

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 水蒸気プラズマによる残渣炭化物のクリーンガス化処理プロセスの開発 (K 1 6 2 1)

国庫補助金精算所要額 (円) = 42,807,000 円

研究期間 = 2003-2005

研究年度 = 2003-2004

研究代表者 = 牛尾誠夫 (大阪大学)

共同研究者 = 田中 学 (大阪大学)、西川 宏 (大阪大学)、田中和士 (中部電力 (株))、
棚橋尚貴 (中部電力 (株))

研究目的 = 廃棄物最終処分場の残余容量のひっ迫や廃棄物焼却施設からのダイオキシン類の排出規制に関連して、ダイオキシン類の発生原因である焼却処理をともなわなない新たな中間処理システムの研究・開発が各方面で進められており、その確立が急務となっている。

本研究グループは、廃棄物の処理過程で発生する炭化物残渣を高温の水蒸気プラズマで処理することにより、水性ガス反応 ($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$) を起こさせ、ダイオキシン類の発生を抑制しながら可燃性ガスを生み出すとともに、固体分を熔融スラグ化するプロセス開発の可能性について検討をおこなってきた。この処理プロセスを完成させることにより、廃棄物を焼却せずとも減容化を図ることが可能となり、環境に優しい新しい処理方式の実現が可能になると思われる。

そこで本研究では、これまでに得られた基礎的知見を実用化に結びつけるため、ダイオキシン類発生の抑制効果ならびに炭化物残渣のクリーンガス化プロセスに関する科学的根拠を明らかにし、さらに実用化を睨んで小規模のシステムをつくり、プロセスの高効率化の検討をおこなうことを目的とした。

研究方法 = 実用化を睨んだ小規模システムとして、処理プロセスの高効率化を目指した非移行型のプラズマジェットと移行型のプラズマアークを選択発生させることが可能なプラズマ発生装置と 400 程度までの水蒸気を安定的に供給できるノズルを備えた高温水蒸気噴霧システムの試作をおこなった。

その試作したシステムを用いて発生させた水蒸気プラズマの特性を理解するために、水蒸気プラズマの電圧・電流測定及び分光法を用いたプラズマ診断を実施し、アルゴン (Ar) プラズマおよびアルゴン + 酸素 (Ar+O₂) プラズマとの特性の比較から、水蒸気プラズマの特性、さらにはガス化反応プロセスの検討をおこなった。また実用化を睨んだ炭化物の処理実験を実施し、炭化物の減量効率の検討や生成ガスの発熱量の試

算をおこない、水蒸気プラズマを用いた処理システムの有効性、さらには高効率化の検討をおこなった。また処理中の排ガスを分析することで、試作したシステムが環境に与える影響、特にダイオキシン類の発生の有無を検討した。

結果と考察 = 本研究で得られた主要な結果と考察について以下に示す。

1．非移行型のプラズマジェットと移行型のプラズマアークを発生させることが可能なプラズマ発生装置、ならびに400程度までの水蒸気を安定的に供給できるノズルを備えた高温水蒸気噴霧システムの試作をおこなった。また処理対象物の導電性に応じて非移行型のプラズマジェットから移行型のプラズマアークに自動的に切り替わるようなシステムとした。

2．水蒸気プラズマの状態を理解し、水性ガス化反応をおこす因子となるラジカル種(OH, H, O)の存在状況を把握するためにプラズマ分光測定をおこなった。非移行型の水蒸気プラズマジェットの場合には、水分子由来のラジカル種(OH, H, O)がAr+O₂プラズマジェットおよびArプラズマジェットの場合よりも多く発生していることが確認された。さらに条件によってOHラジカル、Hラジカル、O原子の発生量が変化し、プラズマが高温になる条件下では、水分子はOHラジカルからよりもさらに解離され、O原子とHラジカルになることが、測定結果および既存データから明らかになった。

3．また炭化物試料が存在する場合には、水蒸気プラズマを使用した場合のみ、相対的に強いCO⁺のスペクトルが確認され、水蒸気プラズマによって炭素が分解していることが推察された。すなわち水蒸気プラズマと炭化物の間で水性ガス反応が進行していることが分光学的側面からも明らかとなった。

4．水蒸気プラズマを用いたガス化プロセスの有効性を検討するために、炭化物試料の処理試験を行った。炭化物試料の質量減少量測定をおこなったところ、移行型水蒸気プラズマアーク(100A)が最も減量効果に優れ、燃焼プロセスを想定したAr+O₂プラズマアークとほぼ同レベルの減量効果が確認された。このことから水蒸気プラズマアークによるガス化プロセスは燃焼プロセスに匹敵する減量効果を持つことがわかった。また非移行型のプラズマジェットよりも移行型のプラズマアークの方が、明らかに時間的処理効率は良いことがわかった。

5．また水蒸気プラズマによるガス化によって生成されるガス組成を確認するために排ガス組成分析を行った。その結果、水蒸気プラズマアークでは、CO, CO₂, HC(ハイドロカーボン), H₂がArプラズマアークの場合よりも多く検出され、O₂に関しては逆に少なくなっていた。特に、可燃性ガスであるCO, H₂の発生量が、水蒸気プラズマアークの場合にはArプラズマアークの場合に比べて非常に多かったことから、水性ガス反応によるガス化が進行していることが裏付けられ、また本プロセスが従来の熱分解ガス化法よりも多くのエネルギーを得られるプロセスだということが示唆された。

6．排ガス組成分析の結果をもとに生成ガスの発熱量を試算することで本プロセスのガス化性能を検証したところ、水蒸気プラズマアークの場合の方が、Arプラズマアークの場合の数百倍大きな発熱量を示しており、水蒸気プラズマアークの優位性が明らかになった。

7．排ガス中のダイオキシン類分析をおこなった結果、ダイオキシン類の発生量は、多い順にAr+O₂プラズマによる処理、Arプラズマによる処理、水蒸気プラズマによる処理とな

っており、Ar+O₂ プラズマの場合には他の2つのものと比べて、発生量に100倍程度の差があった。やはり水蒸気プラズマを用いた場合には、燃焼反応が主体でないために、ダイオキシン類の発生が大幅に抑制できたものと考えられた。

結論 = 本研究およびこれまでの研究成果より、水蒸気プラズマと炭化物の間で水性ガス反応が進行していると考えられ、炭化物処理に対して水蒸気プラズマを利用することは十分に有効である。また炭化物と水蒸気プラズマ間の反応は、プラズマに噴霧された水蒸気が、OH, H に解離され、それらのラジカル種が水性ガス反応の進行に積極的に関与していることが推察され、炭化物の質量減少が大幅に進行しているものと推察できる。すなわち廃棄物の処理過程で発生する炭化物残渣を水蒸気プラズマで処理することで、ダイオキシン類の発生を抑制、可燃性ガスを生成しながら、直接熔融処理できる可能性が示された。また移行型のプラズマアークとすることで、大幅に処理効率を向上させることが可能であることがわかった。

さらには今後、消費電力を抑え、より効率的なガス化が行えるよう改良を進めることで、水蒸気プラズマガス化は従来法の熱分解プロセスより有効なガス化プロセスと成りうるということが、今回のガス化試験の結果から示唆された。

またこれまでの研究成果を実用化に結びつけるためには、さらなる詳細な検討が必要であるが、ますます社会問題となる廃棄物処理において、水蒸気プラズマによる処理技術の開発は重要な技術開発となり、今後さらに研究を推進していくことで、21世紀型の環境に優しい新たな処理方式の実現に貢献できるものと確信している。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 解体コンクリートの次世代再生化技術の開発 (K1622)

国庫補助金精算所要額 (円) = 15,346,000

研究期間 (西暦) = 2003 - 2005

研究年度 (西暦) = 2003 - 2004

代表研究者名 = 野口貴文 (東京大学)

共同研究者名 = 兼松学 (東京大学), 田村雅紀 (東京都立大学), 丸山一平 (広島大学)

研究目的 = 現在、構造物から発生するコンクリート塊の大半は路盤材として利用されているが、今後は、道路建設の減少、耐久性の劣る構造物から発生するコンクリート塊の増加、最終処分場の逼迫という新たな問題を迎える。これにより、将来のコンクリート廃棄物問題の対処は緊要性を帯びる。その具体的な対処策のひとつに、コンクリート塊をコンクリート用骨材として再利用し、再利用された再生骨材を更に解体コンクリート塊から容易に取り出せるようにし、クローズドなリサイクルシステムを構築することが挙げられる。

そこで、本研究では、余分なエネルギーをかけずに処理される低品質再生骨材に対し表面改質処理を施すことにより、骨材の品質改善と骨材回収率向上を図る技術を確立し、経済的な観点も加え、最適な技術的方策を見出す。そして、最終的に、「骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートの製造・施工マニュアル(案)」を作成し、骨材回収型完全リサイクル再生コンクリート実用化可能なレベルまで発展させることを研究全体の目的とする。

研究方法 = 次に示す研究計画に従い、研究目的を達成するための検討を行う。

(1) 骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートのリサイクル率向上・環境負荷低減製造技術の開発および骨材ペースト界面の微視的モデルの構築

解体コンクリートから現在実用化されている破砕機3種類(スクリー磨砕式、多段破砕式2種類)にて採取した低品質再生骨材を対象として、既に天然骨材に対して骨材回収率の向上が認められた表面改質処理剤(物理処理剤、化学処理剤)および表面仕上材・補修材として用いられている塗膜防水材・含浸材を実機レベルの機器を用いて骨材表面に塗布する。表面改質処理された再生骨材を用いて、研究室および実機にてコンクリートを製造し、剥離特性ならびに骨材とペーストの界面に関する微視的調査を行うとともに、コンクリートの基本物性(流動性、凝結、各種強度・ヤング係数、透水・透気性、乾燥収縮率、各種耐久性)の調査および実機による骨材回

収率の検討を行う。それにより、コンクリートとしての物性を確保でき、骨材回収率を 100% に近付けることができる経済的で実用的な表面改質処理方法を見出す。

(2) 骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートを用いた構造部材の曲げ耐荷性能・曲げせん断耐荷性能の評価および構造体コンクリートの性能評価

骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートを用いてマスコンクリート部材 (100×100×100cm 程度) および鉄筋コンクリート梁部材 (15×20×150cm 程度、12 体程度) を作製し、構造体コンクリートの温度履歴、温度ひずみ、収縮ひずみ、コア強度の測定を行うとともに、曲げ試験および逆対称曲げ・せん断試験によって耐荷・変形性能などを調査し、コンクリートの各種性能、部材の耐荷性能・変形性能が天然骨材を用いた場合と同等以上に得られるような骨材表面改質方法および配筋方法を見出す。

結果と考察 = 一連の研究結果より、次に示す結果・考察を導くことができた。

(1) 改質処理を施した低品質・中品質再生粗骨材の製造

路盤材品質と同程度の低品質再生粗骨材ならびに、再生骨材の比較的新しい破砕システムであるスクリー式破砕機を用いて製造した中品質再生粗骨材を使用し、経済的にも成立するように調整した 2 種類の水溶性改質処理剤 (O: 油脂系改質処理剤、S: シラン系含浸材) を大きく 2 回に分け各々再生骨材に塗布した。結果、再生粗骨材の吸水率は両者とも 3% 程度以下となり、再生骨材における付着モルタルによるコンクリート性能の劣化因子の低減、骨材回収性の向上に繋がる材料調整を行うことができた。

(2) コンクリートの製造とフレッシュ性状の評価

コンクリートは、水セメント比を 2 水準 (W/C=40%, 60%)、骨材処理を 3 水準 (N: 無処理, O: 油脂系, S: シラン系)、骨材種類を 2 水準 (低品質、中品質) の計 12 水準とし、スランプ、空気量、ブリージングのフレッシュ性状の測定を行った。

その結果、スランプは、改質処理シリーズは無処理と比較して練り上がり直後におけるスランプ値の若干の低下、30 分後スランプロスの緩和が確認された。また、空気量については、目標空気量を高く設定した W/C=60% において、設計空気量である 4.0% を 1.0% 程度下回り、油脂系に関しては、塗布量に起因する微細空気泡の破損、シラン系に関しては塗布環境に関わるシラン被膜の性質変化などが影響要因として考えられたが、その程度は大きくはなく、W/C=40% においては問題がなかった。また、ブリージングは、油脂系は無処理と比較して、ブリージング量が半分程度の範囲に収まる良好な性状を示している。シラン系では増加に転じており、前述したシラン被膜の性質変化の影響が考えられた。

なお骨材品質の影響は、中品質と低品質の区別なく改質処理により吸水性をほぼ同程度に低減できることから、コンクリートの性状に関しても、その原骨材品質の差が明確に反映されなくなる傾向にあった。

(3) コンクリートの力学特性

圧縮強度は、油脂系・普通強度の場合、無処理と比較して 108~112% 程度、高強度の場合は、

88.2~89.3%程度の強度範囲となる。原骨材での検討で示される結果と同様に、力学特性に大きく影響しない程度に強度低下し、高強度では、その影響が顕著に反映されるという性質が、再生骨材においても再現されている。一方、シラン系・普通強度の場合、無処理と比較して50~69%程度、高強度の場合は、56~63%程度の強度範囲となり、大きな強度低下が確認される。シラン系化合物は、加水分解性が高く水性化が本来容易でない根本的な性質により、シラン被膜の性質変化が力学特性にも影響していると考えられた。なお、ヤング係数についても、その程度は小さくなるが、同様の性質が反映される傾向にある。

(4) コンクリートの耐久性

耐久性に関しては、乾燥収縮性は、材齢1ヶ月迄の結果によると、質量変化率において、普通強度ならびに高強度ともに、改質処理シリーズが無処理よりも質量変化が小さいため、水分逸散が抑制されることが確認された。また、乾燥収縮試験においては、油脂系において若干の低下がみられ、シラン系においては無処理と比べ各水準ごとにバラつきが大きかったものの、一部の水準を除いてはほぼ同程度であることを確認した。クリープ特性に関しては、土木学会の提案する予測式と比較して、ほぼ全ての水準で傾きが大きく、ひずみ量は増加傾向にありクリープひずみも大きい結果となった。従って再生粗骨材コンクリートは、普通コンクリートに比べクリープひずみが大きい可能性が高く、また改質処理を施した場合にも同様の傾向が見られることから改質処理を施す事でクリープひずみが低減されることはないものと考えられる。

(5) コンクリートのリサイクル性

一定量のコンクリートを製造し、実務での再生骨材製造工程を想定して、二次再生骨材、三次となる再生コンクリートの製造を行い、剥離特性および骨材回収率に関する検討を行った。改質処理の剥離効果を確認するため、酸化鉄を主成分とする赤色顔料をコンクリートに混ぜ、試験体を作成し、割裂引張試験を行い画像解析による骨材面積比率算出を行った。その結果、無処理骨材は、7割近くが再生粗骨材部分で割れ、骨材径を保つことが出来ないことが確認された。それに対し、油脂系は、無処理骨材に比べ若干剥離率が向上したものの、要求を満足する水準ではなかった。それに対しシラン系は大部分が骨材界面で剥離することが明らかになった。

処理による強度低下が想定されることから、剥離性能と力学特性のトレードオフ関係にある性質をいかに両立させ、構造物へ適用していくかが問題となるが、セメントペーストマトリクスを強くすることで強度を高くすることが可能で、強度の割合、水セメント比によって、強度設計が可能であるとの結論を得た。

次に、再再生粗骨材の物性およびコンクリートの特性を把握し、再再生骨材における改質処理技術の有効性を検証することを目的とし、二次再生骨材を製造し表面改質処理の効果を確認した。その結果、再生コンクリートの破壊直後、再再生処理前の骨材吸水率は、無処理>油脂系>シラン系の順に小さくなり、界面剥離効果のペースト付着分減少による吸水率低減がみられたが、吸水率に関して再生時と同様の水準を得るには、塗布回数を増やす対応が必要であることが明らかとなった。

(4) 骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートを用いた構造部材の曲げ耐荷性能・曲げせん断

耐荷性能の評価および構造体コンクリートの性能評価

コーティング再生粗骨材を用いたコンクリートの構造特性を把握し、構造物への適用を検討するために、RC部材による曲げ試験およびせん断試験を行った。

a) 梁の曲げ挙動

はりの曲げ挙動に関して、再生骨材利用の影響に関して実験的に検討を行い、その結果以下のような知見を得た。

- ・ はり部材の曲げ強度は、鉄筋比を釣合鉄筋比以下とすることで、鉄筋降伏を先行させるようにすれば、普通コンクリートを持ちいた場合と大きくは差がない。
- ・ 終局耐力時においても、最後まではり理論が適用可能であり、コンクリートの圧縮ひずみを 3500μ と仮定することで、終局時を予測可能である。(確認要)
- ・ 供用期間中のひび割れの代表例として鉄筋に 200N/mm^2 の応力がかかっているときのひび割れの性状は、再生骨材を用いた物は普通骨材を用いた物に比べて、ひび割れ幅がやや大きく、ひび割れ間隔は狭くなる結果となった。このことは、ひび割れ密度の観点から見ると、耐久性として問題となる可能性があるが、ひび割れ幅が 0.3mm 以下であること、また、ひび割れ追従性の良い表装材との併用により、十分実用に耐えうると考えられる。

b) 梁のせん断挙動

はりのせん断挙動に関して、再生骨材利用の影響に関して実験的に検討を行った結果、以下のような知見を得た。

- ・ 再生骨材を用いた場合、せん断ひび割れ発生荷重は小さくなる。このせん断ひび割れ発生荷重に関しては、荒川 minimum 式の予想によって、コンクリートの圧縮強度、有効高さ、鉄筋比等を用いれば、おおよそ予測することが可能である。
- ・ せん断ひび割れ発生以降の挙動に関しては、再生骨材を用いたものの中にはきわめて脆性的に破壊するものが見られた。また、初期せん断ひび割れ発生が確認された場所とはことなるひび割れによって破壊が起こった例もある。一方、付着の劣化に起因するものと考えられるが、せん断ひび割れ発生箇所が普通コンクリートのものよりも、等曲げ区間よりになり、せん断ひび割れ発生後、アーチアクションに移行した例も存在する。このように、再生骨材利用によって、付着の劣化、破壊エネルギーの低下がせん断耐力に影響を及ぼすことが実験的に見られたが、その傾向は、複雑であり、せん断耐力の最終値によって設計を行うことは危険である。安全側の評価を考えれば、従来どおり、せん断ひび割れ発生荷重で制御を行う必要があるといえる。

c) 梁に関するまとめ

以上 a), b) で得られた知見を総合すると、端部の定着をフックなどによって十分とり、鉄筋降伏を先行するように設計し、かつ曲げ耐力がせん断ひび割れ発生荷重の60%となるようにすれば、再生コンクリートを静定構造物に利用可能であるといえる。

結論 = 以下に、得られた知見を総括してまとめる。

- (1) 簡易な散水方法での改質処理塗布により、経済的に成立させることが検討できる塗布方法お

よび塗布量で、再生粗骨材の吸水率を低減し、品質を向上させることが可能である。

(2) シラン系は高い剥離効果が見られ、高度処理を行うことなく、回収率を高めることができる。また油脂系に関しても塗布量と剥離率を調べることにより、剥離性の向上が考えられる。しかし、一方で、処理による強度低下が著しいため、剥離性能と力学特性のトレードオフ関係にある性質をいかに両立させ、構造物へ適用していく必要がある。

(3) 骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートに対し、その基本物性（流動性、凝結、各種強度・ヤング係数、透水・透気性、乾燥収縮率、各種耐久性）に関する実験的研究を行った結果、各処理剤の特性を把握することで、使用方法を具体化することができた。

(4) 再生粗骨材を用いた RC 曲げ特性は、普通骨材を用いた場合と同様の傾向を示し、従来の梁理論により設計が可能であり、構造用骨材としての利用が可能であることが確認された。

せん断ひび割れ発生荷重に関しては従来の予測式を用いた手法により予測可能であるが、せん断ひび割れ発生以降の挙動は複雑であり、せん断耐力の最終値によって設計を行うことは危険であることが明らかになったことから、従来どおり、せん断ひび割れ発生荷重で制御を行う必要がある。

これらを総合すると、端部の定着をフックなどによって十分とり、鉄筋降伏を先行するように設計し、かつ曲げ耐力がせん断ひび割れ発生荷重の 60%となるようにすれば、再生コンクリートを静定構造物に利用可能であるといえる。

(5) 平成 15 年度、平成 16 年度の研究を通して得られた知見をもとに、「骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートの製造・施工マニュアル(案)」を作成し、本プロジェクトで得られた知見をもとに、骨材回収型完全リサイクル再生コンクリートの製造・施工における注意点を纏めた。

