

研究課題名=下水処理場における内分泌攪乱化学物質の固定化酸化チタン光触媒による分解除去

研究期間(西暦)=2002

研究年度(西暦)=2002

代表研究者名=藤嶋 昭(東京大学)

共同研究者名=井口泰泉(岡崎国立共同研究機構) 窪田吉信(横浜市立大学)

研究目的=下水処理場で、流入水と放流水を比較すると、処理率は、人畜由来の17 β -エストラジオールについては約60%と低い。エストロンについては、流入水より放流水の方が逆に濃度が高くなっている。東京の多摩川では、下水処理場からの放流水に含まれている17 β -エストラジオールは約0.02 $\mu\text{g/L}$ 、エストロンは約0.10 $\mu\text{g/L}$ 程度あり、コイなどの生物への影響が心配されている。ピル解禁によりエチニルエストラジオールが今後増加すると考えられる。

下水処理場において完全に処理しきれない17 β -エストラジオールなどの内分泌攪乱化学物質を処理するために、酸化チタン光触媒を固定化した目開きPTFEシートを用いて安全なレベル以下に分解除去する。

研究方法=実用段階の実験として、酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシートを密に充填し、紫外線を照射するためブラックライトを用い、シートを往復運動できるようにした水処理装置を下水処理場に設置する。下水処理場の最終処理水を連続的に酸化チタン光触媒を用いた水処理装置に入れ、長期間運転を行う。水中の微量のエストロゲンの分解除去の様子をRIA法により測定する。製造コストや運転維持管理費の削減を図るため、特に目開きフッ素樹脂PTFEシートの間隔、目開きフッ素樹脂PTFEシートの往復運動の速さ、ブラックライトの本数と強度などの要因により、内分泌攪乱化学物質の分解速度の様子がどのように左右されるかを調べ、省エネルギーで分解効率が高い最適条件を求める。

下水処理場の最終処理水を、光触媒を使った水処理装置で分解後の水の安全性について、チェックする。メダカを使い黄体ホルモンの前駆体であるビテロジェニンが生成しないか確認する実験も行う。

結果と考察=1. 光触媒水処理装置と濃度測定 内径200mm円筒ガラス管(材質はホウケイ酸ガラス、外径210mm 厚さ5mm、長さ1m、内容量34L)に、酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシート(PFG-SW20H)90枚を10mm間隔で支持棒に固定し、全体をギヤモーターと歯車で4cm上下往復運動でき、120cmの40Wブラックライトを円筒ガラス管の外側から照射できるようにした光触媒水処理装置(円筒管2本)を川崎市の等々力処理センターの最終沈殿池上に設置した。最終処理水をポンプで光触媒水処理装置にくみ上げ、酸化チタン光触媒担持シート全体を上下往復運動させ、ブラックライトを点灯し紫外線を照射して、水処理を行った。

水処理前と水処理後の水質について、エストロゲンであるエストロン、17 β -エストラジオール、エストリオールの濃度をRIA法により測定した。フリーの状態のエストロン、17 β -エストラジオール、エストリオールと抱合体エストロン、抱合体17 β -エストラジオール、抱合体エストリオールを別々に測定した。水処理前と後の水質についてはエストロゲンだけでなく、SS、COD、BOD、NH₄-N、大腸菌数、ノニルフェノールの項目についても測定した。

2. 光触媒水処理装置の調節 流入水を管の上部から流出水を管の下部から取り出す連続フロー方式では、流入した一部の水が管内に十分留まらずに処理されないでそのまま流出した。一定時間処理後に流出弁を開いて全部排出した後に流入水を入れた後に排出弁を閉じて処理するバッチ方式で装置を運

転した。ブラックライトは円筒ガラス管から至近距離に置いた。管中央での紫外線強度は4本で $0.4\text{mW}/\text{cm}^2$ 、8本で $0.8\text{mW}/\text{cm}^2$ 、12本で $1.1\text{mW}/\text{cm}^2$ になった。

3.分解速度 光触媒シート全体を60rpmで上下往復運動させ、 $1.2\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線照射下で1時間処理後、下水中に存在するエストロゲン以外の共雑物についての分解効率をSS、COD、BODは約4%、 $\text{NH}_4\text{-N}$ は0%と非常に低かった。しかし、極微量のエストロン、17 β -エストラジオールは、光照射しない時は、酸化チタン光触媒シートに吸着されていくぶん減少するが、ブラックライトの紫外線を照射すると約45分で10分の1の濃度に減少した。光照射時は繰り返し同じ速度で分解できた。17 β -エストラジオールは抱合体を含めた総量についてもほぼ同じ速度で分解できた。エストロールの分解速度はエストロン、17 β -エストラジオールの場合より遅かった。メチレンブルーやローダミンBの色素を $750\text{mg}/\text{L}$ の濃度に下水に溶かして性能テストを行った。色素は酸化チタン光触媒シートに吸着されやすく約20分で10分の1の濃度に減少させることができた。共雑物がほとんどない上水にローダミンBを溶かした実験では、共雑物が多い下水中でのローダミンBの分解速度より、約1.5倍速くなることがわかった。

内分泌攪乱化学物質である下水中のノニルフェノールは17 β -エストラジオールより分解速度が遅いが、光触媒水処理装置により分解できることがわかった。下水中の大腸菌についても、光触媒によって減少することがわかった。

4.往復運動速度と紫外線の照射強度 光触媒担持したシート全体を5、15、30、60rpmで上下往復運動させて分解速度を調べた。色素では分解の一次反応速度定数は往復運動速度の約3分の1乗に比例した。17 β -エストラジオールの分解の一次反応速度定数は往復運動速度の平方根と3分の1乗の間にあることがわかった。60rpmで光触媒担持したシート全体を長時間往復運動させると、光触媒担持したシートの一部が支持棒からとれるため、30rpm程度の往復運動が最適であることがわかった。

ブラックライトの本数を変えて、紫外線照射強度を変化させた。17 β -エストラジオールについては分解の一次反応速度は照射強度の平方根にほぼ比例した。

5.エストロゲン活性試験 処理前の下水と、光触媒水処理装置で1時間処理後の下水について遺伝子組換え酵母を用いてエストロゲン活性試験を行った。処理前の下水も処理後の下水もエストロゲン活性はなかった。エストロンをより活性が高い17 β -エストラジオールに変化させる化学処理を行うと、処理前の下水ではエストロゲン活性があったが、処理後の下水ではエストロゲン活性はなかった。

6.生物試験 未処理の下水と光触媒水処理装置で分解後の下水をそれぞれ2つの28L水槽に連続注入し、酸素濃度維持のために空気バブリングを行いながらヒメダカのおスを8日間飼育した。飼育後のメダカの血液を採取してピテロジェニンの濃度を測定した。メダカの血液中のピテロジェニン濃度は未処理下水で飼育した場合に比べ、処理下水で飼育した場合には有意な差がみられ、処理下水の安全性が確かめられた。

結論=酸化チタン光触媒を担持した目開きフッ素樹脂PTFEシートを使った水容積68Lの中型の光触媒水処理の実証装置で、ブラックライトの紫外線を照射することにより、下水処理場の最終沈殿池の水中のエストロン、17 β -エストラジオールを選択的に処理できることがわかった。光照射をしないと吸着によりやや濃度が減少する程度であるが、光照射により繰り返し同じ速度で分解できることがわかった。下水処理場の最終沈殿池の水でオスのヒメダカを8日間飼育すると、ピテロジェニンの生成が見られるが、光触媒水処理装置で処理をした下水で飼育したヒメダカではピテロジェニンの生成が抑えられた。このことから、光触媒水処理装置による下水処理では、共雑物が多量に存在しても、エストロンや17 β -エストラジオールを光触媒シートに選択的に吸着させ、光触媒作用により分解させることができ、エストロゲン活性を失わせることができた。光触媒水処理装置は電力コストが少なく長時間運転でき、光触媒機能も長時間維持できた。固定化した光触媒を用いた下水中の内分泌攪乱化学物質の分解除去方法は、下水の高度処理方式として、有望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 = 遺伝子工学的手法による残留ダイオキシン類の低減化法の開発に関する研究

研究期間 (西暦) = 2000-2003

研究年度 (西暦) = 2000-2002

代表研究者名 = 齋藤 健 (北海道大学)

共同研究者名 = 蔵崎正明 (北海道大学)、藤田博美 (北海道大学)、伊藤敬三 (株式会社フロンティアサイエンス)

研究目的 = 近年、内分泌攪乱化学物質の一種であるダイオキシン類による環境汚染は、ヒトの発癌性の増加および催奇形成の原因と考えられており、さらに世代を超えた影響をもたらす恐れがあることから、深刻な社会問題になりつつある。そのため、ダイオキシンに高感受性である胎児や乳幼児への安全性を確保する観点から、今後一層ダイオキシン類による生態系の汚染状況を詳細に把握し、環境中濃度の低減を図ることが現在、最も重要な課題とされている。本研究では、ダイオキシンに感受性の細胞株を樹立し、この細胞株を利用したダイオキシン類のレポーター遺伝子アッセイシステムを構築し、さらにダイオキシン類の毒性を修飾・分解する可能性のある遺伝子組換え蛋白質をクローニングし、その有効な発現系を構築することを本開発の目的とした。

方法 = ダイオキシン誘導体に応答するレポーター遺伝子ベクターを構築するために、その感受性を決定するプロモーター配列の構造の決定を行ない、プロモーター配列を分子生物学的手法を用いて構築した。そのプロモーターとしての活性をゲルシフト法により評価し、有効であったプロモーター配列の下流にレポーター遺伝子を結合したベクターを構築した。このベクターを導入した細胞がダイオキシンに応答してシグナルを出すことを確認した。最適な導入細胞を選択するために種々の哺乳動物由来細胞をダイオキシン活性物質で処理し、そこから核抽出液を調整し、ゲルシフト法により、ダイオキシン感受性を検索した。またパーマネント細胞樹立のための選択マーカー発現遺伝子を検討する等、本測定系の有効性を高め、かつ実用化が可能か否かについての試行をくりかえした。さらに、恒常的にこの系の利用が可能ないようにダイオキシン感受性細胞株にダイオキシン応答性レポーター遺伝子ベクターを導入したパーマネント細胞株を樹立し、樹立細胞株の性質を検討し、ダイオキシン誘導体等の処理による、応答性を評価を再び行ない、ダイオキシン誘導体に高感受性であった樹立細胞株につき、その有効性を評価した。

ダイオキシン分解系構築のために、枯草菌DNAアレイを行ない、ダイオキシン誘導体に関与すると推定される枯草菌から選択した酵素遺伝子2種およびダイオキシン分解能がある白色腐朽菌から選択した酵素遺伝子(マンガンペルオキシダーゼ、リグニンペルオキシダーゼ)および大腸菌由来のビフェニルオキシゲナーゼ酵素遺伝子は大腸菌由来の発現ベクターに組み換え、蛋白を発現させる系の構築を行なった。大腸菌内の酵素遺伝子の発現は2 mg/mlのテトラサイクリン10 μ lで誘導した。培養後、菌体を遠心により回収し、StrepTactinのクロマトグラフィーに供した。溶出された精製標品はダイオキシン等の分解アッセイおよび定法に従ったポリアクリルアミド電気泳動に供した。ダイオキシン等の分解アッセイは、ダイオキシン誘導体(ダイオキシン活性物質)の分解特性について比較検討した。まず、精製したそれぞれの発現タンパク質に、ダイオキシン活性物質として2,3,7,8-TCDD, 3,3',4,4',5-PCB, Benzopyreneを添加した。これをダイオキシン活性物質のみを加えたものを陰性コントロールとして、今回完成させたダイオキシン測定系を活用して、分解・修飾活性を調べた。

結果と考察 = 本研究を通じて、ダイオキシンレポーター遺伝子の構築およびその遺伝子を導入したパーマネント株樹立は全て完了した。

ダイオキシン感受性細胞株であるマウス肝癌細胞株に構築したダイオキシン応答性レポーター遺伝子ベクターを導入した。一方、ダイオキシン非感受性細胞株であるチャイニーズハムスターオバリー(CHO)細胞株では、ダイオキシン受容体核トランスロケーターを共発現する必要があった。またこれらの株について、ダイオキシン様活性物質を添加して、本アッセイ系への適応性を調べた。その結果、ダイオキシン様活性物質4種のいずれも本測定法で検出可能であることが分かった。

次にこれら株のパーマネント化と測定感度の向上を図った。Hepa-1細胞株では、樹立株40クローンについて調べたところ32クローンで、一方CHO細胞株においては樹立株11クローンのうち5クローンでゲノムへの取り込みが認められた。ゲノムへの取り込みが確認された細胞株につき、RT-PCRを行い目的遺伝子が実際に転写されているかどうかを確認した。その結果、Hepa-1細胞株、CHO細胞株のいずれの細胞株でも、導入した遺伝子が発現していることが確認された。またこれら樹立細胞のダイオキシン類への応答を調べたところ、調べた全ての樹立細胞株で、3-メチルコランスレンに応答した。その応答はHepa-1細胞株の方がCHO細胞株より高かった。またHepa-1細胞株においても、樹立株によって応答能が2-3倍の差が認められた。用いたシャーレ間での測定誤差は、0.75 - 1.2以内におさまった。

次に、最も高感度であったHepa-1株クローンについてダイオキシン類測定感度を詳細に検討した。いずれの化合物においても濃度依存的な検量曲線が得られた。それぞれの化合物の測定感度は大きく異なり、TCDDでは100fMから5pMまで、PCBでは100pMから10nMまで、3-メチルコランスレンでは、10nMから10 μ Mまで、ベンツピレンでは500nMから5 μ Mまでの範囲で測定可能であった。また細胞の増殖状態が良好な時には

、検出感度は更に1オーダー上昇する事も観察された。従ってTCDDの測定感度については、当初の目標値である1nMを大きく上回る検出系を構築することができた。この測定感度は、廃棄物焼却炉等の特定施設の基準値を十分にクリアするのみならず、環境検体を測定するためにも十分である（環境基準値：大気環境中0.6pgTEQ/m³以下、水環境中 1pgTEQ/L以下、土壌環境中 1000pgTEQ/g以下）ため、全ての環境検体に適応可能と考えられた。

ダイオキシン分解系の構築はその酵素遺伝子をクローニングし大腸菌発現系を構築する業務全てが完了した。まずダイオキシン類分解酵素を得るために枯草菌を2,3-ジクロロダイオキシンで処理し、全RNAを調整した。この全RNAの逆転写反応物をプローブにして、枯草菌全遺伝子がスポットされているDNAマイクロアレイを行ない、その発現の変化を比較検討した。ダイオキシン誘導体処理により発現誘導がかかった遺伝子群を詳細に検討し、2つの酵素がダイオキシン分解する可能性があると考えられた。そこでこの2種の遺伝子を2株の枯草菌からクローニングし、その全DNA塩基配列を決定した。その結果、Cの酵素については報告されているものと同じクローン（CN）および全配列のうち17残基に変異が生じている変異型酵素Cクローン（CM）、酵素Sについては報告されているものと同じクローン（S）の3クローンを得、そのそれぞれの大腸菌発現系を構築した。また、白色腐朽菌からのマンガンペルオキシダーゼおよびリグニンペルオキシダーゼ、および大腸菌からのビフェニルオキシゲナーゼ酵素遺伝子のクローニングはRNAおよびゲノム遺伝子の双方から行ない、計10種類のクローンを得、上記と同様、大腸菌発現系の構築を行なった。

次に大腸菌発現酵素精製標品のダイオキシン類の分解・修飾活性を調べた。今回酵素（CN）、その変異体（CM）、酵素（S）の2,3,7,8-TCDD分解・修飾能について検討したところ、CMでは反応2日目にその活性の上昇、7日目には、0.7にまで減少していた。またCNでも同様の傾向があったが、変異体より顕著ではなかった。Sは、ほとんど分解能を示さなかった。次に、3,3',4,4',5-PCB、BenzopyreneはCNとCMで2,3,7,8-TCDDと同様の挙動を示した。またSでは5、7日後に多少の活性の低下が認められた。また、それぞれの酵素遺伝子発現ベクターのトランスフォーマントの培養抽出物でも、同様の結果が得られた。

結論 = 本研究開発の実施により、ダイオキシン誘導体の生体毒性を一括して簡便・迅速に検出・測定できるバイオアッセイ系を構築することができた。本法では最も毒性が強い2,3,7,8-TCDDでは100fMからの検出が可能であり、当初の目標値（1nM）をクリアした。

一方、ダイオキシン誘導体を生化学的に分解・不活化する手法を確立する目的で、枯草菌および白色腐朽菌からダイオキシン分解に関与する遺伝子のクローニングをし、この候補遺伝子の発現産物のダイオキシン類分解能を、今回開発したレポーター遺伝子アッセイを用いて行なった。その結果、程度の差はあったが、分解・修飾能が認められた。

これらの結果を総括すると、本研究開発により、分子生物学的手法を用いてダイオキシン誘導体をバイオアッセイ法にて検出・測定できる系の構築およびダイオキシン分解・修飾に関与する酵素遺伝子の発現系の構築を完了し、バイオレメディエーション系開発への筋道をつけることができた。

研究課題名 最終処分場におけるダイオキシン類の抑制と環境安全性向上に関する研究

研究期間 2000-2002

代表研究者名 松藤 康司 (福岡大学)

共同研究者名 上田 充 (財団法人 廃棄物研究財団)

研究目的

本研究は、最終処分場におけるダイオキシン類の長期挙動メカニズムの把握、最終処分過程でのダイオキシン類排出抑制手法の確立、及び最終処分場のダイオキシン類に関するリスク低減の開発を目的として、平成12年から3年間にわたって調査研究を行ってきた。

研究方法

最終処分場におけるダイオキシン類の長期挙動メカニズムの把握としては、まず、平成10年度から継続している大型模型槽によるダイオキシン類挙動調査によって、4本の大型模型槽に飛灰等を充填し、浸出水中のダイオキシン類濃度を長期的に観測し、また、最終年度ではポーリングコア中のダイオキシン類濃度の測定を行った。

また、長期浸漬によるダイオキシン類挙動調査では、飛灰を対象に、人工海水(NaCl3%)の条件で、1年間の浸漬実験を行い、ダイオキシン類の溶出挙動を把握した。

さらに、溶出挙動調査として、焼却飛灰に下水汚泥等を混合して溶出試験を実施する等、有機物存在下でのダイオキシン類の溶出特性を把握した。

最終処分過程でのダイオキシン類排出抑制手法の確立としては、処分場からの粉じん飛散の実態と抑制調査によって、実処分場での水散布による飛散抑制効果、車両に付着する泥等の付着量及び洗車方式による除去効果の把握を行った。

