Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費　終了研究成果報告書

3-1901　新規POPs含有プラスチック廃棄物の環境上適正な管理に向けた国際的な分析技術基盤の整備

（JPMEERF20193001）

令和元年度～令和3年度

Promotion of International Harmonization of Analytical Methods for Environmentally Sound Management of Plastic Wastes Containing Newly Listed POPs

<研究代表機関>
国立研究開発法人国立環境研究所

<研究分担機関>
国立大学法人千葉大学
いであ株式会社

○図表番号の付番方法について
「Ⅰ．成果の概要」の図表番号は「０．通し番号」としております。なお、「Ⅱ．成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。
「Ⅱ．成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号．通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和4年5月

目次

Ⅰ．成果の概要　・・・・・・・・　1
はじめに（研究背景等）
研究開発目的
研究目標
研究開発内容
研究成果
　５－１．成果の概要
　５－２．環境政策等への貢献
　５－３．研究目標の達成状況
研究成果の発表状況
６－１．査読付き論文
６－２．知的財産権
６－３．その他発表件数
国際共同研究等の状況
研究者略歴

Ⅱ．成果の詳細
Ⅱ－１　プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発および妥当性評価　・・・・・・・・　16
　（国立研究開発法人 国立環境研究所、国立大学法人 千葉大学）
　要旨
研究開発目的
研究目標
研究開発内容
結果及び考察
研究目標の達成状況
引用文献

Ⅱ－２　プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進　・・・・・・・・　31
　（いであ株式会社）
要旨
研究開発目的
研究目標
研究開発内容
結果及び考察
研究目標の達成状況
引用文献

Ⅱ－３　POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索　・・・・・・・・　45
　（国立研究開発法人 国立環境研究所）

要旨
研究開発目的
研究目標
研究開発内容
結果及び考察
研究目標の達成状況
引用文献

Ⅲ．研究成果の発表状況の詳細 ・・・・・・・ 62

Ⅳ．英文Abstract ・・・・・・・ 67

Ⅰ．成果の概要

課題名　　3-1901　新規POPs含有プラスチック廃棄物の環境上適正な管理に向けた国際的な分析技術基盤の整備

課題代表者名　梶原　夏子（国立研究開発法人国立環境研究所　資源循環領域
試験評価・適正管理研究室　主幹研究員）

重点課題　　主：【重点課題⑩】廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発

副：【重点課題⑭】化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究

行政要請研究テーマ（行政ニーズ）　（３－３）国際展開・貢献を意識した廃棄物に含有される有害化学物質の分析方法に関する研究

研究実施期間　令和元年度～令和３年度

研究経費
96,567千円（合計額）
（各年度の内訳：令和元年度：32,352千円、令和２年度：32,158千円、令和３年度：32,057千円）

研究体制
（サブテーマ１）プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発および妥当性評価（国立研究開発法人 国立環境研究所）
（サブテーマ２）プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進（いであ株式会社）
（サブテーマ３）POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索（国立研究開発法人 国立環境研究所）

研究協力機関
研究協力機関はない。

本研究のキーワード　プラスチック廃棄物、簡易測定法、試験所間国際相互検定、臭素系難燃剤、塩素化パラフィン、マイクロプラスチック、再資源化、リサイクル、適正処理

1. はじめに（研究背景等）

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約はPCBsや農薬などを対象に2004年に発効し、近年では、プラスチック添加剤も新たな対象物質（新規POPs）として追加されている（表0.1）。POPs含有廃棄物は、有害廃棄物の国境を越える移動及びその処分の規制に関するバーゼル条約の下で作成されるテクニカルガイドラインに則って処理することが締約国に求められているものの、新規POPsについてはガイドラインの土台となる適正処理の対象とする濃度基準（LPC）の策定、および検定方法の確立など国際的に多くの課題が残されている。また、新規POPsを含有するプラスチック製品は多岐にわたるため、含有製品や廃棄物の国際的な流通、リサイクルなど循環利用に伴うPOPsの希釈・拡散、および廃棄に伴う環境流出なども懸念されている。加えて、長年、使用済みプラスチックの資源循環の要を担ってきた中国で2018年より輸入禁止措置がとられたことから、POPs含有製品を含むプラスチック資源の国際的な流通に大きな変化が生じている。新たな受け入れ国となった近隣国もまた、POPs含有プラスチックの適正処理技術だけでなく、分析評価の基盤も脆弱であると予想され、新規POPs汚染の実態把握のみならず、検定技術や調査プロトコルの供与、およびそれらを通した途上国の環境問題意識の向上は喫緊の課題である。

プラスチックを含む製品のライフサイクル静脈側における新たな学術的・社会的関心として、微細化したプラスチック（マイクロプラスチック）による環境汚染の顕在化が挙げられる。廃棄物処理・再資源化施設の多くは破砕工程を有する、もしくは破砕物を受け入れるため、マイクロプラスチックの陸域排出源の一つとして寄与している可能性が考えられるが、これら施設からの排出挙動に関する知見は極めて不足している。新規POPsの環境排出や蓄積を制御する上で、廃棄物処理・再資源化施設等からのPOPs含有マイクロプラスチックの排出実態把握に取り組む必要がある。

表0.1. ストックホルム条約対象物質一覧

採択年	条約採択 2001年	COP4 2009年	COP5 2011年	COP6 2013年	COP7 2015年	COP8 2017年	COP9 2019年
農薬	アルドリン クロルデン DDT ディルドリン エンドリン ヘプタクロル マイレックス トキサフェン	クロルデコン HCH リンデン	エンドスルファン		PCP		ジコホル
フッ素系化合物		PFOS PFOSF					PFOA
臭素系難燃剤		HBB* POP-BDEs*		HBCD*		DecaBDE*	
塩素系製剤	HCB PCB	PeCB			HCBD PCN* PCP	SCCP*	
非意図的生成物	HCB PCB PCDD/DF	PeCB			PCN	HCBD	

新規物質が相次いでPOPsに追加、その多くはプラスチック添加剤*

*プラスチック添加剤

2. 研究開発目的

本課題では、バーゼル条約LPCの判定に利用可能な新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法について、国内外の相互検定を通して国際的にコンセンサスの得られた方法を開発し、将来的な国際標準化も念頭においた分析基盤の整備を目指す。具体的には、新規POPsのうち、臭素系難燃剤（BFR）であるポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）およびヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）、可塑剤等として使用される短鎖塩素化パラフィン（SCCP）およびその関連物質を検討対象の中心に据え、省溶媒・省資材処理と汎用機器分析による廃棄物中の簡易測定法を確立する。また、国内外の新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用等の実態把握を進めるとともに、廃棄物関連施設等からの新規POPs含有マイクロプラスチックの排出実態を調査し、新規POPs含有廃棄物の適正処理および管理を促進するための方策提案に資する基礎データを得ることを目的とする。

3. 研究目標

全体目標	途上国等への導入も念頭に置いた廃棄物中POPs検定方法の標準化を推進し、諸外国の廃棄物処理や循環利用の実態をもとに、POPs含有プラスチック廃棄物の適正管理に向けた国際的な分析技術基盤整備の方向性を検討する。

サブテーマ1	プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発及び妥当性評価
サブテーマリーダー/所属機関	松神 秀徳/(国研)国立環境研究所
目標	高分解能GC/MSなど最先端の分析機器に頼らず、臭素系難燃剤(PBDE、HBCD)および塩素化パラフィン(SCCP、MCCP、LCCP)を対象に、含有廃棄物のスクリーニングに実効性のある汎用機器を用いた簡易測定法を開発し、サブテーマ2に提供する。終局的には、国内公定法や国際規格への提案を目指す。

サブテーマ2	プラスチック廃棄物を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進
サブテーマリーダー/所属機関	高橋 厚/いであ株式会社
目標	各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物の標準試料を5種類程度調製し、国内外の大学・研究機関・民間企業の合計20機関程度を対象にPOPs含有量の国際相互検定を実施し、サブテーマ1で開発した手法の妥当性を評価する。

サブテーマ3	POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索
サブテーマリーダー/所属機関	梶原 夏子/(国研)国立環境研究所
目標	研究全体を統括する。諸外国の新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を調査するとともに、本課題で開発した検定方法の普及に努める。廃棄物関連施設がPOPs含有マイクロプラスチックの陸域発生源として寄与しているか明らかにする。

4. 研究開発内容

本研究の全体構成を図0.1に示す。上記の研究開発目的に従い、サブテーマ1～3において以下の研究開発を実施した。最終年度には国内向け報告会および国際セミナーを開催し、本課題を総括した。

サブテーマ1:プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発及び妥当性評価

プラスチック廃棄物中の臭素系難燃剤(POP-BFR:PBDE、HBCD)および塩素化パラフィンについて、汎用分析機器を用いた簡便な一斉分析法(簡易測定法)を開発した。POP-BFR測定にはガスクロマトグラフ/四重極型質量分析計(四重極GC/MS)およびガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器(GC/ECD)の測定条件を最適化した。市販のプラスチック認証標準物質の認証値と本簡易測定法による実測値を比較し、本簡易測定法の妥当性を評価した。新規POPs候補物質のデクロランプラスの同時測定法の検討も行った。塩素化パラフィンの測定には、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計(LC/MSMS)を用いた方法を開発した。模擬試料やプラスチック廃棄物、市販の塩化ビニル製品などを対象に本簡易測定法と従来の高分解能GC/MS法による結果を比較し、本測定法の妥当性および適用性を評価した。また、新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取法を検討するため、自動車破砕残さ(ASR)を3段階の粒径に分画し、確立した簡易測定法でPBDE濃度を測定した。

サブテーマ2：プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進

標準溶液や製品抽出液、POPs含有プラスチック製品を用いてPBDEおよびHBCD含有量の試験所間国際相互検定を計2回実施した（表2.2）。各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物として、使用済み家電由来プラスチック（テレビケース）、建築用断熱材（発泡ポリスチレンフォーム）、防炎加工布、ASRを検定試料に選定した。本相互検定では、各機関任意の分析法（以下、インハウス法という。）に加え、本課題サブテーマ1で開発したプラスチック廃棄物に特化した簡易測定法（以下、簡易測定法という。）による分析も併せて実施し、両結果の比較をもとに簡易測定法の妥当性を評価した。新型コロナウィルス感染拡大の影響により参加機関からの結果報告に大幅な遅延が認められたことから、検定試料を一年前倒しで配布することで当初計画通りの検定内容を実施した。プラスチック製品中の単一物質を必要十分な精度で簡易に測定できる方法の普及を目指し、実施した相互検定結果を英文レポートに取りまとめ、都度、参加者にフィードバックした。

サブテーマ3：POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索

国内外の新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用等の事例を収集するとともに、混合プラスチック破砕物や再資源化物、日用品・玩具等を対象に新規POPs（PBDEs）の含有実態を調査し、国内でとくに留意すべき廃棄物を抽出した。主にサーマルリサイクル（熱回収）されている小型家電・OA機器に由来する混合プラスチックについて、再資源化のポテンシャルを評価するため、破砕物の詳細な組成分析を実施するとともに、PBDE含有プラスチックの混入実態を調査した。総臭素濃度とPBDE濃度の関係から、新規POPs含有廃棄物の適正管理に関する国内運用基準設定の方向性を提案した。また、新規POPs含有マイクロプラスチックの陸域発生源として廃棄物処理施設が寄与しているか明らかにするため、国内の複数施設を対象にマイクロプラスチックおよびPBDEの環境流出の実態を調査した。新型コロナウィルス感染拡大の影響で海外渡航を伴うフィールド調査は全て断念し、現地カウンターパートに試料採取を依頼してPOPs含有プラスチックの循環利用に関する実態調査を進めた。

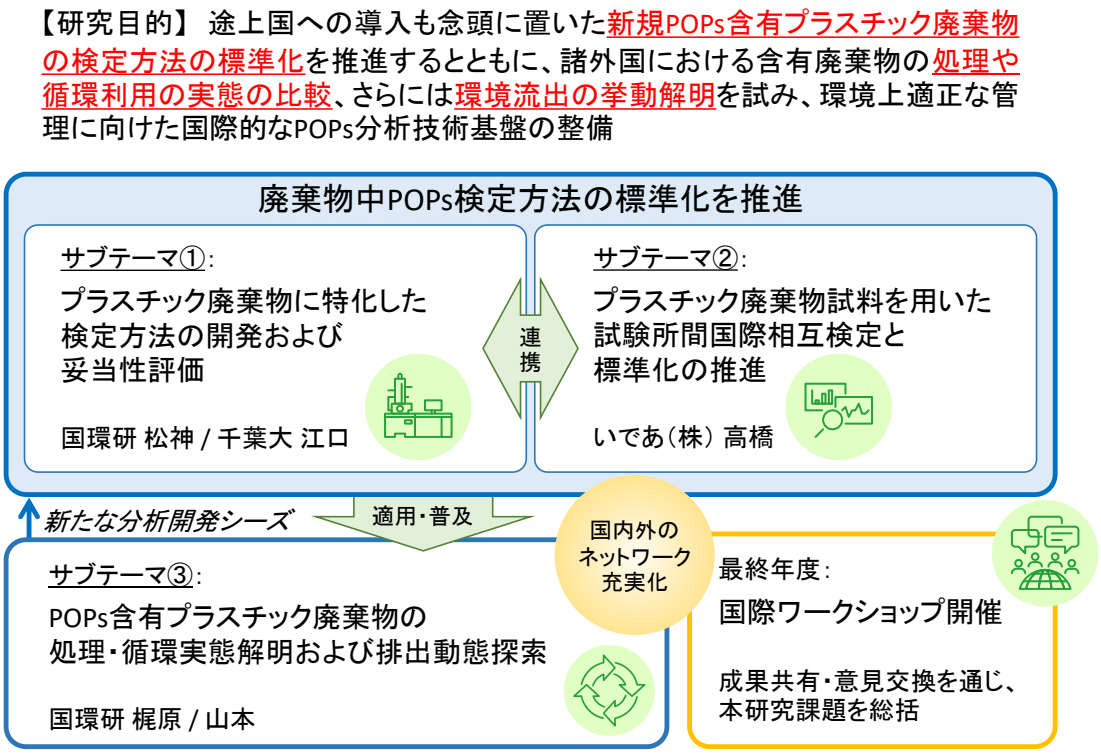

図0.1. 本研究の全体構成

5. 研究成果

5－1. 成果の概要

サブテーマ1:プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発及び妥当性評価

(1)プラスチック廃棄物に含まれるPBDEおよびHBCDの簡易測定法

四重極GC/MSおよびGC/ECD測定条件の最適化を行い、PBDEおよびHBCDの汎用機器測定法を開発した。本簡易測定法による四重極GC/MSおよびGC/ECDの設定条件を表1.2に示す。今回は、プラスチックに含まれるPBDEの主要異性体とHBCDの測定に特化したことで、環境分析に使用されてきた従来法と比べて測定時間を1/3程度まで短縮した。具体的には、より短い5 mのGCカラムを選択し、カラム恒温槽温度の昇温プログラムを最適化し、キャリアガスの流量を2倍以上に設定した結果、四重極GC/MS法、GC/ECD法ともに、6分以内でPBDE異性体およびHBCDを一斉に測定可能であった(図1.4)。

表1.2 本簡易測定法による四重極GC/MSおよびGC/ECDの設定条件

ガスクロマトグラフの設定条件（四重極GC/MS法およびGC/ECD法共通）	
試料注入方法	スプリットレス方式（1 min）
試料注入口温度	300 ℃
試料注入口ライナー/インサート	ウールなし
試料注入量	0.5 µL
カラム恒温槽温度（200ボルト仕様）	100 ℃（1 min）- 65 ℃ /min-175 ℃（0min）- 45 ℃/min - 300 ℃（0 min）- 35 ℃/min - 320 ℃（0.5 min）
カラム恒温槽温度（100ボルト仕様）	150 ℃（1 min）- 40 ℃ /min-200 ℃（0min）- 15 ℃/min - 320 ℃（1 min）
分離カラム	DB-5ht（5 m × 0.25 mm, 0.1 µm）(Agilent J&W)
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流速（200ボルト仕様）	2.2 mL/min （コンスタントフロー）
キャリアガス流速（100ボルト仕様）	1.87 mL/min （コンスタントフロー）

質量分析計の設定条件（四重極GC/MS法）	
イオン化法	電子イオン化法（EI法）
測定方法	選択イオンモニタリング方式（SIM）
インターフェース温度	300 ℃
イオン源温度	300 ℃
イオン化電圧	70 eV
モニターイオン	
TetraBDE (M+)	m/z 485.7
13C12-TetraBDE (M+)	m/z 497.7
PentaBDE (M+)	m/z 563.6
13C12-PentaBDE (M+)	m/z 575.6
HexaBDE ([M-2Br]+)	m/z 483.7
13C12-HexaBDE ([M-2Br]+)	m/z 495.7
HeptaBDE ([M-2Br]+)	m/z 561.6
13C12-HeptaBDE ([M-2Br]+)	m/z 573.6
OctaBDE ([M-2Br]+)	m/z 641.5
13C12-OctaBDE ([M-2Br]+)	m/z 653.5
NonaBDE ([M-2Br]+)	m/z 719.4
13C12-NonaBDE ([M-2Br]+)	m/z 731.4
DecaBDE ([M-2Br]+)	m/z 799.4
13C12-DecaBDE ([M-2Br]+)	m/z 811.4
HBCD ([M-Br]+)	m/z 560.8
13C12-HBCD ([M-Br]+)	m/z 572.8

電子捕獲型検出器の設定条件（GC/ECD法）	
検出器温度	330 ℃
メイクアップガス	窒素
メイクアップガス流速	20 mL/min

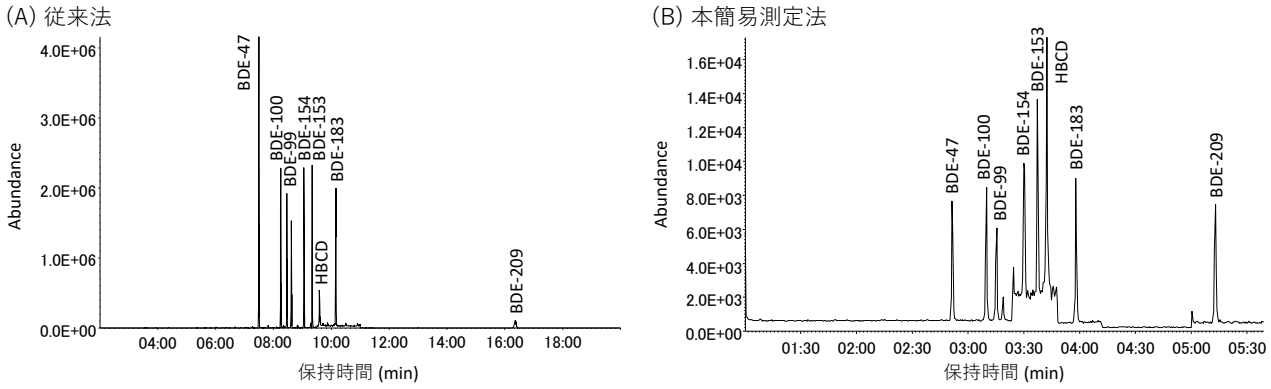

図1.4 従来法と本簡易測定法によるPBDEおよびHBCDのクロマトグラム

本簡易測定法を用いて7種の認証標準物質を測定したところ、認証値に対する変動係数（CV）が概ね20%以内と良好な結果が得られたことから、本簡易測定法は妥当であると考えられた。続いて、本簡易測定法のプラスチック廃棄物への適用性を確認するため、本法で各種廃棄物試料の測定を行い、高分解能GC/MSおよびLC/MSMSを用いた現行測定法の結果と比較した。その結果、四重極GC/MS法、GC/ECD法による実測値はいずれも、現行測定法よりも10～20%程度高い傾向がみられたものの、現行測定法による実測値と近似した結果が得られたことから、本簡易測定法はプラスチック廃棄物へ適用可能であると確認された。さらに、新規POPs候補物質のデクロランプラスについて追加で予備検討を実施したところ、PBDEおよびHBCDとの同時測定が可能であることも確認された。

(2) プラスチック廃棄物に含まれる塩素化パラフィンの簡易測定法

SCCP、MCCP、LCCPについて、LC/MSMSを用いた簡易測定法を開発した。本簡易測定法によるLC/MSMSの設定条件を表1.6に示す。塩素化パラフィンは機器測定上の課題が多く、その一つに「同族体間の干渉」が挙げられているが、今回、ニトリル基を化学結合した多孔質シリカを充填したCNカラムを使用することで同族体のピーク分離を達成し、同族体間の干渉を回避することに成功した。同族体間の干渉を回避するには超高分解能質量分析計が欠かせないと考えられていたが、LC/MSMSという汎用機器で達成されたことは、本研究課題の重要な成果である。次に、簡易測定法の妥当性とプラスチック廃棄物試料への適用性を評価した。模擬製剤と廃棄物試料を対象に本簡易測定で分析を行ったところ、高分解能GC/MS法による結果と有意な差は認められず、同族体間の干渉や廃棄物試料に含まれる夾雑物による干渉もなかったことから、本簡易測定法によりプラスチック廃棄物に含まれるSCCPおよびMCCPの測定が可能であることが確認された。国内外の試験研究機関との共同分析からも本簡易測定法の妥当性を確認した。本測定法を用い、塩化ビニル製品中の塩素化パラフィン含有実態を調査した結果、MCCP製剤中にもSCCPが不純物として含まれていることや、二次可塑剤として塩素化パラフィンが使用されていることを明らかにした。

(3) 新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取法の検討

検討用ASRの粒径別試料を化学分析に供したところ、全ての試料からデカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE、BDE-209）のみが検出され、その濃度の中央値と範囲は、粒径50 mm以上の画分①が39 mg/kg（1.9～490 mg/kg）、粒径5～50 mmの画分②が9.0 mg/kg（2.5～1700 mg/kg）、粒径5 mm以下の画分③が5.6 mg/kg（1.2～18 mg/kg）であった。粒径画分①～③に含まれるDecaBDE濃度の試料間のばらつきは、粒径5 mm以下の画分③で最も小さく（CV = 87%）、粒径50 mm以上の画分①と粒径5～50 mmの画分②で桁違いに大きかった。難燃繊維など、粒径が大きなDecaBDE含有部材破砕物の混入の程度が、試料間の濃度差に反映されていると考えられた。一方、粒径画分①～③に含まれるDecaBDEの濃度は、画分の粒径が小さいほど低い傾向がみられた。

各粒径画分の重量とDecaBDE濃度をもとに試料全体に含まれるDecaBDEの濃度を算出したところ、その中央値は、バーゼル条約「POPs含有廃棄物テクニカルガイドライン」の適正処理の対象とする濃度基準（LPC）の提案

値（POP-BDEsの合計値: 50、500、または1,000 mg/kg）の50 mg/kgを下回ったものの、試料全体のDecaBDE濃度の試料間のばらつきは桁違いに大きく、その変動係数は213%であった。ASRに含まれる新規POPsの濃度は、粒径が大きな含有部材破砕物と粒径が小さな不燃物の混入の程度が影響し、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分により桁違いにばらつくことが明らかとなった。以上の検討結果より、新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取の具体的な方策として、1ロットから粒径画分に偏りなく複数の試料を採取し、得られた測定結果に基づいて試料全体に含まれる新規POPsの濃度を評価することが考えられた。

表1.6 本簡易測定法によるLC/MSMSの設定条件

液体クロマトグラフの設定条件								
カラム			ZORBAX SB-CN (2.1x100 mm, 1.8 μm) (Agilent)					
カラム温度			40 ℃					
移動相A			5 mM 酢酸アンモニウム水溶液					
移動相B			5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液					
グラジエント (%B)			0 min (60%) - 5 min (73%) - 20 min (99%) - 22 min (99%) - 22.1 min					
移動相流速			0.4 mL/min					
注入量			5 μL					
質量分析計の設定条件								
イオン化法			エレクトロスプレーイオン化法 (ESI法)					
測定方法			多重反応モニタリング方式 (MRM)					
モニターイオン								
SCCP	C10Cl4	m/z 339>59	C11Cl4	m/z 353>59	C12Cl4	m/z 367>59	C13Cl4	m/z 381>59
	C10Cl5	m/z 373>59	C11Cl5	m/z 387>59	C12Cl5	m/z 401>59	C13Cl5	m/z 415>59
	C10Cl6	m/z 407>347	C11Cl6	m/z 421>361	C12Cl6	m/z 435>375	C13Cl6	m/z 449>389
	C10Cl7	m/z 441>381	C11Cl7	m/z 455>395	C12Cl7	m/z 469>409	C13Cl7	m/z 483>423
	C10Cl8	m/z 477>417	C11Cl8	m/z 491>431	C12Cl8	m/z 505>445	C13Cl8	m/z 519>459
	C10Cl9	未測定	C11Cl9	m/z 525>465	C12Cl9	m/z 539>479	C13Cl9	m/z 553>493
	C10Cl10	未測定	C11Cl10	未測定	C12Cl10	m/z 573>513	C13Cl10	m/z 587>527
MCCP	C14Cl4	m/z 395>59	C15Cl4	m/z 409>59	C16Cl4	m/z 423>59	C17Cl4	m/z 437>59
	C14Cl5	m/z 429>59	C15Cl5	m/z 443>59	C16Cl5	m/z 457>59	C17Cl5	m/z 471>59
	C14Cl6	m/z 463>59	C15Cl6	m/z 477>59	C16Cl6	m/z 491>59	C17Cl6	m/z 505>59
	C14Cl7	m/z 497>437	C15Cl7	m/z 511>451	C16Cl7	m/z 525>465	C17Cl7	m/z 539>479
	C14Cl8	m/z 533>473	C15Cl8	m/z 547>487	C16Cl8	m/z 561>501	C17Cl8	m/z 575>515
	C14Cl9	m/z 567>507	C15Cl9	m/z 581>521	C16Cl9	m/z 595>535	C17Cl9	m/z 609>549
	C14Cl10	m/z 601>541	C15Cl10	m/z 615>555	C16Cl10	m/z 629>569	C17Cl10	m/z 643>583
LCCP	C18Cl4	m/z 451>59	C19Cl4	m/z 465>59	C20Cl4	m/z 479>59		
	C18Cl5	m/z 485>59	C19Cl5	m/z 499>59	C20Cl5	m/z 513>59		
	C18Cl6	m/z 519>59	C19Cl6	m/z 533>59	C20Cl6	m/z 547>59		
	C18Cl7	m/z 553>493	C19Cl7	m/z 567>507	C20Cl7	m/z 581>521		
	C18Cl8	m/z 589>529	C19Cl8	m/z 603>543	C20Cl8	m/z 617>557		
	C18Cl9	m/z 623>563	C19Cl9	m/z 637>577	C20Cl9	m/z 651>591		
	C18Cl10	m/z 657>597	C19Cl10	m/z 671>611	C20Cl10	m/z 685>625		

サブテーマ2:プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進

相互検定の結果概要を表0.1に示す。第一回相互検定で実施した標準溶液の結果について、設定濃度と比較すると、簡易測定法で全体的に若干低めの傾向はあるものの、PBDEとHBCDのいずれも概ね±10%以内に収まっていた。測定値のばらつきを示す相対標準偏差（RSD）は、インハウス法では、PBDEで12～19%、HBCDは5.6～11%と良好な結果であった。一方、簡易測定法では、PBDEが11～68%、HBCDが29%であり、インハウス法よりばらつきが大きかった。簡易測定法に使用する測定機器によっては、今回配付した標準溶液の濃度では十分な感度が得られず、ばらつきが大きくなったものと考えられた。

プラスチック廃棄物製品の抽出液の検定結果は、インハウス法では、PBDEのRSDは同族体によってはばらつきが大きいものの、総濃度の9割以上を占めるDecaBDEのRSDは小さく、総PBDE濃度のばらつきも概ね許容範囲内（RSD < 20%）であった。インハウス法のHBCD濃度もばらつきが小さかった。同様に、簡易測定法でも、PBDE同族体ごとにRSDに大きな差が認められたものの、DecaBDEおよび総PBDE濃度のばらつきは許容範囲内であった。一方、HBCDは両濃度区でややばらつきが大きかった。その理由として、GC-MSによる測定ではHBCDはPBDEに比べて感度が低いため、測定値にばらつきが生じた可能性が考えられた。

表0.1 相互検定の結果概要

		インハウス法			簡易測定法		
		n	Average Concentration*	*RSD* (%)	*n*	Average Concentration*	*RSD* (%)
1st round							
No.1 : PBDE mix STD solution							
Congeners	TeBDEs	16	43	19	23	37	68
	PeBDEs	16	45	13	23	39	46
	HxBDEs	15	67	18	23	64	39
	HpBDEs	16	52	13	23	47	49
	OcBDEs	18	38	12	23	32	41
	NoBDEs	18	90	14	22	82	45
	DeBDE	26	49	14	27	52	11
No.2 : Extracts of PBDE containing plastic-Low							
Congeners	HxBDEs	10	0.40	20	12	0.50	16
	HpBDEs	12	2.5	21	16	2.7	20
	OcBDEs	14	2.0	16	13	1.8	57
	NoBDEs	14	4.1	73	13	5.1	62
	DeBDE	26	49	11	28	52	13
	PBDEs	26	54	15	28	57	15
No.3 : Extracts of PBDE containing plastic-High							
Congeners	HxBDEs	11	8.1	16	10	9.8	56
	HpBDEs	13	49	16	15	57	24
	OcBDEs	14	39	19	13	35	32
	NoBDEs	14	74	55	12	84	42
	DeBDE	27	990	15	27	970	13
	PBDEs	27	1100	14	27	1100	18
2nd round							
No.1 : Sample pieces of TV casing							
Congeners	OcBDEs	10	0.48	109	–	–	–
	NoBDEs	13	8.4	59	11	10	100
	DeBDE	22	110	20	21	110	18
	PBDEs	22	120	19	21	120	18
No.2 : Sample pieces of Textile							
Congeners	NoBDEs	12	2.3	48	10	2.8	119
	DeBDE	22	40	20	21	40	18
	PBDEs	22	43	20	21	41	14
No.5 : Extract of ASR							
Congeners	PeBDEs	10	0.87	54	–	–	–
	HpBDEs	10	0.95	52	–	–	–
	OcBDEs	10	1.7	138	–	–	–
	NoBDEs	12	19	75	11	26	129
	DeBDE	21	310	19	21	270	11
	PBDEs	21	320	24	21	280	16

		インハウス法			簡易測定法		
		n	Average Concentration*	*RSD* (%)	*n*	Average Concentration*	*RSD* (%)
1st round							
No.4 : HBCD mix STD solution							
	α-HBCD	13	50	6.2	–	–	–
	β-HBCD	13	50	5.6	–	–	–
	γ-HBCD	13	51	11	–	–	–
	HBCDs	21	150	7.0	22	130	29
No.5 : Extracts of HBCD containing plastic-Low							
	α-HBCD	14	53	10	–	–	–
	β-HBCD	14	11	6.0	–	–	–
	γ-HBCD	14	6.8	8.7	–	–	–
	HBCDs	22	73	7.9	23	63	23
No.6 : Extracts of HBCD containing plastic-High							
	α-HBCD	13	780	19	–	–	–
	β-HBCD	13	170	13	–	–	–
	γ-HBCD	13	110	11	–	–	–
	HBCDs	21	1100	11	21	1100	27
2nd round							
No.3 : Sample pieces of EPS							
	α-HBCD	12	0.74	11	–	–	–
	β-HBCD	12	0.45	23	–	–	–
	γ-HBCD	12	3.4	19	–	–	–
	HBCDs	21	4.9	15	20	4.3	28
No.4 : Sample pieces of XPS							
	α-HBCD	12	18	19	–	–	–
	β-HBCD	12	3.5	14	–	–	–
	γ-HBCD	12	2.6	13	–	–	–
	HBCDs	21	23	17	20	24	10
No.5 : Extract of ASR							
	α-HBCD	12	84	10	–	–	–
	β-HBCD	11	17	16	–	–	–
	γ-HBCD	11	13	13	–	–	–
	HBCDs	18	120	15	19	110	21

*) 1st round のNo.1とNo.4はng/mL, No.2, No.3, No.5, No.6はμg/mL
2nd roundのNo.1, No.2, No.3, No.4はmg/g, No.5はμg/mL

第二回相互検定で配布した製品の分析結果は、インハウス法では、PBDEのRSDは、試料No.1が19～109%、試料No.2が20～48%と全体にばらついているものの、全体の濃度の9割以上を占めるDecaBDEでは試料No.1、No.2ともに20%と良好であり、PBDEも試料No.1が19%、試料No.2が20%と良好な結果であった。また、インハウス法のHBCDでは、試料No.3が15～23%、試料No.4が13～19%と良好な結果であった。簡易測定法について、PBDEのRSDは試料No.1が18～100%、試料No.2が14～119%と全体にばらついているものの、DecaBDEでは試料No.1、No.2ともに18%、PBDEも試料No.1が18%、試料No.2が14%であり、インハウス法と比べるとばらつきは小さかった。一方、HBCDは試料No.3が28%、試料No.4が10%と、サンプルによりばらつきはあるものの、概ね良好な結果であった。次に、ASR抽出液（No. 5）の結果について、インハウス法のPBDEのRSDは、19～138%とばらついているものの、全体の濃度の9割以上を占めるDecaBDEでは19%、PBDEが24%と比較的良好な結果であった。インハウス法のHBCDでは、10～16%と良好な結果であった。次に、簡易測定法について、PBDEのRSDは11～129%とばらついているものの、DecaBDEでは11%、PBDEは16%であり、インハウス法と比べるとばらつきは小さかった。一方、HBCDは21%と、概ね良好な結果であった。

