

電子線照射応用の可能性 - 最近のトピックスから -

Possibility of electron beam irradiation

株式会社NHVコーポレーション

NHV Corporation

馬場 隆** 金子博実**

T. Baba

H. Kaneko

中里

宏*

柏木正之*

H. Nakazato

M. Kashiwagi

概要

20世紀後半、ポリエチレンが放射線により架橋することが発見されて以来、放射線の産業利用について研究開発が盛んに行われるようになり、現在では多くの産業に利用されるようになった。特に、電線、タイヤ、ポリエチレン・ポリプロピレン発泡材、熱収縮チューブ・フィルム、半導体パワーデバイスなどの製造過程においては、電子線照射は欠くことのできないものとなっている。本稿では、最近の新しい研究成果や応用を取り上げ、電子線照射応用技術の可能性について展望する。

Synopsis

In the last half of the 20th century, the usability of radiation processing have been investigated and developed after finding the cross-linking of polyethylene by irradiation. Nowadays many applications, especially cable, tire, PP/PE foam, heat shrinkable tube and semiconductor use electron beam irradiation to extend their physical and chemical properties. In this paper we introduce new applications and researches, and have a look round the possibility of electron beam irradiation.

はじめに

1952年にチャールスピーが、ポリエチレンが放射線により架橋することを発見して以来、放射線の産業利用について研究開発が盛んに行われるようになり、現在では多くの産業に放射線が利用されるようになった。国内においては、1960年代になって住友電気工業株式会社において電子線照射装置によるポリエチレン電線の生産が開始され、また同じく日本原子力研究所高崎研究所が設置され、日本の放射線化学研究の中心として研究開発が活発に行われるようになった。

放射線には、X線やガンマ線などの電磁波や、電子やイオンなどの粒子線が存在するが、産業応用という点で

は、照射のON/OFFが電氣的に行えることや照射面積や深さ、照射量が他の手法に比べて制御しやすいこと、イオンに比べると発生方式が簡便であり大出力が得られること、などを理由に、電子線照射が広範囲にもっとも活用されている。現在では、電線(被覆の改質)、タイヤ、ポリエチレン・ポリプロピレン発泡材、熱収縮チューブ・フィルム、半導体パワーデバイス(スイッチング特性改善)などの製造過程においては、電子線照射は欠くことのできないものとなっている。その他にも、表1に示すように、応用例は多い。

本稿では、電子線照射応用の最近のトピックスをいくつか取り上げ、電子線照射応用技術の可能性について展望する。

* NHVコーポレーション

**NHVコーポレーション 開発部

表1 電子線照射の応用例

産業資材	繊維・プラスチックの難燃・難熱処理、プラスチック、イオン交換膜、吸着材、防汚フィルム、防曇フィルム、電池用隔膜、炭化珪素繊維、熱収縮チューブ
自動車・電気・コンピュータ関係	タイヤ製造、電線、内装品、潤滑材、耐熱プラスチック
建材関係	発泡体、タイル、瓦、プレコート鋼板、光沢コーティング、粘・接着剤、床板、化粧板
磁気記録関係	塗布型垂直磁化膜、フロッピーディスク
印刷・梱包関係	収縮チューブ、転写フィルム、ラミネートチューブ、ラミネートフィルム、剥離紙
食品関連	食品包装材、収縮チューブ、ラミネート、食品容器印刷
バイオ・医療器具関係	殺菌、滅菌、カテーテル、手術手袋、手術不織布
半導体関係	LSI、IC、サイリスタ
環境保全	揮発性有機化合物処理、排煙処理、工業廃水処理(パルプ、染色)、ダイオキシン処理、防臭剤、空気清浄用フィルター

環境保全

環境保全の分野について、各方面での地球環境保護に向けた意識の高揚とともに、問題となってきた揮発性有機化合物(VOC)とダイオキシンの処理方法を取り上げる。これらの電子線照射による処理についての研究は、日本原子力研究所高崎研究所で精力的に行われている。