また、浸出水中ダイオキシン類濃度の要因に関する調査としては、浸出水原水濃度が比較的高い処分場を対象に、ダイオキシン類の濃度変動幅と降雨の影響、濃度を支配する要因を解明することを目的として調査を実施した。

さらに、ダイオキシン類の低減化技術調査としては、浸出水、水処理汚泥等を対象に、促進酸化法(AOP法)、光触媒分解法等によるダイオキシン類分解・除去実験を実施し、ダイオキシン類分解・除去特性を調査した。

最終処分場のダイオキシン類に関するリスク低減方策の開発としては、処分場に現存するダイオキシン類の評価手法調査として、HRS(ハザードランキングシステム)及びRAG(リスクアセスメントガイダンス)の概要を把握するとともに、HRSの日本の最終処分場評価への適用性について検討した。

研究結果と考察

大型模型槽によるダイオキシン類挙動調査では、充填後1年目と比較して2年目の流出量が3分の1から4分の1に減少し、3年目ではほとんど流出が見られなくなったこと、充填後4年間における浸出水中へのダイオキシン類累積流出量は、10-5%オーダーとなっており、ダイオキシン類のほとんどが埋立層内に貯留保管されていること、降雨パターンとダイオキシン類濃度の関係から浸出水の循環によってダイオキシン類の流出総負荷量を軽減することが可能であることが明らかになった。

長期浸漬によるダイオキシン類挙動調査では、1年間に渡る長期浸漬実験によるダイオキシン類の溶出量は少なく、6時間振とう抽出と同等の溶出量であった。ダイオキシン類の溶出量は、残灰の含有量から算出した計算上の溶出量をはるかに下回っており、長期的な浸漬においては、全体のダイオキシン類の量から考えるとごくわずかな量しか溶出していないという結果となった。

焼却残渣からのダイオキシン類溶出挙動調査では、シリアルバッチ試験の溶出では一回目の溶出濃度がもっとも低く、振とう時間48~72時間(溶出操作2回目と3回目)で最大濃度が得られた。また、振とう時間98時間(溶出操作4回目)における累積溶出率は0施設の飛灰で 6.9×10^{-5} %、S施設の飛灰で 1.9×10^{-4} %であったこと、PCB類の溶出は、振とう時間による濃度には大きな差が見られなかったが、飛灰中の有機炭素が多い試料からの溶出量が大きいことがわかった。

また、有機物供給源の存在下での溶出特性調査では、DOCおよびBODのような有機物質の濃度が低減し、下水汚泥の脱離液の有機物質が飛灰へ吸着していることが推測され、飛灰からのダイオキシン類の明確な溶出促進効果は認められなかった。

粉じん飛散の実態と抑制調査では、埋立作業別に見るとダンプング時のみでなく、敷きならし時にも飛散が認められ、作業全体の一貫した管理の必要が示された。また、水分を変化させて焼却残渣のダンプングを行った実験によって、飛散抑制の手法としては水添加の有効性が明らかに認められた。

さらに、3つの洗車方式のうちタイヤ洗浄に関しては水槽洗車が最も効率が良いことになったが、タイヤハウスへのSS成分の付着量がタイヤ1本に相当する量であったことから、タイヤハウスの洗浄も無視できないと言える。従って、最終処分場での洗車は、水槽洗車と、ブラシ洗車又は高圧洗車の併用、若しくは何らかの方法によりタイヤハウスが洗浄されるようなことが望まれる。

浸出水中ダイオキシン類濃度の要因に関する調査では、PCDDs+PCDFs濃度でみると、山

間埋立処分場の C 施設では通常時で 0.95 ~ 5.9pg-TEQ/L、D 施設では通常時で 0.012 ~ 2.4pg-TEQ/L の変動幅であり、浸出水処理施設における除去率は、両施設とも 97%以上であった。

また、降雨時の原水中 PCDDs+PCDFs 濃度は C 施設で 14 ~ 30pg-TEQ/L、D 施設では 0.013 ~ 2.7pg-TEQ/L であり、通常時の 10 倍程度高い濃度になることがわかった。降雨時には、降雨による希釈と物理的な洗い出しによる SS、有機物の濃度増加が観察された。

ダイオキシン類の低減化技術調査により、山間埋立浸出水の場合、AOP 法では概ね 99% 以上除去され、オゾン注入量、H₂O₂ 量が多いほど分解率が高くなることがわかった。

海面埋立浸出水については、AOP 法でも除去率は 39 ~ 93%と不十分であるが、実験の結果、塩素あるいは臭素イオンの妨害について、一定の評価を行うことができた。

処分場に現存するダイオキシン類の評価手法調査では、HRS の基本構成、スコアリング方法等について整理した上で、実際の処分場の事例をスコアリングした例を示した。

結論

本研究により、

- 1) 大型模型槽からの浸出水中へのダイオキシン類の流出率は 10⁻⁶ のオーダーで極めて小さい。
- 2) 飛灰、焼却残渣共に長期浸漬や連続溶出試験においてはダイオキシン類のごくわずかな量しか溶出しない。
- 3) 処分場からの粉じん飛散抑制には水散布による加湿が有効であるが、全体的な飛散抑制対策が必要である。
- 4) 浸出水中ダイオキシン類は通常時の変動は小さいが、降雨時に 10 倍程度に増加する。
- 5) 浸出水中のダイオキシン類は AOP 法等の低減化技術により 99.9%以上分解・除去可能である。

等の知見が得られた。

研究課題名=非制御燃焼過程におけるダイオキシン類等の残留性有機汚染物質の生成と挙動

研究期間(西暦)=2000-2002

代表研究者名=酒井伸一(国立環境研究所循環型社会形成推進・廃棄物研究センター)

共同研究者名=安原昭夫、橋本俊次、鈴木規之(国立環境研究所)

高月紘(京都大学)、山崎秀夫(近畿大学)、田辺信介(愛媛大学)

研究目的=非意図的副生成物としての残留性有機汚染物質(POPs)の代表例である塩素化ダイオキシン類については、既知の発生源インベントリーにもとづいた削減方策が推進されつつある。このダイオキシン類の既知の発生源に対して、正確に発生量を見積もることが困難で、かつ場合によっては大きな発生源負荷となる可能性があるのが、非制御下の燃焼過程である。具体的には、廃棄物埋立場の自然発火現象や建築構造物の火災といった非制御下の燃焼過程からの発生であり、日本や米国におけるごみの裏庭燃焼のみならず、アジア諸国ではこうした発生源が多くあるものと考えられる。そこで、廃棄物埋立場の自然発火現象に伴うPOPsの発生と影響の実態に関し、フィールド研究を行った。この結果を説明できるかどうかの検討のため、非制御燃焼過程からのPOPs発生源単位を燃焼試験から推定する手法を検討し、発生量の見積りを行った。また、こうした発生源からのPOPs生成と環境蓄積との関係を把握するため、底質コアと海棲哺乳動物を用いた時系列トレンド解析も研究目的の一つとした。

研究方法=アジア途上国の都市ゴミ集積場で採取した土壌のダイオキシン類汚染、母乳のダイオキシン類を含む有機塩素化合物汚染、そして土壌および毛髪微量元素汚染に注目して、その実態解明を試みた。とくに、第3年次においてはインドをはじめとする都市ゴミ集積場の土壌や野生生物を対象に、分析を行った。簡易焼却などの高空気比、低温の非制御燃焼過程を模擬する燃焼試験を、一次燃焼、二次燃焼、廃ガス冷却、排ガス処理の各機能を有するラボスケールシステムを用いて行い、非制御燃焼過程からの塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs)をはじめとするPOPsの排出係数の見積りを行った。非制御燃焼過程からの排出係数に関する研究成果をもとに、埋立場の非制御燃焼で生成したダイオキシン類ならびに埋立場内の残留量についてモデル計算を行った。モデル解析では、燃焼実験による排出係数と埋立場土壌中濃度の関係を廃棄物燃焼比率と場内沈着率とを用いて記述し、大気拡散モデルと曝露モデルを用いた。大阪湾、広島湾などの堆積物を採取し、堆積物試料の堆積年代は²¹⁰Pb法及び¹³⁷Cs法を併用して特定し、金属類を中心に定量した。また、PCDDs/DFsとCo-PCBs、ヘキサクロロベンゼン(HCB)、新たな環境汚染物質としてポリ臭素化ジフェニルエーテル(PBDEs)濃度を分析し、底質中におけるHCBとPBDEsの垂直方向の濃度分布について検討を行った。さらに、これらの発生源の影響について議論した。

結果と考察=

1) 途上国の都市ゴミ集積場における有害物質の汚染と影響

カンボジアのゴミ集積場内の一部土壌から日本の環境基準値1000pg-TEQs/gを超えるダイオキシン

類が検出され、埋立場の燃焼にともなうダイオキシン類の生成が明らかとなった。ゴミ集積場周辺と対照地域住民の母乳を分析したところ、インドのゴミ集積場周辺住民のダイオキシン類濃度(TEQs)には、先進諸国の一般人に匹敵する値がみられた。ゴミ集積場周辺で飼育されている牛のミルク中ダイオキシン類濃度は、対照地域に比べ高値を示し、ゴミ集積場周辺在住者の主要なダイオキシン類曝露源であることが示唆された。さらに、インドのゴミ集積場で採取したカラスのダイオキシン類濃度も、対照地域と比べ高値を示したことから、ゴミ集積場由来のダイオキシン類汚染が周辺に生息する野生生物にまで及んでいることが推察された。途上国の都市ゴミ集積場周辺に生息する家畜や野生生物は、集積場由来のダイオキシン類に曝露されている可能性があり、今後さらなる汚染実態の調査と野生生物への毒性影響調査が必要であろう。

2)非制御燃焼過程とダイオキシン類の排出係数

一次燃焼、二次燃焼、廃ガス冷却、排ガス処理の各機能を有するラボスケールシステムを用いて、簡易焼却などの高空気比、低温の非制御燃焼過程の模擬実験(今回は一次燃焼炉の燃焼温度600℃、空気比7)を行った。非制御燃焼過程を模擬した燃焼条件での有機臭素化合物の排出係数値は、PBDEsでは2~4オーダー程度、TBBP-Aでは3~6オーダー程度、PBDDs/DFsでは2~7オーダー程度、制御下燃焼過程を模擬した場合に比べて、大きな値を示した。非制御燃焼過程に伴う有機ハロゲン化合物の排出量は、二次燃焼やガス冷却、集塵、ガス吸着などの過程を経ることによって、大きく減少することが確認された。これらの結果を、火災などを模擬した既往研究のダイオキシン類排出係数と比較すると、その絶対値や対塩素濃度との関係で類似の傾向が見られた。

埋立場の非制御燃焼で生成したダイオキシン類ならびに埋立場内の残留量を排出係数をベースに推定し、また埋立場周辺で飼育されている牛のミルク中ダイオキシン類濃度および周辺居住者の母乳中濃度の推定を行った。モデル解析では、燃焼実験による排出係数と埋立場土壤中濃度の関係を廃棄物燃焼比率と場内沈着率とを用いて記述し、埋立場土壤中濃度実測値と予測値との比較から両パラメータの範囲を推定した。曝露モデルでは希釈された燃焼排ガスの吸入、埋立場土壤の直接摂食、埋立場内で飼育された牛のミルクの飲用を想定した。インド埋立場での牛ミルク中ダイオキシン類推定濃度は、水牛と家牛の中間程度の値となり、モデルの不確実性や観測値のばらつきを考慮すれば推定値と実測値はよい一致を見た。埋立場内での曝露においては、土壤直接摂食にくらべ牛ミルクを経由した曝露量の方が大きく、希釈された排ガスの吸入による影響は小さいと推定された。

3)湖沼および沿岸堆積物中に記録された環境汚染の歴史トレンドの解明に関する研究

堆積物の時系列は移流拡散モデルによる堆積層内での物質の鉛直混合の効果を考慮することで、²¹⁰Pb法によって得られる堆積年代を評価した。環境に対する負荷の歴史トレンドがその生産量や使用量の履歴から予測可能な銅、亜鉛、鉛、水銀などの重金属元素および第二次世界大戦後の大気圏内核実験で環境に負荷された¹³⁷Csが堆積物の時系列を評価するためのマーカーとして有効であることを明らかにした。本法によって、大阪湾などから採取した柱状堆積物試料を解析した結果では、戦後の高度経済成長期のみでなく、第二次大戦前後にも汚染物質の環境への大きな負荷があることが推定され、戦乱による生産環境の変化や戦災の影響が堆積物に記録されていることが確認された。また、阪神淡路大地震による負荷の増大も堆積物に記録されている可能性が高いことも示唆された。

残留性有機汚染物質の底質中トレンドを調査したところ、大阪湾底質コア中のPBDEs濃度については、1957年以前の層では検出されず、1984年の層で検出され、その後表層に向かい一貫して増加し、

最表層では 90ng/g-dw であった。PBDEs の濃度トレンドについては、濃度ピークが PCBs より表層側で見られた。さらに、PCBs と PBDEs の製造から廃棄に至るまでのマスフローと排出係数を設定することによって、PCBs 製品からの環境中への排出量を推定したところ、PBDEs に関しては、実環境の底質コアにおける最表層に向かっての濃度上昇がモデルにおいても表現された。

結論=廃棄物埋立場の自然発火現象といった非制御下の燃焼過程からの残留性有機汚染物質の発生が、アジア途上国の都市ゴミ集積場におけるフィールド研究や燃焼過程を模擬したらボプラント研究により明らかになった。つまり、途上国のゴミ集積場内の一部土壌から日本の環境基準値 1000pg-TEQ/g を超えるダイオキシン類が検出されることが確認され、ゴミ集積場由来のダイオキシン類汚染が周辺に生息する野生生物にまで及んでいることが推察された。また、非制御燃焼過程を模擬した燃焼条件での有機臭素化合物の排出係数値は、ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) では 2~4 オーダー程度、ポリ臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs) では 2~7 オーダー程度、制御下燃焼過程を模擬した場合に比べて、大きな値を示した。こうした残留性有機汚染物質は湖沼や海底の底質に蓄積し、その時系列トレンドはそれぞれの物質の使用や発生、環境挙動の影響をうける。埋立場の非制御燃焼で生成したダイオキシン類ならびに埋立場内の残留量を排出係数をベースに推定し、また埋立場周辺で飼育されている牛のミルク中ダイオキシン類濃度の推定を行ったところ、インド埋立場での牛ミルク中ダイオキシン類推定濃度は、水牛と家牛の中間程度の値となり、モデルの不確実性や観測値のばらつきを考慮すれば推定値と実測値はよい一致を見た。途上国の都市ゴミ集積場周辺に生息する家畜や野生生物は、集積場由来のダイオキシン類に曝露されている可能性があり、今後さらなる汚染実態の調査と野生生物への毒性影響調査が必要であろう。

研究課題名 = ダイオキシン類低減化技術の総合化に関する研究

研究期間 (西暦) = 2000-2002

代表研究者名 = 田中勝 (岡山大学)

共同研究者名 = 藤吉秀昭 ((財)日本環境衛生センター)、川本克也 (国立環境研究所)

研究目的 = ごみ焼却施設ではダイオキシン類の排出抑制を狙いとして設備の高度化が図られている。これにより設備コストが増大すると共に管理すべき運転項目も増えてきている。これらの項目には相互にトレードオフの関係にあるものが多いため、これらのバランスを図り最適な状態を維持することが要求されている。加えて施設周辺住民の間には運転管理が失敗したときのダイオキシン類の非意図的な生成と環境放出の可能性に関して根深い不信感が存在する。この様な不信感を解消し安全な施設運営に対する信頼感を勝ち取るには、排ガス中のダイオキシン類の排出状態を連続的にモニターし、かつその量が多くなったときに運転制御により排出量を削減できるシステムの開発が求められている。

ダイオキシン類を迅速に測定する方法として、ダイオキシン類を直接に測定する方法とダイオキシン類の代替指標を測定してダイオキシン類濃度を推定する方法とがある。前者はまだ原理的な可能性が提案されているだけであることから、本研究では実現性の高い方法としてダイオキシン類代替指標の連続迅速測定法の検討を主に行うことを目的とした。また、代替指標のダイオキシン類濃度との相関性を種々の焼却炉において検討すると同時に燃焼状態を人為的に大きく変化させたときの代替指標の有効性をチェックし、ごみ焼却施設の管理を最適化するための総合的な運転制御システムを構築することを試みた。

研究方法 = 田中、藤吉、川本の3グループがそれぞれのアプローチから研究を行った。

ダイオキシン類の連続迅速測定法確立のためにクロロベンゼン類をその代替指標として選びその連続測定法を確立し(具体的には真空紫外光イオン化質量分析法(VUVI-TOFMS法)とカラム吸着ガスクロマト法(ECD法))、その値からダイオキシン類濃度を精度よく推定する方法、およびそれらの値を燃焼制御へ利用する方法を開発する。この連続測定方法の確立により連続的で長期的なダイオキシン類の排出挙動を調査しダイオキシン類生成に大きな影響を持つ運転管理要素を明らかにする。更に、ダイオキシン類の代替指標として総合的な汚染指標になる可能性を持つOXs(有機性総括ハロゲン化合物)を取り上げ、同様にダイオキシン類濃度推定への有効性を調査すると同時にその値を使ったダイオキシン類排出低減のための運転管理方法の確立を試みた。

田中グループの研究では、ガス冷後の排ガス中のダイオキシン類濃度をその代替指標であるクロロベンゼン類濃度から精度良く推定することで燃焼制御システムの高度化を図り、藤吉グループと川本グループの研究では、排ガス処理後の代替指標を測定することにより処理システム全体におけるダイオキシン類の除去・分解や再合成を含めた総合的な運転管

