

## 油-水系を利用した微粒子浮選\*

日下英史\*\*

Fine Particle Flotation Using Oil-Water System

Eishi KUSAKA

## 1. はじめに

資源開発工学分野では、粗粒産物の分離効率低下を招く微粒子成分が分級工程を経て大量に廃棄されている。同様の事が環境関連分野でも見られ、微粒子廃棄物が分離されずに埋立処分されている。両分野とも高価成分含有物のみそのまま製錬或は化学処理工程に送られているが、エネルギーや試薬の大量消費、二次的に大量発生する廃棄物の処理などが課題として残されている。従って、資源有効利用だけでなく省資源、省エネルギー、環境保全（埋立処分地の延命）などの観点からも、従来技術では処理不可能な微粒子を相互分離する地球環境調和型微粒子選別技術を開発することが急務となっている。微粒子分離技術として、泡沫系を利用した浮遊選鉱法が発展しているが、適用粒度限界以下の微粒子は気泡に付着せず分離不可能となる。そこで、空気-粒子間付着力よりも油-粒子間付着力の方が大きいことを利用し、微粒子懸濁液中に油を添加して油-水界面あるいは油相中に粒子を速やかに且つ選択的に濃縮しようとする微粒子選別技術が提案されている。著者らも微粒子分離における油の優位性に着目し、その基礎となる界面現象の把握にも力を注いできた。今回は、油-水系の分離技術の基礎となる油-水-固体3相系の界面動電現象と同方法による微粒子分離挙動との関連、特に活性剤あるいは抑制剤としての金属塩添加の影響について紹介し、次いで、エマルション系を効果的に利用した微粒子分離技術の目的基礎研究例を紹介する。

## 2. 自然親水性シリカ微粒子の液-液抽出挙動に及ぼす金属塩添加の影響

ある種鉱物の浮選において、多価金属陽イオンは陰イオン性捕収剤を用いた場合の活性剤として利用されている。鉱物表面に特異吸着して粒子表面の荷電を負から正へ反転させ、捕収剤アニオンの吸着を促進させるためである。逆に、これらイオンは陽イオン性捕収剤を用いた場合の抑制剤として作用し、これは捕収剤カチオンとこれら金属化学種との競争吸着などにより抑制効果が発現する。しかしながら、エマルジョン系を利用した微粒子分離法においては、粒子表面の親媒性の差異を利用する点においては浮選法と変わりないが、運動エネルギーの小さい微粒子では粒子表面の親水性とは無関係に粒子表面の電位を失うpH領域で粒子が油滴（油-水界面）に濃縮し浮上分離されることが筆者らにより報告されている。本章では、表面に特異吸着して粒子の荷電特性に大きな影響を及ぼす金属塩が、エマルジョン系の分離技術である液-液抽出においてどのような役割を担っているかを、親水性シリカ微粒子を対象とし、捕収剤無添加および添加の系において検討した一連の研究結果について紹介する。

図1に、捕収剤無添加系におけるシリカ微粒子（図1(a)）および油相として用いたイソオクタン（以下単に油と記す）（図1(b)）のゼータ電位を顕微鏡電気泳動法で測定した結果を示す<sup>2)</sup>。金属塩としての硝酸アルミニウム添加濃度は0.1 mMである。図には水酸化アルミニウム沈殿のゼータ電位を併せて示している。Al塩が存在しない場合、シリカ及び油共に広いpH領域で負に帯電し、等電点はそれぞれpH<3及びpH 4.2である。これにAl塩が0.1 mM存在すると、図に示されているように、シリカは3.9~9.3、油は4.7~8.2のpH領域でそれぞれゼータ電位が正に反転する。これは、図2のAl化学種濃度-pH図にも示されているように、

\* 平成11年11月3日資源・素材'99(京都)において一部発表

平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻資源エネルギー学講座

平成12年4月17日受理

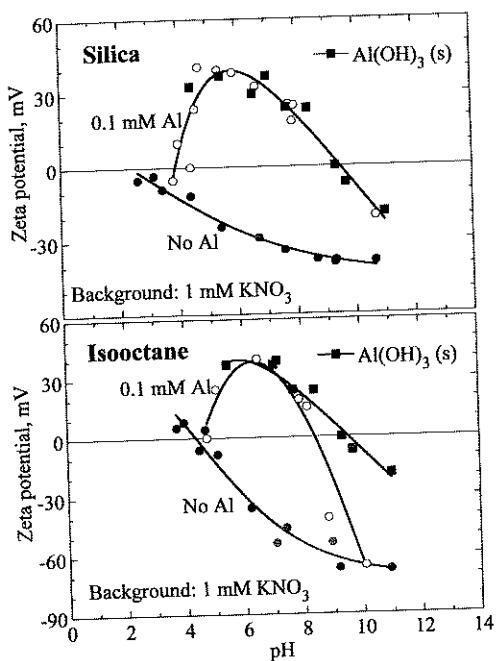


図1 シリカ(上)およびイソオクタン(下)のゼータ電位とpHの関係

アルミニウムの水酸化物錯体あるいは沈殿に起因するものである。ここで特筆すべき点は、4.5付近の弱酸性pH域と8.5付近の弱アルカリ性pH域の2つのpH領域で粒子の電位が小さくなることである。

次に、上述のような荷電特性を有するシリカ微粒子の、エマルジョン系を利用した微粒子分離法である液-液抽出法における分配挙動について述べる。図3は、界面活性剤などの捕收剤無添加の系において、シリカ微粒子の液-液抽出回収率とpHの関係を示したものである。図には示していないが、シリカは金属塩無添加の場合は広

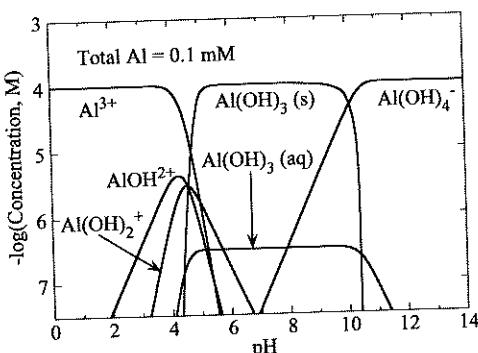


図2 アルミニウム-水酸化物の濃度-pH図(Total Al=0.1 mM)

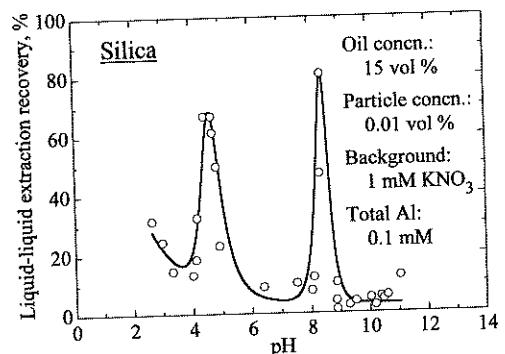


図3 捕收剤無添加の場合のシリカの液-液抽出回収率とpHの関係(硝酸アルミニウム濃度=0.1 mM)

いpH領域でほとんど浮上回収されないことが分かっている。しかしながら、これにAl塩が0.1 mM存在すると、狭い領域ではあるが弱酸性pH域と弱アルカリ性pH域の2つのpH域で浮上回収可能となる。図2及び図3と比較して明らかなように、回収可能となるpH域は、先にも述べたように、シリカ及び油の両粒子の電位が失われる、即ち、両粒子の静電的斥力が低下するpH域と対応していることが分かる。したがって、シリカ、油、Al化学種の三者が同一の符号をとる強酸性及び強アルカリ性両pH領域で回収されるのはシリカと油の静電的斥力が原因と考えられ、中性領域での低回収率はAl種、特に $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ の吸着で大きく正に荷電したシリカと油の静電的斥力が原因と考えられる。

図4は、捕收剤として陰イオン性界面活性剤のドデシル硫酸塩(SDS)が0.1 mM存在した系において、シリカの液-液抽出回収率とpHの関係を示す<sup>3)</sup>。本SDS系

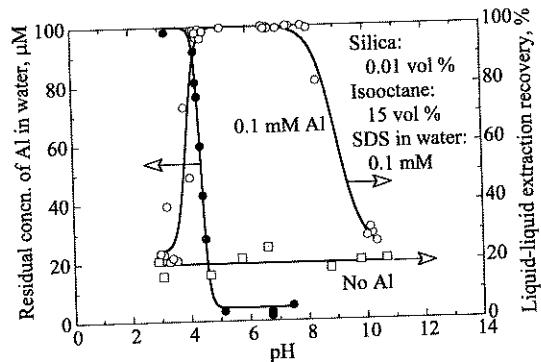


図4 シリカの液-液抽出—アルミニウム塩による活性効果(捕收剤: ドデシル硫酸ナトリウム0.1 mM、活性剤: 硝酸アルミニウム0.1 mM)

においても金属塩無添加の場合にシリカは回収されないが、Al 塩が 0.1 mM 存在すると pH 4.2~8.0 の pH 領域でほぼ100%の回収が可能となる。陰イオン性捕收剤を用いたシリカ浮選における金属塩の活性効果は、幾つかの文献<sup>4)</sup>においてよく知られているが、本液-液抽出系においても Al 水酸化物による顕著な活性効果が認められる。またこの pH 域は、石英のアルキルスルホン酸塩による浮選において Al 塩で活性効果が認められる pH 域<sup>5)</sup> (pH 3.8~8.3) とほぼ同じ pH 域である。同じ図 4 に水相中に残留した Al 濃度を pH の関数として示すが、Al 濃度の減少と活性化が対応関係にある。以上のことで、Al 塩を添加することにより中性領域においてシリカが SDS で回収可能となるのは、正に帶電した  $\text{Al(OH)}_3(s)$  がシリカの表面を覆って正に帶電させ、ドデシル硫酸イオン ( $\text{DS}^-$ ) が吸着可能となったことによるものと推察される。ここで、粒子表面を覆わないで溶液中で单一に存在する正の水酸化物沈殿も同時に抽出されるため残留濃度がゼロ程度まで低下する。

図 5 は、捕收剤として陽イオン性界面活性剤のセチルトリメチルアンモニウム塩化物塩 (CTAC) が 5  $\mu\text{M}$  存在した系において、シリカの液-液抽出回収率と pH の関係を示す<sup>6)</sup>。本 CTAC 系においては、金属塩無添加の場合にシリカは完全に浮上回収されるが、Al 塩が 1 mM 存在すると pH 4.1~7.5 の pH 領域で回収率が90% 以下となり、顕著な抑制効果が認められる。同じ図 5 に、水相に残留した Al 種濃度を pH の関数として示すが、pH 5~6 の範囲においては Al 化学種が抽出されないで抑制効果が認められ、pH 8 前後では同化学種の抽出と対応して抑制効果が消失する。全 Al 濃度は異なるが前掲の図 2 と同様にして得られた Al 化学種濃度 - pH 図及び  $\text{Al(OH)}_3(s)$  沈殿のゼータ電位曲線と比較して考えると、CTAC 系におけるシリカの抑制効果は、正に帶

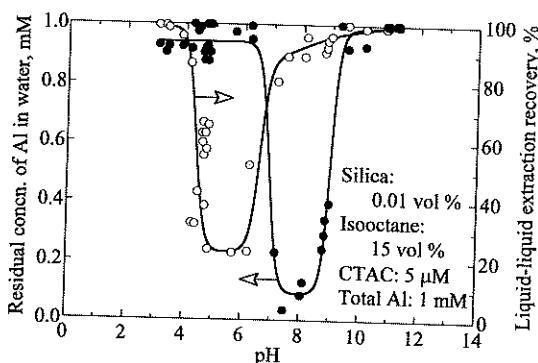


図 5 シリカの液-液抽出—アルミニウム塩による抑制効果 (捕收剤: セチルトリメチルアンモニウム塩化物塩 5  $\mu\text{M}$ , 抑制剂: 硝酸アルミニウム 1 mM)

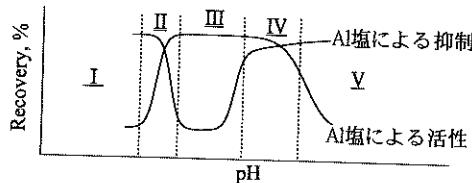


図 6 液-液抽出における金属塩による抑制・活性効果

電した Al 水酸化物錯体あるいは沈殿がシリカ表面を覆うことにより、捕收剤カチオンの吸着が阻害されたためと考えられる。一方、pH 7.5 以上の pH 域で抑制効果が消失することは、Al 水酸化物で被覆されたシリカ粒子あるいはその凝集物がこの pH 域で電位を失い油滴表面に濃縮可能になったためと考えられる。また同じこの pH 域では、電位の小さい  $\text{Al(OH)}_3(s)$  自身が油-水界面に濃縮可能となるため水相残留 Al 濃度が 0.2 mM 程度にまで低下する。また、10 以上の pH 域では、 $\text{Al(OH)}_4^-$  としての存在が優勢なため、裸の負のシリカ微粒子が CTAC により捕收されたと考えられる。この場合、水相残留 Al 濃度の低下は認められない。

以上の結果を要約すると、図 6 に捕收剤添加系における概略を示すが、親水性シリカの液-液抽出挙動に及ぼす金属塩の効果は概ね次のようにして説明することができる。

領域 I : シリカ-金属種間相互作用の弱い pH 領域で、シリカと捕收剤イオンの極性 (又は油滴の荷電) で回収率は決定される。

領域 III : シリカは負に、金属水酸化物沈殿は正に荷電というように、シリカ-金属種間相互作用が強い pH 領域で、金属種で被覆された粒子の正荷電と捕收剤イオンの極性 (又は油滴の荷電) で回収率は決定される。

領域 V : シリカ、金属種共に負に荷電というようにシリカ-金属種間相互作用が弱い pH 領域で、領域 I と同様にして回収率が決定される。

領域 II : 領域 I と領域 III の境界 pH 領域で、金属水酸化物錯体がシリカ表面に吸着しシリカの電位を消失させるため、シリカ粒子は浮上回収される。

領域 IV : 領域 III と領域 V の境界 pH 領域で、金属水酸化物沈殿で被覆されたシリカの電位が小さくなり浮上回収される。

ここでは紹介とどめるが、シリカ微粒子の油-水系における分配挙動については、捕收剤無添加系における Cr 塩の効果<sup>2)</sup>、SDS 0.1 mM 添加系における Fe 塩及び La 塩の効果<sup>3)</sup>、CTAC 5  $\mu\text{M}$  添加系における Fe 塩及び La 塩の効果<sup>5)</sup>などについてもほぼ同様の現象が見いだ

されている。

### 3. 自然疎水性タルク(滑石)微粒子の液-液抽出挙動に及ぼす金属塩添加の影響

ここでは、前章とは逆に、自然疎水性の非常に強いタルク(滑石)微粒子の液-液抽出挙動に及ぼすAl塩添加の影響について述べる。比較的粒度の大きいタルク粒子の液-液抽出試験結果は既報<sup>6)</sup>の通りであるが、今回は特に-5 mmのタルク微粒子の液-液抽出結果について報告する。

図7(a)は、タルクの液-液抽出回収率とpHの関係をAl塩添加濃度を種々変化させて検討した結果である。自然疎水性の強いタルク粒子は、捕取剤を添加しなくても全pH域で約65%以上の回収が得られる。一方、これにAl塩が存在すると、あるpH域で回収率は低下する。この抑制されるpH領域はAl塩添加濃度が増加すると広くなり、同時に、タルク回収率の低下量も増大する傾向が認められる。図7(b)および図7(c)は、同様の溶液条件下において、レーザードップラー法で測定し

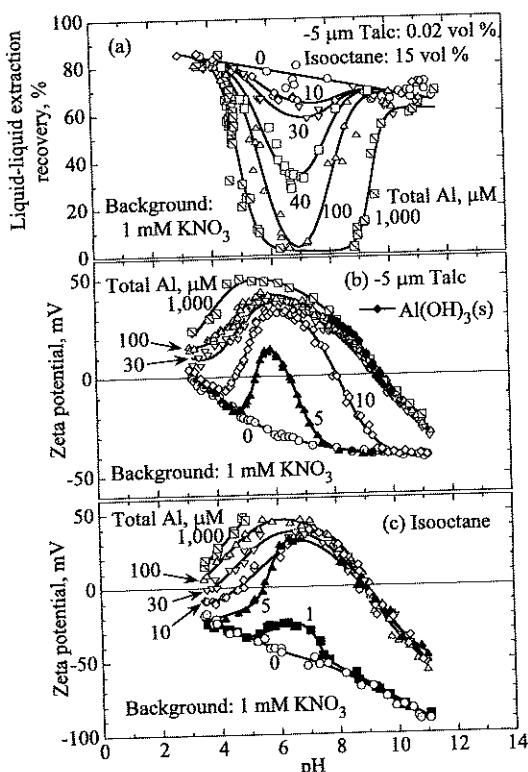


図7 (a) -5 μm タルクの液-液抽出回収率、(b) -5 μm タルクのゼータ電位、および、(c) イソオクタンのゼータ電位と pH の関係 (アルミニウム塩添加濃度の影響)

(10)

たタルクおよび油(イソオクタン)のゼータ電位曲線を示すが、Al濃度の増加にしたがいゼータ電位反転pH域が広がり、正への増加量も大きくなる。以上の結果から、タルクの抑制効果が認められるpH域はゼータ電位の符号反転pH領域、抑制効果の程度についてはAl(OH)<sub>3</sub>(s)沈殿生成量と対応して考えることができる。このことは前述の領域ⅢにおけるpH領域の広さと抑制効果に半定量的な指針を与えるものと思われる。今回は図示しないが、先述のCTAC-Al塩シリカ系においても同様にAl塩の添加濃度依存性が確認されている<sup>5)</sup>。

### 4. エマルジョン浮選による希薄懸濁液中の微粒ダイヤモンドの分離回収

本章では、同じエマルジョン系を利用した微粒子分離技術であるエマルジョン浮選により、溶液中に希薄に存在するサブミクロンダイヤモンドの回収を行った基礎的研究事例<sup>7)</sup>について報告する。

図8は、平均粒径0.11 μmのダイヤモンドを40 ppm含有する希薄懸濁液を対象とし、各種浮選装置を用いた場合において、浮上用水中の粒子濃度と界面活性剤ドデシルトリメチルアンモニウム塩化物塩(DTAC)の関係を示す。京大式浮選試験機を用いた場合、浮上用水中にダイヤモンド微粒子はほとんど濃縮されないが、No.5のガラスフィルターで気泡を発生させた高さ15 cmのカラム浮選試験器で油を0.56%添加すると、約1,000 ppmにまで濃縮率が向上することが分かる。図9は、気泡発生させない液-液抽出(油/水比=2/100)を行った結果であるが、上部に浮上した濃厚エマルジョン層中の粒子濃度は約1,200 mg/Lにまで濃縮される。このように、系に油が存在すると、その濃縮率が飛躍的に向上し、希薄懸濁液の濃縮に対して非常に効果的であることが分かる。図には示さないが、上記浮選条件と同じ溶液組成でゼータ電位に及ぼすDTAC濃度の影響を検討し

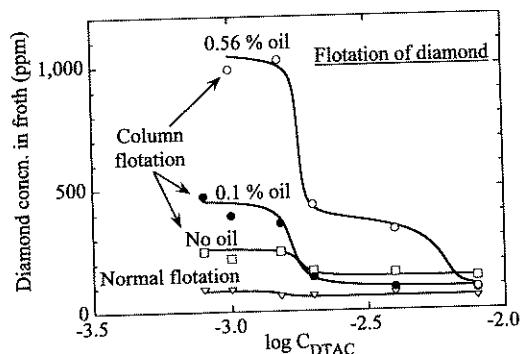


図8 ダイヤモンド微粒子の浮選(浮上産物中のダイヤモンド粒子濃度と界面活性剤ドデシルトリメチルアンモニウム塩化物塩濃度の関係)

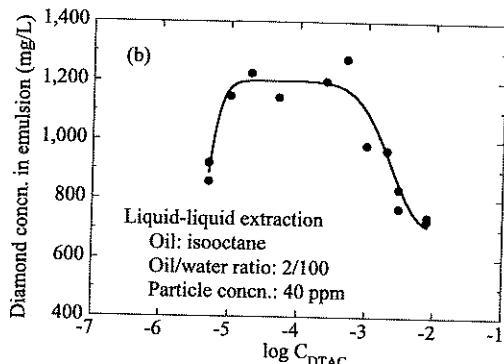


図9 ダイヤモンド微粒子の液-液抽出（浮上エマルション相中のダイヤモンド粒子濃度と界面活性剤ドデシルトリメチルアンモニウム塩化物塩濃度の関係）

た結果、高い濃縮率の得られる DTAC 濃度領域は、油滴が正、ダイヤモンドが負に帯電する領域と一致していた。このことから、本浮選系における DTAC の役割は、油とダイヤモンド微粒子の荷電特性を変化させて両粒子間のヘテロ凝集速度を飛躍的に向上させることができると見える。このようにして得られた浮選最適条件下において、高さ 2 m のカラム浮選試験装置を用いてエマルション浮選のパッチテストを行った結果、浮上用水中のサブミクロンダイヤモンドが約 10,000 ppm 程度にまで濃縮できることを確認している。

## 5. まとめ

本報告においては、エマルション系を利用した分離技

術である液-液抽出あるいはエマルジョン浮選における金属イオンや界面活性剤イオンの役割について、筆者らの一連の基礎的研究事例及び応用研究事例を基に考察を行った。粒子表面の疎水性（親水性）化だけでなく回収すべき粒子及び油の荷電特性も、本系を利用した微粒子処理においては非常に重要な因子であることを指摘した。

現在のところ、ここで述べた微粒子分離技術およびその応用技術を、固液分離を目的とした微粒子の分離・中間濃縮、微粒子を含む用水の処理、希薄エマルジョンからの油分除去などへ適用することを検討中である。

## 謝 辞

本研究の一部を遂行するに当たり、(財) 関西エネルギー・リサイクル科学研究所振興財団から多大なる援助をいただいた。ここに記して感謝の意を表する。

## 参考文献

- 1) E. Kusaka et al., *Int. J. Miner. Process.*, 42 (1994) p. 257.
- 2) E. Kusaka et al., *Miner. Eng.*, 8 (1995) p. 817.
- 3) E. Kusaka et al., *Miner. Eng.*, 10 (1997) p. 155
- 4) M. C. Fuerstenau et al., In: *Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume, Volume I*, M. C. Fuerstenau, ed., p. 148, AIME, NY (1976)
- 5) E. Kusaka et al., *Colloids Surfaces A*, 139 (1998) p. 155.
- 6) E. Kusaka et al., *Int. J. Miner. Process.*, 50 (1997) p. 243.
- 7) 入谷晃弘ら、(社)資源・素材学会平成9年度秋季大会企画発表・一般発表(C)資料、p. 59.

## 超音速自由噴流\*

石井 隆次\*\*・梅田 吉邦\*\*\*  
 福中 康博\*\*・日下 英史\*\*  
 八田 夏夫\*\*

Supersonic Freejet

Ryuji ISHII, Yoshikuni UMEDA  
 Yasuhiro FUKUNAKA, Eishi KUSAKA  
 and Natsuo HATTA

## 1. はじめに

高圧気体をラバル（狭まり広がり）ノズルより外気中に噴射するときの噴流は超音速になり、超音速自由噴流が実現される。ロケットノズルやジェットノズルからの排気噴流などがその典型的な例である。その他ロケットの点火直後や圧力容器の破損時にもパルス状の非定常超音速自由噴流が発生する。また宇宙にはきわめて大規模な非定常超音速自由噴流、すなわち「宇宙ジェット」が多数観測されている。これらの超音速自由噴流中では気体力学的に非常に複雑な複数の現象が絡み合っており、その結果としてジェット全体として特異な構造と流動特性を示す。これら超音速自由噴流の構造と流動特性の解明はその工学的利用にとって不可欠である。

## 2. 超音速自由噴流の工学的利用

非定常超音速ジェットの研究はロケット発射台の設計や圧力容器の破損事故の被害予測などに重要であるが、最近はエアバグや高速内燃機関の燃焼制御等にも非定常パルスジェットが利用されるようになった。しかし工学的利用としては定常超音速ジェットのほうが多く用いられている。

冶金工学では ALFR (Aerodynamic Levitation Flow Reactor) として試験物質を安定的に空中浮揚するために使用されている。この場合には静かな層流ジェットを

実現するため（即ちレイノルズ数が  $10^4$  以下）、細いノズルと希薄な気体のジェットが採用されている。

一般には、レイノルズ数が  $10^4$  よりもはるかに大きな乱流ジェットが多く利用されている。ボイラーの伝熱管表面に付着したすずを除去するための Sootblower、岩石の作孔、化学プラントの熱発生装置、廃棄物処理や高硬度材料の溶射のためのフレームジェット、熱強化ガラス表面の急冷のための超音速ジェットなどがある。

その他、液体あるいは固体微粒子を含んだ混相ジェットの利用としてガスマトマイゼーション (Gas Atomization) がある。これは金属粉末の精製法の一つで、溶融金属を超音速気流により飛散・凝固させ、粉化させる技術である。Sn, Zn, Pb, Sn-Pb, Cu, Cu 合金, Ni 合金, Co 合金、ステンレス鋼などほとんど全ての金属の粉末化が可能である。粉末の形状は金属の表面張力とアトマイズ条件に依存し、球状・粒状・涙滴状・不規則状の微粒子の形成が可能で、しかも量産に適している。これらの粉末は焼結機械部品、軸受、金属フィルター、溶射、電池、触媒などに利用される。

固体微粒子を含む超音速ジェットの利用技術としては、噴射加工技術としてのマイクロプラスチック工法がある。これは粒子径 1 ~ 数  $10 \mu\text{m}$  の研磨材用固体微粒子を混入した高圧（約 10 気圧程度）気体を出口内径が  $100 \sim 200 \mu\text{m}$  程度のノズルから噴射するもので、シリコン、ガラス、セラミックス面の微細溝・穴加工に利用される。

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 京都大学エネルギー科学研究所

\*\*\* 京都大学工学研究科

平成12年1月20日受理

### 3. 超音速自由噴流の構造

以下では超音速ジェットの基本的構造について述べる。そのため純粹に気体のみの噴流を扱う。

#### 3.1 パルスジェット

実験的に再現性の保証された非定常ジェットとしては、衝撃波管を用いたパルスジェットがある。これは図1に示すように、ステンレス製の円管内の高圧室Aと低圧室Bを隔てる隔壁を破ることにより、高圧側の気体を低圧室側に押し出し、その全面に衝撃波を形成させる。衝撃波は右側に伝播し、低圧室の気体を圧縮、同時に右側に加速する。そのため衝撃波が低圧室の右端から観測室Cに入る瞬間に、低圧室内の気体はパルス状に観測室に押し出され、非定常ジェットを形成する。この時のジェットの強さは初期の高圧室の圧力 $p_1$ と低圧室の圧力 $p_2$ の比 $p_1/p_2$ で一意的に決定され、 $p_1/p_2 \geq 5$ では超音速ジェットになる。図2には圧力比が10以上の強いパルスジェットのある瞬間の構造が説明されている。

圧力比25の場合のシュリーレン可視化実験結果は図3に示されている。写真の露光時間は約 $2\mu\text{sec}$ であり、各図の下に記された時間は衝撃波が管端から観測室に入射（低圧室の気体が観測室に噴出開始）後の経過時間である。衝撃波、渦、密度および速度不連続面等が複雑に絡み合った構造になっていることが分かる。特に管の出口に形成される大きな1次渦は、マッハディスク外側から生ずるスペリ面に発生する多数の2次渦群と共にジェット気体と外気体との急激な混合を引き起こす。この性質が高速燃焼器に利用されている。

図4には圧力比50のパルスジェットの実験結果に対する数値解析結果（等密度線図）が示されている。数値解析ではオイラー方程式についてTVDスキームが用いられた。数値解析は実験結果を非常に良く説明しているこ