研究課題名・研究番号=し尿処理にともなう水中のエストロゲンの酸化チタン光触媒による分解除去 (K1506、K1625)

国庫補助金精算所要額 (円) =39,449,000

研究期間 (西暦) =2003-2005

研究年度 (西暦) =2003-2004

代表研究者名=窪田吉信 (横浜市立大学)

共同研究者名=藤嶋昭 (神奈川科学技術アカデミー) 井口泰泉 (自然科学研究機構・岡崎統合バイオサイエンスセンター) 高橋隆一 (富山大学)

研究目的=し尿に含まれる人畜由来の17 β -エストラジオールやエストロンが下水に放出され、処理場でも十分処理できていない。処理場でこれらの抱合体の分解時にもエストロンが生成することから、放流水の方が逆に濃度が高くなり、水環境中にエストロンもかなりの濃度で存在する。魚類のオスの血漿中に黄体ホルモンの前駆体であるピテロジェニンの生成がみられるなど、これらエストロゲンの影響によるメス化の影響を受ける心配がある。また、ピル解禁により女性ホルモン活性が高いエチニルエストラジオールが今後水環境中に増加すると考えられる。

これらの内分泌攪乱化学物質である17 β -エストラジオールやエストロンなどのエストロゲンの対策のために、酸化チタン光触媒を担持させたセラミックスフィルターを用い、自然光も併用利用した経済的な分解で安全なレベル以下に分解除去する。

研究方法=維持強度の強い酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルターをUV光を吸収しないプラスチック板にのせ、流路を作り、ブラックライトを両側に配置し、紫外線を照射できるようにした水処理装置を作る。下水を連続的に酸化チタン光触媒を用いたこの水処理装置に入れ、分解の基礎実験を行う。セラミックスフィルターの幅、流路の流れる速度、自然光の強弱と射入部位、ブラックライトの配置と光強度により分解速度の様子がどの様に左右されるかを調べ、分解効率が高い条件を求める。目開きフッ素樹脂PTFEシートを密に充填した固定化酸化チタン光触媒-往復運動による水処理装置による分解方法と分解効率について比較検討を行う。下水中の微量のエストロゲンの分解除去の様子は固相カラム法とラジオイノムアッセイ法の併用による微量定量法とLC-MS/MS法により測定する。

光触媒を使った水処理装置で分解後の水の安全性について、チェックする。17 β -エストラジオール、エストロンやエチニルエストラジオールについて、いろいろな濃度でオスのメダカを飼育し、血液を採取し血漿中に黄体ホルモンの前駆体であるピテロジェニンの生成の様子を調べる。水処理装置で分解後に生じる分解生成物のホルモン活性を含めた安全性試験を、メダカを飼育しピテロジェニンが生成するかしないかの確認する実験を行う。さらに、女性ホルモンレセプターを組み換えた酵母を用い、遺伝子レベルでの判定実験を行う。

結果と考察=1. 光触媒水処理装置とセラミックスフィルター ステンレス台に、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター8枚を80mm間隔で台に固定し、各段には8Wブラックライト2本と6Wブラックライト3本とを至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした処理装置を作った。さらに、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター2枚ずつ4台に固定し、各段には上面から太陽光をあて、下面から2本の15Wブラックライトを至近距離から照射できる

ようにし、水をポンプで循環できるようにした太陽光併用の光触媒水処理装置を作った。光をあてて、エストロゲンであるエストロン、17 β -エストラジオール、エストリオールを含む水の処理を行った。

2. 分解速度 蛍光物質であるローダミン B を 1 mg/L の濃度に溶かし 4 L での実験では、分解速度の一次反応速度係数は、ブラックライトの本数（即ち紫外線強度）の平方根にほぼ比例した。さらに、分解速度の一次反応速度係数は、流速の 3 分の 1 乗にほぼ比例することがわかった。光照射しない時は、酸化チタン光触媒セラミックスフィルターに吸着されていくぶん減少するが、ブラックライトの紫外線を照射すると約 40 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。光照射時は繰り返し同じ速度で分解できた。

太陽光併用の光触媒水処理装置で、チオニン色素を 5 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、太陽光の下で、ブラックライトの紫外線を照射すると約 40 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 β -エストラジオールとエストロンを 250 μ g/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、セラミックスフィルターを使うと約 100 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。

3. セラミックスフィルター以外の担持体との分解速度の比較 光触媒担持したアルミファイバーシートを使うと、水との接触が悪く、分解速度が 3 分の 1 以下になった。太陽光併用の光触媒水処理装置で、光触媒を不織布に担持したプリーツフィルタを使うと、水との接触が非常に良く、チオニン色素を 5 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、太陽光の下で、約 25 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 β -エストラジオールとエストロンを 250 mg/L の濃度に溶かした 10 L での実験では、セラミックスフィルターを使うと約 45 分で 10 分の 1 の濃度に減少した。17 β -エストラジオール、エストロンなどをプリーツフィルタが吸着しやすいためであることがわかった。

4. 畜産農家の汚水中のエストロゲン 「家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律」により、畜産農家の構造施設などの管理基準が平成 16 年 11 月より適用された。養豚場の汚水の処理前後のエストロゲンを LC-MS/MS で分析した。処理前はエストロンが約 30000pg/mL、17 β -エストラジオールが約 10000pg/mL と高濃度であったが、処理後はエストロンが約 200pg/mL、17 β -エストラジオールが約 150pg/mL と低くなっていた。しかし、処理後の水中には、魚のメス化に十分影響を与える濃度であることがわかった。

5. 畜産農家の汚水の色度 活性汚泥法では落ちにくい色度が問題になっているので、光触媒を不織布に担持したプリーツフィルタを使って、養豚場の曝気後の汚水を太陽光にあてた結果、数日で色度が減少し、プリーツフィルタを往復運動させると、さらに良い結果が得られた。

6. エストロゲン活性試験 光触媒水処理装置で 1 時間処理後の処理水について、遺伝子組換え酵母を用いてエストロゲン活性試験を行った。さらに 1 時間処理後の処理水でメダカを飼育し、ピテロジェニンの生成する様子を調べた。処理前の水に比べて処理後の水ではエストロゲン活性が失われることを確認できた。

結論=ステンレス台に、酸化チタン光触媒を担持したセラミックスフィルター 8 枚を 80mm 間隔で台に固定し、各段には 8 W ブラックライト 2 本と 6 W ブラックライト 3 本とを至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした光触媒水処理装置を作った。さらに、4 つの台に酸化チタン光触媒担持体を固定し、各段には 15 W ブラックライト 2 本を至近距離から照射できるようにし、水をポンプで循環できるようにした、太陽光を上面よりあて、下面よりブラックライトの紫外線を照射できる、太陽光併用光触媒水処理装置を作った。これらの装置を使うと、水中のエストロゲンを速く分解除去できることがわかった。光照射をしないと吸着によりやや濃度が減少する程度であるが、光照射により繰り返し同じ速度で分解できることがわかった。

養豚場の汚水中の活性汚泥処理前後のエストロゲンの濃度を LC-MS/MS 法で分析した結果、処理後のエストロゲンの濃度は魚のメス化に十分影響が出ることがわかった。

固定化した光触媒を用いた太陽光併用光触媒水処理装置によるし尿処理では、し尿中の内分泌攪乱化学物質であるエストロゲンを酸化チタン光触媒を担持したプリーツフィルタで、光触媒作用により分解させることができ、さらに従来の活性汚泥法では落ちにくい色度も減少させることがで、有機物を多量に含むし尿などの汚水処理に関して有望な方法であることがわかった。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 焼却飛灰上での微量有機汚染物質の再合成における重金属の役割
解明

国庫補助金精算所要額 (円) = 69,894,000

研究期間 (西暦) = 2003-2005

研究年度 (西暦) = 2003-2004

代表研究者 = 高岡昌輝 (京都大学)

共同研究者 = 山本孝 (東京工業大学)、武田信生 (京都大学)、田中庸裕 (京都大学)

研究目的 = 都市ごみ焼却施設からのダイオキシン類の排出量は様々な対策により、削減されつつあるが、燃焼改善を行っても未燃分は残留し、ガス冷却過程においてダイオキシン類が再合成することは周知の事実である。都市ごみ焼却施設からの総量を削減し、かつ飛灰中のダイオキシン類の処理をしなくともよいような低濃度にするためには、ガス冷却過程におけるダイオキシン類の再合成をなくすことが必要である。これまで、多くの先行研究がなされているが、飛灰中の重金属の役割については明確になっていない。これは実際にダイオキシン類を生成している場(温度、雰囲気)での重金属の化学形態の変化がわからなかったことによる。本研究では飛灰上でのダイオキシン類の再合成メカニズムにおける重金属の役割を大型放射光施設 SPring-8 における *in situ* X 線吸収端微細構造 (XAFS) 分析により明らかにし、再合成抑制技術に資する基礎的知見を得ることを目的とした。

研究方法 = 本研究では、大きく 2 つの研究方法により焼却飛灰上でのダイオキシン類の再合成における重金属の役割の解明を行った。1 つは、模擬飛灰および実飛灰中の銅、鉛、鉄、亜鉛の化学形態の特定であり、SPring-8 における XAFS 分析により行った。XAFS 分析においては、*in situ* で測定可能なように特別な実験装置を作成し、加熱雰囲気下での各重金属のダイナミックな化学形態の変化について測定を行った。銅については、11 種の銅化合物を用いてそれぞれ模擬飛灰を作成した。鉛、鉄、亜鉛についてはそれぞれの塩化物および酸化物を用いて模擬飛灰を作成した。また、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰では、より正確に反応温度を決めるために、時間分解能の高い白色光 *in situ* XAFS 分析を行った。実飛灰については、5 種類の実飛灰 (A-E) を採取し、そのうち 3 種類について加熱時の各種重金属の化学形態変化を調査した。

一方、各種飛灰におけるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の再合成挙動については、同条件下で大学の実験室内において、加熱実験を行い、その濃度変化を測定した。*in situ* の実験では経時変化が重要であることから、いくつかの飛灰について、真空紫外光-飛行時間型質量分析計 (VUV - TOFMS) によるクロロベンゼン類測定をオンラインで行い、ダイオキシン類等の微量有機汚染物質の再合成挙動を考察するうえでの一助とした。

結果と考察 = まず、実験室内における各種飛灰のダイオキシン類生成量について調査した。今回使用した 5 種の実飛灰のうち C 灰が含有量および 300 における生成量ともに大きく、この理由として、C 灰中の銅化合物濃度が高く、ダイオキシン類の再合成能が高いことが一因と考えられた。

次に、模擬飛灰を用いて、銅化合物種によるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の生成量について調査した。銅塩化物($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 、 CuCl 、 $\text{CuCl}_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$:アタカマイト) および硫化銅、硫酸銅を用いた場合に極めて高い生成量を示した。これは銅酸化物系(CuO 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_2O) のダイオキシン類生成量を比べると 200 倍以上の差があった。ダイオキシン類を測定しているものだけで、その生成量の大きさと、触媒効果の大きさを順位付けすると、

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} > \text{CuS} > \text{CuSO}_4 > \text{CuCl} > \text{アタカマイト} \gg \text{Cu}_2\text{O} > \text{CuO} > \text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{銅なしの場合}$

となった。塩化銅については先行研究と比べても妥当であったが、硫化銅、硫酸銅、アタカマイトについてはこれまで高いダイオキシン類生成量は報告されておらず、新たな銅化合物のダイオキシン類生成能を明らかにすることができた。特にアタカマイトについては実飛灰中にもっとも含まれていると考えられている物質であり、模擬飛灰の実験からも実飛灰での生成の裏付けができた。

銅以外の重金属におけるダイオキシン類等の微量有機汚染物質の生成量について、鉄化合物を比較すると

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 > \text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{FeS}$

の順番で生成量が大いことが分かった。鉛、亜鉛化合物は銅、鉄化合物よりもひと桁以上小さい生成量となることが分かった。塩化物 > 酸化物の順で生成量が大きかった。 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 FeCl_3 は銅塩化物、硫化物よりはやや少なかったが、銅酸化物などに比べると明らかに触媒活性が高かった。各種重金属を塩化物、酸化物同士で比較すると

$\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III}) \gg \text{Fe}(\text{II}) > \text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Zn}(\text{II})$

の順番で生成量が大いことが分かった。

生成量を測定する一方で、SPring-8 において飛灰加熱時の重金属の化学形態変化を XAFS 分析した。最も注目される実飛灰中の銅の挙動について、飛灰では室温においてはアタカマイトが高い割合で存在した。アタカマイトは化学式から塩化第二銅と水酸化銅との複塩

であり、オキシクロライド ($\text{CuCl}_2 \cdot \text{CuO}$) の構造に近いものである。このことからオキシクロリネーションが生じることが推測された。300 ℃へ昇温・保持されると銅は室温から大きく化学形態を変化させた。300 ℃への昇温により 2 価の銅が存在しなくなり、単体、1 価の銅化合物のみで構成された。これは極めて飛灰中が還元雰囲気にあることを示唆している。以上のことから、温度により非常に複雑な変化を示し、酸化還元反応が活発に生じていることが *in situ* XAFS 分析により明らかになった。特に興味深いのは室温では 2 価の銅化合物が加熱することにより 1 価ないしは単体の銅化合物に変化することである。

模擬飛灰では、 Cu 、 CuO 、 Cu(OH)_2 、 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Cu_2O はいずれも 300 ℃、400 ℃へ昇温させることにより大部分が CuO になり、 CuCl の形態を含まないのが特徴であった。これに対して、 CuCl 、 CuCl_2 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CuS については、いずれも 300 ℃において CuCl として存在する割合が 20%程度あった。アタカマイトについては加熱時にあまり変化がなかった。これはアタカマイトの主構成物質は水酸化銅であることが影響していると考えられた。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた模擬飛灰中反応をより正確にとらえるため、時間分解能が高い白色光 *in situ* XAFS での流通式加熱実験を行った結果、ダイオキシン類生成のための銅の還元反応が 210 ℃から生じ、260 ℃以上の温度から灰上の銅が酸化され始めることがわかった。

以上より、銅化合物が関与する場合、酸化還元反応を繰り返す触媒反応によりダイオキシン類が生成することがわかった。また、この生成反応においては 1 価の銅である CuCl が律速段階であることが示唆された。この反応は 200 ℃付近から始まることがわかり、一般に考えられているダイオキシン類合成温度よりも低い温度から始まることが明らかにされた。

銅以外の重金属において、実飛灰加熱時の鉄の変化についてはほとんどその化学形態変化はなかった。鉄化合物を用いた模擬飛灰では、酸化物はほとんど変化がなかったが、塩化物については温度上昇とともに変化した。亜鉛、鉛については、実飛灰では温度上昇とともに変化が認められ、塩化物から酸化物に移行する傾向が認められた。模擬飛灰では、酸化物および塩化物ともにあまり変化がなかった。これらのことから実飛灰では比較的低温で塩素が放出されていることが示唆されるが、亜鉛、鉛は銅に比べてダイオキシン類の生成には寄与していないことがわかった。また鉄は実飛灰中では塩化物で存在しておらず、寄与は小さいと考えられた。

結論 = 飛灰中の銅の存在化学形態は、加熱温度によりその形態を大きく変化させた。酸化雰囲気でも銅は還元され、300 ℃では CuCl が主体となった。模擬飛灰で同様の実験を行うと $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた場合、同様の変化が認められ、これまでの研究者の結果を裏付ける証拠が得られた。加えて、硫化銅、硫酸銅もダイオキシン類生成能が大きいことがわかった。極めて複雑な酸化還元反応がダイオキシン類再合成温度域で生じていることがわかり、ダイオキシン類生成量と *in situ* XAFS 分析による銅の化学形態変化と一致した。これに対して、飛灰中の主要な重金属である亜鉛、鉛については、銅のようなダイナミックな変化は認められず、ダイオキシン類生成量も低かった。鉄については、模擬飛灰において塩

化鉄はダイナミックな変化が認められ、これらのダイオキシン類生成能とは一致したが、実飛灰中では塩化鉄では存在しておらず、実飛灰でのダイオキシン類生成の寄与は大きくないことが示唆された。したがって、ダイオキシン類の生成と重金属の化学形態変化の関係が本研究により明確になり、飛灰中の重金属のうち、亜鉛や鉛は塩素源としての役割をもつが、銅は塩素源および触媒として役割をもつことが明らかにされた。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = PCB 廃棄物一貫処理システムの安全性、信頼性向上に関する研究

国庫補助金精算所要額 = 72,437,000

研究期間（西暦） = 2002-2005

研究年度（西暦） = 2002-2004

研究代表者名 = 松山喜代志（トヨタ自動車株式会社）

共同研究者名 = 架谷昌信（名古屋大学）、酒井伸一（国立環境研究所）、近藤元博（トヨタ自動車株式会社）

吉田茂徳（トヨタ自動車株式会社）、田中敦史（トヨタ自動車株式会社）、浜井満彦（トヨタ自動車株式会社）

光原好人（トヨタ自動車株式会社）、布尾悦朗（トヨタ自動車株式会社）、佐々木智子（トヨタ自動車株式会社）、小林敬幸（名古屋大学）、二井晋（名古屋大学）、安田啓司（名古屋大学）、松本幸三（名古屋大学）

渡辺藤雄（名古屋大学）、野馬幸生（国立環境研究所）、滝上英孝（国立環境研究所）

研究目的 = PCB は、長期残留性、生物濃縮性、揮散移動性、毒性の 4 点の特性をもち、長期保管された PCB 廃棄物を安全に分解することが早急に求められている。このような背景から、我が国では 2001 年 5 月に POPs 条約を批准し、PCB 廃棄物処理を国主導で対処していくこととし、2001 年 6 月に PCB 廃棄物特別措置法を制定、2016 年までに PCB 廃棄物処理を完了することを目指して本格的な取り組みが開始された。この PCB 廃棄物処理への取り組みを受けて、本研究では PCB 廃棄物一貫処理システムの安全性、信頼性向上を目指し、各処理工程での科学的メカニズムの解明を行い、処理に伴う環境影響を低減させるための技術的要件を明確にする事を目的とした。また、モニタリング技術等の施設の安全、安心を確認する技術についても、検討を実施した。

研究方法 = 本研究はコンデンサ等の PCB 廃棄物（PCB 油、コンデンサ容器、素子）を対象として進めた。

PCB の化学処理に関する研究・・・金属 Na 分散剤を用いる化学的 PCB 分解反応の制御因子明確化のため、まず PCB と Na 単一粒子の反応速度の定式化とその実測による検証を行い、反応過程の速度式作成・反応機構解明を行った。次にこの速度式を応用して PCB と Na 粒子群の反応速度式を作成し、実スケールでの反応槽内温度シミュレーションを実施した。また、分解反応過程での PCB を経時的に採取・化学分析を行い中間生成物を同定した。同時に、これら中間生成物・分解後物質中の残留有機塩素の有無を測定し、副生

成物に PCB 以外の有機塩素化合物が存在しない事の確認も行った。分解後残渣の有効利用方法として、残渣より活性炭を作成し、その活性炭の構造特性評価および吸着特性評価を行い、一般のヤシ殻活性炭と比較した。

PCB 除去回収処理に関する研究 … 容器処理の研究では洗浄処理技術を対象とした。基礎実験では、PCB 模擬物質を用いて容器の部位、材質等や洗浄液種類による洗浄特性の差異を解析した。その結果を基に実証実験では PCB 廃棄物容器を用いて、洗浄条件等が PCB 除去に与える影響評価を複数の卒業判定方法により行い、処理の安定性に係る要件、さらに効率的処理方法について検討・提案を行った。素子処理の研究では、洗浄 - 真空加熱処理という複数の処理技術から構成されるシステムを対象とした。基礎実験では、洗浄技術に関しては素子の形状、材質や洗浄条件の違いにおける処理性を評価、また、真空加熱技術に関しては運転条件や前処理条件が処理性に与える影響を評価した。次に実証実験では、PCB 廃棄物素子を用いて、洗浄技術、真空加熱技術の各々について運転条件が PCB 除去に与える影響評価を複数の卒業判定方法により行い、処理の安定性に係る要件を検討した。更に、一貫処理システムとして効率的且つ安定的な処理の実施のため、各工程での卒業に至る特性の把握、処理結果との関係評価、一貫処理システムとしての必要要件の提案を実施した。