理システムを構築することにより日常的なダイオキシン類の排出を抑制し、同時に排出状況を連続的にモニターすることをねらいとした。

結果と考察 = 田中グループのダイオキシン類代替指標の連続測定方法確立については、VUVI - TOFMS 法により炉出口において極微量のトリクロロベンゼン類を高い時間分解能で連続測定することに成功した。本方法では時間分解能が高いことから排ガス温度の高いゾーンでのダイオキシン類およびその前駆体類の生成と消滅のダイナミックな過程が測定できることを示した。炉の操作量に対する T3CB 濃度変化を観測した結果、炉出口の T3CB 濃度を低減するには炉の一次・二次空気比を最適にすること、炉温を高温に維持することが効果的であることを見出した。一方、ダイオキシン類の直接計測に関しては実焼却炉並びに小型ストーカ炉において P5CDF 同族体をオンラインで直接計測し、その値からダイオキシン類毒性等量を求める方法を開発したが、この値は排出基準値程度の濃度領域では公定法による値と良い相関が得られた。

藤吉グループの排ガス中クロロベンゼン類連続測定装置は、実稼働焼却炉において6ヶ月に及ぶ連続測定を精度よく行うことができ実用性の確認が出来た。初年度の既設炉ではダイオキシン類濃度と1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との高い相関を確認し(相関係数:0.98)、ダイオキシン類排出量1.0ng-TEQ/m³N程度の焼却炉では十分にダイオキシン類推定指標として使用可能であることを示した。新設炉ではダイオキシン類濃度と1,2,4,5-テトラクロロベンゼン濃度との相関(H13年度、相関係数:0.55)及び1,2,4-トリクロロベンゼン濃度との相関(H14年度、相関係数:0.62)が得られ、ダイオキシン類排出量の警告用にクロロベンゼン類濃度が使用できる可能性を示した。また、この長期にわたるクロロベンゼンの測定により次のような貴重な運転管理上の知見も得られた。

- ・ 立ち上げ時や燃焼状態変動時に比較的長期にわたってクロロベンゼン類の発生が観測されること、これはCO濃度の値がかなり短時間で安定化するのに対して明らかに異なるパターンを示していた。これらの不安定な状態はダイオキシン類も多く生成していることを確認した。
- ・ このCOとクロロベンゼン類との発生挙動の差異はダイオキシン類の1次生成と2次生成の差を示していると推察された。
- ・ 今後ダイオキシン類発生の少ない対策炉においては、ダイオキシン類2次生成の抑制が大きな課題となるためクロロベンゼン類をその指標として運転管理に用いることが有効であることを示した。

川本グループでは5か所の焼却施設の排ガス測定を通じて、有機ハロゲン化合物に含まれるハロゲン量の総括測定値の適用性を種々検討した結果、対象となる現実の排ガスには多くの変動因子があり、また、ダイオキシン類についても濃度レベルの低さや測定値の再現性などの課題があることから、どのような場合にも適用できる代替指標を見出すことは現状では困難な点が多いことを示した。しかし、あるレベル以上では両者に相関が認められ、排ガス中のダイオキシン類がある濃度レベル以下にあるという確実さの情報を代替指標が与えることを明確にすることができた。

第2年度にストーカ炉3施設で測定を行い、もっとも多くのデータを取得した准連炉での相関係数は概ね0.8となった。大規模な全連ストーカ炉を含む3焼却施設のデータを総

合すると以下の関係式が得られた。

$$DXN = 0.0075 (OX_S)^{1.63} \quad (R^2 = 0.89) \quad (1)$$

$$DXN_{TEQ} = 6.5E-05 (OX_S)^{1.65} \quad (R^2 = 0.89) \quad (2)$$

ここに、DXN：ダイオキシン類酸素 12% 換算濃度 (ng / m³_N@12%O₂)、OX_S：OX_S 酸素 12% 換算濃度 (μg / m³_N@12%O₂)、DXN_{TEQ}：ダイオキシン類毒性等量 (ng-TEQ / m³_N) である。

ダイオキシン類低減管理への適用方法としてダイオキシン類の排ガス中濃度が規制値以下に保たれているかどうかを代替指標の迅速な測定により確認し、その状況に応じて集じん器運転温度や活性炭注入の制御などについて判断し、日常的な運転管理に役立つ方法を提案した。OX_S とダイオキシン類とのデータをもとにダイオキシン類濃度がある値以下となる確率を表す方法を提示した。平成 13 年度に測定された OX_S 値にもとづいた解析例から、OX_S 値が 45 μg / m³_N@12%O₂ を超えないように排ガスを管理すれば 98% の確率でその施設はダイオキシン類濃度 0.1 ng-TEQ / m³_N 以下を満たしていると判断することができることを示した。

次にヘリウムプラズマを用いた有機性ハロゲン量の測定方法については、ドレン水に移行した成分の把握が現状で行えないことから実際の排ガスへの適用性において課題があるが簡易な方法であることから、さらに検討を進める価値があることを示した。

結論 = 3 年間の研究でダイオキシン類の濃度があるレベル以上であればクロロベンゼン類および OX_S を測定することによりダイオキシン類の濃度を推定できること、また、燃焼状態を大きく変化させることができる実機の焼却炉においてクロロベンゼン類を測定することにより、燃焼状態とクロロベンゼン類の変動特性との関係が明らかになった。さらに、クロロベンゼン類と CO を同時に測定することにより再合成由来のダイオキシン類のモニタリングが可能となり、ダイオキシン類の生成抑制のための清掃点検等の管理指標が作れることを示した。

炉出口または集じん器出口排ガス中の代替指標物質をリアルタイムに計測し、その変動と燃焼条件との関係を明らかにすることで、

- (ア) よりの確な燃焼制御が可能となる。
- (イ) ダイオキシン類排出量を低減する燃焼制御システムの確立により、ダイオキシン類の除去・分解のための排ガス処理装置の簡素化、施設の建設及び維持管理コストの削減ができる。
- (ウ) ダイオキシン類の 2 次生成を抑制するための清掃点検等の管理指標を得ることができる。

これら一連の知見によりごみ焼却施設におけるダイオキシン類排出抑制のための総合的な管理方法を提案した。

今後は、さらにダイオキシン類濃度の変動要因を把握して濃度低減のための燃焼管理システムの高度化を図るとともに、その有効性を実証する必要がある。

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 = 展示会における廃棄物処理対策の研究

研究期間（西暦）= 2002-2003

研究年度（西暦）= 2002

代表研究者名 = 寺澤 勉（拓殖大学）

共同研究者名 = 古屋 繁（拓殖大学） 三浦 忠夫（日本展示会主催者協会）
今田 博（デザイン研究所 BEN）

研究目的

本研究は「展示会・見本市」に関する適正な廃棄物処理や廃棄物の削減の方法を探るための基礎研究である。

展示会開催にともなって生じる廃棄物については、建築や一般的な工業製品とは異なった考え方が求められている。展示会は開催期間が短く、展示ブースは仮設であることから、展示会終了後にほとんどが廃棄物になってしまうためである。展示会そのものから出る廃棄物の総量は、日本の産業廃棄物の総量からみれば決して多いとはいえないが、展示会の開催期間が短い割に廃棄物が多いと見える点において展示会の廃棄物への注目度は高い。

展示会の廃棄物削減に向けて、廃棄物処理を円滑に行い、社会に貢献するために、必要なしくみ作りとそれを実現するための要件は何かを明らかにする。

そこで、本研究では、次の研究目的を設定した。

- 1) 実際の展示会の設計施工・廃棄作業のプロセスと廃棄物処理の実態を調査し、展示会の適正な廃棄物処理を推進するために必要な要件を抽出する。
- 2) 主催者、出展者、会場施設側の廃棄物に対する意識を明らかにし、廃棄物管理のしくみ作りに必要な要件は何かを明らかにする。
- 3) これらの知見をもとに、廃棄物削減のために設計施工と廃棄作業のプロセスに組み込む具体的な試案を提案する。

研究方法

- 1) 廃棄物処理の現状調査：展示会と展示会場における廃棄物処理の実態を把握するため、

- 日本を代表する 3 展示会場（東京・千葉・大阪）を調査した。また、清掃業者、施工業者など展示会関連業者の廃棄物処理の現状について、ヒアリングによって調査した。
- 2) アンケート調査・分析：展示会関係者の廃棄物処理に対処するための基本姿勢と具体的な方法を提示するために、日本の展示会の関係者（主催者・出展者・会場施設・施工業者等）の廃棄物処理に関する意識を調べたこれまでのアンケート調査を整理した。
 - 3) 展示会の廃棄物の実態調査：展示会の各フェイズで排出される廃棄物の量と質をいくつかの展示会をもとに調査し、展示会・見本市における廃棄物排出フローを作成した。
 - 4) アジア諸国の展示会の実態調査：国の制度が異なることにより、廃棄物処理に対する考え方や方法も異なることから、制度や社会的な状況と廃棄物処理との関係を明らかにするため、日本以外のアジア諸国（韓国はソウル・釜山・デグ、シンガポール、台湾は台北、中国は北京・上海）の展示会及び展示会場の廃棄物処理の実態を調べた。
 - 5) 廃棄物の排出量の試算：展示会での廃棄物削減方法を提案するために、展示会開催にともなって排出されている廃棄物量を算出した。

結果と考察

日本の展示会は以下のような特性をもっていることがわかった。

- 1) 展示会の開催期間が 3 日から 4 日間で短い。
 - 2) 展示会場の賃貸料や稼働率の関係で、設営と撤去の時間が短い。
 - 3) 非日常的な雰囲気を出すためには標準化した展示ブースを作りにくい。
- このような特徴を持つ展示会についての調査・研究を行ない、以下の結果が得られた。
- 1) 日本を代表する 3 展示会場（東京・千葉・大阪）の事態調査、関係者からのヒアリング調査を基に、展示会・見本市における廃棄物排出フローを作成し、廃棄物の流れの全体像を明確にした。日本の展示会では各出展者が別々に解体・撤去を行うために、解体されたもの再使用率やリサイクル率、および廃棄物の質と量の把握が困難である。このため、実態調査に基づいた廃棄物排出量の推定が必要であることがわかった。
 - 2) 日本の展示会関係者の廃棄物処理や環境に関する意識調査から、主催者や出展者よりも実際に処理に携わる清掃業者や産廃業者の問題意識が高いこと。世の中の動向や ISO4001 取得の問題を契機に、今後、廃棄物処理は重要な問題であるという認識が展示会業界全体に高まりつつあることが明らかになった。
 - 3) アジア諸国の廃棄物処理に関する流れを把握し、日本との違いを確認できた。シンガポールは日本と同様の事情と問題意識をもち、既に 3 R への取り組みもなされている。これに対して、韓国や中国では会場施設が一括して廃棄物を処理している場合が多く、その量や質の把握はできているが、廃棄物の量の削減や環境問題に対する意識はまだ

高まっておらず、焼却施設の未整備の問題もあり、埋立処理されている場合が多い。「ゴミは売れる資源である」という認識や、人件費が安いために廃棄物を会場施設内で分別処理することが比較的容易であることも日本と事情の異なる点である。

- 4) 展示ブースの設計図から廃棄物の種類と量を試算した。また、実際の展示ブースから出た廃棄物を積んだトラックの積載量を算定し、単位面積当たりの廃棄物排出量を推定した。さらに全国の展示会の総展示面積を試算し、総排出量の推定式を提案した。

$$\text{廃棄物発生量} = \text{小間面積}(\text{m}^2) \times 0.03 \text{ t} / \text{m}^2 \times \text{廃棄物発生率}$$

結論

展示会に関わる組織には、大きく分けて、展示会に場を提供する会場施設、展示会を企画・運営する主催者、実際に展示をする出展者、さらに施工業者や清掃業者などの関連業者の4者がある。現状では、4者間で廃棄物処理に対する認識や取り組みに違いがあるが、廃棄物削減のためには共通認識を持つことが不可欠であり、展示会関係者に対する継続的な教育・啓蒙活動が必要である。

その上で、会場における廃棄物排出フローを整理し、4者それぞれの立場で廃棄物削減のための要件を考察する。会場施設においては一括処理施設を設けて廃棄物運搬に伴うコストの削減やリサイクル素材の分別収集と再生のスケールメリットを狙うなどのほかに、会場に必要な備品の適切なレンタルシステムで出展者による持込量の削減を促すことなどが考えられる。主催者はその展示会開催による廃棄物の量と質を把握することにより展示会独自の廃棄物排出量やリサイクル率などのデータを基に、削減目標や展示会規定の見直しを図ることなどが考えられる。出展者の立場では企画設計段階でのシステム使用による再使用の推進とともに、解体、分別、リサイクルの容易な材料の選択などがあげられる。施工・清掃業者においては解体、廃棄を考慮した施工時の部材の緊結方法、仕上材等の接着方法および接着材の選定などがあげられる。解体撤去と分別の効率化は展示会における3Rを進める基本条件である。

このような要件を考慮しながら、会場施設における廃棄物の持続的な管理と展示会が開催されているホールでの新たな廃棄物処理・管理システムを構築すると同時に、展示会における廃棄物削減のためのガイドラインを作成する必要がある。

今回は廃棄物の量を把握する推定式を提案したが、そのデータの分析・検討がさらに必要である。今後は推定式の再検討を行うとともに、実態との整合性を確認し、廃棄物削減目標値の設定や廃棄物の量を予測できる設計システムへの応用を目指す。

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要

研究課題名 = 資源循環型都市ごみ資源化・処理システム構築のための重金属フロー分析

研究期間(西暦) = 2002-2003

代表研究者名 = 松藤敏彦(北海道大学)

共同研究者名 = 東條安匡(北海道大学)

研究目的 = 資源循環型社会構築の目的は、環境負荷が小さく資源消費が抑制された持続可能な社会を作り上げることにある。製品中に含まれる重金属は、製品使用後の処理が不適正であれば大きな環境負荷となり、同時に資源の損失となるため、資源循環型社会の廃棄物処理において優先的に対処すべき対象である。さまざまな資源化・処理方法を、どのように選択し組み合わせればよいのか、明確な根拠をもって示すことが必要だが、個々のプロセスにおける重金属の挙動に関する情報はほとんどない。まず重金属フローを明らかにすることが必要である。

本研究は資源循環型の都市ごみ資源化・処理システム構築のために重要な基礎データとして、熱処理プロセス(焼却処理、灰溶融処理、ガス化溶融処理)、資源化プロセス(ごみ燃料化施設、堆肥化施設)、物質回収プロセス(資源選別施設、家電リサイクル施設)における収支を明らかにし、都市ごみ処理システム全体の重金属フローを解明することを目的とした。

研究方法 = 有害性、枯渇性を考慮して、As, Cd, Cr, Pb, Se, Sb, Sn, Zn、および Bi, Cu を分析対象とした。まず、主要な資源化・処理システムにおける搬出物の重金属含有量を分析する。

1)熱処理プロセス：主灰、飛灰、スラグ等の搬出物にどのように重金属が分配されるのかに注目した。2)変換型資源化プロセス：選別残渣(除去)と製品への残留に注目した。3)物質回収型資源化プロセス：素材回収による除去・回収、選別残渣への残留に注目した。いずれの試料も、収支を取るため各搬出物は同時刻に採取し、時間変化を考慮してそれぞれ3~4回サンプリングした。施設搬入・搬出量等に関するデータ収集、ヒアリングを併行して行った。最後、これらの結果を総合して、都市ごみの重金属フローを推定した。

結果と考察

(1)都市ごみ焼却施設...炉形式、処理能力、処理ごみの種類を考慮して19のストーカ炉、7つの流動床焼却炉を選び、焼却灰、焼却飛灰をサンプリングした。重金属濃度は炉形式、燃焼温度、施設規模には無関係であり、単に処理ごみ中の粗大ごみ割合に依存していることがわかった。この傾向はCd, Sn, Pbなどで顕著に見られ、粗大ごみの重金属分析に寄与の大きさを確認した。また、施設からの焼却残渣搬出量と金属濃度より、飛灰、焼却灰への分配率を計算した。Pb, Znは揮発性金属であるが、2/3は焼却灰に移行していた。飛灰への移行率が高いのはCd, Sbであるが、焼却灰へも20~40%が残留し、アルミ、銅も10%程度は飛灰側へ移行する。このように、重金属の配分は、揮発性だけでなく、粒子としての飛散が無視できない。海外における文献より配分率を計算したところ本研究とほぼ一致し、焼却の一般的な特性であることがわかった。

(2)灰溶融施設、廃棄物ガス化溶融施設...溶融方式、規模、処理対象物の異なる6つの灰溶融施設、および廃棄物の直接溶融を行うガス化溶融施設2施設を対象に、焼却施設と同様の調査を行った。焼却と比べて高温であるため、Pbの飛灰への移行率は100%近くとなる。しかしZnは溶融炉が酸化雰囲気であるとスラグに50%がとどまり、還元雰囲気では90%以上が飛灰へ移行する。スラグ化率は排ガス速度、溶融方式に影響されると言われているが、関係は認めら

れず、処理灰中の飛灰割合が高いほどスラグ化率が低くなる傾向が明らかであり、飛灰が完全に溶融されず、排ガス中に飛散している可能性がある。また飛灰割合の高い炉では Cu の溶融飛灰への移行率が 60%程度と、他の 20%に較べて高いが、塩素含有量が高いために塩化物を生成して揮発したと考えられる。ガス化溶融施設のスラグ化率は 65%程度で、溶融施設の平均 90%に較べて低い。そのため、ほとんどすべての重金属の溶融飛灰への移行率が高い。飛灰中の含有量に注目すると、灰溶融飛灰の Pb、Zn、Cd、As は焼却飛灰、ガス化溶融飛灰よりも 1 けた大きかった。

(3)家電リサイクル施設... 北海道内のリサイクル施設において搬出物の調査を行った。回収部品組成を文献および実際に分解作業を行って推定し、主な部品・素材の重金属含有量を分析した。代表的な資源化シナリオを仮定し、家電リサイクル法以前のシュレッダー処理と比較したところ、家電リサイクルによる再商品化は、テレビブラウン管回収を行うことにより従来のシュレッダー処理より増加するが、個々の部品回収によるマテリアルリサイクルの効果はそれほど大きなものではない。プラスチックのサーマルリサイクルを行わなければ、廃棄物量削減の効果も不十分である。また、有害重金属の環境への放出は 80~99%程度削減され、効果は非常に大きく、家電リサイクルは環境影響の削減に寄与の大きいシステムと考えられた。