相互検定で測定対象としたPBDEの中のNonaBDEsについて、標準溶液を除く全ての検体でRSDが42～129%と非常にばらつきが大きかった。その理由として、同族体として定性・定量している異性体が参加機関により異なる可能性が考えられた。NonaBDEsは異性体名が判明している物質が2つあるが、モニターしている時間内にはもう一つ物質が存在しており、イオン強度比もPBDEのそれと一致する。そのため、参加機関によってはこの物質をNonaBDEsに含めて報告することがあるため、その加除により報告値がばらついた可能性が考えられた。ただし、PBDE含有廃棄物に関するバーゼル条約LPCの判定は、Tetra～HeptaBDEsおよびDecaBDEの合算値をPBDE総量として評価するため、分析機関によりNonaBDEsの定量対象物質が異なることは問題とならず、また、ほとん

どの廃棄物はPBDEの大半をDecaBDEが占めるため、影響は軽微と考えられる。

簡易測定法の妥当性を評価するため、PBDEにおけるインハウス法と簡易測定法のRSDを比較した。その結果、簡易測定法では第1回、第2回のいずれもHexaBDEs、OctaBDEsおよびNonaBDEsでRSDが30%以上と高めの値であったのに対し、DecaBDEとPBDEsについてはいずれの相互検定とも20%以下と良好であり、インハウス法と同程度であった。次に、HBCDにおけるインハウス法と簡易測定法のRSDを比較した。第一回相互検定の簡易測定法では、RSDが25%程度とインハウス法と比べて若干高めの値であった。2回目実施時の簡易測定法の結果は試料によりばらつきはあるものの20%前後とやや改善がみられ、インハウス法と同程度であった。以上の結果から、PBDEおよびHBCDのいずれについても簡易測定法における分析法の妥当性が確認できたとともに、国内外の機関に多数参加いただいたことで標準化の推進および信頼性を検証することができたと考えている。

相互検定の参加機関について、どのような測定機器を用いて分析を実施したか確認を行ったところ、PBDEのインハウス法はGC-HRMSを用いて測定する機関が多く、HBCDはLC-MS/MSを採用する機関が多いことが分かった。一方、簡易測定法でGC-ECDを採用したのは1～3機関であり、大半は四重極のGC-MSを採用していた。そこで簡易測定法の測定機器による違いについて、GC-MSとGC-ECDそれぞれで測定した結果の比較を行ったところ、一回目相互検定のHBCDのNo.6高濃度抽出液と、二回目相互検定のDecaBDEのNo.5 ASR抽出液について、GC-ECDでやや高めに報告された。いずれも報告件数が少ないため検証は難しいが、ECDを使用した一部の分析機関からGC内での脱臭素化が確認されたという報告があり、また、GC-ECDでは内標準物質による値の補正ができないため、使用する際は注意が必要と考えられた。

最後に、相互検定参加者に検定結果をフィードバックするため、本研究期間の最終年度である令和3年9月28日に「新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会」をオンラインで開催した。報告会では本テーマで実施した相互検定の内容のほか、サブテーマ1で実施した塩素化パラフィンに関する内容も併せて実施し、好評を得た。

サブテーマ3：POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索

(1) 新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理に係る事例収集

公開情報をもとに7カ国における新規POPs含有廃棄物の処理状況を調査したところ、廃棄物中含有量の規制値が明示されていたのはイギリスおよびフィンランドの欧州POP規則およびその関連ガイドラインのみであった。廃棄物中含有量の規制値として欧州POP規則では、PBDE: 1,000 mg/kg、HBCD: 1,000 mg/kg、SCCP: 10,000 mg/kgと定められていた。PBDEについては500 mg/kgへの低減を目指し、現在欧州内でPOP規則の改正に関するレビューが行われている。フィンランドではPOPs含有廃棄物のガイドラインが2016年に発行されており、廃棄物処理・再資源化工程のどの時点でLPCを適用するか選択肢を示すとともに、POP-BFR含有プラスチックの判別に臭素濃度750 mg/kgを適用するなど、実務者が利用しやすい具体的な内容が記載されていた。アメリカ、カナダ、韓国は、廃棄物行政は整備されているものの、新規POPs含有廃棄物に対する特別な法規制はみられず、他の先進国と同様に分別回収された家電廃棄物、ASR、廃プラスチックの処理を途上国への輸出に依存している実態があった。インドおよびケニアでは、現実と法制度の乖離が大きく、焼却炉等の中間処理やリサイクル施設が圧倒的に不足し、処理技術もほとんど存在しないため、使用済みの家電や自動車、建築解体廃棄物は、一般ごみと分別されることなく大半が未処理のままオープンダンピングされている状況が明らかとなった。

(2) 混合プラスチックおよび再資源化物

近年、日本国内で採取された混合プラスチック破砕物および再資源化物に含まれる臭素およびPBDEの濃度の関係を図3.1に示す。国内で今後発生する廃棄物のうち、PBDE濃度が1,000 mg/kgを超過する可能性がある混合プラスチックはブラウン管式テレビケース破砕物が主と考えられることから、家電リサイクル施設で回収される当該使用済み製品を国際資源循環のループに入る前に国内で分別を徹底して焼却処分することが重要と考えられた。国際的には規制値を500 mg/kgへと低減する検討もなされているが、PBDE濃度が500～1,000 mg/kgの範囲に該当する可能性のある一部の混合プラスチックを選別・除去するには多大な労力および費用を伴うことから、当面はPBDE含有廃棄物として処理対象とする管理基準を1,000 mg/kgに設定し、それ以外は、再生プラスチック

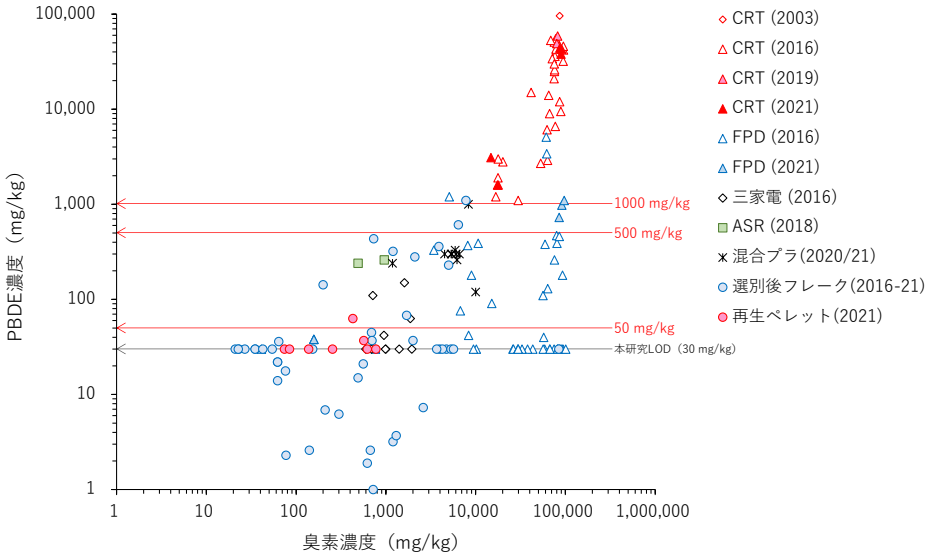

図3.1. 国内で採取した混合プラスチックや再資源化物から検出された臭素およびPBDE濃度（mg/kg）の関係
本研究結果に既報の結果を加えて作図。括弧内は採取年。CRT：ブラウン管式テレビケース、FPD：薄型テレビケース。

資源としての有効活用が促進されることが望ましいと考えられた。

小型家電・OA機器プラスチック破砕物の組成や総臭素濃度を測定した結果、>20 mm画分の硬質プラスチックの8～9割程度が明らかにBFRフリーのプラスチックであったことから、再資源化ポテンシャルは高いと考えられる。臭素濃度が%オーダー以上のBFR含有プラスチックは全体の5～10%程度であったが、PBDE含有ありと簡易判定されたものは全体のわずか0.3%に過ぎず、薄型テレビケースなどと同様に、高臭素含有プラスチックの大半はPBDE以外の未規制BFRを添加したものであることが明らかとなった。本調査結果より、小型家電・OA機器プラスチック破砕物中の臭素濃度は4,500～6,600 mg/kg、PBDE濃度は300 mg/kgと推定され、総臭素濃度に占めるPBDE由来の臭素の寄与はわずか5%程度であった。以上のことから、総臭素濃度が高いことは必ずしもPBDEが高濃度であることは相関しないことがわかったため、排出される廃棄物の種類やプロセスによっては総臭素濃度に関わらず、含有濃度実態を踏まえた再資源化促進の体制構築を考えていくことが可能と思われる。逆に、特定の化学物質を定量することなしに総臭素濃度等の代替指標で再資源化の可否を判定することは、未規制BFR含有プラスチックを必要以上に除去することにつながるおそれがあることに留意が必要である。

一方で、過去に排出されたPBDE含有プラスチック廃棄物の循環利用の実態を把握するため、玩具や日用雑貨を対象にPBDE濃度を定量した結果、ハンガーや玩具類、子供用アクセサリー、ヘアクリップなどからPBDE（主にBDE 209）が53～10,000 mg/kgの範囲で検出された。最高濃度は香港で入手した衣料用ハンガーから検出された。これまでに得られた製品中PBDE濃度は最大で1%程度であったことから、難燃目的での意図的添加とは考えにくく、使用済み家電製品の筐体（テレビケース等）等に由来するPBDEが資源循環過程で新たな製品に非意図的に混入していることが示された。玩具や日用雑貨などヒトに接触する機会が多く、本来は難燃性を必要としない幅広い製品に対してPBDE含有プラスチックが循環利用されている状況がうかがえた。現在、バーゼル条約では、総PBDE濃度のLPCとして50 mg/kg、500 mg/kg、1,000 mg/kgの三つの値が提案されているが、いまだ国際的な合意を得るには至っていない。循環資源に含まれるPBDE含有プラスチックを再資源化のループから排除するためには、管理基準値の設定などの規制強化とともに、本課題サブテーマ1で取り組んだような簡易測定法の普及が必須と考えられる。早急にPBDE含有廃棄物として処理対象とする国内運用基準を設定し、ブラウン管式テレビケースのような明らかに高濃度の製品の確実な処分を最優先することが望ましいと考えられた。

（3） 微細化したPOPs含有プラスチック廃棄物の排出動態

最終処分場7施設で採取した試料中のマイクロプラスチック測定結果を図3.9に示す。水試料からは試料6 L当たり1～3個、汚泥からは施設Bで86個、施設Eで18個のマイクロプラスチックが検出された。これら2施設では浸出水からも検出されており、浸出水処理過程で汚泥に移行したものと考えられた。施設Bの汚泥からPSが検出され

たため粒子中の臭素の有無を調べた結果、BFR含有プラスチックではないことを確認した。また、マイクロプラスチックが最も多く検出された施設Bにおいて再調査を行ったところ、浸出水試料から5個、汚泥試料から29個と、本調査では比較的多くのマイクロプラスチックが検出され、その排出は一過性のものではないと推察された。さらに、施設Gにおいて採水量を大幅に増やして再調査した結果、PE粒子が2～3個検出されたが、低値であることに変わりはなかった。以上の結果より、国内の管理型処分場から排出されるマイクロプラスチックの検出頻度や個数は、廃プラスチック類を受け入れている施設であっても低いことが明らかとなった。微細化したPOPs含有プラスチックの排出も認められず、管理型最終処分場の排出源としての寄与は小さいことが推察された。

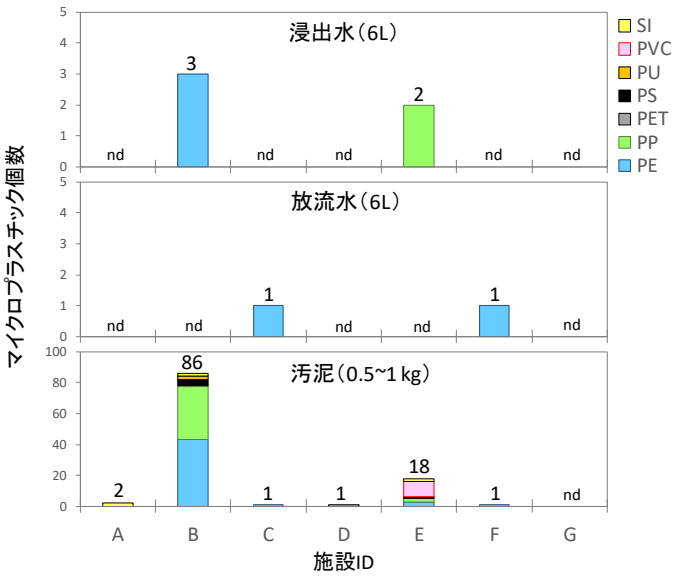

図3.9　産業廃棄物最終処分場試料から検出されたマイクロプラスチック個数および種類

廃棄物再資源化施設2施設からのマイクロプラスチック排出状況を表3.3に示す。大気試料中のマイクロプラスチック個数濃度は、敷地境界では0.0028～0.10個/m^3、破砕機付近では0.078～14個/m^3と破砕機付近でおよそ1桁高く、微細化したプラスチックが破砕機から飛散していることが示唆された。プラスチックのフラックスは3.3～15個/m^2/日、マイクロプラスチックのフラックスは13～210個/m^2/日であった。マイクロプラスチックの種類別組成比については、敷地境界の大気試料ではほとんどがPETであったが、破砕機付近ではPPやPUも検出された。降下物試料では多くの材質のマイクロプラスチックが検出された。PETが比較的多く、次いでPEやPU、PPが多く検出された。繊維と破片の組成比については、大気試料ではほとんどが繊維であったが、降下物試料では繊維と破片の組成比に大きな偏りはなかった。サイズ分布については、破砕機付近では長径が5 mmを超えるプラスチックが多く検出されたが、降下物試料では長径が0.8 mm程度のマイクロプラスチックの個数が多かった。今回の調査結果を既往報告例と比較すると、敷地境界でのマイクロプラスチック濃度は2010年代中頃のパリ都市域の濃度と同程度かやや高く、近年の中国都市域の濃度より低濃度であった。また、フラックスは先進国都市域と同程度であった。このことから、廃棄物処理・再資源化過程、特に破砕工程によるマイクロプラスチックの作業環境大気中への放出はあるものの、周辺環境大気中のマイクロプラスチック濃度やフラックスを顕著に上昇させているとは考えづらく、陸域排出源としての寄与はそれほど多くないと考えられた。

PBDEの排出状況調査結果を表3.5に示す。大気試料中PBDE濃度は敷地境界では0.042～10 ng/m^3、破砕機付近では5.5～660 ng/m^3と破砕機付近で1～2桁高濃度であり、破砕機がPBDEの発生源であることが示唆された。PBDEのフラックスは49～49,000 ng/m^2/日であった。検出されたPBDEのほとんどは10臭素体であった。今回の調査結果を既往報告例と比較すると、破砕機付近での濃度は家電リサイクル工場やE-wasteリサイクル工場と同程度か若干高かった。敷地境界での濃度は家電リサイクル工場と同程度、2000年頃の日本国内の一般環境大気よりおよそ2桁高かった。また敷地境界でのフラックスは、2000年頃の日本国内のフラックスよりおよそ1桁高かった。このことから、今回調査した施設のPBDE排出源としての寄与は、家電やE-wasteのリサイクル工場と同程度であると考えられた。

表3.3 廃棄物再資源化施設からのマイクロプラスチックの排出状況調査結果

調査時期	試料	施設	採取地点	個数濃度（個/m^3）			フラックス（個/m^2/日）		
				P	MP	微小MP	P	MP	微小MP
2021年1～2月	大気	A	敷地境界－東側	0	0.0056	6.9	－	－	－
			敷地境界－北側	0	0.014	28	－	－	－
		B	敷地境界－南側	0	0.0028	72	－	－	－
			敷地境界－北西側	0	0.0083	31	－	－	－
		A	破砕機付近	0.078	0.078	890	－	－	－
		B	破砕機付近	0.13	0.14	1,200	－	－	－
	降下物	A	敷地境界－東側	－	－	－	3.3	13	8,300
			敷地境界－北側	－	－	－	13	210	23,000
		B	敷地境界－南側	－	－	－	11	110	57,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	15	57	57,000
2021年11～12月	大気	B	敷地境界－南側	0	0.015	15	－	－	－
			敷地境界－北西側	0	0.025	11	－	－	－
			破砕機付近	0	14	960	－	－	－
	降下物		敷地境界－南側	－	－	－	14	520	96,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	18	210	28,000
2022年1～2月	大気		敷地境界－南側	0.013	0.10	28	－	－	－
			敷地境界－北西側	0.0014	0.033	20	－	－	－
			破砕機付近	0.89	12	2,100	－	－	－
	降下物		敷地境界－南側	－	－	－	21	380	150,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	52	420	100,000

表3.5 廃棄物再資源化施設からのPBDEの排出状況調査結果

調査時期	試料	施設	採取地点	PBDE	単位
2021年1～2月	大気	A	敷地境界－東側	0.042	ng/m^3
			敷地境界－北側	0.18	
		B	敷地境界－南側	1.2	
			敷地境界－北西側	3.1	
		A	破砕機付近	5.5	
		B	破砕機付近	440	
	降下物	A	敷地境界－東側	49	ng/m^2/日
			敷地境界－北側	360	
		B	敷地境界－南側	8,000	
			敷地境界－北西側	9,900	
2021年11～12月	大気	B	敷地境界－南側	3.0	ng/m^3
			敷地境界－北西側	2.6	
			破砕機付近	460	
	降下物		敷地境界－南側	1,200	ng/m^2/日
			敷地境界－北西側	1,300	
2022年1～2月	大気		敷地境界－南側	10	ng/m^3
			敷地境界－北西側	3.0	
			破砕機付近	660	
	降下物		敷地境界－南側	49,000	ng/m^2/日
			敷地境界－北西側	18,000	

5－2. 環境政策等への貢献

＜行政等が既に活用した成果＞

とくに記載すべき事項はない。

＜行政等が活用することが見込まれる成果＞

本研究で得られた製品や循環資源、廃棄物中POPs実測データ、ならびにPBDE分解実証試験の結果は、資源循環の阻害要因の一つであるPOPsについて科学的知見を提供するもので、環境省において現在行われているPOP-BFR含有廃棄物の適正処理に係る検討や、直近のLPCの国際交渉におけるエビデンスデータとして活用できる。また、POPs含有量がLPCを超える廃棄物を特別管理産業廃棄物もしくはPOPs含有産業廃棄物へ指定する可能性が議論されていることから、POPs含有廃棄物の検定方法について国内制度で公定法等が必要になった際に、本研究課題で確立した簡易測定法は即活用可能である。これらの成果は、バーゼル条約「POPs含有廃棄物テクニカルガイドライン」策定に日本からの科学的知見としてインプットされる見込みである。また、POPs含有廃棄物の管理を必要十分なレベルで実施しつつ、プラスチック循環を最大化するオプションを提示することで、プラスチック資源循環促進法に基づく製品プラスチック一括回収・再商品化といった徹底的な資源循環の達成を含む国内のプラスチック資源循環の強化・促進に貢献することが見込まれる。使用済みプラスチックの資源循環に伴う化学物質管理は国際的に取り組むべき重要課題の一つであり、今後、本研究課題で確立した簡易測定法が途上国等へ導入され、自国内でPOPs含有実態把握が進むことが期待されるなど、ストックホルム条約やバーゼル条約への対応が立ち遅れた国への国際展開・貢献も見込まれる。試験所間国際相互検定や国際セミナーを通じ、POPs研究者や廃棄物政策担当者を含めた国内および国際ネットワークの充実化を図ることができたため、国内の環境分析技術分野や資源循環関連産業の活発化、途上国等への技術移転につながる可能性がある。

5－3. 研究目標の達成状況

本研究における目標の達成状況は、全体として「目標を上回る成果をあげた」と考えている。以下に具体的な目標達成状況をまとめる。

サブテーマ	設定目標	達成状況	エビデンス
サブテーマ1	高分解能GC/MSなど最先端の分析機器に頼らず、臭素系難燃剤（PBDE、HBCD）および塩素化パラフィン（SCCP、MCCP、LCCP）を対象に、含有廃棄物のスクリーニングに実効性のある汎用機器を用いた簡易測定法を開発し、サブテーマ2に提供する。終局的には、国内公定法や国際規格への提案を目指す。	目標を上回る成果が得られた。 新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法について、省溶媒・省資材処理と汎用機器分析による簡易測定法を確立した。また、試験所間国際相互検定を通じて測定結果の妥当性とプラスチック廃棄物への適用性が確認され、国内公定法や国際規格への提案を念頭においた準備ができた。	臭素系難燃剤および塩素化パラフィンの各簡易測定法を論文化（主要論文:1、2）、製品含有実態調査を論文化（主要論文:3）
サブテーマ2	各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物の標準試料を5種類程度調製し、国内外の大学・研究機関・民間企業の合計20機関程度を対象にPOPs含有量の国際相互検定を実施し、サブテーマ1で開発した手法の妥当性を評価する。	目標を上回る成果が得られた。 国内20機関および海外12機関の計32機関を対象に臭素系難燃剤（PBDEおよびHBCD）含有量の国際相互検定を2回実施し（計11試料を配付）、サブテーマ1で開発した方法の妥当性を確認した。結果を取りまとめた英文レポートを参加機関に配付するとともに、成果報告会を開催した。	英文レポート2本、成果報告会の開催

サブテーマ3	研究全体を統括する。諸外国の新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を調査するとともに、本課題で開発した検定方法の普及に努める。廃棄物関連施設がPOPs含有マイクロプラスチックの陸域発生源として寄与しているか明らかにする。	目標通りの成果が得られた。 混合プラスチックや再資源化物、再製品などを対象にPBDE含有廃棄物の循環利用の実態を明らかにした。本課題の成果の普及に努め、海外研究者・国際機関との連携を強化した。廃棄物関連試料を対象としたマイクロプラスチック測定フローを整え、関連施設からの排出実態を把握した。	製品への混入実態に関する国際共同研究を論文化（主要論文:5）、焼却によるPBDE分解を実証（主要論文:4）、国際セミナーの開催、条約事務局へ成果インプット

6. 研究成果の発表状況

6－1. 査読付き論文

＜件数＞

5件

＜主な査読付き論文＞

1) Matsukami H., Takemori H., Takasuga T., Kuramochi H., Kajiwara N. (2020) Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. *Chemosphere*, 244, 125531 (IF: 7.086)
2) Eguchi A., Matsukami H., Takahashi A., Kajiwara N. (2021) Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in plastic waste by short-column gas-chromatography-quadrupole mass spectrometry and electron capture detector. *Chemosphere*, 277, 130301 (IF: 7.086)
3) McGrath T.J., Poma G., Matsukami H., Malarvannan G., Kajiwara N., Covaci A. (2021) Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Polyvinylchloride and Rubber Consumer Products and Toys Purchased on the Belgian Market. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (3), 1069 (IF: 3.390)
4) Kajiwara N., Noma Y., Tamiya M., Teranishi T., Kato Y., Ito Y., Sakai S. (2021) Destruction of decabromodiphenyl ether during incineration of plastic television housing waste at commercial-scale industrial waste incineration plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105172 (IF: 5.909)
5) Kajiwara N., Matsukami H., Malarvannan G., Chakraborty P., Covaci A., Takigami H. (2022) Recycling plastics containing decabromodiphenyl ether into new consumer products including children's toys purchased in Japan and seventeen other countries. *Chemosphere*, 289, 133179 (IF: 7.086)

6－2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6－3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	5件
口頭発表（学会等）	24件
「国民との科学・技術対話」の実施	18件
マスコミ等への公表・報道等	1件
本研究に関連する受賞	0件

7. 国際共同研究等の状況

ベルギー・アントワープ大学のAdrian Covaci教授の研究グループと製品や循環資源等を対象に新規POPsを含む幅広いプラスチック添加剤に関する共同研究を実施しており、本課題の主要な成果である製品中のPBDEおよびSCCPの含有実態調査については、共著論文を執筆した(主要論文3、5)。双方に研究者を派遣して分析技術を習得し合うなど、長期的に共同研究を継続する体制にある。また、イギリス・バーミンガム大学のStuart Harrad教授やオランダ・自由大学のJacob de Boer教授といったPOPs等プラスチック添加剤の分析や含有実態、影響などの研究を国際的にリードしている研究グループとも人的交流を含めて継続的な連携体制にあり、本課題最終年度に実施した国際セミナーにも講演者を招聘するなど、POPs含有廃棄物への各国の取り組みについて情報交換している。

インドのプラスチック再資源化施設等の調査は、インド・SRM Institute of Science and Technology大学のParomita Chakraborty准教授の多大なる支援を得て実現した。インド国内で再生ペレットから最終製品まで特定された貴重な試料などを分析し、共著論文を執筆した(主要論文5)。本課題で実施した国際セミナーでも講演いただき、引き続き共同研究を継続中である。

また、新型コロナウィルス感染拡大の影響により、国内研究者が海外に渡航して現地調査を実施することが難しい状況が続いたが、ブラジル・リオデジャネイロ連邦大学で博士号を取得したYago Guida氏は、南米の新規POPs排出インベントリ整備や製品ライフサイクル調査に関与してきた経験を活かし、南米複数カ国でプラスチック再資源化に関連する試料を採取するなど、本研究課題の効率的な遂行に寄与した。厳しい移動制限等が続く中、施設訪問や試料入手・発送が大幅に遅れるなど、当初計画通りに進まない点もあったが、サブテーマ3の実施に大きく貢献し、共同研究が加速した。

8. 研究者略歴

研究代表者

梶原　夏子

愛媛大学大学院連合農学研究科卒業、博士（学術）、現在、国立環境研究所　資源循環領域　試験評価・適正管理室　主幹研究員

研究分担者

1) 松神　秀徳

東京大学大学院新領域創成科学研究科修了、博士（環境学）、現在、国立環境研究所 資源循環領域 主任研究員

2) 江口　哲史

愛媛大学大学院理工学研究科修了、博士（理学）、現在、千葉大学予防医学センター　講師

3) 高橋　厚

愛媛大学院農学研究科修士課程卒業、修士（環境化学）、現在、いであ株式会社 環境創造研究所 化学部門　環境化学部 グループ長

4) 山本　貴士

名古屋大学理学部卒業、博士（環境科学）、現在、国立環境研究所　資源循環領域　試験評価・適正管理室　主幹研究員

II. 成果の詳細

II－1 プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発及び妥当性評価

国立研究開発法人国立環境研究所
資源循環領域 試験評価・適正管理室　　松神秀徳
千葉大学 予防医学センター　　江口哲史

［要旨］
サブテーマ1では、臭素系難燃剤（BFR）のポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）およびヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）、可塑剤等として使用される短鎖塩素化パラフィン（SCCP）とその関連物質の中鎖および長鎖塩素化パラフィン（MCCPおよびLCCP）を含有するプラスチック廃棄物の判定のための簡易測定法を確立した。本簡易測定法は、省溶媒・省資材な試料前処理を行い汎用機器で測定することで、現行のPBDE、HBCD、塩素化パラフィンの環境分析法と比べて初期投資もランニングコストも大幅に削減された。また、サブテーマ2と連携して実施した試験所間国際相互検定で測定結果の妥当性とプラスチック廃棄物への適用性が確認され、国内公定法や国際規格への提案を念頭に置いた準備ができた。さらに、新規POPs候補物質のデクロランプラスについて追加で予備検討を実施し、PBDEおよびHBCDとの同時測定が可能であることも確認された。本簡易測定法は、途上国を含め、これから新規POPs含有プラスチック廃棄物に関する実態把握が必要な試験研究機関に速やかに導入されやすい簡易測定法と考えられた。また、自動車破砕残さ（ASR）に含まれるPBDEを事例として、新規POPs含有プラスチック廃棄物検定のための試料採取法を検討したところ、ASRに含まれるPBDEの濃度は、粒径が大きな含有部材破砕物と粒径が小さな不燃物の混入の程度が影響し、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分により桁違いにばらつくことが明らかとなった。以上の検討結果より、新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取の具体的な方策として、1ロットから粒径画分に偏りなく複数の試料を採取し、得られた測定結果に基づいて試料全体に含まれる新規POPsの濃度を評価することが考えられた。

1. 研究開発目的

POPs含有廃棄物はバーゼル条約の下で作成されるテクニカルガイドラインに則って処理されるが、新規POPsについては、ガイドラインの土台となる適正管理の対象とする濃度基準（LPC）に対して、国際的にコンセンサスの得られた検定方法は確立されていない。新規POPsのうち、臭素系難燃剤（BFR）であるポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）およびヘキサブロモシクロドデカン（HBCD）、可塑剤等として使用される短鎖塩素化パラフィン（SCCP）については、プラスチック廃棄物に関する実態把握に基づくLPCの策定とその検定方法の確立は喫緊の課題となっている。さらに、検定方法の確立においては、分析評価の基盤が脆弱な途上国の実情を念頭においた簡易測定法の整備が重要な課題となっている。そこでサブテーマ1では、新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法について、途上国への導入を念頭においた省溶媒・省資材処理と、高分解能GC/MSや高分解能LC/MSに頼らない汎用機器測定による簡易測定法を開発する。サブテーマ2とも連携して本簡易測定法による実測データを集め、本簡易測定法の妥当性を評価し、新規POPs含有プラスチック廃棄物のスクリーニングに実効性のある検定方法として提案することを目的とする。

自動車破砕残さ（ASR）は、PBDEを含有するウレタンフォームや合成繊維などの混入によりPOPs含有廃棄物に該当する可能性があるものの、ウレタンフォームや合成繊維、電線類や基板類、ガラス等、様々な種類と粒径の部材破砕物からなる混合廃棄物であるため、その代表試料の採取に課題がある。これまでPBDEに関する実態把握を目的とした化学分析が行われているものの、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分に含まれるPBDEの実態は未解明であり、ASRに含まれるPBDEに関する実態把握は喫緊の課題となっている。そこでサブテーマ1では、新規POPs含有プラスチック廃棄物検定のための試料採取法について、ASRに含まれるPBDEを事例に検討する。サブテーマ3とも連携して廃棄物処理施設でASRを採取し、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分に含まれるPBDEの濃度のばらつきを明らかにし、新規POPs含有プラスチック廃棄物の試料採取法に係る

基礎的知見を得ることを目的とする。

2. 研究目標

高分解能GC/MSなど最先端の分析機器に頼らず、臭素系難燃剤（PBDE、HBCD）および塩素化パラフィン（SCCP、MCCP、LCCP）を対象に、含有廃棄物のスクリーニングに実効性のある汎用機器を用いた簡易測定法を開発し、サブテーマ2に提供する。終局的には、国内公定法や国際規格への提案を目指す。

3. 研究開発内容

3.1 新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法の開発

3.1.1 プラスチック廃棄物に含まれるPBDEおよびHBCDの簡易測定法の開発

PBDE同族体のうちストックホルム条約の対象となっている4～7臭素化BDE、デカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE、BDE-209）およびHBCDについて、従来の先端計測機器を用いる精密測定法ではなく、一般的な化学系の実験室で大抵設置されているガスクロマトグラフ/四重極型質量分析計（四重極GC/MS、日本電子社製JMS-Q1500GC）およびガスクロマトグラフ/電子捕獲型検出器（GC/ECD、Agilent Technologies社製6890 GC/ECD）の最適化を行った。また、先行研究[1,2)]を参考に、PBDE含有が確認されたHIPS試料、HBCD含有が確認されたXPSおよびEPS試料を用い、ジクロロメタン（DCM）、テトラヒドロフラン（THF）、トルエンによる超音波抽出法の検討を行った。

次に、BFR含有プラスチック認証標準物質（Institute for Reference Materials and Measurements製ERM-EC590およびERM-EC591、日本分析化学会製JSAC 0641およびJSAC 0642、産業技術総合研究所製NMIJ CRM 8108-bおよびNMIJ CRM 8110-a、Korea Research Institute of Standards and Science製113-03-009）について、認証値と本簡易測定法による実測値を比較し、本簡易測定法の妥当性を評価した。また、過年度施設調査を基に廃棄物処理・資源化施設から採取したプラスチック廃棄物［ブラウン管式テレビ筐体から採取したPBDE含有耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、自動車内装材用PBDE含有難燃繊維、建築用断熱材であるHBCD含有押出法およびビーズ法ポリスチレンフォーム（XPSおよびEPS）、廃棄物固形燃料（RPF）、自動車シュレッダーダスト（ASR）、廃プリント基板破砕物（P-CB）］について、高分解能GC/MS法およびLC/MSMS法による現行測定法と本簡易測定法による実測値を比較し、本簡易測定法のプラスチック廃棄物への適用性を評価した。

