

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

公募区分： 環境問題対応型研究（一般課題）

研究予定期間： 令和3（2021）年度 ～ 令和5（2023）年度

課題番号： 【3-2102】

体系的番号： J P M E E R F 2 0 2 1 3 0 0 2

研究課題： 「新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理を目的とした廃棄物発生実態と処理分解挙動の解明」

Research Title: Toward the Environmentally Sound Management of Waste Containing New Fluorinated POPs: Elucidating their Occurrence and Decomposition Behavior

研究代表者： 松神 秀徳

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： 国立研究開発法人国立環境研究所、国立大学法人横浜国立大学、学校法人龍谷大学

研究協力機関：

研究領域： 資源循環領域

キーワード： ペル及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）、撥水撥油加工製品、泡消火薬剤、処理排出挙動、焼却分解挙動

令和6（2024）年5月

目次

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書	1
I. 成果の概要	4
1. はじめに（研究背景等）	7
2. 研究開発目的	7
3. 研究目標	7
4. 研究開発内容	8
5. 研究成果	9
5-1. 成果の概要	9
5-2. 研究目標の達成状況	11
5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献	13
6. 研究成果の発表状況の概要	14
6-1. 成果の件数	14
6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果	15
7. 国際共同研究等の状況	15
8. 研究者略歴	15
II. 成果の詳細	16
II-1 サブテーマ1 「新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」	16
[サブテーマ1要旨]	16
1. サブテーマ1研究開発目的	17
2. サブテーマ1研究目標	17
3. サブテーマ1研究開発内容	17
4. サブテーマ1結果及び考察	19
5. サブテーマ1研究目標の達成状況	30
II-2 サブテーマ2 「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」	31
[サブテーマ2要旨]	31
1. サブテーマ2研究開発目的	31
2. サブテーマ2研究目標	31
3. サブテーマ2研究開発内容	31
4. サブテーマ2結果及び考察	34
5. サブテーマ2研究目標の達成状況	43
II-3 サブテーマ3 「新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究」	44
[サブテーマ3要旨]	44
1. サブテーマ3研究開発目的	44
2. サブテーマ3研究目標	44
3. サブテーマ3研究開発内容	44
4. サブテーマ3結果及び考察	47
5. サブテーマ3研究目標の達成状況	56
III. 研究成果の発表状況の詳細	58
(1) 誌上発表	58
(2) 口頭発表	60
(3) 知的財産権	63
(4) 「国民との科学・技術対話」の実施	63
(5) マスメディア等への公表・報道等	63

(6) 研究成果による受賞	64
(7) その他の成果発表	64
Abstract	65

別紙 公募審査・中間評価結果への対応

I. 成果の概要

<課題情報>

公募区分：	環境問題対応型研究（一般課題）
研究実施期間：	令和3（2021）年度～令和5（2023）年度
課題番号：	【3-2102】
研究課題：	「新規・次期フッ素化合物 POPs の適正管理を目的とした廃棄物発生実態と処理分解挙動の解明」
研究代表者：	松神 秀徳（国立研究開発法人国立環境研究所、主任研究員）
重点課題（主）：	【重点課題⑫】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発
重点課題（副）：	【重点課題⑮】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）：	（3-1）フッ素化合物 POPs を含む廃棄物の適正処理を目的とした物質等の特定、分析方法の整備及び処理要件等の確立に関する研究
研究領域：	資源循環領域

<キーワード>

ペル及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）
撥水撥油加工製品
泡消火薬剤
処理排出挙動
焼却分解挙動

<研究体制>

サブテーマ1「新規・次期フッ素化合物POPの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」

<サブテーマ1リーダー及び研究分担者>

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人 国立環境研究所	資源循環領域	主任研究員	松神 秀徳	
静岡県公立大学法人 静岡県立大学	食品栄養科学部	助教	三宅 祐一	2021年4月～2021年5月
国立大学法人横浜 国立大学	大学院環境情報 研究院	准教授	三宅 祐一	2021年6月～2024年3月

<サブテーマ1研究協力者>

機関名	部署名	役職名	氏名

静岡県公立大学法人静岡県立大学	食品栄養科学部	特任助教	王 齊（2021年4月～2021年6月）
国立大学法人横浜国立大学	大学院環境情報研究院	博士課程前期	齋藤 隼輝（2022年4月～2024年3月）
国立大学法人横浜国立大学	理工学部	学部生	小澤 真人（2023年4月～2024年3月）
国立大学法人横浜国立大学	理工学部	学部生	磯部 大斗（2023年4月～2024年3月）

サブテーマ2「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」

＜サブテーマ2リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
国立研究開発法人国立環境研究所	環境リスク・健康領域	主任研究員	遠藤 智司	2021年度～2023年度
国立研究開発法人国立環境研究所	資源循環領域	副領域長	倉持 秀敏	2021年度～2023年度

＜サブテーマ2研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
国立研究開発法人国立環境研究所	環境リスク・健康領域	特別研究員	Jort Hammer（2021年4月～2022年3月）
国立研究開発法人国立環境研究所	資源循環領域	特別研究員	高橋 勇介（2021年4月～2024年3月）
国立研究開発法人国立環境研究所	資源循環領域	高度技能専門員	元木 俊幸（2021年4月～2024年3月）
国立研究開発法人国立環境研究所	環境リスク・健康領域	派遣職員	松澤 貞夫（2023年4月～2024年3月）
一般財団法人化学物質評価研究機構	東京事業所 環境技術部	技術課長	栗原 勇（2022年4月～2024年3月）

サブテーマ3「新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究」

＜サブテーマ3リーダー及び研究分担者＞

機関名	部署名	役職名	氏名	参画期間
学校法人龍谷大学	先端理工学部	准教授	藤森 崇	2021年度～2023年度

＜サブテーマ3研究協力者＞

機関名	部署名	役職名	氏名
-----	-----	-----	----

学校法人龍谷大学	理工学部	学部生	齋藤 直也（2021年4月～2022年3月）
学校法人龍谷大学	理工学部	学部生	山本 尚輝（2022年4月～2023年3月）
学校法人龍谷大学	理工学研究科	修士課程学生	村上 太一（2022年4月～2024年3月）
学校法人龍谷大学	先端理工学部	学部生	中村 輝（2023年4月～2024年3月）

< 研究経費（間接経費を含む） >

年度	直接経費	間接経費	経費合計
2021	23,429千円	7,029千円	30,458千円
2022	23,422千円	7,027千円	30,449千円
2023	23,422千円	7,027千円	30,449千円
合計	70,273千円	21,083千円	91,356千円

1. はじめに（研究背景等）

残留性有機汚染物質（POPs）は、難分解性や高蓄積性、長距離移動性、人や高次捕食動物への長期毒性が懸念される有害物質であり、その廃棄の段階では、廃棄物から環境中に放出されるPOPsにより人の健康や生活環境に被害が生ずるおそれがある。そのため、POPsを含有する廃棄物を特定し、POPsの環境排出を抑制して処理を行い、POPsを分解することが不可欠である。しかしながら、近年、新たにPOPsに追加登録されたペルフルオロオクタン酸（PFOA）とその塩及びPFOA関連物質、及び次期POPsとして検討段階にあるペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）とその塩及びPFHxS関連物質（以下、総称して「新規・次期フッ素化合物POPs」という。）については、撥水撥油剤や合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤としてのPFOA、PFHxSの製造、輸入、使用を把握しているが、関連物質の種類と使用量、関連物質で加工された製品の種類と生産量など、含有廃棄物の特定に資する基礎情報が極めて少ない。特に関連物質については、既存の分析法で容易に特定できないことも大きな課題となっている。また、泡消火薬剤のように製剤そのものが廃棄物である場合は特定が容易だが、撥水撥油加工が施された製品の場合は多岐にわたり特定が難しい。廃棄段階での洗浄や水分離、加熱成型、焼却等の各種処理に伴い、含有廃棄物から環境中に溶出・放散されることが懸念される。特に関連物質については、各種処理で反応が進みPFOA・PFHxSを副生することも考えられる。

2. 研究開発目的

本研究では新規・次期フッ素化合物POPsに関して、（1）分析法の開発と関連物質及び含有製品・廃棄物の特定、（2）廃棄処理による溶出放散挙動の解明と環境排出量の推定、（3）有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握を目的に、3つのサブグループが連携しながら以下の研究を行う。サブテーマ1では、分子構造や物性を踏まえた前処理技術、及び総有機フッ素分析法や高分解能MS法等の機器分析技術の最適化を図り、新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を開発する。撥水撥油剤、合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。さらに、廃棄物・循環資源を対象に多成分網羅分析を行い、含有廃棄物・循環資源に関する実態把握を行う。サブテーマ2では、廃棄物処理・資源化施設調査により排出実態を把握するとともに、含有製品・廃棄物を対象とした溶出・放散試験により、新規・次期フッ素化合物POPsの溶出・放散挙動を解明し、材料分析手法を用いた材質の劣化評価により劣化が及ぼす挙動への影響を評価する。また、新規・次期フッ素化合物POPsの物性の実測・推算データを整備して処理・資源化施設における溶出・放散挙動のメカニズムと発生源を特定し、排出削減対策を実施した際の、新規・次期フッ素化合物POPsの廃棄物由来環境排出量を推定する。サブテーマ3では、純物質、含有製品・廃棄物を対象に有害廃棄物焼却法による分解試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、新規・次期フッ素化合物POPsの分解条件の最適化と適用性評価を進めるとともに、新規・次期フッ素化合物POPsの副生メカニズムに関する検討を行う。現行のPOPs分解技術による分解除去率と副生物について把握する。終局的には、今後の新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理のための基礎的知見として取りまとめる。

3. 研究目標

全体目標	新規・次期フッ素化合物POPsに関して、分析法の開発と関連物質及び含有製品の特定、含有廃棄物・循環資源に関する実態把握、廃棄段階での各種処理による環境排出量の推定、有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握を行い、今後の新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理に向けた知見を得る。
サブテーマ1	「新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」
サブテーマ1 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所、国立大学法人横浜国立大学
サブテーマ1 目標	新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を確立する。撥水撥油剤や合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。廃棄物処理・資源化施設で採取した一般廃棄物及び産業廃棄物等の廃棄物試料及び廃棄物固形燃料等の循環資源試料を対象に新規・次期フッ素化合物POPsの多成分網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs含有廃棄物を特定する。

サブテーマ2	「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」
サブテーマ2実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所
サブテーマ2目標	廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsの物質動態と環境への排出実態を明らかにする。サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物とリサイクル物を対象に溶出・放散試験と材質の劣化評価を行い、材料の経年劣化や処理による材料変質の影響も加味して溶出・放散挙動を明らかにする。新規・次期フッ素化合物POPsの溶出・放散に係る物性値を測定・推算し、物性データを整備し、溶出・放散メカニズムの解析を通して、処理・資源化過程の発生源を特定する。排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量を推定する。
サブテーマ3	新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究
サブテーマ3実施機関	龍谷大学
サブテーマ3目標	純物質ベースで焼却試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、分解条件を最適化するとともに、副生成物の検討を進める。さらに、サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物を対象に焼却試験を行い、最適化した分解条件の適用性を評価するとともに、副生成物の実態解明を試みる。現行のPOPs分解技術による分解（除去）率と副生成物を把握する。

4. 研究開発内容

本研究では新規・次期フッ素化合物POPsに関して、網羅分析法の開発と関連物質及び含有製品・廃棄物の特定（サブテーマ1）、廃棄物処理による溶出放散挙動の解明と環境排出量の推定（サブテーマ2）、有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握（サブテーマ3）を目的に、3つのサブグループが連携しながら調査研究を行った。また、新規・次期フッ素化合物POPsに関して、サブテーマ1の関連物質と含有製品・廃棄物・循環資源に関する知見を整理し、サブテーマ2及びサブテーマ3の処理分解挙動及び環境排出に関する知見に基づいて管理方針を提示するとともに、今後の含有製品・廃棄物の適正処理のための基礎的知見として取りまとめを行った。

サブテーマ1ではまず、新規・次期フッ素化合物POPsの分子構造や物性を踏まえた前処理技術、及び総有機フッ素分析法や高分解能質量分析法等の機器分析技術の最適化を図り、新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を開発した。具体的には、ISO法やEPA法、製品調査や環境調査での検出物質、本課題研究を進める中で特定された関連物質などを含む広範なペル及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）を対象に、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせた多角的な網羅分析法を開発した。次に、新規・次期フッ素化合物POPsの含有が疑われる撥水撥油加工製品（撥水撥油スプレー剤、防水繊維、食品接触素材）と泡消火薬剤、撥水撥油加工製品の混入が疑われる廃棄物（産業廃棄物と廃泡消火薬剤）、及び一般廃棄物及び産業廃棄物を原料とする循環資源（廃棄物固形燃料）について、サブテーマ2及びサブテーマ3と連携して収集し、網羅分析を行い、分子構造のC7F15C基及びC6F13SO2基の有無を判定し、新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASの存在状況を調査した。また、サブテーマ1で特定された新規・次期フッ素化合物POPsの含有が明らかな製品・廃棄物については、サブテーマ2の放散試験及び溶出試験、サブテーマ3の焼却試験に使用した。最後にこれらの研究の成果を踏まえて、新規・次期フッ素化合物POPsの存在状況と含有製品・廃棄物・循環資源に関する知見を整理した。

サブテーマ2ではまず、廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsに関する実態調査を行った。具体的には、サブテーマ1とともに廃棄物固形燃料のRPFを製造する2施設において廃棄物と大気試料を採取し、新規・次期フッ素化合物POPsとその関連物質の濃度を実測した。また、新規・次期フッ素化合物POPsの放散・溶出試験と製品劣化の影響調査を行った。その中では、サブテーマ1で特定された新規・次期フッ素化合物POPsの含有が明らかな製品・廃棄物について、マイクロチャンバー法による放散試験と振とう法による溶出試験を行った。放散試験は促進耐候性試験機による紫外線照射も行い、紫外線劣化がフッ素化合物の放散挙動に与える影響を検証した。さらに、新規・次期フッ素化合物POPsの物性の実測・推算データの整備のため、関連する分配係数の測定及び推算法の開発・検証を行った。加えて、放散・溶出挙動の指標となり、物性値の推算にも応用可能なガスクロマトグラフィー

及び液体クロマトグラフィー保持時間の測定も行った。最後にこれらの研究の成果を踏まえて、廃棄物資源化施設において排出削減対策を実施した際の排出削減量の推定を行った。

サブテーマ3ではまず、有害廃棄物の焼却処理の運転条件、効果、実験方法について、バーゼル条約の技術ガイドライン、環境省のPFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項、および国内外における学術発表の知見を整理し、基本となる試験方法を確立した。また、サブテーマ1とともに焼却試験で発生する残渣、付着物、排ガス捕集液等の化学分析体制を構築した。その上で、新規・次期フッ素化合物POPの純物質ベースでの焼却試験を行い、分解効果および試験結果の再現性を評価した。次に、新規・次期フッ素化合物POPの純物質ベースでの焼却試験について、分解に関係する温度、滞留時間などの影響因子を変化させた条件で行い、新規・次期フッ素化合物POPの分解挙動を解析した。その際は、サブテーマ1とサブテーマ2と連携して研究を進め、焼却処理に伴い副生成されるPFASについて検討した。さらに、サブテーマ1で特定された新規・次期フッ素化合物POPの含有が明らかな泡消火薬剤について基本となる運転条件での焼却試験を行い、新規・次期フッ素化合物POPの分解挙動を解析した。最後にこれらの研究の成果を踏まえて、有害廃棄物焼却法による分解の最適条件を検討するとともに、分解効果と分解挙動に関する知見を整理した。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本研究の全体では、新規・次期フッ素化合物POPを含む広範なPFASを対象に網羅分析法を開発・応用し、撥水撥油加工製品と泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況を明らかにするとともに、廃棄段階における各種処理に伴う加水分解、酸化分解、光分解、熱分解を考慮した化学分析・試験評価法を開発・応用し、使用済みとなり廃棄された撥水撥油加工製品と泡消火薬剤などのPFAS含有製品・廃棄物・循環資源の適正管理のための科学的知見を収集・評価し、新規・次期フッ素化合物POPの排出削減対策を検討した。

サブテーマ1ではまず、新規・次期フッ素化合物POPを含む広範なPFASを対象に網羅分析法を開発した。①ストックホルム条約対象のペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS)、PFOA、PFHxS、欧州REACH規則の高懸念物質に指定されている10のペルフルオロアルキル酸類 (PFAAs)、ISO法とEPA法における分析対象の40のペル及びポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) など、国際的に評価重要度が高い特定のPFASとその類縁物質からなる59のPFASの一斉分析法、②分析困難な23の中性PFASの個別分析法、③加水分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法、④酸化分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法、⑤抽出可能有機フッ素化合物の総濃度分析法と全フッ素分析法を開発・応用し、実測調査の目的に応じて①～⑤を組み合わせることで、新規・次期フッ素化合物POPを含むPFAS全体の存在状況に関する知見を収集・評価する網羅分析法を開発した。次に、網羅分析法を応用し、撥水撥油加工製品を対象に調査を行い、PFASの存在状況に関する実測データを収集し解析した結果、撥水撥油加工製品に含まれるC4F9基、C6F13基、C8F17基及びC10F21基を有する側鎖フッ素化ポリマーとPFASの存在状況を明らかにし、C8F17基及びC10F21基を有する側鎖フッ素化ポリマーがフッ素化合物POP混入の原因と明らかにした。また、フッ素化合物POPを含有する製品として、PFOA規制前の撥水撥油スプレー剤、スポーツ・アウトドア用品とタイルカーペットが特定された。撥水撥油スプレー剤のように薬剤そのものが廃棄される場合は特定が比較的容易だが、撥水撥油加工製品の対象は広くフッ素化合物POPの排出源となりうる防水繊維等を廃棄物から分別して取り除くことは現行の技術では難しく現実的ではないと考えられ、POPの管理と調和する廃棄物の処理・再資源化を検討する場合の留意事項として、必要に応じて排ガスや廃水等に含まれるフッ素化合物POPの排出削減対策（排ガス・排水処理装置を設置して活性炭等によりフッ素化合物POPを吸着・除去するなど）を検討することが考えられた。また、泡消火薬剤を対象に調査を行い、泡消火薬剤に含まれるPFAAs前駆体の存在状況を明らかにし、PFOA規制前の低純度のフッ素系界面活性剤がフッ素化合物POP混入の原因と明らかにした。PFOS系泡消火薬剤、PFOS系以外の泡消火薬剤のうちPFOS規制前（2010年以前）及びPFOA規制前（2011年～2020年）の販売品については、バーゼル条約下において廃棄物の適正処理が必要となる該当性判断の濃度基準（低POP含有量、LPC）のPFOSとPFOAに対する提案値（50 mg/kg）を超過する疑いがあった。PFOA規制前の泡消火薬剤については、廃棄の段階で実測調査を行い、フッ素化合物POPの存在状況に応じて国内技術的留意事項に準じた適正処理を検討することが考えられた。他方で、PFOA規制後（2021年以降）の泡消火薬剤については、LPCの提案値を超過する可能性が低いと考えられた。今後、PFOA規制後の泡消火薬剤への更新が進むことで、泡消火薬剤に含まれるフッ素化合物POPの市中全体の濃度は大幅に低減され、フッ素化合物POPの排出量は時間の経過とともに減少することが考えられた。

サブテーマ2ではまず、廃棄物処理・資源化施設における実態調査を行った。廃棄物中のイオン性PFAS濃度は極めて低く、ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxSは検出されなかったものの、PFOA関連物質の中性PFASが紙類や繊維類から検出された。また、塩基性条件下の加水分解抽出後に濃度が桁違い

に高くなることから、廃棄物には撥水撥油加工製品に由来する側鎖フッ素化ポリマーが含まれている可能性が示唆された。施設内大気の調査では廃棄物固形燃料（RPF）の成形機近傍の濃度が高く、さらに成形機の排ガス中濃度は近傍大気より2桁高く、成形機がPFASの主要な発生源であることがわかった。熱分解GC/MSの分析によればRPF成形機の温度では側鎖フッ素化ポリマーの分解、PFASの脱離は起こらないため、成形機から発生するPFASは主として廃棄物中に不純物として存在するPFASであると考えられる。放散試験では、撥水剤からの放散速度が紫外線照射により最大400倍となり、90日の試験で側鎖PFASの6～8割が分解・脱離し、放散されることがわかった。廃棄物やRPFを屋外、特に日光下に保管すべきではないといえる。揮発、溶出など環境排出・動態に係る物性値として64種類の中性PFASのヘキサデカン/空気分配係数、9種類の中性PFASのオクタノール/水分配係数、21種類の中性PFASの空気/水分配係数（ヘンリー定数）を測定した（成果番号2-1、2-2）。このような分配係数はC4以上のPFASについては世界的にも報告が少なく、物性データを大幅に拡充することに貢献した。また物性推算法の開発・精度評価を行い、実測データがないPFASについてもCOSMOthermモデルにより精度の高い推算値が得られることを確認した（成果番号2-3）。さらにイオン性PFASについては液体クロマトグラフィー保持係数からさまざまな分配係数を推算する方法を提案した（成果番号2-4）。一連の物性研究から、中性PFASは総じて揮発性が高く、放散が主要な排出経路である可能性が示唆された。以上の成果を踏まえ、資源化施設からの排出量を推計したところ、RPF成形機からの排ガスが総排出量の7割以上、多くの場合9割以上を占めることがわかった。RPF成形機に排気フードで排ガスを吸引し、吸着等によりPFASの除去を実施すれば、環境への排出を概ね90%以上抑制できる。これは作業者のPFAS曝露低減にも効果的と予想される。さらに、施設内大気を吸引処理すればほぼ100%排出削減が可能となる。一方、廃棄物中にポリマー側鎖として多量のPFASが存在するため、廃棄物管理・処理全体を通し、側鎖PFASを分解・脱離させないことが極めて重要であると言える。

サブテーマ3では、新規・次期フッ素化合物POPsとその類縁物質について有害廃棄物焼却法による分解挙動を把握した。ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxS、COP12へ勧告が決定している長鎖PFCAs、PFASの中で注視されているGenXと6:2 FTABについて、国内技術的留意事項の分解処理条件（PFOS：焼却温度850℃以上・滞留時間2秒、PFOA：焼却温度1000℃以上・滞留時間2秒）をもとに焼却試験を行った。その中では、サンプリング媒体を追加し、焼却試験によるPFASの分解挙動と排ガス中PFASの排出挙動を詳細に解析した。PFASの純物質（PFOS、PFOA、PFHxS、長鎖PFCAs、GenX）とその塩類（PFOS、PFOA、PFHxS）、及び泡消火薬剤中のPFOAとPFHxSを対象に焼却試験を行い、分解率を評価した。その結果、純物質については850℃以上の温度帯での焼却により99.999%以上の分解率が確認された。また、PFOA塩、PFHxS塩、PFOS塩、泡消火薬剤中PFOAとPFHxSについて焼却試験を行い、分解率を評価した。その結果、850℃以上で99.999%以上の分解率が確認されたものの、泡消火薬剤が共存する場合は分解されにくい傾向があり、850℃以上の焼却温度を十分に維持する必要がある。そのため、廃泡消火薬剤に含まれるPFOAを分解処理する場合は、PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項に従い、1000℃以上の分解処理を行うことが有効であると確認された。なお、PFOS系泡消火薬剤とPFOS系以外の泡消火薬剤（6:2 FTAB系泡消火薬剤）を対象に焼却試験を行ったところ、主成分のPFOSと6:2 FTABについては99.999%以上の分解率が確認された。さらに、廃棄物焼却による副生成物を検討するため、PFOA、PFOcDA、GenXの純物質について450℃と700℃の焼却試験を行い、副生成物を検討した。その結果、投入物のPFASより炭素鎖長が短いPFASや長いPFAS、分子構造にエーテル結合を有するPFASなど、様々な副生成物が確認された。具体的にPFOcDAの低温試験では、PFOAとGenXが検出されており、副生成の経路として炭素鎖が一つずつ切断、炭素鎖が二つずつ切断、炭素の再結合、エーテル結合が挙げられる。以上のことから、焼却炉内の温度管理は極めて重要であると考えられた。

主要な成果（査読付き論文）

2-1 Hammer, J.; Endo, S. Volatility and nonspecific van der Waals interaction properties of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Evaluation using hexadecane/air partition coefficients. *Environmental Science & Technology* 2022, 56 (22), 15737-15745.

2-2 Endo, S.; Hammer, J.; Matsuzawa, S. Experimental determination of air/water partition coefficients for 21 per- and polyfluoroalkyl substances reveals variable performance of property prediction models. *Environ Sci Technol* 2023, 57 (22), 8406-8413.

2-3 Endo, S. Intermolecular interactions, solute descriptors, and partition properties of neutral per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science & Technology* 2023, 57 (45), 17534-17541.

2-4 Endo, S.; Matsuzawa, S. Hydrophobic Sorption Properties of an Extended Series of Anionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances Characterized by C18 Chromatographic Retention Measurement. *Environmental Science & Technology* 2024, 58 (17), 7628-7635.

