

電解次亜塩素酸水の論点整理

平成 24 年 2 月

1 これまでの合同会合の審議における論点

- ・同一地域に電解次亜塩素酸水を長期間散布しても、ダイオキシン類生成の問題がないか検討が必要。
- 第 11 回合同会合において、事務局から同一ほ場に長期間、電解次亜塩素酸水を散布したハウス土壌中のダイオキシン類を分析（生物検定法による）した結果を提示したところ、委員から、以下の指摘があった。
 - ①今回調査したのは 1 地点であるが、パルプの塩素系漂白工程における処理条件と農業現場における電解次亜塩素酸水の散布実態を比較すれば、土壌（今回調査したほ場以外の土壌を含む）に電解次亜塩素酸水を長期間散布した場合、ダイオキシン類が生成する可能性の程度を検証することができるのではないか。
 - ②電解次亜塩素酸水散布土壌の異性体分布を解析することにより、塩素に由来するダイオキシン類量の増加の程度を確認できるのではないか。

2 上記論点に関して新たに提供された情報

電解次亜塩素酸水を長期間（約 7 年間）散布した土壌のダイオキシン類の異性体分析結果が提供された（別紙 1）。

○調査対象

・試験区

場所：鉄骨製ビニルハウス（千葉県内の野菜農家：第 11 回合同会合にダイオキシン類分析結果が情報提供されたが、当該分析のためにサンプルを採取したほ場と同じ場所）

使用開始時期：平成 15 年 8 月から

使用頻度：毎年 4 月から 11 月までの 8 ヶ月間、週 2 回程度

電解次亜塩素酸水：塩化カリウムと飲用適の水を用いて製造
pH2.65、有効塩素濃度 40ppm

1 回あたりの散布量：約 170L/10a（散布時間 3 分）

土壌中の有機物含量：4.36 g / 乾土 100g（別紙 2）

（土壌環境基礎調査（農林水産省）全国 14,751 地点の中央値：4.4 g / 乾土 100g）

・対照区（電解次亜塩素酸水を散布していない）

場所：鉄骨製ビニルハウス（電解次亜塩素酸水の影響は及ばない試験区からおおよそ 3km 離れた地点）

土壌中の有機物含量：6.06 g / 乾土 100g（別紙 2）

（土壌環境基礎調査（農林水産省）全国 14,751 地点の中央値：4.4 g / 乾土 100g）

○サンプリング日

調査日：平成 22 年 12 月 13 日

○調査内容

土壌中のダイオキシン類の分析

(ハウス中央付近の表層の土(地下約5cmまで)の土を約500g採取し測定)

分析方法: ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル(環境省水・大気環境局
土壌環境課 平成21年3月)

○試験結果

試験区の土壌(試料5)及び対照区の土壌(試料11)中のダイオキシン類の濃度を測定した結果、試料5が13.0pg-TEQ/g、試料11が4.7pg-TEQ/gであった。

また、試験区の土壌(試料5)の異性体分布については、ダイオキシン類総量(pg/g)に対しOCDDが96%と主にOCDDが占めていた。一方、パルプの塩素漂白工程において主に生成すると報告されている⁸⁾2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8,-TeCDFについては、それぞれ0.00086%、0.0042%であった(表1)。対照区については、OCDDが97%、2,3,7,8-TeCDDは0.0014%、2,3,7,8,-TeCDFは0.0077%であった。

表1 電解次亜塩素酸水を長期間散布した土壌のダイオキシン類濃度

		実測濃度(pg/g)		毒性等量(pg-TEQ/g)	
		試験区	対照区	試験区	対照区
ダイオキシン	2,3,7,8-TeCDD	0.20	0.11	0.20	0.11
	TeCDDs	17	15	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDD	1.5	0.63	1.5	0.63
	PeCDDs	16	9.1	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.8	0.42	0.28	0.042
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.4	1.2	0.44	0.12
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.5	1.1	0.55	0.11
	HxCDDs	73	17	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	280	70	2.8	0.70
	HpCDDs	670	140	—	—
	OCDD	22,000	7,700	6.6	2.3
	ダイオキシン総量	23,000	7,800	12	4.0
ジベンゾフラン	2,3,7,8-TeCDF	0.97	0.61	0.097	0.061
	TeCDFs	17	13	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.81	0.62	0.024	0.019
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.76	0.61	0.23	0.18
	PeCDFs	10	11	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.93	0.84	0.093	0.084
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.87	0.66	0.087	0.066
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	(0.09)	(0.08)	0.009	0.0080
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	1.0	1.3	0.10	0.13
	HxCDFs	10	11	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.7	4	0.037	0.04
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.62	0.58	0.0062	0.0058
	HpCDFs	8.0	8.7	—	—
	OCDF	5.7	6.5	0.0017	0.0020
	ジベンゾフラン総量	51	50	0.68	0.60

コプラナーPCB	3, 4, 4', 5-TeCB	0.17	0.1	0.000051	0.000030
	3, 3' 4, 4' -TeCB	2.1	1.3	0.00021	0.00013
	3, 3' 4, 4', 5-PeCB	0.72	0.8	0.072	0.080
	3, 3' 4, 4', 5, 5' -HxCB	0.31	0.42	0.0093	0.013
	2', 3, 4, 4', 5-PeCB	0.69	0.58	0.000021	0.000017
	2, 3', 4, 4', 5-PeCB	23	19	0.00069	0.00057
	2, 3, 3', 4, 4' -PeCB	10	8.4	0.00030	0.00025
	2, 3, 4, 4', 5-PeCB	0.41	0.27	0.000012	0.0000081
	2, 3' 4, 4', 5, 5' -HxCB	2.5	2.2	0.000075	0.000066
	2, 3, 3' 4, 4', 5-HxCB	5.6	5.0	0.00017	0.00015
	2, 3, 3' 4, 4', 5' -HxCB	1.3	1.3	0.000039	0.000039
	2, 3, 3' 4, 4', 5, 5' -HpCB	0.82	0.66	0.000025	0.000020
	コプラナーPCB総量	48	40	0.083	0.094
ダイオキシン類		23,000	7,900	13	4.7

- 注：1 実測濃度中の（ ）内の数値は、検出下限以上、定量下限未満のデータを示す。
2 毒性等価係数はWHO-TEF 2006を適用した。
3 毒性等量算出の際は、検出下限以上、定量下限未満のデータはそのままの値を用いた。
4 定量下限、検出下限は、別紙1参照。

3 パルプの塩素系漂白工程における反応条件とダイオキシン類生成のメカニズム

(1)ダイオキシン類の生成メカニズム

未漂白クラフトパルプに含まれる色素成分は主としてパルプに残留しているリグニンに起因しており、それら残存リグニンを分解除去するため、パルプ漂白には、セルロースと比較して高度に選択的にリグニンを分解する漂白剤が求められる。このため、平成2年以前は、漂白剤として分子性塩素 (Cl_2) が多用された^{1) 7)}。