最後に、新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法の今後の展開を見据え、新規POPs候補物質のデクロランプラスの同時測定法の検討を行った。デクロランプラスは、syn-異性体およびanti-異性体からなる物質である（図1.1）。デクロランプラスについては、残留性、濃縮性、長距離移動性及び毒性等の検討結果をもとに、現在、リスクプロファイル案が審議されており、今後更なる情報収集をもとに議論が継続されている。デクロランプラスの用途のひとつに難燃剤が挙げられることから、本簡易測定法によるPBDEおよびHBCDとの同時測定は、新規POPs含有プラスチック廃棄物の判定のために有用であると推察されることから、本研究課題において追加で予備検討を行った。

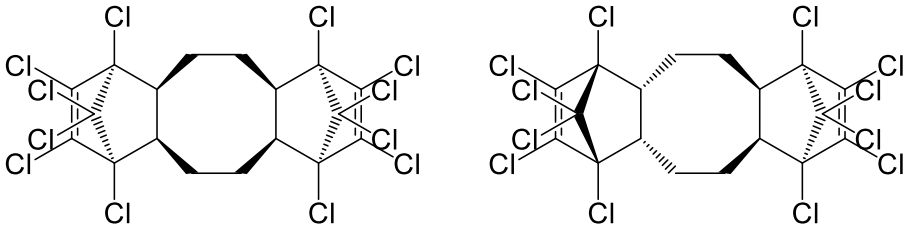

図1.1. デクロランプラスの分子構造（A: syn-異性体、B: anti-異性体）

3.1.2 プラスチック廃棄物に含まれる塩素化パラフィンの簡易測定法の開発

SCCP、MCCP、LCCPについては、工業用製剤や環境試料からの検出事例[3)]をもとに、4～8塩素化デカン（C10-CP）、4～9塩素化ウンデカン（C11-CP）、4～10塩素化ドデカン（C12-CP）、4～10塩素化トリデカン（C13-CP）、4～10塩素化テトラデカン（C14-CP）、4～9塩素化ペンタデカン（C15-CP）、4～10塩素化ヘキサデカン（C16-CP）、4～10塩素化ヘプタデカン（C17-CP）、4～10塩素化オクタデカン（C18-CP）4～10塩素化ノナデカン（C19-CP）4～10塩素化エイコサン（C20-CP）について、液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計（LC/MSMS、Waters社製ACQUITY UPLC H-Class/Xevo TQ-S micro）の最適化を行った。また、塩素化パラフィン含有が確認された軟質塩化ビニル樹脂（PVC）4試料について、THFおよびトルエンによる超音波抽出法の検討を行った。

次に、本簡易測定法の妥当性とプラスチック廃棄物への適用性を評価した。第一に、市販の塩素化パラフィン標準液を自家調合した模擬製剤9試料（表1.1）を対象に本簡易測定を行い、SCCPとMCCPの分離を評価した。第二に、過年度施設調査を基に廃棄物処理・資源化施設から採取したプラスチック廃棄物（RPFおよびASR）に含まれるSCCPおよびMCCPについて高分解能GC/MS法と本簡易測定法の実測値を比較し、本簡易測定法のプラスチック廃棄物への適用性を評価した。第三に、市中のケーブル・コード類、玩具および子供用製品等から採取したPVC 77試料について、本簡易測定法によりSCCPおよびMCCPの濃度を測定し、多種多様なプラスチック廃棄物への適用性を把握した。第四に、塩素化パラフィン含有が確認されたPVC 4試料（PVC-01～-04）についてSCCP、MCCP、LCCPの共同分析を企画し、国内外の試験研究機関の現行測定法と本簡易測定法による実測値を比較し、プラスチック廃棄物への適用性を評価した。

表1.1 模擬塩素化パラフィン製剤中C10-C13標準液およびC14-C17標準液の混合比

	模擬製剤								
塩素化パラフィン標準液	A	B	C	D	E	G	H	I	J
C10-C13, 塩素含有率51.5%	1	0	0	1	0	0	1	0	0
C10-C13, 塩素含有率55.5%	0	1	0	0	1	0	0	1	0
C10-C13, 塩素含有率63%	0	0	1	0	0	1	0	0	1
C14-C17, 塩素含有率52%	100	100	100	10	10	10	1	1	1

3.2 新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取法の検討

自動車のみを破砕したダストからなるASR山（1ロット）から約3 kgずつ11試料を採取した。各試料は、金属片を除去後、①50 mm以上（目開き50 mmの篩上に残留したもの）、②5～50 mm（目開き50 mmの篩を通過し目開き5 mmの篩上に残留したもの）、③5 mm以下（目開き5 mmの篩を通過したもの）の粒径画分に調製後（図1.2）、図1.3の手順に従って各粒径画分を微粉砕物し、四重極GC/MSを用いた本簡易測定法によりPBDEの濃度を測定した。

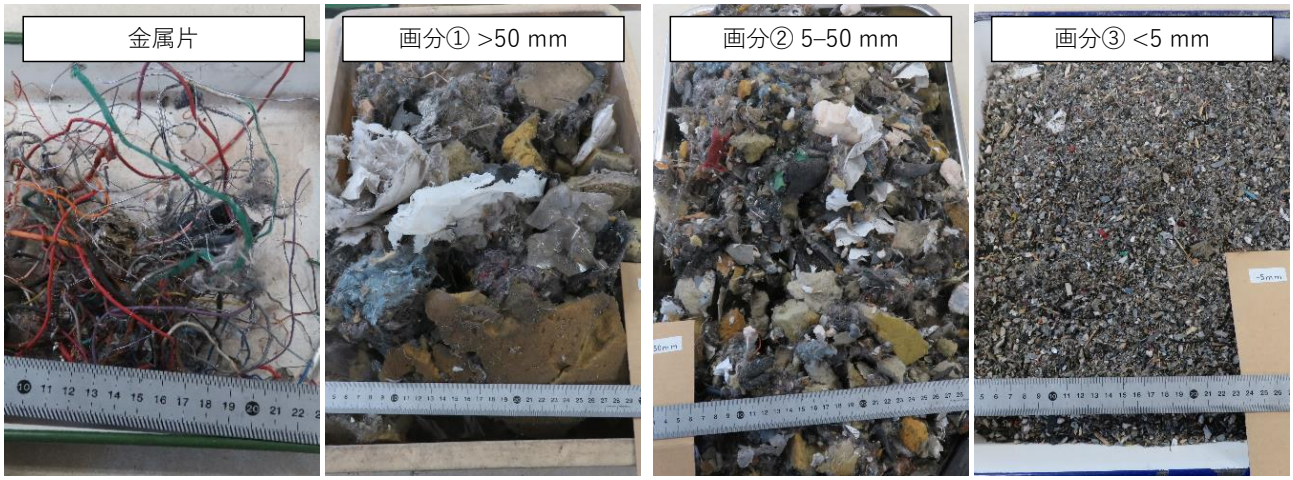

図1.2 ASRに含まれる金属片と粒径画分①～③の写真

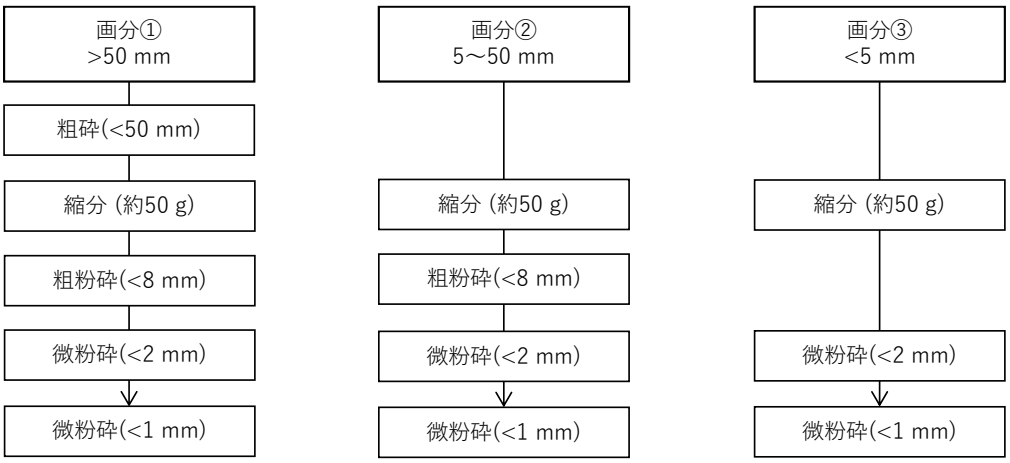

図1.3 粒径画分のPBDE分析用試料の調製方法

4. 結果及び考察

4.1.1 新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法について

4.1.1.1 プラスチック廃棄物に含まれるPBDEおよびHBCDの簡易測定法

四重極GC/MSおよびGC/ECDの最適化を行い、PBDEおよびHBCDの汎用機器測定法を開発した。本簡易測定法による四重極GC/MSおよびGC/ECDの設定条件を表1.2に示す。今回は、プラスチックに含まれるPBDEの主要異性体（BDE-47、-99、-100、-153、-154、-183、-209）とHBCDの測定に特化したことで、環境分析に使用されてきた従来法と比べて測定時間を1/3程度まで短縮した。具体的には、より短い5 mのGCカラムを選択し、カラム恒温槽温度の昇温プログラムを最適化し、キャリアガスの流量を2倍以上に設定した結果、四重極GC/MS法、GC/ECD法ともに、6分以内でPBDE異性体およびHBCDを一斉に測定可能であった（図1.4）。HBCDのα-異性体、β-異性体、γ-異性体は一本の合同ピークとして検出されるものの、HBCD含有廃棄物の判定に異性体別濃度は必須でないため、単回インジェクションでPBDEとHBCDを一斉に測定することを優先した。また、サブテーマ2の試験所間国際相互検定で得た知見を反映し、カラム恒温槽温度の昇温プログラムは、電圧200ボルト仕様と電圧100ボルト仕様の2種類を準備した。四重極GC/MSの測定は、標準仕様の電子イオン化法を選択し、選択イオンモニタリング方式でPBDEの分子イオンM+と脱臭素イオン[M−2Br]+、およびHBCDの脱臭素イオン[M−Br]+をモニターイオンに設定した。ECDの測定条件は、一般に選択されている検出器温度、メイクアップガス流量を設定した。

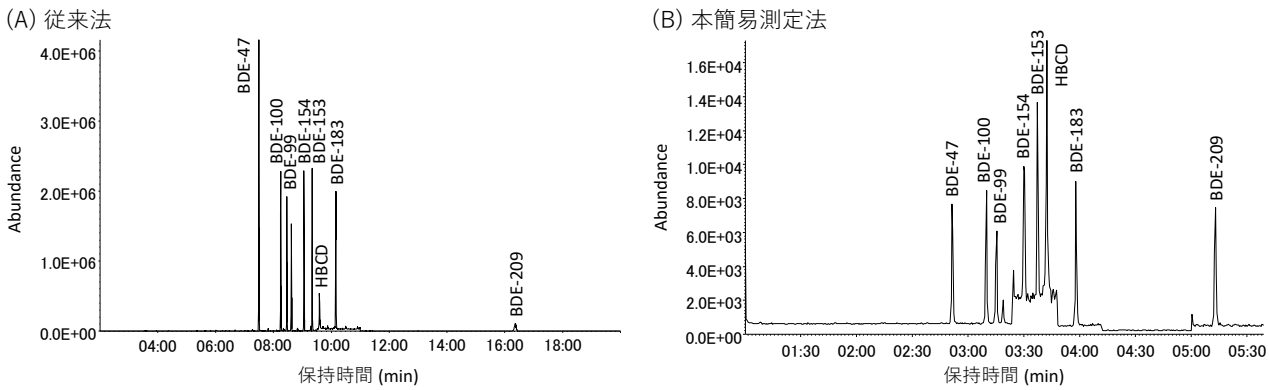

図1.4 従来法と本簡易測定法によるPBDEおよびHBCDのクロマトグラム

表1.2 本簡易測定法による四重極GC/MSおよびGC/ECDの設定条件

ガスクロマトグラフの設定条件（四重極GC/MS法およびGC/ECD法共通）	
試料注入方法	スプリットレス方式（1 min）
試料注入口温度	300 ℃
試料注入口ライナー/インサート	ウールなし
試料注入量	0.5 µL
カラム恒温槽温度（200ボルト仕様）	100 ℃（1 min）- 65 ℃ /min-175 ℃（0min）- 45 ℃/min - 300 ℃（0 min）- 35 ℃/min - 320 ℃（0.5 min）
カラム恒温槽温度（100ボルト仕様）	150 ℃（1 min）- 40 ℃ /min-200 ℃（0min）- 15 ℃/min - 320 ℃（1 min）
分離カラム	DB-5ht（5 m × 0.25 mm, 0.1 µm）（Agilent J&W）
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流速（200ボルト仕様）	2.2 mL/min （コンスタントフロー）
キャリアガス流速（100ボルト仕様）	1.87 mL/min （コンスタントフロー）

質量分析計の設定条件（四重極GC/MS法）	
イオン化法	電子イオン化法（EI法）
測定方法	選択イオンモニタリング方式（SIM）
インターフェース温度	300 ℃
イオン源温度	300 ℃
イオン化電圧	70 eV
モニターイオン	
TetraBDE（M+）	m/z 485.7
13C12-TetraBDE（M+）	m/z 497.7
PentaBDE（M+）	m/z 563.6
13C12-PentaBDE（M+）	m/z 575.6
HexaBDE（[M-2Br]+）	m/z 483.7
13C12-HexaBDE（[M-2Br]+）	m/z 495.7
HeptaBDE（[M-2Br]+）	m/z 561.6
13C12-HeptaBDE（[M-2Br]+）	m/z 573.6
OctaBDE（[M-2Br]+）	m/z 641.5
13C12-OctaBDE（[M-2Br]+）	m/z 653.5
NonaBDE（[M-2Br]+）	m/z 719.4
13C12-NonaBDE（[M-2Br]+）	m/z 731.4
DecaBDE（[M-2Br]+）	m/z 799.4
13C12-DecaBDE（[M-2Br]+）	m/z 811.4
HBCD（[M-Br]+）	m/z 560.8
13C12-HBCD（[M-Br]+）	m/z 572.8

電子捕獲型検出器の設定条件（GC/ECD法）	
検出器温度	330 ℃
メイクアップガス	窒素
メイクアップガス流速	20 mL/min

PBDE含有が確認されたHIPS試料、HBCD含有が確認されたXPSおよびEPS試料を対象に、PBDEおよびHBCDの超音波抽出試験を行った（表1.3）。DCM、THF、トルエンにより30分間超音波抽出を行い、抽出液を硫酸シリカゲルにより精製後、四重極GC/MSにより測定を行ったところ、トルエン使用時に濃度が高い結果が得られたことから、トルエンが抽出溶媒として最適であると判断した。四重極GC/MSにおけるPBDE異性体およびHBCDの検出下限は5.9～38 mg/kgの範囲であり、GC/ECDにおけるPBDE異性体およびHBCDの検出下限は1.8～4.9 mg/kgの範囲であったことから、バーゼル条約下におけるLPCの提案値（50、100、または1,000 mg/kg）の判定が可能であった。また、本簡易測定法の操作ブランクは検出されず、試料の夾雑物による干渉は認められなかった。

表1.3 異なる抽出溶媒によるHIPS中PBDEおよびXPS・EPS中HBCDの濃度

		抽出溶媒		
試料	測定対象物質	DCM	THF	トルエン
PBDE含有HIPS	PBDE	5720	10300	10300
HBCD含有XPS	HBCD	1980	2310	2890
HBCD含有EPS	HBCD	463	464	449

次に、本簡易測定法の妥当性とプラスチック廃棄物試料への適用性を評価した。本簡易測定法を用いて7種の認証標準物質を測定したところ、四重極GC/MS法については、試料の夾雑物による干渉は認められず、認証値に対する変動係数（CV）が概ね20%以内と良好な結果が得られたことから、本簡易測定法は妥当であると考えられた（表1.4）。

表1.4 認証標準物質の認証値と本簡易測定法による実測値との比較

			四重極GC/MS法		GC/ECD法	
		認証値	実測値	CV	実測値	CV
認証標準物質	測定対象物質	mg/kg	mg/kg	%	mg/kg	%
ERM-EC590	BDE-47	230	250	10	220	3.1
	BDE-99	302	316	6.5	290	2.9
	BDE-100	63	62.9	13.4	68	5.4
	BDE-153	47	52.5	15.4	47	0
	BDE-154	25.7	26.1	14.6	28	6.1
	BDE-183	132	137	4.5	130	1.1
	BDE-209	650	756	2.4	630	2.2
ERM-EC591	BDE-47	245	259	5.4	230	4.5
	BDE-99	320	286	4.3	300	4.6
	BDE-100	66	66.7	7.4	68	2.1
	BDE-153	44	57.5	10.5	43	1.6
	BDE-154	26	40	6.5	27	2.7
	BDE-183	87	89.6	7.1	79	6.8
	BDE-209	780	783	2	710	6.6
NMIJ CRM 8108-b	BDE-209	312	304	8.4	353	8.7
NMIJ CRM 8110-a	BDE-209	886	856	3.3	1080	14
JSAC 0641	TeBDE	18.7	21.5	10.7	16.1	10.6
	PeBDE	28.2	36.3	8.8	59.2	50.2
	HxBDE	16.4	18.8	13.8	19.2	11.1
	HpBDE	60	60.5	11.4	80.4	20.5
	DeBDE	27.2	37.9	17.2	305	118.3
JSAC 0642	HxBDE	75	67.5	6.9	101	20.9
	HpBDE	361	304	7.7	441	14.1
	DeBDE	137	126	12.9	511	81.6
113-03-009	HBCD	810	741	3.6	783	2.4

続いて、本簡易測定法のプラスチック廃棄物への適用性を確認するため、本法で各種廃棄物試料（HIPS、難燃繊維、XPS、EPS、RPF、ASR、P-CB）の測定を行い、高分解能GC/MSおよびLC/MSMSを用いた現行測定法の結果と比較した（表1.5）。四重極GC/MS法、GC/ECD法による実測値はいずれも、現行測定法よりも10～20%程度高い傾向がみられたものの、現行測定法による実測値と近似した結果が得られたことから、本簡易測定法はプラスチック廃棄物へ適用可能であると確認された。

表1.5 現行測定法と本簡易測定法によるプラスチック廃棄物中PBDEおよびHBCDの実測値の比較

		現行測定法	本簡易測定法			
		高分解能GC/MS法&LCMSMS法	四重極GC/MS法		GC/ECD法	
測定対象試料	検出物質	実測値 mg/kg	実測値 mg/kg	CV %	実測値 mg/kg	CV %
HIPS	BDE-209	140000	140000	0	120000	11
難燃繊維	BDE-209	52000	54000	3	47000	7
XPS	HBCD	27000	28000	3	24000	8
EPS	HBCD	4600	5900	18	5200	9
RPF-01	BDE-209	120	150	16	130	6
RPF-01	HBCD	108	150	23	110	1
RPF-02	HBCD	184	160	10	190	2
ASR-01	BDE-209	84.3	120	25	110	19
ASR-02	BDE-209	104	140	21	110	4
ASR-03	BDE-209	61	<25	-	83	22
ASR-04	BDE-209	132	140	4	140	4
ASR-05	BDE-209	934	1200	18	1100	12
ASR-06	BDE-209	665	870	19	960	26
ASR-07	BDE-209	262	350	20	310	12
P-CB	BDE-47	76.7	93	14	67	10
P-CB	BDE-99	88	95	5	85	2
P-CB	BDE-153	49.9	74	28	58	11
P-CB	BDE-183	165	190	10	190	10
P-CB	BDE-209	10500	13000	15	12000	9

最後に、新規POPs候補物質のデクロランプラスの同時測定を検討した。デクロランプラスのsyn-異性体およびanti-異性体の標準液を測定したところ、syn-異性体、anti-異性体の順でBDE-183とBDE-209の間に検出された。両デクロランプラス異性体ともに電子イオン化法により生成される分子イオンの強度は低く、フラグメントイオンの$[C_5Cl_6]^+$の強度が最大であったため、これをモニターイオンとして選択した。モニターイオンに*m/z* 271.8を設定し、検量線を作成したところ、2～200 ng/mLの範囲で良好な直線性が確認され（図1.5）、その検出下限はおよそ25 mg/kgであった。バーゼル条約下におけるPBDEに対するLPCの提案値と同等の濃度レベルの判定は可能であった。現時点でプラスチック廃棄物への適用性を十分に検討できていないものの、単回インジェクションでPBDE、HBCD、デクロランプラスの同時測定は可能と推察された。

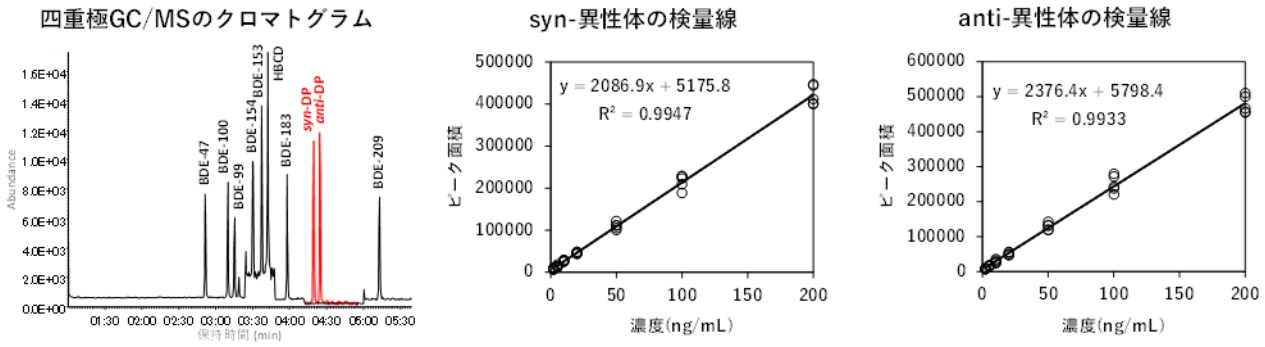

図1.5 本簡易測定法によるデクロランプラスのクロマトグラムと検量線

4.1.1.2 プラスチック廃棄物に含まれる塩素化パラフィンの簡易測定法

測定対象のSCCP、MCCP、LCCPについて、LC/MSMSという汎用機器を用いた簡易測定法を開発した。本簡易測定法によるLC/MSMSの設定条件を表1.6に示す。塩素化パラフィンは機器測定上の課題が多く、その一つに「同族体間の干渉」が挙げられているが、今回、ニトリル基を化学結合した多孔質シリカを充填したCNカラムを使用することで同族体のピーク分離を達成し、同族体間の干渉を回避することに成功した（図1.6～1.8）。同族体

間の干渉を回避するには、これまで日本国内でも数台しか稼働していない超高分解能質量分析計が欠かせないと考えられていたが、LC/MSMSという汎用機器で達成されたことは、本研究課題の重要な成果と考える。また、本簡易測定法は、エレクトロスプレーイオン化法（ESI法）というLC/MSに標準仕様のイオン化法を選択した。移動相に酢酸アンモニウムを添加したことで、塩素化パラフィン分子の酢酸イオン付加型分子イオン$[M+CH_3COO]^-$が生成されたため、これを多重反応モニタリングのプレカーサーイオンに設定し、塩素化パラフィン分子の脱プロトンイオン$[M-H]^-$あるいは酢酸イオン$[CH_3COO]^-$をプロダクトイオンに設定することができた。これまで塩素化パラフィンのイオン化には、LC/MSにオプション仕様の大気圧化学イオン化法が欠かせないと考えられていたが、ESI法という標準仕様のイオン化法で達成されたことも、本研究課題の重要な成果と考える。

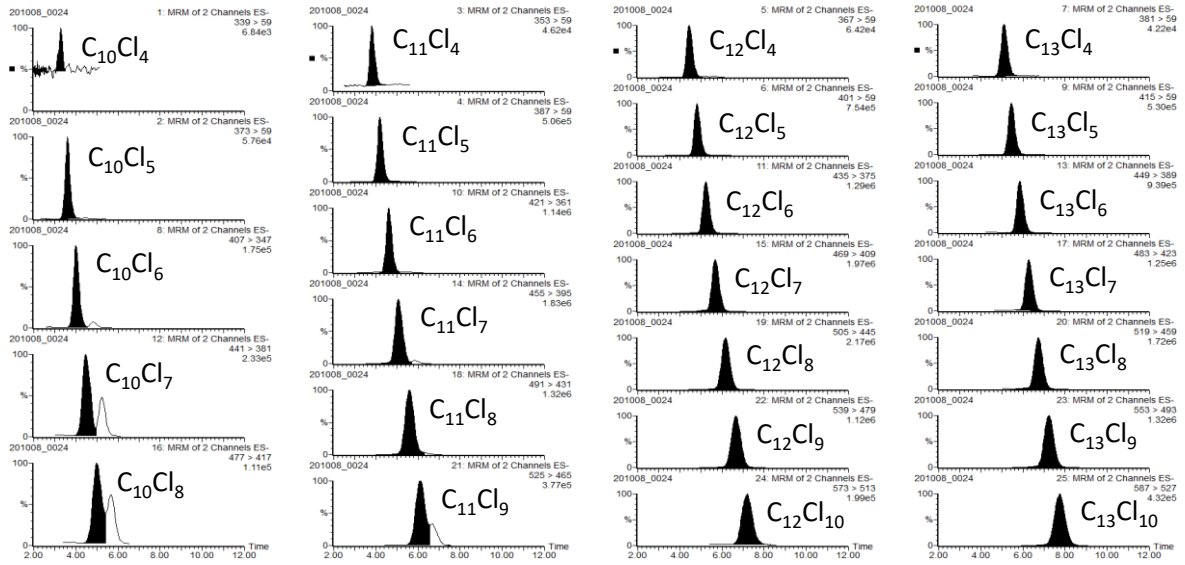

図1.6 本簡易測定法によるSCCPのクロマトグラム

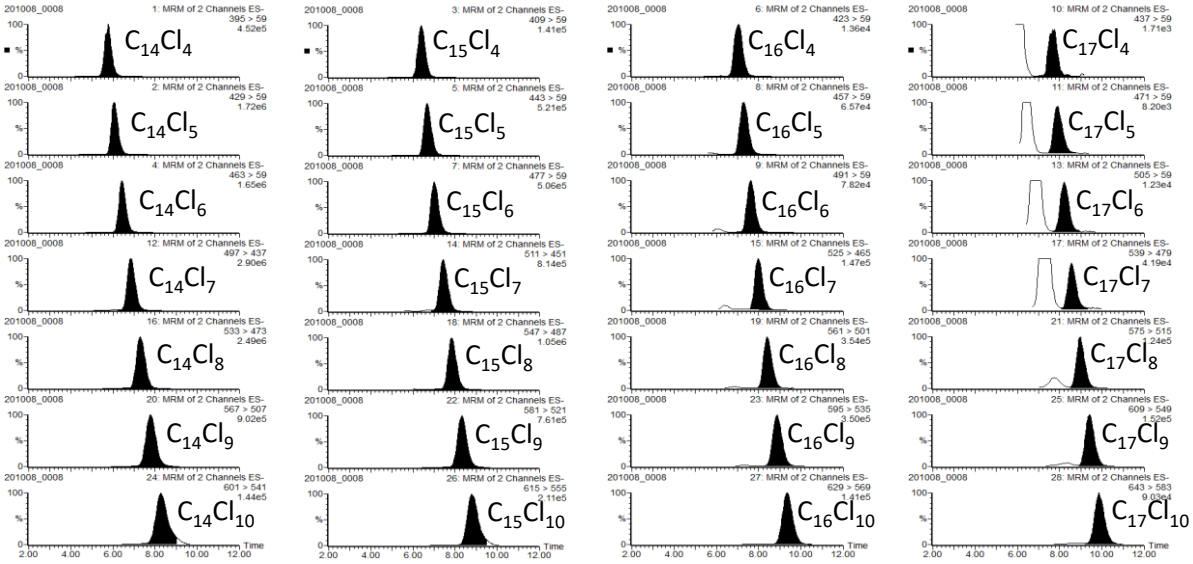

図1.7 本簡易測定法によるMCCPのクロマトグラム

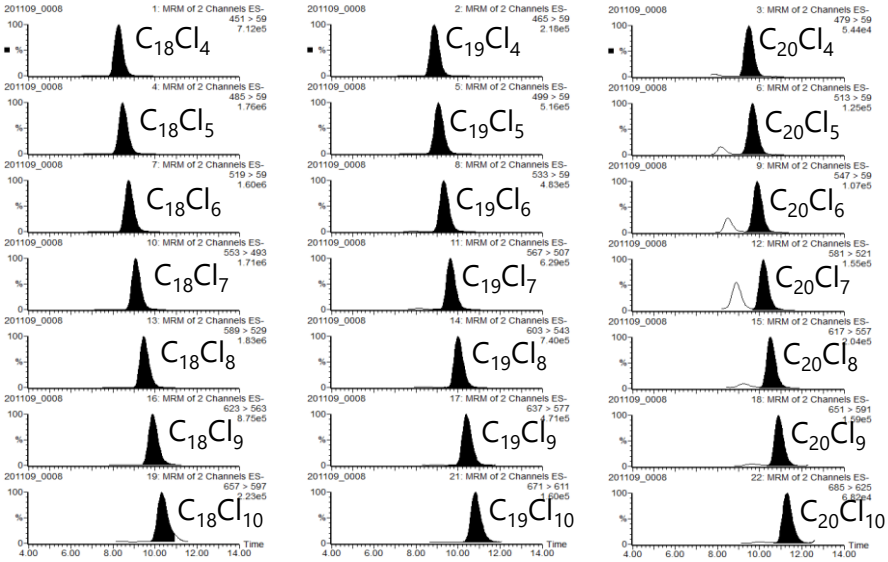

図1.8 本簡易測定法によるLCCPのクロマトグラム

表1.6 本簡易測定法によるLC/MSMSの設定条件

液体クロマトグラフの設定条件								
カラム			ZORBAX SB-CN (2.1x100 mm, 1.8 μm) (Agilent)					
カラム温度			40 ℃					
移動相A			5 mM 酢酸アンモニウム水溶液					
移動相B			5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液					
グラジエント (%B)			0 min (60%) - 5 min (73%) - 20 min (99%) - 22 min (99%) - 22.1 min					
移動相流速			0.4 mL/min					
注入量			5 μL					
質量分析計の設定条件								
イオン化法			エレクトロスプレーイオン化法 (ESI法)					
測定方法			多重反応モニタリング方式 (MRM)					
モニターイオン								
SCCP	C10Cl4	m/z 339>59	C11Cl4	m/z 353>59	C12Cl4	m/z 367>59	C13Cl4	m/z 381>59
	C10Cl5	m/z 373>59	C11Cl5	m/z 387>59	C12Cl5	m/z 401>59	C13Cl5	m/z 415>59
	C10Cl6	m/z 407>347	C11Cl6	m/z 421>361	C12Cl6	m/z 435>375	C13Cl6	m/z 449>389
	C10Cl7	m/z 441>381	C11Cl7	m/z 455>395	C12Cl7	m/z 469>409	C13Cl7	m/z 483>423
	C10Cl8	m/z 477>417	C11Cl8	m/z 491>431	C12Cl8	m/z 505>445	C13Cl8	m/z 519>459
	C10Cl9	未測定	C11Cl9	m/z 525>465	C12Cl9	m/z 539>479	C13Cl9	m/z 553>493
	C10Cl10	未測定	C11Cl10	未測定	C12Cl10	m/z 573>513	C13Cl10	m/z 587>527
MCCP	C14Cl4	m/z 395>59	C15Cl4	m/z 409>59	C16Cl4	m/z 423>59	C17Cl4	m/z 437>59
	C14Cl5	m/z 429>59	C15Cl5	m/z 443>59	C16Cl5	m/z 457>59	C17Cl5	m/z 471>59
	C14Cl6	m/z 463>59	C15Cl6	m/z 477>59	C16Cl6	m/z 491>59	C17Cl6	m/z 505>59
	C14Cl7	m/z 497>437	C15Cl7	m/z 511>451	C16Cl7	m/z 525>465	C17Cl7	m/z 539>479
	C14Cl8	m/z 533>473	C15Cl8	m/z 547>487	C16Cl8	m/z 561>501	C17Cl8	m/z 575>515
	C14Cl9	m/z 567>507	C15Cl9	m/z 581>521	C16Cl9	m/z 595>535	C17Cl9	m/z 609>549
	C14Cl10	m/z 601>541	C15Cl10	m/z 615>555	C16Cl10	m/z 629>569	C17Cl10	m/z 643>583
LCCP	C18Cl4	m/z 451>59	C19Cl4	m/z 465>59	C20Cl4	m/z 479>59		
	C18Cl5	m/z 485>59	C19Cl5	m/z 499>59	C20Cl5	m/z 513>59		
	C18Cl6	m/z 519>59	C19Cl6	m/z 533>59	C20Cl6	m/z 547>59		
	C18Cl7	m/z 553>493	C19Cl7	m/z 567>507	C20Cl7	m/z 581>521		
	C18Cl8	m/z 589>529	C19Cl8	m/z 603>543	C20Cl8	m/z 617>557		
	C18Cl9	m/z 623>563	C19Cl9	m/z 637>577	C20Cl9	m/z 651>591		
	C18Cl10	m/z 657>597	C19Cl10	m/z 671>611	C20Cl10	m/z 685>625		

