.014	0.0013	0.0017	0.0028	0.0018
HxCDFs	N. D.	0.0053	0.0022	0.0019	0.0046	0.0022
HpCDFs	0.010	0.010	0.003	0.0023	0.0048	0.0025
OCDF	0.026	0.008	N. D.	0.0013	N. D.	0.0013
<b>Total PCDFs</b>	<b>0.044</b>	<b>0.055</b>	<b>0.011</b>	<b>0.0083</b>	<b>0.014</b>	<b>0.0085</b>
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	<b>0.095</b>	<b>0.31</b>	<b>0.013</b>	<b>0.0091</b>	<b>0.016</b>	<b>0.010</b>
Co-PCB (ノンオルト)	N. D.	0.0014	0.0009	N. D.	N. D.	N. D.
Co-PCB (モノオルト)	0.0015	0.014	0.0031	0.0003	0.004	0.0004
<b>Total Co-PCBs</b>	<b>0.0015</b>	<b>0.015</b>	<b>0.0040</b>	<b>0.0003</b>	<b>0.004</b>	<b>0.0004</b>
<b>DXNs (※)</b>	<b>0.097</b>	<b>0.33</b>	<b>0.015</b>	<b>0.0094</b>	<b>0.020</b>	<b>0.011</b>

(※)PCDDs、PCDFs、Co-PCB及びTotal-DXNsの各total値は有効数字を二桁としているため各異性体の和とは一致しない

(2) ダイオキシン類の毒性等量

焼滓中のダイオキシン類の毒性等量は表 5-19 でまとめた。焼滓中のダイオキシン類濃度は、管理型最終処分場における受け入れ基準を満足している結果となっている。

表 5-19 焼滓中のダイオキシン類濃度 (毒性等量、ng-TEQ/g)

	ブランク		Run 1		Run 2	
	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2
2, 3, 7, 8-TeCDD	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	0	0	0	0	0	0
OCDD	0.0000036	0.0000061	0	0	0	0
<b>Total PCDDs</b>	0.0000036	0.0000061	0	0	0	0
2, 3, 7, 8-TeCDF	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	0	0.00018	0	0	0	0
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	0	0.00012	0	0	0	0
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	0	0	0	0	0	0
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	0	0	0	0	0	0
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	0.00005	0.00005	0.000024	0	0.000029	0.000017
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	0	0	0	0	0	0
OCDF	0.0000026	0.0000008	0	0	0	0
<b>Total PCDFs</b>	0.000053	0.000023	0.000024	0	0.000029	0.000017
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	0.000056	0.000024	0.000024	0	0.000029	0.000017
3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0	0	0	0	0	0
3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0	0	0	0	0	0
3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	0	0	0	0	0	0
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0	0	0	0	0	0
<b>Total ノンオルト体</b>	0	0	0	0	0	0
2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0	0	0	0	0	0
2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0	0.0000011	0	0	0	0
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0	0	0	0	0	0
2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0	0	0	0	0	0
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0	0	0	0	0	0
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0	0	0	0	0	0
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#157)	0	0	0	0	0	0
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0	0	0	0	0	0
<b>Total モノオルト体</b>	0	0.0000011	0	0	0	0
<b>Total Co-PCBs</b>	0	0.0000011	0	0	0	0
<b>Total DXNs 1)</b>	0.000056	0.000024	0.000024	0	0.000029	0.000017

1) 各異性体の DXNs 量を有効数字二桁としており、各異性体の合計とは一致しない

### 5.4.3 余剰水中のダイオキシン類

当施設において、余剰水は系外へ排出されないが、参考のため余剰水中のダイオキシン類の濃度も測定した。POPs等成分と同様、ブランク、Run1、Run2に加え、試験終了12時間後の試料もサンプリングの対象とした。

