POPs 関連物質の加熱挙動に関する研究

上 田 浩 三^{1,3}・浜 野 修 史²
岩 本 智 史¹・山 本 常 平²
梅 村 省 三¹・田 辺 信 介³

Experimental Thermal Destruction of Persistent Organic Pollutants (POPs)

Kozo UEDA^{1,3}, Shuji HAMANO², Satoshi IWAMOTO¹, Tunehiro YAMAMOTO²,
Shozo UMEMURA¹ and Shinsuke TANABE³¹Hitachi Zosen Corporation, Engineering Division, Osaka 559-8559, Japan²Hitachi Zosen Corporation, Business Promotion & Product Development Center, Osaka 551-0022, Japan³Center for Marine Environmental Studies (CMES), Ehime University Ehime 790-8577, Japan

In Japan, large quantities of pesticides are stockpiled in many locations. The Japanese government aspires that these pesticides should be regulated by treating them as per the regulations of the Stockholm Convention which came into effect from the year 2004, controlling twelve persistent organic pollutants (POPs). Therefore, it has become mandatory to develop technologies that can effectively destroy these stockpiled pesticides safely and effectively. Having this in mind, in this study, the removal and elimination efficiency of DDTs, aldrin and BHC (HCHs) was investigated heating mixed samples of these pesticides in a tubular furnace coupled with a secondary combustion chamber, in presence of air or nitrogen. We observed no difference in the volatilization temperatures of these pesticides when the samples were heat-treated either under nitrogen or air. When the sample was heated to 600°C under a nitrogen atmosphere, an increase in the ratio of DDE in total DDTs was observed. About 90% of the aldrin was destroyed. BHC was volatilized almost completely at this temperature but did not disintegrate at all. A high removal rate was observed for all the chemicals when the flue gas from the tubular furnace was heated to 1,100°C in the secondary combustion chamber. However, the volatilization rate of BHC (HCHs) decreased when the oxygen concentration in the secondary combustion chamber was lowered. This study proves the effectiveness of a system designed to vaporize pesticides through heating in a furnace at high temperature followed by combustion of the flue gas.

Key words: POPs, Thermal Destruction, DDTs, Aldrin, BHC

1. 緒 言

残留性有機汚染物質 (POPs: Persistent Organic Pollutants) は、ひとたび自然界へ放出されると分解されずに残留しやすく、食物連鎖等を通じて生態内に蓄積しやすい性質を有している¹⁾。またその物理的性状から移動・拡散が起こりやすく、地球規模の汚染を引き起こすといわれている²⁾。これら POPs による汚染を防止する目的で、2001 年 5 月にストックホルムで行われた外交会議において、「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」が採択され、2004 年にはフランスの批准により規

定国数に達し、条約が発効された (2005 年 5 月現在、我が国を含む 100 カ国および EC が締結)。条約には各国がとるべき対策として POPs を含むストックパイル (在庫) や廃棄物の適正管理および処理が定められている。わが国においても埋設廃農薬が約 3,680 トン (1 か所 3 トン以上の保管数量) 存在すると報告されており³⁾、対策が急がれている。これらの埋設廃農薬を適正に処理することを目的として、環境省は平成 13 年度から「POPs 農薬無害化処理技術実証等検討調査」を進めているものの、国内における埋設廃農薬を対象とした無害化処理に関する研究報告は未だ少なく、無害化処理もほとんど進められていないのが現状である。著者らはこれまでに POPs 指定物質であるダイオキシン類で汚染された土壌を無害化処理するプロセスを開発しており、ごみ焼却炉跡地の実汚染現場での無害化処理工事の実績を有している。またその技術を応用して河川底質中のダイオキシン類無害化実証試験などを行ってきた^{4,5)}。これらの処理技術は 500-

キーワード: ポップス, 熱分解処理, ディーディー
ティー, アルドリン, ビーエイチシー¹ 日立造船株式会社エンジニアリング本部² 日立造船株式会社事業・製品開発センター³ 愛媛大学沿岸環境科学研究センター

平成 18 年 3 月 4 日受理

700°C の中温域での加熱による窒素雰囲気下の還元脱塩素化方式と二次燃焼方式を主体とした技術である。本研究ではこれらのプロセスがダイオキシン類と同様の有機塩素化合物である廃農薬の処理に応用できると考え、検証を行った。対象とした物質は POPs 条約で指定されている DDT (メオパール D 粒剤) とアルドリン粉剤、条約指定物質ではないが国内では製造・販売が禁止されている BHC 粒剤の 3 種について、熱的特性試験、加熱試験および加熱の際に発生する排ガスの二次燃焼試験を行い、加熱脱着と二次燃焼を組み合わせたシステムの有効性を確認したので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験対象試料