パルプの塩素漂白工程において、分子性塩素は主に置換反応により、リグニンを塩素化し、その後、更に酸化反応や加水分解反応により低分子化することで、パルプからリグニンを除去している⁷⁾。この反応過程において、一部塩素がベンゼン環に付加し、有機塩素化合物である塩素化リグニンを生成する。この有機塩素化合物の超微量部分が、製紙工場で発生するダイオキシン類になっている^{1) 7)}。

なお、この工程で生成するダイオキシン類は、異性体として 2, 3, 7, 8-TeCDD、1, 2, 7, 8, -TeCDF 及び 2, 3, 7, 8, -TeCDF の占める割合が高くなるという特徴がある。

(2)塩素系漂白工程における反応条件

平成2年当時、パルプの漂白工程は塩素系漂白が主流となっており、塩素漂白→アルカリ抽出(水酸化ナトリウム)→次亜塩素酸ナトリウム漂白→二酸化塩素漂白の工程でパルプの漂白が行われていた(図1)。それぞれの工程の反応条件は表2のとおりとなっている(なお、日本製紙連合会は平成2年にダイオキシン対策指針を策定し、これを踏まえ各工場では、塩素系漂白工程を取り止めている(参考5))。)

図1 紙パルプの塩素系漂白工程

※紙パルプの全製造工程については、別紙3参照

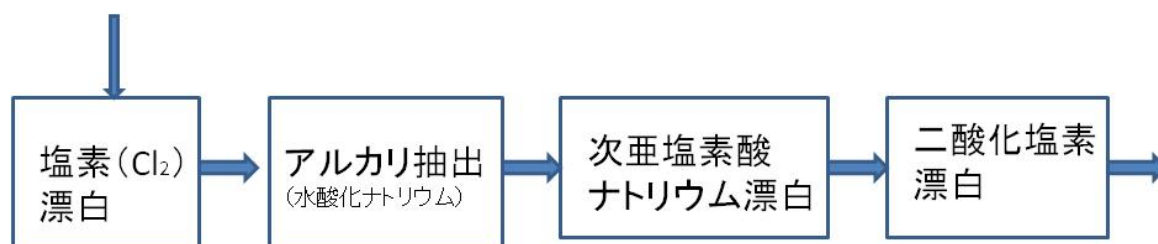


表2 パルプの塩素系漂白工程における反応条件(平成10年度調査)

	塩素漂白	アルカリ抽出	次亜塩素酸ナトリウム漂白	二酸化塩素漂白
処理時間	36分	86分	94分	164分
処理温度	50℃	60℃	54℃	69℃
薬品添加率	15.3kg/pt	9.7kg/pt	3.4 kg/pt	2.0 kg/pt
pH	2.2	10.3	8.9	4.5

注：薬品添加率はパルプ量あたりの薬品添加量を示す。

資料：K P 操業技術アンケート調査結果(その2)漂白工程及びアフター処理(晒再選)工程(紙パ技協誌第54巻第7号(紙パルプ技術協会))

(3) 塩素添加量とダイオキシン類の生成量

実験室レベルの試験の結果(表3)、塩素漂白工程におけるリグニン量あたりの塩素量が概ね0.2以上でダイオキシン類が増加した^{4) 11)}。

また、工場レベルの試験の結果(図2)、塩素漂白、アルカリ抽出、次亜塩素酸ナトリウム漂白、二酸化塩素漂白の4工程のうち、塩素漂白後に原料パルプ中に存在するリグニンの分解物等を抽出するアルカリ抽出後の工程排水のダイオキシン類濃度(pg-TEQ/L)が最も高かった⁴⁾。

表3 パルプの塩素系漂白の工程排水における塩素とダイオキシン類の関係

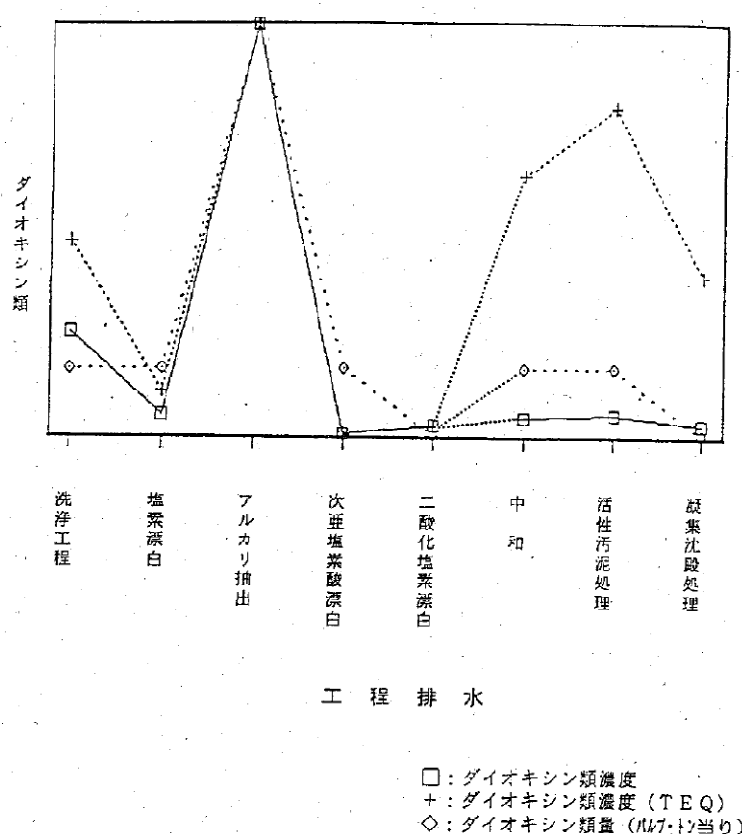
塩素投与量 (C.F.)	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24
ダイオキシン類濃度								
塩素漂白 (pg-TEQ/L)	1	2	9	4	2	4	31	35
アルカリ抽出 (pg-TEQ/L)	12	6	21	15	21	36	80	64

注：1 C.F. (Chlorine Factor) は、パルプの残存リグニンに対して、どの程度の塩素が投与されたかを示す指標で、残留リグニン量あたりの塩素添加量を示す。

2 ダイオキシン類はPCDDとPCDFの総和で、pg-TEQ/LはI-TEF(1998)である。

資料：紙パルプ製造工場に係るダイオキシン排出抑制等に関する調査(ダイオキシン環境対策検討会紙パルプ部会)