#### (1) ダイオキシン類の実測濃度

余剰水中のダイオキシン類の濃度は表5-20でまとめた。

表5-20 余剰水中のダイオキシン類濃度（実測値、pg/l）

	ブランク		R u n 1		R u n 2		試験終了 12時間後
	試料1	試料2	試料1	試料2	試料1	試料2	
TeCDDs	2,600	2,400	1,800	2,100	990	10,000	5,400
PeCDDs	1,500	1,700	1,300	1,300	560	8,000	3,600
HxCDDs	1,000	1,400	1,100	1,000	430	8,800	3,700
HpCDDs	600	930	800	670	280	6,700	2,700
OCDD	350	570	470	400	170	4,400	1,900
<b>Total PCDDs</b>	<b>6,100</b>	<b>7,000</b>	<b>5,500</b>	<b>5,400</b>	<b>2,400</b>	<b>38,000</b>	<b>17,000</b>
TeCDFs	7,200	6,100	4,600	5,100	2,500	23,000	11,000
PeCDFs	6,500	7,200	5,800	5,800	2,600	35,000	16,000
HxCDFs	8,300	6,900	5,500	5,000	2,100	46,000	19,000
HpCDFs	3,600	5,300	4,500	3,800	1,600	44,000	18,000
OCDF	1,600	2,600	2,200	1,800	760	25,000	9,700
<b>Total PCDFs</b>	<b>24,000</b>	<b>28,000</b>	<b>23,000</b>	<b>22,000</b>	<b>9,600</b>	<b>170,000</b>	<b>73,000</b>
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	<b>30,000</b>	<b>35,000</b>	<b>28,000</b>	<b>27,000</b>	<b>12,000</b>	<b>210,000</b>	<b>90,000</b>
Co-PCB (ノオルト)	480	450	350	390	190	1,400	650
Co-PCB (モノオルト)	700	680	480	540	270	2,100	1,000
<b>Total Co-PCBs</b>	<b>1,200</b>	<b>1,100</b>	<b>830</b>	<b>930</b>	<b>460</b>	<b>3,600</b>	<b>1,700</b>
<b>DXNs <sup>1)</sup></b>	<b>34,000</b>	<b>36,000</b>	<b>29,000</b>	<b>28,000</b>	<b>12,000</b>	<b>210,000</b>	<b>93,000</b>

1) 各異性体のDXNs量を有効数字二桁としており、各異性体の合計とは一致しない

#### (2) ダイオキシン類の毒性等量

余剰水中のダイオキシン類濃度は表5-21でまとめた。余剰水は、排水基準の対象外であるが、ダイ特法が定める排水基準（10pg-TEQ/L）と比較した場合、基準を超過する濃度となっている。2次燃焼炉で再合成されたダイオキシン類は工程液へと移行し、結果的に余剰水の濃度を大きくしていると考えられる。