とがわかる。

#### 3.2 準定常ジェット

定常な超音速ジェットは通常の超音速風洞で簡単に実現できる。貯氣槽の圧力 $p_0$ と大気（外気）の圧力 $p_\infty$ の比、 $R = p_0/p_\infty$ が1.9以上で超音速ジェットになる。この超音速自由噴流は（通常はレイノルズ数が大きく）本質的に不安定であり、自励振動を起こし、いわゆるスクリーチという強い音波を発生し、航空機のジェット騒音の大きな原因となっている。結果的に完全な定常超音速ジェットは存在せず、準定常ジェットと呼ぶのが適切である。

典型的なジェットの構造は図5に示されている。これらは並行円形ノズルから噴出されたソニックジェットで、ノズル出口で気体のマッハ数は1であり、ジェット気体の圧力は外気圧より高くなっている（不足膨張ジェット）。圧力比 $R$ が4以下では、図5aのように衝撃波セル構造はすべて斜め衝撃波からなっているが、圧力比が4以上では、図5bのように衝撃波セル構造の下流側に垂直衝撃波（マッハディスク）が形成される。いずれにしてもこれらの衝撃波セル構造は比較的安定であり、ジェット全体は半径方向に大きく広がることではなく、かなり遠方まで直進する。この性質がSootblowerや噴射加工技術に利用されている。

図6は圧力比 $R$ が3.5のジェットの可視化写真である（露光時間は $1/30\text{ sec}$ ）。いくつかの衝撃波セル構造ははっきりと確認でき、ジェットの直進性がよく現れている。ところで、実際のジェットは超音速で流れしており、その瞬間的な姿は $1/30$ 秒の写真では見ることができない。図7は露光時間が $2\mu\text{sec}$ の可視化写真である。この写真ではジェット内の流れはほぼ静止して見える。この写真の上のジェットは図6と同じジェットであり、両

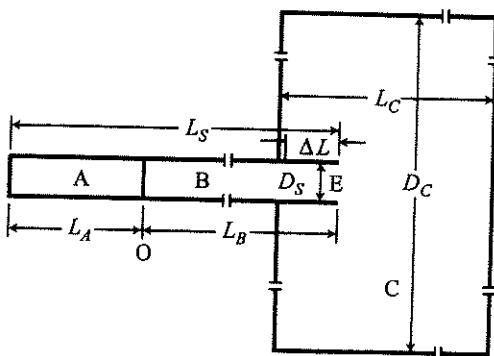


図1 衝撃波管実験装置

$L_A=40\text{ cm}$ ,  $L_B=70\text{ cm}$ ,  $L_C=36\text{ cm}$ ,  $D_S=2\text{ cm}$ ,  
 $D_C=32\text{ cm}$

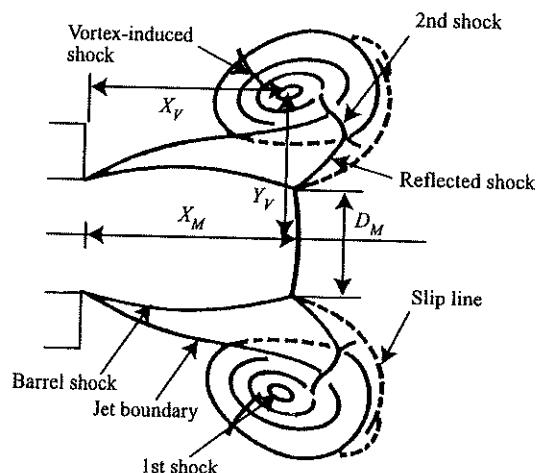


図2 パルスジェットの構造

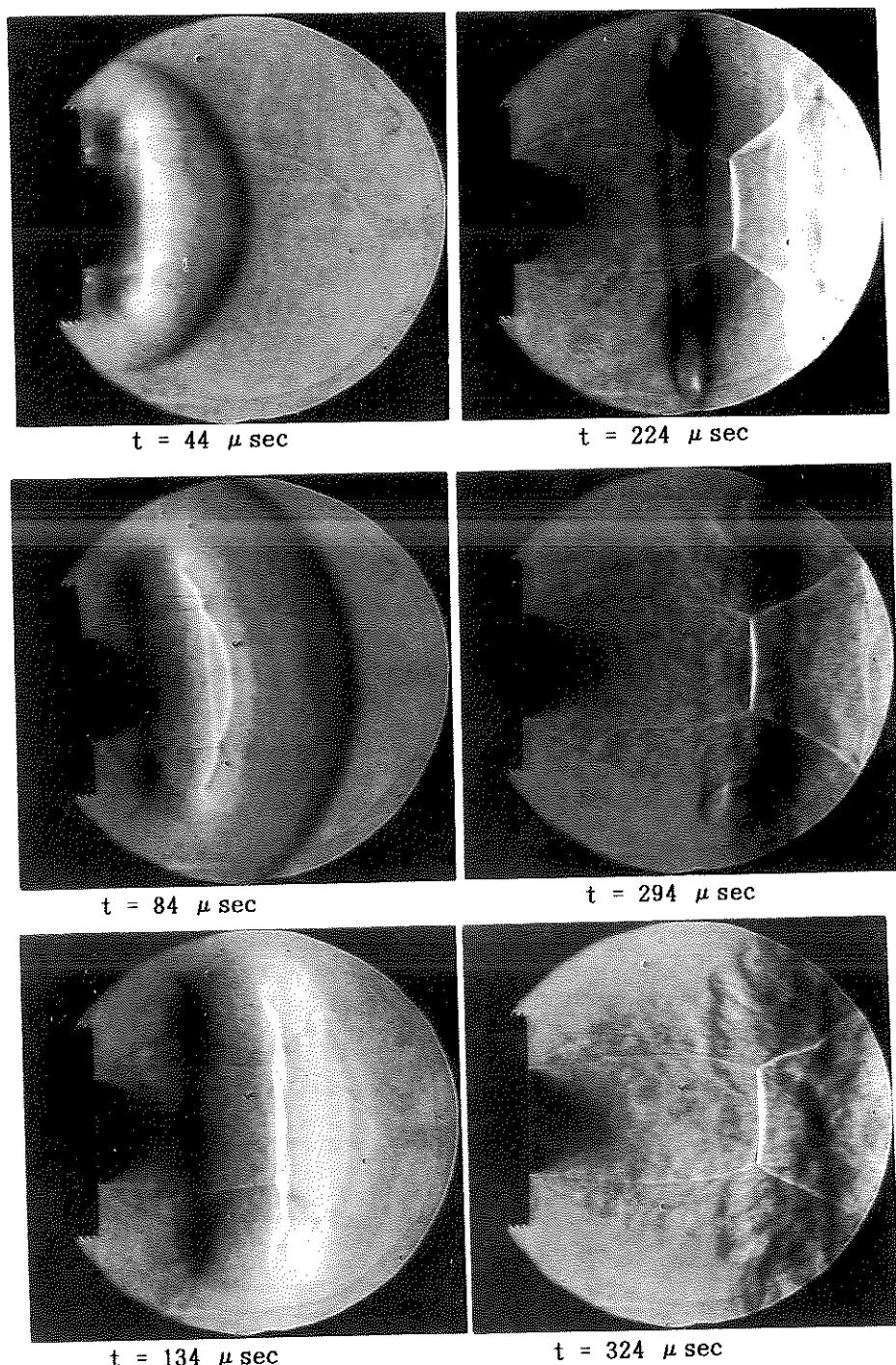


図3 圧力比25のパルスジェットの時間発展

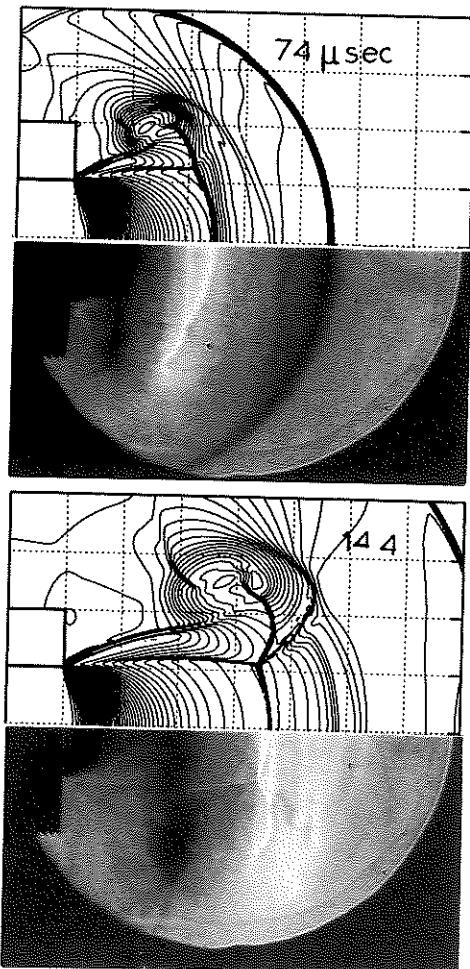


図4 圧力比50のパルスジェットの実験と数値解析結果

者には際立った相違があるのが理解できる。図6のジェットは真のジェットの時間平均的姿を表していると考えることができる。図7のジェットでは第一セル構造は全体的に安定で、時間的変動は大きくない。しかし第二以後のセル構造は軸対称から大きく変形し、その時間変動が著しい。これは主にジェット境界の不安定性により引き起こされる現象である。ノズル出口近傍のジェット境界は特に不安定で、下流からの圧力波により刺激され、リング渦を形成する。このリング渦は流れにより下流に流れされ、衝撃波セル構造下流部の斜め衝撃波と干渉し、強いパルス状の圧力波を発生する。この圧力波がジェットの外側の外気中を上流側に伝播し、再度ノズル出口近傍のジェット境界を刺激し、リング渦を形成させる。このようなフィードバック機構によりジェット全体がある特定の周波数で自励振動する。このときに発生する強い音波はスクリーチトーンと呼ばれジェット騒音の原因と

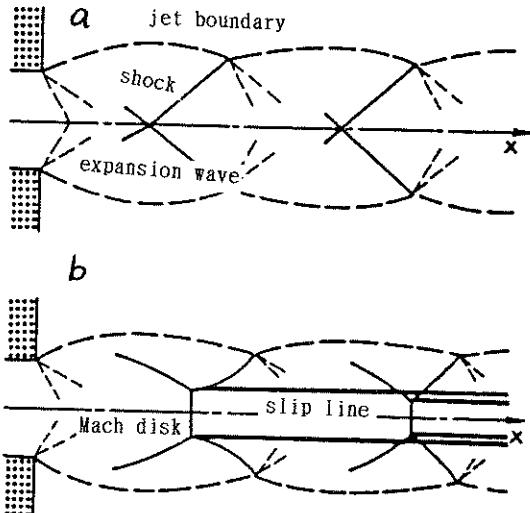


図5 準定常ジェットの構造

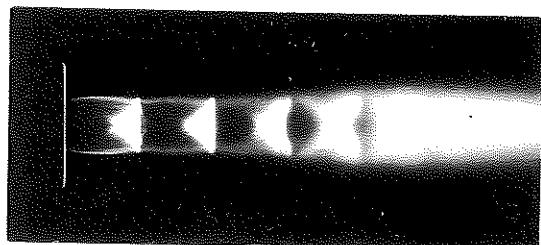


図6 準定常ジェットの長時間露光写真

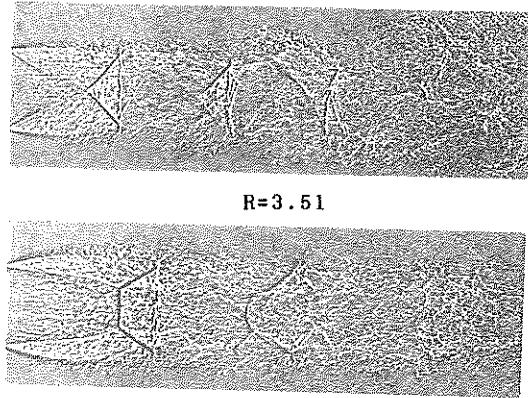


図7 準定常ジェットの瞬間写真

なっている。しかし工学的にこの不安定性を利用したのがガス・アトマイザーである。

#### 4. ま と め

超音波自由噴流の構造とその流動特性について概略した。第2章で述べた工学的利用技術はこれらの構造と特性を利用したものである。超音速自由噴流のさらなる利用には基本的特性の理解が不可欠であろう。

#### 参 考 文 献

- 1) R. Ishii, H. Fujimoto, N. Hatta and Y. Umeda: Experimental and numerical analysis of circular pulse jets. *J. Fluid Mech.* vol. 392, pp. 129–153, 1999.
- 2) Y. Umeda and R. Ishii: Oscillation modes of supersonic multijets. *J. Acoust. Soc. Am.* Vol. 101, pp. 3353–3360, 1997.
- 3) A. Powell, Y. Umeda and R. Ishii: Observation of the oscillation modes of choked circular jets. *J. Acoust. Soc. Am.* Vol. 92, pp. 2823–2836, 1992.

## 金属 Na 懸濁液による PCB 類の脱塩素化\*

川井 隆夫\*\*

## Dechlorination of PCBs with Sodium Particle Suspension

Takao KAWAI

The applicability of sodium particle suspension reaction as a chemical dechlorination method for the decomposition of PCBs contaminated in the electric insulation oil, soil, and wastewater is investigated. When PCBs in electric insulation oil, the sodium particle suspension was directly added and reacted. PCBs contaminated the electric devices such as transformers and capacitors and Dioxins in soil and Reverse Osmosis concentrate of contaminated wastewater were dissolved in hydrocarbon via solvent extraction and then reacted with sodium particle suspension at 90°C. Since these results show that PCBs and dioxins are decomposed and decreased in the level of lower than a few pg-TEQ/g or liter in every case, it is confirmed that the reaction with sodium particle suspension reaction method is effective for the dechlorination of PCBs and dioxins.

**Keywords:** Sodium particle suspension, Dioxins, PCBs, Electric insulation oil, Soil, Wastewater, Dechlorination

## 1. はじめに

PCB は化学安定性、電気絶縁性などに優れていることから日本国内では約 5 万 9 千 ton 生産され、5 万 4 千 ton が使用されてきたが、カネミ油症をきっかけとして、1972年に製造が中止され今日に至っている<sup>1)</sup>。一方、PCB やダイオキシン類はゴミ焼却場などの燃焼過程でも発生する<sup>2)</sup>ことから、あらたな取り組みが必要となっている。

PCB をはじめとする有機塩素系化合物は化学的に安定性が高いことから、生物分解し難い。従って、地球上を広く汚染し、生物濃縮する結果、これにともなって生殖、免疫などへの影響も懸念されている<sup>3)</sup>。

PCB 処理には、高温燃焼などの物理的処理法が試みられたが、排ガスの環境拡散などの懸念を払拭できず、地域住民の理解を得られないまま処理が凍結され、今日に至っている。したがって、保有者に保管が義務づけられているが、すでに 25 年以上が経過し、施設の老朽化による漏洩や、企業倒産などによる紛失等、環境への拡散が懸念される状況となっている。

一方で、燃焼法に代わる化学分解法や超臨界水酸化法

が提案され<sup>4)</sup>、海外でも実績をあげていることから、廃掃法を改正し、これらの方針で処理が可能となった。

そこで我々は、燃焼法にくらべ低温でしかも密閉系で処理できるため環境負荷の低減が可能である化学処理法を検討、開発した。

有機塩素化合物を分解無害化するためには、Cl を構造から抜き去って安定な化合物として固定する必要があり、Na や K などのアルカリ金属あるいはアルカリ土類元素化合物を用いた方法が試みられている<sup>4,5)</sup>。しかしながら、NaOH や KOH のような水酸基を有す化合物を用いる場合、200°C 以上、あるいは 1 気圧以上の反応条件が必要であり、操業の維持管理上、必ずしも安全確保が容易とは言えない。また、反応条件によっては分解無害化を阻害する場合もあり<sup>6)</sup>、反応制御が複雑になりやすい。とくに、TCB (Tri-chlorobenzene) が存在する場合、NaOH と反応して、ダイオキシンが容易に生成する<sup>7)</sup>可能性がある。

一方、金属 Na 等を直接反応させる方法では、目的とする塩素化合物の分解反応に有害となる OH ラジカル等が系内に含まれないので酸化やヒドロキシル化を避けることができること、反応性が高いので 200°C 以下、かつ常圧で反応が進行する点が特徴である。

本報では金属ナトリウム微粒子を反応薬剤として用い、PCB 廃油、ならびに排水、土壤中に含まれるダイ

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 神鋼・パンテック株式会社 技術開発本部研究開発部  
平成12年4月19日受理

オキシン類の除去ならびに分解無害化を検討した結果<sup>1)</sup>を報告する。

## 2. 分解方法、サンプリングならびに分析方法

### 2.1 分解方法

金属ナトリウム (Na) 微粒子を炭化水素に分散懸濁させたものを反応薬剤とし、PCB 類を溶解した炭化水素液と攪拌槽内で反応させて分解する。脱塩素部位への水素供給源として、水、アルコール等を添加する。汚染物中のダイオキシン類は蒸留や溶媒置換により濃縮し、これを餌油等の炭化水素に溶解する。

分解には平均粒径 10  $\mu\text{m}$  以下の金属 Na 微粒子を電気絶縁油中に分散させた懸濁液を用いた。

2 l 容量の SUS 製容器に電気絶縁油 1 l と金属 Na 400 g を入れ、N<sub>2</sub> ガス雰囲気中で 100°C 以上に加温しながら高速攪拌することにより、Fig. 1 および Fig. 2 に示す粒度分布ならびに形状の Na 微粒子懸濁液を調製した。

### 2.2 サンプリングならびに分析方法

土壤試料は 100~200 g の無作為サンプリングを行い、分析に供した。排水試料は、原試料およびメンブレン (MF) 処理試料をそれぞれ 500 ml, 逆浸透膜 (RO) 処理試料を 2 l 採取し、分析に供した。試料のダイオキシン類分析法については公定法<sup>9,10)</sup>に従った。

油中の残留 PCB 濃度については以下の方法で試料の前処理を行い分析に供した。すなわち、被処理油のクリーンアップとして DMSO (Dimethyl sulfoxide) 処理の後多層シリカゲルカラムクロマトグラフィー処理<sup>11)</sup>を行った。

PCB 濃度測定はキャビラリーカラム GC-ECD 法に

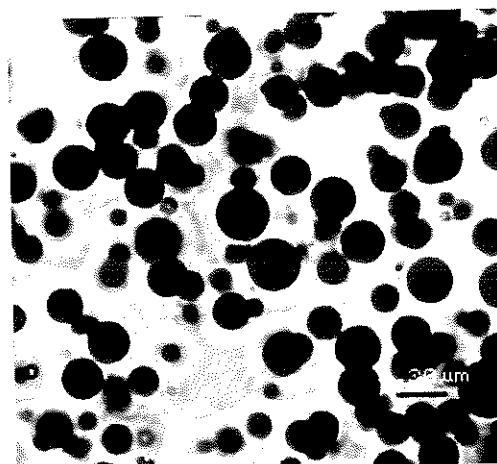


Fig. 2 Microphotograph showing the figure of Sodium particle. Bar indicates 3.3  $\mu\text{m}$ .

よった。キャビラリーカラムには SPELCO 社製カラム SPB-5 を用い、スプリットレスで測定した。CB% 値ならびに測定条件は宮田ら<sup>12)</sup>の方法に従った。

## 3. 試験方法ならびに結果

### 3.1 PCB 汚染電気絶縁油中の PCB 分解<sup>13,14)</sup>

#### 3.1.1 試験方法

PCB 汚染電気絶縁油 (PCB 濃度 10 mg/kg) と、PCB 濃度がそれぞれ 100 mg/kg, 1%, 10% となるようにさらに PCB を添加したものを試料とし、容量 500 l の反応装置 (Fig. 3) を用いて、以下の手順で試験を行った。

PCB 濃度 10 mg/kg および 100 mg/kg の試料 (それ

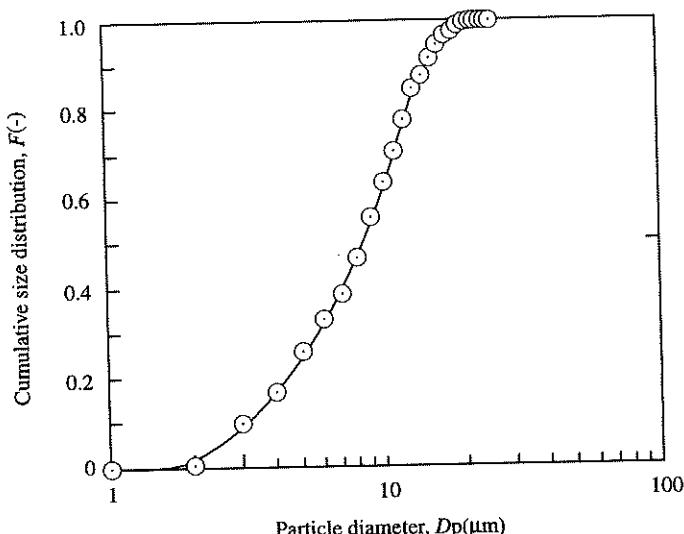


Fig. 1 Particle size distribution of dispersed Sodium powder

それ、10 ppm, 100 ppm 試料と称す)について次の方  
法で分解を行った。

試料約 500 l を 95°C に加熱しながら槽内を 50 分間 50 Torr 以下に減圧し、水分を除去した。この後、反応槽に試料を移し、90°C に保持、攪拌しながら試料の Cl モル比に対して 10 倍以上の Na 懸濁液を注入したのち、反応促進剤として水 100 ml を加えた。Na 懸濁液注入

時間は 2 分で、促進剤添加完了時点を反応開始とした。  
反応終了まで N<sub>2</sub> ガスを流し O<sub>2</sub> を遮断した。

1% および 10% 濃度試料の処理は次の手順で行った。  
10 ppm 試料 100~200 l を同様に減圧蒸留後、これに  
Na 懸濁液 18~50 l を添加した。1% および 10% PCB  
濃度となるように PCB と 10 ppm 試料を混合調製した  
ものを 1% の場合 150 l, 10% の場合 100 l 用意し、こ

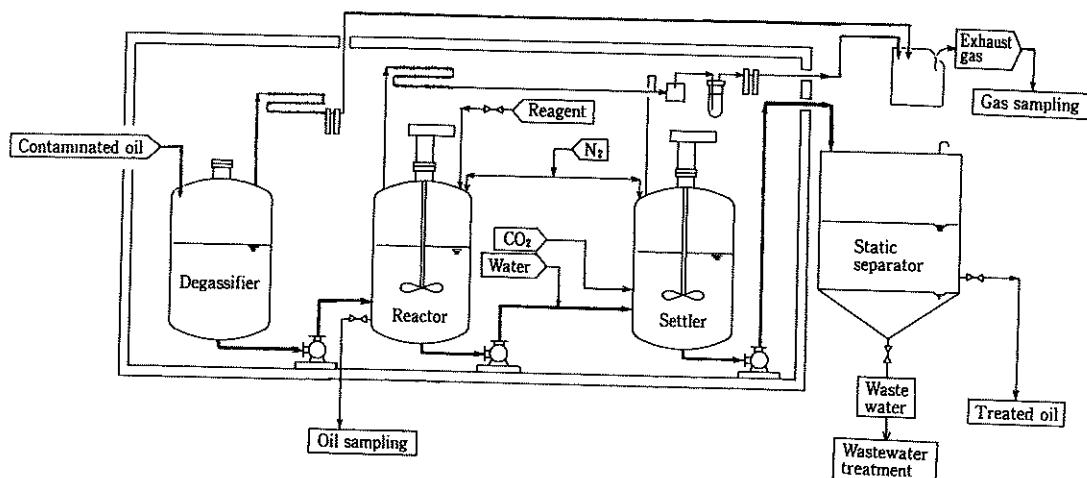


Fig. 3 Schematic diagram showing 500 liter scale PCB treatment system

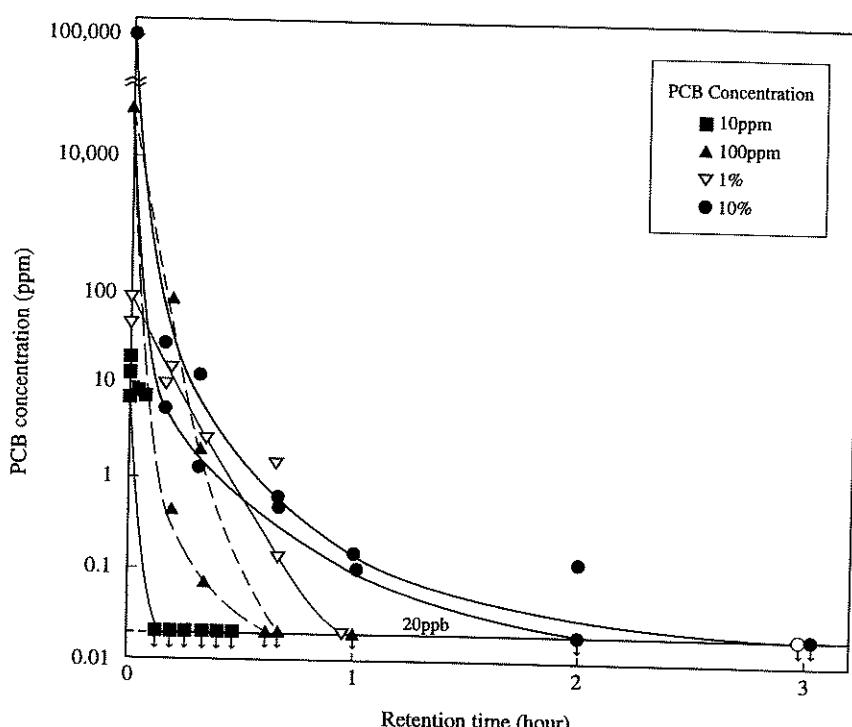


Fig. 4 The variation of PCB concentration in treated oil as a function of retention time

Table 1 Result of dioxins, co-planar and hydroxy PCBs analysis of treated oil

PCB Content	10ppm		100ppm		1%		10%	
	Item	Before	After	Before	After	Before	After	Before
Dioxins (Total PCDDs+ Total PCDFs) [pg·TEQ/g]	ND:<5	ND:<5	ND:<5	ND:<5	5,800	ND:<5	33,000	ND:<5
Co-planar PCBs [pg·TEQ/g]	1,500	0.99	$12 \times 10^3$	0.70	$110 \times 10^3$	2.5	$2,300 \times 10^3$	2.3
Hydroxy PCBs [ ng/g ] (mono,di)	150	ND:<5	440	ND:<5	300	ND:<5	400	ND:<5

れに水素供与体として IPA (Isopropyl alcohol) を添加混合したのち、Na 懸濁液注入した。1% 試料では 120°C から 130°C に、10% 試料では 170°C から 190°C に加熱保溫し、攪拌しながら反応させた。

各試料の反応時間は残留 PCB 濃度が 20 μg/l 以下となるのを基準として、反応薬剤添加後 3 時間までとした。

### 3.1.2 PCB 汚染油中の PCB およびダイオキシン類分解試験結果<sup>14)</sup>

PCB の分解状況は Fig. 4 に示すとおり、10 ppm 試料の場合には 10 分後には 20 μg/kg 以下に、100 ppm 試料では 40 分後に 20 μg/kg 以下となり、1% 試料では 1 時間後、10% 試料では 3 時間後に 20 μg/kg 以下となつた。

PCDDs+PCDFs 濃度は、Table 1 に示すように 10 ppm および 100 ppm 試料では処理前でも 5 pg·TEQ/g 以下、高濃度試料では 1% 試料で 5.8 ng·TEQ/g、10% 試料で 33 ng·TEQ/g であったが、処理後はいずれも定量下限値 (5 pg·TEQ/g) 以下を示した。

コブラナー PCBs は初期濃度に応じて高い値を示したが、処理後は 10 ppm 試料および 100 ppm 試料処理では 0.99 pg·TEQ/g および 0.70 pg·TEQ/g、1% および 10% 試料で 2.5 および 2.3 pg·TEQ/g であった。