VOCは、さまざまな産業分野で機器等の洗浄剤や塗料の溶剤等に用いられ、それに伴って大気汚染や土壌及び水質汚染等の環境汚染を引き起こしつつある。これらのVOCには、発ガンや免疫機能の低下、さらに光化学スモッグを引き起こす可能性があり、直接あるいは間接的に人体に有害な影響をもたらす。このため、環境省はVOCを含む有害大気汚染物質を、逐次、規制していく方針である。VOCについては、

- ・ Pollutant Release and Transfer Register(環境汚染物質排出移動登録)法
- ・ 大気汚染防止法
- ・ 悪臭防止法

等で対象物質とされており、PRTR法のもとで排出量規制の方向に動いている。

VOCを含むガスの処理方法としては、主に高濃度用として燃焼法、また、主に中・低濃度用として吸着法が主流となっている。しかしながら、これらの方法では濃度が小さい場合にはエネルギー損失が大きくなり効率よく処理することが出来ない。また、吸着法については、最終的には吸着剤の二次処理として加熱処理が必要になる場合がある。さらに、VOCガスには有機塩素化合物も含まれているので、燃焼過程でダイオキシンの発生の可能性も考えられる。そこで、これらに代わる、あるいは補完する技術として電子線照射による処理技術が開発されている。電子線照射による処理技術は、エネルギーをもった電子により空気の主成分である窒素、酸素、

水分等からラジカルやイオンのような活性種を生成させ、この活性種により、VOCを酸化分解する技術であり、特にVOC濃度が小さい場合に有効に機能する。よって、高濃度のVOCを含むガスを処理する場合には、燃焼法と電子線照射による処理とを組み合わせることが有効となると思われる。さらに、電子線照射による処理方法には、室温下で排ガスを処理できる為、ダイオキシンの発生を抑えられる効果も期待できる。図1、図2に電子線照射によるVOC処理の実験結果を示す⁽¹⁾⁽²⁾。

一方、ダイオキシンは220余種のいわゆる「ダイオキシン類」の総称であり、主に塩ビの袋・容器、ラップフィルム等の家庭ごみの焼却過程で発生していると言われている。具体的には、ダイオキシンは、皮膚炎や肝機能不全などを引き起こす急性毒性があり、また、低濃度であっても長期の摂取では発ガン性やホルモン異常誘引などの晩発性毒性もきわめて強い。さらに、土壌中での半減期が約10年といわれるほど通常の条件下では分解しにくい物質である。以上の理由から、平成11年にダイオキシン類対策特別措置法が制定され、一般ごみ焼却施設からの排煙中ダイオキシンの排出量新基準値は非常に厳しいものとなった。(表2)

一般ごみ焼却施設では、1000 程度の温度で家庭ごみを燃焼し、その排煙は煤塵を集塵器や吸着フィルター等で除去後大気に放出している。排煙中のダイオキシンの処理は、活性炭吸着による除去や熱触媒による分解などにより行われているが、これらの方法では低濃度のダイオキシンの処理が困難であること、及び捕集物の無害化のための高温焼却や最終処分場における長期保管、あるいは触媒反応のための再加熱を必要とする。電子線照射による処理方法は(図3) VOCの場合と同様に、その照射によりごみ燃焼排煙の主成分である空気中の窒素、酸素、水分からダイオキシンと極めて反応し易いラジカルを生

成し、これらとダイオキシンを反応させて、化学結合の切断を誘引し低毒性の低分子物質に変えるものである。この分解技術は、除塵プロセスは必要であるが照射設備はコンパクトであり、また熱処理やCO₂排出を伴わない、かつ低濃度のダイオキシンに対しても処理可能である技術として期待されている。図4に日本原子力研究所で得られているダイオキシンの分解率を示す。吸収線量3kGyで約50%、10kGyで約80%、及び14kGy以上では初期濃度の90%以上を分解できる結果が得られている。また、初期濃度が1ng/m³程度の低いものに対しても新設炉の基準値の0.1ng/m³を満足する分解結果が得られている⁽³⁾⁽⁴⁾。