(4)粗大ごみ処理施設...家庭系の粗大ごみは破碎したのちふるい選別し、ふるい上を可燃残渣、ふるい下を不燃残渣と呼び、それぞれ焼却、埋立されるのが代表的な処理方法である。札幌市における破碎施設を対象に搬入・搬出物を調査したところ、以下の結果が得られた。1)ふるいによって木、プラスチックが分離されず、可燃物全体の 40%が不燃残渣に移行しており、粒径による選別方法が不十分であることがわかった。2)素材ごとに金属含有量を測定し、Pb や Zn、As は 5.6mm 以下の小粒径物の寄与が非常に大きく、電子基板やガラスなど、金属を多く含む製品が原因になっていると考えられる。しかし、木やプラスチック中にも重金属が多く含まれていた。3)製品ごとの素材構成比をもとに、搬入ごみ中金属含有量の製品別寄与を推定した。多くの金属で家電製品が高い寄与率を示していたが、それ以外の製品も金属を多く含んでおり、特定の製品を除くだけでは埋立地に入る金属量を減少させるのに十分でないことがわかった。

(5)リサイクル施設...各種資源化施設における回収物および処理残渣をサンプリングし、重金属含有量を分析した。処理残渣の中では、RDF 施設残渣中の重金属濃度が著しく高かった。重量あたりとすると Pb、Zn、Sn、Cd、Cr は焼却飛灰と同程度に高濃度である。また PET 以外のプラスチック容器包装を原料とする油化施設から排出されるカーボン残渣(熱分解残渣)の Cr 濃度は、焼却飛灰の 10 倍近くにも達していた。これらは、適正な処理が必要である。コンポスト化、容器包装資源化施設の残渣中金属含有量は低かった。

結論 = 最後に各施設の搬出物中金属濃度から搬入物中重金属量を推定し、家庭から排出されるごみの組成を乗じて一般廃棄物の重金属フローを推定した。RDF：厨芥を除く可燃ごみ、コンポスト化：厨芥、資源選別施設：容器包装、油化：PET 以外のプラスチック、粗大ごみ処理施設：大型家電を除く粗大ごみ、家電リサイクル施設：大型廃家電に対応しており、家庭から排出される家庭ごみ中重金属フローを推定した。ただし、不燃ごみは未調査であり、収集前の資源回収物は含んでいない。また焼却は事業系ごみを含むため今回は使用しなかった。その結果重金属の主要なフローとして、粗大ごみは Bi90%、Cd60%、Sn75%、As43%であり、重金属が多く含まれていることがわかった。大型家電は濃度としては高いが発生量が少ないため、Pb が 70%を占めるに過ぎない。その他、厨芥を除く可燃ごみ中は Zn55%、Sb40%、As33% (Cr、Se25%)、容器包装に Se50% (Cr、Sb25%)、その他プラスチックに Cr50%が含まれ、含有量は低いものの絶対量としては無視できない量が環境へ放出されていることがわかった。

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 = 廃棄物に係るダイオキシン類等分析方法の体系化に関する研究

研究期間 = 2000 - 2002

研究年度 = 2002

代表研究者名 = 柴崎 康((財)廃棄物研究財団)

共同研究者名 = 今村 史朗(株)カネカテクノロジー)、大岩 俊雄(帝人エコ・サイエンス(株))、小川 弘(菱日エンジニアリング(株))、高菅 卓三(株)島津テクノロジー)、高山 幸司(川重テクノロジーサービス(株))、道本 登志夫((財)廃棄物研究財団)

研究目的 = 廃棄物中 POPs について、迅速で高精度な分析方法の確立を目指した。

研究方法 = 6 テーマを選定し、テーマ毎に標準溶液及び廃棄物試料での検討等を行った。

結果と考察 = 1 . 廃棄物中 POPs 等の分析方法の検討 平成 12~13 年度は、POPs の未規制物質について現状及び規制動向、分析方法の文献調査を、PBDEs では PBDE 製品(GLC, DE-79)中の同族体含有量の利用法、HRGC/HRMS の基本的な測定条件検討、及びプラ含有廃棄物試料中の PBDEs 測定の検討を行った。 14 年度は、PBDEs については、内部標準物質を使用し底質試料で分析方法を確認し、またオンカラム法 HRGC-ECD 法を検討し、高感度迅速分析法として測定条件を確立した。NBDE についてはクリーンアップ法の改善で、廃棄物試料中高臭素化 PBDE の高感度迅速分析法として有用な方法となり得ると考えられた。

有機塩素系農薬では、フロリジルカラム/(グラファイトカーボン+NH₂ 連結カラム)処理に、又、PCP ではシリカゲルカラム/誘導体化/フロリジルカラム処理に、各々1工程クリーンアップ操作を追加することで HRGC/LRMS 法の高感度化を検討し、廃棄物試料を対象にした分析方法とすることが出来た。 有機スズ化合物ではエチル化して HRGC/LRMS 法により定量する方法を継続して検討し、固体試料の抽出前処理法として THF 溶解、n-ヘキサン添加析出法を採用、プラ製品に適用して各有機スズ化合物を 0.001~0.002 µg/g の定量下限で測定する手順を確立出来た。 2 . 臭素系ダイオキシン(DXN)類等の調査分析方法の検討 平成 12~13 年度は、標準品について基礎検討を行ない、臭素系 DXN 類等の光分解挙動調査、臭素化ベンゼン及びフェノールの測定、及び四ハロゲン(臭素・塩素)化ジベンゾ-p-DXN の感度比較と実試料への応用調査、前処理方法の検討として、活性炭カラムクリーンアップの検討により多量に存在する PBDE を除去して、臭素系 D

XN 類を測定する方法の確立、GC/MS 測定方法の検討として、検量線標準溶液の調査、高臭素化体の直線性の検討及び内標準を用いた高感度最適化の検討、GC カラムの種類による臭素化 DXN 類の分離及び感度調査、臭素・塩素化 DXN(PXDD, PXDF)の分析方法の検討、臭素・塩素化ベンゼン及びフェノールの測定を行った。平成 14 年度は、難燃剤含有廃プラ等の試料調整過程での変化の検討、廃プラ試料中の臭素・塩素化 DXN(PXDD, PXDF)の分析法検討、臭素化ベンゼン及びフェノールの光分解調査と測定方法の検討、PBDEs 標準物質及び各種実試料における PBDEs 異性体詳細分析、PBDE の多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー、PBBs のフロリジルカラムクロマトグラフィー、TBBPA の測定方法の調査を行なった。

3. 廃棄物処理に係る DXN 類簡易分析に関する検討 小型焼却炉用採取装置の設計、試作、試験を実施し、公定法準拠の採取装置と測定結果に有意差がないことを確認した。高速溶媒抽出法(ASE 法)について飛灰等の固体試料を用い、試料を塩酸処理後、アセトンによる ASE 抽出を行う方式を検討した結果、ほぼソックスレー抽出法(公定法)と同等の抽出効率が得られた。DXN 類分析の簡易化及び迅速化には、ASE 抽出法が、公定法の塩酸処理後-ソックスレー抽出法と同等の抽出効率が得られた。公定法における塩酸処理、ソックスレー抽出及び液液抽出の各工程を一工程にまとめた簡易還流抽出法を焼却飛灰の実試料を用いて検討し、簡易分析技術としての利用が可能なることを確認した。飛灰粗抽出液を数種類のクリーンアップ処理後、HRGC/LRMS(四重極質量分析装置)分析した結果、DXN 類濃度(TEQ 値)はどのクリーンアップ方式でも公定法と同等の値が得られた。実試料について簡易法による分析結果を公定法と比較し、TEQ 値ではほぼ同等の値を示し、試料中の DXN 類濃度を定量下限以上に出来れば、十分簡易法として利用できる結果が得られた。

4. DXN 類分析方法の高感度・高精度化に関する検討

平成 12~13 年度は C18 逆相ディスクを用いた検討を行い、ガラス繊維ろ紙(GFF)及び四弗化エチレン製ろ紙(PTFEF)を組合せたる紙系を開発し、肉厚 PTFEF ろ材を用いた多量の SS を含む環境水に対応可能な万能ろ紙系を開発した。さらに、大容量水試料採取装置(KTC-WD1)の 2 倍の通水性能を有する改良型大容量水試料採取装置(KTC-WD2)との組み合わせにより、河川水(平均 SS 濃度 4.8mg/L)での平均採取量 321.3L を達成した。ガラス繊維ろ紙と SUS 製繊維ろ紙を組合せた PUFF を用いた積層フィルタを開発し、ろ過性能試験を行った結果、一般的な SS 濃度レベルの環境水では、本積層フィルタの採用によるフィルタ交換頻度の大幅削減が達成でき、分析結果からも公定法と同等もしくはより高感度・高精度の測定を行えることが実証できた。水試料採取装置 KTC-WD2 並びに FS-90-KF について環境水を用いたクロスチェック試験を行い、両装置の信頼性を確認した。

既存 DXN 類採取装置を改良し、2 倍量の吸引までは達成可能であることが確認出来た。また、バックグラウンド低減策として、改良型ダイオアナフィルタを用いた高水分含有排ガスでの適用試験を実施した結果、スルー成分はほとんど認められなかった。

5. イムノアッセイ(IA)等の適用に関する検討 平成 12~13 年度は、測定対象試料として飛灰及び灰試料を用いた検討を続行しながら、妨害物質の推定を行った。また、土壌につ

いても、簡易法の測定値の公定法測定値との比較及び土壌試料の抽出、精製法の検討を行った。平成14年度は、灰試料についてデータを追加するとともに、バイオアッセイ(BA)法についても、灰試料の公定法との相関を検討した。時間分解蛍光免疫測定法、AhIA法、BA法のいずれの方法で得られた測定値も、公定法によるDXN類TEQ濃度との相関が認められ、簡易的なスクリーニング法として、これらの手法が適用可能であることが確認された。AhIAでは、公定法とAhIAを組み合わせることで、臭素系DXN濃度の高い試料をスクリーニングできる可能性が示唆された。AhIA法、BA法のいずれの方法で得られた結果からも、Ahレセプタに依存する毒性の評価が可能であり、機器分析法では、把握が困難なレセプタに結合して毒性を発現する化学物質の測定や、多数の類似化学物質の総合的な毒性評価に有効なことが確認できた。

6. DXN類等代替物質による簡易分析法の検討

ごみ焼却設備の排ガス中のDXN類の代替計測として、TCPをオンラインリアルタイムに計測できるDXN前駆体モニタを用い、DXN低減剤の投入量と焼却排ガス中のTCP濃度との関係を調査した結果、DXN低減剤の投入量とTCP濃度に高い相関が得られた。

揮発性全有機ハロゲン化合物(TVOX)について、低価格軽量オンラインモニタの試作機の製作検討を行い、実用レベルであることを確認した。排ガス凝縮水中の2,4-ジクロロフェノールとペンタクロロベンゼンの吸着/脱着とGCの組み合わせによる分析を試みた結果、ODSカラムを使った吸着/脱着とGC-FIDの組み合わせで、実排ガスの凝縮水中のペンタクロロベンゼンを簡便・迅速に分析することができ、また、DXNのTEQはペンタクロロベンゼンの濃度の増加に伴って増加することが分った。焼却由来の試料において毒性等量と相関があると言われている2,3,4,7,8-PeCDF、1,2,3,6,7,8-HxCDFの2つの異性体及び2,3,7,8位塩素置換PeCDF、HxCDFについて、その実測濃度と毒性等量との間には高い正の相関が認められ、四重極型MSを用いて定量したこれらの特定異性体濃度を用い、高い精度で毒性等量を推定できることが分った。

結論 = 3年間の研究の結果、廃棄物試料中POPsの一部について高感度迅速分析法の実用化を達成した。

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 = 廃棄物処理残さ物に係るダイオキシン類の分解・安定化技術に関する研究

研究期間（西暦）=2000-2002 年度

代表研究者名 = 志村利夫（(財)廃棄物研究財団）

共同研究者名 = 武田信生（京都大学大学院） 藤吉秀昭（(財)日本環境衛生センター）

大迫政浩（(独)国立環境研究所） 高岡昌輝（京都大学大学院）

若松秀樹（(財)廃棄物研究財団）

研究目的 = 本研究は、平成 12 年 1 月 15 日に施行された「ダイオキシン類対策特別措置法」による廃棄物処理残さ物（焼却灰、ばいじん、洗煙排水、洗煙汚泥等）に関するダイオキシン類対策の強化に対応するため、下記成果を得ることを目的に実施した。

- (1) 多様な廃棄物処理残さ物の排出特性、性状に適合した分解・安定化技術の調査研究から、ダイオキシン類対策特別措置法の排出基準を満足する処理技術を提示する。
- (2) 廃棄物処理残さ物のリサイクルに関する実態調査及びリサイクル技術に関する調査研究から、リサイクル推進のための技術及び推進に向けての留意点を提示する。
- (3) 湿式洗煙設備の洗煙排水・汚泥に含まれるダイオキシン類の挙動及び低減化技術についての調査研究から、排出基準を満足する低減化・排出抑制方を提示する。

研究方法 =

1. 分解・安定化技術に関する調査研究

広域灰溶融先進事例調査実験は、廃棄物処理残さ物と下水汚泥の混合溶融を広域処理している施設にて、ダイオキシン類に関する調査実験を行った。飛灰焼成試験は、ブリケット状に成型した EP 捕集飛灰をキルン式焼却炉の高温域に投入し、ダイオキシン類の分解性能を確認するためのデータを収集した。加熱脱塩素化装置実態調査は、アンケート方式により国内で稼働中の施設について実態調査を行った。加熱脱塩素化装置におけるダイオキシン類挙動調査では、ばいじん中のダイオキシン類含有量が異なる 2 施設の脱塩素化装置廻りのダイオキシン類濃度を分析した。疎水性有機汚染物質の溶出試験の現状と展望調査では、2001 年度以降に実施する試験方法検討のため、ヨーロッパでの研究等の文献調査を実施した。

2. リサイクルに関する調査研究

溶融飛灰再資源化技術に関する調査研究では、溶融飛灰再資源化処理施設にてダイオキシン類や重金属類等の挙動把握のためのデータを収集した。溶融飛灰からの分離・回収物のリサイクル適応性に関する調査では、前述 2. で得られた回収物を銅鉍石に混合し、銅製錬炉に連続投入するテストを実施した。溶融スラグ有効利用状況調査では、稼働中の 8 箇所の溶融施設に対してヒアリング調査を行い、溶融スラグ有効利用推進のための課題等を抽出した。焼成処理・物理選別処理による有効利用調査では、溶融処理以外の廃棄物処理残さ物のリサイクル技術についての文献調査を実施した。焼却灰（主灰）のリ

サイクル適応性の調査では、焼却灰のダイオキシン類、重金属及び塩類等の含有量、溶出量等を粒径別に測定した。またエージング実験を行った。

3. 洗煙排水に関する調査研究

洗煙排水へのダイオキシン類の移行メカニズム調査では、実際の廃棄物焼却排ガスに未燃炭素を曝して、ダイオキシン類の吸着量を分析した。焼却施設排ガス中のダイオキシン類の未燃炭素への吸着挙動調査では、実際の焼却施設にて排ガス、洗煙排水等のダイオキシン類、未燃炭素等のデータを収集した。湿式洗煙装置におけるダイオキシン類の挙動等調査では、都市ごみ焼却施設における湿式洗煙装置でのダイオキシン類の挙動・除去や溶解度に関する文献を調査した。活性炭・膜処理法によるダイオキシン類除去技術調査では、洗煙排水中の浮遊物質をMF膜で高度に分離した場合のダイオキシン類の挙動を調べた。触媒法によるダイオキシン類分解技術調査では、触媒単独又は触媒と酸化剤を組み合わせた触媒法で、実洗煙排水を用いたダイオキシン類の分解性能の調査を行った。洗煙汚泥の焼却処理によるダイオキシン類処理効果と重金属の挙動調査では、実洗煙汚泥を電気炉で加熱処理しダイオキシン類濃度変化や重金属類含有量を調査した。また、実プラントで洗煙汚泥濃縮液を焼却炉に噴霧して各種データを測定した。

結果と考察 =

1. 分解・安定化技術に関する調査研究

熔融炉は安定した運転が可能であり、煙突出口排ガスおよび熔融スラグのダイオキシン類濃度は、十分に低い値であった。実験室試験によりブリケット状飛灰の加熱時の基礎特性を把握し、実炉実証試験により飛灰中のダイオキシン類が分解されることが確認できた。加熱脱塩素化装置によって処理される飛灰中のダイオキシン類濃度は、いずれも処理基準の3ng-TEQ/g以下を満足していた。ダイオキシン類含有量(4.1ng-TEQ/g)と(0.8ng-TEQ/g)の場合の加熱脱塩素化装置の分解性能は98.02%及び99.03%であり、ほぼ同様の分解性能であった。有機汚染物質の溶出試験の現状、疎水性有機汚染物質の溶出試験、また溶出試験における基準設定上の留意点についてまとめた。

2. リサイクルに関する調査研究

再資源化処理の結果、回収物中にZn17.0~23.5wt%、Pb9.2~14.1wt%、Cu1.1~1.2wt%含有されており、ダイオキシン類濃度はばいじん基準以下であった。既存の銅製錬施設でダイオキシン類の発生や排ガス組成の悪化などの重大な問題を生じること無く、前述2.で得られた回収物を処理できる事が明らかになった。熔融スラグは土木・建設資材として利用されているか、もしくは今後利用する予定という事例が大半で、比較的施設に近い事業所で加工されていることが分かった。国内の主なリサイクル先はセメント、コンクリート、ブロック、骨材、路盤材で、焼却灰の文献が多く、海外では地盤、道路、堤防への利用に関する文献が見られた。焼却灰の重金属含有量は、As、Hgで土壌・地下水汚染の調査・対策指針の含有量参考値を下回った。重金属溶出量はアルキルHg、Hg、Cd、Cr(VI)、As、Seで土壌環境基準を下回った。ダイオキシン類濃度は土壌環境基準を大きく下回った。また、小粒径側でPb溶出量やダイオキシン類濃度が高くなる傾向が認められた。3ヶ月のエージングではPb溶出量が若干下がる傾向が見られた。

3. 洗煙排水に関する調査研究

未燃炭素のダイオキシン類吸着量の経時変化は、入口ダイオキシン類濃度が高くなるにつれて増し、1770 時間で 400ng-TEQ/g 吸着した。湿式洗煙塔ではガス態ダイオキシン類はほとんどが排ガスに、粒子態は 60% が洗煙排水に移行した。また排水中のダイオキシン類の 98% 以上が非溶解性で存在した。湿式洗煙塔内のダイオキシン類の挙動や除去に関する文献は 15 件であった。溶解度やヘンリー定数に関する冊子 1 件から基礎データとその求め方を紹介した。洗煙排水の PCDDs/DFs はろ過による除去が有効であると確認できた。Co-PCBs は高濃度域ではろ過による除去が有効であると確認できた。適切な運転管理を行えば 1~2pg-TEQ/L 程度までは処理できることがわかったが、更に処理性能向上を図るためには触媒塔の運転方式について検討を行う必要がある。電気炉での加熱処理によるダイオキシン類低減率は 100% に近く、重金属類は Pb、T-Hg で高い低減率を示した。実プラント実験では炉内への洗煙汚泥濃縮液噴霧により Hg 濃度が若干増加傾向を示したが、排ガスや残さ物中のダイオキシン類濃度や他の重金属類濃度に顕著な変化は認められなかった。