モニタリングに関する研究 … PCB を金属 Na 法により分解し、反応途中の PCB や PCB 以外の分解処理後物質に対してバイオアッセイ (DR-CALUX 法、ELISA 法) と化学分析を行い、その結果について比較評価を行った。比較評価は卒業判定値付近での検出性能の確認を実施し、バイオアッセイでは前処理の簡易化を検討した。また、容器処理工程における作業環境の PCB 濃度のモニタリング手法に関しては、近年実用化されてきている PCB オンライン計測装置について適用性を評価した。

結果と考察 =

PCB の化学処理に関する研究 … PCB と金属 Na の分解反応の観察実験より、反応過程は金属 Na 表面で分解が進行する「界面化学反応律速」と分解に伴い生成された重合物を PCB が拡散する「粒子内拡散律速」の 2 過程からなる Shrinking Core Model であることを確認し、このモデルから PCB と金属 Na 粒子群の反応速度式を求めた。反応速度式から求められる反応率と、分解実験における反応率経時変化は良好に一致した。この反応速度式より実機規模の反応槽における発熱を伴う分解反応時の反応槽内温度シミュレーションを行い、PCB 蒸発飛散防止上の反応槽温度管理の観点から、操作安定性に関する考察を実施した。また、PCB の分解機構においては、その分解過程及び中間生成物を把握し、脱塩素化メカニズムを明らかにした。また、PCB 分解生成物としては、PCB 以外の有機塩素系化合物が存在しないことを確認出来た。一方、残渣から作成した活性炭については、インクボトル型の二元細孔構造であることを確認した。この作成した活性炭単位重量当たりのクロロベンゼン吸着量は、一般のヤシ殻活性炭と同程度であり、またヤシ殻活性炭とは異なる吸着特性を示すことから、より幅広い用途の可能性が示唆された。

PCB 除去回収処理に関する研究 … コンデンサ容器処理の研究では、基礎実験より表面構造が洗浄性に与える影響及び洗浄メカニズムを把握し、特に樹脂系塗装膜を有する容器外側からの PCB 除去が律速となる可能性が示唆された。実証実験で上記を確認し、処理

が可能となるための洗浄温度, 洗浄時間 - 回数等の運転条件設定の考え方及び卒業判定方法の運用に当たっての留意事項を提案した。素子処理の研究では、基礎実験にて各処理工程での紙とアルミからの PCB 除去メカニズム把握を行い、紙とアルミの混合処理に伴う処理性低下, 真空加熱での PCB 分離メカニズム等の運転条件が処理性に与える影響を明らかにした。実証実験では、これら結果を基に一貫処理システムとして効率的, 安定的な処理実施のための運転条件の考え方について提案出来た。また、これらの取り組みの中で、廃棄物の種類やサンプリング方法によって処理性が変動することを確認しその対応方法を検討することにより、卒業判定の運用方法も提案出来た。

モニタリング技術に関する研究 … PCB 分解後試料に対し前処理として DMSO 分配-44%硫酸シリカゲル加熱還流を行った場合、DR-CALUX 法では定量下限値 0.1pg-TEQ/g であることを確認、また、ELISA 法での 0.5ppm 付近の検出に必要な要件を確認した。以上より、これら 2 種のバイオアッセイは PCB 分解処理後試料に対するダイオキシン類・PCB の包括的検出方法として実用的であることがわかった。オンラインモニタリングに関しては、ノイズ成分の妨害が少ないことを確認した。

結論 = 本研究では、PCB 廃棄物一貫処理システムの安全性, 信頼性の向上を目的とし、各工程での処理プロセスの科学的解明に取り組み、従来にない知見を得ることが出来た。今後、実際の PCB 廃棄物処理を行う場合には、本研究結果を基に、設備毎に全体最適となる運転条件を決定していく事により、安全性, 信頼性の向上が期待出来る。

研究課題名 = 次世代技術利用金属の環境溶出特性と土壤中動態の解明に関する研究

国庫補助金精算所用額 (円) = 20,328,000

研究期間 (西暦) = 2002-2004

研究年度 (西暦) = 2002-2004

研究代表者名 = 高松武次郎 (国立環境研究所)

共同研究者名 = 村田智吉、越川昌美 (国立環境研究所) 侯紅 (研究生)

研究目的 = 近年、環境に対する配慮から、電気・電子製品などに汎用されてきた Pb 含有材料 (ハンダなど) の使用を規制する動きが広まっている。これを背景に、Pb を含まない代替材料 (鉛フリーハンダなど) の開発が進められているが、それにはこれまであまり利用されなかった Ag、In、Bi、Sb などの金属 (次世代技術利用金属; 以下「金属」と略す) が含まれる。近い将来、このような材料の使用が拡大すれば、「金属」の環境負荷が、製品の廃棄や関連工場から排出される汚泥や処理水を通して、増加すると予想される。そこで本研究では、環境中での挙動と影響に関する知見の乏しいこれらの「金属」に関して、1) 鉛フリー材料が野外で雨に曝された場合 (電気・電子製品の不法投棄を想定) や土中に埋設された場合 (埋立処分を想定) の金属の溶出特性、2) 土壤に負荷された「金属」の動態、及び 3) その土壤微生物に対する影響を明らかにし、最終的には、「金属」による土壤・地下水汚染の危険性と土壤生態系影響を評価することを目的とした。

研究方法 = 上記 3 項目について、以下の方法で研究を行った: 1) モデル試料に選んだ Pb フリーハンダ (0.8Ag-57Bi-Sn, 3Ag-2In-1Bi-Sn, 0.5Cu-3Ag-Sn, 3Bi-8Zn-Sn など) 又は Pb ハンダ (37Pb-Sn) (比較のため) を降雨曝露装置に入れ、裸地と林内 (スギ、アカマツ、ヒノキ、及びシラカシ) に設置して雨に曝露した。雨に溶出した金属を ICP-MS で分析し、溶出の季節変化、樹種による違い、金属自身の化学特性との関係などを解析した; 2) Ag、In、Sn、Sb、及び Bi を温度と水分条件を調節した室内大型ライシメータ土壤 (径 80 cm x 深さ 150 cm、黒ボク土モノリス充填) に添加し (添加量は天然賦存量の約 10 倍又は 100 倍) 金属の移動と形態変化を、土壤コア、土壤溶液、及び浸透水を定期的に分析することによって追跡した。形態分析には逐次抽出法を適用した。同様の実験を、黒ボク土、褐色森林土、低地土、及び砂丘未熟土を充填した小型土壤カラム (径 6.5 cm x 30 cm、野外芝地に設置) でも実施し、金属動態の土壤種による違いを調べた; 3) Ag、In、Sb、Bi、Cu、Pb など (2 価金属は比較のため) の遊離イオンや有機物錯体 (種々のチオール錯体や土壤から抽出した水溶性有機物との錯体) を含む培地を用いて土壤細菌や糸状菌を培養し、菌数の変化を最確値法で計測して、金属毒性を調べた。また、金属添加土壤を培養 (最大容水量の 60%、25 - C) して、

土壌中の微生物バイオマス量や呼吸（デヒドロゲナーゼ）活性の変化を調べた。また、リン脂質脂肪酸プロファイル法を用いて微生物群集構造に対する影響も解析した。

結果と考察 = 1) 降水中に含まれる「金属」のBG濃度：つくば市の裸地と林内で採取した雨を分析した結果、金属濃度は林内で高く、富化率（林内雨/林外雨比）は2.5（Zn）から5.3（Ag）の範囲であった。雨水中の重金属の約99%はMn、Fe、Cu、及びZnで、「金属」はトータルでも0.23%以下であった。地殻中の金属濃度を基準にした富化係数 $\{(X/Al)_{rain}/(X/Al)_{crust}\}$ から、雨水中のCu、Zn、及び「金属」は人為起源であると判断され、雨水は既にこれらで汚染されていることが判明した。2) 降雨暴露による鉛フリー材料の溶解特性：Pbは裸地で、Cu、In、Sn、及びBiは林内で速く溶けたが、ZnとAgは明瞭な傾向を示さなかった。金属1g当たりの年間溶解量は、Zn (19.1 ± 5.7 mg) > Cu (4.7 ± 2.2 mg) > Pb (1.5 ± 1.3 mg) In (25 ± 19 mg) Sn (23 ± 19 mg) > Bi (7 ± 16 mg) Ag (0.8 ± 0.9 mg)の順となり、Pbなどの二価金属は「金属」に比べて100倍ほど速く溶けた。3) 林内雨による金属可溶化機構：林内でCuやBiが速く溶ける機構を解明するために、林内雨のCu錯化容量（CuCC）と生成した錯体の条件付安定度定数（ K_1 ）を分析した。log K_1 はいずれの樹種でも約5.5であったが、CuCC（mM）はヒノキ（ 7.17 ± 5.1 ）スギ（ 9.67 ± 5.6 ）< アカマツ（ 15.97 ± 16.4 ）< シラカシ（ 29.37 ± 23.9 ）の順で、CuCC/溶存有機炭素濃度の比（mmol/mg-C）は、ヒノキ（ 0.427 ± 0.26 ）@ スギ（ 0.427 ± 0.22 ）@ アカマツ（ 0.557 ± 0.38 ）<< シラカシ（ 2.07 ± 1.3 ）であった。Cu、In、Sn、及びBiの溶出が林内で促進される現象はこの錯生成反応に由来すると考えられた。4) 非汚染土壌における「金属」の濃度と形態：4種類の土壌（黒ボク土、褐色森林土、低地土、及び砂丘未熟土）の「金属」濃度は全土壌の平均で、Agが 0.177 ± 0.08 ppm、Inが 0.0817 ± 0.019 ppm、Snが 2.27 ± 0.5 ppm、Sbが 0.837 ± 0.32 ppm、そしてBiが 0.327 ± 0.12 ppmであった。また、移動可能形態（交換態 + 炭酸塩結合態 + 金属-有機錯体結合態 + 易還元性金属酸化物結合態）の存在比率は、Sn > Sb > Bi > Ag @ Inで、土壌間比較では、褐色森林土 > 黒ボク土（森林）> 砂丘未熟土 > 黒ボク土（草地）> 低地土の順であった。移動可能形態の比率は土壌のpH、表面積、C含量、カチオン交換容量、及び粘土含量を変数とした回帰多項式によって予測できた。5) 「金属」動態試験に用いたライシメータの特性：ライシメータは腐食による金属溶出を防ぐためTiで製作した。不攪乱土壌モニリスの採取は独自に開発したコアリング法で実施した。ライシメータ試験で最大の問題となる壁面流は、トレーサー（Br⁻）や湿り先端の移行挙動を解析した結果、存在しないことが確認された。土壌粒子との相互作用が少ない水の場合でも、ライシメータ内の滞留時間は400日以上であったので、汚染金属などが土壌層（150 cm）を通過するには少なくとも数年は要すると推測された。6) 添加「金属」の動態：ライシメータ土壌では添加後2年間、カラム土壌では3年間、「金属」の分布と形態変化を追跡した（一部の試料の分析と解析は未完了）。カラム試験の1.5年後の結果では、添加した「金属」の殆どが最表層に保持された。「金属」の最表層から次層以深への移行率とカラム中に残存した量の添加量に対する割合を用いて土壌の保持能を比較すると、黒ボク土（移行率：8%、残存率：95%）> 砂丘未熟土（15%、90%）> 低地土（16%、82%）> 褐色森林土（20%、78%）となった。また、カラム中残存率はいずれの「金属」でも84-89%の範囲であったが、次層以深への移行には差があり、Ag（移行率：9%）とSn（11%）は動き難く、In（16%）、Sb（20%）、及びBi（17%）は比較的動き易かった。移動可能形態の存在割合も、In（53%）> Sb（35%）

> Bi (26%) > Sn (25%) > Ag (20%)で、上の順と一致した。「金属」の移動には可溶性有機物錯体が重要な働きをすることが示唆された。7) 土壤微生物への影響：Bi 有機物錯体の毒性は、糸状菌に対しては弱かったが、細菌に対してはPb 錯体より強かった。毒性は錯体の脂溶性が高まるにつれ強くなった。「金属」を土壤に天然賦存量の50倍～100倍添加すると土壤呼吸が抑制され、その影響はCuとAgで顕著であった。Agの阻害効果はPbの約6000倍に達した。InとSbでは天然賦存量の100倍添加した場合でも影響が現れなかった。影響は、土壤種によって異なり、吸着力の弱い砂丘未熟土では最も顕著であった。微生物の群集構造に対する影響はリン脂質脂肪酸プロファイル法を用いた結果からは認められなかった。

結論 = この研究を通して以下の点が明らかになった：1) 降雨は既に「金属」で汚染されていて、日常的に土壤に負荷されているが、将来その増加が予想される；2) 「金属」はPbなどの二価金属より溶け難い；3) 「金属」は一般的に林内で溶け易い(しかし、Pbなど一部の金属は例外的に林外でよく溶ける)；4) 林内での溶解促進は樹木が放出する錯化剤(フェノール類など)に起因する；5) 「金属」は二価金属より土壤吸着性が強く、土壤表層に蓄積し易い；6) In、Sb、及びBiはAgやSnより動き易い；7) 「金属」は、砂質土や易分解性の有機物に富む褐色森林土などでは、他の土壤中より速く動く；8) AgイオンはPbなどの二価金属より著しく毒性が強い；9) Biは有機錯体を生成すると、Pbよりも強い毒性を発現する。以上から、Pbフリー材料などの普及による「金属」使用量の増大は、有害金属の環境負荷と拡散リスクの低減に寄与すると期待されるが、「金属」の中には、AgやSbなどの毒性の高いものも含まれるので、長期的には土壤生態系や人間への影響の可能性もあり、継続的な監視や調査・研究が必要と考えられる。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=臭素系ダイオキシン類生成および排出抑制に関する基礎的研究

国庫補助金精算所要額（円）=41,577,000

研究期間（西暦）=2002-2005

研究年度（西暦）=2002-2004

代表研究者名=中村 崇（東北大学）

共同研究者名=柴田悦郎（東北大学）川本克也（国立環境研究所）倉持秀敏（国立環境研究所）

研究目的=本研究は臭素系ダイオキシン類および類縁化合物の物理化学パラメータの測定・計算を行い、焼却処理過程や循環廃棄過程からの環境中の臭素系ダイオキシンおよび類縁化合物の排出防止対策の科学的基盤を、具体的には臭素系難燃剤および類縁化合物の蒸気圧、融解エンタルピー、および融点、水の溶解度、1-オクタノール/水分配係数およびヘンリー定数を測定する。量子化学計算により、臭素化ダイオキシン類全異性体および339種臭素化塩素化ダイオキシン類異性体、242種臭素系難燃剤化合物異性体の熱力学データを計算し、計算熱力学データを用いて、廃棄物焼却排ガス中臭素系ダイオキシン類生成挙動に関する詳細な熱力学的検討を行う。

研究方法=【蒸気圧測定】クヌッセンセル法より蒸気圧を測定。測定化合物は以下の通りである。プロモジフェニルエーテル類（4-MoBDE、4,4'-DiBDE、DecaBDE）、プロモフェノール類（2,4-DiBPh、2,4,6-TrBPh、PeBPh）、プロモベンゼン類（1,2,4-TrBBz、1,2,4,5-TeBBz、HxBBz）、テトラプロモビスフェノール A（TBBPA）、八臭素化ダイオキシン（OBDD）。

【融解エンタルピーおよび融点測定】示差熱分析装置（DSC）を用いて4,4'-DiBDE、DeBDE、2,4-DBPh、2,4,6-TBPh、PeBPh、1,2,4-TBBz、1,2,4,5-TBBz、HxBBz、TBBPAの融解エンタルピーおよび融点を測定。

【熱力学データの計算】比熱標準生成エンタルピーおよびエントロピーの熱力学データの計算を密度汎関数法より行う。計算対象は臭素化ダイオキシン類（PBDD/Fs）全異性体、339種の臭素化塩素化ダイオキシン類（PBCDD/Fs）、242種の臭素系難燃剤化合物異性体。

【燃焼排ガス中の生成挙動に関する熱力計算】臭素系ダイオキシン類の熱力学データを用いて多成分平衡熱力学計算ソフトウェア FactSageにより、廃棄物燃焼排ガス中における臭素系ダイオキシン類の生成を熱力学的に検討。

【水の溶解度および1-オクタノール/水分配係数】フラスコ法、ジェネレータカラム法および HPLC 法を用いて4,4'-DiBDE、2,2',4,4'-TeBDE、2,2',4,4',5-PeBDE、2,2',4,4',5,5'-HxBDE、DecaBDE、4-MoBPh、2,4-DiBPh、2,4,6-TrBPh、PeBPh、1,4-DiBBz、1,2,4-TrBBz、1,2,4,5-TeBBz、HxBBz、TBBPA、ヘキサプロモシクロドデカン（HBCD）の水溶解度および1-オクタノール/水分配係数を測定。

【UNIFAC モデルの有機臭素化合物の拡張】 UNIFAC モデルを用いて得られた水の溶解度と1-オクタノール/水分配係数の実測データから Br-H₂O 間および Br-ACOH 間の UNIFAC パラメータを決定した

【運命予測による環境挙動の計算】本研究で得られた有機臭素化合物の物理化学パラメータをマルチメディア型運命予測モデルに適用した

結果と考察【蒸気圧測定】以下蒸気圧の温度依存性より得られた昇華エンタルピーを示す

DecaBDE ($\Delta H_{\text{Sub}}=144.80\text{KJ/mol}$) 2,4-DiBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=75.11\text{KJ/mol}$) 2,4,6-TrBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=90.55\text{KJ/mol}$) PeBPh ($\Delta H_{\text{Sub}}=111.10\text{KJ/mol}$) 1,2,4-TrBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=77.94\text{KJ/mol}$) 1,2,4,5-TeBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=94.14\text{KJ/mol}$) HxBBz ($\Delta H_{\text{Sub}}=113.67\text{KJ/mol}$)

【融解エンタルピーおよび融点測定】以下測定された融解エンタルピーおよび融点を示す

4,4'-DiBDE ($\Delta H_{\text{fus}}=20.77\text{ kJ/mol}$, $T_m=330.36\text{ K}$) DeBDE ($\Delta H_{\text{fus}}=43.58\text{ kJ/mol}$, $T_m=576.03\text{ K}$) 2,4-DiBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=20.26\text{ kJ/mol}$, $T_m=309.38\text{ K}$) 2,4,6-TrBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=22.67\text{ kJ/mol}$, $T_m=358.66\text{ K}$) PeBPh ($\Delta H_{\text{fus}}=15.72\text{ kJ/mol}$, $T_m=494.54\text{ K}$) 1,2,4-TrBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=17.85\text{ kJ/mol}$, $T_m=314.21\text{ K}$) 1,2,4,5-TeBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=26.78\text{ kJ/mol}$, $T_m=453.12\text{ K}$) HxBBz ($\Delta H_{\text{fus}}=30.52\text{ kJ/mol}$, $T_m=598.09\text{ K}$) TBBPA ($\Delta H_{\text{fus}}=31.16\text{ kJ/mol}$, $T_m=452.06\text{ K}$)

【熱力学データの計算】臭素化ダイオキシン類 (PBDD/Fs) 全異性体 339 種臭素化塩素化ダイオキシン類 (PBCDD/Fs) 242 種の臭素系難燃剤化合物異性体 (TBBPA, PBDEs, HBCD, BPhs, PBBzs) の標準生成エンタルピー、エントロピー、および 298K から 1500K の比熱を密度汎関数法により計算した

【燃焼排ガス中の生成挙動に関する熱力計算】多成分平衡熱力学計算により、廃棄物焼却排ガス組成における臭素系ダイオキシン類の生成挙動を検討した結果、臭素系ダイオキシン類生成に関与する温度、雰囲気ガスの影響と熱力学的傾向を把握した

【水溶解度および1-オクタノール/水分配係数】298Kの水の溶解度はBPhsが17.4g/L ~ 0.123mg/L、BBzsが7.4mg/L ~ 0.110 μg/L、PBDEsが216 μg/L ~ 0.0504 μg/Lと、TBBP-AとHBCDの溶解度はそれぞれ約 170 μg/Lと約 20 μg/Lであり、分子内の臭素数が増加すると溶解度が約一桁減少した。温度条件を変えた溶解度測定から溶解度の温度依存性を明らかにするとともに、融解エンタルピーと融点から活量係数を決定し、その活量係数を無限希釈活量係数と仮定し、ヘンリー一定数を導出した

298Kにおける1-オクタノール/水分配係数はBPhsが2.62 ~ 5.30、BBzsが3.62 ~ 6.07、PBDEsが5.86 ~ 8.05と、TBBP-Aの分配係数は6.53であり、分子内の臭素数の増加とともに分配係数は大きくなった