殺菌・滅菌

医療用具の滅菌処理は、厚生労働省のバリデーションガイドラインやISO11137でバリデーション基準が定められており、そのひとつの手法として、電子線照射による医療用具の滅菌が従来から行われているが、対象の拡大等により、処理量が徐々に増加している模様である。滅菌の対象は、カテーテルなどの医療用具、点眼薬等の容器類、救急バンソウコウ、シャーレなどの理化学機器等が代表的である。また、最近のトピックスとして、電子線照射による食品への殺菌・滅菌があげられる。環境問題に絡み、殺菌・滅菌の分野では薬品の使用に対して

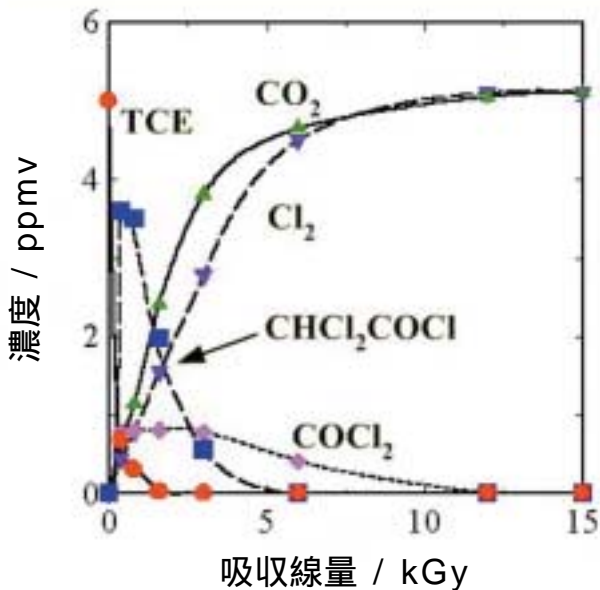


図1 初期濃度5ppmvのトリクロロエチレン(TCE)からの分解生成物

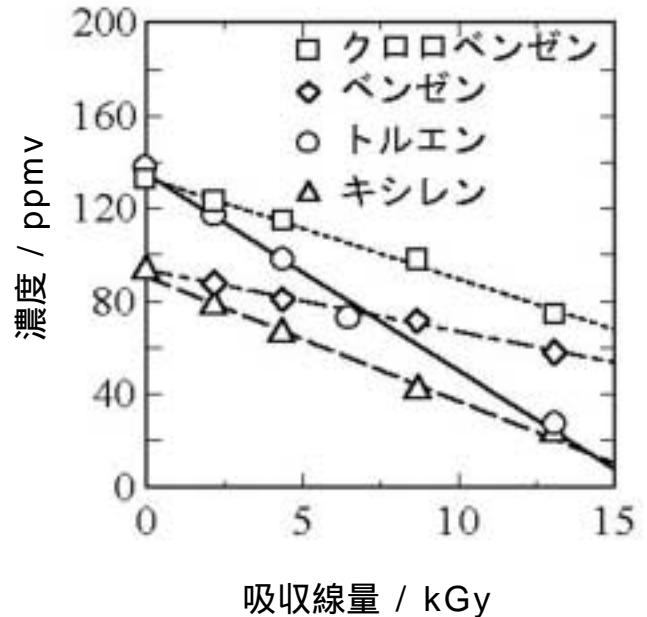


図2 電子ビーム照射による芳香族有機物の濃度変化

表2 ダイオキシン類対策特別措置法における排煙中のダイオキシン排出基準値 (ng・TEQ*/Nm³)

1時間当たりの焼却能力	既設炉		新設炉	
	平成9年12月1日～ 平成14年11月30日		平成14年12月1日～	
4トン以上 (1.3万m ³ /h以上)	80		1	0.1
2以上4トン未満 (0.75万m ³ /h以上1.3万m ³ /h未満)	80		5	1
2トン未満(0.75万m ³ /h以下)	80		10	5

*TEQ : (Toxic Equivalents、最も毒性の高いダイオキシンを1として換算した数値)

