

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

研究課題名・研究番号＝アジア地域における資源循環システムの解析と指標化
(K1703)

国庫補助金精算所要額(円)＝29,878,000

研究期間(西暦)＝2005-2007

研究年度(西暦)＝2005

代表研究者名＝寺園淳(国立環境研究所)

共同研究者名＝森口祐一、イナンチブレント、村上進亮、阿部直也(以上、国立環境研究所)、酒井伸一(京都大学)、花木啓祐(東京大学大学院)、小島道一(日本貿易振興機構アジア経済研究所)、織朱實(関東学院大学)、柳下正治(上智大学)、外川健一(九州大学、2005年10月より熊本大学)

研究目的＝近年、アジアの近隣諸国に対して、循環資源(副産物、使用済み物品・材料)が輸出されることが多くなっている。これまでの調査研究により、越境移動する循環資源のリサイクルについて現状理解や課題把握は概ね進んできた。しかしながら、各国の制度変化が激しい上、経済動向などが予測困難であるため、現状理解と対応は定性的・後追いとならざるを得なかった。また、E-wasteをはじめ越境移動に関連するマテリアルフローや環境負荷に関する情報もまだ十分ではない。

そこで本研究では、主要な材料のマテリアルフローについて可能な限り定量的な情報を収集し、将来の変動要因にも対応したモデル構築とシナリオ解析を含むマテリアルフロー分析と指標化を行う。また、各国のリサイクル制度や背景を分析し、輸出入の要因を明らかにする。これによって、日本とアジア諸国の資源循環のあり方の検討に向けた、わかりやすい情報を提供することを目的とする。

研究方法＝

(1) アジア諸国の循環資源の輸出入などにかかる情報整備

アジア諸国の循環資源にかかる既存貿易統計システムのレビューを行う。各国で輸出入が行われる循環資源について貿易統計品目を精査し、現地のリサイクルシステムとの関係づけを行う。貿易統計における中古品の抽出方法も検討し、アジア地域版の循環資源の輸出入統計のデータベース化を試みる。これらを下記分析の基礎情報として提供する。

(2) 主要な循環資源に関するフロー調査とモデル分析

国際的な関心の高いE-waste(電気電子廃棄物)およびプラスチックなどを対象とする。まず、国内外の現地調査や海外専門家との研究協力によって、輸出入両国のフロー・環境負荷とともに、技術・コストなどのフロー決定要因に関する情報を可能な限り定量的に調

査する。次に、各国のリサイクルシステムを考慮した発生・リサイクル・輸出入に関するモデルを構築し、前記の取得情報を入力する。さらに、複数のシナリオに対してマテリアルフローを作成し、環境負荷と経済性などの視点から分析する。本課題を効率的に実施するために、海外専門家を招いた国際ワークショップを開催する。

(3) アジア地域版資源循環システムの指標化と制度分析

上記で得られた情報を用いて、資源循環が成立する空間規模に着目しながら、シナリオ別のアジア地域版資源循環システムをわかりやすく表現するための指標化を行う。

また、各国のリサイクル制度について、輸出入との関係、費用負担動向、拡大生産者責任の導入状況などを調査・分析する。とりわけ日本のリサイクル法が循環資源の輸出を生じさせている要因を分析する。

これらを通じて、日本とアジアにおいて適切な資源循環システムを構築するために、短期的・中長期的な視点から課題整理と対策を検討し、政策提言につなげる。

結果と考察＝

(1) アジア諸国の循環資源の輸出入などにかかる情報整備

アジアにおける循環資源貿易は顕著な増加傾向を見せている。例えば、日本からの輸出については、2005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1,290万tとなっており、10年前の11倍以上に達している。これらの既存貿易統計システムのレビューを行うとともに、循環資源のマテリアルフローの把握が可能な可視化を試みた。

また、輸出入両国での既存の貿易統計が十分に機能しているかについては疑問も持たれている。このため、貿易統計、事前通知・承認の統計について輸出国側、輸入国側の統計を比較し、また、これまで行ってきたヒアリング結果を貿易統計等と比較した。貿易統計や事前通知・承認統計では把握できていない部分があると考えられる。例えば、各種の貿易規制を免れるために、規制対象外の品目名が利用されていると考えられた。

循環資源の輸出入については、貿易統計やバーゼル条約で定められている有害廃棄物の事前通知・承認に関する統計から把握できると考えられている。しかし、様々な業者へのヒアリングからは、再生資源であっても、中古品や原材料として他の貿易統計分類で取引されているケースや、有害廃棄物であっても事前通知・承認を経ずに貿易が行われているケースが存在していることが明らかとなった。

(2) 主要な循環資源に関するフロー調査とモデル分析

国際的な関心の高いE-waste（電気電子廃棄物）および廃プラスチックなどを対象として、輸出入両国のフロー・環境負荷とともに、フロー決定要因に関する情報を調査した。

E-wasteに関しては、2005年11月に第2回NIES E-wasteワークショップ（単独主催）ならびにバーゼル条約E-wasteワークショップ（バーゼル条約事務局、環境省と共催）を開催し、排出量などのインベントリー、リサイクルシステム、国際貿易、環境影響などに関する情報を収集した。排出量については各国の消費量統計や廃棄モデルなどを用いて、近年の増加傾向が確認されている。リサイクルシステムについては、物質と金銭のフローに注目して制度比較を行った。日本以外の韓国・台湾・中国や欧州では先払いなどによつ

て使用済製品の引取り制度を整備されつつあるが、有価物の場合が多いことから、回収が十分行われない事例も紹介された。また、国際貿易については、貿易統計を用いた概略把握に加え、香港を中継地点とした日本からアジア諸国への輸出の実態把握も試みた。さらに環境影響については、中国広東省汕頭市の貴嶼鎮などにおける不適正リサイクルと環境汚染の事例がよく知られている。現地では研究協力者の調査によって、従来のダイオキシン類・重金属類に加え、電気電子機器に添加されている臭素系難燃剤による河川底泥などへの環境負荷が指摘された。加えて、代表・分担研究者の現地調査によって、中国・ベトナムでの不適正リサイクルや残渣の取扱いの実態、環境汚染状況を把握した。

廃プラスチックについては、従来調査による中国沿岸部における輸入・リサイクル実態に加え、東北部や華北部においてリサイクル状況の把握を行った。中国では廃プラスチックの需要が大きい、輸入廃プラスチックと国内発生廃プラスチックが競合関係にある。また、中国では廃プラスチックによる環境汚染は白色汚染と呼ばれており、循環経済や3Rの構築が課題になっている。このような状況において、中国における国内発生分を含む廃プラスチックのマテリアルフローの概略を把握するとともに、コストなどの情報も入手した。

このような E-waste と廃プラスチックに対して、分析用モデル開発の準備として、まず国内からの循環資源の発生状況を整理、マテリアルフローの構造化を行うと同時に関連のコスト情報を収集した。その上で各国のリサイクルシステムを考慮しながら、発生・リサイクル・輸出入に関するモデルを検討した。また、環境負荷と経済性などの視点から分析するためのシナリオの考え方を整理した。

(3) アジア地域版資源循環システムの指標化と制度分析

資源循環が成立する空間規模に着目しながら、アジア地域版資源循環システムをわかりやすく表現するための指標化を試みた。各国のリサイクル率などの定義や貿易統計品目分類などとの整合の必要性が提示された。さらに、循環資源に含まれると思われる物質について、主として資源性、特に枯渇性、希少性などに起因する天然資源の供給不安定性などの外部性などに関する検討を行った。その結果、E-waste には多くのこうした物質が含まれることを確認し、有害性のみではなく、資源性から見てもその管理の必要性を明らかにすると同時にこうした側面をも含んだ指標化の必要性を確認した。

また、各国のリサイクル制度について、輸出入との関係、費用負担動向、拡大生産者責任の導入状況などを調査・分析した。その結果、拡大生産者責任としては回収・リサイクルに伴う金銭的責任が課せられる場合が多く、リサイクルしやすい設計や輸出入への対応が十分でない国が多いとみられた。廃プラスチックについては、中国上海市における使い捨てプラスチック弁当箱規制などの先進事例を調査するとともに、これらの規制の有効性の検証を行った。

中国の循環経済政策に関しては、制定が進みつつある個別リサイクル法制や制定予定の循環経済促進法などによって、整備されつつある。これらの整備状況と地方での実態が必ずしも一致しない場合がみられることから、青島市などを取り上げ、実態と課題の把握を試みた。

これらを通じて、日本とアジアにおいて国内・国際的に 3R を促進し、適正な資源循環

システムを構築するために、短期的・中長期的な視点から課題整理と対策をとりまとめた。

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、アジア地域における資源循環システムの把握と解析を行った。まず、アジア諸国の循環資源の輸出入などにかかる情報整備を進めるとともに、貿易統計やバーゼル条約で定める事前通知・承認に関する統計を実態面から検証した。また、国際的な関心の高い E-waste 及び廃プラスチックなどを対象として、輸出入両国のフロー・環境負荷やフロー決定要因に関する情報を調査した。さらに、アジア地域版資源循環システムの指標化を試みるとともに、既存の制度を分析した。これらを通じて、日本とアジアにおいて国内・国際的に 3R を促進し、適正な資源循環システムを構築するために、課題整理と対策をとりまとめた。

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=容器包装の分別収集・処理に係る拡大生産者責任の制度化に関する研究 (K1717)

国庫補助金精算所要額 (円) =12,757,000

研究期間 (西暦) =2004-2006

研究年度 (西暦) =2004-2005

代表研究者名=安田 八十五 (関東学院大学)

共同研究者名= 田中信壽 (北海道大学) 松藤敏彦 (北海道大学) 劉庭秀 (東北大学) 福田哲也 (関東学院大学) 栗山浩一 (早稲田大学)

研究目的= 容器包装廃棄物のリサイクルを取り巻く環境が大きく変化しているなか、容器包装のリサイクルに関する研究もいくつかなされている。しかしながら、自治体の分別収集・処理費用は算出方法が自治体毎に異なっており、容器包装リサイクル研究会 (代表 = 安田八十五) および全国都市清掃会議・びん再使用ネットワーク等では自治体の分別収集・処理費用の調査を実施してきたが、標準偏差が大きいことやその他プラスチックの費用が未調査などの課題を抱えている。本研究では、平成 16 年度は横浜市等の 6 自治体の分別収集・処理費用を綿密に調査し、分別収集・処理費用積算マニュアルを作成する。平成 17 年度にはこの積算マニュアルを使用して横須賀市等さらに 7 自治体に調査を追加・実施し、類型別費用実態の標準を算出する。さらに、平成 16 年度に行ったフランス・ドイツの拡大生産者責任制度 (Extended Producer Responsibility、以下 EPR という) に加えて、平成 17 年度は、韓国における EPR の普及割合や効果等を調べる。以上から日本型 EPR の制度化に関する政策提言を行う。

研究方法= (1) 自治体における容器包装の分別収集・処理費用の実態調査とその分析：

多くの自治体では収集費用の総額は把握されているが、ごみと資源物の按分、さらには容器・包装の品目別の按分ができていない。容器包装品目別『かさ比重』(または、『逆かさ密度』 = 単位重量あたりの容積) を実測し、容器包装の収集費用を容積ベースで算出できるようにする。『かさ比重』に関しては、平成 16 年度は冬季の調査を 6 自治体で行ったが、平成 17 年度は横浜で夏期調査を実施した。平成 16 年度は 6 自治体 (大都市 4、中都市 2) を対象としてリサイクル費用積算マニュアルを作成したが、平成 17 年度は横須賀市等さらに 7 自治体で調査を追加・実施し、類型別費用実態の標準モデルを確立した。

(2) 拡大生産者責任の制度化に関する研究 (仏独および韓国の先行事例の現地調査) :

日本の容器包装リサイクル法のモデルとなった欧米諸国、ことにフランスとドイツにおける拡大生産者責任制度 (EPR) さらに韓国の現地実態調査を行い、容器包装リサイクルに関する最新の情報やデータを収集・分析し、EPR の日本への適用可能性を検討する。

(3) 拡大生産者責任 (EPR) を導入した場合における容器包装リサイクル費用配分の政策シミュレーションと政策提言 :

結果と考察 = (1) 容器包装の分別収集・処理費用の実態調査とその分析結果 :

横浜市および横須賀市等の 13 自治体に対する分別収集・処理費用の実態に関するアンケート調査・ヒヤリング調査および冬季および夏期における『かさ比重』(逆かさ密度) 測定調査などを実施し、以下の結果を得た。

13 自治体に対する分別収集・処理費用の実態に関する詳細なアンケート調査を実施し、分別収集費用および中間処理費用の詳細かつ正確なデータを重量ベースで測定した。詳細な『かさ比重』(逆かさ密度) 測定調査を行い、容器包装の素材タイプごとの『かさ比重』(逆かさ密度) を 6 自治体で冬季に実測出来た。さらに横浜市では、夏期の『かさ比重』(逆かさ密度) 測定調査を実施した。冬夏の相違が観測できた。

『逆かさ密度』を用いて、分別収集費用および中間処理費用の詳細かつ正確なデータを容積ベースに換算することに成功し、各自治体における容器包装の素材タイプごとのリサイクル費用 (容積ベース) を測定した。飲料容器 500ml に換算した 1 本あたりのリサイクル費用を素材別・自治体別に測定した。これは、日本で初めての研究成果である。13 自治体における容器包装リサイクル費用の測定結果を本報告書の表に示す。測定結果から見ると、容器包装リサイクル費用は、自治体間でかなりばらつきがある。ことに、重量ベースでは、素材別・自治体別にかんがりのばらつきがあるが、容積ベースでは、アルミ缶を除いて、500ml 換算でほぼ 5 円前後のリサイクル費用を自治体は負担していることが解明された。

(2) 独仏および韓国における海外現地調査によるリサイクル費用の負担構造の解明 :

日本では、ドイツ D S D 方式に関しては良く知られているが、フランスの E E 方式は、その詳細が不明なことが多かった。そこで、今回は特にフランス E E 方式の詳細を明らかにした。ことに、日本では、資源物の収集費用を 100% E E 社が負担しているとの誤解があり、今回の調査でフランスにおける資源物の収集費用の正確な配分構造について実態が解明された。フランス全体では、自治体が負担する収集費用を 100 とすると、そのうち 50% を E E 社が補助している。つまり、企業と自治体で半分半分の負担になっているということになる。自治体レベルにおけるその詳細も明らかにされた。独仏および日本における容器包装リサイクルの仕組みと費用負担の国際比較を行った表が、本報告書の表である。ドイツは、自治体の責任が無く費用負担もほぼゼロで、製造業者が基本的責任を有し、費用負担もほぼ 100% 企業が負担しており、EPR がほぼ実現されているといえる。これに対して、フランスは基本的に自治体の責任だが、費用負担は、収集費用は 50% を製造業者が負担

しており、総費用の約65%を製造業者が負担しているということになる。フランスは、EPRが半分以上実現されているといえる。この独仏に比べると、日本では、収集費用は100%自治体負担であり、総費用で見ると、自治体が70%から80%負担しており、製造業者の負担は20%から30%であり、製造業者の負担割合が極めて小さいことが特徴である。韓国は、独仏を参考にEPRを導入し、大きな成果を上げていることが明らかになった。これに対して日本では、EPRはほとんど実現されてないといえる。

(3) 拡大生産者責任(EPR)を導入した場合における容器包装リサイクル費用配分の政策シミュレーションと政策提言：

日本での容器包装廃棄物に係わる費用負担割合を今後検討していくにあたり、2003年度に要した費用を元にシミュレーションしてみた結果が本報告書の表である。現状と様々な代替的ケースの政策シミュレーション結果が、金額表示で明らかにされた。現状は、自治体負担が約3000億円、事業者負担が約400億円の合計約3400億円と推定されているが、拡大生産者責任(EPR)を導入した場合における容器包装リサイクル費用配分の政策シミュレーションを行った結果、各ケースによって、費用負担割合が大幅に変わることが明らかになった。

結論= 容器包装に対する自治体のリサイクル費用を「逆かさ密度」を用いて容積ベースで測定することに日本で初めて成功した。これまで用いられていた重量ベースの測定法では、正確な費用が評価できないことが明らかにされた。 仏独及び韓国における容器包装リサイクル政策に関する現地実態調査により、各国におけるEPR導入の実態が明らかになった。ドイツは、EPRがほぼ100%実現されており、製造者責任と費用負担が実行されているが、フランスは、収集費用の約50%を製造業者が負担しており、全体では約65%程度、EPRが実行されていることが明らかにされた。これに対して、日本では、約20%以下しかEPRが実現されていないことが明らかになった。 拡大生産者責任(EPR)を導入した場合における容器包装リサイクル費用配分の政策シミュレーションを行った結果、環境省等政府審議会の答申案は、事業者負担が減少し、消費者・住民負担および自治体負担が増大するので、EPRの実現とは程遠い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= 実団地における資源循環型ライフスタイル普及のための環境コミュニケーションとその効果に関する実証的研究

国庫補助金精算所要額(円)=16,854,000

研究期間(西暦)=2004-2005

研究年度(西暦)=2004-2005

代表研究者名= 早瀬光司(広島大学)

共同研究者名= 西尾チヅル(筑波大学)、安井 至(国連大学)、小野 司(積水化学工業(株))

研究目的= 生活者のごみ減量行動およびその他の環境配慮行動規定要因モデルを提示し、その構造を解明すると共に、それを普及・浸透させるための環境コミュニケーション等社会技術の開発を行うことを目的とする。具体的には、異なる生活者を対象に「情報提供型」「生活者参加型」といった異なる環境コミュニケーションを実施することによって、ごみ減量行動の変化と生活者の環境意識の変容や他の環境配慮行動への波及効果などを捉え、環境コミュニケーションの一時的効果について検討を行う。そしてその結果より有効な環境コミュニケーションの方法や施策について提言を行う。

研究方法= 以下の手順で、性質の異なる環境コミュニケーションについての検討を行った。

平成 16 年度 環境配慮行動の規定要因仮説モデルの構築・検証

「空き缶・空きビンのリサイクル行動」、「生ごみの分別行動」、「エコマーク製品の購入」、「省エネルギー行動」、「リサイクル製品購買行動」、「有機・低農薬野菜の購買行動」の6つの行動に関する国内外の先行研究をレビューし、市民の環境配慮行動の規定要因モデルの構築を行った。

提案モデルの妥当性を検証するために、1111世帯に調査票を配布した。その結果、有効回答数269票(有効回答率24.2%)を得た。この調査データを用いて、調査指標の信頼性および提案モデルの妥当性を、多変量解析により検討した。その結果、調査指標の信頼性も高く、また、モデルで仮定した要因間の因果関係が確認され、環境配慮行動の促進要因や阻害要因が特定化することができた。

平成 17 年度 環境コミュニケーションの検討および実施

平成16年度の研究成果および、他の先行研究より、環境コミュニケーションについて以下の仮説を設定した。

社会的責任感訴求よりベネフィット訴求のコミュニケーションの方が、改善効果が高い
同じベネフィット訴求型でも、経済性ベネフィット訴求より生活の質的ベネフィット訴求コミュニケーションの方が、改善効果が高い

受け手によって情報型コミュニケーションの改善効果は異なり、受け手の価値観と一致するあるいは類似の訴求内容をもったコミュニケーションを実施した方が改善効果は高まる
参加型コミュニケーションは、受け手の価値観の相違に関わらず改善効果が高い
上記仮説を検証するために以下の市場実験を行い、各コミュニケーション効果を検討した。

・「情報提供型」コミュニケーション

地球環境問題、特にリデュースに関する情報提供を行うパンフレットを作成し、それを読んでもらった。その際、リデュース行動は、地球環境問題解決の為に有効であり、リデュース行動を実行することが一地球市民としての責務であることを訴求した「A：社会的責任感訴求型」、リデュース行動を実行することは、自分の生活の質的向上にもつながることを訴求した「B：生活の質的ベネフィット訴求型」、リデュースを実行することは、経済的ベネフィットにつながることを訴求した「C：経済合理性ベネフィット訴求型」の3つのタイプのパンフレットを作成した。

これらのコミュニケーションを実施するために、初年度調査を実施した同じ浜松市内で、1925世帯に募集を行い、403世帯の調査協力世帯（有効回答率 20.9%）を得た。この約 403 世帯に対して、上記の3つの異なる情報型コミュニケーションのいずれかをランダムに配布して実施し、パンフレットを読んだ後の生活者の意識と行動の変容を測定して、ABCの訴求内容による改善効果を分析した。

・「生活者参加型」コミュニケーション

情報型コミュニケーションを実施した上記 403 世帯の中から 130 世帯を抽出し、参加型コミュニケーションを実施した。参加型コミュニケーションには、リデュースの実現と生活者ベネフィット訴求という観点から生ごみ処理機を選び、これを設置して生ごみを分別し家庭で処理する行動に実際に参加してもらった。生ごみ処理機を約一ヶ月間利用した後に、意識と行動変容を測定するとともに、実際のごみ排出量の実測も行い、参加型のコミュニケーションの改善効果を検討した。

、 のいずれに対しても、各コミュニケーションの実施前(b)と実施後(a)のコミュニケーション効果の測定項目の差 $d (= a-b)$ を被説明変数として、各コミュニケーションや生活者の価値観などの受け手要因を説明変数として、分散分析および多重比較により、改善効果の大きさを分析した。

結果と考察=

平成 16 年度に実施した環境配慮行動の構造分析の結果、提案モデルは調査データとの適合度が高く、生活者の環境配慮行動を概ね説明できること、ただし、6つの行動間で因果性が異なること、環境に配慮した生活を送りたいと態度と実際の行動実践度を規定する要因は異なること、環

環境配慮行動の促進には、有効性認知よりも、やりがい感や健康・安全性といった生活者ベネフィットの認知を高めることが有効であることなど、興味深い結果が得られた。

地球環境問題は多様で複雑であり、それ故、生活者の生活との関係を理解することが困難であるという性質を持っている。今回の分析結果によれば、生活者のエコロジー行動の実践度を高め、環境配慮型ライフスタイルへと転換させるためには、環境配慮行動が生活者の健康や安全な生活につながり、やりがい感を高めることを環境コミュニケーションの中での確に伝えていくことが重要であることが示された。

平成 17 年度は、平成 16 年度の研究成果を踏まえた上で、既述のような環境コミュニケーション効果に関する仮説を構築して、市場実験によりその妥当性を検討した。その結果、いずれのコミュニケーションにおいても統計的に有意な改善効果が確認され、以下のような結果が得られた。

・ 情報型提供型コミュニケーション

情報型コミュニケーションとして、A：社会的責任感訴求型、B：生活の質的ベネフィット訴求型、C：経済的ベネフィット訴求型、の3種類を作成してその効果を測定した結果、全体では、ベネフィット訴求型のコミュニケーションの方が、社会的責任感訴求型コミュニケーションより改善効果が高く、同じベネフィット訴求型のコミュニケーションの中では、生活の質的ベネフィット訴求型コミュニケーションの方が、経済的ベネフィット訴求型よりも改善効果が高いという傾向が得られた。

次に、受け手要因別にみると、エコロジー関与の低い層は、高い層に比較して改善効果が高かった。エコロジー関与の高低と、A B Cの各コミュニケーション間では差が認められなかった。

経済合理性の高い層では、経済的ベネフィット訴求型の方が社会的責任感訴求型より、改善効果が高かったが、生活の質的ベネフィット訴求型との差は認められなかった。

マテリアリズムの高い層では、低い層に比較して改善効果が高く、ベネフィット訴求型の方が、社会的責任感訴求型よりも高い改善効果が部分的ではあったが認められた。また生活の質的ベネフィット訴求型と経済的ベネフィット訴求型との差は、部分的ではあったが前者の方が改善効果は高いという結果が確認された。

健康志向の高い層では、ベネフィット訴求型の方が、社会的責任感訴求型よりも高い改善効果がみられ、生活の質的ベネフィット訴求型と経済的ベネフィット訴求型との差は、部分的ではあったが前者の方が改善効果は高いという結果が確認された。

生活者参加型コミュニケーション

参加型コミュニケーションを実施した結果、もえるごみやプラスチックごみについては排出量の減少が確認出来なかったが、生ごみについては平均で 28.0g/人・日の排出量減少がみられた。

受け手要因別にみると、生ごみ処理機を利用した後に、約 15%が使用感に不満を抱いており、この使用感が悪かった場合、コミュニケーションの効果が下がることが示された。また、使

用感が良かった場合には、情報型コミュニケーションでみられたような個人の要因(経済合理性、マテリアリズム、健康志向)とは関係なく改善効果が見られた。ただし、エコロジー関与については情報型コミュニケーションの効果同様に、低い人ほど高い改善効果が確認された。

以上の成果より、環境配慮行動を普及・促進させるためのコミュニケーションは、コミュニケーションを行うだけでも改善効果はみられるが、自治体を中心に従来から行われている社会的責任感や有効性を訴求する内容よりも、個人の消費生活とどのような関係があるのか生活者へのベネフィットに上手く関連づけて情報提供すること、および、生活者の個人要因を考慮し、その個人に適切なコミュニケーションを実施することが重要であることが示された。

また、一般的な情報発信よりも実際にその行動を体験してもらうような参加型コミュニケーションの効果は高いが、その参加体験に不満があった場合には、効果が減じられることが確認された。また、今回のコミュニケーションは情報型については1回、参加型についても1ヶ月後の効果までであり、今までの先行研究においても、コミュニケーションの効果を長期にわたって検討した例は少ない。今後は、今回示された受け手要因とコミュニケーション効果についての検討を深化させるとともに、コミュニケーションを継続実施し、環境意識や行動変容への累積効果、慣れや飽き、限界感による環境配慮行動の停止・リバウンド効果等の有無などを考慮し、環境配慮行動が長期間継続するようなコミュニケーションについて検討を行いたい。

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 = バイオマス廃棄物を有効使用した重金属含有魚介類廃棄物の
適正処理技術の開発 (K1721)

国庫補助金精算所要額 (円) = 27,249,000

研究期間 (西暦) = 2004 - 2006

研究代表者名 = 井上勝利 (佐賀大学)

共同研究者名 = 大渡啓介 (佐賀大学)、原田浩幸 (佐賀大学)、森田穰 (ユニレックス株式会社)、
鈴木眞夫 (アイテック技術開発株式会社)

研究目的 = 島国であるわが国では大量の魚介類が消費されているが、これに伴い大量の魚介類廃棄物が発生している。これらの廃棄物は以前は海洋投棄されていたが、海洋投棄を禁止するロンドン条約の批准に伴いコストを要する陸上処理を余儀なくされた。一方、魚介類廃棄物には良質のタンパク質、脂肪、燐やカルシウムなどのミネラルが大量に含まれており、処理しだいで有用な資源に変換することができる。しかしながらある種の魚介類、特にホタテ貝やイカの内臓中にはカドミウム等の重金属が比較的高濃度で含まれており、このことが資源化を妨げている。これはまた同時にこれらの魚介類の産地の環境問題となっており、一刻も早い解決が望まれている。本研究ではバイオマス廃棄物であるリンゴのジュースカスや柿渋の特性に着目し、これらを上手に利用した重金属の除去技術の開発を目指す。

