



JAEA-Review

2006-019



JP0650483

環境保全技術開発の進展とその社会還元を目指して

—放射線フロンティア研究委員会 材料開発専門部会報告書—

Development of Environmental Conservation Technology and
Its Transfer to Society

-The Report of the Subcommittee on Material Development,
the Research Committee for Frontier Radiation Application-

(編) 小嶋 拓治

(Ed.) 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

July 2006

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

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

環境保全技術開発の進展とその社会還元を目指して
放射線フロンティア研究委員会 材料開発専門部会報告書

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15日受理)

環境保全分野の情報交換及び技術交流などにおける産官学の連携を図ることにより、本分野の研究開発を促進しつつそれらの成果を社会に還元させることが強く求められている。

日本原子力研究所（現独立行政法人日本原子力研究開発機構）放射線フロンティア研究委員会材料開発専門部会では、平成14年から4年間、計6回の専門部会を開催し、モニタリング及び対策技術等の環境保全分野の研究開発の現状に関する情報交換や、ダイオキシン類などのごみ焼却施設における環境汚染物の分解技術、有害揮発性有機化合物を含む工場換気ガスなどの浄化技術、放射線グラフト重合材料を用いた有害金属の吸着・除去技術、及び排水中内分泌搅乱物質（環境ホルモン）の無害化技術などの放射線を利用した環境保全プロセス研究の方向性に関する討議を行った。

本報告書は、この専門部会における活動をまとめたものである。これを基に、さらなる産官学の連携により、環境保全に関する研究開発の進展に寄与し、それら成果の社会への還元の実現を図る。

Development of Environmental Conservation Technology and Its Transfer to Society

—The Report of the Subcommittee on Material Development, the Research Committee for
Frontier Radiation Application—

(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 15, 2006)

The promotion of the collaboration among industries, government and universities on exchanges of information and technologies on the environmental conservation is strongly required for the acceleration of the R & D on environmental conservation technology and its transfer to society.

The subcommittee on Material Development, the Research Committee for Frontier Radiation Application of Japan Atomic Energy Research Institute (Japan Atomic Energy Agency, from Oct.2005) organized subcommittee meetings six times in the four years from 2002. The discussion on the research plan of the environmental conservation processing using ionizing radiation such as decomposition technology for pollutants at the solid waste incineration facilities like dioxins, purification technology for the ventilation gas containing toxic volatile organic compounds, absorbent and removal technology for toxic metals in water using radiation grafting polymers, decomposition technology for endocrine disruptor chemicals in waste water, as well as the information exchange of the present status on R & D on environmental conservation such as monitoring and purification treatment technologies for pollutants were performed in the subcommittee activities.

The present report on such activities should contribute the acceleration of the R & D on environmental conservation technology and its transfer to society by the further collaboration among industries, government and universities.

Keywords: Environmental Conservation, Ionizing Radiations, Electron Beams, Monitoring, Purification Treatment Technologies, Pollutants

目 次

はじめに	1
1. 緒言	2
2. 材料開発専門部会の趣旨	2
3. 活動内容の概要	2
4. 専門部会委員の構成	4
5. 実用化における課題の抽出とその解決のための具体的な方策の検討	6
5.1 ダイオキシン類などのごみ焼却施設における環境汚染物の分解技術	6
5.2 有害揮発性有機化合物を含む工場換気ガスなどの浄化技術	7
5.3 放射線グラフト重合材料を用いた有害金属の吸着・除去技術	7
5.4 排水中内分泌搅乱物質(環境ホルモン)の無害化技術	8
6. 今後の進め方に関する専門部会からの要望	8
7. 研究報告と質疑応答	10
7.1 第1回専門部会	10
7.1.1 電子ビームによるダイオキシン類分解試験	10
7.1.2 電子ビームによるごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討	15
7.1.3 ウラン捕集実証試験---有用金属捕集材実海域試験と今後の展開---	18
7.2 第2回専門部会	28
7.2.1 ごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討(II)	28
7.2.2 電子ビームを用いた揮発性有機化合物(VOCs)の分解技術	33
7.2.3 小型焼却炉を利用した燃焼部におけるダイオキシン類の生成要因の解明	39
7.2.4 放射線グラフト重合法を適用した低濃度環境汚染物質を前濃縮するための高分子材料の作製	47
7.2.5 重金属捕集技術開発の進捗---ホタテ貝のウロからのカドミウム除去	53
7.3 第3回専門部会	58
7.3.1 排水中ダイオキシン類の分解技術の開発	58
7.3.2 放射線を用いた水中環境ホルモンの酸化分解	68
7.3.3 ダイオキシン類の環境中収支とバイオアッセイによる評価手法	78
7.3.4 環境分野に応用する電子加速器---超小型電子ビーム発生装置とその応用	92
7.3.5 排水中重金属の捕集技術開発の進捗---グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発	103
7.4 第4回専門部会	108
7.4.1 飛灰および排水中ダイオキシン類の分解技術の開発	108

7.4.2 電子ビームを用いた揮発性有機物(VOC)の帶電粒子化による除去技術-----	113
7.4.3 ダイオキシン類の環境挙動と東京都の汚染の現状-----	120
7.4.4 無機材料による重金属の選択的吸着と固定-----	127
7.4.5 有害金属の捕集技術開発の進捗について---焼却炉洗浄水中の有害金属除去---	133
7.5 第5回専門部会-----	139
7.5.1 電子ビーム照射によるホルムアルデヒド分解除去技術について-----	139
7.5.2 半導体プロセスにおける産業廃棄物について-----	148
7.5.3 放射線照射による水中p-ノニルフェノールの酸化分解-----	155
7.5.4 環境ホルモンのモニタリングと活性評価---ビスフェノールAを例として---	164

Contents

Preface -----	1
1. Introduction -----	2
2. The prospectus of the subcommittee activities -----	2
3. Contents of the subcommittee activities -----	2
4. The member of the subcommittee -----	4
5. Discussion on the practical measure for application of developed technology -----	6
5.1 Decomposition technology for pollutants at the solid waste incineration facilities like dioxins-----	6
5.2 Purification technology for the ventilation gas containing toxic volatile organic compounds-----	7
5.3 Absorbent and removal technology for toxic metals in water using radiation grafting polymers-----	7
5.4 Decomposition technology for endocrine disruptor chemicals in waste water-----	8
6. Recommendation on promotion of the future research from the subcommittee-----	8
7. Research reports and discussion -----	10
7.1 The 1 st subcommittee meeting -----	10
7.1.1 The test on the decomposition of dioxins using electron beams-----	10
7.1.2 The conceptual design of the decomposition process for dioxins-----	15
7.1.3 The demonstration test of the collection of Uranium in the sea-----	18
7.2 The 2 nd subcommittee meeting -----	28
7.2.1 The conceptual design of the decomposition process for dioxins in incineration flue gas (II) -----	28
7.2.2 Decomposition technology for volatile organic compounds(VOCs) using electron beams-----	33
7.2.3 Parametric study on dioxin generation in incineration process using a small incinerator-----	39
7.2.4 Production of polymer material using radiation-induced grafting polymerization for pre-biocondensation of dilute pollutants -----	47
7.2.5 The progress in development of collection technology for toxic metals--Removal of Cd from scallops-----	53
7.3 The 3 rd subcommittee meeting -----	58
7.3.1 Development of the decomposition technology for dioxins in wastewater-----	58
7.3.2 Decomposition of endocrine disruptors in water through oxidation by ionizing radiation-----	68
7.3.3 Mass-balance of dioxins in environment and their toxicity evaluation technology by bio-assay-----	78
7.3.4 Electron accelerators used for environmental technology --Small electron generator and its application -----	92
7.3.5 The progress in development of collection technology for toxic metals--Removal technology for Fe and Mn ions n water using grafting non-wovens-----	103

7.4 The 4 th subcommittee meeting -----	108
7.4.1 The decomposition technology for dioxins in fly ash and wastewater-----	108
7.4.2 The removal technology for VOCs based on aerosol charging under electron beam irradiation -----	113
7.4.3 Behavior of the dioxins in environment and the present status of pollution in Tokyo-----	120
7.4.4 Selective absorption and immobilization of heavy metals using inorganic materials-----	127
7.4.5 The progress in development of collection technology for toxic metals---washing water at the incineration facility-----	133
7.5 The 5 th subcommittee meeting -----	139
7.5.1 The decomposition/ removal technology of formaldehyde using electron beams-----	139
7.5.2 Industrial waste in the semiconductor processing-----	148
7.5.3 Decomposition of p-Nonyl-phenol in water by ionizing radiation-----	155
7.5.4 Monitoring and evaluation of endocrine disruptors ---bis-phenol A as an example---	164

はじめに

火力発電所からの排煙に含まれる硫黄酸化物 (SO_x :大部分は SO_2) や窒素酸化物 (NO_x) により生じる酸性雨の影響が 1973 年頃から顕在化してきている。特に、発電における原子力発電の比率が 4 割以上と高く、また硫黄分の少ない燃料を使用する日本に比べて、硫黄含有量の多い石炭類を使用した火力発電に大きく依存する中国や東欧などで特に排煙処理技術の開発が急務となっている。

また、国内の環境調査結果から、身近な環境が 1960-70 年代からダイオキシン類に汚染されていることがわかつてきった。ダイオキシン類源は、水田除草剤、殺虫剤などの農薬中の不純物、ごみ焼却の排煙や飛灰、製紙工場や精錬工場等からの廃液などであり、自然環境下では非常に分解しにくいダイオキシン類はすでに環境にかなり蓄積していると言われている。廃棄物特に家庭ごみなどの焼却は新たな発生源であり、この背景から、平成 9 年に大気汚染防止法、平成 11 年にダイオキシン類対策特別措置法が制定され、環境へのダイオキシン類の排出量が厳しく規制された。

一方、製造工場などにおける塗装や洗浄工程で生じる排ガス中の揮発性有機化合物 (VOC) は、作業者に発ガンや神経障害などを起こさせる危険性があるとともに、環境に排出されると発ガン性が指摘される浮遊粒子物質 (SPM) や光化学スモッグ原因物質となる。また、排水や埋立地からの浸出水等により環境に拡散して、生態系や身近な生活環境に与える影響も深刻化している。平成 16 年 3 月に揮発性有機化合物の工場・事業場からの排出量を抑制するための「大気汚染防止法の一部を改定する法律」が制定された。当面対象となるのは、塗装・乾燥・焼付施設、化学薬品製造における乾燥施設、工業用洗浄・乾燥施設、印刷・乾燥・焼付施設、VOC(ガソリン等)貯蔵施設、及び接着剤・乾燥・焼付施設である。この排出量規制とは別に、有害化学物質がどのような発生源から、どれくらい環境中に排出されたか、あるいは廃棄物に含まれて事業所外に運び出されたかというデータを把握し、集計し、公表する「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」(Pollutant Release and Transfer Register : 環境汚染物質排出移動登録、いわゆる PRTR 法) が平成 11 年に制度化された。排出基準値を定めたものではなく、これにより、事業者における排出低減への改善目標の設定や行政における対策の優先度決定などを目的としている。加えて、化石燃料資源の高騰などもあり、リサイクルや有用資源回収等の技術や捕集材などの材料開発の必要性が一段と増している。以上のように、環境保全分野の情報交換及び技術交流などにおける産官学の連携を図ることが、本分野の研究開発を促進しあつそれらの成果を社会に還元させることが強く求められている。

日本原子力研究所放射線フロンティア研究委員会材料開発専門部会では、平成 14 年から 3 年間、計 5 回の専門部会を開催し、モニタリング及び対策技術等の環境保全分野の研究開発などの現状に関わる情報交換や、原研で進めている放射線を利用した環境保全プロセス研究の方向性に関する討議を行った。

本報告書は、この専門部会における活動をまとめたものである。平成 17 年 10 月 1 日から、原研は独立行政法人日本原子力研究開発機構に移行したが、この専門部会で行われた討議が、さらなる産官学の連携により、環境保全に関わる研究開発の進展に寄与し、それら成果の社会還元の実現に結びつくことを期待する。

平成 18 年 4 月

放射線フロンティア研究委員会 材料開発専門部会長 水野 彰

1. 緒 言

日本原子力研究所放射線フロンティア研究委員会は、「各種イオンを利用した高度先端科学技術の研究開発」の検討を行うための放射線高度利用研究委員会（昭和 60 年設立）及び「ガンマ線及び電子線の照射利用の研究開発」の検討を行うための放射線照射利用研究委員会（平成 2 年設立）を統合し、各種イオンや電子線・ガンマ線を用いた研究開発利用及び研究計画全体を議論するために、平成 11 年 3 月 31 日に設立された。これに伴い別紙 1 のとおり両研究委員会の専門部会も統合され、別紙 2 の経緯を経て国の基盤技術としての課題及び当面優先して推進すべき課題を検討する専門部会が設立された。

放射線利用研究は、特にイオンビーム利用を中心に研究開発目的が多様化し、ナノテクノロジー材料、高機能材料、生物応用研究等各種分野に利用が拡大しており、現在の各専門部会が担当する分野以外の研究領域が拡大している。一方、昨今の特殊法人改革はもとより科学技術基本計画等において、新産業基盤技術開発、環境関連研究等、研究資源の重点化による効率的な研究開発の実施が求められている。また、核燃料サイクル開発機構との統合と新法人としての発足を平成 17 年度に控えており、特殊法人改革等による予算的な制約がある。このような状況に鑑み、また平成 13 年で多くの専門部会の活動期間が 3 年経過したことを契機に、審議の充実と重点化を図るため、専門部会活動を中心に放射線フロンティア研究委員会の体制について見直しを行った。

その結果、所期の目的をほぼ達成した宇宙用半導体専門部会、耐放射線性有機材料専門部会及び海水中有用金属捕集技術専門部会については、平成 13 年度をもって終了とし、今後における成果の普及と課題への対応については、適宜研究会活動などによる情報交換と討議を通して行うこととした。すなわち、重点分野を審議する専門部会としては、継続するイオンビーム育種専門部会とともに新たに材料開発専門部会を設置した。さらに、ビーム利用将来計画専門部会についてはイオンビームに電子線・ガンマ線も加えたビーム利用の今後の展開についての方策等を審議することとし、以上合わせて三専門部会の構成とした。なお、研究委員会は、有機的にこれらの専門部会を統括し、放射線利用分野全体の研究開発の現状及び方向性を審議することとなった。

2. 材料開発専門部会の趣旨

原研では、新材料創製等の放射線利用研究とともに、放射線を用いた排煙処理技術や排水中の有害金属吸着材料の開発など、環境保全分野における放射線利用技術の研究を進めてきた。一方、ダイオキシン対策特別措置法(平成 11 年施行)や環境汚染物質排出移動登録(PRTR)制度(平成 11 年施行)など、環境保全に関わる法的な規制が急速に進んでおり、対策技術の実用化が急務となっている。そこで、材料開発専門部会では、まずは、環境保全分野に関する活動を行った。官学の環境保全分野において活躍されている方々に委員をお願いし、これまでに得られた原研の技術開発成果の社会還元を図るために、成果の実用化に向けての課題の抽出とその解決のための具体的の方策及び今後の研究の方向性などについて検討を行った。また、これとともに、専門委員間の情報交換により関連分野の連携を強化して研究技術開発の進展を図った。

検討対象となる環境保全技術は、(1)ダイオキシンなどのごみ焼却施設における環境汚染物の分解・除去技術、(2)有害揮発性有機化合物を含む工場換気ガスなどの浄化・除去技術、及び(3)排水中等における有害金属の吸着・捕集・除去技術などである。

3. 活動内容の概要

6 回開催された専門部会の検討項目は下記のとおりである。各専門部会においてなされた研究報告とそれらに対してなされた討議等の詳細は 7 章に記す。

3.1 第1回専門部会

日時：平成15年1月28日(火) 13:00~15:30 場所：航空会館204号室

- (1) 電子ビームによるダイオキシン類分解試験
- (2) 電子ビームによるごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討
- (3) ウラン捕集実証試験

3.2 第2回専門部会

日時：平成15年7月4日(金) 13:30~16:00 場所：航空会館702号室

- (1) ごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討(II)
- (2) 電子ビームによる揮発性有機化合物(VOC)分解技術
- (3) 小型焼却炉を利用した燃焼部におけるダイオキシン類の生成要因の解明
- (4) 放射線グラフト重合法を適用した低濃度環境汚染物質を前濃縮するための高分子材料の作製
- (5) 重金属捕集技術開発の進捗--ホタテ貝のウロからのカドミウム除去---

3.3 第3回専門部会

日時：平成16年2月12日(木) 13:30~16:00 場所：原研計算科学技術推進センター7F大会議室

- (1) 排水中ダイオキシン類の分解技術の開発
- (2) 放射線を用いた水中環境ホルモンの酸化分解
- (3) ダイオキシン類の環境中収支とバイオアッセイによる評価手法
- (4) 環境分野に応用する電子加速器---超小型電子ビーム発生装置とその応用---
- (5) 排水中重金属の捕集技術開発の進捗---グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発---

3.4 第4回専門部会

日時：平成16年7月21日(水) 13:30~16:30 場所：航空会館202号室

- (1) 飛灰および排水中ダイオキシン類の分解技術の開発の進捗
- (2) 電子ビーム照射によるエアロゾル生成を利用したVOC除去技術について
- (3) ダイオキシン類の環境挙動と東京都の汚染の現状
- (4) 無機材料による重金属等の選択的吸着と固定
- (5) 有害金属の捕集技術開発の進捗について---焼却炉洗浄水中の有害金属除去---

3.5 第5回専門部会

日時：平成17年1月19日(水) 13:30~16:30 場所：原研計算科学技術推進センター7F大会議室

- (1) 電子ビーム照射によるホルムアルデヒド分解除去技術について
- (2) 半導体プロセスにおける産業廃棄物について
- (3) 放射線照射による水中p-ノニルフェノールの酸化分解
- (4) 環境ホルモンのモニタリングと活性評価---ビスフェノールAを例として---

3.6 第6回専門部会

日時：平成17年9月20日(火) 11:00~12:00 場所：原研高崎研第一会議室

- (1) 専門部会活動のまとめと今後の方策について

4. 専門部会委員の構成

本材料開発専門部会の委員の方々の構成を以下に記す。

氏名	所属・職位	備考
部会長 水野 彰	豊橋技術科学大学 工学部 教授 岡崎国立共同研究機構 分子科学研究所 教授	H14, H16-17 H15
委員 大西 一功	日本大学 理工学部 電子情報工学科 教授	H14-17
加藤 章 猿渡 廣一 笠原 誠	高崎市ほか4市町村衛生施設組合高浜クリーンセンター 所長 同 上 同 上	H14-15 H16 H17-
斎藤 恭一	千葉大学 工学部 物質工学科 助教授 同 上 教授	H14-16 H17
佐々木裕子	東京都環境科学研究所 分析研究部長	H14-17
田中 修 島倉 俊夫 林 治稔	群馬県環境生活部 環境保全課長 群馬県環境・森林局 環境保全課 課長 同 上	H14 H15-16 H17
益永 茂樹	横浜国立大学大学院環境情報研究院 教授	H14-15
安原 昭夫	国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター 循環資源・廃棄物試験評価研究室長 国立環境研究所 環境ホルモン・ダイオキシン研究プロジェクト N I E S フェロー 東京理科大学 管財課環境保全室 化学物質管理部門長	H14-15 H17
鶴尾 方一	早稲田大学 理工学総合研究センター 教授	H14-17
丸山庸一郎	原研東海研 環境科学研究部 環境技術開発グループ第2サブリーダー 日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学部門 環境・放射線工学ユニット 環境・原子力微量分析研究グループ 研究主幹	H14-17 H17.10
玉田 正男	原研高崎研 材料開発部 環境機能材料研究グループ リーダー 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 金属捕集・生分解性高分子研究グループ リーダー	H14-17 H17.10
小嶋 拓治	原研高崎研 材料開発部 環境保全プロセス研究グループリーダー 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 有害有機化合物除去技術研究グループ リーダー	H14-17 H17.10-

また、本専門部会の活動において、オブザーバーとして次の方々に講演や討議のご協力を戴いた。

(順不同)

- 南波秀樹 日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部長
(H17.10 以降日本原子力研究開発機構、量子ビーム研究部門副部門長)
- 広田耕一 日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ 副主任研究員
(H17.10 以降 日本原子力研究開発機構、量子ビーム研究部門 環境・産業応用研究開発ユニット 有害有機化合物除去技術研究グループ 研究副主幹)
- 田口光正 日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ 副主任研究員
(H17.10 以降 日本原子力研究開発機構、量子ビーム研究部門 環境・産業応用研究開発ユニット 有害有機化合物除去技術研究グループ 研究副主幹)
- 箱田照幸 日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ 研究員
(H17.10 以降 日本原子力研究開発機構、量子ビーム研究部門 環境・産業応用研究開発ユニット 有害有機化合物除去技術研究グループ 研究員)
- 島田明彦 日本原子力研究所高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ 研究員
(H17.10 以降 日本原子力研究開発機構、量子ビーム研究部門 環境・産業応用研究開発ユニット 有害有機化合物除去技術研究グループ)
- 香西直文 日本原子力研究所東海研究所 環境科学研究部 環境技術開発グループ 副主任研究員
(H17.10 以降 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 刺激因子との相互作用解析による生命応答のダイナミックスの解明グループ 研究副主幹)
- 大谷仁己 群馬県衛生環境研究所 環境科学グループ 主任研究員

5. 実用化における課題の抽出とその解決のための具体的な方策の検討

ダイオキシン対策特別措置法(平成11年施行)、環境汚染物質排出移動登録(PRTR)制度(平成11年施行)、大気汚染防止法の一部改正(平成16年)など、環境保全に関する法的な規制が急速に進んでいる。平成11年3月31日に設立された放射線フロンティア研究委員会のもとに設置した材料開発専門部会では、排煙処理技術や排水中の有害金属吸着材料の開発など、環境保全分野における研究開発においてこれまでに得られた原研の技術開発成果の社会還元を図るため、成果の実用化に向けての課題の抽出とその解決のための具体的方策及び今後の研究の方向性などについて、以下の項目を対象として平成14年から平成17年にかけて検討を行った。

(1) ダイオキシン類などのごみ焼却施設における環境汚染物の分解技術

排煙中ダイオキシン分解プロセスのスケールアップとコスト評価の検討

飛灰・排水中ダイオキシンの分解技術

(2) 有害揮発性有機化合物を含む工場換気ガスなどの浄化技術

揮発性有機化合物(VOC)などの分解除去技術

(3) 有害金属の吸着・除去技術

放射線グラフト重合による有害金属の吸着材の開発に関する検討

(4) 排水中内分泌搅乱物質(環境ホルモン)の無害化技術

5.1 ダイオキシン類などのごみ焼却施設における環境汚染物の分解技術

排煙中ダイオキシン分解技術については、基礎的なデータは取得されていたが、実用化の推進に必要となる処理プロセスのスケールアップ方策とコスト評価の検討が必要であった。これらの検討結果から、処理量が2万5,000立方メートル/時、ダイオキシンの分解に必要な線量を15キログレイ、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、このため、設備および運転コストは、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低くできることが分かった。本技術の実用化には、現在規制を満たすことができないで休止している焼却炉の再稼動などのニーズに注視し続けることが重要である。

飛灰・排水中ダイオキシンの分解技術については、排煙中ダイオキシン分解技術の応用を図るために、ゴミ焼却施設から排出される飛灰あるいは排水中の浮遊粒子などの固体中に吸着されているダイオキシン類を空気中あるいは水中に移行させて分解処理する技術の開発が期待された。飛灰については、減圧下で加熱することにより飛灰中のダイオキシンをガス中に移行させる技術開発を進めた結果、減圧下(10^3 程度)で最高400°Cで加熱処理することにより、飛灰中のダイオキシン類濃度を7.8から0.1 ng-TEQ/gまで99%減少させて目標とした最終処分場搬入規制値(3.0 ng-TEQ/g)以下を達成するとともに、この時ガス化したダイオキシン類もその後の電子線照射により初期濃度90%以上を分解できた。また、排水中の浮遊粒子に吸着しているダイオキシン類については、まず、有機溶剤や界面活性剤を用いて抽出した後放射線分解する方法を検討したが分解率を80%以上にすることは困難であった。そこで、浮遊粒子の主構成成分が酸化カルシウムであることに着眼して塩酸あるいはグルコースを加えて浮遊粒子中の水に不溶な金属塩を溶解させることにより、ダイオキシン類の液中への移行を容易にする方法を検討した。この結果、グルコースを7.5%添加した場合では、粒子の重量及び粒子中のカルシウム塩は著しく減少すること、及び抽出溶媒(ヘキサン及び界面活性剤)による粒子からのダイオキシン類の抽出率はそれにグルコースを添加しない場合と比べて数倍向上できることがわかった。

河川あるいは港湾などにおけるダイオキシン類による汚染の現状とその原因調査結果、焼却過程におけるダイオキシン類の生成過程の解明、バイオアッセイ等による有害性の評価などの情報収集を引き続き進めるとともに、上記のような飛灰・排水中ダイオキシンの分解技術をどのように

な形態で実用化するのが望ましいかを検討する必要がある。また、ダイオキシン類の発生源における対策技術は既に講じられており、今後は、抽出あるいは濃縮技術との組み合わせにより、負の遺産として残るダイオキシン類を含有する飛灰や土壤の処理、及び既に休止した焼却施設の解体撤去作業に伴い必要となるダイオキシン類を含む粉塵ガス及び廃水の処理などに対する対策技術の一つとして応用が期待される。

5.2 有害揮発性有機化合物を含む工場換気ガスなどの浄化技術

環境汚染物質排出移動登録(PRTR)制度(平成11年施行)、大気汚染防止法の一部改正(平成16年)など、環境保全に関わる法的な規制が進んでおり、洗浄剤に使用されるトリクロロエチレン等直鎖状の有機塩素化合物、あるいは塗料溶剤などに使用されるキシレン等の芳香族系有機化合物など、揮発性有機化合物(VOC)の分解・除去による排出量低減技術が求められている。トリクロロエチレンなどでは電子ビーム照射により連鎖反応を介して効率良く分解するという基礎的な知見が得られており、実用化への展開の基盤は確立されていると判断されるので、これらの成果の積極的な外部発信が重要である。一方、芳香族系有機化合物では、分解生成物に起因する酸化分解し難い微粒子状生成物が生じるが、過剰に照射を行い酸化分解を起させるよりも、エネルギー利用効率あるいは処理時間短縮などの観点からこれらを電子ビーム照射により帯電した後電場を利用して捕集・除去する方が適した処理方法であることが明らかにされた。熱触媒法などの既存の方法では、揮発性有機化合物(VOC)などを数100ppm(総有機炭素量として)まで低減することができるが、欧米の規制値である数10ppmまで低減することは困難である。地球規模の環境保全の取り組みが国際的に進んでいる情勢から、これらのVOC処理について欧米並みの規制値を満たすことを可能にする処理技術が近い将来要求される。EB照射による帯電と捕集除去とを組み合わせた技術開発成果は、新たな法規制で要求されるであろう数百ppmから数ppmに低減する目標に十分対応できる処理技術の開発の基盤を与えるものであり、今後実用化に向けた進展が期待される。また、電子ビームにより生じるイオン核生成を利用して汚染物質をクラスター化して捕集・再利用する技術の開発、これと分解との組み合わせなどによるコスト低減化などの方向性も注目される。

また、薰蒸に使用したホルマリンガスの浄化について、熱触媒法などの既存の方法で数日かかる処理を電子ビーム利用により10数時間で可能にできることが明らかにされた。

VOC処理については、実用的な捕集プロセスにおける電場形成に関わる最適条件を見出すこと、最終的な規制に関わる総有機炭素量の低減を目指した無機化・無害化技術の開発を進めることが必要である。ホルマリンガスの浄化については、実証的なデータの取得と産業界との連携により早期の実用化を進めることが重要である。

5.3 放射線グラフト重合材料を用いた有害金属の吸着・除去技術

ホタテ貝は、その加工等に伴い中腸腺(ウロ)や生殖巣等、年間約2万トンの廃棄物を出している。ウロはタンパク質の他にドコサヘキサエン酸やビタミン等の有価物を含むが、有害金属であるカドミウムも10-20ppm含むために産業廃棄物としてほとんどが焼却処分されている。加工されたウロはタンパク質が変性しカドミウムイオンが強固に結合しているが、食品にも使用される無害のリンゴ酸に浸すことによりカドミウムを抽出し、その酸性度で性能を発揮するグラフト重合で作製した布状のイミノ二酢酸型捕集材を用いて、によりカドミウムを規制値の0.1ppm濃度まで効率的に除去する技術を開発した。その成果をもとに、青森県工業総合研究センター八戸地域技術研究所、八戸工業高等専門学校、青森県ほたて貝廃棄物処理協同組合の協力を得て実用化を進めしており、早期の実現が期待される。

ダイオキシン規制法に不適応でありかつ有害金属に汚染されている焼却炉の撤去時の浄化のため、グラフト重合法により製造したアミドキシム型捕集材を高性能有害金属捕集材として、可搬型水循環式洗浄機に組み込んだ小型軽量の高性能有害金属除去装置を開発しその商品化を行った。

放射線グラフト重合法により鉄・マンガンに対してイオン交換樹脂と比較して 100 倍程度速い吸着速度をもつ纖維状捕集材を開発し、それを用いて $0.3 \text{ m}^3/\text{h}$ の処理が可能な水処理用システムのデモ機を作成し、実地下水に対する性能評価を行った。この結果、処理速度が従来のイオン交換樹脂法の 250 倍でも対応可能であること、金属吸着によって飽和状態になった捕集材も現地で低濃度の酸を用いて再生・繰り返し使用ができるこことを明らかにした。装置の小型化も可能であり、商品化を進めている。

実験室規模の研究開発成果が着実に実用に結びつきつつあり、今後は、難除去物質であるヒ素やホウ素などの陰イオン除去材料の開発や吸着材の製造コストの低減化を行って金属除去材料の実用化を促進するため、低線量での放射線グラフト重合法の開発が望まれる。現在、汚染土壌の浄化は環境分野で重要な課題となっており、汚染物質の土壌中における性状あるいはその動的挙動にかかる情報収集、吸着等による浄化あるいは化学的に安定な化合物とする固定化技術の開発などの方向性も重要である。電気泳動を利用する技術などもあるが、所要時間が長いことなどが欠点である。技術的な課題としては、吸着している固体あるいは塩からの汚染物質の分離である。

5.4 排水中内分泌搅乱物質(環境ホルモン)の無害化技術

自然由来のエストラジオール及び人工的に生成するノニルフェノール等のアルキルフェノールに関して、原因物質の分解低分子量化のみならず生物学的な活性評価にも基づく無害化技術の基盤データが得られた。実際の処理の場合では、共存物があるので、そのような条件においてもこの基盤データが有効かどうかという実証的な研究とまた効率の良い処理プロセスの設計が今後重要である。いわゆる環境ホルモンを始めとする微量環境汚染物質と自然環境破壊との因果関係は必ずしも明確にはなっていないが、法規制も含めて国内外の動向に注視しながら、環境における微量汚染物質の動態解析とともにそれらの対応技術の開発を継続的に進めることが望まれる。

また、排水中の微量な環境ホルモン物質の分析を容易にするために、放射線グラフト重合を利用した、分析のための前処理(濃縮)材料が開発されており、その有効性の評価が進行中である。環境分野における研究課題の一つとして、このような微量の環境汚染物質の分析を容易にする技術の開発が期待されており、モニタリング・分析における放射線利用という新しい研究の方向性が示された。

さらには、環境保全プロセスへの応用を視野に入れて開発が行われた低価格の新型電子加速器などの積極的な装置開発やその応用拡大が期待される。一方、半導体プロセスにおける産業廃棄物を例として、工業製品の開発・製造に先立って環境影響の事前予測をすることの重要性が指摘されるとともに、すでに排出されている有害無機化合物に対しては環境保全技術開発課題として今後取り組む必要があることが示唆された。

6. 今後の進め方に関する専門部会からの要望

今後は、環境保全に関わる法的な規制に注視しながら、これまでに得られた原研の環境保全技術開発研究成果の社会還元をさらに促進することが必要である。また、法的な規制の制定に資するような対応技術の提言に結びつける成果を目指すことが重要である。特に、温暖化対策や資源循環に重要となる、電子ビーム照射による大気圧プラズマ化学反応、グラフト重合による高効率吸着材の作製技術などを中心として、本専門部会において行われたそれらの実用化の方策に関する検討成果を踏まえて、研究計画への反映にいっそう努力されることを専門部会として日本原子

力研究機構に望むものである。また、本専門部会により築かれた環境保全分野における産学官の連携を意識した技術開発及び将来の新技術開発につながる基礎的研究を積極的に推進することを望む。

7.研究報告と質疑応答

本専門部会第1回から第5回に行われた研究報告とそれらに対する質疑応答などの討議の記録を以下に記す。なお、第6回については、今後の進め方に関する専門部会からの要望等をとりまとめた。また、委員等の所属はその資料作成時のものである。

7.1 第1回専門部会

7.1.1 電子ビームによるダイオキシン類分解試験

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究室 広田耕一)

1 はじめに

日本原子力研究所高崎研究所(原研高崎)は、電子ビームによる排煙・排ガス中有害成分の分解除去の開発において、これまでに先導的な役割を果たし、大きな研究成果を挙げている。例えば、火力発電所における石炭及び重油燃焼排煙の電子ビーム脱硝・脱硫技術は、日本、中国、ポーランドで実用規模のプラントが稼動もしくは稼動準備中である。また、揮発性有機化合物(VOC; Volatile Organic Compounds)に対しても実験室レベルで分解挙動や生成物の定性・定量解析を実施し、実用化に有用なデータを既に取得している。VOCに対しては2001年4月に特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律(PRTR; Pollutant Release and Transfer Register)が施行され、有害化学物質の排出量・移動量を集計・公表が義務化された。これにより事業者はVOCの削減対策を迫られており、現在数社と電子ビーム法によるVOC分解技術の実用化に向けた研究を実施中である。

原研では、これら窒素酸化物・硫黄酸化物さらにはVOCの電子ビームによる分解除去技術の研究で得られた知見を発展させ、ダイオキシン類の削減対策に着手した。

2 ダイオキシン類

ダイオキシン類とは、図1に示すようにダイオキシン(PCDDs: polychlorinated dibenzo-p-dioxins), フラン(PCDFs: polychlorinated dideenzofurans), コプラナーポリ塩化ビフェニル(co-PCBs; coplanar polychlorinated biphenyls)の総称である。ダイオキシン類の中で、毒性が確認されているものは、2,3,7,8位の4箇所全てが塩素で置換されたPCDDsの7種とPCDFsの10種の他、co-PCBの12種が存在する。毒性をあらわす指標には、最も毒性の高い2,3,7,8-TeCDDを“1”として、他のダイオキシン類の毒性がどの程度の強度であるのかを示す毒性等価係数(TEF: toxic equivalence factor)を用いる。一般的にダイオキシン類の濃度は、実測濃度にTEFを乗じて求めた各異性体の毒性等量(TEQ: toxic equivalence)の総和により表現される。

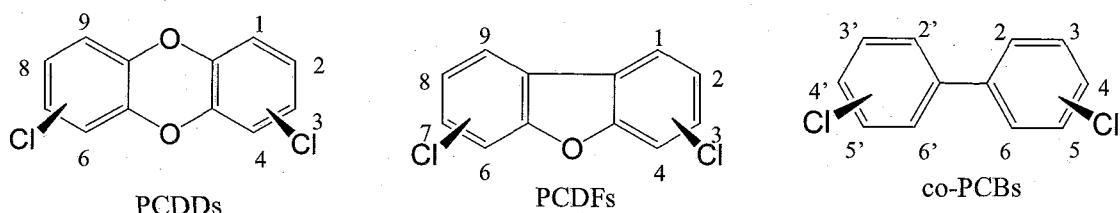


図1 ダイオキシン類の基本構造

3 ダイオキシン対策の現状

国土が狭い我が国では、ごみなどは焼却により減容処理されているため、欧米諸国に比べダイオキシン類の発生が多い。2001年のダイオキシン類総排出量はおよそ1,750 g-TEQであり、その半分は一般廃棄物焼却施設から排出されている。近年環境保全や健康に対する意識の高まりから、このダイオキシン類対策が求められている。この現状を踏まえ1999年ダイオキシン類対策特別措置法を制定され、2002年12月から焼却能力等によりダイオキシン類の排出基準が規制された。これを受け自治体では電気集塵器をバグフィルタに交換するための改修工事やごみ収集の広域化が進められた。しかし、例えば焼却能力4t/時以上の場合、改修炉のダイオキシン類排出濃度基準は新設炉に比べ10倍高い1.0 ng-TEQ/m³Nであるため、さらに厳しい濃度基準を要求する動きも見られる。そこでごみ焼却施設内にダイオキシン類分解試験装置を設置し、90%以上の分解率を目指してダイオキシン類分解技術の開発を行った。

4 ダイオキシン類分解試験装置

試験装置は群馬県榛名町にある高崎市ほか4町村衛生施設組合・高浜クリーンセンターの敷地内に設置した。ダイオキシン類分解試験装置のフローを図2に示す。高浜クリーンセンターには、一般ごみを1日あたり150t焼却できる大型炉が3基あり、常時2基が稼動している。ごみ焼却に伴う排煙量は1基あたり40,000 m³/hNで、このうちの1,000 m³/hNを電気集塵器下流より試験装置へ導入した。照射には加速電圧300 kV最大電流40 mAの低エネルギー加速器を用いた。写真1に加速器及び照射容器の外観を示す。排煙は写真右の配管より導入され、加速器下部に取り付けた反応器内で直接電子ビーム照射された。

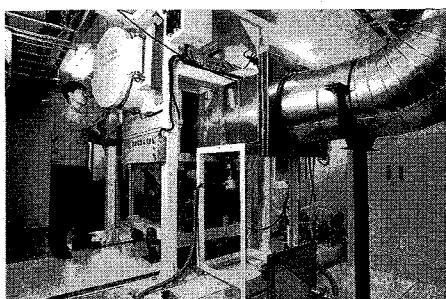


写真1 電子加速器・照射容器

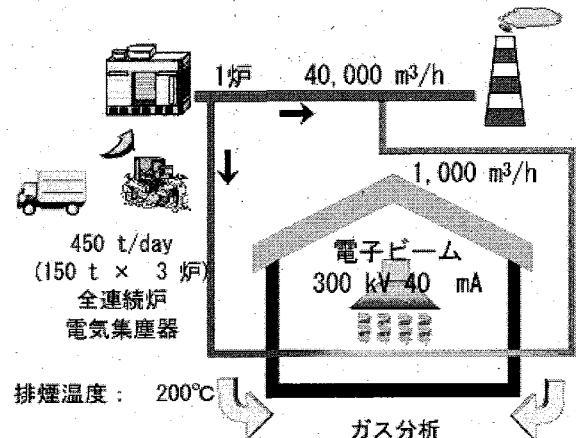


図2 ダイオキシン類分解試験装置フロー

反応器は断面形状が幅45 cm、深さ30 cmのステンレス製で、上部に電子ビームが透過可能な厚さ13 μmのチタン箔窓を設けた。照射は通常4時間継続して行われ、その間加速器の上流及び下流側において排煙を1 m³/hNの流速でサンプリングした。照射後、サンプルは原研高崎研内のダイオキシン分析室において、抽出、精製、濃縮等の前処理を行い、HRGC/HRMSにて測定した。本試験は2000年10月から2002年3月まで行われ、装置は現在撤去されている。

5 試験結果と考察¹⁻³⁾

照射試験にあたり、未照射状態での反応器上下流でのダイオキシン類濃度に差異がないことを確認した。また、ごみ燃焼排煙中に含まれる Co-PCB の毒性等量($\text{ng-TEQ}/\text{m}^3 \text{ N}$)はダイオキシン類総濃度の数%程度であることから、試験では PCDDs(ダイオキシン)と PCDFs(フラン)を分解対象物質とした。照射前における PCDD/Fs の総初期濃度はごみ質や燃焼状態により異なり約 $0.5\text{-}1.8 \text{ ng-TEQ}/\text{m}^3 \text{ N}$ であったが、各異性体の割合は大きく変らず、図 3 に示す分布を示した。すなわち、毒性に最も関与している異性体は PeCDF(1,2,3,7,8-)及び

2,3,4,7,8-)であり、PeCDF と HxCDF で総毒性等量の 50%以上を占めることが分かった。このような特性を示すごみ燃焼排煙に電子ビーム照射すると、図 4 に示すように PCDD/Fs の分解率は線量に伴って高くなり、およそ 14 kGy(加速電圧 300 kV、電流 40 mA)で目標の 90%以上の分解率を達成した。PCDFs は PCDDs に比べわずかだが分解されにくい傾向が観察される。線量 14 kGy 照射前後における PCDD/Fs 各異性体の分解の様子を図 5 に示す。照射によりすべての 2,3,7,8 位置換同族体及び異性体について濃度減少が認められる。

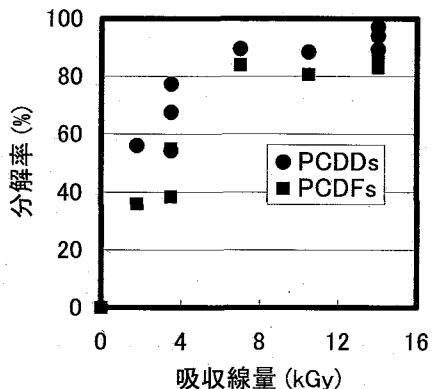


図 4 電子ビームによる PCDD/Fs の分解

この傾向は毒性を持たない異性体や同族体も同様であったことから、電子ビーム照射により全ての PCDD/Fs が分解していることが分かった。また、吸収線量に対する分解率を同族体別にプロットすると、PCDDs については置換 Cl 数が少ないほど高分解率となることが全線量領域で観察されたが、PCDFs については Hx-, Hp- > O > Pe > Te となり TeCDFs が最も低い分解率となった。これは TeCDF や PeCDFs では低線量領域において、PCDFs は PCDDs に比べ脱塩素反応を起こす傾向があることを示唆している。

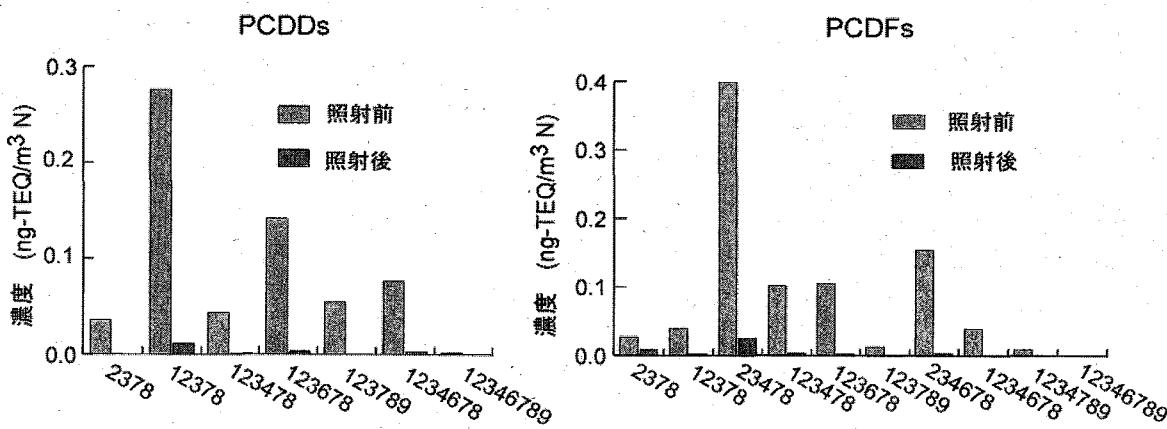


図 5 電子ビームによる PCDD/Fs の分解吸収線量 14 kGy、排煙温度 200 °C

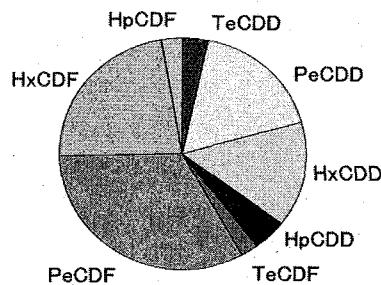


図 3 PCDD/Fs の毒性等量濃度分布

また、照射によりエストラジオール(女性ホルモン)様毒性も50%以上低減できることが分かった。

参考文献：

- 1) K.Hirota, T.Hakoda, M.Taguchi, M.Tagigami, H.Kim, T.Kojima: Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators, *Environ. Sci. Technol.* 37, 3164-3170, 2003
- 2) 小嶋拓治:電子ビームを用いた排煙・排ガスの浄化技術(総説),触媒, 46, 248-253(2004)
- 3) 瀧上真知子、新井英彦、広田耕一、田口光正、箱田照幸、小嶋拓治:都市ごみ燃焼排煙に含まれるダイオキシン類分析のための迅速試料調製法、環境化学、14, 13-23(2004)

電子ビームによるダイオキシン類分解試験

- (安原) ダイオキシンと違いフランは低塩素化のものが分解しにくいが、それについて合理的な説明はあるか。フランは、123 塩素化も調べているが、低塩素化のほうが分解しやすいという結果も出ているが。
- (広田) 原研でも合理的な説明はできていない。今後 1 物質 (1478TCDD) 選んで検討を行う予定。
- (安原) 水中のダイオキシンでは、同様の分解反応になるのか。
- (南波) 空気中と水中の分解機構が違う。 O_2^- イオンと H_3O^+ イオンからラジカルが生成してそれがダイオキシンを分解するということが考えられるが、空気中ではほとんどが O_2^- からラジカルが生成している。
- (益永) 粒子状物質の量の差で分解率の違いが見られるか。
- (広田) 気相、粒子相に分けて分解率を調べた結果では、ダイオキシの量の初期値及び分解率に差がみられる。
- (水野) 排ガス中のダイオキシン類濃度は十分低いので、土壤や汚泥の方がむしろ処理ターゲットとしていいのではないか。原研の処理ターゲットは。
- (広田) 現在は、排煙、飛灰、排水の 3 つをターゲットとしている。しかし、土壤の処理も取り組むべきと思う。
- (大西) 照射後のダイオキシン類濃度を測定したあと再合成は起きていないのか。
- (広田) 照射後の試料採取や定量までに既に十分な時間を置いてしまっているが、再合成温度以下なのでその可能性は低いと考える。

7.1.2 電子ビームによるごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討 (日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究室 小嶋拓治)

1. 概要

日本原子力研究所高崎研究所で開発した電子ビームを用いたごみ燃焼排煙中のダイオキシン分解技術のニーズ調査、代表的な3種の排煙条件について本技術を適用した処理プラントの概念検討及び経済評価を行う。

2. 概念検討の範囲

- (1) ニーズ調査
- (2) 電子ビーム照射装置等の構成装置類の仕様設定による処理プラントの概念検討
- (3) 経済性評価

3. 概念検討の具体的な内容

- (1) ニーズ調査は、焼却施設全体を視野に入れた総合的な調査を行う。特に、ダイオキシン濃度や排煙量など、処理対象となる排煙の条件を定量的に明らかにする。
 - ・新設炉における高度処理技術として重要 ダイオキシン類濃度 $0.1\text{ng}/\text{m}^3$ 以下
 - ・ごみ処理量が1炉あたり 100~300トン/日の一般廃棄物焼却施設
排煙処理量 : $25,000\text{m}^3/\text{h}$ 及び $50,000\text{m}^3/\text{h}$
 - ・1炉あたり 20トン/日以下の離島・遠隔地等の一般廃棄物焼却施設
排煙処理量 : $5,000\text{m}^3/\text{h}$
- (2) ニーズ調査の結果から得られた処理量等の排煙の条件に基づき、原研で得た試験結果等を参考にして、分解装置を構成する電子加速器及び反応器を含む基本的な処理プロセスの検討を行う。但し、処理前のダイオキシン濃度は数 ng/m^3 程度とし、電子ビーム照射は除塵した排煙に対して行うものとする。
 - ・バグフィルター使用のプロセスにおける、ダイオキシンと窒素酸化物(NO_x)の同時除去技術として電子ビームを活用 処理フローを図1に示す。
 - 利点 ①脱硝の同時処理(再加熱不要、薬剤少量化)
②ダイオキシン含有飛灰量の低減
- (3) 電子ビーム照射装置の検討は、加速エネルギー300keV 以下の既製装置の仕様を主に参考にする。排煙処理量の異なる3条件について電子加速器におけるエネルギー利用効率、反応器における線量均一度などを考慮する。
 - ・300keV、最高 1A、最大処理幅 225cm の電子加速器 2台対を千鳥対向配置
 $50,000\text{m}^3/\text{h}$ の場合 4台
 - ・目標線量 15kGy (EDMULT コードによる線量分布評価)

- ・反応器等の照射用設備(仕様、レイアウト)及び排煙輸送プロセスの検討
電子ビームによる照射方向は横向き、排煙輸送配管は縦型

(4) 付随処理(消石灰や活性炭)を含むユーティリティ及び建家、配置の検討

(5) 経済評価 (熱触媒法などとの比較)

- ・電子ビーム処理に関わる部分と排煙処理全体の2通りについて以下を行う。但し、電気は、自家発電を活用。

初期投資：プラントの建設費

ランニングコスト：耐用年数を20年とした時の維持補修費、運転管理費

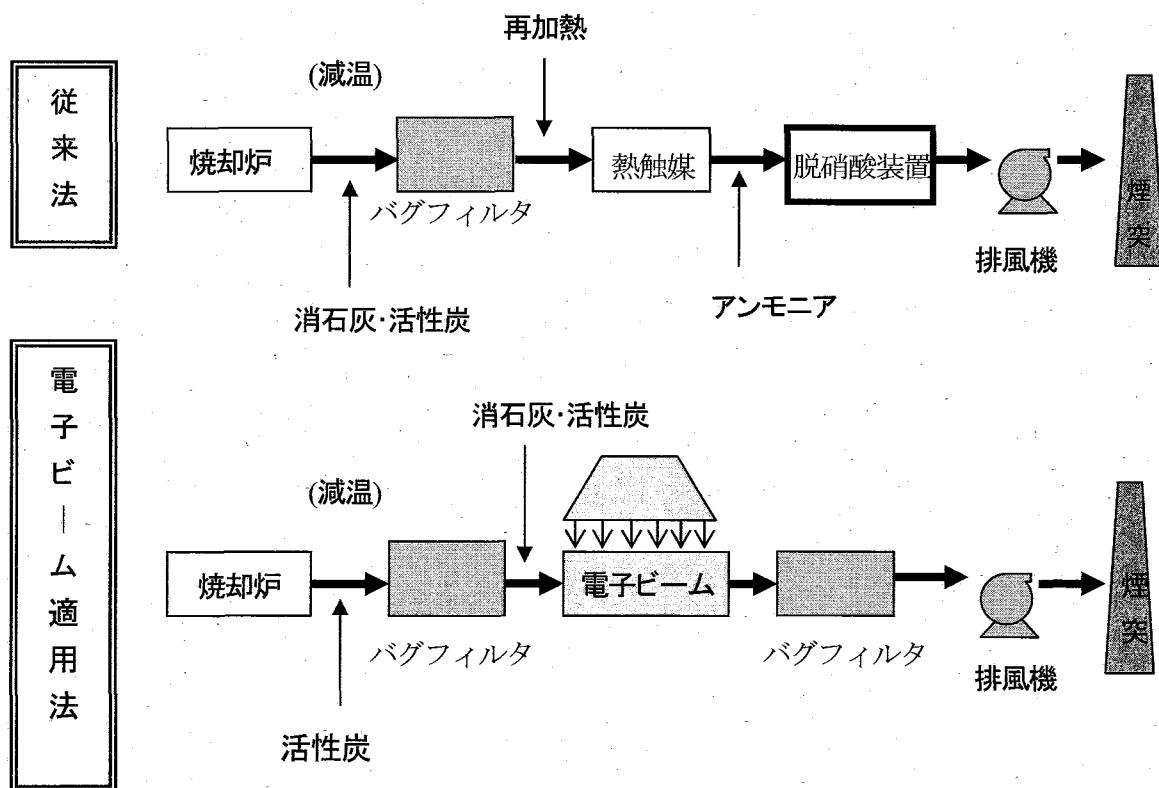


図1 電子ビーム適用プロセス(熱触媒法との比較)

電子ビームによるごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討

(益永) バグフィルタはなぜ2段必要か。

(小嶋) 特に、2段目のバグフィルタは消石灰、活性炭等の粒子を吹き込んでいるのでそれらの除去のために必要である。しかし、この2段目のフィルタにおける捕集残渣はダイオキシン濃度が低いので処理は容易と考える。

(広田) 処理の実情として、活性炭添加→バグフィルター→消石灰添加→バグフィルタ→脱硝装置にして、ダイオキシンの高濃度汚染廃棄物を減らす動きになっている。それを踏まえて、1段目と2段目の間に電子ビームを設置した。

(水野) 高浜では実際にどのように処理を行っているのか。

(加藤) バグフィルタを用いている。バグフィルタの寿命は3年間で、1本15000円のものを300~500本使用している。これぐらいのコストに対抗できるようなものであれば、電子ビーム法は有効ではないだろうか。

(鷲尾) 概念検討の中で最適な反応温度というのはどのように設定しているのか。

(小嶋) 従来法ではガス温度400~450度で行うが、電子ビーム法は、ガス温度200度で行っている。

(鷲尾) 例えば100°Cで行うと分解率に変化はあるのか。

(小嶋) 100°Cでは、管内に結露が生じる。このことを考えると、実際に電子ビーム照射を適用できる温度領域は、170~200度程度の狭い温度範囲である。

(佐々木) 電子ビームを用いることにより薬剤費を減少できるというが、2箇所で薬剤を使うと効果が低いのではないか。むしろ、塩素化合物ができるだけ燃やさないようにする方がいいのではないか。

(水野) 愛知県ではごみの分別に非常に協力的である。

(小嶋) 電子ビーム法によりガス中ダイオキシン濃度を下げればその分の薬剤費の減少は見込めると考える。

(佐々木) 全国の焼却施設に対して、薬剤費のアンケートをとっているので質問した。

(水野) それと比べて電子ビーム法がエネルギー的な観点やその他の観点からもどれぐらい有効であるかというのが重要な問題になると思われる。

(水野) 益永先生の発表で低質中ダイオキシン類が最近になってもあまり減っていないが、これについては有効な対策手段はないのか。

(益永) 有効な対策手段というのはなかなか難しい。

(水野) 土壌中等に含まれるダイオキシン類に対して放射線は使えるか。

(南波) 濃度による。高濃度のダイオキシン類が含まれているもの(焼却炉の解体時に出る建築廃材等)に対しては有効だが、広く薄く分布しているものにはあまり有効ではない。

(益永) 高濃度の低質は浚渫して処理しなければならないだろう。

(大西) 電子ビームによる処理の概念検討では、照射線量の設定として15kGyを設定しているが、分解曲線がねてくる8kGyの方がいいのではないか。

(南波) この照射線量の設定値は、共存物濃度によると思う。

(大西) 15kGyというのは、実排煙に対して最適な設定値か。

(小嶋) 焼却施設による。高浜では15kGyであった。

(南波) 濃度が少なければ、照射エネルギーも少なくて済む。

7.1.3 ウラン捕集実証試験 --- 有用金属捕集材実海域試験と今後の展開 --- (日本原子力研究所 高崎研究所 環境機能材料研究室 玉田正男)

1. 経緯

海水中にはウラン、チタン、バナジウムなどの希少金属が海水1トン当たり2から3mg溶け込んでいる。極低濃度ではあるが、例えばウランの場合、地球上の全海水の中には 4×10^9 トンという膨大な量が存在し、利用可能な鉱石中の量の約1000倍に匹敵する。資源小国の我が国ではウランなどの希少金属のほぼ100%を海外に依存している現状であり、資源の長期安定確保の見地から海水資源の捕集技術に大きな期待が寄せられている。

2. グラフト重合による海水中有用金属捕集材(海水ウラン捕集布)の合成

放射線グラフト重合法は既存の高分子材料の特質を損なうことなく、目的とする官能基を導入できる優れた手法である。この方法により、厳しい海象条件や自然環境において長期間にわたり強度を維持でき、さらに、ウラン捕集性能に優れた材料の開発が可能となった。放射線グラフト重合技術を応用したウラン捕集機能に優れる繊維状アミドキシム捕集布の合成法を図1に示す。

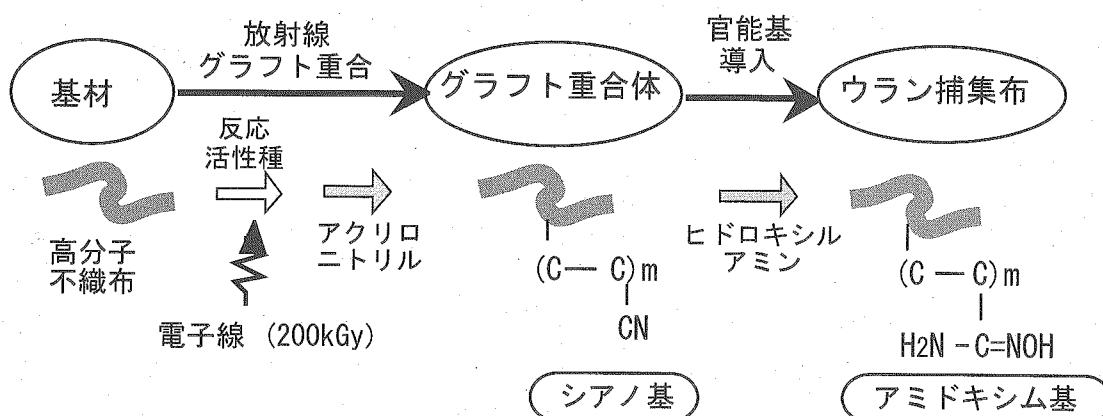


図1 放射線グラフト重合法による海水ウラン捕集布の合成

- ①高分子不織布基材に電子線を照射して重合反応開始種となるラジカルを形成する。
- ②アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)をグラフト(接ぎ木)重合する。
- ③導入したグラフト鎖中のシアノ基($-\text{CN}$)をアミドキシム基へ変換する。

海水ウラン捕集布の高性能化のため、①、②、③の各行程の最適化を行うとともに、捕集布の大量合成法を開発した。

3. 海水中有用金属捕集材実海域試験

放射線グラフト重合により合成した海水ウラン捕集布の性能評価を行ない、実用化に向けた課題を抽出するため、平成11年度から青森県むつ関根浜沖合7kmの地点において海水中有用金属捕集材実海域試験を開始した。図2に捕集材カセットを充填した吸着床の引き上げ作業の様子を示す。実海域試験装置は海面の浮体から、1辺が4mの吸着床を3床垂下する構造であり、一つの吸着床には、144個の捕集材カセットを充填するこ

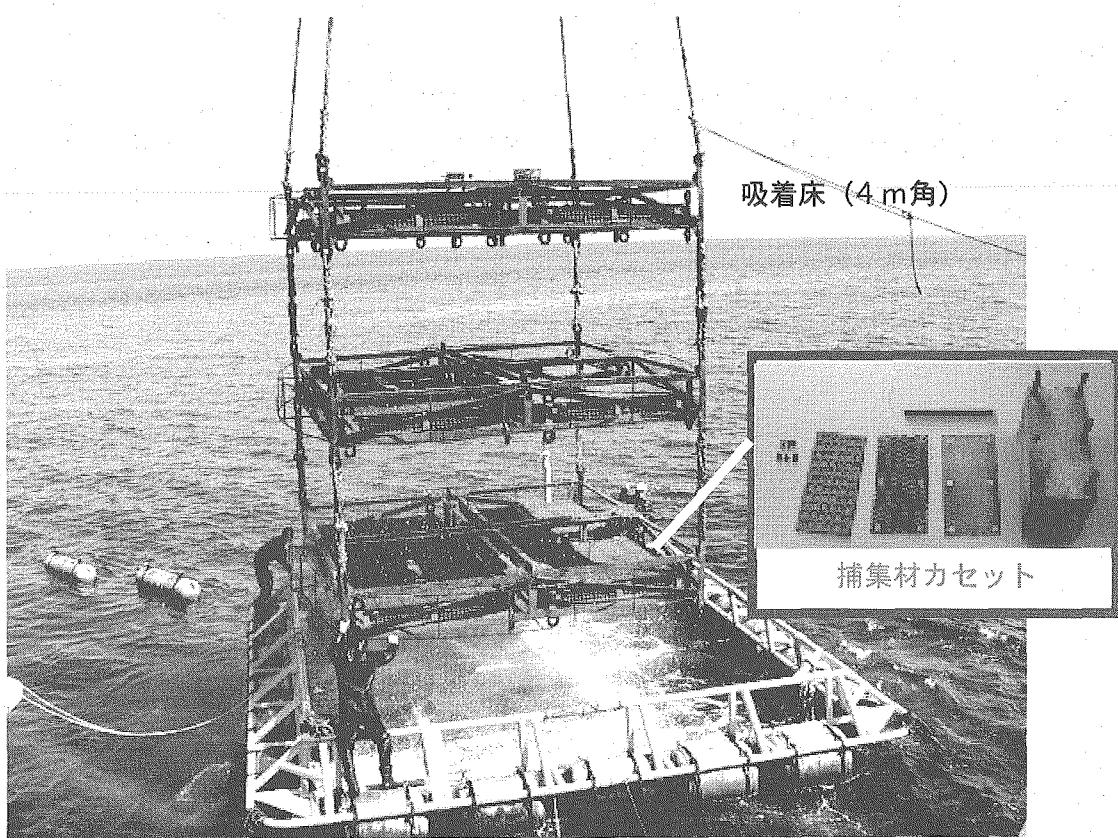


図2 捕集材カセットを充填した吸着床の引き上げ作業（むつ閨根浜沖）

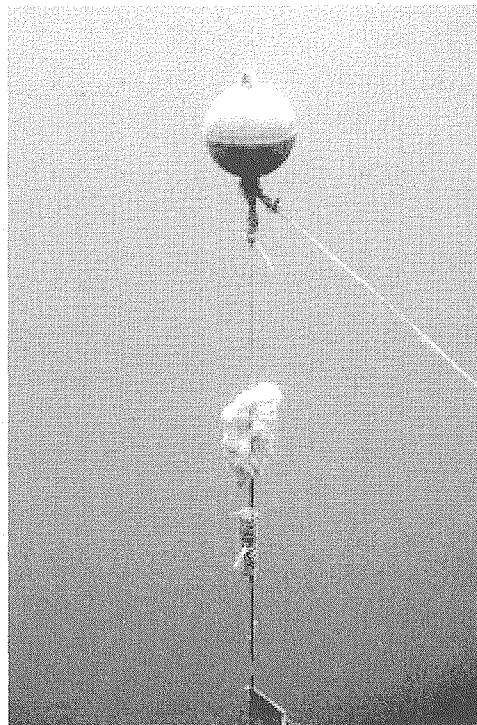


図3 モール状捕集材の係留状態（沖縄県恩納村沖）

とができる。捕集材カセットは120枚の捕集布をスペーサとともに積層したものであり、そのサイズは29cm×29cm×16cmである。吸着床3床に捕集材カセットを充填することにより、最大350kgの捕集布を浸漬することが可能である。

平成13年度までの3年間で9回の浸漬試験を行い、海水から1kgのウラン（イエローケーキ）捕集することに成功した。実海域試験中に得られた波高、潮流などのデータを解析した結果、垂直方向の海水の変動流量と捕集量との間に高い相関関係があることがわかった。

4. モール状捕集材

吸着床を使用する捕集システムでは、その重量のため係留装置への設備に占める費用が捕集コストの80%程度となる。コストの低減化を実現するため、吸着床を使用することなく、海水中に捕集材を係留可能なモール状捕集材を考案した。モール状捕集材は糸状の捕集材をモール状の組み紐にしたものである。図3に海域に係留した状態のモール状捕集材の状態を示す。

平成13年度から、モール状捕集材の合成法の開発を日本原子力発電株式会社との共同研究で行い、14年度は沖縄県恩納村沖合で捕集性能の評価を行った。また、モール状捕集材を用いる捕集システムの開発は平成14年度から電力中央研究所との共同研究、沖縄県恩納村沖合で海洋捕集システムの構築についての研究を行っている。

5. 今後の展開

海水からの有用金属捕集については、長尺のモール状捕集材を沖縄海域に係留して、波高、潮流などの海象条件の捕集量への影響を検討する予定である。

また、放射線グラフト重合を利用して、鉛やカドミウムを吸着可能な官能基を導入して捕集材を作製し、鉱工業・漁業廃棄物からの有害金属除去技術の開発をあわせて進めている。

参考文献

- T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, A. Katakai, N. Seko, T. Sugo, J. Kanno, T. Kawakami, "Comparison of amidoxime adsorbents prepared by cografting methacrylic acid and 2-hydroxyl ethyl methacrylate with acrylonitrile onto polyethylene," Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2910-2915 (2000).
- N. Seko, A. Katakai, S. Hasegawa, M. Tamada, N. Kasai, H. Takada, T. Sugo, K. Saito, "Aquaculture of uranium in seawater by fabric-adsorbent submerged system," Nuclear Technology, 144, 274-278 (2003).
- 清水隆夫, 玉田正男, "モール状捕集材を用いた海水ウラン捕集の実規模システムの検討," 海洋開発論文集, 20 617-622 (2004).
- 瀬古典明, 笠井 昇, 玉田正男, 清水隆夫, "海水ウラン採取用のモール状捕集材の作製と評価," 海洋開発論文集, 20, 611-616 (2004).