注) ガス体積は、標準条件(温度25、1気圧、酸素濃度12%)下におけるもの

[Nm³又はm³(NTP)]

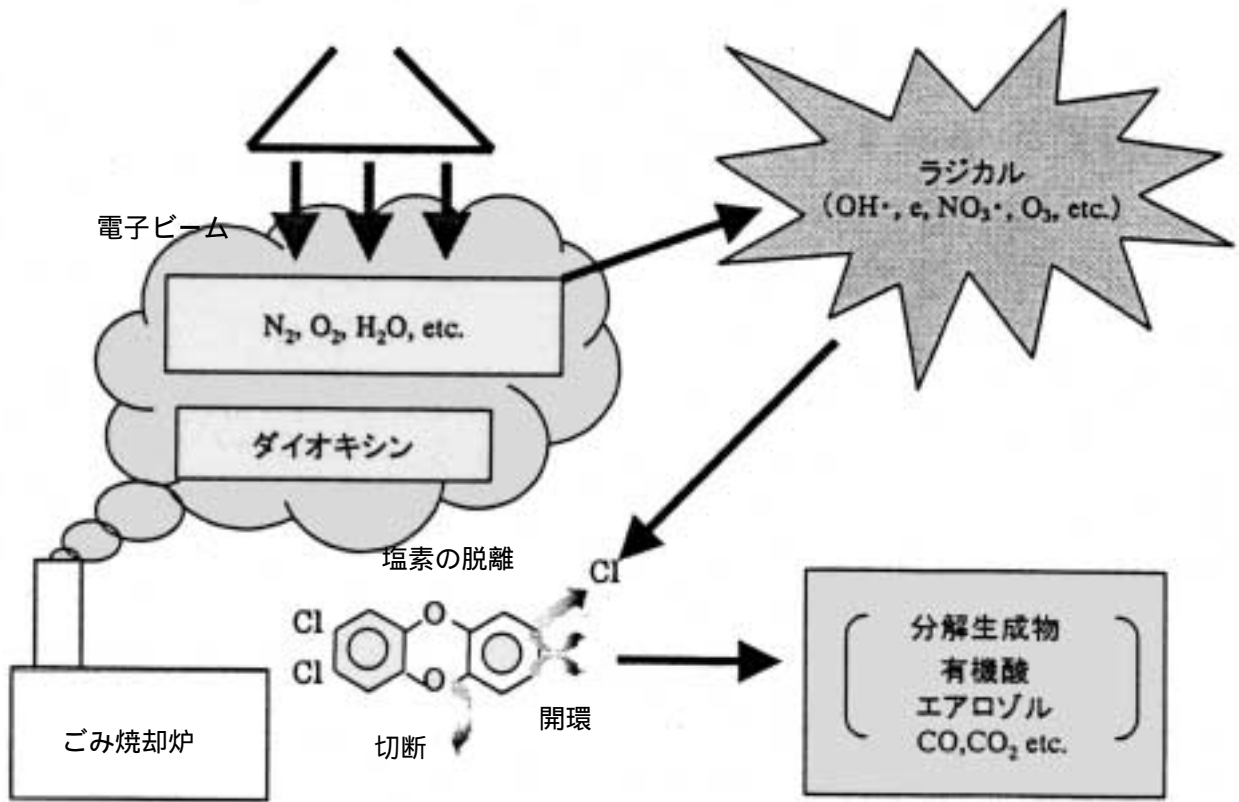


図3 電子ビームによるダイオキシン分解の概念図

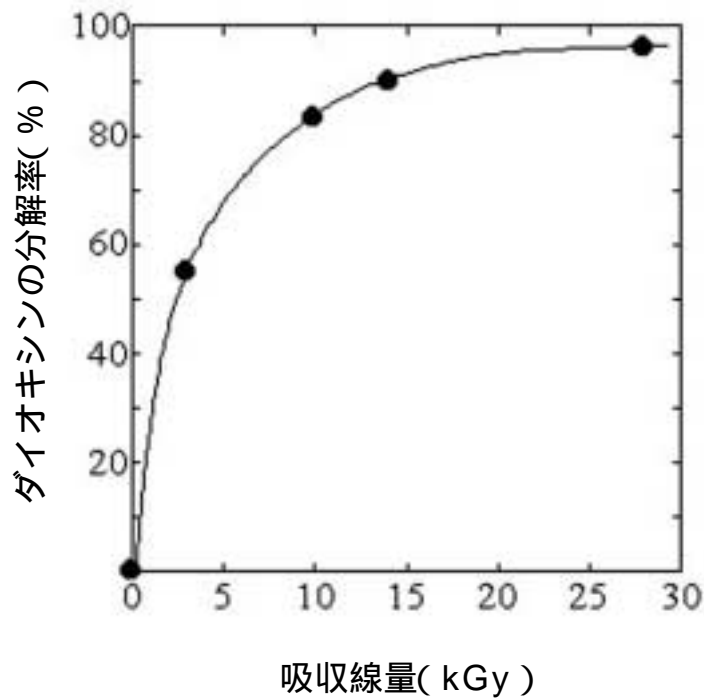


図4 吸収線量に対するダイオキシン分解率
(分解率: 照射前後のダイオキシンのTEQ換算での濃度比)

表3 穀物や豆を汚染している害虫に対する60keVのソフトエレクトロンの効果

害虫の種類	生育 ステージ	個体数	処理後 の日数	生残数					
				処理時間(分(kGy))					
				0(0)	1(0.48)	2(0.96)	5(2.4)	10(4.8)	15(7.2)
コクヌストモドキ	卵	20	5	15	-	0	0	0	0
	幼虫	20	17	19	0	0	0	0	0
	蛹	15	7	13	0	0	0	0	0
	成虫	20	7	19	19	19	16	0	0
ノシメダラメイガ	卵	20	6	16	-	0	0	0	0
	幼虫	20	20	5	-	0	0	0	0
	蛹	10	8	9	-	0	0	0	0
	成虫	10	3	9	9	7	3	3	0
アズキゾウムシ	卵	15	7	12	0	0	0	0	-
	幼虫	20	35	19	3	4	3	3	3
	成虫	10	5	10	9	7	0	0	0

コクヌストモドキとノシメダラメイガは玄米、アズキゾウムシは小豆で生育させ、それを処理した。

の規制は厳しくなる一方であり、電子線照射による食品への殺菌・滅菌は、その代替技術として期待されている。