5-2. 研究目標の達成状況

<全体の達成状況> 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理を目的とした廃棄物発生実態と処理分解挙動の解明」

全体目標	全体の達成状況
<p>新規・次期フッ素化合物POPsに関して、分析法の開発と関連物質及び含有製品の特定、含有廃棄物・循環資源に関する実態把握、廃棄段階での各種処理による環境排出量の推定、有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握を行い、今後の新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理に向けた知見を得る。</p>	<p>PFOS、PFOA、PFHxSを含む広範なPFASを対象に網羅分析法を開発・応用し、撥水撥油加工製品と泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況を明らかにした。廃棄段階の各種処理による加水分解、酸化分解、光分解、熱分解を考慮した化学分析・試験評価法を開発・応用し、PFAS含有製品・廃棄物・循環資源の適正管理のための科学的知見を収集・評価し、新規・次期フッ素化合物POPsの排出削減対策を検討した。その中ではまず、広範なPFASについて、これほどまで多角的に化学分析・試験評価を行い、撥水撥油加工製品と泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況を解明した調査・研究例は少ないことは特筆すべき点といえる。また、広範なPFASについて、世界的にも最高水準の物性データを整備・応用し、廃棄物由来PFASの施設内動態モデル解析を行い、環境排出量を推算して環境負荷を評価するとともに排出低減対策の効果を検討した調査・研究例は世界初であることは特筆すべき点といえる。さらに、広範なPFASについて、PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項による分解処理の有効性を解明するとともに、副生成物の観点から徹底した炉内温度管理の重要性を解明した調査・研究例は世界初であることは特筆すべき点といえる。以上のことから、本課題研究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。</p>

<【サブテーマ1】達成状況> 2. 目標を上回る成果をあげた

「新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」

サブテーマ1目標	サブテーマ1の達成状況
<p>新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を確立する。撥水撥油剤や合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。廃棄物処理・資源化施設で採取した一般廃棄物及び産業廃棄物等の廃棄物試料及び廃棄物固形燃料等の循環資源試料を対象に新規・次期フッ素化合物POPsの多成分網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs含有廃棄物を特定する。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. PFOS、PFOA、PFHxSを含む広範なPFASについて、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせる網羅分析法を開発した(図1-1)。これほどまで多角的にPFAS分析を実施する調査・研究例は少なく、化学種と含有量の側面からPFASの存在状況に関する新たな知見を収集・評価した。 2. 撥水撥油スプレー剤、防水繊維類、紙製食品接触素材、泡消火薬剤について上記の網羅分析法を応用し、側鎖フッ素化ポリマーや酸化分解性前駆体、抽出可能有機フッ素を含む広範なPFASの存在状況を明らかにするとともに、フッ素化合物POPs混入の原因を特定した(図1-10、1-11、1-12)。 3. 廃棄物及びRPFについて上記の網羅分析法を応用し、側鎖フッ素化ポリマーを含む広範なPFASの存在状況を明らかにするとともに、フッ素化合物POPs混入の原因として使用済みとなり廃棄

	された紙類と繊維類を特定した（図2-2）。
--	-----------------------

< 【サブテーマ2】 達成状況 > 1. 目標を大きく上回る成果をあげた

「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」

サブテーマ2 目標	サブテーマ2 の達成状況
<p>廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsの物質動態と環境への排出実態を明らかにする。サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物とリサイクル物を対象に溶出・放散試験と材質の劣化評価を行い、材料の経年劣化や処理による材料変質の影響も加味して溶出・放散挙動を明らかにする。新規・次期フッ素化合物POPsの溶出・放散に係る物性値を測定・推算し、物性データを整備し、溶出・放散メカニズムの解析を通して、処理・資源化過程の発生源を特定する。排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量を推定する。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. 施設調査において廃棄物やRPF試料中の濃度、及びアクティブ法とパッシブ法による大気中濃度の分析を行い、物質動態、環境排出実態を明らかにした。さらに目標を超えて、熱分解GC/MS法による排出ポテンシャルの推定も行った。 2. 撥水撥油スプレー剤について溶出・放散試験を行い、PFASの水への溶出が比較的少ないこと、紫外線劣化により側鎖フッ素化ポリマーから新規・次期フッ素化合物POPsが分解・脱離し、放散されることを明らかにした（図2-6）。 3. 新規・次期フッ素化合物POPsを含む多くのフッ素化合物の物性について新規実測値を提供するとともに、推算モデルの校正・検証を行い、フッ素化合物全般の物性データ整備に関して突出した成果を上げた（成果番号1～4）。 4. 紙類、繊維類などがPFASを多く含有し、放散が紫外線や温度の影響を大きく受けることを明らかにした。また側鎖PFASの脱離・放散が重要な排出メカニズムであることを示し、さらに再資源化の際はRPF成形機が大きな発生源であることを明らかにした（図2-3）。 5. 資源化施設においては成形機の排ガス対策が最重要であることを示し、対策の導入により排出量を90%以上、削減可能であると推定した（図2-17）。

< 【サブテーマ3】 達成状況 > 2. 目標を上回る成果をあげた

「新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究」

サブテーマ3 目標	サブテーマ3 の達成状況
<p>純物質ベースで焼却試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、分解条件を最適化するとともに、副生成物の検討を進める。さらに、サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物を対象に焼却試験を行い、最適化した分解条件の適用性を評価するとともに、副生成物の実態解明を試みる。現行のPOPs分解技術による分解（除去）率と副生成物を把握する。</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. PFOS、PFOA、PFHxSに加えて、長鎖PFCAs、GenXについて、純物質による焼却試験を行い、850℃以上で99.999%以上の分解率を明らかにした（図3-3）。サンプリング媒体を追加し、分解挙動と排出挙動を明らかにした（図3-4）。 2. PFOA塩、PFHxS塩、PFOS塩、泡消火薬剤中PFOAとPFHxSについて焼却試験を行い、850℃以上で99.999%以上の分解率を明らかにしたものの、泡消火薬剤が共存する場合は焼却温度を十分に維持する重要性を明らかにした（図3-3）。PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項に従い、1000℃以上の分解処理を行うことが有効であることを確認した。 3. PFOA、PF0cDA、GenXの純物質について450℃と700℃の焼却試験を行い、より炭素鎖長が短いPFASや分子構造にエーテル結合を有するPFASな

	どの副生成物を明らかにした（図3-5、図3-6）。副生成物の観点から徹底した炉内温度管理が重要であると確認した。
--	----------------------------------------------------------

5-3. 研究成果の学術的意義と環境政策等への貢献

<得られた研究成果の学術的意義>

サブテーマ1では、従来のISO法とEPA法では把握困難なPFASを含む広範なPFASについて、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせることで実測データを収集し多角的に評価することで、新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASの存在状況を明らかにする網羅分析法を開発した点は技術的に優位性・先導性がある。また、従来の製品・廃棄物調査では未解明であった前駆体について、加水分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法や酸化分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法、EOF及び全フッ素分析法を応用し、撥水撥油加工製品ではC4F9基、C6F13基、C8F17基及びC10F21基を有する側鎖フッ素化ポリマーとPFASの存在状況を明らかにし、泡消火薬剤ではPFAAs前駆体の存在状況を明らかにした点は先導性がある。さらに、これまでに未解明であった廃棄物・循環資源中PFASの存在状況について、RPF原料の廃棄物から分別した紙類と繊維類からPFASを特定し、使用済みとなり廃棄された紙類や繊維類などの撥水撥油加工製品がPFAS混入の原因と明らかにした点は先導性がある。これほどまで多角的にPFAS分析を実施する調査・研究例は少なく、化学種と含有量の側面からPFASの存在状況に関する新たな知見を収集・評価した点は先導性がある。

サブテーマ2では、廃棄物中の紙類、繊維類が比較的高い濃度でPFASを含有し、高温処理により放散し、排出されることを示した。加えて、加水分解や紫外線照射により側鎖フッ素化ポリマーの側鎖PFASが分解・離脱し、その量は元々廃棄物に含まれるPFASよりはるかに大きな量であることを見出した。また、これまで測定値がほとんどなかったC4以上のPFASの空気/水分配係数（ヘンリー定数）を21物質について測定するなど、新規物性データを多数測定した。また、新規データにより物性推算モデルの予測値の信頼性を検証することができ、広く世界的に使用されている推算モデルが5桁以上の誤差を生じることや、COSMOthermモデルの推算精度が抜き目て高いことを明らかにした。物性値は物質に固有の普遍的なものであるため、当該成果は国内及び国際的なPFAS管理に大きく貢献するものである。一連のPFASの物性研究は分野のトップ誌Environmental Science & Technologyに4報の原著論文として掲載されるなど、世界を大きくリードする先導的な成果となった。

サブテーマ3では、従来のサンプリング技術では把握困難であった排ガス中PFASの挙動について、サンプリング媒体を追加し、そのための化学分析法を最適化し、焼却によるPFASの分解挙動と排ガス中PFASの排出挙動を詳細に解析した点は技術的に先導性がある。また、これまで未解明であったPFHxSや長鎖PFCAs、GenX、6:2 FTABの焼却による分解挙動について、本研究で焼却試験を行い、850℃以上の温度で99.999%以上の分解率を明らかにした点は先導性がある。さらに、これまで未解明であったPFASの焼却に伴う副生成物について、PFOA、PF0cDA、GenXの純物質を例として450℃と700℃の焼却試験を行い、より炭素鎖長が短いPFASや分子構造にエーテル結合を有するPFASなどの副生成物を明らかにした点は先導性がある。

<行政等に既に貢献した成果>

環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課の「令和3年度フッ素系POPs含有廃棄物の検定方法に関するワーキンググループ」において、本研究成果である泡消火薬剤に含まれる新規・次期フッ素化合物POPsの分析法とその分析事例を紹介し、分析上の課題や留意点について科学的知見を提供するなど、フッ素系POPs含有廃棄物の検定方法の策定に貢献した。

環境省環境再生・資源循環局廃棄物規制課の「令和3年度フッ素系POPs含有廃棄物の適正処理に関するワーキンググループ」において、本研究成果である泡消火薬剤に含まれる新規・次期フッ素化合物POPsの焼却による分解挙動に関する科学的知見を提供し、PFOSおよびPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項の策定に貢献した。

環境省 水・大気環境局 水環境課の「令和4年度有機フッ素化合物土壌分析法検討調査業務ヒアリング」において、本研究成果であるPFOS、PFOA、PFHxSの分析法とその分析事例を紹介し、分析上の課題や留意点について科学的知見を提供するなど、土壌中のPFOS、PFOA及びPFHxSに係る暫定測定方法（溶出量試験）の策定に貢献した。

環境省 水・大気環境局 水環境課の「令和5年度有機フッ素化合物に係る調査検討業務有識者ヒアリング」において、本研究成果である新規・次期フッ素化合物POPsの分析法とその分析事例を紹介し、分析上の課題や留意点について科学的知見を提供するなど、水環境中の有機フッ素化合物（PFAS）の調査検討業務に貢献した。

＜行政等に貢献することが見込まれる成果＞

サブテーマ1では、フッ素化合物POPsを含む広範なPFASについて、実測調査の目的に応じて分析科学的アプローチを組み合わせる網羅分析法を開発した。本研究で開発された網羅分析法は、PFASに対する総合戦略検討専門家会議で示された今後の対応の方向性を踏まえたものであり、PFOS・PFOAについては、ストックホルム条約と国内法令に基づく対策、含有品管理の強化、曝露防止の徹底等の推進、PFOS・PFOA以外のPFASについては、存在状況に関する実測調査の強化とそれを踏まえた管理方策の検討への活用が見込まれる。例えば、PFASのモニタリング調査のための行政施策への活用や環境分析化学関連や地下水・土壌汚染対策関連の民間企業への活用が見込まれる。また、本研究で得られた撥水撥油加工製品と泡消火薬剤、使用済みとなり廃棄された撥水撥油加工製品の混合廃棄物とそれを原料とする廃棄物固形燃料（RPF）に含まれるPFASの存在状況に関する知見は、化審法による製造・輸入の禁止等の措置の検討、PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項へのPFHxS及び長鎖PFCAsの追加登録の検討、バーゼル条約技術ガイドラインの策定に資する科学的知見として貢献できる可能性がある。

サブテーマ2では、RPF製造施設における廃棄物中及び大気中のPFAS濃度を実測し、その汚染源を特定したうえで、PFASの実態把握方法と環境排出削減対策について提言をまとめた。こうした廃棄の段階における環境排出に係る科学的知見は、POPs排出削減に係る行政施策への活用や、廃棄物処理・リサイクル事業者の環境対策への活用が見込まれる。また、PFAS含有廃棄物を対象に行政調査等を計画する際、あるいは新規・次期フッ素化合物POPsのマテリアルフロー解析や排出インベントリ調査を行う際の基礎情報として活用可能である。さらに、また、新規・次期フッ素化合物POPsを含むPFASの物性について新規実験値を多数、測定した。さらに計算化学手法を検証し、実測値のないフッ素化合物の物性についても高い精度で推算値を算出できるモデルを見出した。

サブテーマ3では、PFOS、PFOA、PFHxSに加えて、長鎖PFCAs、GenX、6:2 FTABについて、焼却による分解挙動に関する基礎データを収集し、その分解率を評価した。実炉による実証試験を計画する際の基礎情報として活用可能である。また、これらの廃棄物焼却における分解挙動に係る科学的知見は、PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項へのPFHxS及び長鎖PFCAsの追加登録の検討、バーゼル条約技術ガイドラインの策定に資する科学的知見として貢献できる可能性がある。

6. 研究成果の発表状況の概要

6-1. 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	4
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	4
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	13
口頭発表（学会等・査読なし）：	37
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	6
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	2
その他の成果発表：	1

6-2. 主な査読付き論文等の主要な成果

成果番号	主要な成果（10件まで）
1	Hammer, J.; Endo, S. Volatility and nonspecific van der Waals interaction properties of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Evaluation using hexadecane/air partition coefficients. <i>Environmental Science & Technology</i> 2022, 56 (22), 15737-15745. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c05804
2	Endo, S.; Hammer, J.; Matsuzawa, S. Experimental determination of air/water partition coefficients for 21 per- and polyfluoroalkyl substances reveals variable performance of property prediction models. <i>Environmental Science & Technology</i> 2023, 57 (22), 8406-8413. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c02545
3	Endo, S. Intermolecular interactions, solute descriptors, and partition properties of neutral per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). <i>Environmental Science & Technology</i> 2023, 57 (45), 17534-17541. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07503
4	Endo, S.; Matsuzawa, S. Hydrophobic Sorption Properties of an Extended Series of Anionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances Characterized by C18 Chromatographic Retention Measurement. <i>Environmental Science & Technology</i> 2024, 58 (17), 7628-7635. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02707

※この欄の成果番号は「Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細」と共通です。

7. 国際共同研究等の状況

<国際共同研究等の概要>

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

<研究代表者略歴>

代表者氏名	略歴（学歴、学位、経歴、現職、研究テーマ等）
松神秀徳	東京大学大学院新領域創成科学研究科 自然環境学専攻修了 博士（環境学） 分析化学関連の民間企業を経て、 現在、国立環境研究所 資源循環領域 主任研究員 POPs等有害化学物質含有製品・廃棄物の適正管理のための分析法の開発と応用

<研究分担者（サブテマリーダー）略歴>

分担者氏名	略歴（学歴、学位、現職、研究テーマ等）	参画期間
1) 遠藤智司	ドイツ・Tübingen大学大学院博士課程修了 博士（自然科学） ドイツ・UFZ Helmholtz Centre for Environmental Research 研究員、大阪市立大学大学院工学研究科准教授を経て、 現在、国立環境研究所 環境リスク・健康領域 主任研究員 主に有機汚染化学物質の物性、分析法、環境動態を研究	2021年度 ～ 2023年度
2) 藤森崇	京都大学大学院 工学研究科 都市環境工学専攻修了 博士（工学） 国立環境研究所特別研究員、京都大学助教を経て、 現在、龍谷大学先端理工学部准教授 専門は環境影響評価	2021年度 ～ 2023年度

II. 成果の詳細

II-1 サブテーマ1 「新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」

[サブテーマ1 要旨]

サブテーマ1では、新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASを対象に、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせる網羅分析法を開発した。また、本研究で開発した網羅分析法を応用し、PFASの使用が疑われる撥水撥油加工製品（撥水撥油スプレー剤、防水繊維、食品接触素材）と泡消火薬剤、撥水撥油加工製品の混入が疑われる廃棄物とそれを原料とする廃棄物固形燃料について、新規・次期フッ素化合物POPsを含むPFASの存在状況に関する実測調査を行った。

新規・次期フッ素化合物POPsを含むPFAS網羅分析法の開発ではまず、ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxS、欧州REACH規則の高懸念物質に指定されている10のPFAS、ISO法とEPA法における分析対象の40のPFASなど、国際的に評価重要度が高い特定PFASとその類縁物質からなる59のPFASについて、液体クロマトグラフ/高分解能質量分析計（LC/HRMS）による一斉分析法を開発した（①特定PFASとその類縁物質の一斉分析法）。また、①の一斉分析法で分析困難な23の中性PFASについて、ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計（GC/HRMS）またはガスクロマトグラフ/タンデム四重極質量分析計（GC/MSMS）による個別分析法を開発した（②分析困難PFASの個別分析法）。①と②の分析法については、ハウスダストの認証標準物質（NIST SRM 2585）に応用し、製品・廃棄物分析法として妥当であることを確認した。次に、加水分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法を開発した（③加水分解性前駆体総濃度分析法）。撥水撥油スプレー剤とNIST SRM 2585を対象に検討を行った結果、塩基性条件下で50℃に保温密閉し、24時間以上かけて加水分解抽出を行うことで、FTOHsやFASEsなどの加水分解性前駆体の潜在濃度を定量的に評価できることを確認した。また、酸化分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法を開発した（④酸化分解性前駆体総濃度分析法、TOPアッセイ法）。泡消火薬剤を対象に検討を行った結果、設定温度を85℃に保持し、6時間以上かけて酸化分解抽出を行うことで、PFOS、PFOA、PFHxSを含むペルフルオロアルキル酸類（PFAAs）の酸化分解性前駆体の潜在濃度を定量的に評価できることを確認した。そして、有機溶剤により抽出される有機フッ素化合物（EOF）の総濃度分析法と全フッ素化合物分析法について製品・廃棄物分析に最適化した（⑤EOF分析法及び全フッ素分析法）。燃焼イオンクロマトグラフィシステム由来のブランクとして60 ng-F以上あったフッ素量を1.1 ng-Fまで低減し、フッ化物イオンと試料由来の妨害成分のイオンクロマトグラフィ分離を改善した。PFOS、PFOA、PFHxS、PFBSの標準液とNIST SRM 2585に応用し、製品・廃棄物分析法として妥当であることを確認した。本研究で開発した網羅分析法は、実測調査の目的に応じて①～⑤の分析法を組み合わせることで、特定PFASからPFAS全体の存在状況に関する知見を収集・評価することができる。

撥水撥油加工製品を対象とした実測調査では、撥水撥油スプレー剤54製品（PFOA規制前（2011年）の販売品28製品、規制後（2021年）の販売品26製品）、1990年代～2021年の防水繊維23製品、2022年の食品接触素材30製品について、①、②、③、⑤の分析法を応用し、新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASの存在状況を明らかにした。撥水撥油スプレー剤のように薬剤そのものが廃棄される場合は特定が比較的容易だが、撥水撥油加工製品の対象は広くフッ素化合物POPsの発生源となりうる防水繊維等を廃棄物から分別して取り除くことは現行の技術では難しく現実的ではないと考えられ、フッ素化合物POPsの管理と調和する廃棄物の処理・再資源化を検討する場合の留意事項として、必要に応じて排ガスや廃水等に含まれるフッ素化合物POPsの排出管理対策（排ガス・排水処理装置を設置して活性炭等によりフッ素化合物POPsを吸着・除去するなど）を検討することが考えられた。

泡消火薬剤を対象とした実測調査では、PFOS系泡消火薬剤3製品とPFOS系以外の泡消火薬剤71製品について、①、④、⑤の分析法を応用し、新規・次期フッ素化合物POPsの存在状況を明らかにした。PFOS系泡消火薬剤は、バーゼル条約下において廃棄物の適正処理が必要となる該当性判断の濃度基準（低POP含有量、LPC）の提案値（PFOSとPFOAの合計値）の50 mg/kgを超過した。取扱上の技術基準の適合義務に従い未だに配備されているPFOS系泡消火薬剤については、PFOS、PFOA、PFHxSの存在状況に応じて国内技術的留意事項に準じた適正処理が必要となると考えられた。PFOS系以外の泡消火薬剤のうちPFOS規制前（2010年以前）及びPFOA規制前（2011年～2020年）の販売品は、LPCの提案値を超過する疑いがあった。廃棄の段階で実測調査を行い、PFOS、PFOA、PFHxSの存在状況に応じて国内技術的留意事項に準じた適正処理が必要となると考えられた。PFOS系以外の泡消火薬剤のうちPFOA規制後（2021年以降）の販売品は、LPCの提案値を超過する可能性が低いと考えられた。泡消火薬剤に添加されるフッ素系界面活性剤の物質代替と徹底したPFOS、PFOA管理を反映した結果と推察された。PFOS及びPFOA規制前の販売品に代わって、PFOA規制後の販売品に更新されることで、泡消火薬剤に含まれるフッ素化合物POPsの市中全体の濃度は大幅に低減され、フッ素化合物POPsの排出量は時間の経過とともに減少することが期待された。

1. サブテーマ1 研究開発目的

サブテーマ1では、新規・次期フッ素化合物POPsとその関連物質の分子構造や物性を踏まえた前処理技術、及び総有機フッ素分析法や高分解能MS法等の機器分析技術の最適化を図り、新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を開発する。撥水撥油剤、合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。さらに、廃棄物・循環資源を対象に多成分網羅分析を行い、含有廃棄物・循環資源に関する実態把握を行う。

2. サブテーマ1 研究目標

サブテーマ1	「新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法の開発と含有廃棄物発生実態の解明」
サブテーマ1 実施機関	国立研究開発法人国立環境研究所、国立大学法人横浜国立大学
サブテーマ1 目標	新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を確立する。撥水撥油剤や合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。廃棄物処理・資源化施設で採取した一般廃棄物及び産業廃棄物等の廃棄物試料及び廃棄物固形燃料等の循環資源試料を対象に新規・次期フッ素化合物POPsの多成分網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs含有廃棄物を特定する。

3. サブテーマ1 研究開発内容

3.1 新規・次期フッ素化合物POPsを含むPFAS網羅分析法の開発

サブテーマ1では、新規・次期フッ素化合物POPs含む広範なPFASの存在状況に係る知見を収集するための網羅分析法を開発した。これまでのところ新規・次期フッ素化合物POPsとその関連物質に係る実測調査では、ISO 21675（水質）における水中のPFAS分析法¹⁾（ISO法）とアメリカ合衆国環境保護庁（U.S. EPA）が提案する533法、537法、及び1633法におけるPFAS分析法²⁻⁴⁾（EPA法）が一般に広く応用されてきた。ISO法とEPA法は、ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxSを含む約40のペル及びポリフルオロアルキル化合物（PFAS）に特化した分析法であり、特定のPFASについて一定の品質を備えた実測データの収集に適している。その一方で、新規・次期フッ素化合物POPsとその関連物質については、物質数が非常に多く、性状が様々である。ISO法とEPA法については、分析対象のPFASが限定されるため、存在状況に係る知見の物質網羅性に課題がある。例えば、撥水防汚スプレー剤や防水繊維、耐油紙などの撥水撥油加工製品については、製品ライフサイクルの各段階でフルオロテロマーアルコール（FTOH）等の中性PFASが副生成され環境排出されることが報告されているが^{5,6)}、ISO法とEPA法は、それらを分析対象としていないため存在状況に係る知見を収集することができない。また、泡消火薬剤についても、PFOS含有品に代わって、近年、様々な代替品が主流となっているものの⁷⁾、ISO法とEPA法は、そのような存在状況の変化を特定することができない。さらに、本課題研究を進める中で、日本国内ではPFASに対する総合戦略検討専門家会議が設置され、今後の対応の方向性が示された⁸⁾。具体的に、PFOS・PFOAについては、ストックホルム条約と国内法令に基づく対策、含有品管理の強化、曝露防止の徹底等を推進し、PFOS・PFOA以外のPFASについては、存在状況に関する実測調査の強化とそれを踏まえた管理方策の検討及び評価手法の開発が示された。そのようにPFAS全体の管理に向けた取り組みが進む中、物質網羅性が高い評価手法の開発は喫緊課題と捉え、製品・廃棄物分析法の検討と製品ライフサイクルの各段階での分解と副生成を踏まえた分析法を開発する必要がある。

そこでサブテーマ1では、新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASを対象に、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせる多角的な網羅分析法を開発した。①特定PFASとその類縁物質の一斉分析法、②分析困難PFASの個別分析法、③加水分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法（加水分解性前駆体総濃度分析法）、④酸化分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法（酸化分解性前駆体総濃度分析法、TOPアッセイ法）、⑤有機溶剤により抽出される有機フッ素化合物（EOF）の総濃度分析法及び全フッ素分析法、（EOF及び全フッ素分析法）、の順に研究開発内容を記載する。

3.1.1 特定PFASとその類縁物質の一斉分析法の開発

ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxS、欧州REACH規則の高懸念物質に指定された10のPFAS⁹⁾、ISO法とEPA法における分析対象の40のPFAS¹⁻⁴⁾など、国際的に評価重要度が高い特定PFASとその類縁物質

について、液体クロマトグラフ/高分解能質量分析計 (LC/HRMS) による一斉分析を検討した。機器測定は、Agilent社製1290 LCシステム/6530 Q-TOFを使用して行い、各種測定条件について最適化を検討した。また、固体試料及び液体試料の抽出法、粗抽出液の精製法を検討し、分析法のプロトタイプを確立後、ハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) を実測し、本分析法の性能を評価した。

3.1.2 分析困難PFASの個別分析法の開発

ポリフルオロアルキル基の末端にアルコール (FTOH)、オレフィン (FTO)、ヨウ素 (FTI)、アクリレート (FTAc)、メタクリレート (FTMAc) を有する中性PFASは、LC/HRMSのエレクトロスプレーイオン化法ではイオン化されにくく、試料前処理では揮発し損失が多いことが確認された。そのため、①の一斉分析が困難なPFASと判断し、別途、個別分析法を検討した。機器測定は、ガスクロマトグラフ/大気圧化学イオン化高分解能質量分析計 (GC/APCI-HRMS、Agilent社製GC-APCI Interface/6530 Q-TOF) とGC/APCI-タンデム四重極質量分析計 (GC/APCI-MSMS、Agilent社製 7890 GCシステム/Waters社製 Xevo TQ-S micro) を使用して行い、各種測定条件について最適化を検討した。また、固体試料及び液体試料の抽出法、粗抽出液の精製法を検討し、分析法のプロトタイプを確立後、ハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) を用いた添加回収試験を行い、本分析法の性能を評価した。

3.1.3 加水分解性前駆体総濃度分析法の開発

Nikiforovの先行研究¹⁰⁾で提案された塩基性条件下での加水分解抽出法について、製品・廃棄物分析に応用し、①の一斉分析法と②の個別分析法により76のPFASを定量する分析法を開発した。具体的には、市販の撥水撥油スプレー剤とハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) について塩基性条件下での加水分解時間を検討した。撥水スプレー剤とNIST SRM 2585のメタノール抽出液に1N水酸化ナトリウム水溶液を添加して50℃に保温密閉し、100分後、300分後、500分後、1000分後、1500分後、2500分後の加水分解抽出液中のPFASの分解生成量を解析し、本分析法の妥当性を評価した。

3.1.4 酸化分解性前駆体総濃度分析法 (TOPアッセイ法) の開発

HoutzとSedlakの先行研究¹¹⁾で開発された水質試料のTOPアッセイ法について、製品・廃棄物分析に応用し、①の一斉分析法により59のPFASを定量する分析法を開発した。具体的には、市販の泡消火薬剤について酸化分解抽出時間を検討した。泡消火薬剤に0.4N水酸化ナトリウム水溶液とペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を添加して85℃に保温し、1時間後、3時間後、6時間後、12時間後の酸化分解抽出液中のPFASの分解生成量を解析し、本分析法の妥当性を評価した。