表 5-21 余剰水中のダイオキシン類濃度（毒性等量、pg-TEQ/l）

項目	ブランク		R u n 1		R u n 2		試験終了 12 時間後
	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	
2, 3, 7, 8-TeCDD	7.7	7.7	6.3	7.1	3.1	32	11
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	43	48	39	41	18	260	120
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	3.6	4.9	4.3	3.7	1.6	31	13
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	7.6	9.8	8.1	7.3	3.2	61	26
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD	6.9	9.4	8.1	6.8	3.0	57	25
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	3.3	5.0	4.3	3.6	1.5	36	14
OCDD	0.035	0.057	0.047	0.040	0.077	0.44	0.19
<b>Total PCDDs</b>	72	85	70	70	30	480	210
2, 3, 7, 8-TeCDF	15	14	10	12	6.1	52	25
1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	11	12	10	9.5	4.3	65	28
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	210	230	190	190	90	1100	490
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	57	74	59	54	22	470	190
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	53	68	56	49	21	460	200
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	5.0	6.7	5.5	5.2	2.2	50	19
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	45	61	50	46	20	390	160
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	21	29	25	21	8.9	240	97
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	3.7	5.7	4.8	4.0	1.6	47	19
OCDF	0.16	0.26	0.22	0.18	0.076	2.5	0.97
<b>Total PCDFs</b>	420	500	410	390	180	2900	1200
<b>Total (PCDDs+PCDFs)</b>	490	590	480	460	210	3400	1400
3, 4, 4', 5-TeCB (#81)	0.0071	0.0058	0.0045	0.0051	0.0026	0.017	0.0074
3, 3', 4, 4'-TeCB (#77)	0.019	0.016	0.012	0.014	0.0072	0.043	0.021
3, 3', 4, 4', 5-PeCB (#126)	20	18	13	15	7.1	59	26
3, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#169)	0.55	0.59	0.46	0.46	0.22	2.6	1.1
<b>Total ノンオルト体</b>	21	19	13	15	7.3	62	27
2', 3, 4, 4', 5-PeCB (#123)	0.0029	0.0024	0.0018	0.0019	0.00095	0.0068	0.0033
2, 3', 4, 4', 5-PeCB (#118)	0.022	0.019	0.013	0.016	0.0082	0.053	0.026
2, 3, 3', 4, 4'-PeCB (#105)	0.016	0.015	0.0099	0.012	0.0061	0.037	0.018
2, 3, 4, 4', 5-PeCB (#114)	0.020	0.017	0.013	0.014	0.0070	0.046	0.021
2, 3', 4, 4', 5, 5'-HxCB (#167)	0.00045	0.00044	0.00032	0.00034	0.00015	0.0016	0.00073
2, 3, 3', 4, 4', 5-HxCB (#156)	0.060	0.055	0.040	0.045	0.021	0.20	0.090
2, 3, 3', 4, 4', 5'-HxCB (#157)	0.026	0.024	0.018	0.019	0.0090	0.080	0.038
2, 3, 3', 4, 4', 5, 5'-HpCB (#189)	0.0071	0.0079	0.0061	0.0059	0.0026	0.039	0.017
<b>Total モノオルト体</b>	0.15	0.14	0.10	0.11	0.055	0.46	0.21
<b>Total Co-PCBs</b>	21	19	14	16	7.4	62	27
<b>Total DXNs</b>	510	600	490	470	210	3,400	1,500

1) 各異性体の DXNs 量を有効数字二桁としており、各異性体の合計とは一致しない

## 5.5 その他の成分について

### 5.5.1 排ガス成分について

排ガス成分（ばいじん、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>及び重金属等）の基準値との比較を表 5-22 に示した。測定の対象としていたばいじん、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>（k 値）及び HCl 濃度は大気汚染防止法が定める基準値をクリアしている。また、排ガス中の水銀濃度も、試験施設の自主管理基準値である濃度（0.04 mg/m<sup>3</sup>N）をクリアしている。

表 5-22 排ガス中の各成分濃度

項目	単位	ブランク		Run1		Run2		規制値
		二次炉	スタック	二次炉	スタック	二次炉	スタック	
カドミウム	mg/m <sup>3</sup> N	0.17	<0.001	0.16	<0.001	0.18	<0.001	-
鉛	mg/m <sup>3</sup> N	0.15	0.012	0.36	0.014	0.51	0.015	-
総クロム	mg/m <sup>3</sup> N	0.86	0.014	0.24	0.020	0.21	0.019	-
砒素	mg/m <sup>3</sup> N	0.08	0.013	0.27	<0.001	0.45	0.031	-
水銀	mg/m <sup>3</sup> N	0.15	0.014	1.26	0.022	1.54	0.037	0.04 <sup>1)</sup>
ばいじん	g/m <sup>3</sup> N	2.13	<0.0005	3.13	<0.0005	3.33	<0.0005	0.04 <sup>2)</sup>
窒素酸化物	Vol-ppm	110	91	103	92	103	88	250 <sup>2)</sup>
硫黄酸化物	Vol-ppm	37	<0.1	123	<0.1	142	<0.1	-
	(K 値)		(<0.01)		(<0.01)		(<0.01)	17.5 <sup>2)</sup>
塩化水素	mg/m <sup>3</sup> N	230	2.3	360	1.1	400	1.1	700 <sup>2)</sup>