さらに一連の結果から、臭素数が増加した場合、PBDEの水の溶解度はBPhsや2-3臭素化BBzsよりも数桁以上低く、PBDEsの分配係数はBBzsやBPhsよりも二桁高くなった。PBDEsのヘンリー一定数はBBzsよりも一桁以上低く、BPhsよりも一桁高い

【UNIFAC モデルの有機臭素化合物の拡張】本研究で蓄積された実測データから新たに Br-H₂O 間および Br-ACOH 間の UNIFAC パラメータを決定し、UNIFAC パラメータによる計算値と実測値とを比較し、定量的に一致し、本研究は有機臭素化合物拡張した UNIFAC モデルの有用性を示した。この UNIFAC モデルを用いて 2,3,7,8-T4BDD の水の溶解度および1-オクタノール/水分配係数の推算を試みた

【運命予測による環境挙動の計算】上記の物理化学パラメータをマルチメディア型運命予測モデルに適用し、臭素系難燃剤類ならびに 2,3,7,8-T4BDD の環境排出後の挙動を解析した

結論=蒸気圧関はクヌッセンセル法より 4-MoBDE,4,4'-DiBDE,DecaBDE,2,4-DiBPh,2,4,6-TrBPh,PeBPh,1,2,4-TrBBz,1,2,4,5-TeBBz,HxBBz,TBBPA,OBDD を測定した熱力学データに関しては4,4'-DiBDE,DeBDE,2,4-DBPh,2,4,6-TBPh,PeBPh,1,2,4-TBBz,1,2,4,5-TBBz,HxBBz,TBBPAの融解エンタルピーおよび融点を測定さらにPBDD/Fs 全異性体 339 種,PBCDD/Fs 242 種臭素系難燃剤化合物異性体 (TBBPA,PBDEs,HBCD,PBPhs,PBBzs)の標準生成エンタルピー、エントロピーおよび298Kから1500Kの比熱を密汎関数法計算による成分平衡熱力学計算により燃焼排ガス中における臭素系ダイオキシン類の生成挙動に関して温度、雰囲気ガスの影響を熱力学的に考察した

上記の臭素系難燃剤類の水に対する溶解度 (17.4g/L ~ ng/L 以下)と1-オクタノール / 水分配係数の測定 (2.62 ~ 8.05まで)を行い、物理化学特性を考察するために溶解度データと熱物性値から活量係数およびヘンリー定数の導出を行った。また得られた実測データを用いてUNIFACモデルを有機臭素化合物へ適用できるようにUNIFACパラメータを拡張するために運命予測モデルで臭素系難燃剤類および臭素系ダイオキシン類の環境動態を評価した

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 廃棄物処分場のバイオ評価に関する研究

国庫補助金精算所要額 (円) = 64,930,000

研究期間 (西暦) = 2002 2005

研究年度 (西暦) = 2002 2004

代表研究者名 = 谷口初美 (産業医科大学)

共同研究者名 = 中野 勝之 (福岡大学資源循環環境制御システム研究所) 尾川 博昭

(九州工業大学大学院生命体工学研究科) 久原 哲(九州大学大学院農学研究院)
金澤 保 (産業医科大学) 松本 哲朗 (産業医科大学) 古賀 洋介 (産業医科大学)
森井 宏幸 (産業医科大学) 水野 康平 (北九州工業高等専門学校) 石松 維
世 (産業医科大学) 平川 英樹 (九州大学大学院システム生命科学府) 福田 和正
(産業医科大学) 高田 智 (福岡県保健環境研究所) 世良 暢之 (福岡県保健環境
研究所) 堀川 和美 (福岡県保健環境研究所) 濱崎 光宏 (福岡県保健環境研究
所) 高橋 浩司 (福岡県保健環境研究所) 黒川 陽一 (福岡県保健環境研究所)、
林 正男 (財団法人日本環境衛生センター西日本支局)、坂中 一敦 (株式会社ク
ボタ)

研究目的 = 1999年福岡県の安定型最終処分場において発生した高濃度の硫化水素ガスによる従業員
の死亡事故を契機に、各地で多発している有害ガス発生対策を目的として、その原因究明のた
めの土壌微生物叢の網羅的な遺伝子工学的検査法の確立を目指した。この網羅的検査法の確立は
硫化水素ガスのみならず、メタンガス、アンモニアガスなどの有害ガス発生メカニズムの解明に
も寄与することができ、処分場の危険度予測、安全対策のための指標になり、さらに微生物によ
る浄化作用の効力や、処分場の早期安定化への指標になると考えられる。このことによって廃棄
物処分場における廃棄物の適正処理のための調査手法として資することを目的とする。

研究方法 =

(1) 土壌のサンプリング; 現場の管理職員の協力の元、重機 (パワーショベル等) による掘削、
山、畑の対照土壌に関しては手動掘削機 (ハンドオーガ) で、1地点につき表層、0.5m, 1.5m, 3.0m

の深度の異なるサンプルを採取した。得られた土壌サンプルはビニルバックに密閉し、可能な限り4℃で保存した。水は7~35mの深さの浸出水または内水ポンド水を現場の管理職員の協力によって採取した。(2) 理化学的検査；理化学試験として、溶出試験、含有量試験及び成分分析を22項目行った。ダイオキシン類の濃度の検査も行った。(3) 微生物学的検査；好気培養法（環境細菌用寒天培地による平板希釈法）により、菌数計測と16SrDNAの塩基配列決定による菌種の同定を行った。5種類の薬剤に対する耐性菌の菌数を計測した。硫酸還元菌とメタン細菌については、嫌気培養法の検討、菌数計測と16SrDNAの塩基配列決定による菌種の同定を行った。全菌数は蛍光染色法とreal-time PCR法により菌数の計測を行った。寄生虫の1種である環境線虫の生息状況の検査法を検討した。(4) 菌叢解析；遺伝子工学的検査法のため高純度DNAの調製法を検討した。ダイレクトPCRによる土壌細菌の16S rDNAの増幅及びクローニング、塩基配列の決定を行った。細菌の分類の基準となる各菌種の基準株の16S rDNA（4,386件）のデータベースを構築し、相同性検索を行い、菌種の分布および割合を調べた。(5) 土壌細菌叢解析用DNAチップの作成；約1万クローンの土壌細菌由来16S rDNA塩基配列情報を基に、DNAチップに張り付けるオリゴヌクレオチドを選定し、DNAチップを作成した。土壌サンプルより抽出したDNAを鋳型にしてPCRで増幅し、16S rDNA部分断片を蛍光色素で標識した。DNAチップとハイブリダイゼーションし、反応条件を検討した。

結果と考察 = (1) サンプル：不法投棄現場、安定型埋立処分場、一般廃棄物処分場、海面埋立処分場、畑、大学構内の山土の7都府県にわたり合計10箇所19地点85サンプルの土壌を採取した。水サンプルは4箇所35サンプルを採取した。(2) 理化学的検査：廃棄物処分場の深層部は強アルカリで、塩濃度が高かった。硫化水素ガス発生が問題になって1年後の復旧作業中の不法投棄現場では、深度の深いサンプルで硫酸イオン濃度が高く、他の多くの土壌でも同様であった。しかし海面埋立処分場では、深度の浅い土壌で硫酸イオン濃度が高く、表層が硫酸イオン濃度が高い海水の影響を受けていることが示唆された。非汚染土壌（畑、大学構内の山土）では、鉄及び硫酸イオンとも深度に無関係に低濃度であった。(3) 微生物学的検査：蛍光染色法による全菌数計測は、多くの土壌サンプルで $10^7 \sim 10^9$ cells/gが計測され、サンプル地点や、深さによる顕著な違いは見られなかった。好気培養により検出される菌数は蛍光染色法に比べて少なく、しかも、 $0 \sim 10^7$ cells/gとサンプルの地点や深度により大きく異なった。処分場土壌では過酷な条件下でも生き残る芽胞形成菌の*Bacillus*属菌が多く検出された。嫌気培養による硫酸還元菌数計測法の検討の結果、mDSMZ培地による液体3本法（MPN法）が有用であると考えられた。また、培養法の実験の中で、寒天培地上で硫化水素を生成した証しである黒コロニーを形成するのは硫酸還元菌だけでなく、*Clostridium*属菌も含まれることが明らかになった。このことから*Clostridium*属菌も硫酸還元能を有する菌として評価する必要があると示唆された。メタン生成菌は硫酸還元菌が検出されるサンプルで同時に検出される傾向が見られた。メタンガス発生が硫化水素ガス発生に伴うと

言う結果と一致するものであった。遺伝子工学的手法の基盤となる高純度の DNA を抽出する手法を考案し、幅広い汎用性を実証した。さらにその DNA を用いて real-time PCR 法による全菌数の計測が可能となった。蛍光染色法とならび、菌数計測手法としての利用が期待される。水サンプルの全菌数は土壌に比べ 1~2 桁少なく、硫酸還元菌数は培養法でも遺伝子レベルでも少なかった。土壌のほうが細菌叢を正確に反映する結果であった。水サンプルについては更なる解析が必要である。近年社会問題になっている薬剤耐性菌の検出頻度を調べた結果、ペニシリン系薬剤に耐性を示す菌がいずれの土壌にも約 1 割検出されたが、顕著な差は無かった。(4) 16S rDNA 塩基配列の解析: Bergey's Manual に記載されている phylum、class で約 70%、order、family で約 80%、属でも約 40%の細菌種が検出され、本研究で用いた遺伝子工学的手法により幅広い菌種を検出していることが明らかになった。Phylum のレベルでも菌叢の違いを見ることが可能であることや、その土壌を特徴付ける菌叢を見ることができることが明らかになった。硫化水素ガス発生においては硫酸イオンを硫化水素に還元する硫酸還元菌や *Clostridium* 属菌と、逆に硫化水素を硫酸イオンに酸化するイオウ酸化細菌および光合成菌や、それ以外の菌とのバランスが重要であると考えられる。ダイレクト PCR 法ではそれらの菌種の検出頻度が高いこと、検査に要する日数が短いこと、菌種の同定、全体に対する頻度も同時に算出できること、VBNC 状態の菌も検出できること等、培養法に比べての利点が明らかになった。また、不法投棄現場と廃棄物処分場では、硫化水素ガス発生に関わる硫酸還元菌の種類が異なることや、海面埋立処分場では、表土に多く含まれる硫酸イオンが硫酸還元菌の多い深層に流入すると、硫酸還元菌の割合が急激に増加し、硫化水素ガス発生が起きる危険性が極めて高いことを示唆する結果も得られた。この解析結果は、理化学検査に微生物学的評価を加えることによって、処分場における有毒ガスによる労災事故防止のための危険度予測のみならず、土壌の再利用の際の安定化評価に必須の情報を提供し得ることを強く示すものであった。水素、炭素、及び窒素循環に関与する菌種について解析を行なうことも可能であり、硫化水素ガス発生に関する菌叢解析手法にとどまらず、環境サンプルの解析手法として幅広く利用出来ると考えられた。非汚染土壌のサンプルについては、深度による菌叢の変化が汚染土壌よりも少なく、また全菌数に対する硫酸還元菌及びイオウ酸化細菌の割合が少ない特徴が見られた。この結果は、汚染土壌の浄化後の指標として有用になると考えられる。(5) DNA チップ: 科 (family) レベルで約 100 種類を検出可能であり、2 塩基以上のミスマッチを含む配列を検出しない反応条件を選定した。各土壌サンプルから調製した DNA を用いて反応を行った結果、各土壌サンプルを特徴付ける反応パターンを得ることが可能であった。土壌サンプルのような未知の菌種を含み、なおかつ多様な菌種を含むサンプルの菌叢を解析する為の DNA チップは例がなく、大量の土壌サンプルの菌叢について迅速にスクリーニングする為の手法として可能性が窺われた。

結論 = 平成 14 年度には 1 地点の深度の異なる 4 サンプルを用いて解析法全体の流れ(DNA 抽出法、

real-time PCR 法による全菌数計測、ダイレクト PCR 法による 16S rDNA 塩基配列による詳細な菌叢解析)を構築し、従来法(染色法による全菌数計測、培養法による生きた硫酸還元菌、メタン細菌の計測)により検証した。平成 15 年度にはこの手法を多サンプルに応用し、平成 16 年度には DNA チップの構築と、理化学性状と細菌叢との関係によりガス発生予測の可能性を検証した。硫化水素、メタン、アンモニアガスなどは微生物のうち、特に細菌が、混在する有機物や化学物質を栄養源として利用した代謝産物である。その生成反応は複数の細菌種の複雑な酸化還元反応によるものであり、その反応の不均衡によって大量のガスが発生する。そのためこれらのガス発生の原因究明のためには、多種の細菌の定性的、定量的検査を行わなければならない。硫化水素ガス産生に関与する細菌の研究は他のガスに比べ進んでおり、比較的単純である。この利点を用い、硫酸イオン濃度とその酸化還元に関与する細菌の検出率との関係を指標にし、検査法の精度がガス発生予測に十分有用であることを強く示唆する結果を得た。また細菌叢解析結果は、その土壤に特徴的な細菌叢を再現性良く捕らえており、細菌叢が土壤の性状の一つとして評価指標になり得ることを示した。さらに本研究はイオウ循環のみならず、他の元素循環に関与する多菌種を同時に網羅的に検出可能であった。本手法は、理化学検査結果と併用することで、硫化水素ガス発生を含む有害事象と菌叢の相関を考察する上で有益な情報を提供し、新たな土壤評価を可能にすると考える。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法の開発に関する研究

国庫補助金精算所要額（円） = 80,553,000

研究期間（西暦） = 2002-2004

代表研究者名 = 鈴木茂（国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター）

共同研究者名 = 安原昭夫，松永充史（独立行政法人 国立環境研究所）

長谷川敦子（神奈川県環境科学センター）

上堀美知子（大阪府環境情報センター）

森脇洋（大阪市立環境科学研究所）

研究の目的 = 我が国年間 20～40 万トンの廃棄物不法投棄れ、その3割程度は原状回復不着手な原状回復困難原因の半数以上は投棄者不明によるもので、資力不足や技術上の理由による場合も少なく不法投棄廃棄物は一般に場所不明ため、含有する化学物質、微生物に関する情報も、周辺環境に影響を懸念される上、それらを安全処理・処分し、汚染環境の原状回復の経過観察を実施する行政的、経済的負担は大きい

本研究は、環境省より廃棄物処理等科学研究費補助金の交付を受け、不法投棄等による発生起源、化学組成の不明な廃棄物に、(1) 応急対策の必要性の方法を判断するため、含有化学物質の概要を迅速・簡易に把握する計測技術の開発（即応フェーズ）、(2) 不法投棄等による汚染実態把握より原状回復作業等の経過把握のため、汚染を特定する計測技術の開発（精密フェーズ）を行い、不法投棄等による廃棄物中の化学物質を総合的に把握することを目的とする

研究の方法 = 研究に関する各サブテーマ以下の関係に記述されている研究対象媒体を不法投棄廃棄物および浸出水、土壌等に関連する試料と、ヒトや環境に影響を及ぼしている量存在する無機元素、揮発性・半揮発性有機汚染物質、難揮発性有機汚染物質ある構成元素等を計測対象とする包括的計測法研究・開発を進め、本研究の結果不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法が、マニュアルとフィールドで活用されるよう求められる即応性、精密性に応じた計測手法開発を進めるとともに、フィールド調査の方法を研究対象媒体、計測手法の体系化のため既存計測技術の適用性評価も研究報告した

(1) 不法投棄調査方法に関する研究

(1)-1 不法投棄廃棄物試料採取マニュアルの作成

(1)-2 埋設廃棄物等調査手法の研究

(2) 不法投棄廃棄物に関する分析法（即応フェーズ）の研究

(2)-1 優先的調査対象無機元素のスクリーニング分析法

(2)-1-1 有害元素を含む廃棄物のオンサイトスクリーニング分析法の研究

(2)-1-2 無機元素のスクリーニング分析法の研究

(2)-2 優先的調査対象揮発性・半揮発性有機汚染物質のスクリーニング法

- ②-2-1 ミニカラム精製による揮発性・半揮発性農薬のGC/MS 迅速分析法の開発
- ②-2-2 揮発性・半揮発性物質のGC/MS スクリーニング法の開発
- ②-3 優先的調査対象揮発性物質のLC/MS スクリーニング法の開発
- ②-4 有機汚染物質の迅速判別法
 - ②-4-1 廃油試料のキャラクタリゼーション法の開発
 - ②-4-2 シュレッダーダストの簡易キャラクタリゼーション法の研究
 - ②-4-3 廃棄物試料中有機塩素化合物の検出法開発
 - ②-4-4 廃木材中クロルデンの検出法開発
- (3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法（精密フェーズ）に関する研究
 - ③-1 無機元素の定量分析法の研究
 - ③-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 分析法
 - ③-2-1 リスク評価等の観点から必要とされる有機汚染物質のGC/MS 定量分析法
 - ③-2-1-1 廃棄物試料中のPCB, PBDEのGC/MS 分析法の開発
 - ③-2-1-2 プラスチック中のDBDEのGC/MS 分析法の開発
 - ③-2-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法レビュー
 - ③-3 難揮発性物質のLC/MS 分析法
 - ③-3-1 リスク評価等の観点から必要とされる有機汚染物質のLC/MS 定量分析法
 - ③-3-1-1 浸出水中の臭素化難燃剤のLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-2 浸出水中のゴム老化防止剤のLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-3 浸出水，底質中のアミトロールのLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-4 浸出水，土壌，底質，廃棄物中のメラミンのLC/MS 分析法開発
 - ③-3-2 難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法
 - ③-3-2-1 定性ツールとしてのIC/TOF/MSの研究 1 -モデル化合物の精密質量測定精度
 - ③-3-2-2 定性ツールとしてのIC/TOF/MSの研究 2 -浸出水中有機汚染物質のスペクトル解析
 - ③-3-2-3 LC/Q-TOF MS/MSによる精密質量データを用いた未知有機汚染物質の解析法開発
 - ③-3-3 有機汚染物質のLC/MSの新検出技術-噴霧グロー放電イオン化法の分析困難廃棄物の応用

本研究を進めるため、共同研究者を核とするワーキンググループを組織し、研究課題の分担調整を行い以下ワーキングに参加する研究者を列記する

平成14～16年度廃棄物処理等科学研究費補助金による
 不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質包括的計測手法の開発に関する研究
 ワーキングメンバー（五十音順，計画書に記載した共同研究者）

石井 善昭 株式会社 環境管理センター 研究員
 伊藤 誠治 東ノ一(株) 科学計測事業部 研究員
 伊藤 安紀 国土環境(株) 研究員
 上堀 美知子* 大阪府環境情報センター 主任研究員
 宇智田 奈津代 株式会社環境研究センター 研究員
 浦木 陽子 川崎市公害研究所 研究員

形見 武男 岐阜県生物産業技術研究所 主任専門研究員
川田 邦明 新潟薬科大学応用生命科学部 助教授
篠田 晶子 昭和電工(株) 研究員
白根 義治 (有)エース化学物質研究所 所長
鈴木 茂* (独)国立環境研究所 主任研究員
滝埜 昌彦 横河アナリティカルシステムズ(株) 研究員
田辺 顕子 新潟県保健環境科学研究所 専門研究員
仲山 伸次 (財)日本環境衛生センター 部長
行谷 義治 日本環境(株) 研究員
長谷川 敦子* 神奈川県環境科学センター 主任研究員
福井 博 神奈川県環境科学センター 専門研究員
松永 充史* (独)国立環境研究所 流動研究員
村上 雅志 株式会社 住化分析センター 研究員
森脇 洋* 大阪市立環境科学研究所 研究員
安原 昭夫* (独)国立環境研究所 主席研究官(室長)
山本 敦 中部大学 応用生物学部 教授
吉田 寧子 株式会社 住化分析センター 研究員
米久保 淳 日本ウォーターズ(株) 次席研究員
渡部 真文 環境総合研究機構(株) 主任研究員
渡辺 洋一 埼玉県環境科学国際センター 専門研究員

結果と考察 = 不法投棄廃棄物より浸出水，土壤等に関する試料に含まれる無機元素，揮発性・半揮発性有機汚染物質，難揮発性有機汚染物質の物質固有の構成元素等を計測対象とする包括的計測法を開発し，研究結果は不法投棄廃棄物等に関する唯一の化学物質に関する包括的計測手法である。