研究方法 = 重金属の除去はホタテ貝の内臓廃棄物(ウロ)をクエン酸あるいは希硫酸中を用いて浸出し、バイオマス廃棄物の吸着剤で回収することを目指した。ここでクエン酸は梅干廃液から回収することを目指した。バイオマス廃棄物の吸着剤としてはリンゴジュースカスとアオサの廃棄物を試した。さらにリンゴのジュースカスと柿渋液とを併用した回収も試みた。希硫酸による浸出においてはウロ中の全ての金属元素について浸出に及ぼす pH および温度の効果を詳細に検討した。リンゴのジュースカスの吸着剤は調製方法の改良により、より低い pH でカドミウムを吸着する吸着剤の開発を行った。すなわちジュースカスを少量の水酸化カルシウムによりケン化処理していた従来法を改良し、水酸化カルシウムによるケン化の後 pH=12.5 の苛性ソーダ水溶液によりさらにケン化を進めることにより吸着剤の調製を行った。一方浸出液の pH は 1 ~ 2 程度であり、吸着に先立ち吸着に適した pH まで液の pH を高める必要がある。苛性ソーダ等のアルカリ物質の添加は処理コストの上昇を招き避けなければならない。本研究では浸出液の pH と固液比適切に調整することによりアルカリ物質の添加無しに pH を上昇させる方法を考案した。この系における最大の問題点は重金属と共に浸出液中に溶出する大量のタンパク質や脂肪等の汚濁物質の存在である。条件によってはこれらが吸着・除去の妨害因子として働く。本研究に柿渋液を併用することによりこの問題の解決を試みた。

結果と考察 =

1) 浸出液と吸着剤のスクリーニング

浸出液としてはクエン酸は優れた特性が評価できるが、その後の吸着過程に問題を残すことが判明したため、最終的に希硫酸が浸出液として採用された。吸着剤としてはリンゴジュースカスの方が調製も容易で、吸着機能も優れていることが分かった。

2) ウロからの希硫酸によるカドミウムの浸出・除去

カドミウムの浸出に関しては 30 では、効果的な浸出のためには $\text{pH} < 2$ であることが必要で、 $\text{pH} = 1.5$ においては 100% 近い除去に 20 時間以上を要することが分かった。しかし温度を上げることにより、より短時間でしかもより高い pH での浸出・除去が可能である。例えば温度を 50 にすると $\text{pH} = 2$ でも効果的な浸出が行えることがわかった。カドミウムと亜鉛に対して $\text{pH} = 1.5$ において様々な温度における擬 1 次反応のプロットを行ったところ、良好な比例関係が得られた。さらに Arrhenius プロットより見掛けの活性化エネルギーが求められた。この値から本系の律速段階はウロ内での金属イオンの拡散過程であると推定された。

3) リンゴジュースカスの吸着剤によるカドミウムの吸着・除去

従来の方法で調製したリンゴジュースカスの吸着剤ではカドミウムの濃度が 15ppm で固液比が 20mg/15ml の条件で 100% 吸着・除去するのに $\text{pH} > 6$ にする必要があった。改良した調製法では $\text{pH} = 4$ で 100% 吸着する吸着剤が調製できた。しかし実際のウロの浸出液では $\text{pH} = 4$ においてもカドミウムに対して 60% 程度の吸着しか達成できなかった。これは浸出において重金属と共に脂肪、タンパク質、ペプチド、アミノ酸等の生体物質が大量に溶出し、これらと重金属が強く錯形成することにより吸着を妨害したためと考えられる。このため重金属と生体物質との分離し、重金属のみを選択的に吸着・除去する方法、あるいはこれらを同時に吸着・除去する方法の開発を後述するように行った。

4) pH の調整方法

上記のようにウロからの重金属の浸出には $\text{pH} < 2$ にすることが必要であり、効果的な吸着を行うためには pH を 4 以上に高めることが求められる。この課題に対して、浸出液の pH とウロと浸出液の固液比を適切な範囲に選べば苛性ソーダ等のアルカリ物質の添加無しに pH が自然に 4 以上に上昇することを見出した。これはウロ中に含まれるナトリウム等のアルカリ物質が溶出したことと、ウロのタンパク質の加水分解により塩基性の強い 1 級アミノ基を多く含むより低分子量のタンパク質、ペプチドが生成したことによるためと考えられる。

5) 浸出液からのタンパク質や脂肪等の汚濁物質の除去

この問題がウロの処理の最大の問題点である。すなわちこの問題が解決できればウロの処理の問題の根幹部分が解決できたことになる。本研究においては昭和 30 年代より清酒中の過剰なタンパク質の除去に広く使用されている柿渋液を用いることによりこの問題のブレイクスルーを達成することができた。右上に示す写真において左は北海道のウロの処理施設で採取した $\text{pH} = 0.7$ の実際の希硫酸浸出液である。



中央はこれに柿渋液を加えた直後の写真である。右は加えた後数時間後の写真である。柿渋液を加えることにより汚濁物質はフロックとして沈降し、極めて清澄な液が得られることが分かる。このような低い pH では重金属は全て清澄な液中に存在することを確認した。

右下に示す写真の中で右端の試験管は3)で述べた方法により pH=4 まで pHを高めた浸出液にリンゴジュースカスの吸着剤と柿渋液を同時に添加した場合である。フロックが形成され、この中に吸着剤が含まれている。良好な固液分離が達成されている。重金属は液中には殆ど検出されず、ほぼ 100%除去できることが確認された。

結論 =

1) ウロの浸出液としては希硫酸が最適で温度を 50 まで上げれば pH=2 でも 24 時間以内に 100%近く溶出可能である。

2) 浸出時に大量の脂肪やタンパク質等の生体物質が溶出し、重金属の除去の妨害となるが、これらは柿渋液の添加によりフロックとして沈降・分離され、良好な固液分離が達成できる。pHが小さい場合はフロック中には重金属は移行せず、液中に残存する。

3) 柿渋液とリンゴジュースカスの吸着剤を pH=4 の浸出液に同時の添加すると液中の重金属は全て除去できる。重金属含有のフロック吸着剤は 0.1M の少量の希硫酸で洗浄することにより高濃度の液として回収可能である。

以上のようにウロの重金属の除去に関しては柿渋液を用いることで当初の課題はほぼ解決できた。



廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

海底における有害廃棄物に汚染された底質の安全な処理に関する研究

(K1726)

国庫補助金精算所要額 43,389,000 (円)

研究期間 2004-2005

研究年度 2004-2005

代表研究者名 神野 健二 (九州大学)

共同研究者名 本田 克久 (愛媛大学) 大嶋 雄治 (九州大学)

研究目的

有機スズなどは難分解性であるため、海域底質中にいわゆるホットスポット的に長期間にわたって存在する。したがって、これら有害物質を早期に処理できれば、水産海域や造船所海域の環境改善は速やかに進むと考えられる。食の安全を確保するためや水産資源の回復のため、また造船所での環境改善のためにも本研究課題は重要且つ緊急問題である。このような社会背景のもと、本研究では、(1)有機スズによる内分泌攪乱作用のために珪藻食生線虫が生息不能で、水生生物の激減・再生産性が著しく低下しているホットスポット底質を最低必要量だけを除去すること、(2)複数物質によって汚染されている堆積土および懸濁状態の余水を同時無害化処理すること、(3)改善効果を評価する生態リスク評価手法を確立することにより、信頼性の高い処理システムを構築することを目的としている。従来これらの課題は個々の研究分野において連携されることなく行われてきたが、学際的な共同研究を遂行することによって、限容化～簡便な装置・容易な技術と処理の信頼性等を可能とする一連除去・処理工法を開発し、底質の改善、海域の自然回生、水産資源の復活、食の安全確保に寄与する事を目的とする。更に、今後その必要性が高まると考えられる「臨海型難・取扱性土砂・廃棄物処分場」での地層処分・管理・監視技術確立に関心の高い地域社会の期待にも応えることを目的としている。

研究方法

1) 底質層厚に見合った除去必要量の浚渫に関する実証研究

有害物質含有底質の減容化にはその除去量を最小限にすることが必要であるだけでなく、有害物

質がシルト等の微小粒子に付着していることから、粒径の粗い砂分は極力残置し、付着物質のみを吸引することが効率的である。このような目的を可能とする剥層浚渫装置の開発者の協力を得て、現地において浚渫を実施し、浚渫土の化学分析及び線虫を用いた生物学的安全性評価指標の開発を行う。

2) 凝集沈殿方式の除去メカニズムについての理論的解析とプラント構築

申請代表者のこれまでの研究では、陸上の簡便な凝集沈殿池や濾過装置で懸濁物質の除去が可能であること、TBTの水溶濃度(水産用水暫定基準 2ng/L)の達成も可能であることを室内実験によって確認している。更に次の3)の共同研究で、同時処理でのダイオキシン類他を含有する余水処理も可能であることを確認している。有害土砂の凝集沈殿池での固液分離を促進させるための凝集沈殿についてもいずれの凝集剤を使用すべきかの検討を始めている。本研究においては、多種の汚染物質が吸着する底泥に対して室内実験を平行して行うとともに、モデル化に必要なパラメータの評価と、1)と連携した現地実証試験を実施し、処理土砂を減容化する2つの目的を達成する。あわせて、簡便で信頼性の高い一連の処理システムを構築する。

3) 無害化処理と地層的処分

申請者の一人はダイオキシン類の無害化処理手法を開発提唱している。ダイオキシン類のみならず、TBTも同時処理が可能であることをこれまでの現地実験で確認している。本研究ではこれまでの知見を理論的、実証的に解明し、堆積土に吸着されている複数の汚染物質を同時に処理する手法を検討する。更に1)2)の処理過程で濃縮された微粒子分の処理実証試験を重ね、処理の信頼性を高める。また、処理土砂に含まれる物質の溶出試験を実施し、地層処分の可否判断に有益となる知見を得る。

結果と考察

平成16~17年度に長崎県小浜町および福岡県福岡市において、本研究で提案した処理プラントシステムで、長崎港、橘湾漁港および博多湾人工島周辺において剥層浚渫した海底堆積土に対して、実証実験を行った。長崎港で浚渫された堆積土には高濃度の有機スズ(TBT)が含有されており、活性炭濾過により水処理を行った。橘湾の漁港海域では、剥層浚渫の稼働性の確認、博多湾人工島近接海域では、公開実験もかねて、堆積土中に硫化水素が発生している浚渫土を対象に水処理・分離堆積後の汚泥の分解実験を実施した。併せて、海域の改善効果を底生生物を指標とした総合的評価手法で確認する検討を行った。以下、得られた知見を述べる：

1)凝集沈殿槽における上澄水の処理においては、平成16年12月に長崎県において実施したTBT含有海底汚泥の場合、凝集沈殿後の上澄水中TBT濃度1,200~1,450ng/Lが一連の処理によって、活性炭濾層通過後には3ng/Lまで除去できた。

2)平成17年度8月末~9月初旬に博多湾人工島で行った実験ではTBT濃度は低く、2.6ng/Lであった。一連の水処理後では、TBTは1.5ng/Lに低下しており、膜シート5枚と砂濾過だけによってもTBT

が除去されることが判った。

3)分離沈降した汚泥の分解処理実験に関しては、本処理技術により、底質中のダイオキシン類と有機スズ化合物を、分解剤の添加量以上に効果的に低減することができた。

4)処理物からの重金属の溶出と硫化水素の発生は認められなかった。

5)これらの結果により、分解剤による有害物質の同時処理の効果を確認し、合わせて、処理システムの安全性も確認することができた。

6)還元環境下における TBT の長期分解過程の検討では、凝集剤を混合した有機スズ汚染泥を還元条件下に置くことによって、DBT や MBT へと分解させ、毒性を減少させることができることが確認された。

7)これより、凝集沈殿槽に残った凝集剤を含む沈殿泥に対して、埋立処分する場合には、還元条件下で一定期間保存することにより、毒性が減少する可能性が示された。

8)線虫等底生生物を使った毒性評価と海域改善効果の評価手法の研究では、海産自由生活珪藻食性線虫 *Prochromadorella* sp.1 は急性毒性に関しては Cu に対しある程度の感受性を持ち、慢性毒性試験法としての開発が可能であることが示唆された。

9)BPA および NP は、*Prochromadorella* sp.1 の成長と世代時間に重篤な影響を及ぼさないことが考えられた。

10)一連の処理システムの構築研究では、室内吸着実験によってポリエステルシート・砂・活性炭による TBT 吸着効果が確認された。

11)各処理材の阻止率を用いて処理濃度と処理材にかかるコストを評価するプログラムを作成した。その結果、処理量、1日あたりの稼働時間処理時間が与えられるとき、TBT 処理目標濃度が達成可能であり、なおかつコストの安い最適と考えられる処理システムのパラメータ(処理装置断面積、シート・砂・活性炭の必要量) コストが算出できた。

結論

以上のような検討結果から、「海底に堆積する TBT を固相で捕捉する」本処理システムの基本的な

方法は、十分に実現可能であることが確認できた。すなわち、処理システムの基本形として、

- (1) 剥層浚渫により、汚染物質が多く吸着している有機質堆積土を効率的に陸上に揚泥する、
- (2) 溶存中の TBT についての水処理については膜シート、砂および活性炭濾過により TBT 濃度を目標値以下に下げる、
- (3) 固相上の TBT の処理には TBT 分解剤による無害化を促進させる、
- (4) 汚泥を埋め立て処分する場合には、長期間還元条件を維持し、微生物による TBT DBT MBT へと分解することが期待できる、
- (5) 水域の生態的環境の改善効果は本研究で開発された指標を用いる、一連の方式が提案できる。

本研究は、TBT 汚染海域浄化に対する一連の処理手法を一元的に眺めたものであり、ホットスポット的に汚染された海底汚染土の処理を安価に処理する道筋をつけたものとする。

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=最終処分場の早期跡地利用を考慮した多機能型覆土の検討・K1728

国庫補助金精算所要額(円) = 18,220,000

研究期間(西暦) = 2004-2005

研究年度(西暦) = 2004-2005

研究代表者名 = 遠藤和人(独立行政法人 国立環境研究所)

共同研究者名 = 石垣智基(龍谷大学、平成 16 年度;独立行政法人国立環境研究所)、小峯秀雄(茨城大学)、呉 佳暉(株式会社セントラル技研)

研究目的=最終処分場の早期跡地利用のための安全性確保や不適正処分場の臭気対策を受動的に可能にし、早期にリスクを削減する最終覆土構造を提案することが目的である。提案する最終覆土は、覆土を通過する水分フラックスの収支、ガスフラックスの収支、下部廃棄物層からの塩類上昇防止、処分場ガスのメタン酸化による温暖化防止、硫化水素ガス捕捉による臭気対策、過度の上昇熱拡散防止、耐浸食性、降雨浸透に対する構造安定性に着目し、鉛直方向の多様性(積層)のみならず、平面的な多様性(不均一性)も有する、多機能な性能要求に応えることのできる覆土システムである。多数の薄層から構成される多層覆土構造の施工を可能とする締固め管理手法も検討し、斜面安定性を確保しながら耐浸食性を考慮することで維持管理コストの削減についても検討する。この多機能型覆土は、施工するだけで受動的に硫化水素ガスやメタンガスを捕捉し、処分場の安定化に必要な降雨浸透を許す構造となっており、不適正処分場への適用時には、最終処分場の水収支を変えことなく対策を講じることが可能となる。

研究方法=多機能型覆土構造に求められる材料パラメーターの同定を行うため、シミュレーションコード NAPL: Simulator を用いて気液二相流による数値実験を実施した。不飽和特性曲線である van Genuchten パラメーターを操作すると同時に、残留水飽和度の影響も検討し、粒径区分や透気・透水性能との関係に着目した材料評価を行った。通気兼バイオフィルター層の検討には、一般廃棄物の溶融物である水砕スラグと豊浦けい砂(対照)を用いてカラム試験を行い、透気係数の測定には土壌通気性測定器(大起理化工業製)を用いた。カラム試験は直径 200mm×高さ 1000mm のアクリル円筒を使用し、マスフローコントローラーによって調整されたメタン:二酸化炭素 = 60:40%の混合ガスをインピンジャーによって湿潤させた後に、カラム底部より通気させた。覆土層下部に空隙を設けるとともに、差圧計を設置して大気圧との圧力差を計測した。硫化水素ガスの通気吸着カラム試験では、リモナイト(黄土)を添加材としたスラグ層を想定し、上方流として硫化水素 150ppm(窒素バランス)を通気させ、カラム内のガス濃度を経時的に測定した。バリア層を対象とした保水性試験では、産業廃棄物の有効利用を想定した材料として石炭灰 2 種類、

水砕スラグ及び関東ロームを用いた。試験は、三軸室を用いた加圧板法にて水分保持曲線を求めた。供試体寸法は、直径 60mm、高さ 20mm を目標寸法とした円柱形であり、実施工を想定して動的締固めによって供試体を作成した。試験方法は地盤工学会基準「土の保水性試験方法 (JGS0151-2000)」に準拠して行った。実験より得られる各ポテンシャル段階における間隙空気圧、間隙水圧、排水量及び乾燥密度を用いてマトリックポテンシャルと含水比を算出した。一定相対湿度下における自然含水比の測定では、デシケーター内に試料と水またはシリカゲルを入れ、相対湿度が一定になった時を、土中水と大気中の水蒸気との間の移動がなくなったと考え、その時の含水比を自然含水比と考えた。得られた相対湿度を化学ポテンシャルに換算し、土の保水性試験結果と併せて評価した。施工性と構造安定性を、それぞれ現場落球探査試験と数値解析によって評価した。また、両方の強度特性に関わる要素試験として室内三軸圧縮試験 (CU 試験) を行った。バリア層と通気層を統合的に判断するため、中型土槽実験を実施した。土槽は排水機能と蓄熱機能、降雨発生装置を装備し、ガスフラックス、ガス圧、間隙水圧、体積含水率、表面ならびに各層の流出量をモニタリングした。また、小型土槽を作成し、通気層内に添加された吸着材や反応材、粒度調整材の細流分流失度を評価した。

結果と考察=多機能型覆土は二つの積層からなる。上部の層はバリア層であり、バリア層の面積 (部分的にバリア層に開口部を作る) によって処分場への雨水浸透量を制御する。下部の層は通気層であり、メタン酸化と硫化水素の吸着を担っており、オフガス設備なしでも処分場上部の安全性を確保し、最終覆土施工の後、早期の跡地利用を可能にする。これより、通気層では、降雨浸透と処分場ガスの捕捉が同時に行われるため、気液の二相流れによって材料特性を評価する必要がある。バリア層の開口部へのガス流動特性ならびにパラメトリックスタディーによる不飽和浸透特性 (van Genuchten パラメーター) の影響を数値解析によって評価した。これより、バリア層と通気層の透気係数の差が重要なパラメーターとなり、さらに、材料の粒度を調整する必要があることが求められた。通気兼バイオフィルター層におけるメタン酸化能を評価するため、メタン酸化細菌に必要な酸素濃度の検討を行った。水砕スラグおよび豊浦けい砂の材料評価を実施した結果、空隙率はそれぞれ 42% および 37%、また乾燥時の透気係数はそれぞれ 11.5 cm/s、1.2 cm/s が得られた。また両者を混合した場合、豊浦砂の添加率が 20% までは 10.4 cm/s と高い透気係数を維持したが、それ以上の添加率になると透気係数が著しく減少した。また、スラグの体積含水率が 10% (飽和度 27%) までは、透気係数の大きな減少はなかった。スラグのみをカラムに充填して混合ガスの通過試験を行った結果、流量 50 SCCM において表層 20cm 下まで空気の侵入が確認された。空気侵入深さは豊浦砂のみを充填した場合とほぼ同程度であった。しかし豊浦砂の場合は 20cm 下で酸素濃度が約 3% であったのに対して、スラグの場合は 20cm 下の酸素濃度が約 9% であり、空気の浸入量が大きく異なることが示された。表層からの空気浸入量が多いことは、好気性であるメタン酸化細菌の有効利用の観点からは、大

きな利点となる。すなわちバイオフィルター層へのスラグの適用可能性が示されたものと言える。硫化水素ガスの吸着性能も同様のスラグ層を母材とし、黄土の精製粘土であるリモナイトを吸着材とした通気層を想定してカラム通気試験を実施した。150ppm の硫化水素をカラム下端から上方流によって通気させた結果、通気流量 2L/min において、カラム下端から 5cm の濃度測定点での 10 分後の硫化水素濃度も、60 分後の硫化水素濃度も変わらず、2.6ppm であり、高い硫化水素ガス捕捉性能を有することがわかった。流量を 3L/min にまで増加させると同測定点での硫化水素濃度が 12.9ppm まで上昇したことから、リモナイトを吸着材としたスラグ通気層での硫化水素ガス捕捉反応は、時間依存を考慮した反応パラメーターとする必要があることが確認された。バリア層における保水性（不飽和における難透水性）を検討するため、水分保持試験を実施した。シルトを主体とする石炭灰と DL クレイは、ほぼ同様の水分保持曲線を示した。水砕スラグは、低い含水比状態を維持し、マトリックポテンシャルも比較的小さい値を示すことから、保水性が低く、排水性に優れた材料であることがわかった。一方、関東ロームは高い保水性を有することが実験結果より確認された。松澤らは、生ごみを埋め立てている廃棄物処分場では含水率が 10～30% の範囲においてメタン酸化細菌数にほとんど障害を与えないと報告している。この値を含水比に換算すると約 11～43% となる。また、松澤らが調査を行った処分場覆土は、掘削した際の地山を用いているため、本研究で使用した石炭灰や DL クレイとほぼ同様の水分保持曲線であると推測される。含水比が 11～43% のときの石炭灰、DL クレイのマトリックポテンシャルは 15～200 kPa の範囲にあり、この範囲ではメタン酸化細菌の育成障害は小さいと考えられる。多機能型覆土の強度特性と施工管理の観点から三軸圧縮試験と落球探査試験を実施し、材料特性値を用いて構造安定解析を行い、提案した多機能覆土の安全性を確認した。覆土の基板層となる廃棄物地盤を対象とした落球探査試験結果より得られた変形係数は、既往の研究成果に対応する値となったが、有機系廃棄物と無機系廃棄物との変動係数（変形係数のばらつき）には差異が生じた。水砕スラグについては、転圧層を重ねる毎に変形係数が向上する積層効果を評価することが可能であった。試験粒度が同じであれば、現場試験である落球探査より得られる変形係数は、三軸圧縮試験結果とほぼ同様の値となることが確認された。覆土の傾斜勾配と構造安定性を検討するため、直線すべりおよび円弧すべりによる斜面安定解析を実施した。その結果、両者共に同一の結果となり、限界勾配は 1:1.93（27.3 度）と算出された。バリア層ならびに通気層の統合的検討を遂行するため、室内中型土槽実験を開始した。通気層は一般廃棄物溶融物である水砕スラグにリモナイト（精製黄土）、関東ロームを加えた材料、バリア層には関東ロームに水砕スラグを添加した材料を使用した。土槽内に積層構造を作り、最下部より、処分場ガス代替として硫化水素、メタン、窒素の混合ガスを一定圧力で吹き込んだ。覆土層内にガス採取装置を設置し、ガス濃度の変化を一定時間で分析し、実験を継続的に実施している。

結論=多機能型覆土における水分・ガス移動制御には、バリア層、通気層ともに不飽和特性

曲線である水分保持曲線の形状が重要であり、特に、粒径に起因するパラメーターの影響が大きいことが明らかとなった。また、この気液浸透における不飽和特性曲線を求めるための室内試験装置を開発し、要素試験として、いくつかの廃棄物有効利用材料を用いた保持曲線の描写を可能にした。通気層のもう一つの機能であるバイオフィルター層として、好気性菌であるメタン酸化細菌の活性を評価するためのカラム試験結果より、細砂等の細流分含有率が酸素の侵入量に影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、硫化水素ガスに関しては、黄土の精製粘土であるリモナイトを吸着材として用いると、硫化水素ガスを多量に捕捉することができるが、その反応は時間依存であることが確認された。薄層かつ積層構造である多機能型覆土の施工管理に落球探査法を用いることの有意性を、測定手法の迅速性とコストの面から明らかにした。本研究で用いた水砕スラグや関東ロームの強度特性による検討した多機能型覆土の構造安定計算では、限界勾配 1:1.93 と算出され、実用上全く問題のない勾配を維持できることが確認され、斜面部においても積層構造の多機能型覆土が施工可能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 = 小規模処理場における高効率ガス発電を可能とする熱分解 - ガス改質技術の開発

国庫補助金精算所要額 (円) = 4,921,000

研究期間 (西暦) = 2004-2006

研究年度 (西暦) = 2004-2005

代表研究者名 = 姫野修司 (長岡技術科学大学)

共同研究者名 = 藤田昌一 (長岡技術科学大学)

研究目的 = 日本で排出される一般廃棄物は年間約 5,000 万トンであり、廃棄物のエネルギー転換利用は、処分場不足対策、循環型社会構築のいずれの観点からも喫緊の課題である。一般廃棄物の約 8 割が焼却処分されており、大型処理施設 (処理量 200 トン/日以上) では一部が発電を行っているが発電効率は 20% と低く、また、9 割を占める中小規模処理施設では従来型の蒸気タービンによる廃棄物発電では発電効率が低い。このため現在の技術では経済性の確保が難しいことから殆ど発電が行われていないのが現状である。

このような中、先進型の廃棄物処理技術として、中小規模の処理施設でも高効率発電が可能な熱分解 - ガス改質技術が注目されている。本研究では、この熱分解 - ガス改質型発電技術において最適運転条件の決定や安定処理を可能にするために、熱分解条件が回収ガス組成へ与える影響を定量的に把握し、高い熱量を回収可能な条件の検討を行うことと、熱分解ガス改質の反応過程をモデル化し、様々な熱分解条件での回収ガス組成の予測が可能な熱分解 - ガス改質モデルを構築し検討することを目的として研究を行った。

研究方法 = 本研究は大きく分けて ベンチスケールの熱分解炉を用いた熱分解 - ガス改質実験と 熱分解 - ガス改質モデルの構築に分かれる。

熱分解 - ガス改質基礎特性実験

実験では、熱分解炉において温度や改質剤 (酸素 (O_2)、水蒸気 (H_2O)) 投入量を変化させて回収ガスに与える影響の把握を行った。熱分解原料にはごみ質の違いの影響を

避けるため組成が比較的均一な下水汚泥（乾燥）を用いた。実験条件は熱分解温度を 400～700 とし、雰囲気は 窒素のみ、 窒素+酸素、 窒素+水蒸気、 窒素+水蒸気+酸素で熱分解実験を行った。酸素の投入は O_2/C （投入酸素量/試料中の炭素量）で 0.07～0.20mol/mol、水蒸気の投入は H_2O/C （投入水蒸気量/試料中の炭素量）で 0.14～0.48mol/mol で実験を行った。熱分解条件の違いによる熱分解生成物への影響について熱分解ガスの組成、熱分解ガスの低位発熱量、原料の単位重量あたりの回収熱量から把握を行った。

熱分解 - ガス改質モデルの構築

昇温および定温条件での熱分解過程において、一般廃棄物の組成から従来の熱分解条件（温度、時間）における、熱分解残渣発生量を予測可能なモデルを構築した。さらに、本モデルをガス間の反応を考慮したものに拡張するために、炉内の反応を 熱分解、部分燃焼・ガス化、 ガス改質に分け、各反応における物質収支の定式化を行い、温度や改質剤投入が回収ガス組成に与える影響を予測可能なモデルの検討を行った。構築したモデルによりガス生成シミュレーションを行い、熱分解 - ガス改質において原料から発生した物質が素反応に伴ってどのような反応過程を示すか検討した。