1) 試験施設の自主管理基準値

2) 大気汚染防止法が定める基準値

### 5.5.2 焼滓中の成分について

焼滓については重金属類の含有試験及び溶出試験等を実施した。各成分の含有試験結果は表 5-23、溶出試験結果及び基準値との比較は表 5-24 でまとめた。

表 5-23 焼滓中の重金属等の含有試験の結果

項目	単位	ブランク		R u n 1		R u n 2		基準値*1
		試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	
カドミウム	mg/kg	7.4	5.6	1.5	2.3	2.5	2.4	-
鉛		34.7	63.3	19.0	20.7	25.3	54.7	-
総クロム		3.5	2.7	3.5	7.1	10.7	9.4	-
砒素		3.3	9.1	22.3	20.7	20.7	28.3	-
水銀		2.59	3.30	2.30	2.15	2.43	2.48	-
熱灼減量	w t %	0.02	0.04	0.11	0.02	0.02	0.04	10 <sup>1)</sup>

1) 廃掃法による焼却炉維持管理基準

表 5-24 焼滓中の重金属等の溶出試験の結果 (mg/l)

項目	ブランク		Run1		Run2		基準値 <sup>1)</sup>
	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	試料 1	試料 2	
カドミウム	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.3
鉛	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.3
総クロム	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-
六価クロム	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	1.5
砒素	0.013	0.007	0.064	0.072	0.063	0.097	0.3
水銀	0.0005	<0.0005	0.0006	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.005

1) 管理型最終処分場の受け入れ基準

焼滓中の重金属類の濃度は、管理型最終処分場における受け入れ基準を満足する結果となっている。当施設で発生する焼滓中の重金属類等の濃度は管理型最終処分場の受け入れ基準をクリアしていることを確認した上、管理型最終処分場へ投入される。

### 5.5.2 余剰水中の成分について

余剰水中の重金属類等の濃度は表 5-25 でまとめた。POPs 等成分やダイオキシン類と同様、Run2 終了 12 時間後も重金属類等の測定を行った。

塩素イオン、クロム、砒素及び水銀については、時間の経過（ブランク⇒Run1⇒Run2）とともに濃度が増加する傾向が見られた。余剰水中の重金属類は投入農薬由来のものと考えられるが、焙焼炉で揮発したものが燃焼ガス（排ガス）から工程液へ移行し、工程液（及び余剰水）へ蓄積していと考えると考えられる。

表 5-25 余剰水中の重金属類等の濃度

項目	単位	ブランク		Run 1		Run 2		終了 12 時間後	排水基準値 (※)
		①	②	①	②	①	②		
pH	pH	7.6	6.5	6.7	5.7	6.4	6.4	9.3	5.8~8.6
温度	℃	20	20	20	20	20	20	20	--
SS	mg/L	8.8	7.6	29.0	7.4	11.2	7.6	21.0	--
塩素イオン		2,750	3,230	4,540	6,430	8,150	9,200	9,300	--
カドミウム		0.46	3.33	1.91	2.32	2.59	2.42	0.35	0.1
鉛		0.051	0.081	0.553	0.091	0.066	0.047	0.068	0.1
総クロム		0.17	0.22	0.25	0.28	0.36	0.36	0.38	2
六価クロム		0.09	0.12	0.14	0.18	0.27	0.27	0.29	0.5
砒素		0.09	0.11	0.12	0.41	0.27	0.49	0.40	0.1
水銀		0.52	0.82	2.12	4.56	6.11	9.31	9.63	0.005

