



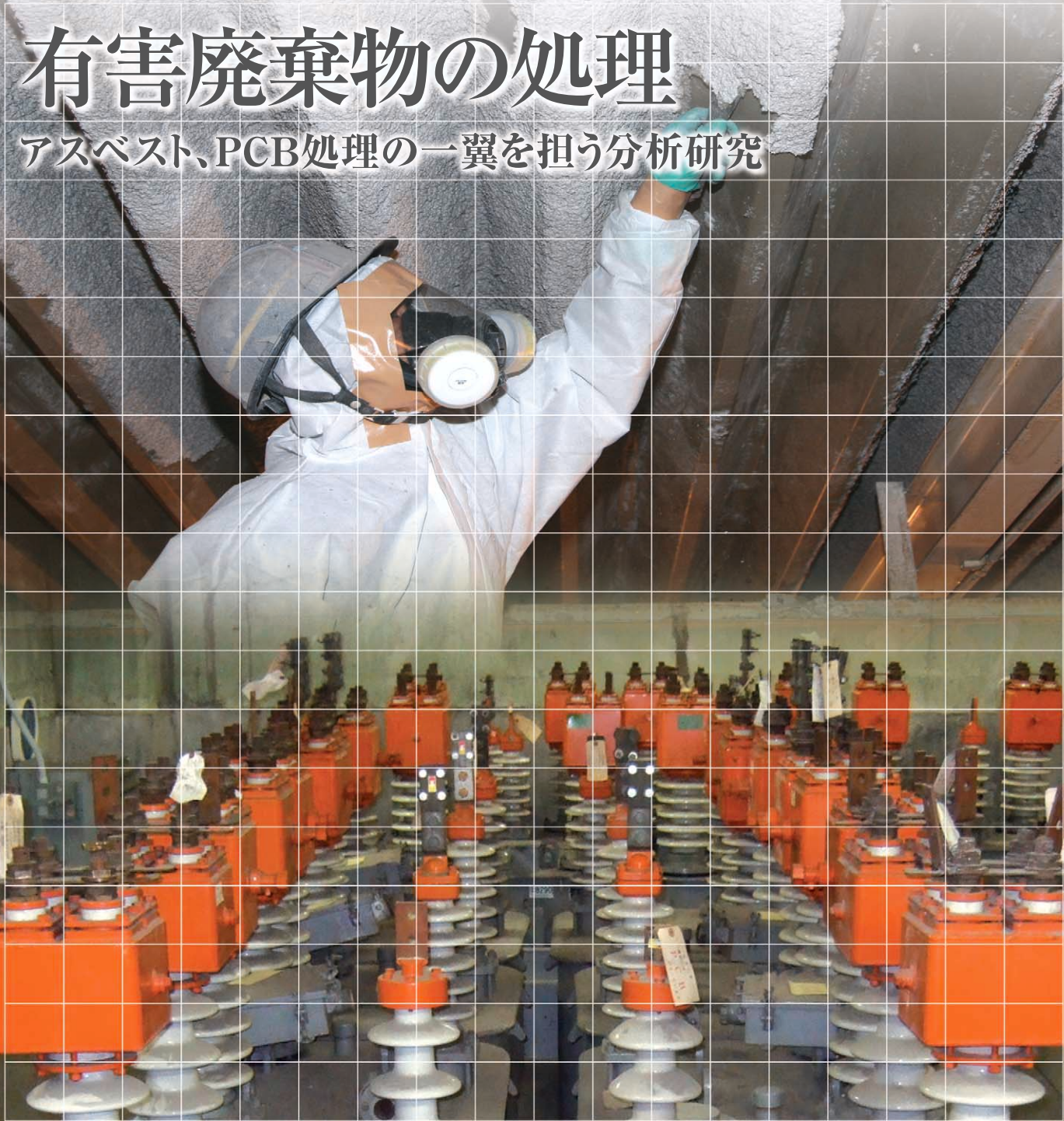
# 環境儀

NO.31 JANUARY 2009

国立環境研究所の研究情報誌

## 有害廃棄物の処理

アスベスト、PCB処理の一翼を担う分析研究



対策が遅れていた  
廃アスベストや廃PCB、  
これらの処理技術開発と評価に  
分析研究が大きく貢献しています。





アスベスト(石綿)は建材を中心に大量に使用され、石綿を含む廃棄物の多くは最終処分場に埋立処分されてきました。2005年に石綿による健康被害が社会問題化し、その対策が進められていますが、今後も、毎年100万トン強の石綿を含む廃棄物が数十年間排出され続けるといわれています。これらの廃棄物を適切に無害化する方向性が決まり、飛散しやすい吹き付け石綿が優先的に処理されていますが、全体の対策がいつ終わるのかわかりません。

一方、絶縁油として一世を風靡したPCBは、1968年のカネミ油症事件を契機に成立した化学物質の審査および製造に関する法律により製造、輸入、使用が禁止され、使用済みPCBは処理法がないため長期間保管されていました。現在、化学的処理によるPCBの分解無害化事業が進められていますが、全体の処理が終わるのは目標で2016年と、まだまだ先の話です。

有害性の認識がありながら、安全・安心な処理技術がなかったため、廃石綿と廃PCBは長い間「負の遺産」として存在してきました。国立環境研究所では有害廃棄物対策の面でもさまざまな研究を進めていますが、今回は、石綿、PCBの処理技術の開発や評価に関する分析化学面からの研究を紹介します。



## C O N T E N T S

### 有害廃棄物の処理

アスベスト、PCB処理の一翼を担う分析研究

Interview

研究者に聞く ..... P4 ~ P9

Summary

有害物質対策としての無害化処理面での  
分析研究の成果 石綿含有物質とPCB化学  
処理を例に ..... P10 ~ P11

研究をめぐって

有害廃棄物および有害物質対策をめぐる  
研究の動き ..... P12 ~ P13

「有害廃棄物の処理に向けた研究」のあゆみ

..... P14

古くて新しい問題。19世紀から利用が始まり、つい最近までその利便性から1千万トンが使用されてきた石綿。そして1970年代に起きたPCB問題。両方とも有害性が強く処理が難しい物質ですが、最近やっと解決に向けて動き出しました。石綿の無害化確認のための測定手法を確立する分析研究、PCBの化学処理における有害副生物生成の疑念を解消する研究に携わった貴田さん、野馬さんに、廃棄物分析研究からみた「有害廃棄物対策」への取組みなどをお聞きました。



野馬幸生 / 循環型社会・廃棄物研究センター 物質管理研究室長

## ゼロから分析法を確立した廃棄物対策研究

### 1. 広島県環境センター時代

最初に環境分野の仕事、廃棄物の仕事を選んだきっかけについてお願いします。

貴田：私たち団塊の世代は、産業の成長、その裏面として公害を感じていました。当時、水俣病などの公害病問題も起こり、公害に対する関心は大学時代から高かったです。大学の専攻は化学です。1972年に広島県の衛生研究所に入って、環境部署に配属されて幸運でした。当時「環境」という言葉はなく公害対策の調査でした。1977年に、全国でも珍しい廃棄物部門を持つ広島県環境センターができ、そちらに移りました。そのきっかけは、末石富太郎先生の『都市環境の蘇生』の中にある「廃棄物めがね」でした。この世の中すべては「潜在的な廃棄物である」という考え方です。視点を広げて、トータルに考えることに気付かされました。