ヒドロキシ PCB はいずれも定量下限値 (5 ng/g) 以下であった。

### 3.2 土壌汚染ダイオキシン類の抽出分解

#### 3.2.1 試験方法

溶媒抽出分解法の処理フローを Fig. 5 に示す。

抽出溶媒として DIPA (Di-isopropyl Amine) を用いた。本溶剤は土壤等の粒子沈降分離性が良く、水との 2 相不混和領域を有するので、試料からの脱水および溶媒からの水の粗分離が 100°C 以下で比較的容易に行うことができる。

抽出槽に土壤 1 kg を投入し、約 60°C に加温した溶媒を 2 l~3 l 加え 20 分間攪拌した後、20 分静置し、固液分離を行った。固液分離におけるみかけの溶媒回収率は 90% 以上であった。処理後、試料を乾燥し、無作為サンプリングを行い、ダイオキシン類残留濃度を測定した。溶媒量を変化させ、溶媒量と残留濃度の関係を調査した。

溶媒蒸留再生後の濃縮物残渣の全量を 1 l の炭化水素系溶媒中に分散させ 90°C に加熱し、この溶液に Na 懸濁液 (40% 濃度) 100 ml を加え、攪拌しながら 2 時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応を行い、反応後の処理物中の残留濃度を測定した。

#### 3.2.2 土壌汚染ダイオキシン類の抽出分解試験結果

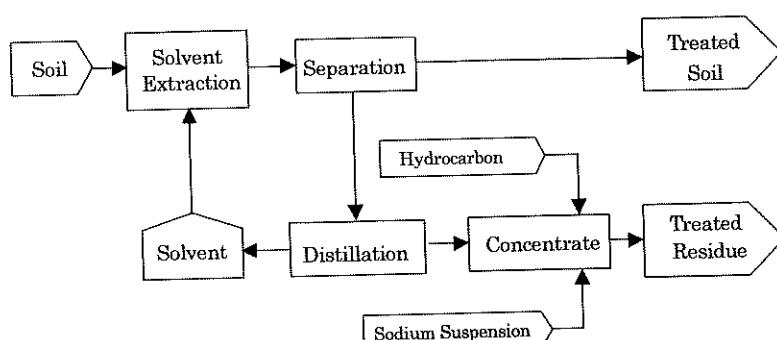


Fig. 5 Flow diagram of Solvent extraction and decomposition process

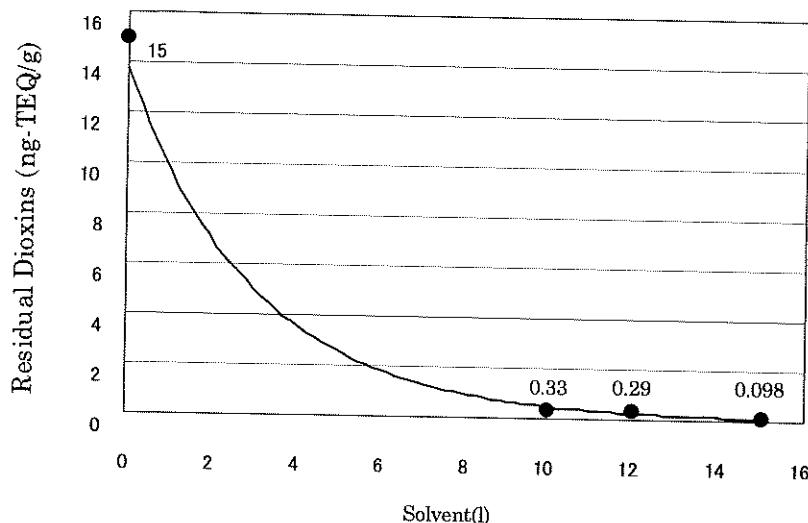


Fig. 6 Relationship between the amount of solvent consumption and residual dioxins (PCDDs+PCDFs) in soil

試料の PCDDs+PCDFs 濃度と溶媒量の関係を Fig. 6 に示す。

未処理試料中の PCDDs+PCDFs 濃度は 15 ng-TEQ/g であったが、2 l/kg-soil の溶媒を用いて抽出操作を行うことにより、0.33 ng-TEQ/g まで低下した。さらに 1 l/kg-soil の追加洗浄により試料中の PCDDs+PCDFs 残留濃度は 0.098 ng-TEQ/g まで低下した。試料中の PCDDs+PCDFs 残留濃度は、溶媒量が 10 l 以上では減少傾向が低下した。

この結果をもとに 5 kg 規模の再現試験を行った結果は Table 2 に示すように一回は目標値 0.1 ng-TEQ/g よりやや高い値を示したものの、他の二回では 0.08 ng-TEQ/g 以下を示し、平均でダイオキシン類濃度が 0.086 ng-TEQ/g まで低下できた。

抽出物の分解試験の結果、抽出物中のダイオキシン類は 0.055 pg-TEQ/g まで分解された。

本試験のダイオキシン類収支を Table 3 に示すように、土壤中のダイオキシン類総量は 440,000 ng-TEQ であったが、抽出操作により 1,400 ng-TEQ (0.32%) に低下した。抽出濃縮物中のダイオキシン類総量は Na 懸濁液添加分解により 0.055 ng-TEQ (0.000013%) に低下した。

### 3.3 排水汚染ダイオキシン類の抽出分解

#### 3.3.1 試験方法

処理フローを Fig. 7 に示す。装置容量 10 l、有効膜面積 530 cm<sup>2</sup>、細孔径 0.8 μm のメンブレンフィルタ (MF) を用いて操作圧力 5 kgf/cm<sup>2</sup> で、試料 (A) を 400 l、試料 (B) を 100 l 処理し、懸濁粒子 (SS) を除去した。こ

Table 2 Result of soil treatment

Sample	PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/g)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/g)	Total Dxns (ng-TEQ/g)
Before treated	15	6.8	22
After treated	Run 1	0.068	0.071
	Run 2	0.11	0.11
	Run 3	0.076	0.078
	Mean	0.083	0.086
SD treated extract	0.000055	$7.4 \times 10^{-9}$	0.000055

Table 3 Total Dioxins balance sheet of soil treatment

Sample	Before Treated	After Treated	Extracts	After SD treatment
Total Dioxins conc. [ng-TEQ/g]	22	0.086	—	0.000055
Sample weight [kg]	20	16.4	210	1
Total amount [ng-TEQ]	440,000	1,400	(438,600)	0.055
Residual rate [%]	100	0.32	(99.68)	0.000013
Removal rate [%]	0	99.68	—	99.9999

\*Figures in the parentheses are calculated from the substitution of Dioxins content of before and after treatment.

の後、有効膜面積 0.435 m<sup>2</sup> の逆浸透膜 (RO) 膜モジュールを用い、操作圧力 20~30 kgf/cm<sup>2</sup> で処理した。

試験に伴って排出された汚染物ならびに RO 処理で発生した濃縮水は減圧蒸留および石油系溶媒による抽出置換を行った後、炭化水素系溶媒中に分散させ全量 5 l の溶液とした。この溶液を 90°C に加熱しながら Na 懸濁液 (Na 濃度 40%) を 100 ml 加え、2 時間保持してダイオキシン類の脱塩素化反応を行い、反応処理物中の残留濃度を測定した。

### 3.3.2 排水汚染ダイオキシン類の抽出分解試験結果

排水試料の処理には 2 種類の試料を用いた。それぞれの結果をまとめて Table 4, 5 に示す。

試料 (A) は MF 処理により濃度が約 30% に減少し、RO 処理の結果、処理水のダイオキシン類濃度は 0.8 pg-TEQ/l 以下となり、RO 処理により 99.9998% 以上のダイオキシン類が除去された。

MF 処理および RO 処理で除去濃縮されたダイオキシン類を溶媒置換により炭化水素系溶媒に分散させ、Na 懸濁液 (Na 40% 濃度) で分解反応させた結果、溶媒中のダイオキシン類濃度は 0.96 pg-TEQ/g となった。処理物中のダイオキシン類総量は 4.8 ng-TEQ であり、

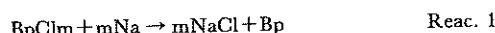
除去されたダイオキシン類の 99.997% 以上が分解されたことになる。

試料 (B) では MF 処理により 72 ng-TEQ/l に減少し、RO 処理では 0.8 pg-TEQ/l 以下となった。RO 処理の結果、処理水は 30 l 得られ、ダイオキシン類は 99.999% 以上が除去された。

MF 処理および RO 処理で除去濃縮されたダイオキシン類は試料 (A) と同様に処理した結果、0.05 pg-TEQ/g を示し、99.996% が分解された。

## 4. 考 察

本反応は金属 Na による還元反応である。脱塩素の基本となる化学反応は PCB の場合を例にとると以下の反応式で示される。



R : 炭化水素基、Bp : ピフェニル環 ((10-m) の H を含む)、m=1 から 10

この反応では脱 Cl により空位となった活性基が生成するため、重合や他の官能基との結合が生じやすい。したがって、反応の進行によって脱 Cl 反応阻害が想定さ

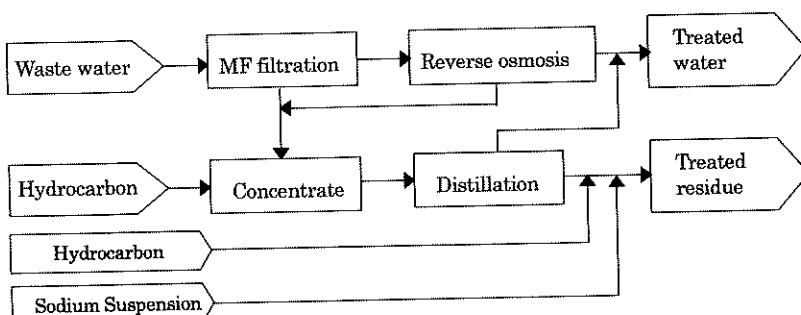


Fig. 7 Schematic flow diagram of dioxins treatment of waste water

Table 4 Result of the wastewater treatment

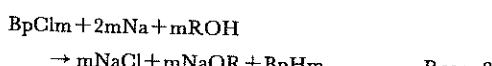
Sample		PCDDs+PCDFs (ng-TEQ/l)	Coplanar PCBs (ng-TEQ/l)	Total Dioxins (ng-TEQ/l)
Sample(A)	Crude sample	460	3.9	460
	MF treated	140	0.33	140
	RO treated	ND<0.0008	ND<0.000056	ND<0.0008
	SD reacted	0.00096	4×10 <sup>-10</sup>	0.00096
Sample(B)	Crude sample	91	1.0	92
	MF treated	71	0.58	72
	RO treated	ND<0.002	ND<0.00014	ND<0.002
	SD reacted	0.00005	5×10 <sup>-10</sup>	0.00005

Table 5 Total Dioxins balance sheet of wastewater treatment

Item	Before Treated	MF Filtrate	RO Filtrate	MF Residue and RO Concentrate	Treated Residue
Sample(A)	Total Dioxins conc. (ng-TEQ/l)	460	140	ND<0.0008	—
	Sample volume [l]	379.5	379.5	332	—
	Total amount [ng-TEQ]	174,600	53,100	<0.27	(174,600)
	Residual rate [%]	100	30.4	<0.00015	(100)
	Removal rate [%]	0	69.6	>99.9998	—
Sample(B)	Total Dioxins conc. (ng-TEQ/l)	92	72	ND<0.0008	—
	Sample volume [l]	76.5	76.5	30	—
	Total amount [ng-TEQ]	7,000	5,500	<0.06	(7,000)
	Residual rate [%]	100	78.6	<0.00086	(100)
	Removal rate [%]	0	21.4	>99.9991	—

※Figures in the parentheses are calculated from the substitution of dioxins content of before and after treatment.

れる。Na 懸濁液と同時に水素発生物質を添加し、発生期の水素を Biphenyl に供給すればこれを防止できると考えられる。即ち、次のような反応が考えられる。



本報では IPA (Isopropyl alcohol) を Na 懸濁液とともに PCB 汚染油に添加し、分解反応中の容器内 H<sub>2</sub> ガス分析を行った結果、水素は系外にはほとんど排出されず、Reac. 2 の反応が進行していることが確認された。

また、PCB 汚染油の分解処理に際し、余剰の Na を水和により油相から水相に移行除去させた場合、水溶性有機物の生成が確認され、その中にビフェニル骨格の一部が開裂したと考えられる化合物が含まれることから、ダイオキシン類骨格からの脱塩素以外に脱酸素反応も十分進行すると考えられた。

Na 微粒子による反応は固一液反応のため、Na 粒子の表面積が反応律速となる。したがって、微粒子として液中に分散懸濁させる必要があること、反応生成物により Na 表面が覆われる結果、反応が停止することとなる

ので、薬剤量を多くする必要がある。しかし、Na懸濁液は有機合成試薬として古くから用いられ取扱法も確立し、安全性も確保されていること、また本法は化合物の塩素と直接反応するので有害副生成物の形成が他の方法に比べて少なく、適用が容易な方法と考えられる。

本法はPCBなどの有機塩素化合物の分解に非常に効果的であるが、土壤などの含水性粉体や排水などの水溶液に直接反応させることができないので、被処理対象物の残留濃度をさらに下げるために効率的な分離・濃縮方法の開発が望まれる。

### 5. ま と め

- (1) PCB汚染絶縁油中のPCBは金属Na懸濁液による反応分解で20ng/g以下に分解できることが明らかとなった。同時に含有されるダイオキシン類は最大で33ng-TEQ/gであったが、本法で定量下限値の5pg-TEQ/g以下に分解できることが明らかになった。
- (2) 土壤試料中のダイオキシン類濃度は溶媒抽出法により平均で0.086ng-TEQ/g程度まで低減できることを確認した。土壤から抽出分離されたダイオキシン類は、Na懸濁液分解法により0.05pg-TEQ/gまで分解できることを確認した。
- (3) 排水中のダイオキシン類もRO処理により濃度が0.8pg-TEQ/l以下に低減できることを確認し、RO濃縮物は溶媒置換後、Na懸濁液分解法により0.96pg-TEQ/gから0.05pg-TEQ/gまで分解できた。

### 謝 辞

本報の一部は厚生省委託試験「高濃度ダイオキシン類汚染物分解処理実証試験」の試験結果を使用した。結果の公表を承諾いただいた財團法人廃棄物研究財団、大島主任研究員に感謝いたします。

### 参 考 文 献

- 1) PCB処理技術ガイドブック、廃棄物処理事業振興財団(1999)
- 2) 酒井伸一、高月紘：残留性有機汚染物質(POPs)と廃棄物、廃棄物学会誌、9, 211-225(1998)
- 3) 田辺信介：有機塩素化合物による海棲哺乳動物の汚染と影響、廃棄物学会誌、9, 202-210(1998)
- 4) 細見正明：POPsの化学的分解処理技術、廃棄物学会誌、9, 235-246(1998)
- 5) 高田誠ほか：PCBの化学的脱塩素処理に関する速度論的解析、廃棄物学会論文誌、7, 305-311(1996)
- 6) Hoch, R.: "Process Technology for Hazardous Waste Remediation-(KPREG and Reductive Technologies)", Presented at 10<sup>th</sup> Annual Industry-University Cooperative Chemistry Symposium; Texas A & M University, March 24(1992)
- 7) Fishbein, L.: "Mutagens and potential mutagens in the biosphere", The Science of the Total Environment 4, 305-340, (1973)
- 8) 川井隆夫ほか：金属Na微粒子による絶縁油、土壤、排水汚染ダイオキシン類の分解無害化、粉体工学会誌、37, (2000)(掲載予定)
- 9) "ダイオキシン類に係る土壤調査暫定マニュアル", (1998), 環境庁
- 10) "ダイオキシン類に係る水質調査マニュアル", (1998), 環境庁
- 11) 高齋卓三ほか：各種クリーンアップ法とHRGC/HRMSを用いたポリ塩化ビフェニル(PCBs)の全異性体詳細分析法、環境化学5, 647-675, (1995)
- 12) 宮田秀明ほか：キャピラリーカラム・ECD-ガスクロマトグラフィーによるポリ塩化ビフェニル(PCBs)の数値化法、環境化学、4, 819-829(1994)
- 13) 川井隆夫ほか："PCB処理技術(SPプロセス)について、神鋼パンテック技報、41, 90-97(1998)
- 14) 川井隆夫ほか：SPプロセス法(金属Na分散体法)によるPCB汚染油の脱塩素化、神鋼パンテック技報、42, 34-44(1998)

## 琵琶湖を中心とした環境への取組み\*

近藤月彦\*\*

## 1.はじめに

琵琶湖は滋賀県面積の1/6を占める日本最大の湖であるだけでなく、その成立が400万年前に遡るといわれる世界有数の古代湖である。その長い歴史の中で今なお50種を超える固有種を含む豊かな生態系を育んできた。湖の周辺には縄文時代のはじめから人々が住みつき、以来、琵琶湖の豊かな恵みを享受してきた。現在では、県内だけでなく、近畿1,400万人の生活や産業活動を支える重要な水資源としての役割も果たしている。

環境面から見た琵琶湖の特色は、滋賀県のほぼ全域が湖の集水域になっていることである。このために、県内で使われた水はほとんど全量が湖に流れ込み、その水質に大きな影響を与える。いわば、琵琶湖は人間活動の結果を写し出す鏡であると言える。また、県内の水道や農業用水、工業用水といった水利用の面でも琵琶湖の水が重要な水源になっていて、県民の琵琶湖に対する関心は極めて高い。

このような背景から、これまでの滋賀県の環境行政は琵琶湖の水質保全を中心に取り組んできた。これまでの取組みの概要と今後の方向について報告する。

## 2.琵琶湖の水質の状況

1960年代半ばまで滋賀県は人口86万人前後、第一次産業従事者が40%前後を占める農業県であったが、1960年代後半以降、多くの工場が立地して内陸工業県に変貌を遂げるとともに、人口も急激に増加した（現在の人口は133万人）。この影響を受けて琵琶湖の水質が急速に悪化し、1969年には藻類の異常繁殖によるカビ臭の発生、1977年には淡水赤潮の発生、1983年にはアオコの発生を見るなど、富栄養化も進行してきた（図1）。

琵琶湖の水質観測は一部の水域では戦前から行われているが、北湖の28定点、南湖の19定点で毎月1回の測定が行われるようになつた1979年以降の水質の状況を図2から図6に示す。貯水量の小さな南湖の集水域に人口比で全県人口の34%、工業出荷額比で22%が集まつており、南湖のほうが汚濁が進んでいる。また、図7に水質の平面分布を示したが、北湖では西岸よりも東岸のほうが汚濁している。環境基準が定められている COD、全窒素（T-N）、全リン（T-P）で見ると、北湖の T-P を除いて環境基準は未達成である。

## 3.琵琶湖の水質悪化の要因

このような水質悪化の原因として、幾つかの要因を考える。その第1は、前述したような人口の増加、産業活動の拡大に伴う流入汚濁負荷の増加である。過去の負荷量の推計は難しいが、1960年代前半の COD 流入負荷量は約 36t/日、T-N が約 17t/日、T-P が約 0.8t/日程度ではないかと推定される。これに対して1995年の流入負荷量は COD で約 52t/日、T-N で約 20t/日、T-P で約 1.3t/日となっている。第2の要因は、ライフスタイル

表1 琵琶湖の基本諸元

面積	674km <sup>2</sup>	北湖	616km <sup>2</sup>
		南湖	58km <sup>2</sup>
貯水量	275億m <sup>3</sup>	北湖	273億m <sup>3</sup>
		南湖	2億m <sup>3</sup>
集水域	3,043.3km <sup>2</sup>	北湖	2,816.4km <sup>2</sup> ※1
		南湖	226.9km <sup>2</sup>
平均水深	41.2m (最大水深103.58m)	北湖	43m
		南湖	4m
流入水量	53億m <sup>3</sup>	110年間の平均	

※1：琵琶湖の面積を除き、京都府内の集水域を含む。  
県内集水域面積は、県面積の約93%である。

※2：京都府内の集水域を含む。

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 滋賀県琵琶湖環境部環境政策課

平成12年4月24日受理

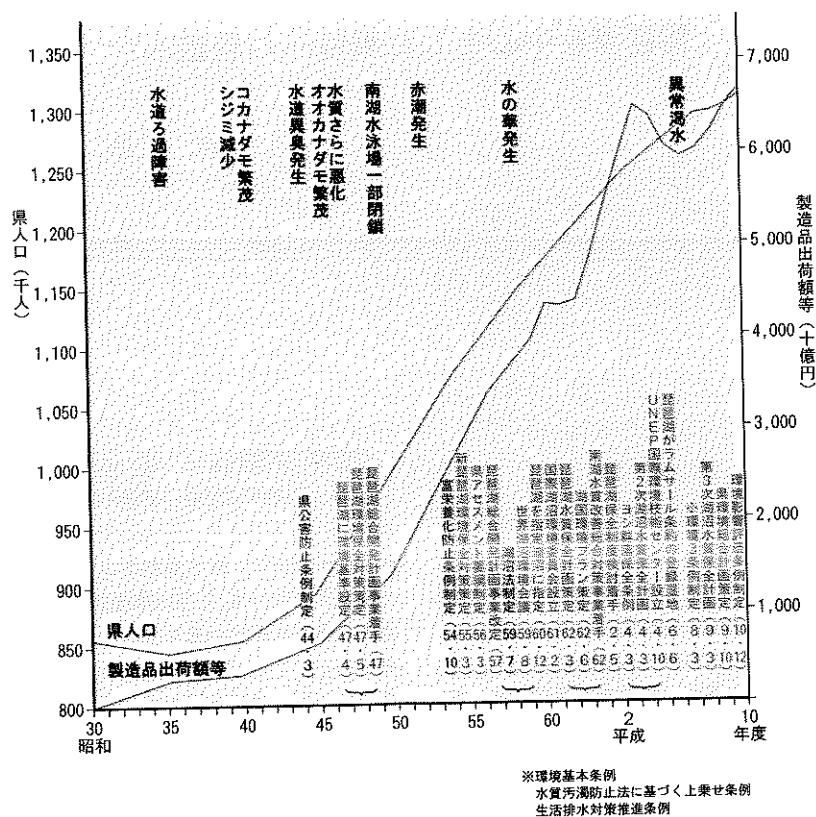


図1 人口等の推移と環境対策

ルの変化である。電化製品の普及、食生活の洋風化など、我々の生活の大きな変化に伴って、1人1日あたりの生活用水使用量や汚濁負荷量も増加してきている。第3は、負荷流出機構の変化である。宅地・市街地が増加するにつれて雨水などの浸透面が減少しているために、集水域の汚濁負荷流出率が上昇し、流入負荷量の増加をもたらしていると考えられる。第4は、水利用形態の変化である。特に大きな変化は農業用水の利用形態に見られる。かつては、上流の水田の排水がその直下の水田の用水に利用され、その排水がまた次の水田の用水に利用される、「掛け流し」と呼ばれる水利用が一般的であった。現在では圃場整備が進んで用・排水が分離され、このような資源節約的な水利用が行われなくなっている。

これらの汚濁負荷の増加要因に加えて、湖や集水域の自然環境の変化要因として、第5に、内湖等の自然浄化能力の低下の可能性がある。戦前は琵琶湖の周囲に多くの内湖が存在していたが、食糧増産などの目的でその多くが干拓された。1940年と比較すると内湖面積は1/6程度に減少しており、集水域から琵琶湖への負荷流入経路での浄化能力の低下につながっていると考えられる。同

様に第6は、湖内の自浄能力、特に水際部の自浄能力の低下の可能性である。沿岸に生育するヨシ群落の減少や湖岸の人工化などによって、水際部での自浄能力も低下していると考えられる。

第7は底泥からの栄養塩の溶出である。特に、南湖の水質高濃度域は表層底質中の栄養塩濃度が高い水域でもあり、底泥からの溶出が水質にかなりの影響を与えてい るのではないかと思われる。第8は、湖内の栄養塩バランスの変化である。近年、リン濃度が改善しているのに 対して、窒素濃度が改善されていないため、N/P比が増加し、プランクトン相の変化をもたらしている可能性がある。

最後に、BODが横這いないし微減の状態にあるのに 対し、CODは1984年以降ずっと上昇傾向が続いている。これは、難分解性有機物が増加しているためではないかと推測されている。

#### 4. これまでの水質保全対策

琵琶湖の水質を改善するには、発生源での対策、発生源から水域への流出経路での対策、湖内での対策が考

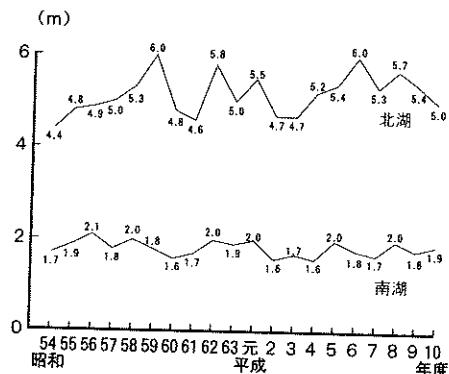


図2 透明度の経年変化

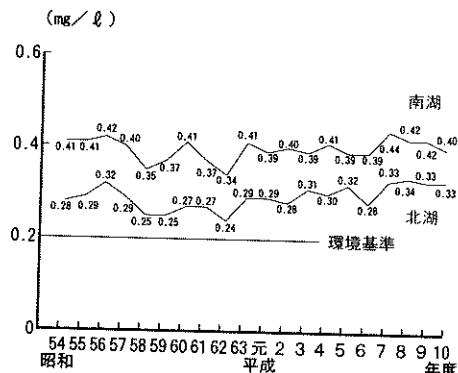


図5 全窒素(T-N)の経年変化

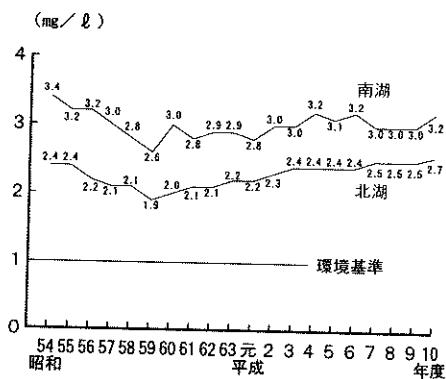


図3 CODの経年変化

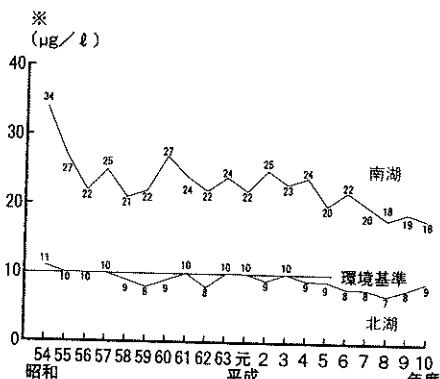


図6 全りん(T-P)の経年変化

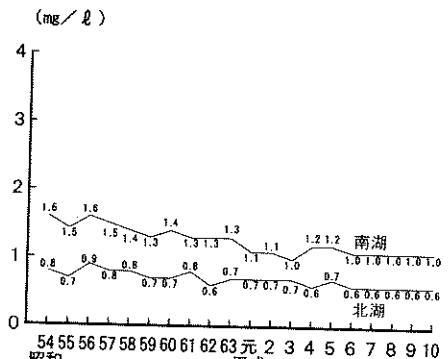


図4 BODの経年変化

動からの汚濁負荷に対しては、1969年に公害防止条例を制定して排水規制を行ったのが最初の対応である。1972年には公害防止条例を全面改正し、水質汚濁防止法に比べて有害物質で10倍、生活環境項目(CODなど)で2~3倍厳しい排水基準を定めて規制を行ってきた。この結果、CODで見ると1973年以降76年までは漸減傾向を示してきたが、77年には淡水赤潮が発生するようになり、再び上昇に転じた(図8)。