結果と考察 =

熱分解ガス改質実験

・熱分解温度条件の影響

熱分解ガスは、二酸化炭素、一酸化炭素、水素、メタンの順に多く発生した。これは下水汚泥中に含まれている酸素との反応によるものと考えられる。また水素の発生が他のガスに対して遅れる結果となった。これは有機物中の水素は比較的結合力が強いためだと考えられる。400、500、600、700 で実験を行った結果、熱分解温度が高いときエチレンやエタンなど炭化水素類の増加が見られた。これは生成されたタール等の比較的大きな分子が活発に低分子化されたと考えられる。また、温度が高くなるのに伴い、熱分解ガス発生ピークが早くなり、生成ガス量、低位発熱量、熱分解原料の単位重量当たりの回収熱量のすべてにおいて高温の条件ほど高くなる結果となった。700 でガス量は約 4200mol/kg-sludge、低位発熱量は約 5000kcal/Nm³ で、単位重量当たりの回収熱量は約 470kcal/kg-sludge となった。

・酸素投入の影響

熱分解温度 600、酸素投入量 O_2/C を 0.07、0.10、0.11、0.13、0.20 mol/mol で実験を行った。酸素の投入により可燃分の部分燃焼が促進され二酸化炭素と一酸化炭素の生成が増加し、熱分解速度が早くなることが分かった。これは水素及び炭化水素類のピークが早くなったことから言える。さらに酸素投入の効果として部分燃焼により炉内温度が 100 程

度上昇し、これが熱分解反応の促進に大きく寄与していると考えられる。酸素投入量の違いで比較すると、酸素投入量 0.07mol/mol では顕著な改質効果は見られず、酸素投入量 0.20mol/mol では熱分解反応よりも部分燃焼反応が進み、熱分解ガスのおよそ大半を二酸化炭素が占めて発熱量が低下した。酸素投入量が $0.11\sim 0.13\text{mol/mol}$ で効率的な酸素改質ができる結果となり、 600°C で酸素投入量が 0.11mol/mol のとき原料の単位重量当たりの回収熱量が約 400kcal/kg-sludge で、窒素のみ条件の場合の約 280kcal/kg-sludge から 40% 増加する結果となった。

・酸素および水蒸気投入の影響

熱分解温度が 600°C 、酸素投入量 O_2/C が 0.13mol/mol において水蒸気の投入量 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ を 0.14 、 0.26 、 0.48mol/mol で実験を行った。水蒸気を投入することで、水素および一酸化炭素が、酸素の投入終了時まで発生することが確認された。これは水蒸気投入による水性ガス化反応により、チャー（固定炭素）及びタールがガス化し水素および一酸化炭素の発生に寄与したと考えられる。また水蒸気のみ投入では顕著な改質効果は現れず、酸素と同時に投入することで炉内の熱分解温度が上昇し水性ガス化反応に必要な熱エネルギーが得られることが分かった。さらに水蒸気の投入効果として目視により熱分解ガス中のタールの発生が抑制されていることが確認できた。 600°C 、酸素投入量 0.13mol/mol で熱分解では、原料の単位重量当たりの回収熱量は約 280kcal/kg-sludge だったのに対し、さらに水蒸気の投入を行うことで回収熱量の増加効果があり、水蒸気投入量 0.26mol/mol の場合で最も高く、原料の単位重量当たりの回収熱量は約 360kcal/kg-sludge になり約 80kcal/kg-sludge 上昇した。

一連の熱分解 - ガス改質実験の結果から、熱分解温度 600°C 、酸素投入量 0.11mol/mol 、水蒸気投入量が 0.26mol/mol において効率的に熱量回収が行えると示唆され、単位重量当たり約 480kcal/kg-sludge の回収が見込める。

熱分解 - ガス改質モデルの構築

一般廃棄物の組成を代表的な化学物質に置き換えて各代表物質の反応速度解析の結果から得られる各熱重量曲線を重量割合で加算し一般廃棄物の熱重量曲線を表現する熱分解モデルを構築し、いくつかのごみ固形燃料 (RDF) の代表物質組成で残渣発生量のシミュレーションを行った結果、熱分解実験による結果とほぼ一致し、様々な組成に対する一般廃棄物の熱分解残渣発生量の違いを表現可能となった。さらに、本モデルをガス間の反応を考慮したものへと拡張するために、ガス間の反応の物質収支を定式化し、ガス生成シミュレーションを行った。改質剤を投入することによって、反応開始直後に二酸化炭素と水蒸気が改質剤を投入しない場合に比較して約 3 倍生成された。これは投入した酸素のチャーや熱分解ガスとの部分燃焼反応を起こしたことによるものである。酸素消費後は、水素や一酸化炭素の割合が増加した。これは熱分解ガス中のメタンやエチレンが、投入および部分燃焼により発生した水蒸気や二酸化炭素と改質反応を起こし、水素

や一酸化炭素に低分子化されたことによるものである。したがって部分燃焼では反応熱による温度上昇の効果だけでなく、水蒸気や二酸化炭素の生成によって改質反応を促進させる効果があることが分かった。しかし改質反応で水蒸気や二酸化炭素と反応するメタンやエチレンその他の炭化水素が消費されると、それに伴い水蒸気や二酸化炭素の消費も低下し、余分に残存する結果となり、改質剤の過剰な供給は発熱量に寄与しない水蒸気や二酸化炭素の余分な生成を招き、熱分解ガスの発熱量低下に繋がることが分かった。

結論 = 熱分解 - ガス改質実験の結果から改質剤の効果と適した分解条件について下記の点が明らかになった。具体的には、

- ・窒素雰囲気での熱分解において熱分解温度の影響を評価した結果、高温になるほど熱分解ガスの低位発熱量および原料の単位重量当たりの回収熱量は高くなった。
- ・酸素の投入で部分燃焼により炉内温度が 100 程度上昇するため、熱分解ガスの発生量が全体的に向上し熱分解速度も速くなる。しかし過剰に投入すると二酸化炭素の割合が増し発熱量の低下につながる。
- ・水蒸気を投入することにより水性ガス化反応が起こり、水素および一酸化炭素の発生が有利となる。またタールの分解効果もある。
- ・熱分解 - ガス改質実験の結果から熱分解温度 600 、酸素投入量 0.11mol/mol、水蒸気投入量が 0.26mol/mol において効率的に熱量回収が行えると示唆され、原料の単位重量当たり約 480kcal/kg-sludge の回収が可能である。

熱分解 ガス改質モデルの検討を行った結果、以下のような成果を得た。

- ・熱分解過程において、定温下での熱分解モデルを用いることで、様々な一般廃棄物の組成から熱分解の反応速度を予測し、生成される揮発分と不揮発分の質量割合の時間による推移を予測可能となった。
- ・ガス成分の反応のモデルを作成することで、酸素や水蒸気の投入効果を予測可能となった。本モデルを用いてシミュレーションを行った結果、炉内の反応過程の再現が可能になり、改質剤の投入効果をより明確にすることができた。酸素の投入で部分燃焼が瞬時に支配的に進み、水蒸気と二酸化炭素が生成され、酸素消費後の改質反応に寄与していることが分かった。しかし、水蒸気と二酸化炭素は反応する炭化水素類に対して多く発生させても、炭化水素類の消費後に余分に残存することが分かった。

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=マイクロ波誘電加熱による PVC 脱塩素技術の超高効率化による環境リスク低減 (K 1 7 3 3)

国庫補助金精算所要額 (円) =61,423,000

研究期間 (西暦) =2004-2005

研究年度 (西暦) =2004-2005

代表研究者名=丑田 公規 (独立行政法人理化学研究所)

共同研究者名=姫野 龍太郎 (独立行政法人理化学研究所) 安齋 正博 (独立行政法人理化学研究所) 上垣外 修一 (独立行政法人理化学研究所) 野寄 龍介 (北海道大学大学院理学研究科)

研究目的=廃棄プラスチック (以下廃プラ) は炭化水素が主たる成分であることから、石炭の代用物として製鉄所の高炉やコークス炉においてフィードストックリサイクルに供することが出来る。しかし、現在市場に流通している主要プラスチック材料のうち、約 20% を占めるポリ塩化ビニル (PVC) が塩素を成分として含み、処理中に発生する塩化水素が設備を腐食損傷する。このため、あらかじめ廃プラに脱塩素処理を施さなければならないが、混合廃プラでは加熱による脱塩素効率が低くなるので、通常の加熱処理は分別され PVC を濃縮された廃プラでのみ有効である。分別された廃プラばかりでなく、混合廃プラでも脱塩素処理を効果的に達成できるように、マイクロ波照射による誘電加熱法で、PVC のみを選択的に加熱する方法を開発してきた。その結果、高い効率を有する処理装置を作らない限り、経済優位性が実現せず、普及にほど遠いことがわかった。本研究では、処理装置の設計を根本的に改めるために、誘電加熱プロセスの精密なシミュレーションをスーパーコンピュータで実行する。そのため、誘電率、熱物性などのプラスチック材料の物性値取得と解析プログラムシステムの開発を平行して行い、最終年度には、高効率の処理装置を実現することを目標とする。

研究方法=市場に流通する主要プラスチックについて、厳密なマイクロ波領域の誘電率測定および熱伝導度測定を行い、データを集積する手法を確立するため、本年度は引き続きデータの集積を進めた。まず、ネットワークアナライザを用いた誘電率測定システムによる誘電率測定においては、電気オープンを用いた恒温槽内での測定により 100 以上の温度に対応した測定システムを製作した。測定部位の温度上昇があるため、ケーブルや測定セルの特性が変化してしまうので、ケーブルなどの温度管理を行い、測定機器 (ネットワークアナライザ) の冷却も行った。また、熱伝導度、熱拡散測定のための物性測定装置について、半田を用いない高温用の測定機材を追加導入し、測定温度範囲の拡充を行った。試料は厚さ 5mm 直径 5cm のディスクを 100 個程度作製し、これを 2 枚用いて規格化した測定を行った。これから構築したパラメータを用いて、シミ

ュレーションを行い、最適アプリケーションを戦略的に設計する技術を確立するために、有限要素法を用いた電磁界のシミュレーションプログラムを作成し、熱伝導シミュレーションと完全に連携した解析を行なうようにプログラムを連結した。試料を回転させるターンテーブルの回転も導入できるようになった。引き続き、PVCを市販の電子レンジによるマイクロ波照射で分解した時のメカニズムの実験的な解析については、引き続き温度上昇カーブを各温度で精密に測定しながら、シミュレーションと対比できるデータを取得した。

結果と考察=マイクロ波領域の誘電率測定に関しては、フィルム試料を用いて広範囲の温度領域における測定実験を行った。測定用フィクスチャはAPC7ケーブルを改造して作成したものであるが、理研の精密加工技術を用いてさらに性能が向上したフィクスチャを製作した。この時APC7ケーブルに使われているプラスチック材料を耐熱性の高いものに交換するなどの改良を行った。これにより測定フィクスチャが量産化され、そのうち良好なものをセレクトすることにより、安定的な測定ができると共に、完全に性能がそろった測定が北海道大学(40GHzシステム)と理化学研究所(20GHzシステム)において、比較可能な測定ができるようになった。

各種プラスチックフィルム試料については室温から100(昨年は80)までの温度で誘電率測定をすでに北海道大学の設備(20GHzまで測定可能)を用いて行った。これによると主要プラスチックではPVCのみが誘電正接にマイクロ波領域に明瞭な誘電緩和ピークを持っている。PVCについては純粋PVC、炭酸カルシウム入りPVC、軟質PVCペレット、軟質PVCシートの3種類を測定した。マイクロ波の吸収を示す誘電正接はこの順序で大きくなるが、軟質PVCシートのみが桁違いに大きな値を取り、しかもそれが温度上昇につれて大きく増大することがわかった。これは従来の実験結果と定性的によく一致する。この他に、テフロン系のプラスチック(PTEF,ETFE,2F-3FH)、ポリスチレン2種(アタクチックポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン)についての誘電率データを集積した。

一方室温における熱伝導度、熱拡散係数、比熱容量の精密測定を9種類のプラスチック(PVC、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS、PMMA、PET、POM、6-ナイロン)について定量的に測定することが出来た。添加剤の多いポリスチレンに関しては、測定が困難であった。さらに、これらの熱輸送係数の温度変化を95までPVCについて行った。これによると、ガラス転移点より低い温度(50付近)で、熱拡散係数、比熱容量が大きく変化し、70付近で変化量が頭打ちになることがわかった。また熱伝導度はほぼ一定であった。ばらつきの多い測定値ではあったが、補間することによりなめらかな曲線を得ることが出来たので、これをそのままシミュレーションプログラムに用いることが可能になった。

2年度を通じて電磁界と、熱伝導および熱流の計算を連結して行う連成解析のオリジナルプログラムを理化学研究所の情報基盤センターに依頼して作成した。このシミュレーションでは、1)ある温度で各空間点の材料または空気の誘電率を指定し、2)誘電加熱の際の電磁界をシミュレーションし、3)誘電加熱による注入エネルギーを計算し、4)各点における発熱、熱伝導を計算し、5)各点の温度を求めるというステップを取る。これは電磁界シミュレーションの時定数が、1周期0.4ns程度(2.45GHz)であるのに対し、温度変化による熱物性や誘電率の変化がミリ秒程度より遅いものと考え、1)-3)と4)-5)が全くかけ離れた時定数になることを利用してデカップルしたシミュレーションを行っていることが特徴である。また、格子点を回転させることも出

来るので、ターンテーブルを用いた時の過熱状況もシミュレーションできる。これはプラスチックのマイクロ波加熱の状況を把握し、なおかつ加熱装置を設計するのに有力なツールとなる。材料定数の非線形性を十分に考慮するために、数値解析法を改良し、誤差の発生する要因や、時間刻み幅の影響などを十分に検討した。理化学研究所のスーパーコンピュータ（RSCC）上で稼働することを前提とし、入力に際しては CAD データとの連携、可視化に関しては 4D ビジュアライザとの連携が出来るように設計した。

テスト計算として $285 \times 285 \times 155$ の寸法からなるアプリケーション底部に 10cm 角厚さ 0.1 mm の PVC フィルムを置いて $E_z = 40.0$ kV/m かけた場合の過熱状態を 60 秒までシミュレーションした。このとき約 60 秒でフィルム上にマイクロ波の波形を反映した温度分布が出来、中心温度が 150 程度にまでなることが確認された。これは、実際の試料の状況と定性的に一致する。このときのアプリケーション内の電場モード、磁場モードも可視化できている。さらに同じアプリケーション内に $50 \times 50 \times 50$ の PVC ブロックを置いた場合の過熱状況をシミュレーションした。マイクロ波の波束の腹の部分に当たる立方体試料内の限られた領域に加熱が進行することがわかった。そこで、250 以上の温度になったところは速やかに脱塩素が完了したものと仮定して、脱塩素分布を求め、脱塩素された領域の体積から脱塩素率を決定した。

また試料をターンテーブル上に置いて回転させるシミュレーションも行った。この解析には格子点の取り方を工夫する必要がある。これにより、上記脱塩素領域の体積が拡大し、脱塩素率が向上することがわかった。 $50 \times 50 \times 50$ の立方体型 PVC ブロック、ならびに $160 \times 60 \times 20$ の直方体型ブロックのシミュレーションを行ったところ、直方体型の試料ではさらにムラのない加熱が可能で、脱塩素領域が拡大することがわかった。このため試料全体の脱塩素率は著しく向上した。これは従来のターンテーブルを用いた実験とよく一致している。

結論= 2年間の研究でプラスチック材料の誘電率並びに熱物性の測定システムと、電磁界のシミュレーションプログラムがほぼ完成した。前者の測定システムでは、測定温度をさらに拡充することが求められるが、装置の改良によりおよそ 100 までの測定が可能になり、温度上昇プロセスをシミュレーションするだけの連続データを取得することができた。またシミュレーションでは電磁界と熱流の連成解析が初めて可能になり、ターンテーブルの回転を含めた高度なシミュレーションが可能になった。

研究課題名・研究番号=ゴム・プラスチック材料廃棄物のリサイクル過程における化学構造変化の精密解析と実用プロセスの構築

国庫補助金精算所要額(円)=58,372,000

研究期間(西暦)=2004-2006

研究年度(西暦)=2004-2005

代表研究者名=大谷 肇(名古屋工業大学)

共同研究者名=石田康行(名古屋大学)

研究目的=廃棄されたゴム・プラスチック材料を、ポリマーの分子形態を保ったまま再利用するマテリアルリサイクルは、他のリサイクル法と比較して処理工程におけるエネルギー利用が格段に小さく、環境保全に最もよく合致した手法と考えられている。本研究では、その実用化の大きな阻害要因となっている、マテリアルリサイクル工程で生成し、材料物性の低下を招くマイクロ架橋構造を、超臨界流体場などにおける試料の特異な反応分解と、生成物のクロマトグラフ分析およびソフトレーザーイオン化質量分析により、分子レベルで詳細に解析し、その生成メカニズムを解明する画期的な手法を開発する。この手法により、各種ゴム・プラスチック材料の実際のマテリアルリサイクル工程において生成するマイクロ架橋構造を系統的に解析し、処理工程の諸条件との相関を明らかにして、ゴム・プラスチック廃棄物の実用的なマテリアルリサイクルプロセスを構築することを目的としている。

研究方法=

マテリアルリサイクル工程でポリマー材料中に生成する、マイクロ架橋構造解明のための新しい解析手法の開発に重点をおいて研究を進める。具体的には、ポリマー試料の特異な反応分解を誘起して、架橋高分子のハードな架橋部とソフトな連鎖双方についての情報をそれぞれ保持した分解生成物を得て、それらを高性能質量分析計や各種オンラインクロマトグラフィーなどにより精密に計測して、マイクロ架橋ネットワーク構造を解明する全く新しいアプローチによる方法論の確立を行う。特に、強固な架橋構造を形成している試料については、化学反応試薬存在下であっても単純な加熱だけでは効果的な反応が進行しないことが想定されることから、ここでは、狙いとしている試料の特異な反応分解を高効率に実現するための超臨界流体分解法を新たに導入する。さらに、こうして得られた分解生成物を精密に分析できるソフトレーザーイオン化質量分析法を新規に導入し、解析手法の能力を飛躍的に高めた、全く新しい独創的なシステムの構築を目指している。

各種ゴム・プラスチック材料をモデル的なマテリアルリサイクル工程に供し、その際に生成するマイクロゲルや架橋ネットワーク構造を、上記の開発した手法により詳細に解析し、リサイクル過程におけるそれらの生成メカニズムを、処理工程における諸パラメーターと相関させながら解明する。最終的には、これらの結果を総合して、ゴム・プラスチック廃棄物の実用的なマテリアルリサイクルプロセスの確立に結びつける。

結果と考察=

超臨界メタノール分解 - ソフトレーザーイオン化質量分析による架橋高分子の構造解析法の開発

紫外線硬化樹脂は、一旦硬化すると三次元網目構造を持つ不溶不融の架橋高分子となるため、硬化後の物性と密接に関連した化学構造の解析は十分には行われていない。そこで、本研究では、超臨界メタノール分解法を利用して、紫外線硬化樹脂中に存在すると予想される、重合反応性の官能基が比較的長くつながった連鎖を含めた、元の架橋構造を反映した分解生成物を得て、それらをソフトレーザーイオン化(マトリックス支援レーザー脱離イオン化) - 質量分析法(MALDI-MS)を用いてマススペクトル上に観測し、架橋ネットワーク構造の詳細な解析を試みた。

まず、両末端に重合反応性のアクリレート基を有するネオペンチルグリコール(NPG)型二官能モノマーを、開裂型光重合開始剤存在下で、紫外線照射することにより十分に硬化した樹脂を調製した。この硬化樹脂を、密閉したステンレス管中において 300 前後の超臨界状態のメタノール中で化学分解し、得られた分解生成物を MALDI-MS 測定に供した。超臨界メタノール分解により、樹脂中のエステル結合において、エステル交換が進行する結果、架橋構造を反映したポリアクリル酸メチル(PMA)成分と

NPG 成分の分解生成物がそれぞれ得られる。それらを解析することにより、架橋点における連鎖長を始めとしたネットワーク構造の様々な情報を得ることが可能になる。実際に、NPG 型紫外線硬化樹脂の適正化した条件における超臨界メタノール分解物の、典型的な MALDI マススペクトル上には、アクリル酸メチル(MA)モノマー単位に相当する $m/z = 86$ 間隔で出現する一連のピークが、MA の 60 量体程度に相当する $m/z = 5,000$ 付近の領域まで観測されている。このように、当該試料では、少なくとも 60 連子のアクリレート単位からなる架橋部を有するネットワーク構造の形成が確認された。

次に、やや複雑な系として、複数のモノマーを共重合して調製した樹脂を試料として検討を行った。具体的には、三官能モノマーであるペンタエリトリトールトリアクリレートと単官能モノマーの 1-ビニル-2-ピロリドンとを混合して、開裂型光重合開始剤存在下で、紫外線照射することにより十分に硬化した共重合型樹脂を調製した。この硬化樹脂を、密閉したステンレス管中において、実験的に最適化した 290 の超臨界状態のメタノール中で 6 時間化学分解し、得られた分解生成物を MALDI-MS 測定に供した。当該共重合型紫外線硬化樹脂の超臨界メタノール分解物の、典型的な MALDI マススペクトル上には、モノマー単位の組み合わせから考え得るすべてのオリゴマー成分のピークが、35 量体程度に相当する $m/z = 3,000$ 付近の領域まで観測された。このように、当該試料では、少なくとも 30 連子以上のモノマー成分からなる架橋部が、かなりランダムな共重合メカニズムにより形成されることが確認された。

ポリエステル樹脂の混練処理過程で生成する架橋構造の高感度解析

ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリブチレンテレフタレート (PBT) に着目し、そのリサイクリング工程を想定して混練処理を施したモデル試料を調製し、その課程で生ずるマイクロ化学構造変化の解析を行った。試料の混練には、東洋精機製のラボプラストミル μ を用い、樹脂ペレットの約 4 g を 270、100 rpm で 30 分間混練する操作を 2 回繰り返して行った。また、解析には主として、反応試薬に強い有機アルカリである水酸化テトラメチルアンモニウムを用いる、反応熱分解ガスクロマトグラフィー (GC) の手法を用いた。また、混練処理を行ったモデル試料に加えて、長時間加熱処理して、意図的に異常構造を多く生成させたモデル試料も調製し、比較測定に用いた。その結果、加熱処理した PET および PBT 試料のパイログラム上には共通して、もとの試料のパイログラムには観測されない特性ピークがはっきり観測され、同じピークが極微小ながら混練処理した試料のパイログラムにも観測された。このピーク成分の化学構造を、当該成分のオンライン質量分析および赤外分光分析により詳細に解析した結果、PET および PBT の両者とも全く同一の成分であり、熱処理や混練処理の過程で酸素の影響により生ずるフェニルラジカルが、別の高分子鎖の芳香環に結合して、ビフェニル型の架橋構造を形成することが明らかになった。

結論=試料の超臨界メタノール分解と MALDI-MS 測定を組み合わせることにより、不溶性高分子中の架橋ネットワーク構造をかなり詳細に解明することができる、全く新しい方法論を開発することができた。一方、PET および PBT のリサイクリング工程をシミュレートして混練処理した試料中の架橋ネットワーク構造について、反応 Py-GC 測定による解析を行った。その結果、いずれの場合も混練処理により、ビフェニル型の架橋構造が極わずかながら形成されることが実証された。

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=廃棄物処理施設から排出される廃液からの有害イオンの選択除去用無機イオン交換体の開発 (K 1 7 3 5)

国庫補助金精算所要額 (円) =46,683,000(複数年の総計)

研究期間 (西暦) =2004-2005

研究年度 (西暦) =2004-2005

代表研究者名=石 原 達 己 (九州大学)

共同研究者名=三角優子 (九州大学)

研究目的=廃棄物処理施設および産業廃棄物を地中埋設した施設からの雨水などの排出液中には、砒素やフッ素イオンなどの有害物質が含有されており、これらの有害物質を除去することは重要な課題である。そこで、共存イオンの中から、選択的に有害イオンのみを除去できるイオン交換体の開発が望まれている。従来の廃水処理法の凝縮沈殿法では、除去できる有害イオンのレベルが不十分で、また、大型の設備が必要なことに加え、エネルギー多消費型なのでより完全な除去を達成でき、連続操作の可能なイオン交換法での廃水処理が望まれている。現在までに、イオン交換体としては高分子イオン交換体が実用されているが、これらはいずれも選択性に劣るので、廃水処理に適さない。本研究ではメソポーラス構造を有する $\text{Ti}(\text{OH})_4$ や ZrO_2 などが選択的にフッ素イオンや砒素イオンとイオン交換が可能である点に着目し、廃棄物処理施設からの排水からの有害イオン除去への応用を検討することを目的とする。

研究方法= $\text{Ti}(\text{OH})_4$ からなるメソポーラス体の合成はテンプレート剤のドデシルアミンを40の純水中に溶解し、充分攪拌後、Tiのイソプロポキシドを滴下し、加水分解を行なった。添加物は主にアルコキシドを用いて、Tiの加水分解時に同時に添加した。フッ素イオン交換は $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CH}_3\text{COONa}$ を緩衝液として、 $\text{pH}=5$ の条件下で、500mlの純水中にNaFを用いて所定のフッ素イオン濃度にした後、作成した無機イオン交換体を1g入れ、フッ素イオン濃度の経時変化を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。共存イオンの影響としてフミンの影響を検討した。フミンとしては市販のフミン酸を用いた。

一方、フッ素の脱離はイオン交換後の試料を乾燥後、 $\text{pH}=12$ の水溶液中に試料を投入し、脱離してくるフッ素を、イオンクロマトグラフを用いて測定した。

結果と考察

1) メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の合成とフッ素イオン交換特性

メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素イオン交換特性に及ぼす合成条件の影響を検討した。調製時の温度の影響をまず検討したところ、温度が低いとミセル構造が形成されないため、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は生成しなかったが、湯浴温度の上昇とともにメソポーラス体を得ることができた。細孔径は湯浴温度の増加とともに低下する傾向があった。一方、フッ素交換量は調製時の温度にほとんど依存しなかったが、45℃で合成するとイオン交換速度がわずかに速くなることがわかった。

次にイオン交換時の pH の影響を検討したところ、pH の低下するほど、イオン交換量が大きくなり、pH=3 では 1.2mmol/g 程度という大きなフッ素のイオン交換量が得られることがわかった。

1 年度目に、Zr の添加により、フッ素イオン交換量が増加することを見出した。そこで、本年度は添加物がメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素交換容量に及ぼす影響を検討した。添加物としては Nb, Y, Hf, Ce などについて検討した。その結果、高原子価の Nb を添加すると交換容量は低下するものの、Zr と同じ族の Hf では期待したように Zr と類似の添加効果が得られた。また、Y の添加では交換容量はやはり低下した。以上より、添加物としては Zr が最も適することがわかった。価格を考えると、添加物としては Zr が最も適するものと推定される。

2 年度目にはメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のフッ素イオン交換に及ぼす Zr 添加量の影響を検討した。その結果、Zr 添加量の増加とともにフッ素イオン交換量が増加し、30mol%で最も大きくなった後に、さらに添加量が増加するとイオン交換量は低下した。一方、脱離率は 10mol%で約 97%と最も高くなった。そこで、最適の Zr 添加量は 10-30mol%程度であり、20mol%程度が最も適すると考えられる。これは Zr 添加量が多くなりすぎると Zr としての性質が強くなりすぎ、溶出などの問題があるので、過剰の Zr 添加では添加物効果が現われなかったものと推定される。本試料でのフッ素の濃縮係数を検討したところ、5.72 という濃縮係数を示すことがわかった。今後、さらに大きな濃縮係数を達成できるように検討を行なう必要がある。