海水中の有用金属

金属元素	地殻中資源		海水中資源		
	可採埋蔵量 (10 ¹² t)	日本の年間需要量 (10 ³ t/y)	黒潮の運ぶ濃度 (ppb)	年間資源量 (10 ⁴ t/y)	通過量 (t/y/m ²)
リチウム(Li)	2.2	4.7	170	268	8.5
モリブデン(Mo)	12.9	18.2 ^{*1}	10	15.8	0.5
ニッケル(Ni)	54	67.5	6.6	10.4	0.30
ウラン(U)	5	7.1 ^{*2}	3.3	5.2	0.16
バナジウム(V)	4.3	4.6 ^{*1}	1.9	3	0.09
チタン(Ti)	170	24.8 ^{*1}	1	1.6	0.05
マンガン(Mn)	900	272	0.4	0.6	0.02
コバルト(Co)	3.3	4.9 ^{*1}	0.39	0.6	0.02
銀(Ag)	-	3.4	0.28	0.4	0.01
金(Au)	0.04	0.4	0.01	0.015	0.0005

注1) 可採埋蔵量及び年間需要量は希少金属データブック(1993/2)から作成

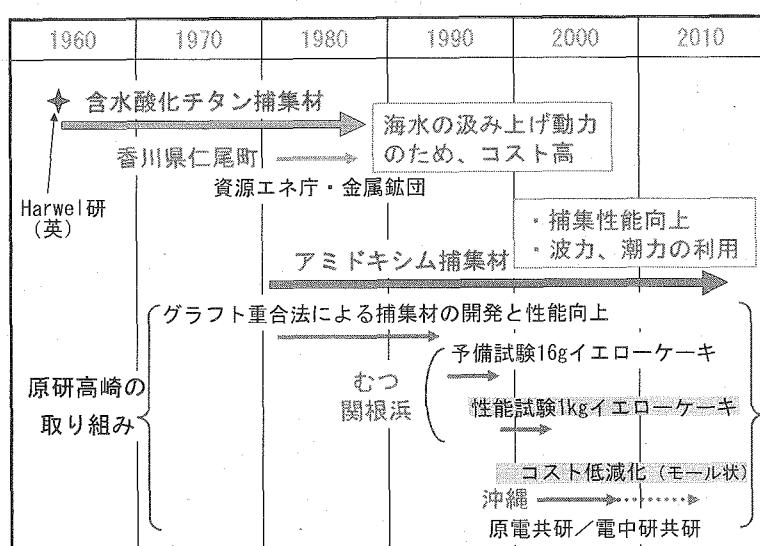
注2) *1は工業レアメタルNo.112(1996)から作成

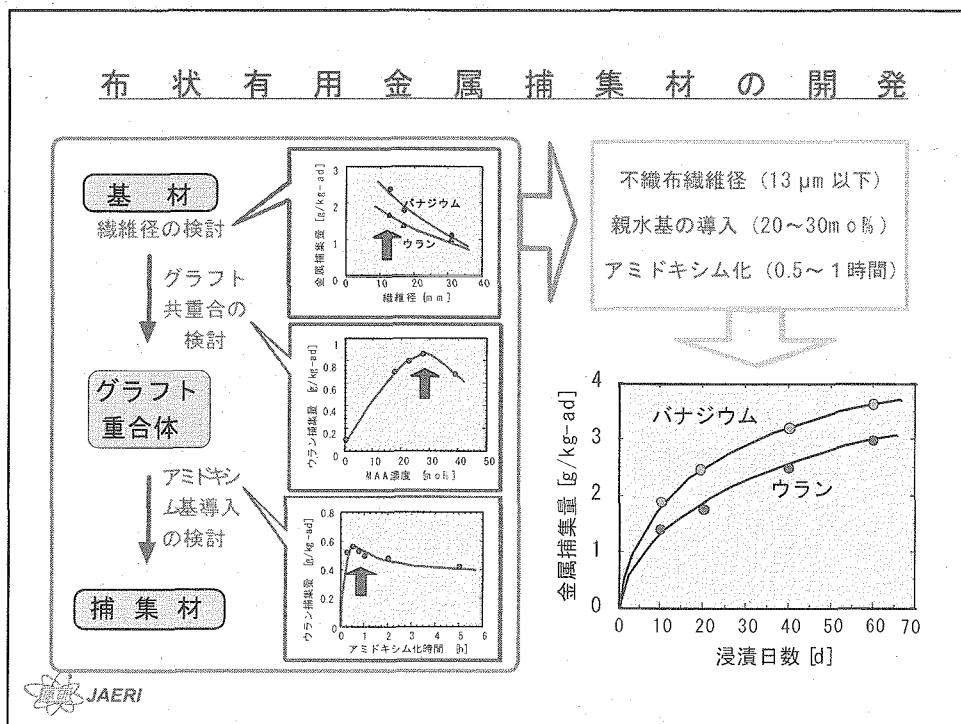
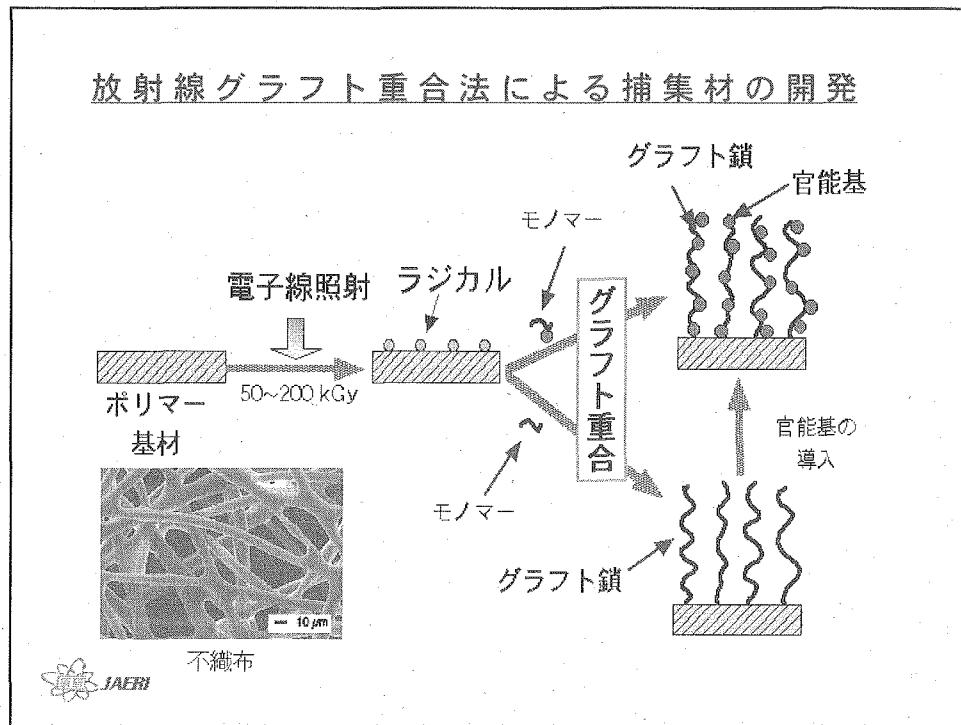
注3) *2は発電設備容量4,271万KW(1996末)に要する年間ウラン使用量

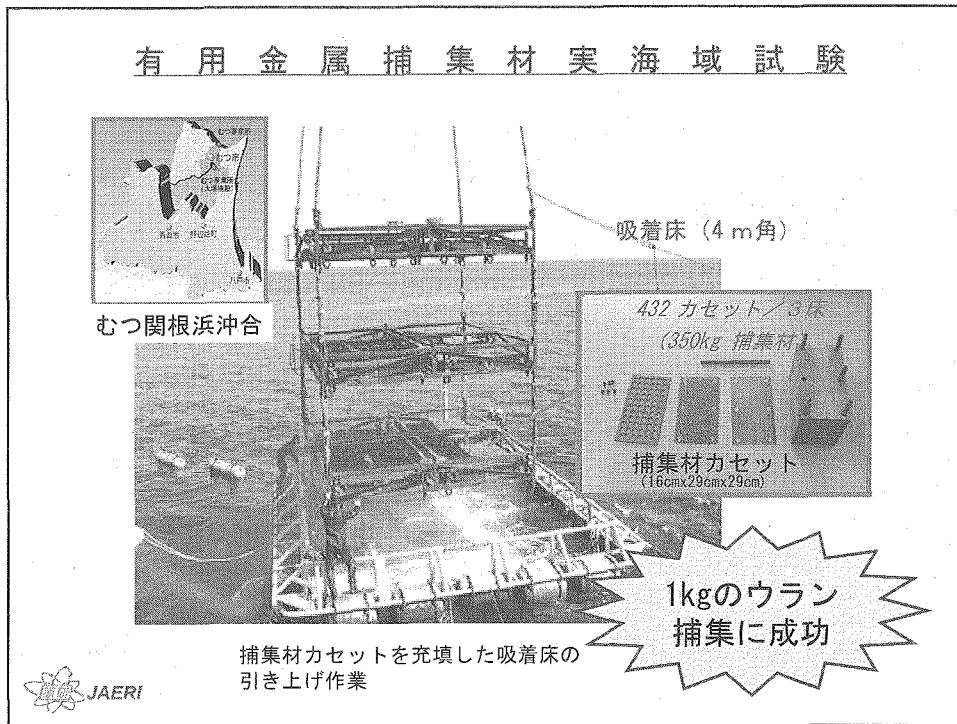
注4) 黒潮の流量: 5千万m³/s・m²



海水ウラン捕集の経緯







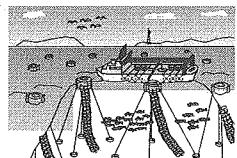
ウラン捕集量と海象条件との相関係数

浸漬日数	吸着床	浸漬期間	20日間 捕集量 [g-U/kg-ad]	平均 海水温 [°C]	平均 有義 波高 [m]	水平方向		垂直方向	
						定常流 [cm/s]	変動流 [cm/s]	定常流 [cm/s]	変動流 [cm/s]
20	小型	2回目：2000/6/8～6/28	0.32	12.6	0.3	-9.0	22.5	2.2	9.8
40	"	3回目：2000/6/28～8/8	0.37	16.9	0.4	-18.5	27.0	1.3	8.9
30	"	4回目：2000/8/8～9/7	0.44	21.4	0.5	-27.1	23.0	-0.8	9.2
20	"	5回目：2000/9/7～9/28	0.51	22.0	0.8	-5.3	36.9	1.2	17.2
20	"	6回目：2000/9/29～10/19	0.48	20.2	0.6	0.1	10.8	0.4	16.4
21	大型	1回目：1999/9/29～10/20	0.35	19.9	0.6	-2.2	13.7	0.7	16.0
35	"	7回目：2001/6/14～7/17	0.13	14.4	0.4	-2.9	13.3	3.5	6.4
35	"	8回目：2001/7/18～8/21	0.32	17.8	0.4	-1.5	12.3	2.4	8.2
27	"	9回目：2001/8/25～9/21	0.38	19.6	0.6	3.9	12.2	0.4	11.4
			全体	0.76	0.67	-0.19	0.45	-0.77	0.71
		相関係数	小型	0.94	0.95	0.30	0.14	-0.52	0.81
			大型	0.97	0.77	0.62	-0.39	-0.90	0.69

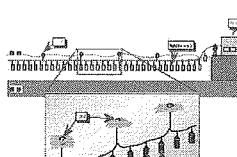
注意：平成13年度平均有義波高は参考データ

JAERI

海水ウランの捕集方法とコスト



ブイ方式



延縄方式

方法	捕集コスト (千円/kg-U)	コスト内訳 (%)
		捕集材費 10
ブイ方式	56	係留経費 85
		溶離・精製費 5
		捕集材費 17
延縄方式	30	係留経費 73
		溶離・精製費 10

延縄方式で鉱山ウラン（長期契約ベース価格5600円/kg）の5.4倍



モール状捕集材の利点

大量合成法

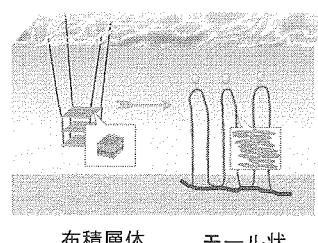
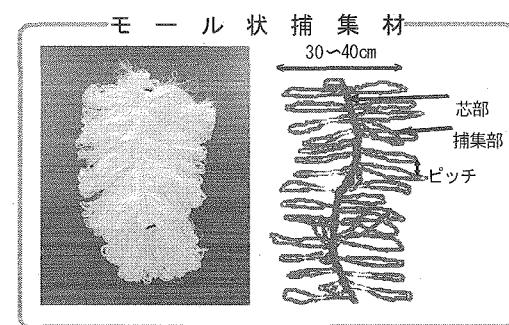
原糸へのグラフト
(液相合成)
芯部への組み込み

充填方法

海水との接触
効率の向上

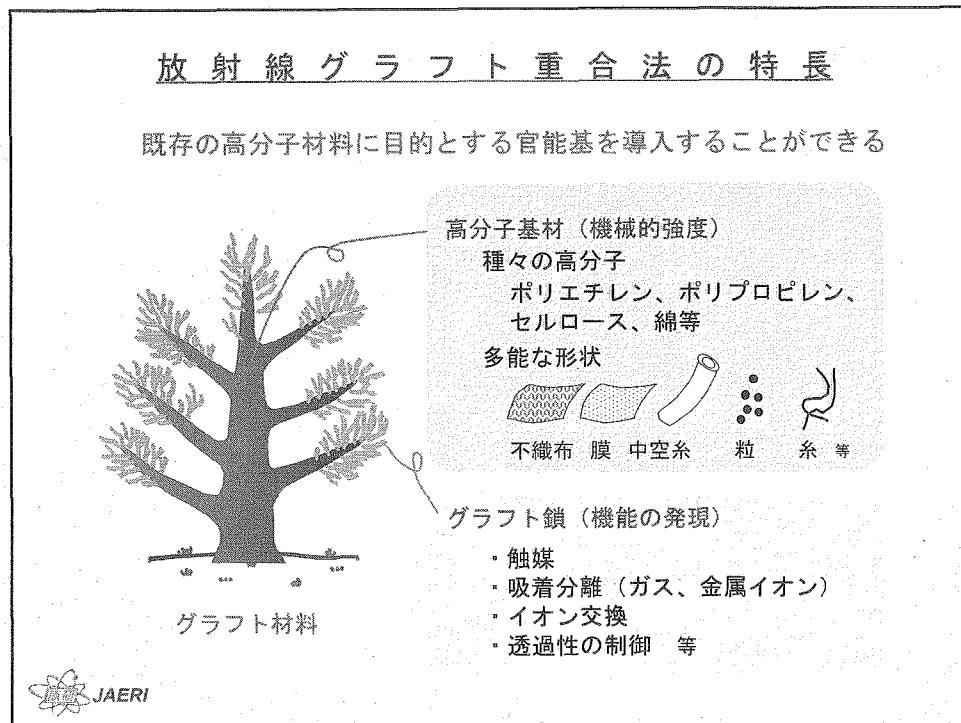
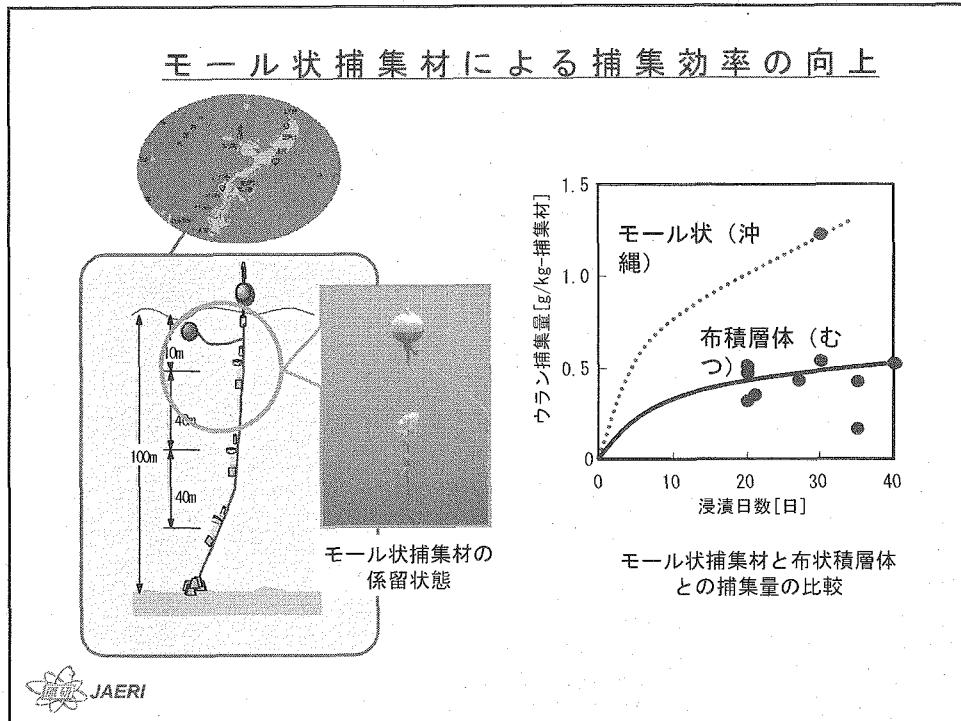
係留経費

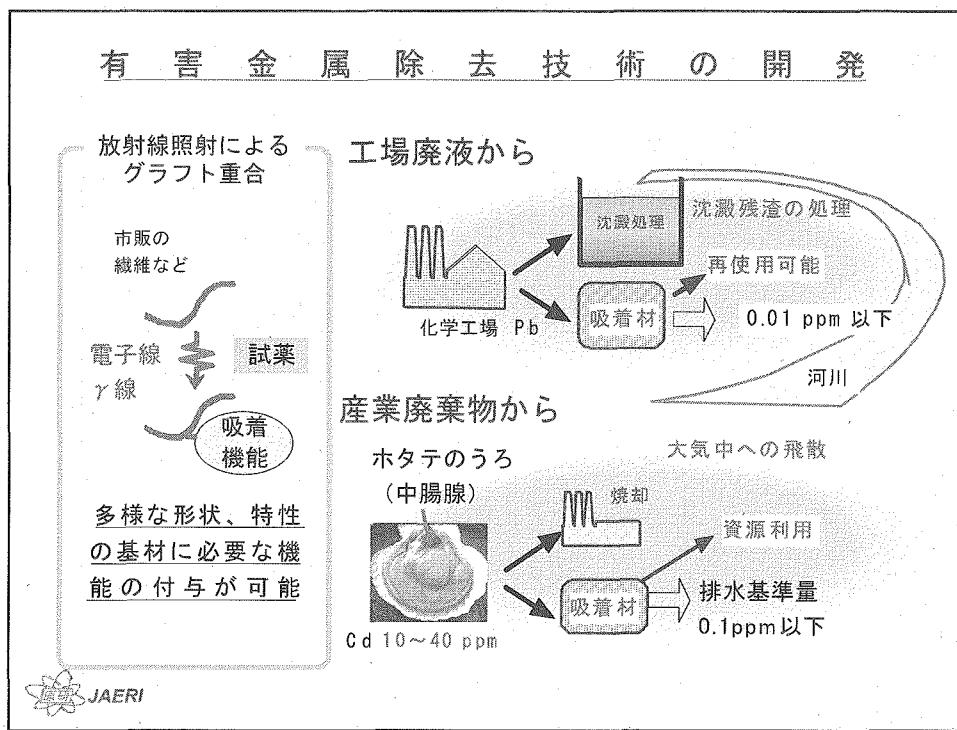
吸着床が必要ない捕集
システム



モール状

- 構造物の軽量化
- 船舶の航行可能
- 海象条件に影響されにくい





ウラン捕集実証試験—有用金属捕集材実海域試験と今後の展開—

- (大西) ウラン捕集布は1ヶ所に固定しているのか。捕集布の中心軸を中心にして回転させるなどの方が、効率があがるのではないか。
- (玉田) この試験では、延縄式でゆっくり巻いている。
- (南波) 一定の速度で動かそうとする動力にエネルギーがかかる。安定して海面下に沈めておくには、固定の方がよい。
- (丸山) 一旦吸着したウランは、海が荒れた時などに脱離しないか。
- (玉田) 化学吸着なのでそのようなことはない。
- (丸山) 日本で必要なウランを捕集布で捕集しようとすると、どれぐらいの量の捕集布が必要か。
- (玉田) ウランの必要量は年間 8000 トン。1kg の布で 10g のウランが捕集できるからそこから計算すると捕集布は 800000 トン必要になる。
- (水野) ウラン捕集に必要な費用の一番大きなウエイトを占めるのは繫留経費だが繫留経費というのは具体的にどのようなものか。
- (玉田) 繫留に使用する構造材などの減価償却費がほとんどである。

7.2 第2回専門部会

7.2.1 ごみ燃焼排煙中ダイオキシン分解処理プラントの概念検討(II)

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 小嶋拓治)

1. 概 要

日本原子力研究所高崎研究所で開発した電子ビームを用いたごみ燃焼排煙中のダイオキシン分解技術について、ニーズ調査の基づき、その内の代表的な3種の排煙条件について本技術を適用した処理プラントの概念検討及び経済性評価を行う。

2. 概念検討の具体的な内容

(1) ニーズ調査

- ・新設炉における高度処理技術として重要 ダイオキシン類濃度 $0.1\text{ng}/\text{m}^3$ 以下
- ・ごみ処理量が1炉あたり 100~300 トン/日の一般廃棄物焼却施設
排煙処理量 : $25,000\text{m}^3/\text{h}$ 及び $50,000\text{m}^3/\text{h}$
- ・1炉あたり 20 トン/日以下の離島・遠隔地等の一般廃棄物焼却施設
排煙処理量 : $5,000\text{m}^3/\text{h}$

(2) 分解装置を構成する電子加速器及び反応器を含む基本的な処理プロセスの検討

前提条件：処理前のダイオキシン濃度は数 ng/m^3 程度とし、電子ビーム照射は除塵した排煙に対して行うものとする。

- ・バグフィルター使用のプロセスにおける、ダイオキシンと窒素酸化物(NO_x)の同時除去技術として電子ビームを活用 処理フローを図1(7.1.2 参照)に示す。
- ・利点 ①脱硝の同時処理(再加熱不要、薬剤少量化)
②ダイオキシン含有飛灰量の低減
- ・300keV、最高 1A、最大処理幅 225cm の自己遮へい型電子加速器 2台対を千鳥対向配置 $50,000\text{m}^3/\text{h}$ の場合 4台
- ・目標平均線量を 15kGy とし、EDMULT コードによる線量分布評価とそれに基づく反応器の設計
- ・反応器等の照射用設備(仕様、レイアウト)及び排煙輸送プロセスの検討
電子ビームによる照射方向は横向き、排煙輸送配管は縦型

(3) 付随処理(消石灰や活性炭)を含むユーティリティ及び建家、配置の検討

(4) 経済性評価 (熱触媒法との比較)

- ・電子ビーム処理に関わる部分と排煙処理全体の 2通り

初期投資：プラントの建設費

ランニングコスト：耐用年数を 20 年とした時の維持補修費、運転管理費

但し、電気は、自家発電(売電にも活用)。

3. 概念検討結果

既存の機器類の使用を想定した、設備コストおよび運転維持管理コスト試算による経済性

の検討の結果を表1-3に示す。これらから、例えば、排煙条件 $20,000\text{ m}^3/\text{h}$ では、電子ビーム法を用いた場合は熱触媒処理法の使用による従来法に比べて約1.6倍となった。また、運転維持管理費のみについてみると、排煙条件 $20,000\text{ m}^3/\text{h}$ 以上では電子ビーム法を用いた場合が経済性に有利であった。今後はこれらの試算結果を基に、技術普及によりコスト低減を図る。

4. 今後の進め方

(1) 「概念検討報告書」の内容を、パンフ、論文または会社技報などにより発信する。

(2) 研究の進め方

- ・分解データや装置安定性などのデータの取得
- ・日本科学技術地域産業支援補助金などへの計画作成(応募書類の準備)
- ・モデル炉(パイロットスケールと実規模)を使用し、加速器はレンタルで、などなどを事前に検討し計画立案する。
- ・他のニーズへの展開の検討

廃炉解体工事に伴う固体状ダイオキシンの処理(飛灰、ばい塵、炉材等)

汚染土壌の処理 (曝気処理等の検討)

廃水(浸出水)の処理

以上

表1 排煙条件: 5,000 m³N/hの場合 (単位:千円)

	電子ビーム照射システム	触媒脱硝装置	経済性比較
設備コスト	372,000	50,700	7.34倍
運転維持管理費(20年分) (下段:1年分)	298,000 (14,900)	164,000 (8,200)	1.82倍
合 計	670,000	214,700	3.12倍

表2 排煙条件: 25,000 m³N/hの場合 (単位:千円)

	電子ビーム照射システム	触媒脱硝装置	経済性比較
設備コスト	578,900	109,300	5.30倍
運転維持管理費(20年分) (下段:1年分)	530,000 (26,500)	574,000 (28,700)	0.92倍
合 計	1,108,900	683,300	1.62倍

表3 排煙条件: 50,000 m³N/hの場合 (単位:千円)

	電子ビーム照射システム	触媒脱硝装置	経済性比較
設備コスト	1,128,300	156,700	7.20倍
運転維持管理費(20年分) (下段:1年分)	1,060,000 (53,000)	1,110,000 (55,500)	0.95倍
合 計	2,188,300	1,266,700	1.73倍

ダイオキシン分解プロセスの概念検討（II）

- (丸山) バグフィルタ後段の高度処理について、電子ビーム法では熱触媒法に比べて 1.6 倍となるという経済性評価結果だが、運転管理費などは規模が大きくなると下がるのではないか。
- (小嶋) 一定仕様の加速器を対向した配置で使用する想定で見積もっているので、台数を偶数にするなどのために余裕度がありすぎる場合があり、必ずしも規模と経済性の関係が一定傾向はない。ランニングコストでは、規模が大きくなるとメリットがある。
- (玉田) 1.6 倍でもメリットはないのか。
- (小嶋) 新炉の基準値 $0.1\text{ng}/\text{m}^3$ に対してもその 1 衍下までといった低濃度処理が特長である。
- (広田) バグフィルタは無害化のための二次処理が必要で費用もさらにかかる。また、飛灰を最終処分場にもっていくために 3ng/g 以下にする必要ある。溶融炉で飛灰処理する施設もそう多くない。
- (玉田) このような事情もコスト評価に入れた方が良いと考える。
- (水野) 排出基準値がさらに下がる可能性は。
- (小嶋) リスク評価と分析の正確さの観点からは、現状が限界で止まると考えている。
- (安原) 排出基準値は両者のバランスで決まってくると思う。
- (水野) 電子ビーム法のランニングコストは何が主か。
- (小嶋) 窓箔交換代と言うよりも電気代である。窓箔は定期点検で交換することを想定している。
- (小嶋) 一般的に環境分野ではニーズがでにくく、研究者の意図と現場のニーズにギャップがある。概念検討結果をパンフにより普及したいが、これに対してコメントをいただければと思う。
- (水野) 廃炉については。
- (小嶋) 大成建設との共同研究で解体時の飛灰が混ざったガスに対する分解技術開発を進めている。固体中のダイオキシンの分解技術の開発がポイントである。
- (水野) 土壤中のダイオキシンの分解に近い処理になるか。
- (小嶋) 固体中とはいえ汚泥状態と考えられる。いずれの場合もラジカル反応が利用し難い。固体への吸着状態など、ダイオキシンの存在状態の情報が乏しい。キレートや凝集処理と同時に放射線利用できるとプロセス上は利点がある。
- (加藤) 主灰と飛灰については、別処理が必要で、飛灰だけ捕集してキレート処理している。飛灰については溶融を検討中だが電気料が高価。
- (佐々木) 東京都では解体作業の基準が厳しくなると大変である。もし、電子ビーム法を利用したとするとどの程度費用がかかるか。
- (小嶋) 一ヶ月の短期集中処理をモバイル加速器の利用で行うとして、1 台を 20 回使いまわして安価にすることを狙って、数億を割る程度と考えるが、まだ高いか。
- (広田) 今後の傾向として、解体現場から出てくるダイオキシン汚染物の処理は現場ですべて処理する方向にあり、その場合は電子ビーム法もメリットが出てくる。
- (鷲尾) 300 keV の加速器は 250 keV のものと比べて、価格も高く放電などの制御も困難である。 110 keV などのより低いエネルギーの加速器の導入を試みたらどうか。
- (小嶋) メーカーが言うには、大量製造ができないので加速器の価格はエネルギーとは比例せず市販価格はそう極端には変わらないそうである。エネルギーとしては 300 keV

程度がガス処理量からクリティカルと考えるが、VOC の局所処理などでは有用の場合もあるのではないか。

(鶴尾) ローカルな高線量率の場が得られることは加工効率をあげることができるので、用途に応じてマシンの使い分けも検討すべきである。

(水野) 電気集塵機でガス流量を遅くする、あるいは吸着プロセスなどにより、こうした高線量率照射場を利用することも可能性があるのではないか。

(小嶋) 放射線だけでなく複合プロセスなので、委員の方々の御知恵を拝借したい。

7.2.2 電子ビームを用いた揮発性有機化合物(VOCs)の分解技術

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 広田耕一)

1. はじめに

近年有害物質による大気、河川及び土壤などの環境汚染に対する国民の関心は非常に高く、環境負荷物質を取り扱う産業界はその対策に追われている。大気環境については、揮発性有機化合物(VOCs: Volatile organic compounds)による汚染が深刻である。VOCs の人体への直接的な影響は、頭痛、めまい、吐き気などの急性毒性や長期暴露による発ガン等など症状として現れるが、光化学スモッグの発生やオゾン層の破壊など間接的に関係するものも少なくない。VOCs に対する法的な規制は、1999 年に成立し 2001 年 4 月から施行された、PRTR(Pollutant Release and Transfer Register)法、「特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律」であるが、これによると、平成 13 年度における有害物質の環境への放出量(およそ 900,000 t/年)の 80% は VOCs であり、法律施行後も VOCs による環境破壊が依然として続いている。¹

2. VOC 処理技術

主な既存の VOCs 排出削減対策として、再利用技術(吸収、吸着、濃縮)と分解技術(燃焼、触媒燃焼)がある。吸収処理とは VOCs を含む排ガスを溶媒(通常は水)に溶解させ分離再利用する技術であるが、その効率は溶解度や接触方法に大きく依存する。また、溶媒の処理が必要となる。吸着処理は活性炭などの吸着剤に VOCs を吸着させた後、蒸気で脱着再利用する技術であるが、蒸気発生に膨大な電力を必要とし、運転費がかかる。濃縮処理は排ガスの温度および圧力の制御により排ガス中 VOCs を凝縮除去する技術である。ガスと液体窒素を接触させて除去することも可能である。分解技術については、蓄熱式の触媒燃焼炉が一般的に利用されている。触媒の使用により、排ガスの温度を 300-400°C 程度にまで下げて運転できる特徴がある。しかし、触媒の腐食等の理由により有機塩素系の VOCs には使用できない等の問題を抱えている。また、燃料の燃焼により窒素酸化物の生成を伴う。

以上のように既存の VOCs 処理技術は、排ガス温度などのプロセス制御や排水、吸着剤等の 2 次的処理を必要とするほか、コストの面においても課題を有するが、上記の処理対策を実施している VOC 取り扱い企業も少なくない。

3. 電子ビーム法

日本原子力研究所高崎研究所(原研高崎)は、電子ビームによる排煙・排ガス中環境負荷物質の分解除去の開発において、これまでに先導的な役割を果たし、多くの成果を挙げている。電子ビーム VOCs 処理技術は、運転が簡単で、排ガスの温度や圧力の制御が不要であり、特に ppm レベル以下の低濃度の環境負荷物質処理に非常に有効であることが大きな特長である。電子ビーム法は、ラジカルによる酸化反応を基礎

としている。電子加速器から得られる電子ビームが環境負荷物質を含む排ガスに照射されると、電子はそのエネルギーのほとんどを排ガス中の主成分である窒素、酸素、水及び炭酸ガス分子に与える。そして、このエネルギーにより生じる N_2^+ 、 O_2^+ 、N、O、OH、eなどのラジカルが排ガス中の環境負荷物質を酸化分解する。²電子ビームにより生成するラジカルで最も重要なものはOHであり、1 kGyの照射によりおよそ3~4 ppm生成する。このラジカルによる酸化反応は、大気における酸化反応と全く同様である。電子ビームが排ガスに与えるエネルギー量は、一般的に吸収線量(Gy: グレイ)と呼ばれる単位で表現され、1 kGy(=kJ/kg)は1.18 J/Lに相当する。

4. VOCs 処理試験

フロー式の VOCs 照射には、加速電圧 175 kV、最大電流 10 mA の低エネルギー電子加速器(Electrocurtain CB175/15/180L, 岩崎電気)を用いた。図1に試験装置を示す。ガス状 VOC の発生には、液体状 VOCs バブリング器もしくは VOCs 発生装置(Permeater PD-1B-2, GASTEC)を用い、初期濃度 10 ppm、全流量 5 L/minとした。系内への水分添加は、希釀用の空気を水の入った洗浄瓶に導入することにより行った。ガス中の水分濃度は水分計(MAH-50D, 島津製作所)によりモニターし、照射中水分濃度が一定であることを確認した。電子ビームは、厚さ 13 μm の Ti 箔を通して反応器(200(l)×70(d)×30(h) mm³)内を流れる VOCs ガスへ直接照射した。照射前後の VOCs 濃度はガスクロマトグラフ(GC14B, 島津製作所)及び 20 m の光路長のガラスセルを備えた FTIR(Spectrum 2000, Perkin Elmer)により測定した。照射によりガス状物質と粒子状物質を生成するため、ガス状物質については FTIR による定性・定量解析を行い、粒子状物質については、粒子測定装置(SMPS 3025A, TSI)によりその濃度及び粒径を求めた。クロロベンゼンについては照射前後における炭素及び塩素の物質収支をガス

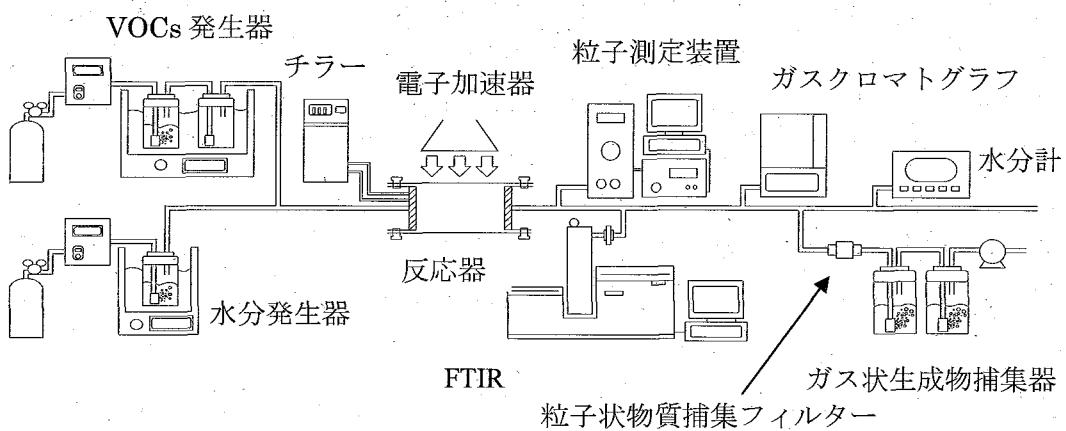


図1 電子ビーム VOCs 分解試験装置フロー

状物質、粒子状物質及び配管内へ付着した残渣について調べた。ガス状及び粒子状物質はアルカリ溶液に溶解し、炭素収支の場合は、カルボン酸の濃度を有機酸分析装置

(S-3000, Elyla)により、また塩素収支の場合は、塩素濃度を全塩素分析計(TOX-100, 三菱化学)により求めた。粒子状生成物については元素分析を行った。

バッチ式試験では、パイレックス製のガラス容器(50(d)×200(l)×50(h) mm³)にクロロエテン(*cis*-及び *trans*-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン)各 320 ppm 程度を封入し、2 MV の電子加速器(Dynamitron, 日新電機)により照射を行った。線量率 2 kGy/s の条件下で、吸収線量は VOC を封入したガラス容器を電子加速器の照射エリアを通過させる時間を変えることにより調整した。クロロエテンとその 1 次生成物であるジクロロ塩化アセチル(CHCl₂COCl)の濃度は、ガスクロマトグラフ(GC8A, 島津製作所)により測定した。また、CO 及び CO₂などの無機生成物は全有機炭素計(TOC-5000A, 島津製作所)により測定した。

5. 結果と考察

フロー式試験では 20 種の VOCs、芳香族化合物(ベンゼン、トルエン、*o*-, *m*-, *p*-キシレン、エチルベンゼン)、脂環式化合物(シクロヘキサン、シクロヘキセン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン)、脂肪族化合物(ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、ヘキセン、*trans*-2-ヘキサジエン、*trans*-3-ヘキサジエン)、その他(アセトン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、メタノール)について電子ビーム照射し、その分解挙動について調べた。代表的な VOCs 4 種の分解曲線を図 2 に示す。処理の目安となる 90% 分解に必要なエネルギーは VOC によって異なり、例えばベンゼン、シクロヘキサン、ヘキサン、メタノールではそれぞれ 18.3, 7.2, 10.8, 8.3 kGy となった。ベンゼンの分解率が他の化合物と比べ低くなったのは、共鳴構造による安定化が関係していると考えられる。芳香族化合物で分解率を比較してみると、置換基数の多いものほど分解しやすいことが分かった。脂肪族系の照射結果からは、高炭素数で 2 重結合が末端より内部に存在する物質ほど分解率が高くなつた。2 重結合の存在による高分解率の結果は、脂環式化合物からも得られた。

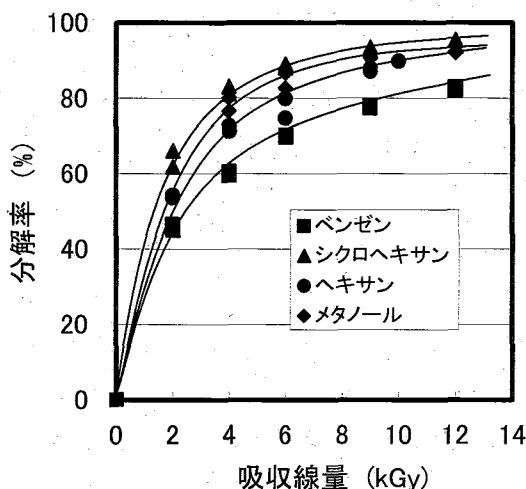


図 2 代表的な VOC の分解率

表 1 クロロベンゼン照射分解における炭素物質収支

吸収線量 (kGy)	初期濃度 (mgC)	残存濃度 (mgC)	粒子状物質 (mgC)	有機ガス状物質 (mgC)	残渣 (mgC)	CO ₂ (mgC)	CO (mgC)	物質収支 (%)
4	25.4	15.3	3.4	2.8	0.5	2.5	1.2	101.2
8	21.4	9.1	4.3	3.2	1.0	3.3	1.3	103.7

クロロベンゼンの試験では、FTIR や有機酸分析装置で分析結果からガス状物質は CO_2 、 CO の他、カルボン酸やエステルなどの脂肪族酸化物であることが分かった。 CO_2 と CO は炭素換算($\text{mgC}/\text{m}^3\text{N}$)で、生成したガス状物質のおよそ 60%を、また、ギ酸は定性したカルボン酸のおよそ 60%を占めた。その他のカルボン酸は α -ケトグルタル酸($\text{HOOCCH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)、酢酸(CH_3COOH)、グリコール酸(HOCH_2COOH)などであった。表 1 に示した物質収支の結果から、全体として分解したクロロベンゼンのおよそ 65%がガス状物質であること、吸収線量によらず分解したクロロベンゼンのおよそ 25%が CO_2 であることが分かった。³

粒子状物質を溶解させたアルカリ溶液を有機酸分析装置により測定した結果、検出されたカルボン酸は炭素換算で粒子状物質のわずか 3%あまりで、その内 α -ケトグルタル酸が最も濃度が高く、ギ酸は検出されなかった。また、FTIR による粒子状物質の解析の結果、粒子状物質は脂肪族酸化物の他、有機硝酸塩(R-O-NO_2)や芳香族化合物を含んでいることが分かった。さらに、4 kGy 照射により生成した粒子状物質は平均粒径がおよそ 80 nm で、 $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{NO}_{24}\text{Cl}$ の組成式を有することなどから、粒子状物質の生成には低蒸気圧の有機硝酸塩化合物が核形成したのち、比較的分子量の大きい酸化物が凝縮し、核が生長していったと考えられる。³

クロロエテンのバッチ式照射試験の結果を図 3 に示す。*cis*-及び *trans*-ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンに対してそれぞれ吸収線量 8.0、5.7、3.5、2.2 kGy により 90% の分解率が得られたことから、高塩素化合物ほど分解されやすいことが分かった。また、分子構造上の立体障害に伴う影響が、*trans*-ジクロロエチレンに比べ *cis*-ジクロロエチレンの分解率が低くなった原因と考えられる。クロロエテンは他の VOCs 同様 OH ラジカルにより酸化分解されるが、この分解により生じた Cl ラジカルが未反応のクロロエテンと連鎖反応を起こすため、他の VOCs と比べ低い吸収線量で高い分解率が得られる。⁴

トリクロロエチレンを用いた定性・

定量解析では、トリクロロエチレンの分解 1 次生成物であるジクロロ塩化アセチル(CHCl_2COCl)が、さらに酸化されてホスゲン(COCl_2)、 CO 、 CO_2 になることが分かった。表 2 に電子ビームによるトリクロロエチレン分解における物質収支を示す。ジクロロ塩化アセチル及びホスゲンの濃度は、吸収線量に対して一旦濃度が高くなつた後、極大値を経て減少した。これに対して CO と CO_2 は高吸収線量ほど濃度が高くなつたことから、吸収線量が高くなるにつれて 1 次生成物がさらに酸化され、最終的に CO と CO_2 を生成したと考えられる。⁵

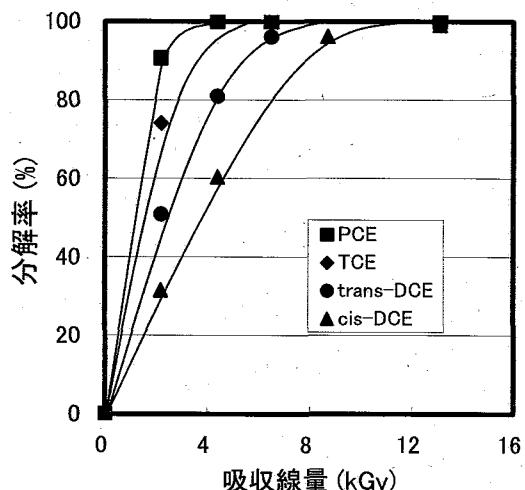


図 3 クロロエテンの分解率

表2 トリクロロエチレン照射分解における炭素物質収支

吸収線量 (kGy)	初期濃度 (ppm)	残存濃度 (ppm)	CHCl ₂ COCl (ppm)	COCl ₂ (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (ppm)	物質収支 (%)
1.2	650	136	300	57	87	135	85.5
4.2	650	0.7	400	70	120	154	88.1
7.9	650	0	368	141	159	189	94.2
12.9	650	0	354	97	179	183	89.8

6. 展望

電子ビームによる VOC 分解技術の開発では、分解メカニズムの解明、生成物の同定の他、単純なコスト試算などにより、実用化に必要な基盤技術が確立された。今後は、産官学連携や共同研究によりプロセスの構築及びプラントの概念設計を進めるとともに、可搬型処理装置を開発しオンサイトでの処理技術を確立したい。

引用文献

- 環境省. 平成13年度PRTRデータの概要, URL: <http://www.prtr-info.jp/index.html>
- M tzing, H. In *Proceedings of an International Symposium held in Karlsruhe*, IAEA-SM-325/186, 1992, pp.115-124.
- Hirota K.; Hakoda T.; Arai H.; Hashimoto S. *Radiat. Phys. Chem.* **2000**, 57, 63.
- Hakoda T.; Zhang G.; Hashimoto S. *Radiat. Phys. Chem.* **1999**, 54, 541.
- Hakoda T.; Hashimoto S.; Fujiyama Y.; Mizuno A. 2000. *J. Phys. Chem.* **2000**, A 104, 59.

電子ビームによる揮発性有機化合物の分解技術

- (斎藤) β が γ と独立して決まるのは。
- (広田) 低線量域で最初に β を決定し、生成物の効果が現れる中・高線量域で γ を求めてい
るが、ベンゼンについては、この方法がうまくいかず、 β 及び γ を並行して求めた。
- (斎藤) どうにでもなるような気がするし、3 ケタ数字が並ぶのは、細かくしそうでは。条
件付で β 及び γ を決定したのならば理解できる。
- (広田) これらのデータは今回使用した反応器での β 、 γ 値となるが、他の反応器で得られ
る値も大きな差ではなく、また相対的な部分は変わらないと考える。
- (安原) クロロベンゼンの分解について、生成物の有機酸の炭素数は。
- (広田) ガス状生成物ではギ酸の濃度が最も高く、それ以外に酢酸や α -ケトグルタル酸など、
また粒子状生成物では α -ケトグルタル酸などの高級脂肪酸の濃度が高い。
- (安原) トリクロレンについて、塩素の収支は。
- (広田) 残念ながらとてない。初期濃度 10 ppm クロロベンゼンの場合、1 ppm 以下程度の
HC 1 もしくは Cl₂ を検知管により測定している。
- (安原) 塩素があるとまた生成するのではないか。
- (広田) 検知管で調べたので分析精度がわるい。
- (広田) コストについて、10 ppm 以下の VOC ガス 40,000 m³/h に対して、要求される分解率
を 90% に設定、15 年償却で比較した場合、EB 法は活性炭法に比べて 6 倍安い。こ
こで示した活性炭法のコストは実際に某会社が導入している技術である。活性炭法
は高価であるが、高濃度処理が可能である。活性炭プロセスの下段に電子ビームを
設置する方法も選択肢のひとつである。
- (水野) VOC については排出基準などの規制の動きは。
- (佐々木) PRTR 法の報告例ではトルエンの排出が最も多い。
排出量の多いジクロロメタン及びアセトンに放射線照射効果がないのは残念。
- (水野) 照射による副産物として、トルエン等の重合物はできないのか。
- (広田) 分解とともに粒子ができるので、初濃度が高い場合はフィルタが必要であり、コス
トも上がる。10 ppm 程度以下では大丈夫なのでは。可溶性粒子は溶かして処理する
方法がある。
- (小嶋) 電子ビーム照射を利用して、意図的に粒径の大きいエアロゾルを作り捕集あるいは
回収する技術も検討中である。今後、専門部会の中で紹介したい。
- (鷲尾) 単純系と複合系では照射効果にどんな違いがあるか。
- (広田) 混合系での 1 例のみであるが、速度定数の高い物質から分解される傾向があった。
- (鷲尾) 意図的に凝縮やアダクトを利用することも考えられる。
- (広田) コスト及びプロセスから考えると、添加物は入れたくない。
- (鷲尾) もう一步踏み込んだ検討を望む。
- (水野) 燃焼ガスは、完全殺菌されておりバイオフリーの資源ではないか。
- (益永) 有害なものがいないという保証はどうするか。
- (小嶋) ダイオキシン分解技術の開発では、ELISA 法により環境ホルモン活性を調べている。
しかし、初期濃度が低すぎて定量性が悪い。また、低分子有機物のものが初めから
共存するため、それらと分解生成物とが特定できない。分解物の標準物質がなく
同定できない。エストラジオールも濃度減少と ELISA 法と両方の検討をしている。

7.2.3 小型焼却炉を利用した燃焼部におけるダイオキシン類の生成要因の解明 (独立行政法人 国立環境研究所 安原昭夫)

1. はじめに

廃棄物の焼却処理においてダイオキシン類が生成することは古くから知られているが、どのような生成機構なのか、生成条件は何か、といった要素の解明は必ずしも十分には進んでいない。現在は高温連続炉やガス化溶融炉の導入により、日本でのダイオキシン類の生成量は大きく減少しており、一時期のようなパニック症状は見られなくなった。かつては、のどかな風景であった焚き火や落ち葉焚きもすっかり陰をひそめてしまったが、これらがどれだけ危険であったのか、あるいは考えすぎであったのか、といった点についてはまだ明確になっていないように見える。

今日は、私どもが過去5年間にわたって行ってきた燃焼部におけるダイオキシン類の発生要因の解明について、裏話も含めながら報告する。

2. 食塩の役割

過去の研究をひもとくと、複雑な経余曲折を経ながらダイオキシン研究が進んできたことがわかる。研究は大きく、分析法の開発を中心としたものと、生成機構や化学的挙動の解明を中心としたもの、及び生物影響などを中心とした研究に分けられる。私どもは2番目の研究に取り組んだ。当時出版されていたダイオキシン関係の和書では、ダイオキシン生成は有機塩素化合物の焼却が主因で、食塩などの無機塩化物からダイオキシンは生成しない、という表現が多く見られた。私どもは、この定説を学術的に証明しておくことを目的に、新聞紙に海水と同濃度の食塩水を浸み込ませて十分に乾燥させたものを、小型焼却炉（炉の燃焼管理ができるもの）で焼却し、JISに従ってダイオキシン分析を行った。予想に反して、かなりのダイオキシン類が生成した。このために、研究計画を大幅に変更することとなった。数回の繰り返し実験の結果、食塩がダイオキシン生成の塩素源として作用することが明らかになった。文献を詳しく調べると、類似の実験データはいくつか報告されていたが、著者たちが、その意味をあまり意識していない状況であった。

新聞紙以外の紙を使った燃焼実験の結果、新聞紙の場合は特にダイオキシン類の生成が顕著であることが分かった。その理由のひとつは、紙に含まれるリグニン量の割合であった。リグニンはフェニルプロパン構造を有する物質の総称で、ベンゼン核を持っていることが大きな特徴である。

燃焼物の構造にベンゼン核が含まれていると、ダイオキシン類が生成しやすいのではないか、と考え、非塩素系プラスチック（ポリエチレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート）に食塩を添加したものを焼却して、ダイオキシン生成量を調べた。その結果、予想通り、ポリエチレンからはダイオキシン類がほとんど生成しなかったが、他のベンゼン核を有するプラスチックからは量の多少はあるが、ダイオキシン類の生成が明確に認められた。

3. 他の無機物の役割

最初は食塩を使用した実験であったが、食塩以外の塩化物ではどうなのか、他の無機物が共存した場合、ダイオキシン類は生成しやすいのか、生成しにくいのか、という点を調べた。塩化カリウム、塩化カルシウムを新聞紙に浸み込ませて燃焼させた結果、いずれの場合にも多量のダイオキシン類が生成したが、単位重量当たりの生成量にははつきりとした差が認められた。いろいろと検討した結果、燃焼部で無機塩化物からの塩素原子の解離しやすさと相関があることが分かった（表1参照）。

表1 無機塩化物を含浸させた新聞紙を焼却した時のダイオキシン生成量と結合エネルギー

	CaCl ₂	KCl	NaCl
総 DXNs 生成量 (ng/g)	18.6	28.6	49.0
金属-塩素の結合エネルギー (kJ/mol)	455	422	407

その他の重金属を中心とした無機塩化物を添加した新聞紙の焼却実験を行った結果、無添加に比べてダイオキシン生成量はいずれも減少した。銅の存在はダイオキシン生成量を増やすとの説が一般的になっているが、燃焼部においては、必ずしもそうはならない。

4. 有機塩素化合物の役割

有機塩素化合物の代表として、塩化ビニル樹脂を選んで実験した。使用した塩化ビニル樹脂は軟質シートで、実験に先立ち、有機溶媒で可塑剤などの添加物を取り除いてから、使用した。新聞紙に塩化ビニル樹脂を挟んで焼却した場合、塩素含量がほぼ同じ食塩含浸新聞紙と同程度のダイオキシン類が発生した。複数回の実験でも同じ結果が得られたことから、塩化ビニル樹脂が少量混入したものを燃やす場合には、無機の食塩から発生するダイオキシン量と同程度であると結論できる。しかし、塩化ビニル樹脂だけを燃やす場合は、炉の燃焼管理が困難ということもあり、かなりの量のダイオキシン類が生成することが分かった。燃焼条件をかなり良好に保った場合には、塩素含量から予想されるダイオキシン類生成量よりもずっと少量であった。しかしながら、燃焼条件が少しでも悪くなると、ダイオキシン類の生成量は飛躍的に増大するため、焼却炉の燃焼管理が極めて重要である。塩化ビニル樹脂や塩化ビニリデン樹脂は熱が加わった段階で、塩化水素を放出して鎖状の不飽和化合物になり、容易に分子内閉環してベンゼン核を生成することが大きな特徴である。

5. 各種廃棄物の焼却実験

実験に使用した焼却物とそこに含まれる塩素含量、焼却時間を表2に示した。さらに基礎実験として、新聞紙などを用いて、燃焼部におけるダイオキシン類の生成要素の解明を行った。使用した小型焼却炉は耐火レンガ製で、燃焼室容積は0.27m³、炉床面積は0.19m²である。燃焼用空気は燃焼室の四隅に設置されたエアーパイプから供給されており、バルブで空気供給量を変化させて、燃焼状態をコントロールした。燃焼ガスの燃焼室内における滞留時間は3~4秒である。燃焼室内壁面の耐火レンガ及び炉床の耐火粘土は、燃焼実験ごとに新品と交換して、メモリー効果の影響を排除した。プロパンガスの助燃バーナーを燃焼室側面の上段及び下段に設置した。燃焼状態のモニターとして、炉内の温度、排ガス中の一酸化炭素濃度及び酸素濃度を連続測定した。特に、燃焼室内の温度は4カ所（炉頂出口、上部、下部、炉床部）で測定した。ダイオキシン類の排出係数を表3に示した。薬剤処理された廃木材や海水貯木木材中に含まれているダイオキシン類が分解されずに排ガス中に混入していく可能性を検討するために、各木材中に含まれているダイオキシン類の量と異性体パターンを調べた。木材中に含まれるダイオキシン類は薬剤（農薬を含む）からの影響を受けて、特定の異性体が主成分となっており、排ガス中の成分とは量的にも違っており、また異性体パターンも異なっていたことから、排ガス中のダイオキシン類は木材に含有されていたダイオキシン類の影響を受けないと判断した。

表2 焼却物の内容と焼却条件

焼却物	塩素含量(%)	焼却全量(kg)	焼却時間
防炎カーテン(アクリル系100%)*	21	1.648	1時間40分
防炎カーテン(ポリエステル100%)*	0.01	1.139	1時間25分
ビニル電線(シース及び絶縁体のみ)*	17	0.600	1時間4分
ビニル電線*	10.6	0.948	1時間4分
ルームエアコンプラスチックカバーA*	0.025	0.740	1時間6分
ルームエアコンプラスチックカバーB*	0.036	1.093	54分
発泡ポリスチレン*	0.01	0.446	2時間22分
段ボール箱*	0.027	5.071	2時間25分
パルプモールド*	0.023	4.339	2時間22分
塩化ビニリデン加工紙	4.6	6.237	1時間57分
廃木材(クロルデン使用)*	0.02	4.025	2時間2分
廃木材(PCP使用)*	0.08	4.043	1時間35分
ブナ製材くず*	0.01	4.578	1時間28分
松製材くず*	0.01	6.482	1時間18分
松製材くず	0.01	4.725	2時間4分
海水貯木松の樹皮製材くず	1.8	1.999	56分
海水貯木松の木部製材くず	1.0	2.851	1時間26分
杉製材くず	0.02	4.502	2時間8分
海水貯木杉の樹皮製材くず	1.3	2.356	1時間15分
海水貯木杉の木部製材くず	0.73	2.696	2時間3分

*炉床温度がおよそ800°C以上での燃焼

6. 各種廃棄物の焼却実験結果と考察(特に炉床部温度の影響について)

ビニル電線の焼却では銅線が含まれたことによる重量増加の影響が無視できないために、銅線の重量を補正した排出係数を計算した結果、シース体及び絶縁体のみを焼却した場合よりも小さい排出係数であった。銅はダイオキシン類生成の触媒金属としてよく知られているが、燃焼部においてはダイオキシン類の生成を抑制する可能性が示された。この点を確かめるために、食塩含浸新聞紙に塩化第二銅を添加して焼却し、燃焼部排ガス中のダイオキシン類を測定したところ、同様に生成抑制効果が観察された。

毒性等量を燃焼温度で整理した結果、炉床部温度が800°C以下の焼却では燃焼室出口における毒性等量が2.5~17ng-TEQ/m³であったが、炉床部温度が800°C以上になると毒性等量は2ng-TEQ/m³以下に低減されることが確認できた。

毒性等量換算排出係数(ng-TEQ/kg)が20ng-TEQ/kg以下の焼却では、排出係数(ng/kg)と毒性等量換算排出係数(ng-TEQ/kg)との相関係数は0.99であり、一塩化から八塩化のダイオキシン類排出係数(概算値)は毒性等量換算排出係数を約200倍して求められる。一方、毒性等量換算排出係数が20ng-TEQ/kg以上の焼却では、排出係数(ng/kg)と毒性等量換算排出係数(ng-TEQ/kg)との相関係数は0.98であり、一塩化から八塩化のダイオキシン類排出係数(概算値)は毒性等量換算排出係数を約70倍して求められる。

図1に炉床部温度とダイオキシン類の排出係数の関係を示した。明らかに、炉床部温度が約800°C以上ではダイオキシン類の発生がひじょうに低減している。

排ガス中の一酸化炭素濃度とダイオキシン類の排出係数を検討した結果、相関関係は認められなかった。不完全燃焼では一酸化炭素濃度が上昇することは知られており、不完全燃焼だけでダイオキシン類生成量の予測はできない。

表3 小型焼却炉の燃焼室におけるダイオキシン類の排出係数

焼却物 (*は800°C以上の炉床温度)	PCDDs+PCDFs (ng/g)		Co-PC B (ng/g)	毒性換算値	
	Cl ₁ ~Cl ₈	Cl ₄ ~Cl ₈		ng-TEQ/ g	ng-TEQ/ m ³
防炎カーテン(アクリル系100%)	6.4	3.5	0.36	0.067	0.28
防炎ガーテン(ポリエスチル100%)*	3.2	0.93	0.27	0.016	0.054
ビニル電線(シーズ及び絶縁体のみ)*	109	97	1.5	1.6	4.2
ビニル電線*	36	24	1.8	0.39	1.7
エアコンプラスチックカバーA*	49	24	1.8	0.54	1.5
エアコンプラスチックカバーB*	9.6	3.7	0.37	0.072	0.33
発泡ポリスチレン*	27	4.0	1.2	0.079	0.08
段ボール箱*	1.9	0.35	0.058	0.0054	0.055
パルプモールド*	1.5	0.28	0.096	0.0044	0.30
塩化ビニリデン加工紙	57	37	0.51	0.64	12
廃木材(クロルデン使用)*	3.4	2.6	0.12	0.040	0.34
廃木材(PCP使用)*	3.4	3.0	0.081	0.044	0.47
ブナ製材くず*	0.62	0.24	0.064	0.0035	0.038
松製材くず*	2.2	2.1	0.046	0.011	0.033
松製材くず	18	5.3	0.18	0.17	2.9
海水貯木松の樹皮製材くず	109	17.9	1.1	0.39	6.7
海水貯木松の木部製材くず	47	35	0.38	1.1	17
杉製材くず	22	5.3	0.19	0.16	2.5
海水貯木杉の樹皮製材くず	99	19	0.48	0.56	7.6
海水貯木杉の木部製材くず	57	25	0.44	0.83	8.9
新聞紙*	2.1	1.1	0.082	0.021	0.28
食塩含浸新聞紙*	3.2	2.5	0.18	0.029	0.16
塩化ビニルシート*	826	356	14	8.3	17
ポリエチレンテレフタレートシート	25	1.2	0.31	0.032	0.064