た。廃棄物部門への選択を迫られていた時に後押しされたところがあります。

野馬さんはいかがですか。

野馬：大学時代は薬学で、この時に分析の基礎をやりました。広島県では最初の2年間ほどは行政で公害と薬事、食品衛生を担当しました。その後1977年に広島県環境センターができ、その廃棄物部門に呼ばれました。

貴田さんは最初から廃棄物関係の分析研究をされていたのですか。

貴田：当時は有機物汚染対策と発生源からの有害物質を抑えることが第一の使命でした。問題解決型からの出発です。分析対象は、汚染物質が流れ込む河川水、海水や発生源の工場排水や産業廃棄物です。とにかくまずは実態調査でした。

問題解決型の研究、具体的にはどのようなことに

## 負の遺産

私たちが利便性を求めて利用してきた化学物質は、その有害性が明らかになった時点ですでに多量に使われています。製造や使用が禁止になったとしても、それらを含む製品や汚染された土壌・底質などはすぐに処理することができません。どれだけ処理すべきものがあるのか、どのような技術で処理するか、経費をどうするか、といった課題があるからです。次世代にわたり人や環境に負の影響を及ぼす可能性が高く、「永続的に環境から遮断して管理する必要がある」物質を含む廃棄物や汚染土壌などを「負の遺産」と呼びます。

PCBや石綿以外にも、すでに製造・使用が禁止された農薬類（毒性があり、環境中で分解が難しく、また生物に蓄積しやすい性質を持つもの）、不法投棄された堆積廃棄物、工場跡地における汚染土壌などがあります。

「負の遺産」は、循環型社会において、「3R」、Reduce(リデュース:減らす) Reuse(リユース:再使用) Recycle(リサイクル:再生利用)を進めていく上で、最終段階でリサイクルの環に乗らない、乗せてはならない物質を含むものです。身の回りには様々な機能性物質、それらが将来「負の遺産」にならないよう化学物質への対策を行うため、使用実態・毒性・廃棄過程を含む環境動態など多方面からの研究が必要です。

溶出(試験)

物質が水などに溶け出すことを溶出といいます。廃棄物に含まれる有害物質は、土壌を通じて地下水に溶け出したり、雨水によって流出するなど環境への影響が考えられます。埋め立て処理した廃棄物に有害物質がどれだけ含まれているか測定する際に、当初は水を介した影響を想定して水に溶け出す有害物質の量を測定する方法が行われました。他には酸やアルカリによる影響を想定し、それらを添加した測定方法もあります。



貴田晶子 / 循環型社会・廃棄物研究センター 廃棄物試験評価研究室長

関わったのですか。

貴田：広島県の産業廃棄物の質を把握するということが最初でした。広島県は全国でも廃棄物量が非常に多かったのです。有害かどうか、きちんと埋立地に持っていっているか、適正に処分されているかの確認のため、工場や埋立地への立ち入り、廃棄物の分析を行いました。当時有害性を判断する試験法は、水への溶出がどれだけあるかでした。多くの廃棄物に適用して、どの廃棄物が問題であるのか、まとめました。廃棄物問題解決に必要な科学的情報を行政に提供することを実践してきたと自負しています。

廃棄物を適切に処理することは、物質欲を満たした社会が残した「負の遺産」を管理することに他なりませんし、現在の3R(リデュース、リユース、リサイクル)とともに、廃棄物処理の基本でもあるのです。

貴田さんが無機分野で、野馬さんが有機分野を担当されていたんですね。

貴田：そうです。環境影響を評価する廃棄物の溶出特性に関しては基本的な枠組み、試験法の枠組みに取り組みました。



野馬：私は貴田さんと一緒に廃棄物の分析をやりながら、一方では環境省(当時、環境庁)からの委託により、有機化学物質を対象とする環境調査を行っていました。これは、分解しにくい、毒性が高い、蓄積しやすい、使用量が多い化学物質の中から優先的に調査すべきものを選び、分析法開発(1年目)、環境調査(2年目)を行うものでした。

## 2. 負の遺産化する廃棄物、有害化学物質

さて、それでは少し具体的にお聞きします。当時の産業廃棄物の処理はどのようなものでしたか。

貴田：安定型処分場、管理型処分場、遮断型処分場という3つの最終処分場ができたのは1977年です。判定試験によって有害とされた廃棄物は遮断型、それ以外は管理型に入れます。安定型は金属くず、ガラスくずなど5品目が対象です。発生源や中間処理施設、最終処分場から集めた廃棄物に有害物質が入っていないか、溶出性が高くないかをチェックしましたが、法律的に問題のあるケースがしばしばありました。とくに最終処分場では。

一般廃棄物はいかがですか。

貴田：当時は一般廃棄物と産業廃棄物は別々に縦割りになっていて、一般廃棄物、つまり家庭から出るごみに有害なものはないだろうという考えで、何の規制もありませんでした。可燃物はほとんど焼却していたのですが、実際には焼却ばいじんに塩素がたくさん入っていました。金属もそれなりに入っています。焼却すると飛散しやすくなり、ばいじんを捕集する過程でこれらのものが一緒に凝縮して、有害性、溶出性の高い鉛、カドミウムなどの含有が懸念されていました。で

PCB関係年表	1890年代	石綿関係年表
PCB国内使用開始	1954	石綿の輸入開始
カネミ油症事件	1960	日本初の石綿肺がん報告
PCBの生産・製造中止、保管の義務化	1968	
PCB規制(製造・輸入禁止)を目的とした化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)制定	1972	日本初の中皮腫報告
鐘淵化学工業にて液状PCBの高温分解処理(～1989)	1973	
廃棄物処理法改正 - PCB廃棄物が特別管理産業廃棄物に、また化学分解が処理法として指定される	1987	大気汚染防止法(大防法) - 石綿を特定粉じん指定
「PCB廃棄物特別措置法」成立	1989	廃棄物処理法 - 廃石綿が特別管理産業廃棄物。二重梱包による埋立または1500以上の溶融処理
PCB廃棄物の本格的処理開始	1991	アモサイト、クロシドライトの製造等禁止
	1995	全石綿の製造等禁止
	1997	クボタ石綿工場付近で中皮腫患者多発
	2001	「石綿障害予防規則」制定
	2004	廃石綿の高温溶融以外の新処理技術の環境大臣認定
	2005	制度開始
	2006	

も規制がありませんし、自治体は自前で最終処分場を持っていましたから、分析も何もしないで埋め立てていたのです。

野馬：自治体の処分場は徐々にひびくし、広島県の例では、産業廃棄物を処分していた第三セクターの最終処分場に一般廃棄物も受け入れるようになりました。産業廃棄物には埋立処分に係る判定基準があり、チェックが必要ですから、処分場に入れる一般廃棄物もその時初めて同じように検査したのです。今思えば当然のことですが、産業廃棄物の基準を超えた、鉛、カドミウムなどが検出され、受け入れを拒否されることもありました。こういう経緯を経て、一般廃棄物の管理も進んでいきました。

### 3. 国立環境研究所に移って

研究の場を国立環境研究所に移されたのは。

貴田：2001年です。省庁再編に伴い、旧厚生省の国立公衆衛生院でやっていた廃棄物研究分野が国立環境研究所に移管され、廃棄物研究部が新設されました。そこに招聘されました。