食品の電子線照射には食糧の損傷回避と十分に安定な食糧供給、食品の微生物除去や寄生虫不活性化、の二つの大きな利用法がある。国内ですでに実用化されているのは前者にあたる馬鈴薯への照射のみであり、最近話題となっている胡椒や食肉への照射は後者の利用法である。世界的には、2003年5月に第一回照射食品世界会議が開催されるなど利用が進んでいるのに対し、日本はその意味では非常に立ち遅れていると言える。第一回照射食品会議での報告によると、約30ヶ国で商業的応用の照射食品は総量約30万トン、その内、約20ヶ国で香辛料・乾燥野菜の商業的照射量は約10万トンに及ぶ。また、米国においては照射牛肉(挽肉)及び照射熱帯果物を中心として照射食品は驚異的に拡大している。これら照射食品を扱っている全米スーパーマーケットの販売店は5000店以上になっており、2000年度からハワイ州の本土向け生鮮果物、野菜の放射線照射が本格稼働、現時点では全米で約70ヶ所以上の放射線照射施設が計画及び認可され、今後ますます増加の傾向にある。照射食品は公衆衛生や植物衛生上の処理方法として、益々重要な課題となり、多くの国々で採用されつつあるので、主要食品への照射に対する各国固有の未解決問題が今後解決されるなら、近い将来照射食品は世界的貿易品目になりうると考えられている。

一方、国内で実用化されているのは前述の馬鈴薯の芽止め処理のみであり、2000年に全日本スパイス協会が厚生省に香辛料への放射線照射許可の申請を出したが、そ

の後も一向に進展しない状況にある。日本をとりまく世界の状況を考えると、日本としての科学的な根拠に基づいた対応が必須であり、出来るだけ早く産官民一体となった議論を始めるべきである。

