

## 汚染水の噴霧乾燥処理技術と装置化に関する研究

○(正) 古川和邦<sup>1)</sup>

1) 大川原化工機株式会社

## 1. はじめに

福島第一原子力発電所の貯蔵汚染水などの汚染水に対し、完全蒸発乾燥処理を行い規制値以下として大気放出しゼロ排水化する技術を研究し、さらに短期間に大量処理可能なプロセスと装置を研究した。その研究開発状況を発表する。筆者は噴霧乾燥技術を1985年以来研究してきてそれを発展させ、1997年より「ダイオキシン対策焼却炉排ガス瞬間冷却技術」を研究開発した。さらに噴霧乾燥による排水の無排水化技術を研究して、2017年に「火力発電所やボイラーの脱硫排水噴霧乾燥技術」を研究開発した。

本稿では、その火力発電所やボイラーの脱硫排水噴霧乾燥技術の研究開発状況と、2019年より開始した福島第一原子力発電所の貯蔵汚染水処理の研究について発表する。

## 2. 噴霧乾燥技術を応用した無排水化への研究

噴霧乾燥技術の研究を発展させて、「ダイオキシン対策焼却炉排ガス瞬間冷却技術」(図1)を研究開発し約100炉余りの一般廃棄物焼却炉や産業廃棄物焼却炉に適用してきた。そのうちいくつかは、排ガスの瞬間冷却用噴霧水に焼却場内で出た排水を利用して、ゼロ排水の実現を可能としてきた。

また、研究所などから出てくる色々な排水に対して「廃液・排水噴霧乾燥処理技術」(図2)を研究開発した。さらに2017年より「火力発電所やボイラーの脱硫排水噴霧乾燥技術」(図3)を研究開発し、2018年より中国の内陸部の石炭火力発電所に1号機を設置して、脱硫排水の無排水化に取り組み1年間の試運転期間を過ぎた。(図4)

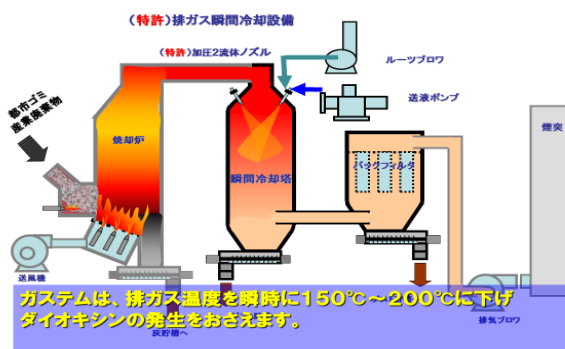


図1 焼却炉排ガス瞬間冷却技術



図2 廃液・排水噴霧乾燥装置

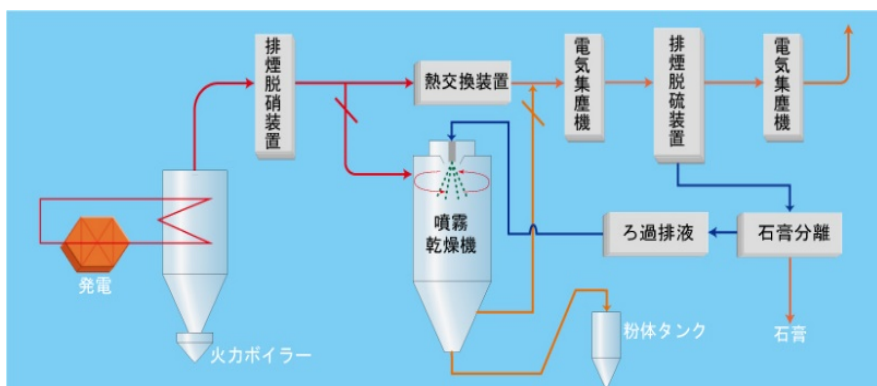


図3 火力発電所やボイラーの脱硫排水噴霧乾燥技術



図4 設置1号機

【連絡先】〒224-0053 神奈川県横浜市都筑区池辺町 3847 大川原化工機株式会社 常務取締役上席化学工学技士  
古川和邦 Tel: 045-932-4111 e-mail: k\_furukawa048@oc-sd.co.jp

【キーワード】無排水化技術、汚染水、噴霧乾燥、福島第一原子力発電所、

### 3. 福島第一原子力発電所の汚染水噴霧乾燥処理技術

福島第一原子力発電所の放射線物質汚染水は、第一段階として多核種除去設備（ALPS）で処理して貯蔵している。今回研究開発した技術は、ALPS 処理水に含まれたセシウムやトリチウムなどの放射性物質を、吸収剤と一緒に泥状液体にし、噴霧乾燥技術を利用して瞬間濃縮蒸発乾燥することにより、水蒸気と粉体に分ける。水蒸気部分はさらに吸収剤を投入したろ過式集塵機により放射性物質を吸収させ、放出基準値以下にして大気放出をする。

また取り切れない気体状トリチウムは送風機により大気を混合し、さらにフィルターを通して、放出基準値以下にして大気放出をする。放射性物質を吸収した吸収剤は粉体として回収され管理処理される。

最初の ALPS 処理水は、結果として約 100 分の 1 に減容化され粉体として回収される。

以上の汚染水噴霧乾燥処理プロセスの概念図を示す。(図5)

新プロセスは下記を目標に研究した。

目標：１．放射性物質を含む汚染水などを、完全蒸発乾燥処理技術を利用してゼロ排水化する。

2. 大量の汚染水を全自動連続運転で稼働出来、かつ120万トン/5年以内で処理可能な装置

#### 4. 本システムのメカニズムについて

放射線液がゼオライトなどの第一吸収剤の内部に入り込むよう、放射線液と第一吸収剤をスラリー製造タンク内で良く攪拌して、熱風温度が 350℃程度の噴霧乾燥機内に微粒化噴霧すると、放射線液が急速に濃縮され乾燥された吸収剤中に留まる。

これは粉末香料や粉末酒を作る要領と同じである。乾燥塔下より高放射線を含んだ第一吸収剤の粉末が回収される。

蒸発し気体状となった放射線を含んだ粒子は、前もってろ過式集塵機のろ布に堆積させた第二吸収剤の消石灰及び第三吸収剤の活性炭などにより二回目の吸着吸収が行われる。これは焼却炉のダイオキシン対策と同様な方法である。

さらに二段目のろ過式集塵機により三回目の吸着吸収がされる。

ALPS 処理水に含まれているセシウムなどは、吸収剤の量の増減を調節することで吸収量をコントロール出来る。その計算例を表 1 に示す。

しかし、水とよく似た性質のトリチウムがどれだけ取れるかはデータがないため、やってみなければわからない。

そこで送風機でトリチウムの放出規制値以下になるよう大気を混合し、さらに三段目のろ過式集塵機又はフィルターを通して大気放出する。

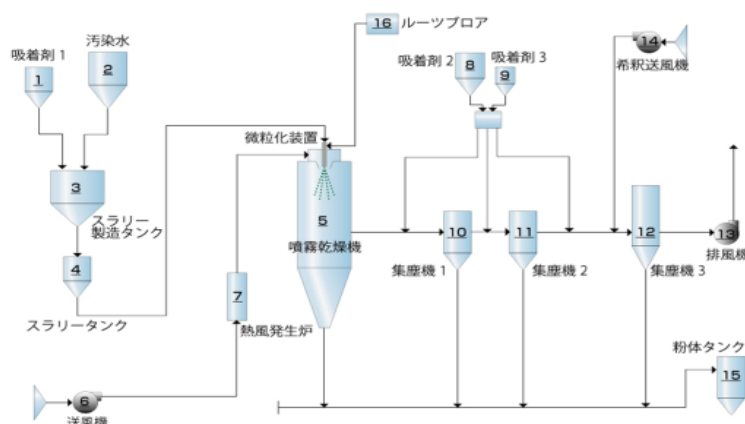


图5 污染水喷雾干燥处理装置概要图

表 1 計算例

	CASE1最低	CASE2低	CASE3標準	CASE4最高
最初の放射線量	1000とする	1000	1000	1000
噴霧乾燥機吸収率	50%	60%	80%	90%
第一集塵機吸収率	50%	60%	80%	90%
第二集塵機吸収率	50%	60%	80%	90%
第三集塵機吸収率	50%	60%	80%	90%
吸 収 剤 中 の 回 収 放 射 線 量	937.4995	974.3994	998.3992	999.8991
回収出来ない放射線量	62.5005	25.6006	1.6008	0.1009
放射線の回収率	93.74995%	97.43994%	99.83992%	99.98991%

## 5. まとめと今後の展望

放射線汚染水のためテスト装置での確認実験はまだ行っていないが、噴霧乾燥装置自体は化学工場やごみ焼却炉や火力発電所などで、大量な原料を全自動で連続処理が可能な装置として数多くの実績がある。

福島第一原子力発電所の貯蔵汚染水処理案として提案可能な技術であると思われる。

## 6. 参考文献

- |       |                       |                |
|-------|-----------------------|----------------|
| [ 1 ] | 古川和邦ほか、廃棄物資源循環学会研究発表会 | 1998 年度研究発表要旨集 |
| [ 2 ] | 古川和邦、火力原子力発電技術協会研究発表会 | 2018 年度研究発表要旨集 |

## 色素染色法による災害廃棄建材中のクリソタイルの簡易検出法

○ (正) 田端正明<sup>1)</sup>、上田晋也<sup>1)</sup>

1) 佐賀大学

## 1. はじめに

アスベスト製品の製造・販売・輸出・輸入が全面禁止された2006年以前に建てられた住宅やビルにはほとんどアスベスト建材が使われている。そのために、地震や豪雨など災害による家屋や工場の建物の倒壊のたびにアスベストの飛散が問題となる。しかし、災害で倒壊した家屋では殆どアスベストの調査はなされていないまま被災建材は災害廃棄物として仮置き場や集積場に廃棄されている。その主な原因は、公定法による高い分析費用と結果の判明に時間がかかるからである。災害時のアスベスト建材の現場で使えるいくつかの簡単な分析法は報告があり、環境省等でまとめられている。我々は、アスベストの電荷に着目して、電荷の異なる色素による染色で建材中のクリソタイルを簡単に検出できる方法について研究したので、報告する。

## 2. 実験

## 2.1 試料及び試薬

建物の解体現場や災害地（東日本大震災、熊本地震、鬼怒川氾濫洪水）で廃棄された建材を採取した。建材を1~2 mm程度の大きさに砕き、一つはそのまま、もう一つは20% 蟻酸溶液で処理し水洗後分析試料とした。アスベスト標準物質としてクリソタイル（ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）、クロシドライト（ $\text{Na}_2\text{Fe}_3^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ）、アモサイト（ $(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ）を、その他の繊維状建材としてガラスウール（4~9  $\mu\text{m}$ 、Bグレード、アズワン（株））、シリコンウール、ロックウール（プラスチック（株））を用いた。

主な染色色素は、陽イオン色素：メチレンブルー、ローダミンB、陽イオン性ポルフィリン（5、10、15、20-テトラキス（1-ピリジニウム-4-イル）ポルフィリンバタトレンスルホン酸塩、 $[\text{H}_2\text{TMPyP}^{4+}][\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{SO}_3^-]_4$ ）、陰イオン色素：エリスロシン（食用赤色3号）、エオシン（食用赤色103号）。疎水性色素：銅クロロフィリンナトリウム（CuChl）である。

## 2.2 染色法と顕微鏡観察

コンパクトアスピレーター（DAS-01、アズワン（株））に取り付けたロート上の濾紙（5C、 $\phi=55\text{ mm}$ ）に1~2 mm程度の建材試料数粒をのせた。この試料に上記の色素の水溶液（0.01~1%）を滴下した。色素添加後5分間静置した。染色時の溶液は全て中性である。したがって、色素は解離またはイオン化している。染色後、試料を蒸留水で洗浄し過剰の色素を除去した。濾紙をホットプレート（90 W）に載せ、試料が濾紙からはがれやすいように数分加熱乾燥した。染色した試料を注意深く濾紙からシャーレに移し、蓋をして固定した。アスベスト建材をシャーレに入れたまま実体顕微鏡（ $\times 45$ ）で観察し、画像をデジタルカメラで撮影した。

## 3. 結果と考察

## 3.1 建材中のアスベスト

簡易顕微分析法に先立って、災害地で採取した建材中のアスベストの種類と濃度を粉末X線回折法、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散X線分析装置（EDX）及び分散染色・位相差顕微鏡法及び公定法（JIS A 1481）で分析した。粉末X線回折

法では小さいがクリソタイルに特有なピーク（ $12.18^\circ$ （ $2\theta$ ）、 $d=7.27\text{ \AA}$ 、 $24.44^\circ$ （ $2\theta$ ）、 $d=3.64\text{ \AA}$ ）が試料に観察された。屈折率の異なる6種の溶媒を用いる分散染色・位相差顕微鏡法でアスベストの種類を決定した。建材中にはクリソタイルが紫色の曲線形として観測されたが、アモサイト、クロシドライト、アンソフィライト、トレモライト／アクチノライトは検出されなかった。SEM画像とEDXスペクトル及び元素マッピングより繊維状物質はSiとMgが主成分であるクリソタイルであった（ $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ）。丸い塊はCaとSiが主成分であるカルサイトであり建材素材成分であった。災害地で採取した建材中には1%から10%程度のクリソタイルが含まれていた。

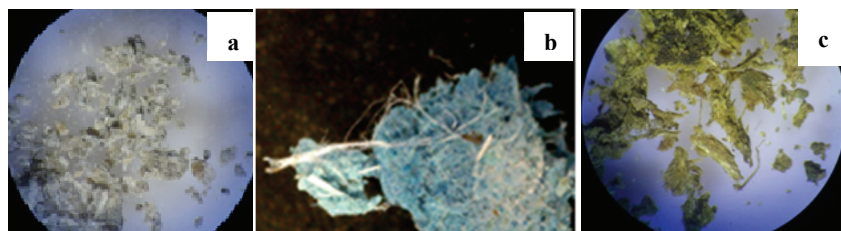


図1 単一色素染色によるアスベストの検出。

a、破碎した建材；b、メチレンブルーで染色；c、TMPyPで染色。

【連絡先】〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町一番地 佐賀大学工学部 田端正明 Tel: 0952-28-8560 FAX: 0952-28-8560 e-mail: tabatam@cc.saga-u.ac.jp

【キーワード】廃棄物、建材、アスベスト、検出、染色



### 3.2 簡易クリソタイル検出法

#### 3.2.1 単一色素による染色

吸着性の強い陽イオン性色素で建材（スレート）を染色した（図1）。メチレンブルーでは建材素材が青色に染色され、クリソタイルは染色されず白い繊維状になった。TMPyP では、同様に建材素材が黄緑色に染色され、クリソタイルは薄い緑に染色され繊維状物質として識別された。単一色素による染色で建材中に混入しているクリソタイルを明確に識別できた。なかでもメチレンブルーが最適であった。

#### 3.2.2 二種の色素による染色

クリソタイルと建材素材では表面電荷が異なるので、陽イオン性色素と陰イオン性色素で順次染色した（図2）。電荷の異なる色素の組み合わせでは、染色され易さに加えて、染色後の互いの色素の色調の違いが重要である。従って、次のような組み合わせで屋根材スレートとコロニアルを染色した。メチレンブルーとエリスロシンでは、青色に染色された建材中にピンクに染色された繊維状物質としてアスベストを確認できた。スレートに CuChI を加えると建材全体が薄緑に染色された、その後エリスロシンを添加すると繊維状のクリソタイルを明確に観察できた。コロニアル建材では、素材は橙色の塊として、クリソタイルは繊維状で薄いピンクとして観察された。一方、TMPyP とエリスロシンの組み合わせでは、クリソタイルは強い赤橙色に建材素材は黄緑色に染色され両者の区別はできるが、染色後の色調が似ているためにクリソタイルの識別に曖昧さが残った

#### 3.2.3 クリソタイル以外のアスベストの染色

採取した建材中にはクロシドライトとアモサイトは検出されなかったが、例は少ないが建材に使われている可能性がある。しかもこれらの表面電荷は負である。そこで、標準アスベスト試料で染色を試みた（図3）。クリソタイルはメチレンブルーで染色されなかったが、クロシドライトは元来青味を帯びているが、メチレンブルーでの染色後の色調は染色前とは異なった。アモサイトは青く染色され棒状の繊維として検出された。エリスロシンでの染色では、クロシドライトとアモサイトは染色されず、クリソタイルが赤色に染色された。メチレンブルーとエリスロシンのそれぞれの染色で、建材中のクリソタイルをクロシドライトとアモサイトとをクロシドライトとアモサイトを識別できた。

#### 3.2.4 アスベスト以外の繊維状物質の染色

建材にはアスベスト以外の繊維状物質として、ガラスウール、セラミックウール、アスベストの代替品であるロックウールが、断熱剤や消音剤として混入している。それらをメチレンブルーとエリスロシンで染色した。色素を添加した状態ではこれらは染色されているようであるが、水洗すると着色は消えた。これらの繊維は本法では染色されなかった。石膏ボードの素材には本法で染色される繊維はなかった。

## 4. 緒言

建材中のアスベストを色素で染色し、実体顕微鏡で観察することで簡単に迅速にクリソタイルを検出できる方法を開発した。建材中のアスベストは 95%以上がクリソタイルであり、電荷の異なる 2 種の色素で染色することで建材中のクリソタイルを選択的に検出することができた。断熱建材として使われているガラスウール、シリコンウール、ロックウールは染色されなかった。現段階でも少なくとも 1%以下の建材中のクリソタイルの検出が可能である。本研究で用いた装置・器具・試薬類は屋外に容易に持ち運べ、しかも、装置や色素は市販品であり低廉で容易に入手できるので、本法は災害地や解体現場で適用可能な簡単な操作で迅速な建材中のアスベスト検出法である<sup>1)</sup>。

## 参考文献

- 1) 田端正明、上田晋也、綾部達也、矢田光徳、分析化学、**2019**、68 巻、6 号、401-409。

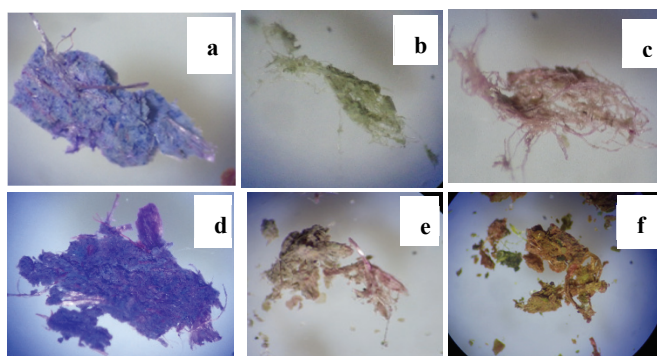


図2 二種の色素染色によるアスベストの検出。

上段、スレート、下段、コロニアル。a、メチレンブルー＋エリスロシン；b、CuChI、c、CuChI＋エリスロシン；d、メチレンブルー＋エリスロシン；e、CuChI＋エリスロシン；f、TMPyP＋エリスロシン。

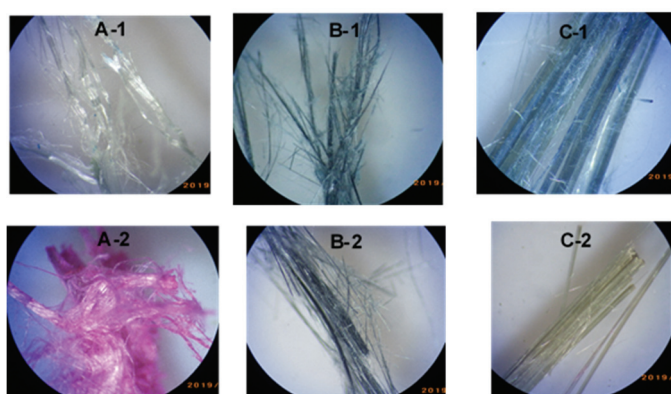


図3 標準アスベストの染色。

A、クリソタイル、B、クロシドライト、C、アモサイト。上段、メチレンブルーで染色、下段、エリスロシンで染色。



水相からイオン会合体相への  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  同時抽出プロセスの検討○ (学) 須藤れな<sup>1)</sup>、(正) 熊谷将吾<sup>1)</sup>、(正) 齋藤優子<sup>1)</sup>、(正) 亀田知人<sup>1)</sup>、(正) 吉岡敏明<sup>1)</sup>

1) 東北大学大学院環境科学研究科

## 1. 緒言

福島第一原発では地下水の流入により汚染水が発生しているため、 $^{90}\text{Sr}$  および  $^{137}\text{Cs}$  を高濃度で含む汚染水の浄化処理が続いている。現在、ゼオライト等の吸着剤による処理が行われているが、二次廃棄物の発生量が多い点が課題である。著者らは、テトラフェニルホウ酸 ( $\text{TPB}^-$ ) と  $\text{Cs}^+$  を錯形成させた後、*n*-pentylamine および perfluorooctanoic acid (PFOA) からなる小体積のイオン会合体相へ水相の  $\text{Cs}^+$  を 90% 以上抽出することに成功している (図 1)<sup>1)</sup>。しかし、PFOA のストックホルム条約附属書 A への追加<sup>2)</sup> を受け、有機カチオンおよびアニオンとしてベンゼトニウム ( $\text{Ben}^+$ ) および *p*-トルエンスルホン酸 ( $\text{TS}^-$ ) を用いた  $\text{Cs}^+$  の抽出を報告した<sup>3)</sup>。本研究は、 $\text{Cs}^+$  および  $\text{Sr}^{2+}$  の錯形成物質としてそれぞれ  $\text{TPB}^-$  および Dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) を選択し、 $\text{Cs}^+$  および  $\text{Sr}^{2+}$  を  $\text{Ben}^+$  および  $\text{TS}^-$  からなるイオン会合体相へ同時に抽出するプロセスを検討した。

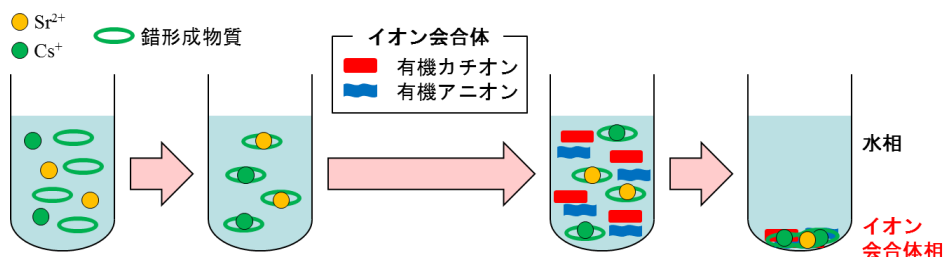
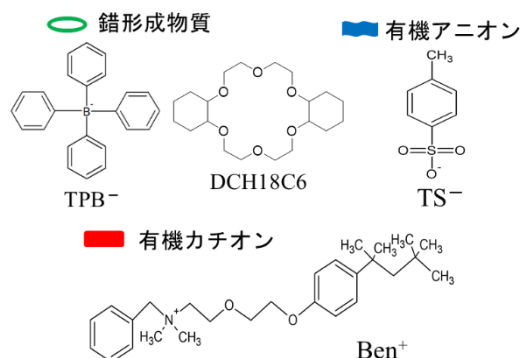
図 1 錯形成物質およびイオン会合体を用いた  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  の抽出

図 2 使用した錯形成物質およびイオン会合体の化学構造式

## 2. 実験

$\text{SrCl}_2$  水溶液 ( $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ )、 $\text{CsCl}$  水溶液 ( $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ )、およびこれらの 1:1 混合水溶液各 20 mL を調製した。 $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Cs}^+$  を単独に含む水溶液に対して所定濃度 ( $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $0.1 \text{ M}$ ) の DCH18C6 水溶液を、 $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  の混合溶液に対しては所定濃度 ( $1.0 \times 10^{-3}$ 、 $1.0 \times 10^{-2}$ 、 $0.1 \text{ M}$ ) の  $\text{TPB}^-$  および DCH18C6 を加え、1500 rpm で 60 分間撹拌を行った。撹拌後、イオン会合体の有機アニオンとして 0.5 M  $\text{TS}^-$  水溶液を 4 mL、有機カチオンとして 0.1 M  $\text{Ben}^+$  水溶液を 2 mL 加え、3000 rpm で 20 分間遠心分離を行った。遠心分離後、イオン会合体相と水相を分離し、水相の  $\text{Sr}^{2+}$  濃度を ICP-AES、 $\text{Cs}^+$  濃度を原子吸光により測定し、抽出率  $E[\%]$  を以下の式で算出した。

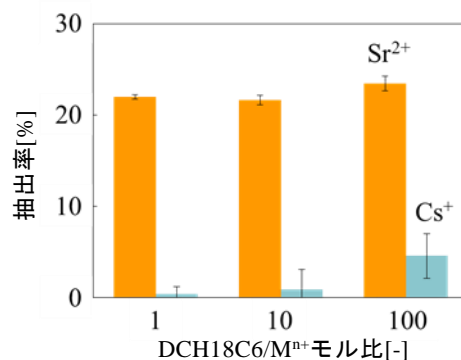
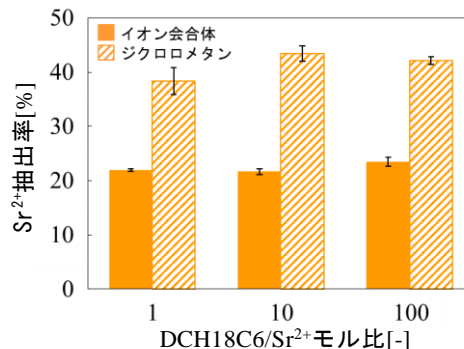
$$E[\%] = (C_0 - C_w) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

$C_0$ : 水相中  $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Cs}^+$  の初期濃度 [mol/L]、 $C_w$ : 水相中  $\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Cs}^+$  の最終濃度 [mol/L] を示す。

## 3. 結果と考察

3.1  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  の単独溶液に対する錯形成物質の添加効果

$\text{Sr}^{2+}$  または  $\text{Cs}^+$  の単独水溶液からイオン会合体相への  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  の抽出に及ぼす DCH18C6 の添加量の影響を図 3 に示す。 $\text{Sr}^{2+}$  は DCH18C6 の添加量によらず抽出率は 25% 程度となった。一方、 $\text{Cs}^+$  の抽出率は DCH18C6 の添加量の増加に伴い向上したが抽出率は 4.5% 程度に留まった。これは、 $\text{Sr}^{2+}$  に対する DCH18C6 錯体の安定度定数  $\log K$  が 3.24 であり、 $\text{Cs}^+$  に対するその 0.96 よりも高いためである<sup>4)</sup>。

図 3  $\text{Sr}^{2+}$  および  $\text{Cs}^+$  の単独溶液に対する DCH18C6 添加量の影響図 4  $\text{Sr}^{2+}$  単独溶液に対する DCH18C6 添加量およびジクロロメタンの影響

【連絡先】〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-07 東北大学大学院環境科学研究科

吉岡敏明 Tel: 022-795-7211 FAX: 022-795-7211 e-mail: yoshioka@tohoku.ac.jp

【キーワード】セシウム、ストロンチウム、錯形成物質、イオン会合体、同時抽出

$\text{Sr}^{2+}$ の抽出率が25%程度に留まった原因として、 $\text{Sr}^{2+}$ とDCH18C6の錯体がイオン会合体相に抽出されていない可能性が示唆された。そこでイオン会合体の代わりに、水への溶解度が小さいことに加えて、クラウンエーテルと無機塩との錯体のハロゲン化炭化水素に対する溶解性が高い<sup>5)</sup>ことから、ジクロロメタンを抽出溶媒として用いて $\text{Sr}^{2+}$ の抽出を行った。 $\text{Sr}^{2+}$ 単独溶液に対してDCH18C6の添加量を変化させてジクロロメタン0.5 mLへ抽出した結果を図4に示す。イオン会合体を用いた場合の $\text{Sr}^{2+}$ 抽出率に比べて、ジクロロメタンを用いた場合の $\text{Sr}^{2+}$ 抽出率が高くなった。これより、 $\text{Sr}^{2+}$ とDCH18C6の錯体がイオン会合体相へ移行せずに水相中に残存していることが確認された。

### 3.2 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ のイオン会合体相への同時抽出

$\text{Cs}^+$ および $\text{Sr}^{2+}$ に対する錯形成物質としてTPB<sup>-</sup>およびDCH18C6をそれぞれ選択し、表1に示す実験条件にて $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の混合溶液に対する効果を検討した。 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の抽出に及ぼすDCH18C6の添加量の影響を図5に示す。TPB<sup>-</sup>およびDCH18C6の添加量の増加に伴い $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の抽出率は増加した。一方、Entry 3において、白色沈殿が生成しイオン会合体相は形成されなかった(図6)。これは、TPB<sup>-</sup>とBen<sup>+</sup>の結合により生じたと考えられる。従って、本検討条件の中では、TPB<sup>-</sup>およびDCH18C6をモル比で10倍量添加したEntry 2において小体積のイオン会合体相に、 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ を同時に抽出できることが確認された。

錯形成物質の添加量をモル比で10倍量に固定し、 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の抽出に及ぼすイオン会合体の添加量の影響を表1に示す条件(Entry 4~8)にて検討した。図7より、 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ 抽出率において同様の傾向が見られた。イオン会合体添加量の増加に伴い、抽出率は減少した。これは、イオン会合体の有機カチオンであるBen<sup>+</sup>の量が増加したことにより、錯形成物質であるTPB<sup>-</sup>と結合しやすくなったためであると考えられる。本検討条件の中では、イオン会合体の添加量が少ないEntry 4においてより多くの $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ を同時に抽出できることが分かった。

## 4. 結言

本研究は、錯形成物質としてTPB<sup>-</sup>およびDCH18C6を用いて水相中 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ と錯形成させ、Ben<sup>+</sup>およびTS<sup>-</sup>からなるイオン会合体相へと抽出するプロセスを検討した。 $\text{Sr}^{2+}$ または $\text{Cs}^+$ の単独溶液における抽出結果から、DCH18C6は $\text{Cs}^+$ をほとんど抽出せず、 $\text{Sr}^{2+}$ と選択的に錯形成することが確認された。 $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の混合溶液における抽出結果から、本検討条件の中では、錯形成物質としてTPB<sup>-</sup>およびDCH18C6を10倍量添加した場合に、 $\text{Cs}^+$ および $\text{Sr}^{2+}$ それぞれと選択的に錯形成するため、小体積のイオン会合体相に、より多くの $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ を同時に抽出できることが明らかとなった。

## 5. 参考文献

- 1) 熊谷将吾, 林航太郎, 亀田知人, 吉岡敏明, 環境放射能除染学会誌, vol. 4, No. 3, 239 (2016).
- 2) 経済産業省, 残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)の概要
- 3) 大平早希, 齋藤優子, 熊谷将吾, 亀田知人, 吉岡敏明, 第7回環境放射能除染学会(2018).
- 4) Izatt *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1619 (1971).
- 5) 小熊幸一, 化学教育, 第27巻, 第5号, 317 (1979).

