



JAEA-Conf

2006-007



JP0650508

## 「環境保全ワークショップ—きれいな 地球を未来に—」論文集

2006年1月27日、高崎量子応用研究所

Proceeding of the Workshop on Environmental Conservation Technology  
-Beautiful Earth for Future-

January 27, 2006, Takasaki Advanced Radiation Research Institute

(編) 小嶋 拓治

(Eds) Takuji KOJIMA

量子ビーム応用研究部門  
有害有機化合物除去技術研究グループ

Organic Pollutant Removal Technology Group  
Quantum Beam Science Directorate

June 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-CONF-508

本レポートは日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。

本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。

なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp/index.shtml>)  
より発信されています。このほか財団法人原子力弘済会資料センター\*では実費による複写頒布を行つ  
ております。

〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4

日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課

電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920

\* 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2 番地 4 日本原子力研究開発機構内

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency

Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to

Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department,

Japan Atomic Energy Agency

2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan

Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5901

© Japan Atomic Energy Agency, 2006

「環境保全ワークショップーきれいな地球を未来にー」論文集  
2006年1月27日、高崎量子応用研究所

日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 環境・産業応用研究開発ユニット  
(編) 小嶋 拓治

(2006年5月16日受理)

多くの研究機関や民間企業において、環境保全・浄化技術に関わる研究開発が活発に進められている。こうした中で、放射線の利用技術は、従来技術では対応できない極微量の汚染物質の除去・無害化を可能とする技術の一つとして大きな期待が寄せられている。このため、量子ビーム応用研究の中核を担っている原子力機構において、環境保全の研究・技術開発の現状を俯瞰しつつその方向性を見出すことを目的として、「環境保全ワークショップーきれいな地球を未来にー」が開催された。本論文集は、法規制、放射線による環境浄化材料の創製及び放射線照射利用による分解除去技術を基調としてワークショップでなされた、環境保全に関わる材料創製、浄化技術、分析技術、ニーズと応用などの講演の要旨をまとめたものである。

Proceeding of the Workshop on Environmental Conservation Technology

-Beautiful Earth for Future-

January 27, 2006, Takasaki Advanced Radiation Research Institute

(Ed.) Takuji KOJIMA

Environment and Industrial Materials Research Division

Quantum Beam Science Directorate

Japan Atomic Energy Agency

Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received May 16, 2006)

The R & D on environmental conservation/purification technologies is energetically carried out in many research institutes and industries in parallel with that on monitoring technology to search pollution level. The application of ionizing radiations is among the prosperous ones to enable us to remove/purify pollutants even at extremely low concentration which is not covered by conventional technologies. The JAEA, a research core for application of quantum beams, organized 'The workshop on environmental conservation technology --- Beautiful earth for future---', to seek the direction of future research measures reviewing the present status of R & Ds on environmental conservation. This proceeding summarizes the presentation on material development, purification technologies, and analysis technologies, needs and application, to provide discussion on future environmental conservation measures, on the basis of pollutant regulation, developments of purification materials and decomposition/removal technology using ionizing radiations.

Keywords: Workshop, R & D, Environmental Conservation, Purification, Monitoring, Pollution, Ionizing Radiations, Pollutants, Material Development, Regulation

## 目次

1. 緒言 .....	1
2. 講演論文 .....	3
2.1 基調講演 .....	3
2.1.1 環境保全に関する法規制の現状(林 治稔) .....	5
2.1.2 放射線によるモノづくり:金属捕集材および生分解性材料(玉田正男) .....	9
2.1.3 放射線照射による環境浄化技術(小嶋拓治) .....	14
2.2 特別講演 .....	19
2.2.1 地球を守る環境対策技術(小島 昭) .....	21
2.3 新処理技術 .....	25
2.3.1 金属捕集材を用いたホタテのウロの有効利用法の開発(中居久明 他) .....	27
2.3.2 植物による汚染土壤の浄化(佐藤 健・松古浩樹 他) .....	31
2.3.3 UV を用いた脱臭技術(木下 忍) .....	35
2.3.4 プラズマ放電を利用した環境保全技術(水野 彰) .....	39
2.4 基盤技術・ニーズ .....	45
2.4.1 微量環境汚染物質の分析について(星 正敏) .....	47
2.4.2 極微量汚染物質の分析のための高選択的濃縮材料(長縄弘親) .....	51
2.4.3 坑水中のラジウム除去方法(長沼政喜 他) .....	55
2.4.4 環境に調和した地域産業創出プロジェクト(上石洋一) .....	59
付録1 プログラム .....	61

## Contents

1.Preface .....	1
2.Papers .....	3
2.1 Plenary talk .....	3
2.1.1 Present status of regulation on environmental conservation (H.Hayashi) .....	5
2.1.2 Radiation processing of polymer: Metal adsorbent and bio-degradable materials (M.Tamada) ..	9
2.1.3 Environmental purification technology using ionizing radiation (T.Kojima).....	14
2.2 Invited talk .....	19
2.2.1 Environmental technology for conservation of earth (A.Kojima) .....	21
2.3 New technology .....	25
2.3.1 Development of effective usage of mid-gut gland in scallops using metal adsorbent (H.Nakai et al.) .....	27
2.3.2 Purification of polluted clay using plants (K.Satou,H.Matsufuru et al.) .....	31
2.3.3 Deodorant technology using Ultra-violet light (S.Kinoshita) .....	35
2.3.4 Environmental conservation technology using plasma-discharge (A.Mizuno) .....	39
2.4 Fundamental technology and needs .....	45
2.4.1 Present status of analysis of a trace pollutant (M.Hoshi) .....	47
2.4.2 High-discriminating condensation material for analysis of a trace pollutants (H.Naganawa) ..	51
2.4.3 Removal of Radium in mining water (M.Naganuma et al.) .....	55
2.4.4 Project on development of regional industry harmonizing to environment (Y.Kamiishi) .....	59
Appendix 1 Program .....	61

## 1. 緒言

火力発電所、ごみ焼却施設から排出される燃焼排煙、化学工場の換気ガスなどに含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物、ダイオキシン類、揮発性有機化合物、あるいは廃水に含まれる重金属類などは、環境に拡散して酸性雨、地球の温暖化、水環境汚染などの地球環境の破壊を引き起こすだけでなく、それらがもつ発ガン性や内分泌搅乱効果などが人の健康や生態系に及ぼす悪影響が危惧されている。このような環境問題への取り組みとして、環境の状態をモニターする技術とともに環境を保全・改善する対策技術の開発の重要性は増してきており、多くの研究機関や民間企業において精力的な研究・技術開発が進められている。こうした研究開発の中で、従来技術では対応できない極微量の汚染物質の除去・無害化を可能とする放射線の利用に対して大きな期待が寄せられている。このため、量子ビーム応用研究の中核を担っている原子力機構において、環境保全の研究・技術開発の現状を俯瞰しつつその方向性を見出すことを目的として「環境保全ワークショップ—きれいな地球を未来に—」が開催された。

本ワークショップは、平成 18 年 1 月 27 日(金)高崎量子応用研究所ベンチャーハウス会議室において、日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門及び高崎量子応用研究所の主催、日本イオン交換学会、日本化学会、日本環境化学会、日本原子力学会、日本高分子学会、日本放射線化学会、日本水環境学会の協賛、群馬県の後援で行われ、原子力機構内外から 68 名が参加した。まず、基調講演として、「環境保全に関する法規制の現状」、「放射線によるモノづくり：金属捕集材および生分解性材料」、「放射線照射による環境浄化技術」の 3 件の発表があった。続いて、特別講演として、「地球を守る環境対策技術」の発表があった。新処理技術のセッションでは、「金属捕集材を用いたホタテのウロの有効利用法の開発」、「植物による汚染土壌の浄化」、「UV を用いた脱臭技術」及び「プラズマ放電を利用した環境保全技術」の 4 件、基盤技術・ニーズのセッションでは、「微量環境汚染物質の分析の現状」、「極微量汚染物質の分析のための高選択的濃縮材料」、「坑水中のラジウム除去方法」及び「環境に調和した地域産業創出プロジェクト」の 4 件の発表があった。

最後の総合討論では、原子力機構所属の講演者 3 氏をパネラーとして、地域における産学官の連携の推進方策、及び技術開発における経済性評価の重要性とコスト低減化への方策などについてフロアを交えた議論を行い、原子力機構における研究推進の方向性に関する意見等の集約が行われた。

This is a blank page.

## 2. 講演論文

### 2.1 基調講演

This is a blank page.

### 2.1.1 環境保全に関する法規制の現状

群馬県環境保全課  
林 治稔

#### 1 環境関係法体系（別紙1）

環境保全の推進には所管機関の連携により、総合的な環境行政の推進が必要である。

#### 2 環境白書（平成17年度）

- ・国：温暖化－“人”と“しくみ”づくりで築く新時代
- ・群馬県：環境の世紀の実現に向けて  
群馬県の環境施策体系について（別紙2）
- ・環境行政の主要課題の一つは、地球温暖化対策である。
- ・水源県としての水環境保全対策である。

#### 3 環境保全の規制と課題

##### （1）自然環境

- ①地球温暖化：京都議定書（別紙3）
- ②群馬県地球温暖化対策推進計画（別紙4）

・温室効果ガス総排出量は、平成2年度比で20%削減目標が、平成16年度推計で15.9 %増加。

##### （2）大気保全

- ①浮遊粒子状物質環境基準達成の推移

・一般環境測定期

区分	H12	H13	H14	H15	H16
有効測定期数	22	23	23	24	23
達成局数	2	10	12	21	23
達成率（%）	9.1	43.4	52.2	87.5	100
全国	84.4	66.6	52.5	92.8	—

・自動車排出ガス測定期

区分	H12	H13	H14	H15	H16
有効測定期数	3	5	7	10	11
達成局数	0	3	1	10	11
達成率（%）	0	60	14.3	100	100
全国	66.1.	47.0	34.3	77.2	—

・平成16年度は、環境基準が達成された。しかし、首都圏から汚染物質が移流してくると考えられているため、引き続き広域的な対策が必要である。

##### ②光化学オキシダント環境基準達成の推移

区分	H12	H13	H14	H15	H16
有効測定期数	17	17	17	17	18
未達成局数	17	17	17	17	18
達成率（%）	0	0	0	0	0
全国	0.6	0.6	0.5	0.3	—

・環境基準は全国的に達成されてなく、また、その兆候が見られない。

- ・大気汚染防止法改正に基づく光化学オキシダントの原因物質の一つである、VOC(揮発性有機化合物)規制が4月1日より施行するので、監視の強化を図る計画である。
- 法律による直接規制と事業者の自主的取り組みとのベストミックスによる効果的な実施が必要である。

### ③酸性雨・酸性霧 (PH)

全国平均値	4.77	平成15年度
群馬県平均値	4.6	平成16年度
酸性霧(赤城山)	3.9	平成16年度

- 昭和50年代に研究者等から赤城山等の樹木の立ち枯れが指摘されたが、結論づけられていない。

### ④アスベスト対策

- 全庁的な組織「群馬県アスベスト対策連絡会」の設置による対応と共に全国に先駆けて「アスベスト対策室」を設置して対応。
- 大気汚染防止法改正により全ての建築物の吹付アスベスト除去の届出が規制される。  
(平成18年3月1日予定)

## (3) 水質保全

### ①河川・湖沼の環境基準達成の推移 (%)

区分	H12	H13	H14	H15	H16
河川 群馬県	72.5 (29/40)	72.5 (29/40)	72.5 (29/40)	72.5 (29/40)	72.5 (29/40)
	全国	82.4	81.5	85.1	87.4
湖沼 群馬県	0.0 (0/0)	0.0 (0/ 0)	33.3 (1/3)	75.8 (6/8)	62.5 (5/8)
	全国	42.5	45.8	43.8	55.2

### ・対策の現況 (汚水処理人口普及率 %)

区分	H12	H13	H14	H15	H16
公共下水道 群馬県	37.5	38.9	40.2	41.5	42.8
	全国	62	64	65	67
浄化槽	群馬県	7.6	9.2	10.5	11.7
農業集落排水	群馬県	4.3	4.6	5.0	5.1
コミュニティプラント	群馬県	1.6	1.5	1.5	1.5
計 群馬県	50.9	54.2	57.2	59.8	62.2
全国	71	73.7	75.8	77.7	79.4

- 群馬県の生活環境を保全する条例の改正(平成18年4月1日施行)  
日平均排水量10m<sup>3</sup>以上の工場・事業場の排水基準を適用することによる水質浄化を図る。
- 自然湖沼(赤城大沼、榛名湖、尾瀬沼)は、COD環境基準が未達成:原因とその対策は如何にすればよいか。

②地下水の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素汚染の環境基準達成の推移

区分	H12	H13	H14	H15	H16
調査井戸数	151	151	151	151	105
基準超超過井戸数	45	39	42	36	29
超過率 (%)	29.8	25.8	27.8	23.8	27.6
全 国	6.1	5.8	5.9	6.5	—

・汚染機構解明と対策

工場排水、農業施肥、家畜糞尿、生活排水の複合的な汚染であり、発生源の状況に応じた対策を講じる必要がある。

③工場・事業場排水規制

- ・フッ素・ホウ素規制（旅館業）
- ・温泉排水基準：フッ素（8mg/L）、ホウ素（10mg/L）
- ・平成19年7月より現在の暫定基準から一律基準適用が予定されており、実用的な排水処理法の確立が求められている。

(4) 土壌汚染

- ・土壌汚染対策法に基づく汚染区域の指定状況 3件
- ・地下水の常時監視による汚染の早期発見に努めること。
- ・水質汚濁防止法に基づく有害物質特定施設を廃止した場合、速やかな汚染状況の調査と報告による汚染の拡大防止に努める。

(5) 騒音環境基準達成の推移 (%)

区分	H12	H13	H14	H15	H16
環 境 騒 音	57	57	57	52	58
自動車騒音(一般道路)	32	58	43	49	43
高 速 道 路 騒 音	70	83	86	89	94
新 幹 線 騒 音	54	36	27	18	31

・高速道路については、遮音壁等の設置により、一定の成果がみられるが、新幹線騒音、環境騒音及び自動車騒音などは成果がみられていない。

(6) 悪 臭

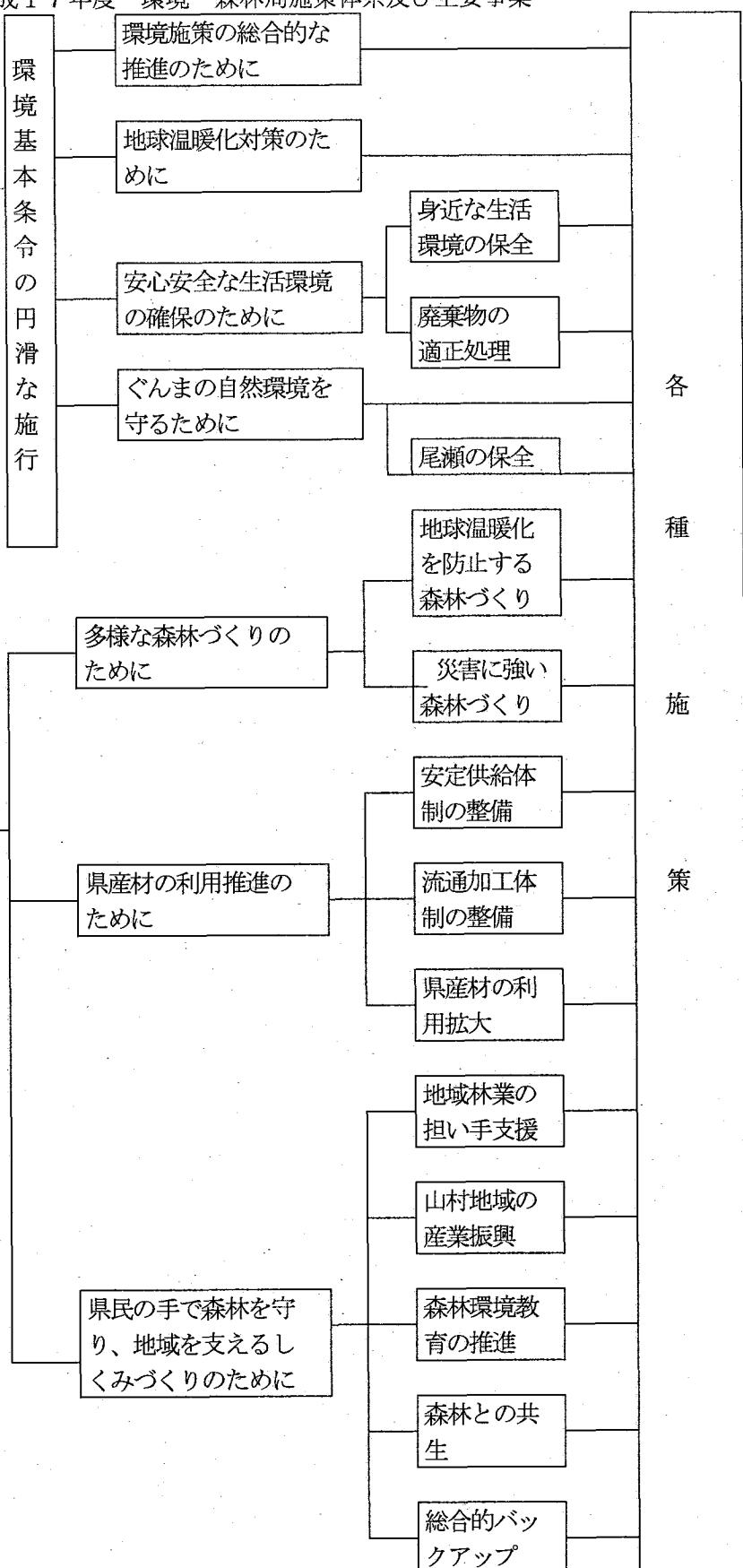
- ・悪臭防止法に基づく臭気指数規制の市町村指定状況（平成16年度）
  - 群馬県 31% (17/54)
  - 全 国 17 % (270/1606)
    - ・複合臭気対策の切り札として法改正が行われており、県下の全市町村が地域指定に取り組むべく指導中です。

## 別紙 2 平成17年度 環境・森林局施策体系及び主要事業

すばらしい郷土群馬を守る

環境を守る

森林を守る





## 2.1.2 放射線によるモノづくり 金属捕集材および生分解性材料

日本原子力研究開発機構  
金属捕集・生分解性高分子研究グループ  
玉田正男

### 1. はじめに

$\gamma$ 線や電子線などの放射線のエネルギーにより高分子材料に生じるラジカルなどの活性点を起点として引き起こされる化学反応には、図1に示すようにグラフト重合、橋かけ反応、分解がある。グラフト重合では、放射線を照射して活性点を形成させたポリエチレンなどの既存の高分子材料を基材として、官能基を有するモノマーと反応させることにより、目的とする機能を有するグラフト鎖を導入することができる。これまで、ポリエチレン膜に導電性を付与することによりボタン型電池の隔膜が、また不織布にスルホン酸基を導入することにより高性能化学フィルターが実用化されている。橋かけ反応では活性点同士が反応して、高分子間に結合が生じることにより、耐熱性や強度が向上するため、耐熱電線、ラジアルタイヤの製造などに広く用いられている。分解では、アルギン酸などの海洋多糖類を放射線で分解することにより、植物の成長促進効果が生じるため、実用化が産官学連携により繰り広げられている。

環境保全の観点から高分子加工による材料開発を考えると、グラフト重合では、金属イオンに親和性のある官能基を高分子基材に導入することにより、有害な金属を捕集する材料を創製することができる。グラフト重合では、導入する官能基を自由に選ぶことができるため、吸着したい金属に対して選択性の高い金属捕集材を合成することができる。また、鉱山から有用な金属を採掘する場合、大量の鉱滓の発生を伴うが、グラフト重合で合成した金属捕集材を用いて海水や温泉水から有用な金属を捕集する場合、鉱滓が生じないという特色を持つ。橋かけ反応では、可溶性のセルロース誘導体をペースト状で放射線を照射することにより、生分解性のゲルが得られる。これまで床ずれ防止マットとしての有効性や家畜糞尿の発酵促進に効果があることが明らかになっている。また、生分解性のポリ乳酸は透明性に優れたプラスチックであるが、ガラス転移温度が60°Cであるため、この温度以上で変形が起こる。この問題を改善するため、放射線橋かけのための促進助剤を探査した結果、ポリ乳酸の耐熱性を改善できる技術を開発することができた。

以下に、グラフト重合で合成した金属捕集材の応用として有害および有用金属の捕集ならびに橋かけ反応で改質した生分解性材料の応用としてセルロース誘導体のハイドロゲルおよび耐熱性ポリ乳酸の研究開発の現状を述べる。

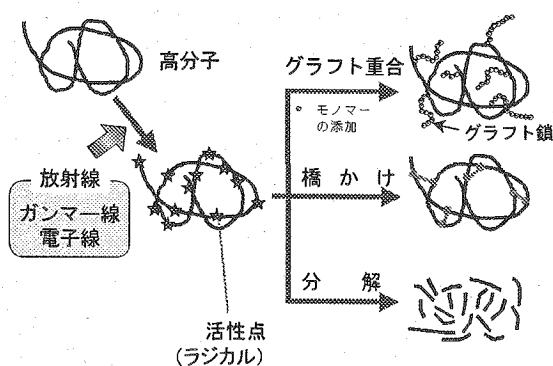


図1 放射線による高分子の加工

## 2. 放射線グラフト重合で合成した金属捕集材の応用

ポリエチレン製の不織布をグラフト重合の基材として用いることにより、纖維状の金属捕集材を合成することができる。放射線の照射により基材ポリマーの内部にも、活性点が形成されるので基材の内部深くまでのグラフトが可能である。グラフト重合するモノマーが特定の金属イオンに親和性の高いキレート機能をもつ官能基を有する場合、一段階で捕集材の合成が可能である。また、化学反応しやすいエポキシ基などの官能基を導入し、その後の化学反応により、キレート基に変える合成法もある。放射線グラフト重合により合成される捕集材のキレート基、グラフト重合するモノマー、官能基を導入する化学反応試薬を表1にまとめた。

放射線クラフト重合法で作製した纖維状の捕集材では、従来の粒子状の樹脂捕集材に比較して、吸着速度が大きいとともに取扱いが簡便である。グラフト重合で合成した纖維状の金属捕集材は  $1000\text{h}^{-1}$  の通液倍率（供給液量／捕集材体積）まで破過特性はほとんど変化しないが、同じ官能基を有する従来の粒子状樹脂を使用した場合、 $100\text{h}^{-1}$  以上は吸着特性が著しく低下する。

### 2.1 ホタテ加工残渣からのカドミウム除去

青森県では、年間7万トンのホタテ貝の水揚げがあるが、図2に示すウロには20ppm前後のカドミウムが含まれ、年間1000トンが廃棄物となる。ウロは蛋白質が豊富であり、カドミウムを取り除くことにより、飼料や肥料などへの有効利用が可能となる。