図2 工場における工程別ダイオキシン類濃度等の変化例



資料：紙パルプ製造工場に係るダイオキシン排出抑制等に関する調査
(ダイオキシン環境対策検討会紙パルプ部会 1992)

4 電解次亜塩素酸水の散布実態とパルプの塩素系漂白工程の比較

電解次亜塩素酸水の散布実態とパルプに塩素系漂白工程の処理条件等を比較すると表4のとおりである。

薬剤添加率について、パルプの塩素漂白工程におけるパルプ量に対する塩素の添加量は1.5%であったのに対し（平成10年度調査）、電解次亜塩素酸の土壌中の有機物含量に対する添加量（有効塩素濃度）は $1.3 \times 10^{-6} \%$ であった（表4）。

また、原料パルプ中及び土壌中の有機物含量中のリグニン含量については、それぞれ約1%、40～50%※となっている。

なお、今回調査した土壌の有機物含量は4.36 g / 乾土 100g であり、全国の農耕地土壌の有機物含有量（全国14,751地点の中央値4.4 g / 乾土 100g（土壌環境基礎調査のデータ（参考3）））と比較しても、平均的な値であると考えられる。

異性体パターンについては、パルプの塩素漂白工程では2,3,7,8-TeCDDをはじめ、1,2,7,8-TeCDFや2,3,7,8,-TeCDFなどの異性体が主に生成すると報告されているが⁸⁾、一方、電解次亜塩素酸水を散布した土壌から検出されたダイオキシン類は総量 (pg/g) に対し2,3,7,8-TeCDD、2,3,7,8,-TeCDFがそれぞれ0.00086%及び0.0042%であった（表1）。

さらに、カナダ・オンタリオ州のパルプ製造工場の排水全体及び排水中の微細繊維分のダイオキシンを分析した結果（表5、表6）、晒クラフトパルプ（BKP）の製造工場の主な生成物はTeCDD及びTeCDFであったが¹⁰⁾、電解次亜塩素酸水を散布した土壌からは主にOCDDが検出された（表7）。

電解次亜塩素酸水を長期間散布した土壌中のダイオキシソ類とパルプ工場排水から遠心分離された浮遊物中のダイオキシソ類の異性体パターンを比較すると図3のとおりである。

※ 土壌有機物にはセルロース、ヘミセルロース、リグニン、タンパク質等が含まれるが、そのうちのリグニン含量は40～50%であるとの知見がある（参考4））。

表4 電解次亜塩素酸水の散布実態とパルプの塩素系漂白工程の比較

	パルプの塩素系漂白工程（平成2年以前）	電解次亜塩素酸水の散布実態
ダイオキシソ発生メカニズム	塩素とリグニンの反応において、一部塩素がベンゼン環に付加し、有機塩素化合物である塩素化リグニンを生成することがある。この有機塩素化合物の超微量部分が製紙工場で発生するダイオキシソになっている ¹⁾ 。	—
使用薬剤	分子性塩素(Cl_2)	次亜塩素酸(HCIO)
薬剤添加率	1.5% (パルプ量に対する比率)	$1.3 \times 10^{-6}\%$ (土壌中の有機物含量に対する比率) ※10a当たりの深度10cmまでの土壌重量(前提:土壌の比重 $1.2\text{g}/\text{cm}^3$): $10^7 \times 10\text{cm} \times 1.2\text{g}/\text{cm}^3 = 1.2 \times 10^8$ (120トン) ※土壌中の有機物含量 4.36g / 乾土100g ※有効塩素濃度40ppmの電解次亜塩素酸水を、農地10a(土壌120トン)当たり170L(170kg)散布 ※土壌中の有機物含量に対する有効塩素の割合: $(40 \times 10^{-6}) \times 170\text{kg} \div (1.2 \times 10^8) \div (4.36 \times 10^{-2}) = 1.3 \times 10^{-6}\%$
リグニン含量	投入される原料中の残存リグニン:約1%	土壌有機物中のリグニン:40～50%(参考4))
処理条件	・50℃ ・pH2.2 ・処理時間 36分	・常温 ・pH2.65 ・散布時間3分
異性体パターン	2,3,7,8-TeCDDをはじめ、1,2,7,8-TeCDFや2,3,7,8-TeCDFなどの異性体が主に生成すると報告されている ⁸⁾ 。 〔カナダ・オンタリオ州のパルプ製造工場9工場のそれぞれ排水全体および排水中の微細繊維分のダイオキシソを分析した結果、晒クラフトパルプ(BKP)の製造工場の主な生成物はTeCDD及びTeCDFであった(表5、表6)。〕 〔米国で行われた調査の結果、毒性当量で表現した場合、パルプの漂白工程由来のダイオキシソの93～99%以上を2,3,7,8-TeCDD及び2,3,7,8-TeCDFの両方で占めたとの報告がある。 ⁹⁾ 〕	ダイオキシソ類総量(pg-TEQ/g)に対しOCDDが96%を占め、2,3,7,8-TeCDDは0.00086%、2,3,7,8-TeCDFについては0.0042%であった(表1、表7)。

表5 パルプ工場排水中のダイオキシン(単位:pg/g)(Clement et al, 1989)

異性体	工場A	工場B	工場C	工場D	工場E
2,3,7,8-TeCDD	0.3	ND(0.05)	0.15	0.03 *	ND(0.03)
その他のTeCDD	0.3	ND(0.05)	0.15	0.07 *	ND(0.2)
PeCDD	ND(0.03)	ND(0.02)	ND(0.02)	ND(0.04)	ND(0.04)
HxCDD	ND(0.06)	ND(0.03)	ND(0.02)	ND(0.07)	ND(0.03)
HpCDD	ND(0.07)	ND(0.04) *	ND(0.01) **	ND(0.07)	ND(0.07)
OCDD	ND(0.2)	ND(0.3) **	ND(0.3) **	ND(0.1)	ND(0.2)
TeCDF	3.2	0.52	1.5	0.45	0.46
PeCDF	ND(0.03)	ND(0.02)	0.03	ND(0.04)	ND(0.03)
HxCDF	ND(0.03)	ND(0.1)	ND(0.2)	ND(0.04)	ND(0.03)
HpCDF	ND(0.08)	ND(0.07)	ND(0.01) **	ND(0.07)	ND(0.06) *
OCDF	ND(0.1)	ND(0.1)	ND(0.01) **	ND(0.1)	ND(0.1) *

* : 測定は1回のみ。それ以外の測定値は2回の平均

** : 内部標準物質 (^{13}C -2,3,7,8-TeCDDおよび ^{13}C -OCDD) の回収率による補正を行わない元データ

注: A~I工場について(表5、6共通)

工場名	工程
A工場	晒クラフトパルプ
B工場	晒クラフトパルプ
C工場	晒クラフトパルプ
D工場	晒クラフトパルプ(Pre-O ₂ Bleaching)
E工場	晒クラフトパルプ(碎木パルプ)