結論 = 3 ヶ年の研究を通して、特に自治体や企業の協力により実施設でのデータや実務面での現状と課題を明らかにすることができた。本研究の成果については、自治体等のダイオキシン類対策の実務に活用できるように、研究結果等の主要部分を小冊子にまとめ、研究報告会等の実施を通して広く情報提供をしていきたいと考えている。

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 = 歯科鑄造用鑄型材の汎用リサイクルシステムの開発

研究期間（西暦） = 2002 - 2003

研究年度（西暦） = 2002

研究代表者名 = 玉置幸道（昭和大学）

研究目的 =

齲蝕罹患により欠損あるいは部分損失した歯の修復あるいは補綴には金属材料が使われる頻度が高い。その場合、補修すべき形状への金属の加工法は鑄造により製作する場合が圧倒的に多い。この製作工程では金属を溶かして液状にして定められた型に流し込み自由な形状を付与するのであるが、この溶けた金属溶湯を受け止めるのが鑄型と呼ばれる材料である。しかし、鑄型は目的となる金属製の歯冠修復物・補綴物が製作されると廃棄物となり、鑄造による製作工程が歯科技工所で日常頻繁に使用されていることを考慮すると、歯科関連の廃棄物としてはかなりの量を占めるものと思われる。特に大型の補綴物、例えば鑄造床義歯あるいは多数歯に及ぶブリッジの製作では得られる鑄造体が大きいため、使用する鑄型材料の量も多くなり、廃棄物も増える。また、鑄型を作る際に生じた余剰の鑄型材料は、放置すると環境汚染につながる成分が溶出する可能性もあり、簡単に廃棄している現状には問題があると考えられる。そこで、本研究ではこの鑄型材料の再利用について基礎的な実験を試み、歯科技工における鑄造工程から視た循環型社会構築の可能性について探った。

研究方法 =

歯科用鑄型材料は耐火材成分のシリカ（ SiO_2 ：クリストパライト、石英）と結合材（バインダー）から構成され、その結合材として用いる材料により石膏系（結合材 = 硬質石膏）、リン酸塩系（結合材 = 各種リン酸塩）と大きく 2 種類に分けられる。この鑄型材の使い分けについては使用する歯科鑄造用金属の融点に依存する。金（Au）や銀（Ag）、銅（Cu）をベースとした比較的低温（約 1,000 前後）で溶ける歯科用貴金属系合金には石膏系を、またチタン（Ti）、コバルト（Co）、クロム（Cr）、高カロット金合金などの高融点を有する合金では石膏系では石膏の分解による鑄造欠陥が生じる可能性が高いので、高温で安定な結合材であるリン酸塩系を使用するのが一般的である。

本研究の実験として 2 通りの方法を検討した。一つは当教室で検討を重ねている高温鑄造用のリン酸塩系鑄型材の再利用に関して、またもう一つは結合材を含まない耐火骨材のみ

の鑄型材を試作し、検討することである。

初めにリン酸塩系鑄型材の再利用には、結合材の成分である第一リン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 粉末を添加する方法を試みた。市販リン酸塩系鑄型材を水、および専用の練和液で練り硬化体を作製した後に約 900 °C まで焼成し、使用済みの鑄型をシミュレートした。900 °C で約 1 時間焼成を行った鑄型を大気中で触れる温度まで放冷し、塊をボールミルにより粉碎した。得られた粉末 100g に対して、リン酸塩系鑄型材の成分である第一リン酸アンモニウム粉末を 2-10g 混合したものをリサイクル鑄型材とした。この粉末を再度練和し (混水比 L/P = 約 0.16 ; 粉末 100g に対して水または専用液 16ml) 粉末、圧縮強さ、膨張量などの物性から評価を加えた。

一方、結合材を含まない鑄型材については耐火材のシリカ粉末 (クリストバライト、石英) を工業界より独自に入手し、シリカだけで粉末を調合して鑄型材を試作した。また、結合材の成分ではあるが単体では耐火材でもある酸化マグネシウムの添加についても検討を加えた。調合した粉末を流動性が得られるまで水を加え、練和した後に得られた硬化体に対して上記と同じように評価、検討を加えた。

結果と考察 =

1. 市販のリン酸塩系鑄型材の再利用

練和液として水、専用コロイダルシリカ液のいずれを用いても使用済みの鑄型粉末に第一リン酸アンモニウムを添加すると硬化することが確認できた。硬化時間は水で練和した場合と専用液で練和した場合との間に顕著な差は認められず、リサイクル前の通法にしたがった使用 (以下、標準と記す) では約 6-8 分で硬化が完了するのに対して、リサイクルでは添加する第一リン酸アンモニウムの量に依存せず、いずれも 20 分程度の硬化遅延が確認された。この硬化時間の延長の原因はリサイクルする際の鑄型の粉碎が過度に行われすぎて、粉末が市販の状態よりも細かくなりすぎてしまったためと考えられた。したがって、再利用を考えると、焼成後の鑄型は必要以上に強く、硬くないほうが好ましいと言える。

他の諸物性値については水で練和した場合と専用液で練和した場合とで大きな差が生じた。圧縮強さは練和液に依らず、いずれも第一リン酸アンモニウムの添加によって小さくなった。しかし、強さは添加量が増すにつれて大きくなる傾向であった。この傾向は焼成後も同様であった。また、膨張は硬化と加熱の両方でカバーされるが、リサイクル用鑄型材の硬化膨張は水で練和するといずれも発現しなくなることが判明した。これに対して専用液では添加に伴い標準を上回る膨張量を獲得できた。加熱膨張については水、専用液ともに添加により標準に比べて同等以上に膨張することが認められた。

鑄型のリサイクルを検討するにあたり、第一リン酸アンモニウムの添加を試験したのは使用後のリン酸塩系鑄型に残存している酸化マグネシウムに着目したからである。リン酸塩系鑄型材は結合材として混合されている酸化マグネシウムと第一リン酸アンモニウムとの間で生じる化学反応により硬化する。今まで、他の研究で鑄型の成分分析を数多く検討し

ていた際に、焼却後の鑄型に酸化マグネシウムのピークが多数認められたことので、それならば反応を励起する第一リン酸アンモニウムを添加して再利用することは可能ではないかと考えた。しかし、実際には鑄型は成分だけでなく、粒度や粒径、比重などに大きく左右されるため、操作性や物性にも問題があること認められた。

実験で得られた結果から判断する限り、専用液を選択すれば繰り返し使用でも大幅な物性低下は避けられ使用可能とは考えられるが、鑄型材としては強さや膨張の他にも細部再現性、表面性状も重要な指標であるため、実際の臨床使用に際しては検討をしないとはならない。加えて、今回の検討は一度しか行っていないが、繰り返し使用によりいずれは鑄型の内部に酸化マグネシウムが消失することが予想されるので、半永久的な再利用は不可能であり、無駄に廃棄を行わないシステムに関する検討という範疇にとどめるべきであろう。

2. 結合材を含まない試作鑄型材の検討

クリストバライトおよび石英を重量比で約 2 : 1 の割合で混合して試作鑄型材を作製した。他の耐火材として酸化マグネシウムの添加についても検討を加えた。この実験では結合材が存在しないため硬化というのは泥状の砂を凝縮して固めた状態を指す。したがって、水と粉の割合は大きな影響を与えないものと推察されたが、水分が余剰に存在すると凝縮するまでに多大な時間を費やさねばならず、さらに乾燥による大きな収縮が予備実験で観察されたため、通常の鑄型材と同じように流し込める流動性を獲得できる水の量を混水比とした。その結果、酸化マグネシウムを全重量の 40% 添加すると圧縮強さが約 1.3MPa となり、添加しない場合の 4-5 倍硬くなることが認められた。しかし、酸化マグネシウムの添加量が増えるとクリストバライト、石英の量が減少するため鑄型の膨張は減少する。今回の検討では 900 まで焼成したが、まったく酸化マグネシウムを含まない場合には約 2.2% の膨張が認められたが、酸化マグネシウムの添加量が 20%、40% と増すにつれて約 1.9%、1.6% と減少する傾向であった。

金属は溶けて固まる際に凝固収縮を起こすため、鑄型材はこれを補償するだけの膨張を備えていなければならない。そのため、結合材フリーの試作鑄型材を用いて実際の鑄造実験を行うにあたり、酸化マグネシウムをまったく含まない試作鑄型を選び実験を行った。その結果、圧縮強さは 0.3-4MPa と 1 MPa にも満たないほど鑄型としては脆弱であるが金属溶湯を鑄型に送り込む圧力を小さく設定したところ、繰り返し鑄造により金属修復物の製作が可能であった。簡単な歯冠部をすべて被覆する全部鑄造冠と呼ばれるタイプの鑄造体を製作して適合を比較したところ、若干適合が緩い箇所も観察されたが繰り返しによる製作物の適合状態には差が認められなかった。

この方法は前述した方法とは異なり、半永久的な再利用が可能である。鑄型の強さをいま少し改善しないと多用途での使用という面から見れば現状では無理があるが、今後、添加剤に工夫を凝らせば十分克服できる問題ではある。

結論 =

歯科材料の中でも鑄造加工は頻度が高く廃棄物も多い。金属については一度、溶解した金属に関する再利用の検討は今までも多く見受けられるが、鑄型材については使用済み新品に添加して調べる方法以外にはほとんどない。本研究で鑄型材の再利用を検討した結果、添加物を加える方法では数度の再利用しか見込めず、しかも添加量により物性が影響を受けることが明らかとなった。一方、耐火材のみによる結合材フリーの試作鑄型材では、鑄型として具備すべき条件の中で操作性、硬化膨張、強さなどに制約を受けるが、鑄造による製作物で評価するとさほど遜色なく使用可能なことが判明した。したがって、効率の良い循環型社会構築という観点からはこの結合材フリーの鑄型材開発に向けて検討を進めていくのが望ましいといえる。当面は鑄型の強さを向上させ、複雑な形状を要求される歯科補綴物政策を可能にすることが課題となろうが、一方では強固な鑄型は再利用する際の粉末化を難しくするため、選ぶ材料や添加量にも配慮が必要である。

厚生科学研究費補助金 総括研究報告書概要版

研究課題名 = 廃棄物焼却炉の排ガス中のダイオキシン類制御のためのクロロフェノール類
およびガス状総有機ハロゲン化合物の連続監視手法および排出抑制システム
の開発 (総括研究報告書)

研究期間 (西暦) = 2000-2002

主任研究者名 = 渡辺征夫 (国立保健医療科学院)

分担研究者名 = 池口 孝 (国立環境研究所, 2000/2001年度), 後藤純雄 (国立環境研究所),
小野寺祐夫 (東京理科大学薬学部), 泉 克幸 (東洋大学工学部),
倉田泰人 (埼玉県環境科学国際センター, 2001/2002年度)

研究目的 = ダイオキシン類(DXNs)の排出を効果的に抑制するには,焼却炉や除去・分解設備の改良だけでなく炉の適切な運転管理が必要で,現在,その運転管理の目安に一酸化炭素濃度が一般的に用いられているが,排出濃度がサブng・TEQ/m³になると対応できず,それに代わる指標化合物が求められている。

これまでのDXNsの生成機構の研究や実際の排ガス調査から,クロロフェノール類(CPs)がDXNsに密接かつ重要な関連を有していることがわかっているが,CPsは水溶性であるため,焼却炉の排ガス中に大量に存在する水分の妨害で,抽出操作が不可欠であるなど,これまでのガスクロマトグラフ(GC)方式の自動分析計では連続測定が困難であった。そこで,凝縮水にとけ込んだ排ガス中のCPsを対象として高速液体クロマトグラフ/電気化学検出器(LC/ECD)で分析する方法を考え,バッチ方式で凝縮水中のCPsを測定することとし,LC/ECDによるCPsのための連続測定装置の開発を目的とした。また非水溶性のガス状有機ハロゲン化合物(TVOX)を総体として測定

する装置の開発も目した。

それらの装置を用いてDXNsの排出を連続監視し、排出低減化のための運転管理システムを構築することを、最終的な目的としている。このシステムが確立することにより、その時々DXNsの排出状態を常時、知ることができるようになり、DXNs排出量の効率的な低減対策を実施できると期待される。また年に1,2回の短期調査のDXNの分析値の評価、あるいはその調査時期の決定などにも、継続的なCPs測定値が活用できると期待される。

研究方法 = それぞれの項目ごとに検討した主題目を示す。

1. 基礎検討； CPsの物性と分析法について数値探索と文献調査、 排ガス中のCPsの定量的な吸収捕集法、 CPs吸収用のトラップの形状。
2. LC/ECDで分析するための検討； 分離カラムおよびプレカットカラム、 移動相の種類と流量、 妨害成分除去用分離システム、 最適分離・検出条件、 濃縮管の効率試験、 検出限界・測定限界。
3. CPs連続測定装置の開発； 検出器安定性、 粉塵によるカラム目詰まりの防御法、 濃縮管や分離カラムの自動洗浄方法、 制作費の節約、 試運転・性能試験。
4. TVOX自動測定装置の開発； 種々の化合物への応答特性試験、 捕集特性、 感度安定性、 試運転・性能試験。
5. 異なる方法によるCPs分析値の比較； 採用した方法・装置 LC/ECD法(自動分析)、 LC/ECD法(手分析)、 LC/質量分析(MS)法、 誘導体化-GC/MS法； それぞれの分析法による各CPs同族体の相対感度と検出限界、 LC/ECD法での定量の信頼性確認。
6. 実際の焼却炉での連続測定機による観測； 調査概要 小型焼却炉（医療廃棄物用、処理能力；1.2ton/8時間）で10日間、 大型焼却炉(都市ごみ、50ton/16時間)で100日間。
7. 多様な実炉でのCPsの分析； 下水処理場の汚泥焼却炉、 特定の工場の小型焼却炉、 一般の産業廃棄物焼却炉の3箇所。
8. DXNsなどの関連化合物との関係； 比較した成分、 CPs5種、 TVOX、 DXNs；

総PCDDs、総PCDFs、総TEQ、毒性値のあるDXNs17種、PCBs12種、クロロベンゼン類10種、HClなど自動測定計による4種、ドレン水中のハロゲンイオン4種。

結果と考察 = 得られた結果を整理して以下に述べる。

1. CPs連続測定装置の開発； 基礎検討やLC/ECD最適分析条件探索などの結果を活用して、2種のCPs用の全自動連続測定装置(FGSA-1および-2)を試作した。[最適な分析条件]は； 夾雑物除去用のプレカラムおよび分離カラム；Inertsil ODS-3 100mmx2.1mmI.D. 3um), 移動相；メタノール/リン酸水=60/40(流量0.2mL/min), 温度；35-50 。また氷冷したインピンジャに5mL以上の蒸留水を入れ2L/min以下の通気であるならば、排ガス中のCPsを定量的に捕集できることが分かった。この装置は、全体の制御部、試料採取部分(含、冷却装置)、試料送液流路、標準送液流路、試料導入部、プレカット部、成分分離部(LC)、検出部[ECD, 作用電極；グラッシーカーボン型, 印加電圧；1200mV, 参照電極；銀/塩化銀]、データ処理部(ノートパソコン)などから構成されている。改良型(FGSA2型)の特徴は、ドレン水中の粉塵の除去, CPsの濃縮管の設置(排ガス換算 ng/m³オーダーが可能), 高圧空気圧入法の採用(濃縮操作の短縮), 濃縮管の洗浄過程---などである。ただし、製作費用は1.5倍となり 小型の高濃度排出炉ではこの装置の必要性は低い。
2. 異なる方法によるCPs分析値の比較； 用いた方法 自動分析装置LC/ECD法、手分析LC/ECD法, LC/MS法、誘導体化-GC/MS法。いずれを用いてもpg/mLオーダー(凝縮水レベル)の分析が可能であるが, LC/ECDに濃縮管を組み合わせる方法が, もっとも簡易に安定した分析が出来ることが分かった。また異性体による相対感度は, LC/MSで500倍以上の差があったが, LC/ECDでは3倍以内, GC/MSでは2倍以内であった。排ガス凝縮水試料から安定して検出された5成分の中で, 2,4-DiCPIは3種(LC/ECD(自動)以外)で, 2,4,6-TriCPではLC/ECD(手動)とGC/MSで良好な一致を示した。なおLC/ECDの手分析と自動分析の値が異なるのは、室温保管中のCPsの分解によることが分かった。

3. 揮発性全有機ハロゲン化合物 (TVOX) 測定機の基礎検討； 試作した本装置の安定性は、同一試料の1週間連続運転から1日の感度変動は3%以内(c.v.)、1週間の変動は5%以内であり、充分連続運転に耐えることが分かった。また標準混合ガス(TO-14)の28成分[最揮発性群、ビニルクロライド]の破過容量は温度25℃で480ml以上であった。検出にはHall型検出器に2年目から光イオン化検出器(PID)も加えた。

4. 実際の焼却炉での長期運転； 医療系廃棄物での10日間の調査から、湿式スクラバーの前と後でCPs濃度は顕著に異なり、1/100に低下する成分があり、処理前の濃度は数十ug/m³にもなる高濃度を示した。また都市ごみ焼却炉での100日余りの長期試験から、排ガス中CPs濃度(時間平均)は1000倍を超える変動を示し、DXNsもこれほどではないが、大きな変動を有していることが推察された。また2種の自動測定装置のいずれも高い耐久性を有し、数ヶ月に及ぶ連続測定が可能であることが分かった。

5. 測定化合物相互の関係； 頻繁に測定機に検出されるCPs成分(主に2,4-, 3,5-, 2,3,6-, 2,4,6-, 2,4,5-)相互の関係は、炉の型式にかかわらず良好で2,3種の代表的な成分を計測することでおよそ全体の排出濃度の推定が可能であった。またDXNsとの関係では、2,4-DiCPとは全般に低いが、3,5-DiCPや2,4,6-TriCPでは高い相関($r=0.7$ 以上)が認められた。またCBsとコプラナー-PCBとの間($r=0.9$ 以上)あるいはドレン水中のClイオンとCPsの間($r=0.7$ 以上)などに相関関連が認められた。