全国から何名の方が来られたのですか。

貴田：地方環境研究所からは3名です。

そのうち2名が広島からということになりますね。

貴田：廃棄物部門のある地方の研究所が少なかったからでしょう。地方の研究所は分析業務の縮小が図られ、廃棄物分野も例外ではありませんでした。

廃棄物問題は、(現場で起きているという意味で)ローカルだと私たちは思っています。現場と、現場での問題解決をよく知った上で、政策的な課題研究の中で研究することが、廃棄物問題への対応としてはより現



实的であり、効果的でもあると考えました。それまで国立環境研究所では環境研究が行われ、国立公衆衛生院では廃棄物の研究がかなり進んでいました。どちらかといえば公衆衛生院に近い立場(?)でしたが、私たちは両方に関わっていました。私たちは現場をよく知っている分析の職人として、それらを統合した研究を行うことへの自負がありました。

### 4. 国立環境研究所での主な研究と成果

国立環境研究所ではどんな研究をされたのですか。

貴田：無機物質、とくに重金属類を中心に、廃棄物処理過程や、資源循環過程でのリスク低減に関する研究テーマに携わってきました。

こちらにいらっしゃってすぐにダイオキシン対策に関する研究をされたということですが。

貴田：ダイオキシン対策によって廃棄物焼却炉では、集じん装置や燃焼状態の改善が行われました。電気集じん機からろ布を用いたバグフィルターへ、集じんする前に温度を下げるなど工程の改善です。そのことが廃棄物中の重金属の排出状態も変えた可能性があり、検証を行いました。同一施設の対策前、対策後の燃焼状態で排ガスの分析を行いました。その結果、水銀については排出量が減少していましたが、その他の重金属排出量は変わりませんでした。研究ではその他、重

## 石綿(アスベスト)

石綿は、繊維状けい酸塩物の総称で、「せきめん」「いしわた」と呼ばれ、蛇紋石や角閃石などが地中で熱水によって変性し繊維化したものです。耐熱性、防音性に優れ、建設資材をはじめ、電気製品、自動車部品、家庭用品など多くの産業分野で幅広く使用されてきました。

代表的なものには、クリソタイト(白石綿)、クロシドライト(青石綿)、アモサイト(茶石綿)がありますが、2004年にすべての種類の輸入・製造・使用が禁止されました。単繊維の太さが約0.1 μm以下(1 μmは1000分の1mm)で飛散性が高く人が吸い込みやすいため、肺線維症(じん肺)の一種である石綿肺、悪性の腫瘍である悪性中皮腫、肺がんなどを発症することがわかっています。

日本では2005年6月にクボタ旧神崎工場(兵庫県尼崎市)で

周辺の一般住民に被害が及んだことが注目され、2006年2月に「石綿による健康被害の救済に関する法律」と被害防止のため石綿の除去を進める関連3法(改正法)が成立し、石綿による疾病発症患者の救済対策が今も行われています。



左：繊維状の石綿原石、右：石の中心部を左右に走る白い線の部分が石綿



金属の大気への年間排出量と廃棄物焼却での排出係数を推定しました。

水銀にも効果があったのですね。ところで排出係数はどのように生かされていますか。

貴田：その後水銀の大気排出インベントリー研究につながりました。日本では重金属対策は終わったと思われていますが、とくに水銀は国際的な課題として注目されている残留性有機汚染物質(POPs)と同様、長距離移動、高残留性から、国際的に管理すべき物質になっています。しかし、日本は国際的にデータをまったく出していないのです。濃度規制もなく、論文も少ない状況でした。

さまざまな産業施設からの排ガスの中の水銀量が把握されてなかったということです。

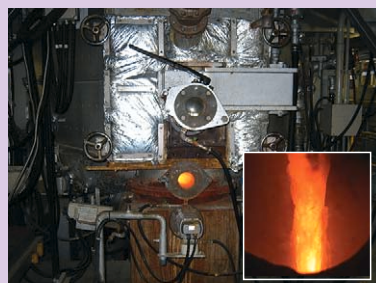
貴田：把握されていなかったわけではないのですが、最近のデータはありませんでした。さまざまな産業から不純物として大量に大気に排出されているのですが、材料としての使用実態に関するデータがないため、排出源からの排出量が推定できるPRTR(化学物質排出移動量届出制度)では、水銀は過小評価されていました。ところが私たちが研究を始めた直後、海外の研究者から日本の年間排出量が140トンと世界で5番目に多いという推計の論文が出されました。私たちは集中的に研究を行い、石炭燃焼をはじめさまざまな廃棄物焼却、製造業も含むすべての排出量を推定し、年間25

～30トンを得ました。この結果は2007年、国を通じて世界の水銀対策プロジェクトを推進しているUNEP(国連環境計画)に報告しています。

だまっていたら、水銀の大排出国の汚名を着せられていたのですね。ところで、廃棄物問題として石綿が最近注目されていますね。貴田さんは、石綿についても無害化に関する研究をされているということですが、分析の面からのアプローチとして具体的にはどのような研究をされたのですか。

貴田：石綿含有廃棄物は飛散性のある吹き付け石綿とスレート、つまり瓦のような非飛散性のものを含めると、今後20年以上毎年100万トン程度出てくる可能性があります。現在石綿を含む廃棄物は高温溶融処理か二重梱包ののち埋立てることになっていますが、それだけでは立ち行かないのは明らかです。そこで環境省は高温溶融以外の無害化処理の開発を促すことを目的として大臣認定することとしました。たとえば、溶融処理では石綿をガラス化して、有害な針状構造をなくしてしまうというものです。ガラス化された溶融スラグが本当に無害かどうかは、石綿繊維が「無い」ことを確認しなければなりません。私が行った研究は石綿含有廃棄物の処理物中に含まれる石綿繊維を繊維数と重量とで判定する試験法の開発です。「無い」ことの確認は細い繊維も含めてすべてチェックしなければならないため、「ある」ことの確認より非常に困難です。どうやって行かうか、いろいろな方法を検討しました。それで、やっとたどり着いたのが、透過型電子顕微鏡を用いる手法です。専門的知識が必要な方法ですが、前処理、計数、数値化までの試験法を決めました。

今後数十年に及ぶ建設廃棄物中の石綿対策の基本ができたのですね。まさに問題解決型研究の真骨頂で



左上：溶融炉、溶融状態  
 右上：溶融スラグ(冷やし方で砂状(上)と塊状(下)ができる)  
 左下：二重梱包された吹き付け石綿の廃棄物

#### POPs、POPs条約(ストックホルム条約)

残留性が高いPCB、DDT、ダイオキシン等の残留性有機汚染物質(POPs)とそれらを含む廃棄物について、国際的に協調して製造と使用の禁止、輸出入の禁止、廃絶を目的とした削減を行い、適正な管理をしていくことを目的に2001年に採択されました。日本は2002年に締結しています。

なお、条約締結国は条約に記載された物質の他にも、同様の性質を持つ物質の管理や処理および関連する研究の推進を求められています。

#### インベントリー(Inventory)

インベントリーとは、もともと商品や財産などの目録および目録作成のための調査や棚卸を意味する言葉。ここでは「排出インベントリー」すなわち有害物質について発生源ごとの排出量をまとめた目録を指しています。