一方、本簡易測定法におけるSCCP、MCCP、LCCPの定量は、Dr. Ehrenstorfer社製の塩素化パラフィンC10-C13標準液(塩素含有率51.5%および63%)を等量混合したもの(SCCP-MIX)、C14-C17標準液(塩素含有率42%および57%)を等量混合したもの(MCCP-MIX)、C18-C20標準液(塩素含有率36%および49%)を等量混合したもの(LCCP-MIX)を使用し、予め高分解能GC/MS法により算出した同族体の組成比をもとに作成した個々

の同族体の検量線を使用して濃度を求めることとした。

塩素化パラフィン含有が確認されたPVC製品4試料を用いて超音波抽出試験を行った結果を表1.7に示す。超音波洗浄機を用いてTHFおよびトルエンにより30分間抽出を行い、抽出液を硫酸シリカゲルにより精製後、SCCPおよびMCCPの濃度を測定したところ、抽出溶媒による検出濃度の差は認められなかったことから、トルエンを抽出溶媒として用いて問題ないと判断した。また、本簡易測定法の操作ブランクは検出されず、PVC試料の夾雑物による干渉は認められなかった。

表1.7 THFおよびトルエン抽出によるPVC中SCCPおよびMCCPの濃度

		抽出溶媒		
		THF	トルエン	CV
試料	測定対象物質	mg/kg	mg/kg	%
PVC-A	SCCP	220	190	10.3
	MCCP	1700	1700	0
PVC-B	SCCP	630	510	14.9
	MCCP	43000	44000	1.6
PVC-C	SCCP	7100	6400	7.3
	MCCP	4200	4200	0
PVC-D	SCCP	7700	5800	19.9
	MCCP	49000	43000	9.2

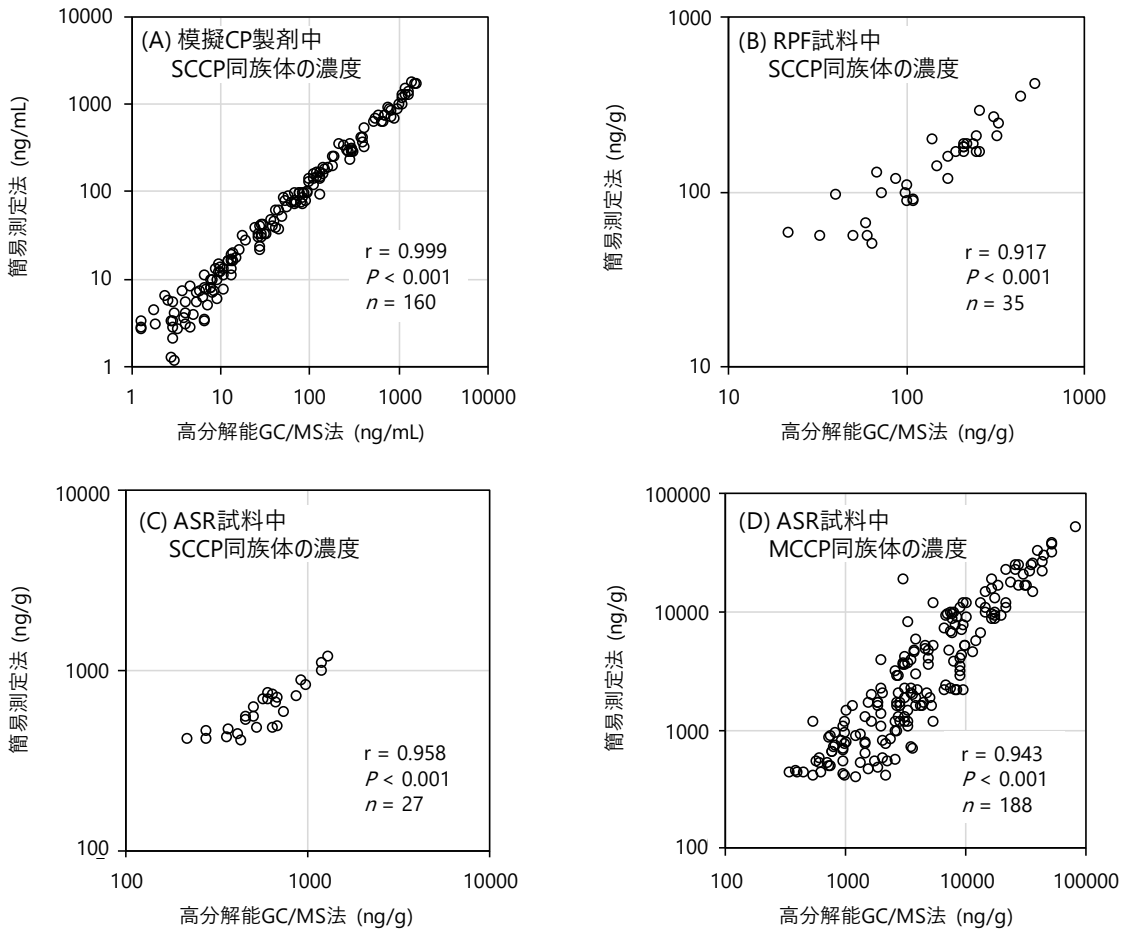

図1.9 本簡易測定法と高分解能GC/MS法によるSCCPおよびMCCPの実測値の比較

次に、本簡易測定法の妥当性とプラスチック廃棄物試料への適用性を評価した。SCCPとMCCPを含有する模擬製剤と、環境研究総合推進費の研究課題(SII-3-1)[4]でSCCPとMCCPの濃度が測定されたRPFとASR試料を対象に本簡易測定を行ったところ、SCCPについては、高分解能GC/MS法による実測値と有意な差は認められず、

模擬製剤は10 ng/mL以上の濃度で、RPFおよびASR試料は0.2 mg/kg以上の濃度でよく一致した（図1.9）。MCCPについては、高分解能GC/MS法による実測値と比べて30%程度低い値が得られたものの有意な差はなく、少なくとも0.2 mg/kg以上の濃度でよく一致した（図1.9）。また、SCCPおよびMCCPの同族体間の干渉や廃棄物試料に含まれる夾雑物による干渉は認められなかった。

続いて、塩素化パラフィン含有が確認されたPVC製品4試料を対象に、国内外の試験研究機関との共同分析を企画し、現行測定法と本簡易測定法を比較した。まず、参加機関に対するヒアリング結果をもとに測定条件を整理したところ（表1.8）、本簡易測定法の前処理技術は、他の参加機関と比べて省資材な手法であり、測定機器は参加機関と比べて汎用で安価な機種であることが確認された。次に、共同分析における参加機関の報告値を整理したところ（表1.9）、SCCP、MCCP、LCCPともに、本簡易測定法の実測値は、全参加機関の報告値の平均との誤差が概ね40%以下であったことから、本簡易測定法の妥当性が確認された。

一方、PVC-02試料中SCCPの濃度について、本簡易測定法による実測値は、全参加機関の報告値の平均と比べて明らかに低値であったものの、超高分解能LC/MS法と超高分解能GC/MS法の2機関（海外01および国内04）の報告値と同程度であった。PVC-02試料中SCCPの同族体濃度の報告値（図1.10）によると、高分解能GC/MS法と汎用GC/MS法の2機関（国内05および海外03）のC12-CPおよびC13-CPの報告値については、試料中に共存する高濃度のMCCPの干渉を受けて、濃度が高く算出されていると推察される。これに伴い全参加機関の実測値の平均が引き上げられ、その一方で本簡易測定法による実測値は、全参加機関の報告値の平均よりも低値であったと考えられる。以上のことから、本簡易測定法は、SCCPとMCCPに桁違いの濃度差があるPVC-02のような測定困難な試料であっても、超高分解能LC/MS法と超高分解能GC/MS法と同程度の実測値を得ることが可能であったため、プラスチック廃棄物へ適用可能であると考えられた。

表1.8. 共同分析参加機関の試料前処理法と機器測定法に関する情報

	試料前処理法		機器測定法		
参加機関	抽出	精製	機種	イオン化	分離カラム
海外01	超音波（THF）	濃硫酸	超高分解能LC/MS	APCI-NEG	BEH C18
海外02	溶解（THF）	硫酸シリカゲル	高分解能LC/MS	APCI-NEG	無
国内01	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル/フロリジルカラム	高分解能LC/MS	APCI-NEG	BEH C8
本簡易測定法	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル	汎用LC/MS	ESI-NEG	SB-CN
国内02	超音波（アセトン）	液液分配/濃硫酸/アルミナカラム	汎用LC/MS	APCI-NEG	Cortecs C8
国内03	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル	汎用LC/MS	APCI-NEG	Inertsil C4
国内04	超音波（THF）	多層シリカゲルカラム	超高分解能GC/MS	EI/ECNI	DB-5MS/DB-1HT
国内04	超音波（THF）	多層シリカゲルカラム	高分解能GC/MS	EI/ECNI	DB-5MS
国内05	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル	高分解能GC/MS	EI/ECNI	DB-5MS
海外03	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル/シリカゲルカラム	汎用GC/MS	ECNI	DB-5MS
国内06	超音波（トルエン）	硫酸シリカゲル	汎用GC/MS	ECNI	HP5-MSUI

表1.9. 現行測定法と本簡易測定法による共同分析試料中の塩素化パラフィンの実測値の比較

		共同分析の実測値		本簡易測定法	
測定対象試料	検出物質	平均値と範囲（mg/kg）	変動係数（%）	実測値（mg/kg）	誤差（%）
PVC-01	SCCPs	220（110～410）	45	190	-16
	MCCPs	2100（1000～4300）	53	1700	-20
	LCCPs	ND	-	ND	-
PVC-02	SCCPs	1200（210～2100）	62	510	-78
	MCCPs	53000（17000～88000）	35	48000	-10
	LCCPs	57（11～81）	70	81	35
PVC-03	SCCPs	7100（3000～12000）	37	6400	-11
	MCCPs	6200（2800～10000）	44	4500	-32
	LCCPs	700（500～870）	26	500	-34
PVC-04	SCCPs	8600（2800～20000）	59	5800	-39
	MCCPs	56000（23000～89000）	34	46000	-19
	LCCPs	2800（2300～3600）	20	2500	-10

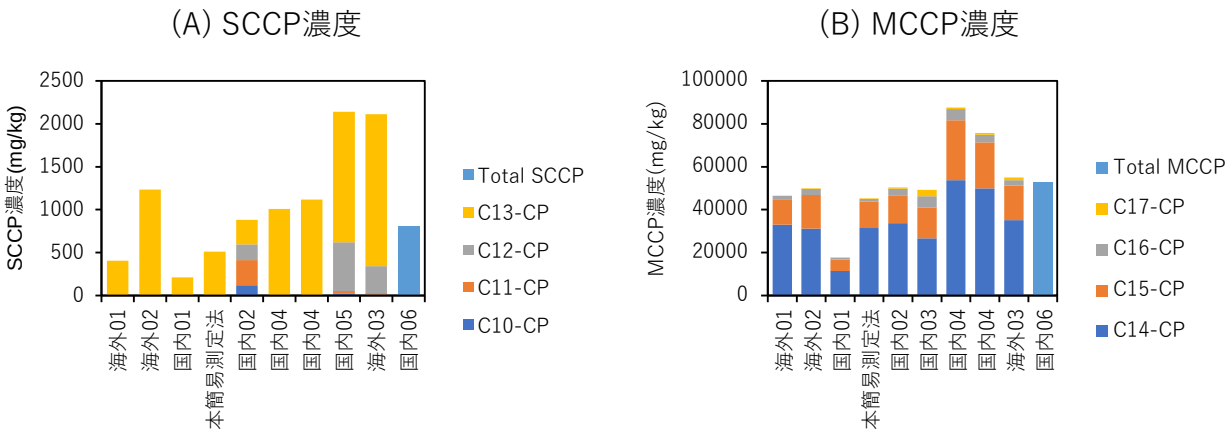

図1.10 PVC-02試料に含まれるSCCPおよびMCCPの同族体濃度の報告値

本簡易測定法を用いてPVC製品77試料を化学分析に供したところ、SCCPは、ケーブル・コード被覆12試料と玩具・子供用製品21試料から検出され、その濃度範囲はそれぞれ1.3～8,500 mg/kgおよび2.0～120,000 mg/kgであった。MCCPは、ケーブル・コード被覆13試料および玩具および子供用製品15試料からそれぞれ1.2～59,000 mg/kgおよび1.6～25,000 mg/kgの範囲で検出された。SCCPとMCCPの両方を含む試料が多かったことから、製剤製造過程でSCCPとMCCPを厳密に分離しているとは限らず、MCCP製剤中にもSCCPが不純物として含まれていることが示された。ケーブル・コード被覆4試料および玩具・子供用製品10試料については、バーゼル条約LPCの提案値（SCCP: 100または10,000 mg/kg）の100 mg/kgを超過し、そのうち3試料については10,000 mg/kgを上回るSCCP濃度が検出され、SCCPおよびMCCPの合計濃度の最高値は15%に達した。本結果は、先行研究の実測値[5-11]と同等の濃度範囲であった。一般的に、軟質PVCには可塑剤が重量当り10～60%の濃度で配合されることから、これらの可塑性を付与する目的でSCCPおよびMCCPが添加されたものと考えられた。一方、それ以外の試料については、SCCPおよびMCCPの合計濃度が10%未満であったことから、検出された塩素化パラフィンは、品質改良のための二次可塑剤として微量添加されたか、あるいは工場などで非意図的に混入したものと推察された。今回の調査結果は、二次可塑剤としての使用によるSCCPの混入を示す重要な事例となった。塩素化パラフィンの濃度が100 mg/kg以上で検出された試料に含まれるSCCPおよびMCCPの組成を調査したところ、SCCPとMCCPの濃度比が1%以下に抑えられ、徹底したSCCP混入管理の下で製造された塩素化パラフィン製剤が使用されている製品が確認された（図1.11）。このような純度の高い製剤が普及していくことは、製品、循環資源、廃棄物へのSCCP混入を回避する上で重要な課題と示唆された。

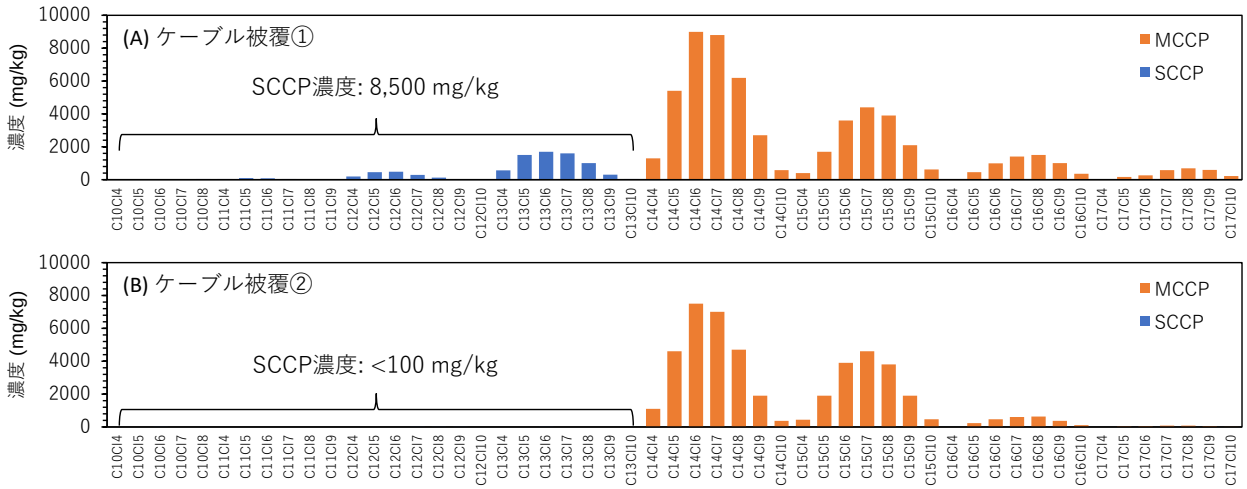

図1.11 ケーブル被覆から検出された塩素化パラフィン同族体の濃度

4.1.2 新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取法の検討

検討用試料11試料の粒径画分の重量比の中央値と範囲は、粒径50 mm以上の画分①が23%（16～32%）、粒径5～50 mmの画分②が49%（40～53%）、粒径5 mm以下の画分③が27%（20～36%）であり、金属片が4%（1～5%）であった。ウレタンフォームや合成繊維の破砕物の多くは、粒径50 mm以上の画分①と粒径5～50 mmの画分②に分別され、土砂類およびガラス類、電線類や基板類の金属片の多くは、粒径5 mm以下の画分③に分別された。粒径画分の重量比について、試料間のばらつきは小さく、その変動係数（CV）の範囲は11～20%であった。

表1.10 金属片と粒径画分①～③の重量比

測定対象試料	単位	金属片	画分①>50 mm	画分②5-50 mm	画分③<5 mm
ASR-01	%	5	32	40	22
ASR-02	%	3	20	41	36
ASR-03	%	5	23	43	30
ASR-04	%	4	16	49	31
ASR-05	%	3	24	41	32
ASR-06	%	1	25	43	31
ASR-07	%	3	19	52	27
ASR-08	%	3	23	53	20
ASR-09	%	4	16	53	27
ASR-10	%	5	24	50	21
ASR-11	%	4	21	49	26
中央値	%	4	23	49	27
範囲	%	1～5	16～32	40～53	20～36
変動係数	%	33	20	11	18

検討用試料11試料の粒径画分を化学分析に供したところ、測定対象の全試料から10臭素化BDE（DecaBDE、BDE-209）のみが検出され、その濃度の中央値と範囲は、粒径50 mm以上の画分①が39 mg/kg（1.9～490 mg/kg）、粒径5～50 mmの画分②が9.0 mg/kg（2.5～1700 mg/kg）、粒径5 mm以下の画分③が5.6 mg/kg（1.2～18 mg/kg）であった（表1.11）。粒径画分①～③に含まれるDecaBDE濃度の試料間のばらつきは、粒径5 mm以下の画分③で最も小さく（CV = 87%）、粒径50 mm以上の画分①と粒径5～50 mmの画分②で桁違いに大きかった。難燃繊維など、粒径が大きなDecaBDE含有部材破砕物の混入の程度が、試料間の濃度差に反映されていると考えられた。一方、粒径画分①～③に含まれるDecaBDEの濃度は、画分の粒径が小さいほど低い傾向がみられた。「ASRの再資源化・スラグの有効利用に関する技術的調査」報告書[12)]によると、5 mm以下の粒径画分には、土砂類およびガラス類、電線類や基板類の金属片などの不燃物が65%程度含まれていたと報告されている。粒径が小さな不燃物の混入の程度が、DecaBDE濃度の低下に反映されていると考えられた。

表1.11 粒径画分①～③と試料全体に含まれるDecaBDEの濃度

測定対象試料	単位	画分①>50 mm	画分②5-50 mm	画分③<5 mm	試料全体
ASR-01	mg/kg	490	110	6.7	200
ASR-02	mg/kg	480	46	1.2	110
ASR-03	mg/kg	74	1700	5.8	750
ASR-04	mg/kg	63	10	14	19
ASR-05	mg/kg	39	5.9	5.6	14
ASR-06	mg/kg	55	9.0	1.2	18
ASR-07	mg/kg	3.5	8.2	4.2	6.0
ASR-08	mg/kg	2.6	26	8.3	16
ASR-09	mg/kg	3.4	2.5	2.0	2.4
ASR-10	mg/kg	1.9	6.8	1.9	4.3
ASR-11	mg/kg	1.9	6.5	18	8.2
中央値	mg/kg	39	9.0	5.6	16
範囲	mg/kg	1.9～490	2.5～1700	1.2～18	2.4～750
変動係数	%	170	289	87	213

各粒径画分の重量とDecaBDE濃度をもとに試料全体に含まれるDecaBDEの濃度を算出したところ、その中央値と範囲は16 mg/kg（2.4～750 mg/kg）であった。調査用試料の中央値は、バーゼル条約「POPs含有廃棄物テクニカルガイドライン」の適正処理の対象とする濃度基準（LPC）の提案値（POP-BDEsの合計値: 50、500、または1,000 mg/kg）の50 mg/kgを下回ったものの、試料全体のDecaBDE濃度の試料間のばらつきは桁違いに大きく、その変動係数は213%であった。ASRに含まれる新規POPsの濃度は、粒径が大きな含有部材破砕物と粒径が小さな不燃物の混入の程度が影響し、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分により桁違いにばらつくことが明らかとなった。ASRのように、粒径が大きな含有部材破砕物と粒径が小さな不燃物が混在する混合廃棄物は、新規POPs濃度が桁違いにばらつく可能性があるため、試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分に十分に注意を払う必要があると示唆された。以上の検討結果より、新規POPs含有プラスチック廃棄物の簡易測定のための試料採取の具体的な方策として、1ロットから粒径画分に偏りなく複数の試料を採取し、得られた測定結果に基づいて試料全体に含まれる新規POPsの濃度を評価することが考えられた。

5. 研究目標の達成状況

新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法について、超音波洗浄機を用いた省溶媒抽出法、硫酸シリカゲルによる省資材な精製法、四重極GC/MSとGC/ECD、およびLC/MSMSによる汎用機器測定法を開発した。またサブテーマ2と連携して実施した試験所間国際相互検定を通じて測定結果の妥当性とプラスチック廃棄物への適用性が確認され、国内公定法や国際規格への提案を念頭に置いた準備ができた。本簡易測定法は、実験設備や測定機器の購入に係る初期投資に加え、試料前処理と高分解能質量分析計の維持管理に係る諸経費を大幅に縮小できるため、現行測定法に比べてランニングコストの削減も期待された。以上のことから、途上国を含め、これから新規POPs含有プラスチック廃棄物に関する実態把握が必要な世界各国の試験研究機関に速やかに導入されやすい簡易測定法であり、当初目標を十分に達成されたと考えられる。重要な成果として、プラスチック廃棄物を対象に開発したPBDEおよびHBCDの簡易分析法に関する査読付き原著論文を国際誌に掲載したこと、そしてこれまで測定が極めて困難であったSCCPについて、国際的に他に類を見ない汎用機器を用いて開発した簡易分析法に関する査読付き原著論文を国際誌に掲載したことが挙げられる。また、本簡易測定法を用いて市中の使用済み製品や廃棄物に含まれるSCCPおよびMCCPに関する実態把握を進め、バーゼル条約の下で作成されるテクニカルガイドラインの土台となる適正管理の対象とする濃度基準の策定に資する重要な学術的知見を数多く集積し、査読付き原著論文を国際誌に投稿した。さらに、新規POPs候補物質のデクロランプラスの予備検討を追加で実施し、PBDEおよびHBCDとの同時測定が可能であることも確認した。以上のことから、当初目標以上の成果が得られたと判断される。

次に、新規POPs含有プラスチック廃棄物検定のための試料採取法について、ASRに含まれるDecaBDEを事例として検討した結果、粒径が大きな含有部材破砕物の混入の程度と、粒径が小さな不燃物の混入の程度によってASRに含まれるDecaBDE濃度が大きく異なる結果となりうることが示された。こうしたプラスチック廃棄物に含まれる新規POPsの試料採取は、試料間のばらつきを考慮した新規POPs濃度の評価が必要であり、具体的には、粒径画分に偏りなくロットから複数の試料を採取し、得られた測定結果に基づいて試料全体に含まれる新規POPsの濃度を評価することの必要性を指摘した。以上のことから、新規POPs含有プラスチック廃棄物の試料採取法に係る基礎的知見を提示し、当初目標とした成果が得られたと判断される。

最後に、本研究課題内で実施した「新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会」にて、本サブテーマの成果を報告し、国内からの相互検定参加機関と意見交換した。また、国際セミナー「Online seminar on POP wastes: BFRs and CPs in waste and recycling streams」にて、国内の塩化ビニル製品中塩素化パラフィン含有実態について講演を行った。国内報告会および国際セミナーで紹介した本簡易測定法と試料採取法に関する知見は、途上国を含めた世界各国の試験研究機関が新規POPsに関する基礎情報を収集する第一歩となる可能性があり、POPs廃棄物に係る課題解決に向けた国際貢献が期待される。POPs含有廃棄物に関する実態把握と検定方法の両側面から、ガイドラインの土台となる適正管理の対象とする濃度基準の策定に資する重要な学術的知見も集積されたことを踏まえると、サブテーマ1は、総合的に目標を大きく上回る成果が得られたと判断される。

6. 引用文献

1) Abdallah, M.A.E., Drage, D.S., Sharkey, M., Berresheim, H., Harrad, S. (2017) A rapid method for the determination of brominated flame retardant concentrations in plastics and textiles entering the waste stream. J. Sep. Sci. 40, 3873-3881
2) Kajiwara, N., Noma, Y., Takigami, H. (2008) Photolysis studies of technical decabromodiphenyl ether (DecaBDE) and ethane (DeBDethane) in plastics under natural sunlight. Environ. Sci. Technol. 42, 4404-4409
3) van Mourik, L.M., Gaus, C., Leonards, P.E.G., de Boer, J. (2016) Chlorinated paraffins in the environment: a review on their production, fate, levels and trends between 2010 and 2015. Chemosphere 155, 415-428
4) 倉持秀敏 (2021) SII-3-1 新規POPsの物理化学特性把握に関わる基礎および応用研究（JPMEERF18S20310）. 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書.
5) Xing, Y.N., Lin, Z.H., Feng, A.H., Wang, X., Gong, Y.M., Chen, Z. (2015) Determination of short chain chlorinated paraffins in polyvinyl chloride plastics by gas chromatography-negative chemical ion/mass spectrometry. Chin. J. Chromatogr. 33, 182-187
6) United Nations Environment Programme. (2018) Draft Technical Guidelines on the Environmentally Sound Management of Wastes Consisting of, Containing or Contaminated with Short-Chain Chlorinated Paraffins. UNEP/CHW/COP.14/7/Add.2.
7) Wang, C., Gao, W., Liang, Y., Wang, Y., Jiang, G. (2018) Concentrations and congener profiles of chlorinated paraffins in domestic polymeric products in China. Environ. Pollut. 238, 326-335
8) Wang, C., Gao, W., Liang, Y., Jiang, Y., Wang, Y., Zhang, Q., Jiang, G. (2019) Migration of chlorinated paraffins from plastic food packaging into food simulants: concentrations and differences in congener profiles. Chemosphere 225, 557-564
9) Xu C., Gao L., Zheng M., Qiao L., Cui L., Wang K., Huang D. (2019) Short- and medium-chain chlorinated paraffins in commercial rubber track products and raw materials. J. Hazard Mater. 380, 120854
10) Brandsma, S.H., Brits, M., Groenewoud, Q.R., van Velsen, M.J.M., Leonards, P.E.G., de Boer, J. (2019) Chlorinated paraffins in car tires recycled to rubber granulates and playground tiles. Environ. Sci. Technol. 53, 7595-7603
11) Matsukami, H., Kajiwara, N. (2019) Destruction behavior of short- and medium-chain chlorinated paraffins in solid waste at a pilot-scale incinerator. Chemosphere 230, 164-172
12) 日本環境衛生センター (2005) ASR の再資源化・スラグの有効利用に関する技術検討調査報告書. 平成16年度環境省請負業務結果報告書.

II－2 プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進

いであ株式会社
環境創造研究所 化学部門 環境化学部 高橋 厚

［要旨］
本テーマは、プラスチック廃棄物を候補として、国内外の大学・研究機関・民間企業を対象にPBDEおよびHBCD含有量の試験所間国際相互検定を実施することで、サブテーマ１で開発した「プラスチック廃棄物に特化した簡易測定法（以下、簡易測定法という。）」の妥当性評価を行うとともに、標準化の推進および信頼性を検証することを目的とした。研究期間内に計2回の相互検定を実施し、1回目は標準溶液やプラスチック抽出液など計6試料に対して国内外の計32機関に、2回目は実際にPOPsを含有するプラスチック製品やASR抽出液など計5試料に対し国内外の計25機関に参加いただいた。相互検定で実施する分析法は、各機関任意の分析法（以下、インハウス法という。）と簡易測定法の2種類を依頼することで、試験所間の比較を行うとともに簡易測定法の妥当性評価を行った。計2回の相互検定を解析した結果、PBDEおよびHBCDのいずれについても、簡易測定法で得られた分析結果の相対標準偏差（RSD）がインハウス法の値とほぼ同程度であったことから、本課題サブテーマ1で提案した簡易測定法の妥当性が確認できた。また、国内外の計32機関に参加いただいたことで本簡易測定法の標準化を一定程度推進することができた。

1．研究開発目的

本テーマでは、各国で共通して発生する使用済み家電由来プラスチック（テレビケース）、建築用断熱材（発泡ポリスチレンフォーム）、自動車破砕残さ（ASR）等のプラスチック廃棄物を候補として、国内外の大学・研究機関・民間企業を対象にPBDEおよびHBCD含有量の相互検定を実施することで、簡易測定法の妥当性評価を行うとともに、標準化の推進及び信頼性を検証することを目的とした。

2．研究目標

各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物の標準試料を5種類程度調製し、国内外の大学・研究機関・民間企業の合計20機関程度を対象にPOPs含有量の国際相互検定を実施し、サブテーマ1で開発した手法の妥当性を評価する。

3．研究開発内容

本課題研究期間を通じ、PBDEおよびHBCD含有量に関する国際相互検定を2回実施した。本相互検定の特徴は、各機関任意に採用している分析法（インハウス法）に加え、本課題サブテーマ1で開発した簡易測定法[1)]による分析もあわせて依頼し、両法の結果を比較することで、分析法の妥当性等を評価した点である。検定試料の詳細を表2.1、表2.2、図2.1に、参加機関の一覧を表2.3、表2.4に示す。なお、参加機関には、検定試料とともに既知濃度の定量用標準溶液および簡易測定法で採用したGCカラムも併せて配付した。

第一回国際相互検定は、標準溶液およびプラスチック廃棄物の抽出液を試験対象として本課題初年度に実施した。具体的には、PBDEとHBCD個別の標準溶液に加え、PBDE分析用には使用済みブラウン管式テレビの筐体から採取したPBDE含有樹脂のトルエン抽出液（2段階の濃度区を調製）、HBCD分析用にはHBCD含有建築用断熱材（XPS）のトルエン抽出液（2段階の濃度区を調製）の合計6種類の試験溶液を準備した。最終的に、国内20機関および国外12機関を含む合計32機関に参加いただき、使用した装置の種類や条件の違いによるデータのばらつき等を評価するとともに、簡易測定法の妥当性評価、課題の抽出を行った。なお、上記機関の他、国外3機関（韓国、ブラジル、アルゼンチン）からも正式な参加申し込みを受け、スケジュール通りに検定試料を送付したが、アルゼンチンでは発送した検定試料等の通関が認められなかったことから先方に試料を届けることができず、残り2機関については新型コロナウィルス感染拡大の影響による研究活動の遅延により、期限内に試料測定結果の報告を受けることができなかった。

第二回国際相互検定は、本課題二年目から最終年度にかけて実施した。代表的な新規POPs含有プラスチック製品として、PBDEもしくはHBCDの含有を確認済みのテレビケース、防炎加工布、建築用断熱材2種を検定試

料に選定した。また、国内外の研究機関や大学等も新型コロナウィルス感染拡大の影響により活動を大幅に制限されていたことを受け、当初は第三回相互検定として実施予定であった自動車破砕残さ（ASR）抽出液も前倒しで検定対象に加え、計5試料を対象に第二回国際相互検定を実施した。使用済みブラウン管式テレビの筐体および防炎加工布の切り出し片はPBDE分析検定用に、建築用断熱材（EPSおよびXPS）の切り出し片はHBCD分析検定用に、ASRのトルエン抽出液はPBDEおよびHBCD両方の検定用にそれぞれ準備した。第二回相互検定は国内16機関および国外9機関を含む合計25機関に参加いただき、第一回相互検定で得られた分析時の留意事項等を共有したうえで、プラスチック製品そのものからの抽出工程を含む簡易測定法の妥当性の評価および標準化の推進、信頼性の検証を行った。なお、上記機関の他、国外2機関（アメリカ、イギリス）からも正式な参加申し込みを受け、スケジュール通りに検定試料を送付したが、新型コロナウィルス感染拡大の影響による研究活動の遅延により、期限内に試料測定結果の報告を受けることができなかった。