表6 パルプ工場排水から遠心分離された浮遊物中のダイオキシン(単位:pg/g)(Clement et al, 1989)

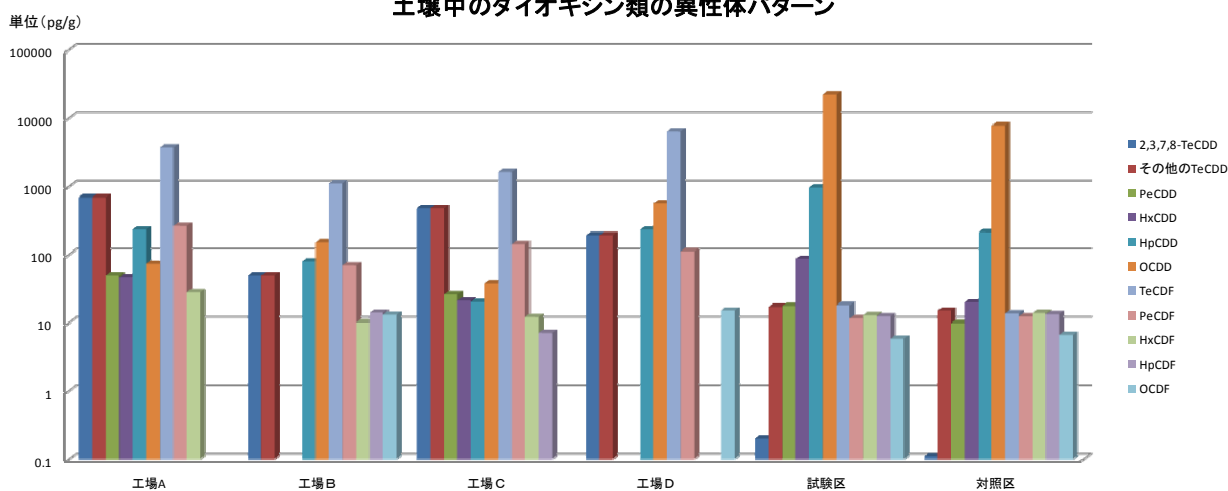
異性体	工場A	工場B	工場C	工場D	工場E
2,3,7,8-TeCDD	680	49	470	190	220
その他のTeCDD	680	49	470	190	220
PeCDD	49	ND(3)	26	ND(9)	ND(20)
HxCDD	46	ND(3)	21	ND(9)	ND(20)
HpCDD	230	78	20	230	7.7 *
OCDD	72	150	37	560	15 *
TeCDF	3700	1100	1600	6300	430
PeCDF	260	68	140	110	88
HxCDF	28	10	12	ND(20)	ND(5)
HpCDF	ND(20)	14	7	ND(9)	ND(1) *
OCDF	ND(6)	13	ND(4)	15	ND(3) *

* : 内部標準物質 (^{13}C -2,3,7,8-TeCDDおよび ^{13}C -OCDD) の回収率による補正を行わない元データ

表7 電解次亜塩素酸水を長期間散布した土壌のダイオキシン類濃度(単位:pg/g)

異性体	試験区	対照区
2,3,7,8-TeCDD	0.2	0.11
その他のTeCDD	17	15
PeCDD	17.5	9.73
HxCDD	85.7	19.72
HpCDD	950	210
OCDD	22,000	7,700
TeCDF	17.97	13.61
PeCDF	11.57	12.23
HxCDF	12.8	13.8
HpCDF	12.32	13.28
OCDF	5.7	6.5

図3 パルプ工場排水から遠心分離された浮遊物中及び電解次亜塩素酸水を長期散布した土壌中のダイオキシン類の異性体パターン



【参考】

1) ダイオキシン類による土壌の汚染に係る環境基準：1,000 pg-TEQ/g-dry

2) 土壌中のダイオキシン類濃度調査結果（平成 21 年 環境省）

	一般環境 把握調査	発生源周辺状況 把握調査	合計
調査数	717 地点	259 地点	976 地点
平均値 (pg-TEQ/g)	2.1	3.5	2.5
濃度範囲 (pg-TEQ/g)	0～85	0～50	0～85

3) 農耕地土壌の有機物含有量

調査数（地点）	14,751 地点
平均値（g / 乾土 100g）	5.82
中央値（g / 乾土 100g）	4.40
標準偏差	4.57
変動係数	78%
最大値（g / 乾土 100g）	54.58
最小値（g / 乾土 100g）	0.10

資料：土壌環境基礎調査結果 農林水産省（1979-1998）

注：土壌有機物含有量は、土壌中の炭素含有量に係数 1.724 を乗じて算出した推定値である。

4) 新鮮植物と土壌有機物の組成比較（ワックスマンら）

	新鮮植物	土壌有機物
セルロース	20～40%	3～5%
ヘミセルロース	15～25%	5～8%
リグニン	10～30%	40～50%※
タンパク質	2～10%	30～35%
可溶タンパク質	15～30%	なし

注 ※腐植酸類を意味する

5) パルプ製造工場におけるダイオキシン類発生抑制の取組み

パルプ製造工場排水中のダイオキシン類が環境問題として懸念された平成 2 年 12 月に日本製紙連合会はダイオキシン対策指針を策定し、これを踏まえ各工場では、これまでの塩素系漂白工程を取りやめ、①蒸解工程での脱リグニンの強化、②未さらしパルプの洗浄強化、③酸素漂白による脱リグニン工程の追加、④塩素さらし段での二酸化塩素への置換等により、漂白工程におけるリグニン量の減少、塩素使用量の減少に取り組み、ダイオキシン類発生を抑制した。

更に、ダイオキシン類特別措置法によりパルプ工場の塩素系漂白施設が特定施設とされた平成 11 年以降は、塩素を用いずダイオキシン類を発生させない ECF 漂白 (Elemental Chlorine-Free Bleaching) の導入等の更なる脱塩素化対策が講じられ、その結果、ダイオキシン類発生量は更に抑制されている。

パルプ製造施設における工場排水のダイオキシン類濃度(単位:pg-TEQ/L)

調査実施年度	調査事業場	平均値	中央値	濃度範囲
平成 2 年度	60 工場	5	1	0 ～ 90
平成 7 年度	10 工場	1.4	0.4	0 ～ 7.2
平成 10 年度	9 工場	0.12	0.061	0.0021 ～ 0.62
平成 11 年度	16 工場	2.3	1.9	0.065 ～ 6.2
平成 20 年度	27 工場(33 試料)	0.14	0.04	0.012 ～ 1.5
平成 21 年度	29 工場(35 試料)	0.18	0.017	0.00013～2.5