実験には A 自治体が保管していた廃農薬を分取したものを試料として使用した。対象物質は殺虫剤として使用されていたメオパール D 粒剤 (DDT 含有) とアルドリン粉剤を選定した。また POPs 条約物質ではないが、OECD (経済協力開発機構) で削減や廃絶が議論されており、国内では既に製造・使用禁止になっている BHC 粒剤も供試した。なおこれら実験に用いた物質は、平成 13 年 12 月に農林水産省が発表した「埋設農薬の実態調査の結果について」の中で埋設量が多い上位 3 物質 (BHC : 49%, DDT : 26%, アルドリン : 1.4%) である。

2.2 試料の熱的特性試験

廃農薬は長期保管による製造時の物性変化が予想される。製造時の物性は製造者への問い合わせや過去の資料を調査することで把握できるが、これらの情報で得たデータのみで処理条件の設定や加熱処理装置を設計することはきわめて危険である。そこで実験に用いる試料が特異的に変化したものではなく、埋設農薬を代表する試料として実験に適したものであることを判断するために、熱的特性試験を行い変化の有無を調べた。熱的特性の把握には、TG/DTA (示差熱・重量同時測定) 測定装置を用いた。測定装置の設定条件は昇温速度を 10°C/分とし、空気中での加熱と窒素中での加熱をそれぞれ実施した。なお TG/DTA 測定には、示差熱/熱重量同時測定装置 (形式 : TG/DTA220, セイコー電子工業 (株)) を用いた。

2.3 加熱試験

加熱処理後の試料中に残存する対象物質の濃度と気化割合を調べるために、管状炉を用いた加熱試験を実施した。実験にはメオパール D 粒剤、アルドリン粉剤、BHC 粒剤および 7 号ケイ砂 (鹿島砂) を混合した試料を用いた。試料の混合比率は Table 1 に示した。加熱試験に使用した装置 (Fig. 1) は、電気ヒーターによる加熱方式の

Table 1 Weight percentage and total weight of sample

	Composition ratio	Total Weight (wet)
Silica sand	50%	20 g
DDT included pesticide	20%	
Aldrin included pesticide	20%	
BHC included pesticide	10%

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental heating system

管状炉と加熱時に発生するガスを吸収させるインピンジャー (1 段目 : 水, 2 段目/3 段目 : トルエン), インピンジャーからのガス抜けを考慮して樹脂吸着層 (アンバーライト XAD-2 : オルガノ (株), 10 ml) を取り付け構成とした。常温状態の管状炉内に 20 g の試料を入れた耐熱ガラス容器を挿入し, 10°C/分の割合で所定温度まで昇温させ, 加熱中は管状炉内へパージガスとして窒素を 0.5 L/分 で流入させた。所定温度に到達した後は 20 分間保持し, 管状炉内からガラス容器を抜き出してダイオキシン類の再生を防止するために冷風により速やかに冷却した⁶⁾。なお本実験では加熱中の試料温度を正確に測定するために, 熱電対を試料内の 3 箇所挿入して連続監視した (Fig. 2)。加熱温度は 500°C (Run T-1), 600°C (Run T-2), 700°C (Run T-3) の 3 条件とした。各実験の終了後には加熱処理した残渣と Run T-2 の加熱に伴い発生したガスの吸収液および樹脂吸着層を分析に供した。ガス系統ライン中のガラス管内部はトルエンで洗い込み, 吸収液, 樹脂吸着層と共に分析に供した。残渣は BHC を各 Run で測定し, DDT は Run T-2, Run T-3 で, アルドリンは Run T-2 (600°C 加熱) のみを測定した。

2.4 二次燃焼試験

廃農薬を管状炉で加熱処理した場合, 加熱炉内で分解されずに残った農薬成分は発生するガス中へ移行することが予想される。これらの残存物質を分解するために, 2.2 の加熱試験で使用した装置に二次燃焼炉を追設して発生排ガスの二次燃焼試験を実施した。

二次燃焼炉の炉本体には内径 20 mm, 厚さ 3 mm の石英管を用いた。石英管内を流れるガスの攪拌と接触燃焼を目的として, 内部には充填材を入れた。充填物には石