グラフト重合で合成した纖維状アミドキシム型とイミノ二酢酸型捕集材のカドミウム吸着時のpHの影響を示す。カドミウムの捕集能力では、アミドキシム型捕集材の方が高いが、ウロからカドミウムを遊離させるために加えるリンゴ酸 [ $\text{HOOC}-\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ] のため、処理液のpHは3.3前後となる。そのため、ホタテウロからのカドミウムの除去システムでは、pHの調整の工程を省くため、イ

表1 グラフト重合による金属捕集材の合成

キレート基	グラフト重合 モノマー	化学反応 試薬
アミドキシム	アクリロニトリル	ヒドロキシル アミン
イミノ二酢酸	グリシジル メタクリレート	イミノ二酢酸 ナトリウム
	2-ヒドロキシルエチル リン酸	-
	メタクリレート リン酸エステル	-

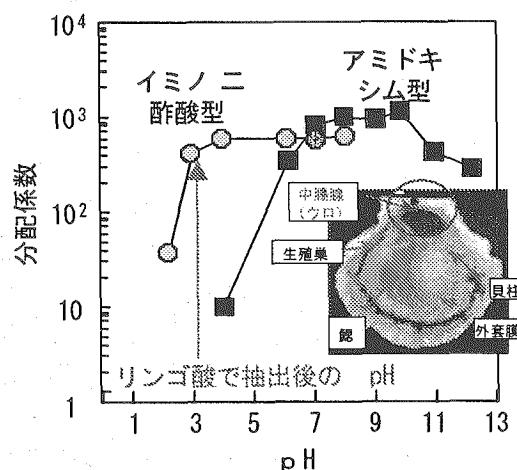


図2 金属捕集材によるカドミウム除去特性

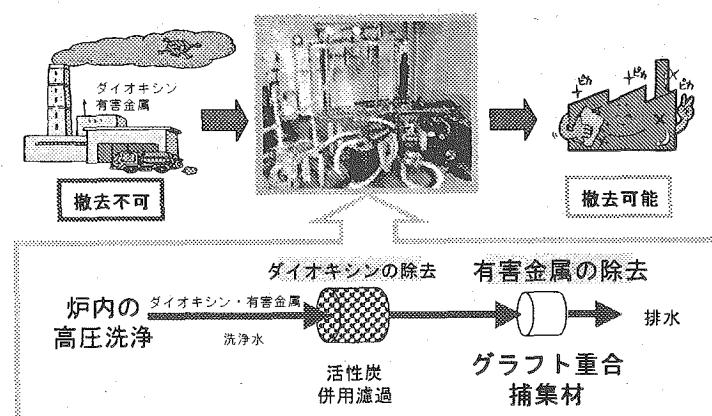


図3 金属捕集材を内蔵した廃焼却炉の洗浄装置

ミノ二酢酸型捕集材が選択されている。ウロをリンゴ酸で処理し、その処理液をイミノ二酢酸型捕集材で処理する装置を開発し、八戸地域技術研究所、八戸高専と共同で実用化をめざしている。

## 2.2 廃焼却炉洗浄水の浄化

ダイオキシン規制法に不適応であるため撤去が必要な焼却炉が全国に数十万基ある。その多くは有害金属に汚染されているため、高性能有害金属除去装置を備えた持ち運び可能な水循環式洗浄機の開発が切望されていた。平成15年度群馬県産学官連携推進補助金の助成を受け、グラフト重合で合成した纖維状アミドキシム型捕集材を有害金属捕集材として、水循環式洗浄機に組み込むことにより、小型軽量で移動可能な廃焼却炉の洗浄装置の開発に成功した。この装置では、図3に示すように、焼却炉の内部を高圧洗浄し、その洗浄水に含まれるダイオキシンや鉛などの有害金属を活性炭併用特殊濾過フィルターとグラフト捕集材で除去する。

## 2.3 海水ウランの捕集

海水中のウランを捕集して資源として活用するためには、百万倍以上の濃度のナトリウムやマグネシウムが共存する条件でウランを選択的に吸着する優れた捕集材が必要となる。海水のpHは8.3と弱アルカリ性であるため、アミドキシム基がもっとも期待できる官能基である。捕集したウランは捕集材を希酸で処理することにより遊離するため、ウラン鉱石からの抽出の際に产出される膨大な鉱滓は生じない。平成11年度から、13年度までの3年間、布状捕集材をスペーサと共に積層した捕集材カセットを青森県むつ関根浜沖合に図4(a)に示すような方式で海中に浸漬する実海域係留試験を行い、1kgのウラン(イエローケーキ換算)を捕集することに成功した。

布状の捕集材から、海水との接触効率の向上をめざしてモール状捕集材の開発を行い、図4(b)に示すように沖縄海域の実海域に係留して捕集性能の評価を行った結果、捕集性能が3倍に向上した。

## 2.4 温泉水からのスカンジウムの捕集

草津温泉はpH2の酸性の温泉でスカンジウムなどの希少金属を含んでいる。酸性溶液に溶けたスカンジウムは放射線グラフト重合により合成したリン酸型捕集材を用いることにより捕集できる。草津温泉にてスカンジウムの濃度がそれぞれ18、40ppbである酸性温泉排水(pH1.8、36°C)および源泉(pH1.4、

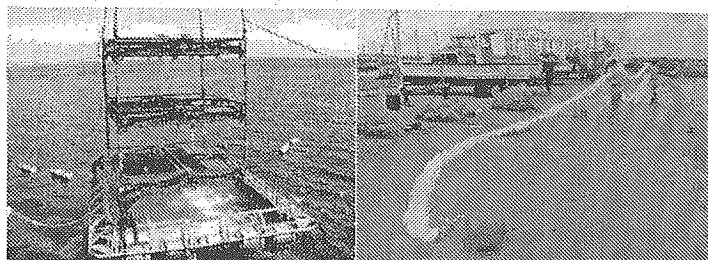


図4 金属捕集材による海水中のウラン捕集  
(a) むつ関根浜沖合 (b) 沖縄恩納村

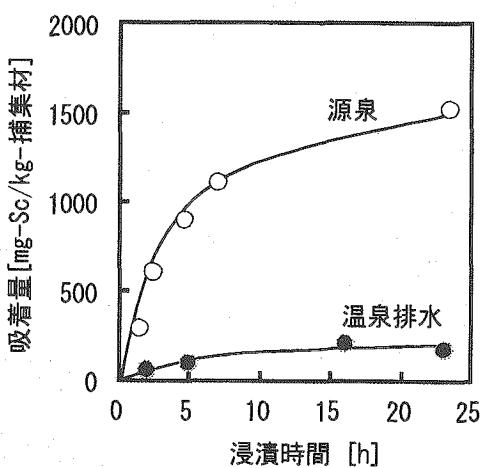


図5 温泉水からのスカンジウムの捕集特性

92°C) 中にリン酸型捕集材を浸漬させたところ、図5に示すように24時間の浸漬でそれぞれ吸着材1kgあたり200mg、1500mgのスカンジウムを回収することができた。この濃度は鉱石の濃度の2及び15倍に匹敵する。

### 3. 放射線橋かけ反応で改質した生分解性材料の応用

#### 3.1 セルロース誘導体のハイドロゲル

セルロース誘導体であるカルボキシメチルセルロース(CMC)は水に溶解し、増粘剤などとして食品添加物に用いられる。これまで、固体(粉)状と流動性のある水溶液状態での研究が進められていたが、橋かけ反応は起こらないとされていた。しかし、CMCに水を加え、良く練ってペースト状にしてから照射を行なった場合、橋かけ反応が起こることを見出した。図6は、置換度

2.2のCMCの橋かけの度合いを示すゲル分率を示す。20kGyの線量では、10-70%で橋かけが起きる。橋かけは、CMCの分子量、濃度、カルボキシメチル基の置換度にも依存する。

福祉材料への応用として、得られたハイドロゲルをチューブに入れて作製したマットは体圧を分散し、外科手術や車イスに使用することにより、床ずれを防止できることが明らかになった。このマットは床ずれ防止マットとして実用化された。

農業への応用として、家畜糞尿からの水分の吸収剤の使用を検討した。平成16年11月から家畜糞尿の野づみが禁止されている。乳牛などの糞尿は90%近い水分を含んでおり、発酵を促進するためには、水分を60-70%に下げる必要がある。これまで、吸水剤としてオガ屑を糞尿と同体積使用していたが、乾燥ゲルを併用した結果、オガ屑量を1/7に減らすことができた。ゲルは生分解性であるため、発酵中に分解する。

#### 3.2 耐熱性のポリ乳酸

でんぷんを原料として生産されるポリ乳酸を60°C以上で変形しない熱安定性に優れた材料として、自動車や電気・電子材料に応用するためには、橋かけを要する。しかし、ポリ乳酸は主鎖に酸素原子があるため単独では橋かけが起こらず分解するため、助剤が必要である。橋かけ助剤には一分子内に二つ以上の二重結合をもった多官能性モノマーであるエチレングリコールジメタクリレート(EG)、ヘキサンジオールジアクリレート(HDDA)、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリメタアリルイソシアヌレート(TMAIC)が通常用いられている。

ポリ乳酸に対し3%の種々の橋かけ助剤を混練し、照射しゲル分率を測定した。TAICとTMPTAでは、50kGy照射で、80%のゲルが生成し、効果的に橋かけ反応が起こることがわかった。また、TAICはTMPTAよりも低い照射線量でより効果的に橋か

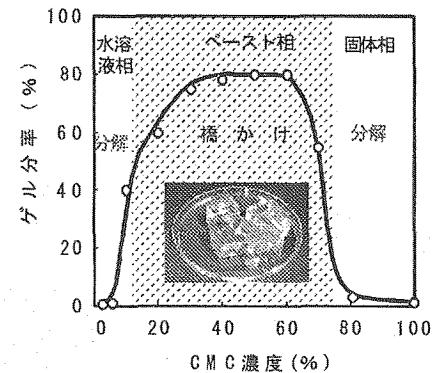


図6 カルボキシメチルセルロース(CMC)の橋かけ特性

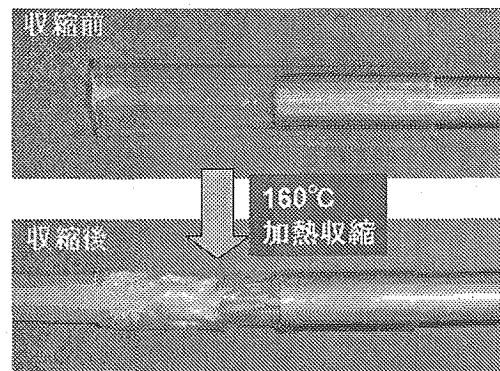


図7 ポリ乳酸の橋かけにより作製した生分解性熱収縮チューブ

け構造を導入できる。橋かけポリ乳酸では、その伸びが著しく抑制され、200°Cでも僅かしか伸びない。

橋かけしたポリ乳酸は電線の結束部の保護や金属表面の錆びを防止する熱収縮チューブに応用した。図7に示すように、この膨張させたチューブを160°Cに再加熱を行うと、膨張前の太さに戻る。照射しないチューブは橋かけ構造がないため融点付近で融解してしまう。

#### 4.まとめ

放射線によるモノづくりとして、高分子の放射線加工技術であるグラフト重合で合成した金属捕集材、橋かけ反応で改質した生分解性材料の研究開発の現状を紹介した。今後、さらにこれらの放射線加工技術の応用分野を拡げるには、材料の高機能化や社会のニーズを的確に把握した技術開発を行うことが重要である。そのためにも、産学官の連携を促進し、実用化をめざした研究開発を進めていきたい。

#### 5.参考文献

- ・ M. Tamada, N. Seko, and F. Yoshii, "Application of radiation-graft materials for metal adsorbent and crosslinked natural polymer for healthcare product", Radiat. Phys. Chem. 71 (2004) 223-227.
- ・ 玉田正男、放射線グラフト重合による有害金属捕集材の開発、環境資源工学、51 (2004) 99-101
- ・ 吉井文男、放射線加工技術による機能性高分子材料とその実用化、放射線化学、78 (2004) 26-34



### 2.1.3 放射線照射による環境浄化技術

日本原子力研究開発機構  
有害有機化合物除去技術研究グループ  
小嶋拓治

#### 1. はじめに

火力発電所、ごみ焼却施設からの燃焼排煙あるいは化学工場の換気ガスに微量含まれる硫黄酸化物、窒素酸化物、ダイオキシン類、揮発性有機化合物などは、環境に拡散して、酸性雨、温暖化などの地球環境の破壊を引き起こすだけでなく、それらがもつ発ガン性や内分泌搅乱効果による人の健康や生態系への影響が危惧されている。このような環境問題に対しては、汚染状況を把握するモニタリング技術の開発とともに保全・浄化技術の開発が必要である。

排煙や換気ガスなどに放射線を照射すると、その主成分である空気中の窒素、酸素、及び水などから水酸化ラジカルなどの反応性に富んだ活性種が生成する。また、一方、水中では、放射線により水酸化ラジカルや水和電子などが生成する。これらが、排煙・排ガス、排水の中に極微量含まれる環境汚染物と効率よく化学反応を起こすことを利用して、その結果汚染物を分解あるいは除去することができる。放射線を利用した技術の特長は、汚染物質が非常に低濃度であっても分解除去が可能であること、及び汚染物質を系外に移動するのではなく分解して低毒性化無害化できること、短時間で大量処理ができるなどである。こうした放射線照射処理、特に排煙処理には、制御が容易な電子ビームが有効であり、処理量により加速電圧 300-800 kV 程度の電子加速器を用いたプロセスが利用できる。ここでは、このような国内外の放射線による環境保全・浄化技術を概観する。

#### 2. 火力発電所排煙中の脱硫脱硝処理<sup>1)</sup>

石炭あるいは重油燃焼排煙中の  $\text{SO}_x$ 、 $\text{NO}_x$  は、電子ビーム照射によりそれぞれ硫酸及び硝酸ミストに酸化され、それらが添加したアンモニアと反応して粉末肥料となる硫安、硝安を生成する。この脱硫・脱硝同時処理技術は、1972 年に日本原子力研究所（原子力機構）と（株）荏原製作所の共同によって世界に先駆けて開発され、1991-1993 年に新名古屋火力発電所で行われた  $12,000\text{m}^3/\text{h}$  のパイロット試験結果により、目標となる 94% 及び 80% 以上の脱硫・脱硝をそれぞれ実証した。また、この試験データに基づく実用規模装置の経済性評価から、電子ビーム法は従来法に比べて建設費 25%、運転費 20%、敷地面積 20% 程度を低減できるなどの有用性が示された。これらの結果をもとに、特に火力発電に依存しかつ低質の石炭等を利用する外国で実用化が進んだ。現在までに、中国成都火力発電所（1997 年稼動）、同杭州協聯（Xielian）火力発電所（2003 年稼動）、ポーランドポモジャニニ火力発電所

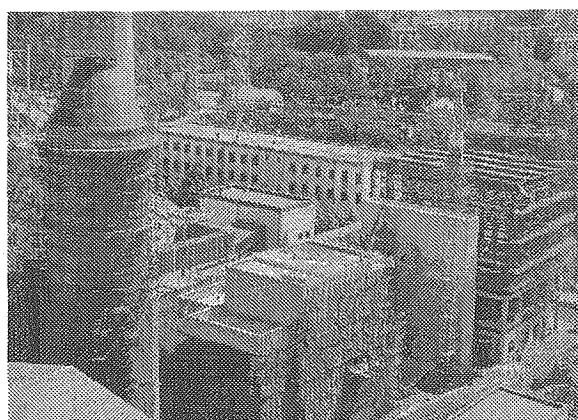


図 1 金峰火力発電所に建設中の排煙処理施設

(2001 年稼動)といった実規模プラント、及びブルガリアマリツァイースト火力発電所(2003 年から稼動中)のパイロットプラントなどがある。また、中国金峰火力発電所では 2004 年に実規模プラントの建設が開始されており、また、インドネシア Suralaya 石炭火力発電所では 2006 年に実証プラントを開発する予定という。日本は、原子力発電の比率が高くまた比較的良質の石炭・重油を使用するため、現時点では本技術の需要は低い。一方、中国など東南アジア諸国では、工業化の進展とともに  $\text{SO}_2$  の放出量が問題化しており、今後、技術力及び経済力の伸長とともに本技術の需要・実用化が進むことが予想される。

## 2. ごみ燃焼排煙中のダイオキシン類の無害化<sup>1,2)</sup>

ダイオキシン類は、皮膚炎、眼球振とう症などを引き起こす急性毒性があり、また分解しにくいために低濃度であっても体内に摂取・蓄積される物質で発ガンなどの慢性毒性があるといわれる。このため、2002 年 12 月から、ごみ焼却施設における排煙中の排出基準濃度が、例えば焼却能力 4 t/h 以上の既設炉では  $80\text{ng}/\text{m}^3$  から  $1\text{ng}/\text{m}^3$  と厳しくなった。そこで、既存施設の排煙処理を高度化することを目的として、実際のごみ燃焼排煙を対象にその中に含まれるダイオキシンを、電子ビームで分解するパイロット規模試験が、2000～2002 年に群馬県高崎市の高浜クリーンセンターで行われた。この試験では、煙突から排出される  $40,000\text{m}^3/\text{h}$  の排煙の一部の  $1,000\text{m}^3/\text{h}$  を反応器に導き、加速電圧 300kV、電流 40mA の小型電子加速器で電子ビーム照射を行った。その結果、ごみ燃焼排煙中のダイオキシンを、線量  $15\text{kGy}$  の照射で初期濃度の 90%以上を分解することができ、分解生成物が示す環境ホルモン様毒性でも初期値より半減することなどが明らかにされた。

ごみ焼却施設からの排煙量は、大型施設でも数万  $\text{m}^3/\text{h}$  と前述の火力発電所よりも少ないので、脱硫脱硝に用いる厚さ 2m 程度の遮へい壁を持つ建屋を必要とする電子加速器ではなく、コンパクトな自己遮へい型の低エネルギー電子加速器が有効であることが実証された。処理量を  $25,000\text{ m}^3/\text{h}$ 、ダイオキシンの分解に必要な線量を  $15\text{kGy}$ 、ビーム利用効率を 65% とすれば、300kV、150kW の加速器を 2 台使用したプラントが想定され、設備及び運転コストは、排煙処理設備の大幅な改造を行う既設炉の高度化の場合に比べて  $2/3$  にできる<sup>2)</sup>。平成 14 年 12 月施行の新規制に対しては、国が補助金を支給してバグフィルタに改造することで措置が行われ本技術は用いられなかつたが、現在、ごみや汚染土壌の焼却灰を土木原料などに再利用するための焼却施設などで、バグフィルタの後段における高度処理技術として需要が見込まれる。

## 3. 挥発性有機化合物 (VOC) 処理<sup>1,3)</sup>

トリクロロエチレンやベンゼンなど VOC は、産業分野における洗浄や塗装工程で広く用いられており、そのなかには人体に有害なものや、光化学スモッグやオゾン層破壊など極めて深刻な環境問題を引き起こすものが数多くある。このため、自動車メーカーの塗装工場などの大規模施設を規制対象とする大気汚染防止法の一部改正（2004 年）や 1999 年

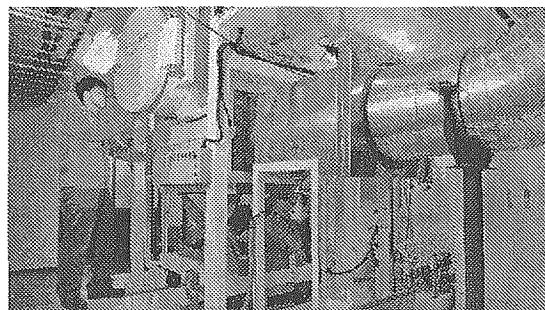


図 2 ごみ燃焼排煙中のダイオキシン類の分解試験

制定の化学物質排出把握管理促進法に基づく環境汚染物質排出移動登録制度(PRTR 法)などが制定されており、有害 VOC 排出の高度低減対策の開発が急務となっている。

工場における換気ガス中に含まれる VOC を処理するため、従来、熱触媒などを用いた分解処理や、活性炭などで吸着除去する方法を用いてきた。前者の方法は、エネルギー消費量が大きく熱分解に伴い有害なガスを生成してしまう可能性があること、また、後者の方法は低濃度では除去効率が極度に低下することや捕集除去後に分解・無害化のための二次処理が必要であることなどの課題があった。これらの代替法として、温度制御の必要なく短時間に分解・無害化ができる電子ビームを用いた酸化分解処理技術の開発が塩化エチレン化合物やキシレンなどの芳香族化合物を主対象に行われている。

電子ビーム法では、トリクロロエチレンは、連鎖分解反応により初期濃度約 300ppm に対して線量 10kGy で 100% 分解できること、また、初期濃度 1500ppm のホルムアルデヒドの浄化処理時間を熱触媒法を用いる場合の 1-2 日からその 1/2~1/3 程度に短縮できることなどの知見が得られている。

一方、芳香族化合物は分解し難く、線量 10kGy の電子ビーム照射で初期濃度 10ppm のキシレンの 90%以上を酸化分解できるが、同時にガス中にはその約半分の濃度にあたる直徑数十 nm の微粒子（エアロゾル）が生成する。こうした有機酸を含む分解生成物は、それ以上酸化することは困難であるが、同条件で 900V/cm の高圧電場を印加しながら照射することにより粒子状生成物を帶電化してその後段において別の電場により 95%以上を捕集できることがわかった。この酸化分解・帶電捕集により、換気ガス中の総有機炭素量を最大で 95%にまで分解・除去できる技術の基盤が得られている<sup>3)</sup>。本技術の実用化とともに、さらには捕集と同時に触媒反応を併用した無害化技術への展開が期待される。

国際原子力機関(IAEA)は、平成 17 年 1 月から 3 年間の予定で調整研究計画「ガス流に含まれる有機汚染物質の電子ビーム処理」を開始した。具体的には排ガスに含まれる微量の VOC や多環芳香族有機化合物 (PAHs) などについて、実験室やパイロット試験規模でのガス流通の電子ビーム処理及び分析技術に関する研究成果の集積、さらにはこれを基にした実処理規模における技術の開発やその経済性評価を目的としており、国際的な取り組みの起点となることが期待される。

#### 4. 廃水処理など<sup>1,4)</sup>

放射線を用いた廃水処理は、酸素濃度や微小浮遊物の影響を受けにくく、また殺菌効果も高いことが特長である。しかし、電子ビームの透過能力は、例えば、エネルギーが 1MeV の場合でも水中で 8mm 程度であるため、幅のあるノズルから廃水を薄膜状に空气中に吹き出して連続的に照射する方法が開発されている。この照射技術を応用して、韓国大邱の