本研究の特色と新規性高成果は，液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)による難揮発性有機汚染物質の包括的計測手法の開発である。LC/MSは難揮発性有機物質の計測技術として近年急速に発展を遂げた難揮発性有機汚染物質は廃棄物よりも一般環境でも最も多く存在する有機汚染物質であるが，LC/MSによる方法を含めれば難揮発性有機汚染物質の計測法に限られる。本研究は，LC/MS 計測技術開発を重点的に進め，難揮発性有機汚染物質を基本的な計測対象とする方法を開発し難揮発性有機汚染物質に関する個別の LC/MS 分析法開発 (3)-3-1)，優先性の高い物質 LC/MS スクリーニング法開発 (2)-3)，未知難揮発性物質の LC/MS 定性分析法開発 ((3)-3-2)，LC/MS 用新イオン化技術 (別途発明) の分析困難試料への応用 (3)-3-3) など LC/MS 技術の新規性とも，それらによって構成される不法投棄廃棄物等に含まれる難揮発性有機汚染物質の包括的計測技術は世界初の技術である。

包括的計測手法の構成は，マニュアル化を考慮し，(1)不法投棄の調査方法に関する研究，(2) 不法投棄廃棄物に即応する分析法 (即応フェーズ) の研究，(3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法 (精密フェーズ) に関する研究と，最後に各種廃棄物，不法投棄廃棄物より関連試料に関する実証データの関係資料を添付した。

(1)不法投棄の調査方法に関する研究は，(1)-1 不法投棄廃棄物試料採取マニュアル化，事前調査，現場立ち入り方法，緊急性の判断技術および方法，試料採取方法の調査結果をまとめ (1)-2 埋設廃棄物等調査手法で，迅速低コストな土壌伝導率，表面温度分布，土壌溶液採取を用いた手法を検討し，実施例とともに不法投棄現場での活用指

針を示す

(2) 不法投棄廃棄に即応する分析法（即応フェーズ）の研究は、汚染物質(群)を検索する研究と不法投棄廃棄物の外見から起源や想定される汚染物質の有無を判定する方法の研究を進め

汚染物質(群)を検索する研究は、環境の排出量，有害性の観点から PRTR 対象物質，要監視項目等における化学種を対象する即応フェーズスクリーニング分析法（(2)-1,(2)-2,(2)-3）を研究・開発

(2)-1 優先的調査対象無機元素のスクリーニング分析法は，(2)-1-1 有害元素を含む廃棄物オンサイトスクリーニング分析法と可搬型 XRF(蛍光 X 線)分析計による Cd, Pb, As, Cr, Hg, Br 等のオーダー判定法および(2)-1-2 普及型 XRFによる軽元素検出および高感度検出のための半定量分析法を研究し，廃棄物関連試料により実用性を検証

(2)-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のスクリーニング法は，(2)-2-1 POPs，内分泌活性作用等疑われる農薬 55 種を 3 種類のミニカラムで迅速精製・分離し，GC/MSにより分析する方法，(2)-2-2 優先性の高い揮発性・半揮発性物質約 430 種を GC/MSで簡易スクリーニングする方法を開発

(2)-3 優先的調査対象難揮発性物質の LC/MS スクリーニング法は PRTR 対象物質，要監視項目等難揮発性有機物質は，LC/MSにより得られた保持容量およびマススペクトルのデータベース化とミニカラムによる試料精製法の検討を行い，浸出水，廃棄物関連各種溶出液中の 98 種難揮発性有機汚染物質の LC/MS スクリーニング法を開発し，実用性を検証

廃棄物の起源や想定される汚染物質の有無を判定する方法は，廃油・シュレッターダストの迅速キャラクタリゼーション法（(2)-4-1, (2)-4-2），廃棄物中の有機塩素，廃木材中のクロルデンの迅速判別法（(2)-4-3, (2)-4-4）を開発

(2)-4 有機汚染物質の迅速判別法は，(2)-4-1 FT-IR, GC, GPC, TLC-FID を用いた廃油キャラクタリゼーション法，(2)-4-2 FT-IRによるシュレッターダストの簡易キャラクタリゼーション法，(2)-4-3 廃棄物試料中有機塩素化合物の検出法，(2)-4-4 廃木材中クロルデンの検出法を開発し，それぞれ関係する廃棄物試料により実用性を検証

(3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法（精密フェーズ）に関する研究は，現在汚染懸念される化学種を精密測定する方法（(3)-2-1，(3)-3-1），未知の汚染物質を発見定性推定する方法（(3)-3-2）を重点研究・開発を進め，廃棄物汚染した土壌等を直接摂取するリスクを考慮した分析法（bioaccessibility）が ISO TC190で議論られ，土壌汚染対策法上の考が一部反映されているから，と研究を進め無機元素(3)-1 無機元素定量分析法の研究

(3)-1 無機元素の定量分析法の研究は，廃棄物に汚染された土壌等を直接摂取するリスクを考慮した分析法（bioaccessibilityの分析法：胃腸消化条件を模擬する方法）を検証し不法投棄土壌，焼却灰，燃から等水抽出，塩酸抽出，全含有量試験およびbioaccessibility 試験試料は，誘導結合プラズマ発光分析(ICP/AES)，ICP 質量分析(ICP/MS)，原子吸光分光分析(AA)による分析法を評価

汚染懸念される化学種を精密測定する方法は(3)-2-1-1 有機廃棄物中の PCB, PBDE 等臭素化難燃剤の GC/MS による分析法，(3)-2-1-2 プラスチック中の DBDE の GC/MS 分析法，(3)-3-1-1 浸出水中の臭素化難燃剤の LC/MS 分析法，(3)-3-1-2 浸出水中の第 1 種特化物を含むゴム老化防止剤の LC/MS 分析法，(3)-3-1-3 浸出水，底質中のアミトロールの LC/MS 分析法，(3)-3-1-4 浸出水，土壌，底質，廃棄物中のメラミンの LC/MS 分析法をそれぞれ開発し，廃棄物関連試料により実用性を検証し PCB，臭素化難燃剤，ゴム老化防止剤，メラミン，アミトロールは廃油，シーラント，タイヤ，接着剤，その他廃棄物関連試料等含まれるが，一部の物質を除く分析法，調査報告本で開発された方法の活用が期待される

未知の汚染物質を発見・定性・推定する方法として、(3)-2-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法レビュー、(3)-3-2 難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法開発を進め、揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法はGC/MS データベースを活用する方法普及するため、検索方法に関するレビューの新た難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法は、スペクトルの装置、イオン化条件の依存性が、GC/MSと同方法による未知物質検索は現実的であり、得られた精密質量のデータから該当する未知物質候補を絞り込む方法として(3)-3-2-3 LC/Q-TOF MS/MSによる精密質量データを用いた未知有機汚染物質の解析法を開発し、適用性の評価(分子量 400 以下のPRTR 対象物質の95%以上を検索、分子量 400 以上は分子量、構成要素の情報)を行う方法として、本研究および(独)国立環境研究所の研究連携で開発した、初めての環境および廃棄物関連化学物質の検索手法である。LC/Q-TOF MS/MSによる浸出水中未知汚染物質の検索評価を行い15物質を検索した。

(3)-3-3 有機汚染物質のLC/MSの新検出技術として、LC/MSによる計測可能性を広げるため、別途発明したLC/MS 新イオン化法(噴霧グロー放電イオン化法)の適用可能性を研究し、不法投棄廃油からGC/MS や従来LC/MS 技術では検出されないHEIC(OECD 高生産量化学物質、用途:耐熱電線のエナメル CAS 839-90-7)の化学物質を検索し、廃棄物試料分析の有用性を示した。

結論 = 不法投棄等による発生起源、化学組成の不明な廃棄物中化学物質およびそれによる汚染実態等を把握する方法として、不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法を研究・開発した。無機元素、揮発性・半揮発性有機物質、難揮発性有機物質を対象化学物質として、緊急性、優先性、精密の程度による重付けを行い、化学物質の構成要素に関する調査方法、即応フェーズの分析法、精密フェーズの分析法を開発した。難揮発性有機汚染物質の包括的計測手法としてLC/MSにより開発された新規技術である。廃油、シュレッターダストのキャラクタリゼーション、有機塩素の迅速判別法、臭素化難燃剤のGC/MS 分析法、無機元素分析におけるBioaccessibility 試験法の研究・開発を行った。マニュアルの使用方法の包括化を考慮し、試料採取方法、既存技術の評価も行った。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = リグニン分解酵素を含む培養液を用いた焼却灰ダイオキシン類の分解に関する研究

国庫補助金精算所要額 (円) = 31,403,000

研究期間 = 2002-2004

研究年度 = 2004

代表研究者 = 斎藤祐二 (大成建設株式会社 技術センター)

研究目的 = 現在、ダイオキシン類による環境汚染が顕在化する中、すでに焼却方法の改善に伴いダイオキシン類の排出量は低減されつつある。一方、すでに環境中に広範囲に放出されたダイオキシン類については、より効率的な処理方法が今もなお望まれている。

ダイオキシン類の処理技術としては、光分解法、化学分解法、溶融法、微生物分解法がある。中でも微生物分解法は、他の分解法と比較して多くのエネルギーを要せず、二次汚染物質の発生が少ないメリットを持つことから、分解菌を用いた環境修復(バイオレメデーション)の研究が勢力的に進められている。しかしながら、バイオレメデーションでは、pHや降雨、乾燥等の環境因子を直接受けるために、処理に長期を要すること、処理そのものの信頼性に欠けることが共通の課題として残されている。本研究では、微生物分解法のメリットを生かしながら上記の課題を克服すべく、汚染物へ分解菌を直接投与する従来のやり方ではなく、事前に分解酵素を製造しこれを汚染物に作用させることによって、常温付近下で処理期間の短縮と信頼性を高める新しい微生物処理法の開発を目指している。本研究では、独自に選抜した白色腐朽菌 MS325 株の液体培養でリグニン分解酵素群を高効率で生産し、焼却灰を始めとする土壌や底質に含まれるダイオキシン類の処理性能を把握し、システム構築と適用性を評価することを目的とする。

研究方法 = 本研究を推進するに当たり、ダイオキシン類分解性能の高い白色腐朽菌を保有すること、ダイオキシン類分解に関与するリグニン分解酵素を見極めること、リグニン分解酵素を発現させる培養方法を確立すること、得られた分解酵素をダイオキシン類に効率的に作用させる諸条件を把握するこ

と、これらの知見に基づいた工学的なシステムを構築すること、以上の5点が研究全体の遂行に必須な項目と考えられる。本研究では、3年間の補助を仰ぎながら上記の項目を実験的に推進した。

白色腐朽菌 MS325 株の遺伝的解析；国内森林から分離した数千株の白色腐朽菌からパルプの脱色性に優れる白色腐朽菌 52 株を絞り込み、さらにジベンゾフランの分解から選抜した MS325 株を本研究で使用した。さらに、白色腐朽菌 MS325 株のゲノム DNA を抽出し、18S rDNA および 28S rDNA D1/D2 領域の解析から既知の白色腐朽菌との遺伝的同一性について検討した。これによって MS325 株の遺伝的な位置付けを明確にした。

ダイオキシン類分解に関与するリグニン分解酵素の推定；MS325 株はリグニン分解酵素として細胞外に LIP、MnP、マンガン非依存性ペルオキシダーゼ（MIP）等を生成する。これらの中で特にダイオキシン類の分解に関与する酵素の推定を飛灰ダイオキシン類の処理性能より検討した。

リグニン分解酵素の活性向上条件の把握と培養方法の検討；リグニン分解酵素の生成に及ぼす安価な培地の探索を行った。さらに、リグニン分解酵素の活性向上に寄与する物質の探索を行った。また、大量培養を目的とした培養条件を実験的に明らかとした。

白色腐朽菌 MS325 株によるダイオキシン類の分解

- 1) 白色腐朽菌 MS325 株の培養液を用いた OCDD（オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン）の分解；多塩素置換ダイオキシン類の基本的な分解性を把握するために、培養液による OCDD（オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン）の分解を検討した。
- 2) 白色腐朽菌 MS325 株の培養液を用いた土壌、灰、底質ダイオキシン類の分解；本処理システムの適用範囲を明確にするために、飛灰以外に、土壌、底質のダイオキシン類の酵素分解を検討した。
- 3) 重金属の不溶化条件の把握；灰や土壌、底質に含まれるダイオキシン類をリグニン分解酵素で処理する場合、リグニン分解酵素が作用する pH に制御する必要がある。一般にリグニン分解酵素の多くは酸性側で作用するため、ダイオキシン類以外に重金属を含む場合はイオンとして液中に溶出する危険性がある。そこで、重金属の不溶化プロセスを検討した。

実証試験と実用性の評価；実証試験装置の製作および実証サイトの探索を行った。また、実証装置を設置し培養液製造試験および実汚染物を用いた処理実験に着手した。さらに、本研究で得られた実験結果及び知見に基づいて本処理方法の実用性を検討した。

結果と考察 = 以下に各項目毎の結果を要約する。

白色腐朽菌 MS325 株の遺伝的解析； 28S rDNA D1/D2 領域の解析から、MS325 株は白色腐朽菌 *Bjerkandera adusta* に最も近縁である結果が得られた。しかしながら、MS325 株と *B. adusta* との相同性は 97.8% であり、28S rDNA D1/D2 の別種判断基準 1% を大きく上回ったことから、MS325 株は新種である可能性が示唆された。

ダイオキシン類分解に関与するリグニン分解酵素の推定；培養液を用いたダイオキシン類の酵素分解の最適化を目的として、培養液に含まれるリグニン分解酵素群の基本的な作用条件を検討するとともに、実汚染飛灰を用いた酵素処理実験を実施した。その結果、マンガンイオンの共存がダイオキシン類分解に大きく影響したことから、ダイオキシン類の分解には MnP（マンガンペルオキシダーゼ）が主要酵素であると考えられた。

リグニン分解酵素の活性向上条件の把握と培養方法の検討；白色腐朽菌 MS325 株の増殖と酵素生産に効果のある培地を検討した結果、コーンステイプリカー（CSL）の有効性を確認した。CSL を用いた培地では、白色腐朽菌 MS325 株の増殖が極めて優れているとともに、リグニン分解酵素が培養開始後速やかに培地中に高活性で検出された。また、CSL と共存させる炭素源としては、従来使用してきたグルコースと同様にシュクロースの適用が可能であることを見出した。これらの結果より、酵素の生産性を向上させるだけでなく、原料単価を大幅に低減できることとなった。白色腐朽菌の培養方法としては、一般的な培養法である通気攪拌培養が可能であり、攪拌速度を最適化することによって、培養液中の酵素活性を向上できることを明らかとした。

白色腐朽菌 MS325 株によるダイオキシン類の分解

- 1) 白色腐朽菌 MS325 株の培養液を用いた OCDD（オクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン）の分解；MnP の至適条件にて OCDD の酵素分解を試みたところ、共存する Mn イオンおよび処理温度によって OCDD の分解性が大きく変化した。特に、Mn イオン濃度を 10mM とした 50 でのスラリー処理では、OCDD の分解率が 71.1% となった。また、OCDD の分解に伴う低塩素置換の DD は全く検出されなかった。なお、これらの分解生成物については、本研究期間では明確に把握できなかった。
- 2) 白色腐朽菌 MS325 株の培養液を用いた土壌、灰、底質ダイオキシン類の分解；灰、土壌、底質に含まれるダイオキシン類の処理を試みた。飛灰の場合には、ダイオキシン類濃度の明確な減少は見られたものの、今回の実験の範囲では焼却残渣の埋立て処分基準である 3ng-TEQ/g を下回ることはできなかった。この要因としては、飛灰のアルカリが

極めて高いために、pH 調整に用いる酸の添加量が多く、培養液の酵素を阻害したものと考えられた。一方、土壌や底質を用いた場合には、土壌や底質に関わらず、培養液によって分解されたダイオキシン類の総量と MnP 活性にはほぼ比例的な関係があることを見出した。

- 3) 重金属の不溶化条件の把握；酸による pH 調整で溶出する重金属の不溶化として、酸抽出-硫化物固定化法の適用を検討した。その結果、硫酸で酸抽出し Na_2S で不溶化することによって、重金属の溶出を抑えることを確認した。さらに、酸抽出後に Na_2S と NaOH を併用することによっても重金属の不溶化が可能であることを見出した。

試験と実用性の評価；以上の基礎的検討結果に基づき最終年度に実証装置の作成を行った。本装置は通気攪拌装置を設置した開放系培養槽（総容量 3.4m³）、攪拌装置を設置した混合分解槽（総容量 3.4m³）の 2 槽及び各槽の付属制御ユニットから構成される。本装置を用いた試験実施に向けて実証サイトを探索した結果、静岡県 A 市護岸にて試験を行う許可を得、年明けから現地に装置を設置し底質を対象としたダイオキシン類処理試験を開始した。培養液製造では白色腐朽菌の純粋培養を行う必要があるが、現位置での製造を目的とし蒸気滅菌を行わない簡易殺菌による酵素製造を試みた。その結果、殺菌方法としてタンク及びラインのアルカリ洗浄が非常に効果があり開放系でも現位置にて白色腐朽菌の純粋培養が可能となった。また、得られた培養液中の MnP 活性は 100 (nkat/mL) 近くまで上昇し、実験室にて実施した無菌培養時の値を上回る活性となった。また、現位置で製造した培養液を用いた底質ダイオキシン類処理を実施した。さらに、本処理方法の実用性に関する机上検討を行った。本処理方法はダイオキシン類の湿式方法であることも含め、今までの実験結果より底質への適用性が最も期待されることから、底質ダイオキシン類を処理対象とした評価を行った。算定条件として浚渫後の底質を 240t / 月の能力で処理し機器償却期間を 15 年としたところ、スケールアップ効果が大きく処理コストの大幅な低減が期待できる結果が得られた。

結論 = 本研究では、分解微生物を汚染物や汚染サイトに直接摂取する従来のバイオレメデーションと異なり、白色腐朽菌由来のリグニン分解酵素により分解期間の短縮と浄化の信頼性向上を目指したものである。その結果、リグニン分解酵素の効率的生成条件及び培養方法を見出すと共に、環境試料中のダイオキシン類分解の最適化もほぼ達成することができた。また、スケールを上げた実証試験結果により本技術の実用性も十分期待できる結果を得ることができた。残された課題は、リグニン分解酵素群とダイオキシン類の分解機構が十分明確

になっていないことである。今後、より基礎的な研究を開始しリグニン分解酵素による分解メカニズムを明確にする必要がある。

廃棄物処理等科研費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 生活排水処理システム浄化槽の窒素除去の律速因子となる硝化細菌の迅速測定・高度処理・維持管理技術の開発研究 (K1644)

国庫補助金精算所要額 (円) = 62,332,000

研究期間 (西暦) = 2002 2005

研究年度 (西暦) = 2002 2004

代表研究者名 = 稲森悠平 (独立行政法人国立環境研究所)

共同研究者名 = 水落元之, 蛭江美孝, 磯田博子 (独立行政法人国立環境研究所), 松村正利 (筑波大学), 常田聡 (早稲田大学)

研究目的 =

高度処理型の合併処理浄化槽が平成 11 年度より補助事業を開始し、全面的整備が推進されているが、この補助事業の中間鎖性水域富栄養化防止対策の BOD と同時に窒素等の除去が重要な位置づけにある

この浄化槽における生物学的窒素除去の中核をなすのが硝化と脱窒だが、その律速段階は硝化反応である。特、アオコ、赤潮の藻類増殖の制限因子である窒素を除去するには、硝化反応を支配する硝化細菌の個体群動態を迅速に検出することが維持管理対策上極めて重要である

このため、本研究事業は、初年度および次年度に簡易かつ迅速な硝化細菌の測定技術の開発、機能遺伝子の転写活性解析による活性モニタリング等を行うとともに、多数の現場を対象とした調査により科学的根拠に基づいた運転管理条件支援化技術を構築する上での基盤を確立した。最終年度は、初年度および次年度の実績を踏まえ、簡易かつ迅速な硝化細菌の測定技術の開発および迅速測定解析に基づく高度処理浄化槽における硝化細菌のモニタリング解析の充実化を図り、現場対応に資する高度処理対応維持管理技術の構築を目的とする。

研究方法 =

高度処理浄化槽の開発における問題点は、硝化細菌の増殖速度が極めて遅、MPN 法培養

法では結果を得るまでに1~2ヶ月を要する上、培養過程におけるバイアスが考えられるなど、現場対応に資するデータにはなり得なかった。

本研究はこれらの点を鑑み、培養による問題点を回避し、分子生物学基盤硝化細菌の迅速測定技術を駆使し、従来培養法により1~2ヶ月を要していた測定期間を飛躍的に短縮することで、多数の現場浄化槽を対象とした硝化細菌の解析を行い、科学的根拠に基づいた知見が乏しい処理プロセスの処理特性と硝化細菌との関係の解明を行い、負荷変動および高負荷運転に対応可能な現場レベル、新技術開発レベルにおける高度処理浄化槽の維持管理手法の確立を図る研究を推進する。