すね。では野馬さんの主な研究概要をお願いします。

**野馬**：こちらに来た時に、ちょうどPCB特別措置法の関係で、PCBの処理を進めるためのさまざまな政策的なことも含めて分析面で関与してきました。PCB分解処理基準といいますが、この基準以下なら有害ではないという分解処理の卒業基準を判定する公定法、電気の変圧器に入っている紙や木などPCB含浸物の試験法などをつくりました。

公定法といいますが、試験法をつくるのは実際にどういうことを行うのですか？

**野馬**：試験法、つまり新しい分析法を確立するのはたいへんなことです。純粋なものを調べるのは簡単なのですが、何が入っているかわからない、しかもさまざまなものがたくさん混ざっている廃棄物を分析するのは実にたいへんなのです。調べる目的物を正確に測るためには、分析の前処理が必要です。PCB含有廃棄物の場合、測定の前にPCBと誤認識されてしまう妨害物質を除去しなければなりませんし、サンプル中からPCBを分離して測れるようにしなければなりません。さらにPCBは、209もの異性体がありますから、異性体個別の分析も必要となってきます。1つの物質を分析する方法を新たに確立するためには1年近くかかることもあります。

想像以上にたいへんなのですね。さてそのPCB、日本は化学処理が中心ですね。その辺の経緯と化学処理に関する分析面でのアプローチをお願いします。

**野馬**：おっしゃるように日本ではPCB分解は主に化学処理で行われています。これは欧米が高温焼却処理によりPCB処理がほぼ終わっていることに比べるとかなり遅れていますが、カネミ油症の問題や焼却による廃棄物処理においてこれまで国民を裏切る結果となった



不祥事がいくつか重なったため、住民反対などから焼却処理ができず、その他の処理法が模索されていたことが背景にあります。化学処理は1990年頃から技術開発が進み、PCBの分解は確認されていましたが、分解に伴う副生物などについては十分調べられていませんでした。処理によっては、分解過程でダイオキシンや他の有機塩素化合物などができる可能性があるのです。そこでPCBの分解が確認されている3つの化学処理に伴う分解経路や副生物に関する分析研究を行いました。詳細はサマリーをごらんいただきたいと思います。いずれの手法でも問題がないことが確認され、分析の面からも化学処理の安全性が裏づけられました。現在国内5カ所で行われているPCBの化学分解処理は、分析面での処理基準、安全性が確認され、初めて行われているのです。

## 5. 今後の研究、将来期待すること

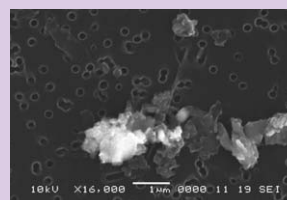
廃棄物といえますと、循環型社会における3Rが盛んに主張されています。しかし、循環できないものもあることをどこかで押さえていかないと、無理な3Rによって新たな問題も起きるといって指摘もあります。有害物質、重金属あるいは化学物質は、3Rにちゃんとまわっていくものでしょうか。どこかで断ち切っておくべきものでしょうか。

## 透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による分析

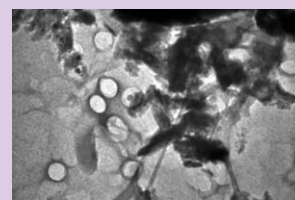
電子顕微鏡は光(可視光)よりも波長が短い電子線を用いることで、光学顕微鏡に比べて分解能(どれだけ小さいものが観察可能か)を高くすることができ、1万倍以上に拡大して観察することができます。

TEM(右)は観察対象に電子をあて、それを透過してきた電子から得られる像(影)をみます。走査型電子顕微鏡(SEM(左))は観察対象に電子をあて、発生する2次電子を像として観察するものです。拡大倍率はTEMが数十万倍、SEMが数万倍です。もっとも細い石綿の単繊維の幅は0.02 μmですから、1mmの幅で観察するためには5万倍に拡大する必要があります。TEMでは、結晶構造を持つ粒子に対して電子線回折像パターンから

鉱物の同定ができます。石綿は結晶性の鉱物で特有のパターンを持つからです。さらに電子線を試料に照射したとき、含まれる原子から発生する特性X線の強度をエネルギー分散型測定装置(Energy Dispersive Spectroscopy: EDS)により測定し、試料にどのような元素がどれだけ含まれるか、また元素の分布も調べることができます。SEMでは粒子の下にある繊維は見えませんが、TEMでは観察可能で、より確実な石綿繊維の計数ができます。

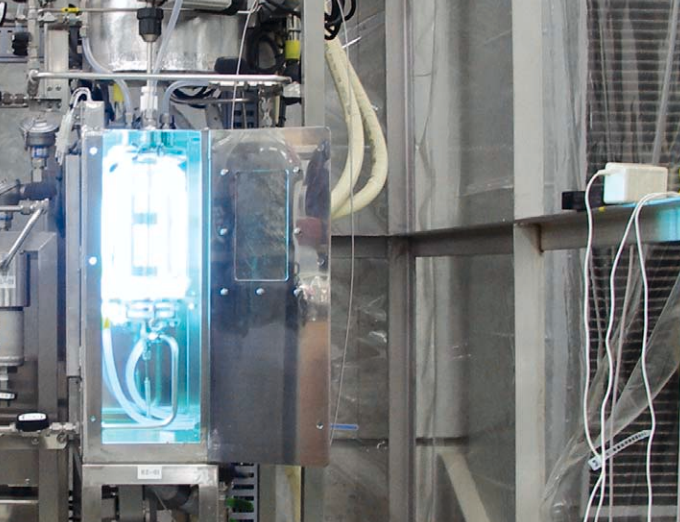


SEM観察像



TEM観察像





貴田：前センター長の酒井伸一先生が、有害物質管理の基本をいっています。「クリーン、サイクル、コントロール」という3Cです。クリーンというのは使用制限です。サイクルというのは使えるものは管理して使う、リサイクルです。最後に使えなくなったものは環境排出をなくす、コントロールです。PCB、石綿、水銀は、リサイクルしても使えない、最終管理(コントロール)すべき物質だと思います。

無害化しても再利用を含めた環境への排出はしない方がよいという考えですか。

貴田：高温処理により完全に無害化し、石綿繊維のないスラグ状態になったものは利用できますが、処理に問題が起きる可能性もあります。そのため、連続して発生する処理物の安全性は完全に近いチェックが必要で一朝一夕に実現することは困難ですから、石綿については、ほとんど負の遺産、循環すべきではないものに近いと思います。

野馬：新しい技術を利用するときは細心の注意が必要です。実際にPCB処理では低濃度汚染が起きました。PCBを抜いたトランスの再利用、PCBを製造・輸送した同じ配管に新しい油を通した際など、洗浄しきれなかったPCBが低濃度で存在し、問題になっています。こうしたことは処理する過程で起こりやすいものです。

また新たな有害性が見つかり基準が厳しくなることもあります。安全なレベルまで処理した有害物質も再

度処理しなければならなくなります。ですからこういった有害物質は、基本的にはオープンなリサイクルはしない方がよいというのが私たちの考えです。

最後に今後の有害物質管理のあり方やご自身の研究分野で期待するところについてお願いします。

野馬：今までは、使用済みになった製品の中に何が含まれているのかよくわかりませんでした。それらが結果として不適正な管理により負の遺産になって、新たに処理が必要になった事例があります。これからは廃製品をリサイクルができるものとリサイクルできないものを分けていくために、個々の廃棄物中に含まれる物質を把握することが必要です。現在まさにそのチェックシステムを製造過程、処理・処分過程、リサイクル過程に設け、実現性を探る研究を行っています。