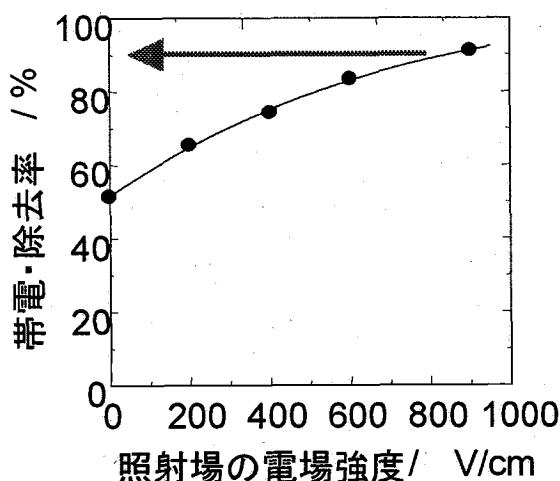


図3 電場下の照射による帶電後別の電場で除去

染色工場では  $1,000\text{m}^3/\text{日}$  規模での廃水処理試験が行われ、線量約  $2\text{kGy}$  の電子ビーム照射と微生物処理とを組み合わせると、廃液中の総炭素量は微生物処理単独の場合と比較して、3分の1程度に低減できることが明らかにされている。この結果を基に、同工場では図4に示す実規模プラントの稼動が予定されている<sup>4)</sup>。

また、水棲生物のメス化の原因といわれている外因性内分泌搅乱物質である  $17\beta$ -エストラジオール及びノニルフェノールについて、環境ホルモンとして生物学的影響が表面化する濃度の水溶液に対して、それぞれ  $30$  及び  $100\text{Gy}$  で活性を  $90\text{-}95\%$  低減できることが明らかにされており、これに基づく排水処理技術の開発が進められている。

また、汚泥の焼却処理等に伴う汚臭に対して、移動型電子ビーム脱臭装置が開発され、石川県七尾市内の小規模下水処理施設を車で巡回しながら使用されている。こうした脱臭への応用拡大も期待される。

### 5. おわりに

放射線、特に電子ビームを利用した技術は1プロセスで分解・無害化を可能とし、負の遺産である環境汚染物質を地上から削減するとともに、従来技術に容易に付加してより厳しい環境規制に応えることもできる。ガスを対象とした場合は、小型の自己遮へい型低エネルギー電子ビーム発生器により電源のオンオフで安全に制御できる小型処理システムが構成できること、施設費・運転費が比較的高価であるが大量処理施設では十分な経済性が得られることなどから、環境分野における今後の放射線の応用拡大が期待される。また、ここで紹介した有機汚染物質を主対象とする放射線処理技術と、重金属などを対象とする放射線加工材料の併用による無機有機汚染物質の新たな効果的処理技術の開発も望まれる。

### 文献：

- 1) 小嶋：「電子ビームを用いた排煙排水処理技術とその応用」，応用物理，第72巻，405(2003)
- 2) K.Hirota et al.: 'Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators', Environ.Sci.Technol., 37, 3164 (2003)
- 3) T.Hakoda, A.Shimada, T.Kojima: 'Charging Processes of Particles Produced from Dilute Xylene in Air under Electron Beam Irradiation', Radiat. Phys. Chem., 75, 392 (2006)
- 4) 'Proceedings of the FNCA 2005 workshop on application of electron accelerator' JAEA-Conf, (JAEA, Ibaraki) (2006)

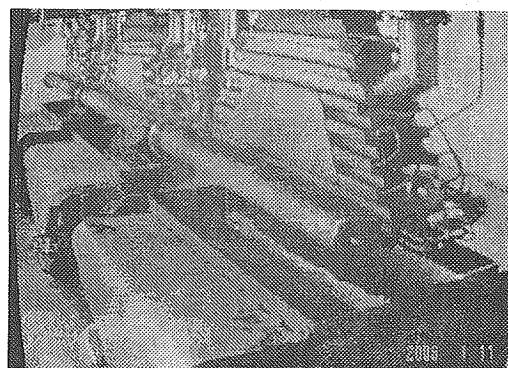


図4 実規模の染色排水処理施設(韓国)

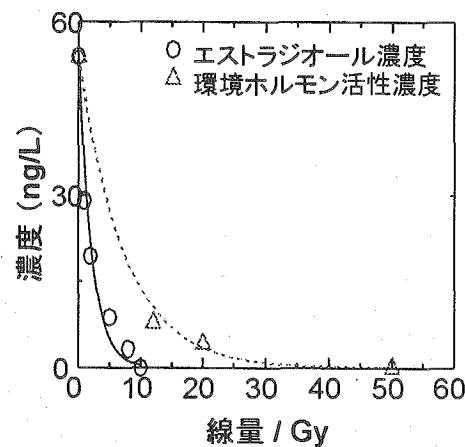


図5  $17\beta$ -エストラジオールの分解挙動

This is a blank page.

## 2.2 特別講演

**This is a blank page.**

## 2.2 地球を守る環境対策技術

群馬工業高等専門学校  
地域共同技術開発センター  
小島 昭

### 1.はじめに

2005年5月15日、T V朝日で宇宙船地球号が放映された。題名は、「台所から地球が見える～日本の知恵 炭 驚異のパワー～」で、演者が取り組んでいる環境活動が紹介された。それは、炭素纖維を使って汚濁した環境水を浄化し、汚染された海を呼び戻そうとするもので、前橋市内の汚れたため池、白河市の南湖、三重県の英虞湾での様子が放映された。放送終了とともに、日本中から沢山の励ましの声をいただき、改めて水環境の破壊に悩みを持っている方々の多いことを感じた。

演者の専門分野は、炭で、環境ではない。環境は未知の分野であった。しかし、子供のころから自然の中で遊んでいたこともあり、齡？歳になってもこの想いは消えることなく、研究活動は研究室からフィールドへと移行していった。フィールドに飛び出して驚くことは、何で、どうして、こんなに水が汚れているの？ 何故、ゴミが沢山出るの？ 何故、酸性の雨が降るの？ 何故、環境が破壊されたの？ 誰が、いつ、どこで、どのようにして破壊したの？ 壊された環境を見るにつけ、誰かが回復しなければ、宇宙船地球号は、暗雲の中に突入するのではと思うことが多い。地球には60億人の命がある。それをいかにして存続させるか、それには新しい技術の登場が不可欠である。本講演では、素人の環境屋が取り組んだ、水環境整備や、アスベストの無害化などについてご紹介いたします。

### 2.こちらの水はおいしいよ！（炭素纖維による水質浄化）

#### (1)世界の水事情

日本は、世界で第二位の水の消費国である。日本人1人が1日に使用する水の量は、4300リットルである。世界中には1日に使える水の量が30リットル以下の方々が、約50億人にも達している。1日の使用水量4300リットルは、実際に使う水以外に、仮想水が含まれている。水には実存する水と、バーチャルウォーターとがある。日本には世界中から実存する輸入品とともに、世界中のバーチャルの水を集め、消費している。世界中の水環境の破壊速度は、驚異的である。アフリカの砂漠化、アマゾンの森林破壊、中国の黄河の断流等々。歴史的に見るならば、世界四大文明は、水環境の破壊によって滅亡の道へと進んだ。水を大事にしない民族の将来は？？となるでしょう。演者は、炭の研究を進めているうちに、水環境整備へと、目を向けるようになり、新しい浄化技術を開発し、日本各地で試行から実用へと進展した。

#### (2)炭と水

木炭は、水質浄化作用を持つとともに、土中微生物の生育を促進し、土壤改良材としても優れている。その他にも、脱臭剤としても活用されている。炭素材は、高い生物親和性をもつことから、人工心臓弁として使用されている。炭素材は、隠れた機能を秘めている。この隠れた才能をヒヨンな事から見つけ出した。それは炭素纖維をドブの中に落とした時からであった。拾い上げた炭素纖維には、ゴミが着いていた。葉っぱが、二、三着いていた。ヌルヌルしていた。何故だ？

#### (3)炭素纖維が示す微生物大量固着

ヌルヌル現象を実験室で再現してみた。下水処理場から活性汚泥を汲んできた。広口瓶の

中に活性汚泥をいれ、そこに炭素繊維、木綿糸、ナイロンおよびポリエチレンの細切りテープを浸け、1日間曝気した。炭素繊維には、大きな微生物の塊が付着したが、他の繊維やテープに付着はなかった。引き上げた炭素繊維束には、活性汚泥がフィラメントの間に入りこんでいた。顕微鏡で観察すると、炭素繊維の周囲には汚泥中に存在するツリガネムシをはじめ各種の原生動物が多数生息し、それらが補食しあっていた。

さらに、炭素繊維1束（ストランド状1本、12K）に活性汚泥がどこまで付着するか検討した。経日的に固着量は増加し、7日後には430gもある巨大な汚泥ボールができた。大量に固着した汚泥は、ビンの中から引き上げてもしっかりと固着し脱落することはなかった。また、弾力があり、手でにぎると反発力を示した

#### （4）炭素繊維が示す浄化作用

環境水浄化における炭素繊維の顕著な作用は、汚濁した環境水の透明化である。汚濁した環境水に、炭素繊維ストランドを束にしてぶら下げる、3時間後には透明になった。炭素繊維には池水中の炭素粘着性菌が固着し、浮遊懸濁物がここに付着される。透視度だけでなく、有機物による汚濁度合いを示すBODやCODの値も小さくなり、浄化された。

炭素繊維で河川水の直接浄化の可能性を検討した。群馬県藤岡市内を流れる中川（一級河川）の右岸に、U字溝をつなぎ長さ100mの人工水路をつくった。総水量23トン。この人工水路内に各種炭素繊維製の浄化材を配置。処理水量は、毎分30から50リットルで、16ヶ月間浄化実験を行なった。水質改善の効果は、透視度、BOD、COD、SSなどについては、50%程度、全窒素や全リンなどでは、20から30%の除去率であった。

これまでに様々な環境水の浄化を実施。水質浄化における炭素繊維の大きな効果は、短時間での透視度の向上（SSの低減）、CODおよびBODの低減、全窒素および全リンに関しても浄化効果が確認できた。経験的に求めた炭素繊維の使用量は、環境水の種類、汚濁度合い、流れなどによっても千差万別であった。炭素繊維による水質浄化は、札幌市内の沼、函館大沼、宮城県伊豆沼、福島県白河市南湖、蓮田市山の神沼、足利市矢場川、霞ヶ浦などで始まった。

### 3. 炭素繊維で魚を増やす！

#### （1）魚を集める！

ため池中に炭素繊維人工藻を吊り下げ1ヶ月後に引き上げた。藻には大量の付着物があり、中から魚が飛出した。さらに、貝類や卵の付着もあった。炭素繊維の魚（メダカ）に対する有効性を調べるため、同じ水槽内に炭素繊維藻、ビニロン製藻、天然の水草を設置し、オス、メス各20匹のメダカをいれ、4月から6月までの2ヶ月間、産卵状況を観察した。各素材への産卵数は、炭素繊維製藻743個、ビニロン製藻432個、水草35個で、炭素繊維製藻への産卵が顕著であった。

#### （2）榛名湖のワカサギ

炭素繊維は、魚類のい集作用を示す。ワカサギが激変した群馬県榛名湖で再生実験を行なった。1999年4月に各種炭素繊維製人工藻を湖底から立上げ方式で配置。設置場所は、湖岸から50m、水深5m地点。炭素繊維藻には、各種の微生物、スジエビ、ミジンコ類などのプランクトンなどが集まり、二次的な微生物、小生物の集団が急速に形成された。

6月初旬にはフナ類などによる大量産卵を確認。産卵は炭素繊維にのみ行われ、ビニロン製の人工藻や、水草への産卵はない。炭素繊維藻は、既存魚の産卵場や着卵材として優れた作用を示した。人工藻の材質による産卵状況を比較するために、炭素繊維およびナイロン糸で大型の角筒（一辺4m、高さ4m）を作り、上記の実験場所と同一の水域に設置。翌年の5月に

ダイバーが潜水し炭素繊維製藻には大量の卵を確認した。しかし、ナイロン製角筒への産卵は全くなかった。何故だろう？

炭素繊維製人工藻場により榛名湖には魚類の集積場、隠れ場、産卵場、餌場、増殖場などが構築できた。2000年4月および7月、藻場システムを配置した水域にダイバーが潜水した。炭素繊維人工藻場には、魚群が増加し、ワカサギ以外にもコイ、ゲンゴロウブナ、ヨシノボリ、オイカワ、ブラックバスなどを確認した。その後も、ワカサギの生育・繁殖は順調であった。炭素繊維藻場は、プランクトンの集積、付着場、魚の餌場、産卵場となり、既存魚の育成促進に効果的であった。炭素繊維製人工藻の海水での研究は、清水湾や駿河湾、佐世保湾、英虞湾などでも進められ、淡水よりも効果のあることが判明した。

#### 4. アスベストの低温無害化

##### (1) アスベストって何だろう？

アスベストの語源は、ギリシャ語で、「消すことができない」、「不滅の」を示す。アスベストは、繊維状物質であることから、石綿（いしわた又はセキメン）とも呼ばれている。アスベストは、古代エジプト時代ではミイラを包む布として、古代ローマでは、ランプの芯として使われた。その当時から、アスベスト鉱山で働くヒトは、早く死亡するとの記録がある。日本では、平安時代の竹取物語に「火鼠の皮衣」、燃えないポシェットとして登場する。江戸時代には平賀源内が火浣布（アスベスト）で香敷きを作り、幕府に献上した。アスベストは、古くから使用されている物質である。

アスベストは、繊維状のケイ酸塩鉱物を総称し蛇紋石から得られるクリソタイル（白石綿）、角閃石から得られるクロシドライト（青石綿）、アモサイト（茶石綿）の3種がある。これらの主元素は、白石綿ではSiとMg、青石綿と茶石綿ではSiとFeである。鉱石を割ると、中からヒトの髪の毛のような繊維が取り出される。クリソタイルは直径 $0.02\sim0.2\mu\text{m}$ 、長さ $1\sim20\mu\text{m}$ の中空状繊維単位が集まって繊維束を形成し、繊維長は $5\sim30\mu\text{m}$ が多くある。アスベストは、建築資材、自動車部品、電気製品、水道管など、我々の生活の身近なところで使用された。それは安価であることと共に、抗張力、紡糸性、耐熱性、耐薬品性、熱絶縁性、電気絶縁性、耐摩耗性、防音性などに優れているからである。アスベストを現代のハイテクを用いて作ろうとしてもできない。史上最強の繊維である。

##### (2) アスベストを分解する方法？

アスベストおよびそれを含む廃棄物の処分方法は、保管や埋め立てである。この方法は、アスベストが空気中に飛散することなくした根本的な解決ではない。アスベストは、単純に加熱しただけでは分解しないので、溶融させることが試みられている。それらは、密閉電気炉やプラズマ加熱を用い $1500^{\circ}\text{C}$ 以上の溶融である。いずれも膨大なエネルギーを必要とするため、実用には至っていない。

アスベストは、 $1000^{\circ}\text{C}$ に加熱しても分解できない。主成分は、ケイ酸マグネシウムで、これを分解することは、ケイ素とマグネシウムの結合を切断することである。熱エネルギーのみで切断するには $1500^{\circ}\text{C}$ 以上の高温が必要である。しかし、化学反応を活用すればさらに低い温度でも結合は切断できると推定した。それにはケイ素との親和性が高い、活性な物質（例えば、カルシウム化合物等）を添加すれば可能と考えた。さらに、鉄鋼業ではスラグの粘度を下げるためにフッ化カルシウムを用いている。フッ化カルシウムが廃棄物となっているものはないかと模索し、フロン分解物がそれに該当していることを知った。アスベストをフロン分解物と加熱することで低温での分解ができないかと考えた。

## (3) 毒で毒を制す？

フロンは、塩素およびフッ素を含み、炭素数が1個あるいは2個程度の炭化水素化合物で、冷蔵庫やクーラーの冷媒、半導体洗浄などとして多くの分野で使用されてきた。しかし、オゾン層を破壊する地球温暖化物質であることから、善玉から悪玉へ変わり、使用禁止となり回収され分解処理されている。分解されたフロンは、消石灰で中和され、フッ化カルシウム、炭酸カルシウムおよび塩化カルシウムとなる。フロン分解物の大部分は、埋め立て処分されているが、その廃棄処理に苦慮している。アスベストは、私達の生活を豊かにするべく地中から掘り出し利用してきた善玉である。しかし、実は悪玉だった。演者は、フロンとアスベスト、これら悪玉同士を混ぜて加熱した。悪玉は、安全な物質に変わった。

## (4) 低温でアスベストは分解した！？

フロン分解物は、自動車解体業のカースチール㈱（前橋市）から入手した。分解物は、クリーム状物質（塩化カルシウムは水洗除去してあり、大部分がフッ化カルシウムと炭酸カルシウム、両者の比率は、約1：1、含水率は約37%）であった。クリソタイルアスベスト5.0gとフロン分解物12.0g（絶乾状態では7.5g）を乳鉢で混練したものをルツボに入れ、大気中で所定温度（300から1000°C）に加熱した電気炉で2時間焼成した。各焼成物は、X線回折分析を行なった。焼成温度500°Cでは、アスベストに特有なピークが確認され、600°Cではアスベストは完全に分解消滅し、ケイ酸マグネシウム化合物の一種であるフォレスティライトが生じた。この物質は纖維状で、生体に対しては有害性を示すと言われている。焼成温度が700°C以上になると、フロン分解物とアスベストが反応して生じたカスピディンや、アスベストの分解生成物である酸化マグネシウムが生じた。700°Cの加熱焼成物は、一部溶融した粉末で、纖維状のものは認められなかった。アスベストは、フロン分解物と700°Cに加熱すると結晶構造と纖維形態が崩壊した。

## (5) これから

1930年から2004年にかけて日本に輸入されたアスベストの総量は1,000万トン近くになり、莫大な量が日本国内で消費された。アスベストの主要用途は建材で、吹付けアスベスト、アスベスト保温材およびアスベスト成形板などがある。実験では、試薬を用いたが、実際的には種々のアスベスト廃材には、吹き付け材のように、アスベストをセメントなど他成分で被覆した状態もある。このような廃材に対してもアスベストの分解は可能であることを確認した。解体現場から排出した吹き付け材中のアスベストも、同様に分解することができた。

## 5. 今後の夢

炭素纖維に汚泥が着いたことから始まった研究は、池水浄化だけでなく、藻場形成による海洋資源の確保にまでも拡大した。さらに、炭素纖維は、水質浄化、集魚作用及び産卵促進、着卵効率の向上となった。群馬で誕生した環境技術は、海洋資源の再生産による育てる漁業への転換促進、磯焼け防止への貢献、貝類の大量固着現象による環境ホルモンの除去や重金属の濃縮、食料資源の確保など、地球規模での展開が始まろうとしている。

アスベストは、フロン分解物と混合し700°Cに加熱することで分解した。1500°C以上でしか分解しないアスベストを、低温で非纖維化、非石綿化したことは、不安な毎日を送っている人達への福音となるであろう。いまでもアスベストを大量に使用している国々が多数ある。また、土中に埋めたアスベストも大量にある。群馬で生まれた小さな技術を、安全で安心な盤石な地球規模での技術として確立するべく、奮戦中である。

## 2.3 新処理技術

**This is a blank page.**



### 2.3.1 金属捕集材を用いたホタテのウロの有効利用法の開発

<sup>1</sup>青森県工業総合研究センター八戸地域技術研究所,

<sup>2</sup>日本原子力研究開発機構, <sup>3</sup>八戸工業高等専門学校, <sup>4</sup>川崎重工業(株)

○中居久明<sup>1</sup>, 天間毅<sup>1</sup>, 玉田正男<sup>2</sup>, 沢村利洋<sup>3</sup>, 齊藤貴之<sup>3</sup>, 本間哲雄<sup>3</sup>, 佐藤康士<sup>4</sup>

#### 1. はじめに

ホタテ貝は青森県を代表する特産品のひとつであり、その漁獲量は約9万5千トン（2004年度）にも及ぶ。青森県では生後1年程度の半成貝を使った加工が盛んに行なわれており、約80%がボイル加工や缶詰などに使用される。ホタテ貝の加工に伴い、中腸腺（通称：ウロ）や生殖巣などの内臓系の廃棄物が発生し、その量は約2万トンと推定される。一方、ホタテ貝加工残渣に含まれる中腸腺はタンパク質や脂肪の他に、ドコサヘキサエン酸（Docosa Hexaenoic Acid）やエイコサペンタエン酸（Eicosa Pentaenoic Acid）、ビタミン、ミネラルなどの有価物を含んでおり、その利用価値は非常に高い。しかし、中腸腺は有害金属のカドミウムイオン（以下Cd<sup>2+</sup>と略記する。）を蓄積しているため、資源として利用できず、産業廃棄物としてほとんどが焼却処分されている。これらの方法は、利用価値の高い有用資源を無駄にしているだけでなく、焼却処分は焼却コストが嵩む他、二酸化炭素の排出などの問題があった。そこで、中腸腺等の加工残渣を食品添加物や飼料、肥料などの付加価値の付いた資源として利用できれば、新たな産業を創出することができるとともに、廃棄物処理費用の削減によるホタテ加工業界の負担軽減、環境負荷低減など地元産業へ大きな波及効果をもたらすものと考える。本プロジェクトでは、ホタテ貝加工残渣を高付加価値のついた資源として有効利用することを目的として、第1段階となる中腸腺などの加工残渣からCd<sup>2+</sup>を除去する装置の開発を目指す。

#### 2. 中腸腺からのCd<sup>2+</sup>除去技術

現在、中腸腺などの加工残渣から Cd<sup>2+</sup>を除去する方法がいくつか提案されている。例えば、北海道では硫酸浸漬-電気分解法を用いた処理施設が実用化されており、当技術は画期的であると言える。しかし、電気分解を行うには Cd<sup>2+</sup>の濃度が非常に低く、多大な電力の浪費が課題となっている。また、微生物や酵素を用いた方法があるが、処理時間が長く、Cd<sup>2+</sup>の除去効率に問題がある。また、塩酸やリン酸で Cd<sup>2+</sup>を溶出させ、強酸性陽イオン交換樹脂により除去する方法等がある。しかし、効率よく Cd<sup>2+</sup>を吸着できないという問題があった。以上のように、これらの処理方法は、まだ解決すべき課題が多いのが現状である。