CODが再び上昇に転じた原因は閉鎖性水域特有の富栄養化現象によるものと考えられ、その抑制のためにはそれまで対策の対象となっていたいなかった栄養塩(窒素、リン)の削減が必要となる。当時の窒素、リンの発生負荷量を図9に示すが、窒素では家庭系と工業系で1/2を占めるのに対し、リンでは3/4を超えており、特にリンでは家庭系が全体の約半分を占め、中でも合成洗剤の割合が全体の約2割に及んでいる(当時は有リン合成洗剤が主流)。このような状況から、工場排水規制とともに、家庭排水対策、特に合成洗剤対策が必要であることが明らかになってきた。

られる。先に挙げた水質汚濁の要因は、第1から第4は発生源に関するものであり、第5・第6が流出経路に関するもの、第7から第9が湖内に関するものに分類できる。このうち、最も優先度が高い対策として、これまで滋賀県が重点的に取り組んできたのは発生源対策である。要因の第1に挙げた人口の増大、産業活動の拡大に伴って汚濁負荷の発生量も増大してきているが、産業活

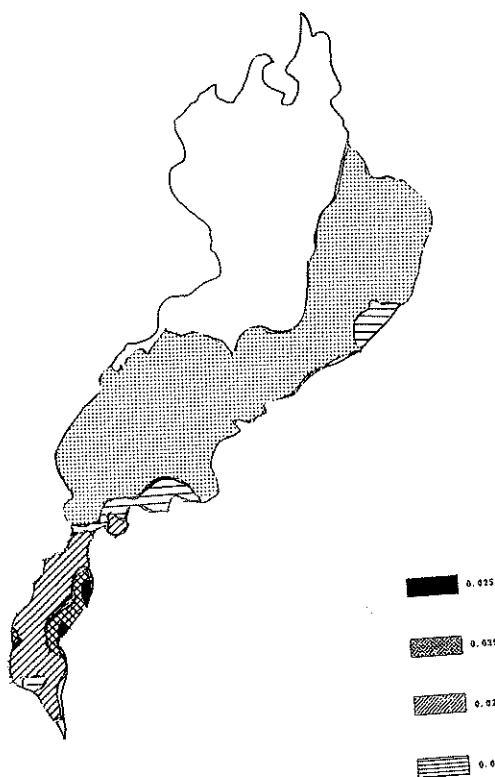


図7 水質の平面分布 (T-P)

1977年5月に発生した淡水赤潮は、ウログレナと呼ばれる黄色鞭毛藻類プランクトンの異常発生によるものであるが、湖水を赤褐色に変色させ、独特の磯臭を発して富栄養化の進行を如実に示し、県民に大きなショックを与えた。これを契機に、健康の観点から消費者団体などが取り組んでいた合成洗剤追放運動と環境保全の観点から石けんへの転換を進める運動の流れが合流し、石けん

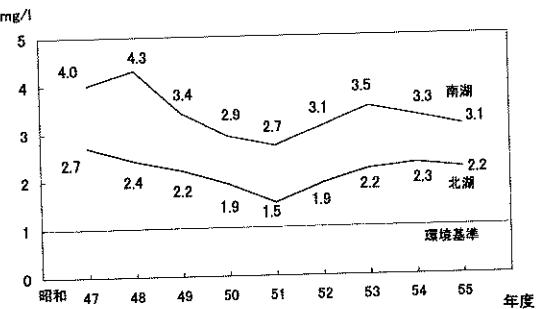
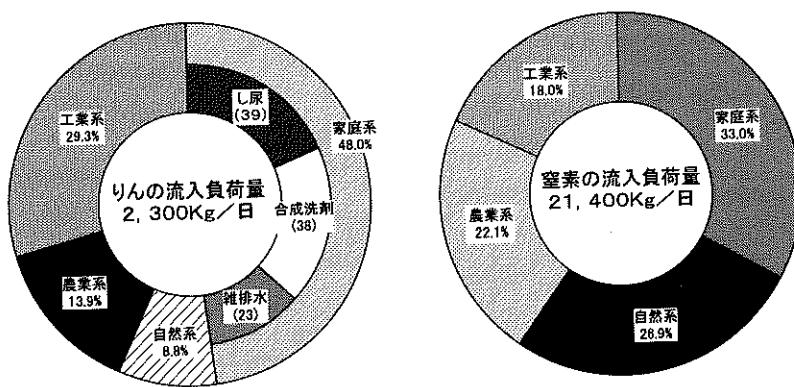


図8 CODの経年変化  
※沿岸部に設定されている環境基準点(北湖4定点、南湖4定点)のデータである。

使用運動として広く県民に浸透していった(1980年の調査では、石けんのみを使用する県民の割合が7割に達した)。こうして、1979年には我が国で初めての有りん合成洗剤の使用禁止、工場排水の窒素・リン規制を内容とする富栄養化防止条例が制定された。また、下水道の整備もこの頃から急ピッチで進められてきている。滋賀県の下水道は窒素、リンの除去も行う高度処理方式を導入しているのが大きな特徴である。下水道の整備に加えて、農業集落排水処理施設(農村下水道)も急速に整備されてきているほか、1996年には生活排水対策推進条例(みずすまし条例)を制定し、新設の場合は合併処理浄化槽の設置を義務づけている(図10-12)。

このような対応に加えて、ライフスタイルの変化に伴う汚濁負荷を低減するには、県民自らの日常生活での取組が不可欠である。滋賀県には富栄養化防止条例制定の原動力となった県民自らの石けん使用運動の経験があり、県民の環境保全意識も高いが、環境にやさしい暮らし(エコライフ)を広く社会に根付かせるための取組が求められる。1996年には県にエコライフ推進課を設置し、様々な環境学習をはじめ、環境家計簿運動、グリーン



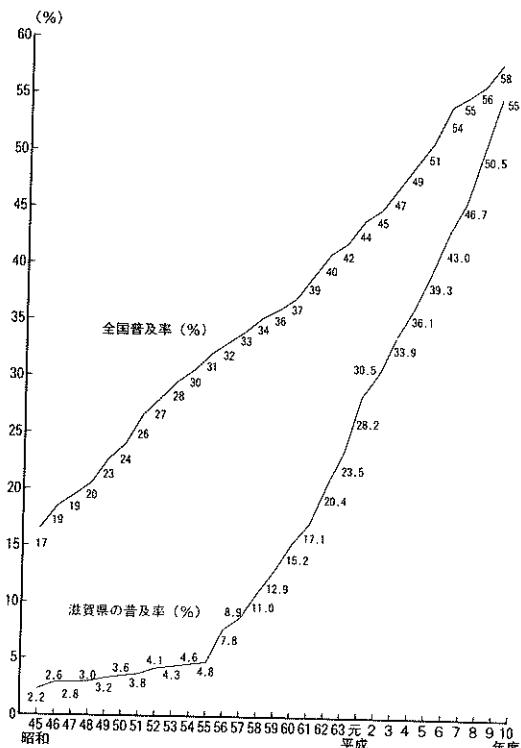


図10 下水道普及率の推移  $\left( \frac{\text{処理区域内人口}}{\text{行政区域内人口}} \right) \times 100$

ン購入運動、淡海くらしスリム運動など、県民と行政が連携した取組を進めてきている。

しかし、琵琶湖の水質は富栄養化防止条例施行後の数年間は改善の傾向を示していたが、1985年以降は、リンを除いて漸増の傾向に転じており、新たな対応策が必要な状況となっている。

## 5. 今後の取組み

水質だけでなく琵琶湖を総合的に保全するための計画として、滋賀県では、本年3月に「マザーレーク21計画」を定めた。この計画は①水質保全、②水源涵養、③自然的環境・景観保全の3つの分野を対象に、50年後の望ましい姿を念頭に置いて対応を進めようとするものである。この計画の内容をベースに今後の水質保全対策の方向を考えてみたい。

まず第1は、引き続き発生源対策の強化を図ることである。これまで重点的に進めてきた点源負荷削減対策によって工業系負荷は大幅に抑制され、家庭系負荷も下水道整備の進捗などによってかなり削減が進んでいる。その結果、面源負荷のウェイトが高まってきており、今後の発生源対策の重点を面源負荷に移していく必要があると考えられる。面源のうち、農業系負荷の削減に対しては、これまで化学肥料の節減や水管理の徹底など、個々の農業者の段階での取組みを促進するとともに、用水の反復利用、浄化池や循環かんがい施設による負荷削減にもパイロット的に取り組んでいる。市街地系負荷の削減に対しては、浸透性舗装などの雨水浸透面の拡大対策を実施しているほか、負荷の高い初期雨水の浄化対策が実施段階にある。しかし、これらの面源対策は、点源対策と比較すると総じてコストパフォーマンスが低い。したがって、費用対効果を見極めながら効果の高い場所で重点的に対策を実施することや、新たな負荷削減手法の開発が必要であろう。現在、難分解性有機物の処理手法として、道路・市街地排水の緑地浸透法、土壤トレーンによる浄化処理などの土壤の機能を活用したフィールド実験を行っている。いずれも高いCOD処理能力を示しており、低コストの面源負荷対策として実用化が期待さ

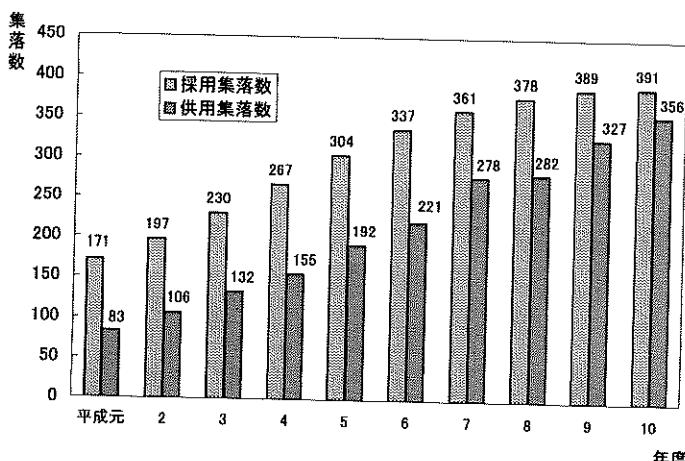


図11 農村下水道整備状況

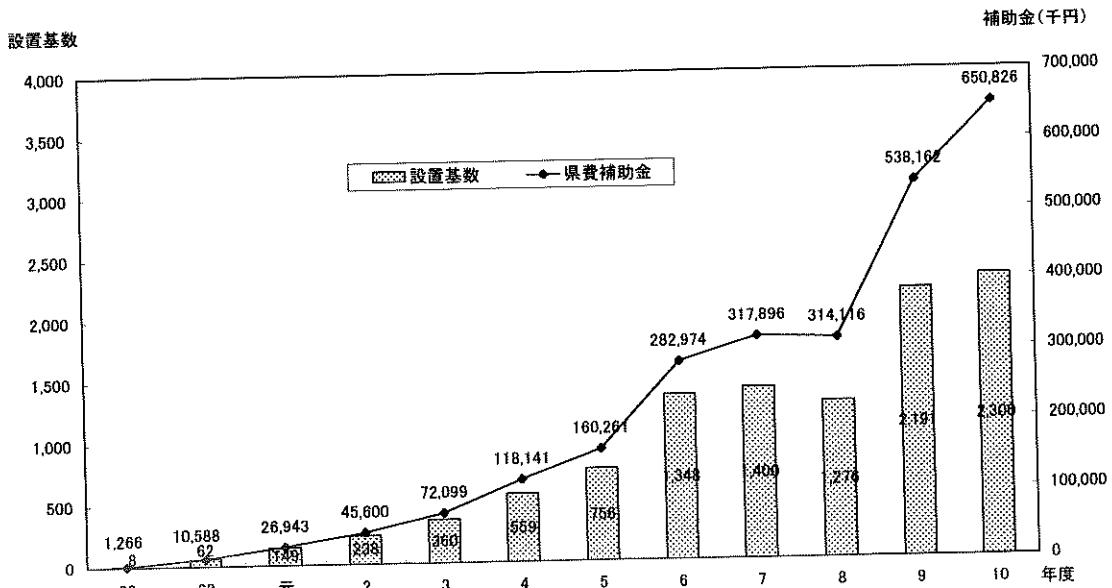


図12 合併浄化槽設置数の推移

れる。第2は、汚濁負荷の流出経路での対策の実施である。この分野では、多自然型の河川・水路整備、既存の内湖の浄化池としての利用といった対策を実施してきている。また、1992年にはヨシ群落保全条例を制定し、ヨシ群落の保全、造成を行って湖岸の浄化能力の回復を図っている。さらに、河川水の直接浄化、自然湖岸の再生、内湖の復元・再生なども計画なし実施段階にある。こ

れらの対策は水質浄化のためだけでなく、生物の生息空間の確保、親水性の向上といった複合的な目的の達成に寄与するものではあるが、面源負荷対策と同様に多額の費用を要するという課題が残されている。第3は、湖内での対策の実施である。底泥からの溶出を削減するため、既に南湖の内湾部で底泥の浚渫を行ってきている。また、異常繁茂した水草の刈り取りも行っているが、浚渫底泥

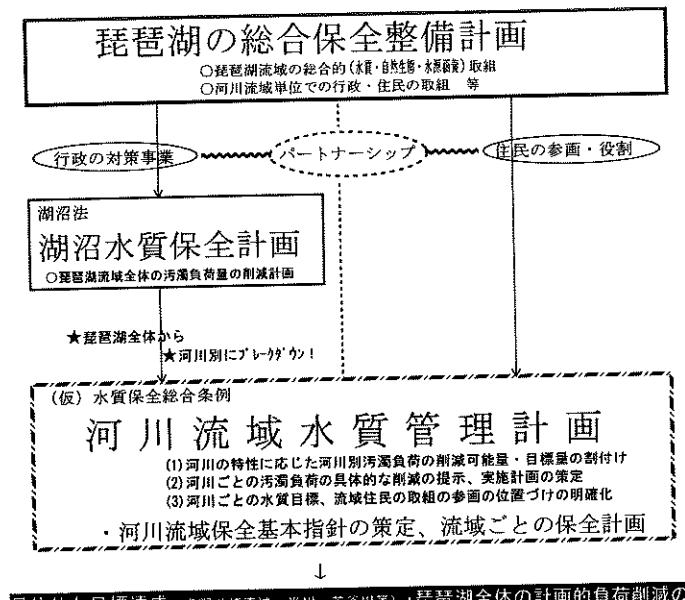


図13 河川流域水質管理計画—河川流域ごとの水質管理、負荷削減計画—

や刈り取った水草の処理という問題を抱えている。これらの湖内での対策はいわば対症療法的なものであり、やはり琵琶湖への流入負荷を削減することが根本的な対策であろう。

そのためには、負荷削減対策を個別に実施するのではなく、それぞれの地域の特性に応じて各種の負荷削減対策を組み合わせ、より効果を高めること、また、住民、事業者、行政が一体となった取組を進めが必要ではないか。こうした考え方方に立って、各河川ごとに上流部から琵琶湖に至るまでの流域を単位に汚濁負荷を削減していく仕組みの検討を開始したところである（図13）。

## 6. おわりに

琵琶湖保全の滋賀県の取組みを報告してきたが、貴重な淡水資源である湖沼の保全は世界共通の課題でもある。世界各地の湖沼で行われてきた保全対策の経験や情報は、湖沼問題を解決するのに役立つに違いない。1984年に滋賀県で開催した世界湖沼会議は、このような考えに基づくものである。世界湖沼会議は、その後、ほぼ2年ごとに世界各地で開催され、2001年には再び滋賀に戻ってくる。

この会議は、湖沼の保全に関する全ての人々-研究者、市民、企業、行政-が一堂に会して議論し、交流を深める点に最大の特徴がある。環境問題に関心のある多くの方々にぜひ参加いただき、関係する主体間のパート

ナーシップ、地域と世界とのパートナーシップが一層深められることを期待したい。

## これまでの世界湖沼会議開催地

1984年 滋賀県（琵琶湖）
1986年 米国ミシガン州マキノウ島（五大湖）
1988年 ハンガリー・ケストヘイ市（バラトン湖）
1990年 中国・杭州市（西湖）
1993年 イタリア・ストレーサ市（マジョーレ湖）
1995年 茨城県（霞ヶ浦）
1997年 アルゼンチン・サンマルティン市（ラカル湖）
1999年 デンマーク・コペンハーゲン市
2001年 滋賀県（予定）

メインテーマ：湖沼をめぐる命といとなみへの  
パートナーシップ  
～地球淡水資源の保全と回復の実現に向けて～

## 参考文献

- 1) 各年版滋賀県環境白書
- 2) 国土庁大都市圈整備局他（1999）琵琶湖の総合的な保全のための計画調査報告書本編
- 3) 琵琶湖条例の記録編集委員会（1984）美しい湖を次代へ—琵琶湖条例制定のあゆみとその後

# 食器（ボーンチャイナ）製造における 環境関連対策と技術\*

一伊達 稔\*\*・各務 進\*\*  
金川文昭\*\*・徳永恭之\*\*

Environmental Measures and their Technologies on the Production Process  
of Tableware (Bone China)

Minoru ICHIDATE, Susumu KAKAMI  
Fumiaki KANAGAWA and Yasuyuki TOKUNAGA

Environmental measures and their technologies on the production process of tableware (bone china) are shown.

- 1) Muddy sludge, which is recovered from low materials treatment process and shape making process, is recycled as low materials.
- 2) Water from glazing process contain lead compounds and suspended solid. This water is treated on the special lead deposit process.
- 3) Tableware is glazed by *lead free* glazing fritt, which is invented for bone china. The contents of components in this fritt are 61–66 mol %, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8–10 mol %, MgO 0.1–2 mol %, Li<sub>2</sub>O 2–5 mol %, K<sub>2</sub>O 1–4 mol %, Na<sub>2</sub>O 2–6 mol %, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10–15 mol % and R<sub>2</sub>O/RO=2–3.5 mol %.

## 1. 緒 言

人間が、地球上に誕生し、文明を築き初めて以来、食の文化の追求がなされ、それを支える食器も、機能とともに美と使用者の感性に訴えるものを求めて、嘗々と多くの努力が積み重ねられてきた。

特に、焼成温度の高い磁器系の食器については、中国を白磁の発祥地として、日本に渡り、17世紀初頭には肥前・有田で日本磁器が完成したが、ヨーロッパへは、東方貿易を通じて、各地に広がり、憧れの東洋趣味の重要な品物として珍重し、蒐集使用した。そして、ヨーロッパで磁器が焼成され始めたのは、18世紀に入ってからである。

これらの磁器は、素地（きじ）材質は鉱物学的には、ムライト-石英系であり、英國で、骨灰を原料とした、東洋の磁器にない風合いを持つボーンチャイナが発明さ

れ、王室御用達の最高級洋食器としての地位を築いた。材質は、リン酸カルシウム-アノーサイト系で従来の磁器と基本材質を異にしている。さらに、磁器は、表面の美しさと装飾における彩色が豊かであることはよく知られているが、これは素地材質に見合った釉薬が表面を覆い、機能を発現していることによる。

さて、このような高級食器においても、大量消費を前提にした社会構造下では、当然多量に生産することが図られてきた。その結果、製造過程においては、工業規模で生産する限り、環境への配慮を必要とする諸課題が生じており、種々の対策と省資源、省エネルギーがなされている。

本稿は、ボーンチャイナ食器の工業的生産過程における環境関連対策について述べたものである。

## 2. ボーンチャイナとは

1で述べたように、ボーンチャイナは、マイセンの白磁以上の性質を持つ磁器を創造すべく努力がなされ、Josiah SpodeII が18世紀から19世紀にかけて、原料とし

\*平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\*鳴海製陶株式会社

平成12年4月19日受理

第1表 ボーンチャイナの特性例

	白色度	見掛け比重	製品曲強度	耐急冷性	衝撃強度	透光性
	W	G/M <sup>3</sup>	Pa	T °C	N·m	
A	88.8	2.53	95.8	130	0.17	14.8
B	90.3	2.42	76.5	130	0.13	12.1
C	91.8	2.59	134.6	130	0.17	13.0

て骨灰を用いる方法で製造・販売を始めたことに端を発する。

我が国においては、ボーンチャイナ食器はJISで規定されており、その組成の代表例を第2表に示す。

また、諸特性は第1表に示す通りである。

これらに見られるように、同じボーンチャイナでも、その組成、特性を異にしている。

特に、素地を覆う釉薬は、フリットと言われるガラス層で構成されており、これが、素地の特性と調和して、高級感のある光沢と彩色したときの豊かな色合いを醸し出す素となっている。しかし、ガラス層には一般には酸化鉛が含有されており、彩色でもCdを使用する。

したがって、一般の陶磁器でも同様であるが、国内では食品衛生法で溶出量が規制されており、米国では、厳しい規制が成されているため、無鉛化が求められ米国向け食器には無鉛釉薬で製造しているものが多い。

### 3. 製造工程における環境対策

日本においては、鉛、カドミウムは食品衛生法の範囲での規制であるため、有鉛釉薬を使用しており、製造工程では、排水及び固体物での鉛および着色に使用するCdの規制に対し、対策を講じるとともに、全工程での環境対策を実施している。

#### 3.1 ボーンチャイナの製造工程

ボーンチャイナの原料は、先に述べたように、リン酸カルシウムを主成分として、長石、カオリン、粘土を加える。

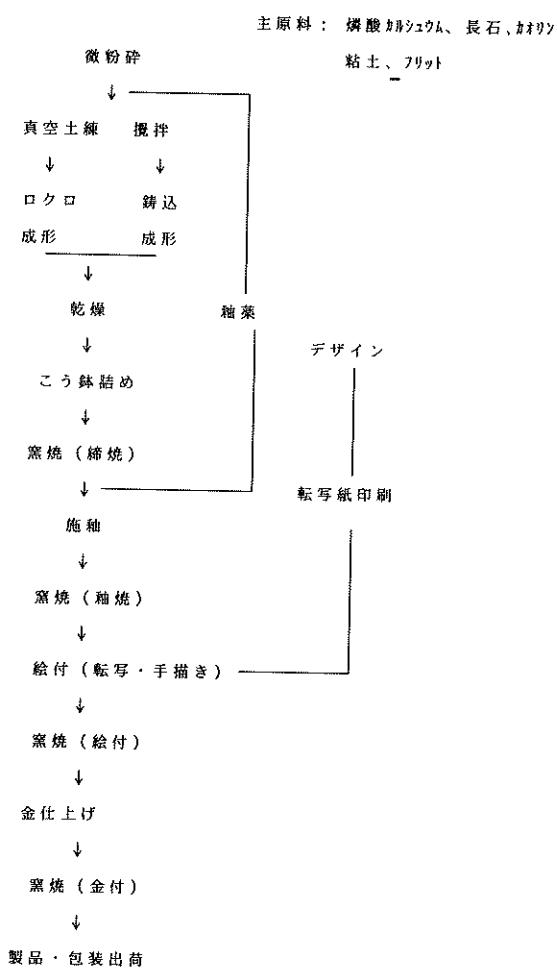
第2表は、代表的なボーンチャイナの分析例である。第1図はボーンチャイナの製造工程の概要である。原料は、ペップルミルで10ミクロン以下に微粉碎され、脱鐵の後、鉄込み成形法で成形される、主として異形のものは、泥蔵のまま石膏型に流し込まれ、一方、ロクロ成形される原料は、真空土練機で混練されて、はい土となる。

円形の皿、カップ等は、自動化されたロクロ成形機で成形されるが、この場合も型は石膏型を用いる。ついで、乾燥した後、窯で1250度以上の温度で焼成する。この工程を締焼と称する。

この締焼素地に、ガラスのフリットを釉薬として、施

釉し、再度1100度以上の温度で焼成した後、検査工程を経て、絵柄の付く前の素地となる。

デザインされた絵柄は、量産の場合にはスクリーン印刷され、転写紙として白地の素地に転写絵付けされる。また少量の高級な逸品は手描きで彩色されることもある。その後、絵付焼成され、金、プラチナで装色される場合は、金仕上げ工程を経て、完成品として包装出荷さ



第1図 ボーンチャイナの製造工程の概要

第2表 ポーンチャイナの分析例

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	アルカリ	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>a</sub> P
A	34.18	18.06	0.42	24.87	0.24	3.18	18.1	39.4
B	30.36	12.11	0.20	28.15	0.78	1.99	22.6	49.4
C	36.181	16.09	0.19	25.26	0.16	1.88	20.1	43.9
D	32.20	13.27	0.21	28.96	0.64	2.47	21.8	47.7
E	32.07	13.42	0.23	29.20	0.66	2.28	22.0	48.1
F	33.18	16.38	0.34	25.45	0.67	4.20	19.2	42.2
G	30.25	13.50	0.32	29.33	0.75	2.28	22.5	49.0

C3P=リン酸三カルシウム含有率

れる。

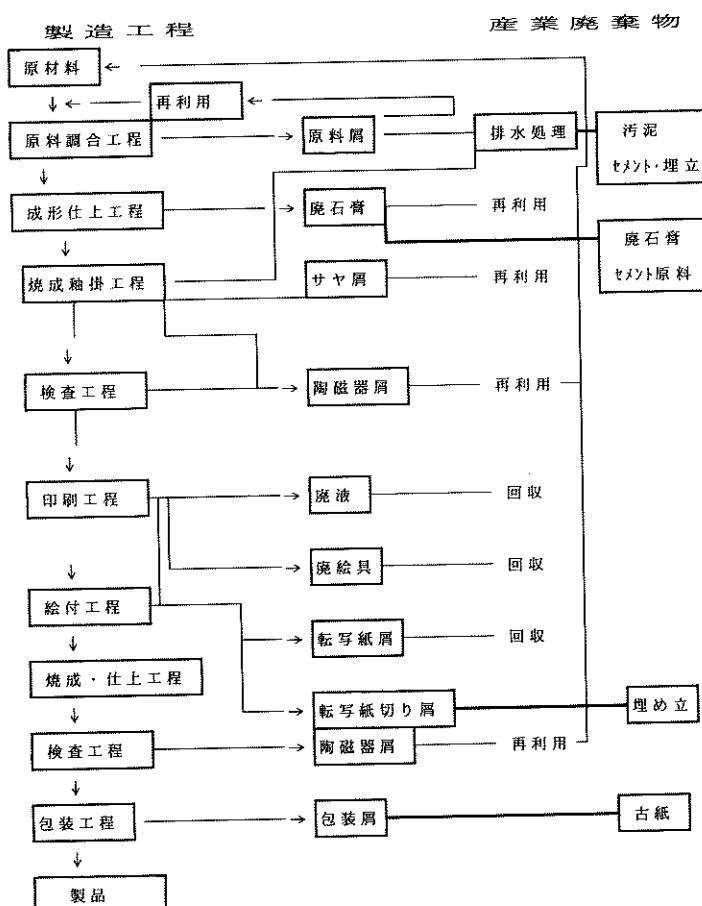
## 3.2 製造工程と産業廃棄物との関係

第2図は、ポーンチャイナの製造工程と産業廃棄物との関係を示している。

原料調合工程では、湿式粉碎がなされ、粉碎後の泥し

ょうは、フィルターブレスで脱水される。処理水及び機器の洗浄水は、後述の排水処理系統で浄化され、工場外に排出される。

成形の余剰のはい土は、回収され、再利用される。この場合、解膠されて再度泥しょうとなり、鉛込み成形の



第2図 製造工程と産業廃棄物との関係

原料として活用される。

成形工程で使用される石膏型は、使用限界を越すと消耗品として大量に廃棄されるため、その活用は重要である。当社の場合、純度の高いものは、メーカーに引き取られ、再焼成され陶磁器製造用石膏として活用されるが、多くは、廃石膏として、セメント原料とされる。焼成工程に用いられたサヤは、粉碎されて、再度サヤ原料として加工される。締焼・釉焼工程を経た素地は、検査工程で選別されるが、その不良品は、原料として再活用する。

先に述べた排水工程で処理された汚泥は、粘土鉱物であるのでセメント製造に用いられてきたが、鉛の含有量を削減を必要とし、釉薬の無鉛化を図りつつある。

絵付けに用いられる転写紙は、スクリーン印刷で製作されるが、印刷で余剰となつた絵具は顔料、ガラス、有

第3表 焼却灰金品位 例 (%)