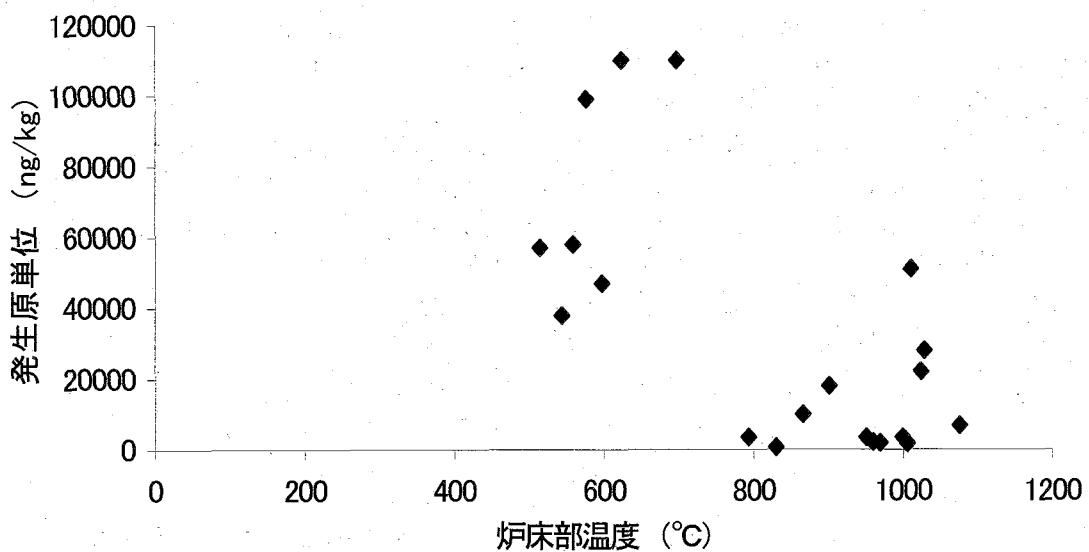


図1 炉床部温度とダイオキシン類の排出係数（発生原単位）の関係

表4 燃焼室内における塩素収支（焼却物中の塩素を100%として）

焼却物	排ガス中(%)	焼却残灰(%)	耐火レンガ中(%)	不明分(%)
ビニル電線	97	0	0.2	2.8
塩化ビニリデン加工紙	90	8.2	0.01	1.79
廃木材 (PCP 使用)	80	15	0.04	4.96
食塩含浸新聞紙 {<800}	30	68	0.02	1.98
食塩含浸新聞紙 {800<}	37	58	0.01	4.99

{ } は焼却時の炉床部温度

排ガス中の塩化水素濃度とダイオキシン類の排出係数の間には相関は観察されなかった。化学量論的には、燃焼物に含まれる塩素原子の数万～数十万個に1個がダイオキシン類になるので、不思議ではない。燃焼室内における塩素収支を表4に示した。耐火レンガ中に取り込まれた塩化物イオンの測定は容易ではないために、表4の値より多いと推測される。有機塩素系化合物などは不明分に含まれる。

7. 焼却物中の塩素含量と燃焼部排ガス中のダイオキシン量との関係

焼却物中の塩素含量とダイオキシン類の排出係数の関係を検討した。Mattilaらは石炭、木材を非塩素系ポリマーあるいは塩素系ポリマーと混合燃焼させた実験で、燃焼混合物中の塩素含量と排ガス中のダイオキシン類毒性等量濃度との間に明白な比例関係があると報告している。一方、RigoとChandlerは1900以上のデータを解析した結果、焼却物中の塩素含量と排ガス中のダイオキシン濃度との間に相関はない結論している。しかしながら、Wikstromらは実験室規模の焼却炉で詳細な実験を行い、焼却物中の塩素含量が1%以下の時は塩素含量とダイオキシン生成量の間に相関はなく、塩素含量が1%以上の時には相関があると報告している。最近、Hatanakaらは流動床で低温(700°C)燃焼させた場合には、焼却物中の塩素含量に比例したダイオキシン類が生成することを報告している。これら以外にも、比例関係を肯定する論文、否定する論文が多数発表されている。

本研究で得られたデータについても考察を行った。塩素源として、無機塩化物と有機塩素化合物に分けて調べた。無機塩化物については、炉床温度が800°C以下の場合において塩素含量とダイオキシン類排出係数の間に0.85という高い相関係数が認められた。炉床温度が800°C以上では相関が観察されなかった。有機塩素化合物については、炉床温度とダイオキシン類排出係数の間に、無機塩化物のような境界温度は観察されなかった。しかし、炉床温度が約1080°Cを越えるとダイオキシン類はほとんど生成しなくなることから、算術計算で相関を調べた結果、塩素含量と(1080-炉床温度)の積がダイオキシン類排出係数と高い相関関係にあることを見いだした。この関係は筆者らが使用した小型焼却炉に限定されたものである可能性は否定できず、更なる検討が必要であろう。

従来のダイオキシン類の研究では、塩素数が4個以上の異性体のみで議論しているが、反応機構の観点からダイオキシン類生成を議論する場合には、GullettとWikstromが指摘しているように、塩素数が1~3個の異性体も考慮することが重要である。

8. まとめ

本研究では選別された素材を小型焼却炉で丁寧に燃焼させる方法で、ダイオキシン類の発生要素を明らかにした。ダイオキシン類生成の基本要素は塩素原子の存在であるが、燃焼室の温度を十分高温に維持できれば、ダイオキシン類の生成を大きく低減できることを実験データで示すことができた。燃焼室の温度が低温の場合、無機塩素源と有機塩素源ではダイオキシン類生成に違いのあることが判明した。本研究では、ダイオキシン生成量を排出係数で整理することにより、データの解析が容易になった。本研究で得られた燃焼部での排出係数に排ガス処理での除去効率を掛けた値は、排出口における排出係数に相当するものであり、過去に実測されている値ともよく一致している。

燃焼室内での塩素収支を明らかにした。無機塩素源では塩素の半分以上が焼却残灰中に存在するのに対して、有機塩素源では塩素の大半は排ガス中に存在していた。

焼却物中の塩素含量とダイオキシン類排出係数の関係を無機塩素と有機塩素に分けて検討した。無機塩素では、炉床温度が800°C以下の場合に塩素含量とダイオキシン類排出係数の間に高い相関関係が見られた。一方、有機塩素の場合には、実験データを基にダイオキシン類がほとんど生成しなくなる炉床温度を演繹的に求め、この温度と実際の炉床温度の差と塩素含量が相乗的に作用して、ダイオキシン類が生成すると考えて整理した結果、きれいな相関関係が観察された。いくつもの仮定の上に立っているので、さらなる検証は必要であるが、今まで、塩素含量とダイオキシン類生成量の関係が大きく混乱していた状況に、ひとつの切り口が見えたと思われる。

各々の焼却実験で生成したダイオキシン類の異性体組成を検討した。塩素数が1~3個の低塩化ダイオキシン類では異性体パターンがかなり類似していることから、普遍的な生成機構の存在も予測される。異性体組成をパターン類似度で計算、比較した結果、焼却物をいくつかのグループに分けることができた。そのグループ化は化学的内容とも一致しており、焼却物の内容によって燃焼部での異性体組成が変わることが明らかになったと思われる。

木材や落ち葉などを焚き火で燃やした場合、数ng-TEQ/m³以上のダイオキシン類の発生は避けられないと思われる。それを危険と見るか、許容範囲と考えるかは、個々人の価値観に任される。

[謝辞]

ダイオキシン類の生成要因を調べるために実験では、岐阜県生物産業技術研究所の形見武男氏にたいへんお世話になりました。また、測定や試料調製では数多くの方々の協力によって実現したものです。この場を借りて、御礼申し上げます。

詳細を知りたい方は下記論文をお読み下さい。

- T. Katami, N. Ohno, A. Yasuhara, and T. Shibamoto; Formation of dioxins from sodium chloride-impregnated newspapers by combustion. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 64 (2000) 372-376.
2. Akio Yasuhara, Takeo Katami, Toshikazu Okuda, Noriko Ohno, and Takayuki Shibamoto; Formation of dioxins during the combustion of newspapers in the presence of sodium chloride and poly(vinyl chloride). *Environ. Sci. Technol.*, 35 (2001) 1373-1378.
3. Takeo Katami, Akio Yasuhara, Toshikazu Okuda, and Takayuki Shibamoto; Formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in an incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 1320-1324
4. Akio Yasuhara, Takeo Katami, Toshikazu Okuda, and Takayuki Shibamoto; A role of inorganic chlorides in formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from combustion of plastics, newspaper, and pulp in an incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (2002) 3924-3927
5. Akio Yasuhara, Takeo Katami, and Takayuki Shibamoto; Formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from incineration of various woods in the presence of chlorides. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (2003) 1563-1567

小型焼却炉を利用した燃焼部におけるダイオキシン類の生成要因の解明

(玉田) 可塑剤を入れた場合は、ダイオキシンの生成過程がどう違うか。

(安原) 新聞紙では差はなかった。その他では可塑剤を抜いた。理由は、ベンゼン環を含む化合物を除きたかったため。

(鷲尾) 炉床の材料はセラミックスか。その場合、反応場の温度がポイントとなると考えられ、表面反応なのかどうかの議論が必要では。その傾向は

(安原) 耐火煉瓦である。おがくずと粘土を混合して焼いてつくる（多孔性粘土）。炎の中ではダイオキシンはできないので、周囲の表面積の大きい所でできる。

飛灰の寄与とかデノボ反応と言う言葉が一人歩きしているが、重金属は触媒としては低濃度過ぎる。明確には説明できないのが残念。

(広田) 金属の形態は、塩化金属あるいは遊離金属か。

(安原) 塩素が遊離というが、塩化物イオンからラジカルになって生成場に入るのか、ガス中の薄い状態ではないと思っている。初期の燃焼か。

(斎藤) 無機塩の粒径は効くか。

(安原) 効くかもしれない。800°Cが融点で、750度では昇華する。飛灰は細かく多孔性なので模擬物質の人工作成は困難。

(斎藤) 流動床炉では、小さいものの飛沫、物質が浮いている所（フリーボード）が反応に効いているのではないか。

(安原) プラスチックスでは、紛塵は認められなかったが、木材では多い。粒子状に吸着すると濃度が高くなり反応は起こりやすいようである。

7.2.4 放射線グラフト重合法を適用した低濃度環境汚染物質を前濃縮するための高分子材料の作製（千葉大学工学部共生応用化学科 斎藤 恒一）

1 放射線グラフト重合法による材料作製の利点

グラフト(graft)という言葉は，“接ぎ木”という意味である。頑丈な木の枝の一部分を切り落とし、そこへ美味しい果実のなる木の枝を接ぐことによって、美味しい果実のなる頑丈な木をつくることができるという手法がグラフト法である。化学者は、グラフト重合法を採用して、既存の材料(以下、基材と呼ぶ)に、新しい機能をもった接ぎ木高分子鎖(以下、グラフト鎖と呼ぶ)を付与する。

グラフト重合法は、枝を接ぐ箇所、すなわち活性点(ラジカル)をつくる手段によって分類される。ここで紹介する放射線を照射して基材中の化学結合を切断する方法の他に、プラズマ、光、あるいは化学試薬を用いる方法もある。放射線グラフト重合法(radiation-induced graft polymerization)は他の方法に比べて、さまざまな形状や材質をもつ基材を選択できることから有利である[1]。例えば、基材の材質として、混合プラスチックや廃セルロースを利用することができる。

グラフト重合法による機能材料の作製例を図1に示す。これは、ポリエチレンおよびポリプロピレン製の不織布を基材にして、電子線を照射してラジカルをつくり、そこへアクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)とメタクリル酸($\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOH}$)を共グラフト重合し、さらに、グラフト鎖中のシアノ基をヒドロキシルアミン(NH_2OH)との反応によってアミドキシム基へ変換するという経路である。アミドキシム基は海水中に溶存しているウラン(溶存形態は三炭酸ウラニルイオン $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$)を特異的に捕集できるキレート形成基である。作製されたキレート不織布を海水中に係留してウランを採取した[2]。原子力発電用のウラン燃料の資源にしようというプロジェクトにこの材料が利用された。

2 多孔性膜に搭載したグラフト鎖への抗体の固定

17β -エストラジオール(E2)は、もともと体内に存在する女性ホルモンの一種であるため、し尿などの生活排水に含まれている。生理活性の強い物質であることから、内分泌攪乱物質のエストロゲン(ES)活性の指標として用いられている。河川中に極低濃度(例えば、ppb)で溶存しているE2を高速濃縮できれば、E2をその場で簡単な分析キットを使って分析できるようになる。そこで、放射線グラフト重合法を適用することによって

多孔性膜材料にグラフト鎖を付与し、そこへ環境ホルモン(ここでは、E2)を特異的に捕集できる抗体(ここでは、抗-エストロゲン抗体)を固定した材料が提案された[3]。

高分子材料に固定した抗体を使って、液中に微量に溶けている抗原である環境ホルモン(以下、対象分子と呼ぶ)を捕集する過程には、必ず液中から抗体へ対象分子が移動する過程がある。抗体と対象分子との抗原抗体反応の反応速度(真の反応速度)が速くても、液中から抗体まで対象分子が辿り着く速度(以下、物質移動速度と呼ぶ)が遅くては、全体としての捕集速度(以下、総括の捕集速度と呼ぶ)は高まらない。物質移動速度を高めるには、対象分子の濃度差を駆動力にする拡散輸送よりも、対象分子を流れに乗せて運ぶ対流輸送を選ぶ方がよい。

“抗体固定グラフト鎖搭載多孔性中空糸膜”(antibody-immobilized porous hollow-fiber membrane)の作製経路を図2に示す。基材には、精密濾過膜としてすでに工業用に利用されている多孔性中空糸膜が採用された。この基材はポリエチレン製であり、寸法などをまとめると、内径2mm、外径3mm、平均孔径 $0.36\text{ }\mu\text{m}$ 、空孔率70%，長さは任意である。この基材全体に電子線を照射してラジカルをつくり、その照射基材を、エポキシ基を有するビニルモノマー(グリシジルメタクリレート、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CHOCH}_2$)溶液に浸すことによって、基材膜の内面から外面まで均一にグラフト鎖を付与できた。しかも、グラフト鎖の付与に伴い膜全体が膨潤したために、孔がグラフト鎖により埋まらずに済んでいる。

多孔性中空糸膜に付与されたグラフト鎖のエポキシ基にホウ酸緩衝液に溶解させた抗エストロゲン抗体を反応させることによって抗体をグラフト鎖に導入した。得られた抗体固定グラフト鎖搭載多孔性中空糸膜の抗体密度は膜1kgあたり3.0–6.0 gとなった。

3 環境ホルモンの高速濃縮の実証

“高速”という特徴をもった抗体固定グラフト鎖搭載多孔性中空糸膜を使って、環境ホルモンの捕集試験がおこなわれた。ポンプを使って膜間に圧力差を与える、長さ2cmの膜の内面からE2溶液($1.0\text{ }\mu\text{g-E2/L}$)を供給し、膜の孔を通じて透過させた。膜外側から流出する液を連続的に採取して、E2濃度を追跡した。横軸に流出液量を、縦軸に流出液中のE2濃度をとり、曲線(以下、破過曲線と呼ぶ)を描いた。図3に示すように、初めのうちは流出液中にはE2は検出されず、透過の間に抗体固定グラフト鎖によってE2がすべて捕集されたことがわかる。その後、流出液中のE2濃度が増加し、

やがて供給液中のそれと一致した。これは、供給液中の E2 とグラフト鎖中の抗体に捕集された E2 が平衡に達したためである。

膜に透過させる E2 溶液の流量を 30～300 mL/h の範囲で変化させて破過曲線を描くと、流量を 10 倍までの範囲で変化させても破過曲線は一致した。これは E2 溶液を速く透過させればさせるほど総括の E2 捕集速度が増したことを示している。こうして理想的な捕集方法であることが実証された。溶出液としてメタノールを用いて、吸着した E2 をすべて溶出できた。しかも濃縮率を 1000 倍以上にすることができた。代表的な環境ホルモンである E2 を、放射線グラフト重合法を採用して作製した抗体を固定した多孔性膜を使って、高速で濃縮できるようになった。

引用文献

- 1) 斎藤恭一, 須郷高信, 猫とグラフト重合, 丸善, 化学セミナー(1996).
- 2) Seko, N., et al., Aquaculture of uranium in seawater by fabric-adsorbent submerged system, *Nuclear Technology*, 144, 274-278(2003).
- 3) Nishiyama, S., et al., Concentration of 17β -estradiol using an immunoaffinity porous hollow-fiber membrane, *Anal. Chem.*, 74, 4933-4936(2002).

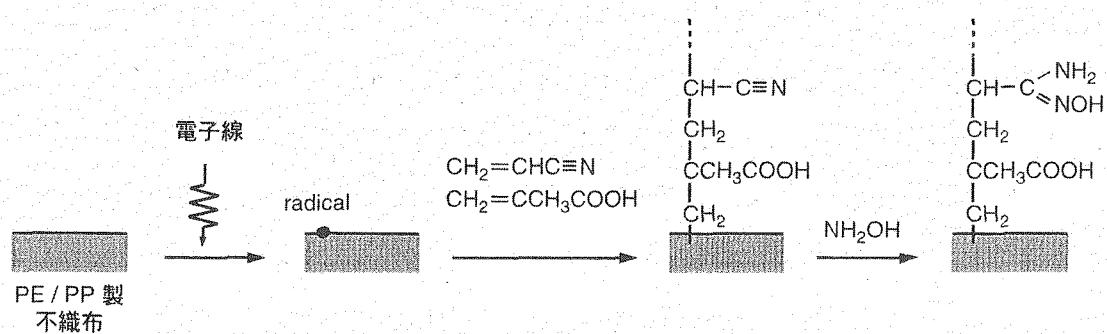


図 1 放射線グラフト重合法による機能材料の作製例
(海水ウラン採取用不織布の作製)

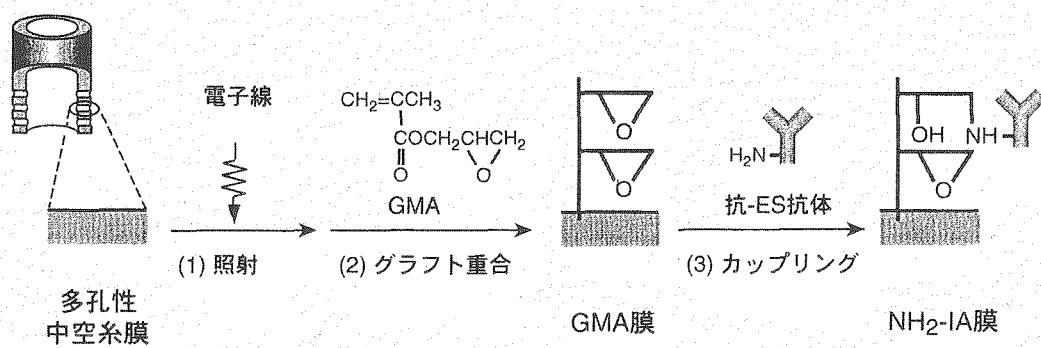


図 2 抗体固定グラフト鎖搭載多孔性中空糸膜の作製経路

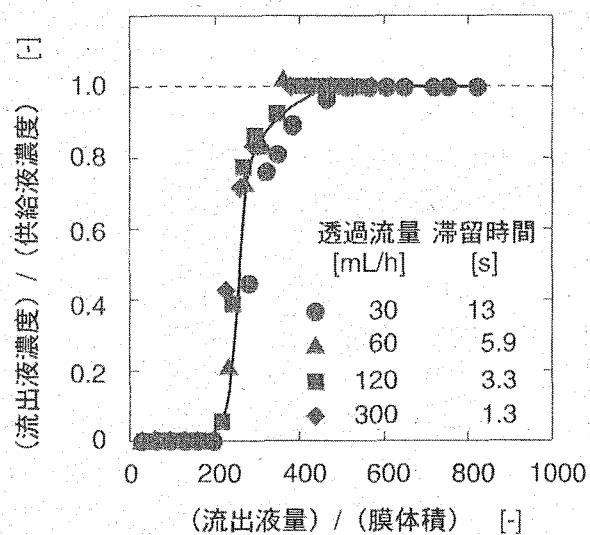


図3 抗体固定グラフト鎖搭載多孔性中空糸膜に
17 β -エストラジオール(E2)を透過させて得られる
流出液中のE2濃度と流出液量との関係

放射線グラフト重合法を適用した低濃度環境汚染物質を前濃縮するための高分子材料の作製

(鷲尾) グラフト率は線量との関係で決まるが、どの程度。

(斎藤) 元の不織布にポリマが 1.7 倍ついている。実用ではこんなには要らないが。

(鷲尾) 前濃縮なので、捕集効率は 100% 必要と思う。

(斎藤) 流動抵抗が低いので、不織布の密度を高められる。しかし、重合率を上げすぎると、機械的強度が落ちる。

(鷲尾) 基材の種類はないのか。

(斎藤) PP が普通だけこの場合 PE のみを使用している。PP は放射線に弱いので。

(鷲尾) カートリッジを細くして滞留時間を稼ぐことは可能か。

(斎藤) 可能だが、国際規格の標準品が既にあって変えられない。

(鷲尾) ラジカル寿命と反応への有効活用を考えてみると、電子線の方がガンマ線に比べて 2 割程度はグラフト効率がよいのではないか。

(斎藤) 高崎研 2 号加速器で 50kGy を照射した。不織布は厚さ 0.1mm 位で全体容積の 90% 以上は空隙である。

(鷲尾) 前照射ならば、低エネルギー電子線の利用がよいのではないか。

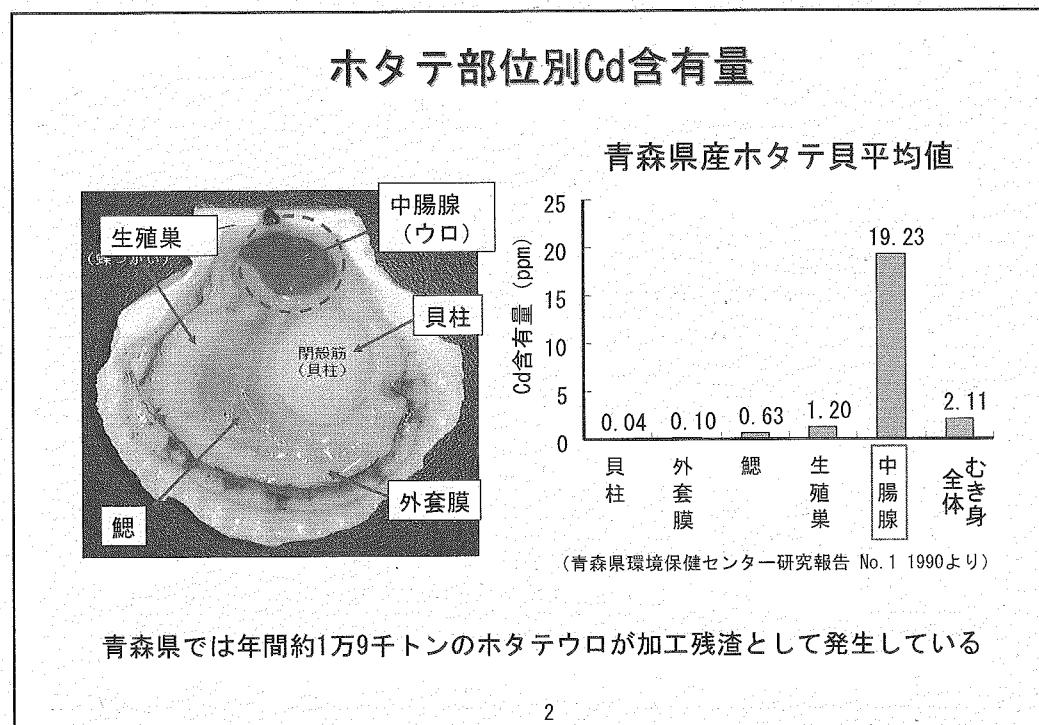
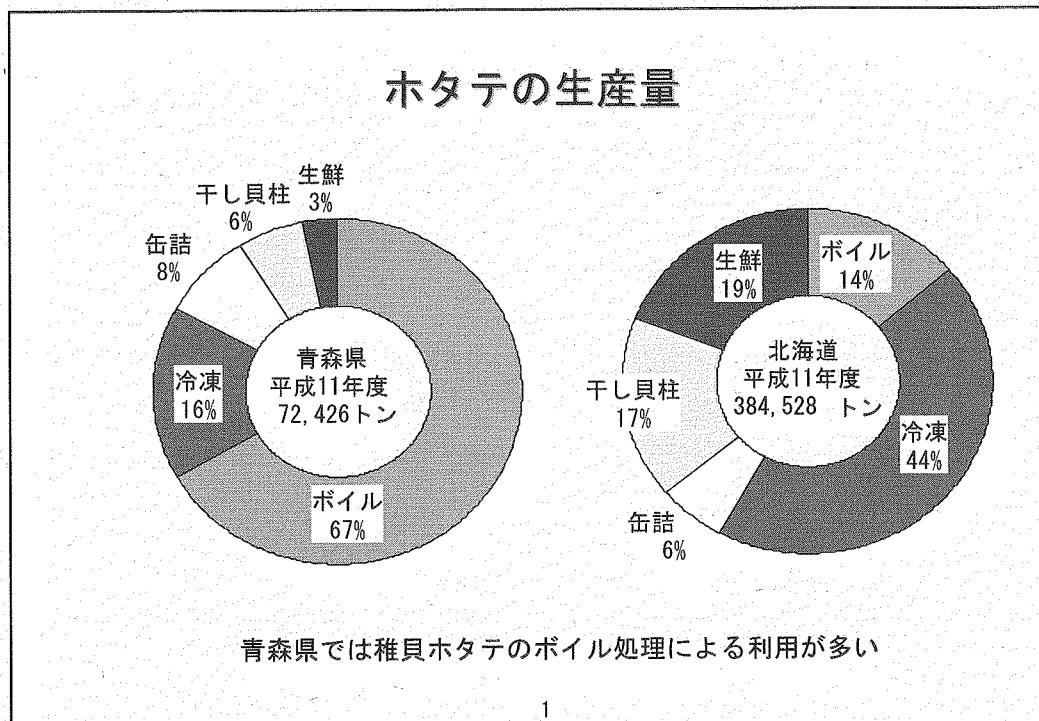
(斎藤) 反応にはアルキルラジカルが関与しているようだ。空気と接触は十分と思う。

(鷲尾) 電子線ではパーオキシができるにくい利点がある。

(斎藤) 参考にしたい。

7.2.5 重金属捕集技術開発の進捗 --- ホタテ貝のウロからのカドミウム除去 ---

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境機能材料研究グループ 玉田正男)

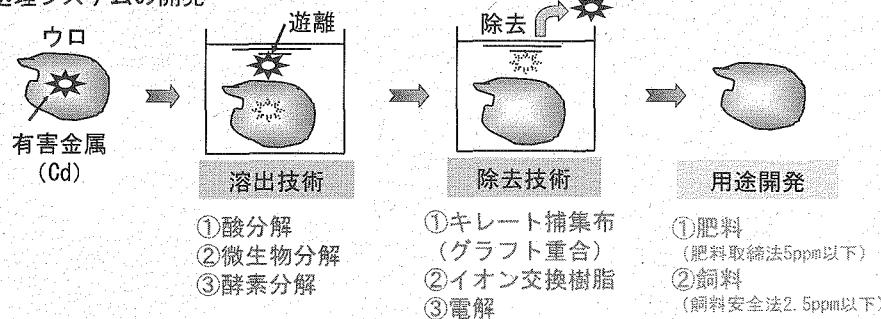


ホタテウロ処理の課題

産業廃棄物として焼却処分 → 資源として利用

- ・中腸腺の付加価値化により、ホタテ貝加工業界の活性化
- ・未利用資源の有効利用による資源循環型社会の構築
- ・廃棄物などによる環境汚染を防止

ウロ処理システムの開発



3

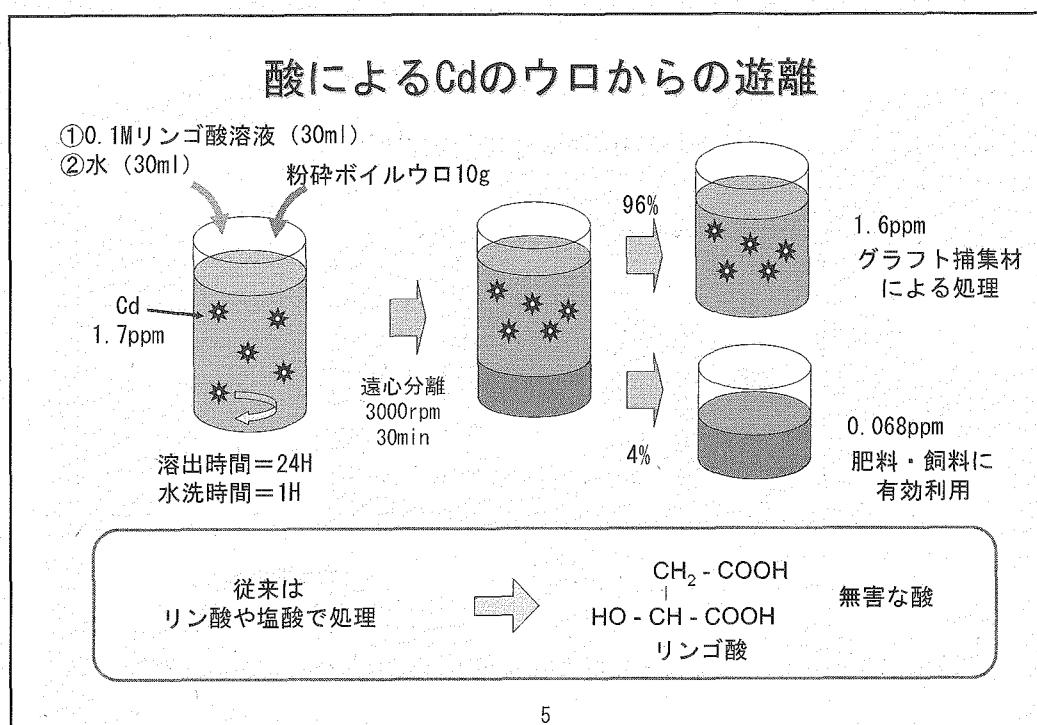
遊離技術

	調査結果	判定
①キレート捕集布 (グラフト重合)	<ul style="list-style-type: none"> ・捕集能力が高い ・捕集金属に選択性がある ・取扱いが簡単 	○
②イオン交換樹脂	<ul style="list-style-type: none"> ①と比較して性能面・取扱面で劣る 	×
③電解	<ul style="list-style-type: none"> ・電解効率は0.01%程度、電極の消耗 ・システムが複雑化、大型化 	×

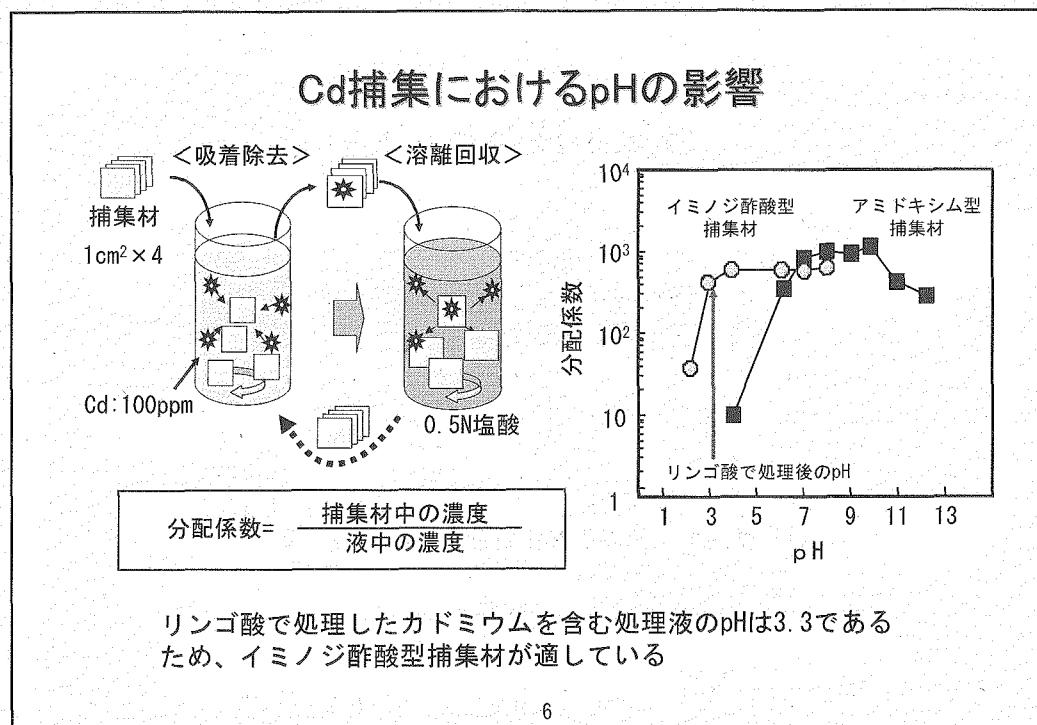
除去技術

	調査結果	判定
①酸分解	<ul style="list-style-type: none"> ・低コスト ・処理時間が短い 	○
②微生物分解	<ul style="list-style-type: none"> ・処理時間が長い(48~72時間) ・微生物が未選定 	×
③酵素分解	<ul style="list-style-type: none"> ・処理コストが高い 	×

4

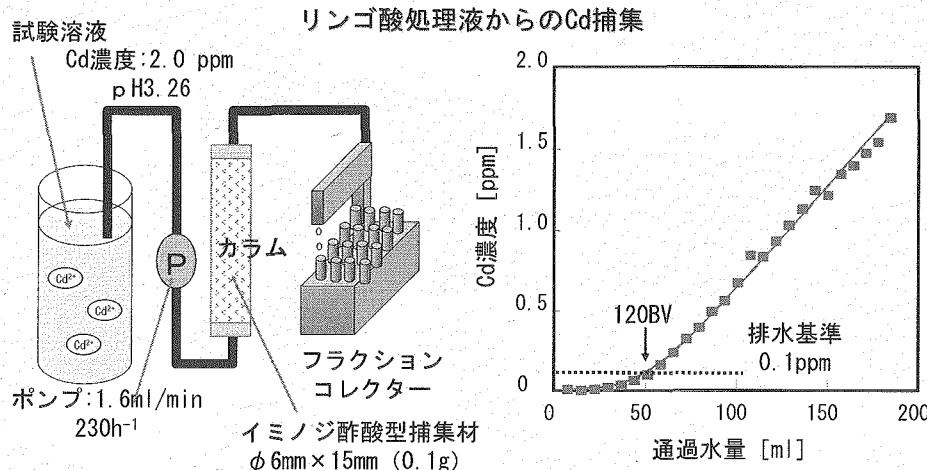


5



6

カラムによる捕集実験



リンゴ酸によるウロの処理液をイミノジ酢酸型捕集材に中を通過させることにより、Cdの濃度を排出基準0.1ppm以下に低下させることができる

7

今後の課題と予定

- ・処理コストの試算と合理化
- ・有害金属除去後のウロの用途開発
- ・カドミウム捕集効率の向上



本技術の実用化に向けた試作プラントの設計と実証実験
(青森県ホタテ貝廃棄物処理協同組合との連携)

8

重金属捕集技術開発の進捗—ホタテ貝のウロからのカドミウム除去—

(広田) りんご酸 (Cd 溶出用) の使用理由は、青森県だからか。

(玉田) 理由は後付けである。

(広田) 抽出できる他の金属は。

(玉田) 銅、亜鉛、鉛。

(斎藤) りんご酸の値段は磷酸に比べ高い。溶出理由はりんご酸のキレート構造では。

(玉田) 磷酸の使用にはすでに特許あり。

(鷲尾) 対象はホタテだけなのか。

(玉田) 他の貝類は量が出ない。例えば蛤は全部食べてしまう。ホタテの場合は貝柱をとった残渣があるので。

(斎藤) 塩辛などでは重金属は大丈夫。少しは刺激になつていい。

(水野) りんご酸につけてから食べるのはどうか。

(玉田) 粉砕しないと溶出できないので一般家庭ではむずかしい。

(斎藤) Cd 含有量はせいぜい 20kg 程度のようだが、これでは回収しても資源にするのは難しい。

(玉田) 対象とする「うろ」の方が他の部位に比べて高濃度なので、回収の価値はある。(鷲尾) 魚はどうか。

(玉田) 泥質に棲息していない生物ならば含有量は少ない。

(鷲尾) キレート処理の可能性は。

(玉田) ポイル後なので、アミドキシム等は直接使用できなかつた。

7.3 第3回専門部会

7.3.1 排水中ダイオキシン類の分解技術の開発

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 広田耕一)

1. はじめに

日本原子力研究所高崎研究所(原研高崎)は、2000年10月から2002年2月まで群馬県榛名町にある高崎市ほか4町村衛生施設組合・高浜クリーンセンターにて電子ビームによるごみ燃焼排煙中ダイオキシン類の分解試験を行い、90%以上の分解率を達成し、実用化に向けた検討が行われている。環境中に排出されるダイオキシン類の濃度は、図1に示すように毎年減

少し、「2005年の排出量を1997年に比べ約90%削減する」との目標は達成される見込みであり、大気中に放出されるダイオキシン類の問題は解決されたと認識される傾向にある。しかし、この減少の背景には法の規制値を達成できずに休炉や廃炉に追い込まれた施設が存在し、こうした施設を持つ自治体は隣接自治体への委託処理や埋め立てにより一時的な対策を講じている。休炉を持つ自治体や民間業者に対しては、原研高崎は積極的に電子ビーム法の実用化を進めることが重要である。一方、廃炉については、解体費用の高騰や隣接住民への環境対策などの理由により、全国で2000箇所以上が放置されている現状である。今後これらの解体が進められた場合、解体時に発生する大量のダイオキシン類除染水の処理が問題となる。本研究は、放射線を排水に直接照射し、排水中に含まれるダイオキシン類を分解することを目的とする。

2. 排水中ダイオキシン類対策の現状

2002年実施されたダイオキシン類対策特別措置法に基づき、一般及び産業廃棄物焼却施設などの特定施設から排出される排水に対しては、10 pg-TEQ/Lの規制値がとられている。しかし、焼却施設の解体現場で発生する除染水や最終処分場の浸出水の

表1 排水中ダイオキシン類の既存処理法

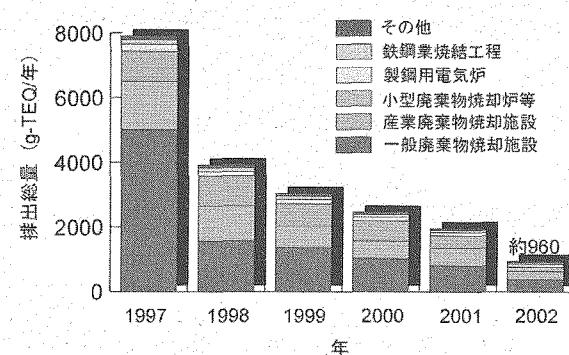


図1 ダイオキシン類排出量

処理法	処理量	処理効果	処理時間	処理条件	二次処理	短所
凝集沈殿法	多	○	○	無	有	難極低濃度分離
活性炭吸着法	多	○	○	無	有	難極低濃度分離
超臨界水法	中	◎	◎	有	無	要高温・高圧
生物法	多	△	×	有	無	難高塩素分解
紫外線法	中	○	△	無	無	O ₃ 処理併用

ダイオキシン類濃度は、調べた範囲において 20~700 pg-TEQ/L であり、この規制値をはるかに超えている。排水中ダイオキシン類の既存処理法は表 1 に示すように、捕集・分離技術と分解技術に大別される。捕集・分離技術には凝縮沈殿法と活性炭吸着法があり、凝縮沈殿法は排水中に存在する浮遊粒子を排水から分離し、排水中のダイオキシン類濃度を低減する技術である。また、活性炭吸着法は排水に存在するダイオキシン類を吸着分離する方法であり、どちらも大量の排水を処理することができるが、2 次処理を必要とする。一方、2 次処理が不要である分解技術には、超臨界水法、生物法、紫外線法が挙げられる。超臨界水法はダイオキシン類をほぼ完全に分解できるが、臨界水の維持に高温・高圧の条件が必須である。生物法は多量処理が可能であるが、処理時間が掛かる他、生物の扱いに特別の条件を要する。紫外線法はオゾン法と併用される場合が多く、処理時間や処理量に課題が残る。これら捕集・分離及び分解処理法に比べ放射線法は、2 次処理を伴わない極低濃度の分解が可能である他、温度制御が不要である。

3. 実験方法

実験には、共同研究相手の大成建設(株)より頂いた実排水を使用した。実排水の分取にあたり浮遊物質の均一化を図るために容器を振った後、各吸収線量に対して 200 mL の実排水を 100 mL の三角フラスコ 2 本に入れ、線量率 20 kGy/h の条件でガンマ線照射を行った。吸収線量は照射時間で調整した。照射後、2 本の三角フラスコ中の排水を混ぜ、ろ過により溶液と浮遊物質に分け、それぞれ一連の前処理を行った後、HRGC/HRMS で各々分析した。実排水に界面活性剤とトルエンを加えて、90 分の超音波処理を行った場合、乳化現象が観察されたため、前処理では各サンプル 200 mL の実排水に対しておよそ 50 g の NaCl を加えた後、トルエンによる抽出を行った。また、サンプルにより浮遊物質の量が大きく異なる場合は、浮遊物質の重量補正を行った。

4. 試験結果と考察

222 pg-TEQ/L のダイオキシン類を含む実排水に対して、液体及び浮遊粒子別にダイオキシン濃度を分析したところ、99%以上のダイオキシン類が粒子中に存在していることが分かった。そして、この実排水に 500 kGy のガンマ線を照射したところ、ダイオキシン類濃度は 195 pg-TEQ/L に減少し、分解率はおよそ 12% となった。高線量照射にもかかわらず分解率が非常に低い結果となったため、結晶状の 1,4,7,8-TeCDD を用いて模擬排水を調製し、実排水同様ガンマ線照射を試みた。その結果、図 2 に示すように、わずか 12 Gy の

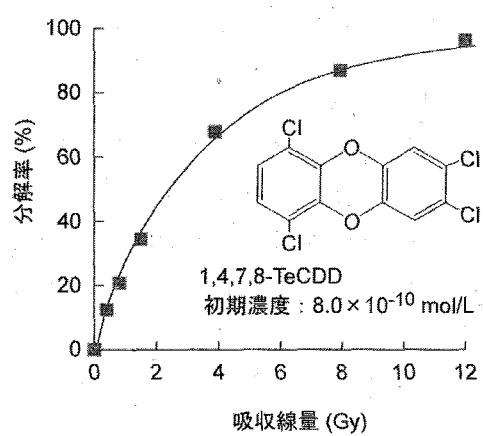


図 2 模擬排水中ダイオキシンの分解

吸収線量により 90%以上の高い分解率が得られた。この結果は、水溶液中の一般的な有機化合物の放射線による分解に必要なエネルギー量と大差がないことから、実排水中ダイオキシン類の分解をすすめるには浮遊粒子中に存在するダイオキシン類を溶液中に移行させることが必要であることが分かった。

粒子中のダイオキシン類を溶液中に移行させるため、トルエンと界面活性剤を実排水に添加し、ダイオキシン類の抽出率を調べた。その結果、図 3 に示すように、0.5%の界面活性剤添加のみでもおよそ 50%の抽出率が得られたが、トルエン及び界面活性剤の添加量が多いほど抽出率は高くなつた。溶液へのダイオキシン類の移行量が多いほど低吸収線量で高分解率が期待できるが、添加剤のコスト、簡易なプロセスの構築及び環境保全の立場から、出来る限り添加剤の量を低減することが望ましい。

そこで、2.5%トルエン、0.5%界面活性剤の条件で照射試験を行つた。結果を図 4 に示す。初期濃度 222 pg-TEQ/L の実排水に上記条件の添加剤を添加すると抽出率は 60%となり、これに 500 kGy のガンマ線を照射することにより、溶液でおよそ 100%、粒子で 50%、トータルで 80%の分解率が得られた。溶液中にダイオキシン類が移行したにもかかわらず kGy オーダーのエネルギーを必要としたのは、模擬排水中では照射によって水から生成した OH、O₃、e などの活性種が直接ダイオキシンを酸化したのに対し、添加剤が存在する系では、これらの活性種と反応して生成したトルエン及び界面活性剤成分由来の 2 次活性種が、ダイオキシン類を酸化したためと考えられる。

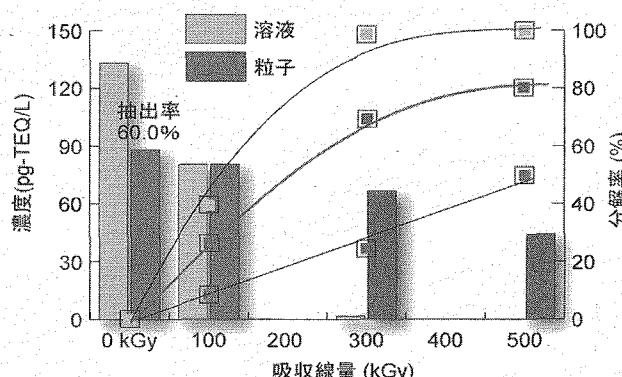
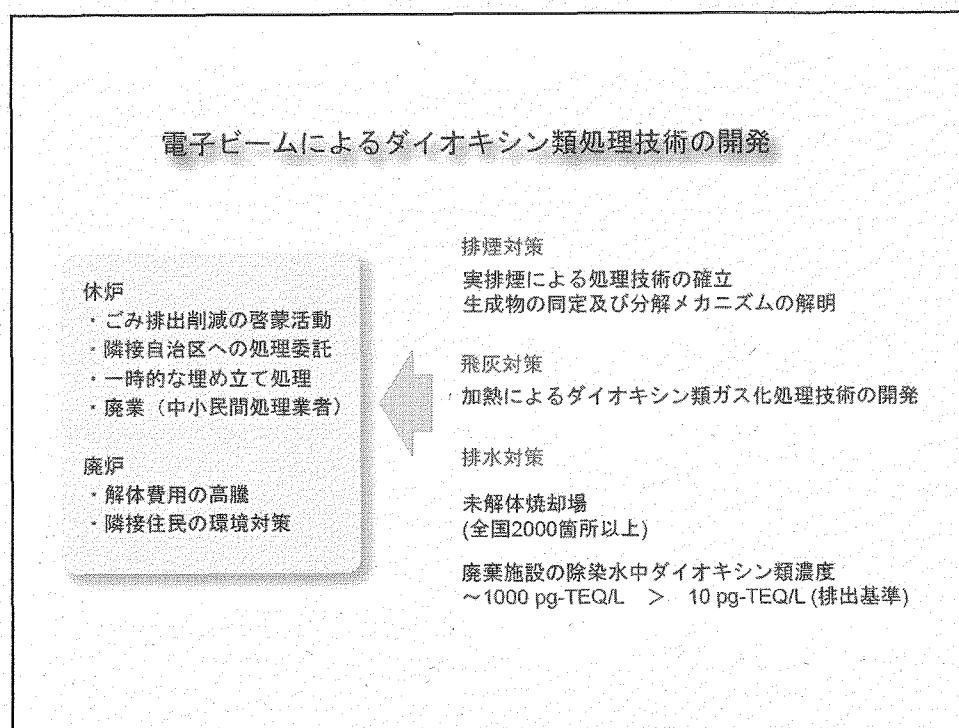
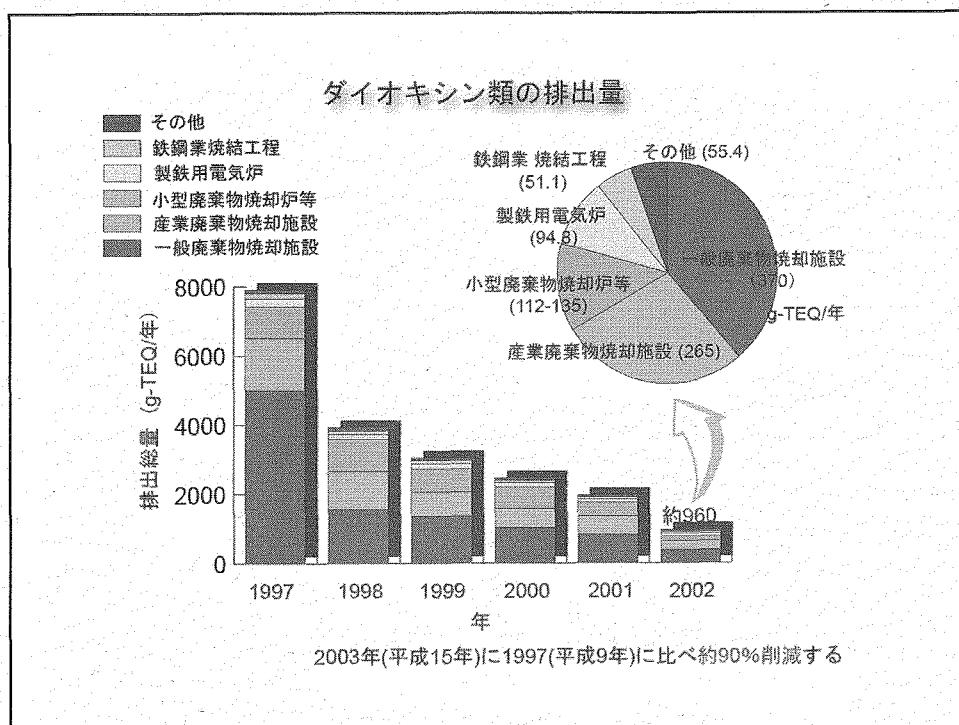


図 3 添加剤の量と抽出率

図 4 溶液及び粒子中
ダイオキシン類分解率

5. 今後の課題及びスケジュール

添加剂量の低減化を図るとともに、低吸収線量・高分解率を得られる条件を探る。また、重金属捕集についても、調査・検討する。



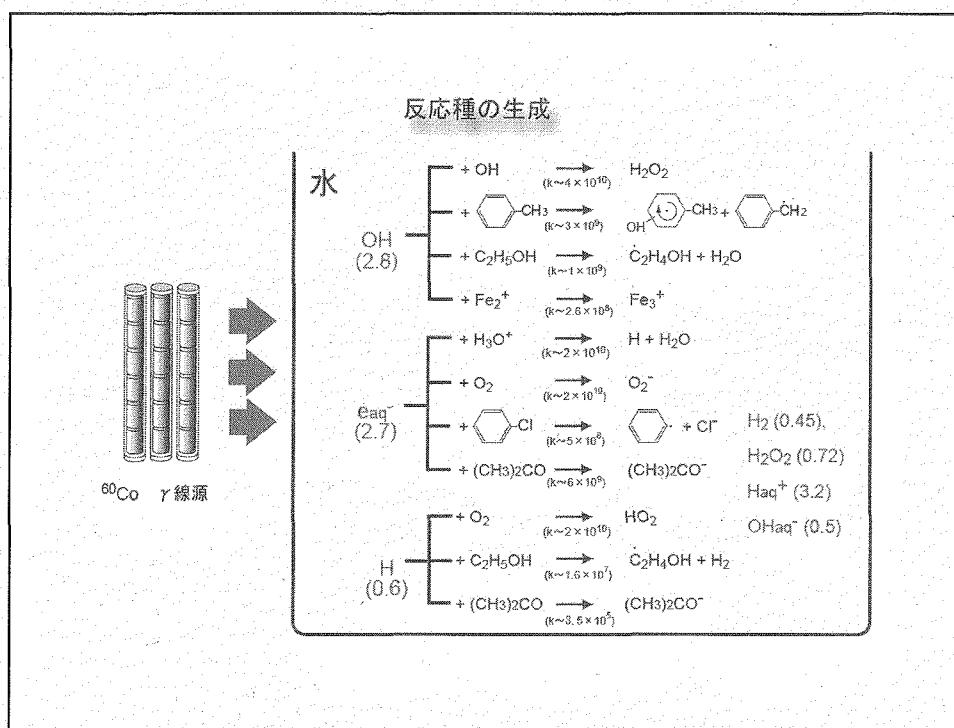
排水中ダイオキシン類の既存処理法と放射線処理法の特徴

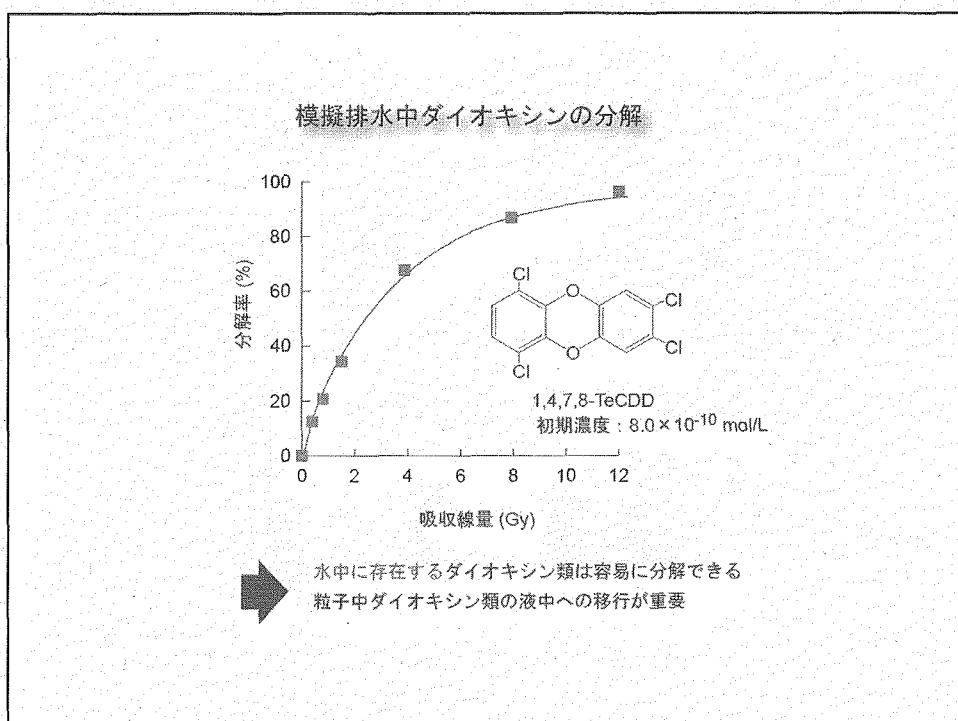
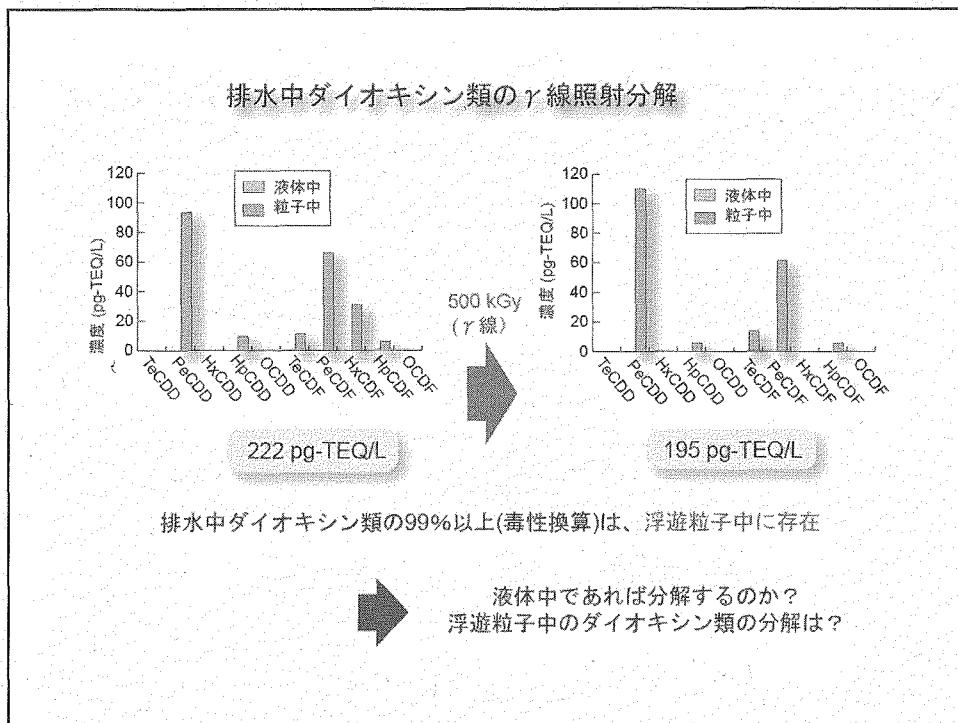
処理法	処理量	処理効果	処理時間	処理条件	二次処理	短所
凝集沈殿法	多	○	○	無	有	難極低濃度分離
活性炭吸着法	多	○	○	無	有	要再活性化
超臨界水法	中	◎	◎	有	無	要高温・高圧
生物法	多	△	×	有	無	難高塩素分解
紫外線法	中	○	△	無	無	O ₃ 処理併用

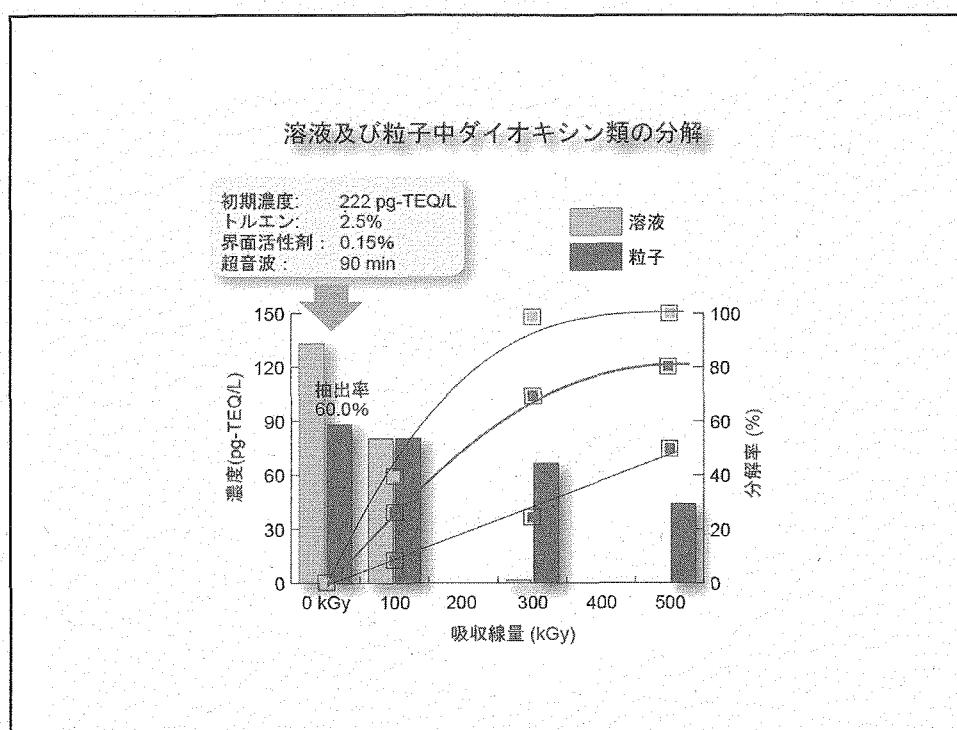
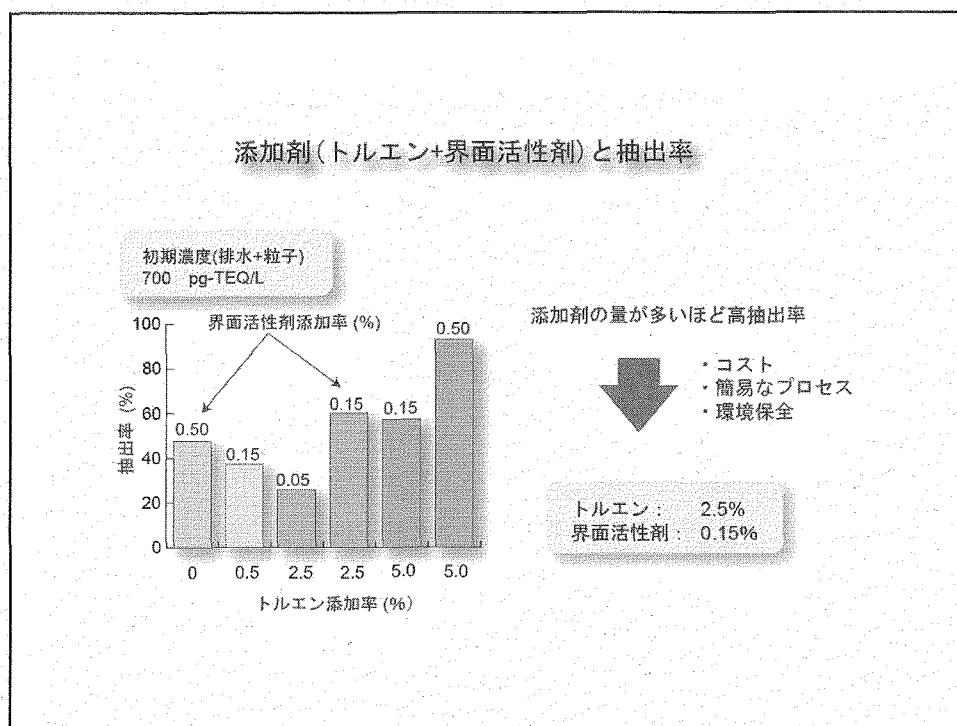
放射線利用の特徴

- ・極低濃度の分解
- ・温度制御及び2次処理が不要
- ・共存物質の分解

排水中ダイオキシン類分解技術の開発







今後の課題及びスケジュール

排水中ダイオキシン類処理

- ・ 添加剤量抑制策の検討
- ・ 低吸収線量・高分解率
- ・ 重金属の捕集

飛灰中ダイオキシン類処理

- ・ 加熱温度とダイオキシン類濃度の関係
- ・ 低温度気化法の確立
- ・ 飛灰処理とのプロセス化

排煙中ダイオキシン類処理

- ・ 実用化
- ・ 分解メカニズムの解明

排水中ダイオキシン類の分解技術の開発

- (鷲尾) 界面活性剤と有機溶媒を用いて固体相から液体相への抽出を行っているが、界面活性剤のみで抽出して分解実験は行ったか。
- (広田) 界面活性剤のみで抽出しての分解実験は行っていない。
- (鷲尾) 添加剤の種類・量を変えた各条件での分解率の比較を表したグラフを見ると、界面活性剤だけだとよい結果が得られると思ったが。
- (広田) 初めての実験だったので、まず選んだ一条件が有機溶媒と界面活性剤両方を含んだ系であった。また、出来れば90%以上分解したいという目標もあり、両方を含んだ系で実験を行った。
- (鷲尾) ダイオキシン、界面活性剤、有機溶媒の三元系では反応がわかりにくいのでは。
- (広田) そうかもしれない。界面活性剤は、イソプロピルアルコールを10%含有しており、イソプロピルアルコールの濃度が下がると分解率が下がるという結果も得られている。
- (鷲尾) 模擬排水だと非常に良い結果なので、この技術は期待できる。
- (小嶋) 加えている界面活性剤0.5%は、量的に多いと考えている。
- (鷲尾) イソプロピルアルコールに注目し、条件を変更することによって分解率が上がるかもしれませんので期待できる。
- (島倉) 粒子中のダイオキシンを抽出して分解率を上げることであるが、底泥や土壤中の粒子でもこの技術は適用できるか。
- (広田) 可能であると思う。土壤中といつても主に、土壤に付着した飛灰中にダイオキシンがあるので、その意味でも、飛灰中のダイオキシンに関する技術開発は重要であると考える。
- (安原) 環境庁の時代に飛灰等の固形物からダイオキシンを取る実験を行い、メタノールを用いると、よく抽出でき、またメタノールは生物により分解させることができたがダイオキシンはなかなか分解できないという実験結果が得られた。抽出剤としてメタノールを利用するはどうか。
- (広田) 1995年に松戸市でメタノールまたはエタノールと水酸化ナトリウムを加えてアルカリシドを作り、そこに飛灰を加えてスラリー状にして照射を行った。すると、再現性は無かったが、メタノールの場合によく分解するという結果が得られた。
- (水野) 飛灰から抽出できる技術があるといろんな方面に応用できる。
- (広田) 実排水の照射で、10%は分解することが出来た。この10%は表面にあったから分解できたと考えられる。この点について、もっと突き詰めて研究していきたい。
- (鷲尾) 飛灰の大きさは、どのぐらいか。
- (広田) バグフィルターを通っているので、大きさは数 μm である。
- (水野) メタノールはラジカルスカベンジャーなのでメタノールを加えた場合は、効果のトレードオフというのを考えられないか。
- (広田) それについてはわからない。
- (鷲尾) 逆に良くなるのではないかと考えている。
- (水野) 今後どういう風にこの研究を発展させていくのか。
- (広田) まず、添加剤は加えないほうが良いので、添加剤の抑制を検討する。また、添加剤を加えても500kGyという線量は非常に高いので、低線量化を目指す。一般的に飛

灰にいっしょに含まれる重金属は固めて利用しようという動きがあるが、道路公団の人に聞くと、はじめから重金属が含まれているとわかっているものは、全く溶出しないとしても道路には使えないで取り除くことが必要であると考える。

(小嶋) 放射線で金属を分離するというのは困難である。価値を変えることで可能になるかもしれない。

(水野) この研究は放射線の利用範囲を広める上で大事であると思う。

(小嶋) コストが大事なので大変だという印象がある。

7.3.2 放射線を用いた水中環境ホルモンの酸化分解

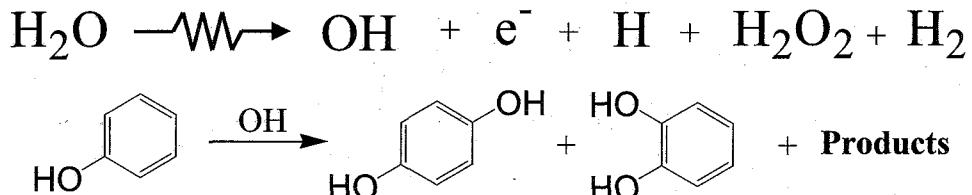
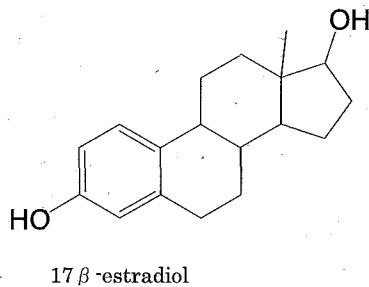
(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 田口光正)

1. 序論

近年、水中における内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンによる水性動物への影響が社会問題となっている。内分泌攪乱化学物質とは、自然環境に放出された化学物質のうち、動物の体内に入るとホルモンレセプターと結合し、不必要なときにもかかわらずホルモンとしての作用を引き起こす物質を指す。生体内ではこの作用により体内的ホルモンバランスが乱れ、生殖機能の阻害や悪性腫瘍を引き起こすといわれている。

17β -estradiol(E2)は女性ホルモンそのものであり、100種類にもおおよぶ外因性内分泌攪乱物質の中で最もエストロジエン活性の高い物質と言われている。また、発生源が人間や家畜の排泄物であることから自然界への放出を規制するのが難しく、現在のところ下水処理場などで完全に処理しきれていないことから、その分解に関する研究は重要である。

本研究では水中のE2を分解する方法として、分解対象物質に対して選択性を持たない γ 線を利用した。水に γ 線を照射すると、高い酸化作用を持つOHラジカルや高い還元作用を持つ水和電子などが生成する。このOHラジカルはフェノールなどの電子豊富なベンゼン環と反応することで知られている(Scheme 1)。E2もまたフェノール部位を持つため、 γ 線による分解は有効であると考えた。



本研究では、エストロジエン活性を発現すると言われている数nM¹⁾における γ 線分解挙動を調べること、及び分解反応に関与する主な活性種と考えられるOHラジカルとの反応速度定数を求めることを目的とした。

2. 実験

試料として1.8 nMの 17β -estradiol(E2)水溶液を用いた。 ^{60}Co - γ 線の照射は室温下、線量0.5~10 Gy(線量率: 10 Gy/h)で行った。照射後のE2はLC-MS(JEOL JMS-LC mate)を用いて、定性・定量分析した。LCにはAgilent 1100 seriesを用いた。LCの測定条件は流速1 mL/min、測定吸収波長280 nm、カラム温度40 °Cである。また、試料が極低濃度であるため、カラムスイッチング法による10倍濃縮を行った。濃縮用カラムはGL science Inertsil ODS-2 5 μm を用い、溶離液として水を用いた。また分析用カラムにはShodex RSpak DE-613を用い、溶離液にはメタノールを用いた。MSの測定条件は、正イオンをAPCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) modeで発生させ、Scan speed: 2 sec、Scan range: 240~260で測定し

た。

さらに反応速度定数を求めるために E2 及びフェノール各 $1 \mu\text{M}$ の混合水溶液を調製した。酸素の影響を取り除くために He ガスで飽和した後に γ 線を照射し、HPLC を用いて定量分析した。溶離液には水、メタノール混合溶液 (20 : 80) を用いた。

3. 結果と考察

Figure 1 に E2 のマススペクトルを示す。質量数 255.57 に見られるピークの強度が E2 の濃度に比例した。ここで APCI mode では、フェノール類から質量数(M)-17 のイオンが生成しやすいため、このピークは E2 に同定された。次に 1.8nM の E2 における質量 255.57 のイオンクロマトグラムを測定した (Figure 2)。保持時間 9.4 min に観測されたピークは、高濃度の E2 の保持時間と一致することから、E2 に帰属された。さらにその面積が E2 の濃度と比例関係にあるため、ピーク面積から γ 線照射後の E2 の濃度を見積もった。

Figure 3 に γ 線照射による、 1.8nM の E2 の濃度減少を示す。E2 は 1.5 Gy 程度で半減し、 10 Gy でほぼ完全に分解することがわかった。この結果から、エストロジエン活性が発現する境界濃度といわれている数 nM の E2 は、 10 Gy 程度の低線量の γ 線照射でほぼ完全に分解することがわかった。

4. 結論

エストロジエン活性が現れると言われている数 nM の水中の 17β -estradiol は 10 Gy 程度の ^{60}Co - γ 線照射でほぼ完全に分解した。

5. 参考文献

- 1) E.J.Routledge ; J.P.Sumpter, *Environ. Toxicol. and Chem.*, 15, 241-248 (1996).
- 2) Land,E.J.; Ebert,M., *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1181-1190 (1967).