表1  $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ の混合溶液を用いた実験条件一覧

Entry No.	TPB <sup>-</sup> /DCH18C6/ $\text{Sr}^{2+}$ / $\text{Cs}^+$ モル比[-]	添加量[mL]	
		TS <sup>-</sup>	Ben <sup>+</sup>
1	1.0/1.0/1.0/1.0	4.0	2.0
2	10.0/10.0/1.0/1.0	4.0	2.0
3	100.0/100.0/1.0/1.0	4.0	2.0
4	10.0/10.0/1.0/1.0	2.0	1.0
5	10.0/10.0/1.0/1.0	4.0	2.0
6	10.0/10.0/1.0/1.0	6.0	3.0
7	10.0/10.0/1.0/1.0	8.0	4.0
8	10.0/10.0/1.0/1.0	10.0	5.0

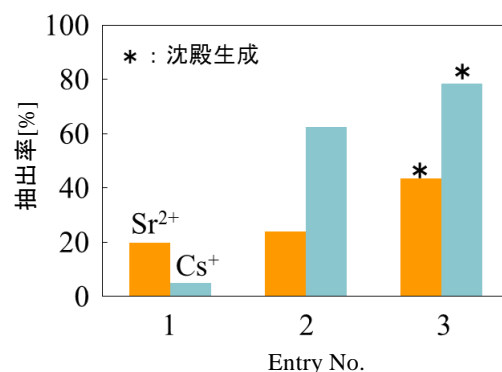


図5  $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ 混合溶液に対する錯形成物質添加量の影響

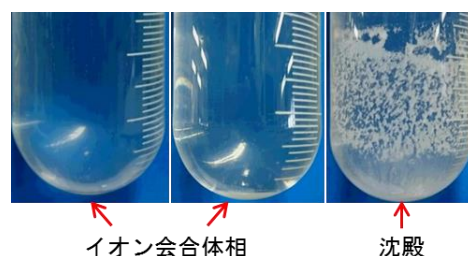


図6  $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ 混合溶液における相分離の様子(左からEntry No. 1, 2, 3)

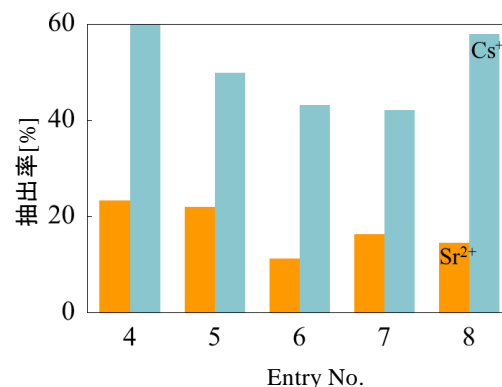


図6  $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Cs}^+$ 混合溶液に対するイオン会合体添加量の影響

## ジオポリマーによる飛灰中セシウム不溶化における吸着の寄与

○ (学) 辻井張希<sup>1)</sup>、(正) 中村祐太<sup>1),2)</sup>、(正) 塩田憲司<sup>1)</sup>、日下部武敏<sup>1)</sup>  
 (正) 藤森崇<sup>1)</sup>、(正) 大下和徹<sup>1)</sup>、(正) 高岡昌輝<sup>1)</sup>

1) 京都大学大学院工学研究科、2) 現、Hitachi 日立造船株式会社

## 1. 背景・目的

福島第一原子力発電所の事故により放射性物質に汚染された廃棄物が大量に発生し、そのうち可燃物については焼却処理や熔融処理などの減容化処理を行うことによってセシウム (Cs) が焼却残渣に高濃度に濃縮している。焼却残渣の処分においては、放射性 Cs を対象とした場合、セメント固化では Cs 溶出率が高く不溶化が不十分である<sup>1)</sup>。そこで、セメント固化に代わる新しい固化技術として、ジオポリマーが注目され、Cs 溶出率の低い固化処理法が開発されている<sup>2)</sup>。ジオポリマーによる Cs 不溶化は確認されているが、その不溶化機構は完全には解明されていない。養生条件によるが、Cs が不溶性のポルサイトの形で主に固定されると考えられるが、高い固定化率を示す場合はジオポリマー化される時にゼオライトも生成する場合があることから、溶出試験の際にサンプルから一旦溶出した Cs が吸着されて固定化されている可能性がある<sup>2)</sup>。本研究では、ジオポリマー固化による Cs 不溶化機構の解明を行うことを目的とし、ジオポリマーの Cs 吸着能の評価を、塩化セシウム (CsCl) 溶液および競合元素を多く含んだ飛灰洗浄模擬溶液に対して行い、ジオポリマーへの吸着による Cs 不溶化の寄与を調査した。

## 2. 実験方法

## 2.1 測定サンプル

測定サンプルのジオポリマーは、フィラーとしてメタカオリン (ポレスター450) のみを使用した固化体 (以下、メタカオリンジオポリマー) で行った。固化体作製方法としては、容積 115 mL のプラスチック製容器にメタカオリンを 15.0 g、10M NaOH と無希釈の水ガラスをそれぞれ 7.5 g ずつ加え、さらに超純水を 5.0 g 加えた。試料が均一になるように攪拌機と薬匙を用いて混練した後、容器に蓋をした密閉条件で、電気炉を使用して 105°C で 48 時間養生した。作製した固化体を乳鉢と乳棒で粉砕し粉状にしたものを測定サンプルとした。

## 2.2 試験方法

本研究では、2 種の溶液に対して吸着試験を行った。1 種目は各濃度 (10, 50, 100, 500, 1000 mg/L) に調整した塩化セシウム (CsCl) 水溶液を用いた。CsCl 水溶液は固体の CsCl (特級、和光純薬工業) を超純水に溶かして調整した。もう 1 種は、先行研究<sup>2)</sup>の飛灰洗浄液中の Na、K、Cs と同量になるように、超純水に NaCl (特級、和光純薬工業)、KCl (特級、和光純薬工業)、CsCl (特級、和光純薬工業) を添加して作成した飛灰洗浄模擬溶液を使用した。飛灰洗浄模擬溶液中の Na、K、Cs の濃度を表 1 に示す。

表 1 飛灰洗浄模擬溶液中各元素濃度

初期Na濃度 (mg/L)	初期K濃度 (mg/L)	初期Cs濃度 (mg/L)
6996	26988	9.73
6996	26988	49.4
6996	26988	99.2
6996	26988	295

溶液 250 mL に対して、メタカオリンジオポリマー 2.5 g を 500 mL ポリ瓶に加え、振とう器 (ヤマト科学株式会社製; model Shaker 300) にセットし、室温 25°C で常圧のもと 200 回/分で 24 h 振とうした。その後、0.45 μm のメンブランフィルタでろ過後 ICP-MS で吸着処理前後の溶液中 Cs 濃度を測定した。

## 3. 実験結果及び考察

各試験液に対する吸着試験結果をそれぞれ表 2、表 3 に示した。ただし、本実験ではメタカオリンジオポリマーへの Cs の吸着が 24 時間で平衡に達していると考え、吸着試験後の Cs 濃度を平衡後 Cs 濃度として扱った。吸着率は溶液中の Cs 量に対するメタカオリンジオポリマーへの Cs 吸着量の割合を表している。また、Cs 吸着溶液の平衡 Cs 濃度 (mg/L) と吸着量 (mg/g) の関係を、吸着機構モデルとして Henry 型、Langmuir 型、Freundlich 型のそれぞれでパラメータフィッティングを行い得られた吸着等温式とともに、CsCl 溶液については図 1 に、飛灰

表 2 CsCl 溶液に対する吸着試験結果

液固比	初期Cs濃度 (mg/L)	平衡後Cs濃度 (mg/L)	吸着量(mg/g)	吸着率(%)	pH
100	9.81	0.10	0.97	98.9	11.65
100	49.1	0.8	4.82	98.3	11.59
100	97.5	2.2	9.53	97.8	11.66
100	497	47	45.0	90.5	11.90
100	991	218	77.3	78.0	11.88

【連絡先】〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂 C クラスター 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻  
 高岡昌輝 Tel: 075-383-3335 FAX: 075-383-3338 e-mail: takaoka.masaki.4w@kyoto-u.ac.jp

【キーワード】ジオポリマー、セシウム、不溶化、吸着



洗浄模擬溶液については図2に示した。

表2から、CsCl溶液に対するCs吸着試験では、初期Cs濃度が高くなるにつれて吸着率が低くなり、平衡後Cs濃度が高くなるにつれてCs吸着量が増加していることが分かる。また、パラメータフィッティングの結果、最も相関の高い吸着等温式はLangmuir型となり、Cs吸着量は80 mg/g程度に漸近した。先行研究<sup>3)</sup>において、メタカオリンベースのジオポリマーに対するCsを含む重金属イオンの吸着試験が行われており、Langmuir型でCsが吸着し、Cs吸着量は50 mg/g程度に漸近している。このことから、メタカオリンジオポリマーへのCs吸着はLangmuir型で表すことが適当と言える。

飛灰洗浄模擬溶液に対して、吸着率は初期Cs濃度に関わらず10%前後であり、CsCl溶液に対するCs吸着試験結果と比較すると、吸着率は大幅に下がっている。このことから、競合元素が高濃度に存在する条件において、メタカオリンジオポリマーへのCs吸着は妨げられたことが分かる。パラメータフィッティングの結果、Langmuir型では相関が低く、Freundlich型の相関が最も高くなった。

ここで、ジオポリマーによるCs不溶化における吸着の寄与について考える。ただし、溶出試験においてCs吸着が平衡に達していると考え、溶出試験液のCs濃度を平衡後Cs濃度として扱う。中村の研究<sup>2)</sup>において、飛灰使用ジオポリマーのCs溶出率は1.38%、溶出試験液のCs濃度は1.69 mg/Lと報告されている。このCs濃度を図2のFreundlich式のCに代入すると、溶出試験液において、ジオポリマー1 gに対してCsが0.0284 mg吸着しているといえる。この吸着量から、溶出試験で吸着によって不溶化されているCs量は、材料中に含まれるCs量の約2.3%と算出できる。

#### 4. 結論

ジオポリマーのCs吸着能を評価するため、メタカオリンジオポリマーへのCs吸着試験をCsCl溶液の条件と、競合元素であるNaやKを含んだ飛灰洗浄模擬溶液の条件で行った。CsCl溶液に対しては、初期Cs濃度の増加とともに吸着率が低下傾向にあり、Langmuir型の吸着等温式で整理された。飛灰洗浄模擬溶液に対しては、初期Cs濃度によらず10%程度であり、吸着等温式はFreundlich型となった。飛灰使用ジオポリマーの溶出試験において、ジオポリマーへのCs吸着が平衡に達していると考え、メタカオリンジオポリマーの結果を援用すると、吸着による不溶化は、材料中Cs量の約2.3%と算出できた。このことから、先行研究の知見を考慮すると、不溶化の主な機構Cs化合物のポリサイト化であることが確認された。

#### 謝辞

本研究は環境研究総合推進費1-1702及び日揮、太平洋セメントとの共同研究として実施されました。ここに記して感謝いたします。

#### 参考文献

1) Li. Q, Sun. Z, Tao. D, Xu. Y, Li. P, Cui. H, Zhai. J: Immobilization of simulated radionuclide  $^{133}\text{Cs}^+$  by fly ash-based geopolymer, *Journal of hazardous materials*, 262, 325-331, 2013、2) 中村祐太: 除染廃棄物の減容化施設から生じる高濃度Csを含有した飛灰に対するジオポリマー固化処理, 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻修士論文, 2018、3) López. F. J, Sugita. S, Tagaya. M, Kobayashi. T: Metakaolin-based geopolymers for targeted adsorbents to heavy metal ion separation, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2.07, 16, 2014

表3 飛灰洗浄模擬溶液に対する吸着試験結果

液固比	初期Cs濃度 (mg/L)	平衡後Cs濃度 (mg/L)	吸着量(mg/g)	吸着率(%)	pH
100	9.73	8.49	0.12	12.7	11.90
100	49.4	43.7	0.56	11.4	11.97
100	99.2	88.4	1.08	10.9	12.01
100	295	266	2.89	9.8	11.70

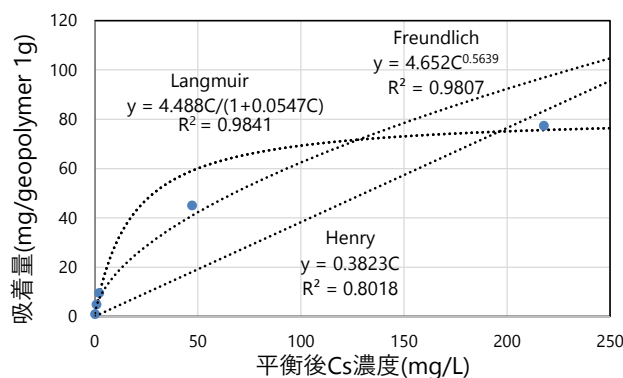


図1 CsCl溶液に対する吸着試験結果

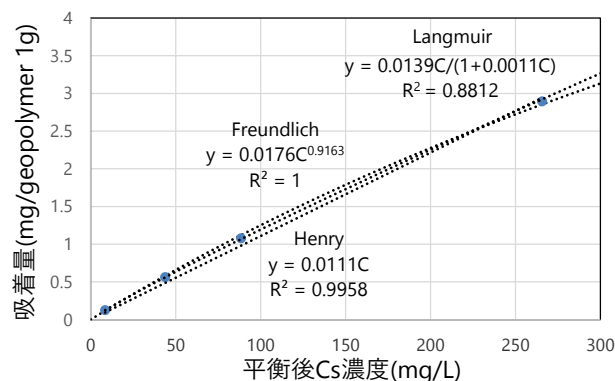


図2 飛灰洗浄模擬溶液に対する吸着試験結果

## 交換および解体を考慮した住宅屋根における石綿ストック・フローの動的推定

○ (学) 土谷悠真<sup>1)</sup>、(正) 平井康宏<sup>1)</sup>、(正) 浅利美鈴<sup>2)</sup>、(正) 酒井伸一<sup>1)</sup>

1) 京都大学環境科学センター、2) 京都大学地球環境学

## 1. 研究の背景・目的

石綿含有建材はいまだ建築物中に残存しており、建築物解体時や災害時に問題となりうるため、そのストック量・廃棄量の把握は重要である。既往研究<sup>1,2)</sup>では、建物解体時にのみ石綿が排出されると仮定し、修理・補修による建材排出は考慮していない。本研究では、住宅屋根用化粧スレート中の石綿ストックを、屋根交換も考慮して推定した。

## 2. 研究方法

本研究では、生存時間解析<sup>3)</sup>の枠組みを用いて、住宅解体・屋根材交換を競合リスクの特殊な形態と捉え、築年別、屋根材別の住宅解体・屋根交換のベイズ統計モデルを作成した。次に、アンケート調査によりモデルパラメータをベイズ推定し、住宅解体・屋根交換のシミュレーションを行い、石綿ストック量・排出量を推定した。

屋根材は陶器瓦、スレート、金属、金属 on スレート、金属 on 金属の5種類を対象とした。後者2つは、カバー工法(古い屋根材を撤去せずに上から金属の屋根材を被せる)による交換後の屋根材を表す。全面交換では前者3つになるとした。また、①住宅の解体は、建築後の経過年数にのみ依存し、屋根交換後の経過年数には依存しない②屋根の交換は、前回の屋根交換後の経過年数と交換前の屋根材にのみ依存し、住宅建築後の経過年数には依存しない③交換される際の屋根材選択は、交換が実施される年と交換前の屋根材にのみ依存する、と仮定した。

モデル式の概要は以下の通りである。

建築から $t$ 年経過した住宅が解体される確率を表すハザード関数  $h_0(t)$  として、式(1)に示すワイブル分布のものを仮定した。また、屋根交換についても同様に式(2)で表した。建築から  $T$ 年後の残存率  $S_0(T)$  は式(3)となる。解体を考慮せず屋根交換のみが生じるとした場合に、屋根交換から  $D$  年間次の屋根交換がされない確率  $S_1(k, D)$  は、式(4)となる。建築および屋根材交換時の屋根材選択確率は、式(5)~(6)で表した。これらの確率分布を用いると、 $Y_0$  年に建築された屋根材  $k_0$  の住宅が  $i$  回目の屋根交換で  $Y_i$  年に屋根材  $k_i$  となり、 $Y_{obs}$  年まで解体されない事象の尤度  $L$  は、式(7)で表される。

上記のモデルパラメータ  $m_k, \eta_k, b_i$  の事後分布を、ネット調査による屋根交換に関する観測データを用いて、マルコフ連鎖モンテカルロ法により推定した。ネット調査では、日本国内の20歳以上の一戸建て持ち家住宅居住者を対象に、住宅の建築年や現在の屋根材、これまでに行った屋根交換の回数、屋根交換の時期、交換前の屋根材および交換の方法などを質問した。築年や屋根交換時期が不明な回答は無効とした(依頼数 85,934、回収数 42,069、有効回答 27,443)。ネット調査の対象は調査時点で現存する建物であり、解体済みの建物は含まれない。これを補正すると尤度関数から  $S_0(T)$  が消え、 $m_0, \eta_0$  を推定できないため、文献<sup>1)</sup>の値を用いた。

## 3. 結果と考察

建築時の屋根材選択のアンケート集計結果および推定結果を図1に示した。1980年ごろまでは瓦屋根が大半を占めていたが、その後スレート屋根の割合が増加し、2000年以降は金属屋根の割合が増加傾向を示した。

築後の経過年数毎の屋根残存率のアンケート集計結果および推定結果の一部を図2に示した。瓦屋根に比べスレート屋根の方が早期に交換される割合が高く、スレート屋根は瓦屋根よりも耐久性が低いことを示す結果となった。

石綿ストック量は2059年には約17万トンになり、最大であった2003年の石綿ストック量の約11%にまで減少す

$$h_0(t) = \frac{m_0}{\eta_0} \left( \frac{t}{\eta_0} \right)^{m_0-1} \dots (1)$$

$$h_1(k, t) = \frac{m_k}{\eta_k} \left( \frac{t}{\eta_k} \right)^{m_k-1} \dots (2)$$

$$S_0(T) = \exp \left[ \int_0^T h_0(t) dt \right] \dots (3)$$

$$S_1(k, D) = \exp \left[ \int_0^D h_1(k, t) dt \right] \dots (4)$$

$$r(y, k_b, k_a) = \theta(y, k_b)[k_a] \dots (5)$$

$$\theta(y, k_b) = \text{softmax}(\mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 y + \mathbf{b}_2 y^2 + \mathbf{b}_3 y^3) \dots (6)$$

$$L_n(k_0, \dots, k_n, Y_0, \dots, Y_n, Y_{obs})$$

$$= S_0(T) \cdot \prod_{j=1}^n [S_1(k_{j-1}, D_j) \cdot h_1(k_{j-1}, D_j) \cdot r(Y_j, k_{j-1}, k_j)]$$

$$\cdot S_1(k_n, R) \dots (7)$$

$$m_0, m_k: \text{形状パラメータ}, \eta_0, \eta_k: \text{尺度パラメータ}$$

$$r(y, k_b, k_a): y \text{ 年に屋根材 } k_b \text{ の屋根交換後の屋根材として } k_a \text{ が選択される確率}$$

$$\theta(y, k_b): r(y, k_b, k_a) \text{ を要素とするシンプレックス}$$

$$\mathbf{b}_i: \text{多項式の係数ベクトル}$$

$$T: \text{観測時点の築年数}$$

$$D_j: j-1 \text{ 回目から } j \text{ 回目の屋根交換までの経過年数}$$

$$R: \text{最後の屋根交換から観測時点までの経過年数}$$

【連絡先】〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町 京都大学環境科学センター

土谷悠真 Tel: 075-753-7709 FAX: 075-753-7709 e-mail: y-tsuchiya@eprec.kyoto-u.ac.jp

【キーワード】石綿、住宅屋根、化粧スレート、ストック、排出量

ると予測された(図3)。屋根材別では、スレート屋根が大半を占めるが、金属 on スレートの割合が年々増加し、2008年に1%を超える程度であるのが、2059年には約3割を占めると推定された。

石綿排出量は、2030年に約3,1000トンで最大となり、その後減少に転じ、2059年には約1,4000トンにまで減少すると推定された(図4)。工法別では、交換によって排出される石綿の量の期間内平均は全体で排出される石綿の約42%と推定された。また、屋根材別では、金属 on スレートからの石綿排出量の割合は年々増加し、2020年ごろには約3%である割合が2059年には約25%まで上昇すると推定された。

本研究の結果により、推定の際に屋根材の交換を考慮することの重要性が明らかとなった。また、交換の手法の1つである全面カバー工法によって金属製の屋根材がスレート屋根の上から被せられた屋根は、見た目が金属屋根と変わらないため、外見上では石綿含有建材の有無の確認が困難である。このような屋根から排出される石綿の量の割合は今後増加を続けると推定されているため、早急な対応が求められる。

【謝辞】本研究は、平成30年度環境研究総合推進費3K163009の一環として行われた。

#### 【参考文献】

- 1) 小見康夫. (2011). 建物解体に伴うアスベスト廃棄物の発生量予測 建物の長寿命化トレンドにおける建材のストック／排出量の算出手法に関する研究 その3. 日本建築学会計画系論文集. 76(670). 2403-2409.
- 2) (社)日本石綿協会 環境安全衛生委員会. (2003). 石綿含有建築材料廃棄物量の予測量調査結果報告書.
- 3) John P. Klein, Melvin L. Moeschberger. (2012). 生存時間解析. 打波 守(訳). 丸善出版.

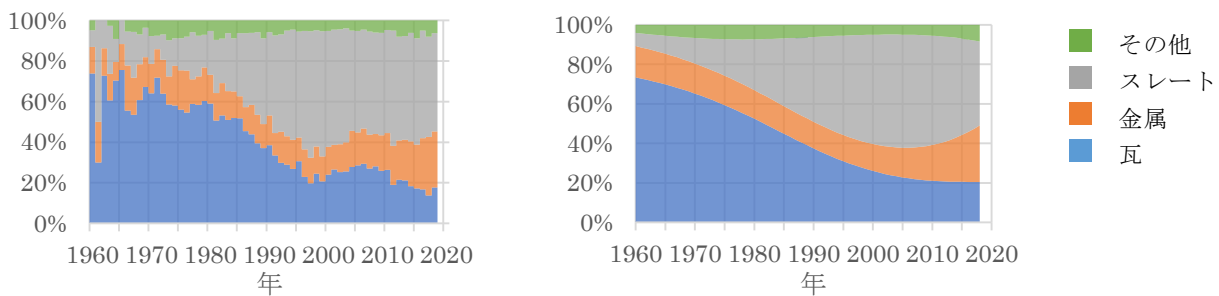


図1 建築時の屋根材選択確率のアンケート集計結果(左)とモデル推定結果(右)の比較

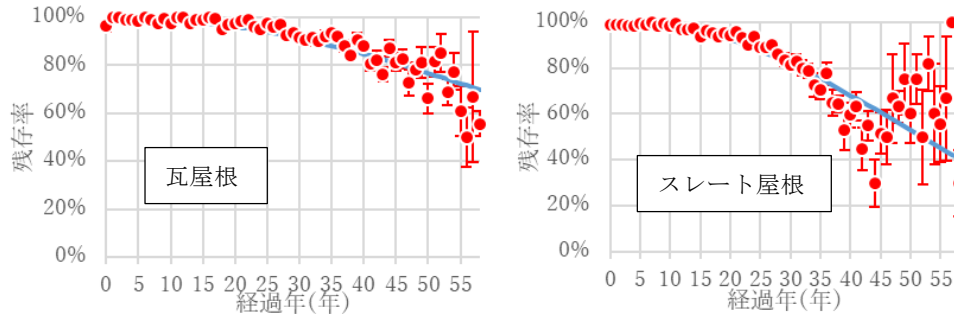


図2 屋根材設置後の経過年数別の屋根未交換率のアンケート集計結果(赤点)とモデル推定結果(青線)の比較

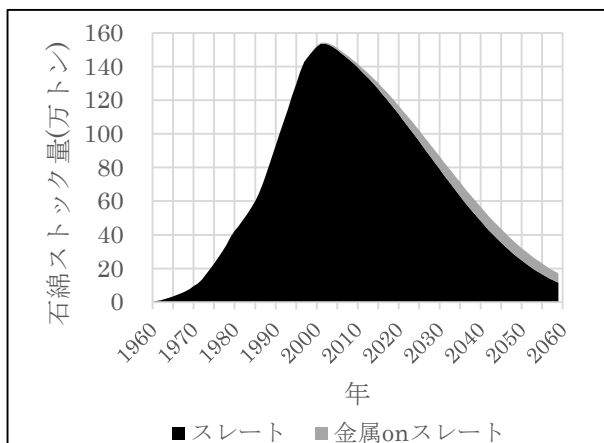


図3 戸建て住宅屋根の住宅屋根用化粧スレート中の石綿ストック量の屋根材別推移

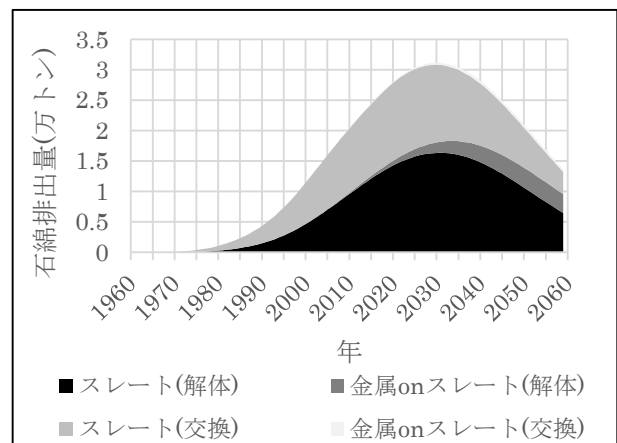


図4 戸建て住宅の住宅解体・屋根交換による住宅屋根用化粧スレート中の石綿排出量の屋根材別推移



## 土壌からの線虫回収における光条件の検討

○(学)小田ちなみ<sup>1)</sup> 倉橋健介<sup>2)</sup> 吉原静恵<sup>1)</sup> (正)徳本勇人<sup>1)</sup>

1)大阪府立大学 2)大阪府立大学高専

### 1. 緒言

汚染土壌の浄化方法の一つであるバイオレメディエーション（生物処理）は、土壌中の有害物質に対する吸収能を持つ微生物を利用する為、低環境負荷の浄化方法<sup>1)</sup>として注目されている。この生物処理を<sup>137</sup>Cs汚染土壌に対して適用する場合、<sup>137</sup>Csを吸収した微生物は土壌中に留まるため、土壌から微生物を回収する必要がある。しかし、土壌中の微生物を回収するには、薬剤等を用いた洗浄や土壌の攪拌動力が必要となる。従って、費用対効果が高く比較的簡単に浄化できるという、生物処理特有の利点が損なわれる恐れがある。そこで、生物処理の利点を保ったまま、土壌中の<sup>137</sup>Cs吸収菌を回収する方法として、土壌中に広く生息して微生物を食餌する線虫に着目した。加えて、線虫が光に応答して示す負の走光性にも着目し、<sup>137</sup>Csを吸収した線虫を土壌から回収する以下のプロセスを考えた（Fig. 1）。



Fig. 1 微生物と線虫を利用した土壌中の<sup>137</sup>Cs回収のイメージ

この方法は、光照射という容易な操作で、生物処理の利点を損なうこともなく、<sup>137</sup>Csを吸収した土壌微生物を、低環境負荷で回収できると推察している。本研究では光照射条件に注目し、線虫回収プロセスの最適化検討を実施した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 使用菌体・線虫

線虫は、イギリスの Bristol で単離された株であり、最も一般的に用いられる線虫種である、*Caenorhabditis elegans* N2 株（*C. elegans*）を使用した。NGM 寒天培地は、次のように作製した。純水 972 mL に、寒天 18 g、ペプトン 2.5 g、NaCl 3 g、5 mg/L コレステロール溶液 1 mL を加えた後、スターラーを用いて攪拌し、培地主成分液とした。この培地主成分液と 1 M CaCl<sub>2</sub>、1 M MgSO<sub>4</sub>、1 M リン酸カリウム緩衝液をオートクレーブで滅菌処理した。その後、クリーンベンチ内でホットスターラーを用いて培地主成分液を温めながら、1 M CaCl<sub>2</sub> 1 mL、1 M MgSO<sub>4</sub> 1 mL、1 M リン酸カリウム緩衝液 25 mL を加えて攪拌した。その後、2 回に分けて培地をシャーレに分注し、パラフィルムで密封した。

また、*C. elegans* には、<sup>137</sup>Cs 高吸収菌である *Rhodococcus erythropolis* CS98 株（*R. erythropolis*）を給餌し、22℃のインキュベーターで継代培養した。*R. erythropolis* の培地には BSK10 培地（各成分の濃度を次に示す：CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> 2000 mg/L、MgSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 200 mg/L、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 100 mg/L、FeSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 10 mg/L、CaCl<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、KCl 0.75 mg/L、MnSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O 0.6 mg/L、Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 0.6 mg/L、ZnSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 0.1 mg/L、CuSO<sub>4</sub>・5H<sub>2</sub>O 0.06 mg/L、NiSO<sub>4</sub>・7H<sub>2</sub>O 0.06 mg/L、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.05 mg/L、H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub> 0.04 mg/L、NaMoO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>O 0.01 mg/L）を用いた。BSK10 培地は、10 倍濃縮されたものを希釈し、バイアル瓶に 5 mL ずつ分注して用いた。その後液量の 1% の *R. erythropolis* を植菌し、20℃で静置培養した。

また、直径 5、9、14 cm のシャーレに作成した培地を、それぞれ S、M、L とした。シャーレ裏面 10 点の印をつけ、実体顕微鏡（SMZ745T、Nikon）で生育した線虫数を計数した。また、*C. elegans* の全個体数  $N$  を（1）式で算出した。

$$N = C \frac{S_s}{S_v} \quad (1)$$

ここで、 $C$  は個体数を計数した 10 点の印における視野内の *C. elegans* 数の平均値、 $S_s$  はそれぞれのシャーレに作製した NGM 寒天培地上の表面積（S: 1963 mm<sup>2</sup>、M: 6361 mm<sup>2</sup>、L: 15393 mm<sup>2</sup>）、 $S_v$  は視野面積（3.908 mm<sup>2</sup>）と定義する。

#### 2.2 生育面積が異なる条件での *C. elegans* の増殖挙動

生育面積の異なる培地 S、M、L のそれぞれにおいて、*R. erythropolis* 4.57×10<sup>8</sup> cells を *C. elegans* 5 頭に給餌し、20℃で 13 日間静置培養を行った。培養中は、各培地の *C. elegans* を計数し、(1)式で *C. elegans* の全個体数  $N$  を算出した。

#### 2.3 モデル土壌及び線虫回収装置

モデル土壌として赤玉土（刀川平和農園）を用いた。赤玉土は、一般に園芸用土として用いられ、ほぼ無菌の弱酸性土であるため、栄養素はほとんど含まれていない。この赤玉土をオートクレーブにより滅菌処理した後に使用した。

【連絡先】〒5998531 大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号 大阪府立大学

徳本 勇人 Tel : 072-254-9841 Fax : 072-254-9841 e-mail : tokumoto@chemeng.osakafu-u.ac.jp

【キーワード】 バイオレメディエーション、土壌汚染、除染廃棄物、走光性

土壌から線虫を回収し計測するために、プラスチックシャーレを加工し、線虫回収装置を自作して線虫回収実験に用いた。まず、シャーレの底面に5 cm 四方の穴をあけた9 cm シャーレに、目開き 59  $\mu\text{m}$  のメッシュを取り付けた。次に、メッシュ上に赤玉土 15 g を載せ、純水で懸濁した *C. elegans* を赤玉土上に散布した。この赤玉土と *C. elegans* を乗せたシャーレの下段に新たなシャーレを設置し、この中を純水で満たして線虫を回収装置とした。最後に、シャーレの上下でフタをして密閉した。線虫が光を忌避すれば、土壌から移動して水相で回収する仕組みである。図を Fig. 2 に示す。

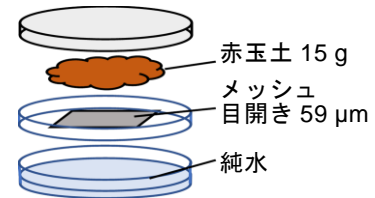


Fig. 2 作製した線虫回収装置

## 2.4 光条件

既往研究において、*C. elegans* は、光を感知する器官は持たないが、咽頭部のアンフィド感覚器に存在する感覚ニューロンが光を感知することによって負の走光性を示し、特に波長の短い光に対して高い忌避性がある<sup>2)</sup>と報告されている。そのため、本研究では、照射光に波長 470 nm の青色 LED 照明 UNIT (ISL-150×150-BB、CCS Inc.) を用いた。また、光強度はライトメーター (LI-250A、メイワフォーシス株式会社) で照射面 10 点を測定し、平均値を用いた。

## 2.5 光照射による *C. elegans* 回収実験

線虫回収装置のメッシュ上に、赤玉土 15 g と約 10 万頭の *C. elegans* を散布し、下フタを純水で満たした後、上下のフタをした。また、20℃のインキュベーター内で、光量子束密度 167  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  の青色光を上方 10 cm から照射した。照射時間 1、3、6、12 時間後に、赤玉土表面から水相へ移動した *C. elegans* を回収し、実体顕微鏡を用いて計数した。

また、*C. elegans* の初期投与頭数に対する、土壌から回収できた線虫数を回収率  $R$  とし、(1)式のように定義した。

$$R = \frac{C_R}{C_{Ad}} \times 100 \quad (1)$$

ここで、 $C_R$  は各照射時間において純水から回収した線虫頭数、 $C_{Ad}$  は土壌に投与した *C. elegans* の初期頭数を示す。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 異なる生育面積における増殖挙動の変化

*C. elegans* 及び *R. erythropolis* の初期投与条件を一定とした場合の、各生育面積に対する *C. elegans* の増殖挙動を Fig. 3 に示す。

寒天培地上の最大線虫数は、S の条件では 7 日目に  $8.70 \times 10^4$  頭、M では 9 日目に  $2.58 \times 10^5$  頭、L では 10 日目に  $4.86 \times 10^5$  頭となった。この結果より、生育面積の増加に伴い、寒天培地上の最大線虫数及び、線虫数が最大となるまでの日数は増加することが分かった。さらに、各条件の最大線虫数における線虫密度は、 $3.88 \times 10^3$  頭/ $\text{cm}^2$  でほぼ一定となった。従って、寒天培地上で生育可能な線虫数は、生育するシャーレの面積に依ることが明らかとなった。

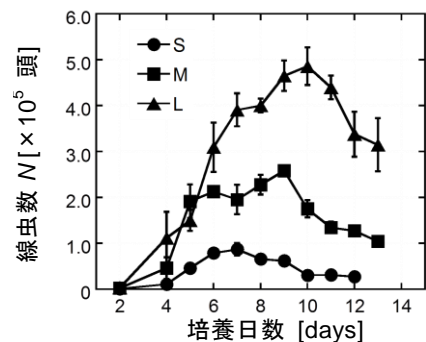


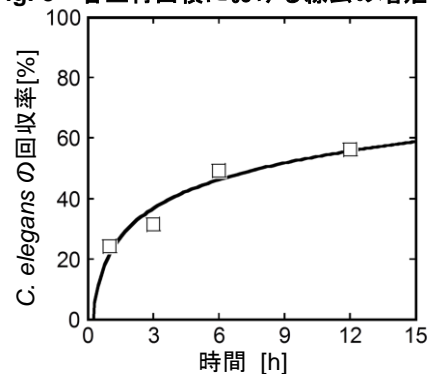
Fig. 3 各生育面積における線虫の増殖挙動

### 3.2 土壌からの *C. elegans* 回収

土壌への *C. elegans* の初期投与頭数に対し、回収した *C. elegans* 数を回収率と定義し、*C. elegans* 回収率の経時変化を、Fig. 4 に示す。

この結果から、土壌中の *C. elegans* に青色光を照射すると、*C. elegans* 回収率は 12 時間で最大 56.2% となることが明らかになった。

*C. elegans* によって回収される土壌の表面積当たりの CsCl 量は、 $2.40 \times 10^{-3}$  g/ $\text{cm}^2$  であると算出できた。これまでに、*C. elegans* によって回収される  $^{137}\text{Cs}$  量は CsCl 量の  $4.75 \times 10^{-4}$  倍であることが分かっている。従って、*C. elegans* が回収できる土壌の表面積当たりの  $^{137}\text{Cs}$  量は  $1.14 \times 10^{-6}$  g/ $\text{cm}^2$  である。以上より、汚染土壌の表面積を測定すると、青色光照射によって *C. elegans* 利用により回収できる  $^{137}\text{Cs}$  量を簡易的に推定可能となり、プロセス設計が容易になると見込まれる。

Fig. 4 *C. elegans* 回収率の経時変化

## 4. 結論

- 1) 線虫は生育する培地の面積に比例して、生育数が増加する。
- 2) 青色光照射による土壌からの線虫回収率は、12 時間で最大 56.2% となる。
- 3) 線虫に青色光を照射することにより、土壌中の CsCl が回収できる。