金品位	試 料	備 考
62.3	62.3	未乾燥物

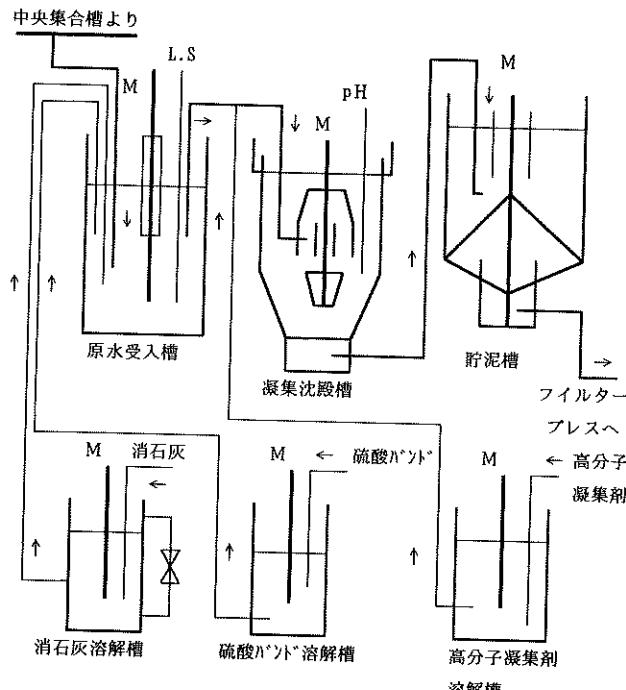
機溶媒の混合物であるが、すべて回収して、専門処理工場を持つ工場で再処理され、有価材を回収している。また、写真原版作成で出る銀を含む現像液も同様である。

絵付け工程で用いた転写紙の台紙は、転写紙切り屑として、プラスチックと同等の扱いで埋め立て処分されるが、今後、産業廃棄物の処分場の設置、拡大が望めない中で処分方法の開発検討が必要である。

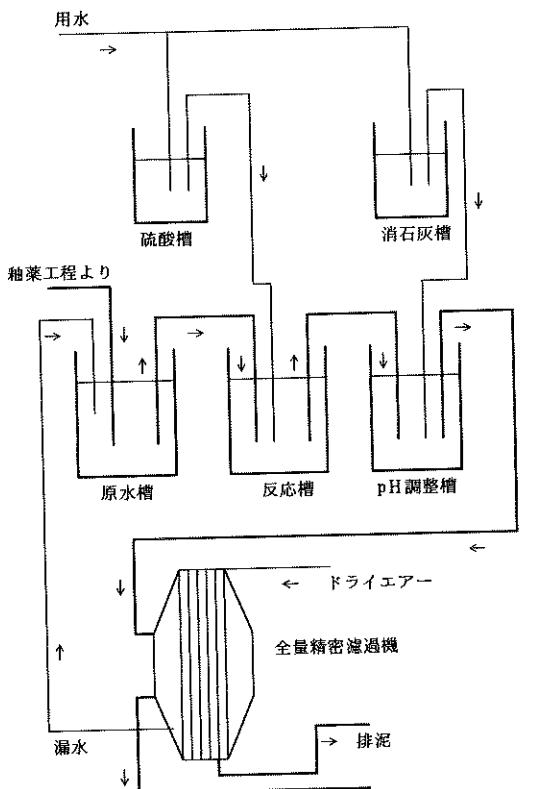
貴金属を使用した転写紙の不良品、試印刷品については、転写紙を焼却して残渣から金、銀、白金等を回収している。

第4表 排水基準値と実績

	p H	透視度	S S	C O D	全 P b
規制値	5.8—8.6	c m 30 以上	ppm 40 以下	ppm 18.7 以下	ppm 0.1 以下
実績値 (99年度)	7.7—7.3	50 以上	平均 3.8	平均 2.2	平均 0.02



第3図 排水処理系統図



第4図 紬薬排水処理系統図

第3表は回収金の品位例である。

また、最終検査で不良品として選別された製品についても、ボーンチャイナはすべて原料に戻して再活用している。

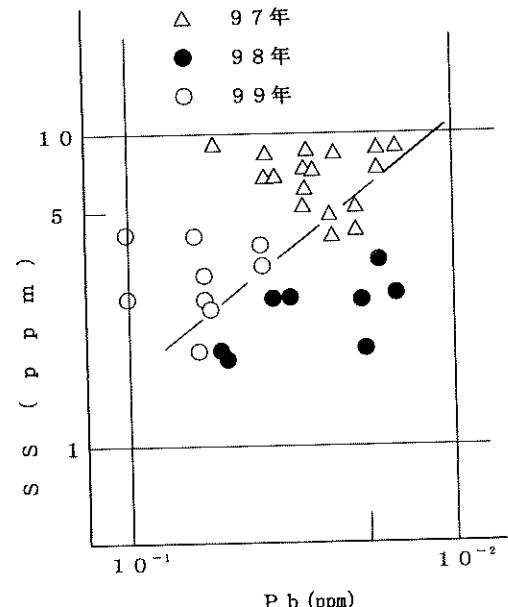
以上のように、ボーンチャイナの製造においては、各工程での発生する廃棄物・余剰物は細かく回収され、一部を産業廃棄物として埋め立てる以外、基本的には再利用されている。

### 3.3 工場排水処理

当社の場合、創業当初とは異なり、現状では周囲は住宅地に変貌しており、工場外へ排出する水は、市条例で厳しく規制されている。規制値と実績は第4表の通りである。表のように、実績値は規制値と比較して大幅に優れている。

第3図は当社の排水系統の概要である。当社の場合、紬薬に鉛酸化物が含有されているため、外部への鉛の流出を極力少量とし、環境基準値を目標とする処理を実施している。すなわち、第4図に示されているように、特に紬薬の回収系統を設置し、その他の排水との混合処理前に、出来るだけ鉛を低濃度にするように設計している。

その結果、第5図のよう、排水中の鉛の濃度は大幅



第5図 SS濃度と排水中Pb濃度との関係

に規制値を下回っていると同時に、SSについても低い値である。これは、鉛濃度を低下させるためには可能な限り、SSを少なくすることが効果的であることを示している。

### 4. 食器における無鉛化対策

食器には、古来より紬薬中に酸化鉛化合物が含有され、光沢と色彩の豊かさを醸し出す要因になってきた。しかし、現在では鉛自体は毒性が有るとされて、規制の対象にされている。

したがって、有鉛の紬薬で装飾した場合と同様な味わいを持つ無鉛の食器を製作することは、今後の環境問題を考える上で、極めて重要なことである。

このため、近年種々の方法の検討がなされ、実用化されている。

#### (1) 規制値

先に述べたように、日本では食品衛生法で規制されているが、米国では、食品衛生局(FDA)で鉛溶出基準値の見直しがなされ、1992年第5表に示す値となっていたり、日本より一段と厳しい規制がなされている。さらに、カリフォルニア州では、プロポジション65で無鉛の紬薬、絵具の使用を義務付けるレベルまでの規制値が下げられ、米国で販売される食器は、事実上この規制値を満足出来なければ販売が困難な状況である。

尚、日本においても、国際基準と同等まで強化される見込みである。

第5表 米国食品衛生局、EEC、日本の規制値比較

	1980年以前	1980年	1991年2月	1992年4月
浅型容器		< 7.0 ppm	< 5.0 ppm	< 3.0 ppm
深型容器 大		< 2.5	< 1.5	< 1.0
〃 小	7 ppm以下	< 5.0	< 2.5	< 2.0
ピッチャー		—	—	< 0.5
カップ、マグ		—	—	< 0.5

	カリフォルニア州フロリダ・シティ65	EEC	日本（食衛法）
浅型容器	0.226 ppm	0.8mg/dm <sup>2</sup>	1.7mg/dm <sup>2</sup>
深型容器 大	0.100 ppm	4.0mg/l	2.5mg/l
〃 小	0.100 ppm	4.0mg/l	5.0mg/l
調理容器		1.5mg/l	—

第6表 無鉛釉薬の代表例

	Roberts1)	Hammel2)	Eppler3)	コニンク <sup>4)</sup>	クリクソン
	1976	1981	1984	1993	1991
	釉薬	フリット	フリット	フリット	釉薬
SiO <sub>2</sub>	63.5	53.83	57.23	59.6	43.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	6.29	7.51	6.0	10.6
ZrO <sub>2</sub>	—	—	0.52	—	—
CaO	7.0	7.29	10.97	—	5.9
MgO	—	—	0.46	—	—
BaO	—	19.94	2.87	—	—
SrO	—	—	3.57	—	—
ZnO	—	—	8.67	8.7	—
Li <sub>2</sub> O	2.0	—	—	1.7	0.3
Na <sub>2</sub> O	4.0	3.83	1.87	5.0	5.3
K <sub>2</sub> O	—	0.15	2.77	7.7	1.0
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	8.08	3.56	11.3	8.7
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	23.4
MoO <sub>3</sub>	—	0.58	—	—	—

フリットは、ペントナイト 2% または粘土 8% を加えて釉薬とする。

## (2) 食器の無鉛化技術

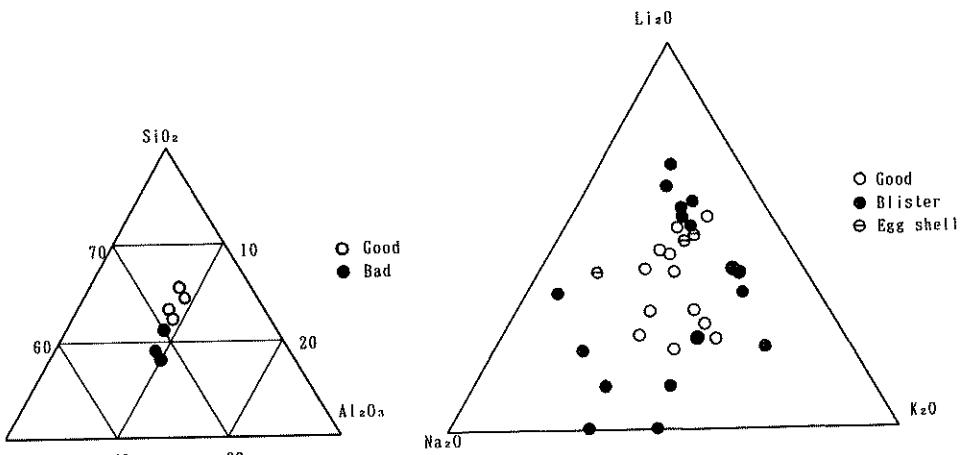
### a. 釉薬の無鉛化

先に述べてのような状況に対処するため、各国で無鉛釉薬の開発がなされている。その代表的事例は第6表に示す。

いずれの場合も無鉛化のため有効な成分系ではある

が、当社の場合には、Bi, Ba もいざれは規制対象になると想え、Li 主体の釉薬を開発し、実用化している。

当社の無鉛釉薬の基本組成は、mol % 表示で、SiO<sub>2</sub> 61-66, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 8-10, CaO 0.1-3, MgO 0.1-2, Li<sub>2</sub>O 2-5, K<sub>2</sub>O 1-4, Na<sub>2</sub>O 2-6, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10-15, R<sub>2</sub>O/RO=2-3.5 の組成範囲で良好な釉薬が得られており、無鉛ボーンチャイ



第6図 当社開発の無鉛釉薬の特性

ナの生産を供している<sup>5)</sup>。

釉薬が完全に無鉛でなくとも、焼成炉への水蒸気等の添加による還元により、表面の鉛成分の量を削減して、溶出量を抑制し、規制値以下とする方法も開発されているが、完全無鉛釉薬の使用の方が環境対策としては有効であることは言うまでもない。

### 5. 今後の課題

ボーンチャイナの生産工程における環境対策について述べたが、今後の課題としては、食器自体を無鉛化することは、基本的には釉薬の組成を変更する事で確立してきたが、光沢、彩色の豊かさを追求する上で、さらに開発を必要としており、特に生産コストを考慮しながら実施することが大切である。

また、焼成過程での省エネルギー、二酸化炭素の発生量を抑制した燃焼技術の開発も重要な課題である。

そして、陶磁器生産工場全体について言えることであるが、今後は ISO14000 シリーズの認定を取得し、対社会的にも認知された環境対策を実施していくことが生産工場の責務である。

### 6. 結 言

高級食器であるボーンチャイナの製造過程における環境関連対策と技術について述べた。

- 1) 原料調合工程及び成形工程から排出される泥じょうは回収され、再利用される。
- 2) シィックナーで回収される汚泥は余剰分は埋め立てられるが、セメント原料化されてきた。
- 3) とくに、釉薬排水には、鉛が含有されるため、特別の回収ラインを設置し、SS の回収に努め、最終排水中の含有量は環境基準を目標に処理されている。
- 4) 食器における無鉛化について、鉛含有量を無くした釉薬を開発し、従来の有鉛釉薬使用時と変わらない特性を有することを確認し、実用化している。  
今後、環境を配慮した循環型社会の構築するためにも、多量に廃棄される食器をリサイクルし、省資源、省エネルギーに寄与するシステムを早期に築くことが必要である。

### 参 考 文 献

- 1) W. Roberts: UK Patent No. 1452484, Oct. 13, 1976
- 2) R. O. Hammel: US Patent No. 4316963, Feb. 23, 1982
- 3) E. F. O'Conor: Ceram. Eng. Sic. Proc., 5, p. 923, 1984
- 4) J. M. Nigrin: US Patent No. 4282035, Aug. 4, 1981
- 5) 徳永恭之, 一伊達 稔: 資源処理技術 Vol. 43, 2, 1996

## スラリーのインライン粒度分布計測\*

藤森勢津子\*\*

In-situ Particle Size Distribution Monitoring in Slurry

Setsuko FUJIMORI

## 1. はじめに

従来の粒度分布測定装置にはレーザー回折式や遠心沈降式などがある。これらはサンプリングし希釈・分散などの試料調整後に測定する装置が一般的である。

しかし実際に粒子を扱う現場においてはサンプリングし前処理をかけると本来の粒子の大きさが変わってしまう、粒子そのものを得る事が難しい場合も多い。

たとえば晶析・重合・凝集中の粒子や、液滴、気泡などである。

レーザンテック FBRM と PVM はこのような粒子を測定し実験中または製造工程中の粒子の変化をインラインで捉える事により、条件の改善や制御を行うための装置である。

FBRM は数ベース粒度分布を測定する。

PVM は顕微鏡ビデオ画像を連続撮影する。

## 2. 装置概要

FBRM は収束ビーム反射測定法（レーザンテック社特許：図1）を用いた装置である。

装置は図2のような構成であり、センサープローブの先端をスラリーに挿入して測定する。

PVM も外観・使い方は同様であるが、センサープローブの内部に、レンズ、CCD、照明装置などが含まれている。

FBRM は1989年に販売を開始、昨年 D600 シリーズという新製品が発売されている。

PVM は1998年に販売を開始した。

## 3. FBRM と PVM の設計思想

厳密に言えば粒度分布とは粒子1つぶ1つぶの粒径分

布であるが、インライン測定ではそのような意味での“正確さ”は犠牲にせざるおえない。

しかしながら、なぜ粒度分布を測定するのかという目的に立ち返ると、必ずしも厳密な粒度分布が必要なわけではなく、むしろインラインでの変化と条件の相関とが得られた方が有用な事が多い。

重要視すべきは測定速度・データ分解能・再現性・適用範囲の広さであり、FBRM はこれらにおいて非常に優れている。

一方、FBRM のインラインから得たデータは他に同様の条件で測定する手段が無いため、どの程度信頼できるのか、またどのような状態の粒子を測定しているのかを知る事が難しい。

PVM はそのような FBRM のバリデーションのニーズに答えて開発された。画像で粒子を見る事により、凝集状態、形、異なる粒子の混在状態などが判明し FBRM の粒度分布データの解析に大きく寄与している。また PVM だけでの利用も可能である。

## 4. FBRM

FBRM のデータは数ベース粒度分布の時間的に連続したものである。分布の縦軸が検出粒子数／秒であるから、スラリー中の粒子数の変動も捉える事ができる。

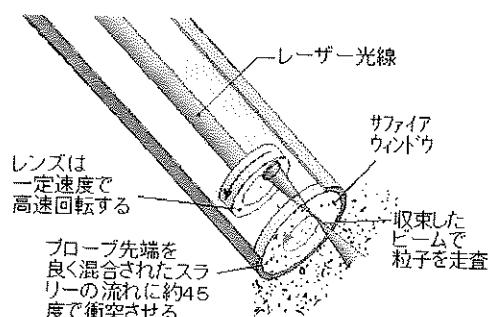


図1 センサープローブ模式図

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* (株)ワイ・オー・システム理化学機器事業部

平成12年4月13日受理

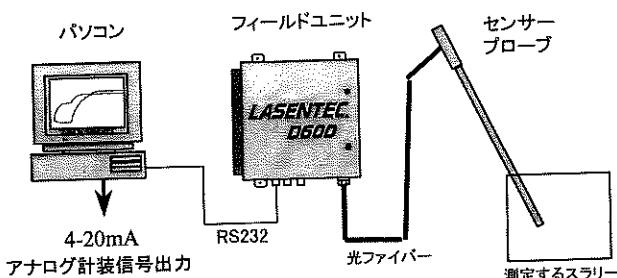


図2 FBRMのシステム構成

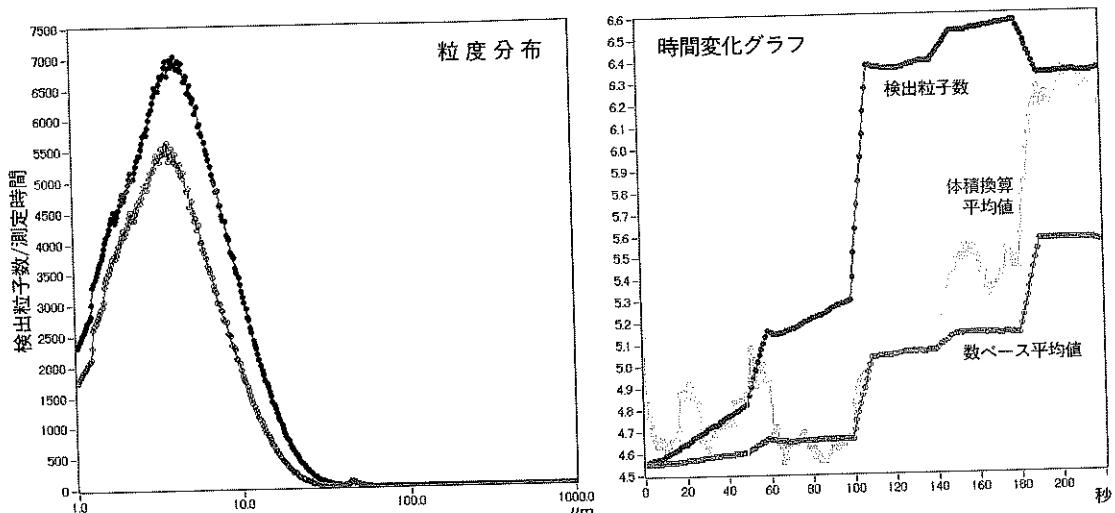


図3 FBRMの出力データ

また分布の一部分を集計し時間変化を見る事により、特定の大きさの粒子数の変化を追跡する事もできる。

図3にデータ出力例を示した。生データは連続的に出力される粒度分布で、そこから計算した平均値、メジアン値などの時間変化グラフも同時に表示できる。

分布の出力速度は最短1分布/2秒からである。粒子が少なく変化の遅い試料ならば、安定な分布を得るためにサンプリング時間を長くする事もできる。

以下に適用例を示す。

晶析状態の監視・制御

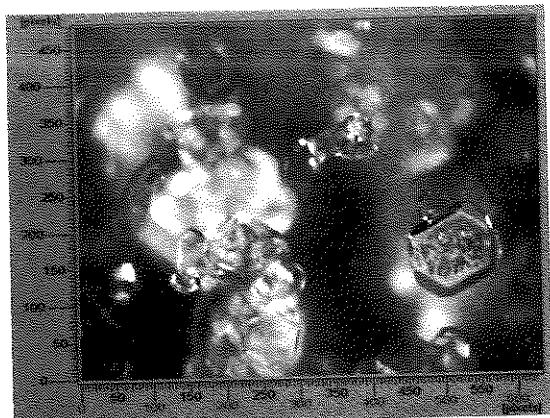
液・液抽出における液滴径の制御

凝聚剤の種類や、量の検討

ろ過効率向上のための微粉管理

#### 4. PVM

PVMは基本的に画像を見るだけの装置である。もしサンプリングしても変化しない粒子ならば、通常の顕微鏡観察で良いのだから、サンプリングできない粒子の観察が目的と言える。



酸の晶析中25%固形分濃度でのリアルタイム画像

図4 PVM 画像例

画像例を図4に示す。

画像のサイズは  $690 \times 870 \mu\text{m}$  または  $1.36 \text{ mm} \times 1.74 \text{ mm}$  からの選択になる。

一秒間に30枚の画像を採取し、画像の明るさや情報量などのスレッショルドを設定することにより選択的に保存することができる。

以下に適用例を示す。

FBRM のバリデーション

結晶形態の把握

気泡径の測定

複数の粒子の混在状態の把握

## アルミドロスによる電気炉ダストのリサイクル技術\*

豊田 哲夫\*\*

## はじめに

大量生産、大量消費が続いている先進国の経済・社会活動はエネルギーや資源の枯渇問題、廃棄物の処理問題に直面している。廃棄物や副産物をそのまま利用できれば問題ないが、それが難しい場合、組合わせて処理し他のプロセスの原料として利用するプロセス間リンクは副生物有効活用の有力な手段となる。アルミ産業の副産物であるアルミドロス（スラグ）の利用開発を進める過程で、鉄鋼プロセスから発生する副産物である電気炉ダストとアルミドロスの組合せで、両プロセスの副生物を同時に、大量にリサイクルさせる技術を開発した<sup>1,2)</sup>この技術が評価されて、財クリーンジャパンセンターの「平成9年廃棄物等用途開発・拡大実施事業」に採択され、筆者もプロジェクトに参加した財金属系材料研究開発センター（以下JRCMと表記）が実施した実験結果をまとめて『電気炉ダストおよびアルミニウムドロスのリサイクル技術の開発、成果報告書』を7月に発表するに至った。この技術の内容および並行して行われている実操業の成果、今後の展望について述べる。

## 1. 電気炉ダストおよびアルミドロスの特徴

## 1.1 電気炉ダスト

日本の粗鋼生産の約3割は電気炉製鋼で、残り7割が高炉によるものである。景気変動により生産量の増減はあるが、約3000万トンの鋼が電気炉でつくられているといえる。先進国の電気炉による生産が増加傾向にあるが、これはリサイクルすべき原材料の鉄スクラップが各国に豊富にあることを意味する。最近はユーザーニーズの多様化により、表面処理される鋼が増えている。橋梁用鋼、海洋目的の鋼は亜鉛のどぶ付、メッキ鋼も多く、塗料の使用、樹脂被覆品など、防錆、表面美観を追求するこれら鋼の表面処理技術は著しく向上した。しかしこれらがその寿命を終え、リサイクルされるスクラップになる場

合、これを再溶解精錬する電気炉製鋼の工程では幾つかの難題がある。その代表的なものが製鋼ダストの処理問題である。

鉄スクラップを電気炉で再溶解する場合、綱生産量の1.5~2.0%がばいじんとして発生し、集塵機により捕集される。これが製鋼ダスト（以下ダストと表記）である。

アーク熱により、鉄が溶けると共に鉄の酸化物や表面処理剤の分解生成物である酸化亜鉛とともに鉛、カドミ、六価クロム…などの重金属類も発生する。一般普通綱と特殊綱には成分の差があり、原料スクラップの種類によりダストの成分には多少の差があるが、酸化鉄、亜鉛などが代表的な成分である。表1にダスト組成の調査結果、表2に日米のダスト組成、表3に粒度分布を示す。資源としてダストを評価する場合、当然亜鉛に注目するがJRCMの調査による亜鉛の含有量は全平均で18%であり、普通綱が22%に対して特殊綱は14%と低い値になっている。この平均値18%にダスト発生量（計算値）500千トン／年を掛ると、90千トンの亜鉛がダスト中に存在していることになる。ダスト中の亜鉛の存在形態について、あるレポートではZnOが50~80%，ジンクフェライトZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が20~50%存在すると言われており、湿式による亜鉛分離を困難にしているとされている。

亜鉛含有量の多い普通綱ダストは亜鉛回収プロセスに回されているが、亜鉛分の低い特殊綱ダストは大部分が無害化埋立てや一部セメント原料に利用されている。一方、融解処理、真空加熱精錬炉など企業独自の処理が始まっている。また普通綱ダストであっても、亜鉛回収工場との距離が遠い場合、埋立てしている場合もある。亜鉛回収であろうが、セメント利用であろうが、埋立てであろうが、製鋼所が負担する費用はダストt当たり約2万円とされている。このコストは右肩上がりで下がることがない。

## 1.2 アルミドロス

金属を溶解するとスラグが発生する。アルミニウムも溶解すると3~10%のスラグを発生させる。溶解が大気中であるため、酸化が避けられずスラグになる。塊状のものは歩留りが良くスラグ量が少ないが、板状とか薄い

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 大阪経済法科大学科学技術研究所、(有)サンアール  
平成12年4月3日受理

ものは多い。成分は当然アルミニウムの酸化物であるアルミナと残存金属アルミニウムが主要成分である。市民的なリサイクルが進んでいるアルミ缶を溶解すると7割ぐらいはアルミとして回収出来るが、3割はスラグになる。アルミのスラグは一般的に塊と粉末の混合体である。これらアルミのスラグを非鉄金属業界では世界共通用語としてアルミニウムドロスと呼んでいる。

現在日本全国で溶解されるアルミニウムは年間約500万トンといわれているが、アルミニウムの国内生産はごく一部でほとんどが輸入されている。ボーキサイト4トンから2トンのアルミナをつくり、2トンのアルミナから溶解電解で1トンのアルミニウムを得るアルミ精錬では1トン当たり約15000 KWHの電気を消費する。『電気の缶詰』といわれるほど電力消費が多いので国内生産は採算が合わず、海外生産、輸入使用という図式になっている。

アルミニウムの消費量は統計数値に表われるが、ドロスについては正確な統計がない。社団法人軽金属協会は調査結果<sup>4)</sup>をまとめて、平成7年度アルミドロス発生量を年間356千トンと発表した。同時にドロスのフローを図1のように推定した。

図1はドロス発生量356千トンから139千トンのメタルが回収され、ドロス処理業者の扱うドロス量は218千トンであることを示している。アルミニウム溶解工場から直接再利用目的の加工業者にわたる量は現在未だわざか（大部分はドロス処理業者に行く）であると推定されるので、再利用の対象となるアルミドロス量は200千トン以上と推定している。

この資料は平成7年当時の数値であり、その後の景気低迷による鉄鋼減産、電気炉に至っては電力料金の高い昼間操業の停止、夜間だけの操業という現状からみると鉄鋼プロセスにおける使用量は半減の60~80千トンと見られ、埋立処分は100千トンを越えているというのが業界の常識になっている。ここで、問題はドロス処理業者はほとんどが小規模企業で、その上経営基盤が弱く、メタル回収後の残滓利用の技術開発力がないことである。よってその処分に苦慮しているのが現実である。その上最終処分場の制約、処分コストの高騰で一部では不法投棄などの問題も発生し、社会問題化している。

ドロスの分野は分類とか規格がない。ドロス、アルミ灰という用語がよく使われる。ドロスとはアルミニウム地金または屑の溶解時に浴湯上に発生する残滓のこと

表1 ダスト組成<sup>3)</sup>

	Zn		Pb		Cd		Cl		T-Fe		CaO	
	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%	N	%
普通鋼	20	21.9	20	1.9	17	0.0	14	1.9	20	33.9	14	4.0
特殊鋼	8	14.1	5	1.1	4	0.0	6	2.6	8	36.3	8	4.1
高炉	2	20.7	2	0.2	1	0.1	0	—	2	30.5	1	0.0
SUS	7	13.2	6	0.8	3	0.0	3	0.2	7	19.6	4	35.2
全平均	37	18.4	33	1.5	25	0.0	23	1.8	37	32.5	27	4.3