Fig. 2 Experimental set-up with three thermocouples used to measure the average temperature of the mixed pesticide sample

Fig. 3 Schematic diagram of heating and gas oxidation test system

英パイプ ($\phi 4 \text{ mm} \times \text{L } 4 \text{ mm} \times \text{t } 1 \text{ mm}$) を使用し、二次燃焼炉 (石英管) の内部に約 700 個充填した。石英管の外周を電気ヒータで覆い、間接的に内部のガスを加熱した。また管状炉と石英管の間にはガス注入ラインを設け、ガス中の未燃物質を燃焼させるための酸素を注入した。二次燃焼炉から排出されるガスは加熱試験と同様にインピンジャー (1 段目: 水、2 段目/3 段目: トルエン) と樹脂吸着層 (アンバーライト XAD-2: オルガノ (株), 10 ml) を通過させ、樹脂吸着塔の後流に設置した酸素濃度計により排ガス中の酸素濃度を連続測定した。実験装置フ

ローを Fig. 3 示す。

試料は、加熱試験と同じものを用いた (Table 1)。管状炉内には、パージガスとして窒素を $0.5 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ 注入しつつ試料を 600°C で加熱した。二次燃焼炉は内部の温度を $1,100^\circ\text{C}$ とし、二次燃焼炉の前段から $0.09 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ (O_2 : 15.3%), $0.14 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ (O_2 : 21.8%) および $0.19 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ (O_2 : 27.5%) の酸素を注入する 3 条件と、酸素注入量を $0.14 \text{ L}_\text{N}/\text{min}$ に固定し加熱温度を 800°C , 900°C , $1,100^\circ\text{C}$ に変化させた実験の計 6 条件で実施した。各実験条件を Table 2 に示す。

3. 結果と考察

3.1 試料の熱的特性

メオパール D 粒剤とアルドリノ粉剤および BHC 粒剤の TG/DTA 測定結果を、Fig. 4 ~ Fig. 9 にそれぞれ示す。なお図中の横軸は測定対象物の加熱温度を示し、縦軸は TG (熱重量測定 thermogravimetry: 試料の重量変化を連続的に測定したもの。%は元試料に対する重量減の割合) と、DTG (differential TG 微分熱重量分析: TG 曲線を微分したもの) および TA (示差熱分析 differential thermal analysis: 試料と基準試料 [α -アルミナ] の温度差を熱電対の熱起電力) を示している。DTG 曲線のピークは、測定対象物の重量が急激に減少している温度範囲である。すなわちこのピークは、測定対象物が気化している温度域であることを示している。

TG/DTA 測定結果をみると、各試料の主な気化温度は 90°C から 230°C の範囲内にあることがわかる。各試料ともに 700°C までの揮発分が 1 ~ 3% 程度存在しているが、これは農薬を造粒する工程で必要なバインダー材等が影響を及ぼしたと考えられる。加熱中のガス雰囲気の違いによる影響をみたところ、空気と窒素の TG/DTA 曲線の変化はほとんどなく、気化温度は酸素の有無に大きな影響を与えないことがわかった。

試料毎の主な気化温度の範囲をみるとメオパール D 粒剤は $160 \sim 230^\circ\text{C}$ であり、アルドリノ粉剤は $100 \sim 200^\circ\text{C}$, BHC 粒剤は $90 \sim 230^\circ\text{C}$ であった。環境省が公表してい

Table 2 Experimental conditions of heating temperature at cyclic electric furnace and secondary combustion chamber

Run	Heating temp. at C.E.F. ※1	Heating temp. at S.C.C. ※2	Flow rate of N_2		Flow rate of O_2	
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$\text{L}_\text{N}/\text{min}$.		$\text{L}_\text{N}/\text{min}$.	
Run S-1	600	800	0.5		0.14	
Run S-2	600	900	0.5		0.14	
Run S-3	600	1,100	0.5		0.09	
Run S-4	600	1,100	0.5		0.14	
Run S-5	600	1,100	0.5		0.19	