各試験機関から提出されたPBDEおよびHBCDの同族体/異性体および総濃度の報告値は、JIS K 8401 規則B（数値の丸め方）に従って処理を行い、有効数字3桁でとりまとめた。分析データのうち、定量下限値未満又は未提出のものについては異常値として棄却し、統計解析の対象から除外した。各試験機関で得られた定量値をISO17043に基づく統計解析（ロバスト法zスコア）により評価した。

表2.1　第1回相互検定に供した試料

試料ID	名称	内容	調製濃度
No. 1	PBDE mix STD solution	PBDE分析用試料 市販の標準溶液から調製	MoBDE～DecaBDEを含む DecaBDE: 0.05 μg/mL程度
No. 2	Extracts of PBDE containing plastic-Low	PBDE分析用試料 テレビ筐体のトルエン抽出液（低濃度区）	DecaBDE: 50 μg/mL程度
No. 3	Extracts of PBDE containing plastic-High	PBDE分析用試料 テレビ筐体のトルエン抽出液（高濃度区）	DecaBDE: 1,000 μg/mL程度
No. 4	HBCD mix STD solution	HBCD分析用試料 市販の標準溶液から調製	α-、β-、γ-HBCDを含む 各0.05 μg/mL程度
No. 5	Extracts of HBCD containing plastic-Low	HBCD分析用試料 XPSのトルエン抽出液（低濃度区）	HBCD: 50 μg/mL程度
No. 6	Extracts of HBCD containing plastic-High	HBCD分析用試料 XPSのトルエン抽出液（高濃度区）	HBCD: 1,000 μg/mL程度

表2.2　第2回相互検定に供した試料

試料ID	名称	内容	調製濃度
No. 1	Sample pieces of TV casing	PBDE分析用試料 テレビ筐体から切り出し	DecaBDE: 100 mg/g程度
No. 2	Sample pieces of Textile	PBDE分析用試料 防炎加工布から切り出し	DecaBDE: 40 mg/g程度
No. 3	Sample pieces of EPS	HBCD分析用試料 建築用断熱材から切り出し	HBCD: 5 mg/g程度
No. 4	Sample pieces of XPS	HBCD分析用試料 建築用断熱材から切り出し	HBCD: 20 mg/g程度
No. 5	Extracts of ASR	PBDE及びHBCD分析用試料 ASRのトルエン抽出液（低濃度区）	PBDE: 300 μg/mL程度 HBCD: 100 μg/ml程度

第一回相互検定配付試料　　第二回相互検定配付試料

図2.1　相互検定に供した試料（写真）

表2.3　第一回相互検定の参加機関一覧（50音順）

Lab ID	参加機関名称	Lab ID	参加機関名称
1	いであ（株）	18	兵庫県環境研究センター
2	愛媛大学大学院　農学研究科	19	福岡県保健環境研究所
3	大阪市立環境科学研究センター	20	三浦工業（株）
4	（一財）化学物質評価研究機構	21	ユーロフィン・フードアンドプロダクト・テスティング（株）
5	（株）環境管理センター	22	Bavarian Environment Agency（ドイツ）
6	環境調査研修所	23	CSD IDEA Environmental Test & Analysis Co., Ltd.（中国）
7	国立環境研究所	24	Duke University（アメリカ）
8	静岡県立大学	25	Environmental Protection and Climate Program Kuwait Institute for Scientific Research（クウェート）
9	（株）島津テクノリサーチ		
10	JFEテクノリサーチ（株）	26	Fraunhofer Institute IVV（ドイツ）
11	（株）住化分析センター	27	North Rhine Westphalian State Agency for Nature（ドイツ）
12	千葉大学	28	SRM Research Institute（インド）
13	中外テクノス（株）	29	University of Antwerp（ベルギー）
14	帝人エコ・サイエンス（株）	30	University of Birmingham（イギリス）
15	東京農工大学	31	Virginia Institute of Marine Science（アメリカ）
16	東北緑化環境保全（株）	32	Vrije Universiteit Amsterdam（オランダ）
17	日鉄テクノロジー（株）		

表2.4 第二回相互検定の参加機関一覧（50音順）

Lab ID	参加機関名称	Lab ID	参加機関名称
1	いであ（株）	17	Bavarian Environment Agency（ドイツ）
2	愛媛大学大学院　農学研究科	18	CSD IDEA Environmental Test & Analysis Co., Ltd.（中国）
3	大阪市立環境科学研究センター	19	Duke University（アメリカ）
4	（一財）化学物質評価研究機構	20	Fraunhofer Institute IVV（ドイツ）
5	（株）環境管理センター	21	Hanyang University（韓国）
6	環境調査研修所	22	North Rhine Westphalian State Agency for Nature（ドイツ）
7	国立環境研究所	23	SRM Research Institute（インド）
8	静岡県立大学	24	University of Antwerp（ベルギー）
9	（株）島津テクノリサーチ	25	Vrije Universiteit Amsterdam（オランダ）
10	JFEテクノリサーチ（株）		
11	千葉大学		
12	中外テクノス（株）		
13	東京農工大学		
14	東北緑化環境保全（株）		
15	日鉄テクノロジー（株）		
16	三浦工業（株）		

4. 結果及び考察

4.1 第一回相互検定の結果

各試験機関から報告された値の統計解析を基にした評価結果を表2.5および表2.6に、対象物質ごとの*z*スコアの評価結果を表2.7および表2.8に示す。評価結果は異常値棄却後のものであり、NDで報告されたものは統計に入れず、報告機関数が10を下回った物質は評価を行わなかった。表に示した記号の意味は次の通りである。

l: 参加試験機関数
l_0: 棄却された報告値の数（試験機関数）
n: 分析値の数
Average: 全データの平均値
Design value: 標準溶液の設定濃度
RSD: 全データの変動係数を%で表示したもの

*z*スコアによる評価は、次の基準により行った。

$|z| \leq 2$　満足
$2 < |z| < 3$　疑わしい
$3 \leq |z|$　不満足

各試験機関から報告されたPBDEおよびHBCDの標準溶液中濃度の平均値は、簡易測定法では設定濃度より若干低めの傾向はあるものの、PBDEとHBCDのいずれも概ね±10%に収まっていた（表2.5）。測定値のばらつきを示す相対標準偏差（RSD）は、インハウス法ではPBDE異性体/同族体が7.7～19%、HBCD異性体は5.6～11%であり、比較的良好な結果であった。一方、簡易測定法では、PBDE同族体が11～68%、HBCDが29%であり、インハウス法と比べてばらつきが大きかった。その理由として、標準溶液の設定濃度が低いことにより、簡易測定法に使用する測定機器によっては十分な感度が得られなかったため、ばらつきが大きくなった可能性が考えられた。*z*スコアを比較したところ、｜*z*｜が3以上の不満足な結果となった機関の数は、いずれの対象物質もインハウス法の方が多く（表2.7）、簡易測定法の方が報告値のばらつきが大きいためと考えられた。

表2.5 第一回相互検定の統計解析結果概要(標準溶液)

		インハウス法						簡易測定法				
		l	l_0	n	Average Concentration (ng/mL)	Design value (ng/ml)	*RSD* (%)	l	l_0	n	Average Concentration (ng/mL)	*RSD* (%)
No.1 :												
Isomers	#47	26	2	24	9.1	10	15					
	#99	26	3	23	9.5	10	7.7					
	#100	26	2	24	9.1	10	13					
	#153	26	2	24	18	20	13					
	#154	26	2	24	18	20	12					
	#183	26	2	24	18	20	13					
	#209	26	0	26	48	50	9.6					
Congeners	TeBDEs	26	10	16	43	50	19	27	4	23	37	68
	PeBDEs	26	10	16	45	50	13	27	4	23	39	46
	HxBDEs	26	11	15	67	80	18	27	4	23	64	39
	HpBDEs	26	10	16	52	60	13	27	4	23	47	49
	OcBDEs	26	8	18	38	40	12	27	4	23	32	41
	NoBDEs	26	8	18	90	100	14	27	5	22	82	45
	DeBDE	26	0	26	49	50	14	27	0	27	52	11
No.4 : HBCD mix STD solution												
	α-HBCD	21	8	13	50	50	6.2					
	β-HBCD	21	8	13	50	50	5.6					
	γ-HBCD	21	8	13	51	50	11					
	HBCDs	21	0	21	150	150	7.0	23	1	22	130	29

表2.6 第一回相互検定の統計解析結果概要(抽出液)

		インハウス法					簡易測定法				
		l	l_0	n	Average Concentration (μg/mL)	*RSD* (%)	l	l_0	n	Average Concentration (μg/mL)	*RSD* (%)
No.2 : Extracts of PBDE containing plastic-Low											
Isomers	#153	26	10	16	0.31	14					
	#183	26	7	19	2.4	8.6					
	#209	26	0	26	49	11					
Congeners	HxBDEs	26	16	10	0.40	20	28	16	12	0.50	16
	HpBDEs	26	14	12	2.5	21	28	12	16	2.7	20
	OcBDEs	26	12	14	2.0	16	28	15	13	1.8	57
	NoBDEs	26	12	14	4.1	73	28	15	13	5.1	62
	DeBDE	26	0	26	49	11	28	0	28	52	13
	PBDEs	26	0	26	54	15	28	0	28	57	15
No.3 : Extracts of PBDE containing plastic-High											
Isomers	#153	27	8	19	6.3	14					
	#154	27	11	16	0.77	22					
	#183	27	7	20	47	12					
	#209	27	0	27	980	14					
Congeners	HxBDEs	27	16	11	8.1	16	27	17	10	9.8	56
	HpBDEs	27	14	13	49	16	27	12	15	57	24
	OcBDEs	27	13	14	39	19	27	14	13	35	32
	NoBDEs	27	13	14	74	55	27	15	12	84	42
	DeBDE	27	0	27	990	15	27	0	27	970	13
	PBDEs	27	0	27	1100	14	27	0	27	1100	18
No.5 : Extracts of HBCD containing plastic-Low											
	α-HBCD	22	8	14	53	10					
	β-HBCD	22	8	14	11	6.0					
	γ-HBCD	22	8	14	6.8	8.7					
	HBCDs	22	0	22	73	7.9	24	1	23	63	23
No.6 : Extracts of HBCD containing plastic-High											
	α-HBCD	21	8	13	780	19					
	β-HBCD	21	8	13	170	13					
	γ-HBCD	21	8	13	110	11					
	HBCDs	21	0	21	1100	11	22	1	21	1100	27

表2.7 第一回相互検定のzスコア評価概要(標準溶液)

		インハウス法			簡易測定法		
		|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|	|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|
No.1 : PBDE mix STD solution							
Isomers	#47	23	0	1			
	#99	19	3	1			
	#100	22	1	1			
	#153	22	0	2			
	#154	21	2	1			
	#183	23	0	1			
	#209	20	2	4			
Congeners	TeBDEs	14	1	1	23	0	0
	PeBDEs	12	3	1	23	0	0
	HxBDEs	14	1	0	23	0	0
	HpBDEs	14	0	2	23	0	0
	OcBDEs	16	1	1	22	1	0
	NoBDEs	17	1	0	22	0	0
	DeBDE	22	0	4	20	4	3
No.4 : HBCD mix STD solution							
	α-HBCD	12	0	1			
	β-HBCD	11	2	0			
	γ-HBCD	12	1	0			
	HBCDs	17	1	3	18	2	2

表2.8 第一回相互検定のzスコア評価概要(抽出液)

		インハウス法			簡易測定法		
		|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|	|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|
No.2 : Extracts of PBDE containing plastic-Low							
Isomers	#153	13	2	1			
	#183	15	3	2			
	#209	26	1	0			
Congeners	HxBDEs	8	1	1	8	3	1
	HpBDEs	13	0	0	14	1	1
	OcBDEs	10	2	2	13	0	0
	NoBDEs	13	0	1	12	0	1
	DeBDE	26	1	0	25	2	1
	PBDEs	27	0	0	26	0	2
No.3 : Extracts of PBDE containing plastic-High							
Isomers	#153	18	0	1			
	#154	12	2	2			
	#183	19	1	0			
	#209	25	1	1			
Congeners	HxBDEs	9	1	1	9	1	0
	HpBDEs	13	0	0	15	0	0
	OcBDEs	13	1	0	10	1	2
	NoBDEs	14	0	0	11	0	1
	DeBDE	25	1	1	26	0	1
	PBDEs	25	1	1	26	0	1
No.5 : Extracts of HBCD containing plastic-Low							
	α-HBCD	13	0	1			
	β-HBCD	10	2	2			
	γ-HBCD	12	1	1			
	HBCDs	18	1	3	21	2	0
No.6 : Extracts of HBCD containing plastic-High							
	α-HBCD	13	0	0			
	β-HBCD	11	2	0			
	γ-HBCD	11	1	1			
	HBCDs	17	3	1	19	2	0

表2.6に含有製品トルエン抽出液に対する各試験機関からの報告値の解析結果を示す。インハウス法のPBDE異性体/同族体分析値のRSDは、低濃度区のNo.2で8.6～73%、高濃度区のNo.3で12～55%と全体的にばらついているものの、総PBDE濃度の9割以上を占めるDecaBDE濃度のRSDがNo.2で11%、No.3で15%と良好であり、総PBDE濃度のRSDもNo.2で15%、No.3で14%と良好な結果であった。また、インハウス法で得られたHBCD濃度のRSDは、低濃度区のNo.5で6.0～10%、高濃度区のNo.6が11～19%と比較的良好な結果であった。簡易測定法で得られたPBDE濃度のRSDはNo.2で13～62%、No.3が13～56%と全体にばらついているものの、DecaBDE濃度のRSDがNo.2で13%、No.3で13%、総PBDE濃度のRSDもNo.2で15%、No.3で18%であり、インハウス法で得られた濃度とほぼ同程度の良好な結果であった。一方、HBCD濃度のRSDはNo.5で23%、No.6で27%とややばらつきが大きく、その理由として、HBCDはGC-MSによる測定ではPBDEに比べて感度がやや悪いため、測定値にばらつきが生じたものと考えられた。そこで、第一回相互検定の報告書配付後、参加機関に対して簡易測定法に使用した測定機器の機種などをヒアリングし、測定条件の再検討を行ったうえで第二回相互検定を実施した。第一回相互検定のインハウス法と簡易測定法でzスコアを比較したところ、$2 < |z| < 3$と｜z｜が3以上の結果となった機関の数は、PBDEでは同程度、HBCDではインハウス法の方が多い傾向にあった（表2.8）。

4.2 第二回相互検定の結果

各試験機関から報告された値の統計解析を基にした評価結果を表2.9および表2.10に、対象物質ごとのzスコアの評価結果を表2.11および表2.12に示す。第一回相互検定と同様、評価結果は異常値棄却後のものであり、NDで報告されたものは統計に入れず、報告機関数が10を下回った物質は評価を行わなかった。

POPs含有プラスチック製品について各試験機関からの報告値の解析結果を表2.9に示す。インハウス法で得られたPBDE異性体/同族体濃度のRSDは、No.1で19～109%、No.2で20～48%とばらついたものの、総PBDE濃度の9割以上を占めるDecaBDE濃度のRSDはNo.1、No.2ともに20%と良好であり、総PBDE濃度もNo.1が19%、No.2が20%と比較的良好な結果であった。また、インハウス法で得られたHBCD異性体濃度のRSDは、No.3で11～23%、No.4で13～19%と比較的良好な結果であった。簡易測定法で得られたPBDE同族体濃度のRSDは、No.1で18～100%、No.2で14～119%と全体的にばらついたものの、DecaBDE濃度のRSDはNo.1、No.2ともに18%、総PBDE濃度もNo.1で18%、No.2で14%と良好な結果が得られ、インハウス法と比べてばらつきは小さかった。HBCDについても、簡易測定法で得られた濃度のRSDはNo.3で28%、No.4が10%と、インハウス法と同様に概ね良好な結果であった。インハウス法と簡易測定法でzスコアを比較したところ（表2.11）、｜z｜が3以上の不満足な結果となった機関の数はいずれの対象物質も1～2割程度であり、第一回相互検定と比べて簡易測定法で不満足な結果となった機関の数が多かった。

ASR抽出液について各試験機関からの報告値の解析結果を表2.10に示す。インハウス法で得られたPBDE異性体/同族体濃度のRSDは、19～138%とばらついているものの、総PBDE濃度の9割以上を占めるDecaBDE濃度のRSDは19%、総PBDE濃度のRSDが24%と比較的良好な結果であった。インハウス法で得られたHBCD異性体濃度のRSDは、10～16%と良好な結果であった。簡易測定法の場合、PBDE同族体のRSDは11～129%とばらついているものの、DecaBDE濃度のRSDは11%、総PBDE濃度のRSDは16%であり、インハウス法よりもばらつきが小さかった。一方、簡易測定法で得られたHBCD濃度のRSDは21%であり、インハウス法と同様、概ね良好な結果であった。インハウス法と簡易測定法でzスコアを比較したところ（表2.12）、｜z｜が3以上の不満足な結果となった機関の数はいずれの対象物質も1～2割程度であり、HBCDではインハウス法で不満足な結果となった機関の数が多かった。

表2.9 第二回相互検定の統計解析結果概要(製品)

		インハウス法					簡易測定法				
		l	l_0	*n*	Average Concentration (mg/g)	*RSD* (%)	*l*	l_0	*n*	Average Concentration (mg/g)	*RSD* (%)
No.1 : Sample pieces of TV casing											
Isomers	#209	22	0	22	110	20					
Congeners	OcBDEs	22	12	10	0.48	109					
	NoBDEs	22	9	13	8.4	59	21	10	11	10	100
	DeBDE	22	0	22	110	20	21	0	21	110	18
	PBDEs	22	0	22	120	19	21	0	21	120	18
No.2 : Sample pieces of Textile											
Isomers	#209	22	0	22	40	20					
Congeners	NoBDEs	22	10	12	2.3	48	21	11	10	2.8	119
	DeBDE	22	0	22	40	20	21	0	21	40	18
	PBDEs	22	0	22	43	20	21	0	21	41	14
No.3 : Sample pieces of EPS											
	α-HBCD	21	9	12	0.74	11					
	β-HBCD	21	9	12	0.45	23					
	γ-HBCD	21	9	12	3.4	19					
	HBCDs	21	0	21	4.9	15	20	0	20	4.3	28
No.4 : Sample pieces of XPS											
	α-HBCD	21	9	12	18	19					
	β-HBCD	21	9	12	3.5	14					
	γ-HBCD	21	9	12	2.6	13					
	HBCDs	21	0	21	23	17	20	0	20	24	10

表2.10 第二回相互検定の統計解析結果概要(ASR抽出液)

		インハウス法					簡易測定法				
		l	l_0	*n*	Average Concentration (μg/mL)	*RSD* (%)	*l*	l_0	*n*	Average Concentration (μg/mL)	*RSD* (%)
No.5 : Extract of ASR											
Isomers	#47	21	9	12	0.36	50					
	#99	21	9	12	1.0	89					
	#153	21	9	12	1.3	129					
	#183	21	9	12	1.3	43					
	#209	21	0	21	310	19					
Congeners	PeBDEs	21	11	10	0.87	54					
	HpBDEs	21	11	10	0.95	52					
	OcBDEs	21	11	10	1.7	138					
	NoBDEs	21	9	12	19	75	21	10	11	26	129
	DeBDE	21	0	21	310	19	21	0	21	270	11
	PBDEs	21	0	21	320	24	21	0	21	280	16
	α-HBCD	18	6	12	84	10					
	β-HBCD	18	7	11	17	16					
	γ-HBCD	18	7	11	13	13					
	HBCDs	18	0	18	120	15	19	0	19	110	21

表2.11 第二回相互検定のzスコア評価概要（製品）

		インハウス法			簡易測定法		
		|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|	|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|
No.1 : Sample pieces of TV casing							
Isomers	#209	19	3	0			
Congeners	OcBDEs	8	0	2			
	NoBDEs	11	0	2	10	1	0
	DeBDE	19	3	0	18	1	1
	PBDEs	18	4	0	17	1	2
No.2 : Sample pieces of Textile							
Isomers	#209	19	3	0			
Congeners	NoBDEs	10	0	2	9	0	1
	DeBDE	19	3	0	19	0	2
	PBDEs	17	4	1	17	1	3
No.3 : Sample pieces of EPS							
	α-HBCD	9	1	2			
	β-HBCD	10	1	1			
	γ-HBCD	10	0	2			
	HBCDs	16	1	4	18	0	1
No.4 : Sample pieces of XPS							
	α-HBCD	11	0	1			
	β-HBCD	10	0	2			
	γ-HBCD	9	1	2			
	HBCDs	18	1	2	14	1	5

表2.12 第二回相互検定のzスコア評価概要（ASR抽出液）

		インハウス法			簡易測定法		
		|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|	|z| ≤ 2	2 < |z| < 3	3 ≤ |z|
No.5 : Extract of ASR							
Isomers	#47	10	1	1			
	#99	9	0	3			
	#153	9	1	2			
	#183	11	0	1			
	#209	17	2	2			
Congeners	PeBDEs	9	0	1			
	HpBDEs	10	0	0			
	OcBDEs	8	0	2			
	NoBDEs	11	0	1	10	0	1
	DeBDE	17	2	2	19	0	2
	PBDEs	18	1	2	19	0	2
	α-HBCD	9	1	2			
	β-HBCD	8	3	0			
	γ-HBCD	8	1	2			
	HBCDs	12	3	3	18	0	1

4.3 NonaBDEsでRSDが大きい理由

今回の相互検定で測定対象としたPBDE同族体のうち、NonaBDEsでRSDが明らかに大きい傾向があった（標準溶液を除くすべての検定試料でRSDが38.4～74.8%）。その理由として、NonaBDEs同族体として定性・定量している異性体の数が参加機関により異なる可能性が考えられた。図2.2に第一回相互検定に供した試料のNonaBDEsのクロマトグラムを示す。NonaBDEsには異性体名が既知の物質が2つあるが（＃207および＃206）、

分析装置でモニターしている時間内には＃207の前にもう一つ物質が存在しており、イオン強度比もPBDEのそれと一致する。そのため、参加機関によってはこの物質をNonaBDEsに含めて報告することがあり、その加除により報告値がばらついた可能性が考えられた。

バーゼル条約のPBDE含有廃棄物に関するテクニカルガイドラインにおけるLPCの判定は、ストックホルム条約対象のPBDEのみを対象としているため、TetraBDEs、PentaBDEs、HexaBDEs、HeptaBDEsおよびDecaBDEの合算値をPBDE総量として評価する。そのため、分析機関によってNonaBDEsの定量対象物質が異なったとしても、実質的にはPOPs含有廃棄物の処理対象の判定に影響を及ぼすことはない。欧州RoHS指令では電気・電子機器を対象にMono～DecaBDEまでの全同族体合計値に対して最大許容濃度を規定しているが、現存する製品や循環資源中に含まれるPBDEの大半はDecaBDEであるため、総濃度に占めるNonaBDEsの影響はきわめて軽微と考えられる。しかしながら、環境試料やヒト試料などの対象媒体やその測定目的によっては同族体ごとの正確な濃度測定が重要になることから、NonaBDEsに限らず、PBDEの各同族体の対象範囲および定量方法については、分析機関の間で一定のルールを用いる必要があると考えられた。

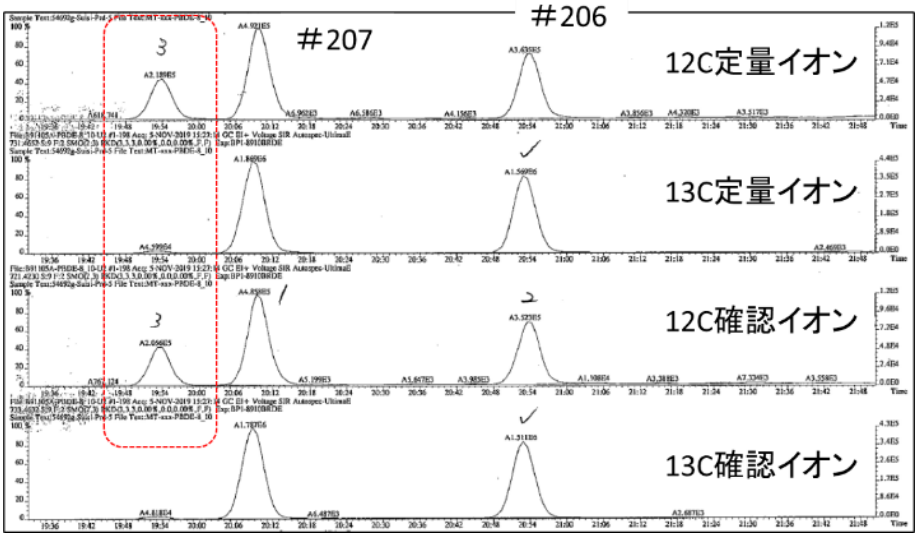

図2.2　相互検定に供した試料におけるNonaBDEsのクロマトグラム一例

4.4 測定方法による結果比較

簡易測定法の妥当性を評価するため、インハウス法と簡易測定法で得られたPBDE濃度のRSDを比較したところ、簡易測定法ではHexaBDEs、OctaBDEsおよびNonaBDEs濃度でRSDが30%以上と高めの値であったが、DecaBDEと総PBDEs濃度は1回目、2回目の相互検定ともにRSDが20%以下と試験機関ごとのばらつきが十分小さく、インハウス法と同程度であった（図2.3）。HBCDの場合は、第一回相互検定で得られた簡易測定法のRSD（25%程度）がインハウス法より若干高めの値であったものの、第二回相互検定の結果では簡易測定法のRSDが20%前後にやや改善がみられ、インハウス法と同程度のばらつきに収まった（図2.4）。簡易測定法で得られたPBDEおよびHBCD濃度の平均値は、参加した各試験機関任意のインハウス法で得られた濃度とほぼ一致したことに加え（表2.5、表2.6、表2.9、表2.10）、各試験機関の間の測定値のばらつきも両法で大差なかった。以上より、PBDEおよびHBCDのいずれについても本課題サブテーマ1で開発した簡易測定法の妥当性が確認できたと結論づけた。

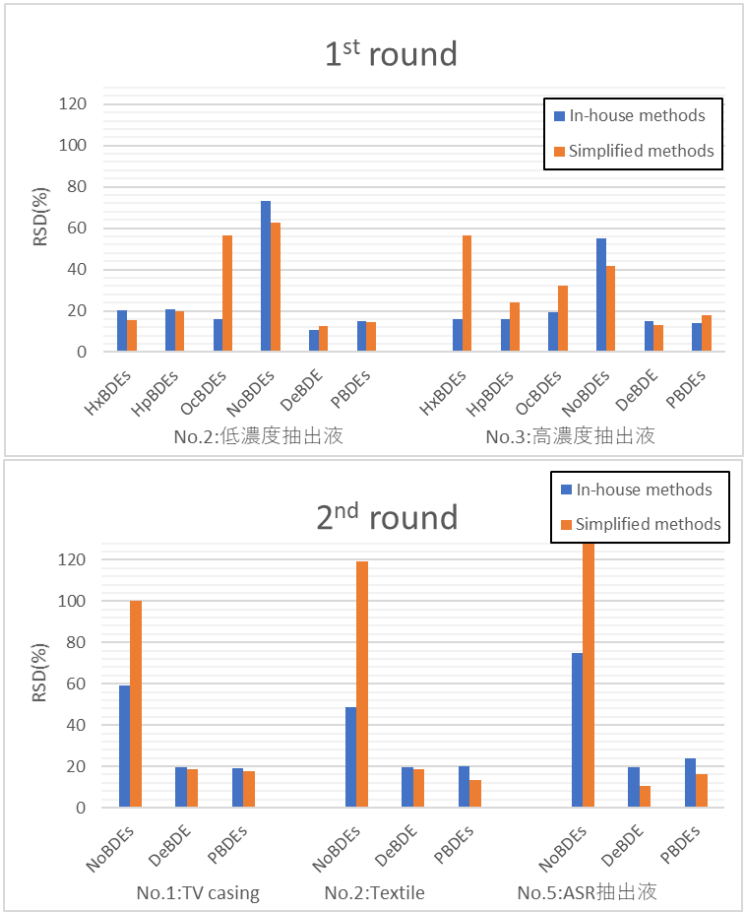

図2.3　PBDEにおけるインハウス法と簡易測定法のRSD比較

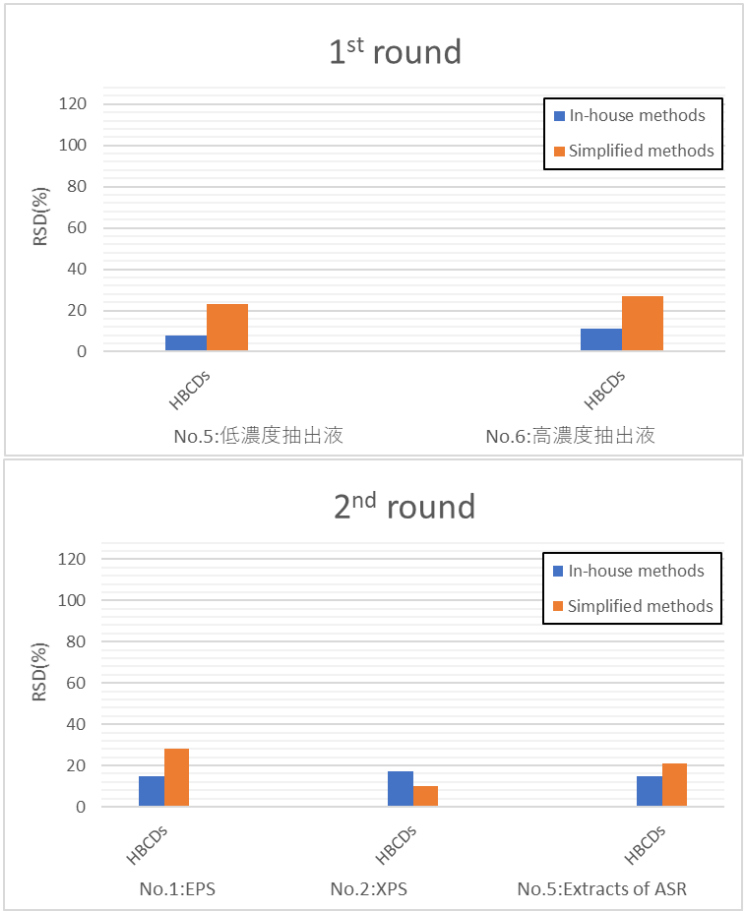

図2.4　HBCDにおけるインハウス法と簡易測定法のRSD比較

4.5 参加機関の測定機器比較

今回の相互検定に参加した機関が実際に用いた測定機器の一覧を表2.13に、各測定装置の全体に占める割合を図2.5に示す。PBDEのインハウス法は高分解能GC-MS（GC-HRMS）を用いて測定した機関が多く、HBCDは液体クロマトグラフタンデム質量分析計（LC-MS/MS）を採用した機関が多かった。簡易測定法では四重極GC-MSとGC-ECDを用いた方法を提案しているが、今回の参加機関の中でGC-ECDを採用したのは1～3機関のみであり、大半は四重極GC-MSを採用していた。

表2.13　相互検定に参加した機関の測定機器比較詳細

Lab. no.	In-house method		Simplified method
	PBDE	HBCD	
1	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
2	GC-HRMS	GC-HRMS	GC-MS
3	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
4	GC-HRMS	LC-MS	GC-MS
5	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
6	-	GC-MS	GC-MS
7	GC-HRMS	GC-HRMS	-
8	GC-HRMS	LC-MS	GC-MS
9	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
11	GC-HRMS	-	-
12	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
13	GC-MS	-	GC-MS
14	GC-HRMS	-	GC-MS
15	-	LC-MS/MS	GC-MS
16	-	LC-MS/MS	GC-MS
17	GC-HRMS	-	GC-MS
18	GC-MS/MS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
19	GC-ITMS, GC-μECD	GC-ECD	GC-MS
20	GC-MS	-	-
21	GC-HRMS, GC-MS/MS	LC-MS/MS	GC-MS, GC-ECD
22	-	-	GC-MS
23	GC-MS	GC-MS	GC-MS
24	GC-MS	GC-MS	GC-MS
25	GC-HRMS	-	GC-MS
26	-	-	GC-MS
27	LC-MS/MS	LC-MS/MS	-
28	GC-MS	LC-MS/MS	GC-MS
29	GC-MS	LC-MS/MS	GC-MS
30	-	-	GC-MS
31	GC-MS(CI)	GC-MS(CI)	GC-MS
32	GC-MS/MS, GC-MS	GC-MS/MS	GC-MS
33	GC-HRMS	-	-