表2-1 日本の電気炉ダスト組成例

成分	含有量	成分	含有量
T-Fe	30.2	MnO	2.8
FeO	2.8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.0	Na+K	0.4
ZnO	24.2	Cu+Ni	0.9
PbO	4.1	C	1.7
CaO	5.1	S	0.6
SiO <sub>2</sub>	4.8	Cl	3.3
MgO	1.3	Igloss	5.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4		

表2-2 米国の電気炉ダスト<sup>3)</sup>

成分	含有量	成分	含有量
Fe	35.1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.37
Fe(II)	1.7	CaO	4.8
Zn	15.4	Na <sub>2</sub> O	0.83
Cd	0.028	C	0.44
Pb	1.5	S	0.36
Mn	3.0	F	0.9
Cr	0.38	Cl	1.0
Ni	0.07		
SiO <sub>2</sub>	5.3		

表3 日本における電気炉ダストが粒度分布<sup>3)</sup>

DustSize	$\mu\text{m}$	+30	~15	~8	~4	~2	~1	~-1
Weightfraction	%	2.5	2.7	1.9	4.6	10.5	22.6	45.4

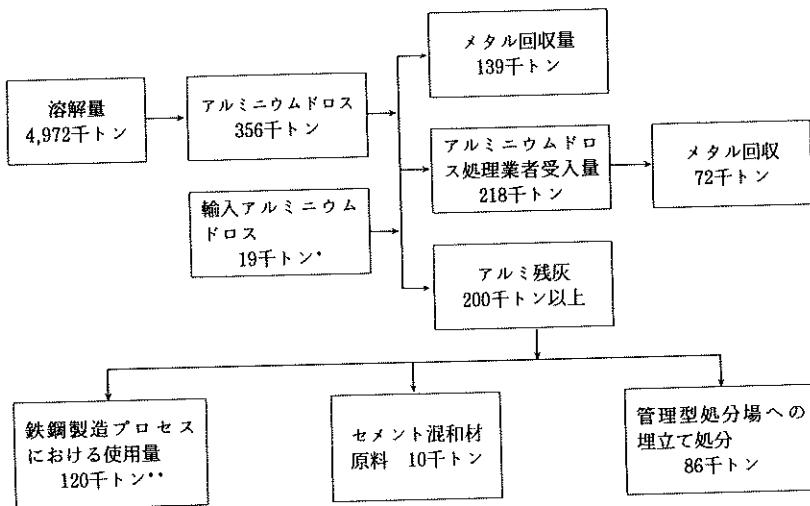


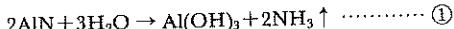
図1 アルミニウムドロスの発生量と再利用（推定）

\*業界ヒアリング結果

\*\*ドロス以外の添加剤を含む量である。

で、比較的メタル含有量が多い。アルミ灰とは一般的に1 mm以下のドロスを混合して一定品位に調整して鉄鋼添加物として利用されるものをさす。アルミ灰の成分例を表4に示す。

代表成分は金属Alと $\text{Al}_2\text{O}_3=90\sim95\%$ 、アルミニウム合金の場合は80~85%である。特徴的性質としては窒化アルミ( $\text{AlN}$ )の加水分解によるアンモニアの発生がある。すなわちアルミ灰を水と接触させると、例外なくアンモニアガスの発生を伴う。これは次のような反応によるものである。



これは発熱反応で、埋立ての場合悪臭の発生や発熱による火災などを引き起こしている。有効利用する場合、水を使う利用はこの現象を避けることが出来ない。従って、乾式で利用できる方法を考えなければならないが製鋼ダストと異なり重金属類を含まないのが特徴である。

表4 アルミドロスの成分例

	AD15*	AD30*
M・Al(金属Al)	14.8	32.6
$\text{Al}_2\text{O}_3$	56.7	37.8
$\text{SiO}_2$	6.0	5.8
$\text{MgO}$	3.3	4.4
$\text{AlN}$	9.8	9.4
ハロゲン(F+Cl)	4.3	3.2

\*ADとはAl DROSSのイニシアルから取った記号。AD15はAlを15%，AD30はAlを30%含むアルミ灰をさす。

(44)

ハロゲンは溶解工程で金属とスラグの分離を容易にする低融点の塩化物、弗化物の残存成分である。

### 3. ダストとアルミドロスの同時利用方法に関する基礎実験

製鋼ダストおよびアルミドロスは個々のプロセスでのリサイクル利用の試みがなされてきたが、発生量のほとんどを利用する普遍的な技術は実用化されていない。

両者の代表成分が酸化鉄とアルミニウムであることは、テルミット剤としての可能性がある。この可能性を確認するため図2のような装置を用いて燃焼試験を試みた(表5)。

#### 資料A

サンプル500 gを黒鉛ルツボに装入、中央部に熱伝対温度計をセットし、ルツボの外部からバーナーで加熱した。温度が800°Cを示したとき急激で瞬間的な反応があった。反応開始と同時にバーナーを止めた。最高温度は1700°Cを示した。底部には還元された鉄塊が生成していた。

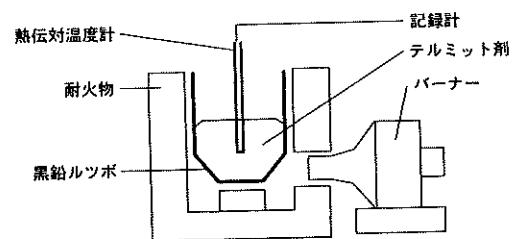


図2 ルツボによるテルミット反応装置

表5 試験剤の配合

資料名	製鋼ダスト	酸化スケール	AD30	Al 切粉	回収鉄の量
A		290g		210g	232g
B	250g		250g		75g
C	125g	125g	250g		180g

## 資料B

反応開始まで15分の時間を要した。着火が始まると同時にバーナーを止めた。資料Aとは異なり反応は緩慢で炭が燃焼するように連鎖的にテルミット反応が進行する。白煙の発生がありこれは亜鉛華 ( $ZnO$ ) とアルミニウムである。還元鉄はAのように底部まで溜まること無く燃焼残渣中に小塊で分散していた。マグネットに付着させ回収した。

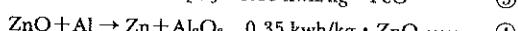
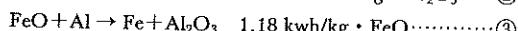
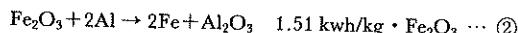
## 資料C

反応開始まで10分、Bよりやや早い速度で反応が進行、白煙発生がある。還元鉄は底部に多く、一部は燃焼残渣中に小塊で分散していた。

これらの実験からいざれもある一定の温度 ( $800^{\circ}C$ ) に達すると、外部加熱を止めても自己燃焼が進むことが確認できた。投入したスケールの80%、ダストの場合は投入量の30%を鉄として回収することが出来た。この事実はダスト+ドロスタイルでもテルミット剤として使用することが可能であることを示している。

基礎実験で回収出来的生成物を写真1、2に示す。

この基礎実験で、ダスト中の酸化鉄、酸化亜鉛はドロス中の金属アルミニウムと下記のように反応が進むものと考えられる。



基礎実験による生成鉄量は、上記化学反応式量と極めて近い数値を示している。反応熱は実操業の場合、電力原単位が増加することなく、低減あるいは低減傾向を示すことから実用化にはメリットとして働くことが予想される。

## 4. 電気炉による実用試験

4.1 JRCM の試験<sup>9)</sup>

## 4.1.1 愛知製鋼における試験

実操業の評価試験はダイワスチール東部事業所の50トン電気炉と愛知製鋼50トン電気炉の2基で並行して行われた。JRCMのプロジェクトには高炉メーカーのメンバーもいて、高炉ダスト金属の研磨粉などの二次資源の利用も行われた。ここでは筆者も直接参加した愛知製鋼の試験状況だけをまとめて述べる。表6に試作品の一部の原料配合率(%)を、表7にその成分を示す。

## 4.1.2 試験結果

## ①突然沸騰の状況 (2ch目以降) (表8)

Al含有量の多いものはほど突沸が少ない。これはAlの強力な還元力によるものである。ダストのリサイクル量としてはAD30、高炉ダスト、Al研磨粉の配合では、20kg/粗鋼tまで可能である。発生量が平均18kg程度なので、発生量を全部リサイクル出来ることを示している。

## ②Feの歩留(%) (表9)

理論歩留は試作品中のFe分がすべて還元したメタル

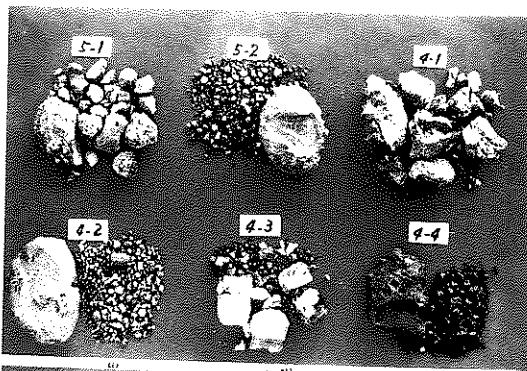


写真1 ルツボによるテルミット反応で得られた回収鉄類

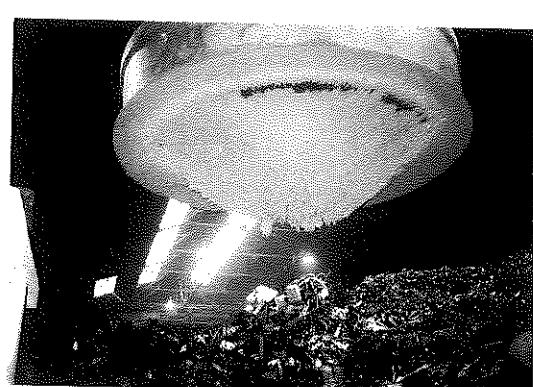


写真2 資料Bはマグネットに付着する (現場作業に都合良い)

表6 配合比率(%)

実験No	添加量	ダスト	AD 30	高炉ダスト	Al 研磨粉	鉄研磨粉	廃油
7-1	20	60	20	20	-	-	7
8-1	20	60	20	-	10	-	7
9-1	20	60	20	-	-	15	7

ここで添加量とは kg-Dust/t-steel 廃油の 7% は外配合値である。各材料はいづれも乾燥したものを使用した

表7 試験剤の成分

	Zn	M・Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T-Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	C	Cl
7-1	11.2	10.2	3.78	27.0	9.08	29.5	6.4	2.06
8-1	13.4	19.6	4.56	22.1	12.20	18.7	5.9	1.90
9-1	11.8	10.0	3.59	33.0	26.90	17.9	4.6	2.64

表8 突沸の状況

7-1	時々小突沸あるが操業に問題ない
8-1	全くなし操業に問題ない
9-1	小突沸が続く操業に問題ない
ダスト単独	中、大突沸が起きる。危険

になると仮定して求めた。

9-1 は突沸が頻繁に発生したため、湯が流出してしまったことが考えられる。

#### ③電力節電効果 (Kwh/t) (表10)

ここでも還元力が強いアルミ研磨粉を使用した場合、効果が良いことを示している。

比較材は鋼種によるバラツキを考慮に入れて決定している。

#### ④亜鉛の挙動 (表11)

ダストを 20 kg/粗鋼で電気炉ヘリサイクルすることによる Zn の濃縮ショミレーションは次式により計算できるとした。

$$Zn(\%) = \frac{Zn(\%)_{n-1} \times (n-1)}{100 + 35.124 n} \quad n : リサイクル回数$$

この式に基づき計算すると、ダストを一回 (n=1) リサイクルすることにより Zn(%)=20.3% が 30.0% に濃縮されるはずである (計算値)。この計算と表11を比較すると濃縮が理論通り行われていることが証明できる。

#### ⑤その他 (操業時間、酸素原単位)

大きな差は認められなかった。

#### ⑥コスト評価

試験の結果を表12のようにまとめたが、JRCM は総合的な評価を業界新聞<sup>(10)</sup> に『リサイクル実験成功、アルミドロス活用、限界打破 コストメリット大』と結論づけ、この技術の啓蒙と普及を呼びかけている。

#### 4.2 実操業に導入した製鋼所の状況

JRCM の試験とはば並行して、この技術を実操業試験あるいは操業に導入している製鋼現場の状況を以下に述べる。製造鋼種の違いから鉄原料、添加合金の差がある

表9 Fe の歩留り

	比較値	理論歩留	差	実績値	差	実績値/理論歩留(%)
7-1	98.85	97.71	0.86	97.42	0.57	99.7
8-1		97.55	0.70	97.46	0.61	99.9
9-1		98.95	2.10	96.55	△0.30	-

表10 電力節電効果

比較材	テスト結果 試験剤	テスト結果 比較剤との差		理論値 反応式①～③から計算
		試験剤	比較剤との差	
7-1	466	480	+14	+4.8
8-1	474	474	0	-8.8
9-1	478	478	0	+3.3

表11 電気炉ダストの分析結果

	T-Zn	T-Fe	Cl
7-1	29.8	23.8	4.00
8-1	32.5	22.4	4.56
9-1	30.1	24.1	4.00

り、したがって発生ダストの成分、性質にも差がある。普通鋼のダストには多くの亜鉛が含まれるが特殊鋼ダストは少ない。逆に普通鋼にない Cr, Ni, Mo などが特殊鋼ダストには含まれている。特にステンレス精錬炉(AOD, VOD 炉)ダストを単独集塵している場合、亜鉛はほとんど無く、高価な有価金属である。よって、ステンレスダストをアルミドロスと共に電気炉でリサイクルする場合、Ni, Cr の回収がその目的となる。特殊鋼 A 社では、2 年前から本技術を実操業に導入、大きな成果を収め、一般特殊鋼のダスト、スケールにも適用を拡大している。普通鋼の場合、この技術でダスト中の亜鉛濃度を高めることとダストの大部分をスラグに転換して処理することが目的となり、期待される歩留の向上、電力消費の低減効果は今の所、補助的メリットと考えている。

表13に現在操業に使用されている二次資源の成分を、表14にテルミット剤の配合を示す。

テルミット剤の調整はコンクリートミキサーで行っている。まず、ミキサーに AD30 を所定量装入した後、重油を入れ混合する。アルミ滓粒子の表面全体が油で被覆された状態になる。

ここに、所定量のダストを装入混合するとホコリの発生はほとんどなく、混合される。ダストに比べ粒子の大

きい Al 淚粒子の表面に細かいダストが付着した状態になり混合物は油のベト付きがなく、ホコリも立たない。これをフレコンパックに入れ、フレゴンごとスクラップパケットに入れる。ここで注意することは、テルミット剤を電気炉の炉壁と接触させないことである。炉材とテルミット材が接触すると反応によって、炉材の溶損があり得る。よって、テルミット剤は電気炉内ではスクラップの真ん中にある状態にするのが良い。操業の状況を表15に示す。個々の操業状況をまとめると下記のようになる。

#### ①30t 炉に F-3 を使用した場合<sup>5)</sup>

600 kg/ch の装入操業でリサイクルしたところ、投入ダストの63%が回収金属およびスラグに変化し、亜鉛濃度が25%から35%に増加するという極めて実用的で貴重な実験値を示している。

#### ②90t 炉に F-1 を使用した場合<sup>6)</sup>

突然沸騰は発生しなかった。

50 ch 平均で、歩留が約0.3%増加、電力低減 5.9 KWH/トン

ダスト処理コストは現行より16%低減できた。

#### ③80t 炉に S-1 を使用した場合<sup>8~9)</sup>

白煙、突沸、スラグ流出はなく通常と同様の操業を行えた。通電不良やアーク切れもなく、アーク炉内のダスト溶解に操業上の問題がないことが確認できた。

スラグ塩基度 0.8~1.1 の範囲で Fe, Ni の回収率は 80~100%, Cr は塩基度0.9以上で80~100%の回収率となった。電力はやや節減できる傾向である。

#### ④80t 炉に S-2 を使用した場合

表12 コスト評価

	AD 30+高炉ダスト	AD 30+Al 研磨粉	AD 30+Fe 研磨粉
Ch当り	10,740円	25,900円	9,200円
ダスト t 当り	9,000円	21,600円	7,700円

表13 二次資源の成分

AD30	金属Al		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		SiO <sub>2</sub>		MgO		AlN		FeO	
	32.6	37.8	5.8	4.4	9.5	1.9						
スケール	T-FeO		M·Fe		FeO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		5.5r	
	70.4	1.6	20.5	49.5								
ステンダスト	T-Fe	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Zn				
	27.2	2.5	11.3	5.5	26.7	1.9	2.4	1.0				
普通鋼ダスト	T-Fe	M·Fe	ZnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	MnO	Cl	Na+K				
	27.3	1.6	25.0	4.4	2.7	4.9	4.3	2.8				
油	J I S	A 重油										

表14 配合例

	普通鋼ダスト	AD 30	スケール	油	備考
F - 1	30%	40%	30%	外10%	混合、コンフレ詰め
F - 2	70%	30%	—	外10%	混合、コンフレ詰め
	ステンダスト	AD 30	Cr系スケール	油	
S - 1	70%	30%	—	外10%	混合、コンフレ詰め
S - 2	—	50%	50%	外10%	混合、コンフレ詰め
油	J I S A重油				

表1の材料を表2の配合で混合したテルミット剤

表15 操業状況

電炉容量	テルミット剤	投入量	操業数 n	白煙、突沸	特徴
30t	F - 3	600kg/ch	100	なし	ダストのZn增加25%→35%
90t	F - 1	1t/ch	50	なし	電力6KWH/t低減
80t	S - 1	1t/ch	300	なし	歩留0.25%増加
80t	S - 2	1t/ch	50	なし	歩留0.3%増加

S-1とほぼ同様なデータで、歩留がS-1より良いことが確認出来た。

### ま　と　め

鉄鋼ダストのような鉄含有物と、アルミニドロスを油又は廃油を結合剤として混合して得られるテルミット剤は、反応を連鎖的に制御し、突沸を防止する。同時に反応熱はエネルギーとして利用でき、ダスト中の鉄および有価金属が効率良く回収される。普通鋼ダストの場合、投入した3割が再び集塵機にもどるが、大部分が亜鉛成分でダスト中の亜鉛濃度が高くなる。

ダストの約7割が安定したスラグに変化するが、溶質性重金属を安定化させ、路盤材として利用が可能になる。またこの技術が普及すればするほどアルミニドロスの利用度が増え、ダストおよびドロスはりっぱな資源として蘇り、埋立てが不要になる。

本技術は『テルスター』という名称で鉄鋼業界で話題になり、導入する企業が増加している。JRCMは日本鉄鋼協会、第136回秋季講演大会（9/28-9/30 愛媛大学城北キャンパス）にて、その成果を総合的に発表する。この技術はダストの電気炉への直接リサイクルを可能に

したこと、鉄鋼一アルミ両業界の二次資源、廃棄物を実効的に資源化し、企業におけるゼロ・エミッション実現の一助となる。

### 参 考 文 献

- 1) 豊田哲夫ら、公開特許公報(A)昭62-205210
- 2) 豊田哲夫ら、公開特許公報(A)特開平9-67610
- 3) 輔JRCM、「環境の世纪に向けて、ゼロ・エミッション型製造プロセスの展望」123~125(1996.3)
- 4) 輔軽金属協会、「アルミニウムドロスの処理とリサイクルに関する調査研究報告書」39(1997.3)
- 5) 山口鋼業㈱私信
- 6) 豊田哲夫ら、電気炉ダストのリサイクル技術、日本鉄鋼協会第133回春期講演大会、CAMP ISIJ, 46~49(1997)
- 7) 本庄則夫ら、AODダストの電炉リサイクル、日本鉄鋼協会第133回春期講演大会、CAMP ISIJ, 50~53(1997)
- 8) 新貝元ら、AODダストの電炉リサイクル、電気製鋼第68巻4号(1997)
- 9) 輔JRCM、「電気炉ダストおよびアルミニウムドロスのリサイクル技術の開発」成果報告書(1998年3月)
- 10) 鉄鋼新聞 1998年9月11日号

# Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Wastes

## by Supercritical Methanol\*

Shiro SAKA\*\* and Dadan KUSDIANA\*\*

The transesterification reaction of rapeseed oil in supercritical methanol was investigated in this study, without using any catalyst. It was consequently demonstrated that, in a preheating temperature of 350°C, 240 sec of supercritical treatment of methanol was sufficient to convert rapeseed oil to methyl esters with the molar ratio of methanol in triglycerides being 42. In addition, although prepared methyl esters were basically the same as those of the common method with a basic catalyst, the yield of methyl esters by the former was found to be higher than that by the latter due to a successful methyl esterification of free fatty acids present in the rapeseed oil. Furthermore, the kinetics study showed that the conversion rate of rapeseed oil to its methyl esters was found to increase dramatically in the supercritical state. Therefore, supercritical methanol process which requires the shorter reaction time and simpler purification procedure because of the catalyst unused, would become a powerful method for recycling vegetable oil wastes to biodiesel fuel.

### 1. INTRODUCTION

Agricultural and industrial applications require the diesel engine for a variety of purposes, but the supply of petroleum-derived diesel fuel will be limited in the future from environmental aspects. The depletion in a world petroleum reserves, thus, stimulated the search for alternative sources for petroleum-based fuel, especially for diesel fuels. Vegetable oils are one of the candidates for diesel fuels in diesel engines.

The technology of the utilization of vegetable oils either virgin or waste oil has grown rapidly as many references dealt with this area of research. There are several methods to utilize plant oil and its wastes as an alternative fuel such as their direct use, emulsification, blending, pyrolysis, transesterification, and refining/cracking. Transesterification is, however, believed as the most promising method and fatty acid methyl esters produced by this method are known as biodiesel fuel.

For this biodiesel fuel, there have been various studies in Europe, USA and Japan, and most of conventional methods for biodiesel production use a basic or acidic catalyst. With acidic catalyst, a reaction of 1–45 h was necessary for formation of the respective esters and by basic catalyst, it is somewhat faster depending on temperature

and pressure, but it still takes 1–8 h for a reaction<sup>1), 2)</sup>. As noted by Boocock<sup>3)</sup>, the reaction is initially slow because of the two-phase nature of the methanol/oil system, and slows even further because of polarity problem. The use of simple ether such as tetrahydrofuran can make this two phases nature into one phase of its mixture and that methyl esters can be produced in less than 15 min depending on the catalyst concentration.

A removal of both the catalyst and the saponified products after the reaction, however, is essential for its purification<sup>4)</sup>. The purification process of free fatty acid, either before or after the reaction, causes the production process longer and sometimes more complicated. Therefore, the conventional commercial method is not only increasing the production cost but also reducing the methyl esters from fatty acids.

It is, thus, of great interest from a practical point of view to study a practically possible process without using any catalyst. We have investigated the potential of the supercritical methanol method for producing biodiesel fuel, fatty acid methyl esters, from vegetable oil wastes<sup>5), 6)</sup>. For this purpose, rapeseed oil was selected as a model for experiments.

### 2. MATERIALS AND METHODS

The rapeseed oil from Nacalai Tesque was used in this work as a model of vegetable oil waste. Free fatty acids of rapeseed oil such as palmitic, stearic, oleic, linoleic and

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* Graduate School of Energy Science, Kyoto University  
平成12年3月9日受理

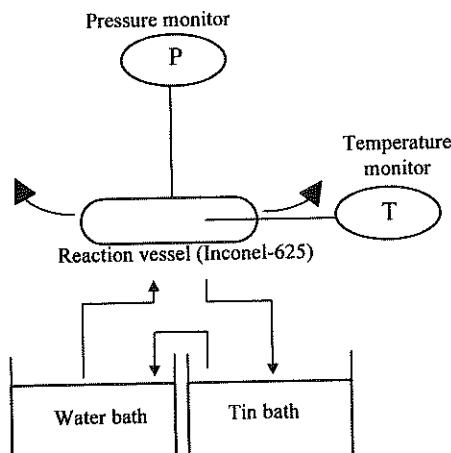
**Table 1.** Fatty acid composition of rapeseed oil<sup>7), 8)</sup>

Fatty acid	wt %
Palmitic acid, C <sub>16:0</sub>	6
Stearic acid, C <sub>18:0</sub>	1
Oleic acid, C <sub>18:1</sub>	58
Linoleic acid, C <sub>18:2</sub>	24
Linolenic acid, C <sub>18:3</sub>	11
Free fatty acid	2 - 3

linolenic acids and their methyl esters were also obtained from Nacalai Tesque and used without any purification. Table 1 shows a typical composition of rapeseed oil<sup>7), 8)</sup>.

The supercritical methanol biomass conversion system employed in this work is shown in Fig. 1. A batch type of 5 ml reaction vessel made of Inconel-625 was used in this system in which the pressure and temperature were monitored in a real time, covering up to 200 MPa and 550°C, respectively. Into the reaction vessel, a given amount of rapeseed oil and liquid methanol was charged with a molar ratio ranging from 3.5 to 42 of methanol to the oil. The entire reaction vessel was then immersed into the tin bath preheated at a designated reaction temperature and kept for a set time interval for subcritical and supercritical treatments of methanol (200–500°C). It was, subsequently, moved into the water bath to stop the reaction.

The treated rapeseed oil was then allowed to settle for about 30 min to have three phases separated. The top phase consisting of methanol was then removed, and for the

**Fig. 1.** A batch type supercritical methanol biomass conversion system<sup>9)</sup>.

remaining phases, the upper and the lower portions were separately evaporated at 90°C for 20 min to remove the remaining methanol. After measuring their residual weight, each portion was analyzed on its composition by using the high performance liquid chromatography (HPLC) (Shimadzu, LC -10AT) which consists of the column (STR ODS-II, 25 cm in length × 4.6 mm in inner diameter, Shinwa Chem. Ind. Co.) and refractive index detector (Shimadzu, RID-10A) operated at 40°C with 1.0 ml/min flow rate of methanol as a carrier solvent. The sample injection volume was 20 µl and peak identification was made by comparing in the retention time between the sample and the standard compound.

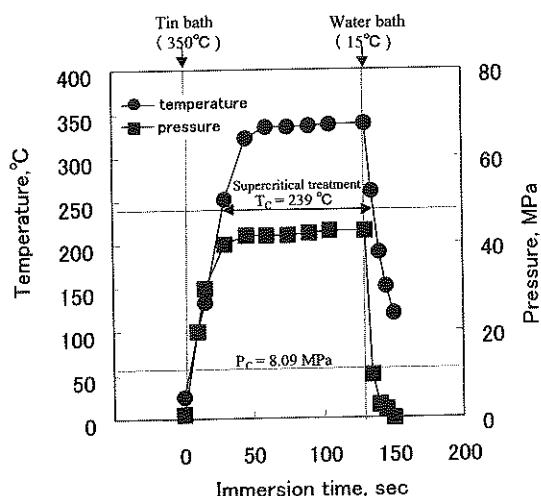
Just for comparison, common methyl esterification reaction of rapeseed oil was made with liquid methanol and a catalyst of sodium hydroxide at 60°C in an ordinary pressure. The obtained methyl esters as well as commercial biodiesel oils were then analyzed by the HPLC. Commercial biodiesel oils studied are E-Oil from Lon Ford Development Ltd., Japan and Bio Super 3000 from VOGEL & NOOT Technology, Biodiesel International, Austria. The former was produced from wastes of rapeseed oil, whereas the latter is from virgin rapeseed oil.