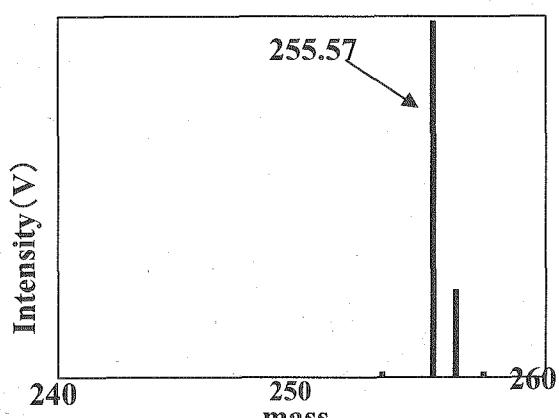


Figure 1 17β -estradiolのマスクロマトグラム

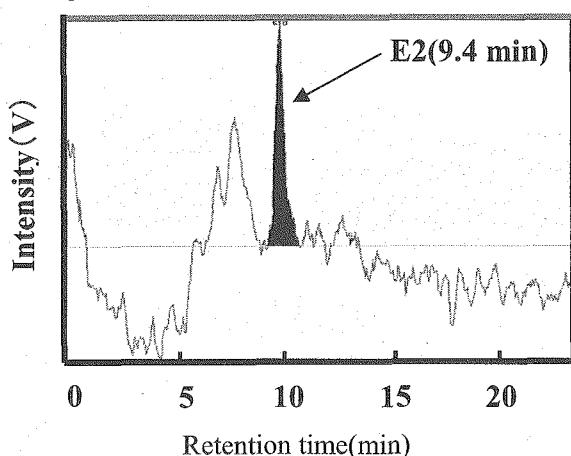


Figure 2 1.8nM の 17β -estradiolのイオンクロマトグラム

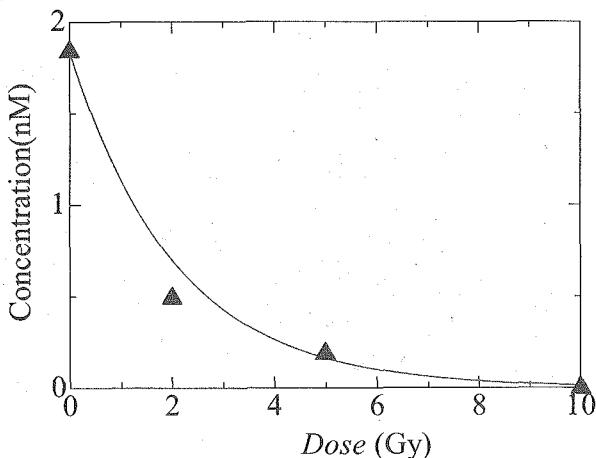


Figure 3 γ 線照射による 17β -estradiolの濃度減少

内分泌搅乱化学物質

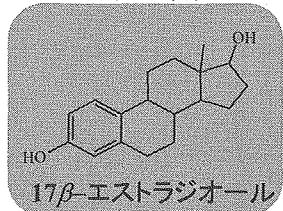
いわゆる環境ホルモン。動物の体内に入り、ホルモンバランスを乱す物質。
動物の生殖機能を阻害、あるいは悪性腫瘍を誘起する。

現状対策

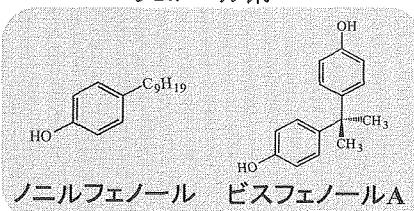
・スクリーニング
生態系影響評価

・モニタリング
河川や湖沼の調査

天然由来物質



フェノール系



含塩素有機化合物

ダイオキシン類

殺虫剤
除草剤

放射線を用いた環境ホルモン処理の戦略

1. 優先的に処理が必要な環境ホルモンを選択

2. 活性種と環境ホルモンとの反応性を評価

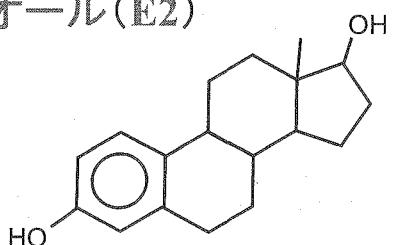
OHラジカルによる酸化反応

3. 微量な環境ホルモンの定性・定量分析、及び分解

カラムスイッチ液体クロマト質量分析法

4. 試料水溶液の活性消滅を確認

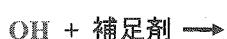
抗原抗体反応を利用

17 β -エストラジオール(E2)

- ・自然由来のため、排出抑制が困難
- ・環境ホルモンとして最も活性が強い
- ・安全な濃度レベルが低い(0.05 nM)
- ・下水処理後、15-85 %残る

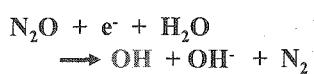
 γ 線照射による活性種生成

・OHラジカル補足剤の添加



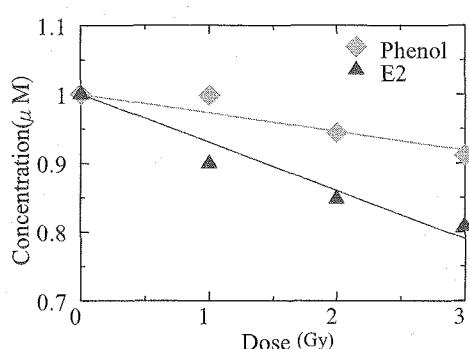
分解抑制

・亜酸化窒素飽和条件



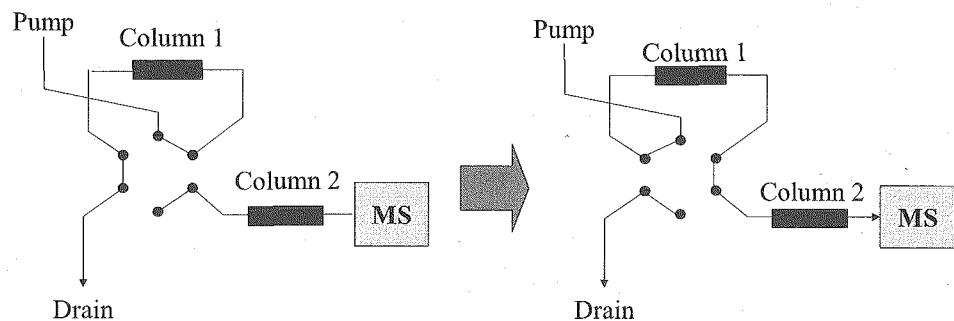
分解促進

E2はOHラジカルによって分解



置換基の効果によりフェノール
よりも容易に分解

Column switching system

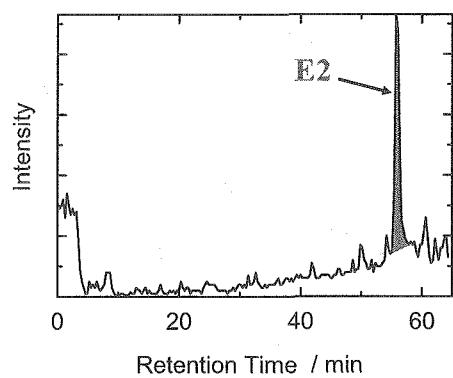


- ①濃縮
- ・溶離液 超純水
 - ・E2を2回注入(1 mL)
 - ・Column 1にE2を保持

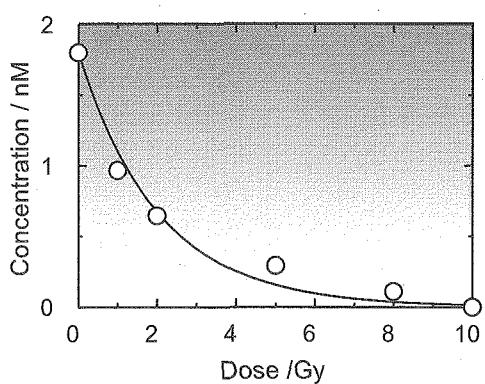
- ②分離・測定
- ・溶離液 メタノール
 - ・濃縮したE2をMSへ

濃縮によってMSの感度を上げることで、高感度分析が可能

カラムスイッチLC-MSによるE2の定性・定量分析と分解挙動観測

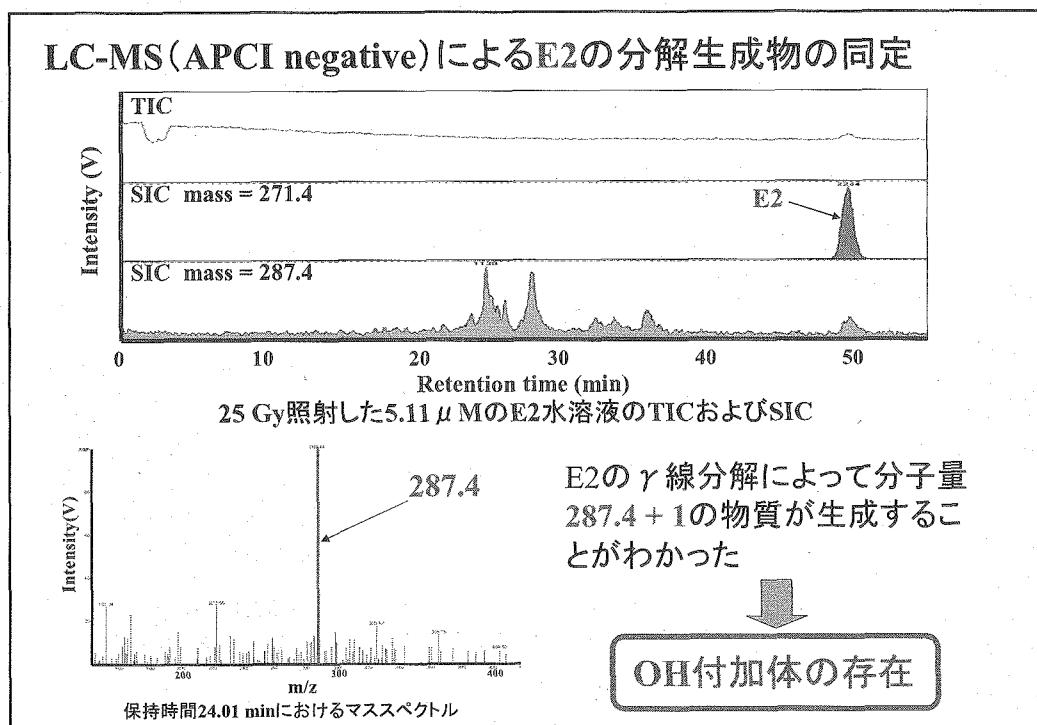
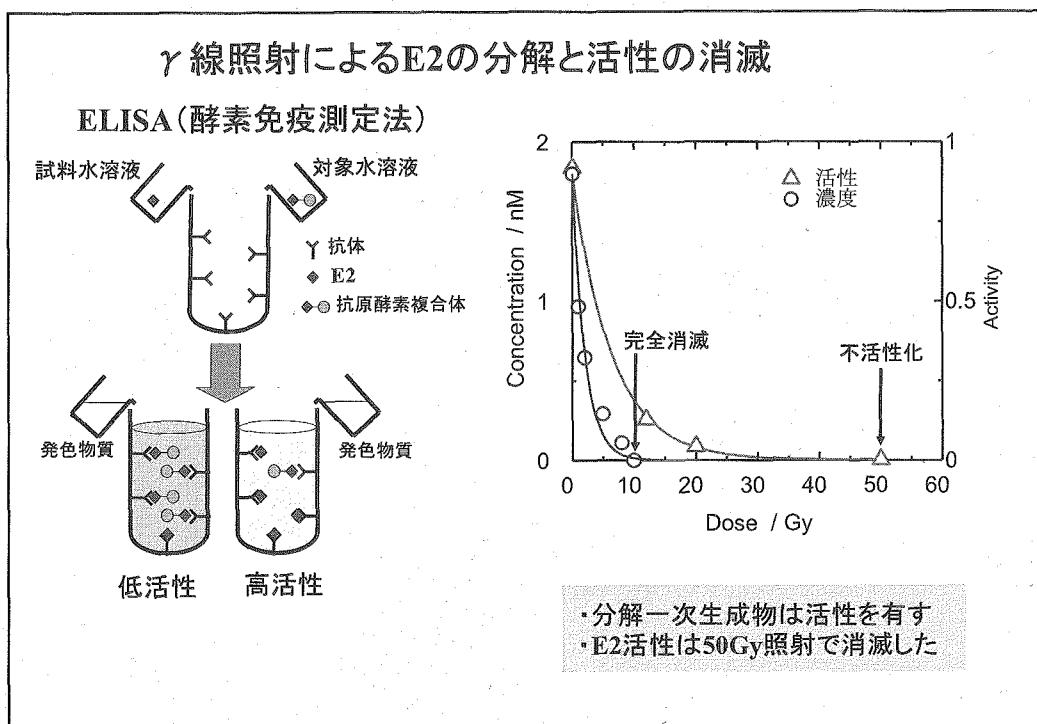


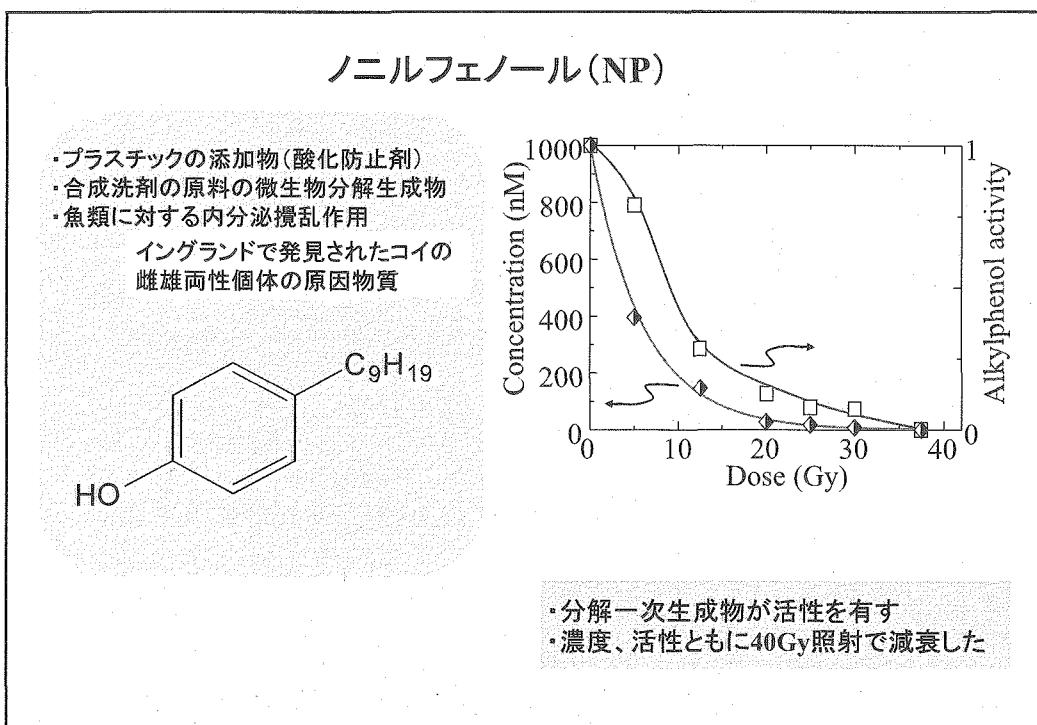
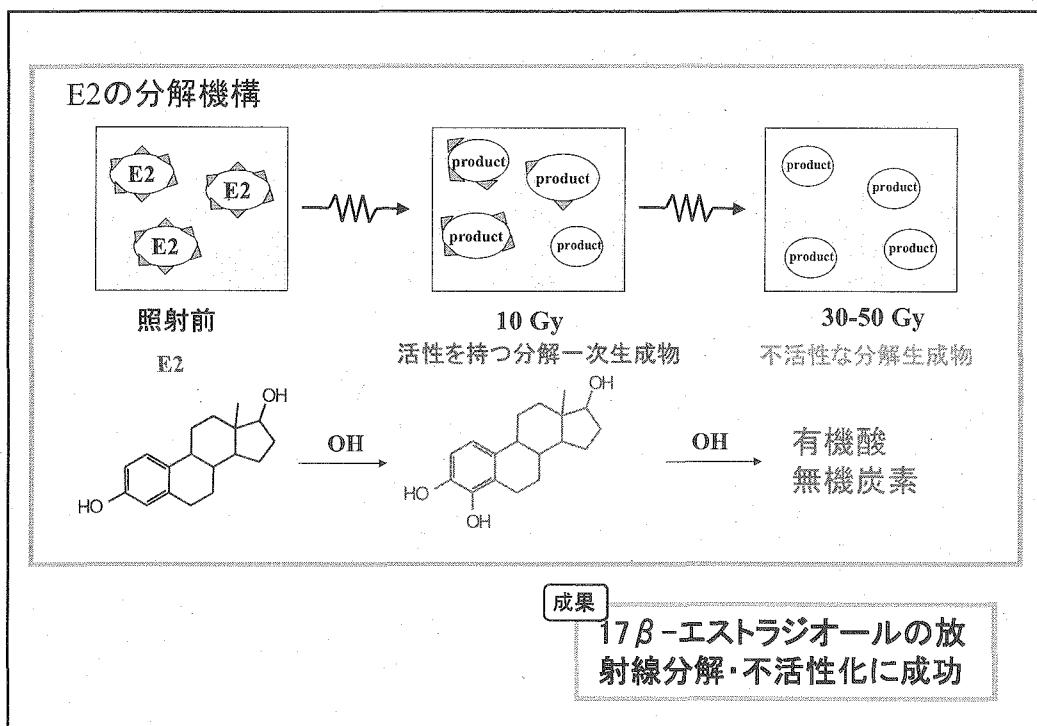
1.8-nM E2のマスクロマトグラム



γ 線照射によるE2の分解

E2は10Gy照射で完全に分解した





結論

- ・ γ 線照射によって生成した水中OHラジカルがE2やNPを攻撃し、酸化分解した。
- ・E2、NPともに、OHラジカルの付加置換反応した分解一次生成物が生じ、それが活性を有した。
- ・ γ 線照射により分解一次生成物は酸化分解し、水溶液の活性が消滅した。

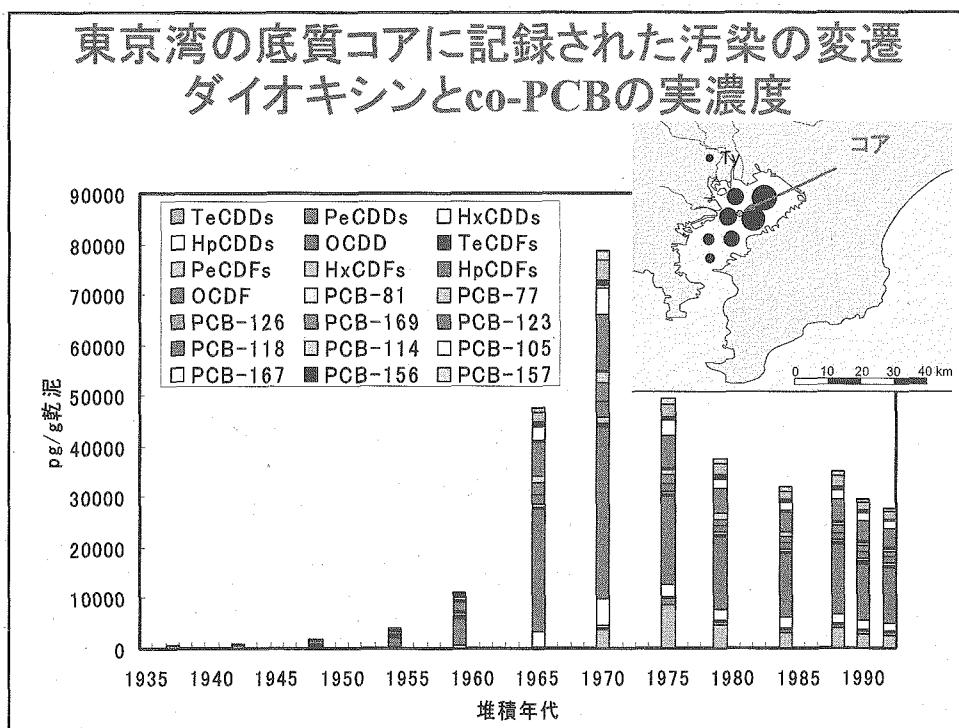
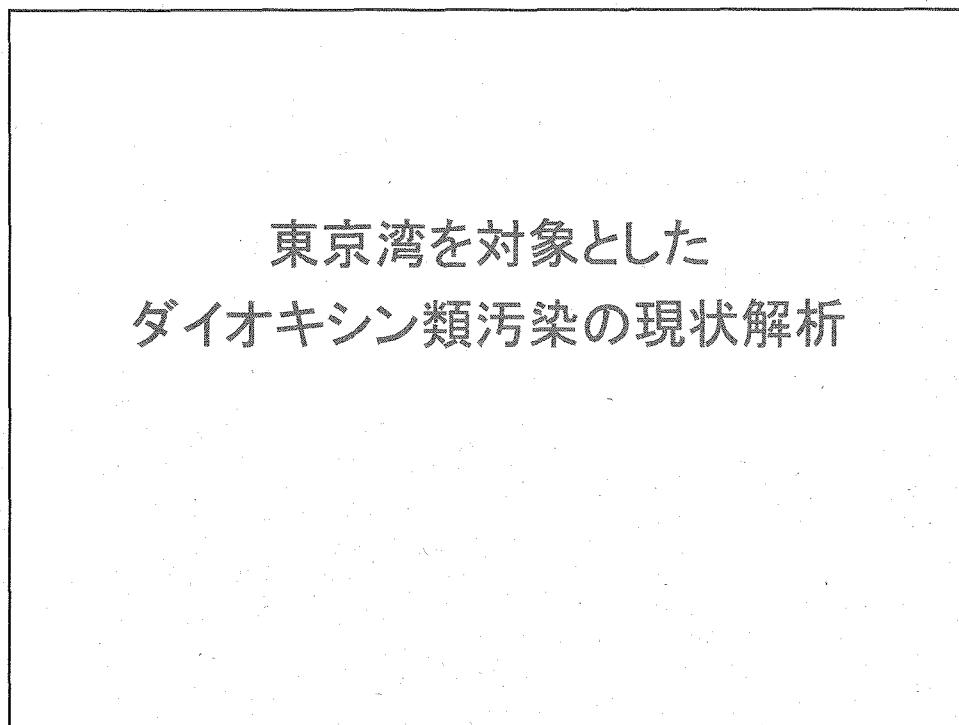
放射線を用いた水中環境ホルモンの酸化分解

- (鷲尾) ガンマ線の照射条件は。
- (田口) 水溶液は、大気圧で空気飽和されている。
- (小嶋) 低線量（照射中の溶存酸素量は十分）なのでこの方法でかまわないと考えている。
- (田口) 空気飽和の場合と窒素飽和等の場合で差は無かった。もともとの試料濃度が低いのでガスの影響を受けにくいと考えられる。
- (益永) 純水に対象物質を溶かしたのか。
- (田口) ミリポアによる純水である。ラジカルの捕捉剤であるアルコール等を加えると分解率が下がる。一方、Cl⁻を加えると分解率が上がる。
- (益永) 実際の排水は共存物が多いが同様の分解挙動を示すのか。
- (田口) 共存物と結合していなければほぼ同じ挙動を示すと思われる。
- (益永) 放射線のエネルギーの一部は他の物質にも消費されると思うが。
- (田口) 活性種は β -エストラジオールに比べてかなり多いので、影響は極めて少ない。
- (安原) バッチ式でなくフロー式の場合にも適用できるか。
- (田口) 40～50Gy あまり高くないので、フローでもそれほど難しくない。
- (島倉) 分解生成物の活性の強さは。
- (田口) 一般的に環状化学構造のオルト位に OH 基が付くと、活性が弱くなるが、 β -エストラジオールの場合は、わからない。
- (島倉) 場合によっては、元の物質より活性が強くなるのかもしれないと思って質問した。フロー式であるとき突然高濃度の β -エストラジオールを含む水が流れてきた場合に、逆に活性を強くしてしまうのではないか。
- (田口) そういう可能性があると思い、活性の強さについても各線量で調べた。この結果では、照射により活性が強くなるということはない。
- (水野) 過酸化水素と鉄イオンを用いたフェントン反応と比べて競争力はあるか。
- (田口) フェントン反応のコスト等がわからないので判断できない。
- (南波) 最終的には経済性の評価があるが、放射線法の利点として他の物質を添加しなくて良いという点がある。他の有機物等により、高エネルギーが必要な場合は、水を数 mm 程度の薄い状態で電子ビーム照射を行うという方法もある。もう一つの問題は、このような汚染は、工場由来の汚染と違い、誰が汚染の責任を負うかということがはっきりしていない。
- (小嶋) 自治体などで既に行われている下水処理でも、 β -エストラジオールの活性を低下させることができると聞いているが実際はどうなのか。
- (安原) 現実的には除去できていない。 β -エストラジオールがなくなった場合に、骨格が壊れるのか、抱合体になっているのかがわからない。ビスフェノール-A の生物処理では抱合体になっていて、別の条件を与えると再びビスフェノール-A に戻る。抱合体と単量体の区別については、C14 を含むビスフェノール-A を用いて実験を行い、LC と放射能計測器で分析を行っている。ビスフェノール-A から 4 つの分解生成物が生じるが、すべて糖がつながった抱合体になっている。植物によるファイトレメディエーションの際の反応はこのようになるが、全ての生物処理でこのようになるかはわからない。
- (南波) 環境中の物質の処理を考えると、抱合体も対象にしなければならないのでは。

(安原) そう思う。

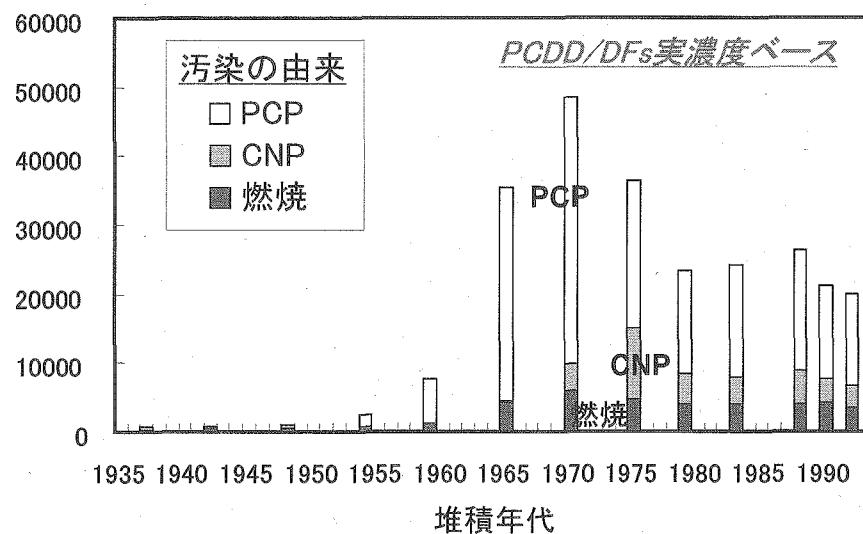
(南波) 放射線法の場合は、酸化側に反応が進むので壊れたものは戻りにくいと思う。

7.3.3 ダイオキシン類の環境中収支とバイオアッセイによる評価手法
(国立横浜大学 大学院環境情報研究院 益永茂樹)



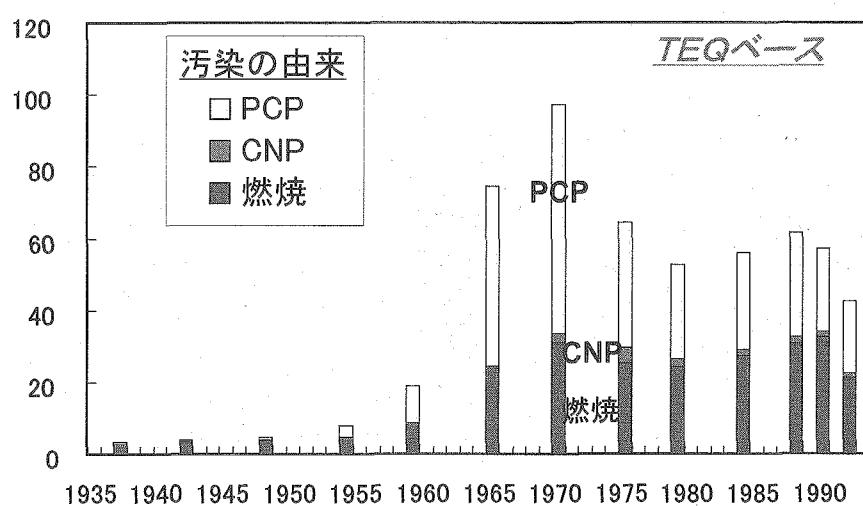
東京湾底質コアのダイオキシン類(PCDD/DFs)：
組成による汚染原因別の寄与の推定結果

ダイオキシン (pg/g-乾泥)

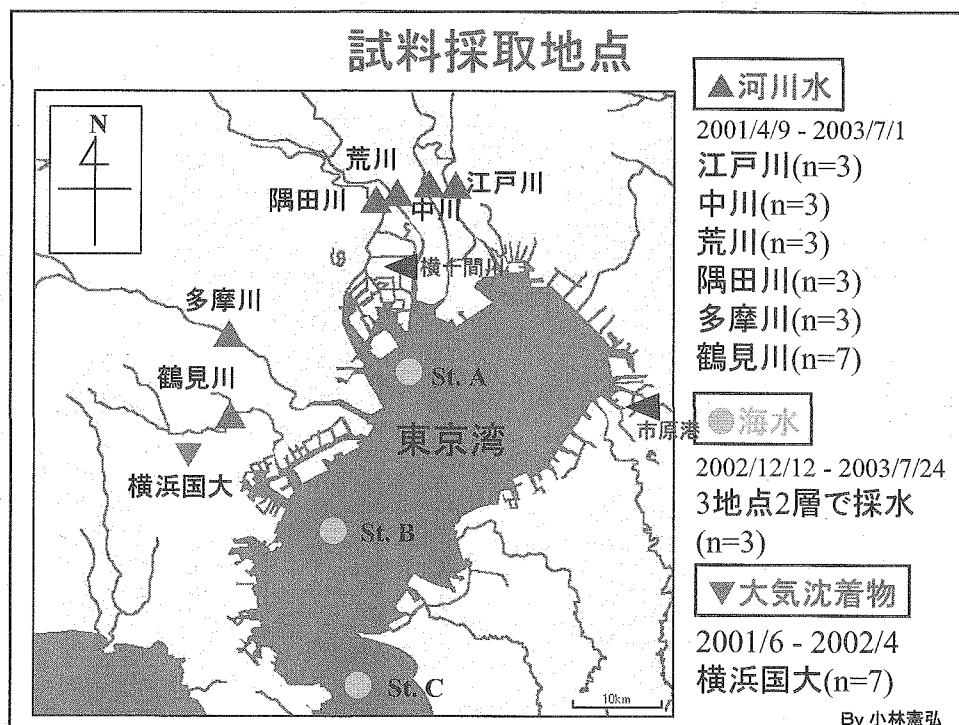


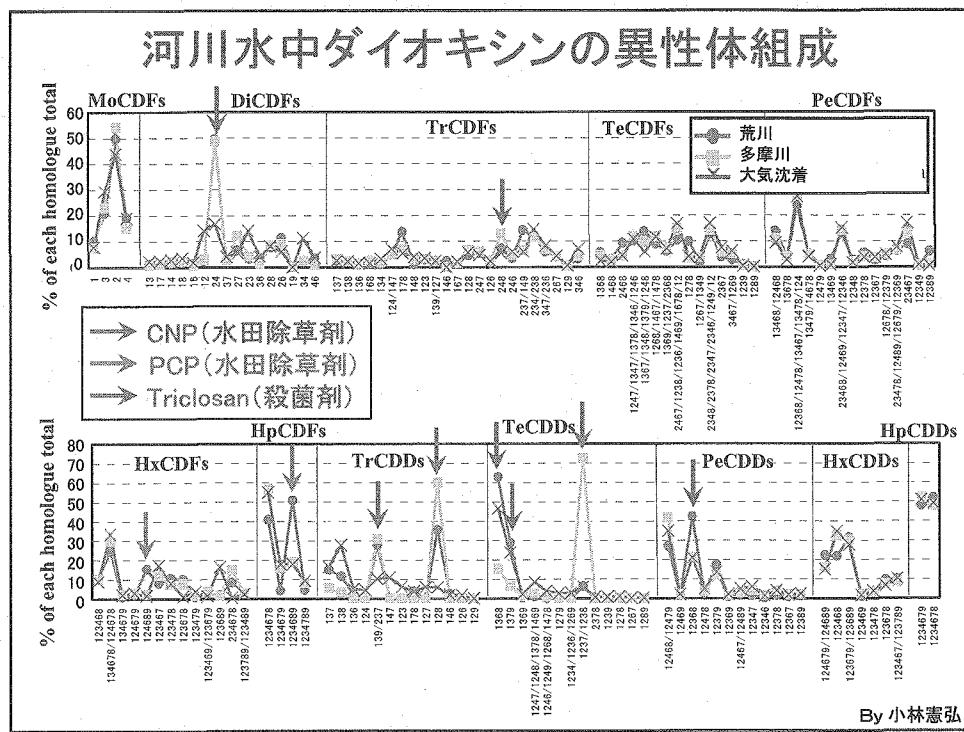
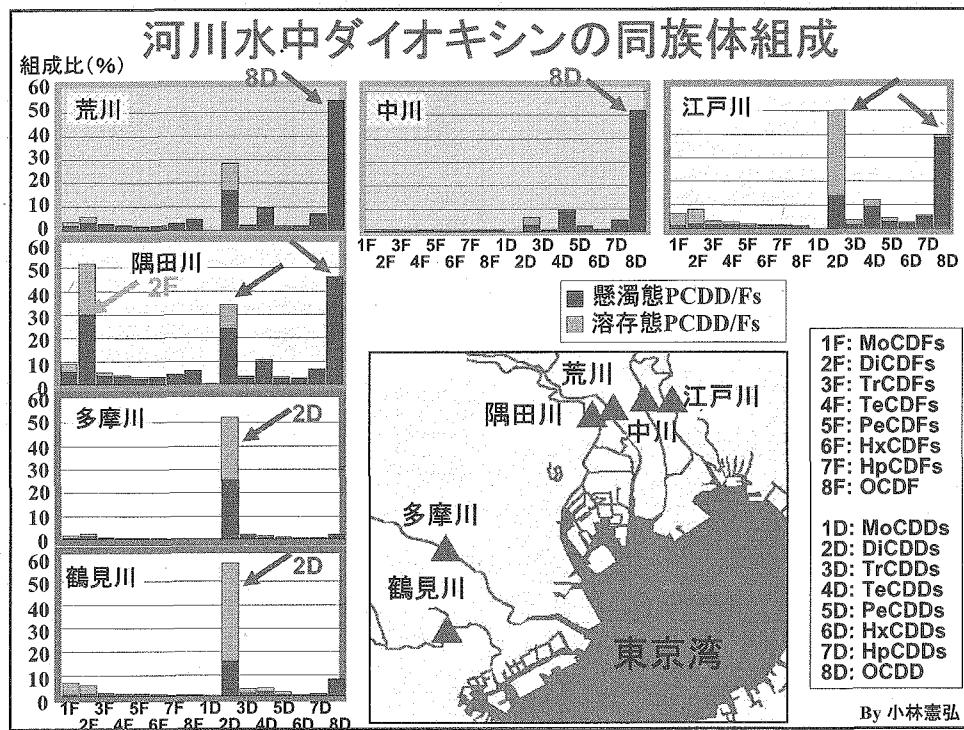
東京湾底質コアのダイオキシン類(TEQ)：
汚染原因別の寄与の推定結果

pg-TEQ/g-乾泥



東京湾における ダイオキシン類収支の現状





汚染源寄与率推定に用いた 発生源におけるダイオキシン類組成データ

PCDD/Fs

発生源の種類	出典
燃焼	大気沈着物 小林憲弘ら(2003) ¹⁾
PCP	Masunaga <i>et al.</i> (2001) ²⁾
CNP	Masunaga <i>et al.</i> (2001) ²⁾

Co-PCBs

発生源の種類	出典
燃焼	東京都(2001) ³⁾
PCB製品	高菅ら(1995) ⁴⁾ 、 Boonyathunanondh <i>et al.</i> (1995) ⁵⁾ 、 Kannan <i>et al.</i> (1998) ⁶⁾ 、 Kim <i>et al.</i> (in press) ⁷⁾

1) 小林ら(2003) 水環境学会誌 26, 655-662. 2) Masunaga *et al.* (2001) Chemosphere 44, 873-885

3) 東京都(2001) 平成12年度「ダイオキシン類測定結果報告書」 4) 高菅ら(1995) 環境化学, 647-675.

5) Boonyathunanondh *et al.* (1995) Fresenius J. Anal. Chem. 352, 561-567.6) Kannan *et al.* (1998) Bull. Environ. Contam. Toxicol. 41, 267-2767) Kim *et al.* (in press) Chemosphere.

By 小林憲弘

汚染源別寄与率推定方法

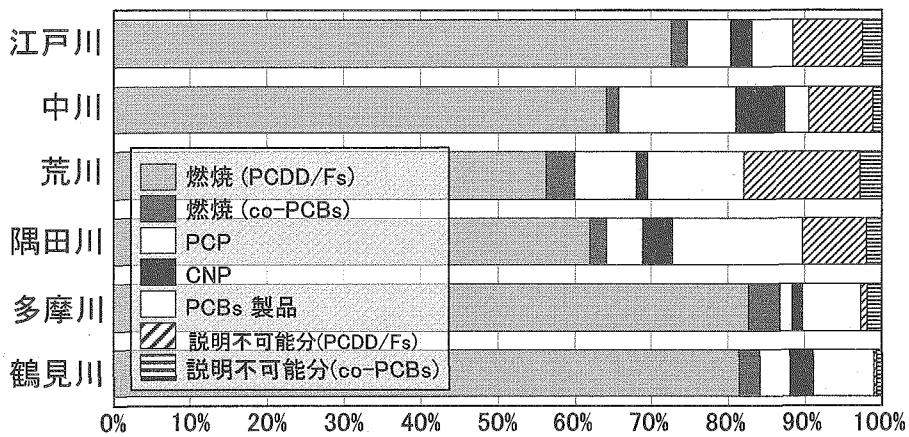
- 環境試料中のダイオキシン類の組成は、発生源の組成を足し合わせることにより再現できると仮定。
- Chemical Mass Balance (CMB) 法の一つである、最小二乗法(加重重回帰分析)を用いて、発生源寄与率を算出。
- できるだけ塩素数別に計算し、結果を統合。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \left(\frac{1}{\sigma_{Ci}} \left(C_i - \sum_{j=1}^p a_j X_{ij} \right) \right)^2$$

 C_i : 環境試料中のコンジェナー i の濃度 X_{ij} : 発生源 j のコンジェナー i の濃度 a_j : 発生源 j の寄与率 σ_{Ci} : 環境試料中のコンジェナー i の濃度の不確実性(標準偏差)。ここでは $\sigma_{Ci} \propto C_i$ を仮定。 χ^2 を最小にするような寄与率 a_j を求める。

By 小林憲弘

汚染源別寄与率の推定結果(TEQ)



- 河川によって発生源寄与率に違いが見られた。
- 多摩川・鶴見川では燃焼の寄与は85%以上であったが、一方、荒川・隅田川では燃焼の寄与は約60%程度であった。

By 小林憲弘

河川からのダイオキシン輸送量の推定

河川流量と負荷量の関係(L-Q式)を各河川について求めた後、各河川の日毎の流量データを用いて負荷量を推定

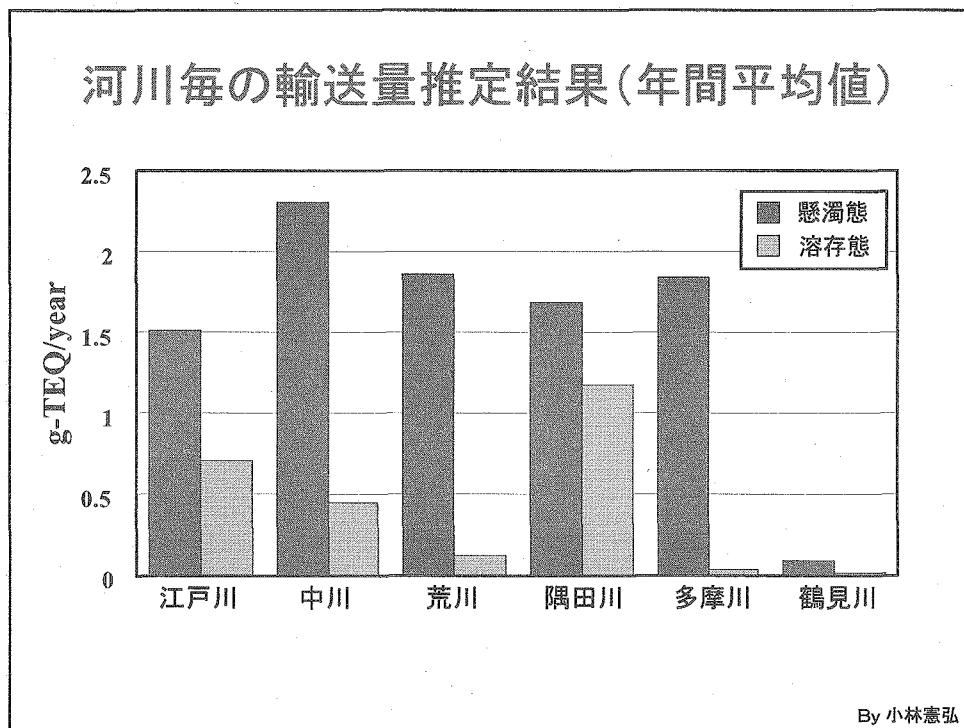
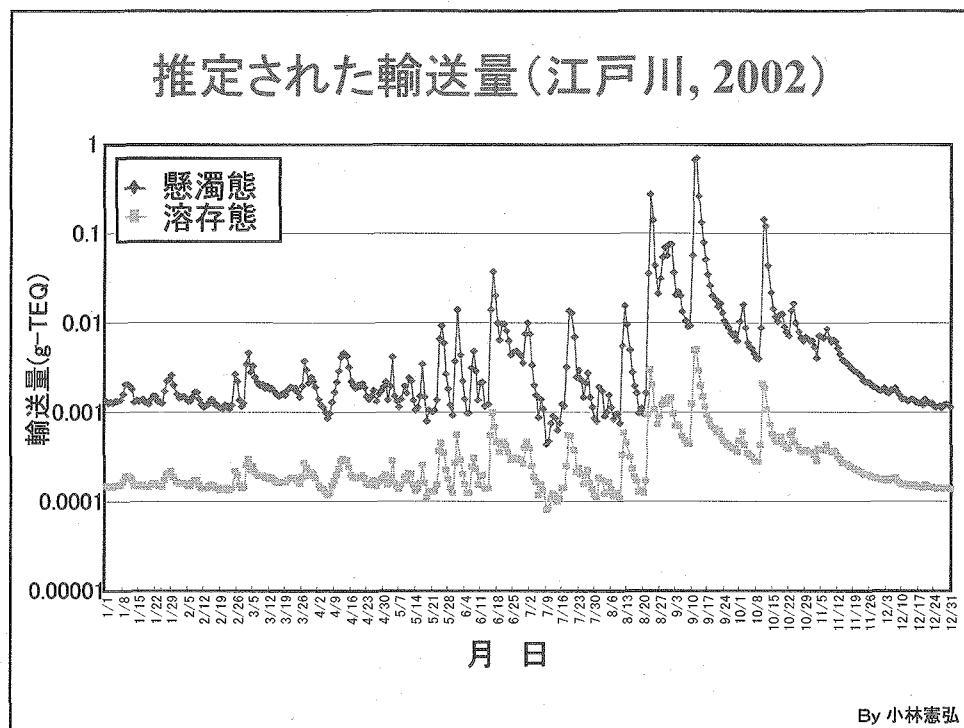
溶存態ダイオキシン輸送量

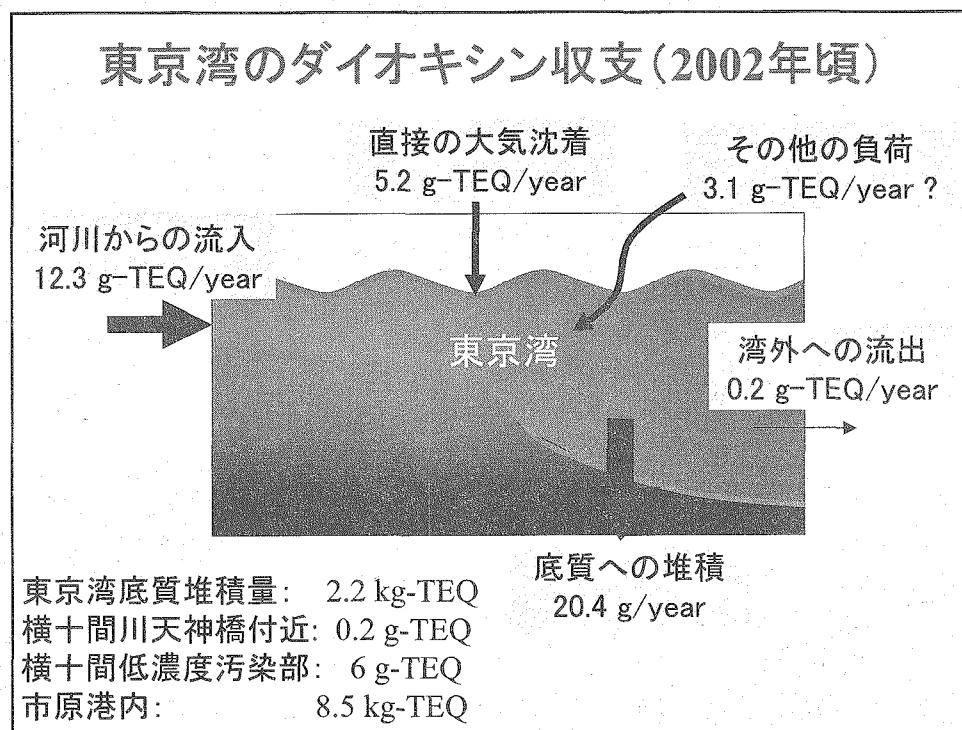
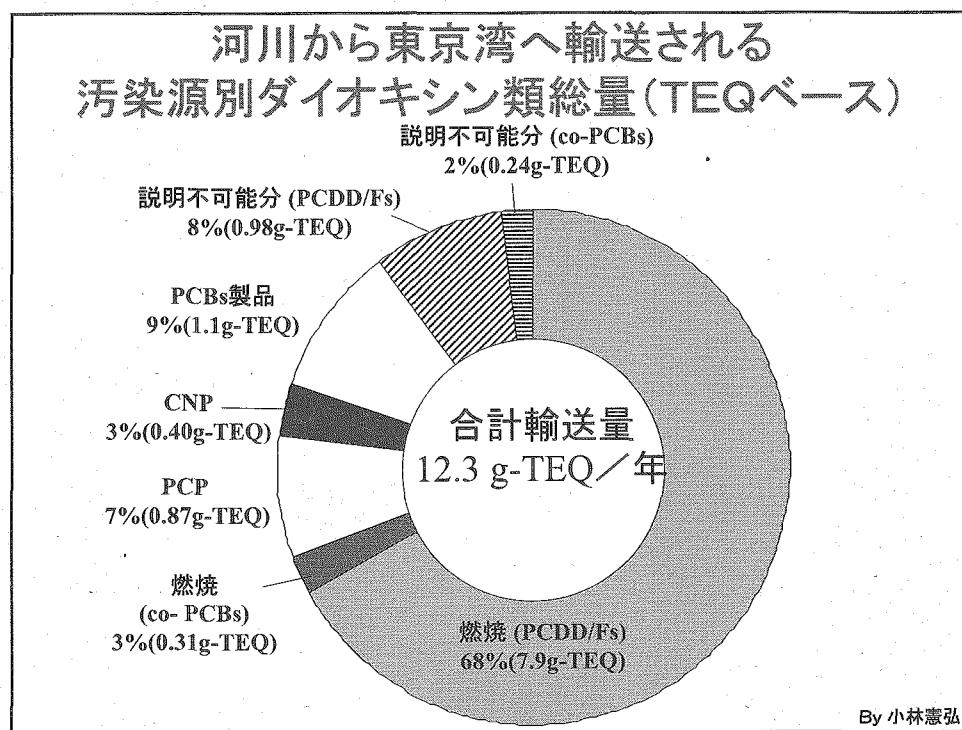
$$\text{溶存態ダイオキシン輸送量} = \text{定数}_1 \times (\text{流量})^n$$

懸濁態ダイオキシン輸送量

$$\text{懸濁物輸送量} = \text{定数}_2 \times (\text{流量})^n$$

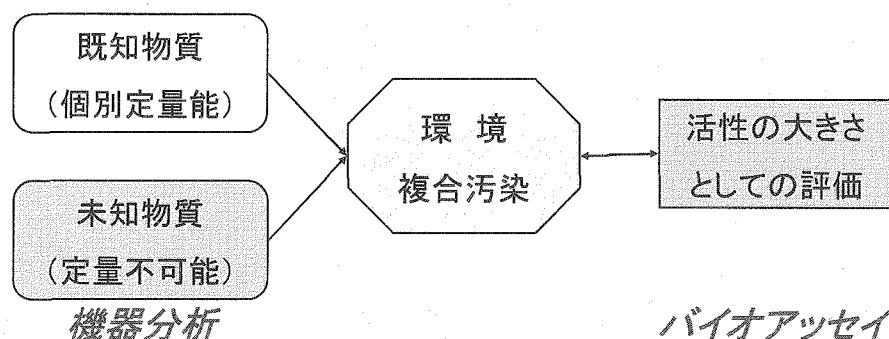
$$\text{懸濁態ダイオキシン輸送量} = \text{定数}_3 \times (\text{懸濁物輸送量})^n$$





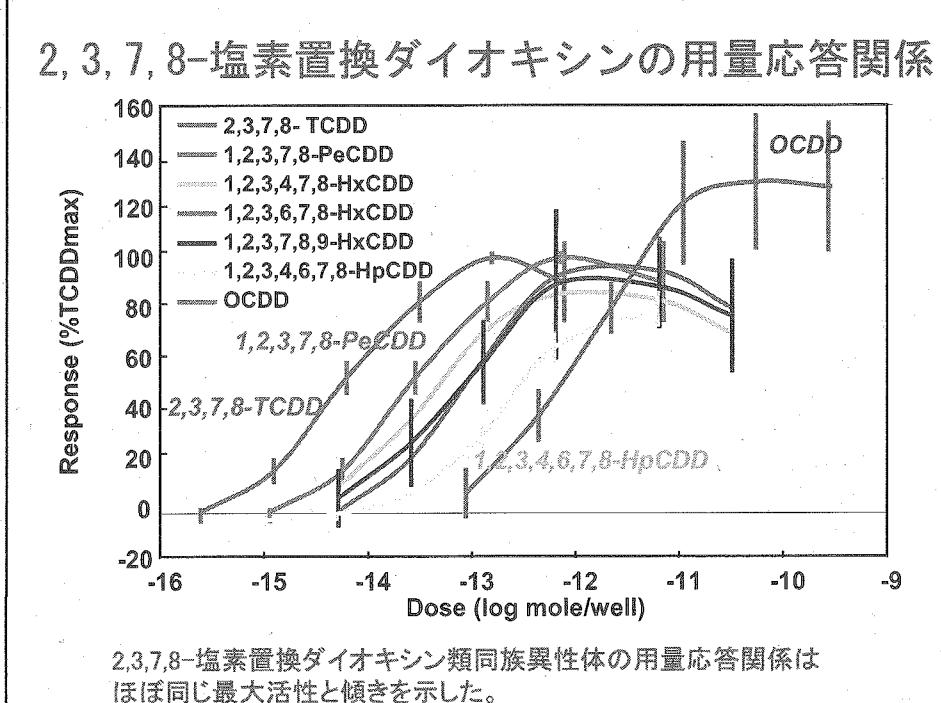
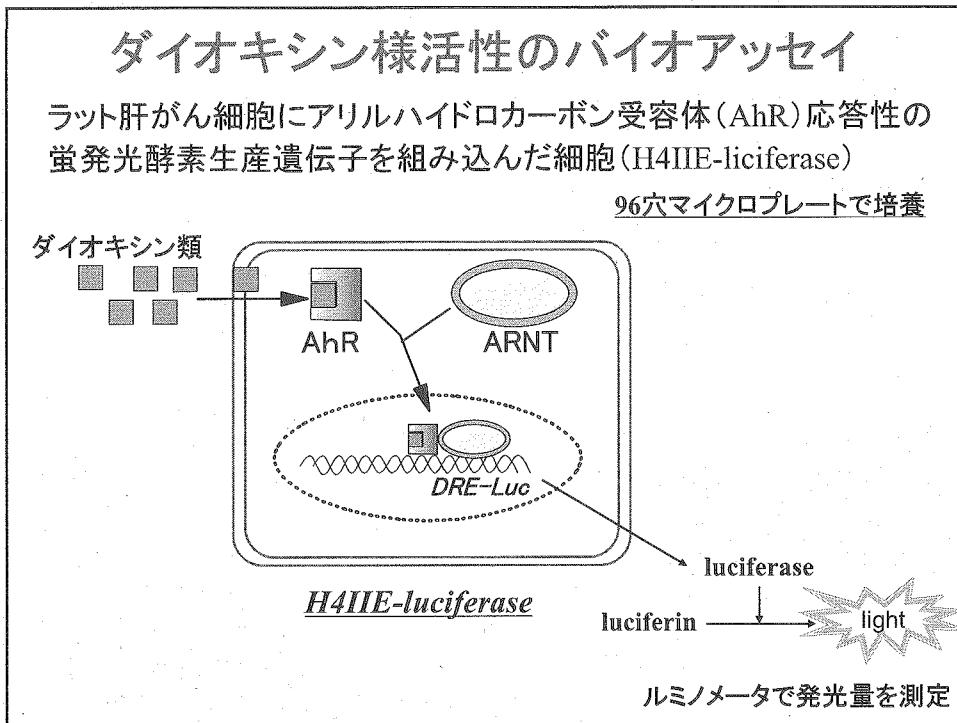
ダイオキシン様活性を有する未知物質 のバイオアッセイによる検出