3.1.5 EOF及び全フッ素分析法の開発

Miyakeらの先行研究¹²⁾で開発された水質及び生体試料中EOF分析法について、製品・廃棄物分析に応用し、EOF及び全フッ素分析法を最適化した。機器測定は、日東精工アナリティック社製燃焼ユニット (AQF-2100H) とThermo Fisher Scientific社製イオンクロマトグラフシステム (Dionex Integrion RFIC) を連結した燃焼イオンクロマトグラフィー (CIC) システムを使用した。試料の微粉碎物またはメタノール抽出液を燃焼ユニット内のシリカボートに置き、炉内で900~1000℃で燃焼させてフッ化水素に変換後、吸収液の水酸化ナトリウム水溶液中のフッ化物イオンをイオンクロマトグラフィーにより定量した。CICシステムのブランクとして検出されるフッ素量の低減、試料由来の妨害成分として検出される有機酸とフッ化物イオンのイオンクロマトグラフィー分離について検討した。また、PFOS、PFOA、PFHxS、ペルフルオロブタンスルホン酸 (PFBS) の添加回収試験を行い、ハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) を実測し、本分析法の妥当性を評価した。

3.2 撥水撥油加工製品に含まれる新規・次期フッ素化合物POPsの存在状況に関する実測調査

まず、撥水撥油スプレー剤54製品 (2011年の販売品28製品と2021年の販売品26製品) について、新規・次期フッ素化合物POPsの網羅分析法のうち、①の一斉分析法、②の個別分析法、③の前駆体総濃度分析法、⑤のEOF分析法によりPFASの化学種と含有量を調査した。2011年の28製品中17製品は成分表示に「フッ素」または「フッ素樹脂」などのフッ素化成分に関する記載が確認されたものの、残りの11製品は成分表示にフッ素化成分に関する記載がなかった。2021年の26製品中17製品は成分表示にフッ素化成分に関する記載があり、残りの9製品は成分表示にフッ素化成分に関する記載がなかった。フッ素化成分以外では、「シリコンポリマー」、「炭化水素」、「イソプロパノール」、「液化石油ガス」が記載されていた。次に、1989年~2022年に販売された防水繊維23製品 (1989年~1995年販売のスポーツ・アウトドア用品5製品、2003年~2017年販売のタイルカーペット7製品、1994年~2022年販売の自動車内装材7製品、2010年~2016年販売のチャイルドシート4製品) 及び2022年に販売されていた食品接触素材30製品 (紙製ボックス5製品、紙製プレート4製品、耐油袋4製品、紙製ストロー3製品、紙製カップ4製品、紙製マドラー2製品、木製ナイフ・フォーク・スプーン6製品、木製マドラー2製品) について、①の一斉分析法、②

の個別分析法、③の前駆体総濃度分析法、⑤のEOF分析法によりPFASの化学種と含有量を調査した。

3. 3 泡消火薬剤に含まれる新規・次期フッ素化合物POPの存在状況に関する実測調査

泡消火薬剤については、PFOS系薬剤からPFOS系以外の薬剤への切り替えが進められてきたものの、これまでに日本国内で販売されてきた泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況は未解明のままであった。そこでサブテーマ1では、PFOS系薬剤3製品とPFOS系以外の薬剤71製品について、①の一斉分析法、②の個別分析法、④の前駆体総濃度分析法、⑤のEOF分析法によりPFASの化学種と含有量を調査した。71製品中25製品はPFOS規制前（2010年以前）の販売品（水成膜泡6製品、たん白泡18製品、合成界面活性剤泡1製品）、22製品はPFOA規制前（2011年～2020年）の販売品（水成膜泡8製品、たん白泡7製品、合成界面活性剤泡7製品）、24製品はPFOA規制後（2021年以降）の販売品（水成膜泡10製品、たん白泡13製品、合成界面活性剤泡1製品）であった。

4. サブテーマ1の結果及び考察

4.1 新規・次期フッ素化合物POPを含むPFAS網羅分析法の開発

サブテーマ1では、新規・次期フッ素化合物POPを含む広範なPFASについて、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせる多角的な網羅分析法を開発した。本開発法の概要を図1-1に示す。①特定PFASとその類縁物質の一斉分析では、ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxS、欧州REACH規則の高懸念物質に指定されている10のPFAS、ISO法とEPA法における分析対象の40のPFASなど、国際的に評価重要度が高い特定PFASとその類縁物質について、LC/HRMS法により定量する。②測定困難PFASの個別分析では、FTOHのように①の一斉分析法で分析困難な中性PFASについて、GC/HRMS法またはGC/MSMS法により定量する。③加水分解性前駆体総濃度分析及び④TOPアッセイでは、加水分解と酸化分解による前駆体由来PFASの生成を踏まえた抽出処理を行い、①の一斉分析法及び②の個別分析法によりPFASの総濃度として定量する。PFAS前駆体の存在状況に関する知見の収集に有効な手法である。⑤EOF及び全フッ素分析法は、①～④の分析法で分析困難なPFASを含むPFAS全体とEOFについて、CIC法によりフッ素量を測定する。PFAS全体とEOFの存在状況に関する知見の収集に有効な手法である。①～⑤の分析法について、実測調査の目的に応じて組み合わせることで、特定PFASからPFAS全体の存在状況に関する知見を収集する。以下、①特定PFASとその類縁物質の一斉分析法、②測定困難PFASの個別分析法、③加水分解性前駆体総濃度分析法、④TOPアッセイ法、⑤EOF及び全フッ素分析法、の順に結果と考察を記載する。

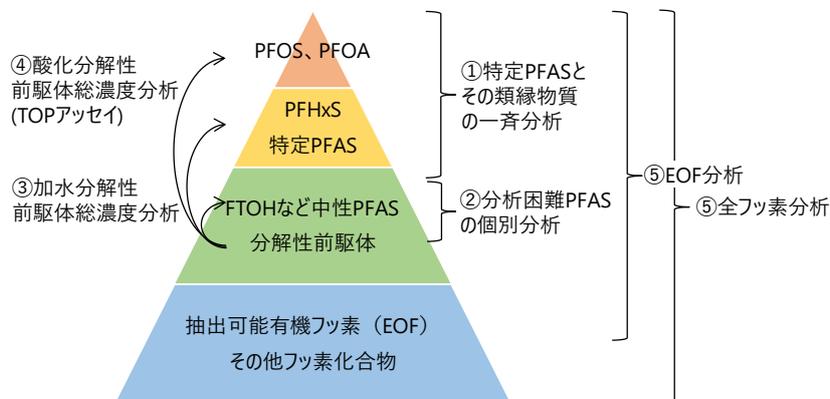


図1-1 新規・次期フッ素化合物POPを含むPFAS網羅分析法の概要図

4.1.1 特定PFASとその類縁物質の一斉分析法の開発

ストックホルム条約対象のPFOS、PFOA、PFHxS、欧州REACH規則の高懸念物質に指定されている10のPFAS、ISO法とEPA法における測定分析対象の40のPFASなどの特定PFASとその類縁物質からなる59のPFAS（表1-1）について、LC/HRMSによる一斉分析法を開発した。LC/HRMSの測定条件の最適化を検討した結果、次の測定条件を設定した。LCの移動相は、5 mM炭酸アンモニウムを含むpH 10に調整したMilli-Q水（移動相A）とメタノール（移動相B）によるグラジエントで行い、移動相AとBの組成は、95:5から55:45まで3分間で連続的に変化させた後、5:95まで15分間で連続的に変化させ、5:95のまま2分間保持した後、初期値（95:5）に戻るよう設定した。移動相の流量は0.2 mL/minに設定した。LCの分離カラムは、Agilent Technologies社製ZORBAX RRHD Extend-C18（長さ100 mm、内径2.1 mm、粒子径1.8 μm）を使用した。移動相及び測定装置由来のPFASブランクを分離するためのディレイカラムは、Agilent Technologies社製ZORBAX RRHD Extend-C18（長さ50 mm、内径2.1 mm、粒子径1.8 μm）を使用した。LC/HRMSのイオン化法はエレクトロスプレーイオン化法を採用した。乾燥ガスとネブライザーガスは窒素を使用し、乾燥ガスの温度と流量は300 °Cと6 L/minに設定した。本分析法における分析対象物質と内標準物質（IS）のモニターイオンとその質量数、及び装置検出限界（IDL）の例を表1-1に示す。

表1-1 特定PFASとその類縁物質の一斉分析法における分析対象物質と内標準物質 (IS) のモニターイオンとその質量数、及びIDLの例

化合物名	検出イオン	質量数 (<i>m/z</i>)	IDL (pg)	化合物名	検出イオン	質量数 (<i>m/z</i>)	IDL (pg)
PFBA	[M-H] ⁻	212. 9792	2	FBSA	[M-H] ⁻	297. 9590	6
PFPeA	[M-H] ⁻	262. 9760	0. 8	FHxSA	[M-H] ⁻	397. 9526	6
PFHxA	[M-H] ⁻	312. 9728	0. 8	FOSA	[M-H] ⁻	497. 9462	4
PFHpA	[M-H] ⁻	362. 9696	0. 8	<i>N</i> -MeFBSA	[M-H] ⁻	311. 9746	2
PFOA	[M-H] ⁻	412. 9664	0. 8	<i>N</i> -MeFOSA	[M-H] ⁻	511. 9619	2
PFNA	[M-H] ⁻	462. 9632	0. 8	<i>N</i> -EtFOSA	[M-H] ⁻	525. 9775	4
PFDA	[M-H] ⁻	512. 9600	0. 8	<i>N</i> -MeFBSE	[M-H ₂ O+HCO ₃] ⁻	399. 9901	2
PFUnDA	[M-H] ⁻	562. 9568	0. 8	<i>N</i> -MeFOSE	[M-H ₂ O+HCO ₃] ⁻	599. 9773	2
PFDoDA	[M-H] ⁻	612. 9537	1	<i>N</i> -EtFOSE	[M-H ₂ O+HCO ₃] ⁻	613. 9930	2
PFTriDA	[M-H] ⁻	662. 9505	0. 8	<i>N</i> -MeFOSAA	[M-H] ⁻	569. 9673	2
PFTeDA	[M-H] ⁻	712. 9473	1	<i>N</i> -EtFOSAA	[M-H] ⁻	583. 9830	2
PFHxDA	[M-H] ⁻	812. 9409	0. 8	6:2 FTS	[M-H] ⁻	426. 9679	2
PFODA	[M-H] ⁻	912. 9345	1	8:2 FTS	[M-H] ⁻	526. 9615	2
MPFBA (IS)	[M-H] ⁻	216. 9926	-	10:2 FTS	[M-H] ⁻	626. 9551	2
MPFHxA (IS)	[M-H] ⁻	314. 9795	-	6:2 FTCA	[M-H] ⁻	376. 9853	20
MPFOA (IS)	[M-H] ⁻	416. 9798	-	8:2 FTCA	[M-H] ⁻	476. 9789	20
MPFNA (IS)	[M-H] ⁻	467. 9800	-	10:2 FTCA	[M-H] ⁻	576. 9725	20
MPFDA (IS)	[M-H] ⁻	514. 9667	-	5:3 FTCA	[M-H] ⁻	341. 0041	20
MPFUnDA (IS)	[M-H] ⁻	564. 9636	-	7:3 FTCA	[M-H] ⁻	440. 9977	20
MPFDoDA (IS)	[M-H] ⁻	614. 9604	-	6:2 FTUCA	[M-H] ⁻	356. 9790	20
PFBS	[M-H] ⁻	298. 9430	0. 4	8:2 FTUCA	[M-H] ⁻	456. 9727	10
PFHxS	[M-H] ⁻	398. 9366	0. 6	10:2 FTUCA	[M-H] ⁻	556. 9663	4
PFHpS	[M-H] ⁻	448. 9334	0. 6	6:2 PAP	[M-H] ⁻	442. 9723	20
PFOS	[M-H] ⁻	498. 9302	0. 6	8:2 PAP	[M-H] ⁻	542. 9659	40
PFDS	[M-H] ⁻	598. 9238	0. 6	6:2 diPAP	[M-H] ⁻	788. 9751	4
MPFHxS (IS)	[M-H] ⁻	402. 9451	-	6:2/8:2 diPAP	[M-H] ⁻	888. 9687	6
MPFOS (IS)	[M-H] ⁻	502. 9436	-	8:2 diPAP	[M-H] ⁻	988. 9623	6
PFMOPA	[M-H] ⁻	228. 9741	2	6:2 FTAB	[M-H] ⁺	570. 0931	0. 6
PFMOBA	[M-H] ⁻	278. 9709	1	<i>N</i> -AP-FHxSA	[M-H] ⁺	485. 0563	0. 5
NFDHA	[M-H] ⁻	294. 9658	2	<i>N</i> -TAmP-FHxSA	[M-H] ⁺	499. 0719	0. 5
GenX	[M-H] ⁻	328. 9677	4	5:3 FTB	[M-H] ⁺	414. 0922	0. 4
ADONA	[M-H] ⁻	376. 9689	0. 8	5:1:2 FTB	[M-H] ⁺	432. 0827	0. 4
PFEESA	[M-H] ⁻	314. 9379	0. 6				
9Cl-PF3ONS	[M-H] ⁻	530. 8956	0. 8				
11Cl-PF3OUds	[M-H] ⁻	630. 8892	0. 8				

次に、本分析法の性能を評価した。ハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) について、ポリプロピレン (PP) 製遠沈管に秤量し、内標準物質を加え、メタノールにより30分間超音波抽出を行い、メタノール抽出液を作製した。次に、メタノール抽出液を分取し、C18カラム (Biotage社製ISOLUTE C18-EC) により精製し、LC/HRMSで測定した。その結果、NIST SRM 2585からPFOS、PFOA、PFHxSが検出され、その濃度はそれぞれ、1800、580、1100 ng/gであった。また、それら以外のPFASも検出され、その濃度範囲は12~2800 ng/gであった。なお、操作ブランクは検出されず、試料由来の夾雑物による干渉は認められなかった。本分析法の実測値は、NIST SRM 2585の参考値及び先行研究の報告値 (表1-2) と同等の濃度レベルであったことから、本分析法は妥当であると考えられた。

表1-2 特定PFASとその類縁物質の一斉分析法におけるNIST SRM 2585中PFASの実測値と認証標準物質の参考値及び先行研究の報告値¹³⁾との比較

化合物	本研究 (ng/g)	SRM 2585 参考値 (ng/g)	Björklund et al., 2009 (ng/g)	Goosey and Harrad, 2011 (ng/g)	Reiner et al., 2015 (ng/g)	Padilla- Sánchez and Haug, 2016 (ng/g)	Winkens et al., 2018 (ng/g)
PFBA	260 ± 51	230 ± 16	NR	NR	249	NR	229 ± 25. 2
PFPeA	150 ± 5. 7	NR	NR	NR	226	NR	235 ± 24. 4
PFHxA	260 ± 2. 8	260 ± 25	NR	NR	251-474	324 ± 32. 4	349 ± 33. 2
PFHpA	290 ± 11	249 ± 32	NR	NR	220-440	240 ± 69. 6	360 ± 36
PFOA	580 ± 26	NR	673 ± 26	766 ± 38	430-760	599 ± 53. 9	747 ± 26. 6
PFNA	69 ± 6	99. 4 ± 4. 9	NR	NR	101	85 ± 9. 35	90. 1 ± 12
PFDA	46 ± 4	NR	NR	NR	23. 9-65. 7	54 ± 12. 4	66. 9 ± 10. 7

NR: not reported

表1-2の続き

化合物	本研究 (ng/g)	SRM 2585 参考値 (ng/g)	Björklund et al., 2009 (ng/g)	Goosey and Harrad, 2011 (ng/g)	Reiner et al., 2015 (ng/g)	Padilla- Sánchez and Haug, 2016 (ng/g)	Winkens et al., 2018 (ng/g)
PFUnDA	33 ± 2.8	NR	NR	NR	26.1-55.8	34 ± 4.42	41.5 ± 4.21
PFDoDA	33 ± 1.4	34.6 ± 4.5	NR	NR	34.3-40.6	31 ± 4.42	37.9 ± 4.15
PFTTrDA	20 ± 1.1	29.4 ± 4.6	NR	NR	27.9-29.3	4 ± 1.48	29.6 ± 4.4
PFTeDA	16 ± 0.78	NR	NR	NR	10.7-22.4	3 ± 1.23	30.8 ± 5.88
PFBS	12 ± 0.71	NR	NR	NR	18.8-130	NR	21.3 ± 2.87
PFHxS	1100 ± 21	1440 ± 250	NR	4282 ± 274	1400	NR	1420 ± 191
PFOS	1800	2310 ± 420	1990 ± 78	1752 ± 31	2280	NR	1860 ± 256
PFDS	510 ± 3.5	NR	NR	NR	375-902	NR	403 ± 32
N-MeFOSA	16 ± 8.1	NR	NR	NR	NR	50 ± 4.0	32.7 ± 2.61
N-MeFOSE	2800 ± 180	NR	NR	562 ± 23	NR	2306 ± 254	2790 ± 180
N-EtFOSE	150 ± 7.8	NR	NR	66 ± 4	NR	55 ± 13.8	4200 ± 338

NR: not reported

4.1.2 分析困難PFASの個別分析法の開発

①の一斉分析法で分析困難な23の中性PFAS（表1-3）について、GC/APCI-HRMSによる個別分析法とGC/APCI-MSMSによる個別分析法を開発した。まず、Ayala-Cabreraらの報告を参考に電子衝撃によるイオン化法（EI法）を検討した。その結果、分子イオンの強度が非常に低く様々な開裂イオンの強度が高いマススペクトルが観測されたため、EI法は分析対象物質を感度良く測定するには適していないと判断された。次に、大気圧化学イオン化法（APCI法）を検討したところ、プロトン付加分子、ヒドロニウムイオン付加分子、ラジカルカチオンなどの分子イオンの強度が高く開裂イオンの強度が非常に低いマススペクトルが観測された。以上の結果から、本分析法ではAPCI法を採用した（図1-2）。GC/APCI-HRMSとGC/APCI-MSMSの測定条件の最適化を検討した結果、次の測定条件を設定した。GCの分離カラムは、Ayala-Cabreraらの報告を参考に、Agilent社製 DB-624カラム（長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚1.4 μm）を使用した。また、分離カラムについては、VF-200 ms カラム（長さ30 m, 内径0.25 mm, 膜厚1.0 μm）を使用した。GCオーブンは、初期温度50 °Cで2分間保持し、10 °C/minの温度変化速度で250 °Cまで昇温し、250 °Cで10 分間保持する温度プログラムを設定した。試料注入は、スプリット法を採用しスプリット比を1:10 に設定した。スプリット法を使用したことで試料溶媒による影響を低減し、6:2、8:2、10:2 FTOのピーク形状を改善した。キャリアガスは、窒素を使用し流量を1.4 mL/min に設定した。本分析法における分析対象物質と内標準物質のモニターイオンとその質量数、及びIDLの例を表1-3に示す。

表1-3 GC/APCI-HRMS法及びGC/APCI-MSMS法における分析対象物質と内標準物質のモニターイオンとその質量数、及びIDLの例

化合物	GC/APCI-HRMS法			GC/APCI-MSMS法		
	検出イオン	質量数 (m/z)	IDL (pg)	検出イオン	質量数 (m/z)	IDL (pg)
4:2 FTOH	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	265 > 227, 265 > 69	0.02
6:2 FTOH	[M-CH ₅ F ₄ O] ⁻	254.9862	10	[M+H] ⁺	365 > 327, 365 > 69	0.02
8:2 FTOH	[M-CH ₅ F ₄ O] ⁻	354.9798	5	[M+H] ⁺	465 > 427, 465 > 69	0.05
10:2 FTOH	[M-CH ₅ F ₄ O] ⁻	454.9734	5	[M+H] ⁺	565 > 527, 565 > 69	0.1
12:2 FTOH	[M-H ₄ F ₃] ⁻	602.9682	10	[M+H] ⁺	665 > 627, 665 > 69	0.1
6:2 MFTOH (IS)	[M-H ₃ DF ₃] ⁻	306.0003	-	[M+H] ⁺	369 > 331, 369 > 69	-
8:2 MFTOH (IS)	[M-H ₃ DF ₃] ⁻	405.9939	-	[M+H] ⁺	469 > 431, 469 > 69	-
10:2 MFTOH (IS)	[M-H ₃ DF ₃] ⁻	505.9875	-	[M+H ₃ O] ⁺	587 > 569, 587 > 69	-
6:2 FTO	[M-CH ₃ F ₂ +O] ⁻	308.9779	10	[M-F] ⁺	327 > 69	0.3
8:2 FTO	[M-CH ₃ F ₂ +O] ⁻	408.9715	5	[M-F] ⁺	427 > 69	0.2
10:2 FTO	[M-CH ₃ F ₂ +O] ⁻	508.9651	5	[M-F] ⁺	527 > 69	0.3
6:2 FTI	[M-CH ₄ F ₂ I+O] ⁻	308.9779	5	M ⁺	474 > 327, 474 > 113	0.01
8:2 FTI	[M-CH ₄ F ₂ I+O] ⁻	408.9715	2	M ⁺	574 > 427, 574 > 113	0.01
10:2 FTI	[M-CH ₄ F ₂ I+O] ⁻	508.9651	2	M ⁺	674 > 527, 674 > 113	0.01
6:2 FTAcrr	[M-C ₃ H ₆ F ₃ O] ⁻	302.9873	20	M ⁺	418 > 99, 418 > 57	0.01
8:2 FTAcrr	[M-C ₃ H ₆ F ₃ O] ⁻	402.9809	10	M ⁺	518 > 99, 518 > 57	0.01
10:2 FTAcrr	[M-C ₃ H ₆ F ₃ O] ⁻	502.9745	10	M ⁺	618 > 99, 618 > 57	0.01
6:2 FTMAcrr	[M-C ₄ H ₈ F ₃ O] ⁻	302.9873	20	M ⁺	432 > 86, 432 > 113	0.005
8:2 FTMAcrr	[M-C ₄ H ₈ F ₃ O] ⁻	408.9715	10	M ⁺	532 > 86, 532 > 113	0.005
10:2 FTMAcrr	[M-C ₄ H ₈ F ₃ O] ⁻	508.9651	10	M ⁺	632 > 86, 632 > 113	0.005
N-MeFBASA	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	314 > 69, 314 > 131	0.05
N-MeFOASA	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	514 > 69, 514 > 78	0.1

NA: not analyzed

表1-3の続き

化合物	GC/APCI-HRMS法			GC/APCI-MSMS法		
	検出イオン	質量数 (m/z)	IDL (pg)	検出イオン	質量数 (m/z)	IDL (pg)
<i>N</i> -EtFOSA	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	528 > 64, 528 > 500	0.1
<i>N</i> -MeFBSE	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	326 > 69, 326 > 131	0.01
<i>N</i> -MeFOSE	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	558 > 57, 558 > 69	0.05
<i>N</i> -EtFOSE	NA	NA	NA	[M+H] ⁺	572 > 554, 572 > 56	0.05

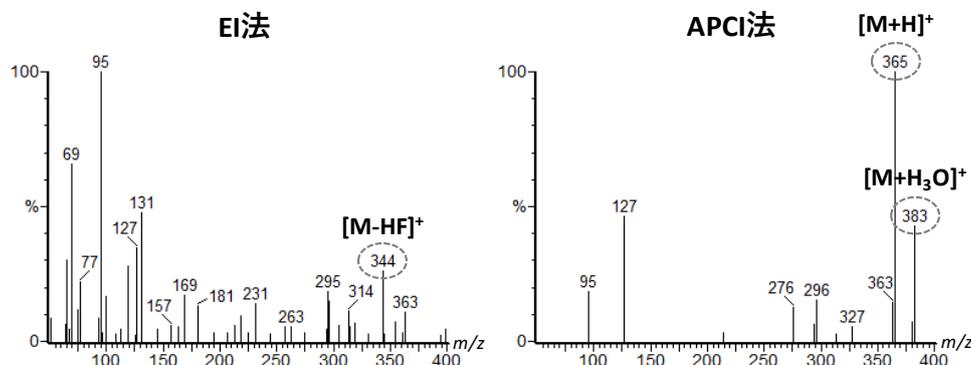


図1-2 EI法及びAPCI法における6:2 FTOHのマススペクトル

表1-4 分析困難PFASの個別分析法におけるNIST SRM 2585を用いた添加回収試験の結果

化合物名	PFAS無添加試料 (n = 3) (ng/g)	PFAS添加試料 (n = 3) (ng/g)	回収率 (%)
4:2 FTOH	27 ± 2	140 ± 11	59
6:2 FTOH	2400 ± 230	2400 ± 250	無添加試料の含有量が高く 回収率の算出が困難であった。
8:2 FTOH	4200 ± 360	4400 ± 480	
10:2 FTOH	2300 ± 160	2700 ± 140	
12:2 FTOH	2500 ± 290	2700 ± 140	
6:2 MFTOH (IS)	590 ± 41	600 ± 11	
8:2 MFTOH (IS)	650 ± 20	670 ± 4.9	72
10:2 MFTOH (IS)	670 ± 42	690 ± 33	75
6:2 FTO	110 ± 6.7	140 ± 18	14
8:2 FTO	110 ± 14	240 ± 32	62
10:2 FTO	95 ± 4.1	290 ± 4.9	98
6:2 FTI	ND	120 ± 2.1	58
8:2 FTI	ND	130 ± 3.1	66
10:2 FTI	ND	160 ± 4	82
6:2 FTAc	ND	130 ± 5.6	66
8:2 FTAc	ND	150 ± 3.5	75
10:2 FTAc	ND	180 ± 8.5	91
6:2 FTMAc	ND	140 ± 2.5	69
8:2 FTMAc	ND	150 ± 5.5	77
10:2 FTMAc	ND	170 ± 4.2	87
<i>N</i> -MeFBSA	ND	140 ± 14	72
<i>N</i> -MeFOSA	140 ± 31	320 ± 37	90
<i>N</i> -EtFOSA	ND	180 ± 4.4	89
<i>N</i> -MeFBSE	85 ± 4.7	290 ± 11	101
<i>N</i> -MeFOSE	5800 ± 280	5900 ± 520	無添加試料の含有量が高く 回収率の算出が困難であった。
<i>N</i> -EtFOSE	3300 ± 290	3500 ± 510	