貴田：廃棄物研究はしばしば後追いといわれます。新製品、新技術の開発はいつも先行しますが、最後の廃棄の面までの対策が考慮されていないことが多いのです。私たちも経済動向、開発動向をしっかりと見据え、新たな技術開発で何が変わったのか、そのことによってプラスと同時に新たなリスクが起きないかを常に把握し、警鐘を鳴らす必要があります。

野馬：廃棄物の研究は、今や上流側(製品製造・流通)あるいは、より下流側(ごみ燃料・再生品製造)に広がっています。この広がった分野の方々にももっと廃棄物研究に加わっていただきたいですね。

貴田：廃棄物研究の周りには環境研究があります。国立環境研究所の利点は他の領域とともに研究ができますから、できるだけ連携して研究をやってほしいですね。自分と違う分野の目は大切だと思います。

ありがとうございました。

## PCB(ポリ塩素化ビフェニル)

PCBはベンゼン環が2つ結合したビフェニルに含まれる水素が塩素に置換した物質の総称です。置換した塩素の数や位置が異なる異性体が209種類あり異性体を区別するため、#1から#209が国際的に共通した番号としてつけられています。

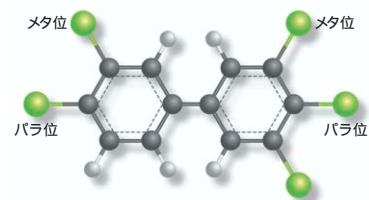
PCBは無色透明で化学的に安定した物質です。その性質は耐熱性や電気絶縁性、非水溶性などに優れていたため、変圧器やコンデンサ、安定器などの電気機器の絶縁油や熱交換器の熱媒体、感圧紙、塗料、印刷インキの溶剤などに幅広い用途で利用されてきました。

一方脂溶性で体内にも取り込まれやすく残留性が高いため、慢性的な摂取により皮膚障害などの症状を引き起こしました。日本では1954年から生産され、1972年までに約5万4千トンが生産され使用されました。しかし1968年にPCBが原因

の1万3千人以上の中毒患者が生じたカネミ油症事件が起きるとその毒性(もっとも危険なコプラナーPCBはダイオキシンの1/10の毒性)が大きな社会問題となり、1973年に制定された化審法により製造、輸入、使用が禁止されました。

1991年には廃棄物処理法が改正され、PCB廃棄物は人の健康や生活環境に対する被害のおそれのある「特別管理産業廃棄物」に指定され、2001年に成立したPCB特別措置法でやっと化学処理の道筋ができました。

コプラナーPCBの模式図



灰色が炭素、白が水素、緑が塩素で、メタ位、パラ位に塩素が置換した物質はコプラナーPCBと呼ばれ、発がん性など毒性が強い。

## 有害物質対策としての無害化 石綿含有物質と

有害物質対策は、リスク低減の観点から無害化処理技術の開発、検証、確立が非常に重要です。ここでは石綿含有物質の無害化処理技術評価方法とPCB化学分解処理法についての研究例を紹介します。

### 透過型電子顕微鏡(TEM)分析による石綿の無害化処理技術評価方法の確立

石綿含有廃棄物の無害化処理は処理物に石綿が検出されないことです。固体の石綿分析としては、位相差顕微鏡とX線回折法(XRD法)が一般的ですが、両方法では不十分です。0.4 μm以下の微細繊維の観察ができないこと、石綿識別が難しいこと、0.1重量%以下の低濃度が測定できないからです。細い繊維の観察や石綿と非石綿の区別が確実な方法は透過型電子顕微鏡(TEM)分析法です。私たちが提案した処理物(固体)の石綿試験方法を図1に示します。飛散しやすい繊維を水で分散したのち、石綿を含む微粒子をろ紙に載せて電子顕微鏡試料とします。TEMの長所は、繊維一本一本について、繊維の結晶構造が電子線回折(ED)で確認ができ、化学組成が測定できる(エネルギー分散分光分析、EDSによる)ことの2点です。石綿の一種で毒性の高い角閃石系のアモサイトの顕微鏡写真、電子線回折、化学組成図の例と、熱処理物(熔融スラグ)のTEM像を図2に示します。石綿では特徴的なED像がみられます。熱処理物には鉱物繊維は観察されますが、そのED像はガラス化していることを示し、ケイ酸アルミニウム的一种であることから、石綿ではないこ

とが確認できます。鉱物繊維は毒性が低いとされていますが、計数することを推奨しています。

これまでは、石綿の重量%や繊維数濃度(本数/3000粒子)の表示でしたが、無害化処理物に「石綿繊維がないこと」を明確にするために、重量濃度(mg/g)と繊維数濃度(本数/g)とすること、定量限界を決めること、石綿の計数ルールを決めることなども検討し、既存の石綿分析の公定法では不十分であった点を改善しました。たとえば、最短繊維幅0.05 μm、最小繊維長0.05 μm、そしてEDやEDSの測定における同定手順、定量限界1 Mf/g( $1 \times 10^6$ 繊維/g)などです。

無害化処理は、前段階としてスレートでは破碎処理が行われますので、飛散しないよう確認が必要となります。石綿が含まれる可能性のある、破碎処理から発生したガスや集じんしたダスト、また処理工程における排ガス・排水・固体に対する統一した測定法を提案しました。またこれまでに行われてこなかった精度管理を進めています。光学顕微鏡及び電子顕微鏡について、段階的な精度管理(観察者、観察用の標準試料の作成、実試料測定)を実施しています。

次に石綿の熱処理でどのような変化が起こるか、X線回折(鉱物組成変化)に加えて、TEMによる繊維数の変化を調べました。これは世界でも初めての結果です。4種類の石綿の1500 までの熱処理物の繊維数濃度を図3に示します。角閃石系のトレモライトとアモサイトは1400 でも非石綿であることが確認できません。実際の無害化処理では、十分な実証実験による確認が必要であることを示しました。

図1 石綿処理物(固体)中の石綿確認方法のフロー

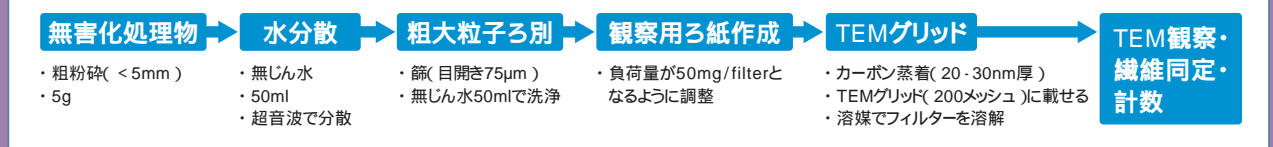


図2 TEMによる石綿(アモサイト)の分析結果と廃石綿の熔融処理物中の鉱物繊維

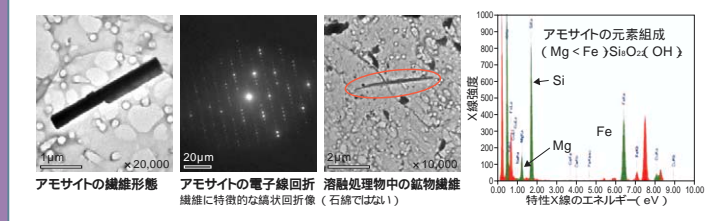
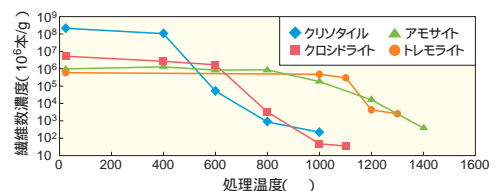