バイオアッセイによる複合汚染の 活性(毒性影響)の大きさとしての測定



バイオアッセイ

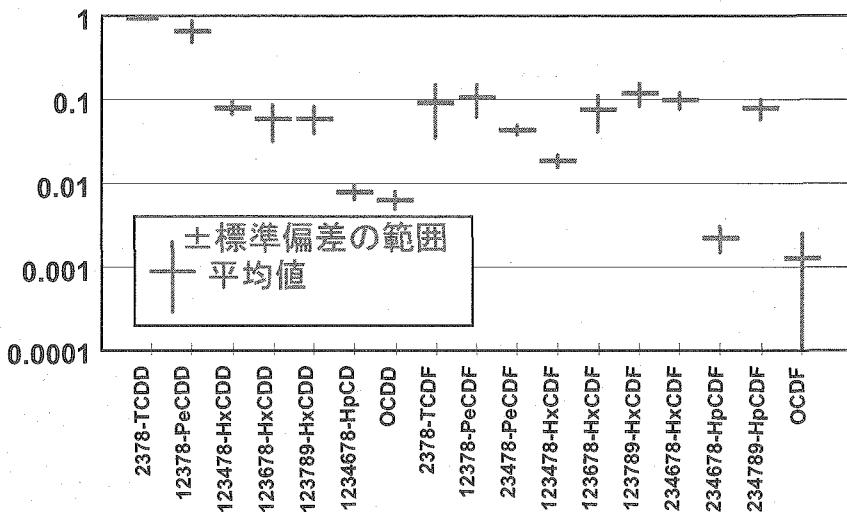
- ・生物系を用いた測定方法
- ・未知物質も活性影響として測定可能
- ・各物質の活性が相加的 → 個別分析との対応が可能
- ・相加的でない場合(相乗的、拮抗的)は、複合影響評価が可能



相対比活性 (REP: Relative Potency)

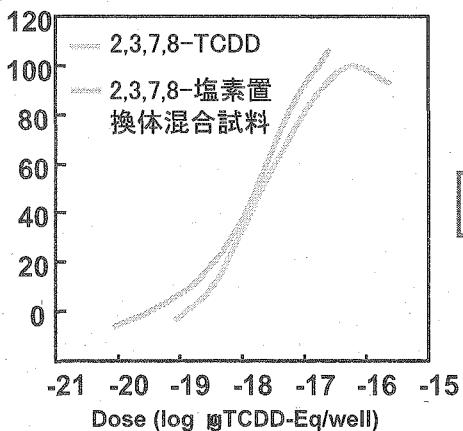
用量応答関係において、50%応答に対する用量の比から2,3,7,8-TCDDに対する相対比活性(REP)を算出

組成の分かっている混合物の総活性: $TCDD-Eq = \sum (C \times REP)$

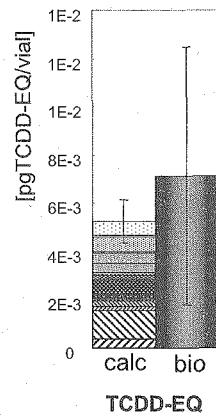


ダイオキシン類混合物における 用量応答の相加性

Response (%TCDDmax)

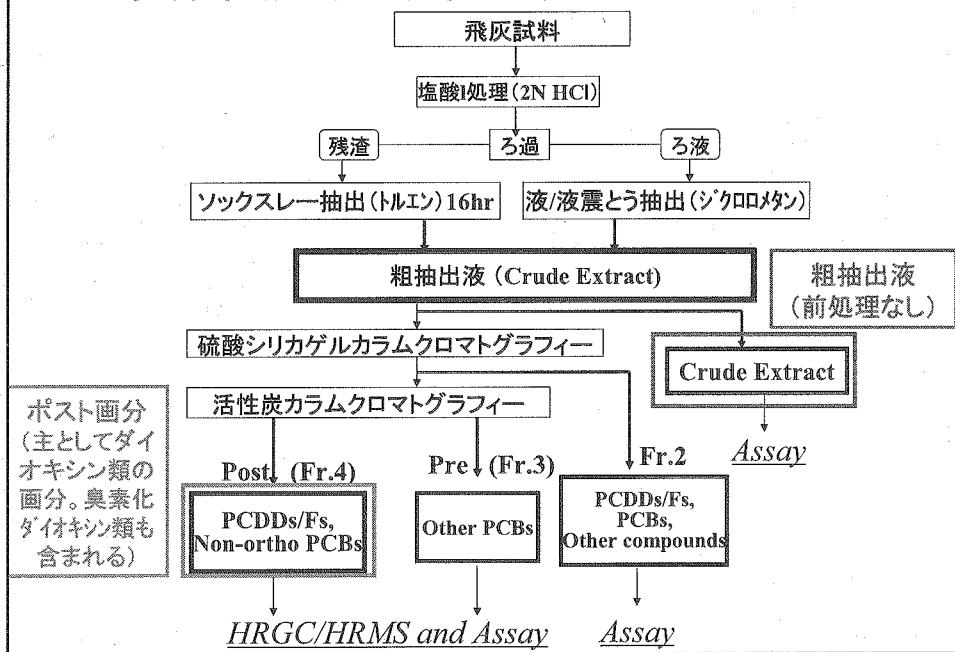


TCDD-EQ
算出



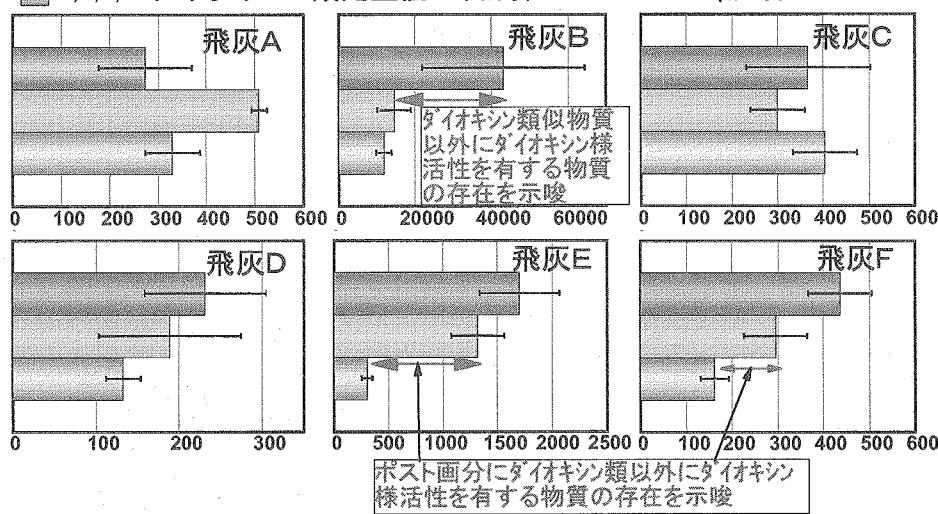
混合試料と2,3,7,8-TCDDの用量反応曲線は重なり、
用量反応曲線から得たTCDD-EQ(bioassay)とTCDD-Eq(計算)はほぼ一致した

廃棄物焼却飛灰抽出物試料の前処理



飛灰抽出物のTCDD-Eq(アッセイ)とTCDD-Eq(計算)

- 粗抽出液(F1)のアッセイによる TCDD-Eq(アッセイ)
 - ポスト画分(F4)のアッセイによる TCDD-Eq(アッセイ)
 - 2,3,7,8-ダイオキシン類定量値にり計算した TCDD-Eq(計算)



バイオアッセイの可能性と課題

可能性

- ・機器分析より測定が容易で、低コストにできる可能性
→スクリーニング的な利用に適する
- ・実際の複合汚染の影響を評価できる可能性
- ・影響評価、リスク評価につなげられる可能性

課題

- ・定量の信頼性、精度が低い(対数的応答)
- ・阻害物質の除去
- ・相加性の保証がない

現在のところ限界をわきまえた利用が望まれる。

謝 辞

ここで発表した研究は、小林憲弘(横浜国立大学大学院環境情報学府)、小倉勇(現:産業技術総合研究所)、森中千恵子、その他多くの方の協力で行われました。ここに謝意を表します。

参考文献

本発表内容の詳細については、以下の発表をご参照ください。

小林憲弘、益永茂樹、中西準子:河川水中ダイオキシン類の発生源と挙動の解析、水環境学会誌 26[10] 655-662 (2003)

S. Masunaga, C. Morinaka and J. Nakanishi: Quantifying dioxin-like activity in fly ash using H4IE-luciferase bioassay, *Organohalogen Compounds* Vol. 58, p. 405-408

ダイオキシン類の環境中収支とバイオアッセイによる評価手法

- (小嶋) 汚染源別に川ごとにダイオキシン濃度を表したグラフがあるが、そのなかの汚染源の一つPCB製品というのは、未だに環境中に存在するものなのかな。
- (益永) 理由はわからないが未だに出てる。
- (小嶋) 東京湾の魚類を調べるとPCBが多いという報告があるが、これは東京の特徴か。
- (益永) 魚はPCBのほうが吸収しやすいということが関係しているかもしれない。
- (広田) 隅田川は、溶存態が多いが4塩素化のものが多いのか。
- (益永) グラフからは4塩素化が特に多いというわけではない。2塩素化フランが多い。
- (小嶋) 溶存態と懸濁態の基準は、原研では、 $6\mu\text{m}$ のフィルターでろ過し、それ以下のものを溶存態としている。
- (益永) $0.5\mu\text{m}$ のフィルターでろ過している。
- (広田) 毒性の無いダイオキシン類は、バイオアッセイでは、ひつかからないのか。
- (益永) 既に販売されている方法と似た方法を利用。既に販売されているものには、各物質の活性比がかかっている。それによると活性はゼロではない。
- (小嶋) バイオアッセイ法により前処理時間はかなり短縮されるのか。
- (益永) ある程度の時間は必要。多環芳香族有機化合物の影響を受ける。多環芳香族有機化合物は、最初はかなり高い活性を示すが、3日たつとあまり活性を示さなくなる。これは代謝による。
- (広田) 1~3塩素のダイオキシンを測定するときのカラムは。
- (益永) カラムはSP2331を使用している。低塩素体は、濃縮時に揮発するため、回収率が低い。
- (安原) 飛灰Aは、なぜ分画により活性が上がったのか。
- (益永) 飛灰Aのなかに拮抗作用を持つ成分が含まれていたかもしれない。
- (安原) 多摩川、鶴見川は、焼却場の寄与が80%以上であるが、これは、焼却施設が多いからか。
- (益永) そうではなく、農地が少ないからである。

7.3.4 環境分野に応用する電子加速器——超小型電子ビーム発生装置とその応用
(早稲田大学 理工学総合研究センター 鷲尾方一)

Outline of Talk

- Introduction

- High-Tech Research Center Project at Waseda Univ.

- High Quality Beam Generation System

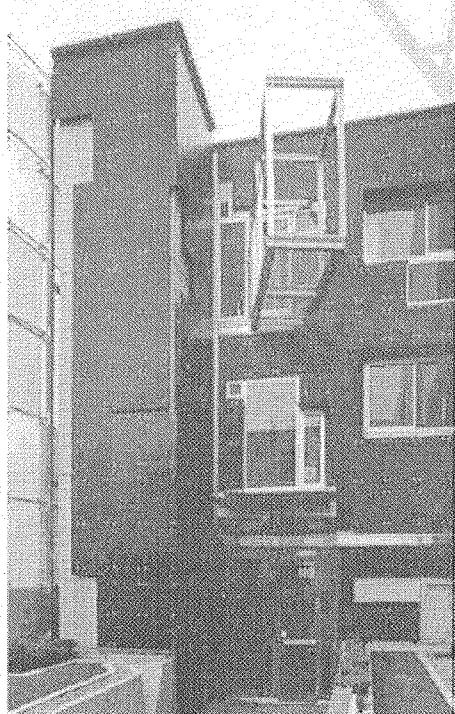
- RF-gun System

- Nd:YLF laser system

- Beam Applications

- Soft X-ray generation by Inverse Compton Scattering

- Pico-second Pulse Radiolysis System



1999~

New Research Project was approved.

"High-Tech Research Center Project"

(Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology & Waseda University)

Purpose

High quality electron beam generation and Application Experiments (pulse radiolysis and soft X-ray generation)

2000/9 Construction of new building completed

Manufacturing of Accelerator

2001~ Main components installed

2002/4 An rf-gun facility was approval for operation

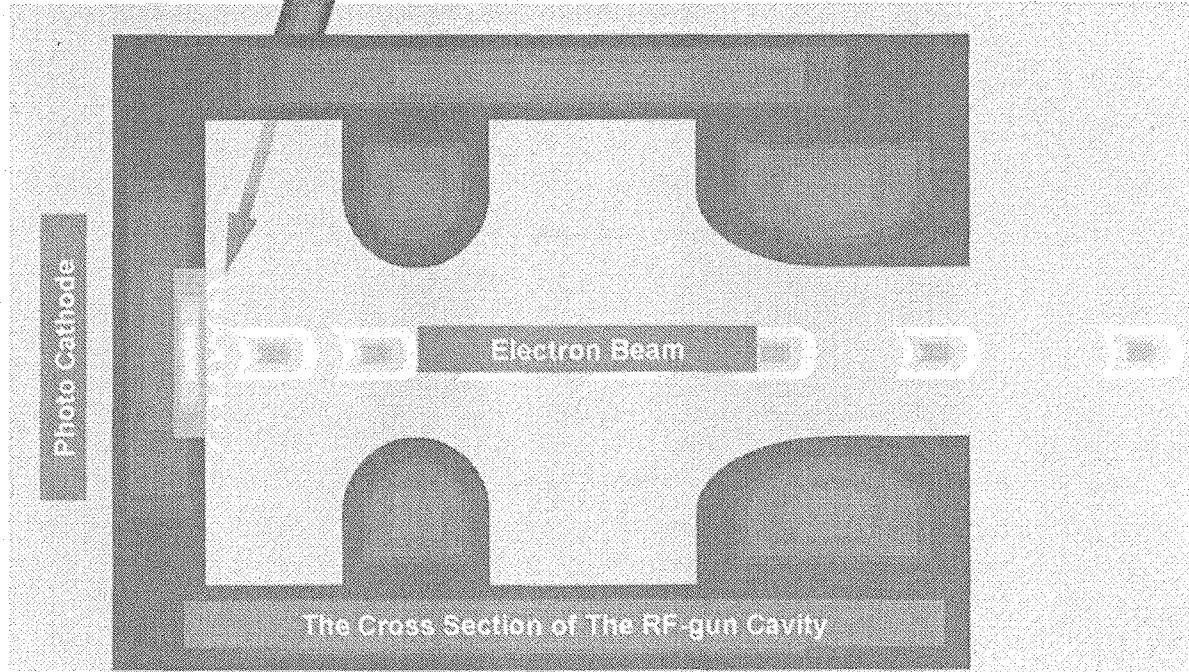
Beam Experiments started

2003/1 Soft X-ray generation

2003/10 Pico-second Pulse Radiolysis started

RF-gun image

UV pulse Laser

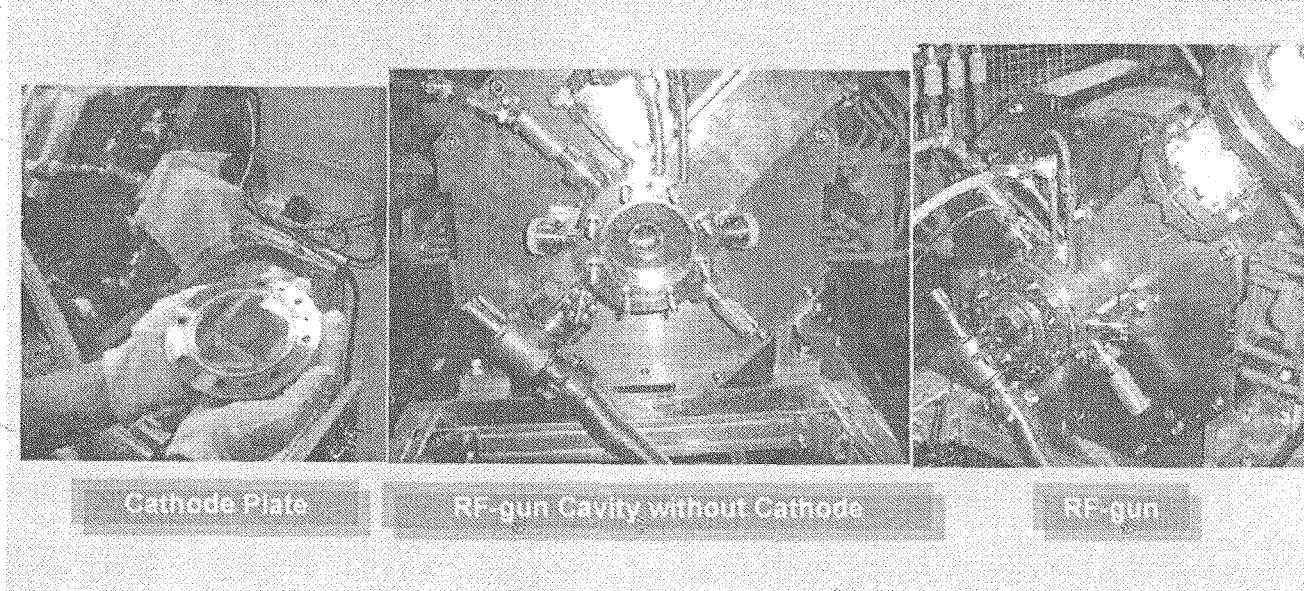


RF Gun Assemble

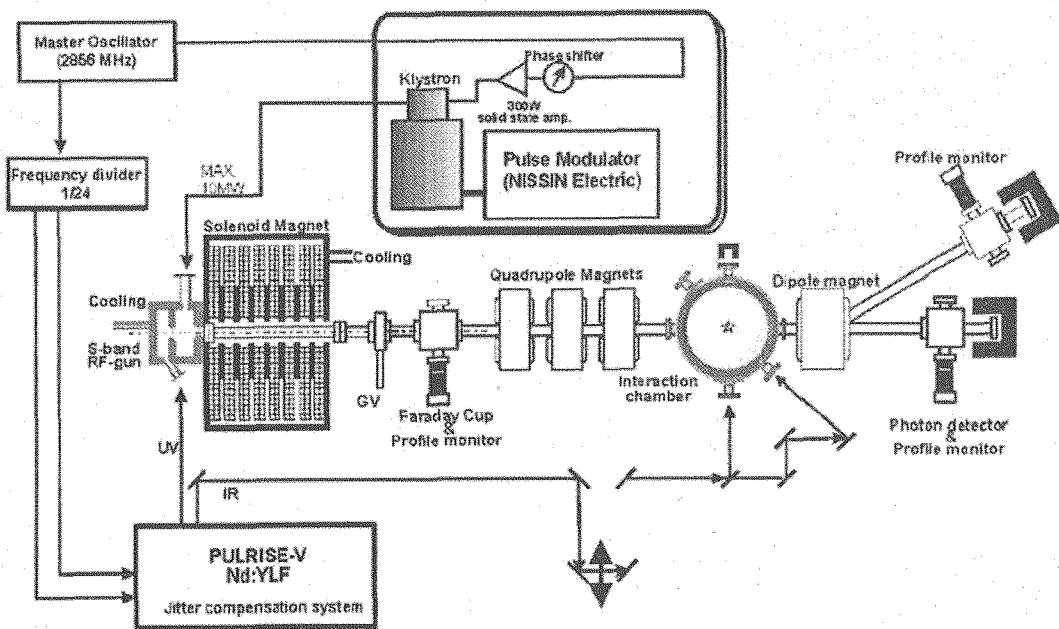
Cathode Plate

RF-gun Cavity without Cathode

RF-gun



Beam Line at Waseda Univ.



Laser System (Nd:YLF)

[Pulrise V]

Laser system	:	Nd:YLF
Pulse Width (FWHM)	:	10 ps
Energy per Pulse	:	
UV (262 nm) for RF-gun	:	0.15 mJ
Green(524nm) Probe light	:	0.4 mJ
IR(1047 nm) Collision and Probe	:	1 mJ
Repetition	:	1-25 Hz

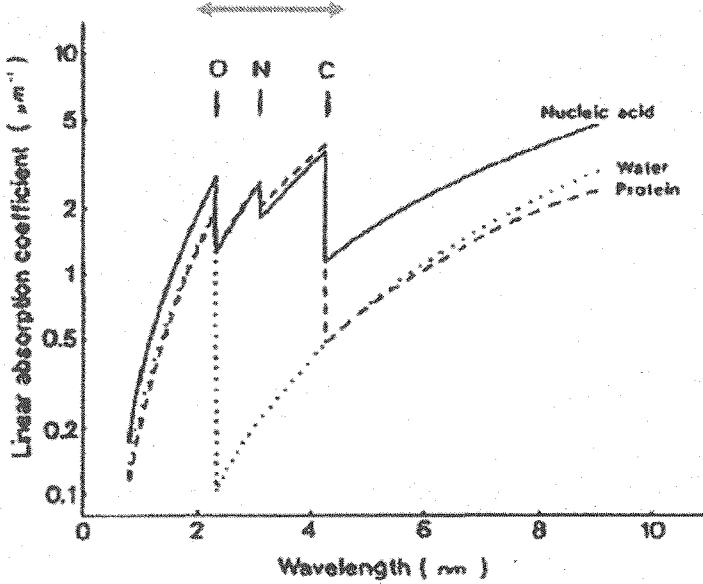


- Timing stabilizer
(119MHz seed light)
- Intensity stabilizer
(25 Hz UV light)

Soft X-Ray Generation Experiment

Inverse Compton Scattering between Electron Beam and Laser Light

X ray at Water Window



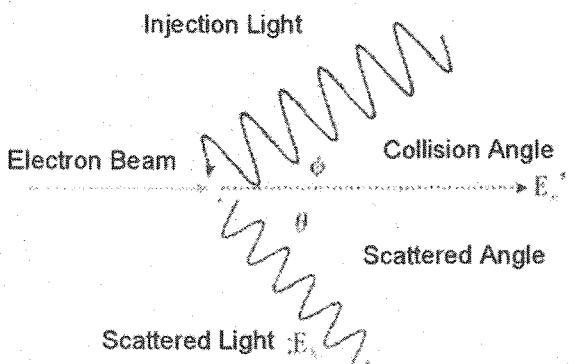
2.3~4.2nm (200~500eV)
K Edge Absorption for C, N, O

Water is almost transparent at this Energy Range

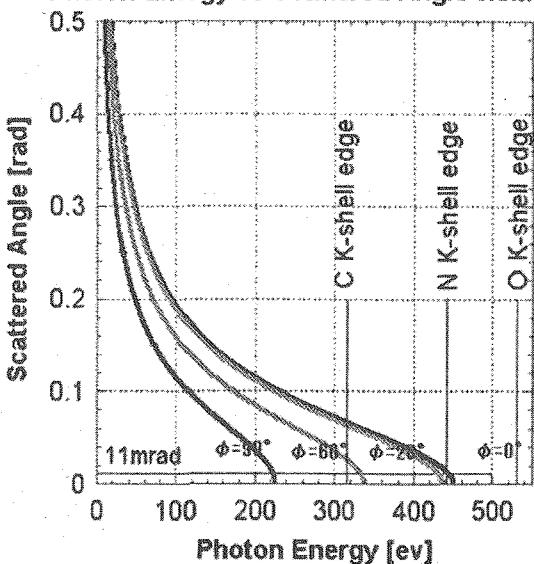
Living DNA measurement is available

Soft X-Ray Microscope !

Inverse Compton Scattering



Photon Energy vs Scattered Angle 5.0MeV



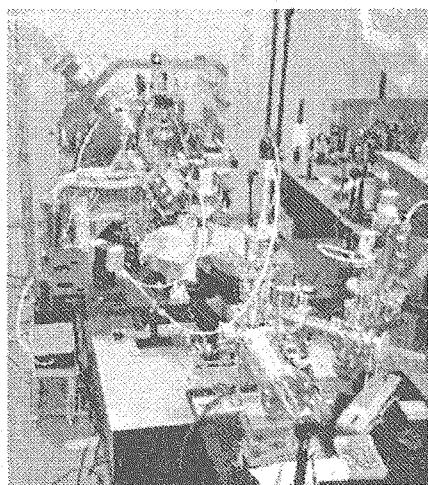
Energy of the X-Ray

$$E_X = \frac{(1 + \beta \cos \phi) E_e E_l}{\{1 + \cos(\phi + \theta)\} E_e + (1 - \beta \cos \theta) E_l}$$

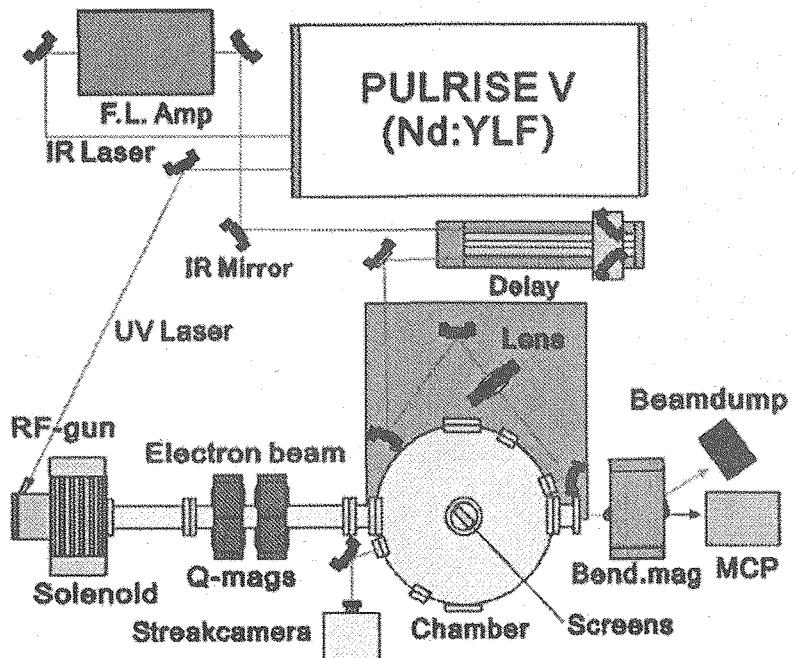
Energy Tunable

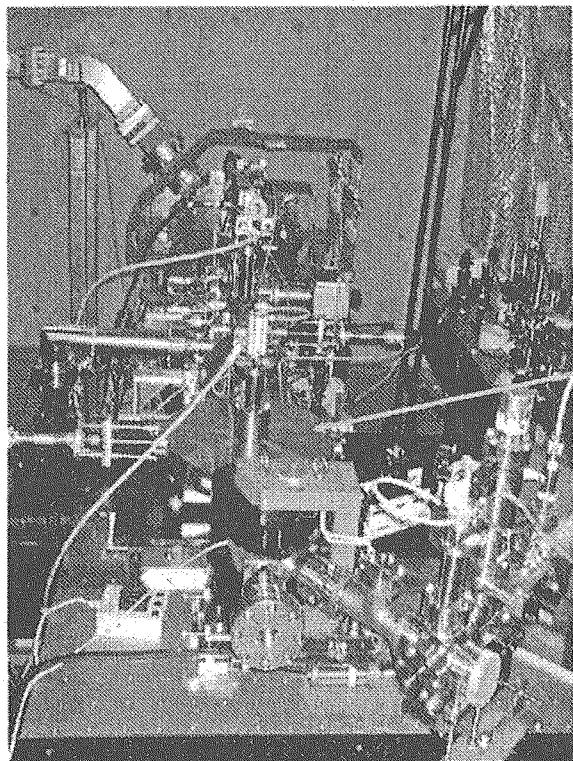
- EB Energy
- Wavelength of Laser Light
- Collision Angle

Experimental Setup

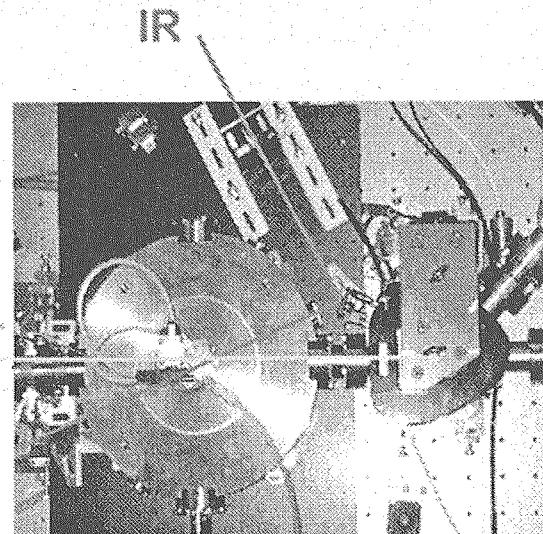


Outlook of setup



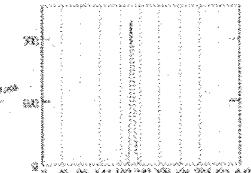


Beam line

Top view of
Compton
Chamber

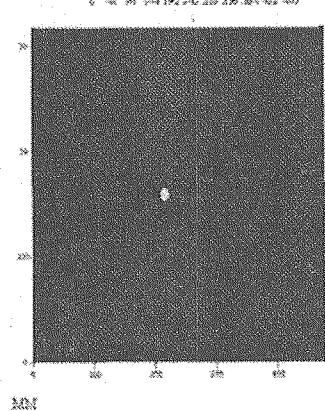
Electron Beam Size at interaction point

$\sigma_x \approx 100\mu\text{m}$
 $\sigma_y \approx 216.198$
 $\text{sigx} \approx 4.453$
 $\text{sigy} \approx 4.453$
 $\text{rmsx} \approx 148.198$



$$\sigma_x = 250\mu\text{m}$$

$$\sigma_y = 150\mu\text{m}$$



Vertical
Horizontal

Experimental Parameters

Electron beam

Beam energy	4.2 MeV
Bunch charge/bunch	0.25 nC
Bunch length (FWHM)	10 ps
Beam size (σ_x/σ_y)	250/150 μm

Nd:YLF laser

Wave length	1047 nm
Energy/pulse	4.2 mJ
Pulse length (FWHM)	10 ps
Beam size (σ_x/σ_y)	80/80 μm

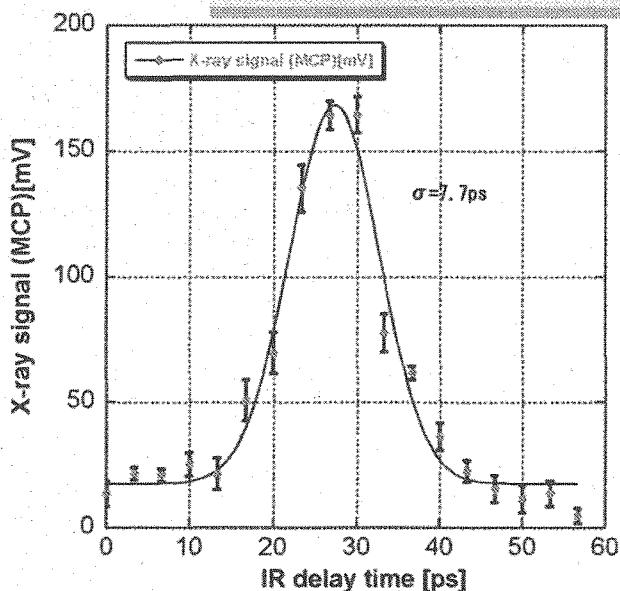
(using knife edge method)

Theoretical Expected X-ray

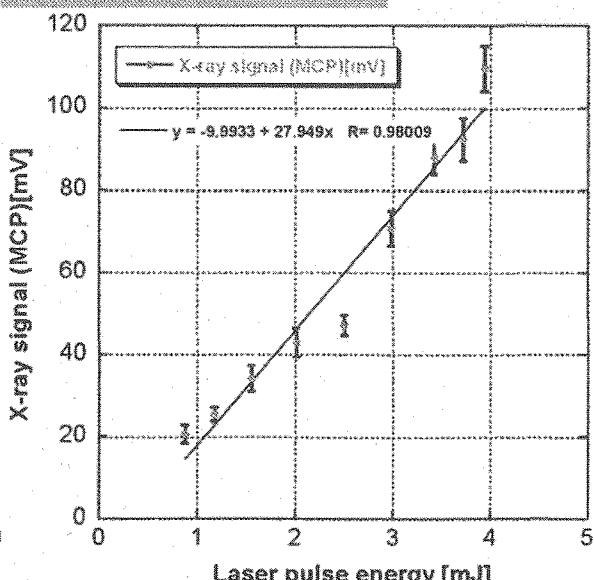
Between C k-shell absorption edge
and N k-shell absorption edge

Collision angle (ϕ)	Ave. photon energy [eV]	Number of Photons [/ pulse]
20	307 (0.14% band width) (4.03 nm)	59 (within 11 mrad of detected angle) 5.2×10^3 (total photon number)

Experimental Results



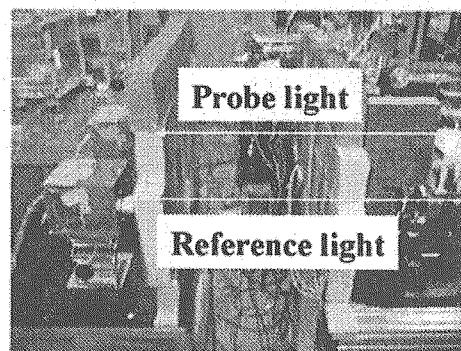
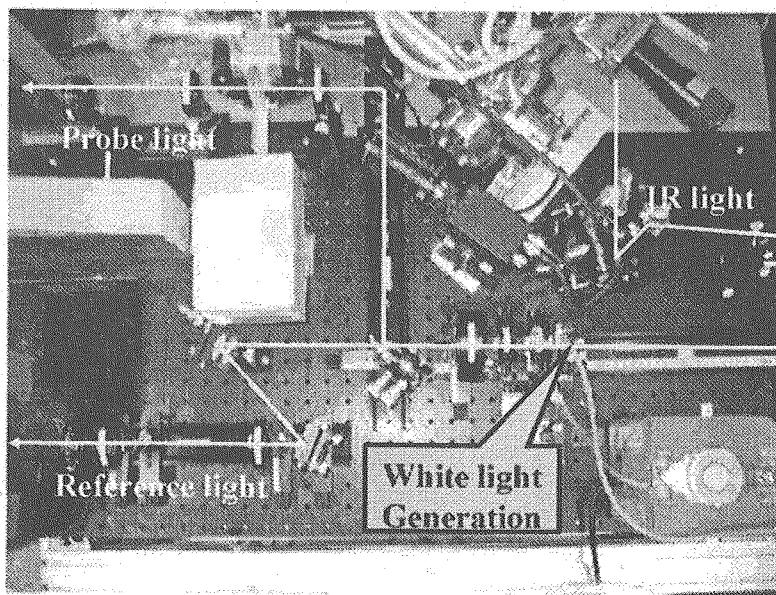
X-ray signal as a function of
IR delay time



X-ray signal as a function of
IR Laser Energy

Pulse Radiolysis Experiment

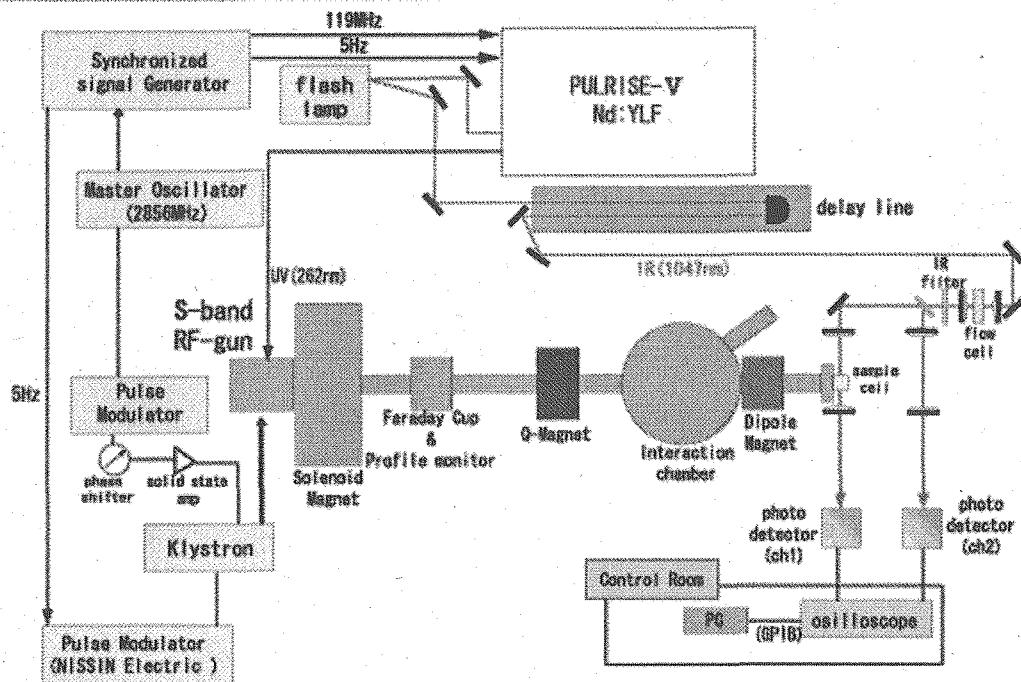
Fundamental Process of Radiation Physics and Chemistry



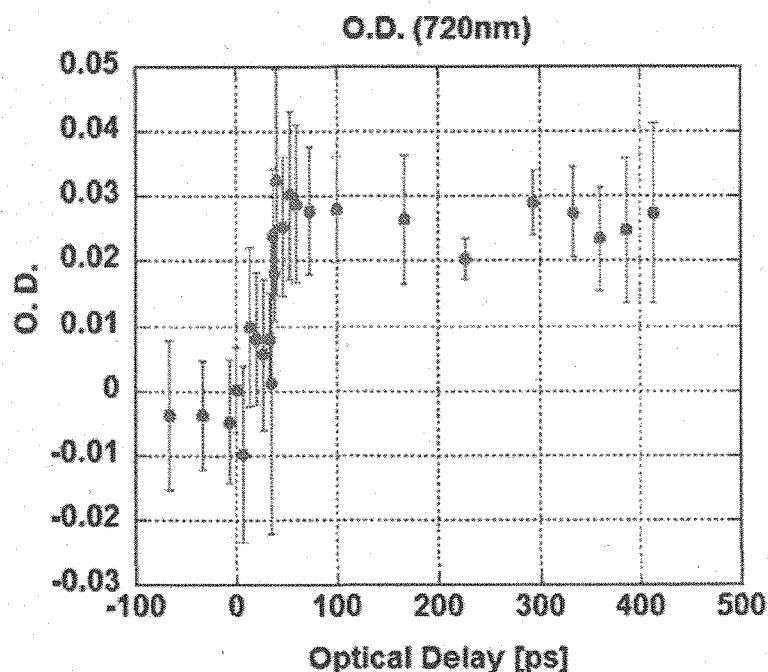
← White light generation
↑ Detectors

Views of Experimental Setup

Setup of Pulse Radiolysis (Total System)



Time profile of hydrated electron (at 720nm)



Time resolution :
30ps is achieved!

Summary

1. Development of RF Gun System

* RF gun is operating well!

2. X ray Generation (Inverse Compton Scattering)

* Soft X-ray with 7.7 ps (rms) was generated!
* 5×10^3 Photons/ pulse

3. Pulse Radiolysis System

* ps Pulse Radiolysis System by Stroboscopic Technique
* Time Resolution : ~ 30 ps

Excellent Collaborators

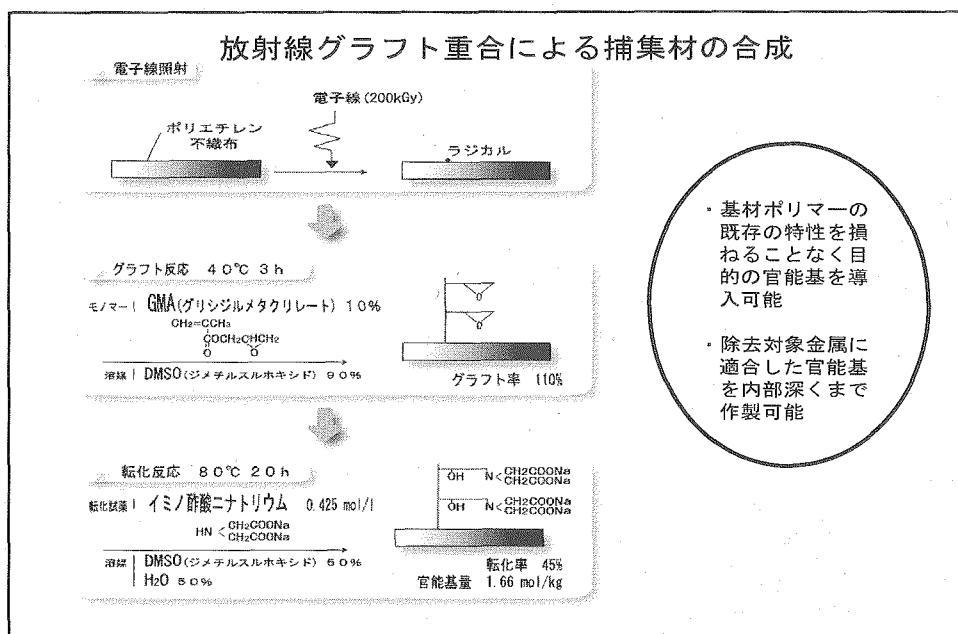
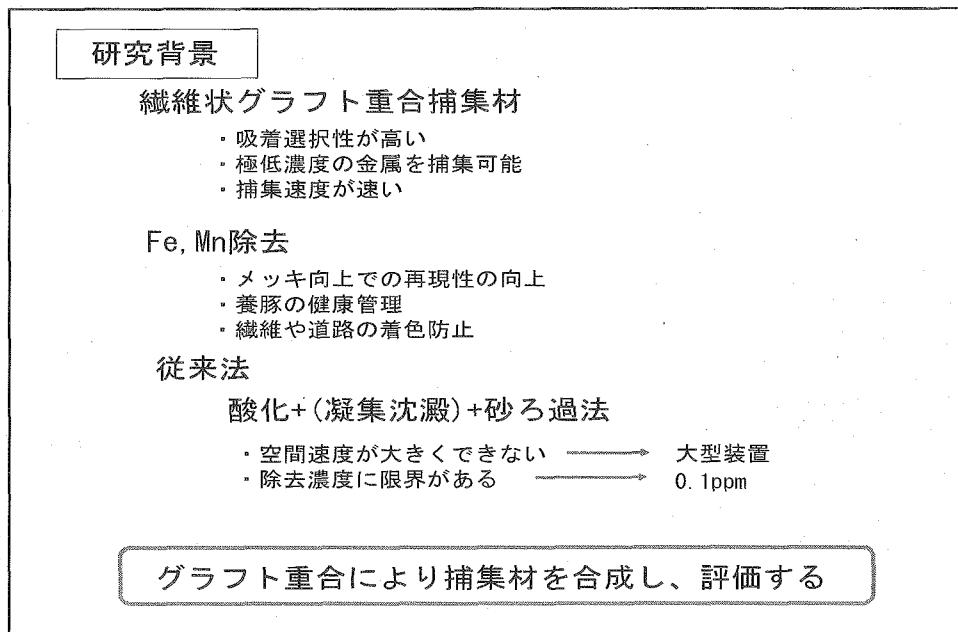
R. Kuroda, Y. Hama, H. Kawai, M. Kobayashi, F. Nagasawa, K. Maeda, N. Kudo,
T. Kuribayashi, D. Ueyama, M. Kawaguchi, K. Hizume, K. Sakaue, T. Hirose:
Advanced Research Institute for Science & Engineering, Waseda University
S. Kashiwagi: *Osaka University*, H. Hayano, J. Urakawa: *KEK*, K. Ushida: *RIKEN*
X. J. Wang: *Brook Haven National Lab.*

環境分野に応用する電子加速器—超小型電子ビーム発生装置とその応用—

- (南波) 電子加速器から発生する電子の量は。
- (鷲尾) 250pC である。現在、1nC を目指している。そして、生体試料に照射し、生体内の様子などを分析したい。
- (水野) 電子放出源は何を使っているか。
- (鷲尾) 銅のカソードを使っている。これは、半永久的に使える。Mg のカソードを使うと 5 倍の電流値を出すことが出来るが、寿命が 1 年ぐらいしか持たない。KEK では、Cs テルライドを用いていて、寿命は 1 ヶ月、但し、1000 倍の電流値を出すことが出来、これは、量子効率で約 2% である。
- (小嶋) この X 線の照射野は。
- (鷲尾) 200 μm 四方であるが、cm オーダーまで広げることが出来る。パルスは、8mm 四方である。最初に絞ったビームを出すことが出来ればあとは照射野を広げるのはそれほど難しくない。
- (広田) X 線の最大エネルギーは 450eV なのか。
- (鷲尾) 装置のスペックとして、500eV まで出せる。しかし、O は測りたくないでの、450eV しか出さない。
- (小嶋) このパルスの繰り返し数は。
- (鷲尾) 25Hz である。1kHz までは作ることが出来る。全部で一億円しかかけていないので、そこまでの繰り返し数は出せない。
- (小嶋) VOC の処理を考えると、既存法が年間数百万円だが、この応用ではペイするのか。
- (鷲尾) ベーシックな研究がしたいのでその点については、考慮しない。金額が高くなる一番の理由は、レーザーである。しかし、この装置は、レーザーを出しつぱなしに出来るのでそれは便利である。
- (小嶋) メーカーが作ることは出来るのか。
- (鷲尾) 当研究室の学生なら作ることが出来る。
- (水野) 低エネルギーの研究は大事なので、原研でもぜひ購入されては。
- (鷲尾) 1 台所有していろいろな研究に応用できれば有効であると思う。

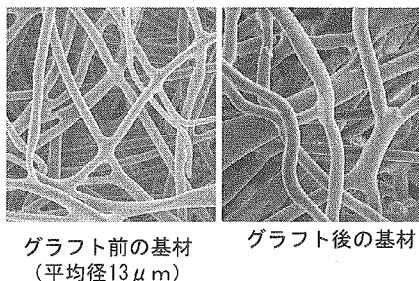
7.3.5 排水中重金属の補集技術開発の進捗

--- グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発 ---
 (日本原子力研究所 高崎研究所 環境機能材料研究グループ 玉田正男)



合成した捕集材の特徴

グラフト反応前後の
繊維径の相違



グラフト前の基材
(平均径13 μm)

グラフト後の基材

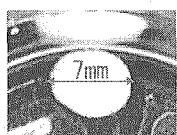
**キレート基と
金属吸収選択性**

官能基	選択性
イミノジ酢酸型 $-N < \begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix}$	$Hg^{2+} > Cu^{2+} > UO_2^{2+} > Pb^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+}$ $> Cr^{3+} > Ni^{2+} > Zn^{2+} > Ag^{+} > Co^{2+} > Cd^{2+}$ $> Fe^{2+} > Mn^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+}$ $> Na^+$

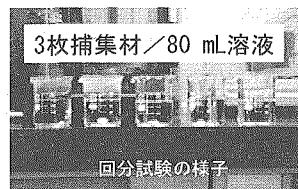
グラフト重合捕集材によるFe、Mn除去（回分試験）

回分試験で用いた試料 (mg/L)

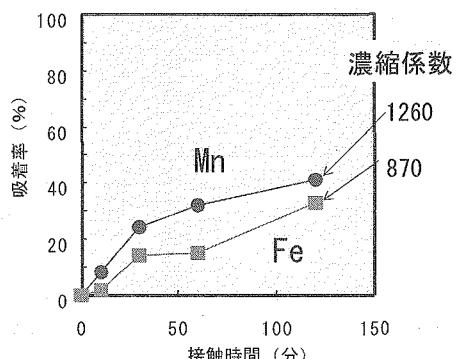
	Mn	Fe
濃度	1.0	1.0



捕集材



回分試験の様子



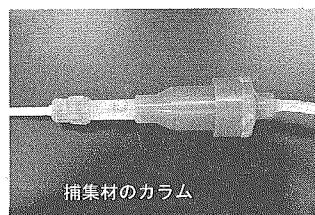
回分試験でのFe, Mn共存下における各金属イオンの吸着率

Fe, Mnの共存下ではMnの方が吸着速度が速い

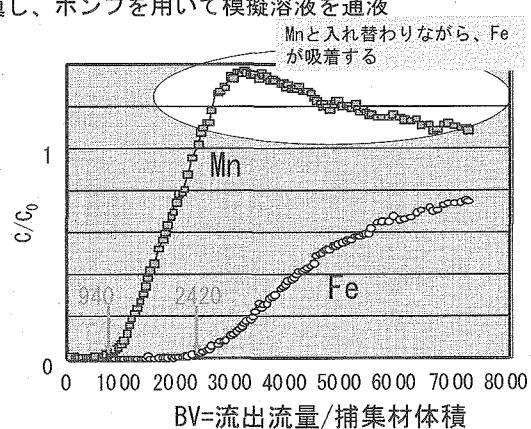
Fe, Mn 連続吸着試験

ホルダーに不織布を充填し、ポンプを用いて模擬溶液を通液

捕集材 1.66mol/kg	0.192ml (3枚, 50mg) (直径 7 mm、高さ 5mm)
通液速度 (空間速度)	0.32ml/min (SV=99.8)
金属濃度 [mg/L]	Mn 0.71 Fe 2.31



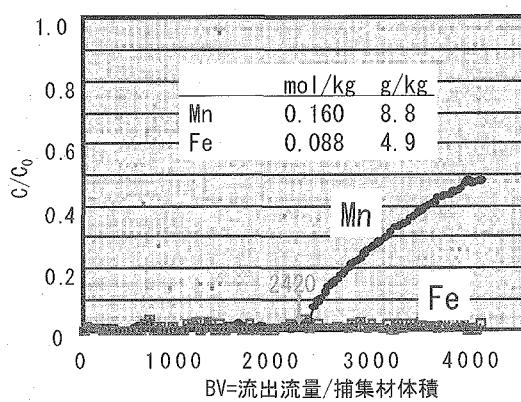
捕集材のカラム



	mol/kg	g/kg
Mn	0.050	2.8
Fe	0.42	23

地下水によるFe, Mn連続吸着試験

捕集材 1.66mol/kg	0.077ml (1枚) 直径 7 mm 高さ 2mm)
通液速度 (空間速度)	3mL/min (SV=2340)
金属濃度 [mg/L]	Mn 0.775 Fe 0.245



空間速度が2300程度でも使用可能

まとめ

放射線グラフト重合法により、イミノニ酢酸型捕集材を合成し、**Fe·Mn**の吸着特性を評価した。

- ・吸着は**Mn**の方が早いが、**Fe**の方が選択性が高いため、**Fe**は**Mn**と置換しながら吸着される。
(**Fe·Mn**の組成比により吸着容量が変化する。)
- ・空間速度が**2300**程度でも、**Fe·Mn**の除去が可能。
- ・処理後の地下水では、**Fe·Mn**は検出されない。

排水中重金属の捕集技術開発の進捗—グラフト重合不織布による水中の鉄・マンガンの吸着除去法の開発—

(水野) この纖維は、繰り返して使えるのか。

(玉田) 塩酸で再生させると何度も使うことが出来る。

(水野) コスト的には。

(玉田) 1枚の纖維を50~100回使用するとコスト的に合うが、10回ぐらいで劣化してしまう。

(小嶋) 浮遊粒子中の金属も捕集することは出来るのか。

(玉田) この纖維は、液相のものの方が捕集しやすい。

(小嶋) プロセスでは、浮遊粒子中の重金属と液体中の重金属は、別々の方法で取るのか。

(玉田) 別のプロセスを併用したほうが良い。

(島倉) 「キレート基の金属吸着選択性」の表があつたが、選択性が大きいほうが吸着されやすい。

(玉田) そうである。

(小嶋) 價数の影響は。

(玉田) 價数が高いほうが吸着されやすい。

(小嶋) 濃縮して複合プロセスに持つていければと考えている。低エネルギー電子ビームの帶電化の実験を行っており、それと組み合わせることが出来ればいいと考えている。

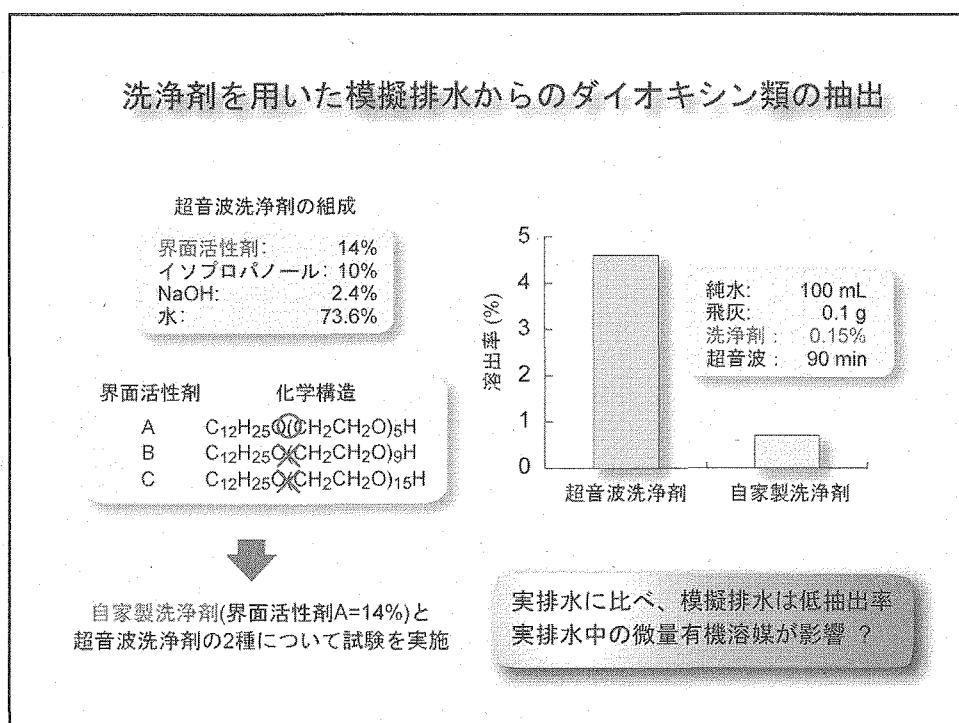
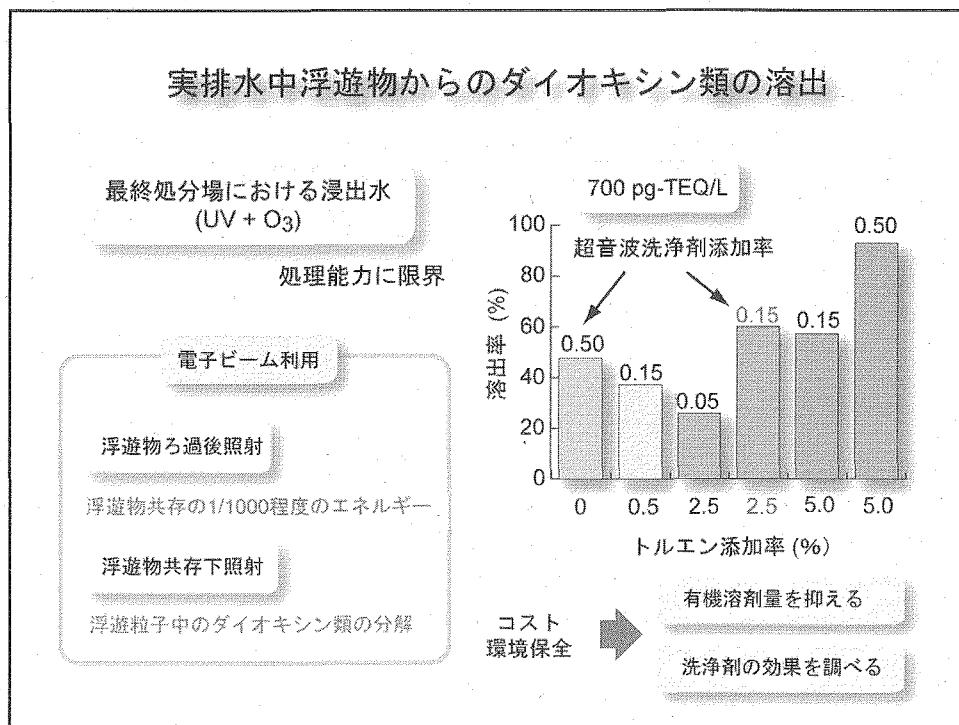
(島倉) 「キレート基と金属吸収選択性」の表にかかれていなかった金属は、官能基を変えて捕集することは可能か。

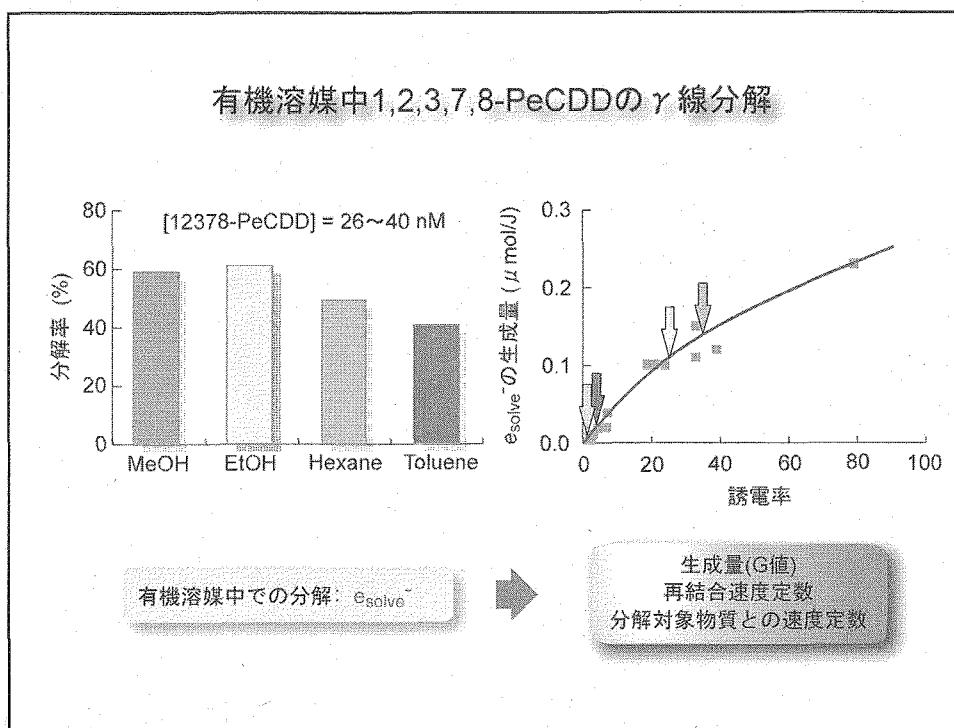
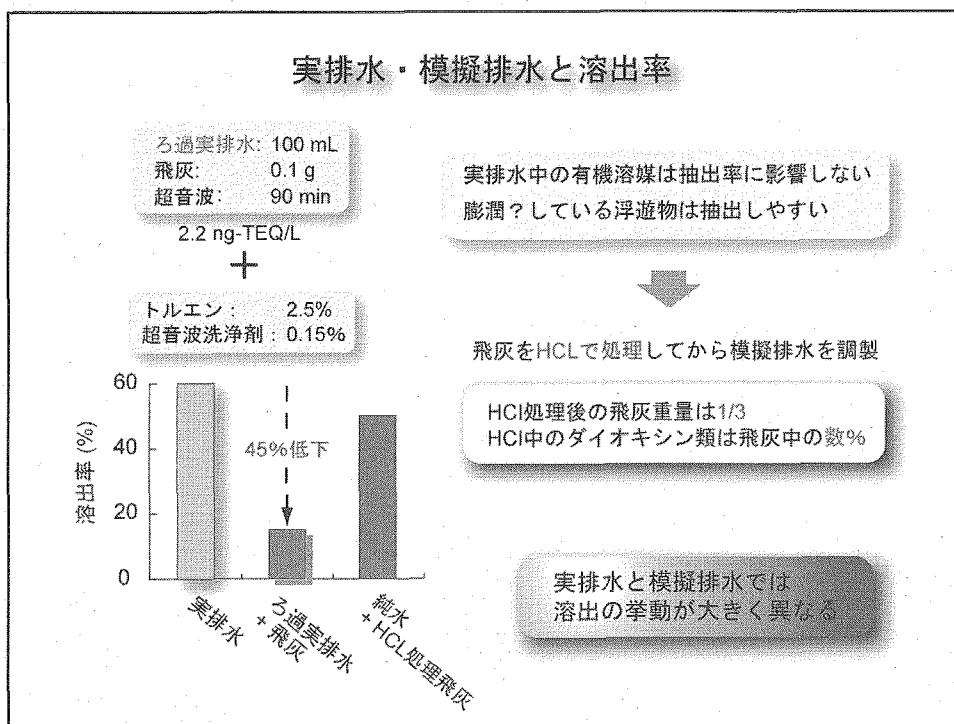
(玉田) 可能である。