本プロジェクトの前に実施した基礎検討で、従来技術の問題点を解決する方法として、粉碎した中腸腺にリンゴ酸溶液を加えて攪拌し、溶出したCd<sup>2+</sup>をイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材により捕集する方法を見出した。これにより、pH 2~3の比較的高いpHで、中腸腺中のCd<sup>2+</sup>を0.5mg/kgまで減少させることができた。Cd<sup>2+</sup>規制値は、飼料が2.5mg/kg以下（飼料安全法）、肥料が5mg/kg以下（肥料取締法）、食品衛生法（玄米）が1mg/kg未満であり、資源利用が可能である。また、イミノ二酢酸型グラフト重合捕集材は繊維状の不織布に金属捕集機能を持たせた捕集材で、粒状の樹脂製金属イオン捕集材と比べ50倍程度迅速に金属を捕集できるとともに捕集容量も大きい。また、カラムに充填し、金属イオンを含有する溶液を通液させるだけでCd<sup>2+</sup>を捕集できるので、電力の消費が少なく、シンプルな装置構成と小型化が可能となるメリットがある。実際に、中腸腺をリンゴ酸溶液で処理した溶液をイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材に通すことにより、溶液中のCd<sup>2+</sup>濃度を0.1mg/L以下にすることができた。水質汚濁防止法におけるCd<sup>2+</sup>規制値は0.1mg/L以下であるので、規制値を満たしている。

以上のことから、リンゴ酸溶液による溶出処理とイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材によるCd<sup>2+</sup>捕集技術を併用した中腸腺処理装置の開発を行なったので紹介する。

### 3. 中腸腺処理装置の基本仕様の検討

本プロジェクトの前に実施した基礎検討では、溶出及び捕集処理の実験を別々に行なっていた。また、これまで中腸腺を粉碎して溶出処理を行なっていたが、中腸腺を粉碎するとスラリー状になるため、固液分離が難しい上、溶出液によるイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材や浮遊物などを除去するためのフィルターの目詰まりが懸念される。中腸腺を粉碎しないでCd<sup>2+</sup>が溶出可能であれば、これらの問題を最小限に抑えられると考える。一方、中腸腺を粉碎しない場合、リンゴ酸溶液が中まで浸透するのに時間がかかり、溶出効率が落ちると考えられる。ホタテ貝の加工残渣はほぼ毎日排出されるので24時間以内に処理が完了することが望まれる。したがって、中腸腺を粉碎せずに、24時間以内でCd<sup>2+</sup>を規制値以下に除去する方法について検討した。

#### (1) 循環法によるCd<sup>2+</sup>除去

Cd<sup>2+</sup>の除去効率を高めるため、中腸腺からCd<sup>2+</sup>を溶出させるとともに、溶出液をCd<sup>2+</sup>捕集カラムを通して循環させ、イミノ二酢酸型グラフト重合捕集材でCd<sup>2+</sup>を捕集する循環法を試みた。循環法によるCd<sup>2+</sup>の除去実験方法を図1に示した。粉碎していない中腸腺を網目状の籠に入れ、0.1Mリンゴ酸溶液を入れたビーカに中腸腺が溶液に浸かるように籠を配置した。籠の下方でマグネットスターラーにより約120rpmの速さで攪拌した。内径15mm、高さ53mm(9.4ml)のカラムに直径15mm、厚さ約4mmのイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材を15枚、乾燥重量で約1.5gを充填し、捕集カラムを作製した。ビーカ内のリンゴ酸溶液をポンプにより通液速度42.4ml/min(空間速度SV=270h<sup>-1</sup>)で循環させ、捕集カラムに充填した捕集材に対して垂直に上向流で通液させた。実験は温度30、40、50、60°C一定に保って行なった。処理後の中腸腺はリンゴ酸溶液と分離し、含有するCd<sup>2+</sup>量を測定した。

#### (2) 実験結果

循環法によるCd<sup>2+</sup>除去実験において、粉碎していない中腸腺20g(湿潤重量、2~3gの中腸腺9個)と0.1Mリンゴ酸

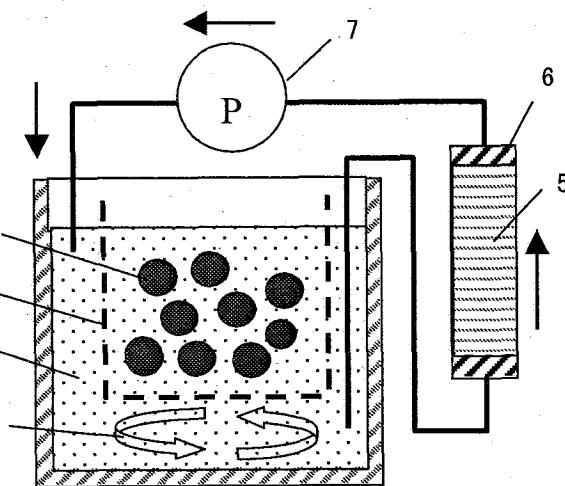


図1 循環除去実験装置。

1: 中腸腺, 2: カゴ, 3: リンゴ酸溶液, 4: スターラー, 5: イミノ二酢酸型グラフト重合捕集材, 6: カラム, 7: ポンプ

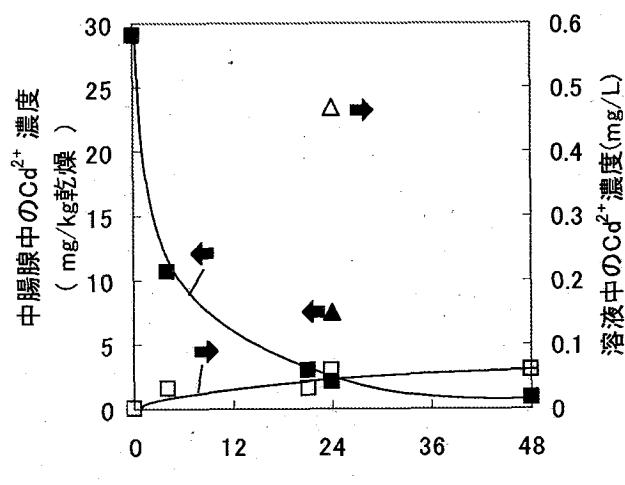


図2 循環除去実験における中腸腺中のCd<sup>2+</sup>濃度及び溶液中のCd<sup>2+</sup>濃度(30°C)

循環除去実験: ■中腸腺; □溶液,  
浸漬実験: ▲中腸腺; △溶液

100ml（固液比0.2）を用いた。温度30°Cで一定時間後、循環法を用いた場合と用いない場合の中腸腺及びリンゴ酸溶液を採取し、含有するCd<sup>2+</sup>濃度の測定結果を図2に示した。中腸腺中のCd<sup>2+</sup>は29mg/kgであるが、循環法を用いた場合、24時間後には2.0mg/kg、48時間後には0.7mg/kgまで減少した。カラム通液直後のリンゴ酸溶液にはいずれもCd<sup>2+</sup>が検出されなかった。また、ビーカ中におけるリンゴ酸溶液のCd<sup>2+</sup>濃度は0.06mg/L以下であった。循環法を用いずに浸漬だけを行なった場合、24時間後の中腸腺中のCd<sup>2+</sup>濃度が7.6mg/kgであり、循環法によりリンゴ酸溶液中のCd<sup>2+</sup>を除去することによって、中腸腺中のCd<sup>2+</sup>濃度を1/4に減少させることができた。循環法を用いたCd<sup>2+</sup>除去方法が有効であることが明らかになった。

また、循環法における温度によるCd<sup>2+</sup>の除去効果を調べた結果を図3に示した。処理温度を上げることによりCd<sup>2+</sup>の溶出効果が向上し、中腸腺中のCd<sup>2+</sup>濃度を24時間、50°Cで0.44mg/kg、60°Cで0.35mg/kgまで減少させることができた。溶出効果を向上させる手段として温度が効果的であることが分かった。

#### 4. 中腸腺処理装置の試作と性能把握

中腸腺処理装置を実用化するためにはスケールアップした装置で実証試験を行い、問題解決をする必要がある。したがって、ビーカ実験（循環法）の結果を基に中腸腺の処理量を20～40kgにスケールアップした中腸腺処理装置の基本仕様を決定し、装置を試作した。試作した中腸腺処理装置の主な基本仕様を表1、試作した中腸腺処理装置の写真を図4に示した。また、試作装置の性能把握のためCd<sup>2+</sup>除去実験を行った。

##### (1) 試作装置によるCd<sup>2+</sup>除去実験

試作した中腸腺処理装置でCd<sup>2+</sup>除去実験を行った。中腸腺30kgを0.1Mリンゴ酸溶液150L（固液比0.2）で処理を行なった。リンゴ酸溶液は30°Cに保ち、バスケットの下方からバブリングを行なった。捕集カラムは直径100mm、厚さ約0.8mmのイミノ二酢酸型グラフト重合捕集材800枚を充填したものを使用した。リンゴ酸溶液は3L/min（空間速度SV=36h<sup>-1</sup>）の速度で循環させた。時間ごとに中腸腺、溶出槽中の溶液、Cd<sup>2+</sup>捕集カラムの通液直後の溶液を採取し、含有するCd<sup>2+</sup>濃度をICP分析装置で測定した。24時間後については、処理のバラツキを調べるために、バスケットの中心軸付近の中腸腺を任意の高さ（6箇所）から採取し、高さ方向におけるCd<sup>2+</sup>濃度の

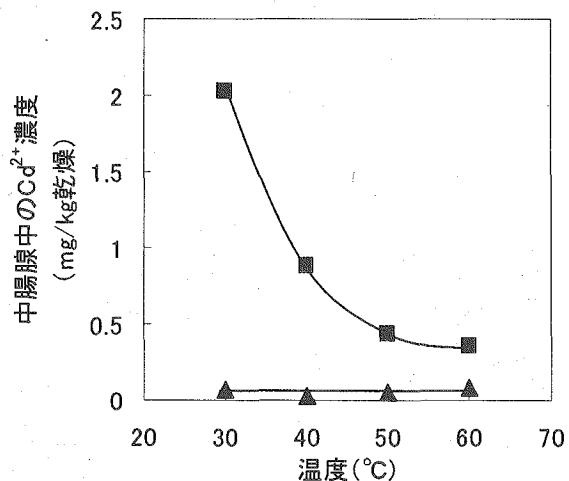


図3 温度によるCd<sup>2+</sup>除去効果(24H)

■：中腸腺、▲ビーカ内溶液

表1 中腸腺処理装置の基本仕様

処理量：20～40kg、溶出槽：200L、
カラム容積：5L×3基、温度制御：室温～60°C、
循環ポンプ：最大50L/min、排水槽：800L
最大許容圧力：0.5MPa

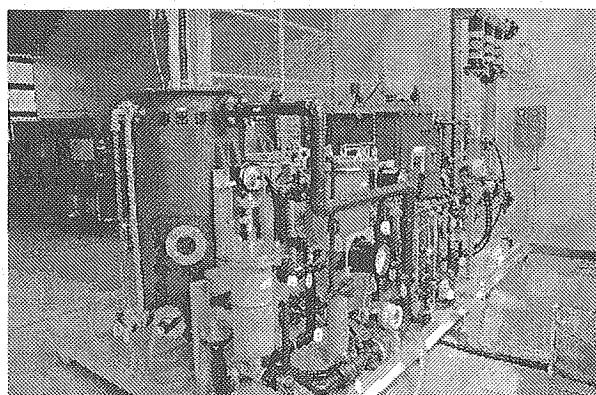


図4 中腸腺処理装置

バラツキを調べた。

## (2) 実験結果

中腸腺処理装置で処理した中腸腺に含有する  $\text{Cd}^{2+}$  濃度を時間ごとに測定した結果を図5に示した。中腸腺中の  $\text{Cd}^{2+}$  はビーカスケール実験の時とほぼ同様に減少していることが分かる。また、24時間処理後のバスケット中の任意の高さ 6箇所から採取した中腸腺に含有される  $\text{Cd}^{2+}$  濃度は平均  $0.77\text{mg/kg}$ 、最大で  $1.68\text{mg/kg}$ 、最小で検出されなかった。リンゴ酸溶液の搅拌効果が高いバスケット上面及び下面の中腸腺の  $\text{Cd}^{2+}$  濃度が低く、バスケット内部で中腸腺が重なり合っている所のものは濃度が高かった。スケールアップによりバラツキが大きくなると懸念されたが、バラツキを少なく出来たのはバブリングにより溶液が搅拌されたからと思われる。

## 5. まとめ

イミノ二酢酸型グラフト重合捕集材を用いた循環法により、リンゴ酸濃度  $0.1\text{M}$ 、固液比  $0.2$ 、温度  $60^\circ\text{C}$  の条件で、24時間以内に、中腸腺を粉碎せずに  $\text{Cd}^{2+}$  濃度を  $0.35\text{mg/kg}$ （乾燥）まで減少させることができた。また、基本仕様を満たす中腸腺処理装置を作成した。この装置の基本的な特性においてビーカスケール実験とほぼ同等の結果が得られたので、今後はランニングコストをどこまで抑えられるか、リンゴ酸溶液やグラフト重合捕集材の使用限度を調べる。更に、処理に必要な水道量や電気量等を調べ、コスト試算を行う予定である。

## 6. 参考文献

- [1] H. Nakai, N. Seko, M. Tamada, T. Temma and M. Oguma,  
*J. Ion Exchange*, 15, 10-15 (2004).

## 7. 謝辞

本研究は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の産業技術研究助成事業により実施したことを記し、感謝の意を表します。

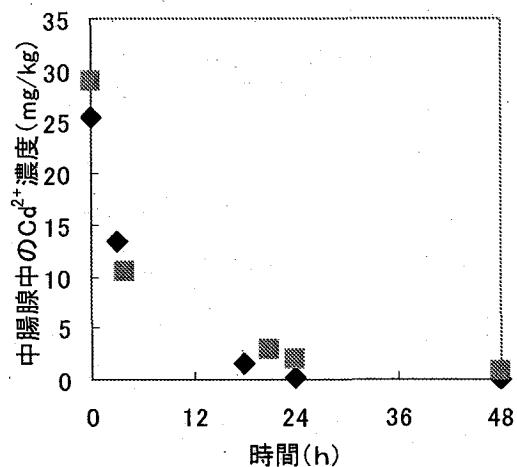


図5 中腸腺中の  $\text{Cd}^{2+}$  濃度  
◆試作装置, ■ビーカスケール

### 2.3.2 植物による汚染土壤の浄化

<sup>1</sup>岐阜大学・<sup>2</sup>岐阜県・<sup>3</sup>多治見市・<sup>4</sup>中部電力(株)・<sup>5</sup>(財)TTC  
 ○松吉浩樹<sup>1</sup>・木下智晴<sup>1</sup>・本田宗央<sup>2</sup>・日比野陽子<sup>3</sup>・田村英生<sup>4</sup>・小島淳一<sup>5</sup>・佐藤健<sup>1</sup>

#### 1. はじめに

射撃場鉛散弾による土壤・地下水汚染問題に対し、汚染源の散弾回収が効果的で、人海戦術・バキュームなどによる回収作業が各地で実施されている。本研究は、散弾回収後の高濃度鉛汚染土（土壤汚染対策法に従う塩酸抽出法で5330mg/kg）に対するファイトリメディエーションの現地実証試験結果（平成15年4月～平成16年8月）の報告である。資産価値の高い駅前一等地ではない山間部射撃場の汚染リスクを、植物のもつ多様な機能を活用しながら、時間はかかるが、低コスト・低環境負荷の修復法として期待出来る植物浄化のケース・スタディーを報告する。

#### 2. 射撃場鉛汚染問題の経緯

平成13年2月に多治見市営総合射撃場から流出する沢水調査の結果、射撃場出口で0.014mg/lの鉛が検出され、射撃場内の沢、排水路、土壤に対する汚染調査が開始された。調査の結果、射撃場付近の沢水の水質は、環境基準値以下、場内のスキー射撃場排水路の水で2.7mg/lの鉛濃度になることが判明した。射撃場付近民家の16箇所の井戸調査も実施し、井戸水の鉛濃度は全て環境基準値（0.01mg/l）以下であった。

平成13年2月の汚染判明後直ちに射撃場は閉鎖、関係者以外の立ち入りは制限された。また、市は平成13年10月に多治見市総合射撃場環境対策検討委員会（委員長：植下協名古屋大学名誉教授）を設置し、射撃場跡地の汚染対策に取り組んだ。検討委員会の検討結果として、①緊急雇用対策による鉛弾回収作業、②土壤汚染対策法の趣旨に従う形での対象地域の適切な管理、が射撃場汚染対策として提言され、沢水と地下水経由の汚染拡散防止、鉛散弾回収後の高濃度鉛汚染土の浄化・処理・処分、観測井戸による周辺地下水の監視が実施中である。

#### 3. 現地調査

##### （1）地盤状況

トラップ射撃場にて、深度1mと2mのボーリングを実施した。その結果、泥岩が深度1m、深度20cmにそれぞれ確認され、基盤の泥岩以浅には赤褐色の礫混じり粘土の崖錐堆積物が堆積することもわかった。

##### （2）射撃場内の汚染調査<sup>1)</sup>

射撃場跡地の鉛汚染土壤調査および植生調査を行った。調査数量（鉛含有量試験、46号溶出試験、鉛弾分布調査のみさらに21箇所）は50ヶ所、その内訳は平場・法尻（射撃場敷地内）6ヶ所、林床（射撃場敷地周辺の鉛散弾が多いと想定される場所）27ヶ所、敷地境界付近（射座より約200m以上離れた境界付近）17ヶ所である。平場・法尻および林床は、鉛含有量が1000～10000mg/kgと高濃度であった。鉛溶出量は、沢付近のサンプルに高い結果が得られた。土壤中の鉛含有量と散弾数は、比較的高い相関関係が認められ、ボーリングサンプルにより、垂直方向の汚染範囲は、30cm未満であることも確認した。

#### 4. 実験方法

##### （1）土壤

実験で使用した土壤は、鉛弾を人力で取り除き、目開き2mmふるいを通してさせた透水係数が $1.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-5}$ cm/sと比較的小さく、鉛含有量17400mg/kg、鉛溶出量0.85mg/lと非常に高濃度の鉛汚染土壤である。（表1）。

##### （2）植物の選定

重金属を植物に吸収させる場合は、a)高濃度の汚染物質に耐性 b)バイオマスが大きい c)高濃度蓄積 d)環境ストレス耐性の4つの項目に着目して実験を行った。

##### （3）現地実証試験

図1、図2の圃場（計16区画）を建設し、各区画に現地鉛汚染土壤を詰め、植物を栽培し、Phytoremediation<sup>1)</sup>の現地実証試験（岐阜県多治見市総合射撃場跡地）を行った。圃場は、耐水ベニアで16区画に分割した

表1 土壌物性値

分類名	礫混じり砂質シルト
分類記号	MHS-G
土粒子の密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.615
最大粒径(mm)	4.75
湿潤密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.132
乾燥密度(g/cm <sup>3</sup> )	0.915
液性限界(%)	63.1
塑性限界(%)	36.8
塑性指数(%)	26.3
透水係数(cm/s)	$1.0 \times 10^{-6} \sim 10^{-5}$
自然含水比(%)	23.9
間隙比	0.651
飽和体積含水率(%)	39.4
鉛含有量(mg/kg)	17400
鉛溶出量(mg/l)	0.85

試験区（200cm×200cm×100cm）で構成される。各試験区の底に排水ドレンを設け、降雨による浸出液を10Lポリタンクにより採取した。各試験区に投入する土壤は、下層に砕石5cm、上層に汚染土95cmとした。試験区周辺をネットで覆い、鳥や虫の摂食や種子の飛散による汚染の拡散を防いだ。試験中、データ採取以外の栽培管理（雑草抜き、害虫駆除、灌水など）は、行っていない。

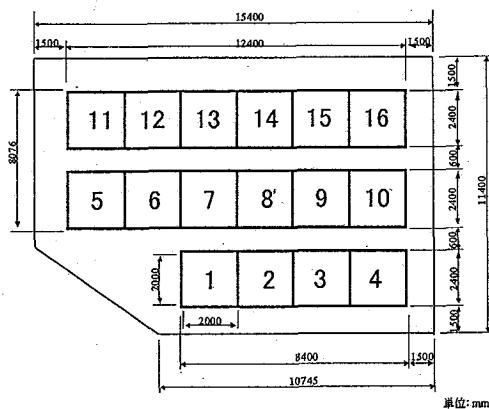


図1 圃場平面図

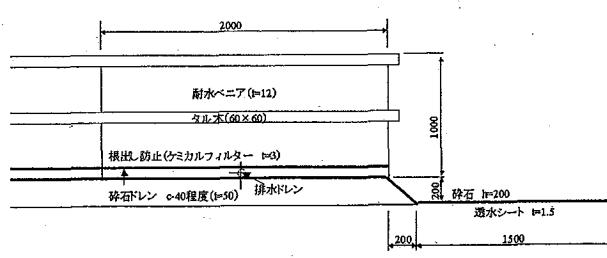


図2 圃場断面図

#### (4) 供試植物の栽培スケジュール

2003年度の現地圃場試験における供試植物と栽培スケジュールを表2に示した。また、2003年度の結果を参考に2004年度の供試植物と栽培スケジュールを決定した（表3）。

表2 2003年度現地圃場試験供試植物と栽培スケジュール ○播種、●収穫、···生育期

試験区/月	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5
5													
6	○・クロラタリア・●				○·····シロカラシ·····●								
7	○・クローバー··●				○·····クローバー·····●								
8	○···ソバ···●○ソバ··●○				····ライムギ····●								
9	○····ケナフ····●○····				····ファセリア····●								
10	○・トウモロコシ··●○ソバ··●○				····ナタネ····●								
11	○・センピートグラス··●再生··●				····再生····●								
12	○··ヒマワリ··●				○···オーチャードグラス···●								
13	○・スタッゲングラス··●再生··●○				···オーチャードグラス+クローバー··●								
14	○····イネ····●○····				···ヘアリーベッチ····●								
15	○····タチアオイ····●○····				···ライムギ+イタリアングラス··●								
16	○・ギニアグラス··●再生··●○····				···イタリアングラス····●								

注) 8区はミルキーウエイ、10区はダッタンソバ。

表3 2004年度現地圃場試験供試植物と栽培スケジュール ○播種、●収穫、···生育期

試験区/月	4	5	6	7	8	9
5						
6	○·····ヒマワリ·····●					
7	○・ソバ（ミルキーウエイ）··●○ソバ（ミルキーウエイ）●					
8	○・ソバ（信州大そば）···●○ソバ（信州大そば）··●					
9	○····セスパニア····●					
10	○···ギニアグラス····●····再生····●					
11	○····イタリアングラス····●					
12	○····シバ····●					
13	○····スダックス····●····再生····●					
14	○····ソバ（ミルキーウエイ）+ギニアグラス····●					
15	○···ギニアグラス····●○···ギニアグラス····●					

## (5) 鉛含有量の計測法

播種をして収穫期に植物を地上部と根にわけて収穫し、70度で乾燥させる。原子吸光で使用する検液を作成するため、乾式灰化法によって植物を灰化した後に1N塩酸を加え、検液を作成する。フレーム式の原子吸光機(HITACHI Z-5810)を使用し、鉛の含有量を測定した。