結論 = 排ガスの凝縮水中のCPsをLC/ECD法を用いて、全自動で連続的に測定する2種の装置を試作した。これらの装置が実際に長期の現地調査に利用できることを確認した。本装置は完成度も高い測定装置であり、すぐに他の焼却炉でも利用できる段階に達している。この装置で安定して検出できるClが2か3のCPsは11成分(主なものは5成分)であるが、2,4-DiCPと2,4,6-TriCPの値はGC/MSなどの他の分析法の値と極めて良い一致を示し、少なくともこの2成分については本自動測定機で高感度(ng/m^3 レベル)、高信頼性で連続的に測定できることが分かった。現在、CPsの連続測定でAPCI/MSが実用化されているが、装置が高価で管理に熟練を要する。その点

で、本研究で開発した方法は対象が限定されているとはいえ、排ガス中のCPsが極低濃度な焼却炉でも利用できる唯一実用的な監視装置といえる。

本研究で開発した全自動分析装置は、年数回のDXN測定の時期の確定やその測定値の評価、あるいは排ガス中のCPsの全体像を長期にモニタリングするのに適していて、発生メカニズム解析や排ガス特性の確定などに有用な知見をもたらすと期待される。

しかし、その連続測定値をDXNs低減化のための炉の運転管理に活かすという点(本研究の目的の1つである)では、不完全である。それは分析時間を15分以下にできず、数分以内に変動する炉の状態を見ながら運転管理を行うのが無理となったためである。その主な制約は旧来のクロマト技術を基にしたからである。今後、より高速のLCが開発されるか、あるいはCPsだけに特異的に反応するLC検出器が開発されるならば、高速計測が可能となり運転管理にフィードバックできると期待される。

なお試作したTVOX機改良型は、装置としては2種の検出器を備えてた多機能、簡易メンテナンスなものとして完成しており、市販も可能な状態となっている。ただ現時点では得られるTVOX値がDXNsと相関が乏しく、また何が計測されているか明確ではなく、詳細な解析に利用できないといった問題がある。

研究課題名 = 不法投棄等による環境リスク低減化に関する研究

研究期間（西暦） = 2001-2003

代表研究者名 福岡大学資源環境・環境制御システム研究所 長田 純夫

共同研究者 北海道大学大学院工学研究科教授 古市 徹

共同研究者 財団法人 廃棄物研究財団 企画部長 諸頭 達夫

研究目的 =

本研究は、廃棄物の不適正保管・不適正処分・不法投棄等により発生した複合的な有害物質による土壌・地下水汚染等に対し、早期にその汚染の質と量を把握する調査手法と、適正な汚染リスク低減化技術の選定、対策後のモニタリング手法を総括的に網羅したシステムを構築するものであり、実際の汚染現場において調査及び実証実験を行い、リスク低減化技術の確立を目指す。

さらに、このリスク低減化技術の研究・開発を、「(仮称)不法投棄等による環境リスク低減化マニュアル」へ展開し、充実させたシステムを構築・公表・運用することにより、汚染現場とその周辺環境の長期的な安全性を確保し、生活環境の保全に資することを目的とする。

研究方法 =

本研究は、汚染状況調査手法、リスク低減化技術の選定、対策後のモニタリング手法等からなる「(仮称)不法投棄等による環境リスク低減化マニュアル」を構築・確立させ、リスク低減化技術の適用性を実証・研究し、廃棄物による環境汚染についてリスク低減化技術の開発・研究を行うものである。

具体的な研究テーマは以下に示すとおり、大きく3つに分類される。

不法投棄現場等の環境汚染リスク実態に関する調査

環境汚染リスクの低減化に関する基礎的研究

廃棄物汚染リスク低減化方策に関する研究

研究開発を行い、得られた成果には、不適正保管・不適正処分・不法投棄地等の発見があった場合の対応措置順序をフローとして分かり易くとりまとめ、リスク低減化の措置に有効的な活用資料として利用されると期待される。

以下に、研究テーマを示す。

- ・不法投棄等による環境汚染リスク実態把握に関する研究
- ・環境汚染リスクの低減化促進に関する研究
- ・環境汚染リスク評価及び低減化促進方策に関する研究

研究結果 =

- 1) 「汚染診断修復システム」に反映させる為の基礎資料として 47 都道府県及び 12 政令都市の不法投棄担当者に対し廃棄物の不法投棄等の事例における行政による措置命令の事例及び予定についてアンケート調査を行い、行政措置命令の発動基準、内容、問題点等を整理した。
- 2) 各産業業界から排出される廃棄物とその溶出成分を類型化し整理した。
- 3) 不法投棄サイトの調査手法について概略調査、詳細調査、修復調査、事後調査に区分し、各調査における目的、調査項目、調査内容等について整理した。
- 4) 廃棄物の不法投棄等による土壌・地下水の環境汚染に対する技術を調査し、その概要を整理するとともに環境汚染物質とその修復能力について類型化した。
- 5) 廃棄物の不法投棄に関連する法律体系を整理し、汚染修復レベルの目標値について整理した。
- 6) 環境汚染リスク評価について定義し、その評価手法について整理するとともに、今までに行ってきた汚染サイトにおける地下水汚染シュミレーション事例に基づいた環境リスク評価の為の数理解析手法をまとめた。
- 7) 土壌・地下水修復技術の一つとして鉛直遮水工法、オーバーキャッピング工法、地下水制御工法について調査するとともに、各種技術の適用条件を類型化した。
- 8) 汚染修復に係る行政対応の事例を調査するとともに、アンケート調査より措置命令の発動基準や原状回復事業に係る産業廃棄物適正処理推進基金支援事業の実績について調査し、環境省の今後の取組の方向性についてまとめた。
- 9) 不法投棄案件について文献調査し、不法投棄サイトについて現地踏査、簡易調査を実施し、実際の現地汚染状況について確認した。

結果と考察 =

本研究は不法投棄等の環境汚染の調査から汚染修復、事後モニタリングに至るまでの「汚染診断修復システム」を構築するための調査・研究を行った。

今後、「環境リスク低減化マニュアル」を充実させるために考慮すべき事項を以下に示す。

投棄された廃棄物と溶出する汚染物質との関係を文献調査などから類型化したのが、実際の汚染現場の溶出試験を実施し、その実用性を検証することが必要となる。

汚染サイトにおける調査について初期調査、汚染解析調査、修復調査、事後調査に項目と内容を整理したが、実際の汚染現場について各調査を実施し、修復技術採用、修復技術

の有効性を検証することが必要となる。

汚染修復レベルについて不法投棄、不適正保管、不適正処理といった汚染状況ごとに目標となるレベルを設定したが、汚染修復技術の有効性を踏まえ、実際の修復レベルを設定することが必要となる。

土壌・地下水の汚染修復技術について汚染物質毎の修復技術を抽出、類型化を行ったが、複合汚染である廃棄物の汚染サイトについてリスクを低減化するための修復技術を現場実証試験等により検証することが必要となる。

結 論 =

本調査は、廃棄物の不適正保管，不適正処分及び不法投棄等により土壌，地下水等に環境汚染が発生する現場は、汚染源の位置，量，流出・揮発拡散形態が多様であるとともに、周辺の環境条件も異なり、さらに対策に急を要する場合が多いと考えられる。こうした複合的な有害物質による土壌・地下水汚染等に対し、早期にその汚染の質、量、範囲を把握する調査手法と、汚染修復技術について調査・研究を行ってきた。

「環境リスク低減化マニュアル」の基礎資料となる「汚染診断修復システム」技術資料目次案を示す。

「汚染診断修復システム」技術資料目次案

- 第 1 章 背景
- 第 2 章 基本事項
- 第 3 章 汚染調査手法
- 第 4 章 環境リスク評価
- 第 5 章 汚染修復計画
- 第 6 章 汚染修復施工
- 第 7 章 事後モニタリング手法

研究課題名 = 可燃性都市ごみの炭化処理法の確立と高度化に関する研究

研究期間(西暦) = 2002 - 2003

研究年度(西暦) = 2002

研究代表者名 = 田中信壽(北海道大学)

共同研究者名 = 松藤敏彦(北海道大学)

研究目的 = 自治体が処理するごみ(都市ごみ)の主要成分は厨芥と紙であり、湿ベースで70~80%にも達する。したがって都市ごみ処理における資源化率を上げるためには、厨芥やその他の可燃ごみ(容器包装リサイクル物などを除く)を資源化する技術を発展させる必要がある。その一つとして、最近、炭化技術が注目されている。この技術は、高度の技術を要しない・比較的低温で低圧のローテクノロジーである、熱処理なのでバイオハザードに強い、ごみの発熱量低下に強い、用途の多い回収物が得られる、熱的に自立できる可能性がある等の利点を持つと考えられる。そのため、今後広く利用される可能性がある。

そこで、都市ごみの炭化処理に対して、基礎的な研究を行うため、次のような研究課題を設定して研究を行った。

各種の都市ごみについて炭化を行い、炭化物の回収率などの特性を明らかにする

炭化処理の熱収支・物質収支を明らかにする

炭化物からの金属回収法や溶出性塩類・重金属成分除去法を明らかにする

炭化物に含有する灰分の除去法を明らかにする

以上により、都市ごみ処理における炭化処理の長所短所を明らかにし、都市ごみ処理及び資源化技術としての評価を行う。

研究方法 = 次のような実験・解析を行った。

(1) 供試試料のサンプリングと調製方法

供試試料は厨芥・プラを含む可燃模擬ごみ(以下可燃)、厨芥を分別排除した可燃模擬ごみ(可燃)、プラを分別排除した可燃模擬ごみ(可燃)、家庭系粗大ごみ破碎残渣(粗大)、分別不燃ごみ破碎残渣(不燃)の5つとした。

可燃模擬ごみについてはステーションから可燃ごみをサンプリングし、可燃を2000年札幌市の組成データを基に調製し、さらに可燃と可燃を調整した。家庭系粗大ごみ破碎残渣及び分別不燃ごみ破碎残渣はH破碎工場よりそれぞれ可燃残渣(ふるい上)と不燃残渣(ふるい下)をサンプリングし、搬出物の重量割合で混合した後、炭化装置の炭化物排出口の構造上、6cm以上の金属を除去し、供試試料とした。これらの物理組成、三成分分析、発熱量などの工業分析を行った。

(2) 実験装置(炭化装置)と炭化方法

炭化装置はキルン径15cm、キルン長2mである。炭化方法はガス化熔融炉及び炭化炉の報告を参考に炭化温度500、滞留時間1h、キルン回転数1rpm、装置の仕様書を参考にゴミ処理量を150g/hとし、空気の侵入を防ぐために炉内をN₂流量30L/minでパージした。可燃性の炭化ガスは小型のプロアで吸引した後、石油ストーブで燃焼させ、大気放出した。

(3) 炭化物分析と実験

炭化した後の固形物(炭化物)は、炭化収率、粒度分布を求めた後、比重選別(灰分分離)実験を行った。また、炭化物を1mm以下に粉碎し、発熱量、金属含有量や塩素分析を行うとともに、水洗実験を行った。

- 比重選別実験: 可燃、粗大、不燃からの炭化物について、比重1.4のCaCl₂溶液を用いて分離した。得られた試料について組成分析及び工業分析を行った。
- 水洗実験: 液固比100mL/10g、振とう強度150/min、振とう時間30minの条件で水洗を行い、吸引ろ過後、ろ液中の水溶性塩素濃度をチオシアン酸第二水銀法により測定した。

結果と考察 = 次のような結果と考察が得られた。

a) 炭化収率及び炭化物特性:

a)-1 炭化収率: 乾燥ごみに対する収率は、可燃(厨芥・プラを含む可燃模擬ごみ): 24.0%、可燃(厨芥を分別排除した可燃模擬ごみ): 21.1%、可燃(プラを分別排除した可燃模擬ごみ): 30.1%、粗大(家庭系粗大ごみ破碎残渣): 30.4%、不燃(分別不燃ごみ破碎残渣): 47.5%であった。炭化物量は供試試料中の灰分

+ 固定炭素の量にほぼ等しいことが分かった。

a)-2 炭化物特性 (1mm 以下): 灰分、揮発分、固定炭素、含有量 (C、H、O、N、Cl) 低発熱量の順に数値を示す。ただし、酸素含有量は、 $100 - \text{灰分} - \text{C} - \text{H} - \text{N} - \text{S} - \text{Cl}$ により求めた。

可燃 : 39.0%、24.0%、37.0%、(43.0、1.9、12.4、1.5、1.9%)、3775 kcal/kg、

可燃 : 42.3%、22.1%、35.6%、(42.3、1.8、10.9、1.3、1.0%)、3599 kcal/kg

可燃 : 40.3%、22.9%、36.8%、(42.7、1.8、11.7、1.6、1.6%)、3638 kcal/kg

粗大 : 14.0%、19.6%、66.3%、(69.8、2.6、10.5、1.9、1.1%)、6195 kcal/kg

不燃 : 71.9%、16.3%、11.8%、(18.3、1.0、6.1、0.5、1.9%)、1315 kcal/kg

a)-3 金属含有量 (1mm 以下): Fe、Cu、Pb、Zn、Cd、Cr [mg/kg] の順に示す。

可燃 : 3200、97、37、540、3、75

可燃 : 9800、127、58、290、3、63

可燃 : 3800、150、55、380、3、25

粗大 : 6600、1590、1120、1380、15、4

不燃 : 15500、627、634、2700、13、6

RDF : 3300、60、30、160、1、20 (参考、文献値、平均)

a)-4 粗粒分 (1mm 以上) の物理組成: 5.6mm 以上の物を手選別した。

粗大 (5.6mm 以上物の割合: 95.6%): 鉄; 61%、銅; 7.7%、非鉄; 13%、ガラス; 9.7%など

不燃 (5.6mm 以上物の割合: 80.8%): 鉄; 11%、銅; 0.9%、非鉄; 7.6%、ガラス; 79.4%など

b) 熱収支計算

炭化ガスの持出熱を、熱収支を取ることによって推定した。その後、その熱量によって熱分解に必要な熱量と水分蒸発熱を供給できるかについて検討した。そのことによって、炭化処理の熱的自立性を評価した。その結果、どのごみ種でも自立できることが分かった。

c) 水洗処理

塩素濃度の目標値として RDF のセメント原燃料利用やプラスチックの高炉還元利用時に制約となる 0.5% を設定した。水洗前の炭化物はどれも 0.5% を上回っているが、水洗処理を行うことによって 0.5% をクリアすることができた。

d) 灰分分離実験 (比重 1.4 による分離)

可燃 については沈下物が認められなかった。粗大と不燃の炭化物については、水洗後炭化物と浮上物の工業分析値を比較した。浮上物全体の工業分析値は各粒径の工業分析値から推定した。比重選別によって特に不燃炭化物中の灰分が減少しているが、48.5% と高い。

結論 = 得られた結論をまとめると次のようである。

(1) 可燃ごみ炭化物の炭化収率、発熱量には供試試料組成の影響は小さいが、金属含有量、塩素量に影響が見られた。粗大ごみ炭化物は発熱量が高く、灰分の少ない品位の高いものだが、不燃ごみ炭化物は灰分が非常に多く、品位が低い。

(2) どのごみ試料においても熱的自立が確認できた。

(3) 炭化物中の塩素濃度はどれも目標とした 0.5% 以上であったが、水洗処理によってクリアできた。

(4) 比重 1.4 での分離は、特に不燃炭化物中の灰分分離に有効性が示唆されたが、品位として十分でない。

研究課題名： 処理拠点網の形成および静脈物流運営に関する計画・評価技術の研究

研究期間（西暦） = 2002-2002

研究年度（西暦） = 2002

代表研究者名 = 吉永 陽一（日本鋼管（株））

共同研究者名 = 西名 慶晃、石野 和成、猪子 正邦、齋藤 聡（以上 日本鋼管（株））

研究目的 = 循環社会形成推進基本法が 2000 年に成立し、廃棄物の発生抑制や資源の有効利用に対する循環社会システムの構築のための枠組みが法制面からも整備されてきた。

資源循環の仕組みを円滑に進めるために、排出抑制などの抜本的な対策が必要なことはいうまでもないが、同時に生産、消費、物流、再商品化などの社会システム全体を考慮して、環境負荷の低減、物質循環のための社会コストの低減を実現することが求められている。そのため、広く分散して排出される廃棄物の広域リサイクル処理において、コスト影響の大きな物流機能、拠点機能の一貫評価を可能とし、全体最適を目指した、循環社会システムの実現を支援するための評価システムを構築する。

本評価システムを広域リサイクル処理のモデルケースに適用し、効率的なリサイクル処理網の構築に関する考察を行う。

本実証研究をとおして、効率的な循環社会システムの構築、運営の実現に貢献する。

研究方法 = 情報技術の一つである地図情報システム（GIS）と、当社独自の静脈物流シミュレーションシステムを要素技術として、廃棄物の広域リサイクル処理における収集・処理の一貫解析を可能とする評価システムを構築する。本評価システムを具体的なリサイクル処理網の構築、運営検討のための事例研究に適用する。

そのため、自治体と連携して、具体的な処理拠点網のモデルケースを設定し、処理対象地域に合わせて解析地域を定義した解析モデルを構築する。具体的な運営情報を入力データとして用い、拠点能力分担、物流運営、環境負荷などのシミュレーションを行い、本解析システムの検証を行う。同時に効率的な処理網の構築のための先導的な実証研究を行う。

また、シミュレーション解析に用いる静脈物流の実運営データを取得する計測システムを構築する。

廃棄物の広域処理における解析モデルの構築、シミュレーション解析の評価において東京都立大学名誉教授平山直道殿の指導を受け、研究推進の迅速化、研究成果の具体化を図る。

結果と考察 = 本研究事業では、首都圏の中核自治体 F 市と連携して、リサイクル処理網の構築、運営に関するシミュレーション実証研究を実施した。

本市では、循環社会システムの構築を目指し、現在、缶・びんの分別収集、リサイクルを実施している。今後、更なる資源の有効利用、リサイクル率の向上を目標に容器包装プラスチックのリサイクルについて検討を始めた。嵩比重の小さな容器包装プラスチックの分別収集を推進するためには、効率的な収集運営の実現による処理網の構築が課題である。