図3 石綿の熱処理物の繊維数変化



注: 石綿繊維本数は一番下の10で、10<sup>6</sup> × 10で1千万本/g、一番上だと10<sup>6</sup> × 10<sup>3</sup>で10<sup>9</sup>、つまり1千兆本/gです。



# 処理面での分析研究の成果

## PCB化学処理を例に

### 3つの異なる分解方法でPCBの分解メカニズムを解明

日本では、主に化学分解によるPCB処理が進められてきました。PCBの消失は確認されていましたが、より安全な分解処理方法を確認するためには、分解経路を明確にし、分解過程でどのような物質ができ、ダイオキシン類などの有害物質の生成があるかどうかを確認する必要があります。以下にPCBの分解メカニズムを検証した研究を紹介します。

研究では、3つの分解方法、パラジウムカーボン (Pd/C)触媒を使い水素ガスによってPCBの塩素を水素に置換するPd/C触媒分解法 (Pd/C法)、アルカリ性2-プロピルアルコール中で紫外線を照射して脱塩素化する光分解法 (UV法)、窒素ガス中で金属ナトリウムを絶縁油に分散させたものを用いて脱塩素化する金属ナトリウム分散体法 (SD法)によってPCBの分解経路を推定し、分解反応性の違いや反応速度の比較などを行いました。その結果、3つの方法では置換塩素数や塩素置換位置によって反応性が違い、分解経路が異なっていました。

たとえば、2,3,4,4',5'-五塩化ビフェニル (#118) の分解経路を図4に示します。この異性体はオルト位に塩素を1つ有するモノオルソ体でダイオキシン様の毒性があります。一脱塩素化体は、SD法では塩素数の多いフェニル基のパラ位塩素が脱離した2,3,4,5'-四塩化ビフェニル (#70)、Pd/C法では塩素数の少ないフェニル基のパラ位塩素が脱離した2,3,4,5'-四塩化ビフェニル (#67)、UV法では塩素数の多いフェニル

ル基のオルト位塩素が脱離した3,3',4,4'-四塩化ビフェニル (#77)が多く生成していました。いずれの方法も一塩化ビフェニルを経て最終的には塩素のないビフェニルになりました。分解に伴って変化するダイオキシン様毒性については図5に示しました。Pd/C法とSD法は2,3,4,4',5'-五塩化ビフェニル (#118)の分解とともに速やかにダイオキシン様毒性が減少しました。UV法では分解初期に生成するダイオキシン様の毒性を持つノンオルソ体 (オルト位に塩素を持たない)である3,3',4,4'-四塩化ビフェニル (#77)の影響により毒性の減少は遅かったのですが、反応時間の経過とともに徐々に減少し、最終的にはなくなりました。

さらに複数のPCB異性体を検証した結果、いずれの分解方法でもダイオキシンや他の有機塩素化合物などの生成がないことが確認されました。また、塩素置換位置による反応性については、SD法ではパラ位塩素が脱塩素しやすく、Pd/C法ではオルト位塩素の脱離が遅いためオルト位塩素数が多いほど反応が遅く、UV法ではオルト位塩素が1つの場合はオルト位が脱離しやすいが2つ以上の場合にはオルト位以外の塩素から脱離しやすいなど、分解法によって異なっていました。

こうした分解法の特徴を把握することで、より適切な分解方法を選ぶことができ、分解処理の安全性向上に役立つことがわかりました。

図4 2,3,4,4',5'-五塩化ビフェニル (#118) の分解経路

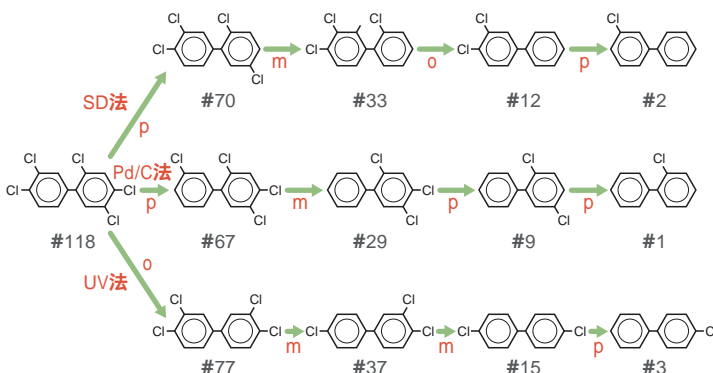
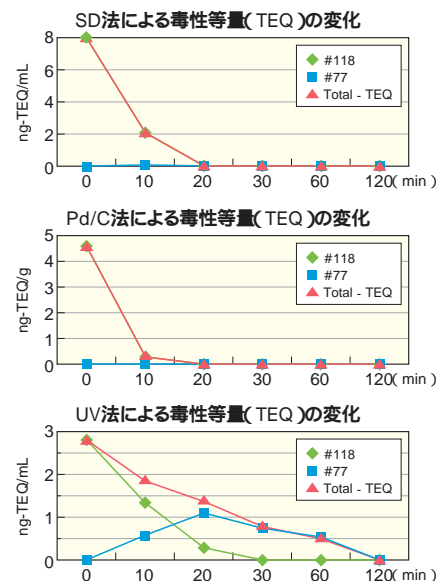


図5 2,3,4,4',5'-五塩化ビフェニル (#118) の分解に伴うダイオキシン様毒性の変化



# 〈有害廃棄物および有害物

石綿、PCBなど有害廃棄物の処理をめぐる近年の状況を見渡すと、ものの流れの最下流でこれらの問題解決に向け世界は、化学物質、有害物質の流れ全体を視野に入れた管理方策づくりへの動き



## 世界では

化学物質は生活を便利にまた豊かにした一方で、有害な化学物質による健康被害や環境汚染が生じました。新規に製造される有害な化学物質は、届出、審査、製造等の規制などで管理されていますが、これまでに使用されてきた多種・多様な化学物質への対策は、主に各種の環境汚染防止法による環境排出濃度の規制でした。毒性情報が集積していくに従い、規制物質数を増やして管理してきたのがこれまでの流れです。

21世紀に入り、化学物質管理に関する全世界的な取組みが急速に進んでいます。2002年に開催された持続可能な開発に関する世界サミットにおいて、2020年までにすべての化学物質を健康や環境への影響を最小化する方法で生産・利用する目標が合意され、目標達成に向けた取組み推進のため2006年には国際化学物質管理戦略がまとめられました。これは化学物質に対して、問題が起きてから規制するのではなく大枠としての管理体系をつくり製造段階で化学物質情報を把握しようというものです。この考えを踏まえ2007年に欧州を中心に新たな化学物質管理制度「Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals(略称「REACH(リーチ)」がスタートしました。化学物質(Chemicals)の総合的な登録(Registration)・評価(Evaluation)・認可(Authorisation)・制限(Regulation)に関する新しい制度です。市場に出回るすべての化学物質およびそれらを含む製品に対して、1)環境中での分解性、2)生物への蓄積性、3)ヒトや動植物への毒性の観点から評価・分類し、リスクの高い物質の管理を行おうというものです。製品中の化学物質使用量については、製造者の責務として公開することがようやく緒ついたといえます。