## 5. 結果と考察

## (1) 2003年度の結果

各植物を一定期間生育、収穫後、原子吸光により植物の鉛蓄積量を測定した。式(1)より鉛収奪量を算出し、その結果を図3に示す。栽培前期の植物(春播き)では鉛含有量及び鉛収奪量ともタデ科ソバ(ミルキーウエイ)が最も多く、次いでバイオマスが大きいイネ科スーダングラスやギニアグラスが優れていた。また、栽培後期の植物(秋播き)では、アブラナ科シロカラシ、イネ科ライムギやハゼリンソウ科ファセリアの鉛収奪量が優れていた。マメ科クローバーは生育初期に枯死し、ヘアリーベッチ等のマメ科植物も同様に生育初期に枯死したことから、自然条件等が関与した可能性がある。これらのデータから、タデ科ソバは優れた鉛高集積植物であることが示唆された。しかし、ソバは浅根性(10-15cm)であるため、汚染がより深い場合には、深根性(30cm以上)のイネ科やアオイ科などの植物が有効である。

$$\text{鉛収奪量 (mg/m}^2) = \text{鉛蓄積量(mg/kg DW植物)} \times \text{バイオマス (乾燥質量) (kg DW植物/m}^2) \quad (1)$$

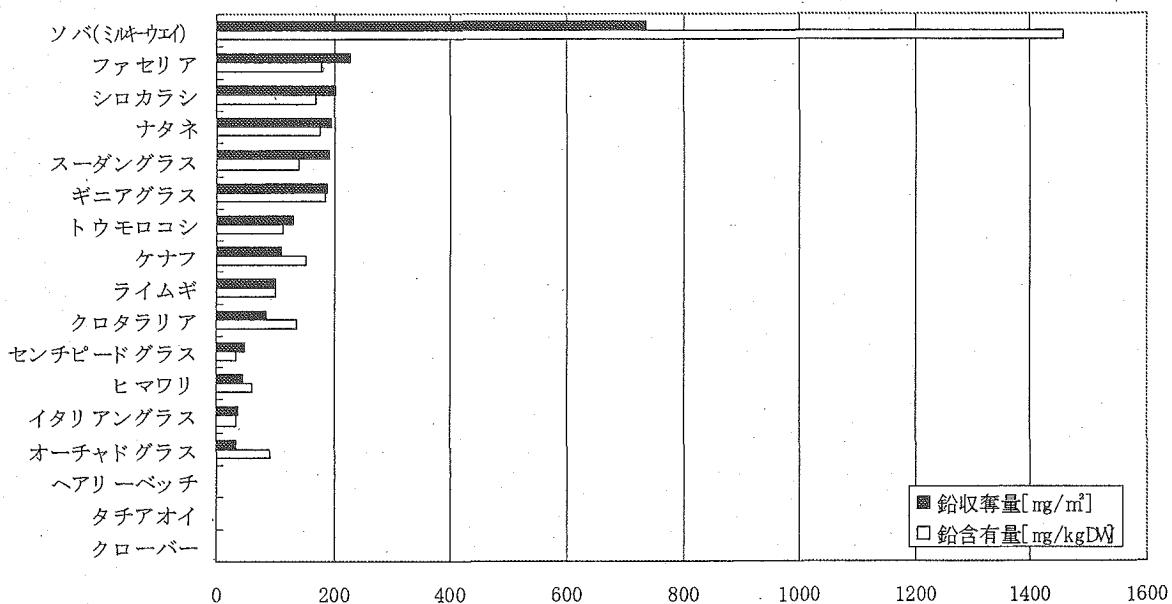


図3 植物の鉛蓄積量と鉛収奪量(2003年度)

## (2) 2004年度の結果

2003年度、鉛高蓄積植物であったソバについて品種別の鉛蓄積能について検討した。2003年度に試験したミルキーウエイについては、植物の乾燥重1kg当たりの鉛蓄積量が1860mg、平方メートル当たりの鉛蓄積量が767mgとなり前年並であった。一方、信州大ソバについては、ミルキーウエイより鉛高蓄積であり、植物の乾燥重1kg当たりの鉛蓄積量については、ミルキーウエイに対し3.3倍、平方メートル当たりの鉛蓄積量は4倍であった(図4)。

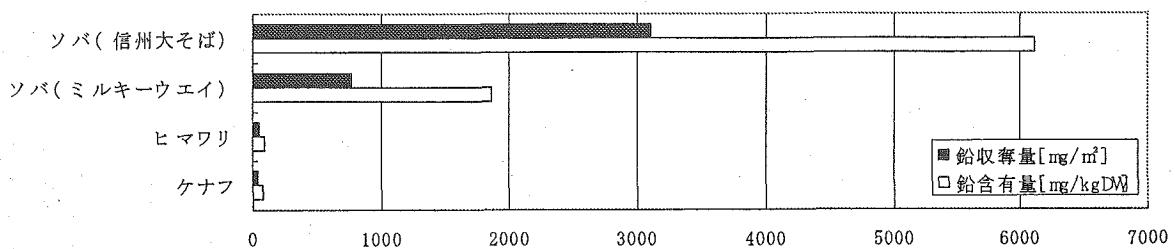


図4 植物の鉛蓄積量と鉛収奪量(2004年度)

## (3) 再生植物の鉛蓄積量効果

栽培期間中に生育期間が短い植物を2度播種せずに植物を再生させたときの植物の鉛蓄積量について検討するため、スダングラス、ギニアグラスを1回目の収穫日に地表10cm以上を収穫し、再生させ、期間中に2回栽培した。1回目、2回目のバイオマスと鉛蓄積量を比較して、再生植物の効果を検証した。

再生後の鉛蓄積量は、かなり高く(図6)、生育速度(図5)は、再生後速くなるため、一定期間に2度播種するよりも、再生植物を利用した方法は、効果的であった。

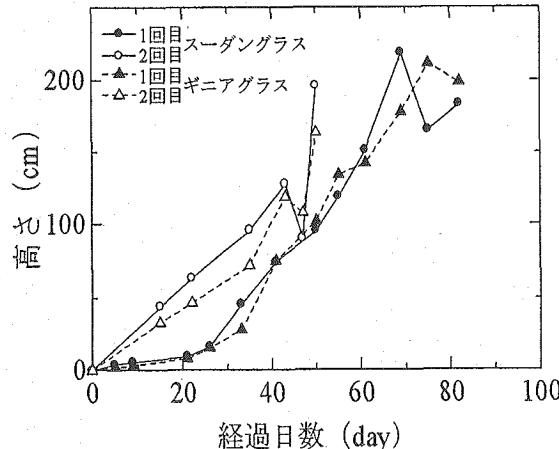


図5 再生植物の生育速度比較

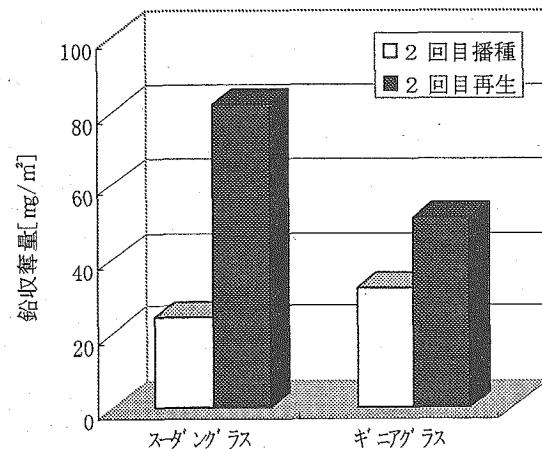


図6 生育50日間の再生植物鉛収奪量の比較

## 6. まとめ

射撃場の高濃度鉛汚染土に対するファイトレメディエーションの現地圃場実験を通じて得られた知見をまとめると、以下のようなになる。

- 1) タデ科ソバは鉛高集積植物で、耐候性も優れていることからファイトレメディエーションに適しているが、根圈が浅いため汚染が深い場合には、他の植物との混植や深耕が必要である。
- 2) スダングラス及びギニアグラスの再生植物による鉛蓄積量効果は、生育速度が、再生後速くなるため、一定期間に2度播種するよりも、再生植物を利用した方法が効果的である。

謝辞：研究を遂行する上で貴重なご意見をいただいている多治見市総合射撃場環境対策検討委員会（委員長 植下協名古屋大学名誉教授）と同ワーキンググループのメンバー各位に感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) 佐藤・木村・酒井・本田・高見澤・加藤・田村・日比野・小島：植物機能を活用した射撃場汚染の原位置浄化と拡散防止,地下水技術,第45巻,第8号,pp.33-43,2003.
- 2) 田村・梅田・佐藤・木村・長谷川：ソバを用いた鉛汚染土壤に関する研究 - 鉛を高濃度に蓄積する植物の探索 -, 日本国土壤肥料学会中部支部講演会,2003.
- 3) 田村・梅田・本田・日比野・佐藤：植物による鉛汚染土壤の浄化 (1) —ソバの鉛蓄積能力—,日本土壤肥料学会,2004.

Purification of contaminated soils by plant, Matsufuru Hiroki<sup>1</sup>, Tomoharu Kinoshita<sup>1</sup>, Munechika Honda<sup>2</sup>, Yohko Hibino<sup>3</sup>, Hideo Tamura<sup>4</sup>, Junichi Kojima<sup>5</sup>, Takeshi Sato<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Gifu univ., <sup>2</sup>Gifu Pre., <sup>3</sup>Tajimi City, <sup>4</sup>Chubu Electric Power Co.,Inc., <sup>5</sup>Tokai Technology Center) KEY WORDS: Phytoremediation, Lead

### 2.3.3 UV (紫外放射) を用いた脱臭技術

岩崎電気株式会社

木下 忍

#### 1. はじめに

近年、環境対策の取り組みは急務であり、CO<sub>2</sub>の低減、オゾン層保護、人の保護などに対してISO14000や悪臭防止法などでVOC（揮発性有機物）の低減や発生濃度の規制が行われている。その対策には種々考えられるが、処理方法が簡単で、処理自体が環境にやさしい光による（特にUV）脱臭処理方法が注目される。このUVの処理として光触媒によるものとUVと活性酸素を利用するものがあげられる。本稿では、光の基礎を説明および光触媒について解説し、事例も紹介するので参考にしてほしい。

#### 2. 光の基礎

##### 2. 1 光の分類

光というと目に見える可視光線（380 nm～780 nm）を思い浮かべるが、光とは広辞苑によると「目を刺激して視覚をおこさせる物理的原因で可視光線を主に赤外線、紫外線を含め、その波長がおよそ1nm～1mmの電磁波である。」と定義されている。この電磁波というとγ線やX線も同じ仲間であり、我々は波長により図1のように分類し、特に今回のUVは、UV-A, UV-B, UV-Cに分類されている。

##### 2. 2 光のエネルギー

光のエネルギーは光子の1つ1つが持つエネルギーの総和で、ジュール(J)あるいは1秒当たりにしたワット(W=Js<sup>-1</sup>)の単位が使われ、エレクトロンボルト(eV)として表すこともある。

光のエネルギー(E)は、その光の振動数(ν)に比例し、νにプランク定数(h)を掛けたもので求められ、

振動数(ν)は光速(C)を波長(λ)で割ることで求められる。

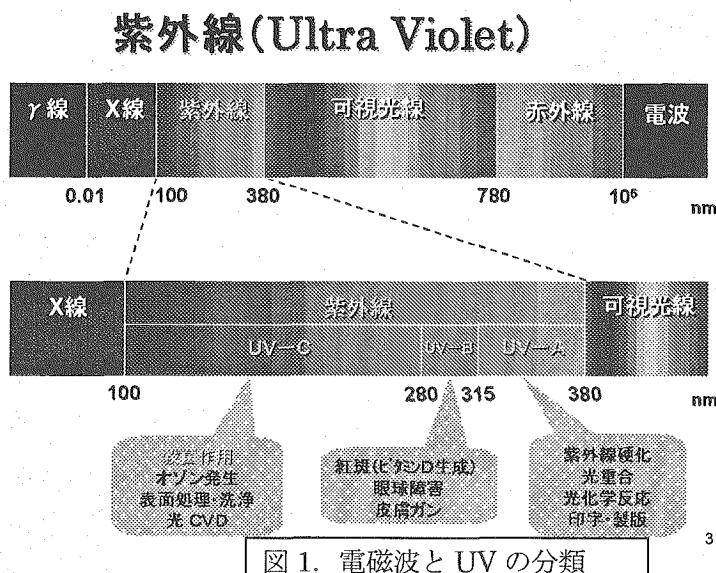
$$E = h \nu = h C / \lambda \dots \text{①式}$$

①式でプランク定数、光速も判っているので、波長が決まればエネルギーも決まる。つまり、短波長になるほどエネルギーは強くなる。エネルギーをeVで表す場合には、1420/h(波長<nm>)で求められる。

#### 3. 光触媒

##### 3. 1 光触媒の触媒原理

光触媒とは、「光照射下で触媒活性を有するようになる物質」のことを意味する。触媒とは、「それ自身は変化することなく化学反応を促進させる物質」であるので、光触媒は、光照



射下で触媒活性を有しても、反応の前後でそのもの自体は物質として何ら変化は生じない。光触媒の作用原理は半導体機構に基づくと言われる。光触媒の代表として使用されている酸化チタンの光触媒機構を図2に示す。半導体にそのバンドギャップ（禁制帯幅）以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、荷電子帯の電子が、そのエネルギーを吸収し、励起され、伝導体へ移行し半導体内部に電子・正孔対が発生する。光触媒に400nm以下の波長域（アナタース型では380nm以下）にある紫外線を照射すると、光触媒酸化チタンに生じた電子と正孔部は表面部に移動して、電子による還元反応と、正孔による酸化反応のいずれもが進行する。酸化チタンの特徴として、電子の抜け殻である正孔が直接酸化反応に関与する場合もあるが、正孔が結晶表面の水分やOH基と反応して $\cdot\text{OH}$ （ヒドロキシラジカル）が生じ、この $\cdot\text{OH}$ ラジカルが酸化反応に関わることが多い。また、一方の電子は酸化チタンの表面に存在する酸素を還元して $\text{O}_2^-$ （スーパーオキシドイオン）を生成し、それが水分と反応して過酸化水素を経て更に $\cdot\text{OH}$ ラジカルが生じる。この $\cdot\text{OH}$ ラジカルはオゾンより強い酸化力を示し、あらゆる有機物の結合を切断し、酸化、分解によって最終的には炭素や水に変化させる。ただし、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの確認がむずかしいこともあり、正孔からの直接反応かの議論は続いている。

また、光触媒自体は粒子状物質なので、使用にあたっては何らかの物質（基材）に付着させるため、接着剤と混合して固定する必用がある。酸化チタンは強力な酸化性能を有するため基材自体が分解するような物質は不適当で、ガラスやセラミックスなど無機性物質や不織布などのフッ素系樹脂などに塗布または焼結して作成される。

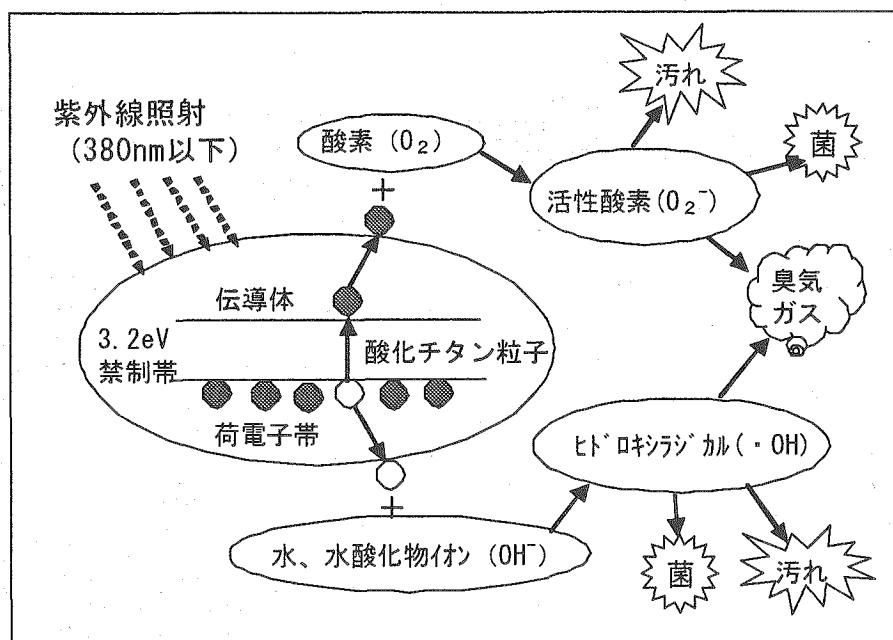


図2 光触媒酸化の分解概念図

### 3. 2 脱臭用の光触媒体の検討

次に、空気清浄機や脱臭装置に利用される光触媒体の検討結果を示す。光触媒体を脱臭用として利用する場合、以下の点が要求される。

- 1) 脱臭性能を高めるため光触媒の表面積が大きいもの。
- 2) 紫外線が光触媒表面に満遍なく照射される形状、構造であること。
- 3) 紫外線による劣化のないもの（特に殺菌ランプを紫外線源として使用する場合）

## 4) 送風時の圧損の少ないもの

## 5) 有効な光源選定

市販の空気清浄機や脱臭装置に利用されている光触媒体は、ハニカム状に加工された厚紙の中に吸着剤とともに光触媒を練りこんだものが多く、ブラックライトや冷陰極ランプと一体化して光触媒ユニットとして使用される。長期間使用可能かどうかは不明だが、脱臭効果のみを利用する場合は有効であるが、光触媒体の抗菌効果に加え、殺菌効果もほしい場合は波長 254nm の殺菌ランプでも使用できる材質の光触媒体が望まれる。

## 4. 光触媒の脱臭効果例（性能試験）

脱臭用に利用することを念頭に、市販品も含め 4 種類の光触媒体に関して脱臭性能の検討を行った。市販されている 2 種類の光触媒体と試作段階の 2 種類（1 種類は自社検討品）について脱臭性能比較を実施した。光触媒体の概要を表 1 に示す。A は防音壁材としている多孔質のアルミニウムに光触媒を塗布したもので、光触媒体としての市販はしていないが、D は自社開発品で、圧損が少なく光触媒の面積を大きく出来るところに特長がある。試験に供したサンプルは、殺菌用ランプを紫外線源として使用することを想定して波長 254nm の紫外線でも劣化しにくい材質のものから選んだ。脱臭性能の評価として、塩基性物質として酢酸、酸性物質としてアンモニアを選んで実施した。表 2 に試験方法概要を示す。容量 1 m<sup>3</sup> のアクリルボックス内の中央に光触媒体を配置し、その上方に紫外線ランプ、下方に小型ファンを配置した。試験は一定量の臭気物質をボックス内に入れ加温気化後、ボックス内の空気が循環するようにファンで送風し、臭気濃度の安定を待って紫外線ランプを点灯（片面照射）し、臭気物質の濃度変化を計測した。

結果を図 3 及び 4 に示す。A の多孔質アルミニウム光触媒体は、多孔質でできていて吸着性能を期待したが効果は見られず、また、圧損が多く臭気物質との接触回数が少ないと分解効果が悪かったものと考えられる。分解性能が一番良好だったものは B の金属光触媒体であるが、この光触媒体は他と製法が異なっているため、光触媒の付着密度が格段に高いためと考えられる。自社開発品である D のアルミハニカム光触媒体は、中間的な性能であったが、圧損が小さく、ハニカム構造であるため光が内部まで乱反射して到達するため厚みを増すことが可能で光触媒の表面積を多くとることが出来るため、有望な光触媒体と考えられる。

表 1. 比較した光触媒

番号	A	B	C	D
名称	多孔質アルミニウム光触媒体	ステンレス網光触媒体	不織布網光触媒体	アルミニウム光触媒体
基材	多孔質のアルミニウム	ステンレス網 (16 メッシュ)	フッ素樹脂系不織布	アルミニウム (3/16 インチ径)
製法	2 層コート(有機層+光触)	基材にチタンを気相蒸	焼結	被膜処理後光触媒塗布
光触媒	アナタース型	酸化チタン		アナタース型
長所	吸着効果期待、軽い	光触媒面積大きく強固	軽い、扱い容易	圧損少、光触媒面積大
短所	圧損大	高価、重い	重ねると圧損大	

表 2. 試験方法の概要

試験容器	アクリル製ボックス 容積 1 m <sup>3</sup> (1m × 1m × 1m)
光触媒体	大きさ ; 200 × 300 厚 (mm) ; A5, B1, C2, D15
紫外線ランプ	GL15 1 灯 紫外線照度 ; 2 ~ 4 mW/cm <sup>2</sup>
臭気物質初期濃度	アンモニア ; 約 10 ppm、酢酸 ; 約 8 ppm
試験開始	約 1 時間後濃度の安定を待ってランプ点灯後開始。
分析方法	検知管法 (ガステック No3L, No81L)

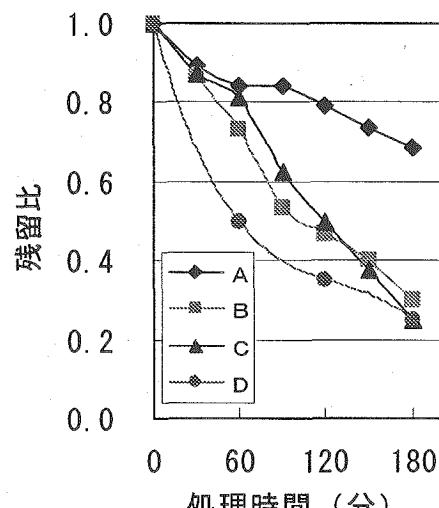


図3. アンモニアの推移

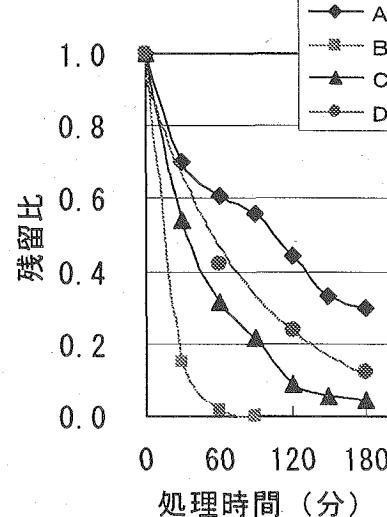


図4. 酢酸の推移

### 5. 光反応による脱臭について

200nm 以下の UV は真空紫外放射と呼ばれることがあるが、酸素は 200nm 以下の光を吸収することで分解し、反応性の高い活性酸素が発生する。酸素分子とそれが結合するとオゾンができるが、有機物とも高い反応性を示す。また、生成したオゾンは、260 nm 付近に光吸收を持ち、その付近の UV を照射すると分解し、活性酸素と酸素になる。

更に、光エネルギーが有機物の結合切断にも作用することにより、有機物分解が有効に行われる。

### 6. おわりに

UV による脱臭技術は非常に容易に応用できるが、光触媒の反応からわかるように処理に時間がかかり、処理濃度によりランプ本数や触媒量が多くなるなどが予想される。どの処理方法でもいえるが、その処理方法の特徴を良く知り、有効に活用することが重要と考える。本ワークショップにより、UV の理解と光反応などの特徴を知る機会にしていただき何らかのお役に立てることを期待する。

