

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 18 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21580203

研究課題名（和文） 劣化の進んだ低質古紙の識別評価と新規リサイクル用途開発

研究課題名（英文） Estimating wastepaper pulp content in degraded recycled paper and developing a way of preparing new material

研究代表者

岡山 隆之 (OKAYAMA TAKAYUKI)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：70134799

研究成果の概要（和文）：蛍光顕微鏡を用いた画像解析法により再生紙モデル試料の古紙パルプ配合率を評価したところ、実際の配合率とよく一致した。さらに、共焦点レーザー顕微鏡を用いた測定から、再生紙の平均蛍光強度は古紙パルプ配合率と高い相関があった。

古紙の新規リサイクル用途を開発するために、古紙活性炭を調製し、細孔構造及び吸着性を市販活性炭と比較した。ビスフェノールAが $0.1 \mu\text{g/L} - 500\text{mg/l}$ の低濃度領域では、市販品に比べて古紙活性炭が高い吸着力を示した。

研究成果の概要（英文）：The wastepaper pulp contents in recycled-paper samples were evaluated by image analysis of images from a fluorescence microscope, and they agreed well with the actual wastepaper pulp contents. Also the mean intensity of the images taken by confocal scanning microscopy had a strong correlation with the wastepaper pulp content.

In order to develop alternative uses of wastepaper, the pore structure and the adsorbability of activated carbon prepared from wastepaper were compared with those of commercial activated carbons. The amounts of Bisphenol A adsorbed in the range of $0.1 \mu\text{g/l} - 500 \text{mg/l}$ were higher in the kraft bag activated carbon than in commercial activated carbons.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 1,900,000 | 570,000 | 2,470,000 |
| 2010 年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 2011 年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,800,000 | 1,140,000 | 4,940,000 |

研究分野：農学

科研費の分科・細目：森林学・木質科学

キーワード：パルプ・紙、廃棄物資源化、バイオマス、リサイクル、炭化、環境材料、活性炭

1. 研究開始当初の背景

2008 年に製紙会社の内部告発に端を発した「古紙偽装問題」は、印刷用紙やコピー用紙にまで及び、グリーン購入法に規定されている環境物品の政府調達、並びに ISO 14024

の環境ラベルに基づいたタイプ I ラベル（原則 1 国 1 制度の第三者認証による環境ラベル）である日本の「エコマーク」の信頼性に大きな影を落とすこととなった。

日本の古紙回収量は 2007 年に 2,330 万ト

ンを超え、古紙回収率としては74.5%に達したが、段ボール古紙、新聞古紙、オフィス古紙のほか、雑誌古紙を中心とするいわゆる低質古紙が増加していた。古紙回収率の増加に伴ってリサイクルが進めば古紙の品質低下は避けられず、製紙原料としての古紙利用に限界が生じる。製紙会社が紙の品質低下を恐れて古紙配合率を偽装した理由であった。

増加する低質古紙に新たな利用価値を見出すことができなければ、古紙は紙ごみとして処理せざるを得ない。これまで紙ごみとして廃棄されていた古紙から、再生紙以外の新規用途リサイクル製品を作り出すことが必要である。

2. 研究の目的

第一に、紙中の劣化の進んだ低質古紙パルプ配合率の検証方法の確立を目指す。2008年1月の「古紙偽装問題」の検証では、申請代表者がTBSテレビの協力を得て、再生紙の古紙パルプ配合率を分析した。ここでは、異なったパルプ化法によって製造されたパルプ繊維の識別のほか、蛍光顕微鏡による蛍光染料の付着した繊維の定量などの分析技術をさらに発展させ、蛍光標識デキストランを用いた古紙パルプ繊維の識別法の開発を行うことによって再生紙中に配合された劣化の進んだ新聞古紙や低質なちらし古紙などの識別及びその定量方法を確立する。

第二に、低質古紙の新規用途開発法の一つとして、無機物、特に炭酸カルシウムを多量に含有している低質な塗工紙古紙やペーパーラッジを原料として、低酸素状態にて炭化処理を施し、ポリ塩化ビニル樹脂の燃焼時に発生する塩化水素ガスの捕捉効果について検討する。

第三に、古紙活性炭、特に低質古紙を原料として調製されたものを用いて、比較的分子サイズの大きい揮発性有機化合物や内分泌攪乱化学物質の吸着性能を評価する。特に、ホルムアルデヒド、トルエンなど住環境における室内空気汚染の原因物質に対する気相吸着性、並びにビスフェノールA及びノニル・フェノールのような内分泌攪乱化学物質に対する液相吸着性を中心に検討することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 紙中の低質古紙パルプ配合率の測定方法の確立