ND: not detected

次に、本分析法の性能を評価した。ハウスダストの認証標準物質 (NIST SRM 2585) について、ポリプロピレン (PP) 製遠沈管に秤量し、内標準物質を加え、メタノールにより30分間超音波抽出を行った後、メタノール抽出液に塩化ナトリウム水溶液とメチルターシャリーブチルエーテル (MTBE) を加えて振とう抽出を行い、MTBE層を回収したものをMTBE抽出液とした。MTBE抽出液について、活性炭カラム (Sigma-Aldrich社製Envi-carb) により精製し、GC/APCI-MSMSで測定した。その結果、NIST SRM 2585から15の中性PFASが検出された。その中ではFTOHsとペルフルオロアルキルアミドエタノール類 (FASEs) の濃度が桁違いに高く、その範囲は2300~5800 ng/gであった。なお、操作ブランクは検出されず、試料由来の夾雑物による干渉は認められなかった。また、添加回収試験の結果 (表1-4)、6:2 FTOを除く分析対象物

質と内標準物質の回収率の範囲は58～101%であった。本分析法は、6:2 FTOなどの炭素鎖長が短い中性PFASについて検討の余地があるものの、PFOA関連物質を含む中性PFASの製品・廃棄物分析法として妥当であると考えられた。

4.1.3 加水分解性前駆体総濃度分析法の開発

撥水撥油スプレー剤とハウスダストの認証標準物質（NIST SRM 2585）のメタノール抽出液に1N水酸化ナトリウム水溶液を添加して50℃で保温密閉し、100分後、300分後、500分後、1000分後、1500分後、2500分後に回収した加水分解抽出液について、①の一斉分析法と②の個別分析法によりPFASの含有量を測定した。その結果、撥水撥油スプレー剤、NIST SRM 2585ともに、時間の経過とともにFTOHsとFASEsの濃度が増加し、24時間以上経過したところで最高濃度に到達した（図1-3及び1-4）。以上の結果から、塩基性条件下で50℃に保温密閉し、24時間以上かけて加水分解抽出を行うことで、FTOHsとFASEsの加水分解性前駆体の潜在濃度を定量的に評価できることが確認された。

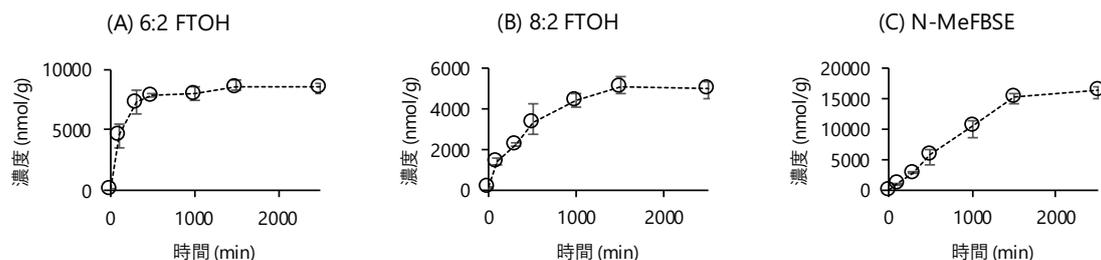


図1-3 撥水撥油スプレー剤における加水分解抽出時間とPFAS濃度の関係

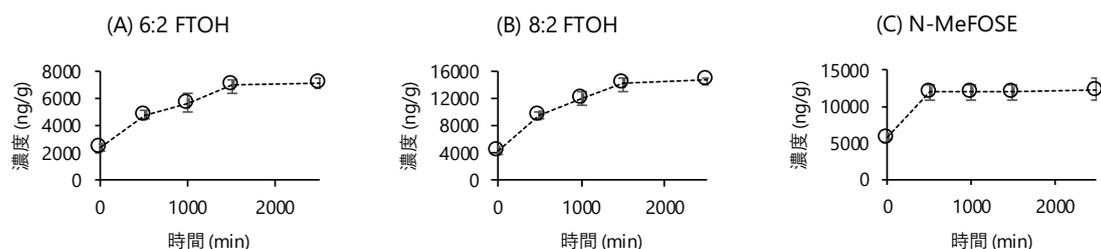


図1-4 NIST SRM 2585における加水分解抽出時間とPFAS濃度の関係

4.1.4 酸化分解性前駆体総濃度分析法（TOPアッセイ法）の開発

泡消火薬剤に0.4N水酸化ナトリウム水溶液とペルオキシ二硫酸カリウム水溶液を添加して85℃で保温し、1時間後、3時間後、6時間後、12時間後に回収した酸化分解抽出液について、①の一斉分析法によりPFASの含有量を測定した。その結果、時間の経過とともにペルフルオロアルキル酸類（PFAAs）の濃度が増加し、6時間以上経過したところで最高濃度に到達した（図1-5）。以上の結果から、設定温度を85℃に保持し、6時間以上かけて酸化分解抽出を行うことで、PFAAsの酸化分解性前駆体の潜在濃度を定量的に評価できることが確認された。

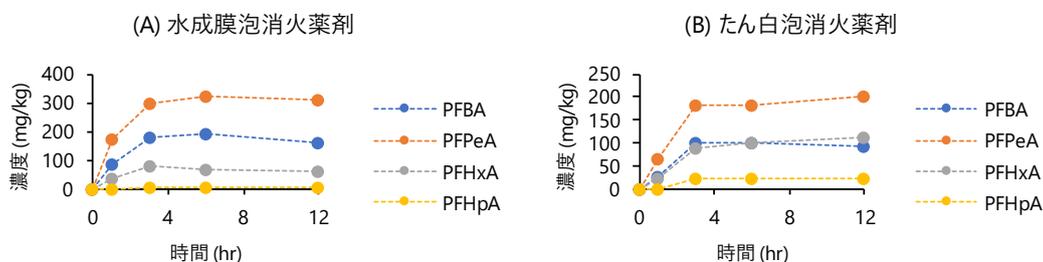


図1-5 水成膜及びたん白泡消火薬剤における酸化分解抽出時間とPFAS濃度の関係

4.1.5 EOF及び全フッ素分析法の開発

CICシステムのブランクとして検出されるフッ素量について検討した。燃焼ガスの配管、吸接管などのコネクター、送水用の配管に使われている素材をフッ素樹脂からポリプロピレン（PP）またはポリエチレン（PE）に変更し、より高い純度のガスに変更し、さらにPFAS用超純水に変更したところ、60 ng-F以

上あったフッ素量が1.1 ng-Fまで低減された（図1-6）。次に、試料由来の妨害成分のIC分離について検討した。先行研究のカラム（Dionex IonPac AS20、樹脂粒径：7.5 μm、イオン交換容量：77.5 μeq）から、よりイオン交換容量が高く、樹脂粒径が小さいカラム（Dionex IonPac AS30、樹脂粒径：5.5 μm、イオン交換容量：119 μeq）に変更したところ、測定分析対象のフッ化物イオンと妨害成分の有機酸との分離度が改善された（図1-7）。最後に、本開発法の性能を評価した。PFOS、PFOA、PFHxS、PFBSについて、低濃度域（0.2 ng-F/mL）と高濃度域（30 ng-F/mL）の2水準の標準液を用いた添加回収試験を行ったところ、その回収率の範囲は85～106%であった（表1-5）。また、ハウスダストの認証標準物質（NIST SRM 2585）について全フッ素及びEOF分析を行ったところ、フッ化物イオンが検出され、その濃度はそれぞれ36000及び10000 ng-F/gであった。なお、試料由来の夾雑物による干渉は認められなかった。以上の結果から、本開発法は妥当であると考えられた。

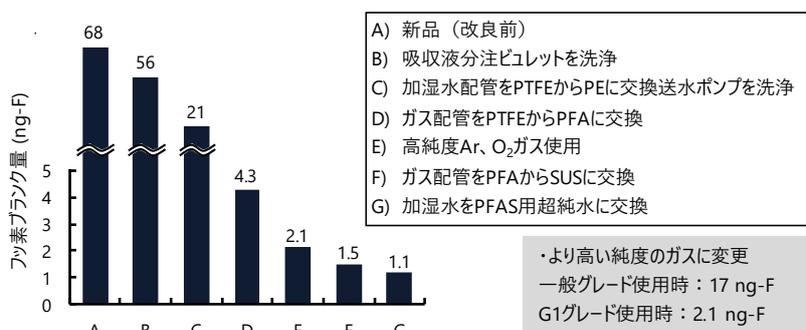


図1-6 CICシステム由来のブランクとして検出されるフッ素量の検討結果

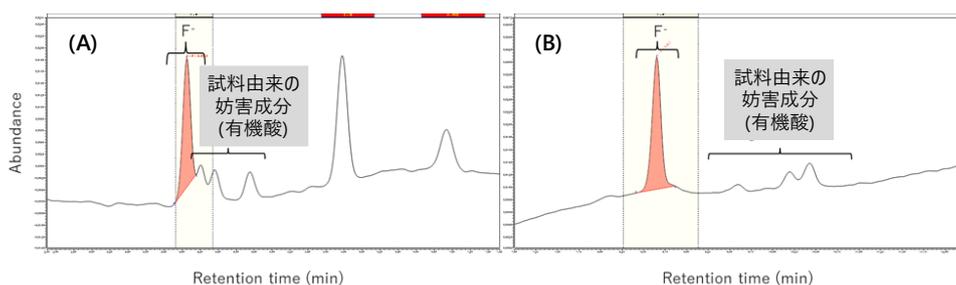


図1-7 フッ化物イオンと試料由来の妨害成分（有機酸）とのIC分離の検討結果
(A) Dionex IonPac AS20カラム、(B) Dionex IonPac AS30カラム

表1-5 全フッ素及びEOF分析法におけるPFASを用いた添加回収試験の結果

化合物名	低濃度添加回収試験 (0.2 ng-F/mL)			高濃度添加回収試験 (30 ng-F/mL)		
	試験-1 回収率 (%)	試験-2 回収率 (%)	平均回収率 (%)	試験-1 回収率 (%)	試験-2 回収率 (%)	平均回収率 (%)
PFOA	90	88	89	99	97	98
PFBS	98	94	96	94	94	94
PFHxS	97	97	97	104	108	106
PFOS	87	83	85	104	106	105

4.2 撥水撥油加工製品に含まれる新規・次期フッ素化合物POPsの存在状況に関する実測調査

4.2.1 撥水撥油スプレー剤

PFOAに対する規制前（2011年）の販売品28製品と規制後（2021年）の販売品26製品（全54製品）について、本研究で開発した網羅分析法を応用し、PFASの存在状況を調査した。まず、全54製品についてEOF分析を行ったところ、1製品を除く53製品からEOFが検出された。その中で、成分表示欄に「フッ素」または「フッ素樹脂」などのフッ素化成分が記載された34製品に着目したところ、EOFの濃度範囲は、32～8400 mg-F/kgであった。以上の実測データをもとに本研究では、EOFが32 mg-F/kg以上の濃度で検出された40製品（2011年の20製品と2021年の20製品）について、PFASの存在状況に関する実測調査の対象製品として選定した。なお、その40製品中6製品は、EOFの濃度範囲が65～4600 mg-F/kgであったものの、成分表示欄にフッ素化成分が記載されていない製品があった。以上のことから、撥水撥油スプレー剤の中には成分表示欄に正確な情報が記載されていない製品があると考えられた。消費者が撥水撥油スプレー剤を選択する際に成分情報を入手できるように、販売者は成分情報を正確に表示する必要があると考えられた。

次に、EOF分析から選定された40製品について、①の一斉分析と②の個別分析に供した。その結果、2011年の20製品中7製品と2021年の20製品中1製品からPFOAが検出され、その濃度範囲は0.024～0.32

mg/kgであった。PFOS及びPFHxSは検出されなかった。PFOA関連物質では、FTOHs (8:2、10:2、12:2) が最も高い頻度で検出され、次いでFTIs (8:2及び10:2)、FTAcrs (8:2及び10:2)、FTOs (8:2及び10:2)、FTMAcra (8:2及び10:2) の順で検出された。その中で8:2 FTOHについては、2011年の20製品中18製品と2021年の20製品中6製品から検出され、その濃度範囲は2.7~98 mg/kgであった。PFOA関連物質以外のPFASでは、ペルフルオロアルキル基の炭素数が6の6:2 FTOHが最も高い頻度で検出され、次いで炭素数が4のPFBS、*N*-MeFBSA、*N*-MeFBSEが検出された。6:2 FTOHは2021年の20製品中12製品から検出され、その濃度範囲は1.4~93 mg/kgであった。

さらに、③の前駆体総濃度分析に供したところ、2011年の20製品中8製品と2021年の20製品中1製品からPFOAが検出され、その濃度範囲は0.14~0.45 mg/kgであった。PFOS及びPFHxSは検出されなかった。PFOA関連物質では、FTOHs (8:2、10:2、12:2) が最も高い頻度で検出され、次いでFTOs (8:2及び10:2) が検出された。その中で8:2 FTOHは2011年の全20製品と2021年の20製品中7製品から検出され、その濃度範囲は2.8~2300 mg/kgであった。PFOA関連物質以外のPFASでは、6:2 FTOHが最も高い頻度で検出され、次いでPFBS、*N*-MeFBSA、*N*-MeFBSEが検出された。6:2 FTOHは2011年の20製品中2製品と2021年の20製品中14製品から検出され、その濃度範囲は5.3~3700 mg/kgであった。

以上の実測値をもとに、EOF量に対する①~③のPFAS量のマスバランスを解析した(図1-8)。その結果、40製品中11製品については、①~③のPFASで80%以上のEOFを説明できた。そのうち9製品は、C8F17基及びC10F21基を部分構造に有する側鎖フッ素化ポリマー(C8F17-及びC10F21-SCFP)が主成分として意図的に添加され、PFOAとPFOA関連物質(8:2及び10:2 FTOH)が不純物として非意図的に混入された製品と特定された。また、11製品中2製品については、C4F9基を部分構造に有する側鎖フッ素化ポリマー(C4F9-SCFP)が主成分として意図的に添加され、PFBS、*N*-MeFBSA、*N*-MeFBSEが不純物として非意図的に混入された製品と特定された。残りの40製品中29製品については、①~③のPFASでEOFを十分に説明できなかったものの、①~③で検出されたPFASの化学種から、C4F9-SCFP、C6F13-SCFP、C8F17-及びC10F21-SCFPが主成分として意図的に添加され、C4F9-SCFPではPFBS、*N*-MeFBSA、*N*-MeFBSE、C6F13-SCFPでは6:2 FTOH、C8F17-及びC10F21-SCFPではPFOAとPFOA関連物質が不純物として非意図的に混入された製品と推定された。未知のEOF、またはフッ素化合物POPsが副生成されにくい側鎖フッ素化ポリマーが示唆される。

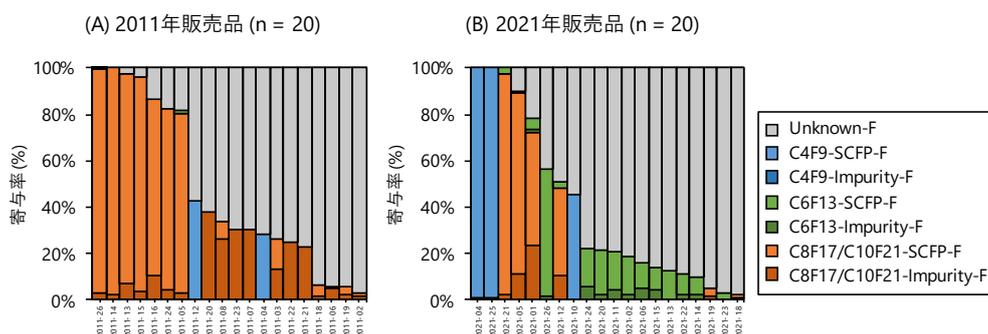


図1-8 EOF量に対する側鎖フッ素化ポリマーとその不純物由来PFASの寄与

撥水撥油スプレー剤に含まれる側鎖フッ素化ポリマーについて、PFOA規制の前後で比較したところ、C8F17基及びC10F21基からC6F13基とC4F9基に代替されている傾向が認められた(図1-9)。側鎖フッ素化ポリマーの物質代替とPFOA管理を反映した結果と推察される。以上のことから、撥水撥油スプレー剤由来フッ素化合物POPsの排出量は、時間の経過とともに減少することが期待される。C8F17-及びC10F21-SCFPは、PFOA及びPFOA関連物質が不純物として混入していることが明らかである。PFOA規制後もC8F17-及びC10F21-SCFP含有品が入手可能な状況は、更なる改善が期待される。

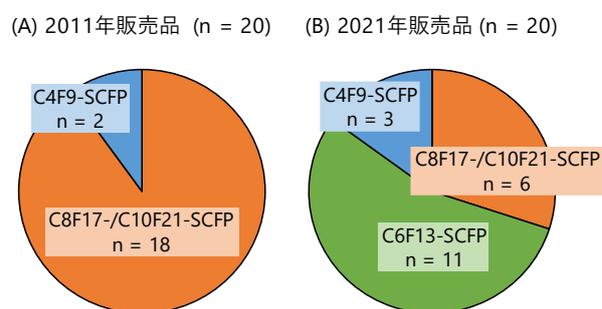


図1-9 フッ素系撥水撥油スプレー剤に含まれる側鎖フッ素化ポリマーにおけるC4F9-SCFP、C6F13-SCFP、C8F17-及びC10F21-SCFPの割合

4.2.2 防水繊維及び食品接触素材

1990年代~2021年の防水繊維23製品及び2022年の食品接触素材30製品について、網羅分析法によりPFASの存在状況を調査した。まず、全53製品について全フッ素分析を行ったところ、食品接触素材の木

製マドラー1製品を除く52製品でフッ素が検出された。その濃度範囲は、防水繊維が0.39～85000 mg-F/kg、食品接触素材が0.05～1800 mg-F/kgであった。防水繊維の中では、1989年～1995年販売のスポーツ・アウトドア用品5製品（140～85000 mg-F/kg）、2003年～2017年販売のタイルカーペット7製品（240～860 mg-F/kg）、1997年販売の自動車フロアマット（17 mg-F/kg）から比較的高い濃度で検出されたものの、それ以外の自動車内装材（0.39～3.0 mg-F/kg）とチャイルドシート（0.49～7.9 mg-F/kg）の濃度レベルは、桁違いに低かった。食品接触素材の中では、紙製ボックス4製品（43～570 mg-F/kg）と紙製プレート2製品（15及び1800 mg-F/kg）、耐油袋1製品（1100 mg-F/kg）から比較的高い濃度で検出されたものの、それら以外の紙製品と木製品の濃度レベルは、桁違いに低かった。

次に、全フッ素分析において比較的高い濃度で検出された防水繊維13製品と食品接触素材7製品について、①の一斉分析と②の個別分析に供した。その結果、1990年代のスポーツ・アウトドア用品2製品からPFOSが検出され、その濃度は0.015及び0.024 mg/kgであった。また、1990年代のスポーツ・アウトドア用品5製品、2008年～2012年のタイルカーペット3製品、1990年代の自動車フロアマット1製品からPFOAが検出され、その濃度範囲は0.010～0.35 mg/kgであった。さらに、1990年代のスポーツ・アウトドア用品1製品からPFHxSが検出され、その濃度は0.0081 mg/kgであった。PFOA関連物質では、1990年代のスポーツ・アウトドア用品2製品からFTOHsが検出され、8:2、10:2、12:2 FTOHの濃度はそれぞれ、0.12及び0.16 mg/kg、0.65 mg/kg、1.2 mg/kgであった。PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxS以外のPFASでは、1990年代のスポーツ・アウトドア用品3製品からC5～C7及びC9～C16のペルフルオロアルキルカルボン酸類（短鎖PFCAs及び長鎖PFCAs）が検出された。短鎖PFCAsの合計濃度の範囲は0.14～0.22 mg/kgであり、長鎖PFCAsの合計濃度の範囲は0.035～0.48 mg/kgであった。2022年の食品接触素材について、PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxSを含有する製品は特定されなかった。PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxS以外のPFASでは、紙製ボックス、紙製プレート、耐油袋からPFHxAとPFHxA関連物質（6:2 FTOH及び6:2 FTO）が検出され、それぞれの濃度範囲は、PFHxAで0.0040 mg/kg（1製品）、6:2 FTOHで1.3～4.1 mg/kg（3製品）、6:2 FTOで11～31 mg/kg（3製品）であった。①と②の分析結果から、2010年代前半までに販売された防水繊維についてはフッ素化合物POPsが残留していた。他方で2022年の食品接触素材についてはフッ素化合物POPsに代わって、より炭素鎖長が短いPFHxAとPFHxA関連物質が残留していると示された。

さらに、③の前駆体総濃度分析に供したところ、1990年代のスポーツ・アウトドア用品5製品と1990年代の自動車フロアマット1製品からPFOAが検出され、その濃度範囲は0.021～0.21 mg/kgであった。PFOA関連物質では、1990年代のスポーツ・アウトドア用品5製品、2008年～2013年のタイルカーペット4製品からFTOHsが検出され、8:2、10:2、12:2 FTOHの濃度範囲はそれぞれ、110～920 mg/kg、53～560 mg/kg、2.0～440 mg/kgであった。PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxS以外のPFASでは、1990年代のスポーツ・アウトドア用品3製品から短鎖PFCAsと長鎖PFCAsが検出され、それぞれの濃度範囲は0.048～0.12 mg/kgと0.22～0.25 mg/kgであった。また、スポーツ・アウトドア用品とタイルカーペットから6:2 FTOHとFASEsが検出され、それぞれの濃度範囲は、6:2 FTOHが1.2～40 mg/kg（10製品）、*N*-MeFBSEが1.0 mg/kg（1製品）、*N*-MeFOSEが0.13～0.71 mg/kg（3製品）、*N*-EtFOSEが0.10及び1.4 mg/kg（2製品）であった。また、食品接触素材について、PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxSを含有する製品は特定されなかったものの、紙製ボックス、紙製プレート、耐油袋からPFHxAとPFHxA関連物質（6:2 FTOH及び6:2 FTO）が検出され、それぞれの濃度範囲は、PFHxAが0.014 mg/kg（1製品）、6:2 FTOHが0.24～990 mg/kg（4製品）、6:2 FTOが0.11～0.93 mg/kg（3製品）であった。

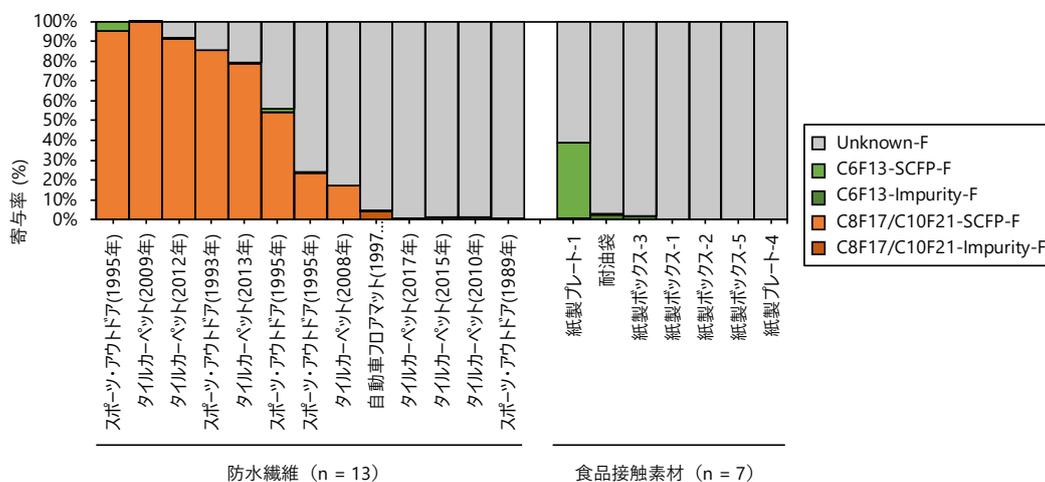


図1-9 全フッ素量に対する側鎖フッ素化ポリマーとその不純物由来PFASの寄与

以上の実測データをもとに、EOF量に対する①～③のPFAS量のマスバランスを解析した(図1-9)。その結果、防水繊維13製品中5製品については、①～③のPFASで80%以上のEOFを説明できた。それらの製品は、C8F17基及びC10F21基を部分構造に有する側鎖フッ素化ポリマー(C8F17-及びC10F21-SCFP)が主成分として意図的に添加され、PFOS、PFOAとPFOA関連物質、PFHxSが不純物として非意図的に混入された製品と特定された。残りの防水繊維8製品と食品接触素材については、①～③のPFASでEOFを十分に説明できなかったものの、①～③で検出されたPFASの化学種から、C6F13-SCFPまたはC8F17-及びC10F21-SCFPが主成分として意図的に添加され、C6F13-SCFPではPFHxAとPFHxA関連物質(6:2 FTOH及び6:2 FT0)、C8F17-及びC10F21-SCFPではPFOAとPFOA関連物質が不純物として非意図的に混入された製品と推定された。EOFを十分に説明できなかった防水繊維8製品と食品接触素材については、未知のEOFの存在、またはフッ素化合物POPsが副生成されにくい側鎖フッ素化ポリマーが添加された撥水撥油剤、合成繊維・繊維処理剤で表面加工されていた可能性が示唆される。

4.2.3 新規・次期フッ素化合物POPs含有撥水撥油加工製品についての提言

撥水撥油加工製品について、網羅分析法によりPFASの存在状況を調査した。その結果、撥水撥油スプレー剤及び防水繊維からフッ素化合物POPsが検出され、フッ素化合物POPsの発生源となりうる撥水撥油加工製品が市中に存在していることが明らかになった。その中でも頻繁に使用されることなく長年収納されている古い撥水撥油スプレー剤と防水繊維は、フッ素化合物POPsを含有したまま、使用済みとなり廃棄されている可能性がある。撥水撥油スプレー剤のように薬剤そのものが廃棄される場合は特定が比較的容易だが、撥水撥油加工製品の対象は広くフッ素化合物POPsの発生源となりうる防水繊維等を廃棄物から分別して取り除くことは現行の技術では難しく現実的ではないと考えられる。フッ素化合物POPsの管理と調和する廃棄物の処理・再資源化を検討する場合の留意事項として、必要に応じて排ガスや廃水等に含まれるフッ素化合物POPsの排出管理対策(排ガス・排水処理装置を設置して活性炭等によりフッ素化合物POPsを吸着・除去するなど)を検討することが考えられる。

撥水撥油スプレー剤と食品接触材料の実測調査で得られたPFASの存在状況によると、撥水撥油加工製品由来フッ素化合物POPsの排出量は時間の経過とともに減少することが期待されるものの、フッ素化合物POPsに代わってペルフルオロアルキル鎖長が短いPFASの排出量の増加が示唆される。C8F17基及びC10F21基からC6F13基とC4F9基への側鎖フッ素化ポリマーの物質代替とPFOA管理を反映した結果と推察されるが、長期的には国際的な規制によるPFASフリー化の促進の流れが資源循環に関わるリスク低減にも寄与すると示唆される。また、製品使用に関わる健康リスク低減の観点でもPFASフリー化を促進する意義があると考えられる。