参考文献：吉野 潔：岩崎電気株式会社技報 No.5(2002)

### 2.3.4 プラズマ放電を利用した環境保全技術

豊橋技術科学大学  
エコロジー工学系  
水野 彰

#### 1 はじめに

空気中のウイルスやアレルゲン除去、悪臭や有機揮発性ガス(Volatile Organic Compound)除去など、室内環境や作業環境改善のための効果的な空気浄化技術が望まれている。また、ディーゼル排ガスは都市部を中心に大気汚染の大きな原因となっており、車載可能なコンパクトな排ガス浄化装置の実用化が望まれている。コロナ放電を利用する電気集塵装置は、ガス中に浮遊する微粒子を荷電しクーロン力で電極に捕集するものであり、環境浄化に大きな役割を果たしている<sup>[1]</sup>。最近、電子ビーム照射や高電圧放電により、低温プラズマを発生させ、その化学反応を利用して排ガスを浄化するプラズマガス浄化法が開発され、実用化され始めている。放電プラズマと触媒とを組合せた室内空気浄化装置は、すでに大量生産され広く利用されている。また工場から排出される VOC や悪臭除去にも中規模（処理ガス量：毎時数千から数万 m<sup>3</sup>）の放電プラズマ装置が使われ始めている。また、大型発電所の重油燃焼ボイラーなどの排ガス浄化用に電子ビーム照射プロセスが実用化された。焼却炉排ガス中のダイオキシン分解にもプラズマプロセスが有効であることが実験的に示されている。

電子ビーム照射法<sup>[2]</sup>は、電子ビームを排ガスに照射して低温非平衡プラズマを発生するものである。このプラズマ中で生成される各種活性種（ラジカル）により、排ガスに含まれる一酸化窒素(NO)や二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)が酸化され、アンモニアなどのアルカリ性薬品との反応で微粒子となる。これを電気集じん、あるいはバグフィルタで捕集することで排ガスを浄化する。放電プラズマ排ガス浄化法<sup>[1, 3]</sup>は、放電でプラズマを生成する。プラズマの発生方法は異なるが、活性種による化学反応を用いる点は電子ビーム照射法と同様である。放電プラズマと触媒あるいは吸着剤との併用により効率向上が可能であり、表面反応などの機構解明の課題が残されている興味深い技術である<sup>[4]</sup>。ここでは、放電プラズマによるガス浄化プロセスの概要と課題、ならびに室内空気用清浄装置などの応用例を紹介する。

#### 2. 大気圧低温放電プラズマ

大気圧低温放電プラズマは、電子温度は高いがイオン温度が低くガスの温度上昇をほとんど起こさないプラズマである。コロナ放電は、針などのとがった放電電極となめらかな集じん電極を向かい合わせ、直流高電圧を印加して発生する。放電極先端付近が電離し、電極間に単極性のイオン場が形成され、微粒子の荷電と集塵を行なう。電気集塵装置はコロナ放電を用いており、大気汚染防止に大きな役割を果たしてきた。コロナ放電用の電極にパルス電圧を印加すると、電子ビーム照射と同様に電極間の広い領域をプラズマ化でき、ラジカルを発生できる。このプラズマ化

学反応を用いることでガス状汚染物質も浄化できる。

図1に各種の大気圧放電プラズマ発生方式を示す。

図1(a)パルスストリーマ放電は針対平板などの不平等電極に、立ち上がり時間数10ns、持続時間 $1\mu s$ 程度以下の正極性パルス高電圧を印加して発生する。放電極から線状に伸びるストリーマが発生し、電極間の広い範囲をプラズマ化できる。直流での火花電圧より高い電圧が瞬間に印加できること、電圧立ち上がりが急峻なため空間電荷電界による放電抑制が少ないとことなどによる。大気中では窒素、酸素、水分子などが多量に含まれており、それらの電離や励起に伴ない、OやOHなどの反応性の高いラジカルが生成され、ガス状汚染物質の酸化あるいは還元反応を起こす。電子の移動度はイオンより3桁程度大きいため、パルス電圧が印加されている間に電子は長い距離、すなわち大きな電位差を運ばれる。従って、入力電気エネルギーの大部分が電子の加速に使われ、イオンへのエネルギー注入は少ない。プラズマ化学反応は主として高いエネルギーを持つことのできる電子によりひきおこされるため、パルスストリーマ放電プラズマは反応のエネルギー効率を高くできる可能性を有している。

図1(b)の充填層放電は、球状や板状の強誘電体充填層に交流電圧を印加して発生する。これにより強誘電体の接触点に数十nsの持続時間のパルス的な放電を発生することができる。この充填層放電は、充填材の表面に触媒を担持することで、プラズマと触媒との組み合わせが簡単に実現できる。ハニカム型触媒担持体に放電を行なう方法も試みられている。

図1(c)は高周波沿面放電である。絶縁板をはさんで、内部の誘導電極と外部の線状電極との間に高周波電圧を印加すると、線状電極周囲の絶縁版の表面に沿面放電が発生する。また(d)のオゾン発生に使われている無声放電や、(e)のポーラスなセラミック板を介してセラミックス内の微小チャネル内を絶縁破壊してプラズマ化するマイクロ放電など、近年環境応用を目指し、種々の放電方式が提案されている<sup>[5]</sup>。

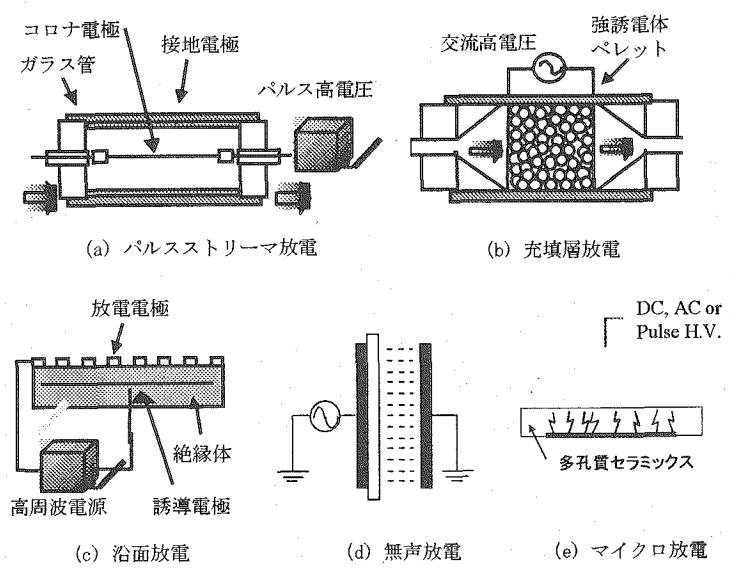


図1：大気圧放電プラズマ発生装置

### 3 非平衡放電プラズマによるガス浄化プロセス

#### 3.1 NO の除去

NO は O<sub>2</sub> や OH ラジカルにより酸化され NO<sub>2</sub> などの反応性の高い物質となる。NO から NO<sub>2</sub> への酸化は、エチレンなど炭化水素の添加により大きく促進される。NO<sub>2</sub> は反応性が高く、水やアルカリ液に吸収されるため、プラズマ反応場に吸収剤を置くことで反応生成物である NO<sub>2</sub> を直ちに除去できる。このため逆反応が抑制され、NO 除去のためのエネルギー効率が向上する。Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液に NO<sub>2</sub> を吸収すれば、N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> に還元することも可能である。ガス中にアンモニアを注入することも有効である。これにより、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> などの微粒子となり、集塵装置で除去可能となる。

さらに効率を高めるにはプラズマと触媒との組み合わせが有効である。例えば、充填層放電プラズマに TiO<sub>2</sub> 触媒ペレットを用いること

で、図 2 に示すように、NO の酸化効率が大幅に上昇する。放電プラズマにより触媒が活性化しているが、その活性化メカニズムはまだ解明されていない点が多い。

車載用のディーゼル排ガス浄化装置は、NO を還元して窒素と酸素にすることが望ましい。ディーゼル排ガス

は酸素濃度が高いため還元が困難であるが、プラズマと触媒とを組み合わせ、還元剤を用いることで、NO の還元除去が可能である<sup>[6]</sup>。前段のプラズマ反応部で NO を NO<sub>2</sub> に酸化し、後段の触媒部に導入する。還元剤としてほぼ等量のアンモニアを注入することで、150 °C 程度の低い温度領域においても、比投入エネルギー（処理すべきガス 1 m<sup>3</sup>あたりに投入する電気エネルギー）20KJ/m<sup>3</sup>において、約 80% の NO<sub>x</sub> 除去率が得られる。このエネルギー効率はエンジン出力の約 2 から 4 % に相当する。

カーボン微粒子（ストート）も還元剤として使用できる可能性がある。図 3 の白金触媒を充填した放電装置を SV 値 10, 200 hr<sup>-1</sup>、パルス電圧波高値 15kV、周波数 250 Hz で動作させた。放電が発生するとストートが除去される。ストートが付着したペレットを放電プラズマ中に置いておくとストートが酸化され、二酸化炭素の増加が見られる。図 4 に示すように、NO は NO<sub>2</sub> に酸化され、さらにストートが還元剤となり NO<sub>2</sub> が

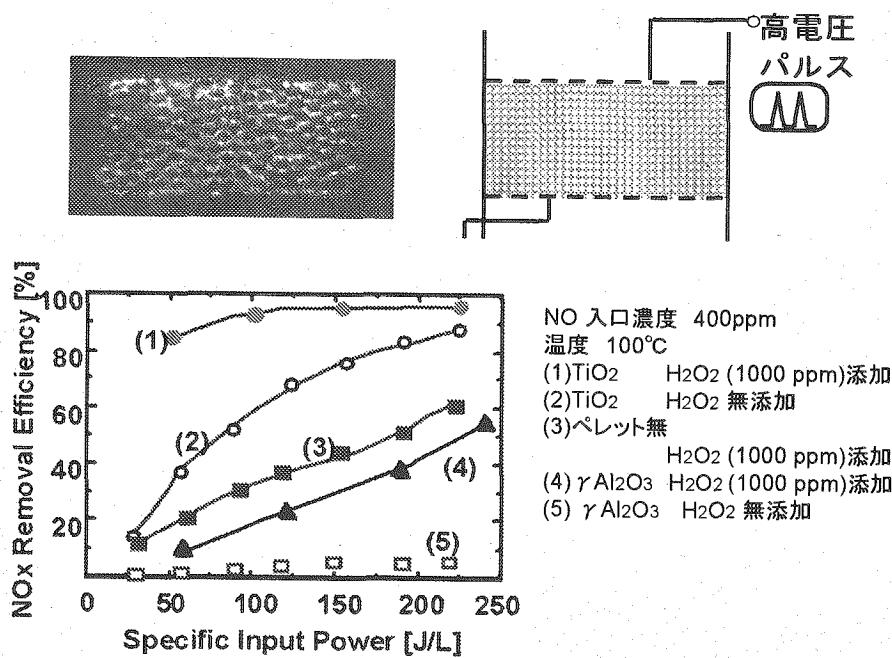


図 2 触媒とプラズマの組み合わせ  
酸化チタンペレット充填層放電での NO 除去効率向上

還元される<sup>[7]</sup>。車載用には触媒との組み合わせによる除去効率のいっそうの向上が必要であり、コスト、耐久性などさらに検討すべき点も多い。定置型のコジェネレーション用エンジン排ガスなどの浄化装置としては、集じんと窒素酸化物などの除去が同時にできる低温プラズマの利用はほぼ実用レベルに達している。

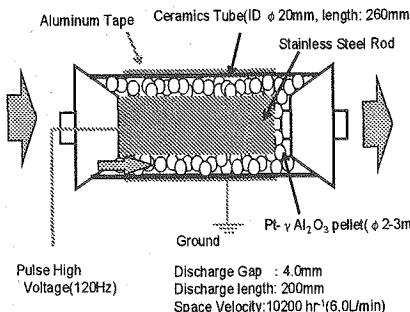
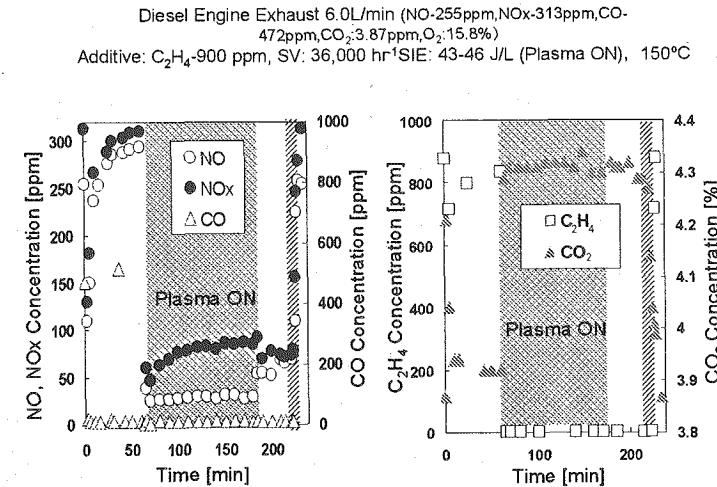


図3 触媒ペレット充填層放電装置

図4 触媒ペレット充填層放電によるディーゼル排ガス浄化 (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

### 3.2 ガス状有機汚染物質 (VOC) の分解

VOC は、高濃度であれば吸着剤で回収して触媒燃焼を行なうなどで除去が可能であるが、低濃度の場合に熱分解するためには空気温度の上昇に多くのエネルギーを要するため効率の面で不利である。低温プラズマでは電子やラジカルが有機分子に直接作用するため効率向上が期待できる。充填層放電や沿面放電による分解が研究されている。この場合にも触媒あるいは吸着剤との組合せが有効である。Ogata らは多孔質アルミナに各種金属を担持した触媒と強誘電体 BaTiO<sub>3</sub>とを混合した複合型充填層放電を用いることで、ベンゼンなどの分解効率が向上することを報告している<sup>[8]</sup>。

図5に VOC のプラズマ

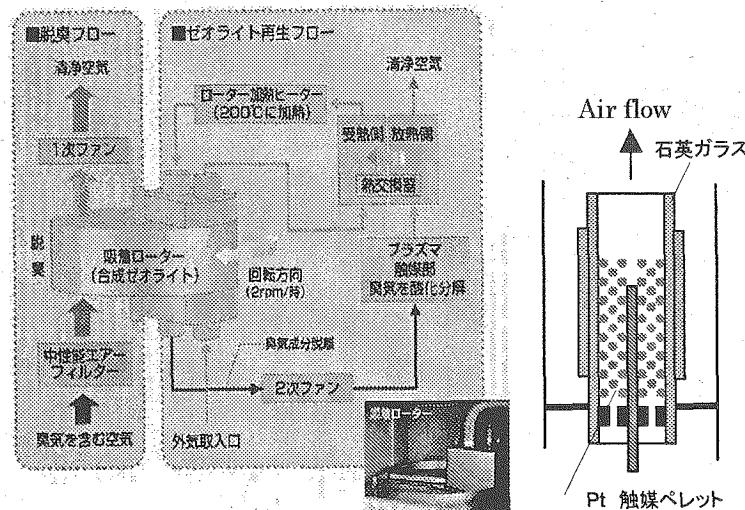


図5 有機揮発性ガス状汚染物質(VOC)除去装置  
(濃縮したVOCを白金を担持した触媒ペレット充填層放電で分解)

分解装置を示す、ゼオライト系の回転式吸着ローターで、VOC を吸着後に熱風で脱着して濃縮し、これを酸化触媒による充填層放電プラズマで分解する装置が実用化されている<sup>[9]</sup>。処理ガス流量は  $60 \text{ m}^3/\text{分}$  である。吸着ローターは、直径  $700 \text{ mm}$ 、厚さ  $300 \text{ mm}$ 、 $200^\circ\text{C}$  の熱風（流量  $100 \text{ L}/\text{分}$ ）を流し、吸着した VOC を脱着する。例えば  $10 \text{ ppm}$  のトルエンが約  $1000 \text{ ppm}$  程度に濃縮できる。これをプラズマ部に導入して酸化分解する。プラズマ部は内径  $20 \text{ mm}$  の石英管の中心に直径  $6 \text{ mm}$  の金属電極を有し、白金を担持したペレットを充填している。放電部の長さは  $50 \text{ mm}$  である。周波数  $20 \text{ KHz}$ 、波高値  $9 \text{ kV}$ 、プラズマ部 1 本あたり  $80 \text{ VA}$  の電力で放電させる。全部で 40 本程度使用する。プラズマ部の温度は、放電による熱ならびにトルエンの酸化に伴う熱で上昇し、出口温度  $350^\circ\text{C}$  程度以上となり、トルエンの分解効率は  $99\%$  以上となる。このほか、磁気圧縮を利用した極短パルス放電、高周波沿面放電あるいは無声放電プラズマを用い、その後段にオゾン分解触媒などを配置した、処理ガス流量数万  $\text{m}^3/\text{分}$  程度の脱臭装置も最近実用化が始まっている。

### 3.3 室内空気の浄化

室内用空気清浄装置は感染やアレルギーなどの予防に効果があり、多くの家庭やオフィスで使われている。最近、プラズマと触媒との組み合わせを利用する装置も多い。図 6 は触媒プラズマ装置の例である<sup>[10]</sup>。線対平行平板電極の後段に、網状電極に酸化チタンをコーティングした触媒を置き、接地する。放電電極には正極性直流にパルス電圧を重畠した高電圧を印加する。この触媒プラズマ装置は空調機組込み用のため、圧力損失を低く抑える構造である。ガス処理時間  $10 \text{ ms}$  において、アセトアルデヒド除去効率  $27\%$ 、 $0.5 \mu\text{m}$  の微粒子除去効率  $70\%$  が得られている。本プラズマ触媒装置においては、イオン化したオゾンなどの酸素由来のイオンが脱臭などに大きく寄与している。

### 4. 課題

非平衡放電プラズマをガス浄化に利用するための最大の課題はエネルギー効率

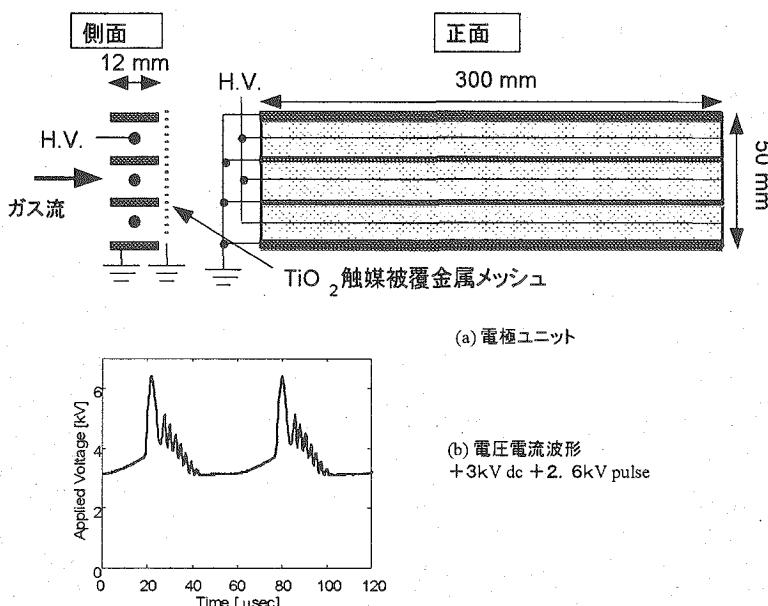


図 6 パルス放電とに酸化チタン触媒を併用した  
室内空気用脱臭集塵装置

および反応選択性 (selectivity) の向上であり、表面反応を含めた反応メカニズムの解明である。大気中でのプラズマ化学反応は、最初にガス中に高濃度で存在する N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O などからのラジカル生成が起こり、これらが NO 除去反応などを起こす。このため、一般的に放電プラズマ化学反応は選択性が乏しい。これがエネルギー効率を向上するための問題点である。その改善のために放電プラズマと触媒あるいは吸着剤との組み合わせが研究されている。表面に対象とするガス状汚染物質を吸着することで、プラズマ中での実効的なガス滞留時間を大きくでき、反応確率を高くできることが期待される。また、表面に吸着した対象物質の濃度が高くなれば、ラジカルによる反応性も向上する。ところで前述のように、TiO<sub>2</sub>とプラズマを組み合わせると、NO などの酸化効率が大きく向上する。TiO<sub>2</sub>は光触媒であるが、放電プラズマとの組合せでの実験結果より、紫外光以外の活性化のメカニズムの存在が示唆される。プラズマにより、エネルギーが 3.2 eV 以上の励起された分子や原子が表面でエネルギー交換を行えば、表面が活性化するはずである。また、大気中で特に長寿命のオゾン分子、特にイオン化したオゾン分子による触媒活性化の可能性も示唆されている。このような疑問を解明することで、プラズマと組み合わせた表面での化学反応の理解が進み、反応効率向上への方向性が示されるものと期待される。

非平衡プラズマは本稿で述べた用途以外にも、殺菌などにも利用でき、より安全な食料生産に寄与できるものと思われる。また、メタンからのメタノール直接合成や、燃料からの水素発生など、エネルギー有効利用につながる化学反応を効率的に行なえる可能性も有しており、放電や電子ビームによる低温非平衡プラズマ利用技術は今後産業へ一層応用されるものと期待できる。

## 参考文献

- [1] 静電気学会編、新版静電気ハンドブック、オーム社、1998
- [2] O. Tokunaga and N. Suzuki, "Radiation chemical reactions in NOx and SO2 removals from flue gas," Radiat. Phys. Chem., Vol. 24, pp. 145-165, 1984
- [3] Non-thermal plasma Techniques for Pollution Control" NATO ASI Series, Vol. 34, Part A and Part B, Edited by B.M.Penetrante and S.E.Schultheis, Springer-Verlag, 1993
- [4] 尾形敦, 環境管理、Vol.40, No.11, pp. 1109-1117 (2004)
- [5] 水野彰、真空、Vol.47, No.11, pp.775-781, (2004)
- [6] H.H.Kim, K.Tsunoda, K.Shimizu, S.Tanaka, T.Yamamoto, and A.Mizuno, J. Advanced Oxidation Technology, Vol.4, No.3, pp.347-351, (1999)
- [7] Y.Matsui, M.Hashimoto, A.Sakaguchi, K.Takashima and A.Mizuno, J. SAE, No.2001-01-3511, 2001
- [8] H.H.Kim, s. M.Oh. A. Ogata and S. Futamura, Catal. Lett. 96, p.189 (2004)
- [9] E. Nagayama, T. Imura and A. Mizuno, Proc. ICPIG, Nagoya, 2001
- [10] A.Mizuno, Y.Kisanuki, M.Noguchi, S.H.Lee, Y.K.Hong, S.Y.Shin, J.H.Kang, IEEE Ind. Appl. Vol. 35, No. 6, pp 1284-1288, 1999