Lab. no.	In-house method		Simplified method
	PBDE	HBCD	
1	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
2	GC-ECD	GC-ECD	GC-MS
3	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
4	GC-HRMS	LC-MS	GC-MS
5	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
6	GC-HRMS	GC-HRMS	GC-HRMS
7	GC-HRMS	LC-MS	GC-MS
8	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
9	GC-HRMS	LC-MS/MS	GC-MS
10	-	LC-MS/MS	GC-MS
11	GC-HRMS	-	GC-μECD
12	GC-MS/MS	LC-MS/MS	GC-MS/MS
13	GC-ITMS, GC-μECD	GC-ECD	GC-MS
14	GC-MS	GC-MS	-
15	GC-HRMS, GC-MS/MS	LC-MS/MS	GC-MS, GC-ECD
16	-	-	GC-MS
17	GC-MS	GC-MS	GC-MS
18	GC-MS	GC-MS	GC-MS
19	-	-	GC-MS
20	GC-MS	LC-MS/MS	GC-MS
21	GC-MS	LC-MS/MS	GC-MS
22	GC-ECD	GC-ECD	-
23	GC-MS-CI	GC-MS-CI	-
24	-	-	GC-MS
25	GC-HRMS	-	-

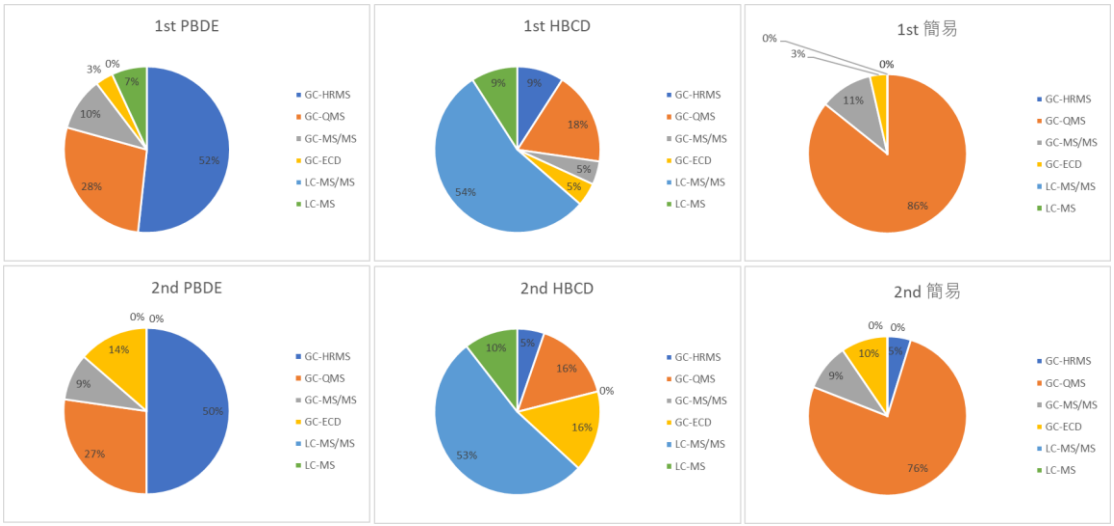

図2.5　相互検定に参加した機関の測定機器比較

4.6 簡易測定法の測定機器によるデータの違い

本課題サブテーマ1で開発した簡易測定法では、GC-ECDと四重極GC-MSの二つの測定機器を用いた方法を提案していることから、今回の相互検定参加機関からの報告値を測定機器の違いで比較した（図2.6）。GC-ECDを採用していたのは1～3機関のみであった。なお、PBDEについては検定試料中で最も濃度の高かったDecaBDEを用いて比較した。その結果、大半の試料で濃度差は認められなかったが、第一回相互検定の高濃度抽出液（No.6）中HBCD濃度および第二回相互検定のASR抽出液（No.5）中DecaBDE濃度について、GC-ECDでやや高めの値が得られた。いずれも報告件数が少ないため厳密な検証は難しいが、ECDを使用した一部の参加機関からGC内で脱臭素化が確認されたという報告があった。また、検出器の性質上、GC-ECDでは内標準物質による測定値の補正ができないため、使用する際は注意が必要と考えられた。

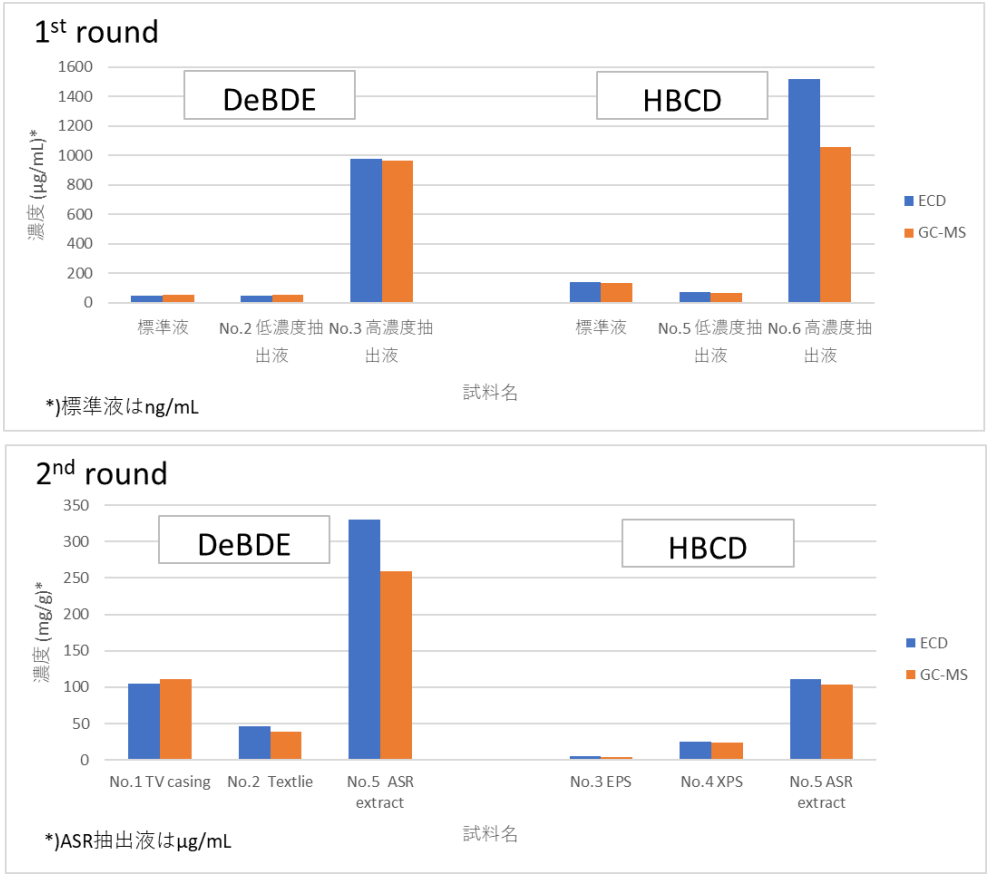

図2.6 簡易測定法における測定機器の濃度比較

5. 研究目標の達成状況

計2回の相互検定を通してサブテーマ１で確立した方法の信頼性を検証できた。途上国も含め、12ヵ国の研究機関が本相互検定に参加し、国際展開を意識した廃棄物中POPs検定方法の標準化はおおむね達成できた。当初3回に分けて相互検定を実施予定であったが、新型コロナウィルス感染拡大による研究活動や配送等への影響を考慮し、第3回相互検定で実施予定であったASR関連試料を前倒しで第2回検定時に併せて配付し、分析データの回収や解析を当初計画通り実施することができた。各検定後には解析結果を英文レポートにまとめ、参加者に配布した。検定自体は終了したが、新規POPs含有量既知の一連のプラスチック製品は貴重な試料であり、インハウスの分析法の妥当性を評価する目的などで、検定に参加しなかった機関から本検定試料の提供依頼が届いている。具体的には、ミャンマー、タイ、コートジボアールの研究機関からこれまでに提供依頼を受けており、とくに途上国でその需要が高いことがわかる。検定レポートや特注GCカラム、試験試料を合わせて配付する準備をするなど、他機関での分析法開発への支援を続けている。

また、研究期間の最終年度である令和3年9月28日に、国内の相互検定参加機関を主な対象者とした「新規

POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会」をオンラインで開催した。報告会では本サブテーマ2で実施したBFRの試験所間国際相互検定の結果に加え、サブテーマ1で実施した塩素化パラフィンに関する試験所間比較についても併せて報告し、約30名の参加者と意見交換した。プログラム概要は以下の通りであり、概ね好評を得た。

プログラム概要:

10:00～12:00　午前の部:PBDEs及びHBCDsの簡易分析法、相互検定の結果

- 本推進費の概要(国立環境研究所　梶原夏子)
- ショートカラムGC-qMSを用いたPBDEs、HBCDの迅速分析法確立(千葉大学　江口哲史)
- 相互検定の結果について(いであ　高橋　厚)
- 質疑応答、総合討論

13:30～15:00　午後の部:塩素化パラフィンの分析法、相互検定の結果

- 本推進費の概要(国立環境研究所　梶原夏子)
- プラスチック中塩素化パラフィンの国際相互検定の解析結果(国立環境研究所　松神秀徳)
- LCMSMSによるプラスチック中塩素化パラフィン分析法(国立環境研究所　松神秀徳)
- LCMSMSによるプラスチック中塩素化パラフィン分析法の適用事例の紹介
- (島津製作所　丹羽宏之　様)
- LCMSMSによるプラスチック中塩素化パラフィン分析法の適用事例の紹介
- (アジレントテクノロジー　滝埜昌彦　様)
- 質疑応答、総合討論

6. 引用文献

1) Eguchi, A., Matsukami, H., Takahashi, A., Kajiwara, N., 2021. Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in plastic waste by short-column gas-chromatography-quadrupole mass spectrometry and electron capture detector. Chemosphere 277, 130301.

II－3 POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索

国立研究開発法人国立環境研究所
資源循環領域 試験評価・適正管理室 梶原 夏子
資源循環領域 試験評価・適正管理室 山本 貴士

［要旨］

新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を把握するため、国内外の関連施設等で採取した混合プラスチック破砕物や再資源化物、再生プラスチック製品などを対象に臭素および PBDE 濃度を測定し、バーゼル条約の LPC 設定や国内のプラスチック資源循環システム構築に資する実測データを提示した。国内で今後発生する廃棄物のうち、PBDE 濃度が 1,000 mg/kg を超過する可能性がある混合プラスチックは主にブラウン管式テレビケース破砕物と予想され、国際資源循環のループに入る前に当該使用済み製品を国内で徹底して焼却処分することが重要であると考えられた。小型家電・OA 機器プラスチック破砕物を破砕片個別に調べたところ、PBDE 含有が簡易判定されたのは全体の 0.3%に過ぎず、薄型テレビケースなどと同様に、高臭素含有プラスチックの大半は未規制 BFR を添加したものであることがわかった。受け入れ廃棄物やプロセスによっては臭素濃度に関わらず再資源化を推し進めることも今後の方向性として考えていく必要があると思われる。雑貨や玩具中の PBDE 含有量を調査した結果、家電筐体等に由来する PBDE が資源循環過程で新たな製品に非意図的に混入している実態が浮き彫りとなった。早急に PBDE 含有廃棄物として処理対象とする国内運用基準を設定し、ブラウン管式テレビケースのような明らかに高濃度の製品の確実な処分を最優先することが望ましいと考えられた。

また、廃棄物処理・再資源化過程は新規 POPs 含有マイクロプラスチックの陸域排出源の一つである可能性があることから、国内最終処分場や廃棄物再資源化施設においてその排出動態を調査した。国内の管理型最終処分場 7 施設を調査した結果、マイクロプラスチック（100 μm～5 mm）の検出頻度・個数は、廃プラスチック類を受け入れている施設であっても低かったことから、その排出源としての寄与は小さいと考えられた。廃棄物再資源化施設 2 施設を調査した結果、100 μm 未満の微小マイクロプラスチックの大気経由の排出はマイクロプラスチックより数桁多いことが示唆された。既往報告例と比較してもこれら施設が新規 POPs 含有マイクロプラスチックの局所的な排出源になっている可能性は低いことが示唆された。

1. 研究開発目的

近年ストックホルム条約に追加された新規 POPs の多くはプラスチック添加剤であり、この中でもプラスチック製品や繊維製品に難燃性を付与する目的で添加される BFR は、製品に添加される濃度が高いことから大きな関心が払われている。使用済みプラスチック製品について、日本をはじめ多くの国で循環利用が推進されているが、その過程における新規 POPs の動態の把握は、ストックホルム条約の実効性を担保する上で極めて重要である。加えて昨今、微細化したプラスチック（マイクロプラスチック）による環境汚染が大きな環境問題となっている。環境中に排出されたマイクロプラスチックが海洋に輸送・蓄積される過程は様々であるが、廃棄物処理・再資源化過程も陸域排出源の一つである可能性がある。そこで本研究では、国内外の新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用等の実態把握を進めるとともに、廃棄物処理・処分に伴う微細化した POPs 含有プラスチックの排出実態を明らかにする。事例調査を重ね、新規 POPs 含有廃棄物の適正処理および管理を促進し、より適切なプラスチック資源循環システム構築のための方策提案に資する基礎データを得ることを目的とする。

2. 研究目標

研究全体を統括する。諸外国の新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を調査するとともに、本課題で開発した検定方法の普及に努める。廃棄物関連施設が POPs 含有マイクロプラスチックの陸域発生源として寄与しているか明らかにする。

3. 研究開発内容

3.1 諸外国の新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理に係る事例収集

アメリカ、イギリス、インド、カナダ、韓国、ケニア、フィンランドの 7 カ国を対象に、新規 POPs（PBDE、HBCD、SCCP）含有の可能性がある廃棄物（家電製品、ASR、建築用断熱ボード）について、回収や分別・解体、処理に関する法規制およびその過程での新規 POPs 含有判別の有無、判別方法等について文献やインターネット等公表データを調査した。

3.2 PBDE 含有プラスチック廃棄物の循環利用の実態調査

新規 POPs 含有プラスチックのうち、材料リサイクルされる、もしくはその可能性のある使用済み製品に含まれているのは主に PBDE であることから、本研究では PBDE 含有プラスチックの循環利用の実態について調査した。なお、バーゼル条約では、総 PBDE 濃度の LPC として 50 mg/kg、500 mg/kg、1,000 mg/kg の三つの値が提案されているが、いまだ国際的な合意を得るには至っていない。2019～2022 年にかけて、表 3.1 に示す混合プラスチックや再資源化物、再生プラスチック製品などを国内外の関連施設等で採取した。廃テレビケース破砕物、破砕・選別後プラスチック、再資源化フレーク・ペレット試料は、インクリメントスコップ等により複数回採取し、混合した。採取試料は実験室に持ち帰った後、破砕機を用いて 10 mm スクリーンで粗破砕、次いで 4 mm スクリーンにて破砕した後、インクリメント縮分を繰り返し、最終縮分重量を 30 g 程度とした。縮分後試料を凍結粉砕機により微粉砕した後、化学分析用試料とした。

小型家電・OA 機器プラスチック破砕物は、2020 年 11 月に小型家電リサイクル認定業者にてリサイクル工程で発生する混合プラスチック（小型家電等の破砕処理工程から発生する処理残渣から、金属破砕物を事前除去したもの）を採取し、プラスチック片ごとの詳細な調査に供試した。代表的な混合プラスチック試料を入手するため、1 回あたり 10 L の採取を一定間隔後に一日 4 回繰り返したものを合わせて 1 ロットとし、日を変えて 5 日間採取した（5 ロット、サンプル A～E、約 20 kg/ロット）。試料はロットごとに目開き 5 mm および 20 mm の篩にかけて三段階の粒径に分画した。5～20 mm および>20 mm 画分の組成を調査し、硬質プラスチック、軟質プラスチック、ウレタン等軽量物、金属、銅線、基板、プリント線、ゴム類、電線被覆、木、紙類、ガラスに分類した。続いて、>20 mm 画分の硬質プラスチックを色別に分けた後、各プラスチック破片中臭素濃度を個別に可搬型蛍光 X 線分析計（XRF、Olympus DELTA、RoHS/WEEE モードで分析時間は 30 秒に設定）を用いて非破壊（試料調製・前処理なし）で PBDE 含有の指標となる臭素濃度をスクリーニングした。臭素濃度が 1,000 mg/kg を超過した試料片について全反射吸収フーリエ変換赤外分光（ATR-FTIR、Agilent 5500 Compact FTIR）を用いて試料表面の IR スペクトルを測定して樹脂種を判別するとともに、既報 [1)] に従い、FTIR で PBDE 含有の有無を簡易判定した。

表3.1. 試料の概要

	採取年	採取国	製品/試料数	備考
廃テレビケース破砕物	2019/21	日本	14	過年度調査との比較、燃焼試験に使用
破砕・選別後プラスチック	2019	日本	3	産廃由来
	2019	欧州	3	OA機器由来
再資源化フレーク・ペレット	2021	日本	8	小型家電や家電・OA機器プラ破砕物由来
	2019	インド	5	食品容器やE-wasteプラ破砕物由来
	2021/22	ブラジル	39	産廃やE-wasteプラ破砕物由来
	2022	アルゼンチン	11	産廃やE-wasteプラ破砕物由来
	2022	チリ	15	産廃やE-wasteプラ破砕物由来
小型家電・OA機器プラ破砕物	2020	日本	5	20 kg/日 ×5日分を詳細調査
玩具・日用品	2019	ベルギー	48	既に調査済み国内外476製品と合わせて解析
	2019	香港	5	既に調査済み国内外476製品と合わせて解析
	2019	インド	11	再資源化プラスチックから製造
	2021	日本	1	再資源化プラスチックから製造

また、プラスチック製品への PBDE 混入実態を把握するため、2019 年に香港およびベルギーにて、リサイクル材利用率が高いことが予想される安価なプラスチック製玩具や日用雑貨 合計 53 製品（香港 5 製品、ベルギー48 製品）をランダムに購入した。全ての製品は解体し、合計 108 部材を有姿のまま XRF で臭素濃度をスクリーニングした。臭素スクリーニング濃度が 30 mg/kg を超過した製品部材は試料の一部を凍結粉砕し、化学分析用試料とした。再資源化プラスチックから製造されたことが特定できた製品をインドおよび日本で入手し、これらも同様に化学分析に供試した。

PBDE の分析は本課題サブテーマ1で開発した簡易測定法 [2] および Kajiwara et al[3] に従い、凍結粉砕試料をトルエンによる超音波抽出の後、ポリマーを除去し、トリプル四重極ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS/MS、Agilent 7000D）で PBDE 異性体を同位体希釈法により定性・定量した。併せて、凍結粉砕試料中の臭素濃度を燃焼イオンクロマトグラフ法（AQF-2100H、三菱化学アナリテック／ICS-1600、Thermo Fisher Scientific）を用いて定量した。また、過去に PBDE 濃度測定済みの国内外で入手した安価なプラスチック製品部材 209 試料 [4] についても燃焼イオンクロマトグラフ法で臭素濃度を追加測定し、本研究結果と併せて XRF によるスクリーニング値と比較した。なお、ブラジル、アルゼンチン、チリで採取した試料については、新型コロナウィルス感染拡大の影響で試料入手が大幅に遅れたため、XRF による臭素濃度のスクリーニングのみ実施しており、新規 POPs の定量分析は未着手である。

3.3 微細化した POPs 含有プラスチック廃棄物の排出動態

3.3.1 最終処分場からのマイクロプラスチック排出動態

2018～2019 年に国内の管理型産業廃棄物最終処分場 7 施設（施設 A～G）において浸出水（処理前原水）、放流水（処理水）、汚泥を採取し、含有されるマイクロプラスチックを測定した。いずれの施設も山間部に位置し、年間搬入量は約 50,000～450,000 t/y の規模であった。受け入れ廃棄物種類は、施設 G 以外で汚泥の割合が最も大きく、次いで施設 A、C、D では鉱さいが、施設 B 及び E では燃え殻が、施設 F では廃プラスチック類の寄与が大きかった。施設 G では、がれき類やガラスくず及び陶磁器くずの受け入れが多く、全体の 6 割程度を占めていた。POPs を含有する可能性のある廃棄物として、ASR、断熱材、カーテンの受け入れ実績をヒアリングした結果、施設 F のみで断熱材とカーテンの受け入れ実績ありとのことであった。

各施設にて、浸出水および放流水は約 6 L、汚泥は 0.5～1 kg を採取し、実験室に持ち帰った。各試料を目開き 100 μm の篩にかけ、篩上の固形物に 30%過酸化水素水および硫酸鉄（II）を加えて酸化処理した。汚泥試料は夾雑物を多く含んでいたため、適量の 5.3 mol/L ヨウ化ナトリウム溶液（比重 1.6）に懸濁した後に遠心分離（2,500 rpm、5 分、3 回）によりマイクロプラスチックを含む画分を分離した。処理後の試料について実体顕微鏡を用いて観察し、マイクロプラスチックの可能性のある粒子や繊維をピッキングにより拾い出した。拾い出した粒子または繊維は、FT-IR（ブルカーオプティックス製 ALPHA）で赤外吸収スペクトルを測定し材質の同定を行った。施設 B については、上記調査の 2 カ月後に再度調査を行った。また、水試料採取量とマイクロプラスチック検出状況の関係を調べるため、施設 G については浸出水と放流水の採取量を増やした（浸出水では 40 L、放流水では 20 m^3）調査も行った。なお、BFR 添加の可能性があるポリスチレン粒子が検出された際は、粒子中の臭素含有量と測定し、難燃剤含有の有無を確認した。

3.3.2 廃棄物再資源化施設からのマイクロプラスチックおよび PBDE 排出動態

2020 年度に、RPF 製造施設（施設 A）と ASR 再資源化施設（施設 B）において、マイクロプラスチックおよび PBDEs の大気経由の排出状況を調査した。また 2021 年度にも、施設 B において 2 回調査を行った。短期間の施設内外での排出動態を把握するために大気試料を、また長期間の施設周辺の降下・沈着の傾向を評価するために降下物試料をそれぞれ採取・分析した。大気試料は施設敷地境界 2 点（概ね風上と風下）と破砕機付近 1 点、また降下物試料は施設敷地境界 2 点で採取した。大気試料の採取は、敷地境界ではテフロン製ろ紙（8×10 インチ）、破砕機付近では PTFE コーティングガラス繊維ろ紙（直径 110 mm）を装着したハイボリュームエアサンプラーを用い、流速 500 L/分で吸引して採取した。採取時間は、敷地境界では 24 または 48 時間（採取量 720 または 1440 m^3）、破砕機近傍では 6 時間（採取量 180 m^3）とした。降下物試料は、ダストジャーH 型（ガラス

製、内径 157 mm)を 1 または 2 基、約 1 ヶ月間設置して採取した。下記フローに従い、試料中マイクロプラスチックおよび PBDEs を分析した。

マイクロプラスチックの分析フローは次の通りとした。

① 大気試料:秤量後のろ紙を精製水により洗浄し、採取した粉じんをろ紙から分離した。分離後にろ紙を再度秤量し、差分を粉じんの重量とした。粉じんを目開き 100 μm と 10 μm のナイロンメッシュでろ別した。実体顕微鏡観察下、100 μm ナイロンメッシュ上の粉じんから粗大プラスチック(5 mm 以上)とマイクロプラスチック(100 μm 以上 5 mm 未満)候補粒子を拾い出した。写真撮影を行い、画像解析ソフト(Image-J)により粒子を計数し、各粒子の長径、短径、面積を測定した。その後、FT-IR 測定(島津製作所 IRAffinity-1S、ATR 法)により材質・プラスチック種を同定した。また、10 μm ナイロンメッシュ上の粉じんは精製水 50 mL 中に分散後一部を分取して 10 μm ステンレスメッシュでろ過し、メッシュ上の粒子を顕微 FT-IR 装置(島津製作所 AIM-9000/IRAffinity-1S、透過法)を用い、微小マイクロプラスチック(10 μm 以上 100 μm 未満)を分析した。

② 降下物試料:乾性および湿性降下物を精製水で洗い込んで 1～2 L に定容した。試料の体積を秤量後、粉じんを目開き 100 μm と 10 μm のナイロンメッシュでろ別した。以降の操作は①と同じとした。

PBDEs の分析フローは次の通りとした。

① 大気試料:風乾後のろ紙をトルエンでソックスレー抽出した。抽出液に内部標準物質(PBDE の ^{13}C ラベル体)を添加後、カラムクロマトグラフィーにより精製し、高分解能 GC/MS(HRGC/HRMS)により定量した。

② 降下物試料:吸引ろ過して懸濁態(ろ紙)と溶存態(ろ液)に分け、懸濁態はトルエンでソックスレー抽出、溶存態はジクロロメタンで液々抽出した。以降の操作は①と同じとした。

4. 結果及び考察

4.1. 新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理に係る事例収集

公開情報をもとに 7 カ国における新規 POPs 含有廃棄物の処理状況を調査したところ、廃棄物中新規 POPs 含有量の規制値が明示されていたのはイギリスおよびフィンランドの欧州 POP 規則(2019 年改正)[5]およびその関連ガイドライン [6]のみであった。イギリスの欧州離脱後の遵守義務は定かでないが、廃棄物中含有量の規制値として欧州 POP 規則では、PBDE: 1,000 mg/kg、HBCD: 1,000 mg/kg、SCCP: 10,000 mg/kg と定められている。PBDE については 2021 年 7 月 16 日までに 500 mg/kg への低減を目指すと記載されている通り、現在欧州内では当該改正に関するレビューが行われている。

フィンランドでは POPs 含有廃棄物のガイドライン [6]が 2016 年に発行されており、欧州 POP 規則の内容を実務者が利用しやすい具体的な内容で記載・解説し、活用されている。なお、DecaBDE がストックホルム条約に追加される前のガイドラインであるため、DecaBDE に関する記載はない。POP-BFR 含有プラスチックの判別については、PBDE(4～7 臭素化体)や HBCD を個別測定することは現実的でないため、各物質の臭素含有率をもとに臭素濃度 750 mg/kg を POP-BFR 含有の判定に使用可能としている。欧州の電気・電子業界のリサイクル基準 [7](臭素含有量 2,000 mg/kg 未満のプラスチックは BFR 不使用とみなす)は欧州 POP 規則の要求事項を満たさないため採用せず、POPs 濃度は製品破砕工程で著しく希釈されるため、選別前の破砕物中平均臭素濃度で判断されるべきでないとの立場をとっている。また、バーゼル条約技術ガイドライン [8]の中では廃棄物処理・再資源化工程のどの時点で LPC を適用するか定義されておらず、POPs 廃棄物か否かを判断するポイントは各国の判断に委ねられているが、フィンランドでは以下の 3 つの選択肢を明示している点が興味深く、我が国のガイドライン作成時にも応用できると考えられた。

1. 製品解体時に BFR 含有部位を取り除き、POPs 廃棄物として焼却処理
2. 混合プラスチック破砕物から BFR 含有プラスチックを選別し、POPs 廃棄物として焼却処理
3. 混合プラスチック破砕物から BFR 含有プラスチックを選別せず、破砕物全てを POPs 廃棄物として焼却処理

また、再資源化物中 PBDE 濃度については、0.1%(1,000 mg/kg)までは上市を認めると明記されている点もわかりやすく、実務者が判断を迷わない内容となっている(HBCD に関する同様の例外規定はない)。

アメリカ、カナダ、韓国は、廃棄物行政は整備されているものの、新規 POPs 含有廃棄物に対する特別な法規制はみられず、他の先進国と同様に分別回収された家電廃棄物、ASR、廃プラスチックの処理を途上国への輸出に依存している実態があった。インドおよびケニアでは、現実と法制度の乖離が大きく、焼却炉等の中間処理やリサイクル施設が圧倒的に不足し、処理技術もほとんど存在しないため、使用済みの家電や自動車、建築解体廃棄物は、一般ごみと分別されることなく大半が未処理のままオープンダンピングされている状況が明らかとなった。また、今回調査した 7 カ国のうち、廃棄物の処理や再資源化の過程における新規 POPs 含有判別の有無やその判別方法に関する公開情報はフィンランドのガイドライン [6]以外では見当たらず、リサイクル等循環利用の実態について情報を得ることはできなかった。以上より、先進国で効率的に回収された廃棄物の一定量が、最終的に途上国の不適正処理現場に集積されている状況がうかがえた。2019 年 12 月 5 日以降はバーゼル条約 95 年改正により先進国から途上国への有害廃棄物の輸出が禁止されたため、今後は、自国内処理が進むなど国際資源循環の負の側面が抑制されることが期待される。

4.2 PBDE 含有プラスチック廃棄物の循環利用の実態調査

4.2.1 混合プラスチックおよび再資源化物

近年、日本国内で採取された混合プラスチックおよび再資源化物に含まれる臭素および PBDE 濃度の関係を既報 [1,9–11]も含めて図 3.1 に示した。バーゼル条約 LPC 提案値のうち、日本にとって現実的な選択肢である 1,000 mg/kg および 500 mg/kg と比較した。臭素濃度と PBDE 濃度に明瞭な相関は認められず、臭素高含有でも PBDE が本研究の検出下限値（LOD：30 mg/kg）以下の試料も多く認められた。

ブラウン管式テレビケース破砕物で PBDE 濃度が最も高く、これまでに調査した 2003 年以降の全ての試料でバーゼル条約 LPC 提案値の上限 1,000 mg/kg を超過していた。ブラウン管式テレビケース破砕物のうち、2003 年採取試料で明らかに濃度が高い（96,000 mg/kg）が、2016 年以降は経時的な濃度の減少傾向は認められず、2021 年に採取したものでもポリスチレン（PS）製ケース破砕物で平均 42,000 mg/kg（4.2%）の PBDE が検出された。薄型テレビケース破砕物中 PBDE 濃度は大きくばらつき、大半が<30 mg/kg であったものの、一部で比較的高濃度の PBDE が検出された。2006 年に欧州 RoHS 指令で電気・電子機器への PBDE 使用が規制されたことから、それ以降に製造された製品が廃棄物として排出される量が増えるに従い、薄型テレビケース破砕物中濃度は減少すると考えられる。以上より、国内で今後発生する廃棄物のうち、PBDE 濃度が 1,000 mg/kg を超過する可能性がある混合プラスチックはブラウン管式テレビケース破砕物が主と予想されることから、家電リサイクル施設で回収される当該製品を国際資源循環のループに入る前に国内で徹底して焼却処分することが重要であると考え

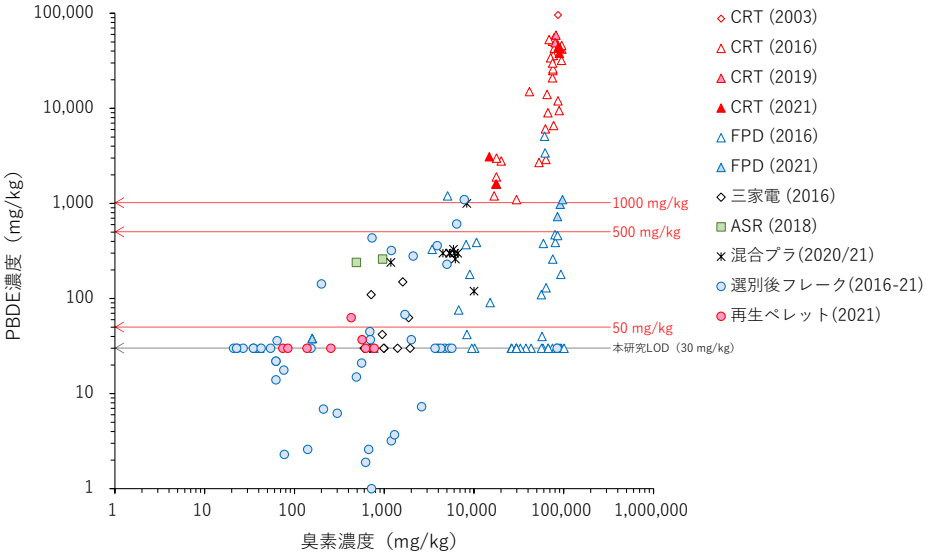

図3.1. 国内で採取した混合プラスチックや再資源化物から検出された臭素およびPBDE濃度（mg/kg）の関係
本研究結果に既報[1,9–11]の結果を加えて作図。括弧内は採取年。
CRT：ブラウン管式テレビケース、FPD：薄型テレビケース。

られた。なお、国内のダイオキシン類対策を施した産業廃棄物焼却炉でテレビケース中の PBDE を 99.999%以上分解できることは、本課題も環境省事業に協力して実証済みである [9]。

また、図 3.1 に示すように、PBDE 濃度が 500～1,000 mg/kg の範囲に分布した試料はほとんどなかったため、国内管理基準を 500 mg/kg に設定することも選択肢ではあるが、とくに薄型テレビケース破砕物で数百 mg/kg レベルの PBDE が検出される事例があることから注意が必要である。ブラウン管式テレビケース破砕物以外でこの濃度範囲に該当する一部の混合プラスチックを選別・除去するには多大な労力および費用を伴うことから、当面は PBDE 含有廃棄物として処理対象とする管理基準を 1,000 mg/kg に設定し、ブラウン管式テレビケースのような明らかに高濃度の製品の確実な処分を最優先することが望ましいと考えられた。一方で、ブラウン管式テレビケースを含まない混合プラスチックは、再生プラスチック資源として有効活用が促進されることが期待される。