2) 共存化合物の影響

昨年度までの検討で、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ はアニオンについては優れた選択性があることを明らかにしたが、対象とする廃棄物処理場からの浸出水中には、ガラス経由のほう素や植物起源のフミン質が多く含有されることから、ほう素やフミンの共存がフッ素イオン交換に及ぼす影響を検討した。

ほう素の影響を検討するために、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ のほう素イオン交換特性を検討した。その結果、このメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ はほう素とのイオン交換をほとんど示さないことがわかった。そこで、ほう素の共存はフッ素のイオン交換に影響を及ぼさないことが

わかった。一方、ガラス成分から溶出するほう素の除去も重要な課題であるので、今後では、添加物を検討し、ほう素もイオン交換可能な無機イオン交換体を混合することで、廃水処理における除去可能なイオン種を増加させることを検討する予定である。

次にフミン質の影響を検討した。市販のフミン酸は水には完全に溶解しなかったが、一部が沈殿している過飽和な状態での測定を行った。その結果、フミン酸が共存すると白色のメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が茶色に着色したので、フミン酸は一部、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ に吸着するものと推定される。一方、フッ素とのイオン交換量はフミンの共存により、わずかに低下し、非共存の場合の約 60% 程度となった。そこで、フミンの共存はフッ素の吸着に負の効果を示すものの、影響は比較的、小さく、フミンの共存する実排水の雰囲気においても開発したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は良好なフッ素イオン交換特性を示すことがわかった。

3) 砒素イオン交換特性

メソポーラス構造を有する $\text{Ti}(\text{OH})_4$ による砒素イオン交換特性を検討した。1 年度目は 50ppm の砒素イオンとの交換を検討したが、2 年度目は実際の濃度に近い 5ppm について砒素とのイオン交換特性を検討した。現在までに知られている代表的な砒素イオン交換体とのイオン交換特性の比較を行なったところ、メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は比較的、大きな砒素交換量と脱離量を有することがわかった。また、砒素との交換時の Ti の溶出も無視できる程度であり、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が良好な化学的な安定性とイオン交換特性を有することがわかった。一方、現在、砒素の除去で一般的に使用される活性炭では吸着量は $\text{Ti}(\text{OH})_4$ の約半分であり、逆イオン交換もできなかった。また、すでに優れた無機砒素交換体として報告のあるメソポーラス ZrO_2 や CeO_2 でも、溶出や逆イオン交換ができないといった課題があることがわかった。そこで、現在までに検討した無機イオン交換体としては $\text{Ti}(\text{OH})_4$ が最も良好な砒素交換特性を示す。しかし、pH=12 での脱離率は約 40% 程度と低く、脱離条件をさらに詳細に検討する必要がある。

そこで、2 年目は脱離率を向上できる条件を探索した。その結果、脱離時の pH は脱離率に大きな影響を与え、従来検討してきた pH=12 から 13 にすると脱離率はほぼ 100% となることがわかった。一方、さらに pH を上昇させ、13.5 での脱離を検討したところ、脱離速度は pH=13 より速かったが、最終的な脱離率は pH=13 の方が高いことがわかった。脱離後の試料の構造を XRD で測定したところ、pH=13.5 ではメソポーラス構造が崩壊しているものの、pH=13 では構造は崩壊しておらず、ほぼ可逆的なイオン交換が可能ながわかった。

一方、砒素イオン容量の向上を目的に、添加物効果を検討した。その結果、添加物として Zr を添加したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ではイオン交換容量が 10% 程度向上でき、また脱離も生じ易くなることがわかった。そこで、先のフッ素イオン交換と同様に砒素イオン交換においても添加物は正の効果があり、添加物により、イオン交換特性を向上できるこ

とがわかった。

結論=本年度の検討で、さらに広範囲の添加物の効果を検討し、添加物として Zr を添加するとフッ素イオン交換容量が向上できることがわかった。また、開発したメソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ では共存するイオンの影響を受けにくく、フミンの共存では、イオン交換容量はわずかに低下したものの、低下量は大きくなく、影響は無視できると考えられる。

メソポーラス $\text{Ti}(\text{OH})_4$ は比較的優れた砒素イオン交換特性を有していることがわかった。脱離を $\text{pH}=13$ で行なうと、構造を破壊することなく、ほぼ可逆的なイオン交換が行なえた。今後、さらに添加物の検討を行うことで、容量の向上が期待できる。ビーズ化と要求の高いほう素へのイオン交換能を示す無機イオン交換体を開発、複合することで、廃棄物処理場からの浸出水に適した無機イオン交換体を開発できるものと期待される。

研究課題名・研究番号 = 残留性化学物質の物質循環モデルの構築とリサイクル・廃棄物政策評価への応用 (K 1 7 3 7)

国庫補助金精算所要額 (円) = 32,500,000

研究期間 (西暦) = 2003-2005

研究年度 (西暦) = 2003-2005

代表研究者名 = 酒井伸一 (京都大学 環境保全センター)

共同研究者名 = 高月 紘 (石川県立大学)、平井康宏 (国立環境研究所)
田辺信介、高橋 真 (愛媛大学)、竹内憲司 (神戸大学)

研究目的 = 各種リサイクル法の施行後5年目での見直しが近づく中で、次の一手として最終処分量削減のみならず重金属類や臭素系難燃剤などの残留性化学物質の制御を視野に入れた政策展開が望まれる。化学物質の影響としてはヒトへの曝露のみならず、生態系への影響も重視されつつある。本研究は、社会および自然システム循環における残留性化学物質の挙動を記述するモデル群を開発し、家電リサイクル法などの政策評価に応用することを目的とする。モデル開発はフィールド調査と連携し、1)自動車シュレッダーダスト(ASR)や廃家電、廃木材リサイクル施設でのプロセス物質収支の調査、2)中古輸出された家電製品の終着場であるアジア途上国ダンピングサイト周辺環境の調査と野生高等動物を対象とした残留性化学物質汚染の調査、も目的とする。また、将来の経済モデルとの統合を視野に入れ、デポジット制などの環境経済学的評価にも取り組む。

研究方法 = 上記の目的を達成するため、以下の内容の研究に取り組んだ。

自然システム循環における残留性化学物質の動態把握として、カツオ、アジア-太平洋海域の海棲哺乳類、様々な鳥類を指標生物としたポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)の地球汚染モニタリングを行った。過去復元を目的に、1972~1998年に北太平洋で捕獲したキタオットセイなどの時系列分析も行った。また、インドやベトナム、カンボジアなどのアジア途上国における都市ゴミ集積場や電子廃棄物集積場に注目し、PBDEsおよび重金属類による土壤汚染について調査研究を行った。

残留性化学物質の物質循環モデルの開発として、残留性化学物質の社会システムにおける循環をマテリアルフローモデルと個別プロセスの物質収支モデルによって、自然システムでの循環を、環境動態モデルによって記述した。日本でのPBDEsの排出インベントリを推定し、この推定結果と発生源近傍の周辺環境濃度測定値との比較により、その妥当性を検討した。排出インベントリでは、10臭素化物(DBDE)、1~10臭素化物の同族体別の推定を行った。

リサイクルに係るプロセスの物質収支に関するフィールド研究として、家庭製品の循環廃棄過程における残留性化学物質の挙動・リスク解析に向け、自治体(京都市)を対象に、自治体大型ごみへの家電製品排出実態調査、家庭系有害・危険廃棄物及び家電製品に関する市民アン

ケート調査を実施した。主要な家庭系有害廃棄物の一つである廃蛍光管を取り上げ、蛍光管リサイクルの現状と課題について整理すると同時に、想定されるリサイクルシステムについて、比較・検討を行った。複雑組成廃棄物である自動車破砕残渣（ASR）を対象に、重金属やダイオキシン類縁化合物、有機スズ化合物等の微量有害物質の測定を目的とした試料調整法を開発し、ASRのサンプリングから測定用試料の調整、機器測定までの過程で生じる試験値のばらつきを検証した。

リサイクル制度の環境経済学的評価として、自動車の解体・破砕作業によって得られる利潤を表す理論モデルを作成した。また、自動車部品の1つである鉛電池について検討し、経済的インセンティブを重視した各種政策手段（税、デポジット・リファンド、補助金）を用いた場合の費用効率性について比較検討した。

結果と考察 =

1) 自然システム循環における有機臭素化合物の動態研究

世界各地の外洋域からカツオを採取し PBDEs の化学分析に供した。分析したほぼ全てのカツオから PBDEs が検出され、その汚染は地球規模で広がっていることが明らかとなった。興味深いことに、東シナ海周辺海域で採取したカツオから比較的高い残留濃度の PBDEs が検出され、本海域周辺の途上国に PBDEs 汚染源の存在することが示唆された。また、アジア-太平洋海域の海棲哺乳類を対象とした調査でも、香港沿岸に座礁したスナメリから、最高濃度の PBDEs が検出された。

また、1972～1998年に北太平洋で捕獲したキタオットセイの冷凍保存試料を用いて汚染の経年の推移を調査した結果、既存 POPs の濃度は 1980 年代初頭で最高値を示し、その後明瞭に低減したのに対し、PBDEs の濃度には 1990 年代後半まで上昇傾向が認められ、その汚染は今後しばらく継続することが予察された。さらに、日本沿岸に集団座礁したクジラや中国で混獲されたイルカでも同様に近年の濃度上昇が認められた。

日本や太平洋外洋域の鳥類を対象とした調査結果では、陸性・沿岸性鳥類から外洋性鳥類よりも高いレベルの PBDEs が検出され、とくに猛禽類のオオタカやオオワシから検出された濃度は、欧米の鳥類における報告値よりも高値を示した。本研究により、PBDEs の陸域環境への流出が継続している、もしくは PBDEs は PCBs に比べ移動拡散しにくい物質であることが示唆された。

2) アジア地域の廃棄物埋立地における PBDEs 検出

アジア途上国の都市ゴミ集積場等における PBDEs の汚染について調査した結果、分析に供した全ての土壌試料から PBDEs が検出され、この種の物質による汚染が途上国にも存在することが明らかとなった。最高濃度（500 ng/g 乾重当り）はベトナム（カントー）の都市ゴミ集積場から検出され、インドやベトナムのゴミ集積場内の土壌から検出された PBDEs 濃度は概して場外の対照地域よりも高値を示した。土壌中 PBDEs の異性体組成に着目すると BDE209 の寄与率が最も高く、高臭素化異性体が卓越していたが、カンボジアやインドの一部集積場では 4～5 臭素化体が比較的高い割合を示した。

3) 残留性化学物質の物質循環モデルの開発と家電リサイクル・臭素系難燃剤への応用

大気への PBDEs 排出インベントリ量は、630～1,650 kg/year と推定された。うち、野外焼却過程が 9 割程度を占めており、これをのぞくと、90 kg/year～157 kg/year と推定された。また野

外焼却過程の同族体分布を見てみると、OcBDEsが支配的な分布であり一般環境中でみられるDeBDEが支配的な同族体分布とは異なっていた。他のライフサイクルにおける排出係数の同族体分布は全てDeBDEが支配的な分布であり、大気へのDeBDE排出量が多かったライフサイクルは、難燃剤の製造過程、次いでDeBDE含有製品の使用過程であった。PBDEsのサブスタンスフロー解析モデルを構築し、大気・水系・土壌への分配を環境動態モデルにより記述した。環境濃度から推計した排出量に比べ1～2オーダー低く、未把握の発生源の重要性が示唆された。

4) リサイクルに係るプロセスの物質収支に関するフィールド研究

自治体大型ごみへの排出実態調査の結果より、多種多様な家電製品が市収集大型ごみや持込ごみとして搬入されていることがわかった。中には、小型家電製品や電池を内蔵したまま排出されている製品も確認された。水銀含有製品の国内フローの解析により、日本において製品由来の水銀は、ライフサイクルを通して年間10～20 t流通しており、そのうち約5 tが蛍光管由来であること、回収される水銀は約0.6 tのみで大半が最終処理・処分されていることがわかった。蛍光管リサイクルの現状は、一部の自治体等で回収・リサイクルが行われているが、全国でのリサイクル率は10%程度と考えられた。回収を行っている自治体でも、回収率は30%程度であり、回収率の向上が重要な課題の一つである。

複雑組成廃棄物である自動車破碎残渣(ASR)には、臭素系難燃剤(PBDEs, TBBPA)や有機スズ化合物が数10～数100ppmのレベルで含まれていたが、シャフト炉式ガス化溶融炉を用いたASRの溶融処理により、その99.99%以上が分解され、排ガスや飛灰、溶融物中の濃度は極めて低値であった。ASRのガス化溶融処理は、臭素系難燃剤や有機スズ化合物の分解制御技術として有効であることが示された。

4) 鉛電池リサイクルの経済評価

鉛電池リサイクルの政策デザインを経済学的な観点から評価するための基礎的研究を行った。理論モデルにより、シュレッダーダストの処理費が上昇するとその発生量は抑制されるものの、有用物価値の低下によっては発生量が増大することを確認した。また、鉛電池リサイクルの政策デザインを経済学的な観点から評価するための実証研究を行い、経済的インセンティブを重視した各種政策手段(税, デポジット・リファンド, 補助金)を用いた場合の費用効率性を明らかにした。

結論 = 社会および自然システム循環における残留性化学物質の挙動を記述するモデル群開発、家電リサイクル法や自動車リサイクル法などの政策評価への応用を主たる目的とした研究を行った。家電リサイクルや自動車リサイクルに深く関連してくる可能性の高いPBDEsについて、アジア途上国の都市ゴミ集積場等を調査した結果、分析に供した全ての土壌試料からPBDEsが検出され、この種の物質による汚染が途上国にも存在することが明らかとなった。残留性化学物質の発生源に関する知見を得ることを目的として、PBDEsのサブスタンスフロー解析モデルを構築し、大気・水系・土壌への分配を環境動態モデルにより記述した。難燃樹脂製造工程や家電リサイクル施設、焼却炉での排ガス濃度測定に基づく排出量推定結果は、これらのモデルを用いて環境濃度から推計した排出量に比べ1～2オーダー低く、未把握の発生源の重要性が示唆された。

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 = 分子インプリント感温性ゲルを用いた土壌洗浄排水中の重金属類
の新規な吸着分離法に関する研究 (K 1 7 3 8)

国庫補助金精算所要額 (円) = 19,769,000 (15 - 17 年度の所要額)

研究期間 (西暦) = 2003 - 2006

研究年度 (西暦) = 2003 - 2005

代表研究者名 = 迫原修治 (広島大学)

共同研究者名 = 後藤健彦 (広島大学)、徳山英昭 (名古屋大学)

研究目的 =

近年、土壌汚染が判明する事例が多発しており、その浄化技術として環境負荷の小さい
新規な分離プロセスの開発が期待されている。本研究は、重金属の新規な吸着材である分
子インプリント感温性ゲルの合成と、これを用いた土壌洗浄液中の有害重金属の分離プロ
セスの開発を目的としたものである。この吸着材は、温度変化によって可逆的に体積が膨
潤・収縮する感温性ゲルに、重金属との相互作用基を分子インプリント法で付加したもの
であり、温度スイングによって鑄型重金属の吸着サイトが形成・破壊することで鑄型重金
属を選択的に吸・脱着できる。温度スイング操作はプロセス廃熱で行えること、吸着材再
生のための薬品等を要しないことから、環境負荷の小さいプロセスの構築が期待できる。

本研究で提案する新規な分離プロセスの構築を目指して、以下に示すような、分離の高
速化、吸着材の高機能化およびモジュール化等に関する検討を 3 年間で行った。

- 1) 銅を鑄型重金属とした分子インプリント微粒子感温性ゲル吸着材の合成 (15 年度)
- 2) ゲル吸着材への銅吸着量の温度依存性および選択吸着性の評価 (15 年度)
- 3) 温度スイングによる吸・脱着平衡および速度の測定と解析 (15 年度)
- 4) 新規なキレートモノマーの開発によるゲル吸着材の吸・脱着性能の向上 (16 年度)
- 5) リン酸配位子を共重合した感温性ポリマー吸着材およびゲル吸着材の開発と吸・脱着
メカニズムの検討 (16 年度、17 年度)
- 6) プラズマ開始重合法による分子インプリント感温性ゲルの支持体への複合化と吸・脱
着特性の評価 (16 年度、17 年度)

研究方法 =

- 1) 感温性成分の *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) とキレートモノマーの 4-ビニル
ベンジルエチレンジアミン (VBEDA) の共重合体である NIPA-VBEDA ゲル微粒子を、NIPA

ポリマーの転移温度以上である 50 の水中でアニオン性反応性界面活性剤を用いた乳化重合により合成した。重合の際、銅をモデル重金属としてインプリントを行った。

2) 吸・脱着試験は回分操作で行った。所定量の乾燥ゲル微粒子吸着材および銅水溶液を試験管に仕込み、乾燥ゲルを十分に膨潤させるために転移温度よりも十分に低い 10 で 1 日置いた。その後、試験管を所定温度の恒温振とう槽に移し、1 日後の溶液中の銅濃度をプラズマ発光分光分析によって測定し、物質収支から吸着量を算出した。また、選択吸着実験には銅、ニッケル、マンガンの金属混合溶液を用いた。

3) 吸・脱着平衡および速度の測定・解析には、エタノール中で合成した塊状ゲル吸着材を乾燥し、粉碎・分級したものをを用いた。吸・脱着実験は 2) とほぼ同様の回分操作で行った。なお、温度スイングは 10 と 30 で行った。

4) 新規なキレートモノマーとして、両末端にビニル基をもちネットワークに架橋的に結合するジ-4-ビニルベンジルエチレンジアミン(DVBEDA)を VBEDA と同様のアルキル化反応で合成した。銅をインプリントした NIPA-DVBEDA ゲルを合成し、温度スイングによる吸・脱着特性および選択性を調べた。実験方法は 2) および 3) と同様である。

5) 種々の共重合率からなる NIPA-co-MEP ポリマーおよびゲルをラジカル重合で合成した。ゲル吸着材への銅の吸着特性は 2) および 3) とほぼ同様の方法で調べた。ポリマー吸着材については、水中での転移挙動から共重合の様子を考察すると共に、吸・脱着のメカニズムを MEP の共重合の様子から検討した。なお、吸着実験は所定濃度のポリマー水溶液を所定量透析膜に入れ、これを所定濃度の銅水溶液中に浸すことによって行った。

6) 本研究で作製したプラズマ開始重合装置は、周波数 13.56 MHz の高周波電源、電源出力の反射波を調節するマッチングユニット、銅製の誘導結合コイルおよびガラストラップ型反応器から構成されている。支持体にポリプロピレン (PP) 不織布 (2×2 cm、厚さ 0.82 mm) を用い、種々のプラズマ照射条件および重合条件でゲルの合成を行い、適切な量の分子インプリント感温性ゲルを支持体上に均一に合成できる条件を調べた。さらに、作製した複合化ゲル吸着材の温度スイングによる銅の吸・脱着特性を調べた。

結果と考察 =

1) 生成する NIPA-VBEDA ゲル微粒子吸着材の粒子径はキレートモノマーの VBEDA 濃度に依存し、濃度 0.6 - 3.6 mol/m³ で合成したゲルの粒子径は 0.16 - 0.52 μm であり、VBEDA 濃度の増加に伴い粒子径は増大した。これは反応性界面活性剤の負電荷が Cu-VBEDA 錯体の正電荷に打ち消され、粒子同士が会合しやすくなった結果と考えられる。

2) NIPA-VBEDA ゲル微粒子吸着材への銅吸着量は温度上昇に伴い増加し、30 以上ではほぼ一定となった。この挙動は、ゲルの膨潤径の温度依存性と対応しており、合成時の大きさと同じになる温度で期待通り吸着サイトが再現されると考えられる。また、温度スイングによる吸・脱着が可能であり、インプリントした銅が選択的に吸着された。

3) NIPA-VBEDA ゲルを用いた吸着等温線はラングミュア式で表せることを見いだした。飽和吸着量 S の温度依存性から、10 および 34 では、キレートの VBEDA と銅はそれぞれ 1:1 および 2:1 で配位結合しており、狙い通り温度により吸着サイトが形成・破壊していることが確認された。吸・脱着速度の解析では、吸・脱着速度はゲル相での拡散が律速であり、有効拡散係数で評価すると、その値は脱着の方が約 60 倍大きく、吸着速度に

比べて脱着速度が著しく大きいことが見いだされた。これは、ゲルネットワークの拡がりという物理的影響よりも、吸着サイトの破壊による錯体形成能の低下によると考えられる。

4) NIPA-DVBEDA ゲルは、温度スイングによるほぼ可逆的な吸・脱着を示し、鋳型に用いた銅の選択性も非常に高いことから、NIPA-VBEDA ゲルに比べて吸着性能が著しく向上したといえる。これは、VBEDA の場合は末端に自由度があるのに対して、DVBEDA の場合はネットワークに架橋的に結合させることで末端の自由度を抑制したことで、狙い通り吸着サイトの形成・破壊がより厳密に行えるようになったためと考えられる。

5) NIPA-co-MEP ゲルについても温度スイングによる銅の吸・脱着、すなわち高温で吸着、低温で脱着が可能であった。リン酸基の解離定数から、吸着実験を行った pH 約 5 では一段解離した MEP と銅が 2 : 1 で相互作用していることが示唆された。一方、NIPA-co-MEP ポリマーは低温で吸着、高温で脱着し、ゲルとは逆の温度依存性を示した。これは、高温でのポリマーの収縮の際に MEP 周りの水分子とともに銅イオンを排除するためと考えられる。ただし、このような特性は MEP 共重合率および溶液中の銅濃度に大きく依存した。

6) プラズマ照射条件（出力および照射時間と支持体への NIPA ポリマーのグラフト量の関係）および重合条件（架橋剤濃度、溶媒等）について詳細に調べ、支持体の PP 上に所定量の NIPA-VBEDA ゲルを一様にグラフトできる条件を明らかにした。複合化ゲルへの銅の吸・脱着特性はこれまでの粒子状ゲルとほぼ同様であった。また、吸着量は複合化してもほとんど変わらなかった。なお、NIPA-DVBEDA ゲルは合成できなかった。この点およびゲルの合成にはエタノール水溶液が好ましいことは今後の課題である。

結論 =

本研究では、環境負荷の小さい重金属分離プロセスの開発を目指して、目的重金属を選択的に温度スイングによって吸・脱着できる分子インプリント感温性ゲルの吸着材を合成し、吸・脱着のメカニズムを明らかにすると共に、高性能化に向けてのキレートの開発を行った。さらに、実用化に必須の支持体への複合化をプラズマ開始重合法により可能にした。今後は、実用化に向けて吸着量の増加についての更なる検討が必要と考える。

研究課題名・研究番号=水蒸気吸引式流出油回収機構の研究開発 (K 1739)

国庫補助金精算所要額 (円) =7,064,000

研究期間 (西暦) =2003-2005

研究年度 (西暦) =2003-2005

代表研究者 = 藤田勇 (独立行政法人港湾空港技術研究所)

共同研究者 = 吉江宗生 (独立行政法人港湾空港技術研究所)

研究目的

流出油による汚染から海洋ならびに沿岸の自然環境を守るためには、流出事故の発生を未然に防ぐことが第一である。しかしながら平成9年に発生したロシア船籍のタンカー「ナホトカ号」による油流出事故や平成14年度にスペイン沖で発生した「プレステージ号」による油流出事故など大規模なものに加えて、国内においても小規模の流出事故は毎年発生しており、事故発生件数をゼロにすることは不可能である。従って万が一事故が発生した際に、環境に対する負荷を最小限に留める効果的且つ効率的な流出油除去並びに環境修復手法を持つことが環境維持並びに危機管理上重要である。

流出油への対処法としては、大きく分けて回収処理、分散剤等化学薬品による拡散処理、および現場焼却などの手法がある。これらの内、分散剤による処理は比較的軽質油に対しては効果があるが、環境温度が低い場合や、重質成分が多くエマルジョンを形成した流出油に対する効果は制限される。現場焼却は安全性や大気汚染といった二次的な問題が懸念される。そのため回収による汚染除去は流出油対策として重要な地位を占めるものである。流出油汚染の回収除去の効率はいろいろな要素に影響されるが、その中で最も重要なパラメータが流出油の粘度である。

海上に流出した油は海水との混合により W/O 型エマルジョンを形成し、非常に高い粘度を示すようになり、現場回収作業は困難を極める。ナホトカ号事故の場合には粘度が 100 万 mPa.s を超えたという報告もある。このように超高粘度になると、一般の流体のように扱えなくなる。従って高粘度流出油を安全かつ効率的に回収除去するためには、回収作業の際、流出油の物理性状を能動的に制御する必要がある。

本研究では作動流体に水蒸気を用いて海上流出油を吸引除去あるいは回収油の改質する方法について研究する。水蒸気吸引式油回収装置では、蒸気噴流による吸引仕事と蒸気凝縮による加熱を同時に行うことができるため、流出油の低粘度化が可能となり、従来不可

能であった超高粘度の海上流出油の吸引除去に有効である。

また重質分を含む流出油は通常内部に油量の倍近くの水を内包することで（体積増加を起こしている。油回収現場では常に貯油タンクの容量に制約があり、エマルジョンを解消して正味の油のみを回収できれば、同一規模の資機材で 2 倍程度の流出油を回収できる。エマルジョンを解消するには、ある種の界面活性剤が効果を持つことが知られているが、温度が低い場合には、反応に長時間を要するため、実用化されていない。本研究の蒸気吸引式では、上述の様にほぼ瞬時に加熱することが可能であり、界面活性剤の反応時間を格段に短くすることが可能となる。このように回収現場においてエマルジョンブレキング等の流出油の改質が可能となることで、回収効率の飛躍的な向上が期待できる。また蒸気吸引式の装置は吸引物を選ばないため、流出油汚染を受けた海岸の砂からの油除去にも活用することができるなど、本研究によってもたらされる効果は大きい。

本研究ではそのような蒸気吸引式油回収機あるいは改質装置の設計に必要な基盤要素技術に関する研究開発を行う。更にそれらの知見を基に実際の油回収装置のプロトタイプを設計製作し性能試験を行い、その有効性を検証する。流出油除去及び回収油の有効的な再利用に関する効果的且つ効率的な技術の開発が重要である。

研究方法

水蒸気駆動のエジェクタを海上流出油による油濁被害の対応に用いることの優位性を確認するために下記に示す項目について研究を実施した。

- (1) 蒸気エジェクタによる流体吸引の基本特性の把握
- (2) 蒸気エジェクタ吸引による重油エマルジョンの性状変化
- (3) 界面活性剤によるエマルジョン分解における支配因子に関する検討
- (4) 蒸気エジェクタによる油汚染砂の洗浄に関する基礎実験
- (5) 蒸気エジェクタ吸引を用いた海上漂流油回収装置の模型実験

(1)は蒸気吸引式流出油回収改質装置を実現する上で必要となる基盤要素技術について研究であり、蒸気吸引式で期待される性能あるいは効果が実際に得られるかどうかを確認するためのものである。蒸気吸引式実験装置を構成し、実際のエマルジョン化 C 重油を吸引及び管内輸送することで、吸引並びに管内流動特性を計測した。蒸気圧力、蒸気流量、吸引圧力、吸引油量、管内圧力損失、管内液ホールドアップ及び温度等の物理量を計測し、蒸気吸引機構の特性把握に努めた。(2)においては水蒸気混合による熱処理によって起きるエマルジョンブレキング効果の確認を行った。試験油内に取り込まれている水の量の変化を測定するとともに顕微鏡観察を行った。その際、界面活性剤添加の効果も合わせて検証した。(3)においては界面活性剤を添加することによって起きるエマルジョンブレイク過程における影響因子を調べた。実験は円筒型スピンドルを持つ回転式粘度計を用いて反応の進行速度を測定した。界面活性剤には PEG-10 laurate、Sorbitan laurate, Diethylhexyl Sodium Sulfosuccinate、DRIMAX1235、NEOS、SC-1000 及び灯油を用いた。更に、基礎実験におい