結果と考察 =

1) 高度処理浄化槽の汎用化のための培養法にかわる硝化細菌の迅速測定技術の開発

高度処理浄化槽の開発における問題は、窒素除去の速段階を担う硝化細菌の増殖速度が極めて遅く、従来法では結果を得るまで長期間を要し、得られた結果を基に運転管理を行うことが困難である。

そこで、本研究は、現場の維持管理にフィードバック可能な硝化細菌の同時迅速定量化手法の開発を行った。手法は、96穴のマイクロタイタープレート上でFISH法を行い、ハイブリダイゼーション反応・フィルター吸引洗浄・吸光度測定を同一プレートで行い、測定時間を飛躍的に短縮することを可能とし、維持管理の高度化を図る上で極めて大きく貢献可能なことを明らかにした。

2) 高度処理浄化槽の汎用化のための分子生物学的手法による流入環境負荷の条件変化との比較解析技術の開発

高度処理浄化槽の開発は硝化細菌の活性状態を把握することが重要である。高度処理浄化槽を対象とし、アンモニア酸化活性を基に群集構造解析(RT-PCR-DGGE法)を行い、硝化反応に寄与しているアンモニア酸化細菌について、負荷変動に対する挙動解析を行った。

その結果、流入排水量が増加した場合に硝化反応に寄与している細菌種が遷移したことが明らかになった。同時に排水量一定で排水濃度が上昇した場合は、単位容積あたりの負荷量もDGGEバンドパターンに顕著な差がなかった。同じ負荷量でも運転条件の違いにより働く細菌が異なることが明らかになった。高活性を示したバンドはデータベース上に登録された単離菌とは異なる新規の*amoA*遺伝子配列であり、未だ単離されていないアンモニア酸化細菌群が排水処理プロセスにおいて硝化反応に寄与していることが新規的な知見が得られた。

3) 現場調査に基づいた高度処理浄化槽における窒素除去性能の解析評価

戸建住宅で稼働中の高度処理浄化槽(多孔質担体を用いた6系)を対象として、処理状況年間調査を行った。結果、アンモニア酸化が十分に進行していないと目標の窒素除去性能(処理水T-N濃度10mg・L⁻¹以下)の達成が困難となることが明らかになった。亜硝酸酸化反応および

脱窒反応は、全の系年間を通じて良好進行あり、これが窒素除去性能に与える影響は小さいこと示された。高度処理浄化槽は、アンモニア酸化の進行が重要であること示された。高度処理浄化槽の高度化は、アンモニア酸化を支配するアンモニア酸化細菌の挙動を踏まえた処理機能解析が重要であると考えられた。

4) 現場高度処理浄化槽における窒素除去の律速因子となる硝化細菌の迅速測定技術に基づく個体群動態と処理機能の関係解析

硝化細菌の分子生物学に基づいた迅速測定技術を活用し、高度処理浄化槽における硝化細菌の挙動と処理機能との関係解析を3)で得られた結果を踏まえて各浄化槽におけるアンモニア酸化細菌1細胞当りのNH₄-N負荷と目標窒素除去性能の達成との関係評価はアンモニア酸化細菌1細胞当たりの負荷が比較的低い系においては硝化反応が十分に進行し目標の窒素除去性能を達成していた。一方、アンモニア酸化細菌1細胞当りのNH₄-N負荷が比較的高い系は目標窒素除去性能を達成できなかったから、アンモニア酸化細菌数を高く維持し1細胞当たりの負荷を低減することが窒素除去性能の高度化において重要であることが示された。

5) 現場高度処理浄化槽における硝化機能向上のための生物膜厚の適正条件の解析

高度処理浄化槽における重要維持管理技術の一つに保持される生物膜の厚み(膜厚)の維持管理がある。全の系中에서도アンモニア酸化細菌の保持量が高いアンモニア酸化細菌1細胞当りのNH₄-N負荷は低く関わらず目標の窒素除去性能を達成する系存在が原因は、他の系は担体当りの生物膜量約3倍程度高適正膜厚保持にもかかわらず、窒素除去性能の低原因と考えられた。1細胞当たりのNH₄-N負荷は低く抑えられているものの生物膜が肥大しておりDO供給不足などから生物膜深層部のアンモニア酸化細菌の硝化活性が低いため、窒素除去性能が低くなったと考えられた。この結果から、目標の窒素除去性能を達成する上でのアンモニア酸化細菌保持機能強化および膜厚の適正化の両立の重要性が示された。

6) 高度処理浄化槽の設計・維持管理技術向上のための適正支援化システムの確立化

本研究は現場浄化槽における維持管理状況と硝化細菌1細胞当りのNH₄-N負荷等の関係より、高度に安定した窒素除去性能を得るための条件の確立化を図った。その結果、分子生物学的手法の活用により硝化細菌群の質的・量的特性の把握を行うことの重要性が再確認されると同時に裏付けられた。このことから、運転操作条件の設定、適正容量の構造決定等の高度処理浄化槽の効率化等において重要な維持管理技術の確立を行う上での適正支援化システムの基盤の構築が可能と考えられた。

結論 =

1) 本研究で開発した硝化細菌の迅速定量化技術により多検体を数時間で測定可能となり、

- 従来法に比べ測定時間を飛躍的に短縮することと同時に、本手法で得られた結果を現場の運転操作条件の設定等にフィードバックするのに十分な迅速解析技術であることが明らか
- 2) 環境条件および運転操作条件の変化に対し、硝化反応に寄与しているアンモニア酸化細菌は異なっていることが示唆されると同時に、排水処理プロセスにおいては未だ単離されていないアンモニア酸化細菌が硝化反応に寄与していることが示唆され、浄化槽高度化を図る上での知見は貢献するが明らか
 - 3) 高度処理浄化槽の設置現場において、亜硝酸酸化反応および脱窒反応は年間を通じて良好に進行してはいるが、アンモニア酸化反応の進行が窒素除去性能を左右する重要な因子となることが示され、アンモニア酸化を効率的に進行させることの重要性が示された
 - 4) 高度処理浄化槽の設置現場において、分子生物学に基づく迅速測定法による硝化細菌の解析により目標の窒素除去性能の達成においてアンモニア酸化細菌 1 細胞当たりにかかる $\text{NH}_4\text{-N}$ 負荷が重要なパラメータとなることが示され、アンモニア酸化細菌の現存量を高く維持することの重要性が示された
 - 5) 高度処理浄化槽の設置現場において、適正膜厚が維持されればアンモニア酸化細菌数を保持しても窒素除去性能の低下を引き起こさず、膜厚の適正化の重要性が明らか
 - 6) 分子生物学的手法を導入することで、従来の経験と勘に頼っていた維持管理に対し現場の高度処理浄化槽の維持管理を科学的根拠に則って行うことを可能とする適正支援化システムの基盤が確立できた。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=バイオ指標導入による最終処分場の安定化促進技術の評価・K-1645

国庫補助金精算所要額(円)=46,392,000

研究期間(西暦)=2002-2005

研究年度(西暦)=2002-2004

研究代表者名=井上雄三(独立行政法人 国立環境研究所)

共同研究者名=Bulent Inanc(プレント・イナンチ)石垣智基 遠藤和人(独立行政法人 国立環境研究所)藤田正憲(大阪大学大学院)田中(立藤)綾子(福岡大学大学院)大庭俊一(平成14~15年度:北九州市環境科学研究所)肥塚孝男(平成16年度:北九州市環境科学研究所)

研究目的=跡地利用や廃止に向けた既存廃棄物最終処分場の対応が求められている中で、積極的に安定化促進技術の導入や適切な維持管理、他方廃止基準の明確化が喫緊の課題である。巨大な反応器を最終処分場の安定化促進により安定化を総合的に評価する既存指標(浸出水の水質、層内温度、ガス発生量、沈下量)に新たな指標の導入が必要不可欠である。以上から本研究は安定化促進技術の導入による処分場における安定化促進を埋立層や浸出水中に存在する微生物群を標的として系統分類解析を行うことによりバイオ指標による処分場安定化の進行度の関係を明らかにして評価する。既存処分場の新たな安定化指標として微生物生態学的指標を提案する。有用な微生物機能を有する微生物群に着目し、効率的な利用方法の策定し、処分場安定化促進技術の提案を行う。

研究方法=既存廃棄物最終処分場のポーリング等による埋立物覆土の化学分析や微生物群集、ガス抜き管や覆土からの排出ガス分析、浸出水質調査等総合的な調査及試料分析を行い、物理化学的な安定化指標及びバイオ指標データを集積する一方、安定化促進評価のためのテストセル(浸出水循環+通気:Aセル、浸出水循環+無通気:ANセル、無操作:Cセル)3機を実際処分場建設既存の物理・化学的指標によるモニタリングに加えて微生物生態学的な分析を行い安定化微生物生態学的な関係を明らかにする。微生物群集評価は基質利用性等表現型手法や16SrDNAやT-RFLPクローン解析と遺伝子型手法による微生物群集構造解析及び系統分類より群集構造解析を行う。処分場特有の微生物機能遺伝子モニタリングを行う。指標化を策定する。

結果と考察=結果と考察=(1)安定化促進技術の開発 1)既存処分場における安定化促進技術の開発 陸上処分場における安定化促進技術の開発のため既存処分場(埼玉県環境整備センター)の一角処分場と同様な埋立条件をもつ3種類のテストセル(通気・浸出水循環:Aセル、浸出水循環:ANセル、無操作:Cセル(それぞれ埋立容量は400m³程度))を建設し、資源化処理残渣(シュレッダーダスト)と焼却灰の混合廃棄物を充填し、通気及び浸出水循環法を利用した生物安定化促進技術従来の埋立法を比較検証するため、1年間の実証運転を行った。その後全てのテストセルを掘り起こし、埋設廃棄物及び予め安定化評価のため埋め込んだバイオプローブ(均一に混合された指標)の物理・化学・生物学的分析を行い、浸出水の水質、充填基質中のANCパターン、DOCや重金属のリーチング挙動、充填基質中のIC(炭酸塩)含有量をパラメ

一 分析・評価の結果約1年の浸出水循環・通気より浸出水及び層内充填土の安定化促進セルとCセルは浸出水の挙動同様安定化が進行した。焼却灰と資源化残渣ダストの混合埋立層のリーチングポテンシャルと酸素呼吸量から評価した安定化を著しく促進する結論を得た。リーチングポテンシャルの低下要因はカーボネーション（炭酸塩結晶化）が重要な役割を演じていることが明らかになった。海面埋立廃棄物最終処分場における浸出水循環式安定化促進技術の実証モデル実験。浸出水循環式準好気性埋立式大型槽による実証実験から浸出水及び充填廃棄物の安定化促進機能を確認し、海面埋立に十分適応可能と判断された。実用化に向け焼却灰を主体とする廃棄物を用いた余水（浸出水）を循環浸透（せき方式）実証施設を海面埋立処分場建設。循環による水質浄化効果や廃棄物層の安定化促進効果の研究を進めた。結果導水溝水質は夏季有機物及び窒素の低減が見られ、循環による浄化効果が確認された。実験開始から約1年後ボーリング調査を実施し、吐出試験を行った結果、浸透廃棄物層中の有機物成分や窒素成分の低減化が確認された。一方、海面埋立処分場における硫化水素生成は底泥部分で起るが、水域部分で起ることを明らかにし、42kg/日O₂を供給可能な施設は硫化水素の発生抑制にも有効施設であることを示した。以上から余水気循環浸透施設は廃棄物層の安定化促進に有効であり、浸出水の浄化や硫化水素発生抑制機能を有している結論を得た。硫酸化水素の硫化水素除去能が高水酸化カルシウムの効果期待される。また大気中拡散の可能性を示した。最終処分場は機能性微生物による安定化促進の評価。MPN-PCR法（16SrDNA）高感度アンモニア酸化・脱窒素菌の検出 - 標的遺伝子 amoA nirK and nirS -nested PCR法の有効性を明らかにした。この標的微生物のAセル、ANセル及びCセル層内の存在特性を把握した。テストセルにも真性細菌16SrDNAは10⁷個、アンモニア酸化菌はAセルの10⁴、全セルの硝化菌10⁴-10⁵、脱窒素菌は10⁵-10⁶検出された（単位：MPN-DNA/g乾重充填土DFW）。これはAセルは硝化菌、ANセルは脱窒素菌の生育し易環境を示している。テストセルはAセルの硝化活性と脱窒素活性も最も高かった。好気性バイオリクター化を行った。より埋立処分場は硝化脱窒素能力を獲得。管理期間を長期化する。原因は脱窒素化合物の分解・除去可能であることが示された。

(2) 安定化評価のためのバイオ指標 1) T-RFLPによる微生物群集解析手法の開発。安定化指標制限酵素末端断片長解析(Terminal Restriction Fragment Length Polymorphism; T-RFLP)解析を行った。結果本手法による処分場安定化に関する特徴的な生態学的特性の抽出を進め、異なる類型履歴の処分場の浸出水の調査から安定度指標化の可能性を示した。安定化促進技術の導入による埋立層内微生物群集構造の変化について検討した。結果Cセル及びANセルには絶対嫌気性 Clostridium 属や好熱性 Thermoanaerobacterium 属が検出された。Cセルからは Cytophaga 属や Pseudomonas 属が検出され、実処分場の評価結果から判断して安定化の進行を推察した。クラスター解析により好気セルは通気運転の継続に伴って好氣的分解に適した生態系を形成していることが示された。以上の結果から安定化微生物指標として Cytophaga 属や Pseudomonas 属の可能性を提案した。2) 表現型手法による微生物群集構造解析手法の開発。Biolog試験法が浸出水や埋立廃棄物の表現型微生物群集構造解析法として利用可能であることを明らかにした。廃棄物埋立地の安定化促進技術と通気の供給及び浸出水の循環が行われたテストセルや海面準好気性実証埋立槽から採取した試料の Biolog試験を行い、微生物機能による促進技術の評価を行った。結果テストセルは有機物濃度の減少が早テストセル(A>AN>Cセル)で、Biolog-MPNで求めた微生物群集固有基質利用性が高い。これは廃棄物安定化が進行している段階で廃棄物中の微生物群集浸出水中の微生物群集類似しているから最終処分場の微生物学的安定化指標として Biolog試験を利用した浸出水モニタリングが可能であることが示された。

結論 = 陸上海面最終処分場建設に、通気・浸出水循環型テストセル及び循環型準好気性モデル埋立槽に、実際埋立廃棄物を埋め立て約1年間の実証実験を行う。通気や浸出水の循環による安定化促進操作より埋立層内の有機汚濁物質の早期安定化効果を重金属や有機物の溶出量ベースで明らかにし、新窒素除去機能を持つ反応器型（バイオリアクター）埋立処分技術が実用化可能な技術であることを示す。埋立最終処分場管理期間に窒素化合物の影響を受ける課題を克服するものとして、硝化・脱窒機能を有する *amoA nirK nirS* 遺伝子検出により遺伝子的に明らか。一方、海面処分場の浸出水循環浸透（せき方式）施設埋立物の安定化や硫化水素発生抑制に有効であるものは、遺伝子型から表現型微生物群集構造解析により通気・浸出水循環(A)、嫌気浸出水循環(AN)、嫌気性(C)テストセルの微生物群集構造（Aセルは *Cytophage* 属や *Pseudomonas* 属、AN、Cセルは絶対嫌気性菌や好熱性菌）を示し、Aセルに出現微生物群集が安定化指標であることを提案。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 溶融飛灰中の重金属の分離除去技術の開発(K1646)

国庫補助金精算所要額(円) = 38,636,000 円

研究期間(西暦) = 2002-2004

研究年度(西暦) = 2002-2004

代表研究者名 = 朝倉祝治 (横浜国立大学大学 大学院)

共同研究者名 = 2002 年度 岡崎慎司 (横浜国立大学大学 大学院)、
藏屋英介 (横浜国立大学大学 大学院)
2003 年度 藏屋英介 (横浜国立大学大学 大学院)、
古舘雄一 (株式会社トムシック)
2004 年度 横山 隆 (横浜国立大学大学 大学院)、
古舘雄一 (株式会社トムシック)

1. 研究目的

ゴミの大部分は焼却処分されているが、その際焼却灰や飛灰が発生する。これらの灰の中には、低沸点の重金属や現在問題視されているダイオキシンなどの有機塩素化合物等が含まれている。そこで灰の減容化、重金属の固定化、ダイオキシンの分解処理の目的から、灰をスラグ溶融する方法がとられているが、この方法においても、飛灰よりも重金属濃度が高い溶融飛灰が発生する。これらの灰は、最終的には最終処分場に送られているが、最終処分場の残余年数が逼迫していることもあり、重金属の無害化の方法や回収技術の開発が望まれている。

そこで、著者らは溶融飛灰中に高濃度で蓄積されている鉛化合物に着目し、これを溶融塩、還元剤としてのアルミニウム(Al)、鉛(Pb)回収のためのスズ(Sn)を用いて、還元・分離・回収技術の確立を試みた。これは3段階の反応プロセスから成り立っている。酸化

鉛(PbO)を例にそのプロセスを以下に示す。

- (1) 溶融塩への鉛化合物の溶解 $\text{PbO} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{O}^{2-}$
- (2) 還元剤による鉛化合物の還元 $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}(\text{金属})$
- (3) 金属鉛の分離と回収 $\text{Pb}(\text{金属}) + \text{Sn} \rightarrow \text{Pb-Sn}(\text{合金})$

本研究では、1年目に溶融飛灰に対する溶融塩や還元剤の種類と添加量の比率、雰囲気等が与える影響について検討し、2年目においては Al を還元剤として、溶融飛灰に含まれる鉛化合物を還元し、Pb を回収する技術の可能性について検討するとともに、溶融塩処理の最適条件を探索して、それを基に大型炉を試作し、溶融塩による溶融飛灰の処理の大型化の可能性について調べた。さらに3年目においては、Al を還元剤として、溶融飛灰に含まれる鉛化合物を還元した後、Pb を Sn で合金化させ回収する技術と、それが大型炉に適用できるか否かについて検討した。

2. 研究方法

1年目の基礎研究において、塩化ナトリウム(NaCl)や塩化カルシウム(CaCl₂)などの安価な溶融塩を反応媒体とし、さらに Al やマグネシウムなどを還元剤として、反応温度を 600 ~ 700 °C にすることによって溶融飛灰中の Pb などの重金属を含む化合物を還元できることを見出したので、2年目、3年目においては、まず溶融飛灰中の鉛化合物として存在していると考えられる PbO、塩化鉛(PbCl₂)と溶融飛灰を用いて、溶融塩中の鉛化合物を還元する最適条件の確立と、これに Sn を添加した場合における Pb の最適回収条件の確立とを検討した。すなわち、PbO、PbCl₂ あるいは溶融飛灰を 0.3 ~ 1g 秤量し、これと溶融塩 5g、Al 0.1 ~ 2g、および Sn 0 ~ 1.8g を反応容器に入れ、空气中、600 ~ 700 °C で4時間反応させた(以下これを小型反応炉実験と略記する)。ここで用いた溶融塩は NaCl-CaCl₂ 系であり、混合割合は CaCl₂ のモル分率が 52mol%となるようにした。この混合比の塩の融点が 500 °C であることから、上記の反応温度を設定した。熱処理後の試料については、水溶性成分と非水溶性成分とを分離し、これらの溶液について、原子吸光フレイム分光光度計によって鉛量を測定した。また溶融塩処理によって得られた Sn 無添加試料については、X線回折により結晶相を同定した。

次に小型反応炉実験の結果を基に、容量約 26L の円筒形反応容器を用いて、溶融塩による溶融飛灰処理の最適条件を検討した。溶融飛灰 3kg、NaCl-CaCl₂ 混合塩 12kg、Al 1kg、および Sn 0、3kg を反応容器に入れ、大型電気炉にて種々の温度で加熱して、30分

ごとに試料を採取し、小型反応炉実験と同様の分析を行った。

3. 結果と考察

小型反応炉を用いて、Al を還元剤とし、熔融塩中における PbO、PbCl₂ の還元処理について検討した。還元反応式は、次のように考えている。



PbO を処理した場合、初期鉛量の 76wt% を金属鉛に還元することができた。また PbCl₂ では 90wt% であった。この結果より、熔融塩に溶解させた鉛化合物を、還元剤によって金属鉛に還元できることが明らかとなった。