① 蛍光顕微鏡を用いた再生紙中の古紙パルプ配合率の測定方法の開発

パルプ繊維に付着した蛍光染料を指標と

して、水中で解繊した再生紙のパルプ繊維を蛍光顕微鏡によって蛍光染料の付着した繊維数を計測すれば、新聞古紙、ちらし古紙、模造・色上古紙などの配合率の確認が可能となる。また、C染色液を用いた染色法を用いて光学顕微鏡観察を行い、パルプ繊維の種類やパルプの製造法による違いが可視化できる。所定量の蛍光増白剤を添加した広葉樹漂白クラフトパルプ手すき紙に古紙処理を施して調製した古紙パルプの所定量をバージンパルプに配合して作製した再生紙モデル試料を用いて、蛍光顕微鏡を用いた蛍光観察測定を行い、古紙パルプ配合率を算出し、測定法の精度を検証した。また、蛍光顕微鏡観察を用いた測定を行うにあたり、画像解析法を検討するとともに、簡便な測定法として目視法を提案し、その有効性を検討した。

② 共焦点レーザー顕微鏡を用いた再生紙中の古紙パルプ配合率の測定方法の開発

再生紙モデル試料から適当な大きさの観察用紙試料を採取し、スライドガラスに貼り付けた。共焦点レーザー顕微鏡で波長405nmのレーザー光を用いて、紙シートの表側から裏側へ向けて紙の厚さ方向に光学切片厚 $3.1\mu\text{m}$ ごとに採取した画像を取得し、画像の輝度を256階調グレイレベル値で表し、取得画像の平均輝度を求め、平均蛍光強度とした。

(2) 低質古紙の炭化処理及びその性能評価

① 低質古紙を原料とする炭化物及び活性炭製造法

クラフト古紙をクロスカットシュレッダーにより裁断し、含水率20~30%に調湿したものを連続混練機による押し出し成形によって、ペレット状の試料を作製した。この試料をロータリーキルン中に投下し、窒素気流中において 800°C で2時間の炭化処理後、連続して二酸化炭素中において 1000°C で60分の賦活処理を行うことを基本として炭化処理及び賦活処理の条件設定に関する検討を行った。

② 古紙活性炭による内分泌攪乱化学物質の吸着性評価

クラフト古紙活性炭と市販活性炭3種を用いてビスフェノールA(BPA)の吸着測定を行った。活性炭に吸着させるBPAの初期濃度を高濃度領域(100mg/l)、低濃度領域($500\mu\text{g/l}$)、極低濃度領域($0.1\mu\text{g/l}$)と設定し、それぞれ吸着能力を測定した。

高濃度領域におけるBPA吸着量は、BPA初期濃度 100mg/l のとし10%メタノール水溶液中に活性炭添加量を変化させて測定した。24時間振盪させた後、活性炭を濾過し、分光光度計を用いて波長 276.5nm で吸光度測定を行った。予め作成した検量線を用いてサンプル溶液中のBPAの平衡濃度を測定し、初濃度と

平衡濃度との差から活性炭の BPA 吸着量を算出した。

低濃度領域及び極低濃度領域の吸着量測定には、抗原抗体反応を応用した生物学的検定法である酵素免疫定量法を採用した。低濃度領域の BPA 測定には、BPA ELISA キットを用いた。10%メタノール中で BPA 初期濃度を $500 \mu\text{g}/\text{l}$ とし、24 時間振盪させた。振盪後、酵素免疫定量法によりサンプル溶液を発色反応させ、波長 450nm で吸光度測定を行い、高濃度領域と同様に BPA の吸着量を算出した。また、低濃度領域においては吸着速度、及び瞬間的な吸着量の測定も行った。極低濃度領域の吸着量測定は、 $0.1 \mu\text{g}/\text{l}$ BPA 溶液 (300ml) と活性炭 ($0.0001\sim 0.0003\text{g}$) を 24 時間接触させ、固相抽出カートリッジを用いて、BPA 溶液を濃縮した。次に、濃縮した BPA を 10%メタノール溶液で溶解し、酵素免疫定量法により発色反応させ、UV 分光光度計により吸光度 (450nm) を測定し、残留濃度を算出した。