注：1 平成 9 年度までの調査結果は、PCDD 及び PCDF の濃度で、I-TEF(1988)を用いて算出した。また、平成 10 年度以降の調査結果は、ダイオキシン類の濃度で、平成 19 年度までは WHO-TEF(1998)を用いて算出、平成 20 年度以降は可能な範囲で WHO-TEF(2006)を用いて算出した。

2 定量下限値は、PCDD 及び PCDF のうち 4, 5 塩化物で平成 2～8 年度が 2 pg/L、平成 9 年度が 1 pg/L、平成 10, 11 年度が 0.4pg/L となっている。

3 平成 2～11 年度については環境省調査、平成 20、21 年度については工場が調査。

資料:ダイオキシン類対策特別措置法に基づく特定施設の指定及び水質排出基準の設定等について（環境省）他

ダイオキシン類排出インベントリー(パルプ製造施設(漂白工程))

単位:g-TEQ/年

	平成 10 年	平成 15 年	平成 19 年	平成 20 年	平成 21 年
パルプ製造施設	0.71	0.46	0.58	0.27	0.19
全排出量	3,695～4,151	372～400	286～307	215～223	158～161

資料:ダイオキシン類の排出量の目録（排出インベントリー）（環境省）

【参考文献】

- 1) 矢口時也 製紙工場で発生するダイオキシン対策 SEN' I GAKKAISHI(繊維と業)Vol. 59, No6(2003)
- 2) ダイオキシン—科学・分析・毒性— (Karlheinz Ballschmiter, Reiner Bacher)
- 3) 紙パルプ技術協会 KP 操業技術アンケート調査結果 紙パ技協誌第 54 巻第 7 号 (2000)
- 4) ダイオキシン環境対策検討会紙パルプ部会 紙パルプ製造工場に係るダイオキシン排出抑制等に関する調査 (1992)
- 5) ダイオキシン類対策特別措置法に基づく特定施設の指定及び水質排出基準の設定等について（環境省）
- 6) ダイオキシン類の排出量の目録（排出インベントリー）（環境省）
- 7) 社団法人 産業環境管理協会 平成 11 年度環境負荷物質対策調査報告書
- 8) Donald R Dimmel et al:Formation Mechanism of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Dibenzofurans during Pulp Chlorination, Environ. Sci.Technol., vol27, pp2553-2558, (1993)
- 9) Amendola G., Barna D., Blosser R.: Chemosphere, 18(1-6), 1181-1188 (1989)
- 10) Clement R.E., Suter S.A., Reiner E.: Chemosphere, 19(1-6), 649-654 (1989)
- 11) パルプ産業におけるダイオキシン等有機塩素化合物の生成機構の解明ならびに防止技術・除去無害化技術の開発に関する研究 農林水産技術会議事務局(2000)

土壌サンプリングポイント (1) ~ (12)

(1) ~ (5) , (7) ~ (11)

(5), (11)

(6), (12)

⇒腐食質分析

⇒ダイオキシン分析

⇒今回使用せず

電解水散布ハウス

(縦横ともに約 36m、高さは屋根まで 4.3m)

【写真】

A ハウス外観(材質は鉄と亜鉛メッキ鉄)

B 大葉

C 電解次亜塩素酸水貯水タンク

1000L タンク×8 個

D 土壌サンプリングポイント

(電解次亜塩素酸水散布土壤、試料 A)

表層から 5cm までの土をサンプリング

E 塩素濃度測定ポイント

(地面から約 1.5m)

(5)はDの地点

(6)はハウス外の地点

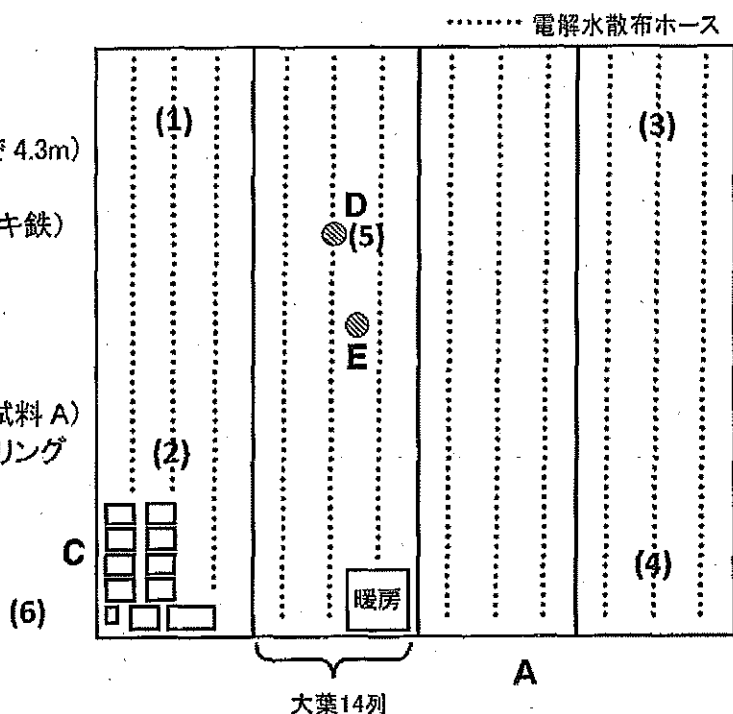


図1 電解水散布ハウス見取り図(縮尺 1/400)

電解水未散布ハウス(約 24m×20m)

【写真】

F ハウス外観(材質は鉄と亜鉛メッキ鉄)

電解水を散布していない土壌のサンプリングは

図2のGで行った。

(電解次亜塩素酸水未散布土壌、試料 B)

表層から 5cm までの土をサンプリング

(11)はGの地点

(12)はハウス外の地点

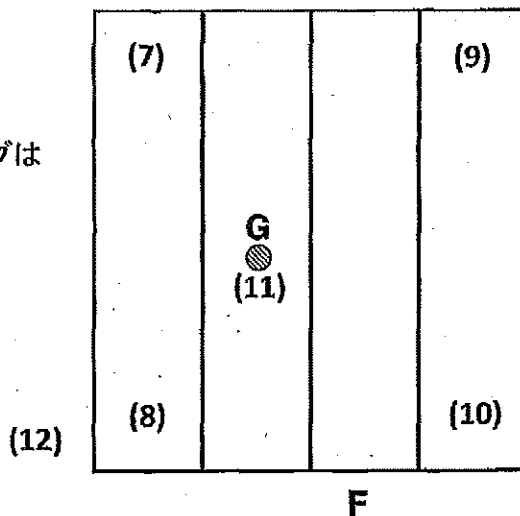


図2 電解水未散布ハウス見取り図(縮尺 1/400)