て得られた結果をもとに、ロータリー型エマルジョン分解装置を試作し、効果の程を検証した。(4)においては、エジェクタが液体のみならず、スラリー等も吸引できることを利用して、汚染砂からの油の分離を試みた。(5)では近い将来の実用化を念頭にプロトタイプのな模型を試作し大型実験水槽において高粘度浮遊油の回収実験を行うことで、蒸気吸引式油回収装置の実際の海での性能予測を試みた。

結果と考察

得られた結果と考察を以下に列記する。

(1) 蒸気エジェクタによる流体吸引の基本特性の把握

蒸気エジェクタによる水、空気、油、砂スラリー等の吸引特性を測定し、基本的な特性を把握した。水蒸気吸引により、エマルジョン化 C 重油の流動性は向上する。このため高粘度性といった従来の回収作業の際の障害因子の克服ができることが分かった。

(2) 蒸気エジェクタ吸引による重油エマルジョンの性状変化

初年度並びに次年度に行った蒸気エジェクタによる重油エマルジョンの吸引実験においてエマルジョンの分解が観察された。界面活性剤を添加した場合および界面活性剤を添加しない場合でも含水率の低下が認められた。しかしながら最終年度に行った(5)の実験ではエマルジョンの分解は見られなかった。両者の違いに関する検証は今後の課題である。

(3) 界面活性剤によるエマルジョン分解における支配因子に関する検討

界面活性剤によって起きるエマルジョンブレイク過程における環境影響因子としては、温度やずり速度が考えられるが、特にずり速度の影響が顕著である。

エマルジョンの分解を一次反応と仮定して、その速度を特性時間により評価すると、特性時間はずり速度の逆自乗に比例する。これはエマルジョンの分解の程度がずりにおける散逸エネルギーの量に比例することを示唆していると考えられる。

ずり速度を制御できるロータリー式の試作装置においてエマルジョンの分解が確認された。

(4) 蒸気エジェクタによる油汚染砂の洗浄に関する基礎実験

蒸気エジェクタは油汚染砂の洗浄にも有効であることがわかった。実験では C 重油で汚染された砂(油/砂比=20%)を蒸気エジェクタ処理することで、残留油分を1%前後まで低減することができた。

(5) 蒸気エジェクタ吸引を用いた海上漂流油回収装置の模型実験

エマルジョン化高粘度油を用いた油水回収実験において、蒸気圧 0.35MPa で 6m³/hr 程度の回収量が得られた。模型縮尺を 1/4 程度と想定しているため、実機では 24m³/hr の油水回収量が予想される。

浮遊油を放水銃等により吸引口近くに寄せることで、50%程度の油水比で漂流油回収

が可能である。

結論

本研究では、流出油回収あるいは処理における水蒸気の利用という新しい着想の有効性について調査研究を行った。特にポンプ仕事と熱供給を同時に行うことができるという蒸気エジェクタの特質を利用して、高粘度エマルジョン化油の吸引除去、エマルジョンの分解について検討した。さらには、被吸引物体を選ばないことを利用して、油汚染砂の洗浄を試みた。一連の検討を終えた現段階で全てが明らかになった訳ではないが、本研究を通して、幾つかのものについては実用化の目処が得られると同時に、流出油事故の際、種々の場面で遭遇する、高粘度、エマルジョン、海岸汚染等の困難を克服するための技術の鍵として水蒸気を使用することの可能性ならびに優位性を示すことができたと考える。

廃棄物処理等科学研究補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = 嫌気性アンモニア酸化型メンブレンバイオリアクターを核とした新規浸出水処理システムの開発と DNA チップを用いた処理水の安全性評価手法の確立 (K1740)

国庫補助金精算所要額 (円) = 60,920,000

研究期間 (西暦) = 2003-2005

研究年度(西暦) = 2003-2005

研究代表者名 = 渡辺 義公 (北海道大学)

共同研究者 = 岡部 聡 (北海道大学)、木村 克輝 (北海道大学)

研究目的

廃棄物管理型処分場から発生する浸出水は、内乱分泌攪乱化学物質 (endocrine disrupting compounds, EDCs) や医薬品由来化合物 (pharmaceutically active compounds, PhACs) など、微量有機汚染物質の主要発生源の一つとなっている可能性があり、浸出水による水環境の汚染が懸念されている。そこで本研究の目的は、メンブレンバイオリアクター (MBR) と NF/RO 膜処理を併用し、廃棄物管理型処分場からの浸出水中の医薬品化合物 (PhACs) およびアンモニア性窒素の高度処理する技術を確立することである。さらに、処理水の安全性 (毒性) 評価を行うために、DNA チップを用いた新規多指標型バイオアッセイ手法の開発を行うことを目的とする。

具体的には、MBR および NF/RO 膜による PhACs の除去については検討事例が決定的に不足しているため、実下水処理場内に設置したパイロットスケール MBR 装置における PhACs 除去性と標準活性汚泥法における PhACs 除去性を比較し、MBR を用いた際の PhACs 除去性向上の可能性について検討した。また、NF/RO 膜による PhACs の除去性についても検討を行った。アンモニア性窒素除去に関しては、Anammox 菌の集積培養方法の確立および迅速なモニタリングツールと成り得る分子生物学的手法 (Real-Time PCR 法等) を開発し、様々な排水処理場の汚泥をモニタリングすることにより、Anammox 菌の集積培養に適した種汚泥の選定を行い、実用化へ向けた集積培養条件を決定し、連続培養系の上向流バイオカラムリアクターを立ち上げた。DNA チップを用いた新規多指標型バイオアッセイ手法の開発に関しては、化学物質のタンパク質変性作用および酸化ストレス作用を持つ代表的な化学物質について検討を行った。これらの化学物質に対する細胞曝露実験条件を決定し、基礎的な遺伝子発現プロファイルの解析を行い、特異的遺伝子マーカー選定のための一連の実験的手法を確立した。

研究方法

標準活性汚泥法を採用している実下水処理場の最終沈殿池流出水を採取し PhACs 濃度を測定した。処理場の最初沈殿池流出水の一部を場内併設の MBR プラントに原水として供給した。本研究では、先行研究例において水環境中で存在が報告されている抗炎症薬や抗癲癇薬などの 14 種類の医薬品を測定の対象とし、MBR における PhACs 除去性と標準活性汚泥法における PhACs 除去性を比較した。

また、先行研究例において水環境中で存在が報告されており、誘導体化-GC/MS 法により測定が可能である 6 種の酸性医薬品 (clofibric acid, ibuprofen, naproxen, ketoprofen, mefenamic acid, diclofenac) を検討対象とし、

NF/RO 膜による除去性について検討した。使用した NF/RO 膜は、ポリアミド製 NF 膜 (UTC-60) および RO 膜 (UTC-70HB, UTC-70UB) である。MBR 処理水 10 L をろ過原水として 48 時間のクロスフローろ過実験を行った。1 種類の膜について、採取時期の異なる試料水を用いた 3 回のクロスフロー実験を行い、これら酸性医薬品の除去性を比較した。

系統解析で検出された既往の ANAMMOX 菌に近縁なクローンおよび *Candidatus Brocadia anammoxidans*、*Candidatus kuenenia stuttgartiensis* に特異的なプライマーを設計し、Real-Time PCR 法により ANAMMOX 菌の 16S rRNA 遺伝子のコピー数の定量方法を検討した。植種汚泥の選定を行うために 14 箇所の下水処理施設から 21 種類の汚泥を採取した。その後、ANAMMOX 細菌に特異的なプライマーセット 809f-1066r を用いて RTQ-PCR 法 (SYBR Green Assay) を適用し、ANAMMOX 細菌の 16S rRNA 遺伝子数の定量を行い、得られた結果を基に植種汚泥を選定した。上向流バイオカラムリアクターには不織布を生物膜担体として充填した (充填率約 5%) 高さ 50.0 cm、内径 4.5 cm、容積 0.8 L の上向流カラムを用いた。植種汚泥には RTQ-PCR 方法で選定した汚泥を用いた。基質として van de Graaf らの培地を参考にした人工無機培地を用いた。リアクターは培養温度を 37 °C、溶存酸素 (DO) を窒素曝気により 0.5 mg/L 以下、pH を 6.8-8.0 に調整し運転した。また、リアクター立ち上げ後、形成した生物膜を採取し、生物膜の細菌群集構造や ANAMMOX 活性の解析に供した。

タンパク質変性作用および酸化ストレス作用を誘導する代表的な化学物質にヒト細胞 (HepG2) を曝露したときに、特徴的に発現する遺伝子を DNA チップ技術を用いて解析した。タンパク質変性作用の代表的化学物質としてフェノールおよびドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、酸化ストレス作用として過マンガン酸カリウムおよび過酸化水素、比較対象として重金属としてカドミウムとニッケルを選択し、対象細胞としてはヒト肝細胞癌由来細胞株 HepG2 を用いた。各物質の曝露時間は 6 時間とし、ニュートラルレッドアッセイを用いた基礎細胞毒性試験を行って、細胞生存率が 60~80% となる濃度を曝露濃度とした。決定された曝露条件下で細胞を培養後、RNA を抽出し、逆転写反応、遺伝子断片の蛍光標識を行ってヒト遺伝子 DNA チップ (8795 個の遺伝子を搭載) 上のプローブとハイブリダイズさせた。得られたデータは解析ソフトウェア Avadis (Strand Life Science) を用いて、遺伝子発現量の数値化および統計学的処理を行った。

結果と考察

MBR および NF/RO 膜による PhACs の除去特性

分析の結果、測定対象とした化合物中、clofibric acid、ibuprofen、ketoprofen、naproxen、fenoprofen、mefenamic acid、diclofenac、primidone、carbamazepine の 9 種類の医薬品が流入下水中から検出された。検討対象とした医薬品は、各処理プロセスにおける除去性によって 3 つのグループに分類された。ibuprofen は MBR と標準活性汚泥法の双方において良好に除去されていたが、diclofenac はどちらの処理法によっても顕著な除去は観察されなかった。また、ketoprofen、mefenamic acid、naproxen、fenoprofen、clofibric acid については MBR における除去率が標準活性汚泥法における除去率に比較して著しく大きくなった。これらの PhACs 除去性は各化合物の構造に大きく影響されていることが示唆された。すなわち、構造中のベンゼン環数が 1 つの ibuprofen については、MBR と標準活性汚泥法は同程度の除去性を示していた一方で、ベンゼン環数が 2 つの ketoprofen、mefenamic acid、naproxen、fenoprofen については MBR における除去性が顕著であった。ベンゼン環とハロゲン基をそれぞれ 2 つ有する diclofenac は MBR および標準活性汚泥法の双方において除去率が極めて低い結果となった。

MBR による除去性が十分でなかった ketoprofen と diclofenac については、MBR 処理水中からそれぞれ 100 ng/L 程度の濃度で検出された。しかしながら、MBR 処理水をさらに NF/RO 膜処理することで、これらの医薬品濃度は検出限界付近まで減少させることが可能であった。MBR 処理水中に残存する ketoprofen と diclofenac 以外の医薬品についても、NF/RO 膜処理によって濃度を大幅に低減させることが可能であった。本実験で得られた各医薬品の除去率と公称脱塩率の間には、直接的な関連性が認められなかった。すなわち、clofibric acid

の場合を除いて、最も脱塩率の低いNF膜(UTC-60)を用いた場合に医薬品の除去率は最も高くなった。NF/RO膜を用いてMBR処理水をろ過する際の医薬品除去率は、一般に除去性能の指標とされている脱塩率のみによって予測することが困難であることが分かった。この原因の一つとして、MBR処理水中の有機物の影響が考えられる。

ANAMMOXバイオリアクターの構築

様々な処理場から採取した汚泥を対象としてRTQ-PCR法により、ANAMMOX細菌の16S rRNA遺伝子コピー数を定量した。また、ANAMMOX細菌の生育には窒素濃度が高く有機物濃度が低い排水が適していると考えられるため、RTQ-PCR法の定量結果と流入原水のC/N比を考慮して植種汚泥を選定した。ANAMMOX細菌の16S rRNA遺伝子コピー数が最も多く(1.61×10^8 AMX-copies/mg-MLSS)、かつ流入原水のC/N比が1程度であった都市下水処理施設の脱窒槽汚泥が最もANAMMOXポテンシャルが高いと判断し、上向流カラム型リアクターの植種汚泥とした。この汚泥を上向流バイオカラムリアクターに植種し、ANAMMOX細菌の連続集積培養を行った。運転開始から29日目においてANAMMOX反応とみられる $\text{NH}_4^+\text{-N}$ と $\text{NO}_2^-\text{-N}$ の同時除去及び硝酸性窒素($\text{NO}_3^-\text{-N}$)の生成が確認され、65日目の窒素除去率は80%(窒素除去速度 $0.2 \text{ kg-N/m}^3/\text{day}$)に達した。ANAMMOX反応確認後の $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及び $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 消費量、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 生成量の化学量論比は過去に報告されている1:1.32:0.26と同様の1:1.31:0.18であった。また、生物膜が茶色からANAMMOX細菌特有の赤褐色に変化したことからANAMMOX細菌の集積が達成されたと判断した。その後、70日目から流入窒素負荷を段階的に上げたところ、順調に窒素除去速度が上昇し、247日目には $26.0 \text{ kg-N/m}^3/\text{day}$ を達成した。これは今までに報告されている世界最高速の窒素除去速度である $9.8 \text{ kg-N/m}^3/\text{day}$ を大きく上回る速度である。

DNAマイクロアレイを用いた新規多指標型バイオアッセイ手法の開発

DNAチップを用いた遺伝子発現解析の結果より、HepG2は化学物質曝露によって明らかな遺伝子発現変動を示し、そのパターンには化学物質によって明瞭な差異が認められた。さらに、未処理対象群に対し2倍以上の有意な発現変動($P < 0.05$)を示した遺伝子の中から、タンパク質変性作用(フェノール、SDS)および酸化ストレス作用(過マンガン酸カリウム、過酸化水素)に対し、特異的に発現したと考えられる30前後の遺伝子群を絞り込んだ。これら遺伝子の機能分類をした結果、タンパク質変性作用では細胞内シグナル伝達および細胞分裂、酸化ストレス作用ではDNA修復および過酸化物質処理に関与する遺伝子が含まれており、これらの遺伝子が両作用を反映するマーカー遺伝子群として有用である可能性が示された。これらの遺伝子発現パターンを重金属であるカドミウムとニッケルの場合と比較した結果、上記の遺伝子のうち、酸化ストレスに関与するマーカー遺伝子群の顕著な発現が両重金属に共通して認められた。また、カドミウムについてはタンパク質変性に関与するマーカー遺伝子群の発現も確認された。さらに、重金属特異的遺伝子として、金属結合タンパク質であるメタロチオネインおよびZinc finger proteinの特徴的な発現が認められた。本研究で確立した手法により、重金属をその毒性レベル(酸化ストレスマーカー遺伝子の発現)及び物質レベル(重金属マーカー遺伝子の発現)で評価可能であることが示された。

結 論

本研究では、実下水処理場内に設置したMBR処理およびMBR処理水をろ過原水とした際のNF/RO膜処理による医薬品除去性について検討した。NF/RO膜処理を導入することにより、MBR処理水中に残存する医薬品濃度を大幅に低減させることが可能であることを確認した。また、一般にNF/RO膜性能の指標として多用される脱塩率は、医薬品の除去性とは必ずしも連関しないことが示された。この理由として、主に微生物代謝産物により構成される高分子量有機物(mg/Lのオーダー)により医薬品が収着される結果、また高分子量有機物がNF/RO膜表面に蓄積することでNF/RO膜表面特性が改変される結果、医薬品のNF/RO膜処理における除去性が影響されると考えられる。次に、最適な植種汚泥の選択、Anammox菌の集積度の迅速かつ有効的なモニタリング手法として16S rRNA遺伝子をターゲットとしたReal-Time PCR法を確立した。このモニタリ

ング手法を用いて、Anammox ポテンシャルの高い植種汚泥を選定し、植種することにより、短時間で上向流バイオカラムリアクターを立ち上げることに成功した。さらにHRTを短縮することでSMPによるANAMMOX活性の阻害を軽減し、窒素除去速度 $26.0 \text{ kg-N/m}^3/\text{day}$ (世界最高速)を達成した。最後に、新規多指標型バイオアッセイ手法の開発に関しては、DNA チップを用いた遺伝子発現解析より、タンパク変性作用および酸化ストレス作用の検出に有用なマーカー遺伝子群を見出し、これらの遺伝子を指標として毒性を評価することが可能であることが明らかとなった。さらに、DNA マイクロアレイによる遺伝子発現解析が、発癌性評価において有用である可能性が示唆された。しかしながら、これまでに解析した化学物質は少なく、今後は発現遺伝子の特異性を評価するために、解析する化学物質の数を増やし、各有害作用物質によって特異的に発現する遺伝子(群)を探索・選定する必要がある。

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 = 素材構成と地域性を活かしたポリエステル廃棄物からの BTX 転換処理技術の開発 (K1510 , K1628 , K1741)

国庫補助金精算所要額 (円) = 20,885,000

研究期間 = 2003-2006

研究年度 = 2003-2005

研究代表者名 = 吉岡敏明 (東北大学)

共同研究者名 = 青木秀之 (東北大学)

研究目的 = ポリエステル類は年間約 200 万トン生産され、様々な材料と混合されて利用されているので、飲料用の PET ボトルのような純品以外のものに対してはリサイクルが難しく、また油化・ガス化も困難なため、その処理技術すら確立していないのが現状である。特にフィルム、テープやプリペイドカード類は無機材料と複合化されているため、熱分解や焼却処理では無機残渣が発生するので最終的には埋立処分に頼らざるを得ず、さらに、埋立後の残渣からの有害物質の溶解・溶出が懸念されている。一方、ポリエステルからは酸性の昇華性物質が大量に生成するため、処理設備の配管類の腐食と閉塞への対策が課題となっている。本研究では、上述した種々のポリエステル材料を埋立処分に廻ることなく効果的に処理するため、ポリエステルの油 (BTX) への転換技術開発と高効率化を図り、その結果として無機残渣を無害化し、原料資源として循環利用することを目的とし、生石灰固定層及び CaO を流動媒体とした流動層を用いて流動層内の移動現象を数値解析し、必要なパラメータである反応速度定数及び反応モデルの提案し実用化に向けた化学プロセスを構築する。

研究方法 = 研究対象とするポリエステル類は、フィルム、テープおよびプリペイドカード類などの無機材料と複合化されたものや衣類や魚網などの素材である繊維である。本提案システムおよびプロセスは、処理・回収コストを考慮するとスモールスケールで国内の適材適所、地域ニーズにマッチングしたものを配置した方が効率的である。本研究では、流動媒体として消石灰を使用するが、本熱分解反応は吸熱反応のため、反応熱を供給する必要がある。フィルム場合は、現存の銀回収プラントに敷設されている燃焼塔を流動層に切り替えることを想定し、単に CO₂ として排出していたポリエステルの BTX として回収するための基礎研究を行った。また、実際に流動層装置を製作し、ポリエステルの油化するための速度解析と反応モデルの妥当性及び最適条件を求め、実プラント設計の指針を得た。

結果と考察 = PET 油化における金属水酸化物および金属酸化物の影響 PET 単体および各種金属水酸化物 (Al(OH)₃ , Ca(OH)₂ , Mg(OH)₂ , Ba(OH)₂) との混合物を熱分解した結果、PET 単体では 400 で昇華性物質であるテレフタル酸 (TPA) が生成したが、Al(OH)₃ 以外の水酸化物を添加すると、その生成は極端に低下した。これは、塩基性の強い水酸化物ほど TPA の生成量は低く、両性金属の水酸化物である Al(OH)₃ は抑制効果を示さないことを示唆している。また、ベンゼンの生成も顕著に増加したことから、金属水酸化物の添加が PET からの油分回収に効果的であることが示された。

PET の熱分解油化に対する水酸化物の塩基性の影響 水酸化物の塩基性が強まる ($\text{Al}(\text{OH})_3 < \text{Mg}(\text{OH})_2 < \text{Ca}(\text{OH})_2 < \text{Ba}(\text{OH})_2$) に従ってベンゼン環回収率は向上し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した時は 66mol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ を添加では 82mol% となった。また、ベンゼン含有率も $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では 84.3mol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ では 93.1mol% に達した。この結果から、高塩基性の金属水酸化物を添加して熱分解することで、高収率・高選択的なベンゼン回収が可能になることが明らかとなった。また、気体生成物については、添加した金属水酸化物の塩基性と水素やメタンなどの可燃性気体の生成量に相関関係が認められ、特に水素の増加が顕著であった。水素の生成量は PET 単体で 0.4mmol% であるのに対して、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加したときは 4.2mmol%、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ では 4.6mmol% となり、PET 単体の 10 倍以上の水素を回収することに成功した。

消石灰を用いた PET 油化における金属酸化物の効果 PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ 及び PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加とともに液体生成物割合が増大し、残渣が減少した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をモル比 10 倍添加した場合の液体生成物の割合は、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{TiO}_2$ では 42.3wt%、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ では 35.8wt% であり、PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 41.6wt% と大きな違いは認められなかった。また、液体生成物におけるベンゼンの選択性もそれぞれ 70.2、75.3 及び 73.9% と高く、 TiO_2 や Fe_2O_3 が共存していても PET/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と生成物の違いは認められず、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が油化に有効であることがわかる。一方、PET/ NiO に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加すると、添加量の増加とともに液体生成物割合は著しく減少し、気体生成物割合が増大した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をモル比 10 倍添加した場合、液体生成物はほとんど見られず、気体生成物割合が 68.2% であった。 NiO を添加した場合、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量の増加とともに CO が減少し、 H_2 及び CO_2 が増大した。これは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の脱水により NiO を触媒とした水性ガスシフト反応が生じ、液体生成物がガス化したためと考えられる。PET に対し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 及び金属酸化物をそれぞれモル比 10、5 倍添加した場合、いずれの金属酸化物を含有しても、水蒸気雰囲気中で熱分解を行うと、気体生成物割合が増大し、残渣割合が大きく減少した。以上より、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いた PET の熱分解では、PET 製品が TiO_2 や Fe_2O_3 を含有していても PET の油化やベンゼン選択性への影響は認められなかったが、 NiO を含有するとシフト反応によりガス化が進むことが明らかとなった。

二段反応器による PET の熱分解 PET の加水分解反応が優先的に進行するように、二段反応器を用いて熱分解を行った。加水分解を優先的に進めることにより、ベンゼン選択性は 78% まで向上し、ベンゼン回収率も約 10% 増大したが、油分収率は減少した。二段反応器では生成物の滞留時間が長いことより、TPA の一部がチャー化したと考えられ、TPA を直ちに生石灰と反応させる必要がある。そこで、反応器全体に生石灰を充填したところ、油分収率は 12.00% と大きく減少した。これは生石灰層上部が 450 であり、中間体である TP-Ca の分解温度は 520 であるため、生成した TPA が TP-Ca として残存したためと考えられる。そこで、一段目温度を 50 ずつ 700 まで段階的に昇温すると、油分の生成は 550 以下で認められ、残存する TP-Ca の分解は 550 以下でも進んだ。このとき油分収率は 26.20% と小さいものの、ベンゼン選択性は 77.2% となった。これより、加水分解を促進することにより、ベンゼン選択性の高い油分が回収でき、PET の油化は 550 以下でも進行することが分かった。

反応速度定数の算出及び反応モデルの提案 PET に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合は、PET 単独の場合よりも活性化エネルギーが低くなり、残渣がほとんど生成しないことがわかった。PET に対する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の添加量が増加するに従い、活性化エネルギーは低くなった。これは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の熱分解から生成する H_2O が多いほど、PET の加水分解が促進されるためであると考えられる。また、TG 実験結果から提案した反応モデルは理想的な条件を仮定しているため、解析結果と熱分解実験結果は収率の点では一致しなかったが傾向は一致した。

小型流動層による PET 熱分解油化実験 流動層により種々の条件下において実験を行った。その結果、反応温度 873K、 CaO 75g、流入速度 0.3m/s (最小流動化速度の 1.5 倍) の条件において最も高いベンゼン収率が得られた。ベンゼンを高効率及び選択的に得るためには、PET から生成した TPA

と CaO の反応が良好に進むこと、つまり TPA と CaO が一様に接触することが重要であることがわかった。

流動層内熱分解反応の解析 TG 実験から得られた反応モデルを TPA と CaO が接触した場合に TP-Ca が生成するように改善し、数値解析的に流動層内での PET 熱分解反応を検討した。その結果、流入速度が大きい程流動状態が良好であり、PET 粒子の昇温が大きく TPA の生成が促進され、TPA と CaO が接触しやすくなるため、TP-Ca の生成も促進されることがわかった。以上の結果から、CaO を添加した PET の熱分解において効率よくベンゼンを回収するには、TPA が良好に CaO と接触するようにしなければならないことがわかった。

結論 = 以上より、流動層による PET 熱分解において効率よくベンゼンを回収するには、TPA が良好に CaO と接触しなければならないことがわかった。そこで、PET 樹脂の熱分解油化においては、PET から TPA を生成する部分と、TP-Ca の生成・分解を行う部分にわたるプロセスが望ましいことが明らかとなった。さらに、石灰の添加は PET からの油分回収に有効であり、二段反応器を用い、加水分解を促進することにより、ベンゼン回収率や選択性が向上した。特に低温度域で加水分解した後に分解することにより、付加価値の大きな油分の回収が可能となった。

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 水ラジカル反応を利用した廃油の再燃料化と低エミッション
燃焼技術の研究開発 (K 1 5 1 1、K 1 6 2 9、K 1 7 4 2)

国庫補助金精算所要額 (円) 35,171,000

研究期間 (西暦) 2003-2006

研究年度 (西暦) 2003-2005

代表研究者名 木戸口善行 (徳島大学)

共同研究者名 三輪恵 (徳島大学)、岩田哲郎 (徳島大学)、佐竹弘 (徳島大学)、田村勝弘
(徳島大学)、逢坂昭治 (徳島大学)、植田浩 (㈱太陽)

研究目的

本研究では、廃油の再燃料化処理を目的とする。これには、再燃料化技術、水エマルジョン燃料の燃焼効率の向上、有害排気物質の抑制が検討課題である。再燃料化技術については、安定な燃焼が可能で低公害な水エマルジョン燃料を製造することを目指す。このため、燃料製造に重要な水と油の混合方法を検討するとともに、混合時に用いる界面活性剤の最適化を行い、燃料構造と燃焼との関連を明らかにする。燃焼効率の向上および有害排気物質の抑制については、拡散噴霧バーナーによる燃焼解析をもとにして最適設計変数を求める。また、水エマルジョン燃料の燃焼による発熱量を調べて燃焼効率を評価する。これらの課題では、水分子の挙動を調べることが重要と考えられる。したがって、水分子の存在が燃料構造および燃焼機構に及ぼす影響を明らかにして、最適燃焼条件、設計要件を見出すことを目指す。研究は 2003 年度からの 3 年計画で行った。