今回、首都圏の中核自治体 F 市を対象とした、容器包装ごみのリサイクル運営評価のための評価システムを構築した。本評価システムは、処理対象物、排出量、排出箇所、処理対象区域、処理拠点網、収集運営条件などを定義することで、収集経路、車両割付けの最適化シミュレーシ

ンを行い、必要車両台数、各車両の収集地域分担、各処理拠点での処理分担量、環境負荷を求めることができる。容器包装プラスチックの排出量、排出箇所などの入力データは、現状の家庭ごみの排出実績データをもとに推定した。

本評価システムを用い、新たな検討課題である容器包装プラスチックの収集・処理に関し、市内の北部候補地または南部候補地で容器包装プラスチックを収集、処理する二つの候補案について、事前シミュレーションを行った。収集運営などのシミュレーション検証より、南部候補地で処理する場合は、北部候補地で処理する案と比べて、収集車両の走行距離を30%削減でき、稼働日当りの収集車両台数を18%削減できることが分かった。

また、広域リサイクル運営のシミュレーションに適用する物流データを取得することを目的に、静脈物流運営での現在位置のトラッキング情報を計測し、地図情報システムに表示できる計測システムを構築した。本システムは、情報技術の基盤システムである、GPS端末および地図情報システム(GIS)を活用している。

本計測システムを廃棄物の広域リサイクル計画における収集・処理の実証試験に適用した。本計測システムは、広域リサイクルのための運営シミュレーションに用いるための物流運営データを、十分な精度で計測できることが分かった。

結論 = 今回の研究事業により、効率的な廃棄物のリサイクル拠点網の形成および運営の計画を支援できる評価システムが構築できた。本評価システムは、広域連携による集中処理や分散処理の処理拠点網での物流コスト、施設コスト、環境負荷などの定量的な実証検証が可能なことが分かった。

新たなリサイクル拠点網の構築を検討する際に、本評価システムを活用することにより、実際の運営時に生じる課題を事前に把握でき、運営の効率化を考慮したリサイクル網の構築が可能となった。

研究課題名： NIMBY 対応としての廃棄物中間処理施設のエネルギー・資源供給施設化
(研究番号) (K1438)

研究期間(西暦) = 2001-2003

研究年度(西暦) = 2002

研究代表者名 = 三浦浩之(広島修道大学)

共同研究者名 = 共同研究者なし

研究目的 =

本研究の第一の目的は、地域住民が廃棄物中間処理施設立地を拒否する理由、およびこの拒否理由の形成要因を明確にすることである。

次に、廃棄物中間処理を周辺地域へのエネルギー・資源供給施設、各種環境空間提供施設とした場合に、施設立地に対しての住民合意を形成できるかどうか、住民合意を形成するためには何が必要かを明らかにすることを目的とする。

同時に、住民合意形成に必要な、提供するこれらサービスの量と質を確保できるか、施設からの距離と提供するサービス内容の関連等についても明らかにしていく。

そして、これら研究を通じて、これからの廃棄物中間処理施設の持つべき性質と都市インフラとしての新たな位置づけを提案していくことを目的とする。

研究方法 =

(1) 施設により提供できるサービスの定量的評価

中間処理施設において提供できるサービス内容と量を定量的に評価する。この結果より、サービスを提供できる範囲を、提供するサービス内容との関係から明確化した。

(2) 廃棄物中間処理施設に対する周辺住民の意識調査

廃棄物中間処理施設に対する周辺住民の意識(施設立地拒否理由、要望事項等)を把握するために、個別訪問形式のアンケート調査を行った。中間処理施設からのエネルギー供給を考えると、需要地に近接しているほうが良いという点から、市街地を対象地域とした。

このとき、既に近隣に廃棄物中間処理施設が立地している地区と、施設がない地区の両方で行う。また、施設がない地区としては、いわゆるニュータウン地区と古くから住居と商・工業地が隣接・混合してきた地区をとりあげ、居住環境等のニーズへの影響を考察した。質問項目は、中間処理施設・ごみ問題に関する知識の有無、中間処理施設の建設に関わる意識、熱、電気の供給に関する意識、中間処理施設周辺に設置を希望する施設等とした。

(3) 廃棄物中間処理施設のエネルギー・資源供給施設化による地域融和の検討

中間処理施設側で提供できるエネルギー等のサービス内容と合意形成のための住民ニーズとしてサービス内容を対比して、実際にどれだけの効用が見込めるかを検討した。

(4) 廃棄物中間処理施設の新たな位置づけの提案

以上をふまえて、これからの廃棄物中間処理施設の持つべき性質と都市インフラとしての新たな位置づけを提案した。

結果と考察 =

(1) 施設により提供できるサービスの定量的評価

大阪市城東区にある A 処理施設より発生する利用可能エネルギーのレベルを算定した。定量項目は暖房、給湯のための熱利用可能量及び電力利用可能量である。

回収エネルギーから場内消費量を差し引いたものを周辺世帯での利用可能量とすると、発生した蒸気を全て発電に用いた場合では 16,500 世帯、一方、発生した蒸気を全て温水として利用する場合は 32,060 世帯のエネルギー消費量に相当した。電熱併利用を行う際は、発生した蒸気の 34%を排熱回収、66%を発電に用いると電気と熱を等しい世帯数で利用でき、その世帯数は 10,900 世帯となった。これは、およそ、A 処理施設から半径約 600m の範囲内に立地する住宅に相当した。

(2) 廃棄物中間処理施設に対する周辺住民の意識調査

全体として、廃棄物処理や廃棄物中間処理施設、一般的なごみ問題に関する知識の程度が、中間処理

施設立地の賛否に影響しており、これらのことに対して“知らない”ことの多いことに起因する不安感が、廃棄物中間処理施設立地への拒否意識を形成させていた。若年層に反対が多いのもこのためである。施設立地に対して住民合意を得るには、まず、施設や廃棄物処理の現状に関する十分な情報提供を行うとともに、稼働時の環境影響に関する情報を公開していくことが必要であろう。その上で、施設からのエネルギー供給によって、自己の生活が向上していくことを認知してもらい、これらによって処理施設に対する漠然とした不安を解消し、施設が存在することによって住環境上メリットが生じることを伝えていくことができれば、施設に対する嫌悪感は解消できると考える。

施設立地に対して拒否反応が最も著しかったのはニュータウン地区であり、住・商・工隣接混合地区では比較的施設立地を容認する割合が高かった。ニュータウン地区は全体として住環境が他2地区よりも良好であり、京阪神地域の中でも質の高い住環境のある地区として著名な所であることから、それが施設立地によって損なわれることに対する危惧がこの結果として表れたと考えられる。中間処理施設立地によって、現在の住環境が大きく変化してしまうと考える場合に施設立地を嫌うこと、現在の住環境で業務地、工業地等が近接していると施設立地への抵抗感が低くなることが示された。

ニュータウン地区では、行政情報に関心が高く、ごみ処理問題等に対する意識の高い人が施設立地に反対する傾向があり、他の2地区では反対の傾向が見られた。ニュータウン地区では、中間処理施設やごみ処理に関して理解した上で反対の意思を持ち、他地区はこれらに対する知識が不足していることが反対の意思を持つ要因となっていることがうかがえた。

また、いずれの地区においても、中間処理施設立地によってエネルギー等の供給が行えることを認知している人は、施設立地に比較的賛成する傾向があった。施設立地の便益が理解されることによって、立地を容認する意識が形成される可能性がある。

(3) 廃棄物中間処理施設のエネルギー・資源供給施設化による地域融和の検討

中間処理施設立地により電気あるいは熱エネルギー、公園・広場等の空間的資源の無償提供を受けることによって、施設立地に対する反対意思の過半数は解消される。

提供を望むものは地区により異なり、ニュータウン地区では、対象3地区の中では経済的な不満の少ない住民が多いこともあって、公園・広場や緑地といった住環境向上のための空間資源を望み、他の2地区では経済的な便益をもたらす熱・電気供給施設の併設を望んでいた。また、ニュータウン地区ではリサイクルセンターの併設を望んでいるが、他2地区ではこれに対する要望は低いものであったが、これは環境問題全般に関する意識の差が影響している傾向が見られた。

エネルギーを供給される場合に望む量は、各家庭における使用量の40～50%程度という回答が多く、他の廃棄物中間処理施設立地周辺地区でのエネルギー供給量もその程度が望ましいと考えている。

(4) 廃棄物中間処理施設の新たな位置づけの提案

廃棄物中間処理施設は、単なる廃棄された不要物の適正処理施設という位置づけから、使用済みの都市資源を利用可能な状態に変換する施設へと変わってゆく必要がある。その第一歩が可燃廃棄物のエネルギー資源としての利用であり、これを全面的に押し出すことで、いわゆる嫌悪施設から、市民に歓迎される施設に変わってゆける可能性がある。

NIMBY 施設といわれる廃棄物中間処理施設が、市民に歓迎される施設へと変わってゆくためには、処理に伴い生じる周辺環境への影響を最小化すると同時に、その影響状況を市民に隠すことなく公表して信頼を得ていくことが大前提としてあり、その上で、中間処理により生み出されたエネルギー・資源を周辺地域に供給して周辺地域と一体となって環境調和型で持続可能な“Ecological Sustainable Town”を形成していくことが必要である。そのためには、施設における技術開発と共に、周辺市民と施設管理運営者が、従来の廃棄物中間処理施設に対する意識を払拭して、環境に負荷の少ない循環型地域形成の核としての施設という意識を形成していくことが必要である。

結論 =

住民が廃棄物中間処理施設立地に反対するのは、これまでの施設が環境影響を生じさせ、生活環境の悪化だけでなく、健康被害まで引き起こしてきた経緯のあることから、施設立地に対する不安感があるためである。しかし、そのような住民も、施設立地によってエネルギー提供といった即物的なメリットが自らに与えられることを知ると、反対から賛成に意思が容易に変化している。このことは、十分に施設を理解した上で反対しているのではなく、何となく抱いている不安感から反対している住民の多いことを表している。このような住民に対してエネルギー供給を行うことは、施設立地に対する見返り補償的なものを与えることとなり、施設立地の本来の意義を理解しないまま、自分の住んでいる地域に施設を立地させることになる。

このような施設立地に対する補償という意味合いでのエネルギー等の提供は、決して、廃棄物中間施設を環境に負荷の少ない循環型地域形成の核とすることを助けはしないと考える。これは、廃棄物に係る種々の問題や廃棄物処理技術等に関する知識、さらには環境問題に対する知識を有している住民は、

このような補償的な提供によって施設の立地を容認するのではなく、施設が自分たちの生活に必要不可欠であることを理解し、できれば最新の技術で建設することを望んで、施設立地を容認していることからもうかがえる。

行政と住民が廃棄物中間処理に関して、技術的なことや社会システム的なこと、さらには個人のライフスタイルにまで踏み込んで考え、お互いの持つ廃棄物中間処理施設に対する意識を変えながら、施設を環境への負荷の少ない地域形成のための重要な社会インフラとして活かす術を見いだしていくことが必要と考える。

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名=排ガス処理過程における DXN 類の挙動に与える固定炭素の影響に関する研究

研究期間=2000-2002

代表研究者=古角雅行（東京都）、長坂徹也（東北大学）

共同研究者=前田正史（東京大学）、岡部徹（東京大学）、上林史朗（株式会社クボタ）

研究目的=この研究は、排ガス処理過程における DXN の挙動と飛灰に含まれる未燃炭素の関係を明らかにすることを目的とする。その結果、排ガス処理過程で起こる DXN の再合成を極少化し、廃棄物の熱処理過程における DXN 排出総量の一層の低減を図ろうとするものである。

研究方法=飛灰あるいは飛灰中の固定炭素に着目し、排ガス処理過程で起きる DXN の二次生成に関する既往の研究を調査した。その内、特にその成果が注目される主要な文献について詳細に分析し、試験条件等の課題を整理すると共に既往知見の再現性および妥当性を検証した。

工業炭素材を中心に幅広い性状の炭素材を入手し、構成要素に基づく分類を行った。同時に、それら炭素材の工業組成、元素組成、灰分組成他の性状を分析し、ごみ処理過程から排出される未燃炭素の炭素材としての評価を試みた。

入手した炭素材から供試試料を選定し、供試炭素材の加熱に伴ない発生する CO_2 , CO を計測しパーセントレベルで起こる重量変化を調べる 低温酸化試験、炭素材の酸化・分解に伴い ppm レベルで発生する炭化水素類の挙動を TPD - MS により調べる 炭素材加熱時発生ガス試験および排ガスの集じん雰囲気模擬した低温酸化試験と同一条件の DXN 生成試験を行い、これら観測レベルが異なる試験間での整合性を考慮しつつ、結果の解釈を進めた。

アルカリ金属、アルカリ土類金属さらには遷移元素の多くが炭素の酸化触媒として作用することが古くから知られ、本研究においてもこの触媒作用の影響を考慮する必要があることが明らかになった。そのため、炭素の燃焼反応と金属触媒との関係に関する既往の研究も併せて調査し、その概要を整理するとともに、金属の塩化物および酸塩化物の挙動について基礎的な知見を蓄積すべく解析を行った。加えて、炭素の低温酸化試験、炭素材加熱時発生ガス試験および DXN 生成試験のすべてにおいて金属化合物の触媒作用を調べると同時に熱力学的平衡計算による金属の安定形態の考察を行い、一部の条件について確認試験を行った。さらに、ごみ処理排ガス自身からのカーボン析出の可能性、活性炭代替の可否および有害廃棄物低減を目的に、排ガス中に存在する CO - H_2 - CO_2 : 3 元系ガスからの炭素析出速度を測定し、その反応機構についても考察した。

結果と考察=

1. ごみ処理過程から排出される固定炭素（未燃炭素：チャー）の性状：ごみ処理過程から

排出されるチャーは比表面積が小さく、揮発分、固定炭素のレベルは石炭のそれに類似する。原料組成・発生過程を反映して揮発分、灰分が多く、相対的に発熱量は低い。灰分組成は石炭等と異なり植物由来の Na や K が多く、Cu, Pb, Zn 等も多い。

2. 炭素材の低温酸化：黒鉛化度の高い炭素材は燃焼率（燃焼速度）が低く、非晶質な炭素材は燃焼率が高い。非晶質炭素材では、官能基や未炭素化有機物に起因する揮発分、吸着分の影響が大きい。炭素材の燃焼速度には温度と酸素濃度の影響が大きく、水蒸気や CO₂ の影響は小さい。金属触媒存在下では燃焼が促進される結果、通気線速度の影響も明確になる。加熱初期に CO₂, CO の発生量が最大となり、その後徐々に減衰する一定の時間変動を示す。炭素材の低温酸化における金属化合物の触媒作用には次の関係があり、接触効率の影響も大きい。CuCl > 溶融飛灰 > 焼却飛灰 > NaCl > 炭素材の灰分 また、飛灰構成金属の触媒活性の序列は Cu() > Cu() > Fe() >> Fe() > Pb() > Zn() >> K Na の順であり、塩化物の方が酸化物よりも活性は高い。多成分系金属の触媒活性については構成成分の加成性が成り立たず、固固接触効率及び熱平衡による形態変化の影響が推察される。

3. 炭素材加熱時発生ガス：グラファイトや活性炭の熱分解により H₂O, CO₂ などの無機系ガス、ベンゼン, ナフタレンなどの炭化水素類が検出された。これらの発生量は、官能基や吸着分に富む活性炭がグラファイトに比較して多い。熱分解雰囲気(He)と酸化分解雰囲気(O₂ 10%)とでは、発生するガスの組成と量が異なり、ベンゼン他、炭化水素類の発生量は熱分解雰囲気の方が多く、酸化速度と炭化水素生成量には負の関係がある。炭化水素の生成量には温度と酸素濃度が影響するが、発生速度を支配するのは炭素材へのエネルギー供給速度であると解される。

ダイオキシン生成試験で用いた CuCl は触媒活性が強く、炭素材の分解温度を下げる。活性の低い NaCl を用いた場合においても、NaCl の共存に伴い無機系ガスだけでなく有機系の炭化水素類全般にも明確な増加傾向が認められ、触媒存在下の酸化分解では炭化水素類も確実に増加し、有機塩素化合物の生成も促進される。

4. 炭素材の燃焼に伴う DXN 生成：低揮発分のグラファイト、ガラス状炭素は燃焼率と DXN 生成量が比例関係を示した。高揮発分の活性炭、炭素化物からの DXN 生成量は、燃焼率が同レベルであったにも関わらず、ガラス状炭素よりも桁違いに多かった。DXN 生成はベース炭素（炭素の六角網面結晶子）起因、表面構造起因、未炭素化物起因に区分することができ、揮発分を含有しない炭素材からの DXN 生成は大部分がベース炭素起因であり、DXN 生成量は燃焼率と比例する。多量の揮発分を内在する炭素材は、加えて揮発分起因の生成が起こる。官能基など比較的 low molecular weight の未炭素化物は DXN 生成への寄与が小さく、活性炭における揮発分起因の大部分は表面構造起因である。未分解有機物など高分子の未炭素化物

質は DXN 生成への寄与が大きく、チャーなど炭素化物における揮発分起因の大部分は未炭素化物質起因と言える。

5. 炭素材非存在下における DXN 生成：炭素材非存在下においても DXN は低レベルであるが生成し、その主要な炭化水素源は試薬への吸着有機物であった。この結果は、熔融排ガス処理過程で起こる DXN の炭化水素源が熱平衡によりガス相から飛灰表面に吸着した有機物に拠ることを示唆する。

6. DXN 生成における金属化合物の影響：CuCl を炭素材と混合せず二層に分離し CuCl を Cl₂ 供給源に限定した場合、DXN は高塩素化物主体とならないことから、塩素化における Cl₂ ガスの寄与は小さく固相表面で起こっていることが示唆された。熱平衡計算から CuCl は高濃度の Cl₂ を放出せず酸化物 - 塩化物系複合塩(オキシクロライド)として安定することが示された。実機排ガス組成から金属の安定化合物形態はオキシクロライドであると推察され、気相成分との熱平衡で決まる金属の安定形態が炭素燃焼、塩素化反応を支配していると考えられる。