以上のことを踏まえてサブテーマ2では、フッ素化合物POPs含有製品の混入が疑われる廃棄物の処理・資源化施設を対象に、廃棄物由来フッ素化合物POPsに関する実態を調査した。その中で、サブテーマ1では、研究計画に従って廃棄物と循環資源を採取し、本研究で開発した網羅分析法を応用し、廃棄物と循環資源に含まれるPFASの存在状況を調査した。サブテーマ2の研究開発内容、結果及び考察をまとめて報告する。

4.3 泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況に関する実測調査

PFOS系泡消火薬剤3製品とPFOS系以外の泡消火薬剤71製品について、網羅分析法によりPFASの存在状況を調査した。まず、全74製品について全フッ素分析を行った。その結果、PFOS系泡消火薬剤3製品とPFOS系以外の泡消火薬剤66製品(水成膜泡24製品、たん白泡41製品、合成界面活性剤泡1製品)からフッ素が検出された。その濃度範囲は、PFOS系泡消火薬剤が3800～6500 mg-F/kg、PFOS系以外の泡消火薬剤のうち水成膜泡が1500～14000 mg-F/kg、たん白泡が120～1800 mg-F/kg、合成界面活性剤泡が9600 mg-F/kgであった。

次に、PFOS系泡消火薬剤について①の一斉分析を行った。その結果、PFOS、PFOA、PFHxSが検出され、それらの濃度はバーゼル条約下において廃棄物の適正処理が必要となる該当性判断の濃度基準(低POP含有量、LPC)の提案値(PFOSとPFOAの合計値)の50 mg/kgを上回ることが明らかになった(図1-10)。なお、POPs候補物質の長鎖PFCAsが検出されたものの、その合計濃度はPFOS、PFOA、PFHxSよりも桁違いに低いことが明らかになった。また、PFOS系以外の泡消火薬剤について①の一斉分析を行った。その結果、PFOS、PFOA、PFHxSは、PFOS規制前(2010年以前)及びPFOA規制前(2011年～2020年)の泡消火薬剤から検出されたものの、PFOA規制後(2021年以降)の泡消火薬剤では検出されなかった(図1-11)。具体的にPFOSは、PFOS規制前のたん白泡1製品から検出され、その濃度は13 mg/kgであった。PFOAは、PFOS規制前及びPFOA規制前の水成膜泡12製品とたん白泡9製品から検出され、その濃度範囲は0.024～1.2 mg/kgであった。PFHxSは、PFOS規制前のたん白泡1製品から検出され、その濃度は0.021 mg/kgであった。以上の実測値から、本研究で調査したPFOS系以外の泡消火薬剤は、LPC提案値の50 mg/kgを下回ることが明らかになった。さらに、PFOA規制後(2021年以降)の泡消火薬剤については、PFOAに対する低濃度側のLPC提案値の0.025 mg/kgを下回ることが明らかとなった。なお、PFOS規制前及びPFOA規制前のPFOS系

以外の泡消火薬剤からPOPs候補物質の長鎖PFCAもまた検出された。その合計濃度の範囲は0.028~1.5 mg/kg（水成膜泡10製品、たん白泡4製品）であり、PFOAと同等の濃度レベルで存在していた。

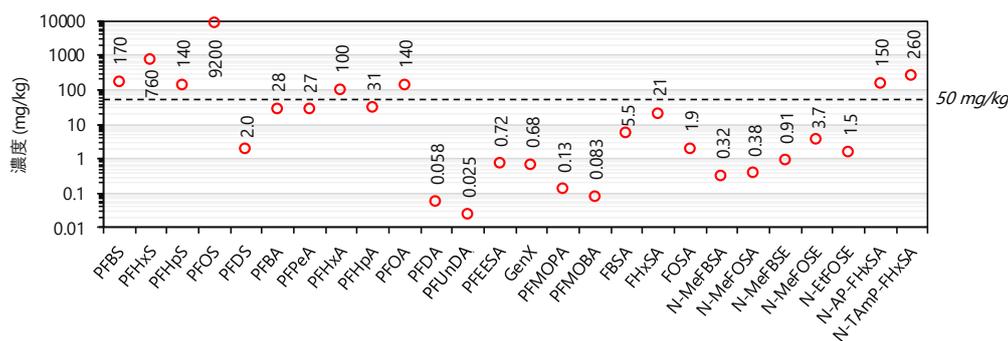


図1-10 PFOS系薬剤から検出されたPFASの実測濃度の例

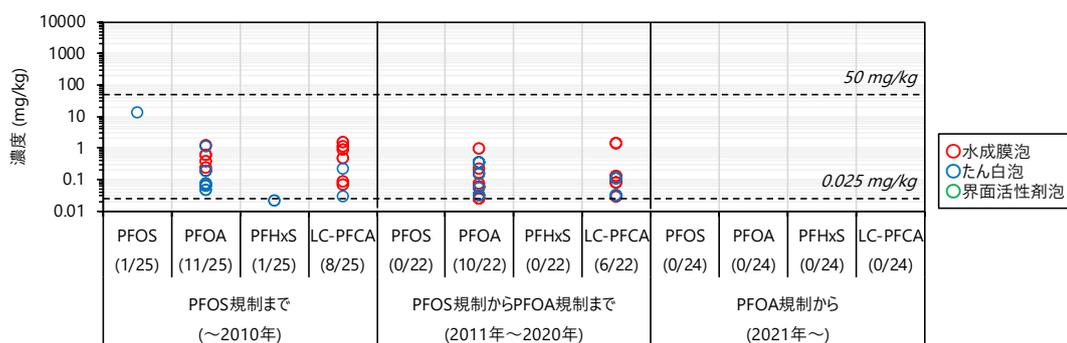


図1-11 PFOS系以外の泡消火薬剤から検出されたフッ素化合物POPsの実測濃度

PFOS、PFOA、PFHxS、長鎖PFCA以外のPFASでは、6:2フルオロテロマースルホンアミドアルキルベタイン（6:2 FTAB）が高い頻度で検出され、次いで6:2フルオロテロマースルホン酸（6:2 FTS）とPFHxAが検出された（図1-12）。6:2 FTAB、6:2 FTS、PFHxAは、C7F15C基及びC6F13SO2基を持たないため、ストックホルム条約上のPFOA関連物質及びPFHxS関連物質に該当しない。その中で6:2 FTABは、水成膜泡22製品（1800~26000 mg/kg）及びたん白泡20製品（430~2000 mg/kg）からppmレベル以上の濃度で検出された。そのため、6:2 FTAB製剤は、PFOS製剤に代わって主流となっているフッ素系界面活性剤のひとつと推察される。また、6:2 FTSとPFHxAは、6:2 FTABを含有する水成膜泡22製品（29~450 mg/kg、0.33~6.8 mg/kg）及びたん白泡20製品（2.9~37 mg/kg、0.030~0.21 mg/kg）からppm及びppbレベルの濃度で検出された。6:2 FTSの濃度は6:2 FTABよりも2桁以上低く、PFHxAの濃度は6:2 FTABよりも4桁以上低いことから、6:2 FTSとPFHxAは、6:2 FTAB製剤の不純物と推察される。なお、PFOS、PFOA規制前の水成膜泡11製品及びたん白泡6製品については、6:2 FTAB、6:2 FTS、PFHxAとともにPFOA及び長鎖PFCAが検出される傾向が認められた。以上の実測データから、PFOS、PFOA規制前の薬剤に添加されていた低純度の6:2 FTAB製剤がPFOA等フッ素化合物POPsの発生源と推察される。

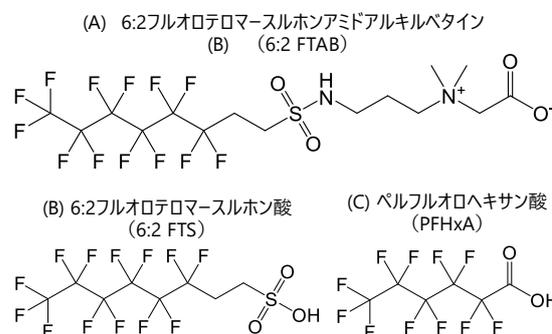


図1-12 PFHxA、6:2 FTS、6:2 FTABの分子構造

さらに、PFOS系以外の泡消火薬剤について④の前駆体総濃度分析（TOPアッセイ）を行った。その結果、PFOS規制前（2010年以前）、PFOA規制前（2011年~2020年）、PFOA規制後（2021年以降）の泡消火薬剤から、PFOS、PFOA、PFHxSが検出された（図1-13）。具体的にPFOSは、PFOS規制前の泡消火薬剤3製品（水成膜泡2製品、たん白泡1製品）から検出され、その濃度範囲は0.047~82 mg/kgであった。PFOA規制前とPFOA規制後の泡消火薬剤からPFOSは検出されなかった。PFOAは、PFOS及びPFOA規制前の泡消火薬剤34製品（水成膜泡13製品、たん白泡20製品、合成界面活性剤泡1製品）とPFOA規制後の泡消火薬剤（たん白泡）1製品から検出された。PFOS及びPFOA規制前とPFOA規制後の泡消火薬剤から検出されたPFOAの濃度範囲はそれぞれ、0.028~3300 mg/kgと0.079 mg/kgであった。PFHxSは、PFOS及びPFOA規制前の泡消火薬剤13製品（水成膜泡12製品、たん白泡1製品）とPFOA規制後の泡消火薬剤（水成膜泡）5製品から検出された。

PFOS及びPFOA規制前とPFOA規制後の泡消火薬剤から検出されたPFHxSの濃度範囲はそれぞれ、0.030～0.41 mg/kgと0.030～0.13 mg/kgであった。以上の前駆体総濃度は、酸化分解を受けて副生成されたPFOS、PFOA、PFHxSの潜在濃度を示す。そのような潜在濃度の観点からPFOS系以外の泡消火薬剤を評価すると、PFOS及びPFOA規制前の泡消火薬剤はLPC提案値の50 mg/kgを上回ることがあり、PFOA規制後の泡消火薬剤はLPC提案値を下回ることが明らかになった。さらに、PFOA規制後の泡消火薬剤については、PFOA関連物質に対する低濃度側のLPC提案値の1 mg/kgを下回ることも明らかとなった。なお、PFOS及びPFOA規制前の泡消火薬剤32製品（水成膜泡12製品、たん白泡19製品、合成界面活性剤泡1製品）からPOPs候補物質の長鎖PFCAsが検出されたものの、PFOA規制後の泡消火薬剤では検出されなかった。PFOS及びPFOA規制前の薬剤から検出された長鎖PFCAsの合計濃度の範囲は0.14～840 mg/kgであり、PFOAと同等の濃度レベルで存在していることが明らかになった。

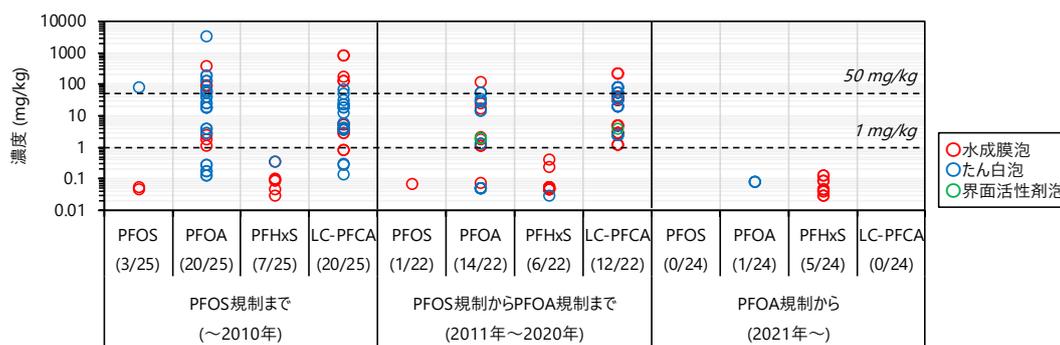


図1-13 TOPアッセイ法によりPFOS系以外の泡消火薬剤から検出されたフッ素化合物POPsの潜在濃度

4.2.3 新規・次期フッ素化合物POPs含有泡消火薬剤についての提言

PFOS系泡消火薬剤の多くは、LPCの提案値を超過することが考えられる。平成22年10月より「消火器、消火器用消火薬剤及び泡消火薬剤に関する技術上の基準を定める省令」が施行されたことを受けて代替品への切り替えが推奨されてきたものの、取扱上の技術基準の適合義務に従って未だに配備されているものが市中に存在する。また、PFOS系以外の泡消火薬剤のうちPFOS規制前（2010年以前）及びPFOA規制前（2011年～2020年）の販売品については、LPCの提案値を超過する疑いがある。以上のことから、PFOA規制前の泡消火薬剤については、廃棄の段階で実測調査を行い、PFOS、PFOA、PFHxSの存在状況に応じて国内技術的留意事項に準じた適正処理を検討することが考えられる。

PFOS系以外の泡消火薬剤のうちPFOA規制後（2021年以降）の販売品は、LPCの提案値を超過する可能性が低い。泡消火薬剤に添加されるフッ素系界面活性剤の物質代替と徹底したPFOS、PFOA管理を反映した結果と推察される。PFOS及びPFOA規制前の販売品に代わって、PFOA規制後の販売品に更新されることで、泡消火薬剤に含まれるフッ素化合物POPsの市中全体の濃度は大幅に低減され、フッ素化合物POPsの排出量は時間の経過とともに減少することが期待される。

以上の泡消火薬剤に含まれるPFASの存在状況を踏まえ、サブテーマ1とサブテーマ3では、泡消火薬剤について廃棄物焼却による新規・次期フッ素化合物POPsの分解挙動を調査した。サブテーマ3の研究開発内容と結果及び考察で報告する。

引用文献

- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO) 26175:2019 (2019) Water quality-Determination of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water-Method using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS).
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA): METHOD 533: EPA Document No. 815-B-19-020 (2019) Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA): EPA Document No. EPA/600/R-18/352 (2018) METHOD 537.1: Determination of Selected Per- and Polyfluorinated Alkyl Substances in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS).
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (U.S. EPA): EPA Document No. 821-D-21-001 (2021) Draft Method 1633: Analysis of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Aqueous, Solid, Biosolids, and Tissue Samples by LC-MS/MS.

- 5) L. LI, J. LIU, J. HU, F. WANIA: Environ. Sci. Technol., 51, 4461-4470 (2017) Degradation of Fluorotelomer-Based Polymers Contributes to the Global Occurrence of Fluorotelomer Alcohol and Perfluoroalkyl Carboxylates: A Combined Dynamic Substance Flow and Environmental Fate Modeling Analysis.
- 6) THE ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT (OECD): OECD Series on Risk Management, No. 73, Environment, Health and Safety, Environment Directorate, OECD (2022) Synthesis Report on Understanding Side-Chain Fluorinated Polymers and Their Life Cycle.
- 7) K.A. BARZEN-HANSON, S.C. ROBERTS, S. Choyke, K. Oetjen, A. McAlees, N. Riddell, R. McCrindle, P.L. Ferguson, C.P. Higgins, J.A. Field: Environ. Sci. Technol., 51, 2047-2057 (2017) Discovery of 40 Classes of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Historical Aqueous Film-Forming Foams (AFFFs) and AFFF-Impacted Groundwater.
- 8) 環境省：PFASに対する総合戦略検討専門家会議（2023）。
- 9) EUROPEAN CHEMICALS AGENCY (ECHA): Substances of very high concern identification. <<https://echa.europa.eu/substances-of-very-high-concern-identification>>
- 10) V.A. NIKIFOROV: Chemosphere 276, 130044 (2021) Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS.
- 11) E.F. HOUTZ, D.L. SEDLAK: Environ. Sci. Technol., 46, 9342-9349 (2012) Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff.
- 12) Y. MIYAKE, Y. YAMASHITA, P. ROSTKOWSKI, M.K. So, S. TANIYASU, P.K.S. Lam, K. Kannan: J. Chromatogr. A, 1143, 98-104 (2007) Determination of trace levels of total fluorine in water using combustion ion chromatography for fluorine: A mass balance approach to determine individual perfluorinated chemicals in water.
- 13) K. WINKENS, G. GIOVANOU LIS, J. KOPONEN, R. VESTERGREN, U. BERGER, A.M. KARVONEN, J. PEKKANEN, H. KIVIRANTA, I.T. COUSINS: Environ. Int., 119, 493-502 (2018) Perfluoroalkyl acids and their precursors in floor dust of children's bedrooms - Implications for indoor exposure.

5. サブテーマ1 研究目標の達成状況

サブテーマ1では次の3つの目標を掲げた。それぞれの達成状況を示す。

【目標A】「新規・次期フッ素化合物POPsの同定に特化した網羅分析法を確立する。」

【達成状況】新規・次期フッ素化合物POPsを含む広範なPFASについて、実測調査の目的に応じて分析化学的アプローチを組み合わせる網羅分析法を開発した。また、米国NISTの認証標準試料等を実測し、分析法の妥当性を評価するとともに、含有製品・廃棄物分析を通じて分析法の適用性を明らかにした。

【目標B】「撥水撥油剤や合成繊維・繊維処理剤、泡消火薬剤等の対象製品を選定して網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs関連物質と含有製品を特定する。」

【達成状況】撥水撥油スプレー剤54製品、防水繊維23製品、食品接触素材30製品、PFOS系泡消火薬剤3製品、PFOS系以外の泡消火薬剤71製品について、網羅分析法によりPFASの存在状況を調査した。その結果、撥水撥油加工製品のうち、PFOA規制前の撥水撥油スプレー剤と防水繊維（スポーツ・アウトドア用品やタイルカーペットなど）からPFOAとPFOA関連物質（8:2及び10:2 FTOHなど）を検出し、C8F17基及びC10F21基を有する側鎖フッ素化ポリマーをその発生源と特定した。また、PFOS系泡消火薬剤について、主成分のPFOS、不純物のPFOAとPFHxSを検出し、バーゼル条約下のLPCの提案値（50 mg/kg）を超過することを明らかにした。さらに、PFOS系以外の泡消火薬剤について、PFOA規制前（2020年以前）の販売品は、PFOA濃度がLPCの提案値を超過する疑いがあること、その一方で、PFOA規制後（2021年以降）の販売品は、LPCの提案値を超過する可能性が低いことを明らかにした。これほどまで多角的にPFAS分析を実施する調査・研究例は少なく、化学種と含有量の側面からPFASの存在状況に関する新たな知見を収集・評価した。

【目標C】「廃棄物処理・資源化施設で採取した一般廃棄物及び産業廃棄物等の廃棄物試料及び廃棄物固形燃料等の循環資源試料を対象に新規・次期フッ素化合物POPsの多成分網羅分析を行い、新規・次期フッ素化合物POPs含有廃棄物を特定する。」

【達成状況】RPF原料の廃棄物から分別した紙類と繊維類からPFASを検出し、紙類では6:2 FTOH等のC6F13基を有する短鎖PFASとその側鎖フッ素化ポリマー、繊維類では8:2及び10:2 FTOH等のPFOA関連物質とその側鎖フッ素化ポリマーの存在状況を明らかにした。これまでの製品調査の結果を踏まえ、使用済みとなり廃棄されたPFAS含有撥水撥油加工製品の混入状況を反映した結果と明らかにした。

以上のように「研究目標」に記載の全項目について目標を達成するとともに、特に上記目標AではPFASに対する国内動向を反映し目標以上の成果をあげることができた。したがってサブテーマ1全体では「目標を上回る成果をあげた」と評価した。

II-2 サブテーマ2 「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」

[サブテーマ2 要旨]

サブテーマ2では、新規・次期フッ素化合物POPsの廃棄物処理・資源化施設における排出実態調査、含有製品・廃棄物を対象とした溶出・放散試験と材質劣化の影響評価、新規・次期フッ素化合物POPsの物性の実測・推算データの整備を行い、それらの成果を踏まえて、排出削減対策の提案と対策を実施した際の廃棄物由来環境排出量の推定を行った。

廃棄物処理・資源化施設における実態調査では、主に紙類や繊維類の廃棄物からFTOHなどの中性PFASが検出され、施設大気からも同様に検出された。また廃棄物中のPFAS濃度はアルカリ処理や強熱により大きく上昇し、側鎖フッ素化ポリマーを含有する撥水剤が廃棄物中に存在する可能性が示唆された。撥水剤を用いた溶出試験ではPFASの溶出は少なかったが、放散試験ではFTOHなどの中性PFASの放散が確認された。また紫外線照射により放散量が劇的に増大することを見出し、撥水剤に含まれる側鎖フッ素化ポリマーの側鎖が紫外線により切断され大気に放出されると推察された。物性データの整備では分配係数の測定及び物性推算モデルの校正、検証を行った。ヘンリー定数をはじめ物性データが非常に乏しいPFASの実測データを大きく拡充するとともに、量子化学計算に基づくCOSMO $_{therm}$ モデルが良好な精度で物性値を算出することを確認した。また中性PFASについては総じて揮発性が高いことを明らかにした。以上の結果から、廃棄物においては紙類と繊維類が比較的多くのPFASを含有し、資源化施設においては熱処理工程における放散がPFAS放出の主要なプロセスであると考えられる。RPF成形機からの排ガスが多くの場合、総排出量の9割以上を占めることから、RPF成形機に排気対策を施すことにより環境への排出を概ね90%以上抑制できる。一方、廃棄物中にポリマー側鎖として多量のPFASが存在するため、廃棄物管理・処理全体を通し、側鎖PFASを分解・脱離させないことが極めて重要であるといえる。

1. サブテーマ2 研究開発目的

サブテーマ2の目的は、廃棄物処理・資源化施設調査により排出実態を把握するとともに、含有製品・廃棄物を対象とした溶出・放散試験により、新規・次期フッ素化合物POPsの溶出・放散挙動を解明し、材料分析手法を用いた材質の劣化評価により劣化が及ぼす挙動への影響を評価することである。また、新規・次期フッ素化合物POPsの物性の実測・推算データを整備して処理・資源化施設における溶出・放散挙動のメカニズムと発生源を特定し、排出削減対策を実施した際の、新規・次期フッ素化合物POPsの廃棄物由来環境排出量を推定する。

2. サブテーマ2 研究目標

サブテーマ2	「新規・次期フッ素化合物POPsの溶出放散挙動の解明と廃棄物由来環境排出量の推定」
サブテーマ2 実施機関	国立環境研究所
サブテーマ2 目標	廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsの物質動態と環境への排出実態を明らかにする。サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物とリサイクル物を対象に溶出・放散試験を行い、経年や処理による影響も加味して溶出・放散挙動を明らかにする。新規・次期フッ素化合物POPsの溶出・放散に係る物性値を測定・推算し、物性データを整備し、溶出・放散メカニズムの解析を通して、処理・資源化過程の発生源を特定する。排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量を推定する。

3. サブテーマ1 研究開発内容

3.1 廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsに関する実態調査

分析対象PFASは、PFOA等の53種類のイオン性PFASと、PFOA関連物質の8:2 FTOH等の23種類の中性PFASとした。紙類、繊維類、プラスチック類などの廃棄物を破碎処理し、RPFを製造する2施設を実態調査対象とした。なお、A施設は環境への排出量を推定できることから以下のように詳細に2回の調査を実施した（2022年5月20日～6月20日（春夏期）及び同年11月22日～12月26日（秋冬期））。調査では、固体試料として、破碎機から排出される廃棄物破碎物を、RPFサイロからRPFを採取した。なお破碎物については、紙類、繊維類、プラスチック類、その他に分別した。施設内の作業環境空気及び屋外の一般大気の試料採取は、初年度に予備的検討で施設内の発生源と予想されたRPF成形機に加えて、廃棄物を破碎する破碎機近傍等の5地点、施設外（敷地境界）の2地点で実施した。なお後述のアクティブ法では設置スペ

ースに制約があり、RPF成形機及び粉碎機近傍の2地点と敷地境界1地点で実施した。また、RPF成形機のすぐ真上には、排気フードが設置されていることから、その排気ダクト中の排ガスも捕集した。一方、B施設では、施設内の換気状態が定量的に把握できないことから、1回のみ調査を実施した（調査期間：2023年2月24日～3月27日）。作業環境空気と一般大気の試料採取は、A施設と類似の地点で実施した。また、固体試料としてRPFを採取するとともに、RPF成形機から排出されるガスの一部が水で洗浄されていることから、液体試料として洗浄水も採取した。

各試料中のPFAS濃度の分析は以下のように実施した。まず固体試料については、カッターミル等で破碎して金属分を除去した後に、JIS K 0060 「産業廃棄物のサンプリング方法」に準拠して縮分に供した。縮分試料をメタノールで溶媒抽出を行い、サブテーマ1の分析方法に従ってPFAS濃度を測定した。また、PFASの由来を検討するために、サブテーマ1のアルカリ分解法を試料に適用し、分解後の試料中のPFAS濃度を測定した。

作業環境空気試料と一般大気試料については、大気中PFAS 捕集用サンプラー（FM4）を用いたローバリュウムエアサンプラーによるアクティブ（AAS）法¹⁾と、XAD-2樹脂を用いたパッシブエアサンプラー²⁾及びFM4で使用する活性炭繊維ディスクを用いた2種のパッシブ（PAS）法で採取した。AAS法では20L/minの吸引量で5時間捕集し（A施設で4回実施、B施設で2回実施）、PAS法では約1か月間静置（A施設で2回実施、B施設で1回実施）させて大気中のPFASをXAD-2や活性炭ディスクに吸着させた。試料採取後、AAS法及びPAS法の各捕集剤をジクロロメタン/酢酸エチルやアセトン等で溶媒抽出し、得られた抽出液をサブテーマ1の分析法により中性PFAS及びイオン性PFASを定量した。5月と12月にA施設にて採取した排ガス試料（3.6-3.7m³を吸引）については、アセトンによる溶媒抽出を行い、抽出溶媒中のPFAS濃度を定量した。

一方、PFAS含有廃棄物の資源化施設における23のPFASの排出メカニズムや排出のポテンシャルを考察するために、施設調査から汚染源として考えられた側鎖フッ素ポリマーを含有する撥水撥油スプレー剤（規制前（2011年）の販売品12試料と規制後（2021年）の販売品10試料、合計22試料）に対して、熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計（熱分解GC/MS）を用いて、以下の分析を行った。①発生ガス分析：試料を導入する熱分解チャンバーを昇温して発生ガスを直接質量分析、②脱離モード分析：チャンバー内を250℃で加熱し、試料中の不純物である揮発性物質のガスをGC/MS分析、③熱分解モード分析：チャンバー内を600℃の還元雰囲気中で試料を熱分解させた時の発生ガスを分析。これらの分析により撥水剤からのPFASの環境排出メカニズムを考察した。