研究方法

研究では、水エマルジョン燃料構造の検討、製造方法の検討、拡散噴霧バーナーを用いた燃焼解析および熱量評価、燃焼装置の設計諸元の最適化などを行った。

燃料構造解析では、動的散乱法により、燃料粒径を測定して、水エマルジョン燃料製造時に水と油を混合させる際の磁場や超音波印加が燃料の微粒化に及ぼす効果を調べるとともに、顕微フーリエ変換赤外分光光度計を用いて水の OH 結合の伸縮方向への振動 (OH 伸縮振動) に対して特定波数の光をあてて、共振を起こしたときの光の吸収スペクトルを解析した。また、微小電極抵抗計により燃料の電気伝導度を測定して、水混合割合を変化させたり、混合時に磁場あるいは超音波を印加したりした場合の燃料の相変化について調べ、燃料の安定性を調べた。

燃焼解析では、拡散噴霧バーナーを用いて水エマルジョン燃料を燃焼させ、火炎温度計測

や排気ガス分析、火炎内燃焼ガス成分分析などを行った。また、カセグレン光学系を用いて火炎内で発生する OH^\cdot 、 CH^\cdot などのラジカル成分の局所時系列計測を行い、火炎中のラジカルの生成傾向を把握した。さらに、火炎上部に置かれた被熱体を加熱して熱量計測することにより燃焼効率を比較した。

拡散噴霧バーナーの最適設計では、市販の流体解析コードを用いた数値計算により、噴霧バーナーの保炎器内のガス流動、火炎温度分布、乱れ強度分布などを求めた。また、実装置では、保炎器への二次空気導入に関して、排気測定結果を評価基準として、最適設計諸元を求めた。

2003年度は、基材燃料を軽油として、水エマルジョン燃料の燃料構造の解析および安定性評価の方法を確立し、基本的な燃焼解析を行った。2004年度は、再燃料化技術に関して、水と油の混合時の磁場印加と超音波印加が燃料の微粒化、分子構造および安定化、燃焼に及ぼす影響を調べた。また、拡散噴霧バーナーの最適設計変数を求めるため、まず数値計算によりバーナーの保炎器への空気導入が燃焼に及ぼす影響について調べた。2005年度は、界面活性剤の一つとして、高分岐ポリマを用い、燃料安定性と燃焼への効果を調べた。また、重油および廃食油を基材燃料とした水エマルジョン燃料の燃焼特性についても調べた。さらに、前年までに明らかとなった、水エマルジョン燃料の燃焼効率向上の要因について、伝熱学的な推定および水蒸気存在により追加された化学反応により実験結果を考察した。拡散噴霧バーナーの最適化については、実験で保炎器構造を変更して、低エミッションのために最適な二次空気導入を行うための設計要件を求めた。

結果と考察

(1)再燃料化技術に関する研究

水エマルジョン燃料の製造では、水と油を攪拌混合する際に磁場を印加する方法と、20kHzの超音波を印加する方法を行った。2つの製造方法で作られた燃料の粒径を計測した結果、超音波印加した場合は、燃料中の水粒子の粒径が小さくなることがわかった。また、磁場を印加して製造した水含有率50%以下の水エマルジョン燃料では、水含有率が大きくなると界面活性剤の吸着が進み、水、油両相の界面エネルギー差が縮小することにより粒径が小さくなる。一方、超音波印加した燃料では、水含有率を変化させても粒径の変化が小さい。燃料のOH伸縮振動を調べると、超音波を印加した場合は、吸収スペクトルが高波数側にシフトする特徴がみられ、超音波により水のクラスターが微細化して燃料中に分散していることがわかり、超音波印加で水粒子の粒径が小さくなることが裏付けられた。

電気伝導度は、磁場印加よりも超音波印加のほうが高くなった。これは、超音波印加した水エマルジョン燃料では、水粒子径が小さいため表面積が増加して電気伝導率が高くなったためと考えられる。燃料製造後の経過時間に対する電気伝導度をみると、製造後数時間では電気伝導度に大きな変化がみられない。しかし、磁場印加では製造後1日で電気伝導度が低下するのに対して、超音波印加では1週間以上電気伝導度が低下せず、油水分離もみられない。したがって、超音波を印加して燃料製造したほうが燃料安定性は高い。ただし、製造後時間が経過して燃料に油水分離の傾向があらわれても、排気ガス成分は変化しない。しかし、時間が経過した燃料では燃焼が不安定になる。

磁場および超音波印加を拡散噴霧バーナーで燃焼させて、排気ガス成分を比較すると、NO_x および CO₂ 濃度に大きな差はみられないが、超音波を印加した燃料では CO 濃度が高くなり、輝炎の発光が少ない。輝炎はすすの燃焼により発生するものであることから、超音波を印加した燃料では水性ガス反応 ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$) が促進されてすす生成が抑えられ、CO の排出が増加したものと考えられる。火炎内のラジカル自発光強度を比較すると、水エマルジョン燃料では OH[•] の自発光強度が大きいことが明らかであった。また、超音波印加燃料では OH[•] や CH[•] の自発光強度が大きくなる特徴がみられ、さらに、磁場印加燃料では火炎の下流に向かって OH[•] の自発光強度が減少してくると C₂[•] の自発光強度が増加するが、超音波印加燃料では C₂[•] の自発光強度は増加しない。C₂[•] は過濃領域で大きくなることを考えると、超音波印加燃料では急速燃焼で過濃領域が少なくなっていると思われる。

新しい界面活性剤として高分岐ポリマを用いたところ、水エマルジョン燃料の粘性を低くする効果がみられた。ただし、燃料安定性は改善せず、活性剤としてさらなる改良が必要である。拡散噴霧バーナーにより、高分岐ポリマを用いた水エマルジョン燃料の排気特性を調べた結果、従来の界面活性剤を用いた場合よりも CO 濃度が低く、また、水含有率を大きくしても CO 濃度がほとんど悪化しなかった。これは、粘性が低下して燃焼改善に効果があらわれたものと考えられる。

水エマルジョン燃料のバーナー火炎の上方に被熱体を置くと、水エマルジョン燃料のほうに被熱体の温度上昇がはやく、被熱体の受熱量が高くなった。これより、水エマルジョン燃料のほうに燃料経済性は良好といえる。この要因については、伝熱学には、燃焼時に発生する水蒸気が被加熱面での熱伝達係数の増加を引き起こしたことが考えられ、さらに、水エマルジョン燃料では、火炎内で水蒸気あるいは OH[•] が多く生成し、高温下で水性ガス反応により生成したガス化成分の燃焼、およびガス化成分と OH[•] や水蒸気との反応で熱量が増加したと思われる。

(2) 燃焼改善に関する研究

本研究で水エマルジョン燃料を燃焼させる拡散噴霧バーナーは、外部混合型で、噴霧ノズルから燃料と高圧の一次空気を別々に噴射し、二次空気導入のための小孔を多数もつ円錐台状の保炎器内で燃料と空気を混合して燃焼させる。このため、保炎器内の混合最適化が燃焼改善対策の一つになる。

数値計算によると、二次空気は火炎が発達する方向に沿うように保炎器に導入する必要があり、火炎を横切る方向に導入すると、火炎内に低温領域ができて燃焼および火炎形成が不安定になること、二次空気導入速度を小さくすると、噴霧ノズル近傍では二次渦により空気導入が行われて火炎温度が高くなるが、保炎器上部では火炎の拡がり狭くなること、燃料の粘性が大きくなると、火炎長が短くなり、保炎器上方で外周部に向かう流れが形成されて火炎の拡がり大きくなることなどが明らかになった。実装置でも保炎器側面に設けてある二次空気導入孔の位置や大きさ、個数などを変化させて排気ガス測定を行い、一次空気と二次空気の流量割合、二次空気導入位置、保炎器に対する総導入空気流量などの設計諸元に対し、最適値を示すことができた。

結論

水エマルジョン燃料の燃料構造の解析および安定性評価の方法を確立し、これらと拡散噴霧バーナーを用いた燃焼試験により、水エマルジョン燃料の特性を明らかにし、低エミッション燃焼の解析を行った。また、水エマルジョン燃料製造技術として、超音波を印加して水と油を混合する方法を適用し、これが燃料構造と燃焼に及ぼす効果を明らかにした。

超音波を印加すると、燃料に含まれる水粒子のクラスターが微細化して水粒子の微粒化効果があり、燃料の安定性も向上することが明らかになった。水エマルジョン燃料を燃焼させると、燃焼が促進されて、すすの燃焼に起因する輝炎の発光が抑えられ、燃料経済性も向上することが示された。この効果は、超音波印加でとくに顕著になる。

水エマルジョン燃料噴霧バーナーの燃焼最適化のために保炎器の構造は重要であり、数値計算および実装置を用いた実験により燃焼を最適化する設計諸元を求めた。

また、界面活性剤は水エマルジョン燃料の安定性向上に必要であるが、燃料の粘性が混合および燃焼に及ぼす影響は大きいため、界面活性剤の最適化により、燃料の粘性を一定に保つことが燃焼装置の最適設計にも必要であることが示唆された。

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=生ごみ処理機の微生物活動評価を通しての再検討

国庫補助金精算所要額 (円) = 27,527,000 円

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

研究代表者名 = 西野徳三 (東北生活文化大学)

共同研究者 = 中山 亨 (東北大学), 邊見 久 (東北大学)

研究目的=われわれはコンポスト化作用が弱酸性条件下で長期間にわたり持続し、微生物基剤 (種菌) を交換する必要がないユニークな生ごみ処理を見だし、「アシドロコンポスト化」と命名していた。しかしながら本技術の学問的裏づけは手薄であり、微生物の評価に着手して、機器との相互関係を総合的に評価する必要があった。

そこで本研究事業の初年度では、本プロセスの経過観察を行い、本プロセスの上に述べた特徴が長期間にわたり持続することをさらに確認するとともに、本プロセスの微生物叢の特徴を明らかにすることを目的とした。その結果、本プロセスでは乳酸菌が主要な微生物として存在するという手がかりをつかんだ。この結果に基づいて第二年度では、複数の方法を用いて本プロセスの微生物叢における乳酸菌の存在をより定量的に把握し、本プロセスが安定に維持される理由を微生物生化学的に明らかにすることを試みた。またアシドロコンポスト化ばかりでなく他社の高速コンポスト化機器についても詳細な微生物評価を行い、相互の結果を比較検討するとともに、得られるコンポストの安全性について考察した。最終年度ではアシドロコンポスト化開始後、微生物叢が乳酸菌を主体とするものに変遷していく過程を解明し、本コンポストプロセス特有の微生物叢の形成についての理解をさらに深めることを目的とした。また、添加微生物の消長を定量 PCR で追跡することにより、アシドロコンポスト化生ごみ処理機の微生物学的な安全性を別の角度から評価した。さらに乳酸菌での発酵製品と考えられる特徴を生かし、同コンポストの飼料としての特性も評価した。さらにアシドロ方式の大型機への利用の可能性も検討した。

研究方法=ほぼ毎日生ゴミが投入されているアシドロコンポスト化装置につき、コンポストの温度と pH および装置から排出される臭気を測定した。アシドロ方式との比較に用いた他社の高速コンポスト化機器としては、4社 (A, B, C, D社; 1日最大処理量 1 kg または 2 kg) のものを用い、各装置に同組成の生ごみを同じ要領で投入した。

採取されたコンポストサンプルから DNA を精製し、これを PCR (polymerase chain reaction) の鋳型とした。PCR は 520F および GC1400R をプライマーとして用いて行った。次いで変性剤濃度勾配ゲル電気泳動 (DGGE) を行い、分離された増幅 DNA バンドについて塩基配列の決定を行った。得られた塩基配列に基づいて、最も近縁な微生物をデータベース検索した。

FISH (Fluorescence in situ hybridization) 解析は蛍光標識プローブ EUB338-FITC [5'-(fluo)GCT GCC TCC CGT AGG AGT-3'] および LAB-Cy3 [5'-(Cy3)GGT ATT AGC AYC TGT TTC CA-3'] を用いて行った。また、定量 PCR には LightCycler 1.0 (Roche Diagnostics)

を使用し、乳酸菌検出用のプライマーには Lac 1 (5' - AGC AGT AGG GAA TCT TCC A - 3') および Lac 2 (5' - ATT YCA CCG CTA CAC ATG - 3') を用いた。

アシドロコンポスト化生ごみ処理機に外部から大量の微生物 (*Bacillus subtilis* と *Pseudomonas putida*) を意図的に添加し、添加微生物の消長を定量 PCR で追跡した。添加微生物と乳酸菌の細胞数を測定するため、各微生物に特異的なプライマーを用いて定量 PCR を行った。

アシドロコンポストの飼料としての特性を評価するため、品質 (栄養成分: 水分, 粗たんぱく質, 粗脂肪, 粗繊維, 粗灰分, リン, カルシウム) および有害物質 (ヒ素, 鉛, カドミウム, 総水銀, 総クロム) について分析を行った。

結果と考察=アシドロコンポスト化プロセスは少なくとも 5 年間以上も基材を追加・交換することなくコンポスト化作用が持続した。コンポストの pH が自発的に 3.5-6.5 付近に維持される点についても、全調査期間中確認することができた。コンポスト化は中性から弱アルカリ性で進行するのが常識とされており、酸性条件下でコンポスト化がこのように長期間にわたり効果的に進行している例はこれまでない。アシドロコンポスト化により得られたコンポストは、こげたようなカラメル様の弱いにおいを有した。アシドロコンポスト化による生ごみ処理装置から排出されるにおいの除去のために、木片に有機資材を加えた脱臭剤が効果を挙げており、臭気発生のほとんどないコンポスト化プロセスとすることができた。

アシドロコンポスト化過程における微生物叢を PCR-DGGE で解析したところ、アシドロコンポストには乳酸菌が長期間安定に存在することが示された。そこで FISH 法によって乳酸菌の割合を調べたところ、乳酸菌は全真正細菌中の約半数を占める主要な微生物であることがわかった。さらに定量 PCR で乳酸菌数の推移を調べたところ、乳酸菌は水分や栄養を得てコンポスト内で活発に活動していることがわかった。アシドロコンポスト中の微生物叢が非乳酸菌から乳酸菌を優占種とするものに変遷するまでには、約 2 週間を要した。

アシドロ方式とは異なる他の 4 社の高速コンポスト化機器を用い、各装置に同組成の生ごみを処理しながらコンポスト中の微生物叢を PCR-DGGE 法にて比較した。その結果、アシドロコンポストからは、BSL 1 (成人に感染の報告がない微生物類) の微生物種しか検索されなかったのに対し、他の 4 社のコンポストからは BSL 2 (中程度のリスクがありガイドラインに沿った取り扱いを必要とする微生物類) の微生物種が検索された。土壌環境や水環境中にも BSL 2 に該当する微生物種は多く存在するが、安全性の面からの比較ではアシドロコンポスト化が最も優れているといえる。また外来微生物はアシドロコンポスト中で増殖できず、その細胞数がコンポスト化の進行とともに減少していくことが明らかになった。このことからアシドロコンポスト化の微生物学的な安全性が強く示唆された。

アシドロコンポストの飼料としての特性を評価した。栄養成分の分析結果からアシドロコンポストは飼料として適したものであることがわかった。有害物質については指導基準値を超えるものはなく、飼料として安全であると考えられた。

神奈川県神奈川漬物工業組合が運営する神漬グリーンリサイクルセンターの密閉型のセミプラントを使用して実験を行った。漬物材料の加工残滓を粉砕器により搾汁して得られる残滓を、日平均で 3.1 から 4.2 t (湿重量) を 200 日間 (日曜日以外の毎日) 投入した。合計 702 t (湿重量) の残滓をアシドロコンポスト化で処理して 30 t のコンポストを得た。この間、コンポストの pH は 3.9-4.3 で推移し、菌やおがくずは一度も交換しなかった。得られたコンポストは非常に良好な堆肥であった。

結論=アシドロコンポスト化は、生ごみのコンポスト化作用が長期間（5年以上）にわたり弱酸性で持続し、微生物基材（種菌）を交換する必要がなく、臭気発生もほとんどないユニークなコンポスト化過程である。アシドロコンポスト化では乳酸菌が主要な微生物群として存在しており、その存在比は全細菌数の 54%にも達する。アシドロコンポスト中の微生物叢が非乳酸菌から乳酸菌を優占種とするものに変遷するまでには2週間程度を要する。乳酸菌を優占種とする微生物叢がいったん形成された後では、外来微生物はコンポスト中で増殖できない。調べた限りでは、良好な分解を示しつつ安定な微生物叢を示すプロセスはアシドロコンポスト化のみであり、微生物学的な安全性の点からもアシドロコンポスト方式の優位性が得られた。アシドロコンポストは栄養成分の点で飼料としても安全かつ有効である。密閉型のセミプラントを使用してアシドロコンポスト化のスケールアップ実験を行った結果、1日4トン程度の残滓の投入は問題なかった。

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：ダイオキシン類汚染水質・土壌の浄化バイオリアクター構築のための研究

国庫補助金精算所要額（円）： 47,226,000

研究期間（西暦）： 2003 - 2006

研究年度（西暦）： 2003 - 2006

代表研究者： 高橋 惇（高砂熱学工業株式会社 総合研究所）

共同研究者： 飯山 登（高砂熱学工業株式会社 東京本店 技術部）

共同研究者： 大塚祐一郎（独立行政法人森林総合研究所）

共同研究者： 片山 義博（東京農工大学 大学院 生物システム応用科学教育部）

共同研究者： 亀山 敏治（環テックス株式会社）

共同研究者： 中村 雅哉（独立行政法人森林総合研究所 きのご微生物研究領域）

共同研究者： 保科 定頼（東京慈恵会医科大学 臨床検査医学講座）

共同研究者： 峯木 茂（東京理科大学 理工学部 応用生物科学科）

共同研究者： 渡辺 一哉（株式会社海洋バイオテクノロジー研究所微生物利用領域）

研究目的：

本研究は、物理化学的浄化手法に比べて低コストで環境調和型の微生物によるダイオキシン類汚染水質・土壌の浄化システムの構築を目指すものである。今までに、毒性が最も高い2,3,7,8-TCDDや2,3,7,8-TCDF等を分解する好気性好熱細菌であるSH2B-J2菌株を獲得・権利化（United States Patent 6,190,903，日米欧に出願中）すると共に、ダイオキシン類浄化処理用バイオリアクターの開発（特開2002-301466）と性能評価を行ってきた。SH2B-J2菌株が高度に塩素化されたダイオキシン類を分解できること、反応初発でダイオキシン類のエーテル結合を開裂することが検証されていることである。しかし、その代謝経路や関与する酵素群の解明はなされていない。現地処理型のダイオキシン類汚染水質・土壌の浄化

システムを実用化するために、0.01 m³ 規模の実証用気泡塔型固定床バイオリアクター、特にヘテロジニアスな汚染土壌のために、独特な前処理装置を試作して、浄化システムとしての能力を評価する。試算では、地処理型の浄化システムとして5 m³/日程度の処理能力が求められる。この目標値を達成するために、酵素培養槽の運転条件を特定するために、実用培地や酸素供給法などの確立を目指す。

研究方法：

SH2B 菌に関する系統発生的な属性およびその性質等の微生物としての基礎的特性を解析する。更に、SH2B 菌体の非病原性、非感染性を確認する。

高度に塩素化されたダイオキシン類を分解する能力を高感度に検出して本研究を効率的に行うために、ダイオキシンアナログの蛍光基質（エーテル部分が開裂すると蛍光を発する基質¹²⁾ 特願 2002-82993) を戦略的に用いる。

ダイオキシン類分解の特徴から分解酵素群の正体を推定した上で、ダイオキシンアナログの蛍光基質と SH2B-J2 菌株の共存培養を TLC 上で行い、濃縮された分解生成物である蛍光スポットを採取して、これらの GC/MS 分析から分解生成物の化学構造を同定する。

¹⁴C に置換された 2,3,7,8-trichlorodibenzo-*p*-dioxin (¹⁴C -TCDD) および 2,3,7,8-trichlorodibenzo-*p*-dioxin を基質として、SH2B-J2 菌株由来の細胞粗酵素との共存培養による分解生成物から、ダイオキシン類の代謝経路を特定する。

SH2B-J2 菌株の密度増加のための菌体固定化法、実用的培地、ならびにその添加方法等の検討を行う。更に、実用化を目指すために、0.01 m³ 規模の気泡塔型培養槽を設計・試作し、装置スケールアップを目的とした所要送気量に関する設計諸元を特定する。

0.01 m³ 規模の気泡塔型培養槽の特性を用いた SH2B-J2 菌株の糖分解特性から、槽内の微生物反応の動特性を説明できるエンジニアリングモデルを構築する。

ダイオキシン類汚染土壌・底質を構成する粒度ごとのダイオキシン類付着濃度の評価からその必要性を検証した上で、処理対象汚染土壌・底質を減容すると同時にダイオキシン類濃度を濃縮する前処理装置を試作する。

前処理装置と気泡塔型培養槽の連動操作により、SH2B-J2 菌株を用いたダイオキシン類汚染土壌・底質の浄化性能を検証する。

経済的有意性の評価から、ダイオキシン類汚染処理ビジネスの可能性を検討する。

結果：

SH2B 菌は、SH2B-J1 菌株、SH2B-J2 菌株、ならびに SH2B-J3 菌株から構成されている。SH2B-J1 菌株にはダイオキシン類の分解能は認められなかったが、SH2B-J2 菌株および SH2B-J3 菌株には分解能が認められた。16S rDNA 配列の解析から、SH2B-J2 菌株は油田から単離される好気性好熱菌 *Geobacillus thermodenitrificans* に近縁であることが判明した。4 塩素化以上のダイオキシン類混合液を対象とした細胞膜粗酵素の分解活性には温

度依存性，反応時間依存性，ならびに pH 依存性が認められ，細胞膜粗酵素の重金属耐性に関する MIC の存在を特定した．SH2B-J2 菌株の病理学的安全性を検証し，ダイオキシン類の微生物浄化に適用できる微生物であることを検証した．

SH2B-J2 菌株由来の細胞膜粗酵素にはダイオキシン類の分解活性が認められた．ダイオキシン類の減少速度が初期のダイオキシン濃度に比例して増加する（濃度依存性）を確認した．SH2B-J2 菌株由来の細胞膜粗酵素と蛍光アッセイ基質の反応生成物を GC/MS 法で分析した結果，4-methylumbelliferone が検出された．エーテル開裂は還元的反応であり，質量分析でメルカプツール酸結合体と推定されるピークの存在を確認したことから分解酵素の正体は glutathione-s-transferase (GST) の抱合体である可能性が高い．SH2B-J2 菌株由来の細胞膜粗酵素の酵素は GST である可能性が高い．分解・代謝産物は極性が高いことから，代謝物の分離分画として水層側に注目し，2-プロパノール/酢酸/水を TLC の展開溶媒を特定した．塩素化ダイオキシン自身である ^{14}C -TCDD の TLC 法分析で分解・代謝中間体と思われるスポットが認められた．

ベクター-charamid9-28 で同様に 10~24 kbp のゲノムをシャロミドに挿入して DNA ライブラリーを作製し，プラスミド pUC119 由来の lac プロモーターと共に大腸菌 XL-1 blue に形質転換を行った．蛍光を発する個体の再現は取れなかつたがクローニングおよびスクリーニングの方法がほぼ確立された．二次元電気泳動法によるタンパク質の網羅的解析により，PCDD 分解時に特異的に増えるスポットを見出し，アミノ酸配列解析，Data Base を使用した similarity search から，ダイオキシン類の分解に関わる膜タンパクや GST を取得する技法を確立した．

培地単価の安い実用的な培地として Corn Steep Liquor (CSL) を特定した．CSL は SH2B-J2 菌株がエネルギー源とするリンゴ酸と乳酸を豊富に含有し，K，P，Mg に次いで Ca，Fe，Zn などの金属元素を塩化物や硫酸塩の形で含有している．SH2B-J2 菌株の培養における CSL の最適培地濃度は，0.01% ~ 0.1% の範囲であることを特定した．流加培養法の適用可能性を検討した結果，12 時間ごとに新鮮培養菌株 10^8 個/mL および CSL の 0.1% 水溶液を培地として添加することで，120 時間 10^7 個/mL の生存個数濃度が維持できた．

0.01 m³ 規模の培養槽によるダイオキシン類浄化システムを設計・試作した．65 の清水における培養槽内の気泡流動はスラグ流動域にあり装置内全体の攪拌・混合が認められた．「BOX」型ドラフトチューブに関する通気特性の実験式を得た．スパージャやノズルを用いた散気管と同等の送気量に関する寄与係数を得た．装置スケールアップに用いる（総括容量係数×培養容積）と（送気量）の相関式を得た．2 L 容量のジャー型ファーマンタを用いた流加培養の最適条件から，送気量に関する相関式の妥当性が検証された．送気量と生存個数濃度は比例するが，送気動力あたりの生存個数濃度（培養成績係数と

定義)は低下するため、設計には総括容量係数 20 h^{-1} 以上を採用する。3 方程式からなるエンジニアリングモデルを構築した。0.01 m^3 規模の気泡塔型培養槽を用いた SH2B-J2 菌株の糖分解特性のシミュレーションで、微生物個数濃度の時間変化と良い一致を得たことから、本エンジニアリングモデルの妥当性が検証された。エンジニアリングモデルを用いた感度解析から、基質消費係数は $10^{-9} \sim 10^{-10} [1/\text{h}/\text{個}/\text{mL}]$ 、溶存酸素消費係数は $10^{-10} \sim 10^{-11} [\text{kg}/\text{m}^3\text{h}/\text{個}/\text{mL}]$ の範囲にあること、SH2B-J2 菌株の平均世代時間は 6.9 ~ 7.6 分であることが解明された。微生物増殖阻害に対する基質消費速度の寄与率の感度解析から、SH2B-J2 菌株の増殖阻害を支配する主要因は溶存酸素消費速度であることが解明された。

ダイオキシン類汚染土壌・底質におけるのダイオキシン類の局在性を確認した、ダイオキシンの毒性等量で砂礫に約 5 ~ 8%、シルトに 92 ~ 95% が付着している。ダイオキシン類汚染土壌・底質をスラリー状にして SH2B-J2 菌株との共存培養 (72 時間) を実施した結果、約 30% のダイオキシン類が分解することを確認した。しかし、SH2B-J2 菌株が焼却飛灰中では生育できないこと、汚染土壌の pH を中性に近づけ 6.5 の環境条件下で、理想的には 50% 程度のダイオキシン毒性等量の減少が期待できることを明らかにした。SH2B-J2 菌株のダイオキシン類分解能を保存する担体として Yeast Extract を特定し噴霧乾燥温度が低温ほど高い分解能を確認した。菌抹の添加量依存性から 2,3,7-TCDD の 50 ~ 100 ng/mL の範囲では、培地 1 L あたり 10 g の菌抹の添加濃度で最大の分解活性を示した。少なくとも 10 ヶ月の菌抹保存性が確認された。

ダイオキシン類汚染土壌・底質の浄化処理に関する事業採算性を浄化処理単価 10 万円/トン以下で評価すると、汚染土壌 100 トン ~ 4,000 トンの市場に適用できる可能性を明らかにした。

現地処理型浄化システムの構築を目指した前処理装置と気泡塔型培養槽の連動でダイオキシン類汚染土壌に含まれる重金属イオン濃度の測定を含む生育条件の事前確認の重要性が確認された。摩砕処理で汚染土壌から砂礫とシルトリッチ成分に分級することが、処理対象の汚染土壌の減容に役立つことが確認された。なお、前処理装置および気泡塔型培養槽の連続運転性能を検証した。