Free fatty acids of rapeseed oil were treated and analyzed in the same manner.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1. Supercritical methanol biomass conversion

Figure 2 shows a typical example of the relationship

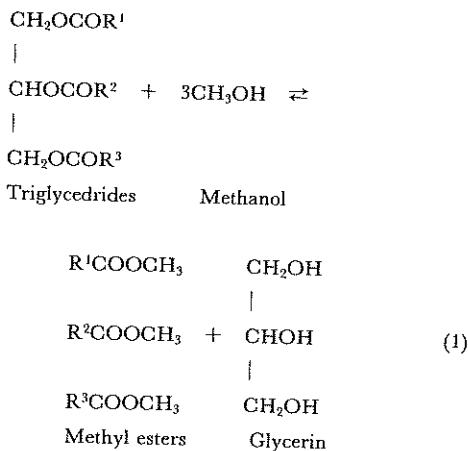
**Fig. 2.** Temperature and pressure curves of the 5 ml reaction vessel containing methanol<sup>9)</sup>.

between the reaction time and the temperature and pressure in the reaction vessel as immersed into the tin bath preheated at 400°C. It is clear that it takes about 11 sec to reach the supercritical methanol (SC MeOH) conditions in which the critical temperature ( $T_c$ ) and critical pressure ( $P_c$ ) of methanol are, respectively, 239°C and 8.09 MPa. However, once the reaction vessel was immersed into the water bath, supercritical conditions were released to the ordinary conditions in a few seconds.

The supercritical experiments of methanol with rapeseed oil were carried out with a batch-type of reaction vessel. Therefore, the temperature and pressure inside the reaction vessel are different in different reaction conditions. Fig. 3 shows a typical relationship between the maximum reaction temperature and pressure inside the reaction vessel during the treatment. Supercritical state of methanol is presented in the shadowed zone.

### 3.2. Transesterification reaction

Assuming that the transesterification reaction of rapeseed oil in the supercritical methanol proceeds under the same reaction mechanism as that of using liquid methanol, the reaction proceeds as follows without any catalyst:



where  $R^1$ ,  $R^2$  and  $R^3$  are alkyl groups with chain lengths ranging mainly from  $C_{11}$  to  $C_{17}$ . Theoretically, transesterification reaction is equilibrium reaction. In this reaction, however, more amount of methanol was used to shift the reaction equilibrium to the right side and produce more methyl esters as the proposed product.

With the biomass conversion system, the rapeseed oil was treated in supercritical methanol at a preheating temperature of 350°C and molar ratio 42 in methanol. The

treated oil was studied for its upper and lower portions by the HPLC. The lower portion contains high viscous and transparent liquid. From the comparison with HPLC chromatogram of glycerin standard, the liquid obtained in the lower portion can be glycerin, as expected.

For the upper portion, the obtained HPLC chromatograms are shown in Fig. 4. Methyl esters of the rapeseed oil are known to consist of methyl palmitate ( $C_{16-0}$ ), methyl stearate ( $C_{18-0}$ ), methyl oleate ( $C_{18-1}$ ), methyl linoleate ( $C_{18-2}$ ) and methyl linolenate ( $C_{18-3}$ ), in which the first number in the subscript is that of carbons in the alkyl chain, while the second is that of the double bond. These methyl esters studied by the HPLC appear in the retention time less than 10 min in the chromatograms, while the peaks at the longer retention times observed are believed to be partially methylated esters such as diglycerides and monoglycerides. As transesterification proceeds, the peak intensities of methyl esters are apparently increased with decreasing in those of partially methylated esters.

The course of reaction is fast in the beginning and gradually slow in the longer reaction time. Over 40% of the rapeseed oil is methyl esterified at only 30 sec treatment and that 240 sec supercritical treatment has resulted in over 95% conversion to methyl esters. This result is really significant, compared with other previous results. Diasakou *et al.*<sup>9)</sup> reported that without catalyst, methyl esterification of soybean oil required 10 h to get 85% yield at 235°C, while Marinkovic and Tomasevic<sup>10)</sup> needed 3 h to yield the same result with using acidic catalyst.

Figure 5 shows a direct comparison in the HPLC chromatograms between supercritical methanol-treated sample at a preheating temperature of 350°C (240 sec) and that prepared by the common method which employs a catalyst of sodium hydroxide. It is clear from these chromatograms that the pattern of chromatograms is very similar each other between the common method and commercial fuels. Rapeseed oil treated at 350°C of supercritical methanol for 240 sec showed a comparable methyl esters composition with that of three other oils. In addition, the non-methyl esters are more or less the same in content.

### 3.3. Kinetics of the transesterification reaction

#### 3.3.1 Effect of molar ratio of methanol to triglycerides on methyl esters formation

The molar ratio of methanol to triglycerides of the rapeseed oil is one of the most important variables affecting the yields of methyl esters converted. The stoichiometry of the transesterification of rapeseed oil requires three molec-

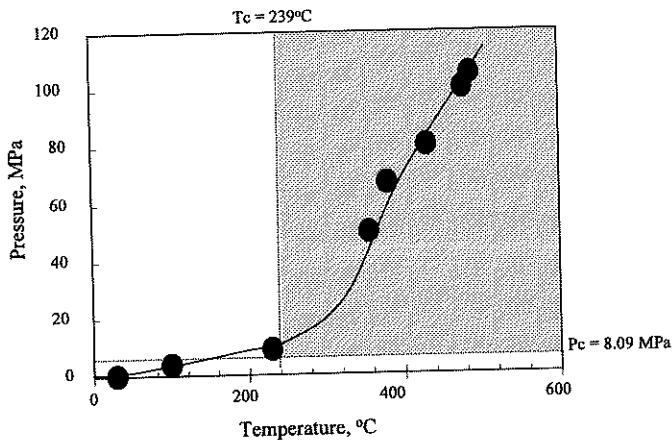


Fig. 3. Relationship between reaction temperature and pressure inside a bath-type reaction vessel<sup>6)</sup>.

ules of methanol to react with one molecule of triglycerides of rapeseed oil.

In this work, therefore, the effect of the molar ratio of methanol to rapeseed oil was studied in the range between 3.5 to 42 on the yield of methyl esters formed for supercritical methanol treatments, assuming that the average molecular weight of rapeseed oil is 806.

Figure 6 shows the obtained HPLC chromatograms of rapeseed oil as treated in various molar ratios for 240 sec under supercritical conditions. As mentioned previously,

it was demonstrated that the intensive peaks in the chromatogram observed in the short retention times (3 to 10 min) are methyl esterified compounds, while in the longer retention times, intermediates such as monoglycerides and diglycerides are appeared (10 to 20 min). Therefore, from Fig. 7, it is apparent that the conversion state of rapeseed oil is different as various molar ratios of methanol were applied to the transesterification reaction of the rapeseed oil. In the higher molar ratio of methanol applied, the

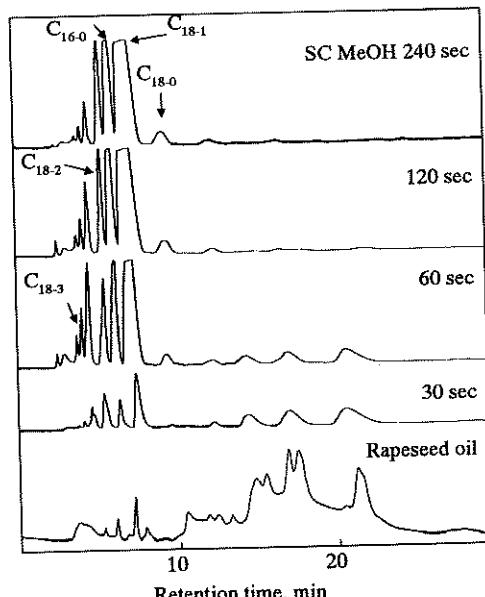


Fig. 4. HPLC chromatograms of the upper portion as rapeseed oil treated with supercritical methanol at 350°C<sup>5)</sup>.

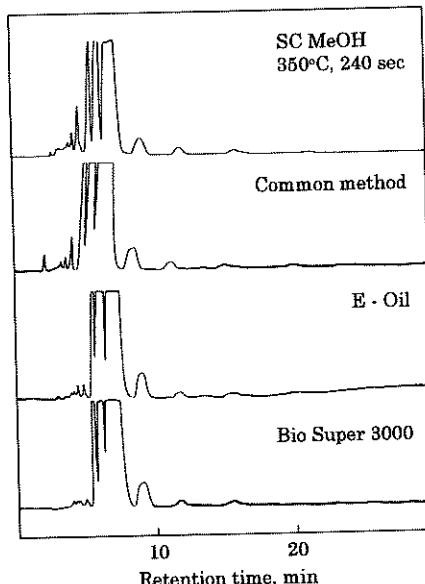


Fig. 5. HPLC chromatograms of methyl esters prepared by supercritical methanol and common method, compared with those of commercial biodiesel oils<sup>5)</sup>.

methyl esterified compounds are increased with decreasing in the intermediate compounds.

For a molar ratio of 42 in methanol, almost complete conversion was achieved in a yield of 95% of methyl esters, whereas for the lower molar ratio of 6 or less, incomplete conversion was resulted in the lower yield of methyl esters. These lines of evidence, therefore, indicate that the higher molar ratios of methanol result in the better transesterification reaction, due perhaps to the increased contact area between methanol and triglycerides.

### 3.3.2 Effect of reaction temperature on methyl esters formation

To determine the effect of temperature on methyl esters formation, transesterification reactions of rapeseed oil were carried out at various temperatures ranging from 200 to 500°C with a fixed molar ratio of 42 in methanol which is the best condition found in Fig. 6.

Figure 7 shows the yield change of methyl esters formed, in which the obtained experimental data are shown by the symbols, whereas the simulated curves are shown by the lines as discussed later. At temperatures of 200 and 230°C, the relatively low conversion to methyl esters is evident due to the subcritical state of methanol. In these conditions, methyl esters formed are at most about 68% and 70% at 200°C and 230°C, respectively, at 3600 sec

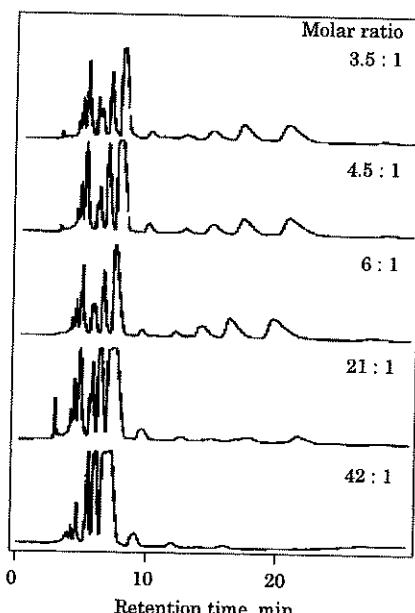


Fig. 6. Effect of the molar ratios of methanol to rapeseed oil in transesterification reaction on producing methyl esters, as treated at 350°C<sup>6</sup>.

(1 hr) treatment.

At a temperature of 270°C, the conversion rate is still low. However, at 300°C, a considerable change in the conversion rate can be seen with about 80% of methyl esters produced in 240 sec. As mentioned previously, 350°C for 240 sec treatment results in a high conversion of rapeseed oil to methyl esters with its yield of 95%.

An important result here is that the composition of methyl esters yielded is very similar to that prepared by the conventional commercial process with alkaline catalyst. At even higher temperature of 400°C, the transesterification reaction is essentially completed for 120 sec to convert almost all rapeseed oil to their methyl esters. However, in such a high reaction temperature, decomposition reaction takes place by the thermal degradation.

As a result, the transesterification reactions of rapeseed oil to methyl esters proceed appropriately at the temperature of 350°C under supercritical condition of methanol without any catalyst used.

### 3.3.3 Kinetics of rapeseed oil to methyl esters

To correlate experimental data and to quantify the temperature and reaction time effects observed above, the experimental results were analyzed further in terms of the kinetics of rapeseed oil to methyl esters. To do so, a simple mathematical model was proposed in the reaction, the details of which are described elsewhere<sup>6</sup>. To obtain the rate constant, k, unmethyl esterified compounds (uME) which include triglycerides, diglycerides, monoglycerides and unreacted free fatty acids were considered. Assuming that the initial concentration of uME, at time  $t=0$ , is  $u_{ME,0}$  and that it falls down to  $u_{ME,t}$  at some later time  $t$ , the in-

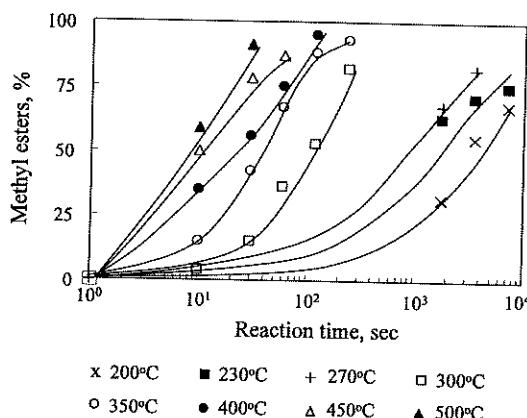


Fig. 7. Effect the reaction temperature on the methyl esters formation. The experimental data are presented by the symbols, whereas the solid lines are simulated curves based on eq. (2)<sup>6</sup>.

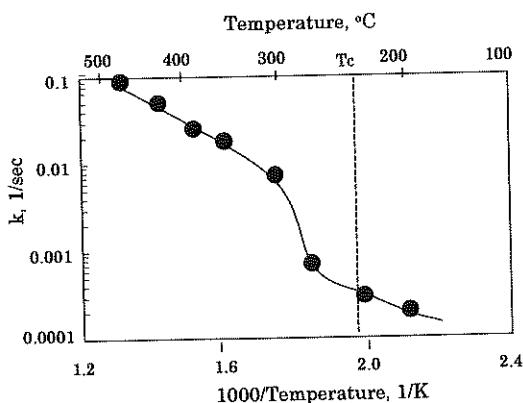


Fig. 8. First order reaction rate constant in Arrhenius plot of rapeseed oil in methanol during transesterification reaction<sup>6)</sup>.

tegration gives

$$k = \frac{\ln [uME, t] - \ln [uME, 0]}{t} \quad (2)$$

Based on the eq. (2), the rate constant was obtained for each reaction temperature as shown in an Arrhenius plot in Fig. 8. It is evident that at subcritical temperature below 239°C, the reaction rates are so low but much higher at supercritical state, with the rate constant increased by a factor of about 85 at the temperature of 350°C.

Liquid methanol is a polar solvent and has hydrogen bondings between OH oxygen and OH hydrogen to form methanol clusters. Because the degree of hydrogen bondings decreases with increasing temperature, the polarity of methanol would decrease in supercritical state. This means that supercritical methanol has a hydrophobic nature with the lower dielectric constant. As a result, non-polar triglycerides can be well solvated with supercritical methanol to form a single phase of vegetable oil/methanol mixture. This phenomenon with the high temperature conditions seems to be likely to promote transesterification reaction of rapeseed oil.

The simulation was made on a relationship between the formation of methyl esters and reaction times, based on eq. (2) to examine the fitness of the experimental results, as shown in Fig. 7. In this figure, the simulated curves are shown by the lines and the experimental data represented by the symbols. In the subcritical temperature, simulated curves were somewhat different from those of experimental data. This would be because at the longer treatment, the conversion rate is low due to the equilibrium reaction approached. However, at the supercritical state, the simu-

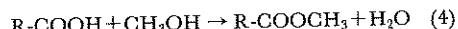
lated curves fit well with the experimental results in all cases. Therefore, a simple method proposed to determine the rate constants in transesterification must be valid.

### 3.4. Free fatty acids reaction in methyl esterification

As mentioned above, by the common method, free fatty acids of rapeseed oils react with alkaline catalyst to form saponified products (salt of fatty acid). The reaction is considered as follows:



In supercritical methanol method, however, we found that free fatty acids could react with methanol by methyl esterification reaction to form their methyl esters, as shown in the eq. (4).



It was found that the saturated or unsaturated fatty acids are converted to their methyl esters to a less extent at the lower temperature but gradually more to be complete in the higher temperature. Although more intensive work is necessary, this fact suggests that the fatty acids which become wastes as saponified products in the conventional commercial method with the catalyst can be available as diesel fuel in the supercritical methanol method.

Table 2 shows the comparison in the yield of methyl esters and glycerin between these two methods. The yield of methyl esters in the upper portion prepared by this new method is 1.5% higher, the value of which corresponds to the total conversion of free fatty acids of rapeseed oil at temperature of 350°C. The increased yield in this supercritical process would be due to a conversion of free fatty acids to its methyl esters.

This finding suggests that the supercritical methanol treatment has a great availability to perform transesterification reaction, and that it would provide a clue as to establishing a new process for converting vegetable oil and its wastes to biodiesel fuel.

Table 2. Comparisons in the yields of methyl esters and glycerin between supercritical methanol method and the common method<sup>5)</sup>.

Methods	Methyl esters (g)	Glycerin (g)
SC MeOH method	1.98	0.23
Common method	1.95	0.23
Theoretical value	2.01	0.23

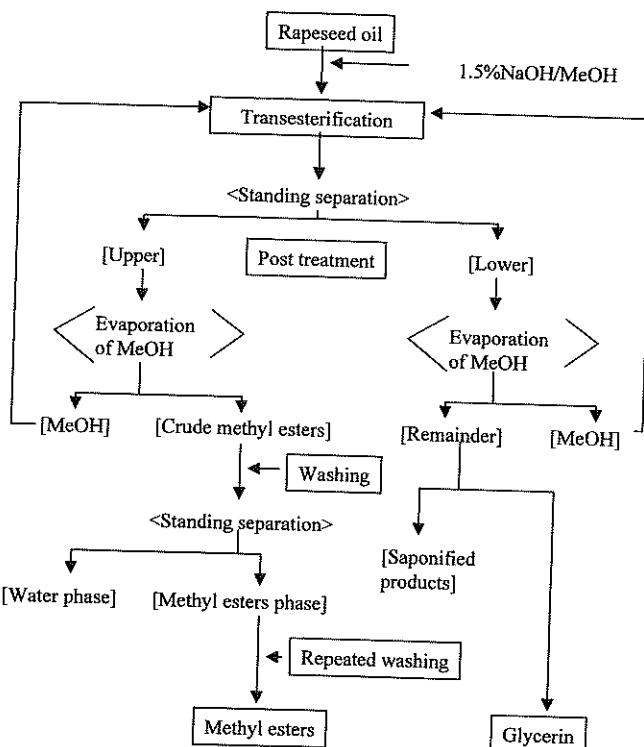


Fig. 9. Schematic process of the commercial biodiesel fuel production by common method<sup>5)</sup>.

### 3.5. Comparison between supercritical methanol and conventional commercial methods

As it was already mentioned, biodiesel production by the common method requires a catalyst, either basic or acidic. The schematic process of its production is shown in

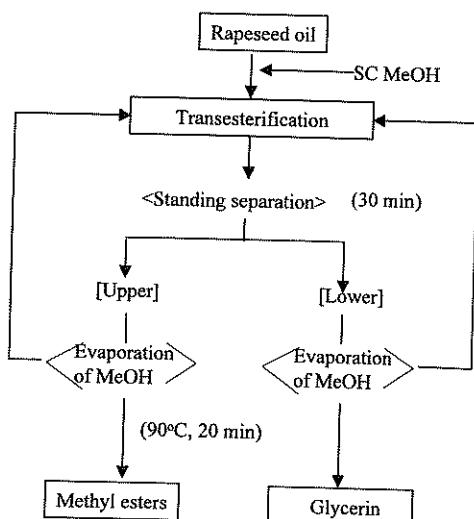


Fig. 10. Schematic process of biodiesel fuel production by supercritical methanol<sup>5)</sup>.

Fig. 9. Generally, methyl esterification reaction takes place in the elevated temperature around 60°C and post treatment becomes crucial because several steps of purification are needed to achieve methyl esters from the upper portion. For the lower portion, it is necessary to remove all saponified products produced from free fatty acids and basic catalyst to achieve glycerin, as co-products. The supercritical methanol process, however, becomes much simpler as in Fig. 10, since it is a catalyst-free process and thus only a removal of methanol is required.

The common method employed for the commercial production of methyl esters takes 1 to 8 h at a temperature close to 60°C. The reaction is initially slow because of the two-phase nature of the methanol/oil system, and slows even further because of the polarity problem even with the help of acid or alkali catalyst. However, as described in this work, supercritical method can readily solve these problems because of the supercritical temperature and pressure employed. The dielectric constant of liquid methanol which tends to be decreased in the supercritical state increases the solubility of oil in methanol to form a single phase of methanol/oil system. Solubility parameter of rapeseed oil determined by theoretical calculation is

Table 3. Comparisons between the common method and supercritical methanol method for biodiesel production<sup>9)</sup>

	Common method	SC MeOH method
Reaction time	1 - 8 h	120 - 240 sec
Reaction conditions	0.1 MPa, 30 - 65°C	43 MPa, 350°C
Catalyst	acid or alkali	none
Free fatty acids	saponified products	methyl esters
Yield	normal	higher
Removal for purification	methanol, catalyst and saponified products	methanol
Process	complicated	simple

about 18 (MPa)<sup>1/2</sup> while methanol is 29 (MPa)<sup>1/2</sup> and its value decreases to be closer to that of rapeseed oil in supercritical state depending on temperature and pressure employed<sup>10)</sup>. Our calculation showed that solubility parameter of methanol would be less than 20 in the supercritical state. It was also reported by Ma<sup>11)</sup> that the solubility of triglycerides in methanol increased at the rate of 2-3% (w/w) per 10°C of the reaction temperature increased. The kinetic study clearly indicated that the reaction rate constant in transesterification is greatly increased in the supercritical state. Consequently, the reaction can be completed in a very short time.

As a conclusion, Table 3 summarizes the superiority of supercritical methanol process over the common method. The merit of this method is that this new process just requires a very short reaction time. In addition, because of non-catalytic process, the purification of products after transesterification reaction is much simpler and environmentally friendly, compared with the common method in which all the catalyst and saponified products have to be removed for biodiesel fuels. As a result, it just needs smaller energy for the manufacturing process. Therefore, this new process can offer an alternative way to convert vegetable oils and their wastes to methyl esters by a simpler-safer-shorter production process in an environmentally friendly manner.

## REFERENCES

- 1) Marinkovic, S. S., and Tomasevic, A., 1998, Transesterification of Sunflower in situ: Fuel, Vol. 77, p. 1389-1391.
- 2) Encinar, J. M., Gonzalez, J. F., Sabio, E., and Ramiro, M. Z., 1999, Preparation and Properties of Biodiesel from *Cynara cardunculus* L. Oil: Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 38, p. 2927-2931.
- 3) Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mao, V., Lee, C., and Buligan, S., 1998, Fast Formation of High-Purity Methyl Esters from Vegetable Oils: JAOCS, Vol. 75, p. 1167-1172.
- 4) Karaosmanoglu, F., Cigizoglu, K. B., Tuter, M., and Ertekin, S., 1996, Investigation of the Refining Step of Biodiesel Production: Energy Fuels, Vol. 10, p. 890-895.
- 5) Saka, S., and Kusdiana, D., Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol: Fuel (accepted).
- 6) Kusdiana, D., and Saka, S., Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol: Fuel (submitted).
- 7) Syassen, O., 1998, in Plant Oil as Fuels : Present State of Future Developments. Proceeding of the Symposium, Potdam, Germany, February 16-18, 1997, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, p. 47-63.
- 8) McDonnell, K., Ward, S., Leahy, J. J., and McNulty, J., 1999, Properties of Rapeseed Oil for Use as a Diesel Fuel Extender: JAOCS, Vol. 76, p. 539-543.
- 9) Diasakou, M., Louloudi, A., and Papayannakos, N., 1998, Kinetics of the Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil: Fuel, Vol. 77, p. 1297-1302.
- 10) Deslandes, N., Bellenger, V., Jaffiol, V., and Verdu, J., 1998, Solubility Parameter of a Polyester Composite Material: Applied Polymer Science, Vol. 69, p. 2663-2671.
- 11) Ma, F., Clements, L. D., and Hanna, M. A., 1998, Biodiesel Fuel from Animal Fat. Ancillary Studies on Transesterification of Beef Tallow: Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, p. 3768-3771.