3.2 新規・次期フッ素化合物POPsの放散・溶出試験と製品劣化の影響調査

3.1よりRPF製造施設において側鎖フッ素ポリマーを含有する撥水撥油スプレー剤が汚染源として考えられた。側鎖フッ素ポリマーは不純物としてPFASを含むことに加えて、その主要骨格の側鎖構造にPFAS基を有することから、側鎖構造の光分解に伴いPFASを放出する可能性がある。そこで、紫外線（UV）暴露による製品劣化が大気への放散へ及ぼす影響を検討した。PFOAのPOPs指定前の2011年に製造された撥水剤1試料を用いて耐候性試験と放散試験を組み合わせ、UV照射しながらPFASの放散挙動を評価した。まず、直径12cmの円形SUS板もしくはポリエステル生地に対して撥水スプレー剤を塗布した試料を放散チャンバーに固定し、マイクロチャンバー法（JIS A 1904:20152）に準じてPFASの放散速度を測定した。次に、キセノンランプ促進耐候性試験機に放散チャンバーを設置し、劣化の促進を意図したUV曝露を行いながら放散試験を行った（図2-1）。紫外線照度（0.55W/m²@340nm）は日本国内の紫外線照度と概ね同程度とした³⁾。チャンバー内のPFASは、吸着剤で捕集して放散速度を算出した。また、物質収支による現象解明や劣化が放散速度へ及ぼす影響の考察も行った。

一方、施設Bでの洗浄水中のPFAS濃度の結果を解釈するために、PFASを含有する主な廃棄物、すなわち繊維類と紙類の粉碎物を使って溶出試験を行った。溶出試験は、JISK00598-1を参考にしつつ、試験対象の性状等を加味して、液固比を100、遠心分離の条件を15000rpm等の変更を加えた。6時間の溶出作業後に、水溶液に対してはMTBE抽出を、固体残渣に対してはメタノール抽出を行い、それぞれの画分中のPFAS濃度を分析した。それぞれの画分の重量とPFAS濃度からPFASの溶出率を求めた。

3.3 新規・次期フッ素化合物POPsの物性の実測・推算データの整備

PFASの放散・溶出に係る物性値を整備するため、関連する分配係数の測定を行った。また放散・溶出挙動の指標となり、物性値の推算にも応用可能なGC・LC保持時間の測定を行った。なお中性PFASは揮発

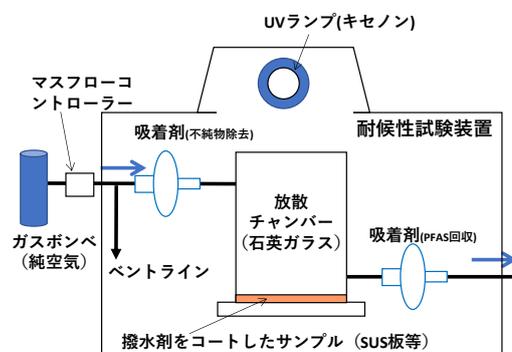


図2-1 耐候性試験を組み合わせた放散試験

性が高い物質が多く、排出においては放散が主なプロセスと予想されるのに対し、イオン性物質は揮発性が低く、水溶性が高いことから溶出が主な排出プロセスと想定される。そこで中性PFASについてはGC保持時間の測定、イオン性PFASについてはLC保持時間の測定を行った。さらに物性推算モデルにより分配係数の推算を行い、実験値と比較した。以下、中性PFASの分配係数及びGC保持時間の測定、イオン性PFASのLC保持時間の測定、物性推算モデルの確立及び精度検証、の順に研究開発内容を記載する。

3.3.1 中性PFASの分配係数およびGC保持時間測定

中性PFASについては25°Cにおけるヘキサデカン/空気分配係数 ($K_{\text{Hxd/air}}$)、オクタノール/水分配係数 (K_{ow})、空気/水分配係数 (K_{aw}) を測定した。

$K_{\text{Hxd/air}}$ は物質のファンデルワールス力や揮発性を表す基礎的な物性指標であるとともに、プラスチック等有機相からの放散に関係する。一般に、 $K_{\text{Hxd/air}}$ が高いほど揮発性が低い。測定には変動相比ヘッドスペース法 (Variable phase ratio headspace method; VPR-HS法)⁴⁾とGC保持時間法⁵⁾を用いた。VPR-HS法では各PFASを単独でヘキサデカンに溶解し、様々な量をヘッドスペースバイアルに分注した。バイアル中のヘッドスペースをGC/MSより測定し、ヘッドスペース:ヘキサデカン溶液の体積比 ($V_{\text{HS}}/V_{\text{Hxd}}$)とピーク面積から $K_{\text{Hxd/air}}$ を算出した。GC保持時間法では2種の無極性カラム (CP-Squalane、SPB-Octyl)を用い保持時間を (t) 測定し、保持係数 ($k = t/(t-t_0)$) を算出した。ホールドアップ時間 (t_0) は吸着のないアルゴンを測定して得た。 $K_{\text{Hxd/air}}$ 既知の参照物質との k の比較からPFASの $K_{\text{Hxd/air}}$ を算出した。方法の詳細は発表済みの論文⁶⁾に記載した。

K_{ow} は中性物質の疎水性の指標であり、水への溶出と関連する。しかしペルフルオロ炭素数4以上の中性PFASの K_{ow} はこれまでに3物質しか実験値が報告されていない⁷⁾。 K_{ow} の測定は、バイアルにオクタノールと水を入れ対象物質を添加して両相の濃度を測定するバッチ分配法、またはオクタノールと水を直接接触させないヘッドスペース共有法により行った。詳細は発表済みの論文⁸⁾を参照されたい。

K_{aw} は空気/水間の分配比であり、水からの揮発挙動の把握に重要である。しかし K_{ow} と同様にデータが極めて少なく、ペルフルオロ炭素数4以上の中性PFASでは4物質についてのみ報告されている⁹⁾。PFASは気液界面への吸着が起きやすく、 K_{aw} の直接測定が難しいことが原因であると考えられる¹⁰⁾。そこで本研究ではヘキサデカン/水分配係数 ($K_{\text{Hxd/w}}$) を測定し、上述の $K_{\text{Hxd/air}}$ の実験値で除すことにより K_{aw} を算出した。つまり $K_{\text{aw}} = K_{\text{Hxd/w}}/K_{\text{Hxd/air}}$ の関係を利用し、間接的に K_{aw} の測定値を得た。 $K_{\text{Hxd/w}}$ は上述のバッチ分配法、ヘッドスペース共有法、またはVPR-HS法により測定した。より詳しい方法については発表済みの論文¹¹⁾に譲る。

分配係数の測定は時間がかかり、多くの物質を測定することができない。中性PFASの物性についてさらに知見を得るため、極性の異なるGCカラムを用いて保持時間の測定を行った。GCカラムはHP-5ms、DB-200、DB-225msを用い、59種類の中性PFASの測定を行った。検出器は質量分析計を用い、等温温度条件 (30-120°C) で測定した。詳細は発表済みの論文⁸⁾を参照のこと。

3.3.2 イオン性PFASのLC保持時間の測定

中性物質については K_{ow} が疎水性の指標として確立されており、溶出挙動の把握において参照することができるが、イオン性化学物質については中性物質とはメカニズムが異なることから K_{ow} を疎水性指標として用いることができない。本研究ではイオン性PFASの新たな疎水性指標の候補として、オクタデシルシリカ (C_{18}) カラムを用いたLC保持時間を測定した。PFOA、PFOSを含め懸念のあるPFASの大部分は陰イオン性であることから、本研究は対象を陰イオン性に絞った。入手可能であった43種類の陰イオン性PFASを対象物質とし、さらに21種類の非フッ素化陰イオン界面活性剤を比較対象とした。測定はメタノール/水のイソクラティック条件下で行い、メタノールを80%から0%まで10ポイント刻みで減少させ各メタノール濃度における保持時間を得た。上述のGC測定と同様、保持時間 (t) から保持係数 (k) を算出した。 k はメタノール体積分率 (ϕ_{MeOH}) 及びPFASの CF_2 数 (n_{CF_2}) との関係を表す次式にあてはめた。

$$\text{Log } k = (a_1 n_{\text{CF}_2} + a_2) \phi_{\text{MeOH}}^2 + (b_1 n_{\text{CF}_2} + b_2) \phi_{\text{MeOH}} + (c_1 n_{\text{CF}_2} + c_2) \quad (\text{式2-1})$$

a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c_1 , c_2 はフィッティングパラメータである。式を用いて、各物質の $\phi_{\text{MeOH}}=0$ (水100%)における保持係数 (k_0) を外挿した。

3.3.3 物性推算モデルの確立及び精度検証

中性PFASの分配係数は4つの物性推算モデル (COSMO *therm*、LSER-IFS、OPERA、EPI-Suite) を用いて推算し、 $K_{\text{Hxd/air}}$ 、 K_{ow} 、 K_{aw} の実験値と比較した。これら4つのモデルはどれも物質ごとのパラメータを必要とせず、分子構造を入力するのみで推算値が出力される。COSMO *therm*は量子化学計算と統計力学計算に基づく市販の物性推算モデルである。LSER-IFSはLinear Solvation Energy Relationshipモデルと経験的フラグメント法を組み合わせたモデルであり、無料で使用できる (<https://beta.eas-e-suite.com/>)。OPERAとEPI-Suiteはどちらも米国EPAが提供する無料の物性推算モデルであり、それぞれ異なるアルゴリズムにより物性を算出する (<https://qed.epa.gov/cts/about/pchemcalcs/>)。EPI-Suiteはそのサブモ

ジュールであるKOWWINにより K_{ow} を、HenryWinにより K_{aw} を推算する。なおCOSMO thermとLSER-IFSは対象としたすべての分配係数の推算が可能であったが、OPERA及びEPI-Suiteは $K_{Hxd/air}$ が推算できなかった。

ポリパラメータ線形自由エネルギー相関 (PP-LFER) モデルは中性物質の分配係数を高精度に推算することが知られている。上記4つのモデルと異なり、PP-LFERは物質ごとに溶質ディスクリプタ必要である。しかし、PFASについてはモデル計算に必要な溶質ディスクリプタがほとんど存在しない。PP-LFERによる推算を可能とするため、本研究の分配係数とGC保持時間データを用いPFASの溶質ディスクリプタを決定した。

イオン性物質については中性物質と異なり汎用の物性推算モデルが存在しない。そこで本研究で測定した k_0 値を疎水性指標として用いることができるか、文献中の分配係数との相関関係を調べ検証した。文献から陰イオン性物質のリン脂質膜/水、空気/水界面、土壌有機炭素/水分分配係数を収集し、 k_0 との比較を行った。

3. 4 排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量の推定

A施設では、施設内の作業環境空気を定量的に換気していることから、3.1で得られた成果から施設内の作業環境空気中のPFAS成分*i*の濃度 ($C_{indoor,i}$) を仮定し、換気量 (V_{indoor} 、点検時の換気量をヒアリング) と掛け合わせることで施設内由来の*i*成分の環境排出量 ($E_{indoor,i}$) を推定した。作業環境空気中のPFAS濃度は、二つの値を用いた。一つは、アクティブ法の実測濃度 ($C_{air,aas}$) の平均値とした。もう一つは、次式にてXAD-2樹脂への吸着量 (Q_{pas}) から算出するPAS法の換算濃度 ($C_{air,pas}$) の平均値とした。

$$Q_{pas} = SR \times C_{air,pas} \times t \quad (\text{式 2-2})$$

ここで、 t はPASの設置期間、 SR はパッシブサンプリングレートである。PFASの SR 値は限定的であり、本実験の主要成分については値がないことから、 SR を求める実験をA施設で実施した。実験では、PASを2ヶ月設置し、2週間ごとにXAD-2樹脂を回収し、2週間～10週間のPASへの累積吸着量を求めた。また、ローボリューム大気吸引ポンプを用いて作業環境空気を直接吸引して活性炭ディスク吸着剤にPFASを捕集させ、3.1と同様の分析を行なって2週間の作業環境空気中のPFAS濃度を測定した。累積吸着量と作業環境空気中のPFAS濃度から式2-2を用いて SR を求めた。この実験的に求めた SR_{exp} から施設内5箇所のPASの吸着量に基づく作業環境空気中濃度を求め、それらの平均値を作業環境空気中PFAS濃度として環境排出量を推定した。また、RPF加熱成形機の排ガス中のPFAS成分濃度 ($C_{exhaust,i}$) を3.1で測定しており、その濃度と排ガス量 ($V_{exhaust}$: ヒアリング値) から成形機由来の環境排出量 ($E_{molding,i}$) を推定した。最終的な*i*成分の総環境排出量 (E_i) は次式となる。

$$E_i = E_{indoor,i} (C_{indoor,i} \times V_{indoor}) + E_{molding,i} (C_{exhaust,i} \times V_{exhaust}) \quad (\text{式 2-3})$$

それぞれの排出寄与を求めるとともに、吸着剤等でPFASを除去した場合の効果を考察した。また、施設の処理量データの概算値を利用し、廃棄物由来のPFASに対する環境排出量の割合を評価するとともに、3.2の放散挙動と併せてRPF化することをPFASの環境排出削減の観点からも考察した。

4. サブテーマ2結果及び考察

4.1 廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POPsに関する実態調査

4.1.1 廃棄物中及びRPF中のPFAS濃度

A施設において採取した廃棄物中のPFAS濃度、すなわち不純物として存在するPFASの濃度の一例を図2-2aに示す。イオン性PFAS濃度は極めて低く、規制値のあるPFOAやPFOSは検出されなかった。一方、中性PFASでは、6:2もしくは8:2 FTOH、それらの誘導体 (FTAcr及びFTMAcr)、*N*-EtFOSEが紙類と繊維類において検出された。また、PFOA関連物質である8:2 FTOHと*N*-EtFOSEは繊維類で多く、紙類では短鎖の6:2 FTOH等が主要成分であった。紙類では短鎖のPFAS類への代替使用が進み、繊維類は代替使用が進んでいないように見える。繊維はある程度時間を経てから廃棄物になるため、その時間遅れによるものと推察される。廃棄物のアルカリ分解後の中性PFAS濃度についてはアルカリ分解前よりも桁違いに高い結果となった (図2-2b)。これはサブテーマ1の撥水撥油スプレー剤の分析結果と類似しており、分解後のPFASは側鎖フッ素化ポリマーの側鎖が分解されたものと考えられる。以上の結果を踏まえると、A施設の廃棄物のPFASの主要な発生源としては、紙類と繊維類であり、そのなかでも側鎖フッ素化ポリマーを含む撥水撥油剤が汚染源と判断される。側鎖フッ素化ポリマーは、不純物由来及びポリマー側鎖由来の2種類のPFASを有するため、通常の施設内環境では、直接排出されるPFASは不純物由来PFASである。しかし、図2-2bでは、アルカリ分解後には、プラスチック類にもフッ素系ポリマーが含まれ、繊維類とともに、規制PFASの含有量がかなり高いことが示されており、安全なリサイクルをするためには、これらのPFASを製品時と同様にポリマーに固定しておく必要がある。

A施設で採取したRPF中のPFAS含有実態については、図2-2aに示されるように、組成の観点から紙類と類似し、含有量としては紙類よりも低い結果となった。調査での採取量や現場でのヒアリングからも紙類は廃棄物全体の30%前後を占め、一方繊維類では、採取量は10%以下であり、ヒアリングでも大きな取扱量ではないことも確認されたことから、紙類と類似する結果になったと考えられた。また、B施設のRPF

については、6:2 FTMAcr以外は検出されず、不純物としてPFAS含有量は低いと予想された。

A施設のRPFに対してアルカリ分解後のPFAS濃度の一例を図2-2bに示す。先述の紙類や繊維類に対するアルカリ分解後の結果のように、桁違いに中性PFAS濃度が増加した。また、組成パターンから低品質であるRPF Bには繊維が多く含まれることが示唆された。B施設のRPFについてもアルカリ分解後にはPFASが同等レベル検出され、B施設の廃棄物でもフッ素系撥水剤が汚染源であると推察された。最後に、後述するがUVや熱等によって側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造は化学的に分解され、PFASが環境へ桁違いに排出される可能性がある。したがって、側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来PFASの管理が環境排出制御には大変重要である。

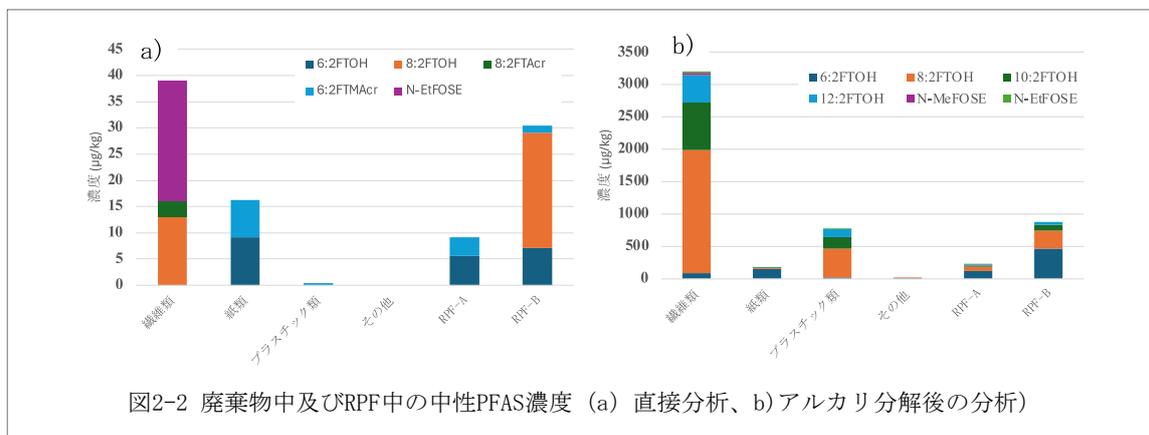


図2-2 廃棄物中及びRPF中の中性PFAS濃度 (a) 直接分析、b) アルカリ分解後の分析

4.1.2 作業環境空気及び一般大気中の中性PFAS濃度の測定結果

A施設においてAAS法で測定したRPF成形機近傍の中性PFASの作業環境空気中濃度を図2-3aに示す。中性PFASはこの地点で最も高濃度で検出され、施設の敷地境界では中性PFASはほとんど検出されなかった。RPF成形時には、プラスチック及び紙屑等の廃棄物が110℃前後に加熱され、結果として中性PFASの揮発が促進されたためと考えられる。それ以外で加熱される点はないことから、この成形機が主要な排出源であると判断された。検出された主な中性PFASは現在規制対象外の6:2 FTOH及び6:2 FTMAcr等で、その濃度及び組成は測定日ごとに異なる傾向を示した。この施設に搬入される産業廃棄物や一般廃棄物は毎日同じ種類とは限らないため、その日に処理される廃棄物によって作業環境空気中へ排出されるPFASの濃度及び組成が変動したと考えられる。一方、B施設でも同様にRPF成形機近傍の濃度が高く、主要成分が6:2FTOHであり、濃度レベルもA施設と同じ程度であった。しかし、6:2 FTMAcrの濃度はかなり低く、一方で8:2及び10:2 FTOH等の規制PFASも検出されるレベルであった。6:2 FTOHへの代替が進んでいるものの、まだ規制PFASが混入していることも示唆される。

A施設でのXAD-2樹脂-PAS法では、AAS法と同様にRPF成形機近傍で中性PFASの捕集量が最も高くなった。AAS法と比べて検出成分数が増え、先述の規制PFASも少量ではあるものの検出されていた。採取約1か月間の平均的な結果が得られ、この点はPAS法の利点であり、搬入物が日々変動する廃棄物処理・資源化施設の実態把握には有用と考えられる(図2-3b)。また、春夏期(平均気温20.3℃)よりも秋冬期(平均気温8.8℃)の方が全体的に低い捕集量になり、気温の高い春夏期の方が廃棄物中の中性PFASが揮発されやすいと考えられた。例えば、10℃温度が低くなると、8:2FTOHの蒸気圧は約1/5程度になることから¹²⁾、そのような可能性も考えられる。春夏期では、RPF成形機近傍で検出されたPFASの組成パターンが他の場所のそれと異なっていた。原料中濃度(6:2 FTOH≒6:2 FTMAcr)から考えると、4.3で用いたCOSMO_{therm}による蒸気圧差(6:2 FTOH>6:2 FTMAcr)によって作業環境空気中のPFAS濃度は成形機近傍以外の施設内濃度のように6:2 FTOH>6:2 FTMAcrとなると予想される。しかし、成形機近傍では6:2 FTOH≒6:2 FTMAcrとなった。この結果をCOSMO_{therm}による蒸気圧の温度依存性では説明できない。一方で、4.3で計算された K_{oa} や $K_{hxd/air}$ を用いると、前者では6:2 FTOHが高いものの、後者では6:2 FTMAcrが高く、つまり、廃棄物材料の極性によって廃棄物と作業環境空気との分配性について両物質間で逆転が生じる。具体的には、RPF成形時に極性の高い廃棄物に接すると、6:2 FTMAcrの大気への分配性は6:2 FTOHよりも高くなる可能性が示唆される。RPF成形時にはそのような状況が生じたため、大気への6:2 FTMAcrの移行性が高くなり、成形機近傍の作業環境空気中濃度が、他の作業環境空気のような6:2 FTOH>6:2 FTMAcrではなく、実測のように6:2 FTOH≒6:2 FTMAcrとなったと推察される。活性炭繊維ディスク-PAS法についても、定量的に一部違いがあるもののXAD-2樹脂-PAS法による結果と類似した結果が得られ、簡便にスクリーニング的には使う方法として有用であることがわかった。いずれの方法においても規制対象のPFOA及びその関連物質等の濃度は低かった。廃棄物量が多くPFASを含有する紙類において、規制PFASから代替PFASへの切り替えが進んだためと考えられた。

B施設のPASの結果については、定性的にはA施設と類似していた。しかし、冬季にもかかわらず、PFASの吸着量はA施設の冬季のそれと比較して数倍～5倍高い値であった。RPF中のPFAS濃度が低いにもかかわらずこのような結果になったのは、RPF成形から排出されるガスがすべて排気処理されていない状況が原因の一つと推察される。

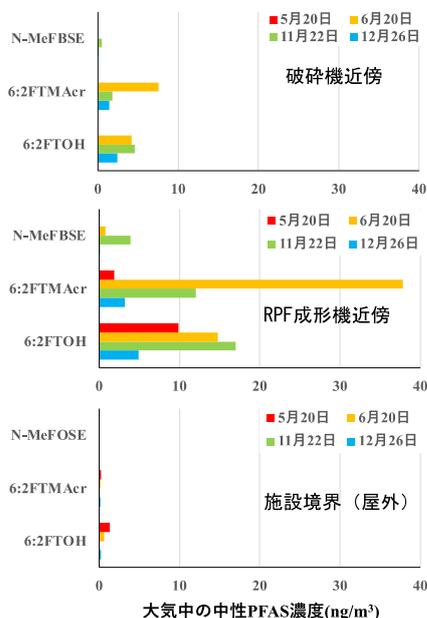


図2-3a A施設における作業環境空気及び一般大気中の中性PFAS濃度 (AAS法)

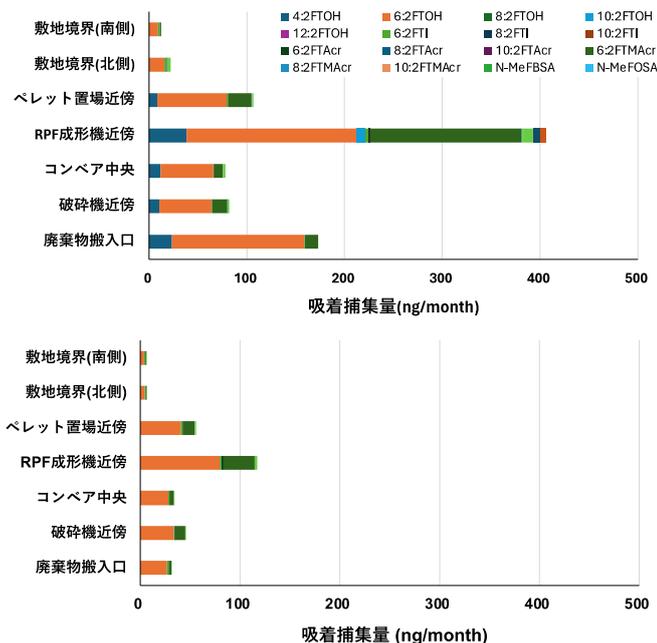


図2-3b A施設における作業環境空気及び一般大気中の中性PFASの捕集量 (XAD-2樹脂-PAS法)

4.1.3 一般大気中のイオン性PFAS濃度の測定結果

AAS法によるイオン性PFASの一般大気中濃度は、分析対象の大半が不検出となり、春夏期ではPFHxA、秋冬期ではPFBSが1 ng/m³以上で検出されたが、いずれも施設外(敷地境界)の方が高い濃度になり、これらは施設外に発生源がある可能性が示唆された。XAD-2樹脂-PAS法では、イオン性PFASはいずれも不検出であった。一方、活性炭繊維ディスク-PAS法ではPFHxA、PFBS、及びペルフルオロブタン酸 (PFBA) 等が1 ng/month以上で検出されたが、いずれも中性PFASより1～2桁程度低い吸着捕集量であり、施設内外で有意な差は認められなかった。しかし、イオン性PFASの組成パターンが施設内外で大きく異なった。この結果からも施設外に汚染源がある可能性が示唆された。活性炭繊維ディスク-PAS法ではディスクに粒子態PFASも付着するため、先述のXAD-2樹脂の結果を踏まえると、イオン性PFASは主に粒子態で存在すると判断される。

4.1.4 RPF成形機排ガス及び排ガス洗浄水における中性PFAS濃度

A施設のRPF成形機の排ガス中の中性PFAS濃度の結果を図2-4に示す。RPF成形機近傍の濃度よりも2桁高いことがわかった。排気フードを設置して、RPF成形機から排出されるガスを吸引することは施設内大気へのPFASの排出抑制に大きな効果を有すると考えられる。そのインパクトについては4.4で後述する。RPF成形処理条件が同じであるにもかかわらず、春と冬では濃度が大きく異なる結果となった。採取したRPF原料中のPFAS濃度が低いことからまず廃棄物中の濃度が原因の一つと考えられた。また、空冷していることから冬の方がより低温で急冷していると予想され、揮発が抑制された可能性もある。排ガス中のPFASの組成パターンは揮発性の低いPFAS類が比較的高い濃度になった。それは、PAS法のRPF成形機近傍の組成パターンと似ており、他の室内大気の組成パターンとは異なっていた。RPF成形機近傍大気の組成パターンが他の室内の組成パターンと違う原因は、RPF成形機排ガスの特別なPFAS組成が影響を与えたと考えられる。