## Reference

- 1) Tomioka N., Tanaka K., Uchiyama H., Yagi O., Kokufuta E. (1998), Recovery of  $^{137}\text{Cs}$  by a Bioaccumulation System Using *Rhodococcus erythropolis* CS98, *Journal of Fermentation and Bioengineering*, Vol. 85, No. 6, 604-608
- 2) Ward A., Liu Z., Feng Z., X Z Shawn X. (2008), Light-sensitive Neurons and Channels Mediate Phototaxis in *C. elegans*, *Nature Neurosciencel*, Vol. 11, No. 8, 916-922

## 微生物と線虫による重金属回収性能の向上

○(学)山田航平<sup>1)</sup> 倉橋健介<sup>2)</sup> 星英之<sup>1)</sup> 吉原静恵<sup>1)</sup> (正)徳本勇人<sup>1)</sup>

1)大阪府立大学 2)大阪府立大学高専

## 1. 緒言

重金属含有の植物バイオマスは嫌気発酵分解される際、重金属が微生物に移行し、特有の発酵汚泥が発生する。発酵汚泥はたい肥やセメント材として活用されることが多いが、重金属含有の発酵汚泥の活用は難しく、発酵汚泥を除染・無害化する新しい技術が必要である。そこで、微生物を非選択的に捕食する線虫に着目した。線虫が発酵汚泥中の微生物を捕食することで、線虫体内に重金属が移行し、その後、光忌避行動を利用し汚泥中から線虫を回収すれば重金属の回収及び発酵汚泥の除染・無害化可能であると推察される。本研究では、除染対象の重金属にカドミウム (Cd) を用いて、Cd 回収プロセスに適した線虫の探索及び Cd 回収量の増加に寄与する線虫機能の評価・解析を行った。

## 2. 実験方法

## 2.1 給餌した汚泥培養液

バイアル瓶 (容積 21 ml) に嫌気発酵汚泥を 6 ml、基質 (でんぷん) 溶液を 3 ml、純水を 3 ml 添加した。槽内の Cd 濃度が 1.0 ppm となるように CdCl<sub>2</sub> 溶液を 3 ml (Control では、純水を 3 ml) 添加し、全量を 15 ml とした。バイアル瓶をブチルゴム栓とアルミシールで密閉した後、ガス置換装置 (三神工業社製、IP-8) によって、槽内の気相を窒素で置換した。嫌気状態としたバイアル瓶をインキュベーター内に静置し、37°C で培養し、線虫の餌として使用した。

## 2.2 回収プロセスに使用する線虫の探索

Cd 回収プロセスで使用する線虫を探索するため、本学の農場 (田、畑) から線虫の採取を行った。採取した土壌サンプルに青色光を当て、線虫の光忌避行動を利用し、線虫を土壌サンプルから回収した。得られた線虫を NGM 寒天培地上に回収し、大腸菌 *Escherichia coli* (*E. coli*) を給餌した。*E. coli* を給餌することで、本研究で対象とする細菌捕食性線虫のみを選択的に培養することができる。培養した線虫において、特徴の異なる線虫を数種類確認したことから、採取した線虫を線虫群とする。培養後の線虫群中から別の NGM 寒天培地上に無作為に 5 頭投与し、汚泥培養液 100 µl 給餌した。13 日間、20°C の暗室で培養し、培養期間中の増殖挙動を観察した。シャーレ上に 10 点の印を置き、実体顕微鏡 (SMZ745T) を使用し、印上の平均成虫数  $C$  を計測して、培地上の線虫の成虫数  $N$  を (1) のように定義した。 $S_s$  はシャーレの面積 (5809 mm<sup>2</sup>)、 $S_r$  は対物マイクロメーターを使用し測定した印面積 (3.908 mm<sup>2</sup>) である。

$$N = C \times S_s / S_r \quad (1)$$

## 2.3 NGS (次世代シーケンサー) を使用した線虫のスクリーニング法の確立

NGS を用いて、採取した線虫群から、特定の線虫を同定するために、スクリーニング法の確立を試みた。これまでに多様な線虫を網羅的に同定するためのプライマーが存在しなかったため、専用プライマーの設計と線虫の同定に使用するターゲット領域の決定を行った。NCBI のデータベースより線虫 1665 種の 18S rRNA の塩基配列を取得し、多重整列ソフト Clustal X 2.1 を使用して、全線虫の塩基配列をアライメントした。その後、全線虫間の塩基配列で相同性が高い塩基配列を定常領域、また、低い配列を可変領域と定義した。さらに、各定常領域に特異的に結合するプライマーを次の 3 つの条件を満たすように設計した。1) 全長領域は 18~20 bp、2) プライマーの塩基配列内の GC 含有量が 50~55%、3) 二本鎖 DNA が 1 本に解離する温度である  $T_m$  値が 50~60°C。Miseq (Illumina) で推定される解析対象の塩基長は 300~500 bp であるため、この条件を満たすようにターゲット領域を決定した。ターゲット領域の整合性を図るため、系統樹作製ソフト Fig Tree を使用してターゲット領域と全長領域で系統樹を作製して比較、評価した。その後、作製したプライマーを用いて PCR を行い、ターゲット領域を増幅させ、PCR 産物を電気泳動した。

## 2.4 Cd 回収量増加のための検討

Cd 回収量に寄与する線虫に特有の、生長生理機能を探索するために、モデル線虫 *Caenorhabditis elegans* (*C. elegans*) N2 株及び *C. elegans* 種のうち、集団で生息する習性を持つ CB4932 株<sup>1)</sup>、egl-4 遺伝子を欠損させて体躯を肥大化させた MT1073 egl-4 株<sup>2)</sup> を使用し、各線虫株による Cd 回収量の比較を行った。異なる NGM 寒天培地上に各線虫株を 5 頭ずつ投与し、Cd 含有の汚泥培養液 100 µl を給餌し、9 日間、20°C の暗室において静置培養を行った。培養後の線虫は 10 µm メッシュの上に回収して、乾死させた。乾死させた線虫に、60%硝酸 200 µl を加え、100°C で 1 時間加熱することで線虫を溶解し、線虫体内の Cd を溶出させ、乾固した。乾固後、1 M 硝酸 1 ml を加え、0.2 µm のフィルターで不純物をろ過し、ろ液を純水で 10 倍希釈した。この希釈液に含まれている Cd を ICP-MS (PerkinElmer) を用いて測定し、得られた Cd 量を汚泥中の微生物から線虫体内に移行した Cd 量とし、乾燥重量あたりの Cd 量を算出した。

## 3. 実験結果及び考察

## 3.1 Cd 存在下における採取した線虫群の増殖曲線

0 ppm Cd の汚泥培養液 100 µl (Control) もしくは 1 ppm Cd の汚泥培養液 100 µl を給餌したときの田と畑から採取した線虫群の増殖挙動を Fig. 1 に示す。Cd 含有の汚泥培養液を給餌した際でも、田と畑の線虫群で増殖を確認した。

【連絡先】〒5998531 大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号 大阪府立大学

徳本 勇人 Tel : 072-254-9841 Fax : 072-254-9841 e-mail : tokumoto@chemeng.osakafu-u.ac.jp

【キーワード】 バイオレメディエーション、重金属除染、嫌気発酵、*C. elegans*、Cd



また、Cd 含有の汚泥培養液を給餌した線虫群を Control と比較すると、両方の線虫群とも増殖速度に差がなく、最大成虫頭数は、Cd 含有の汚泥培養液を給餌したときの方が増加した。以上より、本研究で土壌から採取した線虫群は Cd に対して高い耐性を有している可能性が示唆された。

### 3.2 アライメントによるターゲット領域の決定

線虫の 18S rRNA の塩基配列をアライメントした結果、定常領域と推測される塩基配列が 7 か所存在した。特定した定常領域を 5'末端から順に S1,S2,...,S7 とし、解析条件を満たすターゲット領域は、S1-S2 (415 bp)、S2-S6 (395 bp)、S4-S7 (424 bp)、S5-S7 (335 bp) 間であった。

### 3.3 系統樹比較によるターゲット領域の整合性

①植物寄生線虫 *Meloidogyne incognita*、②動物寄生線虫 *Anisakis simplex*、③*Caenorhabditis sp.* PS1010 株、④*Caenorhabditis elegans* CB4088 株、⑤*Caenorhabditis sp.* JU727 株の 5 種の塩基配列を用いて、作製した系統樹を比較した結果、線虫の全長領域と S1-S2 間でのターゲット領域の系統樹は類似していた (Fig. 2)。さらに、S1-S2 間のみ③④⑤の同 *Caenorhabditis* 属内の線虫を分類することができた。以上より、S1-S2 間をターゲット領域とし解析することで、細菌捕食性線虫を含む線虫の網羅的な同定が可能となることが示唆された。

### 3.4 作製したプライマーを使用したターゲット領域増幅実験

本学の農場 (田、畑) から採取した線虫群の DNA を抽出した。作製したプライマーを使用して、ターゲット領域を PCR によって増幅した。その後、PCR 産物を 10 分間電気泳動した (Fig. 3)。その結果、500 bp 付近に PCR 産物が検出されたことから、目的とするターゲット領域 (S1-S2 間) が増幅したことを確認した。また、いずれの PCR 産物中でもいくつかのバンドが確認できたことから、採取した田と畑の線虫群には、塩基配列の異なる数種類の線虫種の存在が期待される。この増幅した線虫群の塩基配列を MiSeq (Illumina) により読み取り、解析ソフト MacQIIME によって、プライマー配列の除去やデータの結合など出力データの解析を行い、その後、解析した線虫群のデータと線虫データを参照し、線虫種の同定が可能となれば、スクリーニング法の確立が達成される。

### 3.5 種々の線虫 *C.elegans* 株による Cd 回収実験

各線虫株による乾燥重量当りの Cd 回収量を Fig. 4 に示す。まず、N2 株と MT1073 *egl-4* 株の Cd 回収量を比較した結果、Cd 回収量に差がみられなかった。この結果から、線虫 1 個体の体積を増加させても Cd 回収量に差が生じず、Cd 回収量は線虫の体積に依存しないことが示唆された。次に、N2 株と CB4932 株の Cd 回収量を比較した結果、CB4932 株による Cd 回収量が顕著に増加した。この結果から、CB4932 株の集団で生息する習性により、Cd 吸着菌の捕食が効率よく行われたと考えられる。以上より、線虫の生長生理機能の違いで Cd 回収量に差が出ることを確認した。同 *C.elegans* 内での Cd 回収量に差が生じたことから、Cd 回収量の増加に寄与する生長生理機能が存在する可能性が示唆された。また、Cd 回収量の増加に寄与する生長生理機能を探索することで、線虫による Cd 回収プロセスの効率化が達成される可能性を見出した。

## 4. 結論

- 1) 農場 (田、畑) から回収した線虫群中に Cd に対して高い耐性を有する線虫種が存在する。
- 2) 全線虫の塩基配列中に定常領域が 7 か所存在する。
- 3) 定常領域を含まない S1-S2 間をターゲット領域とすることで、多様な線虫を同定することが出来る。
- 4) 同線虫種 *C.elegans* のうち、CB4932 株による Cd 回収量が顕著に増加し、線虫による Cd 回収量は集団で生息する習性などの線虫機能に依存する。

### 引用文献

- 1) Manabi Fujiwara. *et al.*, (2002) *Neuron*, 36:1091-1102
- 2) Mario de Bono. *et al.*, (1998) *Cell*, 94:679-689
- 3) Alex Ward. *et al.*, (2008) *Nature Neuroscience*, 11:916-922

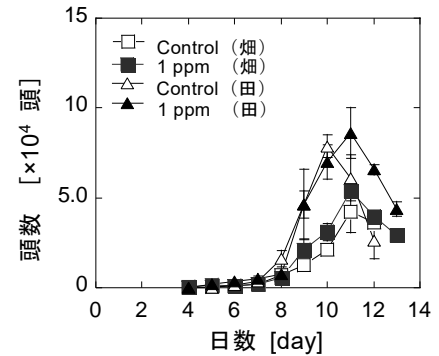


Fig. 1 培養期間中の線虫群の増殖挙動

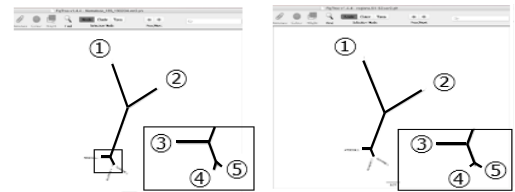


Fig. 2 系統樹の比較 (左) 全長領域 (右) S1-S2 間で作製した系統樹

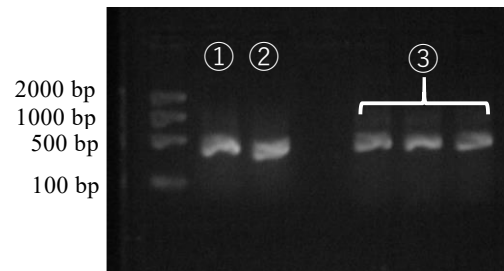


Fig. 3 Amplicon PCR 産物を電気泳動した結果  
①田の線虫群 ②畑の線虫群 ③*C.elegans* N2 株

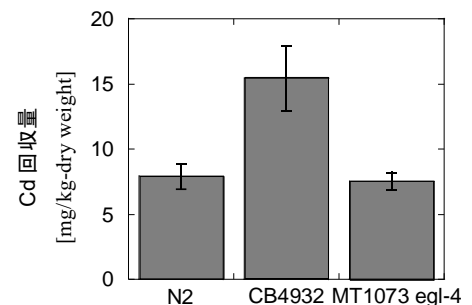


Fig. 4 各線虫株に含まれる乾燥重量当りの Cd 回収量

## ゼロ価鉄ナノ粒子を用いた油性溶媒中 PCB の脱塩素分解技術の開発

○ (正) 野間淳一<sup>1)</sup>、高木和広<sup>2)</sup>、栢岡 理<sup>1)</sup>

1) (株)栗本鐵工所、2) (国研)農研機構

### 1. はじめに

PCB (ポリ塩化ビフェニル) は電気絶縁性など優れた特性を有しており過去に広く使用されたが、その高い毒性と残留性から2001年のストックホルム条約を契機に世界規模で製造及び使用の廃絶・制限、排出の削減、廃棄物等の適正処理が義務付けられている。日本でもPCB特別措置法が制定され適正処理が進められている。高濃度PCBは金属ナトリウム法などによって処理されているが、ここで問題視されるのは低濃度PCB (微量PCB汚染電気機器) の処理である。現在は主に焼却処理によって処分されており、PCB濃度に比して多大な費用を要している。また、PCBを熱的に処理する方法は反応の制御や環境負荷物質を完全に制御しなければならない。そこで、種々の化学反応を利用してPCBを安全で安価に処理する方法、特に常温・常圧下での処理が期待されている。常温・常圧における分解法の一つとして、ゼロ価鉄ナノ粒子 (Nanoscale Zero-Valent Iron, 以下 NZVI) を用いたPCBの脱塩素化分解法の研究が注目されている。PCB及びNZVIを水溶液中に分散させ、NZVIの強い還元力を利用してPCBを脱塩素化する技術である<sup>1)</sup>。一般に、NZVIの酸化反応に伴って放出される電子をプロトンが受け取り、生成した水素がPCBの塩素と置換すると考えられている。本法は、常温、常圧下でPCBを脱塩素分解し、さらに、有害な副産物を生成することがないなど、優れた技術であるにもかかわらず未だ実用化には至っていない。著者らが既往の文献<sup>2)</sup>に従ってPCBの脱塩素分解を試みたところ、下記の2つの課題が障害になっていることが分かった。1つは、水溶液中で合成したNZVIは急速に酸化し、その還元力を失うために長期に亘ってPCBを脱塩素分解することが困難なことである。もう一つは、油が混入した場合、分解率が著しく低下することである。本研究ではこれらの課題を解決し、本法を実用化することを目的としている。

### 2. NZVI の酸化劣化の低減

既往の文献の多くは、水溶液中で硫酸鉄を水素化ホウ素ナトリウムなどの還元剤を用いて還元することによって NZVI を得ている。しかしながら、水溶液中で生成した鉄ナノ粒子は容易に酸化してしまう。そこで、著者らは NZVI の純度と酸化被膜に着目して改善を試みた。

NZVI の合成は水溶液中で化学的に合成する方法の他に、加熱・蒸発・凝集の過程を経て物理的に合成する方法などがある。物理的合成法で得られるナノ粒子は純度が高く、酸化被膜の厚さなどを容易に制御することができることから、本研究では物理的合成法の中でも比較的生産効率が高いアークプラズマ法を採用した。図1に本研究で用いた NZVI の TEM 像を示す。粒子は大気圧下、水素雰囲気において熱プラズマを利用して合成し、合成後、僅かに酸素を含む雰囲気下で粒子表面に5 nm 程度の安定な酸化被膜を生成させた。この処理で得られる NZVI の酸化被膜は非常に安定であり、合成後、数年間大気下に放置しても大きな酸化の進行は見受けられない。しかしながら、酸化被膜が安定なため水溶液中では酸化還元電位が高く、そのまま使用しても PCB を脱塩素分解することができない。そこで、ボールミル処理によって NZVI 表面の酸化被膜を局部的に破壊した後 (解砕処理)、PCB 脱塩素化実験に用いた。なお、NZVI 酸化被膜の状況については水溶液中での酸化還元電位から推測した。解砕処理によって従来技術にて得られた NZVI と同等の酸化還元電位を示した。また、解砕後に水溶液中に保管しても、従来技術で得られた NZVI と比べて安定であり、急速な酸化劣化は見られなかった。本研究で得られた NZVI と従来の NZVI とで PCB 脱塩素化の比較実験を行い、NZVI の安定な酸化被膜の形成とその適正な処理によって PCB を長期的に脱塩素分解できることを確認することができた。

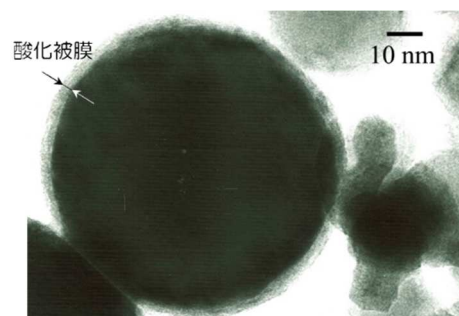


図1 NZVI TEM 像

### 3. 油性溶媒に含まれる PCB の脱塩素分解

NZVI を用いた PCB 脱塩素反応実験において、両親媒性であるアセトンで希釈した PCB を使用した場合と疎水性であるヘキサンで希釈した PCB を使用した場合とでは、脱塩素化に要する時間、最終的に得られる脱塩素化率が著しく異なる。ヘキサンで希釈した PCB を用いた場合、アセトン希釈の PCB を用いた場合に対して脱塩素分解率は5割近くまで低下した。NZVI を用いた PCB 無害化処理では、PCB、水、NZVI、触媒が接触する必要があるため、界面活性剤を用いて PCB を水溶液中に分散させる必要がある。著者らの実験では界面活性剤の添加量が臨界ミセル濃度 (以下, cmc)

【連絡先】〒559-0021 大阪市住之江区柴谷 2-8-45 (株)栗本鐵工所 技術開発室

野間淳一 Tel: 06-6686-3259 FAX: 06-6686-3229 e-mail: j\_noma@kurimoto.co.jp

【キーワード】ゼロ価鉄ナノ粒子, PCB, KC-500, 油性溶媒, 脱塩素分解

の場合に PCB の脱塩素化率が最も高い値を示したことから、PCB は界面活性剤のミセル内に覆われて水溶液中に分散される場合に脱塩素反応が起こりやすいと考えられる。このミセル中に覆われた PCB が、油性溶媒に微量に含まれる PCB に置き換えれば、PCB と NZVI との接触頻度が著しく低下し、PCB の分解率が低下すると考えられる。そこで、本研究では PCB 分解率を向上させるためにボールミルのメカノケミカル効果を利用して NZVI と PCB との接触頻度を向上させた。図 2 に本法のイメージ図を示す。NZVI、及び硬質球形のメディア(ジルコニアビーズやガラスビーズなど)表面は共に親水性であり、NZVI にメディアを加えてボールミル処理すれば、メディア表面に多くの NZVI が付着する。そこに界面活性剤を用いて PCB を含む油性溶媒を分散させ、ボールミル処理すれば、メディア表面に付着した NZVI と PCB との接触頻度を向上させることができる。

次に、ボールミルのメカニカルな作用を利用した PCB 脱塩素化実験の一例を示す。なお、分析の都合上、絶縁油の代わりに油性溶媒であるノルマルヘキサンを用いた。解砕処理した NZVI 0.5g を 110 mL のガラス製バイアル瓶に入れ、cmc の界面活性剤 Triton X-45 水溶液 24 mL、ヘキサンに溶解した 4500 mg/kg の KC-500 を 25  $\mu$ L (KC-500 濃度: 5ppm、ヘキサン濃度: 0.1%)、触媒である硫酸ニッケル 50mM、反応促進剤となる酢酸 45mM を添加した。さらに、直径 0.3 mm のガラスビーズを 65 g、及び、直径 10 mm のガラスビーズを 53 g を加えて、回転速度 75 rpm にて 48 時間ボールミルで処理した。脱塩素化の状況を観察するため、処理開始時、24 時間、48 時間を経過した際に脱塩素分解によって生成される Cl<sup>-</sup>濃度をイオンクロマトグラフィー(IC)で測定した。また、処理を終えたサンプルに残留する KC-500 量を GC-ECD を用いて評価しイオンクロマトグラフの妥当性を確認した。図 3 にイオンクロマトグラフの結果を示す。ボールミル処理を 24 時間行うことによって KC-500 がほぼ 100%脱塩素化された。また、GC-ECD の結果から 48 時間後の脱塩素化分解率は約 92%であり、IC と GC-ECD の結果がほぼ一致した。さらに、比重 (g/cm<sup>3</sup>) 2.5 であるガラスビーズを比重 6.0 のジルコニアビーズに代えた場合は 24 時間の処理で 95%の PCB が脱塩素化された。メカニカルな力が大きいほど KC-500 の分解速度及び脱塩素分解が促進された。

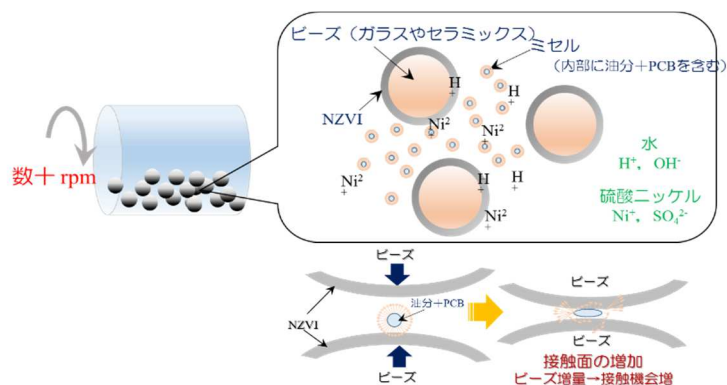


図 2 メカノケミカルを利用した PCB 脱塩素分解のイメージ図

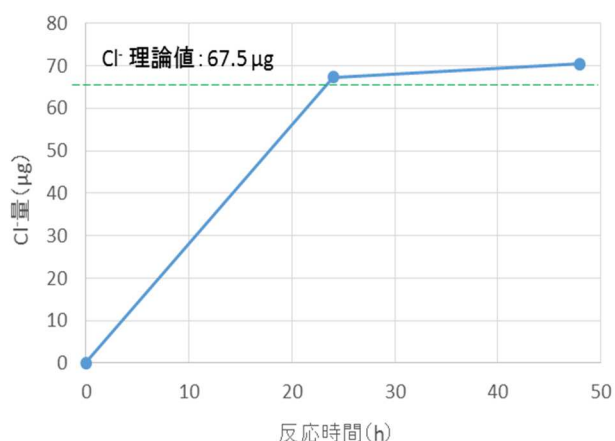


図 3 イオンクロマトグラフィーによる PCB 脱塩素量

#### 4. 実用化に向けた取り組み

本稿では NZVI の酸化劣化の抑制、油性溶媒が混入する PCB の脱塩素化の促進について紹介した。本法は水溶液中に PCB を含む油性溶媒と NZVI を分散させて脱塩素分解させている。しかしながら、現在の方法では少量の PCB 汚染廃油を大量の水に分散させなければならないのが現状である。そこで、最近では油性溶媒の濃度を高めた試験に取り組んでいる。油性溶媒の比率が高い場合は、界面活性剤の添加量、添加方法などが PCB 脱塩素化に影響を及ぼすことがわかってきた。講演では最近の成果も交えて報告したい。

#### 参考文献

- 1) Chuan-Bao Wang and Wei-Xianzhang, ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY, vol.31, No.7 (1997), pp59-67.
- 2) Cheng-han Lin, Yang-hsin Shih and John MacFarlane, Chemical Engineering Journal, 262 (2015), pp59-67.



## 金属ナトリウム分散体法による短鎖塩素化パラフィン類の無害化処理：

### 分解率の技術ガイドライン達成に向けた分析検討

○（正）藤森崇<sup>1)</sup>、（正）小倉正裕<sup>2)</sup>、江口哲史<sup>3)</sup>、（学）西田崇矩<sup>1)</sup>、（正）高岡昌輝<sup>1)</sup>

1) 京都大学、2) (株) 神鋼環境ソリューション、3) 千葉大学

#### 1. はじめに

金属ナトリウム分散体法は、金属ナトリウム (Na) の微粒子を油中に分散した金属 Na 分散体により有機塩素化合物を脱塩素化し、無害化する技術である。2001 年に成立した「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法 (PCB 特措法)」で義務付けられた PCB 廃棄物の処分方法のひとつとして、金属 Na 分散体法が採用されている<sup>1)</sup>。短鎖塩素化パラフィン類 (SCCPs) は、主に金属加工油剤やプラスチックやゴムの難燃剤として使用されてきたが、近年、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) において附属書 A (廃絶) の対象となり、今後その適切な無害化処理が要求される (2018 年 12 月発効)。炭素数 10~13 で塩素化率 48% を超えるものが規制対象となる SCCPs で、粘性油状の液体である。絶縁油として使用された PCB も POPs 条約で附属書 A の対象であり、その性状は SCCPs と類似している。そのため、SCCPs の無害化処理に対して金属 Na 分散体法の適用可能性がある<sup>2)</sup>。

本研究グループは、比較的低温で、かつ、水素供与体により反応過程における重合副生物の生成を抑制できる金属 Na 分散体法である「SP 法」<sup>3),4)</sup>によるラボスケールでの SCCPs 処理実験を実施し、同法による処理効果を検討してきた<sup>5)</sup>。SP 法による SCCPs 分解効果の初期検討を目的として、電子補足型検出器を備えたガスクロマトグラフ (GC-μECD) を用いた結果、定量下限値の点から分解率 99.99% までの評価は可能であった。しかし、バーゼル条約の技術ガイドラインで求められている分解率は 99.999% である<sup>2)</sup>ことから、ΣSCCPs の定量下限値を下げる必要があることが明らかとなった。本報告では、機器分析に関する検討の結果、一般的な設備であるガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計 (GC-qMS) に陰イオン化学イオン化 (NICI) 法を組み合わせた GC-NICI-qMS 法<sup>6)</sup>によって、技術ガイドラインの分解率を評価可能な定量下限値を達成できることを示す。

#### 2. 試料および方法

**試料:** 中国製の塩素化パラフィンワックス (52#, 山东优索化工科技有限公司製) を用いた (以下 SCCPs ワックスと略す)。同試料の「炭素数 10~13 および塩素数 5~9 までの SCCPs (ΣSCCPs と表記する) の総含有濃度の機器分析による定量値は約 58% であった (定量値の詳細については別発表)。

**試験装置:** SP 法には 2L 試験装置 (2L セパラブルフラスコ、1.2kW マントルヒーター、攪拌機、送液ポンプ、温度調節器、排ガス凝縮器、排ガス活性炭フィルター、酸素濃度計から構成される) を使用した。

**SP 法の使用薬剤:** 反応薬剤として金属 Na 分散体、水素供与体としてイソプロピルアルコール (IPA)、塩抽出剤としてイオン交換水、希釈溶媒として絶縁油 (トランスフォーマオイル H、出光興産製) をそれぞれ用いた。

**試験方法:** SCCPs ワックス、絶縁油、IPA を所定量秤量の上、攪拌混合し、被処理液を調整した。反応槽に予め金属 Na 分散体および液量調製用絶縁油を仕込み、窒素パージを行いながら、室温で攪拌・待機した。被処理液を反応槽に供給し、全量供給後、反応槽を所定温度に 3 時間保持した。その間に反応液を分取し SCCPs の機器分析に供した。反応後、水和槽に反応液を供給し攪拌混合を行い、脱塩素化により生成した塩類を水相に抽出するとともに、残存する Na を失活させた。水和槽内の水和液を分液漏斗に移し、静置分離した後、油相と水相 (アルカリ水) を回収した。

**分析方法:** 分解率検討のため、反応槽内の反応液および最終物の処理油を分析対象とした。分析には GC (Agilent 7890) - qMS (JEOL JMS-Q1500GC) を用いた。分析カラムには HP-5MS UI (Length: 20m, ID: 0.18mm, Film: 0.18μm) を用いた。分析条件の詳細は既報の通りである<sup>6)</sup>。

#### 3. 結果および考察

**定量下限値:** SCCPs ワックスの段階的な希釈液を作成し、定量的なクロマトグラムの読み取りの最小濃度 (ΣSCCPs で 5.8 ppm 相当) の希釈液に対して、同一試料を 5 回測定した標準偏差の 10 倍値を定量下限値として採用した。炭素数、塩素数によって複数種類の SCCPs (本研究では C<sub>10</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>11</sub>Cl<sub>5</sub>, C<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>11</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>, C<sub>10</sub>Cl<sub>7</sub>, C<sub>11</sub>Cl<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>Cl<sub>7</sub>, C<sub>12</sub>Cl<sub>8</sub> の 9 種類) に分類し、それぞれの定量下限値を GC-NICI-qMS 法により導出した。その結果、定量下限値は 0.027 - 0.35 mg/kg

【連絡先】 615-8540 京都市西京区京都大学桂 C1-3-462 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻

藤森崇 Tel: 075-383-3339 FAX: 075-383-3338 e-mail: fujimori.takashi.3e@kyoto-u.ac.jp

【キーワード】 短鎖塩素化パラフィン類、金属ナトリウム分散体法、分解率

の範囲であり、本研究では、これら個別の定量下限値の最大値である 0.35 mg/kg を使用することに決定した。質量数による分離を精密に実施していない GC- $\mu$ ECD での定量下限値 (2.3 mg/kg)<sup>5)</sup>に比べ、1 桁に近い低減が見られた。

表1. SP法の試験条件および $\Sigma$ SCCPsの分解率(太字: パーゼルガイドラインの技術基準達成)

試験No.		1	2	3	4	5	6
SCCPsワックス初期濃度 <sup>a)</sup>	%	1	5	10	10	20	30
反応温度	°C	30~90 <sup>c)</sup>	90	90	90	90	90
SCCPsワックス投入量	g	5.0	20.0	40.1	40.2	48.0	51
希釈溶媒(絶縁油)量	g	496.5	380.3	360.0	360.3	192.6	119.1
反応薬剤(SD)量	g	21.9	77.2	176.2	207.1	247.8	263.3
水素供与体(IPA)量	g	5.0	24.4	38.2	38.6	46.4	49
処理油量	g	493.0	419	481.2	506.6	352.4	307.6
$\Sigma$ SCCPsの分解率 <sup>b)</sup>	10min	98.9432	no data	no data	no data	no data	no data
	180min	%	no data	>99.9985	>99.999	>99.999	no data
	処理油		>99.994	>99.9987	>99.999	>99.999	>99.999

<sup>a)</sup> SCCPsワックス投入量/(SCCPsワックス投入量+希釈溶媒量) $\times 100$

<sup>b)</sup> ( $\Sigma$ SCCPs初期量-反応液あるいは処理油残留 $\Sigma$ SCCPs量)/ $\Sigma$ SCCPs初期量 $\times 100$

<sup>c)</sup> 反応後10minで約30°C、30minで約50°C、60minで約60°C、90minで約90°C

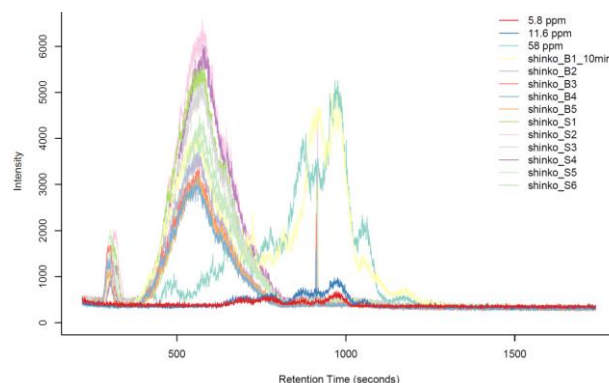
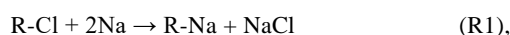


図1. SCCPsワックス希釈液(5.8, 11.6, 58 ppm)、反応液(B1–B5)、処理油(S1–S6)のクロマトグラム

**SP法の試験結果:** SCCPsの投入量や金属Na分散体量を変化させ、2L試験装置によるSP法試験を行った(表1)。いずれの条件でも、反応時間180minおよび処理油で、 $\Sigma$ SCCPsは定量下限値(0.35 mg/kg)未達となった。このことは、SCCPsワックス希釈液と比較して反応液、処理油のクロマトグラムのSCCPs由来のピーク群が消失していることから定性的に理解することが出来る(図1)。SCCPsワックス投入量から $\Sigma$ SCCPs初期量を、反応槽の溶液総重量から反応液に残留している $\Sigma$ SCCPs量を導出し、バーゼル条約の技術ガイドラインに準ずる $\Sigma$ SCCPsの分解率を求めた。その結果、SP法がSCCPsの分解効果を持つことが明らかとなった。

SCCPsワックス初期濃度10~30%の条件(試験No.3~6)において、反応時間180minあるいは処理油で $\Sigma$ SCCPs分解率は99.999%を上回り、バーゼルガイドラインの分解率の技術基準を達成できることが示された(表1)。SCCPsワックス初期濃度が最も低い1%の条件(試験No.1)では、反応時間10minで約99%、処理油で99.99%を超える分解率を示したものの、他条件よりも低い分解効果を示した。試験No.1では、反応温度の制御が他と異なり、反応初期では低温であったことや、SP法では一般に分解対象物の量が少ないほど分解効率が悪くなること、等が原因として考えられる。また、初期濃度5%では反応時間180minおよび処理油で99.99%を上回る分解率を得たが、技術基準には到達しなかったが、これは分解率算出において $\Sigma$ SCCPs初期量が少ないことに起因するものと考えられる。

**SCCPsの分解経路:** SP法におけるPCBの分解挙動は、ビフェニル骨格に結合した塩素(Cl)が脱塩素化し、Na原子と結合することでNaClを形成することで、ビフェニルあるいはClがNaに置換したビフェニルに変化する<sup>7)</sup>。したがって、SCCPsでは以下の反応が進行していると予想される。



ここで、RはSCCPs構造中の脂肪族炭素を指す。反応が進行するにつれて反応槽内部の液は赤色化しており、これが反応式(R1)におけるR-Na構造を持つ有機塩の生成を示唆する。また、最終的に得られる水相のpHは14を示し、非常に強いアルカリ性であったことから反応式(R2)が進行した結果NaOHが生成されたことが支持される。以上から、SCCPsにおいても、PCBと類似した分解反応が起きている可能性があるが、具体的な化学構造の変化については分解副生成物の分析が必要である。図1に示すクロマトグラムから、反応液および処理液において保持時間1000secまでの間に大きなピークが見られた。この構造は、脱塩素化したパラフィン類(R-H)と予想されるため、今後構造情報を解析する予定である。

#### 4. おわりに

本報告では、SCCPsの無害化処理としてSP法を適用することで、各種試験条件における効果を明らかにした。SCCPsの定量下限値をGC-NICI-qMS法で検討した結果、バーゼル条約の技術ガイドラインで求められている分解率(99.999%)を評価可能であることを示した。

本研究は環境研究総合推進費(SII-3-3(2))の助成を受けた。

#### 参考文献

- 1) 牛越憲治. 神鋼環境ソリューション技報, 2, 8-11, 2006. 2) 高岡昌輝, 藤森崇. 廃棄物資源循環学会誌, 29, 461-469, 2018. 3) 川井隆夫, 佐伯一丸, 中西勉, 服部孝弘. 神鋼パンテック技報, 41, 90-97, 1998. 4) 川井隆夫. 神鋼環境ソリューション技報, 1, 28-38, 2004. 5) 藤森崇, 小倉正裕, 高岡昌輝. 第28回環境化学討論会, 2019. 6) 江口哲史, 藤森崇, 西田崇矩, 高岡昌輝. 第28回環境化学討論会, 2019. 7) 有泉彰, 大塚哲郎, 神山昌士, 細見正明. 環境化学, 7, 793-799, 1997.