③古紙炭化物の塩化水素ガス補足効果測定

塗工紙古紙及びペーパーズラッジのペレットを窒素雰囲気下で $500\sim 900^\circ\text{C}$ にて炭化処理を施して調製した炭化物を、ポリ塩化ビニル樹脂粉末とともに窒素気流中にて燃焼させた。ポリ塩化ビニル樹脂は $280\sim 400^\circ\text{C}$ で熱分解して塩化水素ガスを放出することから、毎分 10°C 程度で 400°C まで昇温して一定時間加熱させたときに発生する排出ガスを捕集し、硝酸銀滴定法により排出ガス中の塩化水素ガスを定量した。飽和状態におけるトルエンの吸着を平衡吸着量として測定し、試料の吸着能力を評価した。

④古紙炭化物及び活性炭による揮発性有機化合物 (VOC) の吸着性評価

住環境における室内空気汚染化学物質として取り上げられているホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどの VOC に対する気相における吸着特性を検討する目的で、低濃度条件におけるトルエンの吸着性試験を行った。予め低質古紙の炭化物または活性炭の所定量を 23°C 、 $50\%\text{r. h.}$ の環境条件下に設置した小形チャンバー内にセットした後、加温した所定量の VOC を注入することによりチャンバー内で瞬時に気の経時変化を、ガス検知管の測定から所定の間隔で 3 時間まで測定した。一方、飽和状態における VOC の吸着を平衡吸着量として測定し、試料の吸着能力を評価した。

4. 研究成果

(1) 紙中の低質古紙パルプ配合率の測定方法の確立

①蛍光顕微鏡を用いた再生紙中の古紙パルプ配合率の測定方法の開発

蛍光顕微鏡を用いた画像解析法により再生紙モデル試料の古紙パルプ配合率を評価

したところ、実際の古紙パルプ配合率とよく一致した。古紙パルプ中に残留する蛍光増白剤が低レベルにある場合、目視法による蛍光観察試験が古紙パルプ配合率の評価に有効であることが実証された (表 1)。

表 1 蛍光顕微鏡を用いた画像解析法による再生紙モデル試料中の古紙パルプ配合率の予測

| 再生紙モデル試料 | 実際の古紙パルプ配合率 (%) | 古紙パルプ配合率予測値 (%) |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| B ₃₀ | 30 | 29 |
| B ₅₀ | 50 | 53 |
| B ₇₀ | 70 | 71 |

古紙パルプ中に残留する蛍光増白剤が高レベルにある場合、古紙パルプ配合率の低い試料に限り、目視法による蛍光観察試験が古紙パルプ配合率の評価に有効であった。

②共焦点レーザー顕微鏡を用いた再生紙中の古紙パルプ配合率の測定方法の開発

共焦点レーザー顕微鏡を用いた再生紙モデル試料の紙の厚さ方向における観察から、蛍光染料が付着した繊維がシート内部の中間付近に集中して観察された。再生紙モデル試料からの取得画像から算出した平均蛍光強度は、蛍光染料添加量やパルプの種類に関係なく、古紙パルプ配合率と高い相関を示すことが明らかになった。

また、前述の蛍光顕微鏡を用いた目視法は、蛍光染料添加量が低い場合にかなり有効であるものの、添加量の増加に伴って実際の古紙配合率よりも高い配合率評価を与えてしまう傾向があった。一方、共焦点レーザー顕微鏡を用いた平均蛍光強度による紙中古紙パルプ配合率の評価は、測定中に紙の構造を破壊しないで、蛍光染料添加量に影響を受けることもなく古紙パルプ配合率を予測できるきわめて有効な測定方法であることが示唆された。

(2) 低質古紙の炭化処理及びその性能評価

①古紙活性炭による内分泌攪乱化学物質の吸着性評価

初期濃度を高濃度領域 ($100\text{mg}/\text{l}$) に設定した BPA に対する古紙活性炭の吸着能力は市販品とほぼ同様であったが、比表面積と細孔容積の大きな活性炭である古紙活性炭は他の活性炭と比べて若干高い吸着能力を示した。

低濃度領域 ($500 \mu\text{g}/\text{l}$) における活性炭の添加量に対する BPA の残留濃度変化を図 2 に示す。古紙活性炭は市販活性炭より高い吸着性を示し、極めて少量の活性炭で BPA 濃度を $500 \mu\text{g}/\text{l}$ から $76.5 \mu\text{g}/\text{l}$ まで低下させた。

通常の河川等におけるビスフェノールAに匹敵する0.1 μg/L以下の極低濃度領域では、市販活性炭に比べて古紙活性炭が高い吸着力を示した(図1)。これは、古紙活性炭がビスフェノールAの分子サイズに適した細孔を多量に有することによると推定された。古紙活性炭のBPA吸着能力が市販の活性炭に比べて大きいのは、細孔容積が多く、発達したメソ孔を有することが原因だと考えられる。