平成23年 4月27日 発行

受理No 11-03007403

試験報告書

ホシザキ電機 株式会社 御中

＜理化学分析・試験・調査・受託研究＞
環境計量証明事業所、特定計量証明事業所
ISO/IEC 17025 認定試験所 (VOC)
株式会社 三井物産
名古屋市中区橋本町1丁目11番1号
TEL 052-(682)-5069 <代表>

1. 件 名 : 土壌中のダイオキシン類分析 (平成23年3月2日受付)
2. 試 料 名 : 5 (電解水散布土壌)
11 (電解水無散布土壌)
計2試料
3. 分 析 方 法 : ダイオキシン類 ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル
(環境省 平成21年3月)

4. 分 析 結 果 :

試 料 名	毒性当量 ^{※1} (pg-TEQ/g)	土壌環境基準に 対する割合 ^{※2} (%)	土壌環境基準 (pg-TEQ/g)
5 (電解水散布土壌)	13	1.3	1000
11 (電解水無散布土壌)	4.7	0.5	

・乾燥基準で示す。

※1: 計量証明書第11-03007401, 02より転記。

※2: 土壌環境基準に対する割合 (%) = $\frac{\text{毒性当量}}{\text{土壌環境基準}} \times 100$

・2試料の分析結果を土壌環境基準と比較したところ、両者に明確な差はないと判断されます。

受理No.11-03007401

ホシザキ電機 株式会社 御中

計量証明書

試料名 5

項目 ダイオキシン類

平成 23 年 3 月 2 日 受付

環境計量証明事業所	濃度	愛知県第 261 号
	音圧レベル	愛知県 382 号
	振動加速レベル	愛知県第 554 号
特定計量証明事業所	ダイオキシン類	愛知県第 683 号
作業環境測定機関		愛知県労働局登録第 23-14 号

理化学分析・試験・調査・受託研究

株式会社 **ユニケエー**

〒456-0034 名古屋市熱田区伝馬一丁目 11 番 1 号

技術部 TEL 052-682-5069 FAX 052-681-8646

営業部 TEL 052-682-5619 FAX 052-679-6281

計量証明書

第 11-03007401 号

平成 23 年 4 月 14 日

ホシザキ電機 株式会社 御中



特定計量証明事業所 認定番号 N-0041-01

計量証明事業愛知県知事登録 第 683 号

株式会社 三井

事業者 名古屋市中区依田 1 丁目 11 番 1 号

事業所 名古屋市熱田区依田 1 丁目 8 番 18 号

TEL 052-682-3060 FAX 052-682-3061

計量管理者

平成 23 年 3 月 2 日に受け入れた下記の試料に対する計量の結果を次のとおり証明します。
ホシザキ電機株式会社 様が採取し、出張受け取りした試料に対し計量証明を行ったものです。

試料の種類	土壌			
計量の対象	単位	計量の結果	計量の方法	特記事項
ダイオキシン類	pg/g	実測濃度 23000	ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (環境省 平成 21 年 3 月)	※: 計量証明対象外の項目 ・濃度は乾燥基準で示す
	pg-TEQ/g	毒性当量※ 13		
		以下余白		

計量証明の事業の工程の一部を外部の者に行わせた場合にあっては、当該工程の具体的内容、当該工程を実施した事業者の氏名又は名称及び事業所の所在地

該当事項なし

計量証明にかかわらない事項

試料名: 5

構成物質ごとの濃度を別紙に示す

別紙

土壌試料 5 のダイオキシン類計量結果

No. 11-03007401

		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限	毒性等価 係数	毒性当量(等量) TEQ
		pg/g	pg/g	pg/g	TEF	pg-TEQ/g
ダイ オ キ シ ン	2,3,7,8-TeCDD	0.20	0.08	0.02	1	0.20
	TeCDDs	17	—	—	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDD	1.5	0.07	0.02	1	1.5
	PeCDDs	16	—	—	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	2.8	0.15	0.04	0.1	0.28
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	4.4	0.15	0.04	0.1	0.44
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	5.5	0.15	0.05	0.1	0.55
	HxCDDs	73	—	—	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	280	0.13	0.04	0.01	2.8
	HpCDDs	670	—	—	—	—
	OCDD	22000	22	6	0.0003	6.6
	Total PCDDs	23000	—	—	—	12.37
ジ ベ ン ゾ フ ラ ン	2,3,7,8-TeCDF	0.97	0.06	0.02	0.1	0.097
	TeCDFs	17	—	—	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.81	0.08	0.02	0.03	0.0243
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.76	0.07	0.02	0.3	0.228
	PeCDFs	10	—	—	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.93	0.15	0.05	0.1	0.093
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.87	0.15	0.05	0.1	0.087
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	(0.09)	0.11	0.03	0.1	0.009
	2,3,4,6,7,8-HxCDF*	1.0	0.14	0.04	0.1	0.10
	HxCDFs	10	—	—	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	3.7	0.15	0.05	0.01	0.037
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.62	0.16	0.05	0.01	0.0062
	HpCDFs	8.0	—	—	—	—
	OCDF	5.7	0.20	0.06	0.0003	0.00171
	Total PCDFs	51	—	—	—	0.68321
Total (PCDDs + PCDFs)		23000	—	—	—	13.05321
コ ブ ラ ナ ー P C B	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.17	0.07	0.02	0.0003	0.000051
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	2.1	0.24	0.07	0.0001	0.00021
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.72	0.27	0.08	0.1	0.072
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.31	0.22	0.07	0.03	0.0093
	Total ノンオルト体	3.3	—	—	—	0.081561
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.69	0.13	0.04	0.00003	0.0000207
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	23	0.22	0.06	0.00003	0.00069
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	10	0.25	0.08	0.00003	0.00030
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.41	0.19	0.06	0.00003	0.0000123
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	2.5	0.12	0.04	0.00003	0.000075
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	5.6	0.21	0.06	0.00003	0.000168
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	1.3	0.27	0.08	0.00003	0.000039
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.82	0.24	0.07	0.00003	0.0000246
	Total モノオルト体	44	—	—	—	0.0013296
Total コブラナー PCB		48	—	—	—	0.0828906
Total ダイオキシン類+コブラナー PCB		23000	—	—	—	13

備 考

1. 実測濃度中の括弧付の数値は、検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。
 2. 実測濃度中の“ND”は、検出下限未満であることを示す。
 3. 毒性等価係数は、WHO/IPCS(2006)のTEFを適用した。
 4. 毒性当量算出の際の定量下限未満の取り扱いについては、定量下限未満検出下限以上の数値はそのままの値を用い、検出下限未満の数値は検出下限の1/2の値を用いて各異性体の毒性当量を算出することとする。
 5. 各濃度は有効数字2桁を原則とし、それぞれ個別に桁まるめを行うため、各Total量等があわなくなる場合がある。
- ※ 1,2,3,6,8,9-HxCDFの値を含む。