## 高温加熱による短鎖塩素化パラフィンの分解処理の検討

○(学)西田崇矩<sup>1)</sup>、(正)藤森崇<sup>1)</sup>、(正)三宅祐一<sup>2)</sup>、王齊<sup>2)</sup>、江口哲史<sup>3)</sup>、(正)高岡昌輝<sup>1)</sup>

1)京都大学大学院工学研究科、2)静岡県立大学食品栄養環境科学研究所、3)千葉大学予防医学センター

## 1. 研究背景と目的

2017年ジュネーブにおいて、ストックホルム条約(POPs条約)の第8回締約国会議が開催され、短鎖塩素化パラフィン(以下SCCPs)が同条約の附属書A(廃絶)に追加されることが決定し、SCCPsの製造・使用が禁止された。今後、SCCPsの処理技術の確立は優先されるべき研究課題である。これまでの研究<sup>1)</sup>において、管状炉を用いた850℃でのSCCPs燃焼試験を行い、分解率を算出した。しかし、試料中夾雑物除去に用いるカラムやクリーンアップが適切ではない点、試料中SCCPs分析における定量下限値が高いため、バーゼル条約の技術ガイドラインの定める分解率(99.999%)の検討が出来ない点等、分析における問題点が解消されないままであった。また、燃焼条件においても、燃焼試験で多量の未燃分が発生する点、設定温度でのSCCPs試料の滞留時間が制御できない点等、問題点があった。本研究では、設定温度での試料滞留時間が制御可能な炉を用いることで燃焼条件の問題点を改善し、分析方法の改善を行うことで、バーゼル条約の技術ガイドラインの定める分解率を評価可能にした。

## 2. 実験方法

【試料】中国製のSCCPsを含有しているワックス(52# 氯化石蜡 増塑剤 650g; 山东优索化工科技有限公司)を用いた。西田ら<sup>1)</sup>がこのワックス1g中のSCCPs(C10~13かつC15~9のもの)の総量が0.58g/gであると発表した。今回の分解率の計算の際には、この値をSCCPsの総量として用いた。

【燃焼試験】燃焼試験から分析までの操作を図1にフロー図でまとめた。今まで用いた炉(以下通常炉と称する)は、設定温度850℃、滞留時間が約19秒であった。試料導入後、1時間加熱し続け、その間排ガスをトルエントラップで回収した。燃焼試験後は燃焼管内の壁面付着物、試料を載せていた石英ボートを拭き取り、それぞれ拭き取り試料とした。また、ボート拭き取り、燃焼管拭き取り、トルエントラップ試料をそれぞれ主灰、飛灰、排ガス試料とした。

今回はその炉に加えて、滞留時間制御可能型燃焼炉を用いてSCCPs含有ワックスを純空気雰囲気中で燃焼した。設定温度は850℃、滞留時間は2秒と設定した。これは低濃度PCB廃棄物の焼却処理に求められる要件を参照し、決定したものである<sup>2)</sup>。排ガスは前段でXADおよびPUFカラム、後段でトルエントラップにより回収し、燃焼後の試料を載せていた石英ボート、燃焼管内付着物は拭き取って回収した。炉の主な改善点としては、試料の原体を直接加熱部に導入するのではなく、その前段階で一度加熱して試料を揮発させてから加熱部に導入した。これにより、試料の設定温度の滞留時間を制御することが可能となった。また、試料を少量ずつ段階的に導入することで、すす等の未燃分が生じることを抑制した。

【前処理】試料導入の際に用いた石英ボートの拭き取り試料、燃焼管内の拭き取り試料、XADおよびPUFカラムに関してはソックスレー抽出を行った。抽出試料のクリーンアップに関しては、以前は、シリカゲルの単層カラムを通した後に硫酸処理を行っていた<sup>1)</sup>。今回は、酸性アルミナ、シリカゲル、水酸化カリウムシリカゲル、硫酸シリカゲル、硫酸カリウムによる多層カラムを通した後に硫酸処理を行った。

【分析方法】NCI イオン源(MS-63021CI: 日本電子株式会社製)を有するガスクロマトグラフ四重極質量分析計(JMS-Q1500GC: 日本電子株式会社製)を用いて測定した。この分析によって燃焼後試料から得られるクロマトグラムと、SCCPs含有ワックスの希釈試料から得られるクロマトグラムを比較することで、半定量的にSCCPs濃度を分析した。図2はSCCPsのうちC<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>9</sub>のクロマトグラムを示したものである。図2上のSTD1、STD2はSCCPs含有ワックスの希釈試料のクロマトグラムである。異性体が多く個々の定量が困難であるSCCPsを希釈試料のクロマトグラムとの比較によって、半定量的に分析した。図2の場合、STD2のクロマトグラムより、主灰・飛灰・排ガス1・排ガス2のクロマトグラムが小さいことがわかる。定量下限値としては、SCCPs含有ワックス希釈試料を5回

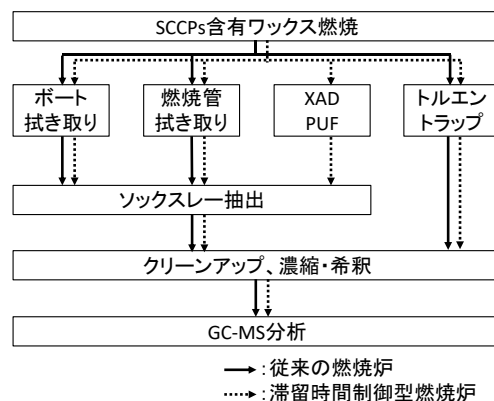
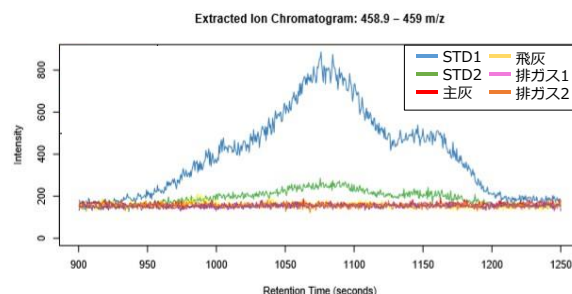


図1. 燃焼試験フロー図

図2. C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>9</sub>クロマトグラム

【連絡先】〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂Cクラスター 京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻  
 藤森崇 Tel:075-383-3335 FAX:075-383-3338 e-mail: fujimori.takashi.3e@kyoto-u.ac.jp

【キーワード】短鎖塩素化パラフィン、高温加熱処理、ダイオキシン様ポリ塩化ビフェニル、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン/フラン

測定し、その標準偏差の 10 倍の値を定量下限値として算出した。このことから、図 2 上の燃焼試料中 SCCPs 濃度は、定量下限値以下とした。前回からの改善点としては、クリーンアップ技術の向上によって試料中夾雑物の除去効率が向上したため、機器分析前に試料を希釈する必要がなくなった。本研究では、個別 SCCPs の定量下限値の最大値 (0.35ppm) を用いて分解率を算出した。これは、SCCPs 全量の値からの導かれる定量下限値 (1.7ppm) を下回る値である。

### 3. 結果と考察

各燃焼試験の結果から、分解後の固体、液体、気体に含まれる総量に基づき算出される分解率 (DE)、分解後の気体に含まれる総量に基づき算出される分解除去率 (DRE) を算出した。図 3 はそれぞれの試験における DE および DRE を示したグラフである。通常炉で得られた結果を用いて分解率を計算したところ、DE は 99.94% 以上であった。一方、DRE は 99.997% 以上であった。DE に関しては 99.999% 以上、DRE に関しては 99.9999% 以上が望まれる結果であったが達成はしていなかった。通常炉から得られたサンプルを用いて、改善した

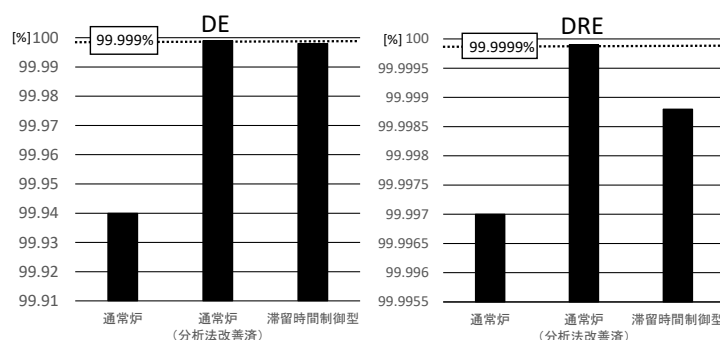


図 3. 各試験の DE 及び DRE

分析方法から得られた結果で分解率を算出したところ、燃焼後試料中 SCCPs 全量の値を用いた場合、DE が 99.999% 以上、DRE が 99.9997% 以上であった。燃焼後試料中の SCCPs のうち最大値の値を用いた場合、DE が 99.9998% 以上、DRE が 99.99994% 以上であった。松神ら<sup>3)</sup>はパイロットスケールでのごみ焼却炉を用いた炭素数 11 の SCCPs の分解率を 99.999927~99.999977% としており、今回の結果は同等であることが分かる。こうした分析方法の改善によって、より高い分解率が評価可能になった。

滞留時間制御型炉で生じた高温加熱後の各試料に対して、上記分析方法を適用し得られた結果から、SCCPs の DE は 99.998% 以上、DRE は 99.9988% 以上と評価された。滞留時間制御型燃焼炉で規定の分解率を達成できなかった理由として、通常炉で試料導入量が 1 g であったのに対し、滞留時間制御型燃焼炉では 100 mg であったことが考えられる。このことによって、分解率を算出する際に元々の SCCPs 量が約 1/10 に減少しているのに、定量下限値はそのままであるため、未燃分 SCCPs の割合が大きくなる。

通常炉によって生じた壁面付着物中の非意図的生成物について分析した。ポリ塩化ビフェニル (PCBs) においては 0.1 µg/g と、バーゼルガイドライン<sup>4)</sup>の定める PCBs の低 POP 含有量 (50 µg/g) を下回った。しかし、ポリ塩化ジベンゾダイオキシン/フラン (PCDDs/Fs) においては、21.5 ng-TEQ/g と低 POP 含有量 (15 ng-TEQ/g) を上回った。先行研究において、Katami ら<sup>5)</sup>が直鎖構造を有するポリ塩化ビニル (PVC) の燃焼による PCBs および PCDDs/Fs の発生を研究しており、PCBs は 14.3~77.6 ng/g、PCDDs/Fs は 0.82~8.9 µg/g と述べている。SCCPs 燃焼は PVC 燃焼と比較して、PCBs 発生は 0.13~0.70% であるが、PCDDs/Fs に関しては 240~2400% とかなり高い値を示した。こういった点から、SCCPs の燃焼によって副生成物として多量の PCDDs/Fs の発生が予想されるため、今後より高温かつ長い滞留時間での処理方法を検討する必要がある。また、飛灰試料中のその他非意図的生成物に関しても定性分析を行ったところ、Naphthalene、Anthracene、Pyrene など多環芳香族炭化水素類 (PAHs) が検出された。その他にも、9-Cl-Phenanthrene、1-Cl-Pyrene など Cl-PAHs も検出された。先行研究において、三宅ら<sup>6)</sup>が PVC の燃焼によってベンゼン環構造を有する PAHs の一種である Pyrene が発生し、燃焼時のガス中に十分存在する Cl<sub>2</sub> および HCl が反応して 1-Cl-Pyrene が発生すると述べている。このことから、PVC と構造が類似した塩素を有する鎖状構造の短い SCCPs においても、燃焼時に PVC 同様に PAHs が発生し、燃焼時のガス中の Cl<sub>2</sub> や HCl と反応し、Cl-PAHs が発生したと考えられる。

### 4. 結論

本研究より、SCCPs は 850℃ で十分時間燃焼することによって、分解率の基準値である DE: 99.999% 以上、DRE: 99.9999% 以上達成することが可能であることが示された。一方、滞留時間制御可能型燃焼炉によって SCCPs 試料を 850℃ 滞留時間 2 秒で燃焼した場合、上記の分解率基準値は分析による定量下限値が原因で達成できなかったが、導入試料量を増加させることでこの問題は解消することが出来ると考える。また、SCCPs 燃焼に伴う非意図的生成物の評価に関しては、PCBs は低 POP 含有量を下回ったが、PCDDs/PCDFs は低 POP 含有量を上回る結果が得られた。さらに、PAHs および Cl-PAHs の発生も確認された。以上の点から、SCCPs の高温加熱による分解処理は有効と考えられるが、非意図的生成物の発生抑制が今後の課題となる。

### 謝辞

本研究は「環境研究総合推進費 (SII-3-3(2))」により助成を受けたものであることを明記し、深謝いたします。

### 参考文献

- 1) 西田崇矩 et al. (2019) 第 28 回環境化学討論会
- 2) 高岡昌輝, 藤森崇. (2018) 廃棄物資源循環学会誌, 29, 461-469.
- 3) Matsukami et al. (2019) *Chemosphere* 230: 164-172.
- 4) 梶原夏子. (2018) 廃棄物資源循環学会誌, 29, 452-460.
- 5) Katami T et al. (2002) *Environmrtal Science & Technology* 36: 1320-1324.
- 6) Miyake Y et al. (2017) *Environmental Science & Technology* 51.24: 14100-14106.



## 太陽光パネル用封止材に用いられるエチレン-酢酸ビニル共重合体の紫外線劣化

○(学)山田加奈子<sup>1)</sup>、(正)熊谷将吾<sup>1)</sup>、(正)白鳥寿一<sup>1)</sup>、渡辺 竜<sup>2)</sup>、  
(正)亀田知人<sup>1)</sup>、(正)齋藤優子<sup>1)</sup>、(正)吉岡敏明<sup>1)</sup>

1) 東北大学、2) (株) フロンティア・ラボ

## 1. 緒言

2012 年の再生可能エネルギーの固定価格買取制度 (FIT) の導入により太陽光パネルの導入量は急激に増加した。しかし、先行した住宅用 FIT の買取期間は終了を迎えるものもあり、今後はパネルの廃棄にも配慮が必要となってくる。また、太陽光パネルは経年劣化によって封止材の変色や剥離、回路の断線、およびクラックの発生等が生じ、これらは発電効率の低下や火災の原因となる<sup>1)</sup>。パネルで最も劣化すると考えられているのは封止材である。封止材にはセルの接着や保護をする働きがあり、主にエチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) が用いられる。よって、EVA の劣化挙動を理解することは、パネルの劣化程度や追々の廃棄物発生量の予測に重要である。本研究では、試薬の EVA および太陽光パネル用 EVA 封止材を用いた加速劣化試験を実施し、劣化試料のキャラクタリゼーションおよび紫外線照射中に発生するガスの分析を行い EVA の劣化挙動を検討した。

## 2. 試料および方法

酢酸ビニル含有率が 25 wt% の市販の EVA 試薬および酢酸ビニル含有率が 28 wt% の太陽光パネル用 EVA 封止材 (添加剤を含む) を用いた。試薬はビーズ状のものを凍結粉碎してプレス機で一定の厚さにし、直径 2mm にくり抜いて試料とした。封止材はシート状のものを同様にくり抜いて試料とした。はじめに、劣化の進行中に発生するガスを分析するため、それぞれの試料を紫外線照射/熱分解-ガスクロマトグラフ/質量分析計 (UV/Py-GC/MS、図 2、UV: 1047Xe、フロンティア・ラボ社、波長: 280-450 nm、照射強度: 1800 W/m<sup>2</sup>、Py: EGA/Py-3030D、フロンティア・ラボ社、GC/MS: 7890A-5975C、Agilent technologies 社) を用いて、60 °C で 12 時間加速劣化している間液体窒素トラップで発生ガスを捕集し、GC/MS で発生ガスの定性を行った。また、18 個の試料を多試料促進劣化装置 (UV-1048E、フロンティア・ラボ社、波長: 280-450 nm、照射強度: 500 W/m<sup>2</sup>) を用いて 60 °C の温度条件で 3、12、24、72 および 168 時間の間紫外線を照射し、試料を劣化させた。劣化した試料を、元素分析およびフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) に供した。元素分析では炭素、水素および窒素の含有率を測定し、酸素の含有率はバランスとした。FT-IR では、ターゲットとする官能基の吸光度とメチレン C-H 逆対称面内変角振動のその相対強度比<sup>2)</sup>を求めた。劣化試料の熱分解特性を検討するため、熱重量分析装置 (STA7200RV、日立ハイテクサイエンス社) を用いて劣化試料を 10 °C/min で 900 °C まで昇温しながら熱分解した。さらに同熱分解条件にて、発生ガスをその場観察する発生ガス分析 (EGA-MS) 法を実施した。

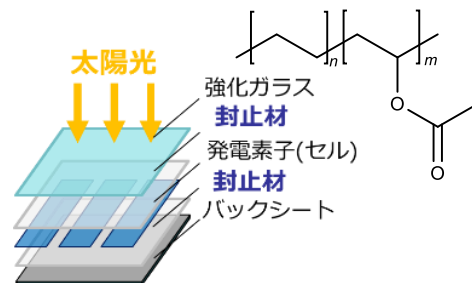


図 1 太陽光パネルの構造および EVA の構造式

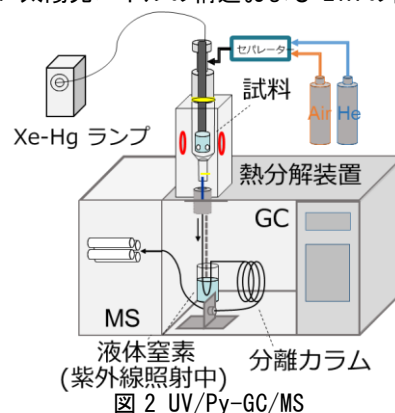


図 2 UV/Py-GC/MS

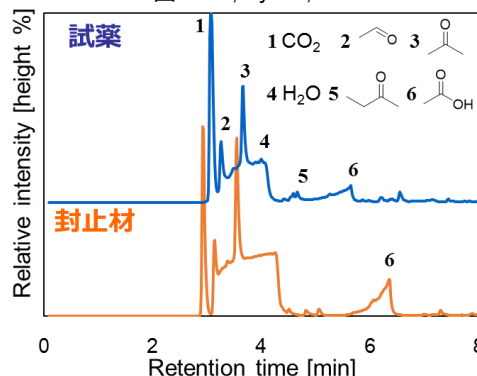


図 3 UV/Py-GC/MS のパイログラム

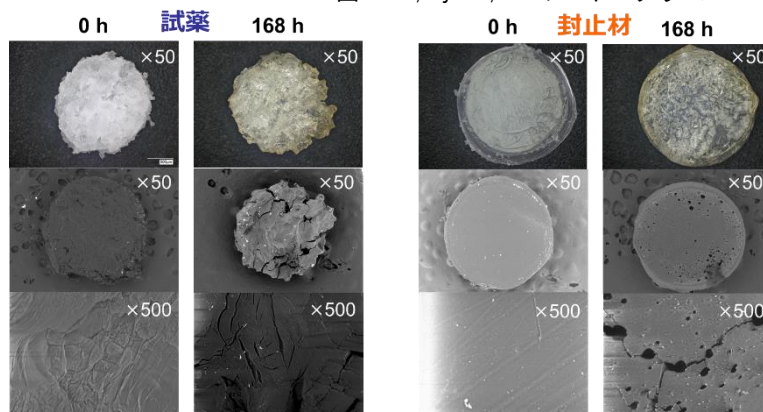


図 4 劣化前および 168 時間劣化させた試料の表面画像

【連絡先】〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻青葉 6-6-07 熊谷将吾

Tel: 022-795-7212 Fax: 022-795-7212 E-mail: kumagai@tohoku.ac.jp

【キーワード】太陽光パネル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、光酸化分解、劣化解析、熱分解

### 3. 結果と考察

UV/Py-GC/MS を用いた加速劣化試験において観測された揮発成分を図 3 に示す。二酸化炭素、水、ケトン、およびアルデヒドなどの酸素含有化合物が確認された。生成物は試薬および封止材ともに同じであった。次に、多試料促進劣化装置で劣化させた試料の分析結果を示す。図 4 に劣化前試料および 168 時間加速劣化試験に供した試料の光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡画像を示す。試薬では劣化後の試料に黄変およびひび割れが確認され、封止材では気泡の発生が確認された。これらの劣化現象は、EVA の構造変化や分解反応によって生じた発生ガス(例えば図 3 に示す生成物等)によると考えられる。

加速劣化による元素組成の変化を表 1 に示す。時間経過に伴い試料中の炭素および水素の含有率が減少し、酸素の含有率は増加した。酸素含有率の増加は空気中の酸素により EVA が酸化されたことを示唆している。炭素および水素含有率の低下は、酸素増加に伴う相対的な低下および劣化中に生成した化合物(例えば図 3 に示す生成物等)の揮発によると考えられる。

FT-IR により測定した加速劣化によるラクトンおよびケトンの C=O 伸縮振動の吸光度変化を図 5 に示す。劣化前試料のラクトン C=O 伸縮振動の相対強度比は表 2 より、試薬および封止材でそれぞれ 0.32 および 0.25、168 時間劣化後ではそれぞれ 0.80 および 0.88 であった。同様に、劣化前試料のケトン C=O 伸縮振動の相対強度比はそれぞれ 0.41 および 0.37、168 時間劣化後ではそれぞれ 1.35 および 1.73 となった。これより、劣化に伴う酸化反応は、主にラクトンおよびケトンの生成に起因することが確認された。

劣化試料の熱重量分析(TG)および EGA-MS 法の分析結果を図 6 および図 7 に示す。劣化前試料の熱重量減少は二段階で進行することが確認され、これはそれぞれ一段階目は酢酸ビニルユニットの分解、二段階目はエチレンユニットの分解に帰属される。劣化時間の増加に伴い、試薬および封止材ともに重量変化開始温度が低下し、明確な二段の重量減少を示さなくなった。EGA-MS 法により観測された発生ガス挙動も TG 同様二段階であり、350 °C 付近で酢酸ビニルユニット、450 °C 付近でエチレンユニットの分解が生じていることがマススペクトルより確認された。両解析において、劣化時間の増加に伴い分解開始温度およびエチレンユニットのピークトップ温度が低温にシフトしたことから、加速劣化においてエチレン主鎖が切断され、EVA の分子量が低下したことが示唆された。

### 4. 結論

本研究において UV/Py-GC/MS を導入することで、光酸化反応によって生じる揮発生成物の同定が可能となった。また、EVA の光酸化反応によってラクトンおよびケトンが主に形成されること、劣化によりエチレン主鎖が切断され EVA が低分子量化することが示唆された。また、劣化度の違いによる熱分解特性の変化も明らかとなった。本研究の方法論や得られた結果は、太陽光パネルの劣化挙動の理解および劣化度の評価に有効であると期待している。

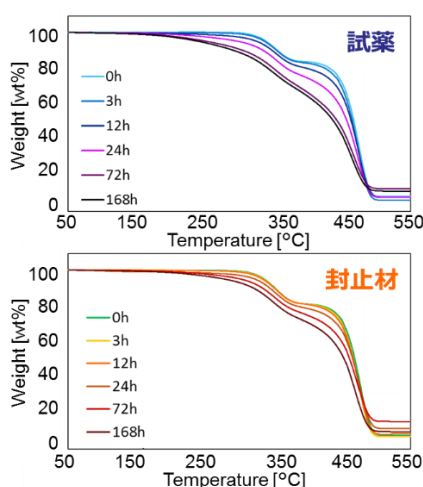


図 6 各照射時間での TG 結果

表 1 各照射時間での元素分析結果

時間 [h]	試薬				封止材			
	C	H	N	O <sup>a</sup>	C	H	N	O <sup>a</sup>
0	78.1	12.5	- <sup>b</sup>	9.4	76.6	12.3	-	11.1
3	78.2	12.5	-	9.3	76.7	12.2	-	11.1
12	76.5	12.1	-	11.4	76.5	12.1	-	11.4
24	75.5	11.9	-	12.6	75.4	11.8	-	12.9
72	69.8	10.3	-	19.9	71.7	10.6	-	17.7
168	68.8	9.8	-	21.4	71.2	10.3	-	18.5

<sup>a</sup> balanced, <sup>b</sup> not detected

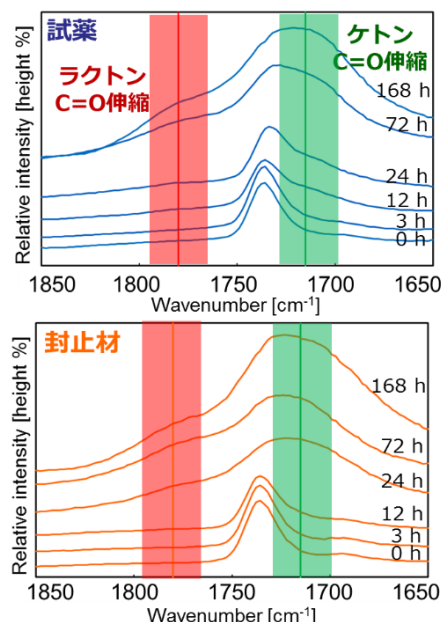


図 5 各照射時間での FT-IR 結果

表 2 FT-IR に基づく相対強度比

劣化時間 [h]	試薬		封止材	
	$I_{1780} / I_{2850}$	$I_{1715} / I_{2850}$	$I_{1780} / I_{2850}$	$I_{1715} / I_{2850}$
0	0.32	0.41	0.25	0.37
3	0.26	0.39	0.26	0.40
12	0.30	0.49	0.28	0.49
24	0.34	0.58	0.55	1.03
72	0.59	1.29	0.76	1.29
168	0.80	1.35	0.88	1.73

$I_{1780}$ : ラクトン C=O,  $I_{1715}$ : ケトン C=O,  $I_{2850}$ : アルキル C-H

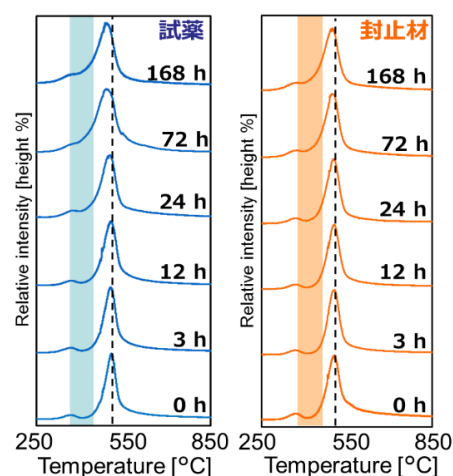


図 7 各照射時間での EGA-MS 結果

### 5. 参考文献

- 1) I. Sanekazu, T. Kiyoshi, *Materiaru Raifu Gakkaishi*, 17, 35 (2005)
- 2) J. Jin, S. Chen, J. Zhang, *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 725 (2010)

## デカブロモジフェニルエーテルの熱分解試料および分解副生成物の評価

○ (学) 高見侑佑<sup>1)</sup>、(正) 藤森崇<sup>1)</sup>、向井康太<sup>1)</sup>、(学) 西田崇矩<sup>1)</sup>、  
 (正) 三宅祐一<sup>2)</sup>、王齊<sup>2)</sup>、(正) 高岡昌輝<sup>1)</sup>  
 1) 京都大学、2) 静岡県立大学

## 1. はじめに

デカブロモジフェニルエーテル(以下、BDE-209)は臭素系難燃剤として使用されており、国内での製造・輸入数量の合計は約 1,100t にものぼる(平成 26 年度)<sup>1)</sup>。BDE-209 は有害作用が報告されており、POPs 条約第 8 回締約国会議(ジュネーブ, 2017)において、新たに同条約の附属書 A「廃絶」に追加された<sup>2)</sup>。現在では、過去の製品等として BDE-209 が残存しており、分解処理によって「POPs の含有量が少ない場合」の濃度水準である低 POP 含有量(Low POP Content: LPC)まで低減させる必要がある<sup>3)</sup>。さらに、バーゼル条約において、その分解目標として、Destruction efficiency(DE) および Destruction removal efficiency(DRE) が定義されており、DE および DRE の目標値はそれぞれ 99.999%, 99.9999%と記載されている<sup>4)</sup>。しかし、現在 BDE-209 の熱分解処理に関する研究は、十分な知見が蓄積されていない。

本研究では、未燃分が発生する不完全燃焼系とそれが発生しない完全燃焼系の 2 通りの燃焼炉において熱分解試験を行い、先行研究<sup>5)</sup>において検討したガスクロマトグラフ質量分析法(以下、GC-MS)による BDE-209 の分析方法を用いて、分解副生成物を含めた総合的な熱処理技術の評価することを目的とした。

## 2. 実験方法

**試料:** 粉末 BDE-209 は和光純薬工業株式会社製で、白色または灰色の粉末状物質である。示性式は、 $(C_{12}Br_2)_2O$  と表され、式量は 959.17 である。購入後は、25℃以下の暗所で遮光瓶内に保管した(含有純度: 98%)。

**熱分解試験(不完全燃焼系):** 高温管状炉を用いて、1.0g の粉末 BDE-209 を 60 分間加熱した。温度条件は 400℃および 850℃で、測定ガスは純空気を使用した。測定試料は、燃焼管内における付着物および燃焼管出口のガラスウール、石英ポート上の残渣、排ガス捕集用のトルエントラップの 3 種類とした。各測定試料についてそれぞれ前処理を行い、GC-qMS(島津製作所 GCMS-QP2020/GC-EI-qMS)に導入して、先行研究<sup>5)</sup>において検討した分析方法を用いて定量・定性分析を行った。定量分析によって各温度条件の熱分解試験における DE および DRE の値を算出した。また、定性分析によって各測定試料の分解副生成物について評価した。得られたクロマトグラムの各ピークに対してシミラリティ検索を行い、ヒットした化合物を同定して評価を行った(この試験では未燃分の副生成物进行评估した)。

**熱分解試験(完全燃焼系):** 加熱温度および滞留時間を制御できる制御型管状炉(図 1)を利用して粉末 BDE-209 の熱分解試験を行った。試料導入量は 100mg であった。試料導入方法としては、1cm 間隔に特殊な溝加工を行った耐熱温度 1100℃の石英ポートの 10ヶ所の溝に順番に 10 mg ずつ粉末 BDE-209 を入れ、ポートを 1cm/30 sec の速度で炉内に投入することとした。これは、試料負荷量の設定に基づいて計算された値である。容積  $V(m^3)$  の炉に  $m(g)$  の有機物を投入したとき、ある温度条件では  $t(s)$  で焼却されるとし、有機物のガス化速度を一定とみなす場合、試料負荷量  $W(kg/h/m^3)$  は  $W = m \times 3600 \div (t \times V \times 1000) \cdots (1)$  と表すことができる<sup>6)</sup>。一般的な廃棄物処理施設における試料負荷量  $W$  は 5-10 kg/h/m<sup>3</sup> であり、先行研究<sup>6)</sup>における予備実験から樹脂のような一般的な有機物の場合、約 30 秒以内で 90 wt %以上がガス化することが分かっている。実験炉の容積が  $2.22 \times 10^{-4} m^3$  ( $\phi 28mm \times 330mm$ ,  $\phi 18mm \times 75mm$ ) であることから、式(1)より燃焼炉に投入する試料量  $m(g)$  は、30 秒ごとに 9.25-18.5mg と計算されるため、上記の方法で試料を導入した(不完全燃焼系試験における試料負荷量も 5-10 kg/h/m<sup>3</sup> の範囲内に設定した)。温度条件は 850℃、滞留時間は 2 秒で試験を行い、ガス流量は N<sub>2</sub> ガス 80%、O<sub>2</sub> ガス 20%になるように調整した。測定試料は、燃焼管内における付着物、石英ポート上の残渣、濾紙(PTFE フィルター) および吸着剤(PUF と XAD)、トルエントラップの 4 種類とした。各測定試料についてそれぞれ前処理を行い、上述の GC-qMS により定量・定性分析を行った。定量分析によって各温度条件の熱分解試験における DE および DRE の値を算出したが、この際内標準法により値を算出した。