一方、B施設の洗浄水 (RPF成形機から排出される一部のガスの湿式洗浄水) におけるPFAS濃度については、中性PFASは検出されず、洗浄水には汚染がないことがわかった。しかし、洗浄装置へガス化した中性PFASは装置に

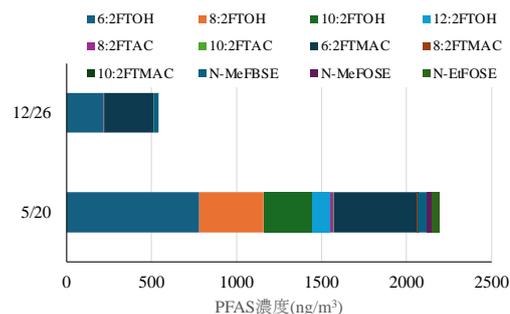


図2-4 RPF成形機排ガス中の中性PFAS濃度

確実に導入されることを考えると、4.3の K_{aw} の測定値はスルホンアミド系など一部の中性PFASでは低いことから水へ分配の可能性があり、中性PFASはどの媒体へ移行して排出されているのかが不明瞭なため、今後注意して排出挙動を明らかにする必要がある。

4.1.5 熱分解GC/MSによる側鎖フッ素化ポリマー由来PFASの大気排出メカニズムの解明

側鎖フッ素化ポリマーを含有する撥水撥油剤の発生ガス分析の結果の一例を図2-5に示す。GC/MS分析における電子イオン化法で生成されるPFASのフラグメント質量¹³⁾の強度と熱分解チャンバー内温度の関係から、多くの試料で280℃からPFASのガスが顕著に発生し、400℃前後で発生ガス量が最大値に達することがわかった(図2-5a)。200℃以下の熱処理では、PFASの発生ガス量は低いこと、また、280℃以上の発生量としては、FTOHs(フラグメント質量 $m/z=95$)よりもFTOs(フルオロテロマーオレフィン、フラグメント質量 $m/z=77$)の方が多くことが示唆された。したがって、この温度以上で側鎖が分解され、PFASが大量に生成されることがわかった。側鎖フッ素化ポリマーについて、アルカリ加水分解処理や後述するUV照射を行うと、側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造が分解され、FTOHsが大量に生成するが、熱分解処理を行うとFTOsが主に生成した。外部からの影響因子の違いによって、側鎖構造の分解過程が異なり、生成物も異なる点には注意が必要である。ただし、一部の試料については(図2-5b)、200℃以下で N -MeFBSEへ分解されることが観察され、RPF化する際には170℃以上に加熱しないことも重要である。

撥水撥油剤の脱離モード(250℃)分析の結果においては、8:2や10:2 FTOH及び同鎖長のFTI、FTAc, FTMAc等が検出され、それらの排出の可能性が示唆された。大気への排出ポテンシャル(1kgの撥水剤に対するガスとしての排出量)としては、数ppm~数百ppm程度であった。また、製造年による違いはサブテーマ1でも議論されている通りである。この脱離モードの分析値は、サブテーマ1で分析された撥水剤中の不純物量と概ね一致し、RPF製造過程では不純物由来PFASが揮発して排出されると結論づけられる。また、この一致は、脱離モード分析法が不純物分析にも利用できる可能性や発生源を把握するためのスクリーニング法としての有用性を示している。熱分解モード(600℃)分析法の結果では、図2-4から推測できるように、桁違いにPFASが検出された。FTOが主要成分である製品が多いものの、 N -MeFBSEが主要成分である製品もいくつかあった。後者では1万ppmを超えるほど高い製品であった。また、熱分解モードの分析値は、各化学種のフッ素含有率で総フッ素量を算出すると、サブテーマ1のEOFと概ね一致した。熱分解モードでは、側鎖フッ素化ポリマー由来PFASの迅速定量分析やEOFの推定にも利用できる可能性が示唆される。

4.2 新規・次期フッ素化合物POPsの放散・溶出試験と製品劣化の影響調査

側鎖フッ素化ポリマーを含有する撥水撥油剤についてUV照射前の放散試験では、10種のPFASが側鎖フッ素化ポリマーの不純物として検出されていたが、放散したガス中のPFAS主要成分は、6:2、8:2、10:2 FTOHであった。撥水撥油剤中の含有量が高いFTAcがガス中の主要成分にならない理由は、FTOHよりも揮発性が低いためと考えられた。4.3で得られた分配係数($K_{Hxd/air}$)からもその可能性が示唆される。耐候性試験と組み合わせた、UV照射中の放散試験の結果(24h毎の放散量=放散速度)を図2-6に示す。1日経過時点で顕著な放散速度の増大が観察され、8:2FTOHの場合24h経過では通常の放散速度(初期値)のおよそ10倍量が検出された。PFASの蒸気圧に関する文献値¹²⁾によると50℃で蒸気圧が10倍程度に増加することから、初期値との差はUV照射による温度上昇(試験機内温度63℃)が要因の一つと考えられる。さらに時間が経過すると、放散速度は3週間でピークに達し、ピーク値は初期値のおよそ400倍であった。ピーク後に放散速度が定常に達するには、SUS板に撥水撥油剤を吹き付けた場合では約3ヶ月を要した(図2-6)。

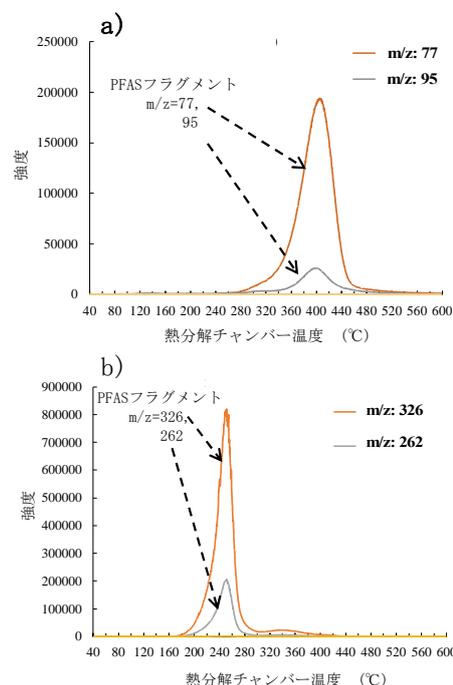


図2-5 発生ガス分析による熱分解チャンバー温度と発生ガスPFASのフラグメント強度(a)主な試料、b)一部の試料)

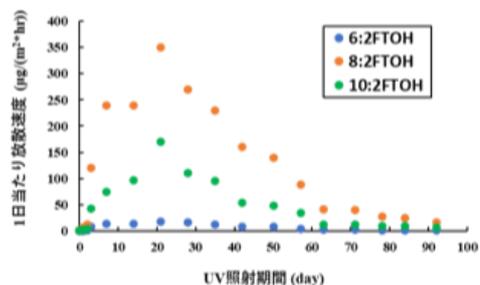


図2-6 撥水撥油剤(SUS板塗布)の放散試験結果(UV照射あり)

一方、ポリエステル生地に撥水撥油剤を吹き付けた場合では、急激に値が上昇するケースが何回か観察され、SUS板よりも定常状態の到達に時間を要した。この上昇は、UV照射によるポリエステル生地の劣化・破断が進むことで、生地の裏や内部に浸透していた撥水撥油剤が表面に露出されたためと推測される。次に400倍に増大するピーク値について議論する。温度依存性による放散速度の上昇は10倍程度であると予想されること、先述の熱分解GC/MSによる撥水剤の分析結果（図2-5）の発生ガスの温度依存性等を踏まえると、温度影響だけでFTOHsの放散速度が2桁以上も促進される可能性は低いことから、2日以降の撥水撥油剤からのFTOHsの放散速度の急激な増大の主要因はUV曝露によって撥水撥油剤中の側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造が切断されてFTOHsが揮発したものと予想される。そこで、側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来FTOHsの変化を把握するために、サブテーマ1のアルカリ加水分解法をUV照射放散試験前後の撥水剤に適用した。その結果、表2-1のように、試験後には側鎖構造由来FTOHsの存在量が20~40%へ減少したこと、試験前後の側鎖構造由来FTOHsの物質収支も概ね良好であったことから、UV曝露によって側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造が切断され、FTOHsの放散が促進されることが判明した。また、UV照射後のFTOHsの放散速度を測定したが、放散速度はUV照射による影響をあまり受けず、UV照射前の放散速度と概ね同じであることもわかった。したがって、撥水撥油剤を含む廃棄物はUV曝露によってPFOA関連物質の環境排出は極めて大きく、廃棄物やRPFを屋外で長期間保管しないように適切に管理することも排出抑制において重要である。繊維類はUV曝露時間が長い場合、本実験のようなUV曝露による排出の急増は予想されないが、紙類のうち短時間で廃棄物になるものには注意が必要である。

表2-1 UV照射放散試験前後の側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来FTOHsの収支

化合物	a: UV照射前のポリマー側鎖構造由来のFTOH量 (mg/1kg-撥水剤)	b: UV照射後のポリマー側鎖構造由来のFTOH量 (mg/1kg-撥水剤)	c: UV照射によるポリマー側鎖構造由来FTOHの損失率[a-b] (mg/1kg-撥水剤)	d: UV照射放散試験による積算放散量 (mg/1kg-撥水剤)	e: UV照射による放散率 [c/a] (-)
6:2 FTOH	42	15	27	39	0.64
8:2 FTOH	900	210	690	710	0.77
10:2 FTOH	480	92	390	280	0.81

紙類と繊維類に対するPFASの溶出試験結果については、濃度の低いPFASを取り除いた主要PFAS、すなわちFTOH類、6:2FTMAcr、*N*-EtFOSEの溶出率は0%もしくは1-3%であった。これは先述のB施設の洗浄水から中性PFASが検出されなかった結果の妥当性を裏付けており、これらの中性PFASの水への溶出性は極めて低いと予想される。

4.3 新規・次期フッ素化合物POPの物性の実測・推算データの整備

4.3.1 中性PFASの分配係数およびGC保持時間測定

VPR-HS法とGC保持時間法により合計64種類のPFASの $K_{Hxd/air}$ を測定した（成果番号2-1）。これはPFASの分配係数のデータセットとしては過去最大のものである。64種類にはサブテーマ1で検出されたFTOHs、FTOs、FASEs、FTAcrs、FTMAcrsなどを含む。値は対数值（ $\log K_{Hxd/air}$ ）で1.1~6.7の範囲であった。これは非フッ素化合物の*n*-アルカンならばC₃からC₁₃に相当する値であり、中性PFASは総じて揮発性が高いことがわかった。一般に $K_{Hxd/air}$ は分子サイズが大きくなるほど高くなるが、PFASにおいてもその傾向が見られた（図2-7）。しかし非フッ素化合物に比べPFASの $K_{Hxd/air}$ はサイズ依存性が低く（図中の回帰直線の傾きが小さい）、ペルフルオロアルキル鎖が伸長しても $K_{Hxd/air}$ は大きくは増加しなかった。PFASの中ではスルホンアミド関連物質（PFASAs、FASEs、FASAs）やFTAcrs、FTMAcrsなど非フッ素化構造が大きいほど $K_{Hxd/air}$ が高いことが明らかとなった。

K_{ow} については9種類の中性PFASの測定結果が得られた（成果番号2-3）。値の範囲はlog値で2.5~5.6で

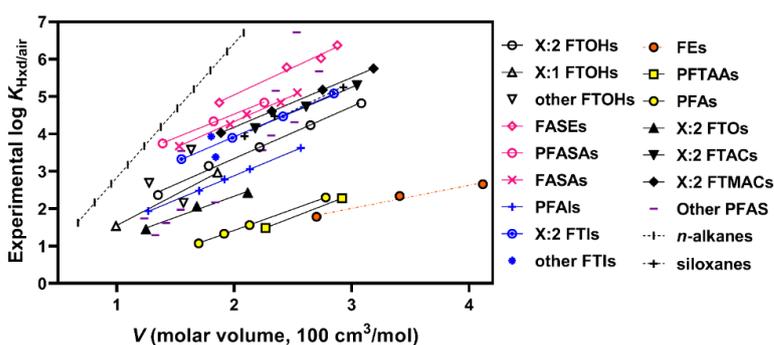


図2-7 中性PFASのヘキサデカン/空気分配係数 ($K_{Hxd/air}$) とモル体積 (V) の関係（出典：文献⁶、成果番号2-1）

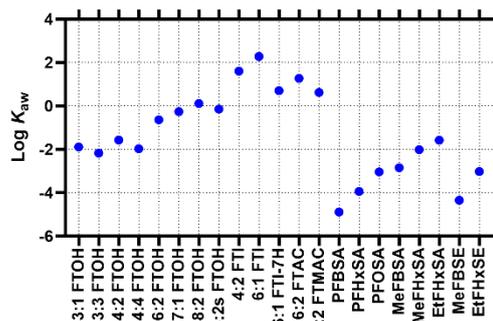


図2-8 空気/水分分配係数 (K_{aw}) の測定値

あった。中性PFASの K_{ow} はこれまで数物質についてしか報告値がなかったことから、実務的・学術的に重要な貢献であるといえる。9種類以外のPFASは K_{ow} が高すぎる ($\log K_{ow} > 6$) などの理由で測定が困難であった。測定値がないPFASの K_{ow} については後述の推算法によりデータを補うこととした。

K_{aw} は21種類の中性PFASの測定値が得られた (成果番号2-2)。Log値で-4.9から2.3と7オーダーに渡る範囲の K_{aw} を測定できた (図2-8)。 K_{aw} の値は官能基の種類により大きく異なった。 K_{aw} もC4以上のPFASについてはほとんど測定値がなく、実測データの拡充に大きく貢献することができた。

様々な極性のGCカラムを用いて中性PFASの保持係数 k を測定した結果、低極性のHP-5msカラムで得られた k は $K_{Hxd/air}$ と高い相関を示し、無極性相互作用が支配的であることがわかった (成果番号2-3)。一方、高極性のDB-225msカラムでは k と $K_{Hxd/air}$ の関係に大きなばらつきがあり、極性相互作用の寄与が示された (図2-9)。無極性のPFASを底辺に、ヨウ化物、フルオロテロマー物質、スルホンアミド類の順に k が高くなり、この順に極性が高くなると解釈できる。極性の異なるカラムを用いることにより、PFASの極性について準定量的な知見が得られた。

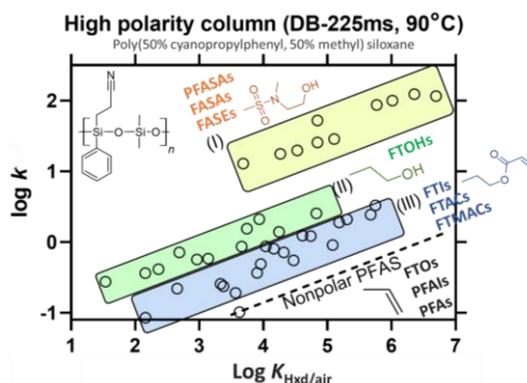


図2-9 DB-225msカラムで測定した保持係数 k とヘキサデカン/空気分配係数 $K_{Hxd/air}$

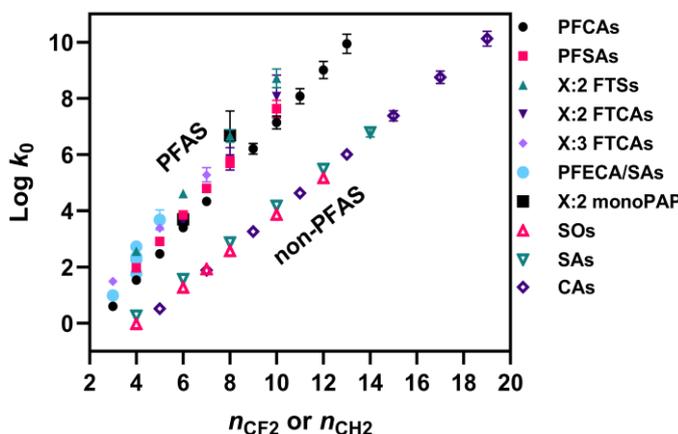


図2-10 C₁₈カラムにおける k_0 とCF₂またはCH₂数の関係 (出典：文献¹⁴⁾、成果番号2-4)

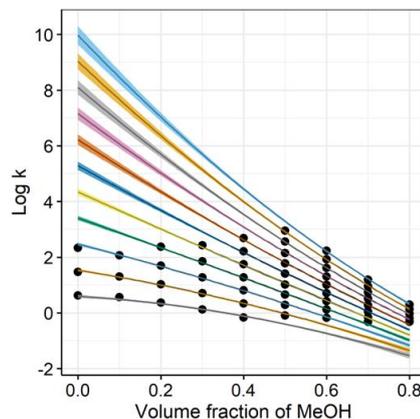


図2-11 C₄-₁₄のPFCAsの保持係数 k と溶離液中のメタノール体積分率の関係。線は式2-1、バンドは95%信頼区間。(出典：文献¹⁴⁾、成果番号2-4)

4.3.2 イオン性PFASのLC保持時間の測定

対象物質のうち39種類の陰イオン性PFASと20種類の非フッ素化陰イオン界面活性剤についてC₁₈カラムにおける k_0 が得られた (図2-10、成果番号2-4)。疎水性が高い長鎖PFASはカラムによる保持が強く、 k_0 を直接測定することはできなかったが、ペルフルオロアルキル鎖長の異なる一連のPFASを測定し、式2-1を用いることにより k_0 を精度よく外挿することができた (図2-11、成果番号2-4)。

4.3.3 物性推算モデルの確立及び精度検証

中性PFASの $K_{Hxd/air}$ をCOSMO_{therm}とLSER-IFSで推算したところ、推算値は実験値とよく一致し、二乗平均平方根誤差 (RMSE) はそれぞれlog値で0.55、0.34であった (図2-12、成果番号2-1)。しかしそれぞれの推算手法でPFASに特有とみられる系統的な誤差も見られた。例えばCOSMO_{therm}では推算値と実験値の相関は非常に高かった (R^2 , 0.97) ものの、どのPFASにおいても0.7 log値程度の過大予測となった。一方、LSER-IFSでは多くのPFASの $K_{Hxd/air}$ を高い精度 (0.3 log値以内) で推算

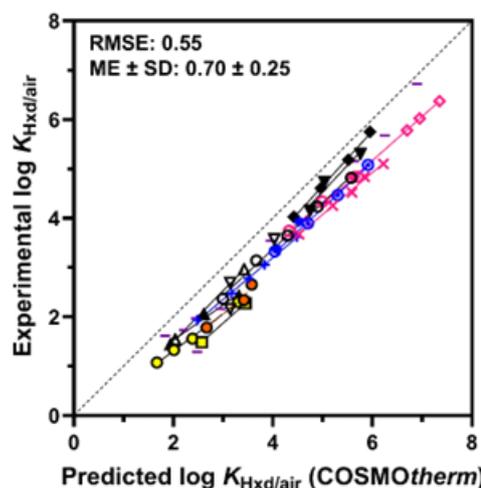


図2-12 PFASのヘキサデカン/空気分配係数 ($K_{Hxd/air}$) の実測値とCOSMO_{therm}による推算値。(出典：文献⁶⁾、成果番号2-1)

することができたが、フルオロエーテルなど一部の物質では実験値を大きく過大予測することがあった。

K_{aw} ではCOSMOthermの推算値が際立って良く実験値と一致した(RMSE: 0.42 log値、図2-13、成果番号2-2)。一方、他の3つのモデルの推算値は実験値から大きく乖離することがあった(RMSE、1.28-2.23 log値)。EPI-SuiteのサブモジュールであるHenryWinは最大で5桁にも及ぶ誤差を生じた。またOPERAはほとんどのPFASのlog K_{aw} を-3から-1の間と予測するなど、化合物間の傾向すら把握できていなかった。この結果はモデルの訓練不足に起因しており、PFASのようなデータの不足した物質群の推算においてはEPI-Suite、OPERA、LSER-IFSのような経験的モデルよりもCOSMOthermのような理論的モデルの方が有利であることを示唆している。 K_{ow} の推算においてもCOSMOthermの推算精度(RMSE、0.21)がそれ以外のモデル(RMSE、0.37-0.92)と比べて最もよく、理論モデルの利点を示した。

上述のように中性PFASにおいてはCOSMOthermがどの分配係数においても最も高い精度で推算値を算出した。そこで同モデルを使い、222種の中性PFASの $K_{Hxd/air}$ 、 K_{ow} 、 K_{aw} の値を推算し、原著論文中に公開した^{6,8)}。これは現段階で得られる最も精度の高い推算値と考えられ、実験データの補充に大いに貢献するものである(成果番号2-1、2-3)。

中性PFASの分配係数とGC保持時間を用いて、PP-LFER溶質ディスクリプタを算出した(成果番号2-3)。PP-LFER式は以下の通りである¹⁵⁾。

$$\text{Log } k \text{ (or log } K) = c + sS + aA + bB + vV + lL \tag{式2-4}$$

大文字の変数が溶質ディスクリプタ(S 、双極性/分極性パラメータ; A 、水素結合供与性; B 、水素結合受容性; V 、モル体積; L 、log $K_{Hxd/air}$)である。 S 、 A 、 B は極性相互作用、 V 、 L は無極性相互作用を表す。小文字は回帰係数であり、溶質ディスクリプタ既知の29-48種類の非フッ素系化学物質のデータなどから決定した。測定した k や K のデータを基に、47種類の中性PFASの溶質ディスクリプタを算出することができた。得られた溶質ディスクリプタから、電子吸引的なペルフルオロアルキル鎖がPFASの水素結合供与性(A)と受容性(B)に大きな影響を及ぼしていることが明らかとなった。また得られた溶質ディスクリプタを用い、47種類のPFASの K_{ow} 、 K_{aw} 、 K_{oa} を推算したところ、前述のCOSMOthermによる推算値と良く一致した(RMSE、0.33-0.42 log値)。この結果は両推算法の精度の高さを支持するものであり、両法がさまざまな分配係数の推算に応用できる可能性を示している。

イオン性PFASについては、本研究でLCにより測定した k_0 を疎水性指標として分配係数の推算が可能か検証した(成果番号2-4)。文献中のさまざまな分配係数を収集し、 k_0 と比較したところ、 k_0 はこれらの分配係数と対数相関の関係にあることが明らかとなった(図2-14)。 k_0 は分配係数と比べて再現性良く、簡便に測定できるため、イオン性PFASのさまざまな物性の推算に活用できる可能性がある。

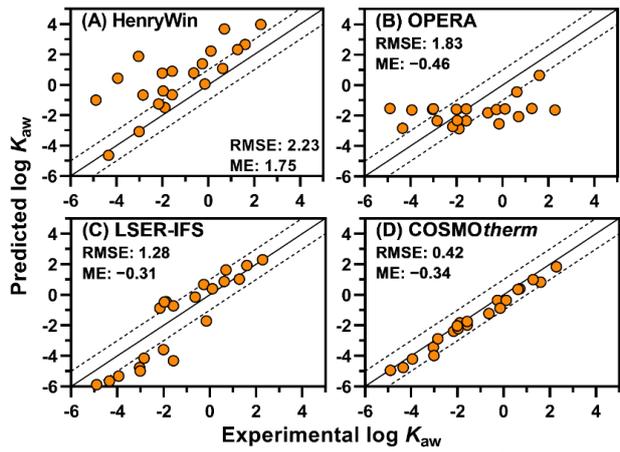


図2-13 PFASの空気/水分配係数(K_{aw})の実測値とモデルによる推算値。(出典:文献¹¹⁾、成果番号2-2)

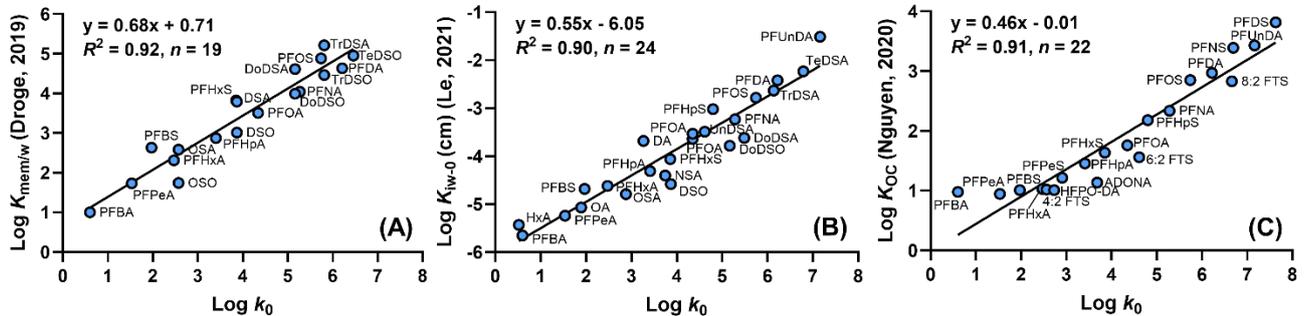


図2-14 イオン性PFASの分配係数と k_0 の相関。(A) リン脂質膜/水分配係数($K_{mem/w}$)、(B) 空気/水界面分配係数(K_{1w-0})、(C) 土壌有機炭素/水分配係数(K_{oc})はそれぞれ文献Droge, 2019¹⁶⁾、Le, 2021¹⁷⁾、Nguyen, 2020¹⁸⁾から引用。(出典:文献¹⁴⁾、成果番号2-4)

4.4 排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量の推定

A施設における中性PFASを対象に、4.1のAAS法によって測定した施設内の作業環境空气中PFAS濃度($C_{air,aas}$)と、実験的に SR 値を求めて4.1のPAS法によるXAD-2樹脂の吸着量から式2-2より換算した作

業環境空气中PFAS濃度 ($C_{air, pas}$) を用いて、式2-3より作業環境空気からの環境排出量及びRPF成形機の排ガス濃度 ($C_{molding}$) を用いてRPF成形機からの環境排出量を計算し、それぞれの環境排出への寄与を整理した (図2-15、2-16)。

RPF成形機排ガスの寄与はかなり高く、寄与率は67～98%の範囲であるが、90%以上の寄与率が得られるケースが多かった。したがって、まず排出削減対策としてはRPF成形機の排ガスをしっかり処理することが最優先である。加えて、作業環境空気の寄与率も数%～30%程度の寄与があることから、高い削減率を目指すのであれば、この処理も必要と考えられる。A施設では、施設内大気はバグフィルタを経て、RPF成形機の排ガスは消臭処理を経て施設外へ排出される。それぞれの排出口での試料採取が作業安全上の問題で許可されず、各処理ユニットの排出削減効果は不明ではあるが、活性炭等によって吸着除去することは可能であると考えられる。なお、イオン性PFASは粒子態で存在することからバグフィルタにて極めて高い除去率はすでに実施できていると考えられた。RPF成形機に排ガスラインを設けず、施設内の全作業環境空気を吸引することでも大きな削減は可能であるが、作業労働者の曝露低減の観点からやはりRPF成形機の排ガスを吸引処理することが総合的に優れた取り組みである。