受理No.11-03007402

ホシザキ電機 株式会社 御中

計量証明書

試料名 11

項目 ダイオキシン類

平成 23 年 3 月 2 日 受付

環境計量証明事業所	濃度	愛知県第 261 号
	音圧レベル	愛知県 382 号
	振動加速レベル	愛知県第 554 号
特定計量証明事業所	ダイオキシン類	愛知県第 683 号
作業環境測定機関		愛知県労働局登録第 23-14 号

理化学分析・試験・調査・受託研究

株式会社 **ユニケ**

〒456-0034 名古屋市熱田区伝馬一丁目 11 番 1 号

技術部 TEL 052-682-5069 FAX 052-681-8646

営業部 TEL 052-682-5619 FAX 052-679-6281

計量証明書

第 11-03007402 号

平成 23 年 4 月 14 日

ホシザキ電機 株式会社 御中



特定計量証明事業所 認定番号 N-0041-01

計量証明事業愛知県知事登録 第 683 号

株式会社 中三ミ

事業所 名古屋市中区栄 1 丁目 11 番 1 号

事業所 名古屋市中区栄 1 丁目 8 番 18 号

TEL 052-882-8060 FAX 052-882-8061

計量管理者

平成 23 年 3 月 2 日に受け入れた下記の試料に対する計量の結果を次のとおり証明します。
ホシザキ電機株式会社 様が採取し、出張受け取りした試料に対し計量証明を行ったものです。

試料の種類	土壌			
計量の対象	単位	計量の結果	計量の方法	特記事項
ダイオキシン類	pg/g	実測濃度 7900	ダイオキシン類に係る土壌調査測定マニュアル (環境省 平成 21 年 3 月)	※:計量証明対象外の項目 ・濃度は乾燥基準で示す
	pg-TEQ/g	毒性当量※ 4.7		
		以下余白		

計量証明の事業の工程の一部を外部の者に行わせた場合にあっては、当該工程の具体的内容、当該工程を実施した事業者の氏名又は名称及び事業所の所在地

該当事項なし

計量証明にかかわらない事項

試料名: 11

構成物質ごとの濃度を別紙に示す

		実測濃度	試料における 定量下限	試料における 検出下限	毒性等価 係数	毒性当量(等量) TEQ
		pg/g	pg/g	pg/g	TEF	pg・TEQ/g
ダイ オ キ シ ン	2,3,7,8-TeCDD	0.11	0.08	0.02	1	0.11
	TeCDDs	15	—	—	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDD	0.63	0.07	0.02	1	0.63
	PeCDDs	9.1	—	—	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.42	0.15	0.04	0.1	0.042
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	1.2	0.15	0.05	0.1	0.12
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	1.1	0.15	0.05	0.1	0.11
	HxCDDs	17	—	—	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	70	0.13	0.04	0.01	0.70
	HpCDDs	140	—	—	—	—
	OCDD	7700	11	4	0.0003	2.31
	Total PCDDs	7800	—	—	—	4.022
ジ ベン ゾ フ ラン	2,3,7,8-TeCDF	0.61	0.08	0.02	0.1	0.061
	TeCDFs	13	—	—	—	—
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.62	0.08	0.02	0.03	0.0186
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.61	0.07	0.02	0.3	0.183
	PeCDFs	11	—	—	—	—
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.84	0.15	0.05	0.1	0.084
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.66	0.15	0.05	0.1	0.066
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	(0.08)	0.11	0.03	0.1	0.008
	2,3,4,6,7,8-HxCDF※	1.3	0.14	0.04	0.1	0.13
	HxCDFs	11	—	—	—	—
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	4.0	0.15	0.05	0.01	0.040
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.58	0.16	0.05	0.01	0.0058
	HpCDFs	8.7	—	—	—	—
	OCDF	6.5	0.20	0.06	0.0003	0.00195
	Total PCDFs	50	—	—	—	0.59835
Total (PCDDs + PCDFs)		7900	—	—	—	4.62035
コ ブ ラ ナ ー P C B	3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.10	0.07	0.02	0.0003	0.000030
	3,3',4,4'-TeCB(#77)	1.3	0.24	0.07	0.0001	0.00013
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.80	0.27	0.08	0.1	0.080
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.42	0.22	0.07	0.03	0.0126
	Total ノンオルト体	2.6	—	—	—	0.09276
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.58	0.13	0.04	0.00003	0.0000174
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	19	0.22	0.06	0.00003	0.00057
	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	8.4	0.25	0.08	0.00003	0.000252
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.27	0.19	0.06	0.00003	0.0000081
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	2.2	0.13	0.04	0.00003	0.000066
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	5.0	0.21	0.06	0.00003	0.000150
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	1.3	0.27	0.08	0.00003	0.000039
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.66	0.24	0.07	0.00003	0.0000198
	Total モノオルト体	37	—	—	—	0.0011223
Total コブラナー PCB		40	—	—	—	0.0938823
Total ダイオキシン類+コブラナー PCB		7900	—	—	—	4.7

備 考

1. 実測濃度中の括弧付の数値は、検出下限以上定量下限未満の濃度であることを示す。
 2. 実測濃度中の“ND”は、検出下限未満であることを示す。
 3. 毒性等価係数は、WHO/IPCS(2006)のTEFを適用した。
 4. 毒性当量算出の際の定量下限未満の取り扱いについては、定量下限未満検出下限以上の数値はそのままの値を用い、検出下限未満の数値は検出下限の1/2の値を用いて各異性体の毒性当量を算出することとする。
 5. 各濃度は有効数字2桁を原則とし、それぞれ個別に桁まるめを行うため、各Total量等があわなくなる場合がある。
- ※ 1,2,3,6,8,9-HxCDFの値を含む。

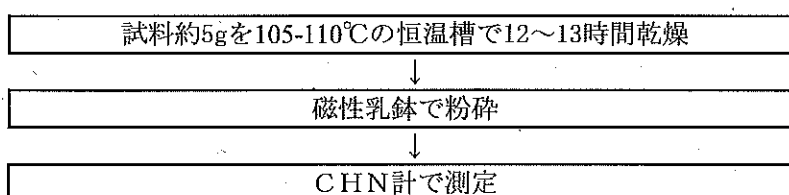
土壌の有機物質含有量分析

1. 試験方法

A. 土壌サンプルのサンプリング

ハウス見取り図の(1)~(5)、(7)~(11)のポイント（別紙 1 参照）にて表層から 5cm までの土壌を約 500g 採取した。採取日は 2010 年 12 月 13 日。