また、定性分析によって各測定試料の分解副生成物について評価した。得られたクロマトグラムの各ピークに対してシミラリティ検索を行い、ヒットした化合物を同定して評価を行った。

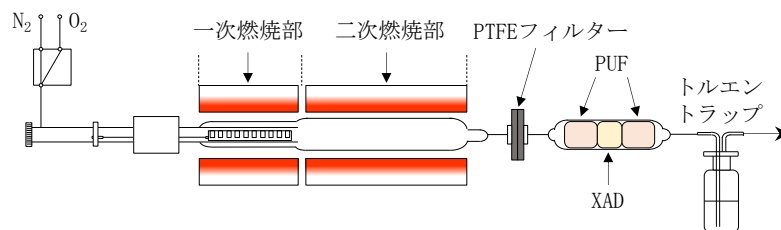


図1 制御型管状炉の構造

【連絡先】〒615-8540 京都市西京区京都大学桂Cクラスター1-3 462 号室

藤森崇 Tel: 075-383-3339 FAX: 075-383-3338 e-mail: fujimori.kyoto-u.ac.jp

【キーワード】臭素系難燃剤、熱分解試験、分解副生成、BDE-209、GC-MS

### 3. 実験結果と考察

熱分解試験における各測定試料について定量分析を行った結果を表1にまとめた。不完全燃焼系試験(400℃, 850℃)におけるDEの値はそれぞれ96.5437%, 99.9991%, DREの値は99.99984%, 99.99994%であった。これらの結果より、「BDE-209を850℃において熱分解した場合、バーゼル条約における目標値DE>99.999%, DRE>99.9999%を達成できる」結果となった。不完全燃焼系の熱分解試験の滞留時間は、実験炉の一次燃焼エリアの容積が $1.75 \times 10^{-4} \text{m}^3$ 、ガス流量が200mL/min、炉内温度が850℃であることから、13.9sであった。この熱分解試験で特に多くのBDE-209が検出されたのは濾紙および吸着剤試料であった。一方、完全燃焼系(850℃, 2s)におけるDEおよびDREの値がバーゼル条約における分解目標に満たないことから、完全燃焼系試験であっても滞留時間2sでは分解が充分でないことが分かった。不完全燃焼系の熱分解試験(850℃)と比較すると、十分な滞留時間を与えた場合、850℃での不完全燃焼系試験でもバーゼル条約における分解目標を達成できることが分かったが、未燃分が多く発生してしまっていることから推奨されるべき燃焼状態は完全燃焼系の熱分解試験と言える。

各熱分解試料を定性分析することによって同定された分解副生成物をまとめて表2に示した。不完全燃焼系の熱分解試験に関しては、400℃および850℃熱分解試料の管内付着物においてNona-BDE, Octa-BDFなどのPBDEsおよびPBDFsが特に多く存在しており、PBDEsおよびPBDFs以外の臭素系有機化合物はほとんどすべての試料において確認された(特に、ヘキサブロモベンゼン)。また、残渣試料中には長鎖のアルカンが、すべての試料中にベンゼン環を含む低分子化合物が400℃および850℃で顕著に確認された。次に、不完全・完全燃焼系の熱分解試験(850℃)について同定された分解副生成物について比較すると、長鎖のアルカンが不完全燃焼系試験では残渣試料にしか確認できなかったが、完全燃焼系試験ではすべての試料について確認された。また、完全燃焼系試験では管内付着物試料だけでなく残渣試料においてもNona-BDEおよびOcta-BDFが確認された。完全燃焼系試験では2,7,9-tribromofluoreneや1,5-dibromo-2,6-bis(bromomethyl)-naphthaleneは不完全燃焼系試験とは違いどの試料にも確認されなかった。

表2 各熱分解試験における分解副生成物の整理表

	1-methyl-n-phenylmethyl-benzene				1-methyl-n'-methylphenylmethyl-benzene				Hexabromobenzene				Di(6-methylhept-2-yl) ester phthalic acid				Long-chain-alkane (C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> , C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> )			
	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ
400℃(不完全燃焼)	○	○	-	○	○	○	-	○	○	○	-	○	×	○	-	○	○	×	-	×
850℃(不完全燃焼)	○	○	-	○	×	○	-	○	○	○	-	×	○	×	-	○	○	×	-	×
850℃(完全燃焼)	×	×	○	○	×	×	○	○	×	○	○	×	○	○	○	×	○	○	×	○
	2,7,9-tribromofluorene				1,5-dibromo-2,6-bis(bromomethyl)-naphthalene				Octa-BDF				BDE-209				Nona-BDE			
	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ	残渣	管内付着物	濾紙+吸着剤	トルエントラップ
400℃(不完全燃焼)	×	○	-	×	×	○	-	×	×	○	-	×	○	○	-	×	×	○	-	×
850℃(不完全燃焼)	×	○	-	×	×	○	-	×	×	○	-	×	×	×	-	×	×	○	-	×
850℃(完全燃焼)	×	×	×	×	×	×	×	×	○	○	×	×	○	○	○	○	○	○	×	×

※ ○= 確認された、×= 確認されなかった、-= 試料なし

### 4. 結論

400℃および850℃の不完全燃焼系試験におけるDEは、それぞれ96.5437%、99.9991%であり、DREは、それぞれ99.99984%、99.99994%であった。また、850℃(滞留時間2秒)の完全燃焼系試験におけるDE, DREの値はそれぞれ99.7684%, 99.87217%であった。これより、「十分な滞留時間の元でBDE-209を850℃、空気雰囲気下において熱分解した場合、バーゼルガイドラインの基準(DE>99.999%, DRE>99.9999%)を達成できる」結果となった。今後も温度・滞留時間を制御した完全燃焼系での熱分解試験を推進していく。不完全燃焼系・完全燃焼系の両試験において、分解副生成物としてPBDEs, PBDFsおよび臭素系有機化合物が発生しており、これらについて今後検討が必要である。

### 5. 謝辞

本研究は、環境研究総合推進費戦略的研究開発領域(II)の研究課題「POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究」(SII-3-3(2))の助成を受け実施した。

### 6. 参考文献

1) 経済産業省, 2017. 2) 厚生労働省 医薬・生活衛生局 医薬品審査管理課化学物質安全対策, 2017. 3) 環境省 環境再生・資源循環局廃棄物規制課, 2018. 4) UNEP, 2017. 5) 高見ら, 環境化学討論会, 2019. 6) 三宅ら, 環境研究総合推進費補助金(3K113032)研究報告書, 2014.



## 低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜（塗膜くず）に関する研究 （その3）

○(賛)岩田直樹<sup>1)</sup>、(賛)本田聖人<sup>1)</sup>、(賛)中井勉<sup>1)</sup>、(賛)井上毅<sup>1)</sup>、(正)高菅卓三<sup>1)</sup>、(正)野馬幸生<sup>2)</sup>  
 1)(株)島津テクノリサーチ、2)国立環境研究所

### 【はじめに】

我が国の社会インフラは高度経済成長期(1960-70年代)に作られたものが多く、インフラの補修や改修が日本全体の喫緊の課題となっている。鋼構造物の塗膜中には、鉛やクロムなどの重金属物質、PCB やアスベスト、コーラルター等の有害物質が含まれている報告があり、塗替えの際には廃塗膜等の適切な廃棄物処理と共に、剥離作業者の健康被害(暴露)防止に留意する必要がある。

平成 30 年 11 月に環境省から「高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜の調査について(通知)」(環循規発第 1811282 号)、及び高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜調査実施要領(初版)(以下、塗膜調査実施要領)が示された。この中では、高濃度 PCB 廃棄物として該当する対象を、昭和 41 年(1966 年)から昭和 49 年(1974 年)までに意図的に PCB を添加した塩化ゴム系塗料を使用し建設又は塗装された施設等とし、橋梁、洞門、排水機場の鋼構造物、石油貯蔵タンク、ガス貯蔵タンク、水門・鉄管の鋼構造物、船舶等が対象施設とされている。調査に関しては、設計書等における記録類での確認で特定が困難な場合に、低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法(第 3 版) 8.塗膜くず(含有量試験)による調査の実施が示されている。

また、平成 31 年 3 月に環境省から「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について(通知)」(環循規発第 1903283 号、環循施発第 1903281 号)が示され、PCB を含む油が自由液として明らかに存在しない場合においては、塗膜くずの PCB 含有濃度が 0.5mg/kg 以下となる際には、低濃度 PCB 汚染物に該当しないものと判断する旨等が記載されている。

これまで演者らは、分析方法の開発や塗替え前の事前調査など有効な調査方法の検討、及びその測定を継続して実施してきた。今回は、これら検討から確認された内容について報告を行う。

### 【測定方法】

測定操作は塗膜調査実施要領に従い、低濃度 PCB 含有廃棄物に関する測定方法(第 3 版) 8.塗膜くず(含有量試験)により実施した。ただし、塩化ゴム系塗料や有機塩素系顔料を含む試料に関して、GC/ECD による測定では、試料マトリックス由来の妨害成分を精製操作で取り除くことが難しく、正確な測定が困難である事例が確認された。前述の通知において、調査対象となる試料が塩化ゴム系塗料である可能性が高いため、高精度な測定が可能な GC/HRMS を用いて測定を行った。

### 【結果と考察】

橋梁塗膜中の PCB 濃度結果の一例を図 1 に示した。これまでの報告において径間単位の採取による調査が、廃棄物量削減に有効である事例を示しており、塗膜調査実施要領においても、当該調査対象施設等に塗布されている全ての種類の塗料について調査の実施が示されているが、今回は橋梁ごとの濃度評価を実施するため、各橋梁の最大濃度のみを表記している。その結果、高いものは数万 mg/kg(数%)から 0.01mg/kg 未満まで、広範囲な PCB 濃度の橋梁が確認された。「低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について(通知)」に従った廃棄物分類を実施すると、一般産業廃棄物(0.5 mg/kg 以下)が全体の 79%、低濃度 PCB 廃棄物(0.5 mg/kg 超、5000 mg/kg 以下)が全体の 19%、高濃度 PCB 廃棄物(5000 mg/kg 超)が全体の 1.8%だった。また、処理物の判断基準である 0.01 mg/kg 以下の橋梁は全体の 19%、0.5 mg/kg に近い濃度(0.1~5mg/kg)の橋梁は全体の 34%であった。このことから正確な PCB 廃棄物の判定には、高い分析精度を要求されることが推察される。

また、架設年代等の橋梁情報が明確な試料に関して、架設年代別の PCB 濃度分布を図 2 に示した。年代の分類は、塗膜調査実施要領の調査対象年代(1966~1974 年)を中心として設定した。1966~1974 年は、橋梁が多く架設された時期とも重複するため、調査が集中していた。0.5 mg/kg 超の割合は、塗膜調査実施要領の調査対象年代において 27%と、他の架設年代に比べて高い割合であった。高濃度 PCB 廃棄物は、1963~1970 年架設の橋梁で確認され、低濃度 PCB 廃棄物は、1926~1982 年架設の橋梁で確認された。橋梁の塗装は、発錆などの状況を確認しながら 10~20 年周期で塗装の補修(重塗りや塗り直し)を行い、維持管理されている。そのため、塗膜調査実施要領にもあるように PCB の添加された塗料の使用された時期に塗装された橋梁が汚染している可能性があることが、分析結果からも示唆された。

【連絡先】 604-8436 京都府京都市中京区西ノ京下合町 1 (株)島津テクノリサーチ 環境事業部  
 岩田直樹 TEL: 075-811-3181、FAX: 075-821-7837、E-mail: [n\\_iwata00@shimadzu-techno.co.jp](mailto:n_iwata00@shimadzu-techno.co.jp)

【キーワード】 低濃度 PCB 廃棄物、塗膜、インフラ、橋梁

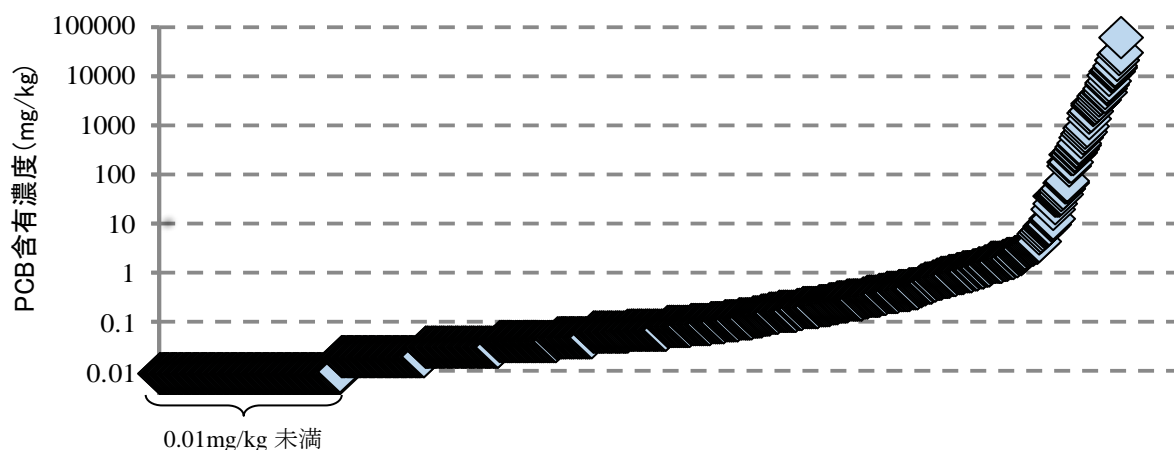


図 1. 橋梁の廃塗膜 PCB 分析調査結果の一例 (調査橋梁 838 橋)

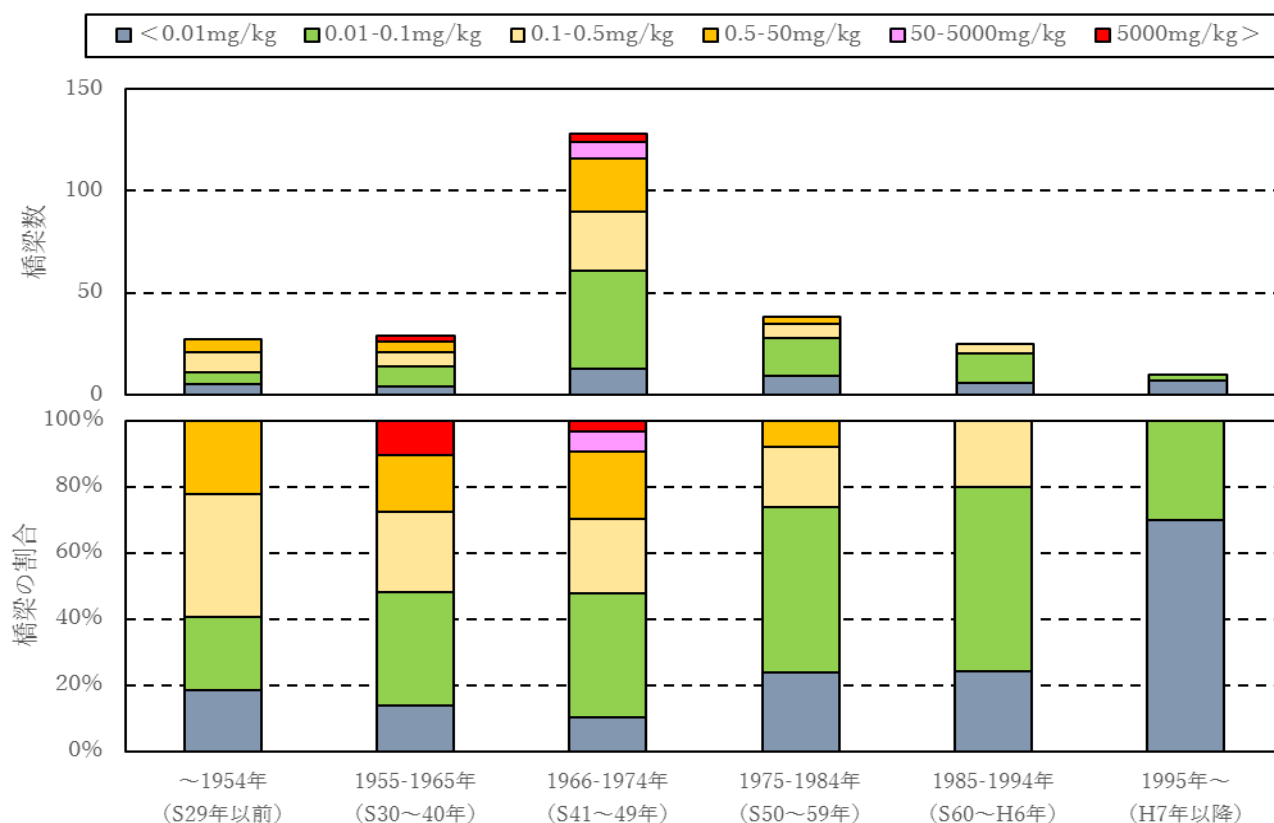


図 2. 架設年代による橋梁の塗膜中 PCB 濃度分布

### 【結論】

塗膜調査実施要領において対象施設とされる鋼構造物やそれらから発生する PCB 廃棄物は、本検討結果からも膨大であることが予想される。塗膜中の PCB 濃度レベルは数万 mg/kg と高い濃度となっている試料が存在する一方、0.5 mg/kg 付近の試料も多いことが確認された。塗膜の状態では匂いや比重などで判別することは難しく、試料間の二次汚染に配慮するとともに、高精度な分析が必要と考えられた。

### 【参考文献】

1. 高濃度ポリ塩化ビフェニル含有塗膜調査実施要領 (初版) (環境省 2018 年 11 月発行)
2. 低濃度ポリ塩化ビフェニル汚染物の該当性判断基準について (環循規発第 1903283 号、環循施発第 1903281 号)
3. 岩田ら「低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜中 PCB 分析方法の開発」第 22、23、24 回環境化学討論会
4. 岩田ら「低濃度 PCB 廃棄物としての廃塗膜 (塗膜くず) に関する研究」第 24、26 回廃棄物資源循環学会研究発表会

### 【謝辞】

本報告は PCB 汚染物の PCB 含有量測定法検討ワーキンググループ (事務局: 産業廃棄物処理事業振興財団) の活動の一部を含み報告している。環境省、国土交通省及びご協力頂いた関係者の方々にお礼申し上げます。

## カルシウム系吸着材のヒ素吸着能に及ぼすケイ酸の影響

○ (正) 杉田創<sup>1)</sup>、小熊輝美<sup>1)</sup>、張銘<sup>1)</sup>、原淳子<sup>1)</sup>、川辺能成<sup>1)</sup>

1) (国研)産業技術総合研究所

## 1. はじめに

汚染水からのヒ素除去やヒ素汚染土壌の不溶化を目的としたヒ素吸着材として、マグネシウム (Mg) 系及びカルシウム (Ca) 系吸着材が期待されている<sup>1), 2)</sup>。既往の研究<sup>3)</sup>において Mg 系吸着材のヒ素吸着能に対してケイ酸が影響を及ぼすことが報告されている。加えて、それらの使用済吸着材の環境安定性に対してもケイ酸が強く影響を及ぼすことが報告されている<sup>4), 5)</sup>。ケイ酸は、通常の地下水や土壌間隙水にも含まれており、またセメント等や岩石・掘削ずり等からの浸出水にも含まれる成分であり、吸着材のヒ素吸着能に及ぼす影響を把握することは極めて重要であるが、Ca 系吸着材のヒ素吸着能に及ぼすケイ酸の影響に関する詳細な研究報告はほとんどない。そこで、本研究では、Ca 系吸着材 (酸化カルシウム  $\text{CaO}$  及び水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) を対象とし、模擬ヒ素汚染水としてケイ酸を共存させたヒ酸溶液を用いたヒ酸除去試験を実施し、Ca 系吸着材のヒ酸吸着能に及ぼすケイ酸の影響を実験的に検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 Ca 系吸着材

Ca 系吸着材として  $\text{CaO}$  及び  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の粉末試薬を用いた。なお、本研究で用いた試薬は別途記載がない限り全て和光純薬工業株式会社 (現・富士フィルム和光純薬株式会社) 製のものである。

## 2.2 模擬ヒ素汚染水の調製

模擬ヒ素汚染水は、既往の研究<sup>3)</sup>と同様のものを使用した。下記の (a) ヒ酸溶液及び (b) ケイ酸溶液を所定の割合で混合し、さらにイオン交換水で所定の濃度になるように希釈した後、 $\text{HCl}$  及び  $\text{NaOH}$  溶液で pH を中性付近に調整した。

(a) ヒ酸溶液:  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  の粉末試薬をイオン交換水に溶解したものをヒ酸溶液の原液とした。

(b) ケイ酸溶液: ケイ酸ナトリウム溶液 (公称値  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.0 \sim 3.6$  mol ratio) をイオン交換水に溶解したものをケイ酸溶液の原液とした。

本試験で準備した模擬ヒ素汚染水は、初期 As 濃度  $C_{\text{As}0}$  として 1 及び 10 mg/L の 2 区分、初期全 Si 濃度  $C_{\text{Si-T}0}$  として 0、5、25、50 及び 100 mg/L の 5 区分の組み合わせとした。

## 2.3 ヒ酸除去試験

50 mL のポリプロピレン製反応管に Ca 系吸着材 0.1 g 及び模擬ヒ素汚染水 50 mL をそれぞれ加えて密閉した。これは、模擬ヒ素汚染水中の初期吸着材濃度  $M_{\text{As}0}/V$  として 2 g/L に相当する。この反応管を恒温振とう器内で 24 時間振とうさせた (室温、150~180 rpm) 後、反応管ごと遠心分離機に掛け (4500 rpm、20 分)、上澄液を孔径 0.45  $\mu\text{m}$  のフィルターでろ過し、ろ液 (処理水) を回収した。

## 2.4 分析方法

液体試料中の As を ICP-MS (Agilent 7700X) で、Ca 及び Si を ICP-AES (SII SPS3500DD) で定量した。また、Si については、モリブデン黄吸光度法に準じた方法でモノケイ酸の定量も併せて実施した。本来、ケイ酸は  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (あるいは  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) を意味するが、本研究では全て Si に換算した値  $C_{\text{Si-T}}$  で記載する。

## 3. 結果及び考察

## 3.1 処理水の pH

処理水の pH (終了 pH、 $pH_f$ ) を  $C_{\text{Si-T}0}$  [mg/L] に対してプロットしたものを図 1 に示す。なお、 $C_{\text{As}0} = 1$  mg/L 及び 10 mg/L の試験結果をそれぞれ図 1-(a) 及び図 1-(b) に示している。吸着材なしの場合、 $pH_f$  は  $pH_0$  よりもやや低い値となっている。これは反応管の空隙に存在する空気中の  $\text{CO}_2$  を吸収したためと考えられるが、 $C_{\text{Si-T}0}$  が高いほど pH の低下幅は小さい。これは  $\text{CO}_2$  の溶液への溶解に伴い生じた  $\text{H}_2\text{CO}_3$  の解離で生じる  $\text{H}^+$  が、元々溶液中に存在していた  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  と結合して  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  の生成に消費されたためと考えられる。一方、Ca 系吸着材を添加したものは、いずれも  $pH_f$  は高く 12.5 付近となっており、 $C_{\text{Si-T}0}$  の違いによる  $pH_f$  の値に差異はほとんどない。加えて、 $\text{CaO}$  と  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  の間にも  $pH_f$  の値に差異はほとんどない。

## 3.2 処理水中の As 濃度

処理水中の As 濃度  $C_{\text{As}}$  を  $C_{\text{Si-T}0}$  [mg/L] に対してプロットしたものを図 2 に示す。 $C_{\text{As}0}$  の値に関わらず、 $C_{\text{Si-T}0}$  が高い

【連絡先】〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 産業技術総合研究所 中央第七

杉田創 Tel: 029-861-8860 FAX: 029-861-8773 e-mail: hajime.sugita@aist.go.jp

【キーワード】ヒ素吸着材、ヒ酸除去、ケイ酸、酸化カルシウム、水酸化カルシウム

ほど  $C_{As}$  は低下している。この結果は Mg 系吸着材に関する既往の研究<sup>3)</sup>で報告された同様の試験の結果と真逆である。つまり、ケイ酸は、Mg 系吸着材のヒ素吸着能（ヒ素除去性能）を著しく低下させるが、Ca 系吸着材では、逆に、ケイ酸はヒ素吸着能を向上させることが明らかになった。

### 3.3 処理水中の Ca 濃度

処理水中の Ca 濃度  $C_{Ca}$  を  $C_{Si-T0}$  [mg/L] に対してプロットしたものを図 3 に示す。 $C_{AS0}$  の値に関わらず、 $C_{Ca}$  は  $C_{Si-T0} = 0$  mg/L で最も高い値を取っている。CaO の  $C_{Ca}$  は、 $C_{Si-T0} = 5$  mg/L で低下するが、 $C_{Si-T0} = 5 \sim 100$  mg/L の範囲では、ほとんど変動していない。一方、Ca(OH)<sub>2</sub> の  $C_{Ca}$  は、 $C_{AS0} = 1$  mg/L では、CaO と同様に、 $C_{Si-T0} = 5 \sim 100$  mg/L の範囲では、ほとんど変動していないが、 $C_{AS0} = 10$  mg/L では、 $C_{Si-T0}$  の増加とともに緩やかに増加している。 $C_{Si-T0}$  が同じ値で比較すると、 $C_{AS0} = 1$  mg/L では全体的に CaO の方が Ca(OH)<sub>2</sub> よりも  $C_{Ca}$  の値がやや高いがその差は明白ではない。しかしながら、 $C_{AS0} = 10$  mg/L では大きな差異が見られ、CaO の方が Ca(OH)<sub>2</sub> よりも  $C_{Ca}$  の値が明白に高い。

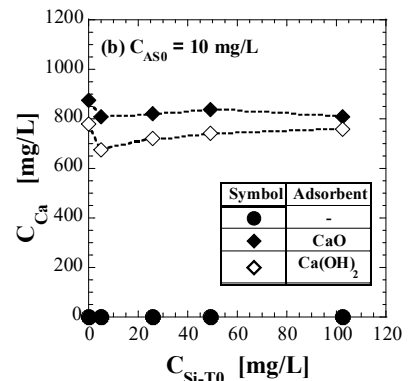
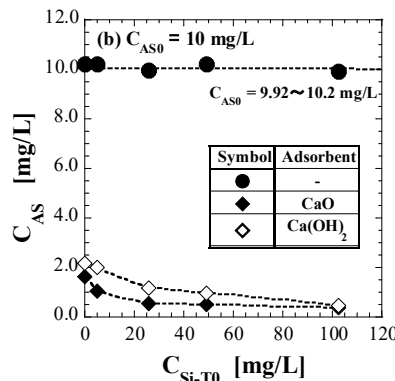
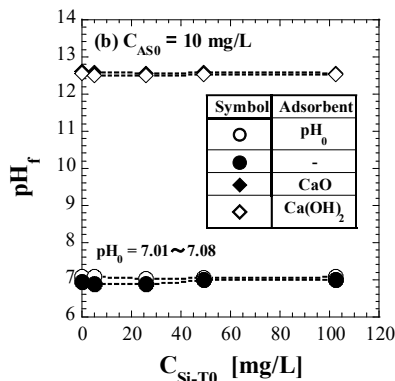
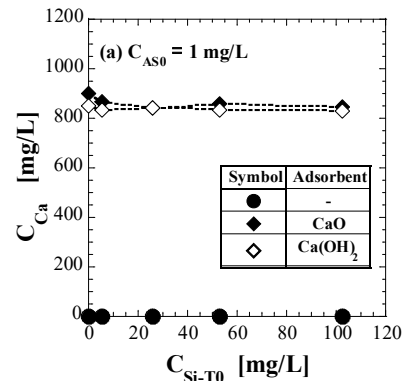
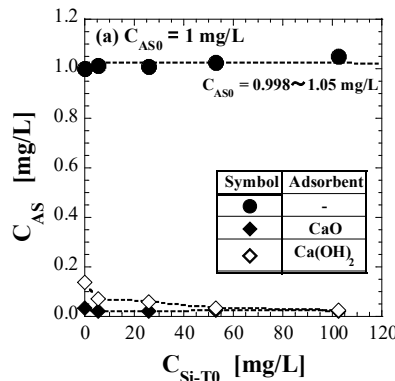
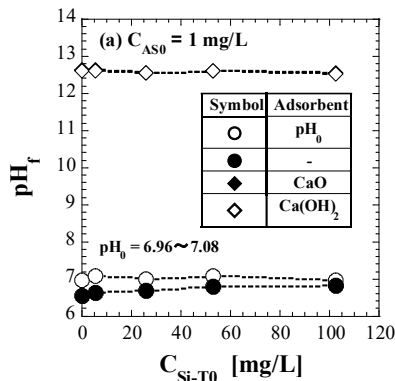


図 1 処理水の終了 pH

図 2 処理水中の As 濃度

図 3 処理水中の Ca 濃度

## 4. まとめ

ヒ素汚染水中にケイ酸が共存している場合、Mg 系吸着材に関しては、そのヒ素吸着能がケイ酸によって著しく低下させることが既往の研究<sup>3)</sup>によって報告されており、Ca 系吸着材に関しても同様のヒ素吸着能の低下が懸念された。しかしながら、本研究によって、ケイ酸の存在は Ca 系吸着材のヒ素吸着能を向上させることが明らかになった。

## 参考文献

- 1) 杉田創、小熊輝美、張銘、原淳子：マグネシウム塩によるヒ素汚染水からのヒ素除去について、日本地下水学会 2014 年秋季講演会講演予稿、pp. 54-57 (2014)
- 2) 杉田創、小熊輝美、張銘、原淳子、高橋伸也：酸化カルシウム及び水酸化カルシウムへのヒ素の吸着挙動について、日本地下水学会 2016 年秋季講演会講演予稿、pp. 70-73 (2016)
- 3) 杉田創、小熊輝美、張銘、原淳子、川辺能成：マグネシウム化合物へのヒ素の吸着挙動に及ぼすケイ酸の影響、日本地下水学会 2017 年秋季講演会講演予稿、pp. 108-111 (2017)
- 4) 杉田創、小熊輝美、張銘、原淳子、川辺能成：Mg 系使用済ヒ素吸着材の環境安定性に及ぼすケイ酸の影響、土木学会論文集 G (環境)、Vol. 73, No. 7 pp. III\_407~III\_418 (2017)
- 5) 杉田創、小熊輝美、張銘、原淳子、川辺能成：使用済 Ca 系ヒ素吸着材の環境安定性に及ぼすケイ酸の影響、土木学会論文集 G (環境)、Vol. 74, No. 7, pp. III\_493~III\_502 (2018)



## ホウ素を含む種々の金属吸着能を有する処理薬剤の開発と応用

○（正）三宅祥太、寺田和宏、河合功治  
ミヨシ油脂株式会社

### 1. はじめに

ホウ素はガラス産業や半導体産業、メッキ業などで広く用いられており、動植物にとって必須元素のひとつだが、人間が摂取しすぎると、吐き気や腎機能の低下、最悪の場合死に至る可能性がある<sup>1)</sup>。このような背景から 2001 年より水質汚濁防止法でホウ素の排水基準値が設定された。現在のホウ素の排水基準は 10 mg/L だが、電気メッキ業 (>30 mg/L)、金属鋳業 (>100 mg/L)、温泉旅館業 (>500 mg/L) などの業種では高い暫定基準が設定されている。これは、排水中のホウ素処理が困難なためであり、2019 年 7 月以降も 3 年間一部業種を除いて上記暫定基準の延長が決定された。

現在、ホウ素の処理方法として無機凝集剤による共沈や吸着樹脂を用いた除去が考えられているが、スラッジ量が多いことや費用対効果が低いことが問題点として挙げられている<sup>1)</sup>。また、メッキ業や金属鋳業排水中には多量の金属イオンも混在しているため、種々の金属も同時に処理できる方法が望まれている。今後、各種基準が強化される可能性があり、それに対応するため、新規処理薬剤の開発を目指し検討を行った。

### 2. 方法

#### 2-1. 処理薬剤の合成

定法により、新規処理薬剤であるグルカミン誘導体を合成し、<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR 測定にて同定を行った。

#### 2-2. 各元素吸着性能評価

種々の元素をそれぞれ濃度 100 mg/L になるよう模擬原水を調製した。この模擬原水に 2-1 で合成した処理薬剤を添加し、所定時間攪拌後、ろ過を行い、ろ液を処理水とした。模擬原水と処理水の元素濃度を ICP 発光分析装置にて測定を行い、各元素の吸着量を算出した。

#### 2-3. 模擬水によるホウ素吸着性能評価

2-2 で調整したホウ素模擬原水に、それぞれ 2-1 で合成した処理薬剤、類似のグルカミン誘導体及び既存のホウ素吸着用樹脂を添加し、2-2 と同様の操作でホウ素吸着量を算出した。

#### 2-4. 他金属イオン混合系での性能評価

メッキ排水を想定し、あらかじめホウ素濃度 100 mg/L、亜鉛濃度 720 mg/L になるよう模擬原水を調製した。その後、2-1 で合成した処理薬剤の添加または pH 調整、それらを組み合わせた処理を行い、2-2 と同様の操作でホウ素吸着量を算出した。

#### 2-5. 凝集剤添加による沈降性評価

ホウ素模擬原水に 2-1 で合成した処理薬剤を添加し攪拌した。その後、凝集剤添加の有無による所定時間静置後の処理薬剤の沈降性を目視により確認した。

### 3. 結果と考察

#### 3-2. 各元素吸着性能評価

合成した処理薬剤の各元素吸着量を Fig. 1 に示す。その結果、様々な元素に対して吸着能を有し、特に銅、亜鉛、ホウ素に優れていることが分かった。

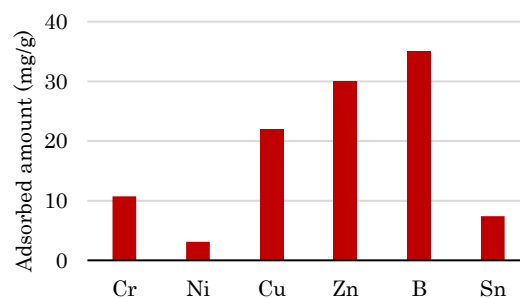


Fig. 1 Adsorbed amount of various metals.