※1 C.E.F.: means Cyclic electric furnace

※2 S.C.C.: means Secondary combustion chamber

Fig. 4 TG and DTA curves of a granule including DDT in air

Fig. 7 TG and DTA curves of a powder including Aldrin in nitrogen

Fig. 5 TG and DTA curves of a granule including DDT in nitrogen

Fig. 8 TG and DTA curves of a granule including BHC in Air

Fig. 6 TG and DTA curves of a powder including Aldrin in air

Fig. 9 TG and DTA curves of a granule including BHC in nitrogen

る「POPs 対策検討会（第 2 回），参考資料 8-2「POPs 有害性等データシート」および神奈川県が発表している化学物質安全情報提供システム（Kis-NET）のデータでの各物質の融点と沸点の値と本実験結果を比較したところ，大差は認められなかった（Table 3）。よって本実験に用いた試料（メオパール D 粉剤，アルドリン粉剤，BHC 粒剤）は純成分と比較して特異な変化はしておらず，代表的な埋設保管農薬であると判断でき，実験試料として

問題ないことが確認できた。

3.2 加熱試験結果

加熱処理した各試料中の対象物質濃度と除去率および Run T-2 において排ガス側へ移行した対象物量（処理前の試料 1 g に対するガス側で捕集した物質質量：以降，ガス残存量と称す）およびその割合を Table 4 に示す。加熱処理前の各試料中の対象物質濃度はそれぞれ DDT

Table 3 Start and end point of volatilization of sample

	Purge gas	Starting point of volatilization	End point of volatilization	Melting point	Boiling point
DDT	Air	160	230	108 ~ 109 ^{※1}	260 ^{※1}
	N2	160	230		
Aldrin	Air	100	200	101 ~ 105 ^{※1}	145 ^{※1}
	N2	100	200		
BHC	Air	90	230	113 ^{※1}	200 ^{※2}
	N2	90	230		

^{※1} Kis-NET (Kanagawa prefectural office report)

(°C)

^{※2} Reported by Ministry of the Environment**Table 4** Analytical results for pre-and post-heating sample and gas sample at Run T-2

	Sample	Run T-1	Run T-2	Run T-3	Run T-2 (Gas Sample)	
Heating Temp. (°C)	—	500	600	700	600	
DDT	<i>o,p'</i> -DDT	970	—	N.D.	11.2 (1.2%)	
	<i>p,p'</i> -DDT	3,900	—	N.D.	33.1 (0.8%)	
	<i>o,p'</i> -DDE	N.D.	—	0.0028 (1,020%*)	507 (203×10 ⁶⁰ %)	
	<i>p,p'</i> -DDE	4.8	—	0.0096 (99.8%)	2,232 (46,500%)	
	<i>o,p'</i> -DDD	44	—	N.D.	1.2 (2.7%)	
	<i>p,p'</i> -DDD	58	—	N.D.	1.0 (1.8%)	
	Total	4,980	—	0.0124 (99.9998%)	2,785 (56.0%)	
	Aldrin	5,000	—	N.D.	—	478 (9.6%)
BHC	α	18,000	0.031 (99.9998%)	0.019 (99.9998%)	0.0002 (99.99999%)	22,590 (126%)
	β	2,400	0.004 (99.9998%)	0.004 (99.9998%)	N.D.	2,161 (90.0%)
	γ	4,100	0.012 (99.9997%)	0.0015 (99.99996%)	N.D.	3,532 (86.1%)
	δ	1,700	0.017 (99.9990%)	0.0051 (99.9997%)	N.D.	1,956 (108.7%)
	Total	26,200	0.064 (99.9997%)	0.030 (99.9998%)	0.0002 (99.99999%)	30,328 (115.8%)

* Calculated with a half of the minimum limit of determination (μg/g)

(4,980 μg/g), アルドリン (5,000 μg/g), BHC (26,200 μg/g (γ-BHC : 4,100 μg/g)) であった。環境省の報告⁷⁾ではメオパール D 粒剤中の DDT 成分は約 4 ~ 5%, アルドリン粉剤中のアルドリン成分は 1.9 ~ 3.8%, BHC 粒剤中の γ-BHC 成分は 2 ~ 6% となっていることから, 作成した混合試料の各物質濃度はオーダー的に一致しており, 対象物質の成分についても埋設農薬を代表した試料であることが確認された。各物質の挙動を以下に示す。

3.2.1 DDT

メオパール D 粒剤の DDT 成分 (*o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE, *o,p'*-DDD, *p,p'*-DDD を合わせて以降 DDT [Total] と称す。)は, 加熱処理前で 4,980 μg/g であったのに対して 600°C での加熱処理残渣 (Run T-2)