以上

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 = 医療廃棄物の戦略的マネジメントに関する研究

国庫助成金精算所要額 (円) = 40,832,000

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

代表研究者名 = 田中勝 (岡山大学)

共同研究者 = シェクダール・アショク (岡山大学)、青山勲 (岡山大学)、吉良尚平 山本秀樹 (岡山大学)、保科定頼 (東京慈恵会医科大学)、高原成明 (株式会社コシダテック)

研究目的 =

ダイオキシン類対策特別措置法の厳格適用により医療廃棄物の院内焼却処理がほとんど無くなった。その結果、外部委託処理に頼らざるをえなくなってきており、廃棄物処理費用が増大傾向となっている。また、医療廃棄物の中の感染性廃棄物は、その定義・分別・処理基準が色々と解釈され、各病院で多様な分類、処理が行われている。このような医療廃棄物を合理的かつ適切に処理する為、科学的根拠に基づき医療機関ごとの事情に応じた医療廃棄物処理マニュアルが必要である。本研究ではそのようなマニュアル作成の為にガイドラインを作成する。また、医療廃棄物のその特殊性を鑑み、自治体の焼却施設への受入れ、医療関連メーカーの拡大生産者責任、海外での取組み等を踏まえ、日本における医療廃棄物の戦略的マネジメントの施策を提言する。

研究方法

国内外の医療廃棄物に関する現状調査

国内外の文献調査。医療機関・自治体・医師会へのアンケート調査。医療機関へのヒアリング。海外現地調査。国際ワークショップの開催。

院内マニュアルのためのガイドラインの作成

の結果を踏まえてガイドラインの作成。

ガイドラインによるモデル試験

ガイドラインに則り、廃棄物の重量測定を含む現状チェックをした後、改善案の提案を行った。病院経営方針も考慮し既存の院内マニュアル改訂後、講習会を開催、マニュアルの内容と廃棄物処理法の排出者責任の強化について解説し、関係者の意識向上とマニュアル

の内容の周知徹底を図った。

医療廃棄物に係る拡大生産者責任（以下 EPR）に関する研究

生産者である医療関連メーカーが、どの程度、製品等の設計段階で、製品や容器包装等の長期使用や再使用又は再生利用、適正処理が出来るように工夫や資材の選択をすること等に取り組んでいるかをヒアリングとアンケート調査をした。また、医療機関に EPR に関するアンケート調査を行った。

医療廃棄物の生体影響評価と医療廃棄物処理への HACCP(危害分析重要管理点)導入について

(1)医療廃棄物による生体影響を評価する手法として、活性酸素酸化的ストレスに着目しカタラーゼ変異株大腸菌を使ったスクリーニング法の開発を行った。カタラーゼ活性の低い大腸菌への増殖抑制評価の度合いを評価することにより、酸化的ストレスを評価した。(2)医療廃棄物処理への HACCP を廃棄物管理に応用することを検討した。

医療廃棄物中間処理の安全性評価に関する研究

中間処理残渣とモデル医療廃棄物に、2 種のモデル病原菌（枯草菌および酵母菌）を散布、実験室での中間処理を施して、その処理残渣の安全性評価を行った。医療廃棄物焼却後の底灰および飛灰の粒径分布、重金属の物理化学的存在形態、粒径別の重金属濃度の化学的分析を行った。

新たな廃棄物(DNA 廃棄物)への対応

DNA 廃棄物処理の現状と課題の整理を行った後、DNA 廃棄物の細胞増殖への影響試験、DNA 廃棄物の不活性化試験を行った。

結果と考察 =

医療機関のアンケートより、感染性廃棄物処理は、外部委託処理 98.9%、院内焼却処理 4.2%、自治体施設処理 2 件。全国の感染性廃棄物処理費用の平均は 160 円 / kg。20 病院のヒアリングより感染性廃棄物排出量 0.01 ~ 1.14kg/day/床、全廃棄物排出量中の感染性廃棄物の割合 11.3 ~ 75%、感染性廃棄物の処理費用 65.76 ~ 283.33 円/kg。処理費用の契約内容としては、重量 3 件、容量 10 件、定額 3 件となっており、定額制・容量制では感染性廃棄物の割合が 35%前後と高い。自治体アンケートより、感染性廃棄物を受入れている自治体は 4%、受入れていない自治体 92%。受入れない理由としては、「感染の恐れがある」、「処理できる施設がない」といった理由で 5 割強を占めている。医師会アンケート調査によれば、36%(14 件)の医師会に医療廃棄物の検討部会が存在し、2 件の医師会でガイドラインを作成している。また医療廃棄物の講習会を開催している医師会は 7 件存在。海外調査より、ドイツは感染症患者の血液等が付着したもののみを感染性廃棄物と定義しており、感染性廃棄物の割合が 3%以下と非常に少ない。逆にイタリアでは、医療機関以外から排出される血液等が付着したものまでも感染性廃棄物とする定義の拡大傾向があった。この定義についての医療機関への意識調査では、ドイツ式 12%、イタリア式 43%、現状のまま 42%と

なっている。処理に関しては、フランスでは発生源で滅菌しその後埋立処分であるが、スイス・ドイツ・イタリアでは自治体処理施設にて焼却されている。医療機関への意識調査でも自治体処理を期待するが41%と最も高い。また、フランスのリヨンやスイスのジュネーブでは、放射性廃棄物のクリアランスレベルを導入していた。

ガイドラインを作成、岡山労災病院でモデル事業を実施し、岡山市および周辺の総合病院の廃棄物の重量を比較した。感染性廃棄物の比重は、一般に考えられている値(0.2kg/L)よりも比重が小さく(0.14kg/L)、感染性廃棄物の適切な分別を行うことにより、感染性廃棄物の減量化、廃棄物処理のコストの低減が行えることが示唆された。モデル事業を通して得られて知見をガイドラインにフィードバックし、ガイドラインの改善に繋いだ。

医療メーカーでは、医療製品は安全性、経済性が重視されており、環境配慮の取組みは遅れている。しかし、企業は社会的責任により、自主的に目標を持ちそれに向け取り組んでいる姿勢が窺える。医療業界におけるEPRの普及について、「普及すべき」82%、「わからない」15%、「必要ない」2%。普及で期待する事項として「メーカーによる引取り」273件、「収集運搬の容易化」174件、「リサイクル素材の利用」209件、「分別しやすい表示」140件。EPRに関して医療機器メーカーに求めることは、「医療機関のニーズを聞くこと」294件で最大。

(1) 電磁波滅菌処理を行った後の医療廃棄物の処分残渣の安全性を評価した。水・エタノール抽出を行った残渣の場合にはカタラーゼ活性による差がみられた。一方、アセトン、ヘキサン抽出の場合には差がみられなかった。(2) 某自治体病院の内視鏡室において廃棄物の危害分析を行い、危害に応じて分別の方法を変更したところ、感染性廃棄物の減少(22%)がみられた。

医療(感染性)廃棄物中間処理残渣の安全性について、バイオアッセイによって毒性評価を、中間処理後の微生物の残存性については、バイオハザードの評価を行った。微生物の残存性の面では焼却処理が最も優れていたが、処理残渣の水抽出および有機溶媒による抽出液をバイオアッセイに供したところ、有害性についてポジティブの結果が得られた。非焼却処理ではこれと逆の結果が得られた。焼却処理では減容性と滅菌性では高い評価が得られたが、有害化学物質の存在が検出されることになった。非焼却処理では、十分な時間をかけた滅菌を行わないと、細菌類が残存する可能性があることが分かった。

ヒト、ラット、大腸菌に共通する塩基配列から合成したオリゴDNAはたんぱく質翻訳を強力に推し進め、細菌特有の塩基配列からのオリゴDNAはたんぱく質翻訳を阻害する結果が得られた。オートクレーブ処理は、DNAが熱安定性のため無効であり、次亜塩素酸による薬液処理は一時的に不活性化させるが、可逆的反応のためDNA分子は元に戻ってしまう。触媒反応を利用した不活性化処理は不可逆的反応であった。

結論 =

廃棄物処理に関しては、安全性、環境負荷、費用負担はトレードオフの関係にあり、

そのバランスを取ることが非常に重要である。当ガイドラインの現状チェック及び組織方針に則り院内マニュアルを作成することが、このバランスを確保するのに寄与することができる。コストに関しては、重量契約と厳密な重量測定よりコストカットが可能であることが示唆された。EUの多くの国では感染性廃棄物の自治体への受入は一般的であり、例えば日本においても県内に民間の処理施設がないような場合は、自治体への受入を検討する必要がある。

医療機関のEPRへの期待は大きいですが、それぞれの製品や企業で、取組み方やその背景、問題点等は様々である。企業の取組みを推進させるためには、それらの製品にあった安全性や経済性、法律・制度の問題の解決が望まれており、関係各社のコミュニケーションが重要である。

(1)カタラーゼ変異株大腸菌を使ったスクリーニング法の詳細なメカニズム等が未解明であることもあり、引き続き生態影響評価のスクリーニング法の検討が必要である。(2)内視鏡室で発生した廃棄物のみの検討であったが、廃棄物の減少が明らかに見られた。今後は、他の病棟等での検討とガイドライン、院内マニュアルへどのように組み入れるかが課題である。

感染性廃棄物の処理は、滅菌、減容率の観点から焼却が最も優れている。焼却残渣中に有害化学物質も存在するので、最終処分場の負荷を考慮した処理方法の選択も考えられる。

今後、組み換え動植物の廃棄遺体、組み換え核酸、遺伝子増幅物、合成核酸などの増加が考えられるが、on site 処理としては触媒反応を利用した不活性化処理が必要である。また、分別管理した後に感染性廃棄物と共に処理を行うことも考えられる。

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 = ビジネススタイルの相違による廃棄物排出抑制及び再生利用促進
効果の検証と変革のための成立要件に関する研究 (K 1 7 4 6)

国庫補助金精算所要額 (円) = 17,089,000

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

研究代表者名 = 乙間 末廣 (北九州市立大学)

共同研究者名 = 村田 朋美 (北九州市立大学) 二渡 了 (北九州市立大学) 松本 亨 (北九州市立大学) 森 保文 (国立環境研究所)

研究目的 = 本研究は、製品売り切り型ではない製品ライフサイクル管理形態をとるビジネススタイルを対象に、廃棄物の排出抑制効果及び再生利用促進効果について実データをもとに検証し、そのボトルネックと成立条件を明らかにすることを目的とする。このためには、既存のビジネススタイルを体系的に整理するとともに、それらが環境負荷削減に寄与する条件と削減効果を検証する。さらには、環境負荷削減効果と事業者・消費者メリットを両立させるための製品設計、社会システムのあり方についても一体的に検討する。

研究方法 = 本研究は3年計画であり、全体の研究手順は以下の通りである。

まず、既存のサービス提供型ビジネススタイルおよびその類似モデルの廃棄物排出量と再生利用量を把握するための調査を行う。従来の典型的な製品売り切り型ではない製品ライフサイクル管理形態をとるビジネススタイルの事例を調査、収集する。対象項目は、ライフサイクル全体からの廃棄物排出量と再生利用量 (製品及びリユースを含む) および二酸化炭素排出抑制効果が中心となる。対象ビジネススタイルは、サービス提供型ビジネスと言われるリース、レンタル、シェアリング、リユース、一部の通販、使用後の返却券つき製品等とその支援事業とする。調査方法はヒアリング及びアンケート調査を主とする。また、ライフサイクル全体からの廃棄物排出量削減の可能性を探るための調査もあわせて行う。

次に、上記により収集したデータに基づいたライフサイクルシミュレーションによる環境及び経済評価を行う。これにより、リース/レンタル型のビジネススタイルへの移行によるメリットを事業者、消費者、社会全体について定量的に推定し、ビジネス成立の条件やボトルネックを明らかにする。

成立要件としては、多くの要素が関与する消費者の受容性が重要であるので、消費者を対象としたアンケート調査を実施し、ニーズの普遍性と個人属性による特性を把握する。その際、現状分析のみならず将来的なライフスタイルや世帯構成等の変化を踏まえて将来

を展望する。

内容、結果及び考察 = 研究期間の3年間で実施した内容および結果は以下の通りである。

(1) 機能提供型及びサービス提供型ビジネスの類型化のための文献・ヒアリング調査

文献・ヒアリング調査から、製品寿命が長く、かつ比較的高価な製品は中古品としての市場価値があるため、特に個人を対象としてリユース市場を形成し易く、製品の機能提供を目的とした維持管理ビジネスが成立しつつあることが明らかになった。一方ではカーシェアリングやコーポラティブハウスといった複数人の共同利用も模索されており、一部でその成功事例があることも分かった。これらの調査により、ビジネスモデルの類型化のための視点を導き出した。

(2) 製品提供形態に関する消費者及び事業者の意識アンケート調査および分析

消費者向けには、製品特性及び製品提供形態を分類軸とした製品のポジショニング分析と、製品提供形態への消費者意識に対する因子分析を行った。その結果、製品の寿命、買い換え年数、機能性能や環境性能の重視度、再使用品への抵抗感といった側面と、製品提供形態への受容性との間の関係性を導いた。消費者意識の因子分析では、性別と年齢階層、環境意識によって大きな違いがあることが分かった。事業者向けには、環境配慮製品の購入や取り組み、事業者ごとの製品購入における判断基準や購入形態、今後利用したいサービスなどについて質問した。その結果、CSR やグリーン購入などの環境配慮行動に対して一定の関心を払っているが実際の取り組みは少なく、意識と実際の購入行動に違いが見られ、企業に具体的な行動を促す施策の必要性が示された。さらに、カーシェアリングの受容性調査も実施した。

(3) 既存のサービス提供型ビジネススタイルのライフサイクルシミュレーション

どの事例も従来の製品売切り型の場合より、二酸化炭素排出量、廃棄物発生量において優れているが、その効果は一様でない。例えば、明かり提供サービスは廃棄物発生量の削減に大きな効果があるが二酸化炭素排出量削減にはほとんど効果がない。一方、パンチカーペットのレンタルサービスは二酸化炭素排出量及び廃棄物発生量の双方にある程度の削減効果が見込める。これらのことから、製品製造時と使用時のエネルギー使用量の比が、ビジネススタイルを変換したときの二酸化炭素排出量削減効果を決定する要因であることが分かった。廃棄物発生量を抑制する要因は、使用後の製品をいかに効率良く回収しリユース、リサイクルするかである。この点で、ビジネススタイルをサービス型に変換し、サービス提供企業が製品の維持管理、廃棄責任を負う効果は大きい。

(4) 賃貸マンションを想定した太陽光発電システムのエネルギー収支と経済性評価

賃貸マンションはリース・レンタルの典型例であるが、廃棄物削減、省エネルギーの観点から検討されることは少なく、また太陽光発電パネルをセットで導入するという事例も稀有である。発電実績データに基づくと、太陽光発電システムは2.3年で製造時に投入したエネルギー分を回収することができ、また、太陽光発電システムの設置に伴う家賃付加額を適切に設定することにより、オーナーと居住者の双方に経済的メリットのあることが示された。このことは環境(社会)・オーナー・居住者の3者でWin-Winの関係が構築できることを意味し、今後、このモデルが広く普及する可能性を秘めている。なお、分譲マンションへの設置は賃貸マンションへの設置に比べて普及は限定的と推測された。

(5) 家庭用コジェネ機器等の一括パッケージリース事業の可能性評価

環境負荷低減型の家庭向けサービサイジングとして、「太陽光パネル・ガスコジェネ・ガス床暖房」を一括パッケージとして導入することの可能性を検討した。この場合、家庭での電力使用量の82%（うち太陽光は38%）、温熱使用量の79%を本パッケージによって供給でき、一次エネルギーの消費量は熱量ベースで72%、CO₂排出量は67%に低減される。一方、経済性評価では、初期投資回収期間が通常の機器のリース・レンタル事業者が設定する期間より相当長いことが分かった。リース・レンタル等のビジネススタイルが普及するには受容性を検討する必要がある。ここでは、家庭用エネルギー関連施設を対象品目としてアンケートを実施し、選択型コンジョイント分析により購買選択行動におけるコスト・環境性能の影響を明らかにした。加えて、集合住宅所有者や居住者を対象に、一括パッケージの受容性についてWEBアンケートを実施し、リース事業の可能性と今後の課題について検討した。

(6) 高齢者施設への燃料電池及びガスコジェネのリース導入に関する検討

燃料電池及びガスコジェネのリース導入効果を検討するため、北九州市内の11ヶ所の施設について、エネルギー使用機器、使用量、使用パターンを詳細に調査した。新規に導入する機器を施設全体のエネルギー源とするか主に給湯機器に代替するかでその効果は異なるが、最大で十数%の省エネを見込めることが判明した。しかし、導入コストが高価であり、現状では各施設とも導入できないとの判断で、導入を検討するには50~60%の補助が必要であるとした。これらの機器については、技術開発によるコストダウンが望まれる。

(7) コンピュータサービスのアウトソーシング

コンピュータのアウトソーシングは、サービサイジングのひとつの例である。本研究では中堅・中小企業に関連が多い、ハウジングサービス、ホスティングサービスを取り上げ、コンピュータサーバーを各社の社屋内に置く場合と、データセンターに置く場合を比較して、セキュリティ、リスク対応、サービスの品質、運用管理、コスト、環境影響の各項目別に半定量的なメリット、デメリットを明確にした。また、ハウジングサービス、ホスティングサービスを特に中小企業が利用するためのわかりやすい支援ツールを作成した。

(8) 化学物質の管理に及ぼす効果

製品含有化学物質管理に関する行政や業界団体の取り組みが活発になっている。JGPSSI（グリーン調達調査共通化協議会）がガイドラインを発行し、さらには、電子・電気機器の特定の化学物質の含有表示方法に関するJIS規格（JIS C 0950:2005）も発行された。これらの資料を参考に、製品のライフサイクルフローにおける化学物質の移動及びその含有情報の扱いについて整理し、これを基に、製品ライフサイクル管理型ビジネスで対象とする製品に関する化学物質の移動及びその含有情報の扱いをまとめた。両者を比較することによって、後者での化学物質管理において具体的にどのような局面で有効となるのかを検討した。

結論 = 先駆的なサービス提供型ビジネスモデルについて検討をしたところ、いずれの場合も環境面からの効果は十分期待できるが、消費者と事業者の経済的収支はビジネスモデルの個別条件によって異なる。社会的な普及・定着を図るには、コスト面から消費者と事業者を受容される仕組みを構築することが重要であり、本研究はその可能性と課題を示した。

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 = 下水処理場をモデルケースとした太陽光利用水素生産システムの構築

国庫補助金精算所要額 (円) = 58,940,000

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

研究代表者名 = 田路 和幸 (東北大学)

共同研究者名 = 山崎 仲道 (東北大学)

浅賀 喜代志 (帝京科学大学)

西岡 守 (阿南高専)

土屋 範芳 (東北大学)

井上 千弘 (東北大学)

井奥 洪二 (東北大学)

山崎 友紀 (大阪府立高専)

花田 智 (産業技術総合研究所)

岸本 章 (日鉄鉱業株式会社)

伊藤 信幸 (JSR 株式会社)

府高 三千夫 (武蔵野環境整備株式会社)

研究目的 =

これまで長年にわたって、太陽エネルギーを利用して水を分解し水素を製造する研究が精力的に進められてきたが、未だ実用レベルには程遠い状況にある。我々は硫化物イオンを用いた光分解反応により、より小さい光エネルギーで水素製造が可能となることに着目し、それを実現させるストラティファイド硫化物光触媒を開発し、実用レベルの水素発生を達成した。本研究では、全国ほとんどの都市に存在する下水処理場をモデルケースとして、下水汚泥の減量化と有害廃棄物の排出抑制を図りつつ、処理場に流入する硫黄を循環利用しながら太陽光を用いたストラティファイド光触媒による硫化物イオンからの水素生産を行う連続プロセスを基本設計し、もって循環型社会形成の一翼を担うエネルギー生産 / 廃棄物排出抑制システムを構築することを目的とする。具体的には、高効率水素生産プロセスの確立、硫化物イオン再生、システムの最適化を柱として要素研究を展開する。

研究方法 =

本研究組織は素材工学、材料化学、無機化学、生物工学、プロセス工学、環境工学の各部門の研究者、技術者を結集した構成からなり、以下 3 項目の実施を通じて太陽光利用水素生産システムの構築をめざしたものである。各研究者が分担する内容は以下の通りである。

高効率水素生産プロセスの確立:液相反応により Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒粒子の大量合成を行い、安定した品質の触媒粒子製造技術を確立する [岸本担当] この触媒粒子を透明樹脂中に固定化した薄膜を作成し [伊藤担当] 硫化物イオンを含む弱アルカリ溶液中で太陽光照射により水素生産を行い [田路担当] その結果を触媒粒子と薄膜の製造にフィードバックして、高効率水素生産プロセスの確立を行う。

硫化物イオン再生:水素生産の過程で副産物として生成するポリ硫化物を、水熱反応 [山崎・井奥担当] ないし微生物反応 [井上担当] により硫化水素 (硫化物イオン) に還元させて、水素原料として循環利用する。低コストで水熱反応を実現させるため、地熱を利用するジオリアクタープロセス適用の検討を行う [土屋担当] 微生物反応に用いる高能力硫酸還元菌の系統学的分類と機能評価を行う [花田担当] 硫酸還元菌の飼料となる有機酸類を下水汚泥の水熱処理により作成する [山下担当] とともに、硫酸還元菌用担体を原料の一部として下水汚泥を用いて製造する [西岡担当]

システムの最適化:複数の下水処理場において硫黄物量バランスを調査解析する [府高担当] 各要素試験の結果に基づいて、システムから発生が想定される廃棄物の固定化処理技術を検討する [浅賀担当] また、各要素試験の結果をベースとして、連続運転を想定したシステムの最適化を行う [田路担当]

結果と考察 =

粒径 5 nm 程度のナノサイズの CdS 超微粒子がカプセル状に配列した構造を取っている Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒 (波長 520 nm 以下の可視光を利用可能) を作成した。SH⁻イオンを含むアルカリ溶液中でこの触媒粒子に太陽光を照射すると、1 時間、1 m²あたり約 7 リットルの水素を発生させることができた。上記の方法で合成した CdS 光触媒粒子を透明樹脂中に固定化した薄膜を大量に作成し、この薄膜を組み込んだ大型の水素発生装置を作成して、太陽光照射実験を行った。さらに水素発生効率を上昇させるために、チオ硫酸イオンを添加することにより水素の発生量が 15% 程度向上することが明らかになった。最適 SH⁻イオン濃度を検討したところ、0.1M 付近の比較的高濃度のところでもっとも効率のよい水素発生が得られた。Pt 担持ストラティファイド CdS 光触媒粒子 (波長 520 nm 以下の可視光を利用可能) を透明樹脂中に固定化した薄膜を組み込んだ照射面積 1 m² 規模の水素発生装置を作成して、太陽光照射実験を繰り返し実施した結果、時間、m² あたり最大 7 リットルの水素発生量が得られることを実証した。ただし反応サイクルを重

ねるにつれ徐々に触媒活性が劣化することが明らかとなり、その対策として 2 槽式反応セルの開発を行った。これは、陽イオン交換膜で隔てた 2 つの溶液槽にいたストラティブアイド CdS 光触媒粒子薄膜と白金板を電極で結び、太陽光の照射面にストラティブアイド CdS 光触媒粒子薄膜を配置するものである。試作した 2 槽式反応セルを用い、水素発生実験を行った結果、これまで検討してきた単一槽内で太陽光照射実験を行った場合とほぼ同等の水素発生速度が得られ、かつ反応サイクルを重ねてもほとんど触媒活性が劣化しないことが明らかとなった。

水熱反応を利用した硫化物イオン再生では、単体硫黄と水を出発物質とした場合、170 以上の強アルカリ条件下では硫化物イオン (S^{2-}) とチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$) が 2 : 1 のモル比で速やかに生成することを明らかにした。一方酸性側の条件下では、硫化物イオンと硫酸イオン (SO_4^{2-}) がほぼ 3 : 1 のモル比で生成した。ポリ硫化物の試薬を出発物質として実験を行った場合、強アルカリ条件下では硫黄の場合と同様の反応経路を経由して硫化物イオンとチオ硫酸イオンが生成し、硫黄を用いた場合より硫化物イオンの生成比が高くなることを明らかにした。光触媒を用いて水素を発生させた後の反応液を用いて、同様の水熱反応条件で硫化物イオンの再生を試みたところ、水素発生で生成したポリ硫化物のほぼ全量が反応して、硫化物イオンとチオ硫酸イオンに変換した。さらに硫黄酸化物の生成を抑制するために反応系にアルコール類と尿素を添加して硫黄の還元促進を検討した。その結果、アルコールとしてプロパノールを用いた場合、プロパノール + 尿素添加により弱アルカリ条件で硫黄をほぼ 100% 水熱還元することができ、有機物添加により水熱反応による光触媒反応後の廃液の再生が可能であることが示された。

微生物反応を利用した硫化物イオン再生では、自然界から単離したポリ硫化物還元能力を有する硫酸還元菌 T2 株の硫化物イオン生成速度の検討を行い、最大で細胞、時間あたり 2×10^{-15} mol の硫化物イオン生成量を得ることができた。ただし、ポリ硫化物濃度を高くすると、化学的に生成する硫化物イオンにより阻害が起こり、反応速度が低下した。T2 株のキャラクタリゼーションを行ったところ、*Clostridium* 近縁種の新種であることがほぼ特定された。また、下水汚泥を水熱処理して得られた有機酸類を含む溶液を用いて T2 株を培養したところ、十分生育することが示された。より硫化物耐性の強い細菌を探索するため、仙台市南蒲生浄化センターから採取した活性汚泥をもとに硫酸還元細菌の集積培養を行ったところ、高い硫化水素生成能を持つ培養系が得られた。その硫化水素生成速度を測定した結果、 $0.01 \text{ mmol/l} \cdot \text{h}$ 程度の硫化物イオン生成速度となり、かつ硫化物イオンの濃度が高くなっても反応の阻害は認められなかった。この場合、硫酸還元細菌のエネルギー源、炭素源としては活性汚泥が使用されており、新たな有機物を添加しなくても硫酸還元細菌が培養できることが示された。この時得られた硫化水素生成速度をもとに硫化水素再生のための反応装置の概略的な設計を行うと、太陽光の照射面積 1 m^2 で消費する硫化水素を再生するのに必要な反応装置の大きさが 0.5 m^3 となった。

結論 =

硫化水素を含むアルカリ溶液中のストラティファイド CdS 光触媒粒子を固定した薄膜に太陽光を照射することにより、時間、 m^2 あたり最大7リットルの水素発生量が得られることを照射面積 $1 m^2$ 規模の装置で実証した。硫黄を出発物質として水熱反応を行う際に、プロパノールと尿素を添加するにより弱アルカリ条件で硫黄をほぼ 100%硫化水素まで水熱還元することができた。下水処理場の活性汚泥を出発として集積培養を行った結果、 $0.01 mmol/l \cdot h$ 程度の硫化物イオン生成速度が得られた。以上の結果より、太陽光を用いた光触媒による硫化物イオンからの水素生産プロセスにおいて、反応副生成物であるポリ硫化物イオンを硫化物イオンに再生する反応が成立することが明らかになり、下水処理場に流入する硫黄成分を循環利用しながら光触媒により水素を生産することが可能となった。

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 = 無電解ニッケルめっきにおけるミニマムエミッション化の研究