網掛表示：時間とともに濃度が増加する傾向にある項目

( )：余剰水は基準値の対象外であるが、参考のため比較している。

当施設では、余剰水は排水処理を行い、その濾液を真空加熱蒸発処理し、蒸留水は再利用している。回収スラッジは別の焙焼炉で再処理されるため系外への排出はない

## 5.6 施設全体における物質収支の整理と分解率の解析

### 5.6.1 施設全体におけるPOPs等成分の物質収支

(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 5-26～表 5-28 に整理した。

表 5-26 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	$\text{m}^3_{\text{n}} / \text{hr}$	7,350
POPs 等成分濃度	$\mu \text{g} / \text{m}^3_{\text{n}}$	0.006 (0.042)
DXNs 濃度 (実測)	$\text{ng} / \text{m}^3_{\text{n}}$	12
DXNs 濃度 ( $\text{O}_2$ 12%換算 TEQ)	$\text{ng} \text{-TEQ} / \text{m}^3_{\text{N}}$	0.14
POPs 等成分総排出量	g	0.0010584 (0.007409)
ダイオキシン類総排出量	$\text{ng} \text{-TEQ}$	24,696

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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 5-27 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	$\text{m}^3_{\text{n}} / \text{hr}$	7,360
POPs 等成分濃度	$\mu \text{g} / \text{m}^3_{\text{n}}$	0 (0.04)
DXNs 濃度 (実測)	$\text{ng} / \text{m}^3_{\text{n}}$	15
DXNs 濃度 ( $\text{O}_2$ 12%換算 TEQ)	$\text{ng} \text{-TEQ} / \text{m}^3_{\text{N}}$	0.17
POPs 等成分総排出量	g	0(0.007066)
ダイオキシン類総排出量	$\text{ng} \text{-TEQ}$	30,028.8

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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 5-28 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 <sup>3</sup> <sub>n</sub> /hr	7, 290
POPs 等成分濃度	μg / m <sup>3</sup> <sub>n</sub>	0 (0.04)
DXNs 濃度 (実測)	ng / m <sup>3</sup> <sub>n</sub>	6.1
DXNs 濃度 (O <sub>2</sub> 12%換算 TEQ)	ng -TEQ / m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	0.069
POPs 等成分総排出量	g	0 (0.006998)
ダイオキシン類総排出量	ng -TEQ	12, 072. 24

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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) 焼滓経由のPOPs等成分およびダイオキシン類の系外への総排出量

焼滓に含まれ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 5-29～表 5-31 に整理した。

表 5-29 POPs 等農薬成分、DXNs の排出 (ブランク)

	単位	焼滓
燃え殻の排出量	kg	20, 209
POPs 等成分濃度	mg/kg	0 (0.004)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	0.21 <sup>1)</sup>
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.000148 <sup>1)</sup>
POPs 等成分総排出量	g	0 (0.080836)
ダイオキシン類総排出量	ng -TEQ	2, 990. 9

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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

<sup>1)</sup> 2つの試料の平均値

表 5-30 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 1)

	単位	焼滓
燃え殻の排出量	kg	22,980
POPs 等成分濃度	mg/kg	0(0.004)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	0.0122 <sup>1)</sup>
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.000012 <sup>1)</sup>
POPs 等成分総排出量	g	0(0.09192)
ダイオキシン類総排出量	ng -TEQ	275.76

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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

<sup>1)</sup> 2つの試料の平均値

表 5-31 POPs 農薬成分、DXNs の排出 (Run 2)

	単位	焼滓
燃え殻の排出量	kg	23,110
POPs 等成分濃度	mg/kg	0(0.004)
DXNs 濃度 (実測)	ng/g	0.0155
DXNs 濃度 (TEQ)	ng -TEQ/g	0.000023
POPs 等成分総排出量	g	0(0.09244)
ダイオキシン類総排出量	ng -TEQ	531.53

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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) 余剰水経由による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、余剰水経由で系外へPOPs等成分及びダイオキシン類の排出はないが、分解率の計算のため、系外へ排出されると想定し計算を行う。

表 5-32 POPs 等成分、DXNs の排出 (ブランク)

	単位	余剰水
水量	l	55, 770
POPs 等成分濃度	$\mu\text{g}/\text{l}$	0.03(0.225)
DXNs 濃度 (実測)	$\text{pg}/\text{l}$	35, 000
DXNs 濃度 (TEQ)	$\text{pg-TEQ}/\text{l}$	555
POPs 等成分総排出量	g	0.001673(0.01255)
ダイオキシン類総排出量	$\text{ng-TEQ}$	30, 952