一方、すでに市場に出回っているさまざまな製品に化学物質がどれだけ含まれているのか十分にわかっていませんし、分析法も十分に整備されていないという

課題があります。

このように、近年の先進国における有害物質対策は、従来の下流側対策(エンドオブパイプ対策)としての有害廃棄物処理から未然防止の観点からの上流側対策に重点が移ってきているといえます。

また地球的規模で汚染している「残留性有機汚染物質(Persistent Organic Pollutants, POPs)」に対応するための「ストックホルム条約(POPs条約)」では、新たな対象物質群を検討しています。現在対象物質はPCBを含めて12物質ですが、2009年に臭素系難燃剤、有機フッ素化合物、農薬等5物質が追加される予定です。これを踏まえて、環境中や製品の廃棄・処理過程での挙動把握の必要性が出てきています。また、水銀などの無機物質も含めて「残留性化学物質(Persistent Hazardous Substances, PHS)」として包括的、グローバルな汚染物質対策が進められています。

石綿の研究も2000年以降に新たな展開があります。職業暴露に加えて、それ以外で生じた健康被害に関連する課題、たとえば不純物として天然鉱物に含まれる石綿の問題です。岩石中の石綿鉱物は飛散しやすい状態ではありませんが、使用過程あるいは再利用する過程で飛散する可能性があります。アメリカのパーミキュライト(土壌改良材、石綿代替品)鉱山跡地近隣の中皮腫患者の発生、タルク(滑石の微粉末、パウダーとして化粧品などに利用)等中の不純物として含まれていた石綿による暴露等です。これらに端を発して精力的な研究が行われ、汚染された土壌等から、飛散しやすい石綿繊維の分析法も示されています。また、石綿の毒性が化学物質としてではなく、繊維状であることから人工鉱物の毒性も課題です。これらは石綿と同様の毒性があることは明確にわかっていません。世界保健機構(WHO)や欧州連合では人工鉱物繊維(Man-made mineral fiber)を有害物質ととらえており、今後の毒性研究が待たれています。

# 質対策をめぐる研究の動き

ある廃棄物の範疇だけで説明するのは現在の世界の動きを反映しているとはいえません。  
を活発に進めています。ここでは、2000年以降始まった有害物質対策の新たな国際潮流を概観します。



## 国立環境研究所では

POPsの研究は、国立環境研究所ではPCBやダイオキシン類をはじめとして多くの物質についてさまざまな環境中での挙動、排出インベントリー、環境リスク、分析法開発等に関して精力的な研究が行われてきています。

新たなPOPs候補物質である臭素系難燃剤は臭素化ダイオキシン類の発生源でもあり、製品からの発生挙動、廃製品の解体・破碎・焼却処理過程での挙動では、世界を主導する研究成果をあげてきました。現在は、臭素系難燃剤の暴露経路を追う研究を始めています。また、有機フッ素化合物についても環境挙動の把握が行われており、循環型社会・廃棄物研究センターにお

いても、廃棄物処理過程における挙動の解明に携わっています。

石綿に関する研究は、1980年代半ばの石綿問題の後には稀少であり、一般環境大気のモニタリングや解体現場等の発生源調査が中心でした。それが「静かなる時限爆弾」が爆発した2005年以降、喫緊の課題としてとりあげられました。当センターでの研究は廃棄物処理を中心としていますが、一般環境(底質、土壌)も電子顕微鏡法によってデータ蓄積を行っています。これらの分析結果は日本では皆無でした。また媒体によって異なる分析法(たとえば一般環境大気ではクリソタイルのみ、発生源では総繊維数等)は混乱を招くおそれがあることから、私たちは前処理や繊維の計数ルールの統一や精度管理の実施に向けた研究を進めています。

## 循環型社会を見据えた廃棄物の安全管理研究を担って

現在、当センターで行っている有害物質の適正な管理に関する主な研究テーマと、そのスタッフを紹介します。

循環・廃棄過程における有害化学物質のバイオアッセイ/化学分析を用いた挙動評価(滝上 英孝)

再生製品の環境安全品質管理手法の確立と指針化、廃ブラウン管ガラスの環境影響評価  
(肴倉 宏史)

廃棄物処理・リサイクル過程における微量有機物質の挙動(渡部 真文)

資源循環過程からの有害化学物質の発生とそれに伴う環境や生物の汚染実態把握に関する研究  
(梶原 夏子)

製品の使用・廃棄過程における有機リン系可塑・難燃剤の挙動に関する研究(小瀬 知洋)

耐久消費財に係る資源性・有害性物質のフロー・ストック分析と管理方針に関する研究  
(小口 正弘)

廃棄物関連試料中アスベストの試験法の開発および評価(山本 貴士)

廃製品中の金属量把握および回収残渣の環境影響に関する研究(川口 光夫)

多環芳香族炭化水素誘導体についての化学分析/バイオアッセイ手法を用いた環境毒性的研究  
(戸次 加奈江)



上段左から、小口 正弘、肴倉 宏史、小瀬 知洋、渡部 真文、中段左から、山本 貴士、川口 光夫、本田 守、梶原 夏子、下段左から、戸次 加奈江、野馬 幸生、貴田 晶子、滝上 英孝

# 「有害廃棄物の処理に向けた研究」のあゆみ

本研究を含む「廃棄物の不適正処理に伴う負の遺産対策」のための調査・研究は、循環型社会・廃棄物研究センター発足(2001年4月)以来、以下の課題を実施しています。

## 課題1

### 「ダイオキシン類・PCBの分解処理とバイオアッセイモニタリング」

(平成12～14年度)

廃PCBの紫外線分解法およびパラジウム・カーボン触媒分解法について、時間経過とともに中間体や分解生成物を特定することにより、塩素置換位における反応性の違いを明確化し、分解経路を解明しました。

## 課題2

### 「POPs廃棄物処理基準検討調査」(平成13～15年度)

サブテーマ1: ポリ塩化ナフタレン(PCN)含有廃棄物の処理過程における非意図的生成POPsの制御に関する調査

サブテーマ2: シュレッダーダストの処理過程における非意図的生成POPsの制御に関する調査

化学物質審査規制法に違反して輸入されたPCNを処理するため、熱処理プラント施設により熱分解処理を行い、非意図的生成POPsの物質収支およびPCNの分解挙動を把握、熱分解処理の条件を設定しました。

## 課題3

### 「PCB廃棄物一貫処理システムの安全性、信頼性向上に関する研究」

(平成14～16年度)

金属ナトリウム分散体法について、分解反応生成物中の脱塩素生成物や重合生成物の構造推定を行い、有機塩素化合物が残存していないことを確認しました。また、紫外線分解法および触媒分解法と比較、各分解法の特徴を把握することによりPCB処理システムの安全性を確認しました。

## 課題4

### 「循環廃棄過程を含めた水銀の排出インベントリーと排出削減に関する研究」

(平成17～19年度)