は 0.0124 μg/g であった。除去率は 99.999% 以上となり, DDT (Total) のほとんどは除去できていることが確認でき, 700°C の加熱 (Run T-3) では定量下限値 (0.0001 μg/g) 以下となった。Run T-2 の処理残渣を成分ごとに調べると *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, *o,p'*-DDD および *p,p'*-DDD は加熱処理後の濃度が定量下限 (0.0001 μg/g) 以下となり, *o,p'*-DDE, *p,p'*-DDE は検出されたがその値は低いものであった。一方ガス側へは DDT (Total) として約 56% が移行していた。なかでも *p,p'*-DDE は, 処理前試料に対して増加率が 465 倍ときわめて高い値を示した。また *o,p'*-DDE は初期試料では定量下限 (0.0001 μg/g) 以下であったにもかかわらず, ガス側からは 507 μg/g (ガス残存量) が検出された。これはメオパール D 粒剤を窒素雰囲気下

で加熱したことによって、初期試料にはほとんど含まれていないDDE異性体が生成されたことを示唆している。この要因や経路については本実験では把握できず、今後の検討課題としたい。

3.2.2 アルドリノ

アルドリノ粉剤中のアルドリノ濃度は加熱処理前で5,000 µg/gであったのに対し、加熱処理後の残渣中濃度は定量下限値 (0.0001 µg/g) 以下となった。よってアルドリノもDDT (Total) と同様に600°C程度の加熱で十分に気化させることが可能であると判断された。またガス側への移行は1割程度であり、約9割が分解していた。この結果からアルドリノはDDT (Total) に比べて気化しやすく、分解もしやすい物質であることがわかった。

3.2.3 BHC

加熱処理前のBHC粒剤中のBHC異性体成分(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC)を合わせて以降BHC [Total] と称す)の濃度が26,200 µg/gであったのに対し、Run T-1 (500°C) では0.064 µg/g, Run T-2 (600°C) では0.030 µg/g, Run T-3 (700°C) では0.0002 µg/gとなり、加熱温度の上昇に伴って除去率も上昇した。各異性体の除去率をみても全ての異性体において99.999%以上を満足しており、とくに除去困難な異性体は認められず、ほぼ均一に除去されていた。処理前試料の含有量とガス残存量から算出されるガス側への移行率をみると、BHC (Total) は115.8%となり、初期試料より増加した。増加の理由とは明らかではないが、POPs関連物質であるダイオキシン類の公定法における微量分析では $\pm 30\%$ の誤差が認められており、使用機器や手法が類似したBHC等でも十分に起こりえる分析誤差の範囲内と推察する。異性体をみても処理前試料に対して若干の増減はあるものの、大差はみられなかった。この結果から加熱されることにより試料中のBHCは気化しているが、そのほとんどは分解せずにガス側へ揮散していることが分かった。

以上の結果より、窒素雰囲気下における500～600°C程度の加熱処理によってアルドリノはほぼ全量が気化し、DDT (Total), BHC (Total) も99.999%以上、700°Cでは99.9999%以上が気化していることから、これら物質を除去できることが明らかとなった。またアルドリノは、約9割が分解していることも把握できた。よってこれらの3物質を含んだPOPs対象廃農薬を無害化処理する場合は700°C以下の加熱によって十分に気化(脱着)することができ、気化したガスの処理が可能であれば処理システムの構築が可能と考えられた。

3.3 二次燃焼試験結果

加熱試験の結果から、加熱過程で発生する気化ガスの処理が必要と判断されたため、二次燃焼炉を付設した装置を用いて同様の加熱試験を行い、二次燃焼処理におけ

る各物質の挙動を調べた。加熱処理前の試料中各対象物の濃度と二次燃焼炉後のガス残存量(試料1gに対する換算値)および二次燃焼炉出口ガスの酸素濃度(最低値)をTable 5に示す。