選別後フレークで PBDE 濃度が 1,000 mg/kg を超過したのは、臭素含有の有無を選別する工程からの排出物のみであり、全体的には PS 樹脂で PBDE 濃度が高い傾向がみられた。これら PS フレークは臭素濃度も高く、欧州の電気・電子機器における特定有害物質の使用制限に関する RoHS 指令 [12]に対応して電気・電子機器へ利用されることはないと考えられるが、選別後フレークがその後どのように流通し、製品化されているかは不明である。ストックホルム/バーゼル条約を遵守するためには、今後、再資源化工程の最終製品である再生ペレット中の POPs 濃度でも管理する必要があると考えられた。今回調査した家電等に由来する再生ペレットは試料数が少ないため厳密なことはいえないが、PBDE 濃度は概して低く、比重選別等の再資源化工程で BFR 含有プラスチックが効率的に除去されていることが示唆された。除去された画分の行方は注視する必要がある。

混合破砕物中総臭素含有量は POP-BFR 以外の未規制の BFR からの寄与も大きく、その割合は製品の種類や排出年代、地域によって異なる。図 3.2 に日本 [1]と欧州 [13]で回収された家電製品中平均臭素濃度と BDE209 からの寄与を示す。2003 年に国内で採取したブラウン管式テレビケース破砕物では、当時の製品には主に DecaBDE 製剤が使用されていたことを反映し、その総臭素濃度の大半が BDE209 に由来している。一方、2016 年以降に排出されたブラウン管式テレビケース破砕物には DecaBDE 以外の BFR からの寄与が半分以上占めていた。薄型テレビは比較的新しい製品であることから、DecaBDE 全盛期に製造された製品が少なく、国内のケーシング破砕物中臭素濃度への BDE209 の寄与は平均で 1%にも満たない。興味深いことに、欧州で回収されたテレビケース破砕物中臭素濃度はブラウン管式と薄型テレビでいずれも 10,000 mg/kg (1%)程度と日本国内で発生するものに比べて明らかに低値であった。日本では DecaBDE の規制強化に伴い別の BFR への代替が進んだのに対し、欧州ではリン系難燃剤など臭素系以外への代替が主流であった可能性がある。また、総臭素濃度に占める BDE209 の寄与も欧州で明らかに小さいことから、DecaBDE 以外の BFR への代替も日本より早くから進んでいたことが示唆された。

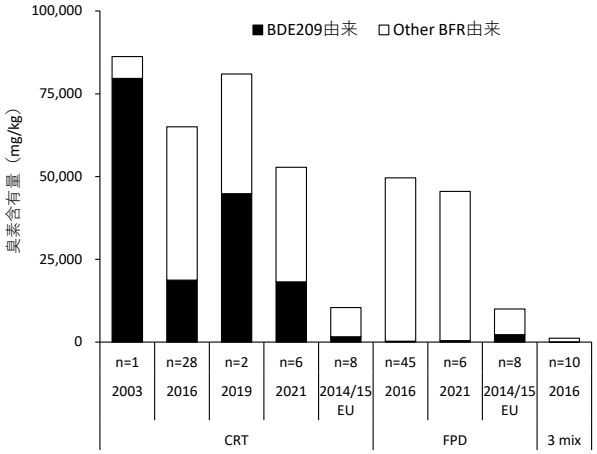

図3.2. 家電4品目破砕物中の総臭素含有量および BDE209由来臭素の寄与。
欧州の結果はSofies[13]より引用。

4.2.2 小型家電・OA 機器プラスチック破砕物

小型家電や OA 機器等に由来する混合プラスチックの粒径画分の重量割合は、ロット間で差は認められず、5～20 mm の画分に全体の 70%程度が分布していた(図 3.3)。重量割合の大半を占める 5～20 mm および>20 mm 画分について組成分析を行ったところ、いずれも 65%程度が硬質プラスチックであった(図 3.4)。>20 mm 画分の硬質プラスチックの色別内訳も採取ロットによる差は認められず、黒色と白色樹脂の合計で全体の 70%程度を占めていた。以上の結果から、今回試料を採取した小型家電リサイクル認定業者では広範な製品を受入れ対象とし、かつ、その受入れ割合等は日々大きく変動するにもかかわらず、金属除去後の混合プラスチックの組成はほぼ一定であることが示された。

>20 mm 画分の硬質プラスチック各片の臭素濃度は、極低濃度（50 mg/kg 以下）と%オーダー（10,000 mg/kg 以上）に二極化して分布していた。サンプル A の場合を図 3.5 に示す。全体の 8～9 割程度が明らかに BFR フリーのプラスチックであったことから、小型家電等に由来する混合プラスチックの再資源化ポテンシャルは高いと考えられる。臭素濃度が%オーダー以上の BFR 含有プラスチックは全体の 5～10%程度であった。FTIR により臭素濃度 1,000 mg/kg 以上のプラスチック片の樹脂種を判別したところ、ポリプロピレンおよび ABS 樹脂の割合が高く、それぞれ全体の 17～41%、32～63%を占めていた。

>20 mm 画分の調査全体の結果概要を表 3.2 に示す。本研究を通じ計 6,073 個のプラスチック片を調べたところ、474 個（全体の 7.8%）で臭素濃度が 1,000 mg/kg を超過した。そのうち、FTIR で PBDE 含有ありと簡易判定されたものは計 17 片（各ロットで 1～6 個）のみ（樹脂の内訳：PS 8, PET 4, ABS 2, PP 2, PBT 1）であり、全体のわずか 0.3%に過ぎなかった。

本結果より、近年廃棄物流に入る小型家電や OA 機器に使用されている高臭素含有プラスチックの大半は PBDE 以外の未規制 BFR を添加したものであることが明らかとなった。一般的に、難燃性能を発揮させるためには BFR を重量比数%～10%程度以上添加する必要があるとされており、ごく一部の製品に由来する BFR 含有プラスチックが微量混入することで、混合プラスチック中臭素濃度は容易に上昇してしまう。本調査で対象とした全てのプラスチック破片の重さが同一だったと仮定すると、サンプル A～E の平均臭素濃度は 4,500～6,600 mg/kg と見積もられ、その中に PBDE を 10 %含有する難燃プラスチックが 0.3%混入していたと仮定すると、混合プラスチック中 PBDE 濃度は 300 mg/kg と算出される。つまり、総臭素濃度に占める PBDE 由来の臭素（DecaBDE の臭素含有量を 0.83 として計算）の寄与はわずか 3.8～5.5%であることが明らかとなった。

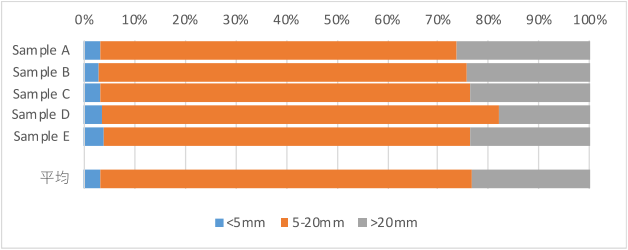

図3.3. 小型家電・OA機器プラスチック破砕物の各粒径画分の重量割合

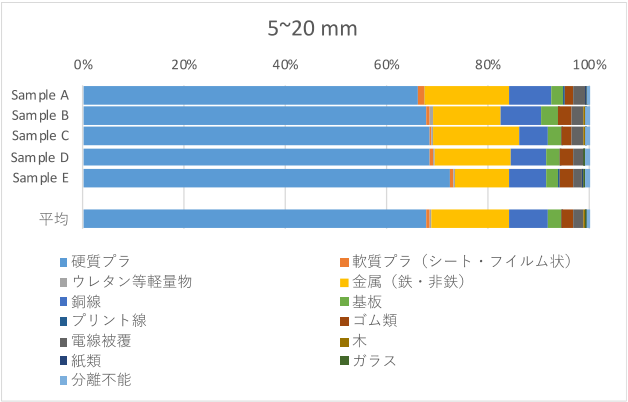

図3.4. 小型家電・OA機器プラスチック破砕物の5~20 mm粒径画分の組成分析結果

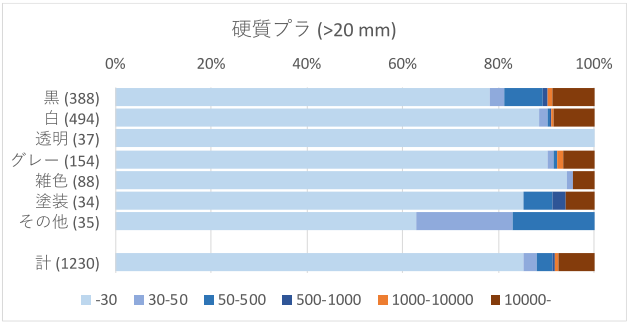

図3.5. プラスチック破砕物（サンプルA）>20 mm粒径画分の硬質プラスチック破片中臭素濃度の分布

以上のことから、混合プラスチック中臭素濃度が高い場合であっても、PBDE 濃度が規制値を超過している可能性は低いことから、臭素濃度のみで規制 BFR 含有の有無を判定しようとすると大半を再資源化不適合品と誤

表3.2. 混合破砕物個別破片（>20 mm）調査結果の概要

	調査した破片数	Br濃度が1,000 mg/kgを超過した破片数	PBDE含有と簡易判定された破片数	全体に占めるBr>1,000 mg/kg破片の割合	Br>1,000 mg/kg破片に占めるPBDE含有破片の割合	全体に占めるPBDE 含有破片の割合
		（個）			（%）	
サンプルA	1,230	100	2	8.1	2.0	0.2
サンプルB	1,351	85	4	6.3	4.7	0.3
サンプルC	1,385	115	4	8.3	3.5	0.3
サンプルD	918	71	1	7.7	1.4	0.1
サンプルE	1,189	103	6	8.7	5.8	0.5
Total	6,073	474	17	7.8	3.6	0.3

判定することになる。現在までのところ、小型家電や OA 機器由来の混合プラスチックに 0.3%程度とわずかに存在する PBDE 含有プラスチックを選択的かつ効率的に除去する実用的な技術は存在しないが、現行の浮沈選別（比重分離）でおおまかにでも BFR 含有プラスチックが除去できれば、選別後回収物中 PBDE 濃度がバーゼル条約 LPC 提案値の 500 mg/kg や 1,000 mg/kg を超過する可能性はきわめて低いと考えられる。今後、比重選別後回収物の臭素濃度、ひいては PBDE 含有量をより一層確実に低減させるためには、比重選別で臭素高含有プラスチック片を確実に沈降除去するための条件を探索する、もしくは、臭素高含有プラスチック含有製品の特定と破砕前除去が有効であろう。しかしながら、いずれの方策を講じた場合でも、再資源化工程の排出物を対象に規制難燃剤の含有濃度を化学分析で都度確認することは現実的でない。本研究のような実測データから再資源化プロセスごとに PBDE 濃度が十分低いことを示す根拠を蓄積し、受け入れ廃棄物やプロセスによっては臭素濃度に関わらず再資源化を推し進めることも今後の方向性として考えていく必要があると思われる。

なお、欧州 WEEE 指令の技術仕様書の一つである CENELEC CLC/TS 50625-3-1:2015[7)]では、混合破砕プラスチック中臭素濃度 2,000 mg/kg 以下で RoHS 最大許容濃度（PBDE およびポリ臭素化ビフェニルそれぞれ 1,000 mg/kg）を満たすとされている。欧州では 2010 年頃の E-waste 混合プラスチック中臭素濃度の 40%程度を PBDE が占めていたことから、臭素濃度が 2,000 mg/kg 以下であれば PBDE が RoHS 最大許容濃度の 1,000 mg/kg を超過する可能性は低いことを根拠としているようだ。最近の欧州の調査では、規制強化以降、E-waste 中 PBDE 濃度が経年的に減少するに伴い、混合プラスチック中臭素濃度への寄与も 15%程度にまで減少していることから、臭素濃度 2,000 mg/kg 以下であれば PBDE 濃度は 500 mg/kg を超過することはないとも試算されている。これら臭素濃度と規制 BFR 濃度の関係は国/地域や製品群、廃棄物処理上の分類、破砕・選別工程などにより大きく異なると予想されることから、この数値をただちに日本国内に適用することはできないが、特定の化学物質を定量することなしに再資源化の可否を判定し、未規制 BFR 含有プラスチックを必要以上に除去することなく再資源化を促進できる体制の構築が望まれる。

4.2.3 再生プラスチック製品への PBDEs 混入実態に関する国際調査

PBDE 含有プラスチック廃棄物の循環利用の実態を把握するため、玩具や日用雑貨を対象に可搬型 XRF による元素濃度スクリーニングを実施したところ、香港で入手した 5 製品（15 部材）中 11 部材、ベルギーで入手した 48 製品（93 部材）中 74 部材は、臭素濃度が 30 mg/kg 以下であったことから、以降の化学分析の対象から除外した。臭素濃度が 30 mg/kg を超過した 23 部材について PBDE 濃度を定量した結果、ハンガーや玩具類、子供用アクセサリー、ヘアクリップなどを含む 12 部材（部材全試料の約 11%に相当）から PBDE（主に BDE 209）が 53～10,000 mg/kg の範囲で検出され、半数で 1,000 mg/kg を超過した。最高濃度は香港で入手した衣料用ハンガーから検出され、既報 [4)]で実施した 476 製品（97 部材）の結果と合わせても最高値となった（図 3.6）。これまでに得られた製品中 PBDE 濃度は最大で 1%（10,000 mg/kg）程度であったことから、難燃目的での意図的添加とは考えにくく、使用済み家電製品の筐体（テレビケース等）等に由来する PBDE が資源循環過程で新たな製品に非意図的に混入していることが示された。これまでに、アジア各国や北米、南米などで入手した試料でも同様の傾向が認められていることから [4)]、玩具や日用雑貨などヒトに接触する機会が多く、

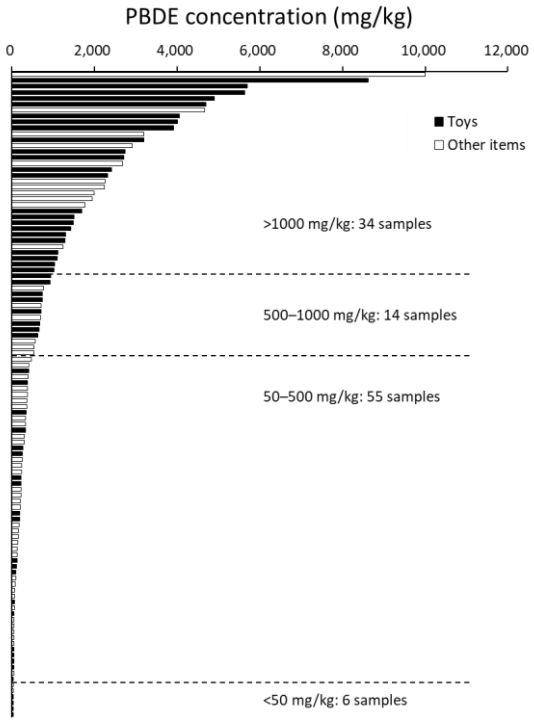

図3.6. 玩具・日用品から検出されたPBDE濃度

本来は難燃性を必要としない幅広い製品に対してPBDE含有プラスチックが循環利用されている汎世界的状況がうかがえた。

XRF で得られた臭素濃度スクリーニング値と燃焼イオンクロマトグラフ法（C-IC）で得られた臭素濃度を比較した結果、一部の試料で XRF 測定による臭素含有有無に誤判定（擬陽性）が認められたものの、総じてXRF スクリーニング値は C-IC で得られた臭素濃度と相関がみられ（図 3.7）、測定上の変動要因を考慮しても、臭素含有量のスクリーニングに XRF が有効であることが改めて示された。

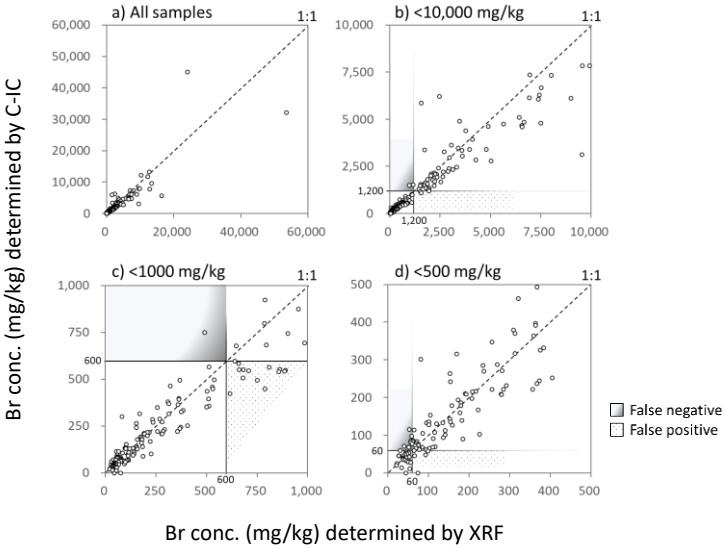

図3.7. XRFおよびC-ICで得られたプラスチック部材中臭素濃度の比較

図 3.8 に、既報 [4]を含め、これまでに得られた製品中臭素濃度（C-IC 測定値）とPBDE 濃度の関係を示す。検出された PBDE 濃度だけで部材中臭素含有量を説明することはできず、異なる BFR を含有する複数種のプラスチック素材が再資源化過程で混合され、マテリアルリサイクルの結果として非意図的に PBDE が製品に混入している実態が示された。また興味深いことに、測定した 232 部材試料の約 7 割が黒色樹脂であり、基板を除くと、黒色以外の樹脂中臭素濃度は概して低値であった。このことは、テレビケース等家電製品の筐体に黒色樹脂がよく使用されていることや、色を選別せずに廃プラスチックを混合して再生利用した際に黒色系の樹脂製品が生産されることを反映した結果と考えられた。

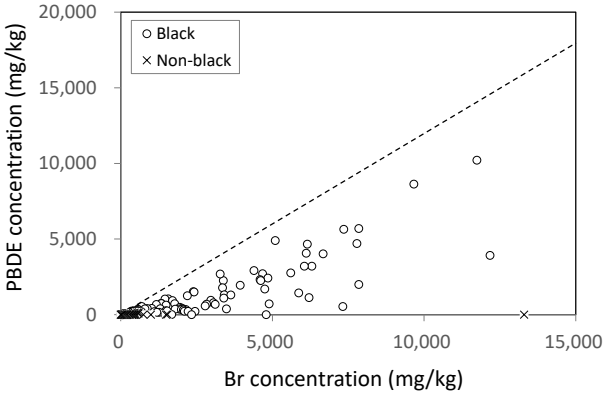

図3.8. 部材中臭素濃度とPBDE濃度の関係
（破線: 検出された臭素の全てがPBDE由来の場合）

プラスチック再資源化物のその後の流通経路は再生事業者も把握していないことが多く、最終的に市場に上がる再生製品を特定することは難しい。そのため、本研究では市販の安価なプラスチック製品を対象に調査を実施してきたが、今回、再生事業者に協力をいただき、インドおよび日本で数点の製品を追跡、入手することができた。インドのインフォーマルセクターで採取した再資源化フレーク 4 試料および再生ペレット 1 試料を化学分析に供した結果、1,000～2,100 mg/kg の臭素濃度が検出され、黒色樹脂を含む再資源化物で PBDE が 250～1,400 mg/kg の範囲で検出された。これらを原料に製造されたプラスチック鉛筆やフォトフレームからは、PBDE が最高で 160 mg/kg 検出されるにとどまり、これらを製造する工程でほかの原料を混ぜているために最終濃度が低減していることが明らかとなった [3]。また、日本国内で家電由来プラスチック破砕物の選別後フレークのみを原料に製造される園芸用品を入手し、化学分析に供した結果、原料と最終製品から検出された臭素およびPBDE濃度は同程度（5,200～5400 mg/kg、<30～53 mg/kg）であったことから、フレーク原料が直接成型されていることがうかがえた。こうした事例の積み重ねが今後重要になると考えられる。

現在、バーゼル条約では、総 PBDE 濃度の LPC として 50 mg/kg、500 mg/kg、1,000 mg/kg の三つの値が提案されているが、いまだ国際的な合意を得るには至っていない。循環資源に含まれる PBDE 含有プラスチックを国際資源循環のループから排除するためには、管理基準値の設定などの規制強化とともに、本課題サブテーマ1で取り組んだような簡易測定法 [2]が普及し、途上国を含め各国で発生する廃棄物中含有量の実態が把握されることが必須である。一部では、再資源化の過程で臭素含有量のみを根拠に選別除去する方法が採用されてい

るが、臭素含有プラスチックの多くが PBDE（や HBCD）を含有しているとは限らず、規制対象でない BFR が添加されたプラスチックも併せて必要以上に除去しているといえる。規制化学物質を管理しつつ循環資源を最大限有効活用するためには、物質同定に基づく選別が確実な方法ではあるが、測定所要時間や経済性の観点も含めた総合的な判断が求められる。プラスチック資源は国際的に循環しているため、国ごとで対応が異なる状況は避けるべきではあるが、各国の置かれた状況や PBDE 含有実態が異なることを考えると、国際的な合意を待たずに、まずは、循環資源と製品に対する新規 POPs 含有量の国内運用基準を早急に設定し、日本から輸出される廃プラスチック資源に POPs 含有廃棄物が意図せず混入することを阻止するとともに、再生プラスチック製品に許容量以上の POPs が混入していないことを確認する体制づくりが必要と考えられた。

4.3 微細化した POPs 含有プラスチック廃棄物の排出動態

4．3．1 最終処分場からのマイクロプラスチック排出動態

管理型処分場で採取した試料中のマイクロプラスチック測定結果を図 3.9 に示す。7 施設中 2 施設の浸出水、2 施設の放流水、6 施設の汚泥からマイクロプラスチックが検出された。水試料からは、試料 6 L 当たり 1～3 個のマイクロプラスチックが検出された。検出頻度は汚泥で相対的に高く、施設 B で 86 個、施設 E で 18 個のマイクロプラスチックが検出された。これら 2 施設では、浸出水からもマイクロプラスチックが検出されており、浸出水処理の過程でマイクロプラスチックが汚泥に移行したものと考えられた。水試料からは PP または PE のみが検出されたが、汚泥からは PP や PE の比率が高いものの、複数の樹脂種が検出される傾向が認められた。施設 B の汚泥からは PS が検出されたことから、粒子中の臭素含有の有無を調べた結果、BFR 含有プラスチックではないことが確認された。

また、マイクロプラスチックが最も多く検出された施設 B において 2 カ月後に再調査を行ったところ、浸出水試料から 5 個、汚泥試料から 29 個と本調査の範囲内では比較的多くのマイクロプラスチックが検出されたことから、その排出は一過性のものではないことが推察された。さらに、施設 G において採水量を大幅に増やして（浸出水は 6 L から 40 L へ、放流水は 6 L から 20 m^3 へ増量）再調査した結果、PE 粒子が 2～3 個検出されたが、いずれにしても低い値であることに変わりはなかった。

以上の結果より、国内の管理型処分場から排出されるマイクロプラスチックの検出頻度や検出個数は、一定の割合で廃プラスチック類を受け入れている施設であっても低いことが明らかとなった。微細化された POPs 含有プラスチックの排出も認められなかったことから、管理型処分場はその排出源としての寄与は小さいことが推察された。

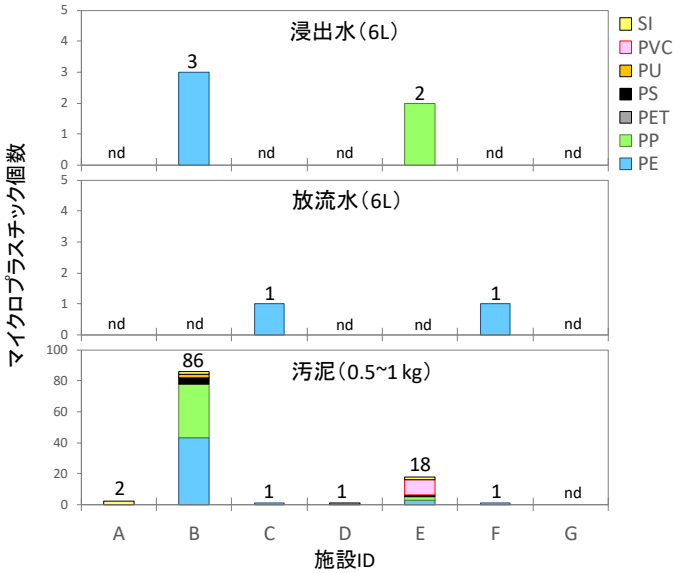

図3.9. 産業廃棄物最終処分場試料から検出されたマイクロプラスチック個数および種類

4．3．2 廃棄物再資源化施設からのマイクロプラスチックおよび臭素系難燃剤の排出動態

本調査において、マイクロプラスチックは敷地境界の大気試料から 1～74 個、破砕機付近の大気試料から 7～1,280 個、降下物試料から 8～292 個検出された。プラスチックは主に破砕機付近の大気試料と降下物試料から検出された。また、微小マイクロプラスチックは敷地境界の大気試料から 2,500～26,000 個、破砕機付近の大気試料から 80,000～186,665 個、降下物試料から 5,000～81,666 個検出された。同一試料を比較すると、微小マイクロプラスチックの個数はマイクロプラスチックより 2～4 桁多かった。

2020 年度調査で検出されたマイクロプラスチックの樹脂種別の組成比を図 3.10 に示す。敷地境界の大気試料で検出されたマイクロプラスチックはほとんどが PET であった。破砕機付近では PP や PU も検出された。大気降下物試料では多様な材質のマイクロプラスチックが検出された。PET が比較的多く、次いで PE や PU、PP が多く検出された。一方、微小マイクロプラスチックについては、同一試料でもマイクロプラスチックより多くの種類が検出された。PET や PP、PU の組成比が比較的高いものの、極端な差は見られなかった。

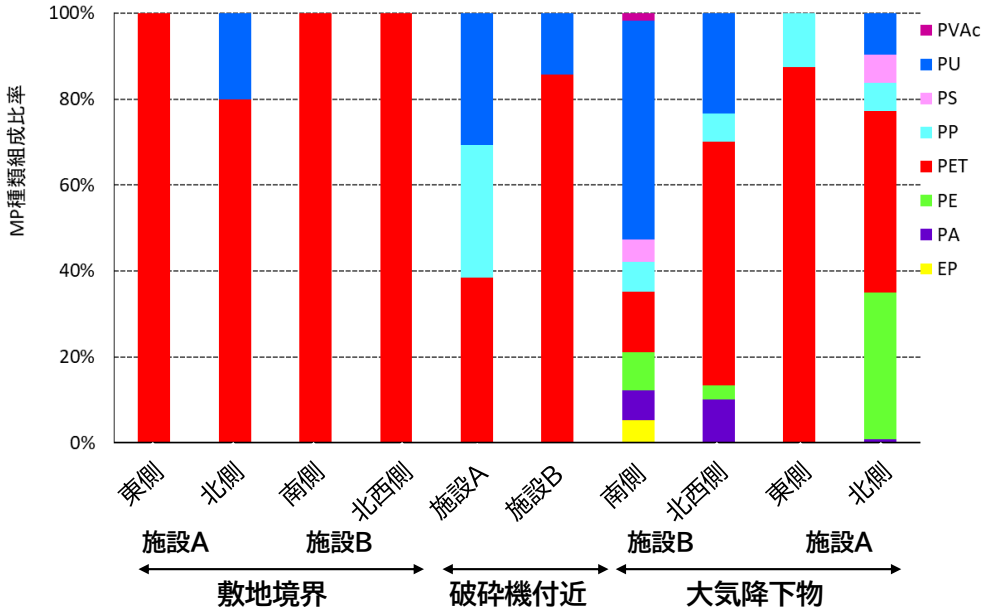

図3.10 マイクロプラスチックの種類別組成比

マイクロプラスチックの繊維・破片別の組成について、大気試料から検出されたものはほとんどが繊維であり、プラスチックの種類別組成比と考え合わせると、敷地境界や破砕機付近に飛散しているマイクロプラスチックはほとんどが PET 繊維であると推測された。一方、降下物試料では繊維と破片の組成比に大きな偏りはなかった。マイクロプラスチックのサイズ分布については、破砕機付近で採取された大気試料では長径が 5 mm を超えるプラスチックが多く検出されたが、降下物試料では長径が 0.8 mm 程度のマイクロプラスチック、特に PU の個数が多い傾向が認められた。

表 3.3 に個数濃度とフラックスの結果を示す。表中、P はサイズが 5 mm 以上のプラスチック、MP はサイズが 100 μm 以上 5 mm 未満のマイクロプラスチック、微小 MP はサイズが 10 μm 以上 100 μm 未満の微小マイクロプラスチックを示す。大気試料中のマイクロプラスチック個数濃度は、敷地境界では 0.0028～0.10 個/m^3、破砕機付近では 0.078～14 個/m^3 であり、破砕機付近での濃度は敷地境界での濃度よりおよそ 1 桁高く、破砕機から微細化したプラスチックが飛散していることが示唆された。プラスチックのフラックスは 3.3～15 個/m^2/日、マイクロプラスチックのフラックスは 13～210 個/m^2/日であった。

マイクロプラスチックの大気中濃度やフラックスの既往報告例[14–24]を表 3.4 にまとめた。今回調査した廃棄物再資源化施設の建屋内および敷地境界の大気中マイクロプラスチック濃度は、2010 年代中頃のパリ都市域の濃度と同程度かやや高く、近年（2019 年）の中国都市域の濃度より低濃度であった。マイクロプラスチックのフラックスは、先進国都市域のフラックスと同程度であった。このことから、廃棄物処理・再資源化の過程、特に破砕工程に

よってマイクロプラスチックの作業環境大気中への放出はあるものの、周辺環境大気中のマイクロプラスチック濃度やフラックスを顕著に上昇させているとは考えづらく、陸域排出源としての寄与はそれほど多くないものと考えられた。

PBDEs の排出状況調査結果を表 3.5 に示す。大気試料中 PBDEs 濃度は敷地境界では 0.042～10 ng/m^3、破砕機付近では 5.5～660 ng/m^3 と破砕機付近で 1～2 桁高濃度であり、破砕機が PBDEs の発生源であることが示唆された。PBDEs のフラックスは 49～49,000 ng/m^2/日であった。検出された PBDEs のほとんどは 10 臭素体（DecaBDE）であった。

表 3.3 マイクロプラスチックの排出状況調査結果

調査時期	試料	施設	採取地点	個数濃度（個/m^3）			フラックス（個/m^2/日）		
				P	MP	微小 MP	P	MP	微小 MP
2021 年 1～2 月	大気	A	敷地境界－東側	0	0.0056	6.9	－	－	－
			敷地境界－北側	0	0.014	28	－	－	－
		B	敷地境界－南側	0	0.0028	72	－	－	－
			敷地境界－北西側	0	0.0083	31	－	－	－
		A	破砕機付近	0.078	0.078	890	－	－	－
		B	破砕機付近	0.13	0.14	1,200	－	－	－
	降下物	A	敷地境界－東側	－	－	－	3.3	13	8,300
			敷地境界－北側	－	－	－	13	210	23,000
		B	敷地境界－南側	－	－	－	11	110	57,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	15	57	57,000
2021 年 11～12 月	大気	B	敷地境界－南側	0	0.015	15	－	－	－
			敷地境界－北西側	0	0.025	11	－	－	－
			破砕機付近	0	14	960	－	－	－
	降下物		敷地境界－南側	－	－	－	14	520	96,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	18	210	28,000
2022 年 1～2 月	大気		敷地境界－南側	0.013	0.10	28	－	－	－
			敷地境界－北西側	0.0014	0.033	20	－	－	－
			破砕機付近	0.89	12	2,100	－	－	－
	降下物		敷地境界－南側	－	－	－	21	380	150,000
			敷地境界－北西側	－	－	－	52	420	100,000

表 3.4 マイクロプラスチックの大気中濃度・フラックス

媒体	施設、国・地域等	濃度・フラックス	出典
建屋内大気	廃棄物再資源化施設	0.078～14 個/m^3（破砕機付近）	本研究
敷地境界大気	廃棄物再資源化施設	0.0028～0.10 個/m^3	本研究
一般環境大気	フランス・パリ	0.3～1.5 個/m^3	Dris et al. (2017) [14]
	中国・5 大都市	282±127 個/m^3	Zhu et al. (2021) [15]
降下物	廃棄物再資源化施設	13～520 個/m^2/日	本研究
	フランス・パリ	29～280 個/m^2/日（市内） 2～355 個/m^2/日（市内） 53±38 個/m^2/日（近郊）	Dris et al. (2015) [16], (2016) [17]
	フランス・ピレネー	365±69 個/m^2/日	Allen et al. (2019) [18]
	ドイツ・ハンブルク	5～164 個/m^2/日	Klein and Fischer (2019) [19]
	イギリス・ロンドン	771±167 個/m^2/日	Wright et al. (2020) [20]
	アメリカ合衆国	48～435 個/m^2/日（自然保護区）	Brahney et al. (2020) [21]
	ニュージーランド・クライストチャーチ	80～330 個/m^2/日	Knobloch et al (2021)[22]
	中国・東莞	175～313 個/m^2/日	Cai et al. (2017) [23]
	中国・煙台	130～624 個/m^2/日	Zhou et al. (2017) [24]