## 2.4 基盤技術・ニーズ

**This is a blank page.**

### 2.4.1 微量環境汚染物質の分析について

株式会社 環境技研  
星 正敏

#### 1. はじめに

ダイオキシン類などの内分泌かく乱物質（環境ホルモン類）、揮発性有機化合物(VOCs)、残留性有機汚染物質(POPs)などが環境汚染物質として問題化され、微量なレベルでも健康被害や生態系への影響が懸念され、かつ地球規模で汚染が拡大している。これら物質の実態を把握するため、微量環境汚染物質の分析のニーズや信頼性が高まってきており、従来の環境分析の枠を超えた技術が要求されている。

当社も、このニーズにいち早く取り組んでおり、この微量環境汚染物質の分析とポイントをいくつか紹介し、この現状及び今後の動向、課題について述べる。

#### 2. 分析方法の概要とそのポイント

##### (1) ダイオキシン類と安全性の配慮

ダイオキシン類は内分泌かく乱物質の一つとして注目をあびており、公定分析法として、JIS K 0311（排ガス）、0312（工業用水、排水）及び環境省、厚生労働省からの分析マニュアルがあり、これらの異性体を分離して各濃度を求め、毒性等価係数を乗じて分析値とするものである。分析装置はガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計(GC-HRMS)を使用する。ダイオキシン類は毒性が強いことから、サンプリング、前処理、分析には細心の注意と、安全性を十分に配慮した分析室の設置が必要になる。

##### (2) PCBと分析機器能力・感度の向上

PCBは、当初、典型的な公害として、1950年代、カネミ油症事件が発生し、健康9項目（カドミウム、シアン化合物、六価クロム等）の1物質として規制された。この公定分析法は、GC-ECD（電子捕獲検出器）で、装置の感度レベルは数10pgであった。その後1990年代になると、内分泌かく乱物質としてとりあげられ、低い定量下限値の要求から、数pgの感度を有するGC-LRMS（低分解能GC/MS）での測定法に、2000年代になると、コプラナーPCB（コプラナーとは、共平面状構造の意味）と呼ばれるものは毒性が極めて強いため、ダイオキシン類に含まれることになった。このためさらに数10fgレベルの高感度を有するGC-HRMS（高分解能GC/MS）が採用され、 $10^3$ ほど感度が向上している。またこの設備投資額の推移をみてみると、装置は数100万円から数1000万円と、10倍以上の高価となり、付帯設備、ユーティリティを含めると概ね20倍以上になっている。

##### (3) 有害大気汚染物質とコンタミネーションの対策

継続的に摂取される場合に、人の健康を損なう恐れのある物質で、大気汚染の原因となるもの有害大気汚染物質と定義し、1996年に環境庁が「234物質の有害大気汚染物質」をリストアップした。この内でも「早急に対策を講じるための優先順位」付けがなされ、22物質が「優先取組み物質」として取り上げられた。

このうち揮発性有機化合物(VOCs)のアクリロニトリル、塩化ビニルモノマー、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,3-ブタジエン、ベンゼンの9物質は、ステンレス容器（キャニスター）で大気試料を採取し、同時分析（測定）する。試料採取は、減圧した採取容器を開栓し、24時間一定流量で採取し、オートサンプラー、低温濃縮、キャピラリーカラム・GC/MSで構成された自動測定装置に接続し測

定する。この測定では、採取容器のコンタミネーション、漏れなどが懸念されるため、容器の高度な洗浄方法の採用と、トラベルブランク、二重測定等の徹底した精度管理が新たに導入された。

またシックハウス、汚染土壤ガスの VOCs 測定には、TENAX、活性炭で捕集、装置と直つなぎし、抽出溶剤を不要とする加熱脱着・GC/MS 法が用いられる。

なおアルデヒド類は、固相捕集・液体クロマトグラフ法、重金属類はハイポリウム・エアサンナー

と ICP/MS 等の組み合わせで、水銀は金アマルガム捕集・加熱気化原子吸光法で測定する。

#### (4) 内分泌かく乱物質と分析法の整備（医学的知見の不足）

環境省は、1998 年 5 月に「環境ホルモン戦略計画 SPEED '98」を策定し、主にエストロジエン（女性ホルモン）の正常な作用に影響を与えると疑われる化学物質を中心に取り上げ、環境ホルモン作用を有すると疑われている 67 物質（群）のリストを公表した。界面活性剤のノニルフェノール、可塑剤のフタル酸類、樹脂原料のビスフェノール A などは GC/MS 法、農薬類には、LC/MS、HPLC 法などが用いられているが、全ての物質の分析法としては整備されていない。2005 年 3 月に、そのメカニズムやリスクなどが化学的、医学的に未解明な点が多いことから、「化学物質の内分泌かく乱作用に関する今後の対応方針について ExTend 2005」を公表し、リストアップして評価をするのではなく、必要に応じて物質を選定して行うことになり、専門委員会等で検討がなされている現状である。

### 3. 信頼性の確保

#### (1) 分析機関の認定・登録

分析値を第三者機関（公的機関は除く）として証明する業を営む場合には、計量法で事業所の所在地を管轄する都道府県知事の登録が必要で、濃度、騒音、加速度レベルの 3 つに区分されていた。微量環境汚染物質がクローズアップされると、従来の濃度証明の技術レベル、設備及び計量管理では、適正な計量の実施が確保できないとし、2001 年 6 月に計量法が改正された。第三者機関による、有効期限付きの技術審査の認定を経て、登録する特定計量証明事業者認定制度（MLAP）が導入され、環境計量証明業の登録区分は 4 つになった。また環境省では、2001 年度より、同省が実施するダイオキシン類の請負調査の受注資格審査を独自に行っている。さらに国際標準化・試験所認定制度（ISO/IEC 17025）で、ダイオキシン類の認定を取得する事業者も現れ、その負担は莫大で、採算性の問題が生じている。

#### (2) 標準物質の確保、トレーサビリティ

分析値や測定値は、標準物質との比較に基づいて求めるため、トレーサビリティの保証された標準ガスや標準溶液、標準試料を用いることが必須となり、その確保が重要になる。これらは計量標準総合センター（NMIJ）が、計量法トレーサビリティ制度（JCSS）のもとで供給を開始している。また分析の精度管理や分析方法、装置の妥当性の確認を行うための認証標準物質も重要であり、海底質の PCB、有害金属類などが、また日本分析化学会からはダイオキシン類分析用のフライアッシュ、土壤などが入手できる。

#### (3) 分析装置類、ユーティリティの管理、整備

分析に供する設備類は、管理基準を定め、標準作業手順書（SOP）に従い、日常点検はもとより定期的な点検、校正を実施する。微量分析に使用する分析装置の GC-HRMS、ICP

·MSになると、目前での点検、校正は困難になり、メーカー専門者に委ね、定期的に実施している。

また安全配慮のため、排水処理、排気・給気設備はもとより、コンタミネーション配慮のため、専用分析室の設置、HEPA フィルターの使用、真空ポンプ排気の配慮など、極微量物質ゆえの配慮が必須となる。

#### 4. 分析精度管理

##### (1) 分析SOPの作成

分析値の信頼性確保のための精度管理としてSOPの作成は必須であり、試験を適切に実行できる能力を有しているかを確認するために必要となる。SOPには、分析フローはもとより、試料の採取、輸送、保管なども含まれ、中には詳細なノウハウが記載されることが多い。

##### (2) 試料採取と準備

分析項目の特性にあった試料容器の準備と、試料採取容器の洗浄、採取器具の洗浄が重要で、分析精度に大きく影響する。洗浄済み容器の区分として、封印、ラベリングも必要になり、その保管方法、保管期間も重要な要素となる。また代表試料の採取も重要で、土壤の場合は採取方法を規定した5点混合法と四分法の組合せによる均等法などがある。

##### (3) トラベルブランク試験

試料の移送時のコンタミネーションの確認試験のことで、試料の採取準備から分析、測定までのコンタミネーションの有無を確認するために実施する。移送中のコンタミネーションが考えられる場合には、分析検体数の10%程度の頻度で実施する。

##### (4) 操作ブランク試験

分析操作中のコンタミネーションの有無を確認するために実施し、月又は週に一回を目安に実施する。また同一試料で、10試料ごとに1回を目安に、ダブルで二重測定を行い、精度の管理を実施することが要求されている。精度管理のために、トラベルブランクを含め、概ね総分析数の30%が費やされていることになる。

##### (5) 回収率試験

定量下限値の10倍程度の分析対象物質を試料マトリックスに添加し、所定の操作後、概ね80から120%の回収のあることを確認する。試験条件の変更があった場合には、その都度回収率の試験を実施する。

##### (6) 下限値

下限値には、分析装置の検出下限値と定量下限値があり、検出下限値は最低濃度の検量線作成用の標準溶液またはS/N 5~10程度の濃度の標準溶液の繰り返し測定の標準偏差の2倍としている。定量下限値は、定量可能な最低の濃度を言い、通例、相対標準偏差が10%の点とされているが、サンプル量や測定方法、機器の種類・状態によって異り、法規制値の1/10を目安にすることが多い（目標定量下限値）。なお分析結果が定量下限値以下の場合、不等号の＜印を用い、<0.01 mg/lと表記する。

##### (7) クロスチェック

日本環境測定分析協会、環境省、日本分析化学会等で年に数回実施され、分析技術のレベルアップに活用する他、登録時や更新審査時の判断にも用いられている。最近では結果を公開することを条件としたクロスチェックや、国際的なクロスチェックもある。この評価には、Zスコア法 ( $Z=[\text{平均値}-\text{各分析値}]/\text{標準偏差}$ ) が用いられることが多く、評価が 2 以上の場合は原因を究明して改善措置を講ずる指標にしている。

#### (8) その他

ISO/IEC 17025 では、バリデーション（妥当性確認）も要求され、特に公定法から逸脱する方法を採用する場合には必須となり、上記の回収率、検出下限値、定量下限値などの項目以外にも再現精度、堅牢性、選択性などの性能項目について妥当性の確認が必要になる。

また分析値の信頼性の指標となる不確かさの推定として、誤差要因の解析をステップごとにを行い、全体的な誤差をみて誤差の大きいステップを把握しておくことが必要になり、特に微量物質においては、分析法のみならず、サンプリングを含む不確かさの把握が重要となる。

### 5. 今後の動向と課題

微量環境汚染物質の分析の動向として、高信頼性、低濃度測定用のハイスペック機器、スポット的分析機器から連続分析機器、自動分析装置への移行と、国際的に整合性のとれた公定法の整備・採用が増えるものと予測する。また昨年、環境省が迅速・簡易法を主眼としたダイオキシン類の生物検定による分析法を公定法として始めて採用したが、使用の制限もあり、より精度の高い生物学的分析法が要求されている。また極少量試料、分析時間の短縮、コンタミ低減などが可能な方法として、近年クローズアップされている、IC チップに相当するマイクロ化学チップの採用も有望視されるひとつである。

今後は、精度を担保しながら、短納期、迅速化、低料金化の要請に対応できる簡易分析法や、分析廃液の処理処分、分析技術者の安全性確保などを配慮した環境に易しい分析方法の開発が望まれる。

### 参考文献

- 1) 環境庁大気保全局大気規制課：有害大気汚染物質測定方法マニュアル、1997.
- 2) 渡慶次学、北森武彦：マイクロチップ分析システム、化学工業、56、40-50(2003)



## 2.4.2 極微量汚染物質の分析のための高選択的濃縮材料

日本原子力研究開発機構

環境動態研究グループ

長繩 弘親

### 1. はじめに

水溶液中の微量な金属イオンを高選択的に濃縮する材料として、液体材は有効である。液体材とは、水溶液と混じり合うことなく金属イオンを抽出することができる液体を言い、固体材とは異なる種々の特徴を有する魅力的な材料である。たとえば、1) 機械的な破損が起こらないので、繰り返し利用が容易、2) 反応サイトが表面に限定されていないので、抽出容量が大きい、3) 水溶液との接触面積（界面面積）を大きくできるため、抽出速度が大きい、などの利点をもつ。

その一方で、通常の液-液系（水溶液とそれと混じり合わない有機溶媒から成る系）では、振とう操作によって抽出を行うため、大量の水溶液を処理するには、それに見合った大きさの装置及びその装置を動かすための大きなエネルギーを要する。また、抽出能（分配比）が大きくなれば、多段の装置が必要になる。さらに、抽出溶媒として用いる多くの有機溶媒は有害であるため、環境にもやさしくない。本講演では、このような欠点を持たない新しい液-液系（シナジー逆ミセル系）を紹介する。後述するシナジー逆ミセル系には、1) 通常の液-液系と比べて、抽出能、選択的分離能がずっと大きい（分配比にして 1000 倍以上、分離係数にして 10 倍以上）、2) 界面反応が加速されるため、通常の液-液系よりも抽出速度がずっと大きい、3) 無害な不活性媒体を用いるため、環境にやさしい、などの特徴がある。まず、1) の特徴から、目的金属を通常の液-液系では実現できない高い収率と選択性で分離・濃縮することが可能となる。また、2) の特徴を生かして、振とう操作を必要とせずエネルギー負担の小さい抽出装置を考案・利用できる。さらに、3) は、環境技術として利用するに必須の条件である。

シナジー逆ミセル系は、もともと使用済み核燃料の再処理や高レベル放射性廃液処理に用いる新規抽出系として開発された原子力技術であるが、このような技術は極微量汚染物質の分析といった環境技術にも応用できる。たとえば、検出限界以下の極微量物質を分析する際の前処理として、目的物質をシナジー逆ミセル系を用いて迅速・簡便に測定可能なレベルにまで分離・濃集することができる。

### 2. シナジー逆ミセル系

まず、逆ミセルとは、不活性媒体（アルカン、超臨界流体  $\text{CO}_2$  など）中で生成する界面活性剤の集合体である。図 1 に示すように、逆ミセル内部には内核水相（Water Pool）と呼ばれるナノサイズの微小水滴が形成される。内核水相は、不活性媒体中のナノ反応場として注目されており、たとえば、金属ナノ粒子の製造などに利用される。

イオン性の界面活性剤と金属イオンに対して配位子として働く分子を組み合わせると、静電相互作用と疎水相互作用のシナジー効果によって、金属イオンを強く抽出するとともに、高い選択的分離能が発現する。これら二種の試薬を組み合わせた逆ミセル系をシナジー逆ミ

セル系と呼ぶことにする(図1参照)。シナジー逆ミセルの非常に高い抽出能と選択的分離能を示す例として、化学的性質の似通っている14のランタノイド(Pm以外のすべて)を陰イオン性界面活性剤であるエアロゾルOT(AOT)と分子性配位子であるカルバモイルメチレンホスフィンオキシド(CMPO)を組み合わせて抽出したときの結果を示す(図2)。

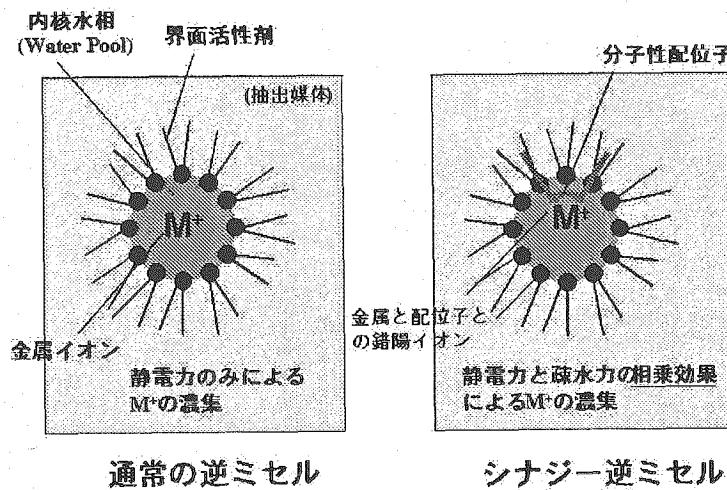


図1：通常の逆ミセルとシナジー逆ミセル

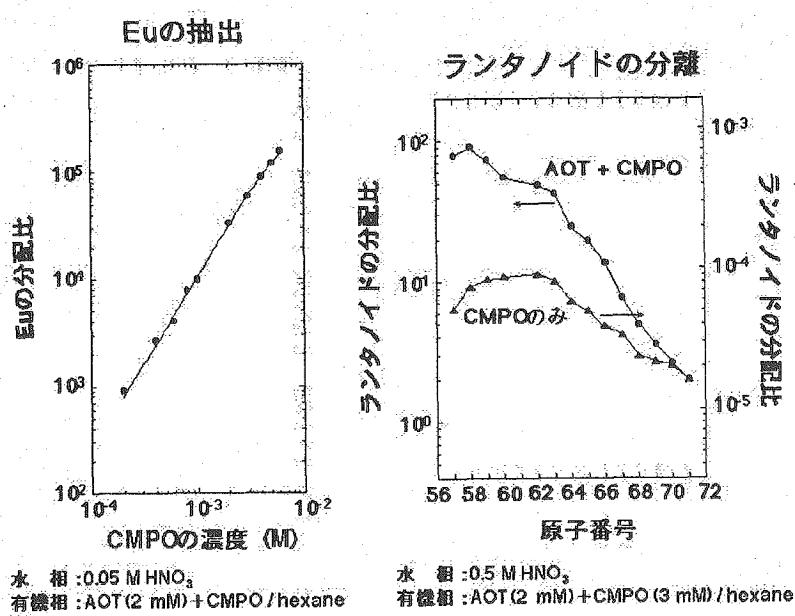


図2：シナジー逆ミセル(AOT + CMPO)を用いたランタノイドの抽出分離

### 3. 逆ミセル内核水相の反応場の利用

#### 1) 酸-塩基反応場

たとえば、逆ミセルの内核水相に酸を導入すると、逆ミセル内の酸の作用で、金属単体、金属塩などの固体を不活性媒体中に溶解することができる。このような反応場を利用して固体廃材などを逆ミセルに溶解した後、逆ミセルから必要な物質のみを分別的に取り出し、再資源化できる。

#### 2) 酸化-還元反応場

逆ミセルの内核水相に酸化剤もしくは還元剤を導入することにより、金属イオンを酸化もしくは還元することができる。これによって、金属イオンをナノ粒子化したり、酸化数を変えることによって無害化することができる。

### 3. 環境放射能モニタリング技術への応用

シナジー逆ミセル系を利用して、測定困難な水環境中の微量放射性核種( $^{238}\text{U}$ 、 $^{239,240}\text{Pu}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 等)を迅速かつ簡便に測定可能なレベルにまで、分離・濃縮する技術を開発中である(平成17-18年度科研費テーマ「新規マイクロエマルジョン系を用いた環境中放射性物質の高選択的濃集法の開発研究」)。例として、模擬海水中のSr(II)をAOTとテトラオクチルジグリコールアミド(TODGA)を組み合わせたシナジー逆ミセルを用いて抽出した結果を示す(図3)。

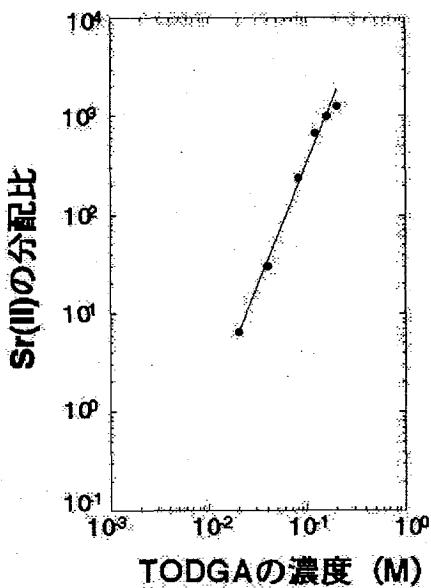


図3:  
シナジー逆ミセル(AOT + TODGA)  
を用いたときの模擬海水中からの  
Sr(II)の抽出

水相: 0.5 M NaCl, 0.06 M MgSO<sub>4</sub>, 0.01 M CaCl<sub>2</sub>  
有機相: 0.04 M AOT + TODGA/hexane

### 4. 環境保全技術への応用

シナジー逆ミセル系を以下の環境保全技術に利用することを検討中である。微量分析技術(監視技術)以外にも、負荷物質の除去・資源化、有害物質の無害化にも利用可能である。

- 1) 水環境中における負荷物質の監視技術
- 2) 廃水、廃材中の有用金属の資源化
- 3) 有害物質(Cr(VI)等の有害重金属イオン)の無害化

参考文献

- 1) "Cooperative effect of CMPO on the extraction of lanthanides(III) to W/O microemulsion from concentrated HNO<sub>3</sub> medium", H. Naganawa, H. Suzuki, S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (*J. Chem. Soc., Faraday Trans.*), **2**, 3247 (2000).
- 2) "Extraction of Eu(III) into W/O microemulsion containing AOT and a bulky diamide", H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **21**, 527 (2003).