還元処理によって生成した金属鉛を分離・回収する方法を検討するため、Pb を合金化するための金属として Sn に着目し、熔融塩中に Sn を加えて PbO の還元・回収処理を行った。Sn/PbO のモル比の増加にともない、Pb-Sn 合金の割合が増大し、回収率が向上しているのが認められた。モル比が 23 の時が最も高く、84wt% を合金として回収することができた。

熔融飛灰中の Pb の含有率は 0.7wt% であり、このうち 35wt% は PbCl₂ と考えられる水溶性成分であった。この飛灰を熔融塩に入れて還元処理したところ、黒色の粒が得られた。これは X 線回折により金属鉛であることが明らかとなった。また 1.8g の Sn を添加して 1g の熔融飛灰を還元したところ、Sn と合金化した鉛量は初期鉛量の 40wt% であり、水溶性成分は全く検出されなかった。

これらの結果を踏まえて、容量約 26L の大型炉を用いて熔融飛灰 3kg 中に含まれる鉛化合物を Al と Sn で還元・回収する実験を行った。まず Sn 無添加の場合では、アルミニウム表面に還元析出させて回収できた Pb は、熔融飛灰の鉛含有量に対し 1.2 wt% であった。一方 Sn を添加した場合は、Sn と合金化した鉛量は 8.8wt% であった。

4. 結論

熔融塩 (NaCl-CaCl₂) 中で Al を還元剤として、熔融飛灰に含まれる鉛化合物を還元した後、Pb を Sn で合金化させ、回収する技術の可能性について検討した。結果として、以下のことが明らかとなった。

(1) 熔融塩に溶解した鉛化合物を Al で還元することで、PbO では 76wt%、PbCl₂ では

90wt%を金属鉛に還元できた。

- (2) 熔融塩に Sn を添加し、PbO を還元処理した場合、最大で鉛成分の 84wt%を Pb-Sn 合金として回収できた。
- (3) 本処理法を熔融飛灰に適用したところ、飛灰に含まれる Pb の 40wt%を Pb-Sn 合金として回収できた。
- (4) 容量約 26L の大型炉を用いて熔融飛灰 3kg 中に含まれる鉛化合物を Sn で回収する実験では、Pb の回収率は 8.8wt%であった。

これは熔融塩を用いて熔融飛灰中の鉛化合物を溶解させ、これを還元剤によって Pb に還元した後、Sn で合金化して Pb を熔融塩から分離し回収する方法が有用であることを示唆するものであり、大型炉に改良を加え、さらに鉛回収のための的確な反応条件を確立するとともに、Sn との接触効率を向上させることにより、Pb の回収率を飛躍的に改善させることができるものと考えている。このような視点から熔融飛灰の重金属除去に取り組んだ例はなく、斬新かつ独創的であり、廃棄物処理技術への革新的な波及効果も期待できると考えている。

研究課題名・研究番号 = アジア地域における資源循環・廃棄の構造解析

国庫補助金精算所要額 (円) = 37,172,000

研究期間 (西暦) = 2002-2004

研究年度 (西暦) = 2002-2004

代表研究者名 = 寺園淳 (国立環境研究所)

共同研究者名 = 酒井伸一、森口祐一、イナンチブレント (以上、国立環境研究所)、鈴木克徳、山本(佐藤)裕子 (以上、国連大学高等研究所 = 2002-2003)、花木啓祐 (東京大学大学院 = 2003-2004)、小島道一 (日本貿易振興会アジア経済研究所 = 2004)

研究目的 = 日本における消費財のライフサイクルから資源循環のあり方を考える場合、隠れたフローとして、アジアにおけるフロー (再使用、リサイクル、廃棄) を見過ごすわけにはいかない。しかし、日本から輸出される循環資源 (中古製品を含む) が輸入国側でどのように取り扱われているか、国境を超えた資源の循環が適切に成立しているのか、について判断できる情報が少ない。本研究の目的は第一に、このような国際的な資源循環の構造を解明することである。第二には、日本から輸出された中古製品や廃棄物と各地の環境汚染との関係に配慮しつつ、環境負荷削減と資源有効利用の観点から持続可能な資源循環に向けた課題を整理し、方向性を取りまとめることである。さらに、国際的な資源循環の構造解明にあたり、国外の廃棄側における隠れたフローを考慮するという、従来のマテリアルフロー分析の拡張によって、国際的な資源循環の情報基盤整備に資することも目指す。

研究方法 =

(1) アジア地域における国ベースの廃棄物・資源循環に関する統計情報の収集と解析

国際的な資源循環の構造解明の基礎として、アジア地域における国ベースの廃棄物・リサイクルに関する統計や、循環資源の輸出入統計に関する情報収集を行った。なかでも処分場については、アジア各国の専門家との情報交換などを通じて、基礎的なデータベースの開発を試みた。

(2) アジア地域における電気電子廃棄物 (E-waste)・廃プラスチックなどの静脈系フローの推計

日本から輸出される使用済みの電気・電子製品、廃プラスチックなどを事例研究の対象として、国内外の現地調査による情報収集や貿易統計の分析によって、静脈系フローやその規定要因を調査した。また、(1)と(2)の双方に関連し、アジア地域の廃棄物管理、循環資源の輸出入、電気電子廃棄物のそれぞれにかかる現状把握と課題抽出を目的として、「アジア地域における資源循環・廃棄物管理に関するワークショップ」を毎年一回開催した。

これにより、アジア各国・地域の専門家を招聘し、情報の収集と交換を図った。

(3)日本とアジア地域における資源循環の構造分析

上記の結果などを用いて、アジア地域における持続可能な資源循環に向けた課題を整理し、方向性を取りまとめた。とりわけ国際資源循環の枠組みの中で国内のリサイクル法が有する課題を整理した。また、いくつかの素材・部品に関しては、貿易モデルの試作や資源循環の現状と課題を表現する指標の検討を進めた。さらに、国外の廃棄側における隠れたフローを考慮するための方法や課題についてまとめた。

結果と考察 = まず、アジアの廃棄物管理については、都市ごみに関して各国専門家との情報交換を行い、基礎情報を収集した。都市ごみの定義については、各国で微妙な差異があるものの、家庭・商業・公的機関からの廃棄物のほかに事業者の廃棄物を一部含むのが一般的であることがわかった。都市ごみの排出量については、経済成長や都市化に伴い排出量増大が顕著であることや、GDP との関係性を明らかにした。また、組成については有機系廃棄物が多いという特徴とその対応の必要性を指摘した。さらに、収集やリサイクルに対するアジア諸国でのインフォーマルセクタの役割も明示した。廃棄物政策について、各国とも近年法整備は進めてきたが、量の管理に比べて、汚染防止のような質の管理の側面が強い国が多い。リデュース・リユース・リサイクルといった3Rの重要性は各国で認識されつつあるが、韓国・台湾などで導入されている拡大生産者責任(EPR)の有効性や限界も参考にしながら、3Rの協調的・効果的な実施が求められている。

廃棄物管理の中でも処分場については、とりわけアジアの途上国において環境保全上の課題が多く、その情報収集と対策が求められている。そのため、アジアの処分場に関する基礎的なデータベースの開発を試みた。ここで各国の処分場の構造や数といった基礎情報を収集し、途上国でオープンダンプが多いという質的な問題と、先進国を中心に処分場が逼迫しつつある量的な問題を指摘した。質的な問題については、国の経済レベルに応じた処分場の質の発展モデルを示した。また、個別の事例として、オープンダンプにおける崩落事故やガス発生のような事例のほか、先進事例なども収集している。このデータベースにより、アジアの処分場の質の向上に寄与することが期待される。

また、循環資源の輸出入に関しては、鉄スクラップについて日本から中国・韓国への輸出が、銅スクラップについて日本から中国への輸出が多い。ただし、世界的に見れば、中国が鉄・銅などの金属のシンクとして機能しており、日本のみならず欧米や辺境地域からの輸入によって世界の金属スクラップを収集している現状が把握できた。日本からの輸出については、2004年においては鉄くず、銅くず、アルミニウムくず、古紙、廃プラスチックの合計で約1,092万tとなっている。自動車・家電製品などの中古品も加えれば年間1,200万t以上の循環資源が輸出され、輸出総量の1割程度を占めることがわかっている。なお、日本の貿易統計の分析によって、日本から循環資源の輸出由来を調査した結果、使用済み系の循環資源の輸出が副産物系の約2.5倍あることがわかった。

次に、アジア地域における静脈系フローの推計を行った事例研究の結果を示す。第一の事例である電気電子廃棄物については、E-waste という名称で循環資源貿易を議論する際の典型的な対象となっている。まず、国内外の現地調査によって、国内での家電・パソコンのリサイクル施設からの部品・材料の発生とその輸出状況や、中国での鉄・非鉄スクラ

ップの輸入・リサイクル状況などを把握した。また、貿易統計の分析によって、日本から香港などに中古の家電製品が輸出されている現状を把握した。さらに、国際ワークショップにおける国内外の専門家による発表から、中国の零細業者における汚染の状況や、各国における E-waste の発生・リサイクル状況などに関する情報を収集した。このとき、問題とすべき環境汚染や、国際貿易に関する肯定・否定的な側面、コストの内部化の必要性などの課題に関しても議論してまとめた。

第二の事例である廃プラスチックについては、貿易統計の分析と現地調査などにより、主に日本・中国・香港間のマテリアルフローを把握した。中国に輸入される廃プラスチックは 1990 年代後半より急増して 2004 年には 410 万 t に達しており、その主たる輸入元は香港、次いで米国・日本となっている。このとき、香港が中国への貿易中継拠点としての役割を果たしていることが、貿易統計分析と現地調査の両面から裏付けられた。中国では広東省や浙江省などにおいて、輸入された PET フレークなどから短繊維製品が生産されることが現地調査で確認されている。容器包装リサイクル法との関係で注目される廃 PET の輸出量については、日本から中国・香港へ輸出される「その他プラスチック」(2004 年は 39 万 t) の少なくとも半数程度以上であることが推定された。2004 年 5 月には中国で廃プラスチックの対日輸入停止措置が導入されたが、香港ルートを活用することによって全体としては影響が少ないことがわかった。このほか、中国国内での再生プラスチック原料や中国国内発生 of プラスチックのフローについても、概要を把握した。

アジア地域における持続可能な資源循環に向けた課題を整理した結果、国内リサイクル法と国際的資源循環の枠組みとの調和、動脈と静脈の情報交換(さらに静脈の中でも前半と後半の一貫した管理方法)、国内及び地球規模の資源管理などが挙げられた。とりわけ国内のリサイクル法が有する課題については、有価・無価の基準に国内外で差異があることが背景となっている現状を図示し、場合によって国内と国外のリサイクル率目標値を別々に持つなどの対応の必要性を示した。また、国外の廃棄側における隠れたフローを考慮するための課題として、残渣の処分先まで追い求める必要性や、その処分地と輸出先との環境基準などの差異に注意する必要性などを挙げた。

結論 = 国際ワークショップの開催、貿易統計の分析、文献調査、国内外の現地調査などを通じて、アジア各国・地域の廃棄物管理、ならびにアジア地域における循環資源の国際的フローについて、情報収集と分析を行った。

廃棄物管理については、各国の廃棄物・リサイクルに関する統計や法制度の整理、アジア地域における処分場データベースの基礎を開発した。また、有機系廃棄物の増加などの廃棄物統計上の特徴や、EPR などの管理政策上の有効性や課題を指摘した。これらはアジア地域内で制度改善のための共通の情報基盤となりうるものである。

また、アジア地域における循環資源の国際的フローについて、電気電子廃棄物と廃プラスチックなどを取り上げ、概略を把握するとともに課題を指摘した。アジア地域の資源循環構造をさらに解明し、環境汚染防止と資源有効利用の観点から望ましい資源循環のあり方を提示する必要がある。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号=食品リサイクルにおける社会技術の開発・研究 K1648

国庫補助金精算所要額(円)=25,266,000(複数年の総計)

研究期間(西暦)=2002-2005

研究年度(西暦)=2002-2004

代表研究者名=中村 修(長崎大学大学院)

共同研究者名=田中宗浩(佐賀大学)、秋永優子(福岡教育大学)、佐藤剛史(九州大学)

研究目的=

食品リサイクル事業には多くの自治体、企業が取り組んでいるが、そのほとんどは現実にはリサイクル=「循環」ではなく、生ゴミを堆肥や汚泥など他の形態(堆肥、汚泥、乾燥生ゴミなど)に「変換」させているにすぎず、資源として再び活用されているわけではない。

生活生ゴミの分別、農地での再利用など食品リサイクルは地域全体の「つながり」を要求する。にもかかわらず、既存の多くの研究では「生ゴミ変換」の技術開発ばかり進められている。

本研究では、安価で地域にメリットをもたらす循環のための様々な社会的技術の開発をおこなう。主要な課題である液肥技術は、社会システムのノウハウさえ確立すれば食品リサイクルを大きく展開させ、地域に利益をもたらすことが期待される。また、これを実証するために大木町に加えて、福岡県椎田町、熊本県山鹿市、さらには大分県日田市も参加する。

研究方法=

本研究は、福岡県大木町、椎田町、熊本県鹿本町、大分県日田市など具体的な自治体フィールドにきわめて実践的で現実的な研究をおこなう。過去4カ年の基礎研究と実証をもとに、各自治体で不可欠な社会技術の一つである液肥の技術を中心に確立を目指す。

田中は、水田から周辺水域への液肥の移動状況を調査し、液肥使用の環境負荷を見積もるための基礎調査を行う。また、肥料成分の移動特性は土質により異なるため、複数の実証試験地において調査を行い、液肥の環境負荷を総合的に評価するための資料を作成する。また、液肥を使用した際の肥効維持期間に関する詳細な調査を行い、水稻に適した施肥設計や栽培方法の基礎資料を作成する。

秋永は食物学の視点から、液肥農産物の評価を行う一方、地場産農産物の教育効果について調査し、栄養士の関わり方について検討する。さらに、液肥を用いた食品リサイクルを椎田町の小学校における食農教育に位置付けることにより、この社会的技術の教育面からの定着を図る。

佐藤は、統計データ及び研究蓄積のレビューにより、液肥の市場性・利用拡大の可能性について検討を進める一方で、先進事例のフィールドワークに基づいて、農業生産現場の視点から、液肥の水田利用の意義及び成立条件の解明を目指す。

中村は自治体で実際に使えるマニュアル、手法の確立を目指す。

結果と考察=

本研究では、実際にし尿や生ゴミを循環させるという課題設定のため、個別の課題は多様になった。しかし、その一つ一つを着実にこなしてきたと考える。

以下、個別課題ごとに結果と考察を加える。

1：液肥利用のための課題

液肥の環境中の動向については、田中の調査によって明らかにされた。また、液肥による水稲の栽培方法も確立された。また、液肥散布ノウハウについては、ビデオが完成し、一般の農民が活用できるまで、かみくだかされている。

2：食品リサイクルにおける社会技術について

液肥で栽培された農産物を、地元の学校給食で活用するノウハウについては、中村が整理した。また、生ゴミ、し尿の循環を促し、市民に浸透させるための「循環授業」の実際およびノウハウについては、秋永によって完成された。

3：液肥の市場性について

堆肥ではなく、液肥が有機系廃棄物の循環利用の手法であることについて、農民の現状をふまえた市場性については、佐藤、中村によって明らかにされた。

4：液肥技術の評価

し尿処理において、完全に処理してしまう既存の方法と、液肥に変換し水田で活用する技術について、コスト、環境の視点から評価した。その結果、液肥に変換し農地で活用する技術が、コストが半減し、環境負荷も小さいことが明らかになった。

5：安価で簡単なプラントの提案

既存の技術を組み合わせ、なおかつ「処理」ではなく、「循環」のための液肥プラントの提案が、中村、田中によっておこなわれた。現在、これは特許申請中である。

結論=

既存の「処理」技術、「処理」を前提とした社会システムでは、循環はうまく回らないことを論証した。そのうえで、循環のためのプラントの提案、液肥による循環の手法、地産地消などを提起し、フィールドで実証したことは評価されると考える。

しかし、残念ながら、地方行政のシステムは相変わらず「処理」を前提としており、せっかく開発した循環のプラント、循環の社会システムを動かす能力、ノウハウを有していない。今後は、地方行政の新たな環境・循環政策手法を現場で実証しながら、提案することが求められている。

新たな課題へと展開することが期待されている。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 木材系廃棄物の利用法の拡大に関する研究 (K1649)

国庫補助金精算所要額(円) = 25,553,000

研究期間(西暦) = 2002-2004

研究年度(西暦) = 2004

代表研究者名 = 後藤純雄((独)国立環境研究所)

共同研究者名 = 中島大介、江副優香、酒井伸一((独)国立環境研究所)、石井忠浩、矢島博文、(東京理科大学)、吉澤秀二(明星大学)、高月紘(京都大学)

研究目的

持続可能な社会を構築するためには、様々なタイプの廃棄物を再生しその利用法を拡大するなどの再資源化を図ることが極めて重要である。一方、廃棄物には様々な有害物質が含まれる場合が多いことから再生利用においては安全性を確保すると同時に環境への負荷を最小限にすることも重要である。そこで本研究においては、各種建設廃材の中でも再利用や再生利用があまり進んでいない木材系廃棄物の利用法を拡大するための検討として、木材系廃棄物の炭化物の製造法や加工法及び有害ガス状物質の吸着能の利用法について検討すると共に、木材系廃棄物に含まれるか又はその可能性の高い有害物質の挙動についても検討を加えた。

研究方法

木材系廃棄物の利用法の拡大に関する研究においては、木材の炭化物の有害ガス吸着能を室内で利用する方法などについて検討した。即ち、1) 木炭をセルロース繊維等で接着して炭化物ボードを作成し、モデル実験室内でホルムアルデヒド、トルエン、アンモニアの吸着及び炭化物ボードの難燃化などについて検討した。また、合板及びヒノキの炭化物の有害ガス(ベンゼン、スチレンなどの単独及び混合物)の吸着能に及ぼす炭化温度条件などを調べた。更に、2) 作成した炭化物の物性評価に関して、レーザーラマン分光、熱重量測定、全反射赤外吸収などの分析結果から炭化レベルを調べる方法の検討を行った。一方、再生利用時の安全性確保に関する研究に関しては、3) 炭化物に含まれる可能性の高い有害成分としてダイオキシン類や変異原性物質の測定法及び生成挙動を検討すると共に、炭化物中に残留する重金属類の除去法などについても検討を加えた。一方、廃木材の再利用

に関する研究では、5) 重金属類処理、PCP 処理及びクレオソート処理廃木材などの再利用に伴うリスク評価などに関して、化学分析及びバイオアッセイを用いた検討を行った。

結果と考察

本研究の再生利用に関する研究では、主に炭化物の有害ガス吸着能を室内で利用する方法について検討した。即ち、1) 炭化物をセルロース繊維とコラーゲン繊維と接着して炭化物ボードを作成し、モデル実験室に設置すると、一年間にわたるホルムアルデヒド除去効果が確認できた。また、アンモニアでは、相対湿度が高くなるほど吸着量が増加したが、逆にトルエンでは相対湿度が低くなるほど吸着量が増加することを認めた。炭化物ボードを室内で利用する場合の難燃化については、コーンカロリメーターを用いて評価した。その結果、低軟化点ガラスに酸化ホウ素を炭化物ボードの表面に添加することにより、難燃化が可能となることなどを認めた。炭化物のガス吸着能に関して、ヒノキ炭化物の VOC 吸着能に及ぼす炭化温度などの影響を調べた結果、単一ガス成分または多成分混合ガスとも、炭化温度が 400 °C ではほとんど吸着能を示さないが、炭化温度が 600 °C、800 °C (1000 °C) となると吸着能が高くなることなどを認めた。また、多成分を混合した場合には吸着量が大幅に低下する成分 (ベンゼン、四塩化炭素、ヘキサンなど) があることが認められた。更に、合板 (シナランバー) を炭化した場合でも同様の傾向があることを認めた。また、2) 炭化物の物性に関する検討では、走査型電子顕微鏡 (SEM) による構造観察のほか、レーザーラマンスペクトルから炭化レベルを調べる方法について検討した。その結果、レーザーラマン分光では炭化温度が高くなるとラマン強度全体が下がる傾向にあることや結晶性グラファイト由来の G バンドに比べて非晶質炭素に由来する D バンドの相対強度が上昇する傾向にあることなどを認めた。また、脱脂綿、パルプ及びヒノキの炭化による化学構造変化を、TG-DTA 曲線や IR スペクトルで調べた結果、炭化温度が上昇すると、水酸基やエーテル結合が減少するが、TG-DTA 曲線が大きく変化する 360 °C 付近では、カルボニル基が生成し、更に温度が上昇するとそれが減少する傾向にあることなどを認めた。3) 炭化物に含まれる可能性の高い有害成分については、市販の木炭に微量に含まれるダイオキシン類の抽出法を調べ、アセトン溶媒としたソックスレー抽出が有効であることなどを認めた。また、市販木炭 4 種中に含まれる PCDDs は検出限界以下 ~0.03ng/g、PCDFs では検出限界以下 ~0.004ng/g となり、ごく微量しか含まれていないことを認めた。塩ビ製壁紙を含む木材系廃棄物を焼却した場合には一般にダイオキシン類が発生するが、酸素不足 (窒素雰囲気;900 °C) で 1 時間炭化した場合には、極めて低いか又は未検出となることなどを認めた。木質系の建築廃棄物には、石こうや金属類などの不純物が混入する可能性が高いことから、それら不純物が炭化に及ぼす影響についても検討を加えた。CaCO₃、CaSO₄、Fe₂O₃、Cu 粉を混合した木材を炭化し、X 線回折パターン、比表面積、pH の変化などを測定した。また、CaSO₄ を添加した場合、生成した CaS が大気中の水と反応することにより、H₂S を発生し易くなるため、取り扱いの注意が必要となることなどを認めた。木材の炭化