国庫補助金精算所要額 (円) = 38,209,000 (3年間の総計)

研究期間 (西暦) = 2003-2006

研究年度 (西暦) = 2003-2005

代表研究者名 = 田中幹也 (産業技術総合研究所)

共同研究者名 = 成田弘一 (産業技術総合研究所)、大矢仁史 (産業技術総合研究所)、齋木幸則 (日本カニゼン株式会社)、萩沢一宏 (日本カニゼン株式会社)

研究目的 = 無電解ニッケルめっきのミニマムエミッション化を達成するため、使用済みめっき液中のニッケルの分離回収技術、めっき液の繰り返し使用にともなうめっき液中に蓄積する不純物金属イオンや亜リン酸の選択除去によるめっき液の長寿命化技術を確立する。また微量不純物の新しい除去方法として溶媒含浸繊維法を開発する。

研究方法 =

(1) ニッケルの分離回収技術

(a)バッチ実験 実際の使用済みめっき液の組成に近似するように各種試薬を用いて調製した水溶液をモデル液とした(Ni 4.7 kg/m³、pH 4.8)。供試有機相は、20体積%のLIX84Iおよび添加剤をそのままシェルゾールD70に希釈することにより調製した。

(b)連続実験 モデル液に水酸化ナトリウム溶液を加えpHを6.8とすることにより抽出実験のための供試水相とした。用いた連続抽出装置は、東京理化製MX-4Gミキサーセトラであり、280 cm³のミキサ部と530 cm³のセトラ部から構成された各ユニットを向流に接続し、有機相と水相を所定条件で長時間流し定常状態を得た。

(c)生成錯体の構造解析 Ni-LIX84I、Ni-D2EHPA および Ni-LIX84I-D2EHPA 溶液錯体のXAFS測定を高エネルギー加速器研究機構フォトンファクトリーにて透過法により行い、その結果をWinXAS Ver. 3.0を用いて解析した。

(d)めっき試験 使用済みめっき液から溶媒抽出法により不純物である亜鉛および鉄を除去した後、LIX84Iと少量のPC88Aを溶解したShellsol D70溶液を用いてニッケルを抽出し、硫酸によって逆抽出を行って硫酸ニッケル溶液を得た。これをニッケル源として、リサイクルめっき液を調製し、バージンめっき液と所定割合で混合してめっき試験を行った。

(e) 環境評価 同等の素材供給に対する、製造プロセスとリサイクルプロセスに関し、それぞれのインベントリデータを用い、使用エネルギーや排出された物質等からそれぞれの環境負荷を算出する手法により両者の比較検討を行った。

(2) 長寿命化技術

(a) 亜鉛除去による長寿命化 10 dm³ のミキサおよび 30 dm³ のセトラを持つミキサーセトラを連続試験に用いた。抽出は向流 3 段、逆抽出は向流 2 段とした。めっき操作は、ダブルジンケート処理を施したアルミニウム合金上に行った。

(b) 亜リン酸除去による長寿命化 まず希釈剤に溶解した高分子量アミンを次亜リン酸と接触させ、アミン次亜リン酸塩とした後、めっき液と接触させめっき液中の亜リン酸イオンを抽出すると同時に次亜リン酸イオンを水相中に放出し、亜リン酸イオンの抽出と次亜リン酸イオンの補充を同時に行い、有機相は水酸化ナトリウムで逆抽出することにより再生するプロセスを念頭においてその成立可能性を実験的に調べた。実験では、モデル液を水相、ジイソオクチルアミン(DIOA)を酢酸ブチルに溶解し所定濃度としたものを有機相として用いた。抽出はバッチ法により行った。

(3) 含浸繊維法による金属イオン除去

カポック繊維から成るシート状の油吸着材を小片に切断し、10 体積%の PC88A エタノール溶液と相比 50 cm³/g の割合にて軽く攪拌混合し、一晚静置後ろ過し、水でよく洗浄し 353 K で一晚乾燥したものを溶媒含浸材として用いた。吸着実験はバッチ法およびカラム法によって行った。

結果と考察 =

(1) ニッケルの分離回収技術

(a) バッチ実験 酸性有機リン化合物を添加することにより正および逆抽出が大きく加速されることがわかった。たとえば 2 体積%の D2EHPA によって、正抽出は 6.5 倍、1 kmol/m³ 硫酸による逆抽出は 30 倍以上に加速されることが明らかとなった。

(b) 連続実験 LIX84I に PC88A を少量添加するとミキサーセトラによるニッケルの抽出効率が大きく向上することを確認した。向流 3 段でニッケル抽出率 99.9%を得た。また、向流 2 段、1 kmol/m³ 硫酸によりニッケル逆抽出率 98.4%、ニッケル濃度 29 kg/m³ の硫酸ニッケル溶液を得た。

(c) 生成錯体の構造解析 Ni-LIX84I 錯体は、XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルより、Ni(II)が平面四配位でありモル比 1:2 であることがわかった。LIX84I への D2EHPA の添加によって、Ni(II)は平面四配位から八面体六配位に変化した。0.5 kmol/m³ LIX84I - 0.05 kmol/m³ D2EHPA 系におけるモデル液からの Ni(II)抽出速度は D2EHPA を含有しない 0.5 kmol/m³ LIX84I 抽出系におけるそれより極めて大きい、その際の有機相中の Ni(II)錯体の

ほとんど全てが平面四配位 Ni-LIX84I 錯体であった。このことより D2EHPA は相間移動触媒として機能していることが示唆された。

(d) めっき試験 リサイクルめっき液の割合を 0～100% に変化させてめっき試験を行った結果、めっき速度はいずれも約 19 $\mu\text{m}/\text{h}$ 一定であり、リサイクルめっき液を用いても通常のめっき液と同様のめっき速度が得られることがわかった。

(e) 環境評価 使用済みめっき液から硫酸ニッケル溶液を回収する際の二酸化炭素排出源としては、pH 調節に用いる水酸化ナトリウムが最も高く 64% であった。次いで、水酸化ナトリウム投入量、ニッケル回収率、リサイクルによる二酸化炭素削減量の間関係を解析したところ、めっき液中の硫酸ニッケル六水和物 1kg あたりの水酸化ナトリウム投入量が 0.3kg (ニッケル回収率 80%) のとき二酸化炭素削減量が最大となることがわかった。

(2) 長寿命化技術

(a) 亜鉛除去による長寿命化 アルミニウムへのめっきラインにおける予備めっき液中に 100 g/m^3 程度存在する亜鉛を選択的に除去するためのミキサーセトラ抽出装置を、めっき工場内に設置した。その結果、酸性有機リン化合物を抽出剤にすることにより、めっき液の寿命を従来の 5～7 倍の延ばすことができた。1 年間に渡る稼働状況も安定していた。

(b) 亜リン酸除去による長寿命化 DIOA 濃度 2 kmol/m^3 のとき、初期次亜リン酸濃度 2 kmol/m^3 以上にて亜リン酸イオン抽出率 53% 以上が得られた。抽出後は水相中の次亜リン酸濃度が大きく増加しており、有機相から水相に次亜リン酸イオンが放出されていることがわかった。さらに水酸化ナトリウム溶液によって亜リン酸は完全に逆抽出できることもわかった。

(3) 溶媒含浸繊維法による金属イオン除去

溶媒含浸繊維法に関し下記のことからわかった。(i) 溶媒含浸樹脂法よりも迅速に金属イオンを除去できる。(ii) 使用済み無電解ニッケルめっき液中の不純物である亜鉛および鉄を pH 調節を行うことなくニッケルから選択的に除去できる。(iii) カラム操作では、7 回程度までは、吸着 - 溶離を繰り返しても除去能力に大きな影響は現れない。

結論 = 溶媒抽出法を利用した使用済み無電解ニッケルめっき液中のニッケルの分離回収において、キレート抽出剤 LIX84I に、触媒として酸性有機リン化合物である D2EHPA や PC88A を少量添加することによって、正・逆抽出速度を大きく向上させることを見出した。この結果に基づき、PC88A を添加剤として連続実験を行ったところ、ミキサーセトラ連続抽出装置によって、使用済み液からのニッケルの抽出および硫酸による逆抽出とも 98% 以上の効率を得た。回収された硫酸ニッケル溶液を用いて調製しためっき液は、通常のめっき液と同等のめっき速度を示した。硫酸ニッケルのインベントリー分析によりこの回収プロセスの環境影響を評価したところ、回収ニッケル 1kg あたり二酸化炭素排出量を 2kg 以上削

減できることを示した。

酸性有機リン化合物を用いた溶媒抽出法による亜鉛除去プロセスを実用化し、アルミニウムめっきラインの予備めっき液の寿命を5～7倍の延ばすことに成功し、めっき工場からの排出削減に貢献した。また、アミンを用いた溶媒抽出法による亜リン酸除去プロセスを提案した。このプロセスでは、めっき液からの亜リン酸イオン除去と次亜リン酸イオン補充を同時に行うことを特徴としている。

水溶液中の金属イオン除去方法として、新たに溶媒含浸繊維法を提案し、PC88A を含浸させたカボック繊維の各種金属除去特性を明らかにし、金属イオンを迅速に高い効率で除去できることを示した。

研究課題名・研究番号 = 研磨スラッジ産業廃棄物の再資源化及び利用技術に関する研究

国庫補助金精算書要額（円） = 52,551,000 円

研究期間（西暦） = 2003-2006

研究年度（西暦） = 2003-2005

代表研究者名 = 松崎邦男（産業技術総合研究所）

共同研究者名 = 花田幸太郎（産業技術総合研究所）、初鹿野寛一（産業技術総合研究所）、清水透（産業技術総合研究所）、鳥阪泰憲（産業技術総合研究所）、加藤正仁（産業技術総合研究所）

研究目的 = 本研究開発は、ステンレス系研磨スラッジについて、プレスレス精製処理技術、プラズマ溶射法による粉体化技術、再溶解技術の開発を行い、有効な再資源化技術の確立を図るものである。また、粉末成形法及び粉末射出成形法による研磨スラッジの成形技術の開発を行うとともに、金型部品等の試作・試験を行い、研磨スラッジの利用技術の確立を図る。

研究方法 = 1. 研磨スラッジの再資源化技術【研磨スラッジのプレスレス精製処理技術】研磨スラッジ形状や研削液含有量を評価するとともに、洗浄処理法の検討を行った。また、加熱による研削液の気化分離を目的とした研磨スラッジのTG-DTA分析を行い、研削液の分離条件について検討した。さらに、比重選別、磁選、浮選により研磨スラッジ中に含まれる不純物（各種鋼種、研磨砥粒など）の除去を試み、ステンレス鋼品位について検討した。【プラズマ溶射法による粉体化技術】研磨スラッジの流動性、焼結性等の向上を図る目的で、プラズマ溶射法を利用した研磨スラッジ球状化装置を試作し、洗浄・乾燥処理した研磨スラッジの球状化処理をプラズマ電流 300～450A、粉末送り速度 6～245g/minの条件で行った。得られた粉末は、粉末形状、粒度、材料組成、粉体流動特性等について調べ、最適条件を検討した。また、研磨スラッジを水素粉砕して微細粉末にし、それを球状化処理することによってナノ粉末の作製を試みた。さらに、LCA解析を行い、本技術の有効性について環境負荷、コストの面から検討した。【再溶解技術】研磨スラッジを再溶解して再び鑄造凝固あるいは鍛造等の加工により部品形状に成形する目的で高周波誘導加熱及びアーク溶解により研磨スラッジを再溶解した。溶解した研磨スラッジは、材料組織、機械的強度等について調べた。2. 研磨スラッジの利用技術【粉末成形及び金型利用】熱間圧延による研磨スラッジの固化成形を行い、圧延条件、ポスト熱処理条件、添加元素（Cr、Ni）が圧延材の機械的特性、内部組織に及ぼす影響について検討した。また、簡易金型として再利用する目的で、高速ボールミルによる強加工（400rpm×72時間）を加えてアモルファス化した粉末、研磨スラッジ、及びこれを球状化処理（350A、245g/min）磁力選別したリサイクル粉末を放電プラズマ焼結により焼結温度 800℃、焼結時間 3min、加圧力 2000 kNの条件で固化成形し、穴径 10mmの打抜き金型をそれぞれ作製した。そして、毎分ストローク数 100spmで純アルミニウムを打抜き、簡易金型の性能評価を行った。【金属粉末射出成形】研磨スラッジの金属粉末射出成形（MIM）を試みた。実験には、研磨スラッジ、プラズマ処理した球状粉末とこれに磁力選別して砥粒を除去し

たりサイクル粉末、さらに浮選 - プラズマ処理 - 磁力選鉱によって得られたりサイクル粉末とこの粉末を酸洗することにより表面酸化物を除去した粉末を使用した。コンパウンドは、粉末：バインダー = 1：1（体積比）の割合で配合し、120℃で1時間混練して作製した。これを射出温度 110℃、射出圧力 30MPa の条件で射出成形し、55℃、20MPa、2.5 時間の条件で超臨界 CO₂ による脱脂を行った。脱脂した全ての成形体は 1200～1400℃、1 時間の条件で真空焼結を行い、密度、機械的特性等について評価した。【発泡金属】研磨スラッジから発泡金属製品の作製を試みた。前駆体は高分子水溶液に発泡剤を添加したバインダーと研磨スラッジを配合した原料粉末でスラリーを調製し、80℃で発泡させ乾燥して作製した。これを真空中にて 1050℃で焼結し、密度、気孔率について評価した。

結果と考察 = 1. 研磨スラッジの再資源化技術【研磨スラッジのプレスレス精製処理技術】乾燥した研磨スラッジには水溶性研削液が 22.6 重量%含有していた。洗浄法を検討した結果、水洗浄が最も有効であり、研削液含有量 0.8 重量%を達成した。洗浄・乾燥後の研磨スラッジの形状はリボン状、扁平状をしており、加工誘起されたマルテンサイト相を含む強磁性体であることがわかった。また、砥粒は研磨スラッジに凝着、内包しており、洗浄による砥粒の分離は不可能であることを明らかにした。次に、研磨スラッジの TG-DTA 分析により 100℃付近で水分の蒸発、250℃以上で研削液の気化が明らかとなり、これを応用して 250℃以上で真空排気しながら研磨スラッジを処理することによって研削液を完全に除去、かつ気化した研削液を回収することが可能となった。さらに、比重選別、磁選、浮選により研磨スラッジ中に含まれる不純物の除去を試みた結果、エタノール比重選別法は砥粒の分別に非常に有効であること、磁選では不純物を分離できないこと、浮選は研磨スラッジ中のステンレス鋼を抽出するのに有効であることを明らかにした。特に浮選では、ステンレス鋼品位を約 50%から 75%に向上させることに成功した。【プラズマ溶射法による粉体化技術】研磨スラッジ球状化処理装置を試作し、これを用いて研磨スラッジの球状化に成功、さらに処理条件の最適化を図ることで平均粒径 20～30 μm の球状粉末を 1 時間当たり最大 15kg 製造することを可能にした。また、これに磁力選別を施すことによって砥粒含有量を 0.3 重量%以下にすることに成功し、流動性に優れた球状りサイクル粉末の作製が可能となった（特願 2003-388927）。球状化処理前の研磨スラッジの粒度を粉碎処理することによってナノ粉末を含む超微細りサイクル粉末（80nm～10 μm）の作製が可能となり、より付加価値の高い粉末製品としてりサイクルが期待できる。また、LCA 解析の結果、本技術は従来技術に比べ、環境負荷、コストの面で優れていることが明らかとなった。【再溶融技術】研磨スラッジは微細な粉末であるため高周波誘導加熱による溶解は不可能であること、さらに高出力の高周波加熱カルツポによる間接的な加熱手法の検討が必要であること、アーク溶解は研磨スラッジから金属と砥粒を容易に分離することができることを明らかにした。得られたステンレス溶製材の強度は 320HV であった。

2. 研磨スラッジの利用技術の開発【粉末成形及び金型利用】研磨スラッジを 1100℃の熱間圧延により固化成形した試料は、熱処理条件によって相変態が生じ機械的特性も変化することを明らかにした。1100℃で熱処理した場合、延性は 2 倍向上し、900℃で熱処理すると硬さは 450HV から 550HV まで増大した。また、研磨スラッジに Cr と Ni を適量添加し固化成形することで、ほぼ fcc 相単相が得られ、機械的特性を制御することができた。これによってりサイクル材の組織、機械的特性の安定化を実現できる可能性を見出した。さらに、高速ボールミル処理で得られたアモルファス粉末を 800℃で固化した緻密な成形体の機械的強度は、市販 SUS304 粉末の固化成形体（313HV）に比べ著しく高く 520HV であった。次に、アモルファス粉末、研磨スラッジ、及びこれを球状化処理、磁力選別したりサイクル粉末を固化成形して作製した穴径 10mm の打抜き金型を使って、純アルミニウム板の打抜きを行った。その結果、これら金型は良好なブランク性能、金型寿命を示し、簡易金型として十分利用できるものであった。【金属粉末射出成形】研磨スラッジの MIM を行った結果、成形に必要な流動性を確保するための

バインダー添加量は従来の 20%増であり、焼結体密度、機械的強度も著しく低かった。同様に、球状粉末においてもバインダー添加量は従来に比べ 10%程多く、密度、強度も著しく低い結果であった。一方、磁力選別して砥粒を除去したリサイクル粉末は、バインダー添加量は他の粉末の場合と同様に多いが、焼結体密度は 90%程度と高く、優れた強度（焼結温度 1400 で 588MPa）を示した。これは市販 SUS304 粉末の MIM 焼結体（522MPa）よりも高い強度であり、リサイクル粉末が MIM 用粉末として再利用できる可能性を示している。さらに、浮選 - プラズマ処理 - 磁力選鉱によりステンレス鋼品位を 80%程度に高めたリサイクル粉末を同条件で MIM 成形し、機械的特性を調べた結果、極めて小さかった伸びは改善し 5-10%程度の値を示した。また、酸洗浄により MIM 成形前の粉末表面の酸化物を取り除くことによって焼結後の MIM 製品表面品位は向上した。【発泡金属】研磨スラッジを用いて発泡金属の作製を試みた結果、研磨スラッジの配合比が多いほど発泡金属の気孔率は下がるが、最低でも 90%以上の気孔率を確保できるため建材、フィルター、緩衝材等として利用することは十分可能であった。（特願 2004-76979）

結論 = ステンレス系研磨スラッジについて、再資源化を目的としたプレス精製技術、粉体化技術、再溶解技術の開発、及び粉末製品、金型等への利用を目的とした粉末成形技術の開発を行った。その結果、開発目標値をすべて達成し、研磨スラッジを付加価値の高い原料粉末、簡易金型や発泡材料等の粉末製品にリサイクルする可能性を見出した。

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

研究課題名・研究番号 = アスベスト廃棄物の無害化条件に係る緊急研究 (K 1 7 A 1)

国庫補助金精算所要額 (円) = 23,675,000

研究期間 (西暦) = 2005

研究年度 (西暦) = 2005

代表研究者名 = 酒井伸一 (独立行政法人国立環境研究所客員研究官・京都大学教授)

共同研究者名 = 寺園 淳、貴田 晶子、野馬 幸生、山本 貴士 (国立環境研究所)、藤吉 秀昭 (日本環境衛生センター)、長田 守弘 (新日本製鐵株)、山本 高郁 (住友金属工業株)、片岡 義雄 (株カムテックス)、大和田 彰 (株エーアンドエーマテリアル)、安田 俊彦 (日立造船株)

研究目的 = アスベスト廃棄物の分解条件・除去条件の探索と分解実証に焦点を絞った緊急研究として、つぎの4課題について検討することを目的とした。第1には、既存の都市ごみ処理システムとして、粗大ごみの破碎処理、焼却、灰溶融のプロセスシステムにおけるアスベストの挙動を把握するための実測定を行う。廃棄物の破碎過程にアスベスト廃棄物が存在した場合、大きな飛散要因となる。そのため、アスベストセメント製品等の破碎過程の挙動と廃ガス除去性能に関する実証的検討の実施を第2の目的とする。第3には、アスベスト廃棄物の高温溶融分解技術を取り上げる。本技術は、喫緊に技術確立が求められる実証的課題であるため、実用規模のシャフト炉、表面溶融炉を用いた実証的検討を行い、温度等の分解条件との比較検討を行う。そして、こうした廃棄物分解過程におけるアスベスト分析方法の開発が第4の目的である。

研究方法 = 上記の目的を達成するため、以下の方法で研究を進めた。

(1) 現状の都市ごみ処理システムにおけるアスベストの挙動

一般廃棄物処理施設である粗大ごみ処理施設及びごみ焼却施設において、アスベストが混入していないときの通常運転時とアスベストを混入したときの処理時において、発じん状況を調査し、破碎ガス、焼却排ガス中等のアスベストを測定・分析して処理実態を把握するとともに、その結果を受けて適切な対策を検討する。

(2) 廃棄物破碎過程の挙動と廃ガス除去性能に関する実証的検討

低速回転の二軸せん断式破碎機と高速回転のハンマーミルにより、アスベスト含有建材および非アスベスト建材を破碎した場合の排ガス等に含まれるアスベストを、廃ガス処理過程と周辺環境で把握する。廃ガス処理としてはバグフィルタおよび HEPA フィルタを用いる。

(3) アスベスト廃棄物の高温溶融分解の実証的検討

実用規模のシャフト炉と表面溶融炉を用いた高温溶融分解の実証実験を行い、実用機に向けた無害化確認と技術的留意事項の確認を行う。この際、飛散性アスベスト廃棄物の溶融温度として概ね 1500 以上と規定されているが、この温度の低減可能性を模索することはエネルギー保全の側面からは望ましい。その一方、十分な分解がなされていることは必須条件である。そのため、セメント焼成キルン条件や他の温度条件での分解特性を比較検討する。

(4) 廃棄物分解過程を中心としたアスベスト分析方法開発

無害化処理に係る試料群の試験方法の確立をめざして、アスベスト繊維の形状・繊維数・濃

度を高感度で分析する方法と実機処理におけるモニタリングに必要な日常分析法の確立に向けた取り組みを行う。

結果と考察 =

1) 現状のごみ処理システムにおけるアスベストの挙動

アスベスト含有家庭用品が廃棄物となったものを模擬する試料として、アスベストを含むシートパッキンを選択し、粗大ごみ、不燃ごみの投入ごみ量に対して約 1.3% (アスベスト混入率約 0.84%) 混入させたときの実態を調査した。破碎ガスについては、バグフィルタ入口で 53f/L 及び 34f/L である一方、出口で定量下限値 (0.44f/L) 未満及び 0.30f/L と一般大気環境レベルの濃度となっていた。焼却施設・溶融施設の、投入ホッパで発じん測定を行ったところ、20f/L と屋外ガイドラインの管理濃度である 0.15 本/cm³ (150 本/L) を下回り、排ガスについては、バグフィルタ出口で定量下限値(0.31f/L)未満と一般大気環境レベルの濃度であった。

2) 廃棄物破碎過程の挙動と廃ガス除去性能に関する実証的検討

産業廃棄物破碎施設テストプラントでアスベスト含有スレート材のみを二軸破碎機及びハンマーミルで処理したときのバグフィルタ入口のアスベスト濃度はそれぞれ 12f/L、330f/L であり、出口でいずれも定量下限値未満 (<1.1f/L) であった。これから、バグフィルタはアスベストに対しても十分な捕集性能 (除去率 90% 以上) を期待できることが分かった。低速回転式の破碎機ではバグフィルタのろ過風速の影響も調査したが、1m/min および 3m/min で大きな差はなかった。なお、敷地境界ではいずれの試験においても定量下限値(0.13f/L)未満となり、アスベスト含有物を処理していない場合と変わらない結果であった。ただし、破碎によるアスベストの室内飛散は、特に細破碎に用いる高速回転式破碎機で屋外ガイドラインの管理基準を大きく上回っており、破碎機の密閉構造化もしくは破碎機室の設置が必要となることが確認された。

3) アスベスト廃棄物の高温溶融分解の実証的検討

実用規模の溶融方式による分解実証試験を、シャフト炉式 2 型式 (いずれも熱源にコークスを用いており、空気酸化方式と高濃度酸素利用方式) と酸素を用いたパーナ溶融による表面溶融方式について行った。アスベストの溶融処理に伴うアスベストの排ガスや水砕水等への移行については、現時点で得られている分析結果によれば、アスベスト濃度は低いことから、溶融処理によるアスベストの無害化の効果があったと考えられる。溶融処理に伴い生ずるスラグや飛灰については、分散染色法による結果ではアスベストは検出されなかった。

最上部にサイクロンの付いた垂直直筒型流動焼成炉を任意の温度に調整し、その炉内に飛散の可能性のある粒度に粉碎したアスベスト含有建材廃棄物を投入し、その排ガス中のアスベスト繊維濃度を測定し、アスベストの無害化に有効な温度と時間条件を調査した。アスベスト含有建材廃棄物 (クリソタイル 10%、アモサイト 2% 含有波板廃材粉碎品) を一定の割合で炉内に投入した結果、炉内温度 900 で炉内滞留時間が約 0.8 秒での排ガス中のアスベスト濃度は 10 ~ 15 f/ となった。滞留時間を同じくし炉内温度を 950 とした場合は 3 ~ 5 f/ と減少し、1000 以上ではほぼ定量下限レベルとなった。950 以上での焼成であれば、短時間でアスベストを低濃度まで改質できる可能性は確認できたが、今後は実機での実証実験が必要である。

4) 廃棄物分解過程を中心としたアスベスト分析方法開発

一般大気、作業環境大気、建材等のアスベスト分析には公定法が用意されているが、廃ガスや

処理後の固体についての分析法は開発されていない。そこで、(1)廃ガス中で粉塵量が多い場合の採取法及び分析前処理法、(2)溶融スラグ等の固体試料の分析法を中心に検討した。(1)については、多量に粉塵が存在するとマトリックス粒子によって繊維数が過小に計数されることから、通常のろ紙法に加え、インピンジャー+ろ紙法による採取、ろ紙の溶媒分散(水及びギ酸)法を採用し、比較した。溶媒分散法によれば通常の位相差顕微鏡(分散染色法)による繊維数よりも1~2桁高い値を示した。マトリックスの影響が除去される方法であるが、アスベスト繊維束をより微小な繊維に解体する可能性もあり、現状ではこれらの分析を平行して行うのが適当と判断した。(2)については、1%を定量限界とする建材のアスベスト分析法(蛍光X線分析及び分散染色法)では溶融スラグをアスベスト廃棄物の無害化処理物として評価するには不十分であり、溶融スラグ等に含まれるアスベスト繊維計数法として、固体の水溶出液の繊維計数、走査型電子顕微鏡による固体表面の繊維観察・計数を提案した。更に水抽出液のアスベスト鉱物繊維を区別し定量するために、透過型電子顕微鏡による定量法を確立した。

結論 = アスベスト廃棄物の破碎処理においては、飛散管理は必要であるが、適正に管理されたバグフィルタではアスベストの捕集を期待できる結果となった。シャフト炉型ガス化溶融炉、および表面溶融炉によるアスベスト廃棄物の高温溶融分解技術を実証した。現時点で分析確認しているところによれば、一般廃棄物及び産業廃棄物をベースにアスベスト含有廃棄物を混合溶融処理した結果、処理生成物中のアスベストが十分に分解できていることを確認するとともに周辺環境にも影響がないことを確認している。アスベスト廃棄物の無害化処理に係る試料群のサンプリング法及び定量法における課題を検討し、また溶融スラグ等処理物のアスベスト分析法として水溶出法を提案した。