古紙活性炭は、測定したすべての濃度領域で市販の水処理用活性炭と同等の吸着力を発揮した。特に、低濃度領域における接触初

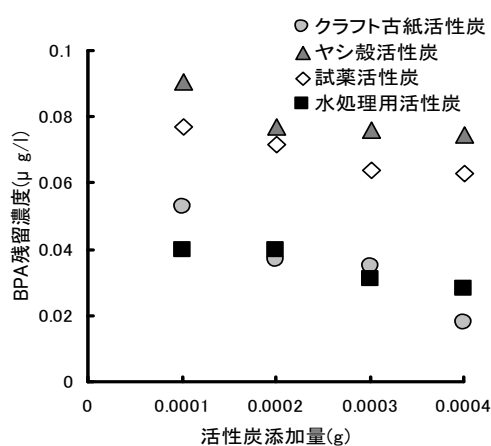


図2 極低濃度領域における活性炭のBPA吸着

期の吸着能力が優れていた。

②古紙炭化物の塩化水素ガス補足効果測定

500℃で生成した塗工紙炭化物によってポリ塩化ビニル樹脂の燃焼時に排出される塩化水素ガスの除去率が30~50%であったのに対して、800℃で生成した塗工紙炭化物では塩化水素ガス除去率が向上し、95%に達するものもあった。これは、高温処理による塗工紙中に多量に含まれる炭酸カルシウムの変化に起因していた。

③古紙炭化物及び活性炭による揮発性有機化合物(VOC)の吸着性評価

古紙活性炭は市販活性炭に比べて高いトルエン吸着能力を発揮した。また、高濃度条件においても、古紙活性炭の平衡吸着量が最も高い値を示した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計4件)

- ① Sonoda, N., Okayama, T., Taniguchi, K., Seki, M., Hidaka, S., A New Evaluation Method for Paper Deterioration: The Rolling Test, Restaurator (International

Journal for the Preservation of Library and Archival Material), 査読有, 32, 275-293, 2011

- ② Sanaa, E., Fukuda, K., Okayama, T., Carbonization of cow dung and characterization of the char, Wood Carbonization Research, 査読有, 7(2), 68-75, 2011
- ③ Kawanobe, S., Okayama, T., Estimating wastepaper pulp content in recycled paper by visual observation using a fluorescence microscope, Sen-i Gakkaishi, 査読有, 66(2), 43-50, 2010
- ④ Matsushita, K., Shimada, M., Okayama, T., Adsorption properties of bisphenol A on activated carbon prepared from wastepaper, Sen-i Gakkaishi, 査読有, 65(11), 287-291, 2009

〔学会発表〕(計7件)

- ① 成田厚志、古紙パルプ配合印刷用紙およびコピー用紙の光劣化挙動、第62回日本木材学会大会、2012年3月15日、北海道大学
- ② 成田厚志、共焦点レーザー顕微鏡を用いた蛍光染料付着リサイクルパルプ配合紙の分析、第78回紙パルプ研究発表会、2011年6月15日、タワーホール船堀
- ③ 岡山隆之、リサイクル繊維のぬれ性とシート強度の関係、第78回紙パルプ研究発表会、2011年6月15日、タワーホール船堀
- ④ 成田厚志、共焦点レーザー顕微鏡を用いた再生紙の古紙配合率評価法、第61回日本木材学会大会、2011年3月19日、京都大学
- ⑤ Okayama, T., Estimating Degradation Behavior of Recycled Pulp-Containing papers by Accelerated Aging Tests, 9th Research Forum on Recycling, October 17, 2010, Norfolk, Virginia, USA
- ⑥ 渡辺光正、リサイクル処理手すき紙の物性に及ぼす低密度調整剤添加の影響、第77回紙パルプ研究発表会、2010年6月18日、タワーホール船堀
- ⑦ 岡山隆之、古紙パルプを配合したコピー用紙の劣化挙動、第76回紙パルプ研究発表会、2009年7月1日、タワーホール船堀

〔図書〕(計1件)

- ① 岡山隆之、岩田書院、「紙と本の保存科学」紙の物理的性質の測定、園田直子編、65-84, 2009

〔その他〕

ホームページ等

<http://kenkyu-web.tuat.ac.jp/Profiles/2/0000153/profile.html>

<http://www.tuat.ac.jp/~recycle/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡山 隆之 (OKAYAMA TAKAYUKI)

東京農工大学・大学院農学研究院・教授

研究者番号：70134799

研究協力者

島田 勝廣 (SHIMADA MASAHIRO)

東京都立産業技術研究センター・事業化支

援本部技術経営支援室・上席研究員