【連絡先】〒124-8510 東京都葛飾区堀切 4 丁目 66-1 ミヨシ油脂(株) 第二技術部

三宅祥太 Tel: 03-3602-8791 FAX: 03-3690-3542 e-mail: MIYAKES@so.miyoshi-yushi.co.jp

【キーワード】ホウ素吸着、金属イオン吸着、グルカミン誘導体、複数金属同時吸着

### 3-3. 模擬水によるホウ素吸着性能評価

各処理薬剤のホウ素に対する吸着量を Fig. 2 に示す。合成した処理薬剤 (Adsorbent) は既存のホウ素吸着樹脂 (Chelate resin) や類似のグルカミン誘導体 (Reference) より吸着性能が優れる結果が得られた。

### 3-4. 他金属イオン混合系での性能評価

2-4 で得られた模擬原水と各処理水中の亜鉛濃度とホウ素濃度を Table 1 に示す。pH 調整のみの従来法では亜鉛を排水基準値未満まで処理できるもののホウ素については処理できない結果であった。合成した処理薬剤ではホウ素を大幅に処理でき、亜鉛についてもホウ素と同等程度処理可能であった。そして、この二つの処理を組み合わせると亜鉛を排水基準値未満まで処理でき、ホウ素も大幅に処理可能であった。つまり、合成した処理薬剤は従来法との組み合わせにより高度な処理が可能である。

### 3-5. 凝集剤添加による沈降性評価

2-5 で調整した攪拌中と静置後のサンプルの様子を Fig. 3 に示す。攪拌後、静置のみでは沈降に長時間を要してしまうが (Fig. 3 (b))、凝集剤の添加により 5~10 分程度の短時間で良好な沈降が確認できた (Fig. 3 (c))。

## 4. 結論

処理薬剤は簡単な操作で、高収率で生成物を得ることができた。合成した処理薬剤は様々な元素を吸着可能であり、特に銅、亜鉛、ホウ素に対して優れている。ホウ素吸着性能に関しては、類似のグルカミン誘導体や既存のホウ素吸着樹脂よりも高い性能を有している。他金属イオン存在下でも従来法との組み合わせにより高度な処理が可能である。また、凝集剤の併用により短時間で良好な沈降が確認された。

## 5. 参考文献

- 1) Wolska, J. *et al.*, Desalination, **310**, 18-24 (2013).

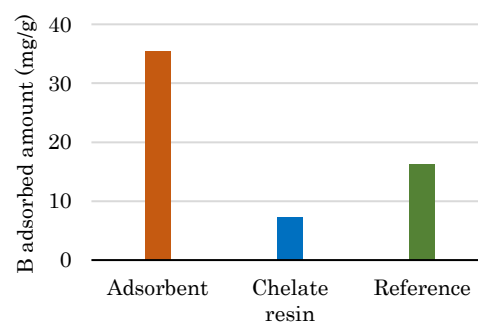


Fig. 2 Boron adsorbed amount of each treatment agent.

Table 1 Zn and B concentration of each solution.

	Zn (mg/L)	B (mg/L)
模擬水	720	96
pH調整 (従来法)	< 0.05	92
処理薬剤添加	680	58
処理薬剤 + pH調整	< 0.05	54

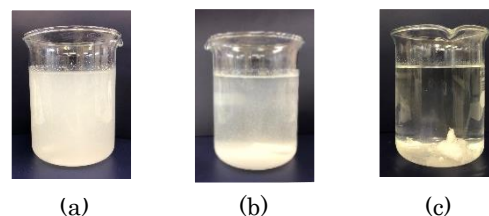


Fig. 3 State of sedimentation.

- (a) During stirring,
- (b) After standing (30 min.),
- (c) After addition of flocculants (5 min.).

## 環境省水銀マテリアルフローにおける物質収支の課題と改善案

○ (学) 青木一将<sup>1)</sup>、(正) 橋本征二<sup>2)</sup>

1)立命館大学大学院、2)立命館大学

## 1. はじめに

世界全体では年間 3000 トン程度の水銀が人為的な要因で環境中に排出されているとされる<sup>1)</sup>。2002 年に国連環境計画 (UNEP) が公表した「世界水銀アセスメント」では、水銀汚染に対応するための地球規模の行動の必要性が提言され、2013 年には水俣市において「水銀に関する水俣条約」が採択された。我が国では 2015 年に「水銀による環境の汚染の防止に関する法律」が制定されている。こうした状況を受け、水銀のマテリアルフローの把握がより重要となっており、環境省においてもその推計が行われている<sup>2)</sup>。また、研究レベルでも、水銀条約が水銀マテリアルフローに与える影響<sup>3)</sup>や地域レベルでの水銀マテリアルフロー<sup>4)</sup>を検討したものが報告されている。しかしながら、現状の課題として、①各工程の物質収支が保たれた形で全体のマテリアルフローが描けていないこと、②ストックの把握が十分ではないこと、等が挙げられる<sup>5)</sup>。本稿では、環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>について、筆者らが同定した物質収支の不整合のいくつかを対象に、その改善策を検討した。

## 2. 方法

環境省が作成した 2014 年の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>は、5 つの分野 (原燃料等、製品、水銀等、廃棄物及び水銀含有再生資源、環境中への水銀排出) に分けて推計が行われているが、各工程の物質収支や 5 分野間の整合性等は必ずしも明確ではない。そこで、筆者らは上記 5 分野で取り上げられている工程と各財に着目してその整合性を確認し、物質収支の不整合を同定した<sup>5)</sup>。具体的には、環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>を 40 程度の工程・財からなる投入産出表で表記し、各工程の物質収支および各財の需給の物質収支を確認した。本稿では、物質収支差 (投入—産出) が 1t-Hg 以上となる表 1 の工程のいくつかについてその原因と改善案を検討した。

表 1. 物質収支差 (投入—産出) が 1t-Hg 以上の工程・財

物質収支差のある工程	物質収支差(t-Hg)	物質収支差のある財	物質収支差(t-Hg)
原油・天然ガス生産	1.07	石炭	-1.09
一次製鉄	4.19	回収水銀	11.23
セメント生産	4.2	一般廃棄物	4.8
産業廃棄物汚泥処理	-10.19	産業廃棄物	4.8
産業廃棄物その他処理(廃製品)	-1.57	金属スクラップ	1.5
廃金属水銀処理	-9.27	排水処理澱物	-1.2
下水処理+下水汚泥焼却	-1.66		

## 3. 結果・考察

環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>における原油・天然ガス生産の物質収支を図 1(a)に示す。原油・天然ガス生産においては、原油・天然ガスに含まれる水銀が投入、スラッジ (水銀回収) に含まれる水銀及び大気への排出が産出として記載されており、約 1 t-Hg の投入過多となっている。ここで、環境省<sup>2)</sup>のスラッジ (水銀回収) は水銀廃棄物適正処理委員会資料<sup>6)</sup>の受入汚泥水銀含有量に対応するものと考えられるが、前者が 0.13t-Hg なのに対し、後者は石油関係で 1t-Hg となっている。後者の大部分は石油掘削とガス田からの汚泥であることから、前者の代わりに後者を用いると、図 1(b)に示すように投入と産出の物質収支差を大きく改善することができる。両者の差が何に起因するかは不明だが、検討の余地があると考えられる。

環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>における一次製鉄の物質収支を図 2(a)に示す。一次製鉄においては、鉄鉱石及び石炭に含まれる水銀が投入、大気及び土壌への排出が産出として記載されており、約 4 t-Hg の投入過多となっている。ここで考慮されていない投入項目として石灰石に含まれる水銀、産出項目としてリサイクルされる脱硫石膏に含まれる水銀が考えられる。石灰石については、一次製鉄における石灰石の投入量<sup>7)</sup>にその水銀濃度<sup>2)</sup>を乗じることで推計した。脱硫石膏については、排ガス処理装置がない場合と比較することで推計を試みた。具体的には、鉄鉱石の産地により鉄石の水銀濃度は異なる<sup>8)</sup>と考えられることから、日本の主要輸入先であり、水銀排出規制を課していないブ

【連絡先】〒525-0058 滋賀県草津市野路東 1 丁目 1-1 立命館大学大学院理工学研究科環境都市専攻  
青木一将 Tel: 077-561-4945 e-mail: rv0049rs@ed.ritsumei.ac.jp

【キーワード】水俣条約、物量投入産出表、原油・天然ガス、鉄鋼、セメント

ラジルの一次製鉄における大気への水銀排出原単位<sup>9)</sup>と、日本の一次製鉄における大気への水銀排出原単位<sup>9)</sup>を2国のエネルギー原単位<sup>10)</sup>を考慮したうえで比較し、その差分を排ガス処理により除去された水銀量、すなわち脱硫石膏に含まれる水銀量と仮定し推計した。これら2項目の追加により、図2(b)に示すように投入と産出の物質収支差は約1t-Hgに縮小した。

環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>におけるセメント生産の物質収支を図3に示す。セメント生産においては、石炭、石灰石、脱硫石膏等に含まれる水銀が投入、セメントに含まれる水銀及び大気への排出が産出として記載されており、約4t-Hgの投入過多となっている。物質収支の不整合の原因としては、投入と産出のデータで参照している年度が異なることや、脱硫石膏の値が過大となっている可能性、集塵機によって回収された水銀含有灰は原材料として工程内を循環<sup>11)</sup>するがそれが炉内に蓄積している可能性等が考えられたが具体的な値を算出するには至らなかった。

環境省の水銀マテリアルフロー<sup>2)</sup>における産業廃棄物汚泥処理に関しては、汚泥処理による水銀回収量(産出)のみが記載されており、汚泥の排出源(投入)が記載されていないことから生じる物質収支差であり、水銀含有汚泥の排出源を特定する必要がある。廃金属水銀処理に関しては、排出源(投入)の記載はあるものの工程起源が最終製品起源かの区別がつかず、投入データが整備できないことによる物質収支差である。

財として物質収支差の大きい回収水銀に関してはその利用量(投入)が供給量(産出)を上回っており、この差の原因は同定できていない。また、一般廃棄物、産業廃棄物に関しては、どの工程から排出された廃棄物がどの工程に投入されたかの情報が不足しており、更なる検討が必要である。

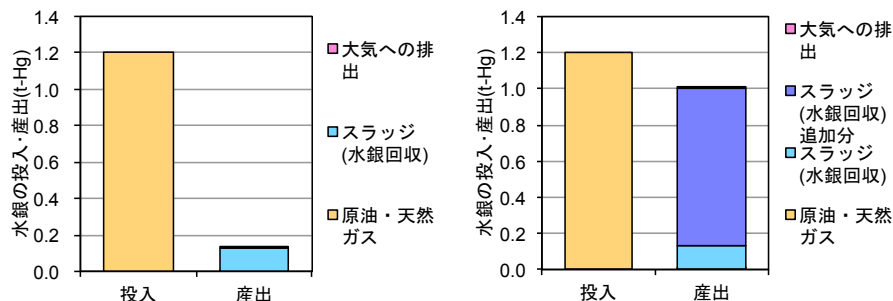


図1. 原油・天然ガス生産における物質収支 (左図 a 現状、右図 b 改善後)

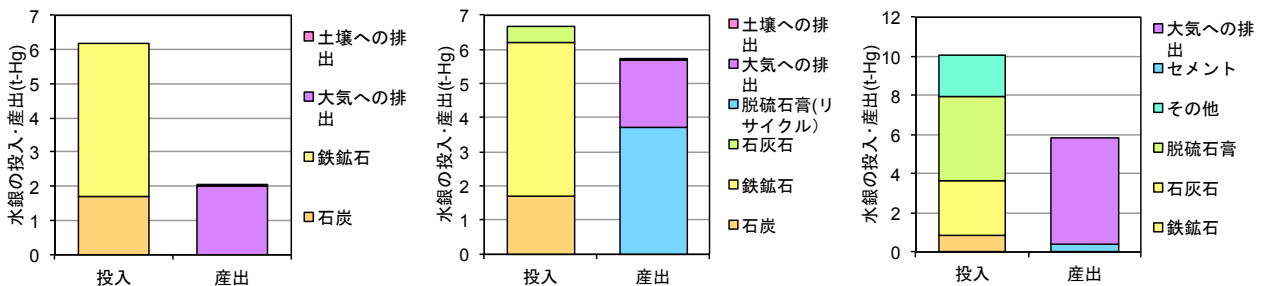


図2. 一次製鉄における物質収支 (左図 a 現状、右図 b 改善後)

図3. セメント生産における物質収支

## 参考文献

- 1) UN Environment: Global Mercury Assessment 2018, 2019
- 2) 環境省: 我が国の水銀に関するマテリアルフロー、<http://www.env.go.jp/chemi/tmms/materialflow.html>、2018年7月アクセス
- 3) 袖野玲子、高岡昌輝: 水俣条約による日本の水銀マテリアルフローへの影響と将来推計、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.28、pp.128-139、2017
- 4) 徳永晴樹ら: 熊本県における水銀のマテリアルフロー、廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.28、pp.184-198、2017
- 5) 青木一将、橋本征二: 日本における水銀の物質フロー・ストックの推計、第14回日本LCA学会研究発表会講演要旨集、p.324、2019
- 6) 環境省中央環境審議会: 水銀廃棄物適正処理検討専門委員会(第1回)、資料5 野村興産株式会社ご提供資料、2014
- 7) 石灰石鉱業協会: 需給統計、<https://www.limestone.gr.jp/analysis/index.htm>、2018年11月アクセス
- 8) 貴田晶子、高橋史武: 日本と諸外国の水銀の大気排出インベントリ、地球環境、Vol.13(2)、pp.167-180、2008
- 9) 一般社団法人日本鉄鋼連盟、普通鋼電炉工業会、一般社団法人日本鋳鍛鋼会: 要排出抑制施設における自主的取組について(第3版)、2019
- 10) RITE システム研究グループ: 2010年時点の鉄鋼部門のエネルギー効率、[http://www.rite.or.jp/system/latestanalysis/2018/07/Comparison\\_EnergyEfficiency2015steel.html](http://www.rite.or.jp/system/latestanalysis/2018/07/Comparison_EnergyEfficiency2015steel.html)、2018年11月アクセス
- 11) 環境省: 大気排出基準等専門委員会(第2回)、資料1 水銀排出施設の種類、規模及び排出基準の考え方(案)、2016



## Cl 系および Br 系難燃剤が共存する燃焼系の有機ハロゲンの残存率の改善の試み

○(学)唐 誠浩<sup>1</sup>、(正)渡辺信久<sup>1</sup> (<sup>1</sup>大阪工業大学)

## 【はじめに】

Cl 系および Br 系難燃剤は安価で難燃性の高い物質として、世界中で幅広く使用されている。そこで、塩素化パラフィン（以下エンパラ 70、LCCP）やテトラブロモビスフェノール A（以下 TBBPA）などのハロゲン系難燃剤は、燃焼で生じる C-H-O ラジカルを、同時に熱エネルギーで生じる原子状ハロゲンによって消失させる。

難燃剤が廃棄物になったときには焼却処理される。この時には完全な無機化が期待されている。難燃剤自身が連鎖反応を止めようとする一方、それを上回る燃焼の連鎖反応を与えることで、燃焼分解が達成されると考えられる。しかし連鎖反応の強度を定量的に把握することはひどく困難で、燃焼分解の確実性を連鎖反応のモニターで確認することはできない。

一方、通常、燃焼の完全性をモニターする目的で一酸化炭素 (CO) が計測されるが、これは連鎖反応を間接的に観測していることになる。そこで CO と無機化の相関が問題となる。「相関あり」の論拠は、「CO が極めて少ないのであれば、燃焼の連鎖反応が活発であり、その結果、C-ハロゲン結合が切断されているはずである」というものである。「相関を疑問視する」考え方は、「C-ハロゲン結合が残ったままで CO のみが消失したのではないか」というものである。ハロゲン系難燃剤の不完全な無機化を、廃棄物処理を潜在的な公害発生源と見るならば、相反する上記両論の検証が不可欠である<sup>(1)</sup>。

また、筆者らは、セルロースを二重石英管で燃焼させる系で実験を行い、CO を低減させるためには不活性ガスのヘリウムの有無、温度とともに攪拌(乱れ)が重要であることを実験的に示した<sup>(2)</sup>。また、オフガス中の無機ハロゲン (Br<sup>-</sup> および Cl<sup>-</sup>)、有機ハロゲン (C18 カラムによる固相抽出画分) および一酸化炭素 (以下 CO) を計測した。その結果、CO が極めて低いことにより難燃剤が完全燃焼したことを確定し、無機の比率が多くなったことがわかった。

## 【方法】

方法の概略を図 1 に示す。内径 33 mm、長さ 1200 mm の石英管を、950℃の燃焼用電気炉(300 mm 長)に差し込み、10 分間、0.705 L min<sup>-1</sup>の燃焼用空気を出口側で吸引し、オフガスをガス洗浄後にガスバッグに集めた。50~60 mg のデンブリンに 2~4 mg のエンパラ 70 もしくは TBBPA を燃焼ボート上でサンドイッチ状に添加し、5 分間、0.182 L min<sup>-1</sup>のヘリウムガスを送る。そして 950℃域の入り口で 5 分間試料を燃焼させ、950℃域に差し込んだ。燃焼に乱れを与えるときには、石英管入り口から先細ガラス管を挿入し、燃焼ボート直上部に、1 s に約 1.5 mL ずつ脈動的に空気を供給した。排ガス中ハロゲンは捕集液で捕捉した。捕集液を通過したガスはガスバッグで捕集した。オフガス中 CO 濃度を検知管で定量し、ガス量およびデンブリン量から CO 変換率をした。捕集液は C18 カラムに通し、有機ハロゲンとハロゲンに分離後、無機ハロゲンは IC にて分析、ラムに捕捉された有機ハロゲンは 3mL のメタノールし溶出させ、再び燃焼炉に投入し無機ハロゲンに変 IC にて分析した。実験は各 2 回ずつ行った。

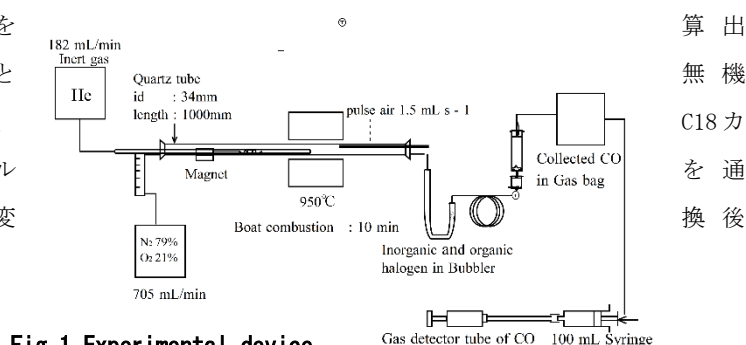


Fig 1 Experimental device

【連絡先】〒535-8585 大阪市旭区大宮 5-6-11 大阪工業大学工学部環境工学科 渡辺信久

Tel: 06-6954-4407 FAX: 06-6952-6197 e-mail: nobuhisa.watanabe@oit.ac.jp

【キーワード】有機ハロゲン残存率、塩素化パラフィン、TBBPA (テトラブロモビスフェノール A)、難燃剤

## 【結果と考察】

デンプンのみを燃焼させる（不活性ガスと空気気流 950℃で 50～60 mg のデンプンを燃焼させる）と、デンプン中 C の CO への変換率は 0.02%以下に安定する（攪拌有無とも）。なお、これは都市ごみ焼却排ガス CO 濃度 20ppmV に相当する。

（ごみ中 C 分 24%、焼却排ガス量 5 m<sup>3</sup> (N) kg<sup>-1</sup> として計算）

一方、2～4 mg のエンパラ 70 を共存させると、CO の変換率は 1.51%（攪拌なし）→0.02%（攪拌あり）、無機形態の転化率は 71.19%（攪拌なし）→73.26%（攪拌あり）、有機形態の残存率は、23.41%（攪拌なし）→13.31%（攪拌あり）。2～4mg の TBBPA を共存させると、CO の変換率は 2.89%→0.02%、無機形態の転化率は 54.96%→79.32%、有機形態の残存率は 22.75%→9.28%（条件の順序は同上）となった。すなわち、燃焼に乱れを与えると、CO は大幅に低減し、難燃剤のハロゲン有機残留率も 23%から 9～13%ほど低下した。しかし、CO が消えても有機形態ハロゲンはまだ 10%ほど残っていた。

## 【結論】

今回の実験では、不活性ガスと二重石英管を使い、CO 排出量は 0.02%に安定し、都市ごみの CO の排出量の限界と相当した。そして、燃焼に乱れを与えることにより有機ハロゲンの有機残留率を 9～13%ほど低減した。しかし、全体的な捕集率は 100%ではないため、今後、実験装置の改良や温度、ガス条件の検討が必要である。

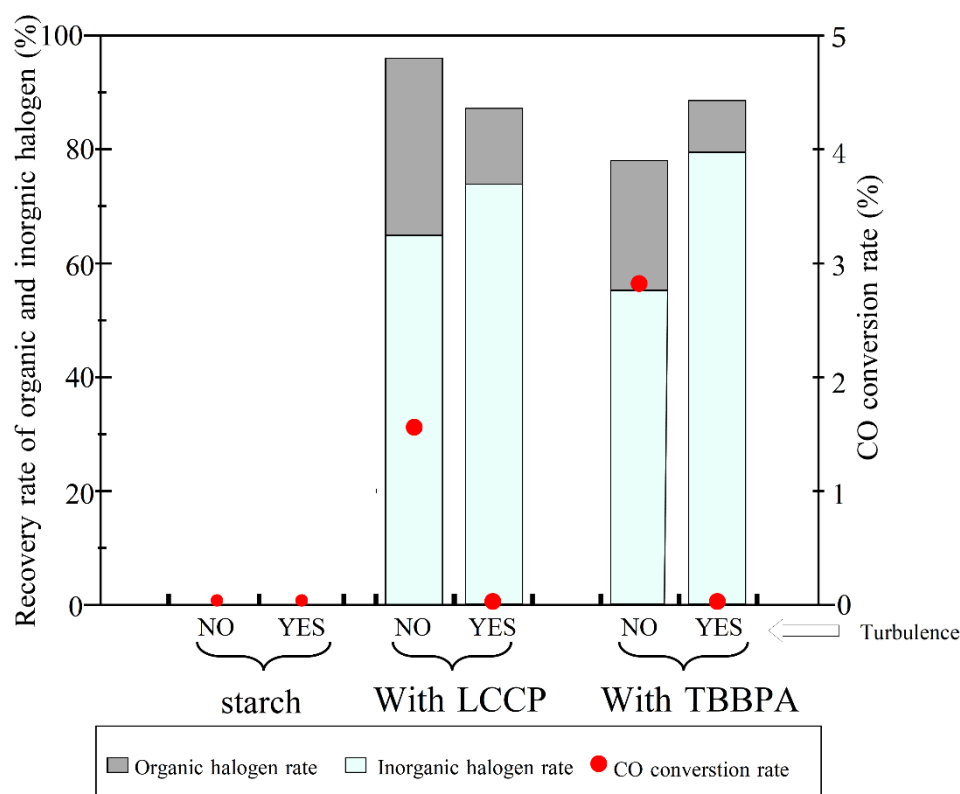


Fig 2 Recovery rate of halogen and CO conversion rate.

## 【参考文献】

- 1) 唐誠浩・田口翔大・渡辺信久 (2019) 第 28 回 環境化学討論会, 講演論文集 P-028
- 2) 渡辺 信久・松本政秀 (2018) 第 29 回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2018 Sep 12-14, 名古屋) 講演 論文集 331-332
- 3) 田口翔大・唐誠浩・渡辺信久 (2019) 第 28 回 環境化学討論会, 講演論文集 1A-08

## 水銀に対する嫌悪感に関する研究（その1）：嫌悪感の定量的評価

○（正）高橋史武<sup>1)</sup>

1) 東京工業大学

## 1. 背景

近年、水銀に対する規制を強化するよう国際的な努力が続けられている。国連環境計画（UNEP）では 2003 年より Mercury program[1]をスタートさせ、水銀の国際的な規制、管理と回収、環境安全な最終処分を求める「水銀に関する水俣条約」が 2015 年に採択されるに至っている。水銀に関する水俣条約では、過去および現在にて使用されている水銀を回収し、地上長期保管ないしは地中処分といった最終保管（最終処分）をすることを求めている。一方、水俣病を通して水銀はその毒性の高さが良く知られており、水銀を取り扱う施設（水銀の安定化処理施設や長期保管施設など）は NIMBY (Not in my backyard) 対象となることが予想される。これらの施設に対して住民合意を形成することは大きな困難を伴うと考えられ、嫌悪感が大きいほどその困難性も増すと予想される。ただし、水銀に対してどのくらい強い嫌悪感を人々は感じているか研究した例はなく、不明なままである。そこで本研究では、水銀に対する嫌悪感を定量的に評価することを目的とした。水銀と同様に嫌悪感を受けると予想される有害物質（放射性廃棄物やダイオキシンなど）と水銀を比較し、それぞれの嫌悪感を定量的に相対評価した。

## 2. 嫌悪感の定量方法

## 2.1 嫌悪感評価の対象

水銀の嫌悪感を評価するにあたり、同様に嫌悪感を受けると予想される有害物質を比較対象とした（表 1）。東日本大震災（2011 年）より国家的課題となっている「放射性廃棄物」、発がん性があり、焼却施設ではその排出対策が義務化されている「ダイオキシン」、人への感染が懸念される「感染性医療廃棄物」、イタイタイ病を引き起こしたカドミウム、大気汚染を引き起こす浮遊性微粒子物質である「PM2.5」、オゾン層破壊に伴って増加し、皮膚がんなどを引き起こす「紫外線」、生活公害の 1 つである「騒音」である。有害物質ではないが、健康や生態系へのリスク懸念から嫌悪感を受けている「遺伝子組み換え食品」も比較対象とした。

表 1 嫌悪感の定量化に際して比較対象とした有害物質

	嫌悪感の理由など
水銀	水俣病などの神経疾患
放射性廃棄物	発ガンリスク
ダイオキシン	発ガンリスク
感染性医療廃棄物	人への感染
カドミウム	イタイタイ病などの神経疾患
紫外線	皮膚病、発ガンリスク
騒音	生活公害
遺伝子組み換え食品	健康や生態系への潜在的影響

## 2.2 一対比較法と Thurstone の比較判断の法則

表 1 で示した嫌悪感対象が受ける嫌悪感を、一対比較法にてスコア化した。本研究では、比較を二項選択で行う Thurstone の手法を用いた。表 1 で示した嫌悪感対象（9 個）に対し、全ての組み合わせ（水銀と放射性廃棄物、水銀とダイオキシンなど）をランダムな順序で回答者に提示し、回答者に「より強く嫌悪感を感じる」対象を選択させた。本研究では 9 個の嫌悪感対象を評価するため、二項選択のための組み合わせ総数は 45 である。比較対象のあらゆる組み合わせに対し、回答者の選択結果を集計し、最終的に選択率を計算した（例えば水銀と放射性廃棄物の場合、「より強い嫌悪感を感じる」対象として水銀が選ばれた割合が 47%、放射性廃棄物が選ばれた割合が 53%）。Thurstone は心理刺激に対する反応強度（興奮量）には確率変動があり、弁別過程（心理刺激に対して反応する際の心理学的過程）での興奮量は正規分布に従うと仮定することで、対象に対する興奮量（心理刺激）をスコア化するモデルを提案している（Thurstone の比較判断の法則）<sup>[1-2]</sup>。本研究では、表 1 で示した対象に対する嫌悪感が、興奮量（心理刺激）に該当している。Thurstone は状況に応じて 5 種類のケースを提案しているが、本研究では「嫌悪感の差」の平均値がゼロ、両対象の嫌悪感が持つ分散は等しいとするケースに該当している（ケース 5）。なお、嫌悪感（興奮量）のスコア（尺度値）は原点を任意に選べるため、分散を 1.0 とするのが通常である<sup>[2]</sup>。前述したとおり、本研究では 9 個の嫌悪感対象に対して、あらゆる組み合わせにおける選択率（「より強い嫌悪感を感じる」として選択された割合）がデータとして得られる。累積正規分布関数を逆変換することで、選択率から嫌悪感の差を計算される（あくまで嫌悪感の差であり、嫌悪感そのものではないことに注意）。前述したとおり、嫌悪感（興奮量）のスコア（尺度値）は原点を任意に選べるため、9 つの対象に対する嫌悪感の平均値がゼロとなるスコアを選ぶことも可能である。このようにし

【連絡先】〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 G5-13 東京工業大学 環境・社会理工学院

高橋史武 Tel: 045-924-5585 FAX: 045-924-5518 e-mail: takahashi.f.af@m.titech.ac.jp

【キーワード】水銀、嫌悪感、定量分析

たとき、嫌悪感の差から嫌悪感そのものを計算できるようになる。なお、嫌悪感が大きいほどスコア（尺度値）が大きくなるようにした。

## 2.3 ウェブアンケート調査の詳細

2018年3月にウェブアンケート調査を実施した。回答者数は1030人であり、性別は同数となるようにした（男女比＝0.5）。また、年齢層が20代、30代、40代、50代、60代において等しくなるように回答者を調製した。なお、回答者に提示される対象は、その順序がランダムに提示されている。

## 3. 結果と考察

### 3.1 定量化した嫌悪感

図1に各嫌悪感対象（水銀、放射性廃棄物、ダイオキシン、感染性医療廃棄物、カドミウム、紫外線、騒音、遺伝子組み換え食品）の嫌悪感を示す。これら9つの対象において最も強い嫌悪感を受けているのは放射性廃棄物（スコアが0.815）であり、次に水銀が強い嫌悪感を受けていた（0.609）。ダイオキシン（0.406）や感染性医療廃棄物（0.347）も他の対象と比べて比較的強い嫌悪感を受けていたが、水銀よりは弱い嫌悪感であった。次に強い嫌悪感を受けていたのがPM2.5（0.123）とカドミウム（0.114）である。水銀は水俣病の原因物質として、カドミウムはイタイイタイ病の原因物質として広く知られているが、カドミウムよりも水銀の方が強い嫌悪感を受けている。遺伝子組み換え食品（-0.752）、紫外線（-0.777）、騒音（-0.885）は嫌悪感が弱く、生活公害である騒音がもっとも嫌悪感が弱かった。嫌悪感の大きさがそのままNIMBY施設に対する住民合意形成の困難性に直結しているわけではないが、放射性廃棄物の処理・処分施設に対する困難性をやや下回る程度で、水銀安定化施設や水銀長期保管施設に対する住民合意形成も困難性を抱えることが示唆される。

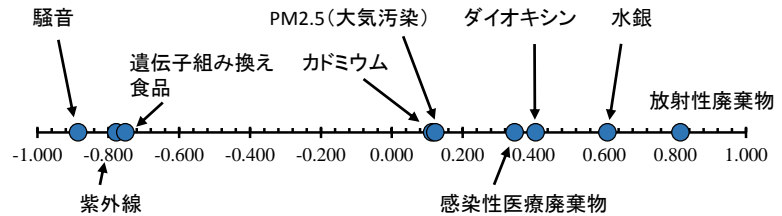


図1 スコア化された嫌悪感（大きい値ほど嫌悪感が強い）

### 3.2 回答者属性による嫌悪感の差

性別および年齢によって嫌悪感に差が現れるか検討した。性別の場合、男性に比べて女性では放射性廃棄物や水銀への嫌悪感がやや増加した。男女ともに騒音への嫌悪感が最も弱い、女性の方が嫌悪感がより弱い傾向にある。ダイオキシン、カドミウム、PM2.5、感染性医療廃棄物は、嫌悪感の強さが男性ではダイオキシン＞感染性医療廃棄物＞カドミウム＞PM2.5であるのに対し、女性では感染性医療廃棄物＞ダイオキシン＞PM2.5＞カドミウムと違いが現れた。

より詳細に検討するため、性別および年齢別での嫌悪感を図2、3に示す。男性では年齢が増加するに従い、水銀、放射性廃棄物、ダイオキシンへの嫌悪感が増加している。一方、女性の場合、水銀への嫌悪感は20代と60代で最も強く、20代から40代へ年齢が上ると嫌悪感が弱まり、40代以降は年齢とともに嫌悪感が強まる傾向を示した。放射性廃棄物やダイオキシンでは男性と異なって年齢に対して一貫した傾向は現れていない。男女とも年齢に対して共通の傾向が現れた場合、これらの「有害物質」について知る・学ぶ社会的機会が異なっていることが原因として考えられる。しかし性別によって傾向が異なるものが多く、性差に起因した関心（興味）の違いも、社会的機会の経時変化と同程度に嫌悪感への影響を与えていることが示唆される。

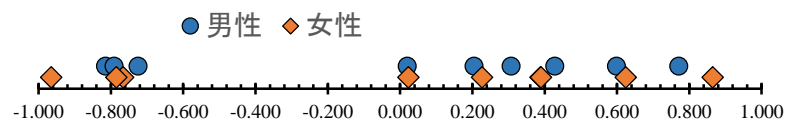


図2 男女別での嫌悪感

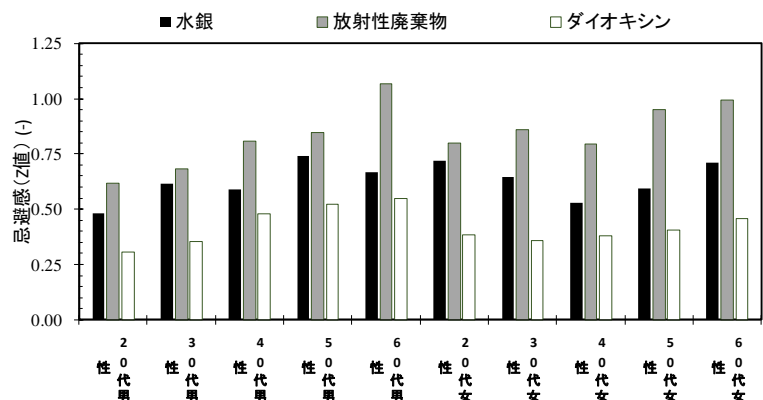


図3 性別および年齢別での嫌悪感

**謝辞：**本研究は環境研究総合推進費補助金（K143002、3-1701）の補助を受けて行われた。ここに謝意を表する。

**参考文献：**[1] Thurstone, L.L. (1927) Psychological Review, Vol.34, 273-286.

[2] 柿崎ら（1985）実験とテスト＝心理学の基礎（解説編），心理学実験指導研究会編，培風館，147-153.