穀物、果実などの農産物の殺虫に広く使用されている臭化メチルは、オゾン層破壊を防ぐ為、原則として、先進国では2005年、途上国では2015年に使用禁止となる。しかし、臭化メチルに代わる有効な殺虫技術は開発されておらず、その対策の一つとして低エネルギーの電子線(ソフトエレクトロン⁽⁵⁾)を用いて穀物の品質低下を起こさずに殺虫する技術が研究されている。ソフトエレクトロンはガンマ線や電子線と比べて透過力が非常に小さく、農産物の表層部にしか入らないため、ガンマ線や電子線と比べて被照射物の品質低下がはるかに小さい。しかもほとんどの害虫は穀物や豆の表面や外部に生息しているので、ソフトエレクトロンを用いることにより穀物の品質低下を起こさずに殺虫が可能となる。研究結果の一例を表3に示す。60keVのソフトエレクトロンで、コクヌストモドキ、ノシメダラメイガ、アズキゾウムシの卵、幼虫、蛹、成虫について処理を実施した結果である。アズキゾウムシの幼虫の一部は生残したが、それ以外は生育ステージに関係なく完全に殺滅できている。⁽⁶⁾

高機能材料

入れ歯用架橋ポリカーボネート⁽⁷⁾、生分解性プラスチック⁽⁸⁾、耐熱炭化ケイ素繊維⁽⁹⁾など、特徴ある機能性材料の開発が各方面で進んでいる。ここでは、日本原子力研究所で開発され医療分野や化粧品分野などの応用が

始まっているハイドロゲルと、海水からのウラン捕集等にも使用されているグラフト重合により作られた捕集材についてふれる。

セルロースやデンプンは、水素結合が強いため水に溶解しないが、1分子内に3つある水酸基の一部をメチル基、エチル基、カルボキシメチル基に置換することにより水素結合が弱まり水に溶解する誘導体が得られる。このまま電子線照射を行うと分子内の結合の切断により分解が優先的に起きるため、物性の改善が期待できないが、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどのセルロース誘導体を水と均一によく練り高濃度のペースト状にして照射を行うと架橋反応が起こる。こうして作成された照射架橋カルボキシメチルセルロースは、水につけると乾燥ゲル1グラムが約400倍の水を吸収するハイドロゲルとなる。また、このハイドロゲルは、前述したようにセルロースやデンプンといった天然に存在する材料で作られる、いわゆる生分解性プラスチックである。従って、使用後は自然界に容易に戻すことが出来、環境にやさしい材料となっている。このハイドロゲルを応用した製品として、床ずれ防止用マットが開発されている。手術台や寝たきり患者のベッドなどで利用されており、床ずれ発生が無いなど大きな効果が得られている。また、ヒーター内臓の介護用車椅子マットや事務用マットとしても販売が行われている。その他にも、ハイドロゲルをシート状にし、肌に保湿性と潤いを与える化粧水を吸わせたバック材としても開発されつつある⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

古くから知られている放射線グラフト重合は、既存の形状の素材にその物理的特性を損なうことなく様々な性質を付与することができるため、高機能材料の開発技術として優れており、例えば平膜や繊維、織布、不織布などの既存の素材にイオン交換基や錯体形成機能を導入することが比較的容易に行える。これまでの実用例としては、電池用隔膜の合成やクリーンルーム用のケミカルフィルターなどがある。最近では、海水からウランなどの有用希少金属の捕集や工業廃液からカドミウムなどの有害成分の除去を目的とした分離機能材料の開発が進められている。⁽¹²⁾

おわりに

これまで述べたように、電子線照射プロセスは広範囲にわたって利用されており、いくつかの製造過程では欠くことのできないプロセスとして確立されている。また、新たな電子線照射プロセスの研究も行われ、新しい応用が提案されている。しかし、一方で多くの応用例がありながら、これら産業を支える柱となっていないことも事実である。この主たる原因のひとつは、電子線照射プロセスが非常に高価なプロセスであるためである。そのた