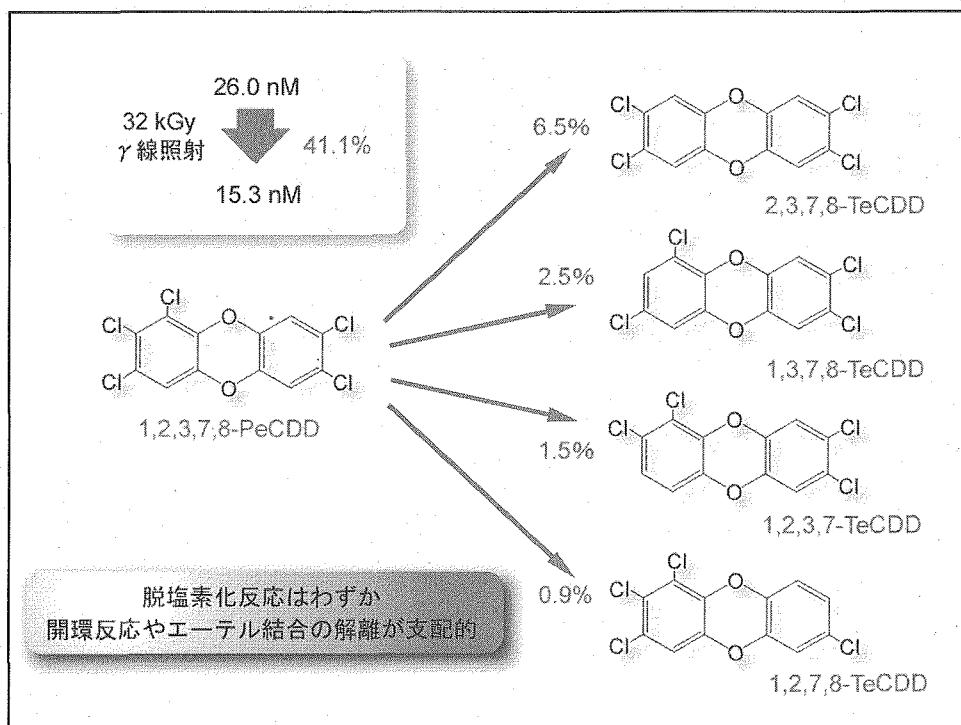
7.4 第4回専門部会

7.4.1 飛灰および排水中ダイオキシン類の分解技術の開発

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 広田耕一)







焼却残渣中ダイオキシン類分解既存法と電子ビーム法

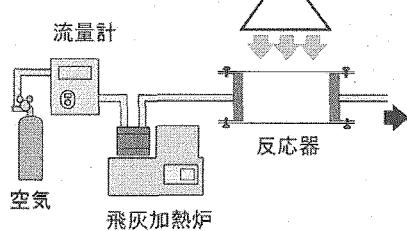
焼却灰及び飛灰の処理技術

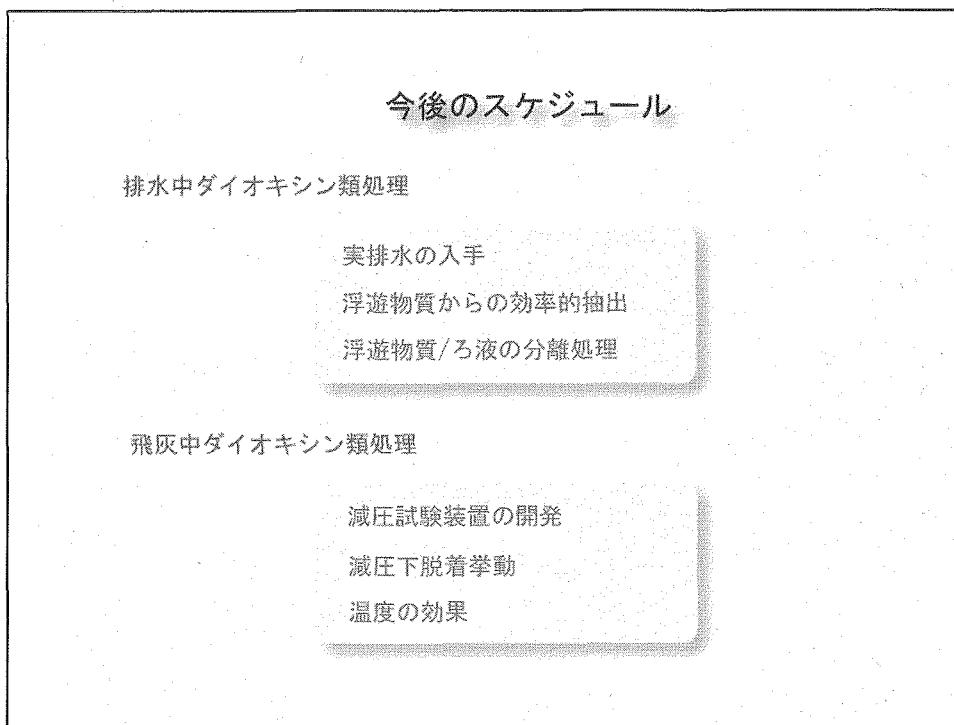
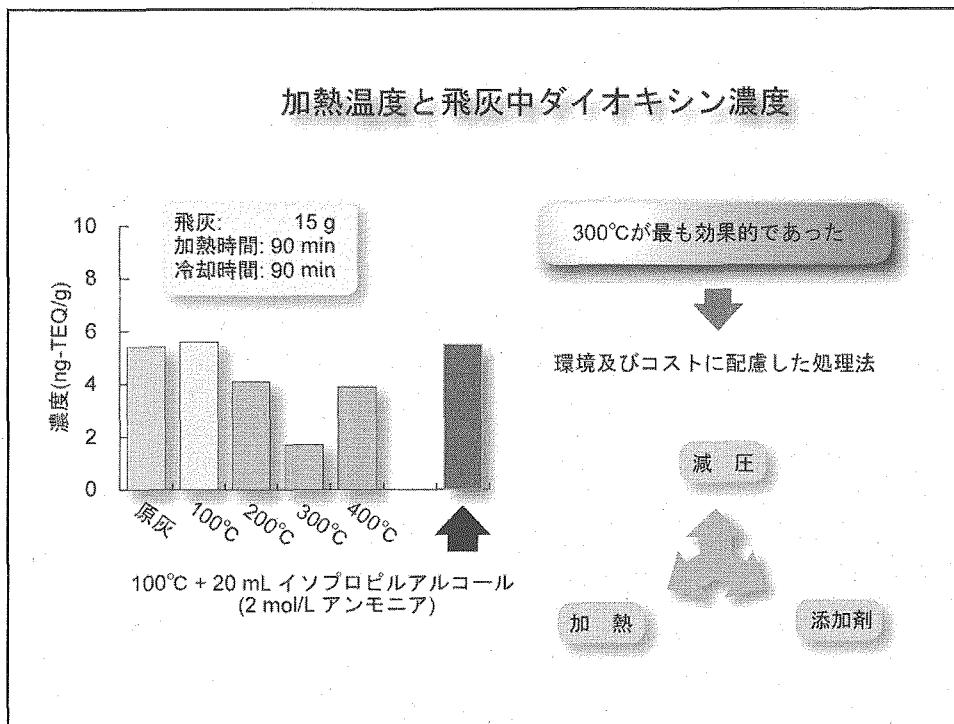
処理技術	分解	重金属	再利用	コスト
セメント固化	×	○	×	○
薬剤処理	×	○	×	○
溶融固化	○	○	△	×
加熱脱塩素法	○	×	×	△
超臨界水法	○	×	×	△

電子ビーム法の検討

飛灰への直接照射

飛灰中ダイオキシン類のガス化





飛灰及び排水中ダイオキシン類の分解技術の開発

- (丸山) 排水中ダイオキシンの分解において、実排水と模擬排水の違いは。また、どんな実排水でも高いダイオキシン抽出率が得られるのか。
- (広田) 分解挙動における実排水と模擬排水の明確な違いはわかっていないが、実排水は浮遊物が多く、浮遊物が膨潤して液体との接触面積が大きくなっているというところが、模擬排水とは違うと考えている。本当は、いくつかの実排水に対して抽出率を確かめたいと考えているが、まずは、一つの実排水を試して、今後いくつかの実排水について抽出率を調べる予定である。
- (小嶋) ここで言っている実排水とは、焼却炉解体前の除染に使われた水のことである。実排水がモデル排水と違うのは、油成分が多く濁っていて、表面に有機物の薄い膜があるというところである。実排水は共存物が多い。
- (益永) 主たる懸濁物は飛灰と考えてよい。
- (広田) 主な懸濁物は飛灰である。
- (南波) 焼却炉の除染に使われた水だとすると、実排水中に未燃炭素が多いと思われるが、実排水は、そのような点も模擬できているのか。
- (広田) 実排水は実際にゼネコンが解体を行ったときに出たものである。
- (丸山) 一回に出る除染水の量は。
- (広田) はっきりとはわからない。
- (丸山) その除染水の処理は。
- (広田) 後ほど玉田から報告させていただきます。
- (安原) 実排水と模擬排水の溶存炭素量は同じ。
- (広田) 今回はダイオキシン類のみに注目しているので、溶存炭素量は、同じではない。
- (玉田) 界面活性剤は、ノニオン系が良いのか。
- (広田) ノニオン系の活性剤は、一般に使われている。いくつかの界面活性剤を試したが、界面活性剤のみで抽出を行った場合は、全て抽出率が低かった。
- (玉田) なぜイソプロパノールを添加したのか。
- (広田) イソプロパノールは放射線の効果を促進するという論文があり添加した。
- (水野) 浮遊粒子中のダイオキシン類は、抽出して処理を行うのか、それとも粒子そのものを処理するのか。
- (広田) 粒子を分離せずに処理したいが、実際には、分離して処理する必要がある。できるだけ濾液側に移して処理したい。
- (水野) 飛灰は、溶融化が行われているが、その方法と比べてどうか。
- (広田) 溶融化は、効果が高く減容効果が大きい。ただし高価である。また、重金属除去は出来ない。
- (水野) 解体時の汚染は問題か。
- (益永) 解体待ちの焼却炉は多い。
- (安原) 解体にかかる費用が高い。環境省から補助金が出るが、環境省から出せるお金が限られている。
- (佐々木) 東京都でも問題となっている。特にヒ素については、基準がかなり厳しいため、逆に解体が進まなくなってしまっている。
- (水野) 大切な技術であると思う。

7.4.2 電子ビームを用いた揮発性有機物（VOC）の帶電粒子化による除去技術

（日本原子力研究所 高崎研究所 材料開発部 環境保全プロセス研究グループ
箱田 照幸）

緒言

これまでにベンゼン、キシレンやトリクロロエチレンなどの揮発性有機物（VOC）に汚染した工場換気ガスや、これらに汚染した水の曝気ガスを浄化するために、電子ビーム（EB）を用いた VOC の酸化分解処理技術に関する研究開発を行ってきた¹⁻³⁾。この EB を用いた照射技術は、VOC を含む空気に EB を照射し、空気成分の窒素や酸素等をイオン化、解離及び励起することにより、高濃度のフリーラジカル、イオン及び熱電子を生成させ、特に反応性に富んだ OH ラジカル等のフリーラジカルにより、これらの希薄濃度の有機物を効率よく酸化分解するものである。この研究で、処理 VOC が芳香族有機物の場合には、分解生成物として有機酸等のガス状有機物の他に粒子状の有機物（粒子、あるいはエアロゾル）が生成すること^{1,2)}、またこの粒子の平均粒径は 100 nm 程度であることが明らかとなった³⁾。さらに、この粒子の FT-IR による分析結果から、粒子中には人体に有害なニトロ基を有した有機物が含まれている可能性があることから³⁾、汚染空気を浄化するためには集塵器等により空气中から粒子の除去、あるいはフリーラジカルによる酸化分解により粒子を二酸化炭素まで酸化分解する必要がある。

そこで当研究グループでは、この粒子の酸化分解処理技術の開発を進めるとともに、これまで EB 照射技術において有機物の分解反応等に用いられなかったイオンやイオンクラスター等のイオン種に注目して、これらを利用した芳香族有機物由来の粒子の集塵技術を開発することを目指した。EB 技術は、真空中で電子を加速し大気圧空气中に電子を入射させるため、大気圧空气中に高電場を付与して電子を発生させる放電技術に比べて、電子親和力の高い成分が汚染空气中に存在していても、ほぼ一定のエネルギーを汚染空気付与することができる。また放電場での電子の最大エネルギーが窒素や酸素のイオン化エネルギー程度であるのに対して、EB 照射場の電子の平均エネルギーはそれより十分高いことから、EB 照射場では付与エネルギーに対するイオン生成率が大きくなる⁴⁾。したがって、EB 照射場は高濃度イオン発生源として、また照射場にイオン種に影響を与える高電場や温度上昇が無視できる程度であることから、大気圧室温空气中でのイオンクラスター等の帶電ナノ粒子の生成や、この粒子から生じる二次粒子の生成過程の観察にも適した反応系であると考えられる。

しかしながら、市販の 100~300 keV の EB 発生器は、照射に伴って生じる制動 X 線を遮蔽するために照射部全体が数 cm の鉛で覆われており、また漏洩 X 線を低減するためにガス流通配管を直線的に設置できない。そのため、実験室規模での試料空気の流通条件下では照射空気の分析には照射から 1~2 s の経過後であり、拡散速度の大きい帶電ナノ粒子が配管壁に付着したり中和反応過程で消滅したりしやすく、観測値が必ずしも照射場の個数濃度を反映していない可能性がある。そこで、制動 X 線の発生の極めて少なく、また小さな範囲に照射場を限定できる数十 keV の EB 発生器の利用に着目して、この問題の解決を図った。

本研究では、連続照射が可能な数十 keV の EB 発生器を製作し、o-キシレン（以下、キシレン）を含む空気に EB を照射し、キシレンの分解率やキシレンから生成する分解生成物の

炭素収支を得るとともに、キシレンの分解生成物由来の粒子の帶電率や正負それぞれの帶電粒子の個数粒径分布について調べた。

[EB 発生器の開発]

最大加速電圧が 55 kV で、最大照射電流が 0.5 mA の EB 発生器を製作した。本発生器は、EB 発生管、発生管内を $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa 程度の真空に維持するための真空排気装置、高電圧電源及び制御装置からなる（図 1 参照）。制御装置内のタッチパネルにより、真空排気装置の ON/OFF、及び加速電圧や照射電流の制御を行うことができる。

EB 発生管は、真空状態に保った筒状のパイレックス製の直径約 40 mm のガラスに水冷方式の照射窓（チタン製、厚さ $2 \mu m$ を取り付けたものである。このガラス管の中央に設置した熱電子発生用のフィラメントを数百度まで加熱した状態で、-50 kV の電圧を印加して生じた電子を加速し、接地された照射窓を通じて電子を大気中に取り出すことができる。また、フィラメント近傍のメッシュ状のグリッド電圧を制御することにより、短時間での照射電流の制御を可能とした。

さらに、モンテカルロ電子輸送コードの一つである EGS4-SPG コード⁵⁾により、加速電圧 50 kV で本 EB 発生器の照射窓から大気空气中に取り出された電子のエネルギー付与分布について調べた。この結果の一つとして、電子の飛跡を図 2 に示す。

[実験]

加速電圧が 50 kV の電子のエネルギー付与分布を考慮し、試料空気の出入口を有した直径 40 mm で高さ 30 mm（内寸）のステンレス製のカップ状容器を照射容器として用いた。この容器の開口部を、EB 発生器管の照射窓部分を覆うように接合させ、この容器に 10 L/min の試料空気を流通させた。試料空気として、ガス化させたキシレン及び水分を高純度窒素ガスや高純度酸素で希釈し、初期濃度が 10 及び 30 ppmv のキシレンを含みかつ 5000 ppmv の水分を含む空気をそれぞれ調製した。この空気流通条件での空気の平均吸収線量は、同流量の純酸素を流通させた際に生じるオゾン濃度 ($G(O_3) = 6.3$ ⁶⁾) から計算して求めた結果、0.1 mA の照射電流に対して約 10~15 kGy の吸収線量を付与できることが分かった。

また、空気中のキシレン濃度をガスクロマトグラフ（FID 検出器付）測定し、また CO₂ 及び CO の濃度はそれぞれ専用の分析計で測定した。さらに、正負それぞれの帶電粒子は、帶電源を有しない微分型静電分級器（DMA）及びファラデーカップ電流計（FCE）システムで分析し、中性も含めた粒子の全個数濃度は照射空気を希釈した後に Electrical Low Pressure Impactor (ELPI、計測粒径 > 33 nm) を用いて測定した。さらに全粒子に対する帶電粒子の収率は、照射空気を図 3 に示すような電圧を印加できる二重円筒容器内（帶電粒子捕集容器）を通過させた後に、希釈器及び ELPI に導き、電圧 ON/OFF での全粒子個数濃度変化から帶電粒子の収率を求めた。この帶電粒子捕集容器では、1 kV の電圧（電場強度：約 1 kV/cm）を印加した条件で、10 L/min の空気中の最大粒径が 500 nm の帶電粒子を電極上に捕集することができた。また、これらの分析とは別配管で、照射空気の一部を疎水性フィルターに通過させた後に 0.01M の水酸化ナトリウム水溶液に通ずることにより、粒子及び CO₂ 及び CO 以外のガス状生成物の収率を併せて調べた。

[結果及び考察]

吸収線量に対する濃度変化及び物質収支

初期濃度が 10 及び 30ppmv のキシレンを含む空気に EB 照射を行ったときの、吸収線量に対するキシレンの濃度変化（分解曲線）を図 4 に示す。そちらの初期濃度でも、低線量域では濃度減少の傾きが大きく、また高線量域では傾きが小さくなる傾向がある。これは、キシレンが分解されてキシレン濃度が減少すると、活性種がキシレン由来の分解生成物とも反応することに起因していると考えられる。そこで、分解生成物の炭素収支を調べた。

結果の一例として、30ppmv の初期濃度において、2、5.5、及び 10.3 kGy の吸収線量でキシレン由来の分解生成物の炭素収支を調べた。但し、照射容器及びフィルターまでの配管内に付着した物質は残渣（Residues）として評価した。

未分解のキシレン、粒子、 CO_2 や CO を含めたガス状物質の炭素量の総和は、照射容器に流通させたキシレン濃度から計算した炭素量に対して 96~102% であることから、ほぼ全ての分析生成物の回収及び分析を行うことができた。この結果を基に、分解したキシレンに対する分解生成物の炭素収支を求めた。（図 5 参照）残渣の炭素量は 2~3% と非常に小さな値であり、照射場から分析装置までの配管を短くしたことにより可能となったと考えられる。傾向としては、線量によらず粒子や CO_2 や CO 以外のガス状生成物の収率はほぼ一定であり、分解生成物の 65~68% が粒子及び 16~17% が CO_2 や CO 以外のガス状物質であることが分かった。したがって、粒子及びガス状生成物がさらに酸化分解され CO_2 や CO が生成していると考えられる。

帶電粒子の個数粒径分布及び全粒子個数濃度

初期濃度 10 及び 30ppmv のキシレンを含む空気に、2.5~9.8kGy の吸収線量で照射を行い、粒径範囲が 9~74 nm の正及び負の帶電粒子の個数濃度を調べた。その結果、いずれの初期濃度及び吸収線量でも、常に正及び負で同個数濃度の帶電粒子が生成し、線量の増加に伴って個数濃度が増加した。結果の一例として、2.5 及び 5.8 kGy の線量における結果を図 6 に示す。線量が大きくなるにつれ帶電粒子の平均粒径が大きくなる傾向があり、特に初期濃度が 30ppmv の場合ではこの傾向が顕著となる（初期濃度 10ppmv の場合では 10%、30ppmv の場合では 15%）したがって、高線量条件下では帶電粒子や中性粒子が高密度に生成し、この結果、帶電粒子同士や帶電粒子と中性粒子との結合が促進され、帶電粒子の平均粒径が大きくなつたと考えられる。そこで、処理対象有機物の濃度が高い場合において帶電粒子の捕集率を向上させるためには、照射後から短時間の捕集が有効であると考えられる。

次に、初期濃度が 10 及び 30ppmv のキシレンを含む空気に吸収線量が 2.5~9.8 kGy の範囲で EB 照射を行い、帶電粒子捕集容器の電圧 (+1 kV) を OFF/ON させて照射空気中の全粒子個数濃度を ELPI で測定した。この結果、いずれの初期濃度及び吸収線量においても、電圧 OFF 時の粒子の個数濃度に対して電圧 ON 時の個数濃度が 50% にまで減少した。結果の一例として、初期濃度 10ppmv の場合で、2.5 及び 5.8 kGy の吸収線量を照射した際に帶電粒子捕集容器内の電極に電圧を ON/OFF したときの結果を図 7 に示す。

以上のことから、全粒子に対する帶電粒子の収率は 50% であることが分かった。上述した

ように、炭素換算での分解したキシレンに対する全粒子収率は 65~68%であることから、照射後の電場による帶電粒子の捕集・除去により、分解したキシレンの 33~34%が除去されることが分かった。

[まとめ]

高濃度イオン発生源として、大気圧室温空气中での帶電ナノ粒子の生成や、この粒子から生じる二次粒子の生成過程の観察に適した数十 keV の EB 発生器を製作した。照射場から分析装置までの配管距離が短くなったことにより、100~300 keV の EB 発生器の利用では困難であった、不安定な水のイオンクラスターや粒子の帶電状態の分析が可能となり、その結果、EB 照射場での粒子の帶電現象について有用な知見が得られた。具体的には、初期濃度が 10 ~30ppmv のキシレン含有空気に 2.5~9.8 kGy の吸収線量で照射を行うと、分解生成物の 65 ~68%が粒子として生成し、この約 50%が正及び負に帶電していることが分かった。したがって、照射後に電場等による集塵を行うことにより分解生成物の 33~34%を捕集・除去できることが分かった。今後、帶電及び中性の全粒子に対する帶電粒子の収率を増加させるためには、イオン等や既に帶電した粒子間の中和反応を抑制する必要がある。このために、EB 照射場に電場を付与し、正負どちらか一方の電荷状態のみの状態、すなわち単極イオン存在場を形成させ、帶電粒子の単極帶電率や中性粒子の帶電率の向上を目指し、さらに照射及び帶電粒子の集塵を複数段で繰り返すことにより、選択的に対象有機物を帶電粒子させて除去できる技術の開発を行って行く予定である。さらに、上記 EB 発生器についても、適切な線量評価技術を開発するとともに、さらに照射電流値の安定性などの向上を図り、分析装置など新たな利用分野を開拓してゆきたい。

なお、本 EB 発生器の開発及び性能評価は、岩崎電気株式会社との共同研究の一環として行ったものである。

参考文献

1. C. Wu, T. Hakoda, K. Hirota, and S. Hashimoto, J. Aerosol Res., Jpn., 12, 115 (1997).
2. T. Hakoda, M. Yang, K. Hirota, and S. Hashimoto, J. Adv. Oxid. Technol., 3, 79 (1998).
3. K. Hirota, T. Hakoda, H. Arai, and S. Hashimoto, Radiat. Phys. Chem., 57, 63 (2000).
4. M. Burton and K. Funabashi, "Chemical Reactions in Electrical Discharges", B. D. Blaustein, American Chemical Society, Washington (1969), pp. 140-155.
5. W. R. Nelson, H. Hirayama, and D. W. O. Rogers, SLAC Report, 265 (1985).
6. H. Namba, O. Tokunaga, and N. Suzuki, Appl. Radiat. Isot., 40, 53 (1989).

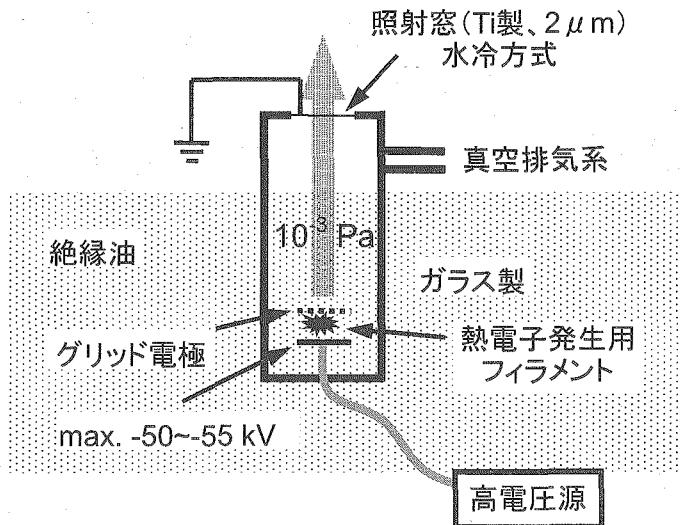


図 1 EB 発生器の概略

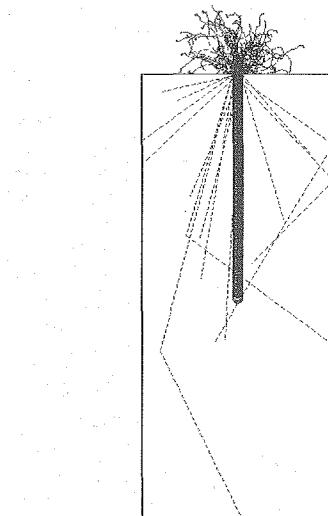


図 2 EGS4-SPG コードで計算した電子の飛跡

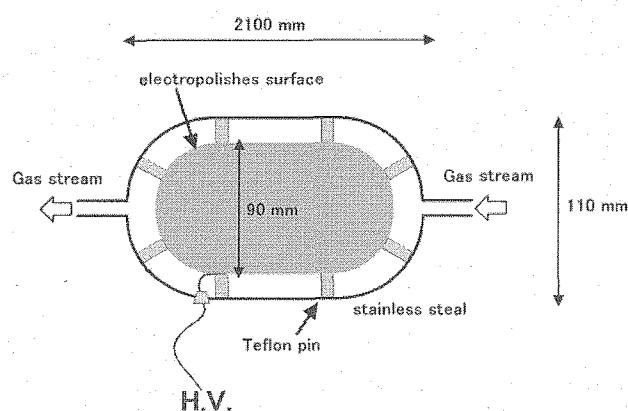


図 3 帯電エアロゾル捕集容器

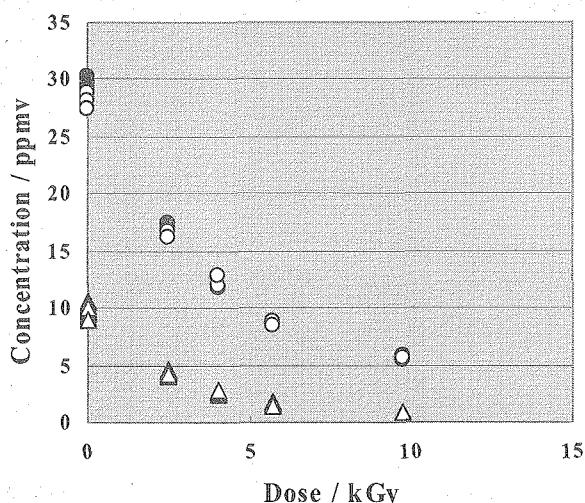


図 4 吸收線量に対するキシレン濃度

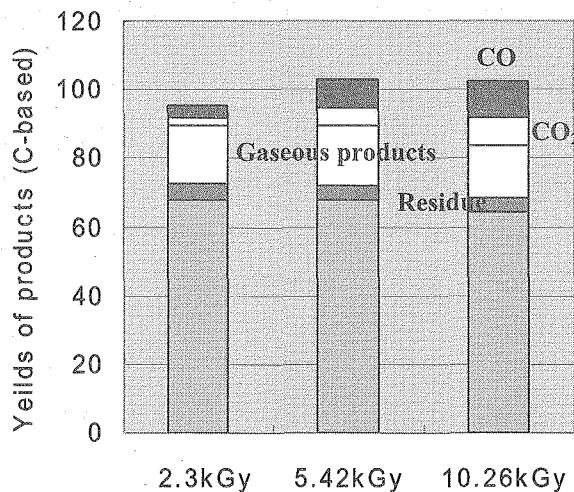


図 5 初期濃度 30ppmv のキシレン由來の分解生成物の収率

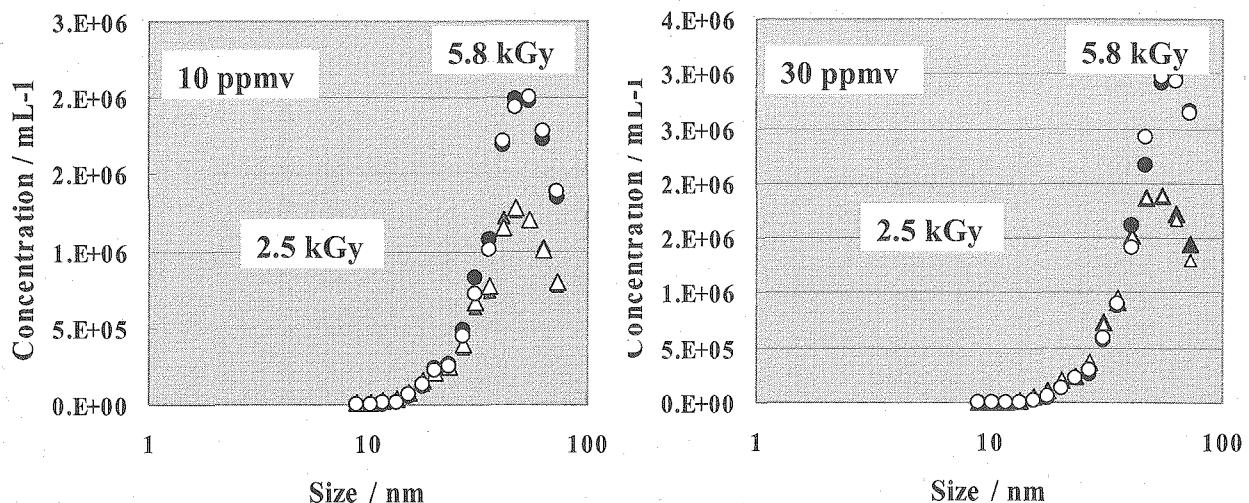


図 6 初期濃度 10 、 30ppmv のキシレン含有照射空気中の帯電エアロゾルの個数粒径分布
 ●、▲：正帯電、○、△：負帯電

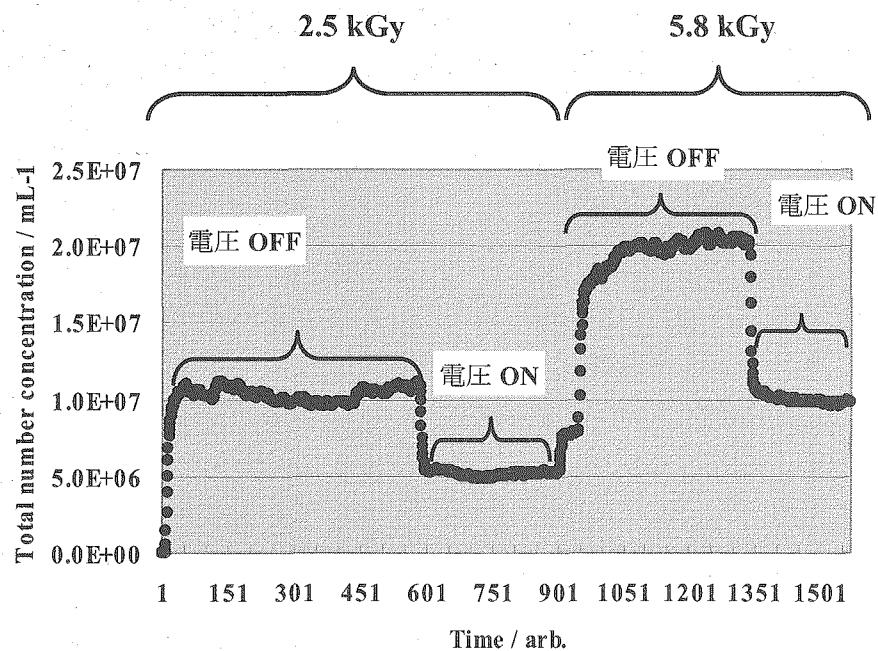


図 7 帯電粒子捕集容器内の電極電圧 ON/OFF での容器下流空気中の粒子個数濃度
 (初期濃度 10ppmv のキシレン含有照射空気)

電子ビームを用いた揮発性有機物（VOC）の帶電粒子化による除去技術

- (水野) 電子ビームの基本構造は。
- (箱田) フィラメントへの電力供給という形で電子を発生させている。フィラメントの両端に -50kV 、 $-50\text{kV}+12\text{V}$ をかけている。中にフィラメントが全部で3本入っている。
- (水野) 静電電流は。
- (箱田) グリッドと同じ電位差の筒をかぶせて電子をかなり絞っている。
- (鷲尾) 正に帶電している粒子と、負に帶電している粒子は違う物質なのか。
- (箱田) 粒子の生成過程が、イオンと粒子の結合によるものか、粒子の凝集によるものかがわかつていないため、今の段階ではどちらともいえない。ただ、空気のみを照射した場合に 1nm ぐらいのイオンクラスターが生成するが、VOCを添加すると、このイオンクラスターが消えるので、このイオンクラスターが微粒子生成を誘起しているかもしれない。または、 H_3O^+ や O_2^- が核となっているかもしれないが、1つの成分が中心になって生成すると思われる。水分を除いた場合（露点 -80°C ）でも、同じイオンクラスターが生成する。水が無くてもイオンクラスター生成機構は変わらないと思う。
- (鷲尾) 0.1mA で 15kGy の照射が出来ると言っていたが、線量は、どのように測定したのか。
- (箱田) 酸素を照射することにより生成したオゾンの濃度を測定することにより、線量計測を行った。照射場の線量率分布は、実験していない。
- (南波) 照射場と計測場は、どれぐらい離れているのか。
- (箱田) 時間的には、照射容器中のガス滞留時間が0.3秒、配管のガス通過時間が0.1秒である。距離的には、 50cm 程度である。
- (南波) 粒径が小さい場合は、粒子がブラウン運動していると思われる。粒径が同じなので、粒子は安定しているのか。
- (箱田) 粒子は安定化している。そして、イオンクラスターは減っている。もっと配管の距離を伸ばしても、粒径は同じだと思われる。
- (南波) 生成する微粒子の粒径 50nm になるというのは、計算で求めるのは可能か。
- (箱田) 微粒子の生成過程が均一核生成過程か、不均一核生成過程かがこの電子ビームではわからぬため求めることは出来ないと思う。
- (南波) 粒子をチャージするという点において、放電と電子ビームの違いは。
- (箱田) 電子のエネルギーが違う。酸素や水の解離ということで考えると、放電のほうが有利。イオンの生成割合は、電子ビームにより生成した電子のほうが割合が高い。電子ビームは、窒素も解離するので窒素酸化物を生み出しやすい。
- (水野) 平衡平板電極の中に金属板を置き、片側の電極に正負を交互にかけると $+$ と $-$ のイオンを交互に取り出すことが出来る。
- (広田) VOCの照射により、 50nm の粒子が生成しているが、これは適切な大きさか。あるいは、もっと大きかったりもっと小さいほうが良い。
- (箱田) 生成する粒子の大きさは、線量によらず 50nm で決まっている。生成する粒子の大きさは、物質により違う。粒径の大きさより、回収率が大事だと考えている。

7.4.3 ダイオキシン類の環境挙動と東京都の汚染の現状

(東京都環境科学研究所 佐々木裕子)

1 はじめに

ダイオキシン類は、75種のポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン(PCDD)、135種のポリ塩化ジベンゾフラン(PCDF)、12種のコプラナーポリ塩化ビフェニル(Co-PCB)からなる化合物である。その起源は、焼却、農薬不純物、塩素漂白、過去に使用されていたPCB製品など様々なものが知られているが、強い毒性を持ち、広く環境を汚染していることから社会的関心も高い。

わが国では、1999年に「ダイオキシン類対策特別措置法」を制定し、排出基準、環境基準などを定め、焼却炉対策を中心にダイオキシン類の削減を図ってきた。2002年には、目標としていた1997年のダイオキシン類の排出量の9割削減はほぼ達成されたが、過去に排出されたダイオキシン類は、難分解性のため環境中に残留している。そこで、東京都内を対象とした調査・研究から明らかになってきた汚染の現状や、ダイオキシン類の環境中の挙動について報告する。

2. 東京都の現状

(1) 大気圏

図1には当所で連続採取した環境大気の各月と年間の平均濃度、及び東京都における大気へのダイオキシン類排出量の推移を示した。

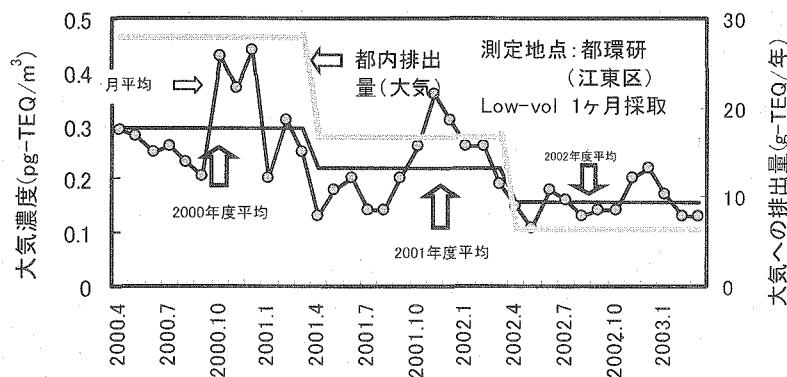


図1 大気中ダイオキシン類濃度と大気への排出量推移

都内のダイオキシン類の年間排出量は1998年の62.3g-TEQから2002年には6.59g-TEQまで減少しているが、その99%は大気への排出と推計されている。大気のダイオキシン類濃度の低下傾向は、この排出量の減少の反映と推定される。さらに、燃焼時には微小な粒子の発生が知られるが、ダイオキシン類に関しても大気中の粒径 $2.1\mu\text{m}$ 以下の微小粒子及びガス態のPCDD/PCDF異性体の組成比は、 $2.1\mu\text{m}$ 以上の粗大粒子に比べ、一般廃棄物焼却炉の燃焼排ガスに極めて類似していた(図2)。この点からも、燃焼が大気中ダイオキシン類の主な汚染原因であり、焼却炉対策の効果が大気濃度の低下傾向として表れたと考えられる。一方、大気濃度(TEQ)の5~10%を占めるCo-PCBに関しては、異性体組成が燃焼よりPCB製品組成に類似し、燃焼の寄与が少ないと推定された。

* ダイオキシン類の同族体: 塩素数を表す頭文字と数字で、Co-PCBの異性体はIUPAC番号で表記

* TEQ(毒性等量): 最も毒性の強い2,3,7,8-T₄CDDの毒性に換算した量

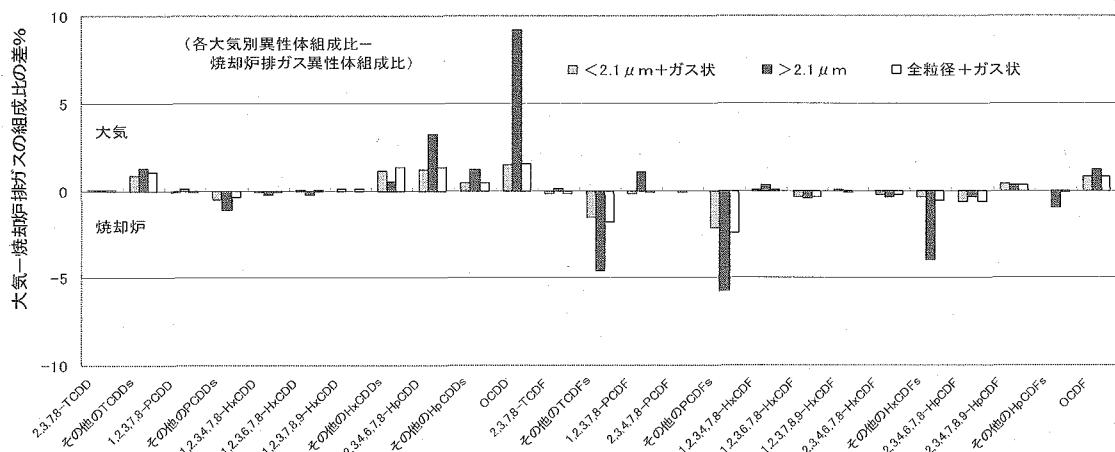


図2 形態別の大気と一般廃棄物焼却炉排ガスとのダイオキシン類の異性体組成比較

次に、大気中のダイオキシン類のガス・粒子の存在形態と気温との関係を、図 3-1、3-2 に示した。ダイオキシン類は、塩素数が少ないほど、気温が上がるほどガス態の割合が増加する傾向が得られ、同じ塩素数では Co-PCB の方が PCDD/PCDF よりガス態の割合が高いことが分かった。また、異性体間でもガス・粒子分配が異なり、塩素数だけでなく、塩素置換位置がガス・粒子の存在形態に影響することが明らかとなった。

大気圏から水圈・土壤圏への移行経路として降下ばいじんや沈着が知られている。しかし、都内4地点、年4回のダイオキシン類降下量調査では、都心や山間部の平均降下量は最大でも2.6倍と大きな違いは認められなかった。降下量のうち湿性(降雨時)と乾性(晴天時)の内訳では、単位時間当たりで見ると湿性降下量が多いが、調査期間を通じると両降下量の割合はほぼ同程度であった。

季節による大気のダイオキシン類の濃度変動では、図1に見られるように秋・冬に高い傾向が見られた。一方、季節による組成変化からは気温の高い夏にCo-PCBの寄与率が増加し、ダイオキシン類は大気からの降下だけでなく、土壤などから大気への揮散もあると推定された。

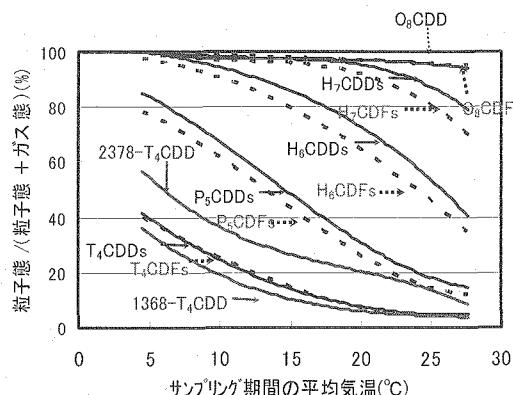
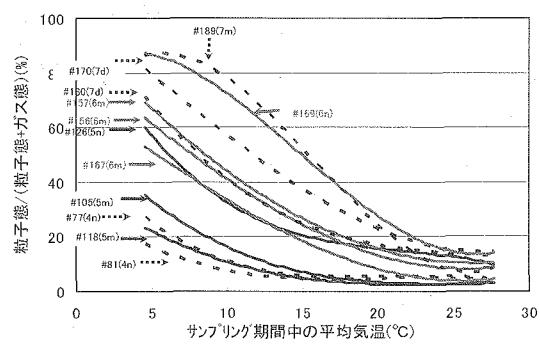


図3-1 PCDD/Fの同族体別の気温と
ガス・粒子分配(Low-vol)の3次近似曲線



n=non, m=mono, d=di 例) (4n)は4塩化物のnon-ortho体
 n=non, m=mono, d=di 例) (4n)は4塩化物のnon-ortho体

^{注2)} #123, #114は#118とほぼ同じ ^{注3)} 3次式近似曲線

図 3-2 Co-PCB の異性体別の気温とガス粒子分配

(2) 土壌圈

東京都では1998年から毎年20~60ヶ所を選定し、土壌のモニタリングを実施している。5年間の平均値は13~29 pg-TEQ/gの範囲内で変動し、明確な低下傾向は見られていない。これは、土壌中のダイオキシン類は半減期が長く、削減効果が表れるには時間を要するためと考えられる。また、都内の汚染レベルは、2002年の全国平均3.8pg-TEQ/g(N=3300)に比べると高いが、図4に見られるように高濃度土壌は都内全域に散在し、都心に集中する傾向は見られていない。

土壌の汚染原因に関しては、各地点のダイオキシン類濃度(TEQ)と焼却との関連が指摘されている異性体の2,3,4,7,8-P₅CDF、Co-PCBの#169、#126の間にかなり相関が見られた。大気降下物は燃焼系の組成を示し、汚染源のひとつと考えられる。しかし、測定点毎の濃度の違いに比べ都内の降下量に地域差が少ないとから、焼却灰、野焼き（焚き火）などの関与も推測される。

また、環境省の2000年の調査で、全国の土壌のCo-PCBの寄与率は平均7.7%と報告されているが、同年の都内のCo-PCBの寄与率は平均で11%とやや高く、なかには43%という地点も存在した。このCo-PCB組成がほとんどPCB製品由来を示唆していることから、都内各地で熱媒体などのPCB製品の土壤への漏出があったと推定される。さらに、都内の工場跡地のなかには、PCB製品の漏洩により土壤の環境基準(1000pg-TEQ/g)を超過している地域も発見されている。そのため、トランス、コンデンサー、熱媒体などのPCB製品は、都内土壌の重要な汚染原因にひとつと考えられる。

一方、水田を中心に過去に使用された除草剤のペンタクロロフェノール(PCP)やクロロニトロフェン(CNP)由来のダイオキシン類汚染が全国で報告されている。しかし、都内土壌は水田面積もわずかであり、農用地調査からも農薬由来の汚染が見られた地点は少なかった。

現在、東京都は環境基準を超過した土壌の修復計画を進めているが、土壌はいったん汚染されると修復には多大なコストがかかる。さらに、土壌汚染は大気への巻き上げや揮散、雨による水圈への流入といった二次汚染源となるおそれがある。排ガス対策や焼却灰の管理が進み、焼却関連で土壌汚染が進行する可能性は低いが、引き続きPCB製品の漏洩などの土壌汚染防止に努めていく必要がある。

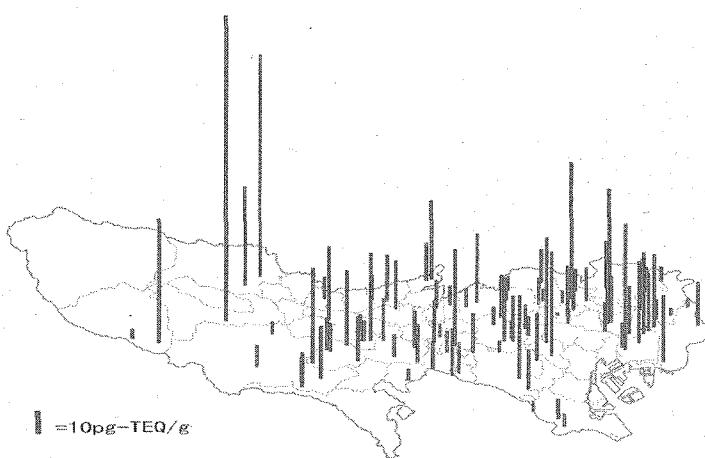


図4 都内土壌のダイオキシン類濃度(TEQ)分布
(1999-2001年モニタリング結果)

(3) 水圏

都内の河川と内湾は1988年からモニタリングが行われてきた。Co-PCBのダイオキシン類への追加、分析技術の向上などから、測定結果を一概に比較できないが明確な経年変動などは見られていない。また、全国的には、都内の底質のダイオキシン類の汚染レベルはやや高い傾向にあった。

水中のダイオキシン類の存在形態の検討からは、90%以上が懸濁物質に吸着して存在していた。さらに、水質と底質の組成には類似性が認められ、下流域や内湾の底質濃度が概ね高くなることから、ダイオキシン類は内陸部から懸濁物質とともに輸送され、下流域に堆積していると推察される。

水圏のダイオキシン類の汚染源としては、焼却やPCB製品の影響に加え、PCPやCNP由来の報告が多い。都内の河川、内湾の場合も、CNP不純物として知られる1,3,6,8-、1,3,7,9-T₄CDDやPCP不純物と指摘されているO₈CDD、1,2,3,4,6,8,9-H₇CDFなどの異性体が、焼却由来から推定されるよりはるかに高い比率で検出され、農薬の影響が示唆された。都内土壤と異なり水圏で農薬由来のダイオキシン類汚染が見られた原因は、都内河川の多くが広く首都圏を集水域としているためと考えられる。

都内の高濃度汚染の例としては、東京湾に近い運河部の底質から環境基準(150pg-TEQ/g)を超えるダイオキシン類が検出された。組成からは、PCB製品の流入を示唆する高濃度のCo-PCBに加え、1,2,7,8-と2,3,7,8-T₄CDFが際立って高い典型的な塩素漂白パターンが見出された(図5)。漂白由来のダイオキシン類は1980年代に問題となり、既に対策が行われているだけでなく、同地域は下水道が完備している。現在、最終的な処理対策に向け詳細な調査を進めているが、周辺に漂白関連の事業所も見あたらないため、かなり以前に塩素漂白の廃液/廃棄物の投棄または流入があった可能性がある。

また、多摩川、隅田川、江戸川などの大河川が流入している都内湾において、底質柱状試料を採取し、年代別の堆積状況を検討した。図6に示したように、1900年以前の底質からも微量であるがダイオキシン類、PCBが検出されたが、1950年代に濃度レベルが急激に上昇し、1970年代に最大となり、その後緩やかな低下傾向を示している。

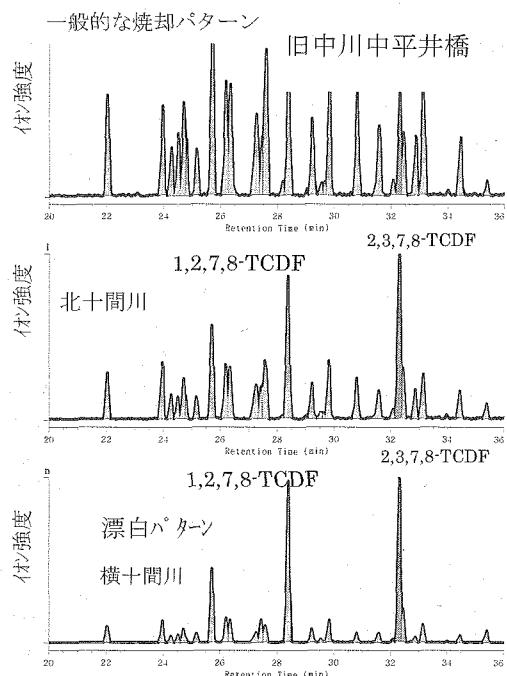


図5 河川底質のT₄CDFのクロマトグラム

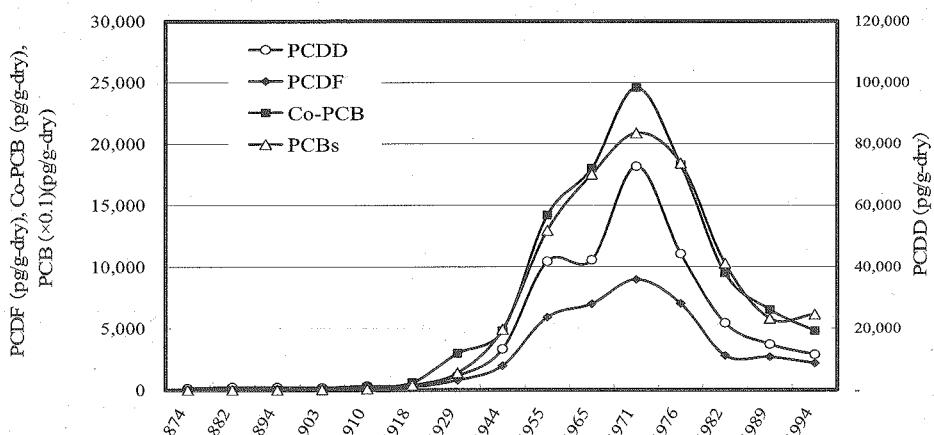


図6 東京湾底質コアのダイオキシン類及びPCBの濃度推移

PCDD/PCDFについては、年代の古い底質は燃焼排ガスの組成に近いが、1960～70年頃に燃焼に加え、PCPの影響が強く見られた。また、PCPの使用禁止に伴ってCNPが使われた1980年代にはCNPに特徴的な1,3,6,8-、1,3,7,9-T₄CDDが最高濃度を示した。農薬の使用状況の変化を組成からも確認できたが、表層の底質に依然として農薬の影響が見られることから、難分解性のダイオキシン類が農用地に残留し、水圈への流入が続いていると考えられる。

次に、PCB、Co-PCB については、PCB 製品が使われていない年代の底質からも PCB や Co-PCB が極微量検出された。これらは、堆積物中で鉛直方向に輸送された可能性があるが、PCB に対する Co-PCB の割合が高く、Co-PCB の異性体で主に燃焼に由来する#169、#126 の割合が高いため、燃焼の寄与もあると考えられる。なお、PCB や Co-PCB の濃度は、国内の PCB 製品の出荷量が最大であった 1970 年代にピーク濃度が見られ、異性体組成から PCB 製品の環境流出が汚染の主因と推定された。

(4) 生物圈

生物の汚染レベルは、生息環境の影響を受けることが知られている。そのため、生物は蓄積性を持つ微量化学物質のよい環境モニターになるが、環境省のダイオキシン類の全国調査（2000年）において、都内湾で採取された魚介類のダイオキシン類濃度（TEQ）が全国平均に比べ、約7倍高いことが報告された。

そこで、魚類（アナゴ、スズキ）、プランクトン及び生息環境としての海水、底質中のダイオキシン類、PCB の調査を行い、汚染源、汚染経路などを検討した。このうち魚類のダイオキシン類濃度は 4.5~18pg-TEQ/g-wet の範囲にあり、環境省の調査同様に都内湾の魚類の濃度レベルが全国的には見て高いことが確認された。また、魚類のダイオキシン類濃

表1 都内湾におけるダイオキシン類、PCBにおける濃縮係数

	PCDD/F総濃度		Co-PCB総濃度		PCB濃度	
	湿重量当り	脂肪重量当り	湿重量当り	脂肪重量当り	湿重量当り	脂肪重量当り
底質	7.0×10^6	—	2.8×10^5	—	3.3×105	—
プランクトン	4.6×10^3	—	1.8×10^5	—	—	—
アナゴ	2.3×10^3	1.4×10^4	1.7×10^6	1.1×10^7	1.7×10^6	1.1×10^7
スズキ	2.1×10^2	9.1×10^3	2.7×10^6	1.2×10^8	1.8×10^6	7.6×10^7

* 海水濃度を1として、算出

度(TEQ)の80%以上をCo-PCBが占め、同一魚種の全国平均と比べCo-PCBの割合が10%以上高い特徴を有していた。

Co-PCBが魚類のダイオキシン類濃度上昇に関与していることが示唆されたため、生物濃縮性の観点で各媒体のPCDD/PDDF、Co-PCB、PCBを検討した。都内湾の海水の濃度に対する底質、プランクトン、アナゴ、スズキの濃縮係数を比較すると、PCDD/PCDFに比べCo-PCBとPCBは2~3オーダー生物濃縮されやすいことが認められた(表1)。そのため、都内環境のCo-PCBの濃度レベルが全国的にみてやや高いことが食物連鎖で增幅され、都内湾の魚類のダイオキシン類濃度を高めたと推定される。

現在、東京都ではCo-PCBの主要汚染源であるPCB製品の無害化処理施設の整備計画を進めている。しかし、最終処理だけでなく、処理が終わるまでの期間もPCB製品の環境流出防止に努めていくことが、都内環境のCo-PCB汚染の低減、さらに魚介類濃度の低減のために重要と考えられる。

3 おわりに

東京都は1997年に「東京都ダイオキシン類対策取組方針」を定め、発生源対策などを進めてきた。その結果、環境大気には削減対策の効果が表れてきたが、ダイオキシン類の残留性の高さから土壤圏や水圏には明確な改善傾向が表れていない。

ダイオキシン類問題は、残留性の化学物質による環境汚染が発生すると、その修復には長い時間と膨大な労力・コストがかかることを示唆している。そのため、環境問題が顕在化してから対応するのではなく、次世代へ残す環境を考慮したライフスタイルの創造や環境対策を進めていくことが求められる。

ダイオキシン類の環境挙動と東京都の汚染の現状

(広田) 土壤中のダイオキシン類濃度は、フランと相関が高く、水圏のダイオキシン類濃度は、Co-PCB と相関が高いと言われていたが、土壤中にダイオキシン類が存在する主要な原因は焼却灰のフォールアウトなのか。

(佐々木) 土壤中のダイオキシン類は、多くは焼却灰由来と思われる。Co-PCB を調べると、焼却灰由來のものは異性体分布が焼却パターンを示し、PCB 製品由來のものは、PCB パターンを示す。ただ、過去に 570000pg/g-TEQ の土壤があり、これは、PCB 製品由来であった。昨年度も、30000pg/g-TEQ の土壤があり、これは PCB 製品由来であった。また 17000 の土壤があり、これについては、焼却灰由来であった。水圏では、PCB は PCB 製品由来が多い。

(広田) 水圏で PCB の割合が多い原因は。

(佐々木) 東京都全域で PCB の寄与は、10%ぐらいあり、夏にそれが飛散するというのが一つの原因である。また PCB の保管方法の問題もあり、熱媒体として使われていた PCB については、流出はありうると思う。

(南波) PCB が多いのを漂白剤由来と決めた原因は。

(佐々木) 誰かがスラッジを捨てたのかもしれない。原因はわからない。橋の近くは 5000pg/g-TEQ 程度ある。現在、ダイオキシン類を含むスラッジを現場で固化する実験を行っている。サンプリングする場合に、サンプリング場所は水の流れはないが、船が水を巻き上げる。

(南波) 土壤を浚渫することは出来ないのか。

(佐々木) 浚渫して土を捨てる場所が無い。

(益永) 固化は後で掘り起こせる程度の硬さにする。考え方は、河川改修時までそのまま固めておき、回収時に処理してしまうということである。しかし、処理に相当お金がかかる。今も PCB の発生源があるのかどうかが気になる。ダイオキシン類の濃度の違いにより、汚染源はわからないのか。

(佐々木) 2 箇所高いところがあり、調べてみるとその付近の建物の窓枠につかわれているシーラントの成分の 4 %が PCB であった。ほんの一時期だけ、シーラントの一部に PCB が使われていた。

7.4.4 無機材料による重金属の選択的吸着と固定

(日本原子力研究所 東海研究所 環境科学研究部 香西直文)

本研究の出発点 = 放射性廃棄物地層処分研究
放射性核種の移行に対する
鉱物のバリア機能

地層：様々な鉱物が共存

粘土鉱物、鉄鉱物、
 アルミニノケイ酸塩鉱物、
 リン酸塩鉱物、マンガン鉱物
 etc.