PBDEs の大気中濃度やフラックス建屋内空気や敷地境界大気中の PBDEs 濃度の既往の報告例 [25–32]を表 3.6 にまとめた。今回調査した廃棄物再資源化施設の建屋内大気中 PBDEs 濃度は、家電リサイクル工場や E-waste リサイクル工場と同程度か若干高かった。敷地境界大気中濃度は家電リサイクル工場と同程度、2000 年頃の日本国内の一般環境大気よりおよそ 2 桁高かった。また敷地境界での PBDEs フラックスは、2000 年頃の日本国内のフラックスよりおよそ 1 桁高かった。このことから、今回調査した施設の PBDEs 排出源としての寄与は、家電や E-waste リサイクル工場と同程度であると考えられた。

表 3.5 PBDEs 排出状況調査結果

調査時期	試料	施設	採取地点	PBDEs	単位
2021 年 1～2 月	大気	A	敷地境界－東側	0.042	ng/m^3
			敷地境界－北側	0.18	
		B	敷地境界－南側	1.2	
			敷地境界－北西側	3.1	
		A	破砕機付近	5.5	
		B	破砕機付近	440	
	降下物	A	敷地境界－東側	49	ng/m^2/日
			敷地境界－北側	360	
		B	敷地境界－南側	8,000	
			敷地境界－北西側	9,900	
2021 年 11～12 月	大気	B	敷地境界－南側	3.0	ng/m^3
			敷地境界－北西側	2.6	
			破砕機付近	460	
	降下物		敷地境界－南側	1,200	ng/m^2/日
			敷地境界－北西側	1,300	
2022 年 1～2 月	大気		敷地境界－南側	10	ng/m^3
			敷地境界－北西側	3.0	
			破砕機付近	660	
	降下物		敷地境界－南側	49,000	ng/m^2/日
			敷地境界－北西側	18,000	

表 3.6 PBDEs の大気中濃度・フラックス

媒体	施設等	濃度・フラックス	出典
建屋内大気	廃棄物再資源化施設	5.5～660 ng/m^3	本研究
	家電リサイクル工場	89～19,000 ng/m^3	環境省（2003）[25]
	家電リサイクル工場	9.9～710 ng/m^3	環境省（2012 [26]
	RPF 製造施設	0.22～5.4 ng/m^3	梶原（2019）[1]
	E-waste リサイクル工場	12～70 ng/m^3 *（手解体場）	Sjödin et al. (2001) [27]
		57～58 ng/m^3 *（破砕機付近）	
		150～200 ng/m^3（破砕機付近）	
	E-waste リサイクル工場	19～190 ng/m^3	Stubbings et al. (2019) [28]
敷地境界大気	廃棄物再資源化施設	0.042～10 ng/m^3	本研究
	家電リサイクル工場	0.44～3.3 ng/m^3	環境省（2003）[25]
	家電リサイクル工場	0.037～25 ng/m^3	環境省（2012）[26]
一般環境大気	大阪	0.083～3.1 ng/m^3 *	Watanabe et al. (1995) [29]
	京都	<0.0015～0.048 ng/m^3 *	Hayakawa et al. (2002) [30]
	大阪	0.10～0.34 ng/m^3 *	Ohta et al. (2002) [31]
降下物	廃棄物再資源化施設	49～9,900 ng/m^2/日	本研究
	家電リサイクル工場	510～22,000 ng/m^2/日	環境省（2003）[25]
	大阪（降下物）*	8.3～1,500 ng/m^2/日 *	Hayakawa et al. (2002) [30]

* DecaBDE のみ。

5. 研究目標の達成状況

本サブテーマ3では、国内外の新規 POPs 含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を調査し、バーゼル条約の LPC 設定や国内のプラスチック資源循環システム構築に資する実測データを提示した。国内で発生する混合プラスチックのうち、国際資源循環のループから排除すべき最も留意が必要な廃棄物はブラウン管式テレビケース破砕物であることを示し、今後の国内のプラスチック廃棄物再資源化の管理基準について現存のデータをまとめて提言した。また、廃棄物関連施設が POPs 含有マイクロプラスチックの陸域発生源として寄与しているか明らかにするため、最終処分場や廃棄物再資源化施設からの新規 POPs およびマイクロプラスチックの排出動態に係る調査を実施した。いずれの施設も POP 含有マイクロプラスチックの陸域排出源としての寄与は小さいものと推測された。

本サブテーマ3は個別の調査研究を実施するとともに、本課題を総括し、開発した検定方法の詳細や掲載論文をストックホルム条約およびバーゼル条約へ情報提供するなど、その普及にも努め、海外研究者・国際機関との連携を強化してきた。まず、ストックホルム条約の下で作成されている製品中 POPs 分析ガイダンス「Draft Guidance on Sampling, Screening and Analysis of Persistent Organic Pollutants in Products and Recycling (2021)」の執筆に参加し、本課題サブテーマ1で確立した POP-BFR および塩素化パラフィンの簡易測定法についても記載した。このガイダンスは条約締約国で製品中 POPs 分析を実施する際に参照されるもので、学術論文とは異なり、分析経験の浅い実務者にも有用な内容となっているため、本課題で提案する簡易測定法が広く現場で活用されることが期待される。また、途上国の新規 POPs のインベントリ作成および国内実施計画書の改訂作業を支援するため、2020 年 11 月よび 2021 年 3 月に条約事務局が開催したワークショップで本課題の成果および簡易測定法を紹介した。ワークショップには、インドネシア、カンボジア、イラク、クウェート、ラオス、ミャンマー、パキスタンなどから関係者が参加しており、POPs 含有製品の特定や分析法について意見交換した。関連して、UNIDO（国連工業開発機関）がコートジボアールおよびタイで始動予定の使用済み電気電子機器や自動車等に含まれる POPs の適正管理に関するプロジェクトに本課題で確立した簡易測定法が提案される見込みとなった。

また、検定方法の国際規格化への第一歩として、電気・電子技術分野の国際規格を作成する国際標準化機関である IEC（国際電気標準会議）の国内委員会メンバーと意見交換を行った。電気・電子製品に含有される特定化学物質に関する測定方法の国際標準化を目的とする IEC 作業グループでは、欧州 RoHS 指令・REACH 規則などで規制される特定化学物質について、スクリーニングなどの簡易測定法および精密化学分析方法を記載した国際規格 IEC62321 シリーズを作成している。現在、塩素化パラフィン（SCCP、MCCP）を対象とした分析法の予備的検討が始まっているが、分析装置として GC/MS 法のみが提案される見込みである。そこで、本課題サブテーマ 1 で開発した LC-MS/MS 法の有用性を国内技術委員会メンバーに説明し、今後の展開や見通しについて意見交換を行った。産業界からの要請があれば規格作成に協力する予定である。

また、簡易測定法に加え、POP-BFR や塩素化パラフィンの製品中含有実態調査や焼却による PBDE 分解試験に関する成果を学術論文としてまとめ、バーゼル条約事務局に情報提供した。2022 年 6 月開催予定の次期締約国会議において「POPs 含有廃棄物の適正管理に関する技術ガイドライン」へ反映される見込みである。

最後に、本課題の成果を共有する場として、当初研究計画通り、最終年度に国内向け報告会および海外向け国際セミナーをそれぞれオンライン形式で開催した。国内向け報告会は、サブテーマ2内で上述の通り、簡易測定法開発および試験所間国際相互検定に関する内容で令和 3 年 9 月 28 日に開催した。国際セミナーは、国内外の学識経験者や行政担当者を対象に令和 3 年 12 月 3 日に開催した。プログラムは次頁の通りで、本推進費研究課題の成果を報告するとともに、イギリス、インド、オランダ、ドイツ、ベルギーの研究者が最新の成果を発表した。イギリス、イタリア、インド、インドネシア、オランダ、カメルーン、シンガポール、タイ、ドイツ、ナイジェリア、ブラジル、ベルギー、ミャンマー、台湾、日本の学識経験者、行政担当者等 計 15 か国より計 42 名の視聴参加があった。パネルディスカッションでは、POPs 含有廃棄物管理に関する各国の課題や今後取り組むべき研究内容について活発な意見交換が行われ、使用済みプラスチックの循環利用に伴う POPs の非意図的混入や代替難燃剤の評価、途上国の実態調査の必要性、新たな懸念物質の分析上の課題について相互理解を深めた。また、新規 POPs 含有廃棄物の適正管理に向けて各国の関係者が引き続き尽力するとともに、分析技術基盤の脆弱な国々との連携および技術支援を進めていく必要性が共有された。

以上から、本サブテーマでは当初目標を達成する成果が得られたと判断される。

Online seminar on POP wastes: BFRs and CPs in waste and recycling streams

Friday 3 December, 2021 (17:00-20:00 JST; 9:00-12:00 CEST)

Program

		Presenter	Affiliation	Title
17:00-17:10	Opening remarks	Mr. Tadashi Teranishi	Ministry of the Environment, Japan	
		Dr. Roland Weber	POPs Environmental Consulting, Germany	POP-BFRs and CPs in the Stockholm Convention
17:10-17:30	BFR 1	Dr. Natsuko Kajiwara	NIES, Japan	Environmentally sound management of end-of-life products containing PBDE and HBCD
17:30-17:50	BFR 2	Dr. Paromita Chakraborty	SRM Institute of Science and Technology, India	Informal e-waste recycling and POPs management in India: atmospheric emissions and modeling of PBDEs
17:50-18:10	BFR 3	Dr William A. Stubbings	University of Birmingham, UK	Can we recycle “unrecyclable” polymers? Emissions of BFRs to air and water from recycled mixed engineering plastics products.
18:10-18:20	Break			
18:20-18:40	CP 1	Dr. Hidenori Matsukami	NIES, Japan	Chlorinated paraffins in wastes and consumer products in Japan
18:40-19:00	CP 2	Dr. Thomas McGrath	University of Antwerp, Belgium	Short- and medium-chain chlorinated paraffins in consumer products and toys purchased on the Belgian market
19:00-19:20	CP 3	Dr. Sicco H. Brandsma	VU, The Netherlands	The analysis of CPs in recycled products and spray PUR foams - with the focus on wax-grade LCCPs.
19:20-19:30	Break			
19:30-19:55	Open discussion: Gaps and future issues on POP waste management Facilitators: Dr. Roland Weber (POPs Environmental Consulting, Germany) and Dr. Natsuko Kajiwara (NIES, Japan)			
19:55-20:00	Closing	Prof. Takeshi Nakano	Osaka University, Japan	

6. 引用文献

1) 梶原夏子(2019)環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書. 新規 POPsを含有する廃棄物の環境上適正な管理に関する研究(3K163005)
2) Eguchi A., Matsukami H., Takahashi A., Kajiwara N. (2021) Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in plastic waste by short-column gas-chromatography-quadrupole mass spectrometry and electron capture detector. Chemosphere, 277, 130301 (IF: 7.086)
3) Kajiwara N., Matsukami H., Malarvannan G., Chakraborty P., Covaci A., Takigami H. (2022) Recycling plastics containing decabromodiphenyl ether into new consumer products including children’s toys purchased in Japan and seventeen other countries. Chemosphere, 289, 133179
4) 梶原夏子(2019)再生プラスチック製品への規制難燃剤混入実態に関する国際調査:適切な再利用に向けて. 文部科学省・科学研究費助成事業研究成果報告書
5) European Union (2019) REGULATION (EU) 2019/1021 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL, Official Journal of the European Union, L 169/45
6) Finnish Ministry of the Environment (2016) Environmental Administration Guidelines 4en, Requirements for the management of waste containing persistent organic pollutants: Rules concerning waste in the POP Regulation and their application to waste electrical and electronic equipment and end-of-life vehicles. https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/79201/EAG_4en_2016.pdf
7) CENELEC (2015) TS 50625-3-1 Collection, logistics & treatment requirements for WEEE - Part 3-1: Specification for de-pollution – General
8) UNEP (2019) General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants

9) Kajiwara N., Noma Y., Tamiya M., Teranishi T., Kato Y., Ito Y., Sakai S. (2021) Destruction of decabromodiphenyl ether during incineration of plastic television housing waste at commercial-scale industrial waste incineration plants. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9, 105172
10) エックス都市研究所（2021）令和 2 年度有害廃棄物の適正処理方策調査検討業務報告書
11) エックス都市研究所（2022）令和 3 年度 POPs 廃棄物の適正処理方策調査検討業務報告書
12) The European Parliament and the Council (2011) Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (recast), Official Journal of the European Union 46 (2003) L174/88–110.
13) Sofies (2020) Study on the impacts of brominated flame retardants on the recycling of WEEE plastics in Europe
14) R. Dris, J. Gasperi, C. Mirande, C. Mandin, M Guerrouache, V. Langlois, B. Tassin: Env. Pollut., 221, 453-458 (2017) A first overview of textile fibers, including microplastics, in indoor and outdoor environments.
15) X. Zhu, W. Huang, M. Fang, Z. Liao, Y. Wang, L. Xu, Q. Mu, C. Shi, C. Lu, H. Deng, R. Dahlgren, X. Shang: Environ. Sci. Technol., 55, 12871-12881 (2021) Airborne microplastic concentrations in five megacities of Northern and Southeast China.
16) R. Dris, J. Gasperi, V. Rocher, M. Saad, N. Renault, B. Tassin: Environ. Chem., 12, 592 (2015) Microplastic contamination in an urban area: a case study in greater Paris.
17) R. Dris, J. Gasperi, M. Saad, C. Mirande, B. Tassin: Mar. Pollut. Bull., 104, 290-293 (2016) Synthetic fibers in atmospheric fallout: a source of microplastics in the environment?
18) S. Allen, D. Allen, V.R. Phoenix, G.L. Roux, P.D. Jiménez, A. Simonneau, S. Binet, D. Galop: Nature Geosci., 12, 339-344 (2019) Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment.
19) M. Klein, E.K. Fischer: Sci. Total Environ. 685, 96-103 (2019) Microplastic abundance in atmospheric deposition within the metropolitan area of Hamburg Germany.
20) S.L. Wright, J. Ulke, A. Font, K.L.A. Chan, F.J. Kelly: Environ. Int., 136, 105411 (2020) Atmospheric microplastic deposition in an urban environment and an evaluation of transport.
21) J. Brahney, M. Hallerud, E. Heim, M. Hahnenberger, S. Sukumaran: Science, 368, 1257-1260 (2020) Plastic rain in protected areas of the United States.
22) E. Knobloch, H. Ruffell, A. Aves, O. Pantos, S. Gaw, L.E. Revell: Water Air Soil Pollut., 232, 133 (2021) Comparison of deposition sampling methods to collect airborne microplastics in Christchurch, New Zealand.
23) L. Cai., J. Wang, J. Peng, Z. Tan, Z. Zhan, X. Tan, Q. Chen: Environ. Sci. Pollut. Res., 24, 24928-24935 (2017) Characteristic of microplastics in the atmospheric fallout from Dongguan city, China: preliminary research and first evidence.
24) Q. Zhou, C. Tian, Y. Luo: Chin. Sci. Bull., 62, 3902-3909 (2017) Various forms and deposition flux of microplastics identified in the coastal urban atmosphere.
25) 環境省環境管理局総務課ダイオキシン対策室: 平成 14 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書 平成 15 年 (2003).
26) 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室: 平成 23 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書 平成 24 年 (2012).
27) A. Sjödin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, Å. Bergman, C. Östman: Environ. Sci. Technol., 35, 448–454 (2001) Flame retrdants in indoor air at electronics recycling plant and other work environments.
28) W. A. Stubbings, L.V. Nguyen, K. Romanak, L. Jantunen, L. Melymuk, V. Arrandale, M.L. Diamond, M. Venier: Sci. Total Environ., 675, 594–603 (2019) Flame retardants and plastisizers in a Canadian waste electrical and electronic equipment (WEEE) dismantling facility.
29) I. Watanabe, M. Kawano, R. Tatsukawa: Organohalogen Compounds, 24, 337–340 (1995) Polybrominated and mixed-polybromo/chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the Japanese environment.

30) K. Hayakawa, H. Takatsuki, I. Watanabe, S. Sakai: Organohalogen Compounds, 59, 299–302 (2002) Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), polybrominated dioxins/furans (PBDDs/DFs) and monobromo-polychlorinated dioxins/furans (MoBPXDDs/DFs) in atmosphere and bulk deposition in Kyoto, Japan.
31) S. Ohta, T. Nakao, H. Nishimura, T. Okumura, O. Aozasa, H. Miyata: Organohalogen Compounds, 57, 57–60 (2002) Contamination levels of PBDEs, TBBPA, PCDDs/DFs, PBDDs/DFs and PXDDs/DFs in the environment of Japan.

III. 研究成果の発表状況の詳細

(1)誌上発表

＜査読付き論文＞

【サブテーマ1】

1) Matsukami H., Takemori H., Takasuga T., Kuramochi H., Kajiwara N. (2020) Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. *Chemosphere*, 244, 125531 (IF: 7.086)
2) Eguchi A., Matsukami H., Takahashi A., Kajiwara N. (2021) Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in plastic waste by short-column gas-chromatography-quadrupole mass spectrometry and electron capture detector. *Chemosphere*, 277, 130301 (IF: 7.086)
3) McGrath T.J., Poma G., Matsukami H., Malarvannan G., Kajiwara N., Covaci A. (2021) Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins in Polyvinylchloride and Rubber Consumer Products and Toys Purchased on the Belgian Market. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18 (3), 1069 (IF: 3.390)

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ3】

1) Kajiwara N., Noma Y., Tamiya M., Teranishi T., Kato Y., Ito Y., Sakai S. (2021) Destruction of decabromodiphenyl ether during incineration of plastic television housing waste at commercial-scale industrial waste incineration plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105172 (IF: 5.909)
2) Kajiwara N., Matsukami H., Malarvannan G., Chakraborty P., Covaci A., Takigami H. (2022) Recycling plastics containing decabromodiphenyl ether into new consumer products including children's toys purchased in Japan and seventeen other countries. *Chemosphere*, 289, 133179 (IF: 7.086)

＜その他誌上発表(査読なし)＞

【サブテーマ1】

1) 松神秀徳、梶原夏子、倉持秀敏(2021)液体クロマトグラフィータンデム質量分析法によるプラスチック廃棄物中短鎖塩素化パラフィンの同族体分析. *環境と測定技術*、47, 12, 6–11
2) 梶原夏子、松神秀徳(2021)新規/候補POPs(PCNs, HCBD, HBCDD, PFAS)含有廃棄物処理の現状と今後の課題. *廃棄物資源循環学会誌*、32, 1, 8–16
3) 江口哲史(2021)プラスチック中POPs様臭素系難燃剤の迅速スクリーニングの現状. *ぶんせき*、2021年10月号, 588–589

【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ3】

1) 梶原夏子, 松神秀徳(2021)新規/候補POPs(PCNs, HCBD, HBCDD, PFAS)含有廃棄物処理の現状と今後の課題. *廃棄物資源循環学会誌*, 32 (1), 8–16
2) 梶原夏子(2019)「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」とプラスチック ～条約発効から15年が経過、新たな局面へ～. *国環研ニュース* 38巻4号
3) 【予定】山本貴士、梶原夏子(2022)POPs含有廃棄物の排出実態と分析技術基盤整備. *水環境学会誌*.

(2) 口頭発表(学会等)

【サブテーマ1】

1) Matsukami, H., Kajiwara, N., Kuramochi, H. (2019) Exploring the capability of liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the identification of wastes containing short-chain chlorinated paraffins. 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2019), Kyoto, Japan
2) 江口哲史、松神秀徳、梶原夏子(2019)GC-MSによる廃プラスチック中decaBDE, HBCDの簡易分析法検討、第3回環境化学会 北海道東北地区部会 & 3rd Chemical Hazard Symposium in 札幌
3) Matsukami, H., Kajiwara, N., Kuramochi, H. (2019) Chlorinated paraffins and organophosphorus flame retardants in automobile shredder residues from an end-of-life vehicle recycling facility in Japan. SETAC North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada
4) Matsukami, H., Kajiwara, N. (2020) Chlorinated paraffins in polyvinyl chloride products on the Japanese market in 2019. The Pure and Applied Chemistry International Conference 2020 (PACCON2020), Bangkok, Thailand
5) Eguchi, A., Matsukami, H., Takahashi, A., Kajiwara, N. (2020) A rapid analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD) in plastic solid wastes using a short length GC column. The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management 2020 (3RINCs2020), Tsukuba, Japan
6) Matsukami, H., Kajiwara, N. (2020) Screening of polyvinyl chloride-based consumer products containing short- and medium-chain chlorinated paraffins on the Japanese market in 2019. The 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management 2020 (3RINCs2020), Tsukuba, Japan
7) 松神秀徳、梶原夏子(2021)LC-ESI-MSMS法によるプラスチック製品および廃棄物中塩素化パラフィンの同族体分析、第29回環境化学討論会
8) 江口哲史、松神秀徳、高橋厚、梶原夏子(2021)GC-qMS, GC-ECDを用いたPBDE, HBCDの簡易分析法確立: Short-columnによるハイスループット化の試み、第29回環境化学討論会
9) 高橋 厚、江口哲史、松神秀徳、梶原夏子(2020)新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定(第1回、第2回)、第29回環境化学討論会
10) 滝埜昌彦、松神秀徳、梶原夏子(2021)LC-MS/MS法を用いたプラスチック製品中塩素化パラフィン類の分析、第26回高分子分析討論会
11) Matsukami, H., Yago, G., Kajiwara, N. (2021) Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinyl chloride-based consumer products on the Japanese market. 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2021), Online
12) 【予定】松神秀徳、江口哲史、梶原夏子(2022)POP-BFRsを含有する自動車破砕残さの粒径分布、第30回環境化学討論会(講演要旨提出済)
13) 【予定】Yago, G., Matsukami, H., Kajiwara, N. (2022) Occurrence of chlorinated paraffins in polyvinyl chloride samples from consumer goods available in the Japanese market. 第30回環境化学討論会(講演要旨提出済)

【サブテーマ2】

1) 高橋 厚、江口哲史、松神秀徳、梶原夏子(2021)新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定(第1回、第2回)、第29回環境化学討論会
2) Takahashi A., Eguchi A., Matsukami H., Kajiwara N. (2021) An inter-laboratory study for the determination of POP-BFR in plastic waste, 41st International Symposium Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2021), Online

【サブテーマ3】

1) Kajiwara N. (2019) Recycling PBDEs to new products including toys and consumer products. Environment and Health Symposium: Waste – a matter of taste, A symposium about chemicals in waste (water) and recycling products, VU Amsterdam, The Netherlands, 3 December 2019
2) 山本貴士、高田恭子（2020）廃棄物処理施設空気中の粒子状物質のラマン分光法による分析、第31回廃棄物資源循環学会研究発表会
3) Oguchi M., Terazono A., Kajiwara N., Murakami S. (2020) WEEE plastics flows and the corresponding behavior of brominated flame retardants - A Japanese case before and after China's ban on waste imports. Electronics Goes Green 2020+, Proceedings, 333–338
4) 小口正弘、寺園淳、梶原夏子、村上進亮（2020）我が国における電気電子機器由来プラスチックおよび含有難燃剤のフロー推計と中国の廃プラスチック輸入規制による影響、第31回廃棄物資源循環学会研究発表会
5) 梶原夏子、宇智田奈津代、山本貴士（2021）管理型最終処分場からの新規POPsおよびマイクロプラスチックの排出実態、第29回環境化学討論会
6) 山本貴士、梶原夏子（2021）廃棄物処理施設から排出される空気中粒子・繊維状物質の顕微ラマン分析、第29回環境化学討論会
7) Kajiwara N., Uchida N., Yamamoto T. (2021) Environmental emission of POPs and microplastics from controlled final disposal sites in Japan. 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2021), Online
8) Yamamoto T., Kajiwara N. (2021) Airborne emission of PBDEs and microplastics from the waste treatment facilities. 41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2021), Online
9) 【予定】山本貴士、梶原夏子（2022）廃棄物処理施設からのマイクロプラスチック及び臭素系難燃剤の排出状況調査、第30回環境化学討論会（講演要旨提出済）

(3)「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

1) 松神秀徳、国立環境研究所公開シンポジウム2019「変わりゆく環境と私たちの健康」（2019年6月14日、北九州市立男女共同参画センター ムーブ、来場者210名、2019年6月21日、東京メルパルクホール、来場者640名）にて成果紹介、ポスター題目「廃棄物に含まれる残留性有機汚染物質を測るー新規規制対象の短鎖塩素化パラフィンー」
2) 松神秀徳、2019（令和元年度）第1回極微量物質研究会（UTA研）セミナー ― 分析実務者セミナー ―「POPs含有廃棄物の現状と課題」（主催：一般社団法人 日本環境測定分析協会 極微量物質研究会、2019年7月19日、タワーホール船堀、来場者約100名）にて講演、発表題目「SCCP含有廃棄物に関する測定方法の検討」
3) 松神秀徳、JASIS WebExpo 2020-2021 JASISコンファレンス「環境化学分析の今―マルチ・ワイド・ノンターゲット分析―」（主催：一般社団法人 日本環境測定分析協会、2020年12月）にて動画によるオンデマンド配信、発表題目「化学物質管理と分析技術」
4) Kajiwara, N., Matsukami, H., Web-seminar to support inventory development of SCCPs and PBDEs (COP8 listed) for updating of the National Implementation Plan (NIP) of Indonesia under the Stockholm Convention (5 March 2021, Online) Presentation title “Chlorinated paraffins in electric wire and consumer products in Japan”
5) 松神秀徳、国立環境研究所資源循環領域 オンラインマガジン環環 2021年5月号「現場で役立つ廃プラスチックの分析技術を目指して」
6) 松神秀徳、新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会（主

催：国立研究開発法人国立環境研究所、2021年9月28日、オンライン）にて講演、発表題目「プラスチック中塩素化パラフィンの国際相互検定の解析結果とLCMSMSによるプラスチック中塩素化パラフィン分析法」

7) 江口哲史、新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会（主催：国立研究開発法人国立環境研究所、2021年9月28日、オンライン）にて講演、発表題目「ショートカラムGC-qMSを用いたPBDEs, HBCDの迅速分析法確立」

8) Matsukami, H., Online seminar on POP wastes: BFRs and CPs in waste and recycling streams (National Institute for Environmental Studies, Japan, 3 December 2021, Online) Presentation title “Chlorinated paraffins in wastes and consumer products in Japan”

9) 松神秀徳、塩素化パラフィン分析に関する情報交換会（主催：一般社団法人 日本環境測定分析協会、2022年3月7日、オンライン）にて講演、発表題目「最新の塩素化パラフィン分析技術」

10) 【予定】松神秀徳、ウォーターズ環境分析ライブウェビナー（主催：日本ウォーターズ株式会社、2022年7月12日、オンライン）にて講演予定、発表予定題目「ACQUITY UPLC H-Class/Xevo TQ-S microを用いた廃棄物及び環境試料に含まれる塩素化パラフィンの分析」

【サブテーマ2】

1) 高橋 厚、新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会（主催：国立研究開発法人国立環境研究所、2021年9月28日、オンライン）にて講演、発表題目「相互検定の結果について」

【サブテーマ3】

1) 梶原夏子、国立環境研究所公開シンポジウム2019「変わりゆく環境と私たちの健康」（2019年6月14日、北九州市立男女共同参画センター ムーブ、来場者210名、2019年6月21日、東京メルパルクホール、来場者640名）にて成果紹介、講演題目「身の回りの製品に含まれる化学物質のちょっと気になる話」

2) 梶原夏子、2019（令和元年度）第1回極微量物質研究会（UTA研）セミナー ― 分析実務者セミナー ―「POPs含有廃棄物の現状と課題」（主催：一般社団法人 日本環境測定分析協会 極微量物質研究会、2019年7月19日、タワーホール船堀、来場者約100名）にて講演、発表題目「BFR含有廃棄物の環境上適正な管理に関する研究」

3) 梶原夏子、新規POPs含有プラスチック廃棄物試料を用いた試験所間国際相互検定にかかる報告会（主催：国立研究開発法人国立環境研究所、2021年9月28日、オンライン）にて講演、発表題目「本推進費の概要」

4) Kajiwara, N., Workshop to support inventory development of SCCPs and PBDEs (COP8) and updating of National Implementation Plans (NIPs) under the Stockholm Convention (Organized by SCRC Indonesia, BRS Secretariat, Ministry of Environment Indonesia, 16–18 November 2020, Online) Presentation title “Practical experience: Inventory of PBDEs and HBCD in vehicles in Japan”

5) Kajiwara, N., Matsukami, H., Web-seminar to support inventory development of SCCPs and PBDEs (COP8 listed) for updating of the National Implementation Plan (NIP) of Indonesia under the Stockholm Convention (5 March 2021, Online) Presentation title “Chlorinated paraffins in electric wire and consumer products in Japan”

6) Kajiwara, N., Online seminar on POP wastes: BFRs and CPs in waste and recycling streams (National Institute for Environmental Studies, Japan, 3 December 2021, Online), Presentation title “Environmentally sound management of end-of-life products containing PBDE and HBCD”

7) 【予定】梶原夏子、JASIS 2022、JASIS展トピックセミナー（主催：一般社団法人日本分析機器工業会、一般社団法人日本科学機器協会、2022年9月9日、幕張メッセ国際展示場）にて講演予定、発表題目「プラスチック添加剤の国際規制と分析（仮）」

8) 【予定】梶原夏子、ウォーターズ環境分析ライブウェビナー（主催：日本ウォーターズ株式会社、2022年7月12日、オンライン）にて講演予定、発表予定題目「POPs含有廃棄物の適正管理に関する最近の動向およ

び課題」

（4）マスコミ等への公表・報道等＞

1) 記者発表（2021年12月21日、国立環境研究所プレスリリース、筑波研究学園都市記者会・環境省記者クラブ・環境記者会同時配付、梶原夏子、石垣智基、野上里紗子「新規POPs含有プラスチック廃棄物に関する国際セミナーの実施について（報告）」）、https://www.nies.go.jp/whatsnew/20211221/20211221.html

（5）本研究費の研究成果による受賞

特に記載すべき事項はない。

IV. 英文Abstract

Promotion of International Harmonization of Analytical Methods for Environmentally Sound Management of Plastic Wastes Containing Newly Listed POPs

Principal Investigator: Natsuko KAJIWARA
Institution: Material Cycles Assessment Research Section
Material Cycles Division
National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2845 / Fax: +81-29-850-2759
E-mail: kajiwara.natsuko@nies.go.jp
Cooperated by: Chiba University and IDEA Consultants, Inc.

[Abstract]

Key Words: Plastic waste, Simplified method, International inter-laboratory study, Brominated flame retardants, Chlorinated paraffins, Microplastics, Resource recovery, Recycling, Environmentally sound disposal

For this study, considering some newly listed persistent organic pollutants (POPs), we developed a rapid simplified method to quantify polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in plastic waste using gas chromatography coupled with a quadrupole mass spectrometer (GC/MS) or an electron capture detector (GC/ECD). Moreover, we developed a novel analytical method to quantify short-, medium-, and long-chain chlorinated paraffins (SCCPs, MCCPs, and LCCPs) in plastic wastes by liquid chromatography/electrospray ionization-tandem mass spectrometry (LC/ESI-MS). The developed methods can identify plastic wastes containing such chemicals above the low POP content limits proposed by the Parties to the Basel Convention. To evaluate the accuracy of our GC methods, and to disseminate these methods as widely as possible in order to promote the proper management of plastic wastes containing POPs, we conducted two interlaboratory studies with 32 national and international participant institutions. A total of 11 test samples, including standard solutions, plastic waste extracts, and pieces of plastic waste containing PBDEs and HBCDs were distributed among the participants for chemical analysis using two different analytical methods: the usual in-house methods of each laboratory and the simplified methods we developed. The relative standard deviations for both PBDE and HBCD concentrations in the test samples were comparable between the two methods, validating our simplified methods. The occurrence of PBDEs and chlorinated paraffins were assessed in a wide range of samples, such as consumer products, E-waste plastic mixture, automobile shredder dust, and recyclates, to evaluate the current status of their intentional use and unintentional contamination. The results obtained with the novel analytical method for chlorinated paraffins were not significantly different from those measured with conventional ultra-high-resolution instrument, indicating the usefulness of our method. The PBDE contents in crashed cathode ray tube television casing were prominent, suggesting that controlling measures are needed to prevent it from being used as recycling feedstocks. In addition, we conducted a series of onsite surveys at landfills and waste recycling facilities in Japan to elucidate the environmental emission dynamics of microplastics containing PBDEs. At controlled landfills, waterborne emissions of microplastics containing PBDEs were small, and their impact were minor. Airborne emissions of microplastics from waste recycling facilities were also small, but emissions of PBDEs were similar to those from home appliance waste and E-waste recycling plants.