3.3.1 DDT

DDT (Total) は、二次燃焼炉の温度が800°Cから1,100°Cに上昇するにつれてガス残存量の減少がみられた (Run S-1, Run S-2, Run S-4)。物質毎にみると加熱試験の際にガス側で生成が見られた o,p' -DDEと p,p' -DDEは、1,100°Cでは定量下限値 (0.00003 µg/g) 以下となり、 p,p' -DDTのみが検出された。この要因については不明であるが、検出された濃度は低く、初期濃度が他の異性体に比べてきわめて高いことから、実験過程における二次汚染の可能性も考えられる。DDT (Total) としては加熱テストでガス側へ移行した量から換算して99.9999%以上の高い除去率が得られており、二次燃焼炉の十分な除去効果がみられた。また二次燃焼炉への酸素供給量の違いによる残存量はRun S-5 > Run S-3 > Run S-4の順となり、Run S-5は余剰酸素が多いにもかかわらずその残存量は多かった。除去率悪化の要因は不明であるが、悪化に寄与しているのは p,p' -DDTであり、この要因についても前述した二次汚染が疑われる。DDT (Total) の初期試料中含有量に対する残存量(処理残渣中含有量に二次燃焼処理後の排ガス中含有量を加えた数値)から算出される除去率(以降、全体除去率と称す)は99.9997%であり、加熱温度を700°Cにした場合はより高い除去率が得られるものと予想される。

3.3.2 アルドリノ

アルドリノは、全ての実験において定量下限値 (0.00003 µg/g) 以下となった。加熱試験ではガス側へ約9.6%移行が認められたが、これらも二次燃焼炉において分解されていることが確認できた。二次燃焼炉の温度が900°Cであってもガス濃度は定量下限値以下であり、酸素濃度にも大きく影響されないことから、アルドリノはDDT (Total) やBHC (Total) に比べて熱的安定性の低いことがわかる。よってアルドリノ単体を処理する場合、炉内を900°C程度まで升温すれば、高い分解率が得られるものと予想される。

3.3.3 BHC

1,100°Cでの加熱の場合、BHC (Total) は供給する酸素量の増加に伴う二次燃焼炉出口ガス中の残存量の減少がみられた (Run S-3, Run S-4, Run S-5)。加熱試験において、600°Cの加熱ではBHC (Total) はほとんど分解せず、ほぼ全量がガス側へ移行したことが確認されている。よって二次燃焼炉に初期試料の全量が移行したと仮定した場合、二次燃焼炉での分解率は最も酸素濃度が低いRun S-3で99.9997%となり、Run S-4では99.9999%, Run

Table 5 Analytical results for the pre-heating sample and conversion value of the substance which was sampled from flue gas for pre-heating sample

Sample			Run S-1	Run S-2	Run S-3	Run S-4	Run S-5
			Heating Temp. (°C)				
			800°C	900°C	1,100°C	1,100°C	1,100°C
			Oxygen injected quantity to the secondary combustion chamber (L _n /min.)				
			0.14	0.14	0.09	0.14	0.19
			Minimum oxygen concentration of flue gas at secondary combustion chamber (%)				
			10.7	8.0	8.2	0.7	12.7
DDT	<i>o,p'</i> -DDT	970	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	<i>p,p'</i> -DDT	3,900	0.0001	0.00006	0.00004	0.00006	0.00031
	<i>o,p'</i> -DDE	N.D.	N.D.	0.00029	0.00003	N.D.	N.D.
	<i>p,p'</i> -DDE	4.8	0.00004	0.0009	0.00003	N.D.	0.00006
	<i>o,p'</i> -DDD	44	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	<i>p,p'</i> -DDD	58	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Total	4,980	0.00014	0.00125	0.00011	0.00006	0.00038
Aldrin			5,000	N.A.※	N.D.	N.D.	N.D.
BHC	α	N.A.※	N.A.※	0.00034	0.031	0.0024	0.00045
	β	N.A.※	N.A.※	0.00005	0.0075	0.00037	0.00011
	γ	N.A.※	N.A.※	0.00014	0.017	0.00048	N.D.
	δ	N.A.※	N.A.※	0.00006	0.0095	0.00018	0.00021
	Total	N.A.※	N.A.※	0.00060	0.065	0.00342	0.00097

※ N.A.: not analysis

(μg/g)

S-5 では 99.99999%の値が予想される。異性体別にみても、BHC (Total) と同様に酸素量の増加に伴う分解率の上昇がみられた (Fig. 10)。このことにより、十分な酸素濃度によって BHC は高い分解率を示すことがわかった。しかし、一方でこのことは BHC (Total) は DDT (Total) やアルドリンよりも二次燃焼炉での酸素濃度の影響を受け易く、酸素濃度が低下した場合は除去率が低下することを示している。よって BHC (Total) を処理する場合は、二次燃焼内の酸素濃度を注意してモニタリングすることが運転管理上重要な要素となる。全体除去率では、二次燃焼炉での低減効果が最も低値であった Run S-3 でも 99.999%以上を示しており、加熱炉の温度を 700°C にした場合ではより高い除去率が期待される。