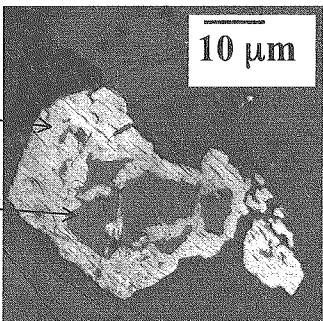
可逆的な吸着：

物理的吸着
 イオン交換など静電吸着

不可逆的な吸着：

吸着したのち他のイオンと
 容易に交換できない
 地下水に溶解しにくい

Koongaraウラン鉱床周辺地層における
 リン酸塩鉱物によるウランの吸着・鉱物化
 原研 環境安全研究部 村上等



Saleeite
 $Mg(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$

Apatite
 $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$

U一次鉱床に酸化性地下水が浸入
 溶出したU(VI)がリン酸塩鉱物に吸着
 難溶性のウラニルリン酸塩鉱物化

不可逆的な吸着では

吸着したのち溶け出にくい
 吸着選択性が高い

場合が多い

↓

このような性質を持つ吸着材を利用すると

特定元素を選択的に吸着し
 吸着材表面(内部)に安定に閉じ込める

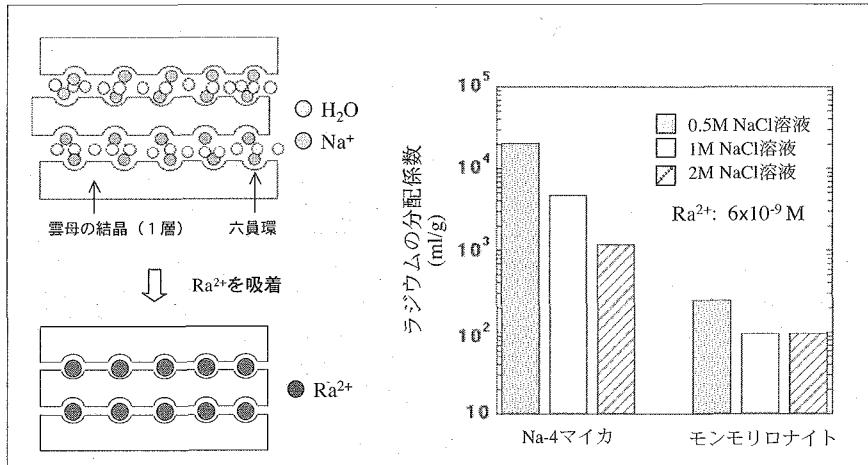
↓

“特別な安定化処理をすることなしに”
 そのまま安定に廃棄処分できる

合成雲母鉱物によるラジウムの選択的吸着・固定



価数が高く重たい陽イオンほど吸着しやすい



陰イオンの選択的吸着・固定

特定の陰イオンに対して選択的吸着性を持つとともに吸着した陰イオンを固定する性質を持つ無機材料はほとんど知られていない

金属陽イオンの(水)酸化物

例) FeO(OH)

吸着は粒子表面に限定 \Rightarrow 取り扱い・吸着性能に難点



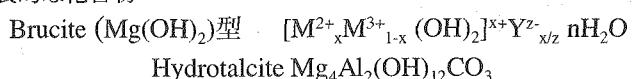
昔から存在は知られているが、性質はほとんど明らかになっていないある層状化合物に着目

“2価遷移金属イオンからなる陰イオン交換性層状水酸化物”

陰イオン交換性層状水酸化物

層状複水酸化物 Layered Double Hydroxide (LDH)

代表的な化合物

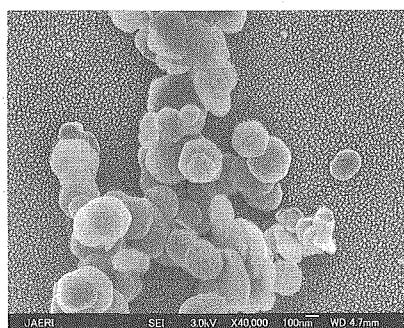
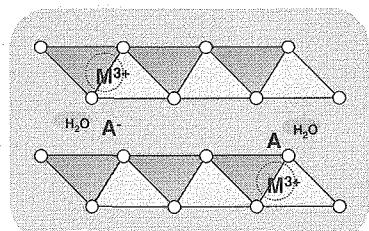
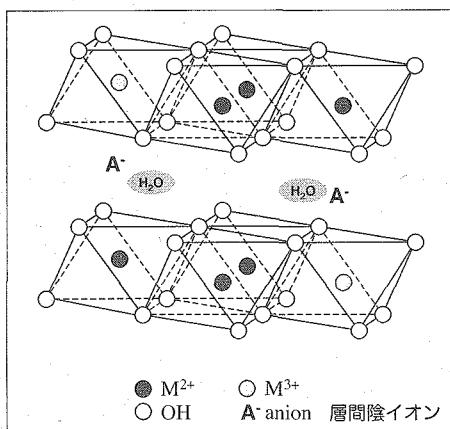


遷移金属型層状水酸化物

Layered Transition Metal Hydroxide

Layered Hydroxide Salt (LDS)
 Hydroxide Double Salt (HDS)

層状複水酸化物 (LDH)



- M^{2+} と M^{3+} の組み合わせは様々
- 層間陰イオンと結晶中の陽イオンは水酸化物シートを挟んだ静電結合
- 層間陰イオンは他の陰イオンと自由に交換可能

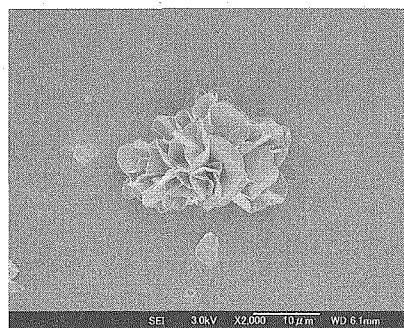
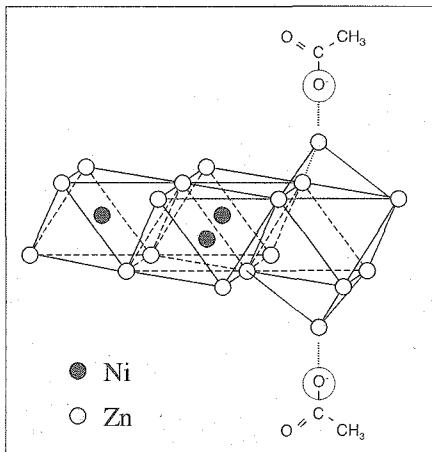
$Mg_2Al(OH)_6NO_3$

2価遷移金属イオンからなる 陰イオン交換性層状水酸化物

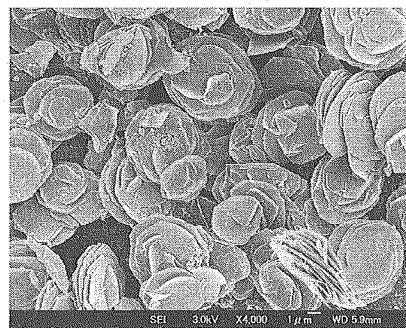
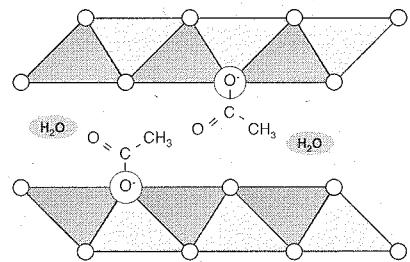
- ・結晶中の陽イオンが2価の遷移金属イオンのみ
- ・イオン交換など特性に関する報告は非常に数が限られる
- ・層状複水酸化物（LDH）には無い特性がある
 - “結晶の陽イオンと陰イオンが直接結合する”
 - “磁性が強い”
- ・結晶構造の点で2つのグループに分けられる
 - 1) $Zn_5(OH)_8A^-_2$
 - 2) それ以外の例えは $(Cu_{1-x}, Ni_x)_2(OH)_3A^-$



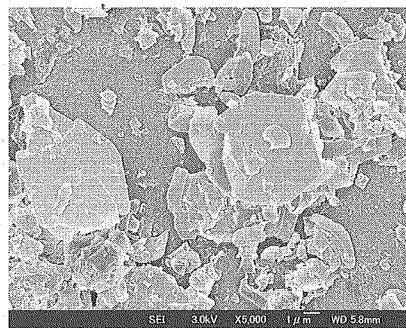
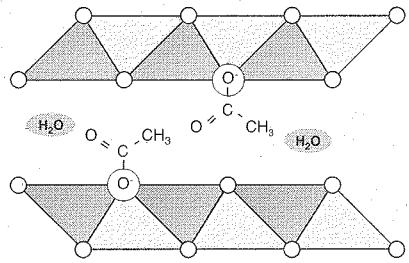
S.Yamanaka et al. 1995



$\text{Cu}_5(\text{OH})_8(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



$\text{NiCu}(\text{OH})_3(\text{OCOCH}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$



吸着したSeのCl⁻との交換Seを吸着させた後、1M Cl⁻溶液と3回接触

		Uptake (%)	Se remained* (%)
Ni _{0.76} Zn _{0.48} (OH) ₂ (OCOCH ₃) _{0.48}	Se(IV)	99.2±0.9	88.8±1.4
Mg ₂ Al(OH) ₆ NO ₃ (poorly crystallized)	Se(IV)	52.0±0.2	0
Ni _{0.76} Zn _{0.48} (OH) ₂ (OCOCH ₃) _{0.48}	Se(VI)	63.2±3.2	42.0±5.8 (0% by NO ₃)
Mg ₂ Al(OH) ₆ NO ₃ (poorly crystallized)	Se(VI)	34.4±2.6	0

* (試薬溶液との接触後に固相に残ったSe mol) / (固相に吸着したSe mol) × 100

0.1mM Se in 0.1M NaCl, 20ml:40mg, pH7, 室温, 24h

陰イオン吸着材
まとめと今後の課題

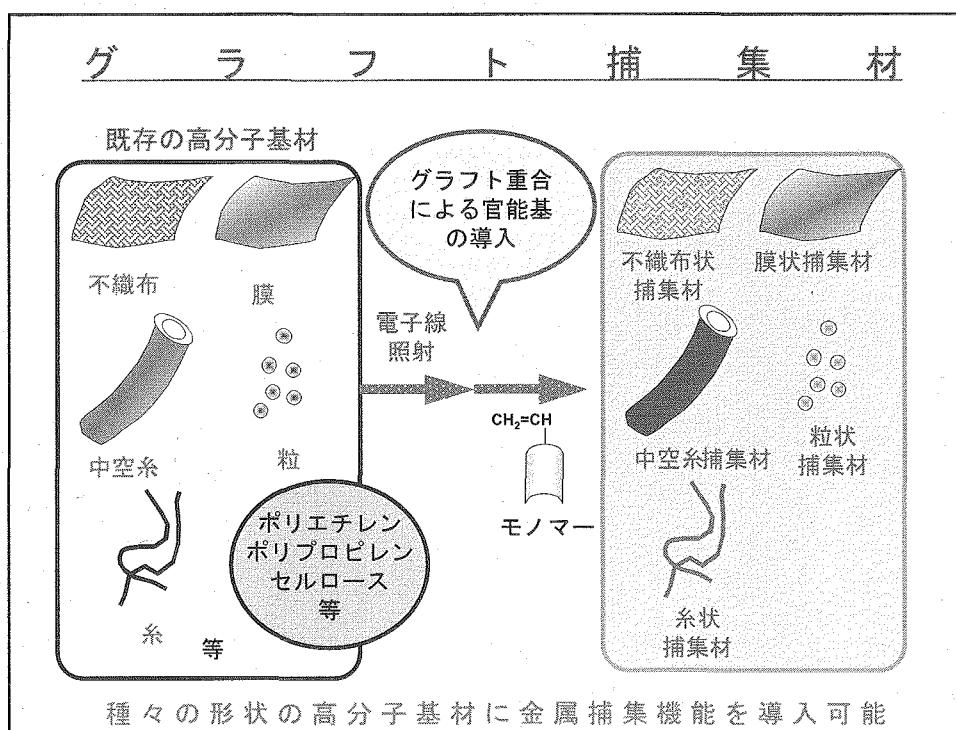
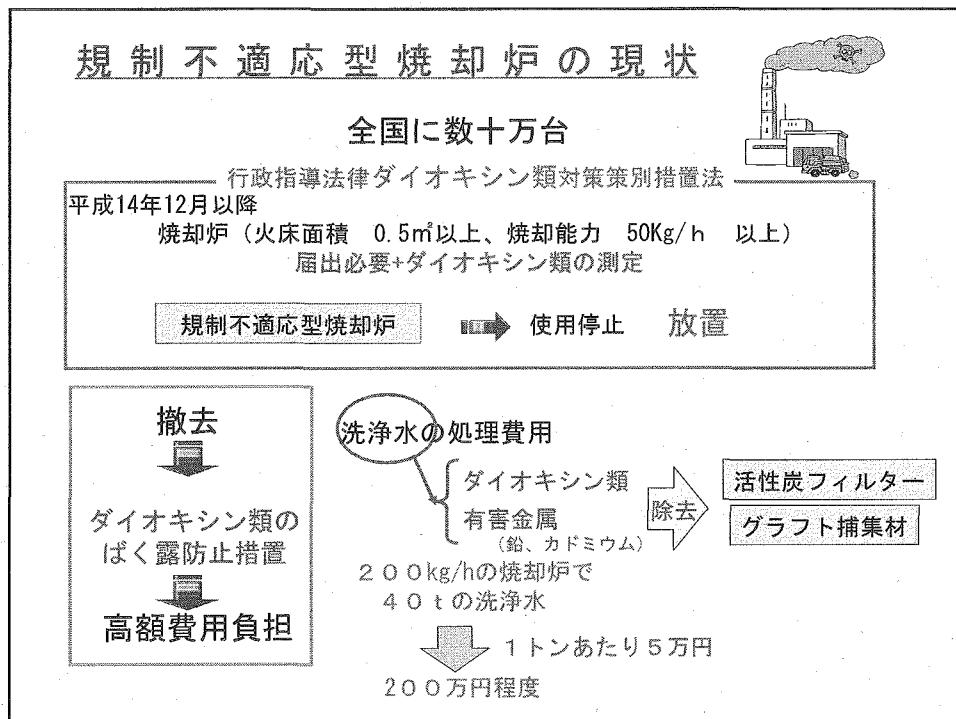
- 特にNi-Zn層状水酸化物はSe(IV), As(V)に対する吸着選択性が高い
- Ni-Zn層状水酸化物・Ni-Cu層状水酸化物に吸着したAs(V)の溶解度は低く、他の陰イオンと交換しにくい

従来の層状水酸化物には無い特徴

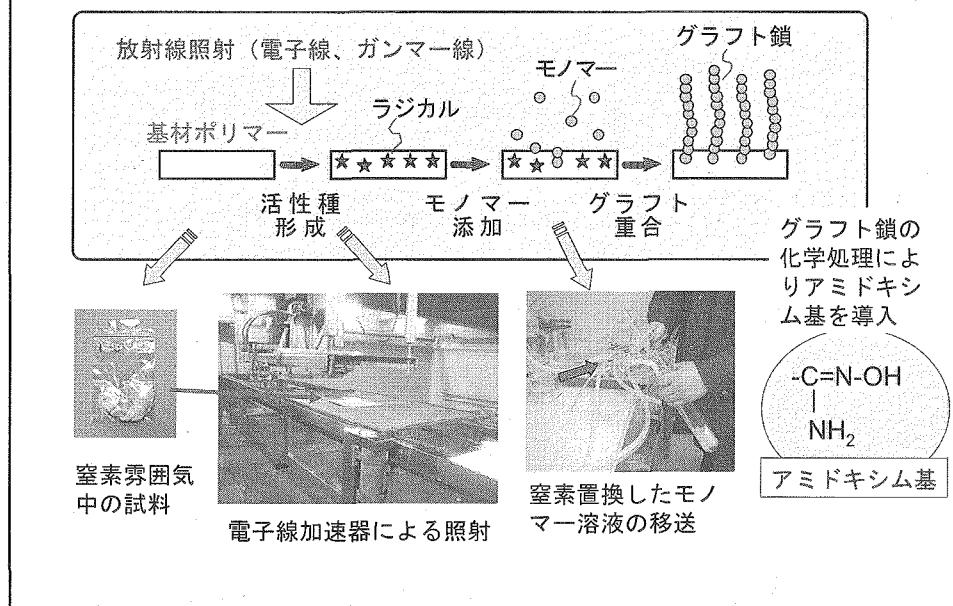
有害陰イオン吸着材としての可能性

層状水酸化物は一般に溶解度が高い
特性など未検討の課題が多い

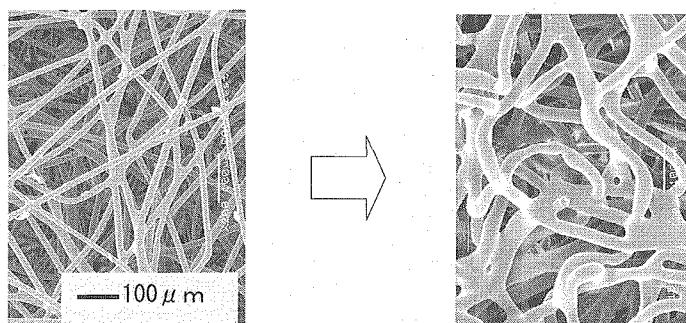
7.4.5 有害金属の捕集技術開発の進捗について --- 焼却炉洗浄水中の有害金属除去 ---
 (日本原子力研究所 高崎研究所 環境機能材料研究グループ 玉田正男)



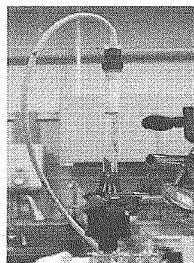
放射線加工によるグラフト捕集材の合成



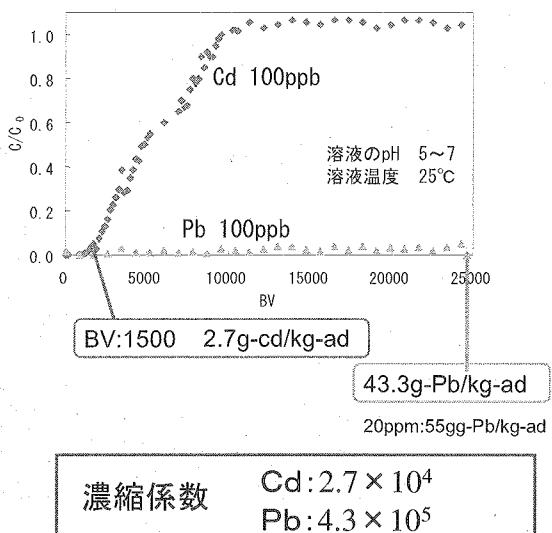
不織布を基材としたグラフト捕集材



カラムを用いた金属吸着除去試験

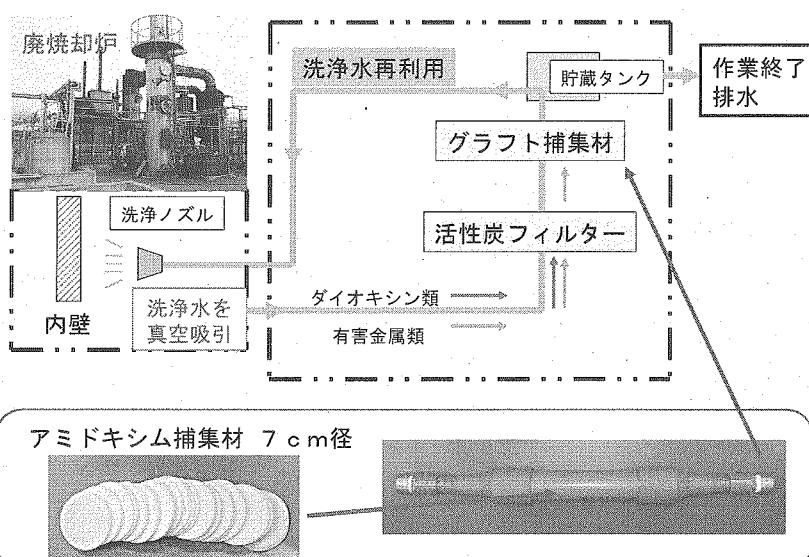


鉛とカドミウムの混合溶液の破過曲線



洗浄水の処理装置

洗浄水より、ダイオキシン類、有害金属を除去して再利用することにより、使用量を軽減



洗浄ノズルと洗浄作業



洗浄水噴霧状態(一分間35L)

実証試験結果

分析項目	区分	採取日	分析の結果	備考
ダイオキシン類	活性炭フィルタ通過前	2003年 10月18日	215pg-TEQ /リットル	
	活性炭フィルタ通過後	2004年 1月5日	1.8pg-TEQ /リットル	排出水の基準 10pg-TEQ/リットル(注1)
カドミウム又はその化合物	グラフト捕集材通過前	2003年 10月18日	0.01mg/ リットル	
	グラフト捕集材通過後	2004年 1月5日	不検出(<0.01 mg/リットル)	

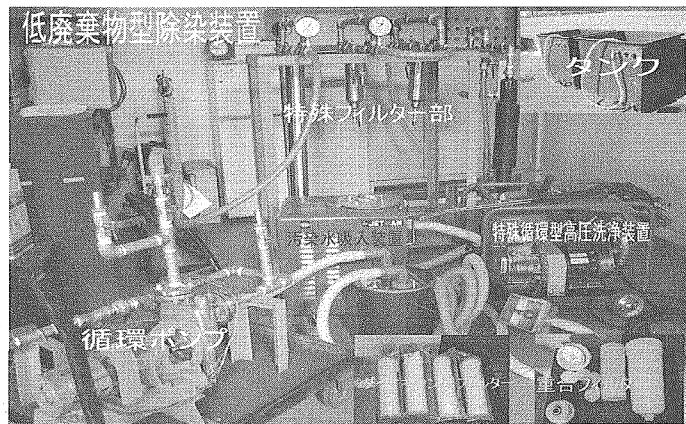
注1) 廃棄物焼却炉施設内作業におけるダイオキシン類ばく露防止対策要綱

「3. 腐体作業において講ずべき措置」の「(8)周辺環境への対応」のイより引用

ダイオキシン類 1/120(99.1%減) 有害重金属 はゼロに

焼却炉撤去用の除染装置

平成15年度群馬県産学官連携推進補助金「低廃棄物型除染装置の研究開発」により実用化



小型、軽量化
洗浄水の必要量を低減

現行経費
40%OFF

焼却炉
解体撤去
促進

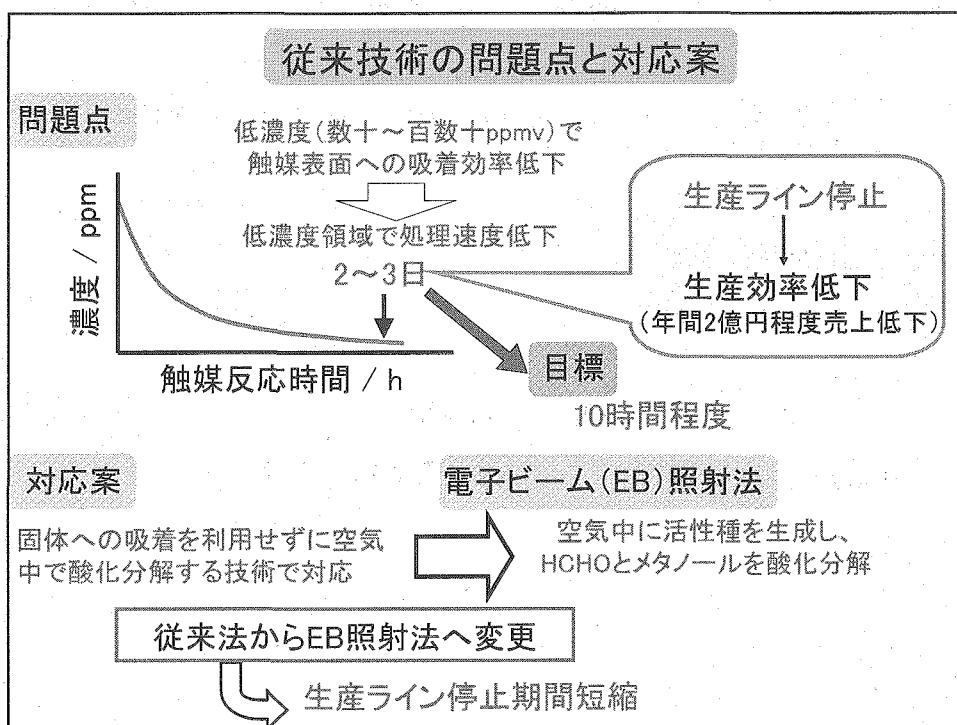
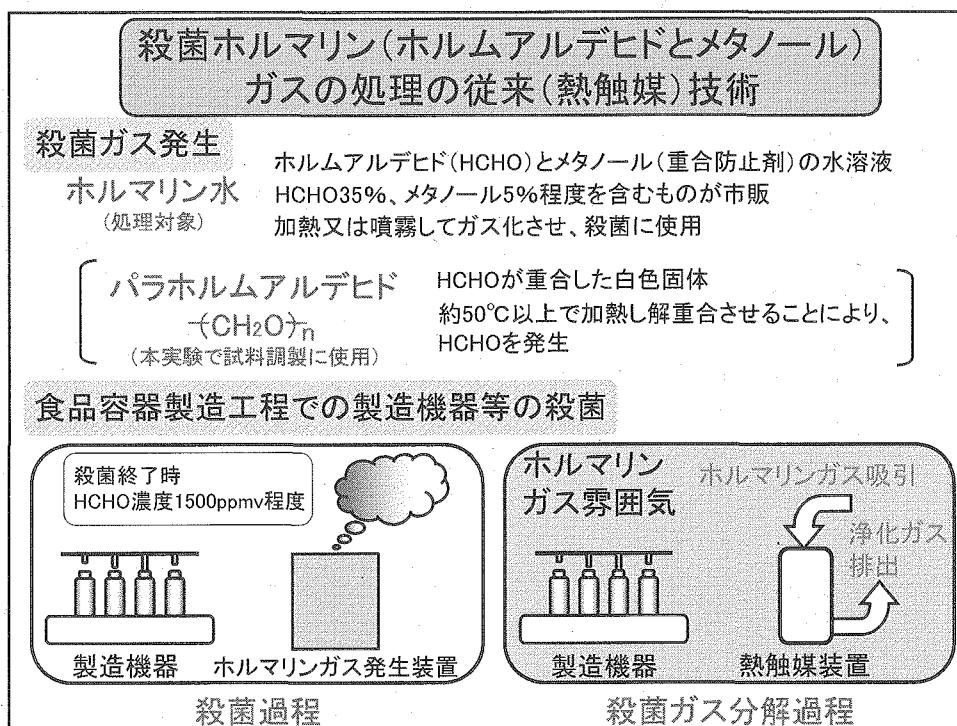
有害金属の捕集技術開発の進捗について—焼却炉洗浄水中の有害金属除去—

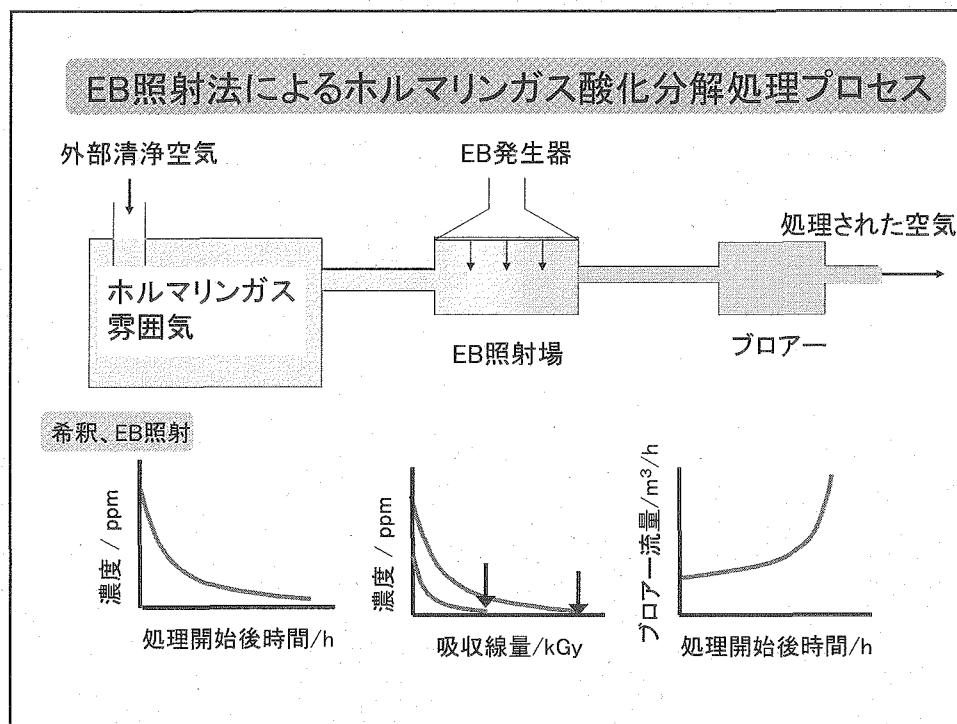
- (南波) ダイオキシン類の濃度は、1.8pg-TEQ/Lと言っていたが、このあたりが活性炭の限界なのか。
- (玉田) 活性炭というよりへパフィルターの限界である。実用上は問題がない。
- (水野) この技術は、もう売り出されているのか。使用された実績はあるのか。
- (玉田) もう売り出されている。引き合いが数件ある。
- (広田) Cd以外の重金属も吸着できるのか。
- (玉田) Hg、Znも十分吸着できる。
- (小嶋) 活性炭フィルターを使っているが、普通のフィルターでもかまわないのか。
- (玉田) そのとおりである。
- (小嶋) 吸着能力は、pHには左右されないのか。
- (玉田) 普通はpHは7である。吸着には都合が良い。
- (小嶋) フィルターで取った後のダイオキシン類の処理はどのようにしているのか。
- (玉田) 後処理については、考える必要がある。
- (水野) 重金属は、水に溶けているものだけしか捕集できないのか。
- (玉田) 水に溶けたものしか調べていないので、微粒子中に存在するものは、わからない。
- (小嶋) キレート処理と比べた場合の利点は。
- (玉田) 沈殿物が残らないので良い。
- (大坪) この捕集材はリサイクルを行っているのか。
- (玉田) リサイクルは可能である。ただ、リサイクルしなくてもコストは十分低い。非常に安い捕集材が作れたというわけではなく、処理工程にかなりの費用がかかるため、それに比べるとフィルターは安い。
- (小嶋) フィルターの処理はどのようにしているのか。
- (玉田) 普通に燃やしてしまう。
- (広田) 費用は高いかもしれないが、重金属だけ分けることは可能か。
- (玉田) 可能である。ただ、行ったとしても捕集できる重金属が非常に少ない。
- (水野) 広田氏の方法との競合がある。

7.5 第5回専門部会

7.5.1 電子ビーム照射によるホルムアルデヒド分解除去技術について

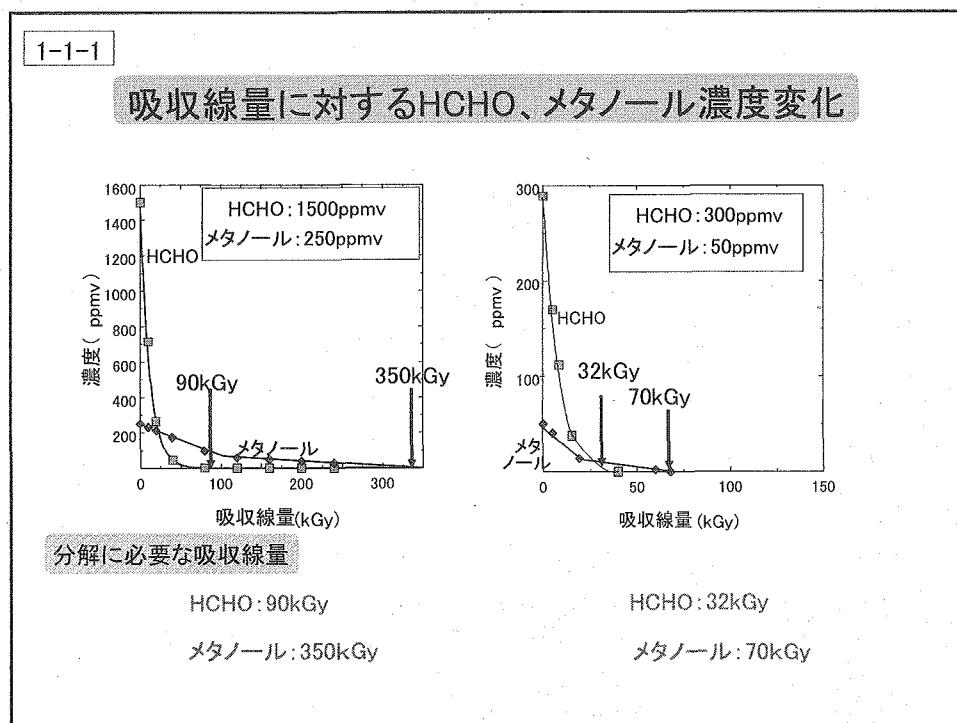
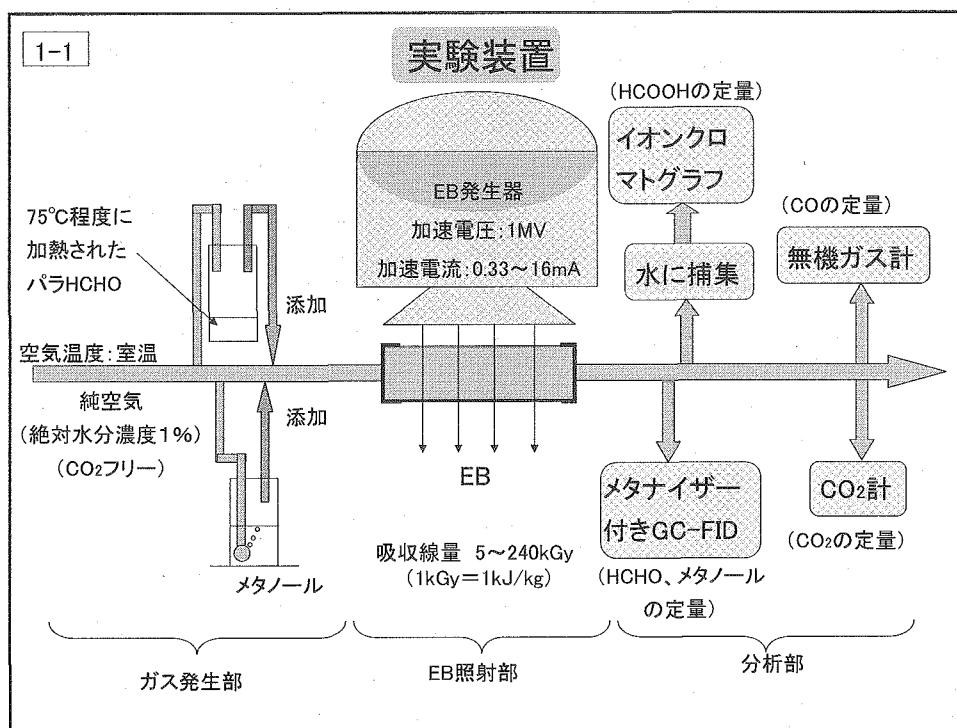
(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 島田明彦)



**実験、考察項目**

- 1 初期濃度100、300、500、750、1000、1500ppmvのHCHO、及びHCHO濃度の約15%のメタノールを含む空気へのEB照射
 - ①吸収線量に対する残存するHCHO、メタノールの定量 → 分解率
 - ②吸収線量に対するHCHO分解生成物の同定、定量
 - ③HCHOの分解機構
- 2 HCHO、メタノールの分解に必要な吸収線量

→ EB発生器の仕様、ホルマリンガス流量条件の決定
- 3 EB照射法のコスト



1-1-2

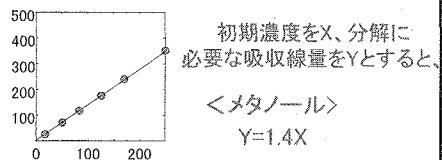
各HCHO初期濃度におけるホルマリン
(ホルムアルデヒドとメタノール)ガス
分解に必要な吸収線量

分解に必要な吸収線量

HCHO濃度 (ppmv)	吸収線量(kGy)
1500	90
1000	72
750	65
500	47
300	32
100	8

分解に必要な吸収線量

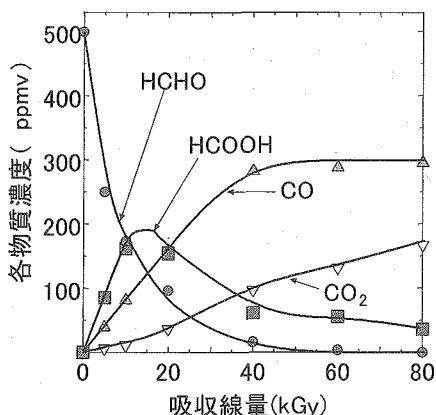
メタノール濃度 (ppmv)	吸収線量 (kGy)
250	350
170	255
125	180
83	117
50	70
17	20

ホルマリンガス分解に
必要な吸収線量メタノール分解に
必要な吸収線量

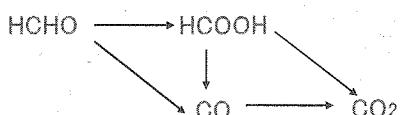
1-2

分解生成物の同定、定量

<500ppmvのHCHOを含む空気を照射>

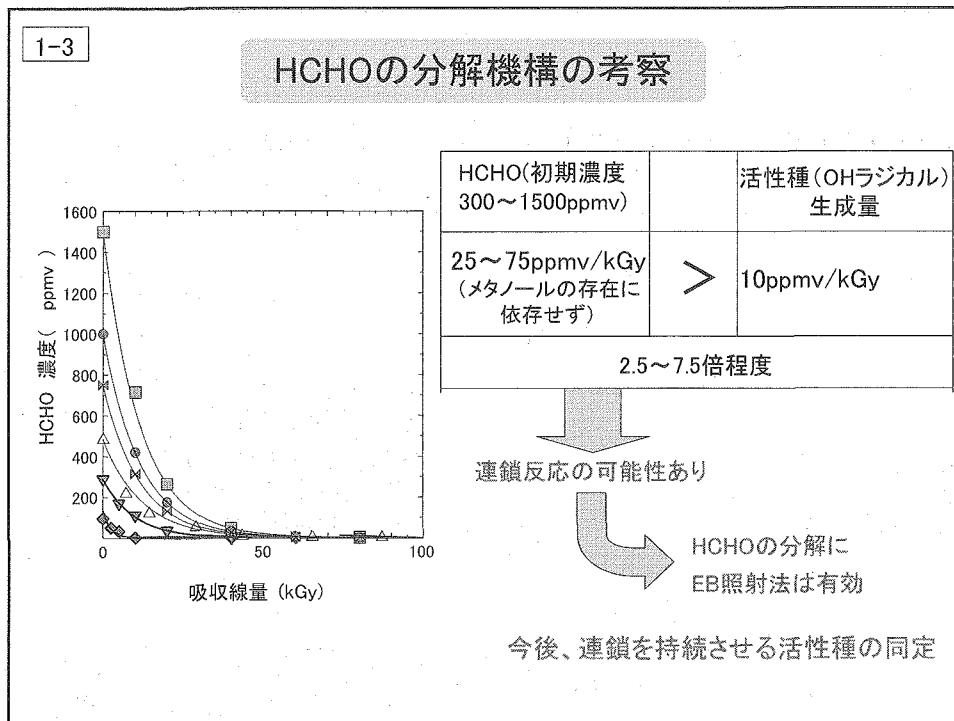


分解機構



HCHO濃度の減少に伴い、HCOOHとCOの濃度が増加

15kGy以上では、HCOOH濃度が
減少し、COとCO₂の濃度が増加



結果

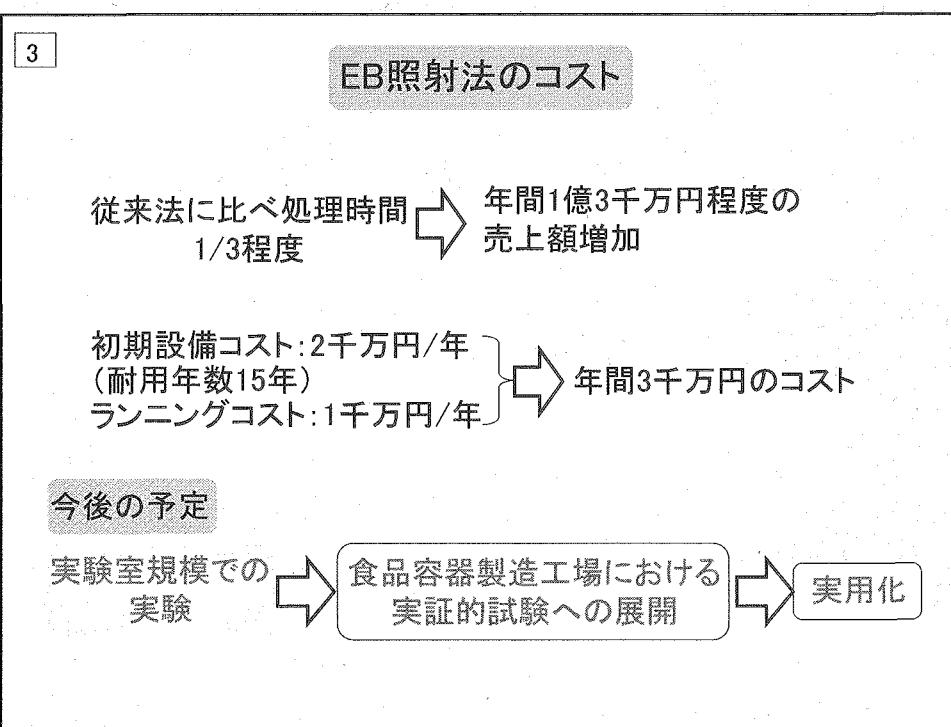
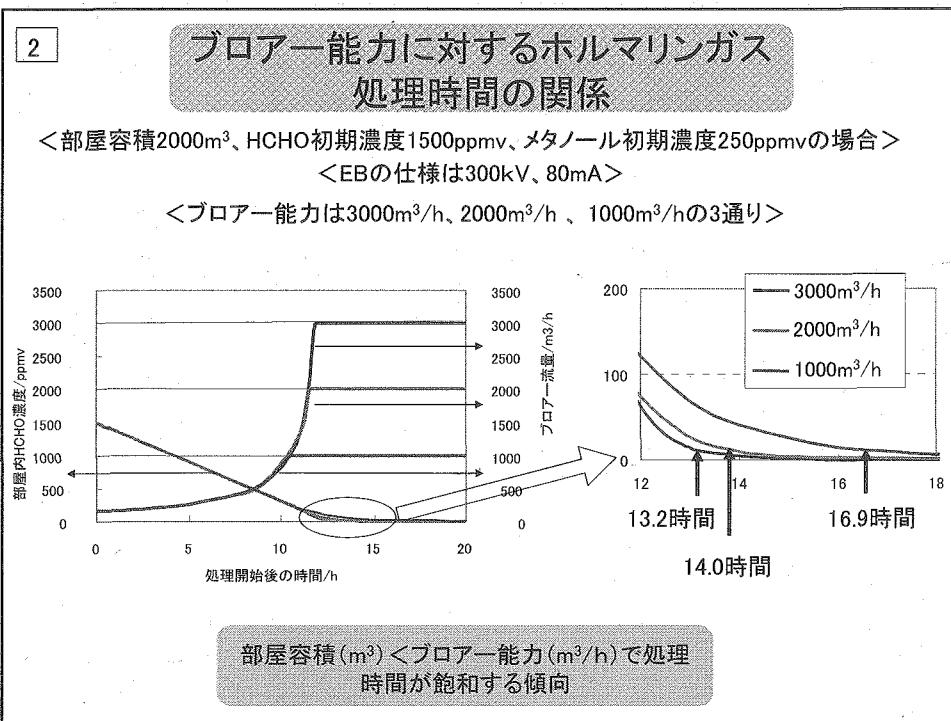
1. HCHOとメタノールを含む空気をEB照射し、

1-1 空気中HCHO、メタノールの分解に必要な吸収線量

1500ppmvのHCHO: 90kGy 250ppmvのメタノール: 350kGy

1-2. HCHOの分解生成物としてギ酸、CO、CO₂が生成

1-3. HCHOの分解は連鎖反応を示唆



結論

1. HCHOとメタノールを含む空気をEB照射し、

1-1 空気中HCHO、メタノールの分解に必要な吸収線量

1500ppmvのHCHO: 90kGy 250ppmvのメタノール: 350kGy

1-2. HCHOの分解生成物としてギ酸、CO、CO₂が生成

1-3. HCHOの分解は連鎖反応を示唆

2. 300kV、80mAのEB発生器を用い、2000m³の部屋内の

1500ppmvのHCHOを処理するのに必要な時間

プロアー能力3000m³/hの時: 約13.2時間

3. EB照射法のコスト: 年間約3000万円

電子ビーム照射によるホルムアルデヒド分解除去技術について

- (佐々木) ホルムアルデヒドが分解されたときに、CO が 300ppmv 程度生成しているが、さらに線量を増やしていくと CO は減っていくのか。高濃度の CO が生成しているが問題はないのか。
- (島田) 今回、分解生成物を調べた実験は、ホルムアルデヒド濃度がほぼゼロになるところまでしか調べていない。ただ、それ以上の線量を与えると、さらに CO₂ は増加するので、CO は分解していくと考えられる。
- (小嶋) 将来的には、オゾンを用いて、CO を酸化することを考えている。
- (水野) CO をオゾンで酸化しようとすると、かなり高濃度のオゾンが必要だと思う。
- (小嶋) プロセスが複雑になってしまうが、触媒や紫外線を併用して低線量で二酸化炭素へ酸化することも考えている。
- (水野) 反応の途中で CO を吸収して線量の低減を行うことはできるか。
- (島田) CO を吸収することができれば、二酸化炭素に酸化するのに必要な線量はかなり低減できると思う。
- (大西) ホルムアルデヒドとメタノールで分解に必要な線量が異なるが、分解に必要な線量が同じになるように、ホルムアルデヒドとメタノールの濃度を調製することはできないのか。
- (島田) 今回実験を行ったホルムアルデヒドとメタノールの濃度比は、実際に薰蒸に使用しているホルマリン水の各成分の含有率と整合させた。この濃度比を変えてやれば、分解に必要な線量を同じにすることはできる。
- (小嶋) 実験では、ホルムアルデヒドとメタノールの濃度比は変えることができるが、実際の工場では、ホルムアルデヒドとメタノールの組成が予め決まっているホルマリン水を用いることが多いので、実用上は組成比を変えるということはあまりないと思う。
- (島田) 製薬会社がホルマリン水を製造する際に、ホルムアルデヒドとメタノールをこの割合にしているのは、ホルムアルデヒドの重合が長期間にわたって起こらないようにするためであり、購入後すぐに使用してしまうということを製薬会社に伝えれば、もう少しメタノールの割合を下げてもらうことはできると思う。
- (島倉) ホルムアルデヒドとメタノールが共に濃度がゼロになるまで、照射を行っているが、ホルムアルデヒドはわかるがメタノールも分解しなければならないのか。
- (小嶋) 電子ビーム照射を行ってしまうと、ホルムアルデヒドだけ分解するということはできず、ホルムアルデヒドとメタノールは両方分解してしまう。
- (島倉) ホルムアルデヒドとメタノールが混在した系で 90 kGy を照射した場合、ホルムアルデヒドは、分解しきれないのか。
- (島田) 90kGy 照射すると、ホルムアルデヒド濃度はほぼゼロになる。しかし、メタノールも有害物質であるので、ホルムアルデヒドとメタノールの濃度をほぼゼロにすることまでを目標として、照射線量を決定した。
- (広田) 実験としてホルムアルデヒドは分解に 90 kGy 必要であり、メタノールは 350kGy 必要である。しかし、実際にこの技術が使用される場合は、例えば、メタノールを完全にゼロにするかといわれると、場合によっては、排出基準値以下にして排出し

てしまう場合も十分あると思う。

- (島倉) メタノールであれば、水に溶かして普通の排水処理の方法で処理すればいいと思ったので、このような質問をした。
- (鷲尾) メタノールの分解曲線が、ホルムアルデヒドがなくなるあたりで、傾きが緩やかになっている。ホルムアルデヒドがなくなると、メタノールの分解が阻害されるのか。
- (島田) 途中で傾きが緩やかになるのは、ホルムアルデヒドがなくなったからではなく、ラジカルを消費する分解生成物などの別の要因が働いていると考えられる。メタノールのみを単独で照射すると、これよりはメタノールの分解曲線の傾きはもっと急である。
- (鷲尾) メタノールを単独で照射した場合にも、このような途中で傾きが緩やかになる現象は見られるのか。
- (島田) 確認をしていないが、メタノール単独でもその現象は見られると考えられる。
- (鷲尾) ホルムアルデヒドは、指数関数的に減少するのか。そのときの分解の G 値は。
- (島田) 指数関数的に減少する。発表で示したグラフを縦軸を対数で書き直した場合に、直線となるが、その傾きは少しずつ異なり、初期濃度が高いときのほうが傾きが急である。分解 G 値は、計算していない。低線量での単位吸収線量しか求めていなくて、値は、70ppmv/kG y 程度である。
- (鷲尾) それならば、G 値は 20 程度である。この実験系で完全に水分を取り除いたときに、どのような反応になるのか。
- (島田) 水分を取り除いた系では、実験を行っておらず、どのような反応になりそうかも検討していなかった。
- (小嶋) トリクロロエチレンで、水分有り無しの影響を調べたことがあるが、完全に水分を取り除くことはできなかつた。
- (広田) 連鎖反応かどうかということを現時点で言い切れないかもしれない。OH ラジカル以外のラジカルが反応しているということも考えられる。
- (鷲尾) ホルムアルデヒドの場合、トリクロロエチレン以上に水分の影響が出そうな気がしたので質問を行つた。よく解析を行うと、いろんなことがわかると思う。
- (広田) ジクロロメタンや四塩化炭素等の炭素 1 つの塩素系化合物は、水が減ると分解率が上がる。炭素一つの塩素系化合物に限つてであるが、熱電子の付加によって、分解が起こる。水があると、熱電子と O₂ や水がクラスターリングを起こすために、塩素系化合物への熱電子の供給が阻害される。
- (安原) ホルムアルデヒドが分解するときに、メタノールも少し分解しているのか。また、メタノールが分解してホルムアルデヒドが生成することはないのか。また、炭素收支はきちんと取れているのか。ホルムアルデヒドの分析方法は。
- (島田) ホルムアルデヒドが分解しているときに、ホルムアルデヒドに比べるとかなり少ないがメタノールも分解している。メタノールが分解したときに、10%程度ホルムアルデヒドが生成している。初期濃度 500ppmv で実験を行つたが、分解生成物として 450～520ppmv 程度回収できている。ホルムアルデヒドの分析は、メタナイザーを付けて、GC-FID で分析を行つてある。

7.5.2 半導体プロセスにおける産業廃棄物について

(日本大学理工学部 大西一功)

トランジスタや集積回路のような半導体素子は小型、軽量、高性能、高機能であり、また低消費電力であることから、宇宙から家庭用品に至るあらゆる分野で使われている。半導体素子の原材料は地球上に豊富に存在するシリコンであり、それを加工して高い付加価値を付けて商品を供給するという集積回路技術を発展させることは、少資源国である日本にとって重要な技術として位置付けられてきた。さらに微細加工技術は手先の器用さと勤勉という日本人の性格にも適合し、一時期は世界一の生産量を誇り、産業の米とまでいわれるまでに発展した。また、クリーンエネルギーの電力源として太陽電池の生産においても世界有数の国となった。

このように半導体素子は我が国の重要な産業であり、また今後も IT 社会にとって必要不可欠の部品であるが、これを製造する過程において、非常に大量の化石燃料を消費すると同時に産業廃棄物を排出することも忘れてはならない。

今回は半導体素子製作プロセスでどのように産業廃棄物が排出され、どのように処理されるかを調査した。

内容は、以下である。

1. 背景
2. 半導体製造プロセス
3. 廃棄処理

1. 背景

2002年3月の応用物理学関係連合講演会で開催された「環境側面から見た半導体・情報産業」シンポジウムにおいて、シリコンチップの製造では、「重量にして製品の10万倍以上の廃棄物が発生し、ラップトップPCのような最終製品でも4000倍近い廃棄物が発生する。また、2gの32MB DRAMチップを製造する場合、生成された化石燃料1,640gと72gの化学物質が使用すると推測され、製造工程で使用する洗浄水の量は32,000g、窒素ガスは700gに達する」という話があったようである。

しかし、半導体製造過程において排出される廃棄物（排水・廃液・排ガス）の処理についてもさまざまな工夫がなされている。

2. 半導体製造プロセス

半導体素子を造る過程はシリコン単結晶から、ウエファー処理をして製品になるまでには非常に多くの工程を経なければならない。しかし大きく次の3つに分けて考えることができる。

I 単結晶製造工程

II ウエファー処理工程

III 組み立て・検査工程

次にこれらの工程とそこで使われる物質としてどのようなものがあるかを概観する。

I 単結晶製造工程

桂石→還元→金属シリコン→精製→溶融単結晶成長→単結晶シリコン→切断研磨→ウエファー
シリコンの原料である桂石を木炭とともに電気炉に入れて還元させ、金属シリコンを造る。次

に反応塔で無水塩酸と反応させ、素三塩化シランとし、さらに蒸留塔で高純度三塩化シランとし、還元反応炉で水素を加えて還元し、多結晶シリコンを形成。多結晶シリコンは溶融単結晶成長によって高純度単結晶(99.999 · · · 99%)にする。

II ウエファー処理工程

ウエファー・シリコン酸化膜成長→ホトレジスト処理→マスク合わせ→露光→現像→エッチング→不純物ドープ→シリコン酸化膜成長へ戻る →電極形成
(シリコン窒化膜成長、CVD, イオン打ち込み、熱拡散)

LSI 製造プロセスでは SiO_2 や Si_3N_4 (SiN) 膜あるいは金属をウエファー前面に形成してはリソグラフィにより必要なパターンを残して、エッチング除去するという工程が繰り返される。またこの工程中では様々な汚染物質がウエファー上に付着しやすい。従って各工程前後において、ウエファー上の様々な汚染物質を取り除く必用がある。ウエファー上の汚染物質としては粒子、有機物、無機物があり、洗浄方法も多くあるが、湿式化学洗浄が主に用いられている。

特によく知られている洗浄方法として、RCA 洗浄がある。RCA 洗浄の概略は次のようになっている。

粒子除去 水酸化アンモニア(NH_4OH)—過酸化水素水 (H_2O_2) (APM: Ammonium Hydroxide, Hydrogen Peroxide Mix)

有機物処理 硫酸(H_2SO_4)—過酸化水素水 (SPM: Sulfuric Acid, Hydrogen Peroxide Mix)

金属(無機物)処理 塩酸(HCl)—過酸化水素水 (HPM: Hydrochloric Acid, Hydrogen Peroxide Mix)

エッチング(ウエット)

SiO_2 HF— NH_4F

PSG HF— NH_4F — $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$

Si_3N_4 H_3PO_4

Si HF— HNO_3 — CH_3COOH

Al H_3PO_4 — CH_3COOH — HNO_3

プロセス中のガス

化学気層成長法(CVD : Chemical Vapor Deposition)

SiO_2 膜 SiH_4 — O_2 、 SiCl_4 — CO_2 — H_2 、 SiCl_4 — NO — H_2 、 SiBr_4 — H_2O

不純物ドープ SiO_2 SiH_4 — PH_3 — O_2 、 SiH_4 — B_2H_6 — O_2

Si_3N_4 SiH_4 — NH_3 、 SiH_2Cl_2 — NH_3

ドライエッチング

Si Cl_2 、 SF_6 — SiCl_4

SiO_2 CF_4 — H_2 、 C_3F_8

レジスト

Al, Al 系合金 Cl_2 、 BCl_3 、 SiCl_4

III 組み立て工程

パターン形成済みウエファー→ウエファー検査→スクリービング→チップ→マウント→ボンディング→封じ→マーキング→製品検査

3. 廃棄処理

3.1 廃液処理

半導体プロセス中の排水処理対象は表1及び図1のように分類されている。研磨工程や化学・機械研磨(CMP: Chemical Mechanical Polishing)では、浮遊物質(SS: Suspended Solid)が主成分である。洗浄で度々用いられているフッ酸の処理には、消石灰などのCa源を添加して CaF_2 沈殿物として分離する方法がとられている。処理フローの例を図2-6に示す。

表1 工程排水の分類と主な成分(半導体工場の場合)

	主な成分	備考
フッ酸系排水	HF、 NH_4F など	
酸・アルカリ系排水	HCl、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 H_3PO_4 、 CH_3COOH 、 H_2O_2 、 NH_4OH など	
有機系排水	IPA、アセトン、界面活性剤、(TMAH)など	通常TMAHは別系統
研磨系排水	シリコン粉末	
CMP系排水	研磨スラリ(研磨材、酸化剤、酸又はアルカリ、分散剤など)、シリコン、金属片など	通常メタル系、酸化膜系で分離

(クリーンテクノロジー vol.13 No.1 (2003年1月号) P29 表1より転載)

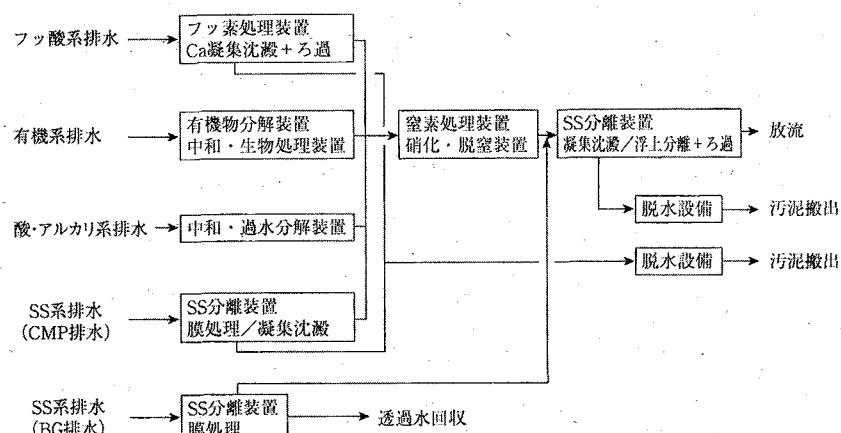


図1 半導体工場の排水処理概略系統図

(「クリーンテクノロジー」 vol.13 No.1 (2003年1月号) P30 図2より転載)

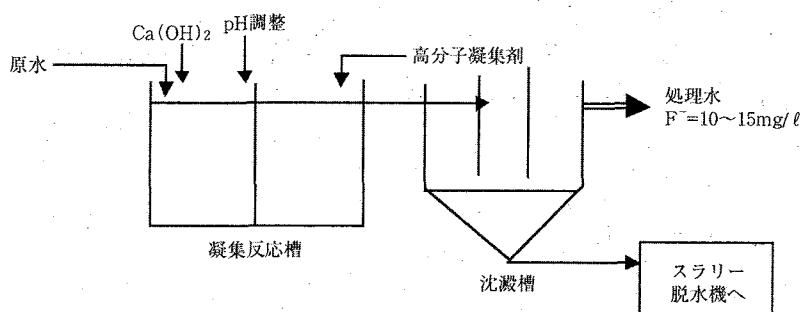


図2 カルシウム塩凝集沈殿法処理フロー

(「クリーンテクノロジー」 vol.13 No.1 (2003年1月号) P39 図1より転載)

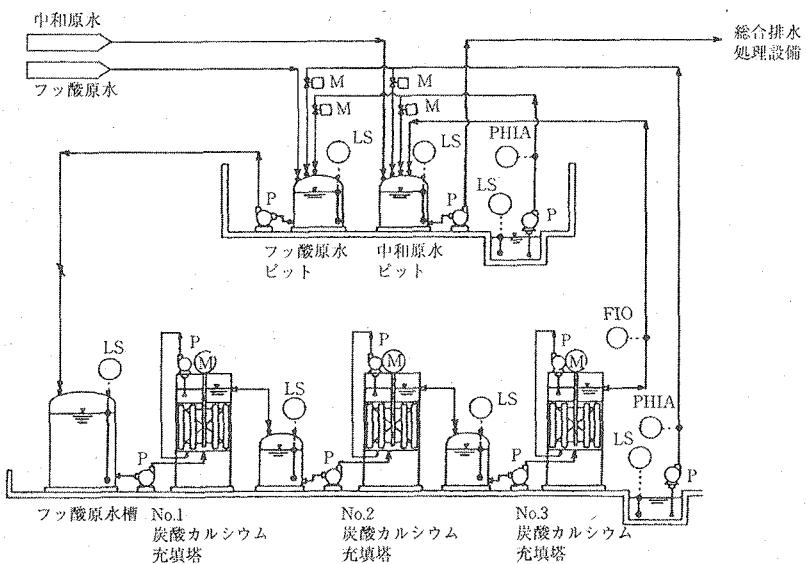


図3 フッ酸排水処理の設備フローと装置外観
(「クリーンテクノロジー」vol.13 No.1 (2003年1月号) P37 図1より転載)

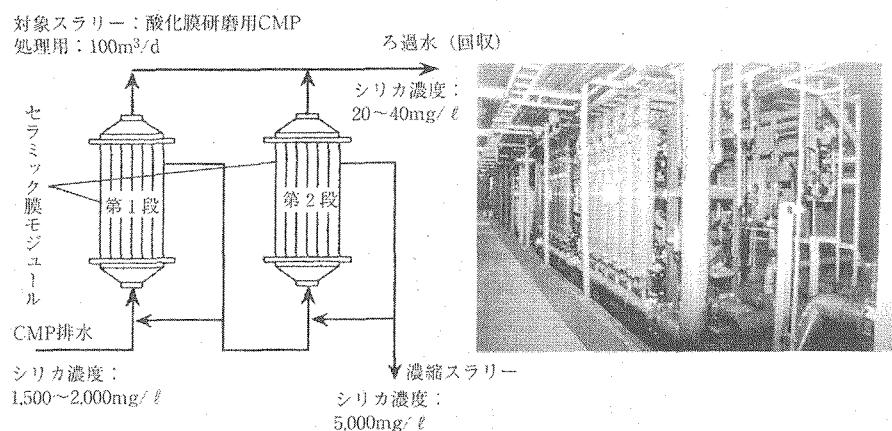


図4 CMP排水処理設備の外観およびフロー
(「クリーンテクノロジー」vol.13 No.1 (2003年1月号) P38 図3より転載)

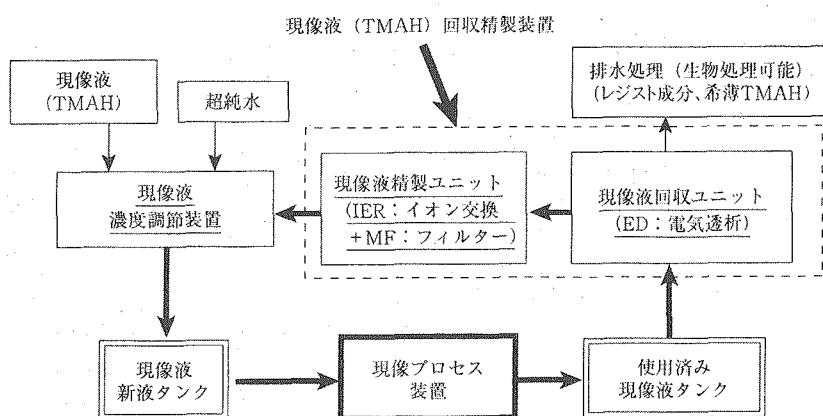


図5 現像液回収再利用システムの構成
(「クリーンテクノロジー」vol.13 No.1 (2003年1月号) P32 図4より転載)

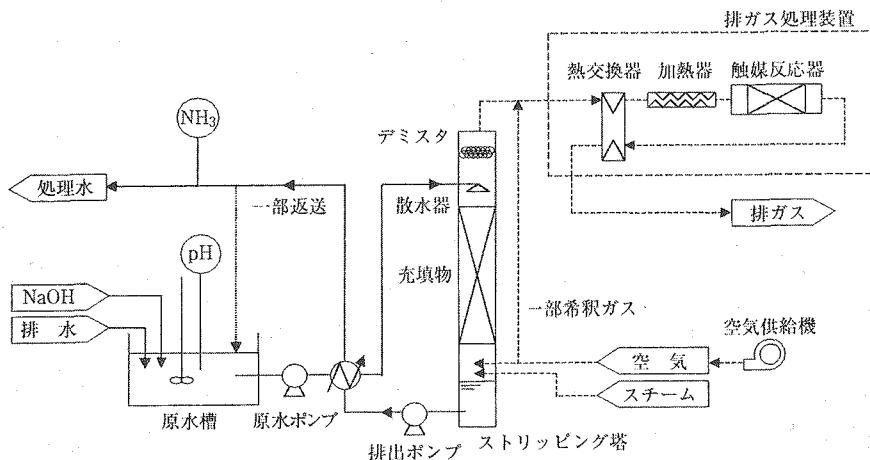


図 6 アンモニアストリッピング触媒酸化処理フロー
（「クリーンテクノロジー」vol.13 No.1 (2003年1月号) P35 図2より転載）

3.2 排ガス処理

半導体プロセスでは、CVD やドーピング、エッチング等反応性や毒性のガスが使われ、また、地球温暖化の原因になる PFC(Perfluoro Component)などが使われ、排出される。排出されたガスは半導体素子製造装置からスクラバーで処理される。図 7 に排ガス処理フローを示す。