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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 5-33 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 1)

	単位	余剰水
水量	l	55, 150
POPs 等成分濃度	$\mu\text{g}/\text{l}$	0(0.2)
DXNs 濃度 (実測)	$\text{pg}/\text{l}$	28, 500
DXNs 濃度 (TEQ)	$\text{pg-TEQ}/\text{l}$	480
POPs 等成分総排出量	g	0(0.01103)
ダイオキシン類総排出量	$\text{ng-TEQ}$	26, 472

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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 5-34 POPs 等成分、DXNs の排出 (Run 2)

	単位	余剰水
水量	l	54,490
POPs 等成分濃度	$\mu\text{g}/\text{l}$	0(0.2)
DXNs 濃度 (実測)	$\text{pg}/\text{l}$	111,000
DXNs 濃度 (TEQ)	$\text{pg-TEQ}/\text{l}$	2,450
POPs 等成分総排出量	g	0(0.010898)
ダイオキシン類総排出量	ng -TEQ	133,500

※分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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

### 5.6.2 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 5-35 のとおりである。

表 5-35 POPs 等成分物質収支

		POPs 等成分総量 (g)	
		Run1	Run2
投入量 <sup>1)</sup>		$17 \times 10^3$	$19 \times 10^3$
排出 <sup>2)</sup>	排ガス	0(0.007066)	0(0.006998)
	焼滓	0(0.09192)	0(0.09244)
	余剰水	0(0.01103)	0(0.010898)
	排出合計	0(0.110016)	0(0.110336)
分解率		100(>99.9993)	100(>99.9994)

<sup>1)</sup> 農薬及び土壌に含まれている POPs 等成分量の合計

<sup>2)</sup> 分解率の検証のため、排出側の定量下限値以下及びNDを、①ゼロで代入、②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) 施設から水銀の排出量

試験期間中における系外への水銀の排出量は表 5-36 にまとめた。Run1 及び Run2 における土壌及び農薬由来の水銀投入量は 683.63g となっている。これに対し、Run1 と Run2 の水銀の排出量は 108.23g となっており、投入量に対して 17.29%が系外へ排出された結果となっている（余剰水や排ガス処理装置の工程液中の水銀は系外へ排出されないため計算の対象とはしていない）。実際に大気中へ排出される量は投入量の 1.52%になっているが、濃度レベルは当施設の自主管理基準値を満足している。投入量の 15.78%が焼滓に含まれているが、焼滓中の水銀濃度が管理型最終処分場の受け入れ基準（溶出基準）を満足しており、さらに管理型最終処分場においても、浸出水が適切に処理されると考えられ、水銀の環境への排出は極めて少ないと考えられる。

系外へ排出されない部分（投入量の 82.71%）は保有水に含まれ（一部は活性炭塔や排ガス処理装置に付着すると考えられる）、回収することも可能である<sup>1</sup>。

表 5-36 施設から系外への水銀の排出量

	媒体	対象	数量	水銀濃度	水銀量(g)
投入	農薬	Run1	980 kg	291mg/kg	285.18
		Run2	1,074 kg	277mg/kg	297.49
	土壌	Run1	22,825 kg	2.27mg/kg	51.81
		Run2	23,075 kg	2.13mg/kg	49.15
	水銀投入量合計				
系外への 排出量	排ガス	Run1	176,640m <sup>3</sup> N	0.022mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	3.89
		Run2	174,960m <sup>3</sup> N	0.037mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub>	6.47
		排出量（ガス）			
	焼滓	Run1	22,980kg	2.225mg/kg	51.13
		Run2	23,110kg	2.455mg/kg	56.74
		排出量（焼滓）			
系外への水銀排出量合計					108.23g（17.29%） <sup>注</sup>

注 括弧内の数値は投入量に対する割合

<sup>1</sup>当施設では、循環水からスラッジの分離・回収を行い、別の焙焼施設で水銀の回収を実施しており、回収率は水銀濃度が高い場合は高く、水銀濃度が低い場合は低い。