### 2.4.3 坑水中のラジウム除去方法

日本原子力研究開発機構  
人形峠環境技術センター  
長沼 政喜、瀧 富弘

#### 1. 緒言

人形峠環境技術センター内の旧坑道から流出する坑水中には微量のラジウムが含まれている。この坑水中のラジウム濃度は、鉱山保安法施行規則で定める周辺監視区域の外側における水中の濃度限度 ( $R_a : 2 \times 10^{-3} \text{Bq/cm}^3$ ) よりも低いが、岡山県、鏡野町と独立行政法人日本原子力研究開発機構の間で締結された環境保全協定に定める河川水の敷地境界値 ( $R_a : 3.7 \times 10^{-5} \text{Bq/cm}^3$ 、以下「管理目標値」という。) よりも一桁高いことから、塩化バリウム溶液を添加して硫酸バリウムの沈殿を生成させ、これとの共沈によってラジウムを除去していた(以下「共沈法」という。)。

水中のラジウム除去に通常用いられている共沈法は、イオン交換樹脂あるいは、無機イオン交換体による吸着法に比べてラジウム除去効果が高いことと処理プロセスが単純であり、低コストであるため海外のウラン製錬所で活用されている<sup>1)</sup>。しかしこの方法は、沈殿池、ろ過設備などに広いスペースを必要とする上、共沈によって発生する沈殿物が多いなどの欠点がある。

既設の坑水処理設備で各工程におけるラジウムの挙動を調べたところ、共沈処理する前のろ過砂が充填されているスーパーイソフロンフィルタ(以下、「SSF」という。)に通液してろ過する工程で  $1 \times 10^{-4} \text{Bq/cm}^3$  以上あったラジウム濃度が  $3.7 \times 10^{-5} \text{Bq/cm}^3$  以下まで低下している現象を捉えた。この現象は、ろ過砂がラジウムを除去していることを示しており、この現象を活用すれば上記で述べた欠点を克服することができ、さらに処理コストの大幅な低減化が図られる。そこで、SSFに充填されているろ過砂によってラジウムが除去できる現象を確認することを目的に基礎試験に基づいた実証試験を行ったので、その概要について報告する。

#### 2. 共沈法によるラジウム除去

当センターにおける坑水中のラジウム除去処理フローの概要を図1に示す。旧坑道からの坑水は、夜次鉱さいたい積場(以下、「鉱さいダム」という。)に一時貯留して上澄水をSSFに通液する。この工程で、次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加して坑水中に微量含まれる鉄、マンガンを酸化除去するとともに、微生物を殺菌し除去する。次に、塩化バリウム溶液を添加してろ過水中に含まれる硫酸イオンとの反応で溶解度の低い硫酸バリウムの沈殿物を生成させる。この沈殿形成時にラジウムが硫酸バリウムの粒子とともに沈殿する。

鉱さいダムからの上澄水  $1\text{m}^3$  につき  $0.04\text{kg}$  程度の塩化バリウムを添加することによって、処理水中のラジウム濃度は上述した管理目標値以下となる。この時生成する硫酸バリウムの粒子は  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ <sup>2)</sup> で沈降速度が非常に遅いことから、高分子凝集剤を加え、大きなフロックを形成させて沈殿池で自然沈降により分離している。沈殿池からの上澄水に微量含まれる懸濁物質を除去するため砂ろ過槽に通液する。その後、最終工程である放流水槽に送られ、ウラン濃度等が環境保全協定値に沿った値であることを確認して河川に放流している。

坑水処理設備の処理能力は  $180\text{m}^3/\text{H} \times 2$  系統であり、年間平均約  $220,000\text{m}^3$  処理している。通常時は  $180\text{m}^3/\text{H} \times 1$  系統で処理を行い、大雨又は融雪期等での処理量が多い場合は  $180\text{m}^3/\text{H} \times 2$  系統で対応している。

鉱さいダム上澄水の主要成分を表1に示す。

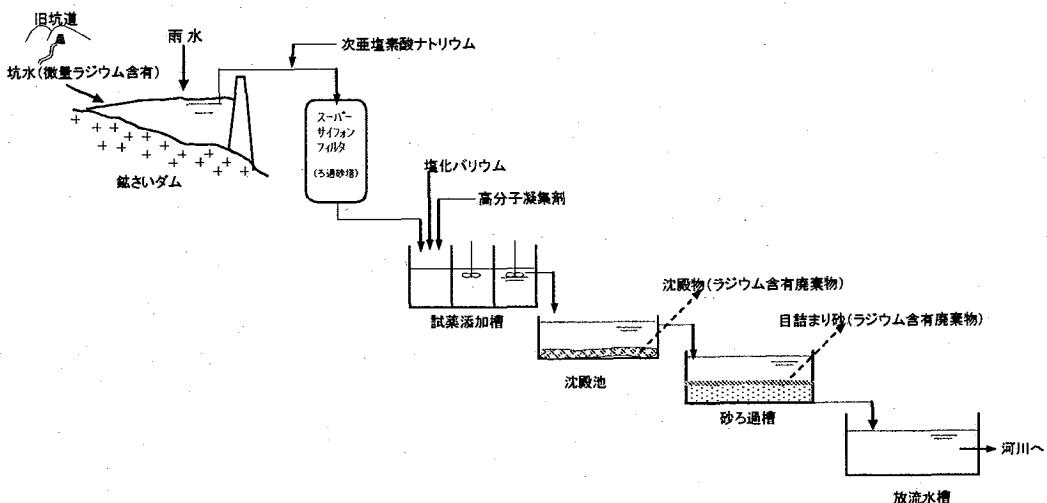


図1 当センターにおける坑水中のラジウム除去処理フロー

表1 鉱さいダム上澄水の主要成分

U (Bq/cm <sup>3</sup> )	Ra (Bq/cm <sup>3</sup> )	Mn (mg/L)	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	pH
3.1×10 <sup>-5</sup>	3.8×10 <sup>-5</sup>	0.1	0.4	14	45	6.4
?	?	?	?	?	?	?
2.3×10 <sup>-4</sup>	2.1×10 <sup>-4</sup>	2.0	2.3	62	243	6.9

### 3. ろ過砂によるラジウム除去

#### 3.1 ろ過砂の分析

SSFに充填されているろ過砂を採取したところ、元々白色であった砂表面が黒色に変色していた。砂表面の黒色物を酸で溶解し化学分析した結果、主成分はマンガンとラジウムであった。黒色物は、X線光電子分光分析装置により二酸化マンガンであることを確認した。

これらの結果から、マンガンを含む坑水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を加えてろ過砂と接触ろ過している間に自然と砂粒子表面に二酸化マンガンが被着したものと考えられる。

砂粒子表面に二酸化マンガンを被着させたろ過砂は、通称「マンガン砂」と呼ばれており、自然にマンガン砂となるには長い年月がかかることから、砂表面に二酸化マンガンを人工的に被着させ安定したものが市販されている。このマンガン砂は、地下水中的マンガンや鉄除去に優れた効果を発揮することで知られている<sup>3,4)</sup>。

#### 3.2 実証試験

二酸化マンガンを被着したろ過砂によるラジウム除去は、塩化バリウム溶液による共沈法に比べていくつかの優位性が見られることから、実用化の可能性を判断するために、通常の処理によって砂粒子表面に二酸化マンガンを被着したろ過砂が充填されている SSF（ろ過砂の充填量 18.6m<sup>3</sup>）に通液して平成 14 年 10 月 1 日から 2 年間に亘って実証試験を行った。

鉱さいダム上澄水の水温及びSSFの入口及び出口におけるマンガン濃度を図2に、ラジウム濃

度を図3に示す。

図2から分かるように、SSF入口のマンガン濃度は平均0.7ppm(0.1~2.0ppm)であったが、出口ではほぼ0.01ppm以下となり確実に除去されている。このことからも砂にマンガンが吸着していることが容易に分かる。

ラジウムについては、図3から分かるようにSSFの入口では管理目標値を超えており、出口では管理目標値以下に除去されており、マンガンと同様に確実に除去されている。

鉱さいダム上澄水の温度は、季節変化によって3°Cから25°Cと変動したが、マンガン及びラジウムは安定して除去されており、この範囲の温度では吸着特性に影響を与えないことが確認できた。

2年間に亘って坑水約440,000m<sup>3</sup>の処理を行ったが、坑水中のラジウムは管理目標値を十分に下回り、実用化への見通しが得られ、現在、本格的に活用している。

### 3.3 ろ過砂によるラジウム除去の特徴

実証試験を通じて二酸化マンガンを被着したろ過砂によるラジウム除去方法（以下、「マンガン砂法」という。）の特徴を次のように考える。

なお、廃棄物発生量及び薬品コストは平均的な年間処理量である220,000m<sup>3</sup>をもとに算出した。

- ① 「マンガン砂法」は、二酸化マンガンを被着したろ過砂とマンガン及びラジウムを含む坑水とをマンガンの酸化に必要な次亜塩素酸ナトリウム溶液を連続的に注入する環境下で接触させることによって、坑水中のマンガンは二酸化マンガンを被着したろ過砂の表面で新たに二酸化マンガンを生成し、その二酸化マンガンに坑水中のラジウムが吸着する。この現象が砂表面でくり返されるため、ほぼ永続的にラジウムを吸着除去することができる。
- ② 坑水中のラジウム除去レベルは、共沈法と比較して優位な差ではなく同等の除去性能を有している。

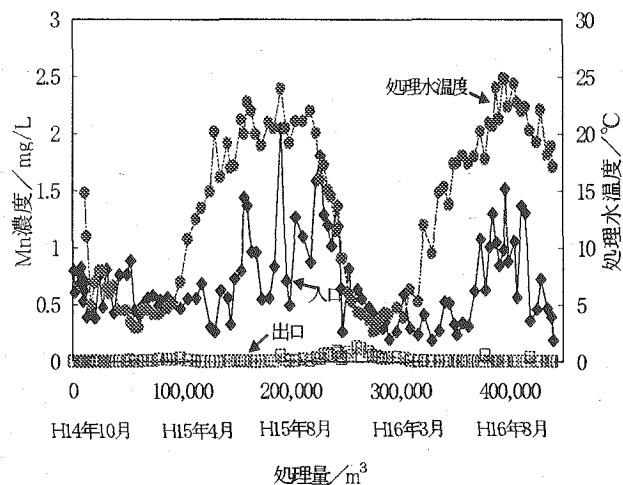


図2 鉱さいダム上澄水の水温及びSSF入口・出口におけるマンガン濃度

<処理条件>

処理速度 : 180m<sup>3</sup>/hr 空間速度 : 13/hr 処理水温度 : 3°C~25°C  
次亜塩素酸ナトリウム溶液添加量(有効塩素12%) : 10ml/m<sup>3</sup> ~ 28ml/m<sup>3</sup>

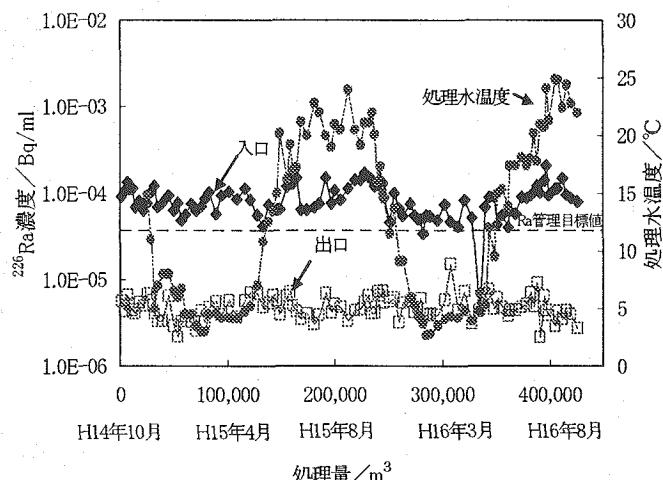


図3 鉱さいダム上澄水の水温及びSSF入口・出口におけるラジウム濃度

<処理条件>

処理速度 : 180m<sup>3</sup>/hr 空間速度 : 13/hr 処理水温度 : 3°C~25°C  
次亜塩素酸ナトリウム溶液添加量(有効塩素12%) : 10ml/m<sup>3</sup> ~ 28ml/m<sup>3</sup>

- ③ 处理によって発生する廃棄物量は、共沈法では年間 SSF からの逆洗水に含まれる水酸化鉄等で約 0.3 t、ラジウム除去工程からの硫酸バリウム沈殿物で約 8.5 t、砂ろ過槽の目詰まり砂の除去で約 33 t となり、合計約 41.8 t 発生する。一方、「マンガン砂法」では、SSF からの逆洗水に含まれる水酸化鉄等の約 0.3 t だけとなり、大幅な減量化が期待される。但し、ろ過砂を交換する時期が不明なため廃棄物発生量には含まれていない。ろ過砂の交換時期を判断する要因としては、ラジウムを吸着し続けることによるろ過砂の表面線量率の上昇が考えられる。また、マンガンの被着量が増しろ過砂の比重が重くなり、砂ろ過層としての性能低下等が考えられるなどの課題が残っており、今後実用化の中で明らかになる。
- ④ 薬品費については、共沈法では次亜塩素酸ナトリウム溶液、塩化バリウム、及び高分子凝集剤を必要とし、年間で約 156 万円を費やしていた。一方、「マンガン砂法」では、次亜塩素酸ナトリウム溶液の費用（約 19 万円）だけとなり、薬品費の大幅な削減化となる。
- ⑤ 「マンガン砂法」は、共沈法に比べて処理工程、設備ともに大幅に簡素化できる。
- ⑥ 「マンガン砂法」で使用する次亜塩素酸ナトリウム溶液は、飲料水や果実・野菜の消毒などに広く用いられており、共沈法のように劇薬である塩化バリウムを使用しないことから、環境負荷への軽減化が図られる。
- ⑦ 二酸化マンガンは、ラジウム以外にヒ素、亜鉛等の金属イオンを吸着する能力を有していることが知られており<sup>5,6)</sup>、「マンガン砂法」と同様な原理で除去が可能と考えられ、マンガン砂法の新しい利用法として期待される。

#### 4. 結言

実証試験を通じて実用化への見通しが得られたことから、「マンガン砂法」によるラジウム除去の本格運転を平成 16 年 10 月から開始した。

坑水中のラジウムを除去するには、溶存マンガンの存在と酸化環境下での二酸化マンガンの連続的な生成が必要不可欠である。そのために、坑水中のマンガンが確実に除去されていることを SSF の出口で残留有効塩素を測定し、次亜塩素酸ナトリウム溶液の添加量を調整している。また、マンガン及びラジウムについても定期的に鉱さいダムからの上澄水およびSSF の出口でマンガン及びラジウム濃度を分析し、定量的に除去されていることを確認している。

ろ過砂についても、マンガン及びラジウムの吸着量、表面線量率、ろ過層の状態（ろ過砂の肥大化）等について追跡調査を行い、ろ過砂の性能評価に反映していきたいと考えている。

なお、本報告の一部は、日本鉱業協会全国鉱山・製錬所現場担当者会議で発表（平成 15 年 6 月、平成 17 年 6 月）した。

#### 参考文献

- 1) Huck.P.M, Technical Reports Series. International Atomic Energy Agency.310.2 135-162 (1990).
- 2) 岩田、日本鉱業会誌 247-249 (1978)。
- 3) 三木、中西、山西、全国上下水道研究発表会講演概要集 76 (1959)。
- 4) 高井、中西、用水の除鉄・除マンガン処理、産業用水調査会 205-323 (1997)。
- 5) 阿部、JAPAN ANALYST、23、1254-1285 (1974)。
- 6) 樋口、野中、Isotope News、3、8-9 (1986)。

## 2.4.4 環境に調和した地域産業創出プロジェクト

群馬県新政策課科学技術振興室  
上石洋一

### 1. はじめに

(独) 科学技術振興機構が所管する地域結集型共同研究事業（地域結集事業）に、群馬県が提案した「環境に調和した地域産業創出プロジェクト」が採択された。この地域結集事業は、都道府県や政令都市において、国が定めた重点研究領域の中から、地域が目指す特定の研究開発目標に向け、研究ポテンシャルを有する地域の大学、国公立試験研究機関、研究開発型企業等が結集して共同研究を行うことにより、新技術・新産業の創出に資することを目的とする事業である。

事業期間は、平成18年1月から平成22年12月までの実質5年間ある。

### 2. 群馬県の畜産業とその課題

群馬県の畜産業は、農業生産額の40%を占める重要な産業である。牛が約12万頭、豚が約60万頭、鶏が400万羽飼育され、県内や首都圏をはじめとして全国に肉や乳製品、卵が出荷されている。

このような家畜からの排せつ物は、年間約320万トンにのぼる。この排せつ物から約140万トンのたい肥が生産されるが、約40万トンは農地に還元できず余剰たい肥となっており、余剰たい肥の解消は大きな課題である。

また、尿汚水は、生活排水、肥料等とともに、地下水や河川等の環境水汚染の原因として考えられている。群馬県は、首都圏の「水がめ」であることからも、環境水を清浄に保つことが求められる。

さらに、住宅や観光施設が畜産地帯と近接、あるいは畜産地帯内で整備され、「畜産臭気」に関する苦情が増加していることから、畜産臭気対策も早期に解決しなければならない課題である。

### 3. 群馬県の地域結集事業

このような畜産業の課題を解決するために、地域の大学（群馬大学、前橋工科大学、群馬高専）、研究機関（日本原子力研究開発機構、群馬産業技術センター、畜産試験場等）、企業が共同研究を行って技術を開発し、畜産農家に普及可能な製品やプラントを開発する。つまり、農工連携による新産業創出に取り組む予定である。

群馬県は、「21世紀のプラン」の中で、今後取り組む5つの柱をあげているが、地域結集事業を遂行することで、

- ① 循環型社会の構築
- ② 利根川を自然の流れにする

### ③ 農林業の振興

を実現するための一翼を担うことができると考えている。

研究開発は、下記の2テーマに分けて行う。

#### 研究テーマ1 家畜排せつ物の低温ガス化・高効率エネルギー変換技術の開発

エネルギー密度の少ない家畜排せつ物を、通常の燃焼温度あるいはガス化温度と比較して低温でガス化し、効率良くエネルギー変換を行う。この低温ガス化技術は、世界で例を見ない技術であり、畜産バイオマス資源を有効活用する研究開発を行う（リーダー 宝田恭之群馬大学工学部長）。

#### 研究テーマ2 畜産環境改善技術の開発

尿汚水から窒素、リンを除去することで、放流水中の窒素・リン濃度を下げる新技術の開発、及びたい肥製造施設やたい肥舎、畜舎の臭気対策技術の確立を行う。畜産臭気対策技術を早期に確立し、畜産農家への普及を図る（リーダー 小島昭群馬高専副校長）。

地域結集事業では、事業化・実用化を強く求められております。従来、研究のための研究を行うことが多かったという反省に立ち、研究成果を活かした社会貢献を積極的に行う。

このため、企業化統括として曾我孝之前橋商工会議所会頭に就任いただき、産学官の代表者の他に畜産農家の代表で組織する企業化促進委員会を開催し、畜産農家への普及を目的とした研究開発の方向性や選択と集中に関する議論を行う。

この議論を受け、代表研究者（植松 豊 群馬県立群馬産業技術センター所長）が舵取りを行うことで、事業化・実用化に軸足を置いた研究開発を推進する。

事業運営は、中核機関である財団法人群馬県産業支援機構（富田敏彦理事長）を中心として、新政策課科学技術振興室が支援することで行う。

国内畜産業は、輸入肉や乳製品との競争の中にある、消費者の安全・安心志向が高まる中、環境に配慮したブランド品の生産が求められている。群馬県をはじめとした北関東、東海、南九州等の国内畜産農家は、等しい課題を抱えている。地域結集事業成果は、群馬県のみならず国内畜産業に貢献するばかりではなく、ライン川沿岸のヨーロッパ諸国やアジア諸国等にも波及効果があると考えられる。

畜産バイオマスを積極的に活用して効率良くエネルギーに転換することは、これから日本にとって大きな課題であるとともに、環境への負荷を低減することや新エネルギー開発という観点からも大きな意義がある。

地域結集事業では、研究開発成果を公表する機会を設け、多くの方からご意見やご感想等をいただきたいと思っている。

## 付録1 プログラム

**This is a blank page.**

## 付録1

## 環境保全ワークショップ 「きれいな地球を未来に」

## プログラム

日時：平成18年1月27日（金） 10:30～17:30

場所：日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所 高崎ベンチャーホール大会議室

10:30-10:40 開催挨拶 岡田漱平（原子力機構）

**I. 基調講演** 座長：田中 茂（原子力機構）

10:40-11:05 「環境保全に関わる法規制の現状」 林 治稔（群馬県環境保全課）

11:05-11:30 「放射線によるモノづくり：金属捕集材および生分解性材料」  
玉田正男（原子力機構）11:30-11:55 「放射線照射による環境浄化技術」  
小嶋拓治（原子力機構）**11:55-13:00 昼食****II. 特別講演** 座長：南波秀樹（原子力機構）

13:00-14:00 「地球を守る環境対策技術」 小島 昭（群馬高専）

**III. 新処理技術** 座長：吉井文男（原子力機構）14:00-14:20 「金属捕集材を用いたホタテのウロの有効利用法の開発」  
中居久明（青森県工業総合研究センター）

14:20-14:40 「植物による汚染土壤の浄化」 佐藤 健（岐阜大）

14:40-15:00 「UVを用いた脱臭技術」 木下 忍（岩崎電気）

15:00-15:20 「プラズマ放電を利用した環境保全技術」 水野 彰（豊橋技科大）

**15:20-15:35 休憩(コーヒーブレイク)****IV. 基盤技術・ニーズ** 座長：吉田 勝（原子力機構）

15:00-15:20 「プラズマ放電を利用した環境保全技術」 水野彰（豊橋技術科学大学）

**15:20-15:35 休憩(コーヒーブレイク)**

**IV. 基盤技術・ニーズ**

座長：吉田 勝（原子力機構）

15:35-15:55 「微量環境汚染物質の分析の現状」 星 正敏（環境技研）

15:55-16:15 「極微量汚染物質の分析のための高選択的濃縮材料」  
長繩弘親（原子力機構）

16:15-16:35 「坑水中のラジウム除去方法」 長沼政喜（原子力機構）

16:35-16:55 「環境に調和した地域産業創出プロジェクト」 上石洋一（群馬県新政策課）

**V. 総合討論**

座長：伊藤久義（原子力機構）

16:55-17:25 パネルディスカッション  
パネラー：長繩弘親、玉田正男、小嶋拓治（原子力機構）

17:25-17:30 閉会挨拶 南波秀樹（原子力機構）

Appendix 1

**The workshop on Environmental Conservation Technology  
-Beautiful Earth for Future-**

**Program**

Time : 10:30~17:30 Fri. 27 January, 2006

Place : JAEA Takasaki Venture Bldg, JAEA Takasaki

10:30-10:40 Opening address

S.Okada (JAEA)

**I. Plenary Talk**

Chair:S.Tanaka (JAEA)

10:40-11:05 Present status of regulation on environmental conservation

H.Hayashi (Gunma Prefecture )

11:05-11:30 Radiation processing of polymer: Metal adsorbent and bio-degradable materials

M.Tamada (JAEA)

11:30-11:55 Environmental purification technology using ionizing radiation T.Kojima (JAEA)

**11:55-13:00 Lunch**

**II. Invited Talk**

Chair:H.Namba (JAEA)

13:00-14:00 Environmental technology for conservation of earth

A.Kojima (Gunma National College of Technology)

**III. New Technology**

Chair:F.Yoshii (JAEA)

14:00-14:20 Development of effective usage of mid-gut gland in scallops using metal adsorbent

H.Nakai (Aomori Industrial Research Center)

14:20-14:40 Purification of polluted clay using plants K.Satou, H.Matsufuru (Gifu University)

14:40-15:00 Deodorant technology using Ultra-violet light

S.Kinoshita (Iwasaki Electric Co.Ltd.)

15:00-15:20 Environmental conservation technology using plasma-discharge

A.Mizuno (Toyohashi University of Technology)

**15:20-15:35 Coffee Break**

**IV. Fundamental Technology and Needs**

Chair:M.Yoshida (JAEA)

15:35-15:55 Present status of analysis of a trace pollutant

M.Hoshi (Environmental Technology Co., Ltd.)

15:55-16:15 High-discriminating condensation material for analysis of a trace pollutants

H.Naganawa (JAEA)

16:15-16:35 Removal of Radium in mining water M.Naganuma (JAEA)  
16:35-16:55 Project on development of regional industry harmonizing to environment  
Y.Kamiishi (Gunma Prefecture)

**V. Panel Discussion** Chair:H.Itoh (JAEA)

16:55-17:25 Panel discussion  
Panelar: M.Naganawa, M.Tamada, T.Kojima (JAEA)

17:25-17:30 Closing address H.Namba (JAEA)