## 最終処分場埋立試料を用いた2種の逐次抽出法（Tessier法と改良BCR法）の比較

○（学）蒔田るみ<sup>1)</sup>、（正）香村一夫<sup>1)</sup>、  
1)早稲田大学理工学術院

## 1. はじめに

循環型社会形成推進基本法や家電リサイクル法などが本格施行される以前、廃棄物類は適切な中間処理が施されず埋め立て処分されてきた。これらの廃棄物には多様な金属類が含まれることが予想されるが、処分場から排出される浸出水には金属類がほとんど含まれていない。従って、最終処分場の廃棄物埋立層には多種多様な金属類が残存・濃集しているものと推測される。これを「都市鉱山」として捉え、賦存している有用金属類を回収・備蓄することができれば、資源が逼迫した際の有効な対策となりうると考える。

廃棄物埋立層内には雨水が浸透し、また微生物の活動により一時的に内部が70℃近い高温になる。これらの事項から、埋め立てられた金属が時間の経過と共に層内を移動することが考えられる。埋立層内の有用金属の濃集ゾーンを特定し、経済的に回収を行うためには、まず層内における金属の溶出・移動のしやすさを把握する必要がある。本稿では、埋立焼却灰中の金属の形態を「Tessierの逐次抽出法」(Tessier et al., 1979)と「改良BCR逐次抽出法」(貫上ほか, 2008)という2種の逐次抽出法により分析し、層内での溶出しやすさについて考察した結果を報告する。さらに、2種の逐次抽出法によるそれぞれの抽出率や抽出画分の割合から比較した結果についても報告する。

## 2. 分析対象とした処分場および分析試料の概要

分析対象として、産業廃棄物処分場であるT処分場の第2区画およびF処分場の第3・第5区画を対象とした。T処分場は谷埋め方式で、F処分場は水面埋立方式で埋立が行われているのが特徴である。いずれも、焼却灰を中心に雑多な種類の廃棄物が搬入されている。

処分場内で採取したボーリングコア試料から得た焼却灰試料を風乾させ、2mmのふるいを通過したものを実験に供した。表1に各試料の概要を示す。

表1 分析試料の概要

No	深度 [m]	内容物	No	深度 [m]	内容物
T3-4	2.35	廃棄物（焼却灰含む）	F3-3	1.00	覆土・焼却灰
T3-5	2.70	廃棄物（焼却灰含む）	F3-4	1.50	焼却灰
T3-6	3.05	廃棄物（焼却灰含む）	F3-6	1.75	焼却灰・汚泥
T4-2	3.60	廃棄物（焼却灰含む）	F3-7	2.75	焼却灰
T4-3	3.80	廃棄物（焼却灰含む）	F5-1-a	0.60	焼却灰
T4-4	4.60	廃棄物（焼却灰含む）	F5-2-a	0.80	焼却灰・石膏ボード
			F5-3-a	0.90	焼却灰

## 3. 実験方法

分析試料に対して Tessier の逐次抽出法と改良 BCR 抽出法を実施し、抽出されたそれぞれの画分の金属濃度を、ICP-OES (iCAP-6500) または ICP-MS (Agilent 7700x) で分析した。

## 3.1 Tessier の逐次抽出法による金属形態分析

以下に示す6つの画分をそれぞれ分析に供した。

水溶性画分：試料1gに純水を10ml加え、室温で6時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

イオン交換態：水溶性画分の残渣を乾燥後、1M酢酸アンモニウム溶液10mlを加え、室温で6時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

炭酸塩画分：イオン交換態の残渣を乾燥後、酢酸でpH5に調整した1M酢酸ナトリウム溶液10mlを入れ、室温で6時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

Fe-Mn 酸化物画分：炭酸塩態の残渣を乾燥後、体積で25%酢酸を含む0.2M塩酸ヒドロキシルアミン溶液10mlを入れ、室温で6時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

有機物画分：酸化物態の残渣を乾燥後、0.02M硝酸でpH2に調整した30%過酸化水素水を5ml加え、85℃で2時間振とうする。放冷後、体積で11.1%硝酸を含む1.78M酢酸アンモニウム溶液を加え、室温で2時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

【連絡先】〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学大学院創造理工学研究科 地圏環境学研究室  
蒔田 るみ Tel: 090-4097-4723 E-mail: ru3m.momo.makky@ruri.waseda.jp

【キーワード】最終処分場、廃棄物、レアメタル、逐次抽出法

残留物画分：有機物態の残渣を乾燥後、硝酸 10ml と塩酸 5ml を加え、サンドバスによる加熱分解の後に得たる液。

### 3.2 改良 BCR 逐次抽出法による金属形態分析

以下に示す 6 つの画分をそれぞれ分析に供した。

水溶性画分：試料 0.5g に純水を 20ml 加え、室温で 16 時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

酸可溶性画分：水溶性画分の残渣を乾燥後、0.11M 酢酸 20ml を加え、室温で 16 時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

還元性画分：酸可溶性画分の残渣を乾燥後、硝酸で pH2 に調整した 0.5M 塩酸ヒドロキシルアミン溶液 20ml を加え、室温で 16 時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

酸化性画分：酸化物態の残渣を乾燥後、8.8M 過酸化水素水を 5ml 加え、85℃で数時間加熱する。放冷後、硝酸で pH2 に調整した 1M 酢酸アンモニウム溶液を 25ml 加え、室温で 16 時間振とう後、遠心分離を行い、得られた上澄み液。

残留物画分：Tessier の方法における残留物画分と同様の処理で得られたる液。

なお、改良 BCR 逐次抽出法には、水溶性画分を分画した後、酢酸で中和滴定を行いその上澄み液を採取する「中和画分」が存在するが、本実験に用いた試料の懸濁液はいずれも pH10 を下回っていたため実施しなかった。

## 4. 実験結果

本実験では、比較的含有量の多い金属を ICP-OES で分析している。図より、Al やほとんどの重金属類は総抽出量の半分以上が難溶性である有機物態（酸化性画分）～残留物画分に分類され、層内での移動は起こりにくいものとみられる。一方で、Mn や Zn はどちらの抽出法でも全体のおよそ 50%以上が比較的易溶性の画分に分画され、比較的移動しやすい金属であることが示唆された。また、Cu は T 処分場では 90%以上が有機物態・残留物態（酸化性・残留物）画分に区分され、F 処分場では様々な画分に分画されるといった、処分場によって顕著に異なる存在形態を示した。

また、改良 BCR 逐次抽出法と Tessier の逐次抽出法を比較すると、残留物の画分については改良 BCR 逐次抽出法で相対的に多く、それ以外の画分については Tessier の逐次抽出法で相対的に多く抽出された。この結果は、汚染土壌の Fe, Cu, Cd, Zn を対象とした研究 (He et al., 2013) とも整合性を有する。

ICP-MS による画分ごとの微量金属分析の結果については、口頭発表にて報告する。

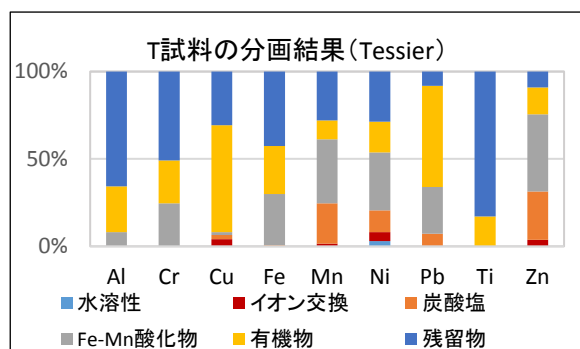


図 1 Tessier の方法による T 処分場試料の分画結果

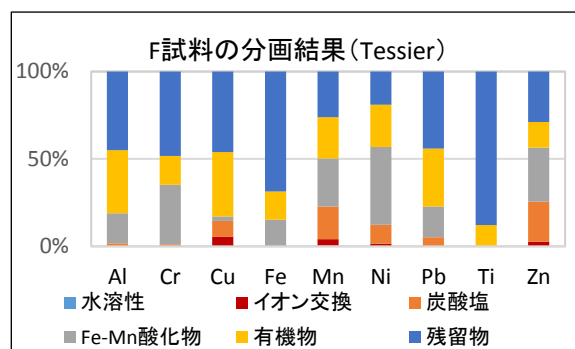


図 2 Tessier の方法による F 処分場試料の分画結果

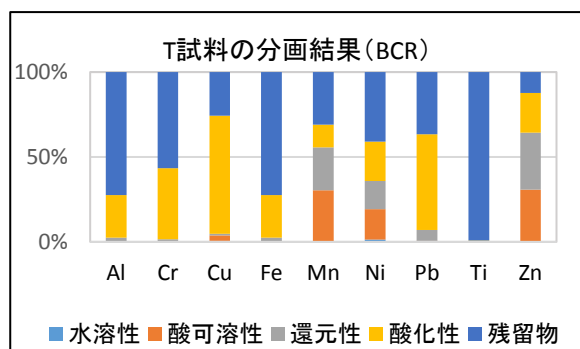


図 3 改良 BCR 法による T 処分場試料の分画結果

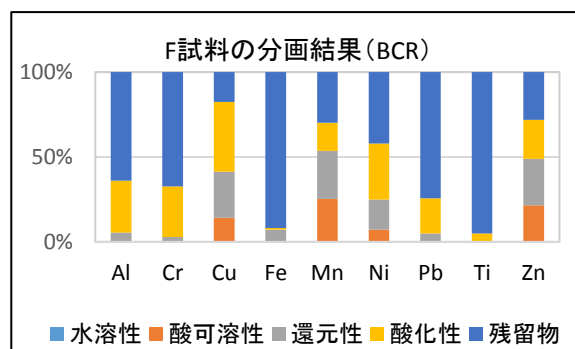


図 4 改良 BCR 法による F 処分場試料の分画結果

参考文献：

A. Tessier, P. G. C. Campbell, and M. Bisson (1979) Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Analytical Chemistry* Vol. 51, p844-850.

貫上佳則, 毛利光男, 加瀬隆雄 (2008) 改良 BCR 逐次抽出法による汚染土壌中の重金属の形態と溶出特性の評価, *土木学会論文集 G* Vol. 64, p304-313.

Q. He, Y. Ren, I. Mohamed, M. Ali, W. Hassan, F. Zeng (2013) Assessment of Trace and Heavy Metal Distribution by Four Sequential Extraction Procedures in a Contaminated Soil, *Soil & Water Res.* 8, 2013 (2), p71-76.

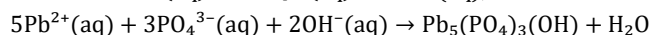
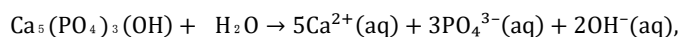
## 魚滓を有効活用したヒドロキシアパタイトによる飛灰中の鉛の安定化

○ (学) 野道武志<sup>1)</sup>、(非) Amirhomayoun Saffarzadeh<sup>2)</sup>、(非) Mitali Nag<sup>2)</sup>、(正) 小宮哲平<sup>2)</sup>、(正) 島岡隆行<sup>2)</sup>

1) 九州大学工学部、2) 九州大学工学研究院

## 1. はじめに

現在、我が国では年間 4,317 万 t の一般廃棄物が排出され、そのうち約 80%にあたる 3,294 万 t が焼却され年間 305 万 t の焼却残渣が排出されている<sup>1)</sup>。焼却残渣である飛灰は特別管理一般廃棄物に指定されており、清掃工場から搬出する際に重金属を安定化させることが義務付けられている。現在飛灰はセメント固化、キレート処理、焼成、溶融固化等の処理が行われ、その大部分が埋立処分されている。しかし、既存の処理方法では、高コスト、埋立体積が大きくなりすぎるなど様々な問題点がある。また、我が国では年間 730 万 t の魚介類が供給されており、毎年多くの魚滓が発生し、再利用または廃棄物として処分されている<sup>2)</sup>。魚骨の主成分であるヒドロキシアパタイト ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) は、鉛などの重金属と反応し、難溶性のリン酸塩を形成することが知られている<sup>3)</sup>。



カルシウムと鉛のイオン交換によって鉛ヒドロキシアパタイトが形成される。飛灰中鉛の安定化に魚骨の主成分であるヒドロキシアパタイトが有用であることは示されている<sup>4),5)</sup>が、埋立処分判定基準を下回るほどの効果は得られていなかった。本研究では、魚滓由来のヒドロキシアパタイトを用いた飛灰中の鉛の安定化のさらなる向上を図ることを目的に、安定化処理における液固比及び反応時間が及ぼす影響を検討した。

## 2. 試料及び方法

## 2.1 試料

F 市 S 清掃工場から採取されたキレート処理前の飛灰を試料として用いた。飛灰の XRD 分析結果を図 1 に示す。飛灰の鉛の溶出量 (環告 13 号) は 42.1 mg/L であった。

ヒドロキシアパタイト源として、魚滓から得られた魚骨材を用いた。次の a)~c) の 3 種類の魚骨材を用いた。a) 魚滓由来のヒドロキシアパタイト製品として販売されている魚骨チップ Apatite II<sup>TM</sup> を粉砕した魚骨材 (以下、製品と称す。)、b) F 市の鮮魚店で廃棄されたカンパチの魚滓から作成した魚骨材 (以下、カンパチと称す。)、c) F 市の鮮魚店で廃棄された複数魚種の魚滓を混合した魚骨材 (以下、魚種混合と称す。) である。

魚滓を 10 分間煮沸した後、肉等を取り除き骨のみにした。骨のみをさらに 10 分間煮沸し、油分を取り除いた。その後室温で 48 時間乾燥させ、魚骨材を得た。魚骨材は、粒径が 1 mm 以下になるように粉砕した。

魚骨材の XRD 分析結果を図 2 に示す。ヒドロキシアパタイトのピークは回折角  $31.8^\circ$  にみられる。ここでは示していないが、魚種混合においてもカンパチと同程度のヒドロキシアパタイトのピークが確認された。カンパチ及び魚種混合は、製品よりも、ヒドロキシアパタイトのピークが高く、ヒドロキシアパタイトをより多く含むことが示唆された。

## 2.2 実験方法

容量 250 mL のポリエチレン容器に飛灰 20 g と魚骨材 10 g を入れて混合し、液固比が 1.0 もしくは 1.5 になるまで水を注入して混ぜ合わせた後、密閉し、静置した。静置時間は 6、12、又は 24 時間とした。

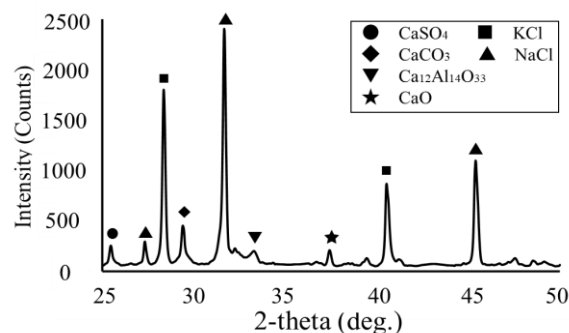


図 1 飛灰の XRD 分析結果

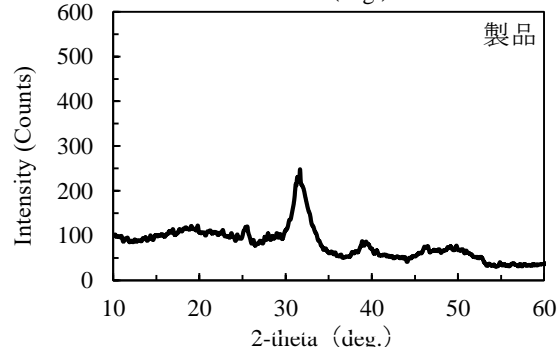
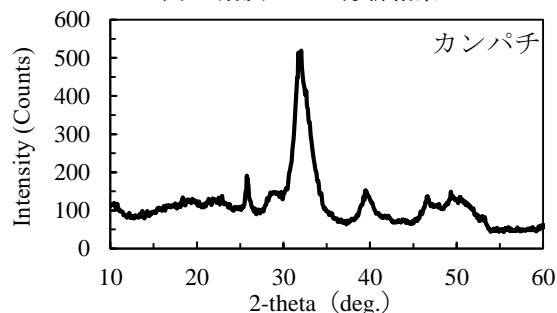


図 2 魚骨材の XRD 分析結果

【連絡先】〒819-0395 福岡市西区元岡 744 九州大学工学部地球環境工学科建設都市コース環境制御工学研究室  
野道武志 Tel: 092-802-3431 FAX: 092-802-3431 e-mail: nomichi-t@doc.kyushu-u.ac.jp

【キーワード】魚滓、飛灰、重金属、鉛、ヒドロキシアパタイト

静置後、振とう機を用いて 200 rpm で 6 時間振とうし、遠心分離機を用いて固液分離した後、0.1  $\mu\text{m}$  のろ紙を用いてろ過し、得られたろ液を酸分解し、1 %硝酸で 100 倍希釈した後、ICP 発光分析で重金属溶出量を測定した。

実験 1～3 を行った。実験 1 では魚骨材の種類の影響を検討した。魚骨材は全種、液固比は 1.0、静置時間は 24 時間とした。実験 2 では静置時の液固比の影響を検討した。魚骨材は全種、液固比は 1.0 又は 1.5、静置時間は 24 時間とした。実験 3 では静置時間の影響を検討した。魚骨材は製品及びカンパチ、液固比は 1.5、静置時間は 1、3、28 日間とした。

### 3. 結果及び考察

実験 1 の結果を図 3 に示す。図中の破線は未処理飛灰の鉛溶出量 (42.1 mg/L) を示す。鉛溶出量が最も低かったのは魚骨材が魚種混合の場合であり、その溶出量は 13 mg/L であった。魚骨材が製品の場合の鉛濃度は 29 mg/L であり、他の魚骨材を用いた場合と比較して大幅に高かった。これは、製品のヒドロキシアパタイト含有量が他の魚骨材よりも低かったことが影響したものと考えられる。このことから、魚骨材のヒドロキシアパタイト含有量を高くすることで、鉛の安定化が促進されると考えられる。

実験 2 の結果を図 4 に示す。図中の破線は未処理飛灰の鉛溶出量を示す。魚骨材が製品の場合では液固比の影響は見られなかったものの、魚骨材がカンパチ及び魚種混合の場合では液固比 1.5 よりも液固比 1.0 の方が鉛溶出量は低かった。これは液固比を低く設定することで、飛灰と魚骨材の接触が多く発生するためと考えられる。このことから液固比を低く設定することで安定化が促進されると考えられる。

実験 3 の結果を図 5 に示す。図中の破線は未処理飛灰の鉛溶出量を示す。魚骨材がカンパチの場合、製品の場合ともに、鉛溶出量が最も低かったのは 28 日間静置したサンプルであった。また、静置を 1 日間行うことで鉛溶出量は急激に低下し、静置時間をさらに長くすることで、次第に鉛溶出量が緩やかに低下した。これらのことから、魚骨材による飛灰中の鉛の安定化において、静置時間を長くするほど安定化が進行し、特に静置開始直後に安定化が急激に進行するものと考えられる。

### 4. 結論

魚骨材を用いて飛灰中の鉛の安定化の促進を図るには、ヒドロキシアパタイト含有量が高い魚骨材を用いること、飛灰と魚骨材と水を混合した後の静置時間を長くすること、液固比を低く設定することが有効であることが示された。

**謝辞:** 本研究は JSPS 科研費 JP18K11697 (Stabilization of hazardous heavy metals in municipal solid waste incineration fly ash using natural fishbone hydroxyapatite: A novel approach to the treatment of waste material、研究代表者: サファルザデ アミルホマユン) の助成を受けた。記して謝意を表する。

#### [参考文献]

- 1) 環境省 (2018), 日本の廃棄物処理 平成 28 年度版, p. 5.
- 2) 水産庁 (2017), 平成 29 年度水産白書, p. 4.
- 3) Q. Y. Ma, S. J. Traina and T. J. Logan (1993), In Situ Lead Immobilization by Apatite, Environ. Sci. Technol., Vol. 27, No. 9, pp. 1803-1810.
- 4) Yue Mu, Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka (2018), Utilization of waste natural fishbone for heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration fly ash, Journal of Cleaner Production, Vol. 172, pp. 3111-3118.
- 5) Yue Mu, Amirhomayoun Saffarzadeh, Takayuki Shimaoka (2018), Influence of ignition of waste fishbone on enhancing heavy metal stabilization in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash, Journal of Cleaner Production, Vol. 189, pp. 396-405.

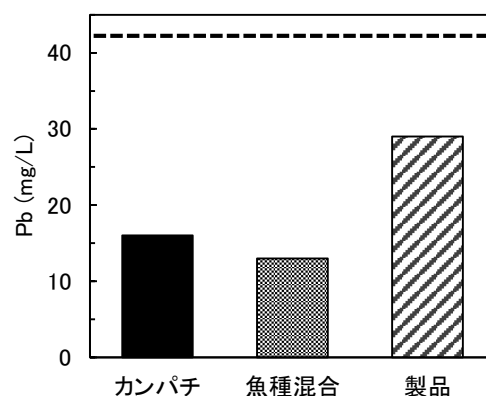


図3 魚骨材の種類の比較

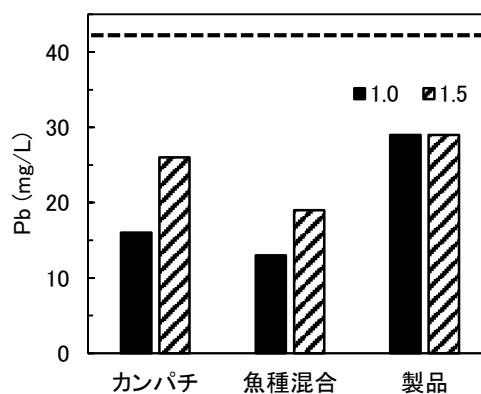


図4 静置時の液固比の影響

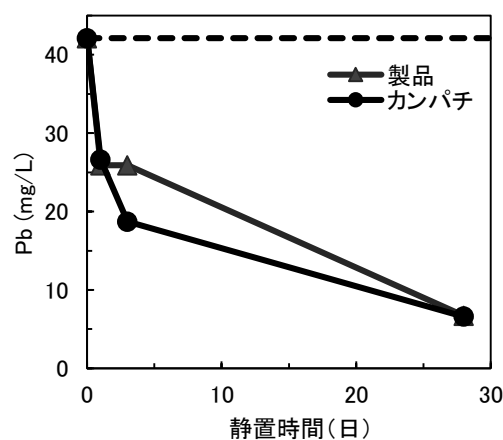


図5 静置時間の影響



## 除染廃棄物等熱処理残さに対する迅速な元素分析の検討

○ (正) 野田康一<sup>1)2)</sup>、(正) 倉持秀敏<sup>1)</sup>、(正) 阿部清一<sup>1)</sup>、(正) 高岡昌輝<sup>2)</sup>、(正) 大迫政浩<sup>1)</sup>

1) (国研)国立環境研究所、2) 京都大学

## 1. はじめに

福島県内の除染に伴い発生した土壌等を貯蔵する中間貯蔵施設では、仮設灰処理施設において、対策地域内の仮設焼却施設等で発生した焼却残さ（主灰及び飛灰）が熔融処理され、更なる減容化が行われる。我々はこれまで灰熔融試験により、最適熔融組成を提示し、灰熔融では焼却残渣の元素組成を把握し、添加剤（融点降下剤及び放射性セシウム揮発促進剤）により残さを最適熔融組成に調整することが重要であることを報告してきた<sup>1)</sup>。しかし、処理対象の熱処理残さの元素組成の変動範囲は広いことが想定されるため、元素組成を迅速かつ正確に把握して、残さと添加剤の混合率を決定する必要がある。蛍光 X 線分析法（XRF）は前処理が容易で迅速な測定が可能であり、これまで都市ごみ飛灰の元素組成分析への適用が検討されている<sup>2)</sup>。しかし、除染廃棄物の熱処理残さは元素組成が都市ごみの熱処理残さとは異なるため適用性を確認する必要がある。また、熔融処理で重要なケイ素（Si）の測定では、鉱物種と粒度の影響を受けやすいため、分析誤差が大きくなる可能性がある。そこで本研究では、従来のファンダメンタルパラメータ（FP）法による XRF を除染廃棄物の焼却残さへ適用することに加えて、上記の影響を低減するために、元素組成が既知のサンプルの測定データを用いて補正を行う方法と、焼却残さをガラスビード化する前処理を行う方法の2つを適用して XRF の正確度を向上させる検討を行った。

## 2. 試験方法

仮設焼却炉で除染廃棄物を熱処理した残さとして焼却主灰 16 検体とばいじん 19 検体を粉末状に粉砕して加圧成形とガラスビード化の前処理をそれぞれ行って測定した。図 1 に各測定の概略を示す。

加圧成形では粉末を PVC のキャップに入れて 2.2MPa で 30 秒加圧して成形したサンプルを調整し、波長分散型蛍光 X 線分析（WDX）にて元素分析を行った。なお、分析装置としては Rigaku supermini200 を用い、定量では FP 法を用いた。FP 法は XRF の理論強度計算を利用して、測定強度から組成を求める方法であり、検量線法のようにマトリックスが同様の標準試料を準備する必要がなく、組成が未知の試料の分析に適した方法である。今回使用した装置に組み込まれている定量解析ソフトでは各元素の XRF に対する感度係数が内蔵されており、それを用いて XRF の実測強度から理論強度を算出している。しかし、組成が近い試料が準備できる場合、その分析データを用いてマッチングライブラリを作成し、感度係数を補正することで正確度の向上が期待できる。そこで熱処理残さの試料の一部を用いてマッチングライブラリを作成し、残りの試料に対して補正前後の元素分析結果と化学分析値（試料を酸分解し、分解液を誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）によって定量分析。今回の真値）を比較し、補正の効果を含めて WDX の正確度を評価した。

また、各サンプルをガラスビード化して WDX にて元素分析を行い、化学分析値と比較してガラスビード化が元素分析結果に与える影響も評価した。ガラスビード化は下記の条件で行った。サンプル 1.4g に融材（ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ：34.8%， $\text{LiBO}_2$ ：64.7%， $\text{LiBr}$ ：0.5%）7g を混合して 1050℃で 10 分 30 秒加熱して灰を熔融させ、熔融物を空冷することにより作成した。

## 3. 結果と考察

まず、粉末サンプルに対して XRF を行い、熔融処理で重要な塩基度（ $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  の濃度比）を評価した。図 2,3,4 のように  $\text{CaO}$  濃度、 $\text{SiO}_2$  濃度、塩基度に対して化学分析値と WDX による分析値をプロットした。図ではプロットが  $y=x$  の実線に近いほど、正確度が高いことを意味している。単に WDX で分析した  $\text{CaO}$  濃度は比較的化学分析値に近

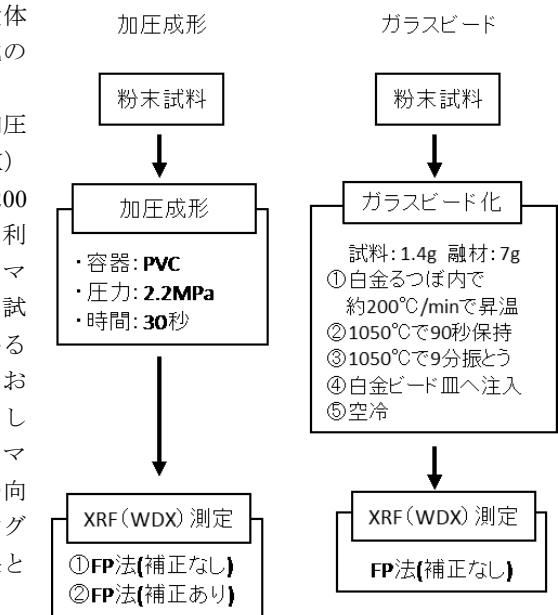


図 1 加圧成形とガラスビード化による測定方法

【連絡先】〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 (国研)国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター

野田 康一 Tel:029-850-2778 FAX:029-850-2840 e-mail:noda.koichi@nies.go.jp

【キーワード】除染廃棄物、焼却残さ、蛍光 X 線分析

い値に対し、 $\text{SiO}_2$ 濃度は化学分析値に対して低い値を取ることが多く、特に  $\text{SiO}_2$ 濃度が低い試料については、誤差の大きい傾向にあった。その結果として塩基度は化学分析値よりも高い値を取り、塩基度が高いサンプルほど誤差が大きくなる傾向にあった。これは  $\text{Si}$  の蛍光 X 線のエネルギー強度が弱く、粒径等の影響を受けやすいためと考えられる。また、マッチングライブラリ補正を実施した場合の値も示す。補正前後の分析値を正確度 (WDX の分析値と化学分析値の相対標準誤差) で評価すると、マッチングライブラリ補正を行っても  $\text{CaO}$  濃度の正確度は 0.11 で変化はなく、 $\text{SiO}_2$ 濃度の正確度は 0.23 から 0.21 となった。一方、塩基度の正確度は 1.33 から 0.31 へ向上した。これは  $\text{SiO}_2$ 濃度が低い試料、つまり塩基度が高い試料に対する  $\text{SiO}_2$ 濃度の正確度の向上により、塩基度の誤差を大きく縮小できたことが理由と考えられる。以上から、本補正は化学分析値との誤差の大きかった塩基度の高い試料 (ばいじん) に対して有用であることがわかった。また、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による XRF においても同様な評価をしており、測定的方式によらずマッチングライブラリ補正はばいじんの元素分析における正確度の向上に有用であった。

次にガラスビード化の前処理を行った分析結果を図 2,3,4 に示す。ガラスビードの正確度は  $\text{CaO}$  濃度が 0.10、 $\text{SiO}_2$ 濃度が 0.14 であり加圧成形したサンプルより化学分析値との誤差が小さくなった。これはガラスビード化により表面の物理的な影響 (不均一化等) を低減できたため、難しいとされる  $\text{SiO}_2$ 濃度の測定値がより正確に得られたものと推察される。しかし、塩基度の正確度については 0.31 と加圧成形の結果と同じであった。これは塩基度が極端に高いばいじん 1 検体において、ガラスビードサンプルに対する  $\text{SiO}_2$ 濃度の分析値が極めて低くなり、塩基度の正確度が劇的に低下したことが原因である。また、これは、このような検体の分析には今後注意が必要であることも示唆している。

一方、加熱処理を伴うガラスビード化では、飛灰の処理前後で重量減少が確認された。そこで熱重量・質量分析を行ったところ、揮発成分として脱水及び脱炭酸に由来する  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  に加えて  $\text{Cl}$  が検出された。灰溶融時においては  $\text{Cl}$  濃度も重要なパラメーターとなるため、 $\text{Cl}$  濃度を正確に測定する方法を検討する必要がある。

#### 4. まとめ

中間貯蔵施設の仮設灰処理施設において、除染廃棄物等の熱処理残さに添加剤を加えて最適溶融組成に調整して処理するため、XRF を用いて熱処理残さの元素組成を迅速かつ正確に把握するための検討を行い、以下のことが分かった。

- ・加圧成形した試料をマッチングライブラリによる補正を行った FP 法で定量すると、 $\text{SiO}_2$ 濃度について化学分析値との誤差を小さくさせ、塩基度の正確度を向上させることができた。

- ・前処理としてガラスビード化を行うことで、 $\text{Si}$  のような軽元素でも化学分析値との誤差を小さくさせ、正確度の高い結果を得ることができる。

ただし、塩基度が極端に高いばいじん試料に対する分析値は誤差がかなり高くなる可能性について留意する必要がある。また、 $\text{Cl}$  は加熱により揮発するため正確に濃度を測定する方法を検討する必要がある。

#### 謝辞

本研究は、中間貯蔵・環境安全事業株式会社が環境省より受託した「平成 28 年度中間貯蔵施設の管理等に関する業務」及び「平成 29 年度中間貯蔵施設の管理等に関する業務」の成果の一部である。

#### 参考文献

- 1) 倉持ら、除染廃棄物等焼却飛灰に対する灰溶融の基礎的検討、第 7 回環境放射能除染学会予稿集, 38 (2018)
- 2) 高岡ら、ごみ焼却飛灰中元素の定量に関する蛍光 X 線分析法の適用性、廃棄物学会論文誌, vol. 11, No. 6, 333-342 (2000)