残留性有害物質として国際的管理が必要とされる水銀に関し、日本における大気への排出量を燃焼・焼却・製造部門の全排出源(30カ所)について推定しました。

## 課題5

### 「アスベスト含有廃棄物の分解処理による無害化の確認試験方法の確立とその応用」

(平成18～20年度)

アスベスト含有廃棄物や分解後の処理物について透過型電子顕微鏡を用いた標準的分析法の開発を行い、熱処理によるアスベスト繊維の挙動変化を確認しました。また、無害化処理レベル設定のため、土壌や底質など一般環境試料の測定と評価を行いました。

これらの研究は以下の組織・スタッフにより実施されてきました。

#### <研究担当者・当時>

循環型社会・廃棄物研究センター

貴田 晶子、山本 貴士、野馬 幸生、滝上 英孝、渡部 真文、酒井 伸一(現 京都大学)、平井 康宏(現 京都大学)、安原 昭夫(現 東京理科大学)、高橋 史武(現 九州大学)

#### <関連アドレス>

循環型社会形成推進・廃棄物管理に関する調査研究(終了報告)平成13～17年度  
<http://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/sr75/sr75.pdf>

循環型社会形成推進・廃棄物管理に関する調査研究(中間報告)平成13～14年度  
<http://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/sr60/sr60.pdf>



アスベスト(石綿)による中皮腫の発症は、曝露後の年数の長さ  
と症状の重篤さから大きな社会問題となりましたが、今後も大量の  
アスベストが廃棄物として排出され続けます。また、1960年代に  
起きたカネミ油症事件の原因物質のPCBも、国内に大量に残され  
たままです。

有害化学物質は、環境問題の原点であり一貫して環境研究の  
重要な対象です。なかでも有害廃棄物をどのように処理するかは、  
技術面に加え社会経済的な状況とも深く関連する難しいテーマで  
す。アスベストやPCBが、3Rのなかでも関心の高いリサイクルの  
対象外で、最終管理すべき物質と考えられることも重要です。

国立環境研究所の有害廃棄物研究は2001年から本格化しまし  
た。この年に、廃棄物行政が環境省に統合されたのに伴い、旧  
厚生省国立公衆衛生院の廃棄物研究部門が合流したからです。  
以来、私たちは廃棄物研究を循環型社会の構築をめざす研究と  
結合し、最重要課題の1つとして取り組んでいます。

この特集に示されているように、廃棄物研究のなかでも分析化  
学のアプローチは、科学研究としての先駆性ととともに、社会にお  
ける複雑なモノの生産・消費・廃棄の流れの理解の上で進めら  
れています。言い換えますと、先端的な科学技術を適用しながら、  
身近な環境問題の解決をめざしているのです。本号が、有害廃  
棄物による人間の健康や生態系への影響の防止策の理解に役立  
つことを期待しています。

2009年1月  
理事長 大塚柳太郎

## 環 境 儀 No.31

— 国立環境研究所の研究情報誌 —

2009年1月31日発行

編 集 国立環境研究所編集委員会

(担当WG: 大迫 政浩、貴田 晶子、野馬 幸生、田中 嘉成、西川 雅高  
梅津 豊司、植弘 崇嗣、岸部 和美)

発 行 独立行政法人 国立環境研究所

〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

問合せ先 (出版物の入手)国立環境研究所情報企画室 029(850)2343

(出版物の内容) // 広報・国際室 029(850)2310

環境儀は国立環境研究所のホームページでもご覧になれます。

<http://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/index.html>

編集協力 社団法人国際環境研究協会

〒110-0005 東京都台東区上野1-4-4

## 『環境儀』既刊の紹介

NO.1	環境中の「ホルモン様化学物質」の生殖・発生影響に関する研究	2001年 7月
NO.2	地球温暖化の影響と対策 — AIM: アジア太平洋地域における温暖化対策統合評価モデル	2001年 10月
NO.3	干潟・浅海域 — 生物による水質浄化に関する研究	2002年 1月
NO.4	熱帯林 — 持続可能な森林管理をめざして	2002年 4月
NO.5	VOC — 揮発性有機化合物による都市大気汚染	2002年 7月
NO.6	海の呼吸 — 北太平洋海洋表層のCO <sub>2</sub> 吸収に関する研究	2002年 10月
NO.7	バイオ・エコエンジニアリング — 開発途上国の水環境改善をめざして	2003年 1月
NO.8	黄砂研究最前線 — 科学的観測手法で黄砂の流れを遡る	2003年 4月
NO.9	湖沼のエコシステム — 持続可能な利用と保全をめざして	2003年 7月
NO.10	オゾン層変動の機構解明 — 宇宙から探る 地球の大気を探る	2003年 10月
NO.11	持続可能な交通への道 — 環境負荷の少ない乗り物の普及をめざして	2004年 1月
NO.12	東アジアの広域大気汚染 — 国境を越える酸性雨	2004年 4月
NO.13	難分解性溶存有機物 — 湖沼環境研究の新展開	2004年 7月
NO.14	マテリアルフロー分析 — モノの流れから循環型社会・経済を考える	2004年 10月
NO.15	干潟の生態系 — その機能評価と類型化	2005年 1月
NO.16	長江流域で検証する「流域圏環境管理」のあり方	2005年 4月
NO.17	有機スズと生殖異常 — 海産巻貝に及ぼす内分泌かく乱化学物質の影響	2005年 7月
NO.18	外来生物による生物多様性への影響を探る	2005年 10月
NO.19	最先端の気候モデルで予測する「地球温暖化」	2006年 1月
NO.20	地球環境保全に向けた国際合意をめざして — 温暖化対策における社会科学的アプローチ	2006年 4月
NO.21	中国の都市大気汚染と健康影響	2006年 7月
NO.22	微小粒子の健康影響 — アレルギーと循環機能	2006年 10月
NO.23	地球規模の海洋汚染 — 観測と実態	2007年 1月
NO.24	21世紀の廃棄物最終処分場 — 高規格最終処分システムの研究	2007年 4月
NO.25	環境知覚研究の勧め — 好ましい環境をめざして	2007年 7月
NO.26	成層圏オゾン層の行方 — 3次元化学モデルで見るオゾン層回復予測	2007年 10月
NO.27	アレルギー性疾患への環境化学物質の影響	2008年 1月
NO.28	森の息づかいを測る — 森林生態系のCO <sub>2</sub> フラックス観測研究	2008年 4月
NO.29	ライダーネットワークの展開 — 東アジア地域のエアロゾルの挙動解明を目指して	2008年 7月
NO.30	河川生態系への人為的影響に関する評価 — よりよい流域環境を未来に残す	2008年 10月

## 『環境儀』

地球儀が地球上の自分の位置を知るための道具であるように、『環境儀』という命名には、われわれを取り巻く多様な環境問題の中で、われわれは今どこに位置するのか、どこに向かおうとしているのか、それを明確に指し示すべしという意図が込められています。『環境儀』に正確な地図・行路を書き込んでいくことが、環境研究に携わる者の任務であると考えています。

2001年 7月  
合志 陽一

(環境儀第1号「発刊に当たって」より抜粋)



このロゴマークは国立環境研究所の英語文字N.I.E.Sで構成されています。  
N=波(大気と水)、I=木(生命)、E・Sで構成される○で地球(世界)を表現しています。

ロゴマーク全体が風を切って左側に進むように動かし、研究所の躍動性・進歩・向上・発展を表現しています。