め、産業応用としては、高付加価値の得られる応用しか利用することが出来ず、多くの場合、別の安価なプロセスを利用することとなる。電子線照射プロセスの高いコストは、電子線照射装置によるところが大きく、小型で安価な電子線照射装置が各方面で望まれている。そういった電子線照射装置が登場すれば、研究段階を終えた応用の産業レベルでの実用化が加速され、また電子線照射プロセスのさらなる研究が期待される。

このような背景のもと、NHVコーポレーションは、用途に応じた数種類の小型で安価な電子線照射装置及び環境保全分野に特化した電子線照射装置のハードウェアの開発と、電子線照射応用技術の研究を精力的に行っており、近い将来、市場への投入を計画している。

参考文献

- (1) Low Energy Electron Beam Treatment of VOCs
S. Hashimoto, T. Hakoda, K. Hakoda, and H. Arai, Radiat. Phys. Chem. 57, 485-488 (2000)
- (2) Decomposition Mechanism for Electron Beam Irradiation of Vaporized Trichloethylene-Air Mixture
T. Hakoda, S. Hashimoto, Y. Fujiyama, and S. Hashimoto, J. Phys. Chem. A, 104, 59-66, (2000)
- (3) 電子ビームを用いたごみ燃焼排煙中のダイオキシン分解技術の開発
小嶋拓治, 放射線化学, 73, 43-46, (2002)
- (4) ごみ燃焼排煙中ダイオキシンの電子ビームによる分解・除去
小嶋拓治, アイソトープ・放射線利用フォーラム (2003)
- (5) ソフトエレクトロンによる食品原材料の表面殺菌
林徹、加藤健治、柏木正之、谷口周一、錦見敏朗、岡崎泰三、水谷睦、金子博実
日新電機技報 Vol47, No.1 (2002.3)
- (6) Usability of A SOFT-ELECTRON(Low-Energy Electron) Machine for The Disinfestation of Grains Contaminated with Insect Pests
T. Hayashi, T.Imamura, A.Miyanoshita, M.Furuta and S.Todoroki, International Meeting on Radiation Processing (2003), to be published
- (7) New material synthesis by radiation processing at high temperature
-- polymer modification with improved irradiation technology
T.Seguchi, T.Yagi, S.Ishikawa, Y.Sano, Radiation Physics and Chemistry 62(2002)35-40
- (8) Improvement of Processability of PCL and PBS Blend by Irradiation and its Biodegradability

Pramono Nugrono, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii, Tamikazu Kume, Kenji Nishimura, Macromol. Mater. Eng. 2001, 286, p.316

- (9) **電子ビームによる航空機・ガスタービン用超耐熱炭化ケイ素材料の開発**
市川宏, アイソトープ・放射線利用フォーラム (2003)
- (10) **放射線合成セルロースハイドロゲルの医療・福祉分野への応用**
吉井文男, アイソトープ・放射線利用フォーラム (2003)

(11) Hydrogel of Biodegradable Cellulose Derivatives. II. Effect of Some Factors on Radiation-Induced Crosslinking of CMC.

Radoslaw A. Wach, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii and Tamikazu Kume, J. Appl. Polm. Sci., 81, 3030-3037 (2001).

(12) Adsorption of uranium in the sea water using amidoxime adsorbents prepared by radiation-induced cografting.

Katakai, A., Seko, N., Kawakami, T., Sugo, T., Saito, K., J. Atom. Energy Soc. Jpn. 40, 878 (1998)

執筆者紹介



馬場 隆 Takashi Baba
NHVコーポレーション
開発部 開発課 主任



金子博実 Hiromi Kaneko
NHVコーポレーション
開発部 高機能材料開発室



中里 宏 Hiroshi Nakazato
NHVコーポレーション
理事 (開発部所管)



柏木正之 Masayuki Kashiwagi
NHVコーポレーション
取締役 兼 加速器部 部長