B. 土壌の CHN 計による炭素測定フローシート



CHN計装置名・・・Elementar Analysensysteme GmbH vario EL

2. 結果

	試料名	炭素(wt%)	腐植質(wt%) ※
電解水 散布土壌	1	2.531	4.363444
	2	2.891	4.984084
	3	2.292	3.951408
	4	2.164	3.730736
	5	2.701	4.656524
電解水 無散布土壌	7	2.942	5.072008
	8	2.918	5.030632
	9	4.262	7.347688
	10	3.866	6.664984
	11	3.587	6.183988

※：腐食質＝炭素(wt%)×1.724

炭素及び腐植質共に生データで示す

平成23年 1月31日 発行

受理No.11-01041900

試験報告書

ホシザキ電機 株式会社

御中

<理化学分析・試験・調査・受託研究>

環境計量証明事業所 / 特定計量証明事業所

ISO/IEC 17025 認定試験所 (VOC)

株式会社

名古屋市熱田区佐馬二丁目11番1号

Tel. 052-(682)-5009 <代表>

1. 件 名 : 土壌の分析 (平成23年1月20日受付)

2. 試 料 名 : 1~5, 7~11
計 10 試料

3. 分 析 方 法 : 腐植質 (CIN 計法 : 炭素量 $\times$ 1.724)

4. 分 析 結 果 :

(単位 : wt%, 乾燥基準)

試料名	結 果
1	4.4
2	5.0
3	4.0
4	3.7
5	4.7

試料名	結 果
7	5.1
8	5.0
9	7.3
10	6.7
11	6.2

1 (総ページ数 1)

この報告書に関する質問は下記担当者までお願いいたします。

電解次亜塩素酸水の過去の検討内容について

(1) 有効塩素濃度について 解決済み

(論点)

装置の種類により有効塩素濃度がどの程度変わるかを示す資料が必要（第6回合同会合）。

(対応)

有効塩素*濃度について薬効及び安全性を担保できる範囲のものを特定防除資材の対象とすることを提案（第7回合同会合）。

なお、特定農薬の指定にあたり要件を設けることについては、事務局より可能と回答（第6回合同会合）。

(論点)

製造後、時間とともに有効塩素濃度がどの程度減少するかという情報を使用者に対して提供すべき（第6回合同会合）。

(対応)

電解次亜塩素酸水の有効塩素濃度の安定性に関する試験結果から、直射日光が当たらないような条件であれば安定性が高いとの結論（第7回合同会合資料10 概要81）。

* 有効塩素とは、 HClO や $\text{ClO}\cdot$ などの反応性の高い塩素化合物で、水中では Cl_2 と平衡状態にある。

(2) 臭素酸濃度について 解決済み

(論点)

原材料の品質に関する規定がないため、臭素の多い原材料を用いた場合に電解次亜塩素酸水中の臭素酸の濃度が高くなる可能性がある。また、現在のデータでは臭素酸が作物にどの程度残留するのか分からないため、ワーストケースでどのようになるのかの確認が必要（第6回合同会合）。

(対応)

原材料として食塩、塩化カリウムを用いた場合の試験結果から、塩化カリウム等臭素濃度の低いものを原材料として用いるのであれば、生成する臭素酸量は問題とはならないとの結論（第7回合同会合資料10 概要82、83）。

(3) 亜塩素酸濃度及び塩素酸濃度について 解決済み

(論点)

塩素酸及び亜塩素酸の濃度についての資料が必要（第6回合同会合）。

(対応)

塩化ナトリウムを用いて製造した電解次亜塩素酸水中の塩素酸及び亜塩素酸濃度に関する資料を提出（第7回合同会合資料10 概要84）。

(4) 特定防除資材の検討対象とする電解次亜塩素酸水の要件について

→ 提案の条件で試験をスタート

(論点)

不純物が生成する可能性があることから、特定農薬に指定するにあたっては、一定の要件を設ける必要があるのではないか（第7回合同会合事務局提案）。

(対応)

事務局から、今後検討を行う電解次亜塩素酸水の要件について提案した。その取扱いを審議した結果、以下の条件で試験をスタートすることが了承された（第10回合同会合）

「塩化カリウムまたは塩酸と飲用適の水を用いて生成された電解次亜塩素酸水であって、pH6.5以下、有効塩素濃度10～60mg/kgのもの」

(5) 魚毒性試験に関する資料について

解決済み

(論点)

農家等が電解次亜塩素酸水を散布した際に、魚類等へも影響がないよう確認が必要（第6回合同会合）。

(対応)

電解次亜塩素酸水のコイに対する LC_{50} は、登録農薬における魚毒性の判定基準に照らすと、最も魚毒性が低いA類に該当する。

また、水産動植物への毒性試験結果より試算した登録保留基準値は190 mg/Lとなるが、仮に電解次亜塩素酸水を水田に散布した場合の環境中予測濃度(PEC Tier1)は15.1 mg/Lであり、これは登録保留基準に比して十分に低いことから、魚類等への影響は少ないと考えられる（第9回合同会合）。

(6) 陰極（アルカリ）側の排水について

解決済み

(論点)

電解次亜塩素酸水を生成する際の副産物である陰極側から得られる水溶液の排水処理について確認が必要。

(対応)

電解次亜塩素酸水製造装置の取扱い説明書に適切な処理方法を記載すると
の結論（第9回合同会合製造装置メーカーの報告）。

(7) ダイオキシン類について

(論点)

ダイオキシン類が生成する可能性が否定できないため、同一地域に電解次亜塩素酸水を長期間散布しても、ダイオキシン類の生成の問題がないか検討が必要（第9回、第11回合同会合）。

(対応)

本合同会合で検討。

(8) 使用に伴い発生する塩素ガス等の影響について

解決済み

(論点)

作業安全の観点から、電解次亜塩素酸水を散布した際に生じるハウス内の塩素ガス濃度について長時間の実測データが必要(植物体や土壌に付着した電解次亜塩素酸水から塩素ガスが発生し、その濃度が高くなるか)。

(対応)

電解次亜塩素酸水を散布直後のハウス内塩素ガス濃度を測定した結果が、労働安全衛生法に基づく作業環境評価基準値を下回ったことから、発生する塩素ガス濃度は問題とはならないとの結論(第11回会合)。

(論点)

電解次亜塩素酸水の散布による、ハウスの腐食について検討が必要。

(対応)

電解次亜塩素酸水に長期散布したハウスと散布していないハウスの錆の状況を目視により確認した結果、双方に錆が確認されたが、どちらの腐食が著しいかというところまでは確認できなかった(第11回会合)。

なお、製造中の機械から発生する塩素及び水素ガスに由来する問題については、特定防除資材の安全性等には直接関わらない事項であるため、合同会合では検討しないと整理された(第7回合同会合)。