## 環境ホルモンによる水質汚染の問題\*

松井三郎\*\*

The Issue of Water Pollution Caused by Endocrine Disruptors

Saburo MATSUI

## 1. はじめに

内分泌搅乱物質（環境ホルモン）について社会的関心が高まった事は大変重要である。先進国は化学産業においても主要生産国であり、日常7万種を超える化学物質を製造し、様々に利用している。それらの内、医薬品については人間に対する影響が当然調査されているが、生態系影響は不十分な知見しかない。農薬は、人と限られた昆虫、植物についての調査は当然されているが、プラスチック、塗料等多用途の化学物質は人および生態系への影響が良くわからないまま使用し、環境に放出している。また廃棄物燃焼によって非意図的に作られ排出されるダイオキシン類もある。これらの化学物質が微量な環境汚染をして人や野生生物の内分泌を搅乱する作用について、全く考慮されてこなかった。この問題が提起する内容は大変大きい。一方、微量な環境汚染物質の分析技術は長足の進歩をとげ、ppmからppb、そしてpptレベルの検出が可能になってきた。今や微量汚染物質の影響は環境濃度pptレベルで議論されている。発ガン性物質がヒトの体内で影響を発現する血中濃度や、内分泌搅乱物質（環境ホルモン）が—おそらく免疫影響や神経系影響の物質の濃度も、ほぼ同じ—影響を発現する血中濃度が、ppb、pptレベルであることが漸く分かりかけてきた。このことは、環境汚染物質がヒトと生物に影響を与える機序を理解する上で重要な理解となる。環境中の濃度が、ppb、pptであっても、動物が食物連鎖で摂取して血中濃度が、ppb、pptになれば、影響が生じることになる。このように食物連鎖の機構をより詳しく説明することも必要となっている。

20世紀は、化学が進歩し人間生活を便利にしてきた側

面がある一方、合成化学物質による人、生態系への事故、影響について様々な問題も作り出してきた。20世紀化学文明の「影」の部分を明らかにし、都市環境を安全なものに改善することが21世紀の大きな課題である<sup>1,2)</sup>。

2. 微量汚染物質に対する誤った認識を  
変える環境ホルモン

都市は人と物質が移動する高密度空間である。移動する物質の中に多種類の化学物質があり、その中に人と生態系に影響を与えるものがある。都市活動の「静脈系」と呼ばれるものは、下水道であり、廃棄物処理処分である。下水道は水道、都市雨水と連携した重要なシステムであるが、化学物質が流れ込んできて集中するシステムでもある。処理した水は再び、河川、海に戻され循環される。水循環を安全にするには、下水処理場の機能を正しく使う必要がある。

微量有害物質は、希釈拡散して薄めてしまえば安全になる。そのような観点から、化学物質は下水道に集まり希釈され、活性汚泥が分解して安全にすると安易に思っていた。しかし、活性汚泥は思ったより万能ではないことが研究で明らかにされつつある。例えば、下水中に含まれるフミン質やフルボ酸、活性汚泥分解産物など、いわゆる溶存有機物質(DOM)に微量化学物質が吸着して活性汚泥側に移行する量が減り、見かけ上処理されずに処理水に流出することが分かってきた。また河川、湖沼、海水のフミン質に吸着して見かけ上底質に移行が減り、溶存態で存在することから生物濃縮され易くなると考えられる。ダイオキシン、PCB等の物質の挙動はこの現象に当てはまる。

このように環境ホルモン問題は、今まで考えられていないかった重要な盲点をついている。環境ホルモンと呼ばれる物質は、従来の化学物質の毒性概念に当てはまらない面がある。環境ホルモン物質は生物の血中に極めて低濃度でも、内分泌を搅乱させる。性ホルモンに関係する

\* 平成12年6月1日本会第104回例会において発表

\*\* 京都大学大学院工学研究科附属環境質制御研究センター センター長 教授  
平成12年2月28日受理

場合は、男性生殖器、女性生殖器の発達が異常になり、子孫継続に支障となる。甲状腺ホルモンに関する場合、子供の身体と知能成長を妨げし、免疫機構を阻害する可能性がある。いずれも、血中の極低濃度で起こる可能性があり、それは環境中の濃度（水、大気、食物など）も極めて低い事を示す。

### 3. 環境ホルモンが提起する様々な環境有害性

現在アメリカ EPA が提起し、疑われている物質は約 70種類である。それらのうち指摘されている環境ホルモン物質は、ダイオキシン類、PCB 類に加えて船の船底に塗布して牡蠣や貝類の付着を防止する有機スズ、非イオン界面活性剤のオクチルフェノールが下水処理場で途中まで分解されてできるノニルフェノール、フタル酸エステル類の可塑剤、ビスフェノール A などのプラスチック原材料、農薬の DDT、植物由来のホルモンでクローバに含まれるクメストロール、大豆食品に含まれるジェニスタイン、ダイゼイン等である。これらの物質が野生生物に影響を及ぼしていたり、人にも影響を与えることが明らかになってきた。今後物質数は、増加することが予想される。ここで、重要な点は、人工化学物質に加えて、植物ホルモンも問題となっていることと、人や動物が排泄する天然ホルモンも場合によって、環境汚染問題になる可能性がある。

#### 3-1 ヒットモデルによる有害化学物質の人体影響を考える目安は？

微量な化学物質が、生物において悪影響を与えることは、毒性と認識してきた。一般に毒物学は、毒物は生物のある受容体に作用して毒性を発揮すると認識する。内分泌物質の場合は、細胞膜に存在する膜蛋白質受容体と細胞内、あるいは核内に存在する受容体に、内分泌物質—ホルモン物質が信号伝達のようにリガンドとして結合し、その後、リガンド—受容体複合物質、あるいは別の

信号伝達物質が連動し、特定の遺伝子領域に結合して、遺伝子の発現を引き起こす。その結果、細胞—臓器に作用が現れる。このように、毒物—あるいは信号伝達物質が受容体（細胞内）に結合—ヒットすると考えられる。

ダイオキシン類の対策はピコグラム、pg と呼ぶ極少量の対策を行っているが、この極少量の意味を検討する。その場合、受容体にヒット（結合）して作用すると考え、受容体を人間細胞、ヒットを 1 分子の有害物質とすると、全細胞に 1 分子がヒットする有害物質の 1 日耐用摂取量はいくらになるか？（図 1 参照）。人の総細胞数は、60 兆個である（体重 50kg、身長 155cm）。毎日摂取する耐用量を A モルとし、アボガドロ数  $6.023 \times 10^{23}$  として計算すると、 $A = 0.1 n$  モル或いは  $100 p$  モルとなる。この極めて少量レベルの耐用量を摂取すると、身体の各細胞に 1 分子の物質が分配されることになる。このような目安に有害物質の有害程度を推測することができる。

#### 3-2 ダイオキシン類の毒性レベルをどのように理解するか？

ダイオキシン類は、多面的毒性を示す極めて強力な有害物質である。生物とくに高等動物は、体を機能維持するために、神経系、免疫系、内分泌系を 3 角関係として連動しているが、ダイオキシン類は、これらすべてに有害な作用を起こしているようである。動物実験の結果から人への推定がなされた。有害性の評価が、一般毒性（肝臓毒性による致死）、発ガン毒性（肝細胞、甲状腺）、免疫毒性（抗体産生抑制、リンパ球変動）と生殖毒性で評価したところ、生殖毒性に与える影響が、最も低濃度で現われた。特にアカゲザルを 3 代にわたって実験し、子孫に外形の影響が生じるかどうかの試験を行った。

その結果 WHO は、人への推定に不確定係数 10 を使って、耐用 1 日摂取量  $1\text{--}4 \text{ pg/kg}/\text{日}$  を推薦し、日本はさらに独自の判断で  $4 \text{ pg/kg}/\text{日}$  を決めた。この値をどのように理解すれば良いのか？ ダイオキシン類の中で最も

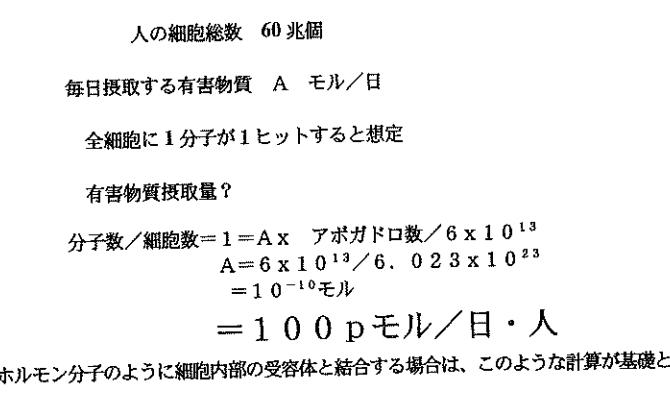


図 1 ヒットモデルによる有害物質の人体影響を考える

強力な 2, 3, 7, 8 ダイオキシンを例にして、検討する。耐用 1 日摂取量 4 pg/kg/日は、1.24 f モル/kg/日に相当し、分子量 321.9 g/モル、日本の女性（妊娠する）平均体重 50 kg、体重当たりの細胞数は  $1.2 \times 10^{12}/\text{kg}$  とするとき、女性細胞当たりのダイオキシン分子数は？  $6.2 \times 10^{-4}$  となる即ち 1 細胞当たりダイオキシン分子がヒットする確率 6 万 2000 分の 1 に成る。

先ほどの計算した 100 p モルと比べれば遙かに低い値である。しかしこの数値の理解を深めると、女性が妊娠して受精細胞 1 個にダイオキシンがヒットする確率でもある。この確率が低ければそれだけ受精卵、あるいは胚細胞／胎児にダイオキシンがヒットする確率が下がり、安全性が増加する。低いヒット確率のように見えるが、さらに検討すべき点は、ダイオキシンが体内に入ってから、集中して経由する肝臓、腎臓や蓄積される生殖器、皮下脂肪など様々な部位、臓器で代謝蓄積を受けて最終的に主として糞として排泄される。このような過程を詳しくみると、ダイオキシン類が体内に蓄積し、体内の蓄積濃度を理解しないと、本当の安全性が見えてこない。

ここでは、より一般に分かりやすい説明を行う。ダイオキシン類は体内に摂取されると排泄されにくい、滞留年数が平均して 7.5 年とされている。その間人体に蓄積し少しづつ排泄されるが、一方毎日摂取することで動的バランスがとれ、バランスする蓄積濃度がきまる。このことは女性（男性もおなじ）で既に細胞にダイオキシンが蓄積していることを意味する。その安全と考えられる内部負荷量（蓄積量）は、動物実験から 86 ng/kg と推定される。このことは女性（男性もおなじ）で既に細胞にダイオキシンが蓄積していることを意味するが、そのレベルは、 $86 \times 1.86 \times 10^8 \times 10^3 / 1.2 \times 10^{12} = 1.33$  分子／細胞である（図 2）。このことは、1 分子／細胞以下のレベルに低下させると、信号伝達物質の役割がなくなり安全性が向上することを意味する。この点の理解が重要である。ただし、1.33 分子／細胞のダイオキシンヒットの

危険性が、受精卵、胚細胞／胎児にどの程度及んでいるのか不明である。女性の排卵過程までにダイオキシン分子がどの程度卵に濃縮されるか不明である。受精後は子宮一胎盤を通じて栄養物質が供給されるが同時にダイオキシンも供給される。この事も研究が求められる分野である。

現在、性ホルモンでも女性ホルモン様の働きをして、人を含む生物に影響がでているケースが突出して見つかっている。環境ホルモンの問題が、発癌性物質と比べて難しい点は、1) 生物試験をやっても生死の判定では分からなくて、例えば生物毎に生殖器等の異常状態の判定が必要である。そのため判定が複雑、専門化している。2) ホルモンの働きをする物質の環境中濃度が、従来の生死を判定する毒性濃度や発癌リスク濃度（ともに水環境基準値として現在設定されているもの、 $\mu\text{g/L}$  のレベル）よりもさらに低い濃度（ $\text{ng/L}$  や  $\text{pg/L}$  のレベル）である。3) 人間自身が相当量の女性、男性性ホルモンを尿排出している ( $\mu\text{g/L}$  のレベル)。4) 環境ホルモン様物質の数がかなり多数になると推定される。5) 発癌機構に比べて環境ホルモンに関する研究は大変遅れている。発癌機構には、生物種間で共通する遺伝子損傷修復機構とが理解されつつあるが、ホルモンは生物種間に多くの違いがある。例えばホルモンレセプターの構造や遺伝子結合の分子レベルで違いがある。このように環境ホルモンに関する問題は数多く存在し、研究は遅れている。

この点まで、認識が進むと、今まで常識としていたことが大きく疑問になってくる。すなわち、日本の水環境関連法律で前提としている、人間の飲料水基準値イヨール水環境基準値という考えが成立しなくなることである。環境ホルモン物質によっては、人間に影響を与えないで、ある種の動物にのみ影響を与える可能性がある。そうすると、下水処理水を河川、湖沼に排水することは、飲料水基準値より厳しい条件が課せられることもあり得る。

日本人が摂取するダイオキシン類の主たる経路は、魚

$$\begin{aligned} \text{耐用 1 日摂取量 } & 4 \text{ pg/kg/日 (1.24 f モル/kg/日)} \\ \text{ダイオキシン-2, 3, 7, 8 TCDD 分子量 } & 321.9 \text{ g/モル}, \quad 1 \text{ pg=} \\ & 0.31 \times 10^{-16} \text{ モル} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ 分子} \\ \text{女性体重 } 50 \text{ kg } \text{ 体重当たり細胞数 } & 1.2 \times 10^{12}/\text{kg} \\ \text{分子数/細胞} & = 4 \times 1.86 \times 10^8 / 1.2 \times 10^{12} \\ & = 6.2 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

1 細胞当たりダイオキシンがヒットする確率 6 万 2000 分の 1  
このことは、女性が妊娠して受精細胞 1 個にダイオキシンがヒットする確率である。  
ただし、内部負荷量（蓄積量）は、86 ng/kg  
このことは女性で体重で、女性の細胞当たり蓄積程度は?  
 $86 \times 1.86 \times 10^8 \times 10^3 / 1.2 \times 10^{12}$   
= 1.33 分子／細胞である。

図 2 2, 3, 7, 8 TCDD (ダイオキシン) について

の食品であり、飲料水からの摂取は、小さい。環境基準=飲料水の基準を  $1 \text{ pg/L}$  に設定されたが、生物濃縮の評価は、不十分である。飲料水基準より環境基準を厳しくする必要性が出るかもしれない。従って、下水道の排水基準は、 $10 \text{ pg/L}$  になったが、この数値で将来とも良いのか、今後の調査研究が必要であろう。また、人間の尿から排出する、男性、女性ホルモンが、野生生物に影響を与えている疑いがある。生態系毒性の評価が益々重要になってきた。

#### 4. 環境ホルモンによる河川の汚染

建設省が平成10年夏季、秋季に行った河川環境ホルモン調査結果が発表された。その結果によると環境ホルモンとして疑われている物質は、低濃度の汚染であることから、測定結果を検出下限値未満を ND、検出下限値以上、定量下限値未満を tr、それ以上の濃度で検出されたものの 3 グループで結果をまとめている。調査した地点数と該当するグループの地点数を比でもとめている。4-n-オクチルフェノールは、定量下限値以上の該当地点はなく、検出限界以下 (0.4%) か、殆どが検出下限値未満 (99.6%) である。4-t-オクチルフェノールも同様の傾向である。

それに対してノニルフェノールは、測定できた地点が 12.5% と多い。非イオン界面活性剤として使用されるノニルフェノールエトキシレートが、分解されノニルフェノールになり河川に流出している可能性がある。またオクチルフェノールが分解されノニルフェノールになっている可能性がある。フタル酸ジ-2-エチルヘキシルは、さらに多くの地点で検出されている。プラスチック可塑剤として利用されている。アジピン酸ジ-2-エチルヘキシルの検出も高い (26.2%) この物質もプラスチック可塑剤として利用されプラスチックから溶出している。ビスフェノール A はエポキシ樹脂の原料であり、樹脂から溶出している。測定できた地点は高く 23.8% である。これらの人工化学物質の汚染に対して主として人間由来の  $17\beta$ -エストラジオールは、多くの地点で測定されている (56.3%)。

#### 5. 環境ホルモンに対する公共下水処理場の機能

我々の研究室では、酵母に人女性ホルモンレセプターを産生する遺伝子を組み込んだ生物試験法を用いた手法を開発した。この酵母法と同時に  $17\beta$ -エストラジオールを酵素抗体法 (ELISA 法) で測定し、酵母法との差を、人間や動物由来ではない人工化学物質、植物由来のエストロゲン様物質として評価する方法で、二つの方法を組み合わせて環境ホルモン総量 (女性ホルモン) を解析することができる。この方法で環境汚染を調査した結果

果<sup>3, 4)</sup>、流入下水中には当然人間由来エストロゲン ( $17\beta$ -エストラジオール、エストロン等) が存在していて、その量は無視できない。

琵琶湖にある湖南中部浄化センター (下水処理場) の調査結果では、生下水中には、約  $154 \text{ ng/L}$  のエストロゲンがあり、最初沈殿池では当然処理できず活性汚泥処理の脱窒素反応槽で大幅な除去が見られる。最終沈殿池、塩素処理を経て放流水には、約 98% の除去率で少し残されている。琵琶湖水でも、エストロゲンが認められる。これに対して、酵素抗体法 (ELISA 法) で  $17\beta$ -エストラジオールを測定すると流入下水中には、約  $51.6 \text{ ng/L}$  の  $17\beta$ -エストラジオールが存在する。この下水処理場では人のし尿中の  $17\beta$ -エストラジオールが主たる発生源である。酵母法と比較するとエストロゲン全体の 8-9 割程度は、人間由来ではない化学物質であると推定できる。酵母法でみるエストロゲン様物質総量の除去率が良いのに比べて、 $17\beta$ -エストラジオールの除去率は低い。ここでは約 77% の除去率である (図 3)。

一方平成10年に建設省が実施した河川の環境ホルモン調査結果では、我々が調査した下水処理場を別の日に調査していることから、データの比較に完全な一致ができない。しかし、環境ホルモンとして疑われている 4-t-オクチルフェノール、4-n-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ビスフェノール A、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジブチルベンジル、フタル酸ジ-n-ブチル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、スチレンモノマーの測定結果をみると、流入水、放流水の間の減少率が、極めて高い。これらの化学物質が最初の化学構造では残らず、化学変化を受けている可能性がある。また活性汚泥微生物の細胞に吸着されて水の相から移行したこととも考えられる。また、化学変化によって反って、エストロゲン活性が高まる物質に変化すかもしれない。これらの可能性は、現在のところ研究が遅れている。

一方  $17\beta$ -エストラジオールの減少率が 88.7% である。同じ表で BOD の減少率 99.5%，COD の減少率 95%，TOC 減少率 94.1% と非常に高い減少率と比較して  $17\beta$ -エストラジオールの減少率の低いことが確認できる。この調査対象下水処理場は、現在のところ日本で最も処理水準の高い処理場である。

他地域の一般的な下水処理場は、標準的な処理レベルであることから、BOD, COD や TOC の指標はもっと低い処理レベルである。従って環境ホルモンとして疑われている物質の除去率はもっと低くなる。例えば、建設省の調査による多摩川上流処理場の調査結果 (表 1) を見ると、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、ノニルフェノール、ビスフェノール A、と  $17\beta$ -エストラジオールの除去率はそれぞれ、86.2%，92.5%，64.3%，60.3% であ

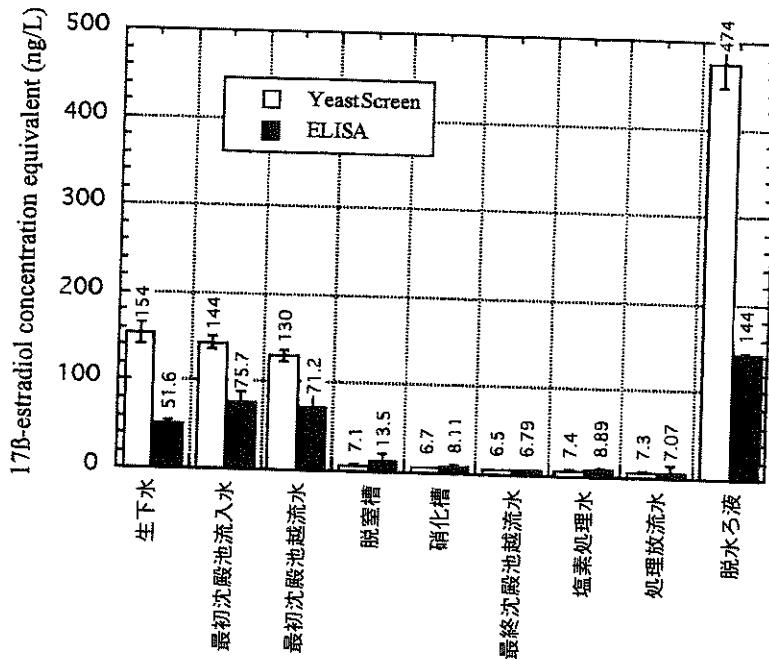


図3 下水処理場（溶存態）  
Yeast Screen 及び ELISA によるエストロゲン定量結果の比較

る。この中で、 $17\beta$ -エストラジオールの除去率が相対的に低いことが、問題となる。

様々な下水処理水中のエストロゲン活性は、平均すると、エストラジオール換算で約 10 ng/L 程度であるが、この濃度は、雄の魚類の雌化作用を引き起こす閾値的な濃度であるとの研究報告もある。我々とは別に、イギリスのブルネル大学のサンプター教授らも天然の女性ホルモンの寄与が大きいと報告しており、人間由来の女性ホルモンが水質汚染の問題であるということに関しては、世界的なコンセンサスが成立しつつある。最も、イギリスの場合は、天然の女性ホルモンに加えて、避妊薬ビルの成分であるエチニルエストラジオールの寄与が無視できないようである。日本では、ビルの使用が認められ以後、ビルの排出が増加すると予想される。

ビルに限らず、あらゆる薬は何らかの薬効、すなわち生理活性を持っている。これらの物質は、服用された後、その多くは抱合体となって尿中に排泄される。しかし、抱合体は糞便中の酵素によって容易に分解されるタイプがあるため、下水管の中で元の化学構造に戻る場合がある。薬は、病人にとっては必要であるが、健康な人間には必要ない場合が多い。また人間以外の水棲生物にどのような影響を及ぼすかまったく不明である。従って、今後このような医薬類の環境中の運命を研究する必要があるだろう。

さらに、環境ホルモンの対象を広げなければならない

分野は、日常摂取する食品である。植物ホルモンと呼ばれる大豆中のジェニシタイン、ダイゼインは女性ホルモンの役割をはたして、東洋の女性の乳がんリスクを低下するほうに効果があるようで、女性の月経周期を少し遅らせている。しかし、このことは、男子乳児が酵素の遺伝的疾患で母乳を摂取しない場合、大豆食品を食べると影響が現れる可能性があるとして、米国 EPA は警告を発している。

また、最近の健康食品ブームで、種々の食品が輸入されている。それらの中に、女性ホルモン、男性ホルモンの補助的役割を示す食品が多く見られる。これらを摂取したあと、これらの植物ホルモン物質は、抱合体として尿中に排出され、下水処理場、合併浄化槽、屎尿処理場に入る。活性汚泥等微生物による分解性については、現在未解明である。

話は少しそれるが、オリンピック競技でドーピングを問題にしているが、この場合筋肉増強剤としての男性ホルモン使用を問題視している。競技後速やかに尿を採取し検査している。最近では、男性ホルモンを調節利用する選手は少なく、漢方薬など、生薬—植物ホルモンを利用するケースが増加している。

このようにエストラジオールなどのヒト女性ホルモンや、人間が排出する医薬品、食品中の植物ホルモンなどは、今まで汚染物質として認識されていなかった。これらが尿中の成分なので、この排出を発生源で制御するこ

表1 環境ホルモン時間変動調査の分析結果一覧表（多摩川上流処理場）

		流入水					放流水				
		流入水量	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ノニルフェノール	ビスフェノールA	17β-エストラジオール	放流水量	フタル酸ジ-2-エチルヘキシル	ノニルフェノール	ビスフェノールA	17β-エストラジオール
			μg/l	μg/l	μg/l	μg/l		μg/l	μg/l	μg/l	μg/l
10/28	10:00	36,110	16.9	3.99	0.301	0.0338	33,520	1.63	0.28	0.165	0.0068
	13:00	26,590	17.1	3.40	0.431	0.0331	24,420	0.92	0.24	0.247	0.0112
	16:00	21,310	14.9	3.80	0.441	0.0341	18,990	0.67	0.50	0.190	0.0142
	19:00	23,280	12.1	5.16	0.537	0.0336	20,460	0.71	0.25	0.180	0.0155
	22:00	27,770	11.7	4.73	0.626	0.0223	25,270	2.96	0.34	0.136	0.0108
10/29	1:00	24,340	7.0	2.62	0.406	0.0243	22,100	3.70	0.32	0.181	0.0141
	4:00	11,860	6.2	4.71	1.129	0.0223	9,610	1.78	0.31	0.162	0.0108
	7:00	11,640	6.2	4.91	0.639	0.0298	8,720	0.70	0.17	0.182	0.0168
	加重平均	182,900	12.6	4.07	0.505	0.0297	163,090	1.74	0.31	0.180	0.0118
	現地コンポジット		13.7	7.10	0.451	0.0306		2.23	0.15	0.200	0.0114
室内コンポジット			11.5	6.01	0.482	0.0270		2.84	0.16	0.199	0.0104
							除去率%	86.2	92.5	64.3	60.3

除去率は加重平均値を使用

とは不可能である。従って排出の後の対策が必要となる。

## 6. 環境ホルモン物質の対策技術

筆者はこの問題の対策方法は2種類あると考えている。一つは、尿を下水に流さずに安全処理して農地還元するやり方で、これは日本では昭和初期まで行われていた方法の改善である。最近スウェーデンでも、尿だけを集め、農地に還元する方法が注目を集めている。この戦略の利点は、環境ホルモンなど微量汚染物質だけでなく、富栄養化の原因である窒素、リンの水環境への負荷も減らせる点にある。もう一つの戦略は、下水処理の高度化である。我々の研究では、エストラジオールの処理には、促進酸化処理法（オゾンと過酸化水素処理の併用）が有効であることがわかっている。これは、オゾンと紫外線、オゾンと過酸化水素などを組み合わせて、反応性の高いOH・ラジカルを生成して、水中の有機物を分解しようとする方法である。この処理方法はエストラジオールだけでなく、他の微量汚染物質にも有効であると考えられ、実用化に対するハードルも低いので、今後水環境汚染の低減に貢献すると考えられる。このように、特定発生源に関しては有望な対策技術が種々あるが、今後は農業排水、雨天時道路排水等の非特定発生源に対する対策技術や社会の仕組みを検討する必要があり、この

様な分野で優秀な技術が開発されることを期待している。

既に述べたが、新規化学物質対策は、製造者に大きな責任がある。日本では、財団法人化学物質安全性協会が、そのような検査機関として活動してきたが、明らかに弱点があった。今後、この協会の活動強化が求められるが、消費者、市民の側にも化学物質のハザードとリスクを評価する知識が求められる。また、その知識強化は、一国にとどまらずインターネット利用による国際的な情報交換で行われると予想される。

公共下水処理場の化学物質対策機能強化が、今後重要な課題となる。家庭で使用されている化学物質の見直しを、消費者、市民が行う一方、工場排水、病院排水、研究所排水の取り締まり強化が求められている。この活動が広まると、現在使用されている化学物質を、継続して生産使用するか？消費者が使用を止めることで、生産者が製造を中止するかの選択が、始まる予想される。

## 7. 終わりに

地球の水循環の形態を見ると、産業革命にはじまった「化学物質文明」の付けの一つを、下水道機能が払わなければならない構造になっていることは明らかである。現在の下水道技術は、便益追求で異常に発展して

きた「化学物質文明」と比較するとあまりにも、幼稚である。幼稚であるから流域下水道や公共下水道が不十分であるので廃止してしまった。代わって合併浄化槽で解決するという単純な発想が、まだ根深く残っているが、今まで検討してきたようにこの考えはより幼稚で危険である。水のリスク管理の視点から、流域全体の中で果たす下水道の社会基盤整備の役割を高め、合併浄化槽の機能が果たせる限界を正しく判断することが重要である。

最後に、提起しなければならない重要な課題は、平成13年4月に施行される「化学物質排出・移動登録法」—PRTR法、と下水道の関係である。そもそも有害物質の環境排出削減取り組みは、1992年リオデジャネイロの地球サミットで、まとめられた「アジェンダ21」第19章「有害物質の不法な国際取引の防止を含む有害物質の環境上適切な管理」で提起された。この動きがOECD、WHO、UNEPなどの組織が受け止め、漸く日本の通産省、環境庁が合同で立法化したものが平成13年から施行されるPRTR（環境汚染物質排出・移動登録）法である。

PRTR法は、化学物質の管理義務を規定するだけで、排出量の規制をする法律ではないが、多くの企業、事業所がISO14000シリーズの活動と組み合わせると有害化学物質の排出を削減する自主努力とつながり、また住民が公開された情報を評価することから、今後排出削減で成果が期待されている。下水道は、企業排水を受け入れていることから、PRTR法の実行を監視する立場にあり。

一方下水処理場の機能を運営することから、PRTR法の活動を補強する役割りがある。この法律は、消費者、市民が有害物質の情報を知り、企業活動を評価すること

から、下水処理場にも消費者、市民の目が向けられる。その際、家庭で使用されている化学物質の見直しを、消費者、市民が行う一方、工場排水、病院排水、研究所排水の取り締まり強化が求められている。この活動が広まると、現在使用されている化学物質を、継続して生産使用するか？消費者が使用を止めることで、生産者が製造を中止するかの選択が、始まる予想される。今後、下水道管理者は下水道運営の情報を広く公開し、有害化学物質の下水道からの排出削減に取り組む必要が出てきた。

そのような取り組みは、アメリカで既に始まっている。筆者が監訳した「環境毒性削減：評価と制御」<sup>1)</sup>は、公共下水道において毒性削減手法を具体的に示していく、PRTR法より一步進んだ取り組みとなっていることを、ここで改めて指摘しておきたい。関心のある方は、是非この本を参考にしていただきたい。

## 参考文献

- 1) 松井三郎「人間活動がローカルな水循環に与える影響」岩波講座地球環境学「水・物質循環系の変化」、1999年
- 2) 松井三郎「きれいな川はどもどせるか」月刊誌「科学」岩波書店 VOL. 69, 1999年
- 3) 松井三郎「酵母を用いた環境ホルモン様物質の総量測定法の開発」エヌ・ティー・エス出版「環境ホルモン汚染対策」、1999年
- 4) 松井三郎、滝上英孝「生物モニタリング技法—in vitro 法」シーエムシー出版「環境ホルモンのモニタリング技術」1999年
- 5) 松井三郎、井手慎司監訳「環境毒性削減：評価と制御」環境技術研究協会、1996年

# 会 務 報 告

(平成12年3月)

## 小委員会（第2回）

1. 日 時：平成12年3月22日（金）午後1時より
2. 場 所：中西印刷株式会社会議室
3. 出席者：（敬称略・順不同）
  - 若 松 貴 英（会長）
  - 一伊達 稔（鳴海製陶株式会社）
  - 辻 義 廣（株式会社栗本鐵工所）
  - 川 井 隆 夫（神鋼パンテック株式会社）
  - 中 西 隆太郎（事務局）

### 4. 議 題

#### 1) シンポジウムについて

前回の小委員会にて財務強化のために提案された数件の案件のうちシンポジウム開催についての継続審議がなされた。会期は9月とし、東京で開催する方向でプログラム案が練られ、具体的に各方面への交渉を始めることがとなった。なおそれに先立ちこの小委員会での他の提案事項とともに常任理事各氏へシンポジウム開催についての承諾を得ることとなつた。