処理に伴い発生する変異原性物質の挙動については、市販木炭の溶媒抽出物の変異原性を Ames プレインキュベーション法で調べた。その結果、サルモネラ菌 TA98 株の代謝活性化条件(+ S9)において陽性を示すことやそれ以外の条件でも擬陽性を示すことが多いことなどを認めた。更に、炭化時にガス状成分を採取して調べたところ、その変異原性物質は主にガス状で放出されることを認めた。有害物質の対策に関する検討として、4) 木材系廃棄物の炭化物に残留する可能性の高い重金属類の除去法などについても検討を加えた。市販の ACQ 材(銅を含む)の炭化物中に含まれる銅を除去する方法を検討した結果、600 以上で炭化物を作製し、これを陽極として希硫酸に入れ、白金板等を陰極として直流を通ずることにより、炭化物中の銅が容易に除去、白金板上に回収し得ることを認めた。5) 直接廃木材を再使用する時の安全性に関しては、重金属類処理廃木材、PCP 処理廃木材及びクレオソート処理廃木材の各有害物質の濃度レベル調査値や当該薬剤処理モデル木材を用いた気中への発散量などから切断作業時や室内利用時におけるヒト健康リスクに係わる曝露量解析を行った。その結果、曝露量が日常レベルを大きく上回ることや発がんリスクが 10^{-4} レベルまで高くなる可能性があることが示唆された。クレオソート処理木材を使用していた集合住宅の空気成分調査では、主成分 7 物質が検出され、それらの細胞増殖阻害作用も認められた。また、クレオソートを塗布した木片をモデルボックスに設置した実験では、成分濃度が温度の上昇に伴って増加する傾向にあることなどを認めた。家屋解体材等の廃木材を原料とした家畜敷料の製造が行われている、この敷料に含まれる多様な有機・無機有害化学物質について化学分析と共にバイオアッセイによる評価を行った。その結果、工業製品に由来する PCBs や Pb、CCA 処理廃木材の混入が示唆された。さらに、化学的に安定で残留性の高いダイオキシン様ポリハロゲン化芳香族炭化水素を検出するための一連の前処理(硫酸シリカゲル加熱還流法)と組み合わせた CALUX、アッセイの廃木材試料への適用を試みた結果、CALUX-TEQ は WHO-ダイオキシン類-TEQ と良く一致し、本バイオアッセイの実効性が確認された。

結論

廃棄物には様々な有害物質が含まれる可能性が高いことから、その再利用においてはそれらの実態を把握し、安全性を確保することも重要である。本研究では、その観点から木材系廃棄物の利用法の拡大に関する研究を行った。再生利用法については、主に炭化物について検討した。炭化物を主原料として作製した炭化物ボードの室内空気汚染物質(VOC)の吸着除去や難燃化に関する検討、及び炭化物中に含まれる可能性の高い有害物質(ダイオキシン類、変異原性物質、重金属類)の測定や挙動に関する研究を実施した。その結果、炭化物ボードの長期使用の可能性、炭化条件を変えることによる炭化物のガス吸着能の向上を認めると共に、難燃化が可能であることなどを認めた。更に、塩化ビニルと木材の炭化ではダイオキシン類が殆んど発生しないこと、変異原性物質は煙中に含まれるが炭化物中には殆んど残らないこと、重金属類は炭化物中に残留するが、希硫酸中で通電すること

により容易に除去出来ることなどを認めた。廃木材の再使用に関する研究では、直接廃木材を再使用した場合の安全性評価について主に検討した。重金属処理廃木材、PCP 処理廃木材、クレオソート処理廃木材の切断作業や室内利用時のヒト健康リスクが高くなることや、廃木材中有害成分の化学分析（WHO-ダイオキシン類-TEQ）による評価とバイオアッセイ（CALUX-TEQ）による評価がほぼ一致することなどを認めた。今回の研究結果から木材系廃棄物を再利用、再生利用する上では有害成分を除去するなどの処理を行い、安全性を十分考慮した上で使用することが重要であると考えられた。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 新規ガス滅菌システムによる感染性廃棄物の適性処理法及びリサイクル技術に関する研究 (K1650)

国庫補助金精算所要額 (円) = 104,975,000

研究期間 (西暦) = 2002-2005

研究年度 (西暦) = 2002-2004

代表研究者名 = 民谷 栄一 (北陸先端科学技術大学院大学)

共同研究者名 = 佐野 庸治 (北陸先端科学技術大学院大学)

藤本 健造 (北陸先端科学技術大学院大学)

近江 靖則 (北陸先端科学技術大学院大学)

川村 幸嗣 (株式会社 バイオメディア)

研究目的 = 病院などの医療機関より出される廃棄物には病原体の付着した廃棄物、すなわち感染性廃棄物と呼ばれるものが含まれる。この感染性廃棄物の処理方法には様々なものがあるが、原則としてまず廃棄物を出した施設内において滅菌消毒処理してから廃棄するものとされている。これまでに実施されてきた感染性廃棄物の滅菌消毒処理方法としては、主なものとして以下に示した3項目が実施されてきた。

- 1) 焼却、溶融する方法
- 2) 高圧蒸気滅菌、乾熱滅菌による方法
- 3) 煮沸、薬剤による消毒など

これらの滅菌消毒処理を実施したものは、通常の一般廃棄物もしくは産業廃棄物として処理することができる。しかしながら、上記の3つの滅菌消毒処理方法はそれぞれ以下にあげたような欠点が見られる。

- 1) 焼却、溶融処理では大気汚染や、ダイオキシン発生などの環境汚染が発生
- 2) 高圧蒸気滅菌、乾熱滅菌ではその滅菌効果が不十分な場合がある
- 3) 煮沸消毒 殺菌効果そのものが不十分である
- 4) 薬剤処理 使用後の薬剤そのものの処理が困難である

すなわち、いずれの方法も何らかの欠点が見られるが、現在はこれらの方法を実施せざるを得ない状況にある。これより現在上記のような欠点の見られない、すなわち大気汚染をせず、ダイオキシンのような有害物質も発生させずに、十分な滅菌効果を得ることができ、さらに滅菌処理

後殺菌剤のような薬剤処理をする必要のない感染性廃棄物処理方法の開発が望まれてきた。

本研究では、新しい感染性廃棄物の処理方法の開発を目的として、新規滅菌方法である MR (メタノールラジカル) ガスを利用し、以下のような研究項目について検討してきた。

すなわち、

感染性廃棄物現況調査

感染性廃棄物、バイオハザード汚染機器の菌・ウイルス等への滅菌、不活化条件の確認試験

バイオハザード汚染機器の材質への影響確認試験

新規、遺伝子増幅・遺伝子操作廃棄物およびプリオンタンパク質汚染物(クロイツフェルトヤコブ病)への対応確認試験

感染性廃棄物滅菌処理試験機的设计・製作

感染性廃棄物滅菌処理試験機の適応確認試験

滅菌処理制御・保証システムの開発

このように、上記 7 項目に関して検討し、新規な感染性廃棄物の処理方法(滅菌方法)の開発を試みた。

研究方法 = 本研究では以下の順に研究を実施した。

感染性廃棄物現況調査 医療機関から発生する廃棄物の処理方法に関して、文献検索・調査等から現在行われている医療廃棄物の処理方法における問題点を明らかにした。

感染性廃棄物、バイオハザード汚染機器の菌・ウイルス等への滅菌、不活化条件の確認試験 バイオハザード汚染機器を試験的に作製し、この処理が MR ガスの暴露により可能であるかについて検討した。また、各種ウイルス(豚パルボウイルス、ヒトパルボウイルス、単純ヘルペス、ヒト A 型肝炎ウイルス)に対する有効性(不活化できるかどうか)についても確認し、汚染機器の中間処理に使用できるかについて検討した。

バイオハザード汚染機器の材質への影響確認試験 実際に医療現場で使用されている医療機器に対する暴露試験を実施し、その外観等の変化を確認し、中間処理法として問題があるかどうかについて検討した。

新規、遺伝子増幅・遺伝子操作廃棄物への対応確認試験 遺伝子関連廃棄物に対する MR ガス処理を実施し、ガス処理によってこれらの病原性物質が変性するかについて確認した。

感染性廃棄物滅菌処理機的设计・製作 医療機関用の小型タイプの滅菌機を設計・製作し、さらにガスが廃棄物の内部にまで浸透できるように、滅菌システムに加圧・減圧装置を組み込み、ガスが入りにくい部分でも十分に滅菌できる適正試験が可能な装置を開発した。

感染性廃棄物滅菌処理試験機の適応確認試験 にて設計・製作した試験機が最適に作用するように調整、性能を確認する。また、ガスが入り込みにくいサンプルに対しての摘要条件を確立し、ガスの浸透が困難と予想される廃棄物に対しても十分な滅菌効果を有することについて確認した。

滅菌処理制御・保証システムの開発 滅菌処理制御を容易にするためにガス発生方法を変更した。触媒へのガス投入方法を制御可能にしてガス発生量を調節できるように装置を改良する。また滅菌できたことを確認するためのケミカルインディケータを溶液状および試験紙状の2種のタイプで開発した。

結果と考察 = **感染性廃棄物現況調査** 医療機関から発生する廃棄物の処理方法に関して現状の調査を行った。その結果焼却・高圧蒸気・乾熱滅菌や煮沸・薬剤による方法が主であることを確認したが、これらの方法はいずれも殺菌効果や環境汚染の点で問題が見られる。また、ゲノム廃棄物については適正な処理法は無く、新規処理法の早急な開発が望まれていることが確認できた。

感染性廃棄物、バイオハザード汚染機器の菌・ウイルス等への滅菌、不活化条件の確認試験 細菌に汚染された機器に対してもMRガスの処理により滅菌でき、有効であることを確認することが出来た。また、各種ウイルス(豚パルボウイルス、ヒトパルボウイルス、単純ヘルペス、ヒトA型肝炎ウイルス)に対しても不活化作用を確認することができ、ウイルスに汚染されたような機器の中間処理にも使用できることを確認することができた。

バイオハザード汚染機器の材質への影響確認試験 実際に医療現場で使用されている医療機器に対する暴露試験を実施し、その外観等の変化を確認したが、とくに問題となるような変化は確認されなかった。これより、バイオハザード汚染機器をリユース・リサイクルする場合の中間処理法として問題のないことが確認された。

新規、遺伝子増幅・遺伝子操作廃棄物への対応確認試験 8mer DNA およびデオキシアデニンに対するMRガス処理を実施し、ガス処理によってこれらの分子構造が変化することが確認できた。これより、いわゆる遺伝子関連廃棄物の処理においても、MRガスによる方法は有効であることが確認できた。さらに遺伝子に対しどのような変性作用が見られるかについて確認したところ、遺伝子に対してはヒドロキシメチル基が核酸塩基部分に付加していることが確認され、分子レベルでの変性作用が確認された。また、タンパク質に対しての変成作用も確認した。試験が容易であることから卵白タンパク質にて試験し、ガス暴露前後の電気泳動を実施したところ、ガスの暴露でタンパク質が変性していることが確認された。また病原性のタンパク質であるダニおよびスギ花粉アレルゲンについてガスを暴露したところ、これらもガスの暴露によって病原性が失活することが酵素免疫測定法による試験より確認された。さらに、プリオンと構造が似たアミロイド性タンパク質の一種である アミロイドに対してもガス暴露試験をおこなったところ、酵素免疫測定法による試験により アミロイドの変性が示唆される結果が得られた。

感染性廃棄物滅菌処理機的设计・製作 廃棄物滅菌を行うための滅菌処理機試験機を設計・製作した。大きさも高さ1.5m程度と従来廃棄物処理に使用されてきた滅菌機に比べても小型であり、医療機関でも汎用的に使用できる大きさに設計・製作することができた。

感染性廃棄物滅菌処理試験機の適応確認試験 で製作した試験機を調整、効果試験をおこなう。ガスが浸透しにくいEOGバッグ内でも細菌芽胞10の6乗個のレベルで滅菌できたこと

から、ガスの浸透が困難な廃棄物での有効性が確認できた。また、医療用機器のリユースを目的として人工呼吸器、輸液ポンプ等の精密医療機器に対してガス暴露の当たり試験をおこない、実用に問題無く無腐食・無残留の良好な結果を得ている。なお、MR ガスではゲノム廃棄物も処理できる知見を得ている。この内容は学術誌『エンバイオ』に投稿して発表された。

滅菌処理制御・保証システムの開発 滅菌処理制御を容易にするためにガス発生方法を変更した。触媒へのガス投入方法を制御可能にしてガス発生量を調節できるように装置を改良した。また滅菌できたことを確認するためのケミカルインディケーターを溶液状および試験紙状の 2 種のタイプで開発することに成功した。これらのインディケーターは滅菌工程が終了後、色を変化して作業者が確認できるような形態となっている。

結論 = 本研究によって、従来の感染性廃棄物処理方法には問題点のあるものが多く、新規な方法の開発が望まれていることが確認された。これより MR ガスを応用した廃棄物処理を目的とした試験装置を作製して試験したところ、感染性廃棄物の滅菌処理に使用できることが確認された。細菌だけではなく、ウイルス、遺伝子操作廃棄物、アレルギーや アミロイドなどのタンパク質の病原性物質に対しても変成作用が確認されたことから、これらの物質に汚染された感染性廃棄物の滅菌消毒処理に有効であることが確認された。また医療機器に対する MR ガス暴露試験を実施したところ、これらの機器に対しては、MR ガスは損傷作用を及ぼさなかったことから、病原性物質に汚染された医療機器の滅菌消毒処理にも使用できた。さらに滅菌保証のためのケミカルインディケーターの開発にも成功し、実用化に向けた製品開発の可能性の高いことも確認した。

このように、本研究で実施した MR ガスによる感染性廃棄物の滅菌処理方法は効果が高く、さらに廃棄後のガスは二酸化炭素と水にまで処理されるため大気汚染や有害物質の排出などの問題も見られない。MR ガスを感染性廃棄物の処理に利用することで、環境負荷の少ない、優れた処理方法の開発が可能となることが確認された。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 埋立地再生総合技術システムの開発

国庫補助金精算所要額 (円) = 76,186,000

研究期間 (西暦) = 2002-2005

研究年度 (西暦) = 2002-2004

代表研究者名 = 樋口壯太郎 (福岡大学)

共同研究者名 = 藤吉秀昭 ((財)日本環境衛生センター)

研究目的 = 廃棄物の最終処分場の整備と適切な運営は、循環型社会を目指す基盤事業として欠くことのできないものである。しかし、最終処分場は施設として必要不可欠であるが、施設や埋立廃棄物の安全性に対する不安などからその建設にあたって住民との合意形成が難しく、新規の立地は極めて困難な状況におかれている。このような背景のもと、現在の知見・基準から、環境保全上の機能回復を必要とする処分場、既存処分場の活用可能な土地への修復、汚染浄化を必要とする処分場などがあり、これらに対して新しい技術を適用すれば上記問題が解決するだけでなく新たに処分容量の確保が可能と考えられる処分場が存在する。本研究は既存処分場(埋立中、埋立終了)を対象に多様な埋立廃棄物層の特性、性状に適應した掘上げ・再資源化のための技術を検討し、埋立地の再生を図る総合的な技術システムを確立することを目的としている。

研究方法 = 研究は既存技術、法制度等の現状把握からはじまり、埋立層探査技術の開発(ボーリング、テストピット、1 m深地温調査、高密度電気探査)、掘り起こし時、選別時の環境調査(悪臭、騒音、振動、水質)、環境保全対策(高圧空気吹込み法による悪臭対策、車載型水処理装置による浸出水処理)、選別技術開発(破碎、トロンメル選別、風力選別等)、無害化・資源化技術開発(シャフト炉による溶融処理、可搬式キルン炉による焼成処理、流動床式ガス化炉による溶融処理、キルン式ガス化炉による溶融処理、掘り起こし飛灰類の揮発脱塩処理、摩砕洗浄による分級処理、焼却灰の水洗脱塩処理、洗浄・分級・薬剤添加型加熱還元処理)および溶融処理の経済性評価を実施した。研究は自治体の協力を得て、実機によるフィールド実証、あるいは実験室等において大型実証装置を用いて実施した。また様々な埋立状況を想定して全量埋立、焼却残渣主体(ストーカー炉、流動床炉)、不燃物主体等のフィールドを用いた。

結果と考察 = 埋立層探査技術の開発についてはテストピットの有用性を確認した。また 1 m 深地温調査と高密度電気探査の併用探査により埋立層内の発熱位置を正確に特定することに成功し、掘り起こし時のメタンガスや硫化水素ガスの発生による作業環境の悪化を未然に防止することが可能となった。またガス発生対策として高圧空気吹き込み法により約 2 週間で悪臭を基準値以下に低減することができた。このことによりボーリングやテストピットの数量を合理的・経済的に決定することが可能となることが示唆された。掘り起こし時に浸出水が発生した場合においても車載型水処理設備により BOD や窒素を高度に処理することができた。掘り起こし時、選別時の環境調査（悪臭、騒音、振動、）についてはいずれの調査においても環境基準、労働環境基準を上回ることはなかった。選別技術開発（破碎、トロンメル選別、風力選別等）については高含水率の掘り起こしごみについても良好な選別結果が得られた。無害化・資源化技術開発のうちシャフト炉、流動床式ガス化溶融炉、可搬式キルン炉を用いて一般ごみとの混焼実験を行い一般ごみに 10～20% 程度掘り起こしごみを混焼することによりスラグ、排ガスに影響を与えないことを確認した。掘り起こしごみを選別し可燃分をストーカー炉に土砂分を灰溶融施設に投入し一般ごみと混焼させる実験においても溶融炉と同様に可燃分、土砂分共に 20% 程度であれば排ガス、スラグ共に影響を与えないことを確認した。この結果をもとに掘り起こしごみ専焼炉と一般ごみとの混焼との経済性評価を行ったところ、一般ごみとの混焼の方が掘り起こしごみ専焼炉より経済的であることが分かった。掘り起こし飛灰類の揮発脱塩処理、洗浄・分級・薬剤添加型加熱還元処理および摩砕洗浄による灰混じり土砂の分級処理においてはいずれの方法においてもダイオキシン類の効率的な分解あるいは分離が可能であった。焼却灰主体の掘り起こしごみのセメント原料化の実験的検討を行い、静かに水に浸漬する洗浄法を考案し、3～4 日の浸漬により超音波や攪拌機を用いた洗浄と同程度の脱塩効果を得た。

結論 = 3 年間にわたる調査、実証実験等により数多くの既設埋立地の探査、掘削、選別、無害化、資源化技術の開発を行うと共に法規制調査、経済性評価を行った。再生対象となる最終処分場には様々なごみが埋め立てられ、埋立方法も異なり、建設された時代により施設内容も異なっている。研究結果はこれら全ての処分場を網羅したものではないが再生のための技術実証については現時点で考えられる技術の大半をカバーできた。特に選別技術、無害化・資源化技術の多くは他分野で開発された技術で完成の域に達しているものが多い。一方で最終処分場は従来、再度、掘削し再生することを前提として建設されていないため、埋立層の探査技術や掘削技術および掘削時の環境保全技術については今後とも検討、開発する必要性が残されている。また循環型社会を迎え、資源化促進が望まれているが埋立再生により得られた資源の流通確保も今後の課題である。これらの結果が埋立再生事業のみならず、今後、新たに建設される最終処分場事業にも活かされることが望まれる。