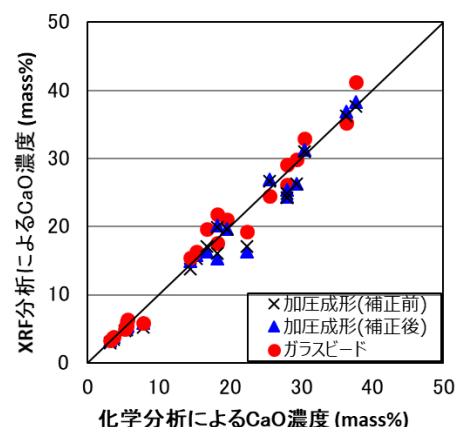


図 2  $\text{CaO}$  に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較

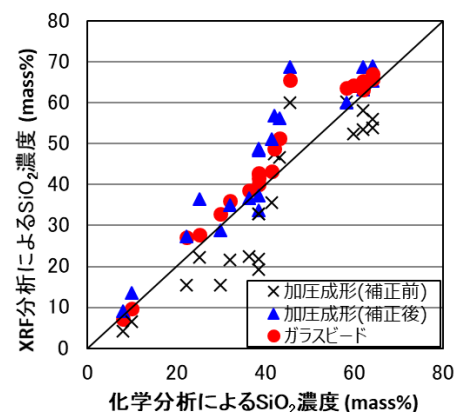


図 3  $\text{SiO}_2$  に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較

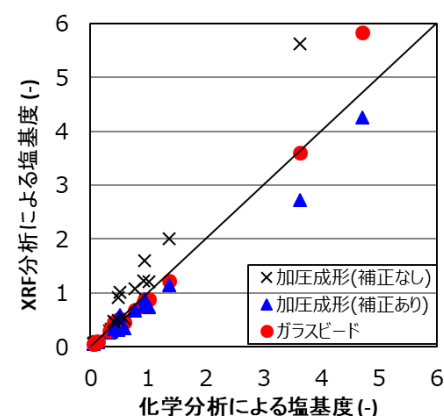


図 4 塩基度に対する XRF 分析値 (WDX) と化学分析値との比較

## 24 年間保管した薬剤処理飛灰からの重金属の溶出挙動

(正) 水谷聡<sup>1)</sup>, ○ (学) 正木祥太<sup>1)</sup>, (正) 貫上佳則<sup>1)</sup>, (正) 酒井伸一<sup>2)</sup>

1) 大阪市立大学 2) 京都大学

## 1. 背景と目的

わが国では、ばいじんの処理方法として薬剤処理が広く用いられているが長期的な安定化効果は分かっていない。本研究では、薬剤処理飛灰の長期的な安定化の状態を把握する為に、24年前に採取した飛灰とそれを無機系の薬剤とキレート薬剤とでそれぞれ安定化処理した薬剤処理物に対して昭和48年環境庁告示第13号で定められる溶出試験（以下、環告13号法）とpH依存性試験を行い、過去の試験結果と比較した。

## 2. 実験試料

本研究で用いた試料は24年前に採取され、国内の複数の薬剤メーカーによってそれぞれ不溶化処理されて溶出挙動を検討されていたものである<sup>1)</sup>。その試料の一部がビニール袋に入れられて、直射日光の当たらない倉庫内に保管されており、今回、その試料に対して実験を行った。実験試料は、未処理の焼却飛灰の名称をS1, S2, S3, および、その各飛灰を3種類の薬剤（無機系薬剤B, キレート薬剤G, キレート薬剤H）で処理した処理物であり、飛灰名と薬剤の記号を組み合わせでS1・Bのように記述している。次に本研究で行った王水を用いた加熱分解による試料中の金属含有量を表1に示す。

表1 全含有量 (mg/kg)

飛灰	排ガス処理	Ca	Pb	Cd
S1	乾式	192,000	1,696	122
S2	半乾式	371,300	1,850	190
S3	湿式	137,000	4,680	265

## 3. 実験方法

環告13号法とpH依存性試験を行った。環告13号法は、250mLのポリ容器に試料10 gと蒸留水100mLを加えて、振とう幅4～5 cm, 200回/分で6時間振とうした。振とう後、3000 rpmで20分間、遠心分離を行った後、上澄み部分のpHを測定した。得られた上澄み液を24年前に合わせて孔径1.0 μmのガラス繊維濾紙（ADVANTEC GA100）を用いて吸引濾過した。濾液に濃硝酸を滴下してpHを2.0以下に調整した後、ICP発光分光分析装置（SHIMADZU ナノテクノロジー製 VISTA-MPX）で検液中の金属濃度を分析した。なお、24年前は試料50 g, 蒸留水500 mLで行ったほか、濾紙の型番と分析測定装置の名称は不明である。

pH依存性試験については、250mLのポリ容器に処理飛灰10 gと100 mLの蒸留水、pH調整のために硝酸もしくは水酸化ナトリウムを加え、L/S=10にして混合し振とう幅4～5 cm, 200回/分で6時間振とうした。振とう後、3000 rpmで20分間遠心分離を行い、上澄み部分のpHを測定した。得られた上澄み液を孔径0.45 μmのメンブランフィルター（ADVANTEC A100A047A）で吸引濾過した濾液を検液とした。以上を並行して8バッチ行い、硝酸または水酸化ナトリウムの添加量を調整することで、溶媒のpHが4～12の8段階の試料を作成した。ろ液のうち目的pHに達したものについて濃硝酸を滴下してpH2.0以下に調整し、同じくICP-OESで検液中の金属濃度を分析した。なお、24年前は振とう中にHNO<sub>3</sub>もしくはNaOHの滴下を継続しながらpHを一定に保ち続ける連続調整式を行ったとのことであるが、正確な液固比が確認できなかった。また濾紙の型番と分析測定装置の名称も不明である。

## 4. 結果と考察

## 4.1 蒸留水への溶出濃度の変化

環告13号法での溶出液のpHと、PbとCdの溶出濃度を24年前と今回を比較する形で表2に示す。全ての飛灰および処理物でpHの低下がみられた。保管していたビニール袋が破れていたり、密閉容器が劣化していたりしていたことが確認されたため、空気中のCO<sub>2</sub>によって中和されたのではないかと考えられた。

金属の溶出濃度は、未処理の飛灰では

表2 環告13号法の結果の比較（左：24年前、右：今回）

試料	S1		S1-B		S1-G		S1-H	
pH	12.6	11.7	9.9	8.8	12.7	10.2	11.1	9.8
Pb	17.5	ND	ND	ND	0.27	ND	ND	ND
Cd	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
試料	S2		S2-B		S2-G		S2-H	
pH	12.5	9.3	11.4	7.8	12.5	12.3	12.9	12.4
Pb	26.8	ND	ND	ND	0.24	0.55	0.12	ND
Cd	ND	0.29	ND	0.08	ND	ND	ND	ND
試料	S3		S3-B		S3-G		S3-H	
pH	9.9	6.9	10.1	8.1	9.9	8.2	10.1	8.6
Pb	4.70	3.34	ND	ND	0.21	ND	ND	ND
Cd	17.8	14.6	ND	0.58	0.03	1.63	0.02	0.60

単位：pHは単位なし、CdとPbはmg/L

【連絡先】〒558-8585 大阪市住吉区杉本 3-3-138 大阪市立大学大学院工学研究科

水谷聡 Tel : 06-6605-2727 e-mail : miz@eng.osaka-cu.ac.jp

【キーワード】焼却飛灰、キレート薬剤、無機系薬剤、pH 依存性試験

Pbはいずれも溶出濃度が低下していたが、CdはS2では増加していた。また処理物を見ると、Pbの溶出濃度は1試料（S2-G）を除いて低下していたが、Cdは増加している試料が多く、特に飛灰S3を処理した処理物では、いずれも埋立判定基準（0.3 mg/L）を超える溶出が見られた。

## 4.2 pH 依存性曲線の変化

pH依存性試験によって得られた溶出液のpHと溶出濃度の関係を比較して図1に示す。S1-GとS3の処理物については24年前のデータが確認できなかったため、ここではS1-BとS1-H、S2-BとS2-Hの結果のみを示している。またS1-BとS1-Hについては24年前のデータ<sup>2)</sup>は処理物からの溶出量(mg/kg)で表示していたため、今回の試験結果の溶出濃度(mg/L)を溶出量(mg/kg)に換算して表示した。一方S2-B、S2-Hについては、3.2で述べたように24年前のpH依存性試験でのpH調整剤を含めた正確な液固比が不明で、値が溶出濃度(mg/L)のみで表記されていたため、合わせて濃度で表示した。図中の破線は埋立基準地に該当する。

いずれもアルカリ条件下での安定化効果はほぼ維持されていた。S1については、無機系薬剤（S1-B）ではPb、Cdともに一部でやや高濃度の溶出が見られたものの、ほぼ同じ程度の溶出濃度を示した。一方、キレート剤（S1-H）は、Pbは酸性側でやや高く、またCdはpH7～4の中性から酸性側で

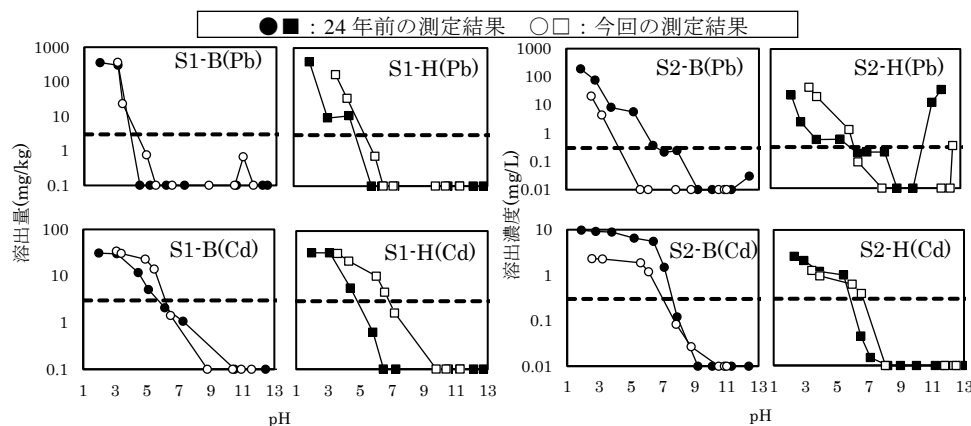


図1 pH 依存性試験の結果

高い溶出濃度が見られた。S2については、無機系薬剤（S2-B）では、PbはpH9～5の広い範囲で不検出となり、鉱物学的な安定化が進んでいることが示唆された。またCdについても酸性側で溶出濃度が低下していた、一方キレート剤（S2-H）はPbについては酸性側では溶出濃度が増加していたがアルカリ側ではかなり低下しており、中性～アルカリ性条件下での安定度は増していた。Cdについては、24年前と今回とで、ほとんど違いが見られなかった。

## 4.3 試料の酸中和容量（ANC）と滴定曲線の変化

酸中和容量（ANC：acid neutralizing capacity）とは、各試料が酸に接触したときのpHの緩衝能力であり、pH依存性試験の際に目標pHにするために添加した硝酸によるH<sup>+</sup>の当量(mol = eq)を、試料1 gあたりに算出した値(meq/g)である。このANCを横軸に、振とう後の最終的なpHを縦軸にとったpH滴定曲線を図2に示した。ANCが0 meq/gであるときのpHが環告13号法により得られたpHと等しい。S1の処理物についてはどちらの薬剤でも24年前とほぼ同じであった。一方S2の処理飛灰は、24年前にはかなり高い緩衝能力を示していたが、24年間で大きく低下していた。すなわち、S2については以前と比べて酸と接触したときにpHが低下しやすくなっていることを意味しており、pH依存性曲線はほぼ同じだったとしても、pHが下がった時の溶出挙動により注意が必要であると考えられる。

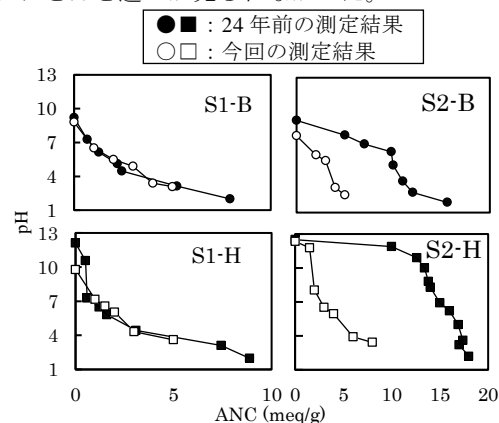


図2 処理飛灰の緩衝能力

## 5. 結論

本研究の主な結果を以下に列挙する。

- ・13号法では、いずれもpHの低下が見られた。また、Cdの溶出濃度が高くなった試料が散見された。
- ・PbとCdのpH依存性曲線は過去の試料と比較的よく似た傾向を示し、特にアルカリ側での安定化効果は維持されていた。無機系薬剤処理物では酸性側で安定化が進んでいる例が見られた。一方、キレート処理物の一部で、酸性側での溶出濃度が増加している例が見られた。
- ・ANCが非常に高かった処理物で、ANCが大きく低下している例が見られた。このことから、pHが低下した時の溶出挙動に注意する必要性が確認された。

【参考文献】1) 大阪湾広域臨海環境整備センター，平成6年度環境保全対策調査報告書，平成7年3月

2) Satoshi Mizutani, Hans A. van der Sloot, Shin-ichi Sakai, Evaluation of gas cleaning residues from MSWI with chemical agents. *Waste Management* 20 233-240 (2000)



## 固相抽出法/全反射蛍光 X 線分析法による都市ごみ焼却飛灰溶出液中の Pb および Cd の分析

○ (正) 松田 渉<sup>1)</sup>、高橋 朋基<sup>2)</sup>、萩原 健太<sup>3)</sup>、(正) 小池 裕也<sup>3)</sup>、高原 晃里<sup>1)</sup>、大淵 敦司<sup>1)</sup>、  
池田 智<sup>1)</sup>、倉岡 正次<sup>1)</sup>  
1) (株) リガク、2) 明治大学大学院理工学研究科、3) 明治大学理工学部

## 1. はじめに

全反射蛍光 X 線分析(TXRF)法は、試料に対し極めて浅い角度で X 線を入射することにより、試料表面元素を高感度に分析する手法である。10  $\mu$ L 程度の液体試料を石英ガラスなどの基板に滴下・乾燥させて測定することで、液体試料中の ppm ~ ppb レベルの Al ~ U を分析できる。液体試料中の元素を簡便に分析できる手法として、河川水や工場排水などの環境分野や、飲料水やワインなどの食品分野での分析が近年報告されている<sup>1-4)</sup>。我々は廃棄物の有害元素分析への TXRF 法の適用を検討しており、これまでに廃水や焼却飛灰の溶出試験液中に含まれる Cr、As、Cd、Pb について、内標準法による定量分析が可能であることを示した<sup>5-6)</sup>。しかし、試料液体の乾燥残渣を測定する TXRF 法では、高濃度のマトリックス成分が含まれる場合、残渣量が多くなるためスペクトルのバックグラウンドが高くなり、検出下限が悪化することが課題であった。マトリックス成分を迅速・簡便に除去できる方法として、海水中の Ca 等を除去するのにキレート吸着剤による固相抽出法が知られている<sup>7-8)</sup>。そこで、廃水認証標準物質中のアルカリ、アルカリ土類金属等のマトリックス成分を固相抽出法により除去し、TXRF スペクトルに与える効果を確認した。また、環境告示第 13 号試験<sup>9)</sup>に基づく溶出試験法により得られた焼却飛灰溶出液を固相抽出法で前処理し、TXRF スペクトルの比較や分析精度を評価した。

## 2. 実験

SCP SCIENCE 製廃水認証標準物質 140-025-038 原液には、約 6000 ppm の Na、Mg、K、Ca のアルカリ、アルカリ土類金属成分と各 10 ppm 程度の金属元素が多種含まれている。固相抽出法によりアルカリ、アルカリ土類金属等のマトリックスの分離と Pb、Cd 等の有害元素の濃縮を行った。固相抽出カラムには、GL サイエンス製 InertSep mini ME-2 を用いた。2 M HNO<sub>3</sub> 5 mL および純水 20 mL、pH 5 に調整した 0.1 M 酢酸アンモニウム溶液を順に通液しコンディショニングした。そして、pH 5 に調整した試料溶液 5 mL を通液させ、Pb や Cd をカラム吸着させた。カラムに残存している Ca 等のマトリックスイオンは純水 5 mL を通液し、除去を行った。カラムに吸着された Pb と Cd は 2 M HNO<sub>3</sub> 5 mL を通液し溶離した。この溶液を分析試料とした。

次に、分析試料に Ga、Ag の内標準液(各 10 ppm)を添加した。マイクロピペットにより 10  $\mu$ L 採取し、シリコンコーティングを施した Si ウェハまたは石英ガラス上に滴下後、真空試料乾燥機(リガク製ウルトラドライ)で 10 分間乾燥した。乾燥後、全反射蛍光 X 線分析に供した。装置にはリガク製卓上型全反射蛍光 X 線分析装置 NANO HUNTER II を用いた。X 線管球には Mo ターゲットを使用し、検出器にはシリコンドリフト半導体検出器(SDD)を使用している。測定条件は X 線出力を 600 W(50 kV-12 mA)、入射角度を 0.03°、測定時間を 900 秒とした。

## 3. 結果と考察

廃水認証標準物質を固相抽出処理した前後の試料作製時の乾燥残渣の様子を Fig. 1 に示す。固相抽出処理前の乾燥残渣は、塩の析出が多く、高く盛り上がっている。一方、固相抽出処理後の乾燥残渣は、塩の析出が減少し、薄い形状を作製できた。固相抽出処理前後の TXRF スペクトルを Fig. 2 に示す。分析に用いた TXRF 分析装置は、Mo 管球から発生する X 線に含まれる Mo-K $\alpha$  線(17.4 keV)と高エネルギー線(約 30 keV)を、多層膜ミラーを用いて同時に分光し試料に照射している。Mo-K $\alpha$  線より低エネルギー範囲を左図に、高エネルギー線励起による Cd のスペクトル範囲を右図に分けて示した。それぞれのエネルギー範囲

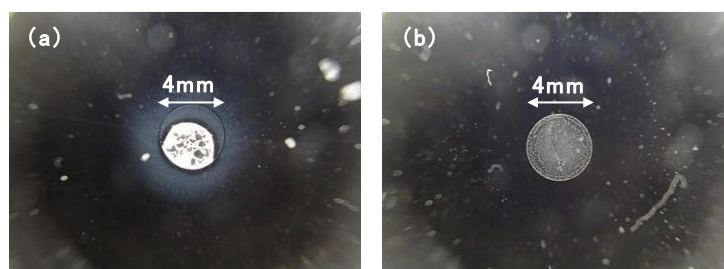


Fig. 1 Photograph of dry residue of SCP SCIENCE 140-025-038 (waste water) pipetted on quartz glass carrier  
(a): before using solid phase extraction (b): after using solid phase extraction

【連絡先】〒569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8 (株)リガク X 線機器事業部 SBU WDX 大阪分析センター  
松田 渉 Tel:072-693-7991 FAX: 072-696-8066 e-mail: w-matuda@rigaku.co.jp  
【キーワード】都市ごみ焼却飛灰、重金属、全反射型蛍光 X 線分析、固相抽出法

に検出されている Ga および Ag のピークは、添加した内標準によるものである。これらの内標準元素と分析元素の蛍光 X 線強度比から、内標準元素と分析元素と相対的な感度比（相対感度係数）を用いて定量分析（内標準法）を行った<sup>4)</sup>。Fig. 2 の左図において、固相抽出前のスペクトルには、高濃度（数千 ppm）の K と Ca が検出された。固相抽出後の分析試料液では、K および Ca のピークは著しく減少し、濃度が 1 ppm 以下に低下したことから、固相抽出により K および Ca を分離できたと考えられる。また Pb の濃度は固相抽出前後でほとんど変化せず、検出下限値の改善が見られた。Fig. 2 の右図の高エネルギー範囲のスペクトルは固相抽出前には非常に高いバックグラウンドを示している。これは、Na、Mg、K、Ca などの軽元素マトリックスの乾燥残渣は励起 X 線の散乱線強度やバックグラウンド強度を増加させるが、その影響は励起 X 線が高エネルギーであるほど大きくなるためであると考えられる。しかし固相抽出法を用いた分離濃縮操作によりマトリックス成分を除去することで励起線の散乱が減少し、バックグラウンドの低い良好なスペクトルが得られ、Cd についても同様に検出下限値が改善できた。これらの結果より、マトリックス成分が多量に存在する場合でも、固相抽出処理を行うことで検出下限値の向上を図ることが可能である。発表では焼却飛灰溶出液に対して固相抽出法を適用した結果、TXRF の測定条件の検討や定量誤差についても述べる。

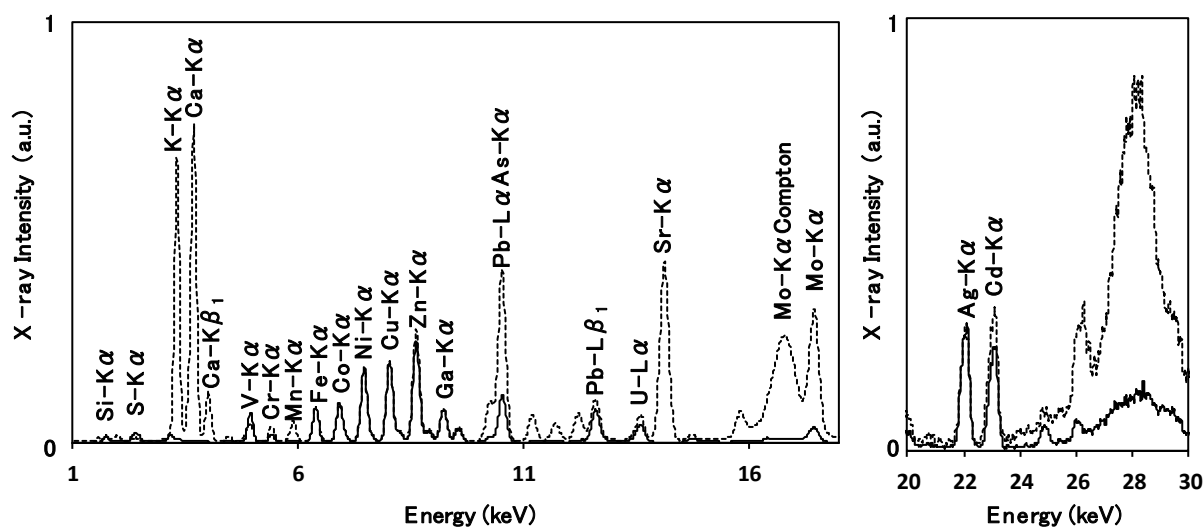


Fig.2 TXRF spectra of SCP SCIENCE 140-025-038 (waste water)

broken line : before using solid phase extraction solid line : after using solid phase extraction

廃水や廃棄物からの溶出液などは、発生過程により様々なマトリックス成分を含み、さらにそのマトリックス成分の濃度範囲も異なる。これらマトリックス成分を固相抽出法で除去することで、TXRF 法による Pb および Cd の分析感度を向上できた。TXRF 法はガスなどのユーティリティが必要なく、また検量線を作成する必要がなく定量分析が可能であり、簡便な分析手法として廃棄物試料への適用が期待される。

#### 4. 参考文献

- 1) M. L. López, S. A. Ceppi, M. I. Asar, R. E. Bürgesser, E. E. Ávila, *Spectrochimica Acta Part B*, **113**, 100-105 (2015).
- 2) H. Navaro, L. Bennun, L. M. Marcó, *Applied Physics A*, **118**, 1495-1500 (2015).
- 3) M. Evertz, C. Lürenbaum, B. Vortmann, M. Winter, S. Nowak, *Spectrochimica Acta Part B*, **112**, 34-39 (2015).
- 4) 高原晃里, *リガクジャーナル*, **49**, 33-36 (2018).
- 5) A. Ohbuchi, W. Matsuda, H. Takahara, S. Ikeda, K. Fujii, Y. Koike, *Advances in X-ray analysis* (in press).
- 6) 松田渉, 大淵敦司, 水沼丈也, 笠利実希, 高原晃里, 池田智, 小池裕也, 森山孝男, 廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, **29**, E2-6 (2018).
- 7) 経遠篤, 鈴木美誠, 古庄義明, 古田直紀, *BUNSEKI KAGAKU*, **58**, 623-631 (2009).
- 8) 宗林由樹, Mochamad Lutfi Firdaus, 中塚清次, 南知晴, 則末和宏, *Biomed Res Trace Elements*, **18**, 319-327 (2007).
- 9) 酒井伸一, 貴田晶子監修; “廃棄物関連試料の分析マニュアル”, pp. 31-41, pp. 59-70 (2015), 廃棄物資源循環学会, 東京.

## 酸化チタンナノ材料の管状炉燃焼試験における挙動

○(正)山本貴士<sup>1)</sup>、高田恭子<sup>1)</sup>

1) (国研)国立環境研究所

## 1. はじめに

ナノ材料は工業的に製造されるナノスケール(1~100 nm)の物質やそれらの構造体である。近年、様々な種類・用途のナノ材料の製造・使用が拡大しており、国内の年間使用量が 1,000 トンを超えるものもある<sup>1)</sup>。ナノ材料の作業環境や一般環境への放出に関して、製造過程では対策が取られているが、使用や廃棄過程では知見収集が進められている段階にある。我々は廃棄過程でのナノ材料の排出挙動について、その計測手法開発も含めて研究を行っており、国内におけるナノ材料の製造や使用、廃棄の状況や生体影響等について調査し、以前本学会で報告したところである<sup>2)</sup>。今回、酸化チタンナノ材料の焼却過程における挙動について、管状炉燃焼試験により検討した結果を報告する。

## 2. 方法

## 2.1 試料

ナノ材料として酸化チタン(IV) (和光純薬、粒径 80 nm)を使用した。また、模擬廃棄物としてごみ固形燃料(RDF)を風乾後に粉碎したものを使用した。

## 2.2 燃焼試験

石英製試料ボート上に模擬廃棄物を 200 mg、ナノ材料を 2 mg (1%)または 20 mg (10%)載せ、石英製管状炉(内径 38 mm×長さ 600 mm、加熱部位の長さ 320 mm)内に挿入した。これに空気を 2 L/分の流速で供給し、電気炉(石塚製作所 IDK-A)により管状炉を 750℃または 850℃に加熱して燃焼させた。燃焼時間は 20 分とした。燃焼ガスは、吸収液として精製水 200 mL を入れたものと空のもの 2 連のインピンジャーと、セルロースエステル製メンブレンろ紙(ミリポア、直径 47 mm、孔径 0.8 μm)により捕集した。試験後、残渣と吸収液、ろ紙について、チタンの定量分析とナノ粒子の電子顕微鏡による観察を行った。燃焼試験の条件について、表 1 に示した。

表 1 燃焼試験条件一覧

ケース	燃焼温度 (°C)	RDF (mg)	酸化チタン (mg)	残渣 (mg)	吸収液 (g)
Ti-非加熱	加熱せず	200	20.1	218.6	272
Ti-750-1	750	200	2.4	21.5	319
Ti-750-10	750	200	20.7	33.3	316
Ti-850-1	850	200	2.3	18.3	319
Ti-850-10	850	200	20.5	35.7	271

## 2.3 チタンの定量

残渣中のチタンは、残渣の一部を分取してポリスチレンと混合して試料カップに充填し、蛍光 X 線測定装置(リガク Supermini 200)により測定し、FP 法により定量した。吸収液中のチタンは、硝酸酸性とした後に ICP-MS (アジレント Model 7500CX)により定量した。

## 2.4 残渣中ナノ粒子の電子顕微鏡による観察

残渣の一部を分取して 0.1 mol/L 塩酸中に超音波分散し、ポリカーボネート製ろ紙(アドバンテック、直径 47 mm、孔径 0.1 μm)でろ過した。ろ紙の小片を切り出してコロジオン支持膜付ニッケル製 TEM メッシュ(直径 2 mm、目開きサイズ 80 μm)に載せ、カーボン蒸着を施した後にクロロホルムでろ材を溶解し、透過型電子顕微鏡(JEOL JEM-2010/JED-2300T)により観察した。

## 3. 結果

## 3.1 チタンの物質収支

酸化チタンを 1%添加したケースと 10%添加したケースで酸化チタン重量の差分は約 18 mg であり、残渣重量の差

【連絡先】〒305-8506 茨城県つくば市小野川 16-2 (国研)国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター  
山本 貴士 Tel: 029-850-2547 FAX: 029-850-2269 e-mail: tyama@nies.go.jp

【キーワード】ナノ材料、酸化チタン、燃焼、電子顕微鏡

分は 11.8 mg (750℃)または 17.4 mg (850℃)であった。残渣重量の差分は酸化チタン重量の差分でほぼ説明できることから、今回の試験系では酸化チタンナノ材料は残渣に残留し、燃焼排ガスに移行はしなかったと考えられた。実際、吸収液の分析ではチタンは検出されなかった(検出下限 0.2 µg/L)。Vejerano らは複数のナノ材料の燃焼試験を行っており、酸化チタンナノ材料(粒径 25 nm)についてほとんどは残渣に移行するとしている<sup>3)</sup>。但し、残渣の XRF 分析では、酸化チタンの含有率は 23.2% (Ti-750-10)または 29.4% (Ti-850-10)と残渣重量の差分に比べて相当に過小であった。これは残渣の量が XRF 分析に十分でなかった事によると考えられ、今後全分解と ICP-MS によりチタンの再分析を行い、チタンの収支をより詳細に確認する予定である。

### 3.2 残渣中ナノ粒子の電子顕微鏡による観察

残渣の溶出物について透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した結果を図 1 に示す。750℃で処理したケースと 850℃で処理したケースで、酸化チタンナノ粒子は凝集体として観察された。凝集体のエネルギー分散 X 線分析において模擬廃棄物由来とみられるカルシウムが検出されたが、凝集体の表面にカルシウム化合物が皮膜状に成長したもので、ナノ粒子や凝集体自体の化学組成に変化は起きていないと考えられた。処理温度の違いによる凝集傾向の違いは特に確認できず、一般廃棄物が通常焼却される温度ではナノ粒子の構造が著しく変化する可能性は小さいと思われた。今後、吸収液やろ紙等、燃焼排ガス捕集物の電子顕微鏡による観察を進める予定である。

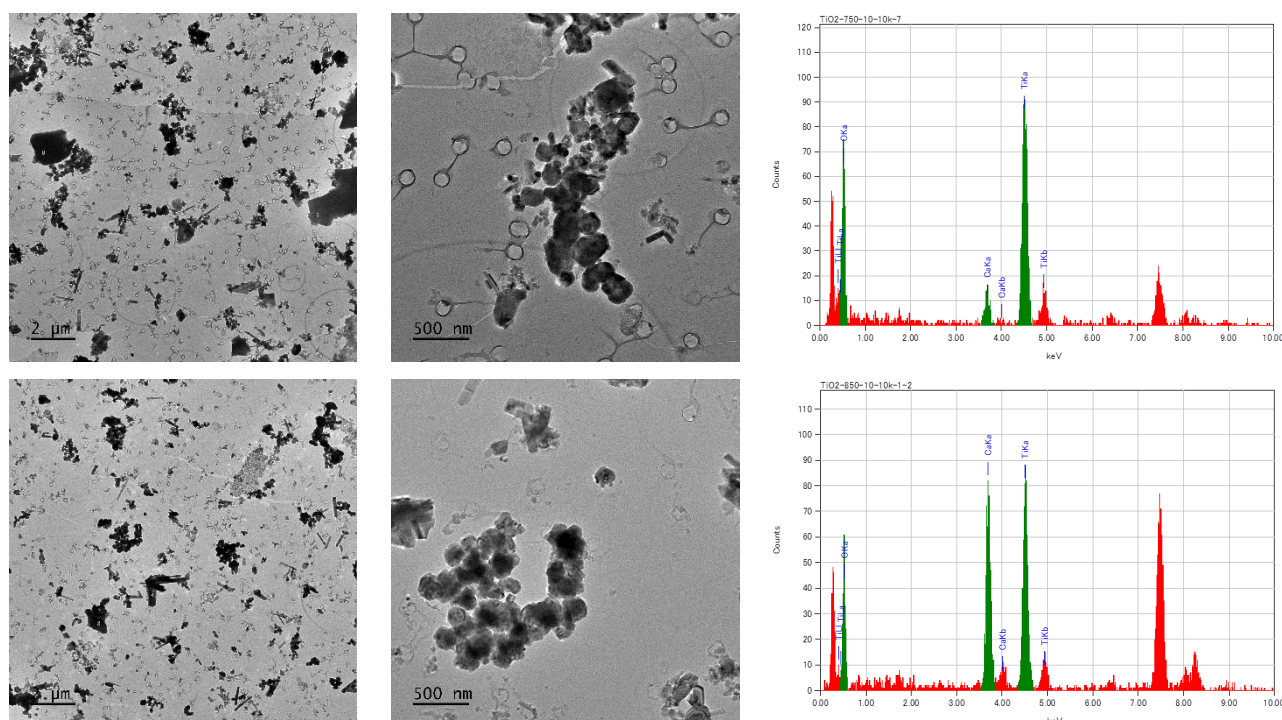


図 1 残渣溶出物の TEM 画像及びエネルギー分散 X 線スペクトル

上段は Ti-750-10 の残渣溶出物。左から 2,000 倍、10,000 倍、エネルギー分散 X 線スペクトル。下段は Ti-850-10 の残渣溶出物。左から 2,000 倍、10,000 倍、エネルギー分散 X 線スペクトル。

## 4. まとめ

酸化チタンナノ材料を 1%または 10%の濃度となるように模擬廃棄物に添加した試料を管状炉中で 750℃または 850℃で燃焼した。酸化チタンは燃焼残渣中に残存し、燃焼排ガス中にはほとんど移行しなかった。電子顕微鏡による残渣の観察では、酸化チタンは凝集体として存在し、処理温度と凝集傾向の関係は特に確認できなかった。

## 謝辞

燃焼試験の実施にあたっては株式会社環境管理センターにご協力頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

## 【参考文献】

1) 環境省 (2008) 工業用ナノ材料に関する環境影響防止ガイドライン、2) 山本ら(2017) 第 28 回廃棄物資源循環学会研究発表会発表論文集、3) Vejerano et al. (2014) Environ. Sci. Nano, 1, 133-145