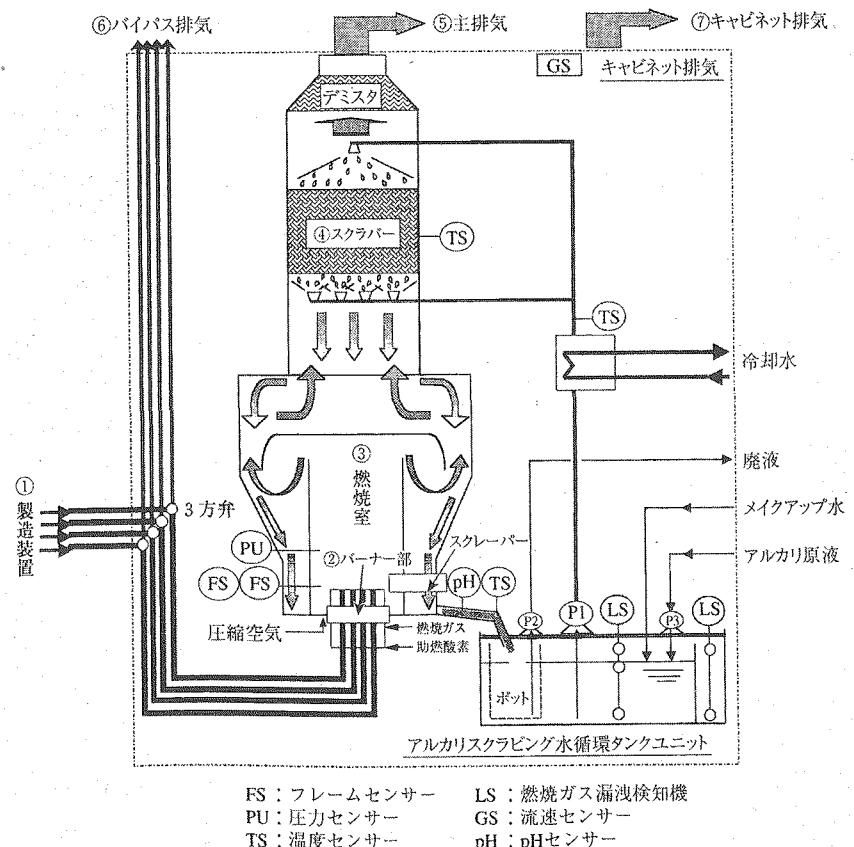


図 7 排ガス処理フロー
（「クリーンテクノロジー」vol.13 No.8 (2003年8月号) P49 図1より転載）

SiO_2 膜を作る酸化剤として NO_2 、 NO 、 N_2O や有機溶媒(酢酸ブチル (CH_3COOH)、オクタノン (C_8H_{18}) 等を処理するために NO_x 触媒加熱分解装置が開発されている。図 8 は NO_x 触媒加熱分解装置フローである。

また、PFC ガスの処理は燃焼させ、生成したガスを湿式洗浄塔で除去する方法によって PFC ガスの 98%以上除去できると言われている。図 9 はその処理装置の概念図である。

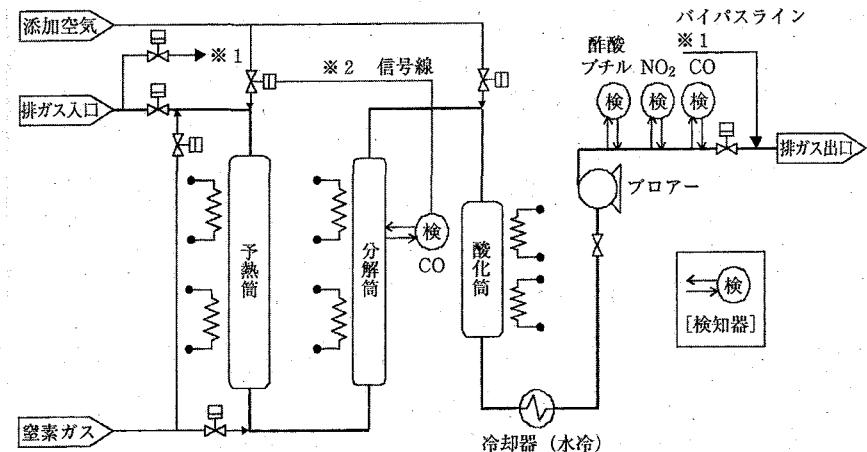


図 8 NO_x 触媒加熱分解装置フロー

(「クリーンテクノロジー」 vol.13 No.8 (2003 年 8 月号) P41 図 3 より転載)

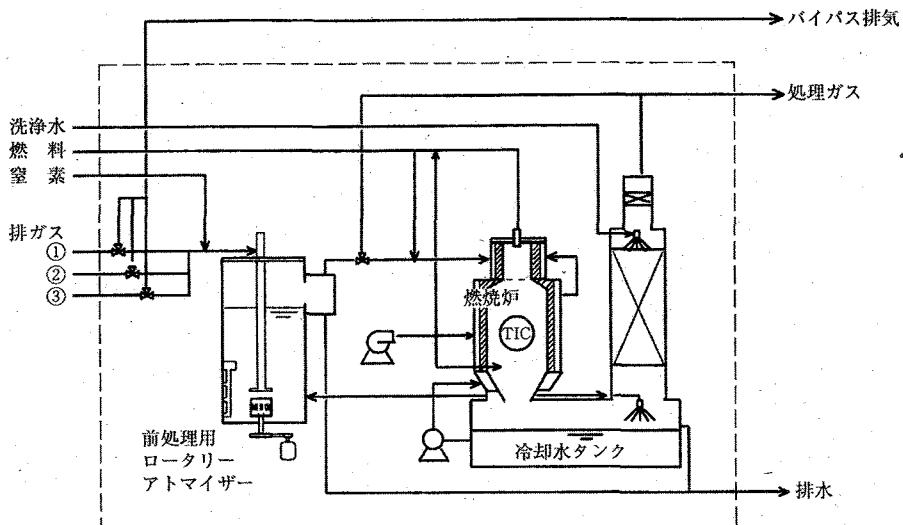


図 9 複合型排ガス処理装置 RA-SHINE BSS-211 の概念図

(「クリーンテクノロジー」 vol.13 No.8 (2003 年 8 月号) P45 図 2 より転載)

4. むすび

半導体素子は現代社会にとって必需品となっており、今後も益々微細化が進み、新しい材料が使われて来ている。例えば高誘電率材料として HfO_2 や強誘電体材料の PZT、また低抵抗率配線材料として Cu などが使われている。しかし、それとともに地球温暖化にも影響を与える。排気ガス処理や廃液処理にもより一層の技術革新が必要である。

図表については、日本工業出版株式会社より許諾をいただき転載しました。感謝いたします。

半導体製造に関連した廃棄物について

(佐々木) 資源の回収、再利用は、どの程度行われているのか。

(大西) 回収や再利用は難しい。一度、集積回路を密閉瓶の中で、高圧、高温にして溶かそうとしたが溶かすことは出来なかった。従って、成分を分離することにより、回収を行ったり再利用するのは難しいと考える。

(水野) 太陽電池を作る時に、エネルギーはどれぐらい必要か。

(大西) シリコンを作る時に、エネルギーのほとんどを使う。単結晶を作る場合は、かなりのエネルギーを必要とするが、多結晶を作る場合は、あまりエネルギーを必要としない。

(水野) 半導体製造の際の排ガス処理で原研の技術を使うことは出来るか。

(大西) フッ化物ガスの処理で、電子線が使えると良いが。

(広田) 塩化物ガスの処理に関しては、実験を行っているが、フッ化物ガスについては行っていない。フッ化物ガスは、地球温暖化の原因にもなっているので、処理は是非必要だと思う。

(島倉) ウエハーの粒子処理工程で洗浄液に微量の金属が入るが、この金属を取り除くことは出来るか。

(大西) 聞いたことはあるが、詳しくはわからない。

(小嶋) アメリカで半導体の製造の割合が増えて来ているのはなぜ。

(大西) 一時期、アメリカは、日米の半導体戦争があったころは、世界全体の中での製造割合は低かったが、クリーンルームの導入により、製造環境をクリーン化し、信頼性を向上させたこと、また、アメリカが日本に圧力をかけたことにより、アメリカの製造割合が増えてきた。日本は、そのころ、アメリカから半導体を買い、穴を掘つて埋めていたという話もある。アメリカが作った半導体の信頼性が向上したことにより、アメリカの製造の割合が増加した。また、アメリカは、インテル等がマイクロプロセッサーを作り始めたために、アメリカの割合が増えた。

(小嶋) クリーンルーム内の清浄空気を作り出すために、放射線を使うことは出来ないか。

(大西) 装置の大きさが問題になると思う。

(玉田) 病院では、人体から出るアンモニアを吸着剤で取り除いている。半導体製造過程で使えないか。

(大西) アンモニアは、反応性が高いので取り除きたい。空気を水にくぐらせることにより、アンモニアを除去していたが、逆流して水がなくなっていたことがあった。

(水野) 大画面モニターを作る時に、除電気を行う必要がある。これを、現在コロナ放電で行っているが、微粒子が発生するという問題がある。この問題を解決するために、電子ビームが使えるのではないか。

(小嶋) 検討したい。

(大西) 工場からの環境汚染物の排出をいかに減らすかということについては、半導体メーカーの関心は高い。環境汚染物の排出については、シリコンバレーでは問題化している。

7.5.3 放射線照射による水中 *p*-ノニルフェノールの酸化分解

(日本原子力研究所 高崎研究所 環境保全プロセス研究グループ 田口光正)

【序論】近年、水中における内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンによる水生生物への影響が社会問題となっている。アルキル基に5個以上の炭素を有するアルキルフェノール類は、数μMの暴露で水生動物に影響を与えることが知られている。特に*p*-ノニルフェノール(NPs)は内分泌攪乱作用が強く、合成洗剤の原料であるアルキルフェノールポリエトキシレートの微生物分解生成物であるため、環境水中に広く排出されているにもかかわらず、その使用量および排出量に対する法的規制がなく、有効な処理対策も定まっていない。このため、新たな処理法の開発が求められており、強い酸化力と求電子性を持つOHラジカルを利用した水処理法が注目を集めている。しかしながら、NPsとOHラジカルとの反応機構は未だ明らかになっておらず、分解生成物の安全性も懸念されている。本研究は、 γ 線照射で生成するOHラジカルによる水中のNPsの酸化分解機構の解明を目的として行った。

【実験】試料は、NPsならびに模擬物質としてNPsのノニル基がメチル基およびエチル基に置換した化合物である*p*-クレゾールおよび4-エチルフェノールを用いた。これらの試料は、それぞれ純水に溶解した後、空気、ヘリウム、亜酸化窒素または酸素を飽和し、室温25°Cにおいて ^{60}Co - γ 線源を用い、10~5000 Gy/h (Gy = J/kg)の線量率で、5~10000 Gyの γ 線照射を行った。 γ 線照射によるOHラジカルの生成量は、0.29 μM/Gyである。分解生成物の定性・定量分析にはHPLC、IC、全有機炭素計、LC-MSを用い、エストロジエン活性の評価には酵母ツーハイブリッド法を用いた。

【結果と考察】NPsが環境水中において内分泌攪乱作用を発現する濃度である約1 μMの20倍である20 μMとそれ以下の濃度範囲で γ 線分解を行った。図1に、 γ 線の線量に対するNPsの分解と溶液中のエストロジエン活性の変化を示す。NPsの分解に対し、エストロジエン活性の減衰は緩やかなことから、分解生成物がエストロジエン活性を有していることがわかる。

NPsの分解生成物のLC-MS分析結果を図2に示す。LC-MSのイオン化法にはAPCIを用い、元の化合物の水

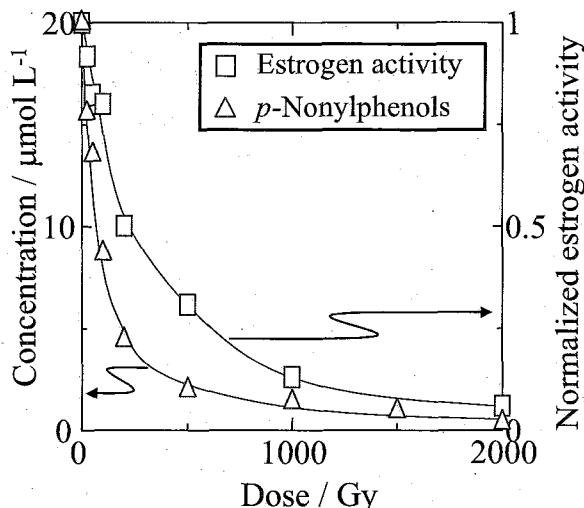


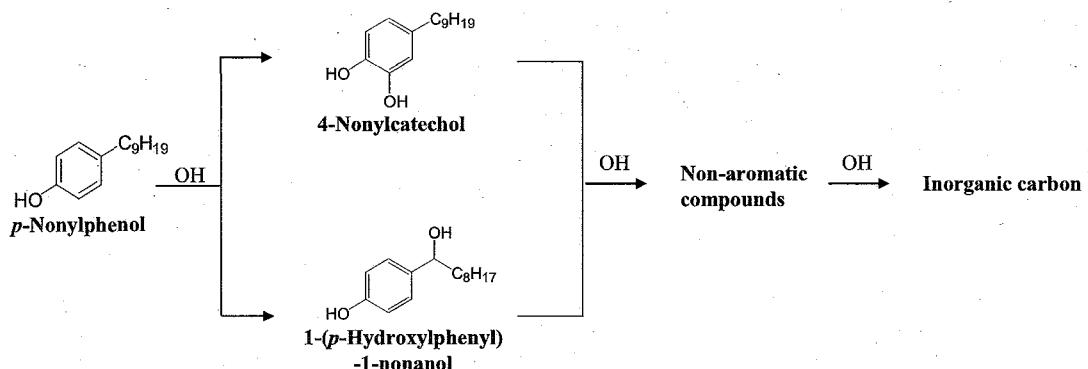
Figure 1 γ 線照射によるNPs濃度の減少とNPs溶液のエストロジエン活性の減少

素が取れたフラグメントイオンが強く検出される負イオンモードで測定した。保持時間 6.7 および 10.1 分に分子量 236 (235+1) の分解生成物のピークが検出された。これらの分解生成物のピークエリアは、とともに 200 Gy 程度まで増加し、その後減少した。

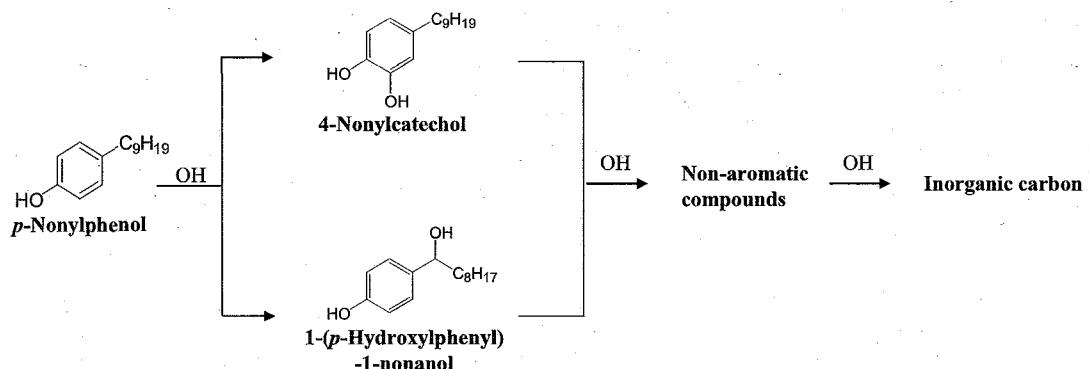
次に、図 2(a)で見られる HPLC クロマトグラム上の各ピーク成分を分取し酵母ツーハイブリッド法でエストロジエン活性を調べた。質量分析計で観測された分子量 236 の分解生成物に強いエストロジエン活性が検出されたが、それ以外のピーク成分からのエストロジエン活性は検出されなかった。

この 2 種類の分解生成物およびその生成機構を明らかにするために、模擬物質を γ 線分解し、その生成物を分析した。*p*-クレゾールへの γ 線照射では、オルト位が酸化した 4-メチルカテコールとアルキル基の α 位が酸化した 4-ヒドロキシベンジルアルコールが生成することがわかった。また、4-エチルフェノールの γ 線分解では、オルト位および α 位のみが酸化し、 β 位は酸化しないことが明らかとなった。

これら分子の電子構造を考慮した場合、OH ラジカルによる NPs の酸化機構は、模擬物質と同様であると考えられることから、 γ 線照射によって生成する 2 種類のエストロジエン活性を持つ分子量 236 の物質は、NPs のオルト位に OH が付加した *p*-ノニルカテコールと、 α 位に OH が付加した 1-(*p*-ヒドロキシフェニル)-1-ノナノールであることが考えられる (スキーム 1)。



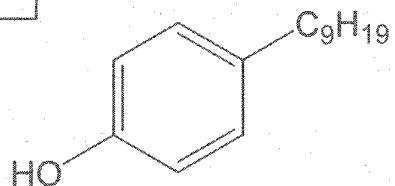
スキーム 1 γ 線照射によるノニルフェノールの酸化分解機構。



ノニルフェノールについて

特徴

- ・魚類に対する内分泌擾乱作用を有す
- ・人工化学物質の中でも活性が強い
- ・プラスチックの添加物(酸化防止剤)
- ・合成洗剤の原料の微生物分解生成物



p-Nonylphenol (NPs : MW = 220)

OHラジカルについて

代表的な生成手段

- ・オゾン+紫外線
- ・過酸化水素+紫外線
- ・光触媒(酸化チタン等)
- ・放射線(電子線、 γ 線)

強い酸化力
高い求電子性

水処理への応用

γ 線照射による活性種生成



実験条件

・試料

溶質 *p*-Nonylphenols (NPs, mixture of compounds with branched sidechain)
溶媒 Milli-Q water

・分析機器

HPLC-MS Agilent 1100 series (LC) JEOL LCmate (MS)
IC Metrohm, 761 Compact IC
TOC TOC-V WP (Shimadzu)

・ γ 線照射条件

線源 Cobalt-60
線量率 10 ~ 5000 Gy/h
線量 5 ~ 10000 Gy (1 Gy照射 → 約0.3 μ MのOHラジカルが生成)

・内分泌搅乱作用評価試験 : Yeast two-hybrid assay

白石ら*の手法に準じた

* F. Shiraishi et al, *Chemosphere*, 52, 33-42 (2003).

NPsの γ 線分解とそのエストロジエン活性の評価

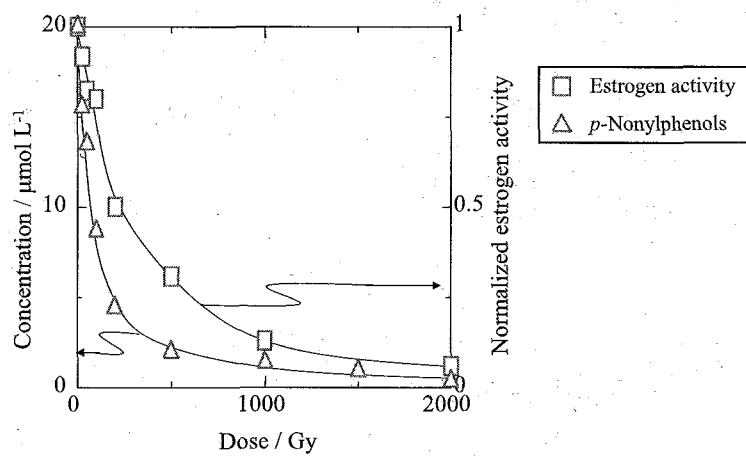
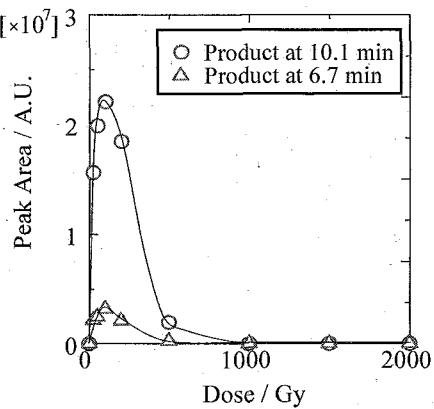
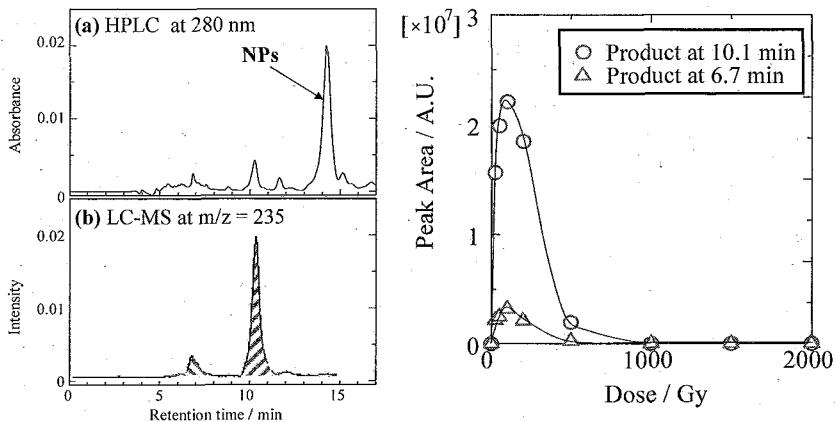


Fig.1 γ 線照射によるNPs濃度とNPs溶液中のエストロジエン活性の減少

- ・NPsとそのエストロジエン活性は2000 Gyでほぼ消失
- ・濃度と活性の減衰が不一致 → 生成物に活性

p-Nonylphenolのγ線分解生成物の分析

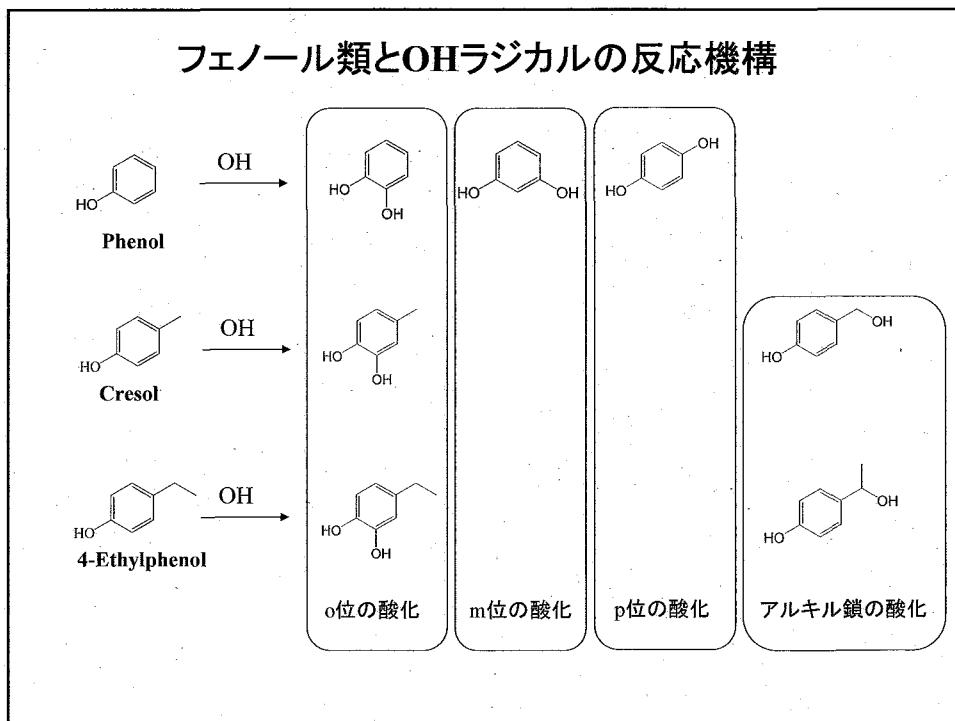
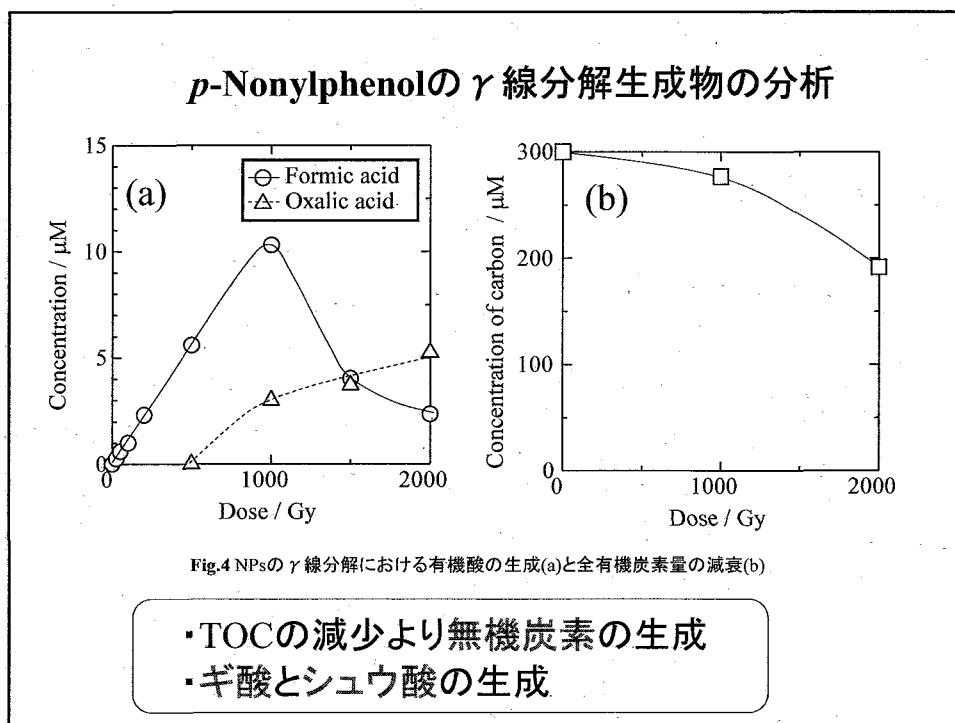


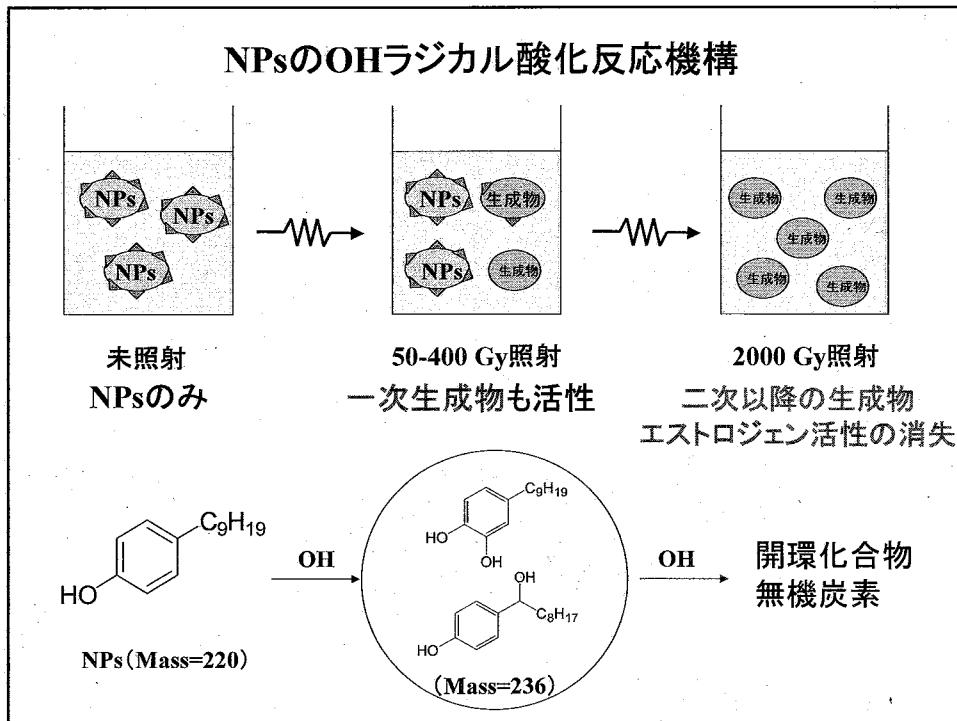
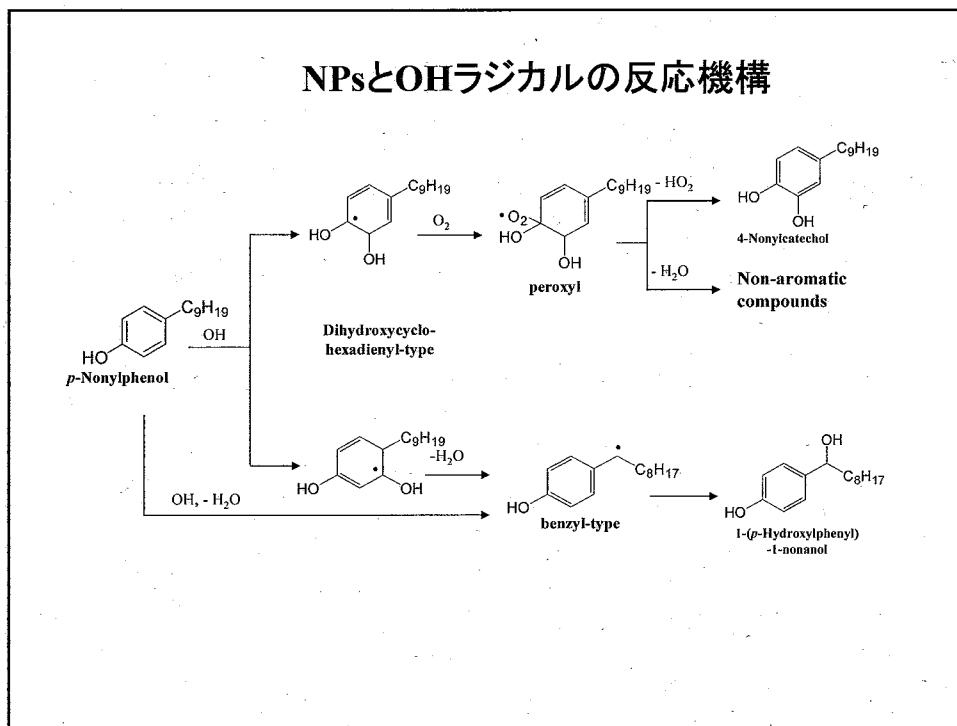
・280 nmに吸収がある
・分子量がNPsより16大きい \rightarrow OH付加体(?)の生成

各分解生成物のエストロジエン活性の評価

100Gy照射したNPs水溶液をジクロロメタンで抽出・濃縮
 \downarrow
 HPLCおよびFraction Collectorで分取
 \downarrow
 各フラクションをYeast two-hybrid assayで分析

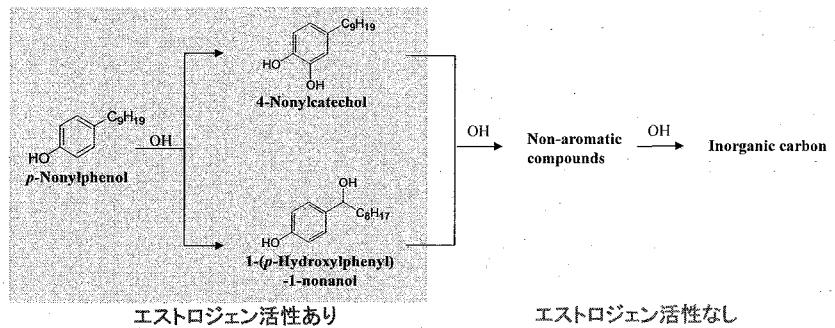
- ・NPsだけでなく、2種類の分子量236の分解生成物のフラクションからも強いエストロジエン活性
 ・約50倍濃縮したにもかかわらず、NPsと分子量236の2種類の分解生成物以外の物質からのエストロジエン活性は未検出





結論

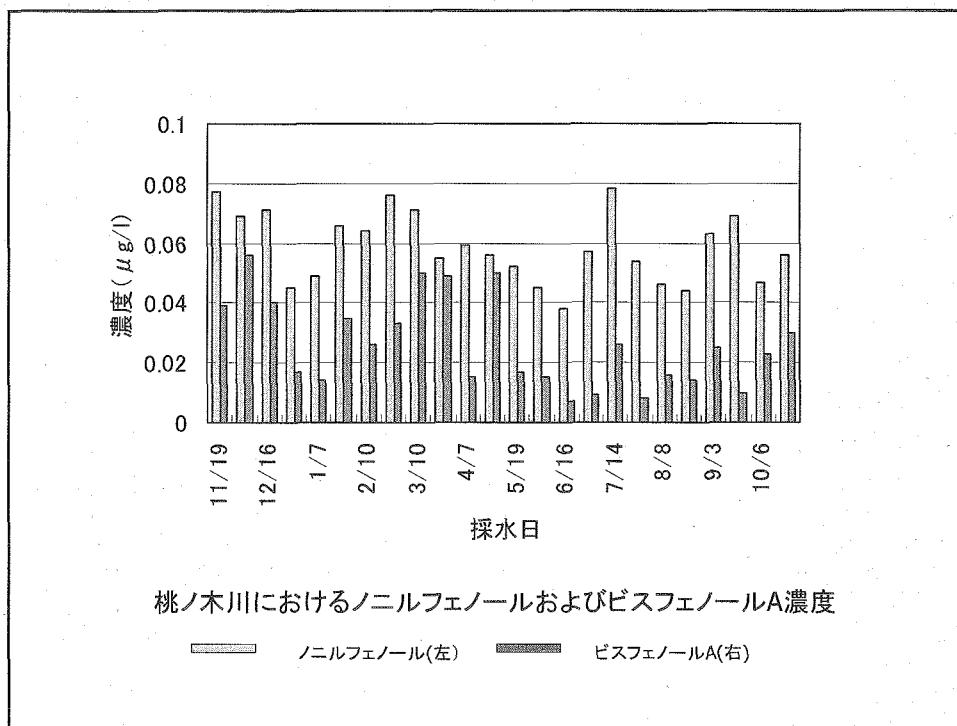
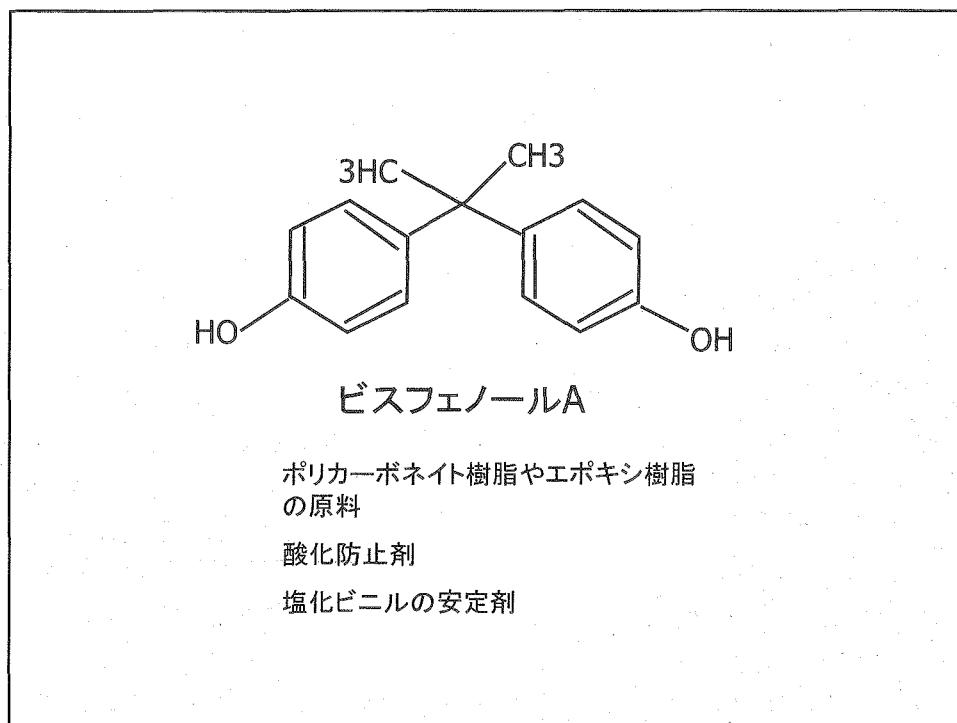
- ・ γ 線照射によって生成した水中OHラジカルによりNPsが酸化分解した。
- ・OH付加体と考えられる、エストロジエン活性を有する分解一次生成物が生じた。
- ・ γ 線照射により分解一次生成物はさらに酸化分解し、無害な有機酸や無機炭素になった。



放射線照射による水中 p-ノニルフェノールの酸化分解

- (安原) 分解生成物としてノニルカテコールが生成していると言われているが、完全に同定出来ているのか。
- (田口) 最終的な同定の確認は出来ていない。反応機構を考察したり、LC-MS を用いて、質量を調べた結果から考えて、おそらくノニルカテコールである。
- (佐々木) 下水処理事業所では、下水処理する際に、ノニルフェノールエトキシレートが多い。エトキシレートも対象にしないといけないのでは。
- (田口) そう思う。
- (小嶋) ノニルフェノールエトキシレートは、販売されているのか。
- (佐々木) 工業用洗剤として販売されている。いくつか種類があるが、側鎖の違いによって、安定性、有害性は異なる。
- (佐々木) 日本では、ノニルフェノールは、LC を用いて、総量を測定している。しかし、GC/MS だと、組成ごとの分析が可能。
- (広田) 最近、環境ホルモンがあまり話題にのぼらなくなった気がする。その原因是、二つ考えられて、一つは、マスコミが取り上げなくなつたから、もう一つは、研究が進んできて、実は、環境ホルモンがあまり人体に影響を及ぼさないから、という二つが考えられる。どちらか。
- (佐々木) 個人的には、後者だと思われる。研究によって、有害性が小さいということがわかつて下火になった。
- (安原) WHO で環境ホルモンに関する研究を取りまとめている。野生生物には、作用が認められるが、現時点では、哺乳類には、環境ホルモンに対する影響は見られない。ただし、データ不足の可能性もある。従つて、日本の産業界では、実際には影響は現れないと判断している。我々の立場としては、野生生物での影響のメカニズムがわからないので、影響に関して決断を下せない。
- (佐々木) 行政の立場としては、代替品に代えるというのが、一番取りやすい対策である。
- (小嶋) 今回ノニルフェノールを対象にしたのは、フェノールの放射線分解に関する知見が既に得られていたからである。
- (佐々木) ノニルフェノールエトキシレートが下水から検出されているが、これを取り除くためには、初期投資がかかるので、代替品で行くほうが良い。
- (広田) 下水を分析すると、環境ホルモンは、どんなものがどの程度でてくるのか。
- (佐々木) 分析すると、ほとんどが、 17β エストラジオールである。多少は、ノニルフェノールも検出される。環境ホルモンリスクのほとんどは、 17β エストラジオールによるものである。河川で、環境ホルモンが検出され、東京の魚に精巣異常が発生しているが、その原因は、環境ホルモンではなく、他の化学物質である可能性もある。

7.5.4 環境ホルモンのモニタリングと活性評価 --- ビスフェノールAを例として ---
 (群馬県環境衛生研究所 環境科学グループ 主任研究員 大谷仁己)



環境ホルモンはどの様にして見つけられたか

ノニルフェノール

A.Soto, C.Sonnenschein

乳ガン細胞増殖の原因がプラスチック製試験管から溶出したノニルフェノールにあることを見いだした。

ビスフェノールA

A.Krishnanら

ポリカルボネート製フラスコから溶け出しあたビスフェノールAにエストロゲン様作用があることを見いだした。

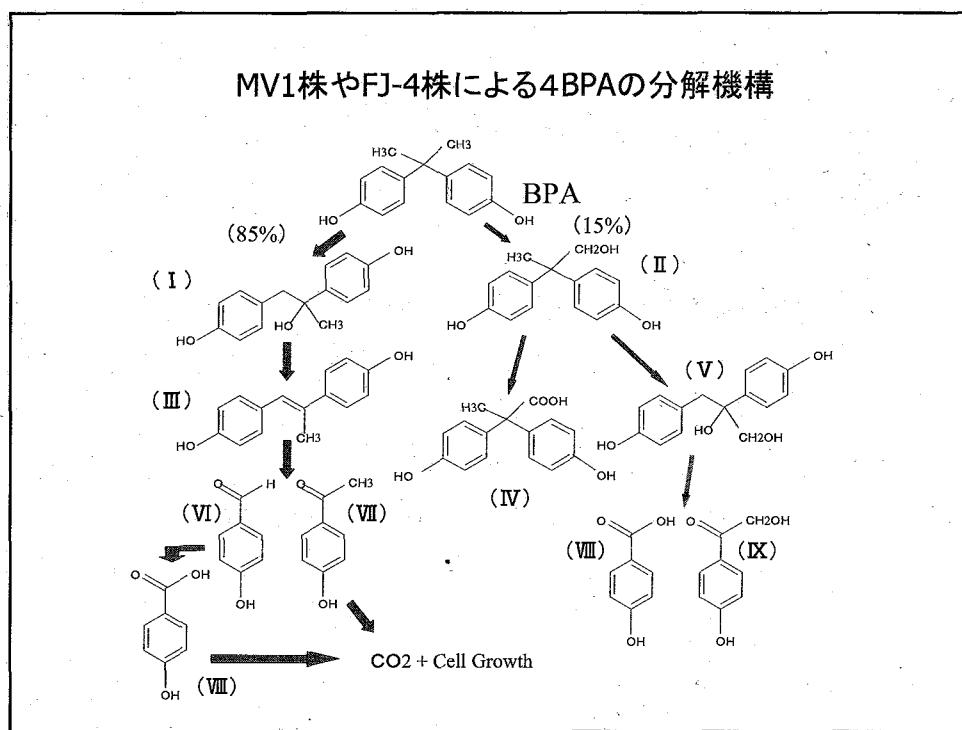
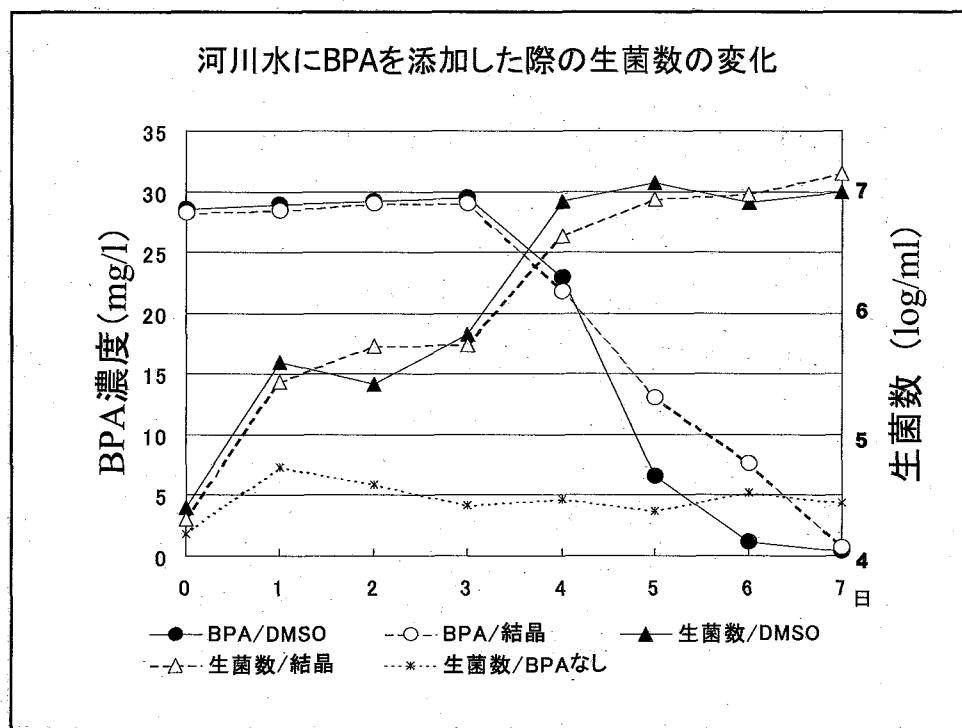
河川水によるBPAの分解

群馬県内の河川水29検体を検査

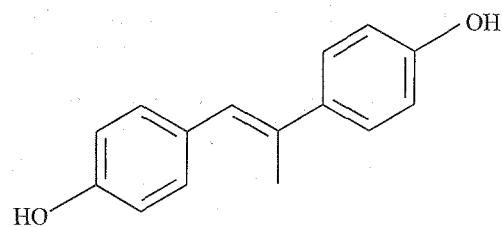
河川水100mlにBPA 30mg/lを添加、25°Cで1週間静置培養

29検体中27検体でBPA濃度が減少した。

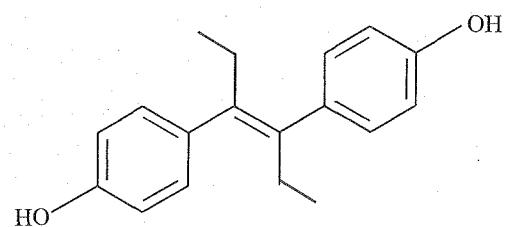
(オートクレーブで滅菌した検体では濃度減少は認められず。)



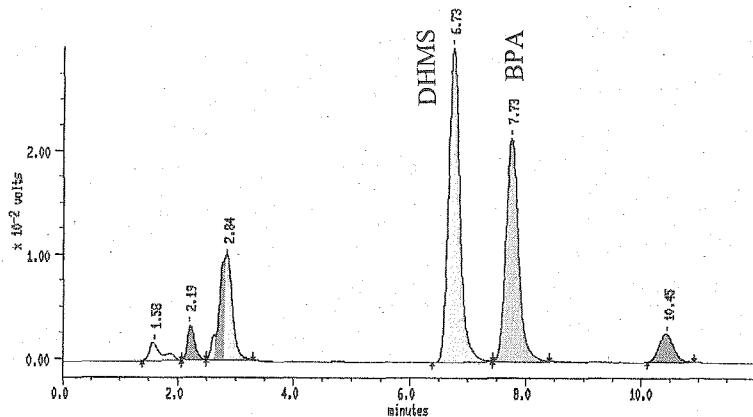
DHMSとDESの構造類似性



4,4'-ジヒドロキシ- α -メチルトランススチルベン(DHMS)

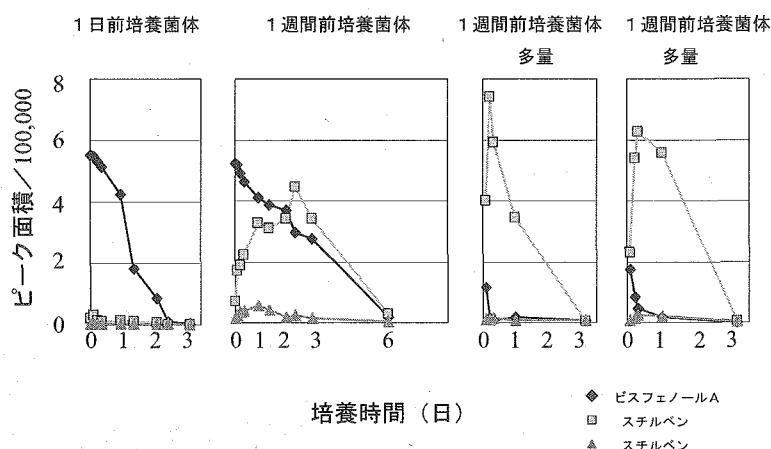


ジエチルスチルベストロール(DES)



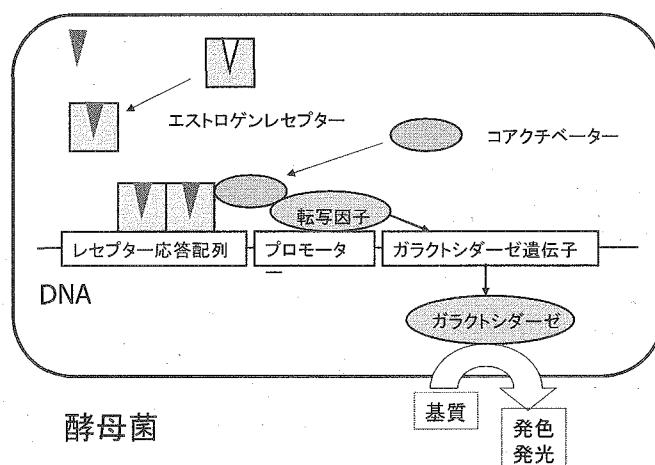
MO6株によるBPAの生分解途中のHPLCクロマトグラム

ビスフェノールAおよびスチルベンのピーク面積の経時変化

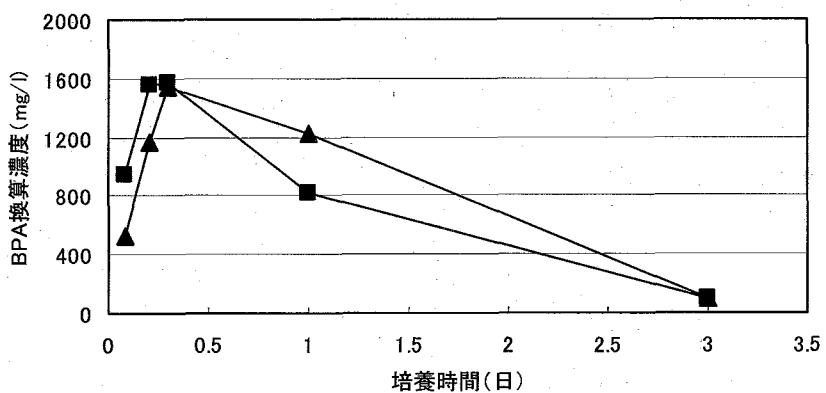


酵母Two-hybrid法による環境ホルモン検出のメカニズム

環境ホルモン(内分泌かく乱物質)

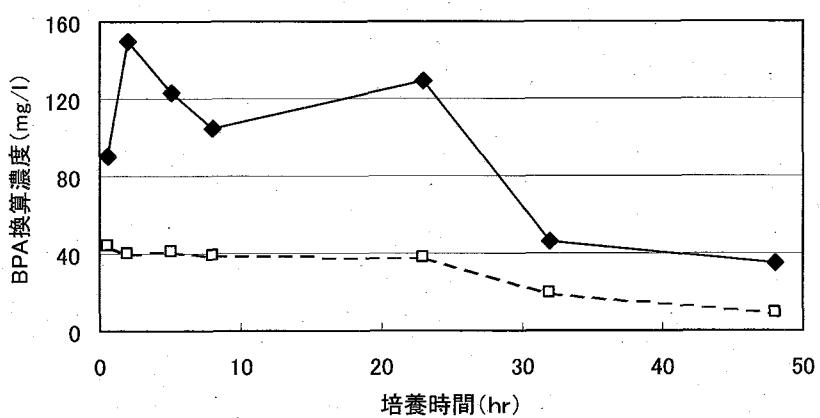


DHMSが多量に蓄積した場合のエストロゲン活性の変化



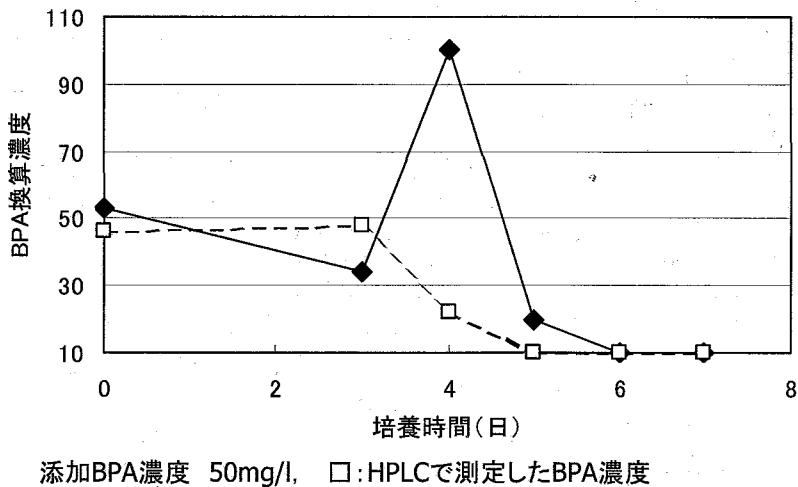
添加BPA濃度 30mg/l

DHMSがわずかしか蓄積しない場合のエストロゲン活性の変化

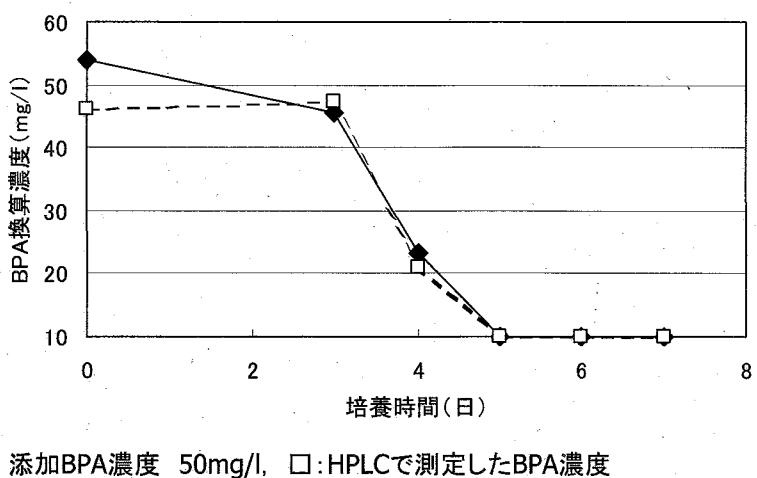


添加BPA濃度 50mg/l, □: HPLCで測定したBPA濃度

河川水によるBPAの生分解途中におけるエストロゲン活性の変化



河川水によるBPAの生分解途中におけるエストロゲン活性の変化



まとめ

- BPAは多くの河川水で検出される。
- BPAの生分解途中でDHMSというエストロゲン活性の高い分解中間体が生成する。
- 単離した分解菌でBPAを分解させると分解途中でDHMSが蓄積し、一時的にエストロゲン活性が増加する。
- 河川水によるBPAの分解では、DHMSの蓄積は少なく、エストロゲン活性が増加することは少ない。

環境ホルモンのモニタリングと活性評価—ビスフェノールAを例として—

- (安原) 微生物の分解プロセスは、生物の代謝と同じか。
- (大谷) ビスフェノールAは、生体内では代謝の際にカテコールを経るので、微生物の場合では違う。
- (水野) ビスフェノールAは上水中にも含まれているか。
- (大谷) 上水中には含まれていない。また、下水処理でほとんど処理できる。
- (広田) 風邪薬の成分の一部が、下水から出てくるという報告があるが、そのようなものは、検出されているのか。
- (佐々木) 排水の一部には含まれている。下水処理の際には、医薬品成分は、特に、ヨーロッパ、オランダでは、体内を何度も通った水が利用されているのでよく調べられている。
- (広田) 河川水にビスフェノールAを添加すると4日目に、ビスフェノールA分解菌が増えたが、3日目までは、ビスフェノールAが減っていないのに、細菌が増えている。これはなぜか。
- (大谷) これは、3日目までは、他の菌が河川水中の栄養を摂取して、増加しているからである。
- (広田) 河川水中の栄養を摂取して、細菌が増殖しているのだとすると、河川水に何も添加しない場合に、細菌が増殖しないのは不思議である。
- (小嶋) 環境ホルモンは、だんだん研究対象とされなくなってきたが、次は、どういうものが研究対象とされると予想しているか。
- (広田) 医薬品が考えられるが、医薬品の発表はまだまだ少ない。
- (佐々木) 環境汚染物の処理は初期コストが高いので、半導体関連の廃棄物などは次の対象になりやすいのではないかと考える。
- (佐々木) 東京都では、処理プロセスをいかに安くして、多くの施設に導入するかということを目指している。
- (小嶋) 環境ホルモンで、生物がメス化するということはよく聞くが、オス化するということは無いのか。
- (佐々木) 有機スズに生物をオス化させる働きが少しあるが、それ以外にはないと思う。
- (大西) ハンダは通常鉛フリーであるが、宇宙用に使う半導体は、鉛を入れないと信頼性が低下するため、鉛を入れている。宇宙用だけは、ハンダに鉛を使っても良いことになっている。得られる効果と被る被害のバランスで決まると思う。しかし、公害対策は問題である。

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	メートル	m ⁻¹
密度(質量密度)	キログラム毎メートル	kg/m ³
質量体積(比体積)	立法メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
(物質量)濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率	(数の)1	1

表3. 固有の名称とその独自の記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位			
	名称	記号	他のSI単位による表し方	SI基本単位による表し方
平面角	ラジアン ^(a)	rad		$m \cdot m^{-1} = 1^{(b)}$
立体角	ステラジアン ^(a)	sr ^(c)		$m^2 \cdot m^{-2} = 1^{(b)}$
周波数	ヘルツ	Hz		s^{-1}
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m^2	$m \cdot kg \cdot s^{-2}$
エネルギー、仕事、熱量	ジユール	J	$N \cdot m$	$m^1 \cdot kg \cdot s^{-2}$
功率、放熱	ワット	W	J/s	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
電荷、電気量	クーロン	C		$s \cdot A$
電位差(電圧)、起電力	ボルト	V		$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
静電容量	フアラード	F		C/V
電気抵抗	オーム	Ω		$m^2 \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^2$
コンダクタンス	シーメンス	S		A/V
磁束密度	ウエーバー	Wb	Wb/m^2	$m^{-2} \cdot kg^{-1} \cdot s^3 \cdot A^2$
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-1}$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(d)	°C		$V \cdot s$
光度	ルーメン	lm	$cd \cdot sr^{(c)}$	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot cd = cd$
(放射性核種)放射能	ベクレル	Bq		lm/m^2
吸収線量、質量エネルギー	グレイ	Gy		$m^2 \cdot s^{-2}$
ギガ分与、カーマ				
線量当量、周辺線量当量				
方向性線量当量、個				
人線量当量、組織線量当量	シーベルト	Sv		J/kg

(a) ラジアン及びステラジアンの使用は、同じ次元であっても異なる性質をもった量を区別するときの組立単位の表し方として利点がある。組立単位を形作るときのいくつかの用例は表4に示されている。

(b) 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号“1”は明示されない。

(c) 測光学では、ステラジアンの名称と記号srを単位の表し方の中にそのまま維持している。

(d) この単位は、例としてミリセルシウス度m°CのようにSI接頭語を伴って用いても良い。

表4. 単位の中に固有の名称とその独自の記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	SI 基本単位による表し方
粘度	パスカル秒	Pa·s	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-1}$
のぞみ	ニュートンメートル	N·m	$m^2 \cdot kg \cdot s^2$
表面張力	ニュートンメートル	N/m	$kg \cdot s^{-2}$
角速度	ラジアン毎秒	rad/s	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} = s^{-1}$
角加速度	ラジアン毎平方秒	rad/s ²	$m \cdot m^{-1} \cdot s^{-2} = s^{-2}$
熱流密度、放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	$kg \cdot s^{-3}$
熱容量、エンタロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量熱容量(比熱容量)	ジュール毎キログラム	J/(kg·K)	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
質量エンタロピー	毎ケルビン		
質量エネルギー(比エネルギー)	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^2 \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m·K)	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot K^{-1}$
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	$m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	$m \cdot kg \cdot s^{-3} \cdot A^{-1}$
体積電荷	クーロン毎立方メートル	C/m ³	$m^{-3} \cdot s \cdot A$
電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	$m^{-2} \cdot s \cdot A$
誘電率	ファラード毎メートル	F/m	$m^{-3} \cdot kg^{-1} \cdot s^4 \cdot A^2$
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m	$m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot A^{-2}$
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot mol^{-1}$
モルエンタロピー	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol·K)	$m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	$kg^{-1} \cdot s \cdot A$
吸収線量	グレイ毎秒	Gy/s	$s^{-2} \cdot s^{-3}$
放射強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-3}$
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² ·sr)	$m^2 \cdot m^{-2} \cdot kg \cdot s^{-3} = kg \cdot s^{-3}$

表5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	ヨコタ	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	c
10^{18}	エクサ	E	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	P	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	T	10^{-9}	ナノ	n
10^9	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	p
10^6	メガ	M	10^{-15}	フェムト	f
10^3	キロ	k	10^{-18}	アト	a
10^2	ヘクト	h	10^{-21}	ゼット	z
10^1	デカ	da	10^{-24}	ヨクト	y

表6. 国際単位系と併用されるが国際単位系に属さない単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86400 s
度	°	$1^\circ = (\pi/180) rad$
分	'	$1' = (1/60)^\circ = (\pi/10800) rad$
秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648000) rad$
リットル	L	$1L = 1 dm^3 = 10^{-3} m^3$
トン	t	$1t = 10^3 kg$
ネーベル	Np	$1Np = 1$
ベル	B	$1B = (1/2) ln 10 (Np)$

表7. 国際単位系と併用されこれに属さない単位でSI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
電子ボルト	eV	$1eV = 1.60217733(49) \times 10^{-19} J$
統一原子質量単位	u	$1u = 1.6605402(10) \times 10^{-27} kg$
天文単位	ua	$1ua = 1.49597870691(30) \times 10^{11} m$

表8. 国際単位系に属さないが国際単位系と併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
海里	里	1海里=1852m
ノット	ト	1ノット=1海里毎時=(1852/3600)m/s
アール	a	$1a = 1 dam^2 = 10^4 m^2$
ヘルツ	ha	$1ha = 1 hm^2 = 10^4 m^2$
バル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=1000hPa=10 ⁵ Pa
オングストローム	Å	$1 Å = 0.1nm = 10^{-10} m$
バーン	b	$1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2$

表9. 固有の名称を含むCGS組立単位

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
エルグ	erg	$1 erg = 10^{-7} J$
ダイナ	dyn	$1 dyn = 10^{-5} N$
ボルト	P	$1 P = 1 dyn \cdot s / cm^2 = 0.1 Pa \cdot s$
ストップス	St	$1 St = 1 cm^2 / s = 10^{-4} m^2 / s$
ガウス	G	$1 G = 10^{-4} T$
エルステッド	Oe	$1 Oe = (1000/4\pi) A/m$
マクスウェル	Mx	$1 Mx = 10^{-8} Wb$
スチール	sb	$1 sb = 1 cd/cm^2 = 10^4 cd/m^2$
ホタル	ph	$1 ph = 10^4 lx$
ガル	Gal	$1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2$

表10. 国際単位に属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位であらわされる数値
キュリ	Ci	$1 Ci = 3 \times 10^{10} Bq$
レントゲン	R	$1 R = 2.58 \times 10^{-4} C/kg$
ラド	rad	$1 rad = 1 Gy = 10^{-2} Gy$
レム	rem	$1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv$
X線単位	γ	$1 \gamma = 1 nT = 10^{-9} T$
ガンマ	Jy	$1 Jy = 10^{-26} W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1}$
フェルミ	fm	$1 fermi = 1 fm = 10^{-15} m$
メートル系カラット	Torr	$1 metric carat = 200 mg = 2 \times 10^{-4} kg$
トール		$1 Torr = (101.325/760) Pa$
標準大気圧	atm	$1 atm = 101.325 Pa$
カラリ	cal	
ミクロ	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$