7. オキシクロライド混合物の物理化学的特性：燃焼排ガス中に廃棄物由来の Zn、Pb が濃縮されることから、亜鉛系、鉛系のオキシクロライドについて、相平衡および熱力学的性質を解明した。まず上記オキシクロライドを構成するターミナル 2 元系として、NaCl-ZnCl₂、KCl-ZnCl₂ 2 元系状態図の再評価、および KCl-PbCl₂、NaCl-PbCl₂ 系の相平衡を熱力学的に検討した。その際、流出法およびダブルセルクヌードセン質量分析法を用いて 2NaCl・ZnCl₂ 等中間化合物の生成自由エネルギーを直接測定し、その結果を基にして各系における熱力学的パラメーターを再評価した。また、熱分析、熱平衡法により NaCl-KCl-ZnCl₂、NaCl-KCl-PbCl₂ 3 元系の相平衡を実測し、これら 3 元系塩化物の計算状態図を構築した。更に、NaCl-KCl-ZnCl₂ 3 元系塩化物への固体 ZnO の溶解度を測定し、NaCl-KCl-ZnCl₂-ZnO オキシクロライドにおける ZnO の液相面、および ZnO のポテンシャルダイアグラムを決定した。3 元系塩化物や 4 元系オキシクロライドの熱力学的性質については、今後更に詳細に検討していく必要があるが、本研究結果より、燃焼条件下での Zn、Pb の塩化物としての挙動を任意の温度、組成において予測可能となった。

8. 気相析出炭素の挙動：CO-H₂ 混合ガスからの析出速度は CO : H₂ = 6 : 4、600 付近で極大を示す特異な傾向を示した。また、排ガス中の CO₂ や H₂O は炭素析出速度を大きく低下させる。炭素析出速度の温度、ガス組成依存性は、水性ガス反応および吸着した CO₂ の脱離過程を考慮したモデルによってほぼ説明でき、燃焼排ガスからの炭素析出挙動を大略把握することができた。析出炭素を DXN 類の吸着媒体として利用するには、有効表面積が十分ではなく、析出炭素の細孔構造を制御するための検討が必要である。また、Fe 以外の触媒とし

では Co を用いた場合に Fe の 1/10 程度の析出速度が得られたのみで、Cr、Ti、Cu、Ni では析出は起こらなかった。これより、Fe は燃焼排ガスから炭素を析出させる最も有効な金属触媒であることを実験的に明らかにした。

結論=排ガス処理過程における DXN の生成に与える未燃炭素の影響を解明すべく、炭素の低温酸化試験、DXN 生成試験他を行い、未燃炭素の特性とその構成、DXN 生成との関係ならびに共存する金属化合物の触媒作用の概要を明らかにした。

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 = 生活排水等の処理過程で発生する水、汚泥のリサイクル技術の向上に関する研究

研究期間（西暦） = 2000 - 2002

研究年度（西暦） = 2002

代表研究者名 = 大森英昭（財団法人 日本環境整備教育センター）

共同研究者名 = 井上義夫（東京工業大学）, 小川人士（玉川大学）, 丹治保典（東京工業大学）, 中井 裕（東北大学）, 中嶋睦安（日本大学）, 渡辺孝雄（財団法人 日本環境整備教育センター）

研究目的 = 循環型社会の形成には、廃棄物の発生抑制、廃棄物を有価物に変換後の消費地との関係が重要であり、ごみ、し尿、浄化槽汚泥及び処理水も資源とみなし、これらを有効活用する必要がある。浄化槽汚泥の有効利用には、衛生学上の安全性、汚泥からの溶出成分による地下水汚染等も検討する必要がある。本研究は生活排水等の処理過程において発生する処理水、汚泥の具体的な有効活用方法を検討することによって、水質保全、衛生学的安全性の確保、有機質汚泥の循環利用に貢献することを目的とする。

研究方法 = 本研究は次に示す内容に大別され、以下にそれぞれの研究方法を示す。

(1) 浄化槽の処理水質の性状把握と高度化及び消毒技術、及び浄化槽汚泥の簡易な減量・減容化技術及び再生技術に関する検討

各種浄化槽の水質評価を行い、その処理水質を高度化するため、おがくずによるろ過装置及び小型用紫外線消毒装置を開発した。汚泥処理については、不織布による簡易脱水法、浄化槽汚泥濃縮車のし尿処理施設への影響及び汚泥の炭化と炭化物の性状を検討した。

(2) 浄化槽の処理水及び汚泥の再生利用に係る衛生学上安全確保に関する検討

浄化槽への流入ウイルス量を推定するため、ワクチン接種後の排出状況を経時的に測定した。また、汚泥へのウイルス結合機序について、結合時の2価イオンの影響を検討した。

(3) 汚泥のコンポスト化に係る有用微生物の探索と培養方法に関する検討

コンポスト化過程及びラグーン処理過程におけるアンモニア同化微生物を分離培養する方法を開発し、アンモニア同化能の高い微生物を分離、同定した。コンポスト化過程の微生物群集を遺伝子解析法である変性剤濃度勾配ゲル電気泳動（DGGE）法によって観察した。

(4) 浄化槽の処理水及び汚泥の農業利用技術及び施用方法に関する検討

処理水に残存した N, P 成分を栄養素と考え、水田に引用する実験を行った。汚泥については、堆肥成型品の取り扱い性向上方法、炭化汚泥の農作物栽培への適用を検討した。

(5) 汚泥からのプラスチック及び活性炭等の再生技術に関する検討

微生物による浄化槽汚泥からの生分解性プラスチック(PHA)の直接生産と、浄化槽汚泥焼成炭化物と生分解性プラスチックとから成る複合材料の創製を検討した。

(6) 浄化槽の処理水及び汚泥に対する大腸菌ファージによる評価方法に関する検討

浄化槽中の腸管性大腸菌 3 種、O157 大腸菌 2 種、及び緑膿菌特異的ファージの浄化槽内での挙動を調査した。また、ファージの感染特異性を利用した迅速測定法の開発を行った。

結果と考察 = 上記研究課題については、それぞれ以下のとおりである。

(1) 浄化槽処理水は N 除去技術や膜分離により高度な水質が得られていた。一方、より安価なおがくずを用いたろ過装置の開発、試験を行った結果、SS の減少分に対し、N-BOD は大きく減少し、硝化菌の流出が抑制された。SS は空隙内に 14,000mg/L 超過まで濃縮され、貯留能力に優れていた。紫外線消毒装置を小型浄化槽へ適用した結果、SS、透過率の影響を受けたが、消毒装置として有効であった。余剰汚泥に対する不織布を用いた汚泥の重力ろ過脱水では、一次濃縮により脱水効率が向上し、高いろ過性能が得られた。次に、収集効率の向上のため、し尿処理量 200kL/日の施設に濃縮車 12 台を導入した。結果では、導入後の清掃を行った総容量は 260kL/日に増加したが、搬入量は 160kL/日へ減少した。導入により汚泥濃度が上昇して設計基準値に近づき、また、汚泥量の減少により消化槽加温用エネルギーを大幅に削減できた。汚泥の炭化処理では、良好な運転条件、炭化物への評価方法を確立できた。含有成分のうち、C、N は炭化により減少し、重金属等は濃縮、蓄積する傾向を示したが、炭化が進行するといずれも溶出し難くなることが示された。

(2) ポリオウイルス弱毒株を接種後の排出状況は、幼児、成人共に 2 週間目で最高値を示し、総排出ウイルス量はほぼ同量と推定された。そのウイルスは浄化槽汚泥に 87.1 ~ 98.8% が吸着移行していた。排出先の下水汚泥からポリオウイルス及びその他の腸管ウイルスが検出され、汚泥当たりのポリオウイルス量は、ワクチン投与時期にほぼ一致した。なお、ウイルスの保持、除去については、2 価イオン吸収剤を制御することで制御可能と考えられた。

(3) ラグーンから 37 培養分離したアンモニア同化能の高い微生物は、37 培養でアンモニアの減少率は高く、15 培養では低い結果であった。培地に牛糞抽出液を添加するとさらに減少率が高まった。コンポスト化過程でアンモニアを唯一窒素源とできる細菌数は、発酵過程で変化し、これらの分離株は単菌培養時、混合培養時のいずれも高いアンモニア同化能を示した。16S rDNA の塩基配列分析による簡易同定により、高アンモニア同化微生物の優占種は発酵前には土壌など由来の中温菌で、発酵期以降に高温菌へ推移することが示唆された。微生物群集の解析から、コンポスト化過程における優占種の変化が観察された。

(4)浄化槽の処理水による栽培実験から、植物の栄養素の吸収力、必要時期に応じた添加量に注意する必要があるが、コシヒカリ栽培による結果では、処理水の農業利用が可能であった。また、堆肥成型品の取り扱い性を向上させるため、副資材、バインダー等を検討した結果、馬鈴薯澱粉、馬鈴薯の搾汁カス、米糠の脱油後のカス等が有効であった。

(5)浄化槽汚泥を前処理した後、*Alcaligenes latus* を接種、培養した結果、PHA の産生量は、未処理に対し前処理を行うことで大幅に増加した。一方、浄化槽汚泥からの炭化物の化学構造を、固体高分解能 ^{13}C -NMR で分析した結果、アルキル飽和炭素が減少し、酸素原子に結合した炭素、不飽和結合、芳香族炭素が増加した。本法は炭化に伴う化学構造変化の解析に有効であった。この炭化物を市販のポリエステルと混合、加熱プレスにより生分解性プラスチックフィルムを作製し、機械的性質を評価した結果、ポリ(エチレングリコール)を第三成分とすることで、機械的性質の優れたフィルムが得られた。

(6)ファージのほとんどは遠心時の沈殿画分に存在し、上清画分には数%であった。また、浄化槽のファージ濃度は一次処理で減少し、二次処理以降での検出は散発的であった。大腸菌の検出に際し、ファージ染色体 DNA に GFP(green fluorescent protein)をコードする遺伝子を導入し、キャプシドを構成するタンパク質と融合して発現させ、蛍光性 0157 特異的ファージ(GFP-PP01)を分子構築した。GFP-PP01 ファージは GFP を融合しても、感染特異性や溶菌特性に変化がなく、GFP-PP01 非感受性大腸菌である K12 株が共存しても、0157 を特異的に検出できた。さらに、Viable but nonculturable (VBNC)状態や、死滅した菌体も検出できた。本開発により、大腸菌 0157 を 30 分以内で検出することが可能となった。

結論 = 本研究では以下の有用な知見が得られた。おがくずろ過装置、小型紫外線消毒装置により処理水の高度化が図れ、また、処理水を直接農業利用することが可能であった。不織布による簡易な脱水、汚泥濃縮車により、し尿処理施設への負荷削減、汚泥の炭化に対する評価方法を確立できた。生分解性プラスチックの生産では、汚泥の各種可溶化法による生産量の向上、炭化物を混合した生分解性プラスチックフィルムを作製した。微生物学的観点からは、アンモニア同化能の高い微生物が探索できた。また、ウイルス及びファージの挙動からみた安全対策の必要性が示唆された。さらに、ファージの感染特異性を利用した大腸菌 0157 の迅速測定法を開発した。

廃棄物処理等科学研究費補助金 研究報告書概要版

研究題名 = 水蒸気による残渣炭化物のダイオキシンフリープロセスの開発

研究期間 = 2002-2003

研究年度 = 2002

研究代表者 = 牛尾誠夫 (大阪大学)

共同研究者 = 田中 学 (大阪大学)、津村卓也 (大阪大学)、西川 宏 (大阪大学)、
伊藤拓仙 ((株)アドバンスト)、田中和士 (中部電力(株))、
棚橋尚貴 (中部電力(株))

研究目的 = 廃棄物処理装置の主流は焼却炉であるが、ダイオキシン類の発生は避けられず、焼却炉からの排出は社会問題となっている。したがって、ダイオキシン類を発生させずに廃棄物処理・無害化できる技術開発については、廃棄物問題を解決するために必要不可欠である。

本研究グループでは、これまでに高温水蒸気を用いて廃棄物を熱分解し、ダイオキシン類の発生を十分に抑制出来る装置を開発し実用化を図ってきた(中部電力(株)と(株)アドバンストの共同研究)。しかしながら、産業廃棄物を無酸素状態で加熱すると金属、ガラス成分を含む炭化物が残渣として生成される。炭化物は融点が高く、現在の装置では生成する炭化物(残渣)をそのままでは溶融処理できないため、一旦燃焼して灰化し、この灰の溶融処理をおこなっている。これには空気の導入および超高温処理を要し、プロセスも増えるため、エネルギー的にも、コスト的にも良策ではなく、ダイオキシン類の発生も完全には無くならないため改良が望まれている。

本研究は、この炭化物(残渣)を化学的にラジカルで安価な水蒸気プラズマで加熱処理することにより、炭化物内で水性ガス反応($C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$)を進行させ、炭化物(残渣)の減量をおこないながら可燃性ガスを生み出すとともに、固体分を同時に溶融スラグ化するプロセスの開発を目指すものである。特に、水蒸気プラズマと炭化物との反応性や、反応の際の発生ガスなどを学術的に調査する基礎研究であり、またこれらの知見をもとに廃棄物処理に対する水蒸気プラズマ利用の有効性を実証するとともに、水蒸気プラズマを用いた当該プロセスの将来的な実現可能性を検討するものである。

研究方法 = 既存のハイブリッドプラズマ装置に試作した高温水蒸気発生装置及び排ガス処理装置を追加し、改良することにより水蒸気プラズマ発生装置の試作をおこない、水蒸気プラズマの発生を試みた。

基礎実験としては、残渣炭化物を想定して炭化物ブロック(木炭)を試料として使用し、水蒸気プラズマと炭化物の反応実験をおこなった。反応の進行具合を知るために、実験前

後における炭化物の質量変化を測定し、質量変化に及ぼす水蒸気量、水蒸気温度、反応時間の影響を検討した。

さらには、水蒸気プラズマによる炭化物処理の際に重要となるプラズマと炭化物との反応性や排ガスによる環境への影響などを検討するために、生成ガスの分析や炭化物の表面状態の分析などをおこなった。具体的には、塩化ナトリウムを浸漬させた炭化物（木炭）を利用して、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ （アルゴン + 酸素）プラズマと Ar （アルゴン）プラズマ、水蒸気プラズマの 3 種類のプラズマを用いた炭化物の処理実験をおこない、実験中の外観観察や実験前後の質量変化、排気ガスの分析、木炭の表面分析をおこなった。

結果と考察 = 本研究で得られた主要な結果と考察について以下に示す。

1 . 既存のハイブリッドプラズマ装置を改良することにより、水蒸気プラズマ発生装置の試作をおこない、水蒸気プラズマの発生を試みた。その結果、安定した水蒸気プラズマを発生させることに成功した。

2 . Ar 雰囲気チャンバー内で水蒸気プラズマと残渣炭化物を想定した炭化物（木炭）の反応実験をおこなった。その結果、水蒸気プラズマに木炭を曝すことで、木炭の質量減少が起こることを確認した。

3 . さらに木炭の質量減少に及ぼす水蒸気量、水蒸気温度、反応時間の影響に関する検討をおこなった。その結果、水蒸気量よりも反応時間や水蒸気温度が水蒸気プラズマと炭化物の反応性に与える影響が大きいことを明らかにした。

4 . 炭化物の燃焼模擬を目的とした $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマ、熱分解を目的とした Ar プラズマ、水性ガス反応を目的とした水蒸気プラズマの 3 種類のプラズマを用いて、炭化物の処理実験をおこなった。観察の結果、水蒸気プラズマを用いた場合にのみ、実験中も時間が経過するごとに大きな形状の変化が観察できた。

5 . 実験終了後の試料外観も、3 種類のプラズマで処理した場合を比べると違いが明らかであった。この違いは、燃焼プロセス、熱分解プロセス、水性ガス反応プロセスと反応プロセスの違いによって生じたものと推測できた。

6 . 実験終了後の質量減少量は、水蒸気プラズマによるものと $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマによるものが同程度の減少量を示し、水性ガス反応によっても燃焼と同程度の質量減少が期待できた。また水蒸気プラズマによる反応のみ、試料内部にまで進行していることを確認した。

7 . 塩化ナトリウムを浸漬させた炭化物を用いて、実験中の排ガスに含まれるダイオキシン類やガス組成の分析をおこなった。 Ar 雰囲気下で水蒸気プラズマを用いて炭化物（木炭）を処理した場合には、 $\text{Ar} + \text{O}_2$ プラズマを用いて炭化物を処理した場合に比べて、発生するダイオキシン類の濃度を約 1/100 にまで低減できた。

8 . 水蒸気プラズマを用いた場合には、水素の発生が桁違いに多く、水蒸気プラズマと炭素分の間で水性ガス反応が進んでいることが裏付けられた。

9 . 熱平衡計算による発生ガス予測をおこなった。その結果から、水性ガス反応が進行するには反応温度が非常に重要であることがわかった。また実際に測定されたガス組成と予測されたガス組成の比較から、実際の反応に寄与している炭素量と水蒸気量の関係は、水蒸気量の方が多くなっている水蒸気リッチの状態であることが推測された。

10 . 走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、反応後の表面観察をおこなった結果、 $\text{Ar} + \text{O}_2$

プラズマ、Ar プラズマ、水蒸気プラズマを用いた場合には、それぞれ特有の表面状態となっていることがわかり、異なった反応が起こっていることが裏付けられた。水蒸気プラズマの場合には、木炭の繊維組織そのものがプラスチックに熱を加えたように、溶けるような変形を起こしていた。

11. エネルギー分散型X線分析装置を用いて、試料表面の組成分析(EDS分析)をおこなった。その結果、水蒸気プラズマによる処理をおこなった場合には、実験前の状態と比べて、表面に酸化カルシウムなどが多く残留しているという結果が得られた。そのことから炭素成分のみが選択的に水蒸気プラズマと反応し、ガス化したものと推測できた。

結論 = 本研究の結果より、水蒸気プラズマと炭化物の間で水性ガス反応が進行していることが推測され、廃棄物処理に対して水蒸気プラズマを利用することは十分に有効であると思われる。すなわち廃棄物の処理過程で発生する炭化物残渣を水蒸気プラズマで処理することで、ダイオキシン類の発生を抑制しながら、直接溶融処理できる可能性が示された。

この処理プロセスを完成させることにより、廃棄物を焼却せずとも焼却処理以上に減容化を図ることが可能となる。今後ますます社会問題となるであろう産業廃棄物(特別管理産業廃棄物を含む)処理において、水蒸気プラズマによる処理技術の開発は重要な技術開発であり、今回の研究結果をさらに発展させることにより環境にやさしい新たな処理方式の実現を可能とするものである。