## 5.7 結果のとりまとめ

- ① 本施設（ロータリーキルン方式水銀廃棄物焙焼炉）における水銀を含む POPs 等農薬の無害化試験において、Run1 及び Run2 では 99.999%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、各排出媒体（排ガス、排水、焼滓）における POPs 等成分濃度は該当する指針値をクリアしている。
- ② ブランク及び Run1 における排ガス中のダイオキシン類濃度は基準を超過する結果となった。これは、当施設における通常の操業温度よりも高い温度で試験を行ったため、冷却塔の冷却能力不足により、ダイオキシン類が再合成されてしまったためと考えられる。当施設における通常の温度条件で試験を行い、ダイオキシン類の挙動を把握することは今後の課題である。

## 第 6 章 今後の課題

本年度の調査において、埋設農薬の実処理に関する情報を収集するとともに、水銀の簡易分析及び水銀を含む POPs 等農薬の無害化処理試験を実施し、技術的な情報を蓄積した。

我が国における埋設農薬の実処理の円滑な実施のために、今後、以下に示す情報の収集及び課題の検討が必要と考えられる。

### (1) 埋設農薬の調査・掘削等の暫定マニュアルの改定

埋設農薬の調査・掘削等の暫定マニュアルは平成 13 年度に作成し、平成 16 年度に改定された。しかし、その後文献調査や埋設農薬の実処理を行っている自治体へのヒアリング調査等により、新たに知見が得られている。今後、これらの新たに得られた知見をマニュアルに追加することが必要である。

### (2) 処理技術に関する情報収集

#### ① 低濃度 POPs 等汚染土壌の処理のための低コスト処理技術に関する情報収集

本年度実施したアンケート調査により、埋設農薬の掘削現場では、埋設された POPs 等農薬よりも、汚染土壌の発生量が多いことがわかった。よって、POPs 等農薬の処理にあたって、汚染土壌の処理が自治体等の処理主体のコスト負担を大きくする要因となっている。しかし、これらの汚染土壌は、現場でコンタミされたものはほとんどであるため、汚染度は POPs 等農薬と比べると非常に低い。そのため、これらの低濃度の POPs 汚染土壌を低コスト技術により処理することができれば、埋設農薬の処理主体である自治体等へのコストの負担を軽減することができると考えられる。

今後、低濃度 POPs 等汚染土壌の処理に適していると考えられる技術について情報を収集し、自治体等へ提供することが必要であると考えられる。

#### ② 汚染水の処理技術に関する情報収集

埋設農薬の掘削処理現場では、POPs 等成分による汚染されている汚染水も大量に発生している現場が見られる。しかし、液体である汚染水を熱処理するにはたくさんのエネルギーが必要である。一方、汚染水の処理には排水等の処理に適用される水処理技術を用いて処理を行うことの可能性がある。今後、POPs 等成分によって汚染された汚染水の処理に適用可能な水処理技術について情報収集を行い、自治体等に提供することが必要である。

### (3) 含水銀農薬の無害化処理試験

本年度実施した含水銀 POPs 等農薬の無害化処理試験では、POPs 等農薬の分解については目標としていた分解率（ファイブナイン）以上の分解率が達成できたが、系外へ排出されるダイオキシン類の濃度（排ガス）はダイ特法が定める基準

(0.1ng-TEQ/Nm<sup>3</sup>) を超過する濃度であった。これは、通常 800℃ (2 次燃焼炉温度) で処理が行われている施設において、1000℃まで温度を上げて実証試験を行ったためと考えられた。

さらに、焙焼滓の水銀濃度も通常の操業時より高く、これも高温のため焼滓が焼き締まりを起こしたためと考えられた。

当施設で含水銀 POPs 農薬の処理には、1000℃という高温ではなく、水銀の処理に適している温度 (800℃前後) が望ましいといえる。

今後、POPs 等の処理のためには低温限界はどの程度であるかを確認することが必要であると考えられる。