以上本研究により、DDT (Total)、アルドリン、BHC (Total) は間接的に加熱を行い、気化したガスを二次燃焼することによって廃農薬から分解除去することが可能であり、その加熱条件は加熱炉で 600°C 以上、二次燃焼炉で 1,100°C であれば 99.999%の除去率を期待できることが、明らかとなった。

4. 結 言

POPs に関連する廃農薬の加熱無害化処理条件を理解するために、3 種の廃農薬を用いた基礎実験を実施した。対象とした物質は、国内で廃農薬としての埋設量が多い

Fig. 10 A ratio of trapped BHC-isomers for pre-heated sample of each Run

DDT 含有農薬のメオパール D 粉剤とアルドリン粉剤、BHC 粒剤を用いた。「熱的特性試験」において対象物の気化温度を中心に調査した結果、BHC 粒剤はメオパール D、アルドリン粉剤に比べて気化温度が低く、かつ気化終了温度が高いため、3 種の中では最も気化(脱着)困難であった。また気化のみの加熱過程では酸素量の有無に関係なく 3 種の物質は気化しており、実際の処理装置を想定した場合、加熱炉内へ十分な空気を送らない状態、すなわち酸素欠乏状態でも気化に影響を及ぼさないことが分かった。

「加熱試験」では、加熱温度と残存率および加熱時に発

生する排ガスへの移行率に注目して調査した。3 種の廃農薬を混合した試料を用いて加熱試験を行ったところ、窒素雰囲気下での加熱により気化したガスから DDE 異性体の増加がみられ、アルドリンは 600°C 程度の加熱によって約 9 割が分解していた。BHC (Total) は加熱によってほとんど気化した、アルドリンや DDT (Total) は分解が起らず、ほぼ全量がガス側へ移行していた。

「二次燃焼試験」では、加熱処理で発生する排ガスを二次燃焼炉で燃焼処理した際の対象物質の挙動について調査した。DDT (Total)、アルドリン、BHC (Total) は全ての物質において 1,100°C での二次燃焼により高い分解率が認められた。しかしながら BHC (Total) は他の 2 種と異なった傾向がみられ、加熱中の酸素濃度が分解に大きく寄与しており、酸素濃度が減少するにつれて除去率も低下する傾向がみられた。よって BHC (Total) の処理では酸素濃度のモニタリングが重要であると考えられた。

本研究結果から POPs 関連廃農薬の DDT, アルドリン, BHC の混合処理を行う場合、最も分解が困難な物質は BHC であり、BHC の処理条件を満足すれば他の 2 種も効果的に分解できることが示唆された。また気化(脱着)を目的にした加熱炉と気化したガスを高温燃焼する目的の二次燃焼炉を組み合わせたシステムによって高い除去率を得ることができ、システムとして成立することが実証された。

5. 謝 辞

本研究を行うにあたり、実験のご指導、ご助言を頂いた元日立造船(株)技術研究所技師長の長屋喜一博士ならびに愛媛大学沿岸環境科学研究センターの Annamalai Subramanian 教授に謝意を表する。

References

- 1) Kankyosho Kankyohokenbu: *POPs (Zanryusei yukiosenbussitu)*, p.1 (2004)
- 2) H. Iwata, S. Tanabe, K. Ueda, R. Tatsukawa: *Environmental Science and Technology*, **29**, pp.792–801 (1995)
- 3) Norinsuisansho seisankyoku: *Maisetunouyaku no jittai chousa ni suite*, p.1 (2002)
- 4) K. Ueda, S. Iwamoto, S. Umemura, K. Nagaya, H. Iwata, S. Tanabe: *Journal of Environmental Chemistry*, **15** (2), pp.311–320 (2005)
- 5) K. Ueda, S. Hamano, A. Fukatsu, S. Umemura: Study of thermal treatment for DXNs contaminated sediments by indirect heating process, 12th Symposium on Environmental Chemistry Programs and Abstracts, pp.424–425 (2003)
- 6) K. Ueda, S. Hamano, A. Fukatsu, T. Yasuda, A. Hirotsune, S. Umemura: Study of thermal treatment of dioxin-contaminated soil by the indirect heating process, 23rd International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, **63**, pp.300–303 (2003)
- 7) Kankyosho kankyokanrikyoku: *Maisetunouyaku kussakutou zantei manual kaiteiban*, pp. 1–3 (2005)