A施設内で採取した廃棄物とRPF中のPFAS濃度を用いて、施設におけるPFASフローと環境への排出量を試算し、一例を図2-17に示す。環境排出量について、施設に搬入されたPFAS量やRPFとして搬出されたPFAS量と比較すると、環境排出量は搬入量の概ね10%～20%程度と比較的低いと予想される。また、この低い排出量はRPF化によって撥水撥油剤中の側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来のPFASが排出されないことも本解析で裏付けられる。側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来のPFASを含めて評価すると、環境排出の割合は0.1-1.5%となる。側鎖構造由来PFASの排出がない点から、RPF製造施設は、環境排出抑制で大変優れおり、安全に資源化されていると判断される。一方で、UV曝露によって側鎖構造由来PFASが不純物由来PFASよりも桁違いに大気へ排出されることから、繊維類については、環境排出の点からは、日常利用による排出量の寄与が大きい可能性がある。RPFはエネルギー利用されるため、その燃焼過程においてPFASが分解されること、すなわち無害化も期待できる。施設内のRPF成形機排ガスや大気からの中性PFASの排出に対策すれば、RPFへの資源化は排出抑制と無害化まで達成できる有用な資源化法と考えられ、環境排出抑制に大きく貢献できる方法である。

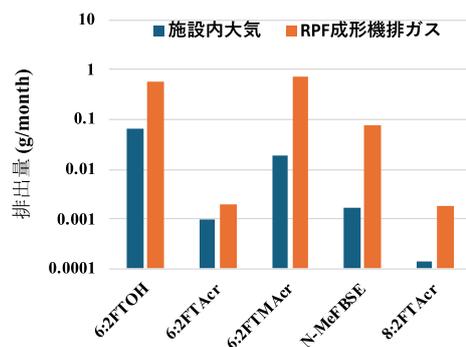


図2-15 A施設からの中性PFASの環境排出量 (一例)

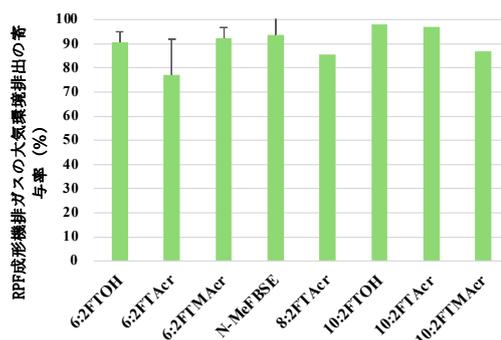
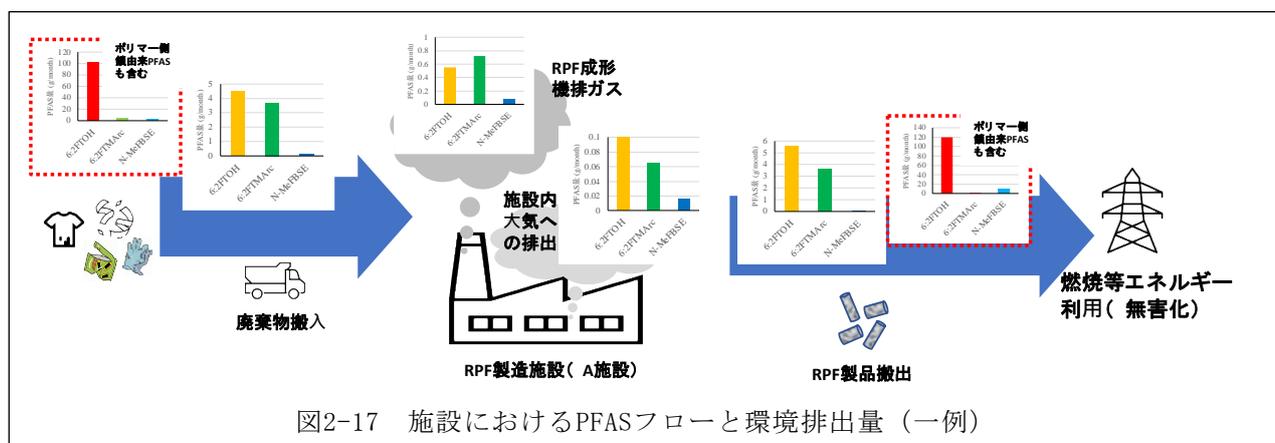


図2-16 A施設からの中性PFASの環境排出におけるRPF成形機排ガスの寄与率



以下に、撥水初油剤を含有する廃棄物のRPFへのリサイクルについて、環境排出抑制の観点から効果的な対策を提言する。

中性PFASの対策については、

- RPF成形機に排気フードで排ガスを吸引し、吸着等によりPFASの除去を実施すれば、環境への排出

を概ね90%以上抑制できる。またこれは作業者のPFAS曝露低減に大変効果的と予想される。

- さらに、施設内大気を吸引処理すればほぼ100%排出削減が可能となる。
- RPF成形機の成形温度は低い方が望ましく、170℃以下にしないとN-MeFBSEの排出が顕著になる可能性がある。側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造の分解を抑制して側鎖構造由来PFASを排出させないことが極めて重要である。

以上により、中性PFASはRPF化過程において、不純物由来PFASの10～20%程度の排出が予想されるが、その排出量を大幅に削減できる。なお、側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来PFASは不純物由来PFASと比べて桁違いに高く含有されるが、RPF化においては側鎖フッ素化ポリマーの側鎖構造由来PFASは排出されない。

撥水撥油剤中のマイナー成分であったイオン性PFASの対策については、

- イオン性PFASは主に粒子態として存在する。A施設ではすでに設置されているが、施設内大気吸引後にバグフィルタを設置することで、極めて高い除去率を達成できる。

最後に、施設からの環境排出量が環境濃度へ及ぼすインパクトについては試算できておらず、将来的には排出量を初期値として、環境動態モデルを使い、その環境中濃度と一般環境中のPFAS濃度を比較することにより、そのインパクトを評価し、管理方策を考える必要がある。また、環境排出量を計算できない施設も多々あり、RPF成形機等からのPFAS排出原単位を求めるとともに、施設の動態を4.3の分配係数を用いてモデル化して環境排出量を推定することで、より正確な環境濃度へのインパクトを評価することが可能となる。これらは今後の課題である。

引用文献

- 1) R. Wu, H. Lin, E. Yamazaki, S. Taniyasu, M. Söregård, L. Ahrens, P. K. S. Lam, H. Eun, N. Yamashita: *Chemosphere*, 280, 130607 (2021) Simultaneous analysis of neutral and ionic per- and polyfluoroalkyl substances in air.
- 2) F. Wania, L. Shen, Y. D. Lei, C. Teixeira, D. C. G. Muir: *Environmental science & technology*, 37, 1352-1359 (2003) Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere.
- 3) 渡辺真, 最新塗料講座(第Ⅷ講) 84, 4, 152-158 (2011).
- 4) Y. D. Lei, S. Baskaran, F. Wania: *J. Chem. Eng. Data*, 64 (11), 4793-4800 (2019) Measuring the octan-1-ol air partition coefficient of volatile organic chemicals with the variable phase ratio headspace technique.
- 5) A. Stenzel, S. Endo, K.-U. Goss: *J. Chromatogr. A*, 1220, 132-142 (2012) Measurements and predictions of hexadecane/air partition coefficients for 387 environmentally relevant compounds.
- 6) J. Hammer, S. Endo: *Environ. Sci. Technol.*, 56 (22), 15737-15745 (2022) Volatility and nonspecific van der Waals interaction properties of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Evaluation using hexadecane/air partition coefficients.
- 7) N. Carmosini, L. Lee: *Environ. Sci. Technol.*, 42 (17), 6559-6565 (2008) Partitioning of fluorotelomer alcohols to octanol and different sources of dissolved organic carbon.
- 8) S. Endo: *Environ. Sci. Technol.*, 57 (45), 17534-17541 (2023) Intermolecular interactions, solute descriptors, and partition properties of neutral per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS).
- 9) A. Lampic, J. M. Parnis: *Environ. Toxicol. Chem.*, 39 (4), 775-786 (2020) Property estimation of per- and polyfluoroalkyl substances: A comparative assessment of estimation methods.
- 10) K.-U. Goss, G. Bronner, T. Harner, M. Hertel, T. C. Schmidt: *Environ. Sci. Technol.*, 40, 3572-3577 (2006) The partition behavior of fluorotelomer alcohols and olefins.
- 11) S. Endo, J. Hammer, S. Matsuzawa: *Environ. Sci. Technol.*, 57 (22), 8406-8413 (2023). Experimental determination of air/water partition coefficients for 21 per- and polyfluoroalkyl substances reveals variable performance of property prediction models.
- 12) M. Zhang, K. Yamada, S. Bourguet, J. Guelfo, E.M. Suuberg: *J. Chem. Eng. Data*, 65, 2332-2342 (2020) Vapor Pressure of Nine Perfluoroalkyl Substances (PFASs) Determined Using the Knudsen Effusion Method.
- 13) J.F. Ayala-Cabrera, E. Moyano, F.J. Santos: *J. Chromatogr. A*, 1609, 460463 (2020) Gas

chromatography and liquid chromatography coupled to mass spectrometry for the determination of fluorotelomer olefins, fluorotelomer alcohols, perfluoroalkyl sulfonamides and sulfonamido-ethanols in water.

- 14) S. Endo, S. Matsuzawa: Environ. Sci. Technol., 58 (17), 7628-7635 (2024) Hydrophobic Sorption Properties of an Extended Series of Anionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances Characterized by C₁₈ Chromatographic Retention Measurement.
- 15) S. Endo, K.-U. Goss: Environ. Sci. Technol., 48 (21), 12477-12491 (2014) Applications of polyparameter linear free energy relationships in environmental chemistry.
- 16) S. T. J. Droge: Environ. Sci. Technol., 53 (2), 760-770 (2019) Membrane-water partition coefficients to aid risk assessment of perfluoroalkyl anions and alkyl sulfates.
- 17) S. T. Le, T. C. G. Kibbey, K. P. Weber, W. C. Glamore, D. M. O'Carroll: Sci. Total Environ., 764, 142882 (2021). A group-contribution model for predicting the physicochemical behavior of PFAS components for understanding environmental fate.
- 18) T. M. H. Nguyen, J. Braunig, K. Thompson, J. Thompson, S. Kabiri, D. A. Navarro, R. S. Kookana, C. Grimison, C. M. Barnes, C. P. Higgins, M. J. McLaughlin, J. F. Mueller: Environ. Sci. Technol., 54 (24), 15883-15892 (2020) Influences of chemical properties, soil properties, and solution pH on soil-water partitioning coefficients of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs).

5. サブテーマ2 研究目標の達成状況

「2. 研究目標」に記載の通り、サブテーマ2では5つの目標を掲げた。それぞれの達成状況を示す。

【目標A】「廃棄物処理・資源化施設における新規・次期フッ素化合物POP_sの物質動態と環境への排出実態を明らかにする。」

【達成状況】施設調査において廃棄物やRPF試料中の濃度、及びアクティブ法とパッシブ法による大気中濃度の分析を行い、物質動態、環境排出実態を明らかにした。さらに目標を超えて、熱分解GC/MS法による排出ポテンシャルの推定も行った。

【目標B】「サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物とリサイクル物を対象に溶出・放散試験を行い、経年や処理による影響も加味して溶出・放散挙動を明らかにする。」

【達成状況】撥水剤を含む試料からの溶出・放散試験を実施し、PFASの水への溶出は比較的少ないことや、中性PFASの大気への放散の挙動を明らかにした。また紫外線劣化により撥水剤側鎖PFASの放散が劇的に増加することを発見した。

【目標C】「新規・次期フッ素化合物POP_sの溶出・放散に係る物性値を測定・推算し、物性データを整備」

【達成状況】新規・次期フッ素化合物POP_sを含む多くのフッ素化合物の物性値について新規実測値を提供するとともに、推算モデルの校正・検証を行いデータ欠損物質についても物性の推算を可能とした。トップジャーナルに4報の原著論文を掲載するなどこれまで知見の乏しかったフッ素化合物全般の物性解明に関して突出した成果を上げた。

【目標D】「溶出・放散メカニズムの解析を通して、処理・資源化過程の発生源を特定する。」

【達成状況】紙類、繊維類などがPFASを多く含有し、溶出の程度が少ないこと、放散が紫外線や温度の影響を大きく受けることを明らかにした。また側鎖PFASの脱離・放散が重要な排出メカニズムであることを示し、さらに再資源化の際はRPF成形機が大きな発生源であることを明らかにした。

【目標E】「排出削減対策を反映した際の施設における廃棄物由来環境排出量を推定する。」

【達成状況】排ガスが主要な排出源であることから資源化施設からの排出削減においては排ガスの処理が有効であることを提案し、対策が導入された場合の排出の削減量を推定した。

以上のように「研究目標」に記載の全項目について目標を達成するとともに、特に上記目標Aと目標Cでは初期の設定以上の大きな成果をあげることができた。したがってサブテーマ2全体では「目標を大きく上回る成果をあげた」と評価した。

II-3 サブテーマ3 「新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究」

[サブテーマ3 要旨]

サブテーマ3では、新規・次期フッ素化合物POPsに関して有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握を目的に研究を行った。純物質ベースで焼却試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、分解条件を最適化するとともに副生成物の検討を進めること、サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物を対象に焼却試験を行い、最適化した分解条件の適用性を評価するとともに副生成物の実態解明を試みることを、現行のPOPs分解技術による分解（除去）率と副生成物を把握することを研究目標とした。

新規・次期フッ素化合物POPsとしてPFHxS、長鎖PFCAs（PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTeDA、PF0cDA）、GenXを用いた。一部の塩類も検討対象とし、PFOAのNH₄塩およびPFHxSのK塩を用いた。比較のため、すでに規制対象となっているPFOSおよびPFOSのK塩も検討した。焼却試料として実際の製品であるPFOS含有型と6:2 FTAB含有型の2種の泡消火薬剤を用いた。ラボスケール制御炉を用いて焼却試験を行った。焼却試験は温度400℃～1000℃条件で実施し、滞留時間2秒、純空気雰囲気とした。同一条件で各2回以上の焼却試験を行い、分解挙動の再現性を確認した。

基本条件（850℃、滞留時間2秒）で行った焼却試験の結果、全ての純物質試薬で分解率99.999%超を確認できた。また実際の製品であるPFOS含有型と6:2 FTAB含有型の泡消火薬剤2種でも、PFOA成分以外で分解率99.999%超を達成した。焼却後の媒体別分配挙動に関して、カルボキシ基をもつPFOAやPF0cDAは、固形状や溶液状に関わらず排ガスへ移行する傾向や、スルホ基をもつPFHxSやPFOSは固体成分の割合が高いことが分かった。PFOAとPF0cDA由来の副生成物は共通して850℃より低温になるにつれ副生成物が増大したが、短鎖の副生成物のみ450℃から700℃にかけて生成量が増加した。PF0cDAの副生成として現在規制対象のPFOAや有害性が懸念されているGenXが定量された。

基本条件における十分な分解を幅広い純試薬で明らかにするとともに、同一条件において実製品中のPFASへ適用可能であることを示した。焼却後のPFASの媒体別分配挙動を詳細に把握し、カルボキシ基やスルホ基といった官能基による特性を明らかにした。副生成物については、低温域まで拡張した試験により副生成物の種類のみならず、副生成物の温度依存的な増減傾向に関するデータを取得することに成功した。現行のPOPs分解技術としてPFOSやPFOAに対する焼却分解が行われているが、サブテーマ3で得られた結果から新規・次期フッ素化合物POPsに対しても同様の分解効果を期待でき、かつ、副生成物の発生量を抑制する温度の目安を判断する参照データとして活用できる。当初計画していた物質数より多い試薬、低温域まで拡張した副生成物に関する知見など、目標を上回る成果達成状況であると考えられる。

1. サブテーマ3 研究開発目的

サブテーマ3では、新規・次期フッ素化合物POPsに関して有害廃棄物焼却法による分解挙動の把握を目的に研究を行う。純物質、含有製品・廃棄物を対象に有害廃棄物焼却法による分解試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、新規・次期フッ素化合物POPsの分解条件の最適化と適用性評価を進めるとともに、新規・次期フッ素化合物POPsの副生メカニズムに関する検討を行う。現行のPOPs分解技術による分解除去率と副生物について把握する。終局的には、今後の新規・次期フッ素化合物POPsの適正管理のための基礎的知見として取りまとめる。

2. サブテーマ3 研究目標

サブテーマ3	新規・次期フッ素化合物POPsの分解処理技術に関する研究
サブテーマ3 実施機関	龍谷大学
サブテーマ3 目標	純物質ベースで焼却試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、分解条件を最適化するとともに、副生成物の検討を進める。さらに、サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物を対象に焼却試験を行い、最適化した分解条件の適用性を評価するとともに、副生成物の実態解明を試みる。現行のPOPs分解技術による分解（除去）率と副生成物を把握する。

3. サブテーマ3 研究開発内容

3-1. 試料

新規・次期フッ素化合物POPsとしてPFHxS、長鎖PFCAs（PFOA、PFNA、PFDA、PFUnDA、PFDoDA、PFTeDA、PF0cDA）、GenXを用いた。また、これら一部の塩類も検討対象とし、PFOAのNH₄塩およびPFHxSのK塩を用いた。比較のため、すでに規制対象となっているPFOSおよびPFOSのK塩（SIGMA-ALDRICH製、純度>98.0%）

についても検討した。これらの化合物の詳細を表3-1に示す。PFHxSは大気中の水分と反応し、すぐに液化してしまったためPFOSに近い水溶液を調整し実験に使用した。水溶液中の正確な量を把握するため、本テーマサブ①の協力の下、機器分析により定量した。その結果、PFOS水溶液ではPFOSは41.2%、PFHxS水溶液ではPFHxSは37.1%であることが分かった。そのため、分解率を算出する際には機器分析による定量値を初期量として用いることとした。

表3-1 焼却試験に用いた試薬の詳細

製品名	略称	表示純度	機器分析純度	メーカー
Perfluorooctanoic acid	PFOA (C ₈)	98.0+%	100%	SIGMA-ALDRICH Co. LLC
Heptadecafluorononanoic acid	PFNA (C ₉)	98%	98%	Fluorochem Ltd.
Nonadecafluorodecanoic acid	PFDA (C ₁₀)	98.0+%	100%	富士フイルム和光純薬株式会社
Perfluoroundecanoic acid	PFUnDA (C ₁₁)	95%	95%	SIGMA-ALDRICH Co. LLC
Perfluorododecanoic acid	PFDoDA (C ₁₂)	96%	96%	Thermo Fisher Scientific Inc.
Heptacosfluorotetradecanoic acid	PFTeDA (C ₁₄)	96.0+%	100%	富士フイルム和光純薬株式会社
Perfluorooctadecanoic acid	PFOcDA (C ₁₈)	不明	95%	Apollo Scientific Ltd
Ammonium perfluoro(2-methyl-3-oxahezanoate)	GenX	95%		SynQuest Labs, Inc.
Perfluorohexane sulfonic acid	PFHxS (C ₆)	95%		SynQuest Labs, Inc.
Perfluorooctanesulfonic acid (aq)	PFOS (C ₈)	40%	41.2%	SIGMA-ALDRICH Co. LLC
Pentadecafluorooctanoic acid ammonium salt	PFOA NH ₄ 塩	98.0%		SIGMA-ALDRICH Co. LLC
Heptadecafluorooctanesulfonic acid potassium salt	PFHxS K塩	98.0%		SIGMA-ALDRICH Co. LLC
Tridecafluorohexane-a-sulfonic acid potassium salt	PFOS K塩	98.0%		SIGMA-ALDRICH Co. LLC

焼却試料として実際の製品であるPFOS含有型と6:2 FTAB含有型の2種の泡消火薬剤を用い、これら組成を表3-2に示した。PFOS含有型泡消火薬剤単体での焼却試験では、PFAS濃度が極めて低く定量的な評価が困難であったため、PFHxS、PFOS、PFOA純試薬を適量添加した。機器分析の結果、PFHxS、PFOS、PFOAの濃度はそれぞれ2.835%、2.234%、2.234%であり、この溶液を焼却試料とした。本研究ではPFOAの用途として主要な泡消火薬剤を模擬した試料 (PFOA-model) を調整し実験に供した。PFOA-modelは水70%、エチレングリコール25%を基本として、そこにPFOAを混合したものであり、機器分析によりPFOA濃度は1.2% (変動係数16%、 $n=6$) であった。

表3-2 泡消火薬剤の組成

PFAS含有型				6:2 FTAB含有型	
含有物	mg/kg	含有物	mg/kg	含有物	mg/kg
PFBS	170	GenX	0.68	PFBA	0.91
PFHxS	760	PFMOPA	0.13	PFPeA	0.13
PFHpS	140	PFMOBA	0.083	PFHxA	2.5
PFOS	9200	FBSA	5.5	4:2FTSA	0.63
PFDS	2	FHxSA	21	6:2FTSA	280
PFBA	28	FOSA	1.9	N-CMAmP-6:2FOSA	26000
PFPeA	27	N-MeFBSA	0.32		
PFHxA	100	N-MeFOSA	0.38		
PFHpA	31	N-MeFBSE	0.91		
PFOA	140	N-MeFOSE	3.7		
PFDA	0.058	N-EtFOSE	1.5		
PFUnDA	0.025	N-AP-FHxSA	150		
PFEESA	0.72	N-TAmP-FHxSA	260		

3-2. 実験方法

図3-1に示すラボスケール制御炉を用いて焼却試験を行った。同炉は上流側が一次燃焼部、下流側が二次燃焼部と分かれており、加熱温度・ガス流量を制御できる構造となっている。フッ素系の化学物質を精密に焼却分解した研究事例¹⁾が乏しかったため、研究グループ内で議論を深め、有機溶媒および水のどちらにも一定程度溶解する物性を考慮して可能な限り詳細なサンプリング箇所を設ける構成とした。炉下流側には、ガラスフィルター、吸着剤、2本のトルエントラップ、2本のNaOHトラップを接続し、排ガスを捕集した。ガラスフィルターにガラス繊維濾紙 (055120N-SPGFC、アズワン製)、吸着材にポリウ

レタンフォーム (PUF、22 mm O.D. × 76 mm、Restek製) およびXAD樹脂 (XAD-2、メルク製) を使用した。トルエントラップは120 mL ずつ、NaOHトラップは50 mL ずつ使用し、NaOHは0.1 mol/Lに調整した。焼却試験は温度400℃～1000℃条件で実施し、滞留時間2秒、純空気雰囲気とした。同一温度で各2回以上の焼却試験を行い、分解挙動の再現性を確認した。ガス流量は滞留時間が2秒となるよう式3-1に基づいて設定した。

$$R = 1000V \div F \times 60 \times 298 / (273 + T) \cdots (式3-1)$$

R: 滞留時間 (s)、F: ガス流量 (L/min)、T: 炉内温度 (℃)、V: 炉心管内容積 (m³)

特殊な溝加工をした石英ボートに10ヶ所ある円筒形の溝に、約10 mg (溶液の場合、同量となる容量) ずつ試料を入れた。1 cm/30sec (2.5秒に0.083 mm) の速度で炉内石英管に石英ボートを投入した (図3-1)。これは一般的な廃棄物処理施設での試料負荷量 (5-10 kg/h/m³) に基づいて設定した。

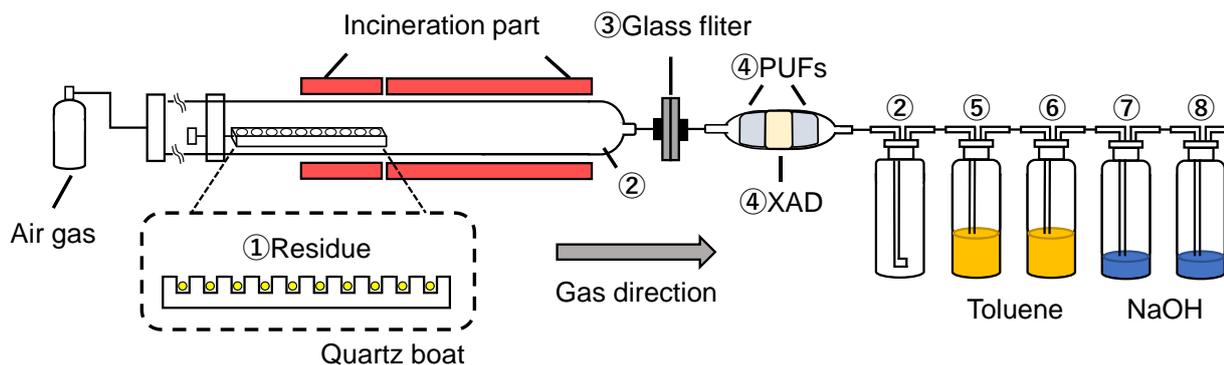


図3-1 ラボスケール制御炉の概略図

焼却後に試料ボート、炉心管内壁・各媒体接続ガラス管内壁 (付着物と称す)、ガラスフィルター、吸着剤 (PUF×2とXADを合一したもの)、トルエン前段・後段、NaOH前段・後段の計8種類に分けて試料を採取した。炉心管内壁は加熱部を含めた下流側を指す。トルエン試料、NaOH試料、固体試料の別に適宜内標準添加、抽出、濃縮操作を経て固相抽出カートリッジ (Waters社製Oasis WAX Cartridge) に吸着させた。その後、溶出操作によるフラクション分け、窒素濃縮を経てLC/MSによる機器分析に供した。一例として、本前処理による実試料のPFOA内標準の回収率は49～102%と良好な結果を示した。

焼却による分解率 (DE) は式3-2、残留率は式3-3により求めた。

$$DE [\%] = (A_i - A_{s+1+g}) / A_i \times 100 \cdots (式3-2)$$

$$RE [\%] = A_{s+1+g} / A_i \times 100 \cdots (式3-3)$$

A_i: 初期量 (g)、A_{s+1+g}: 焼却後の固相・液相・気相中の試料量 (g)

焼却時に発生する副生成物の有害性を踏まえ、焼却後に定量されたPFASの総量を評価する必要がある。ここでPFAS定量率 (QE) として式3-4により求めた。

$$QE [\%] = T_{s+1+g} / A_i \times 100 \cdots (式3-4)$$

T_{s+1+g}: 焼却後の固相・液相・気相中のPFAS総量 (g)

バッフル試験に用いバッフルの模式図及び設置場所を図3-2に示した。本試験では半月形、円形の2種類のバッフルを使用した。ともに炉心管の断面積が半分になるように設計され、バッフルの設置位置は試料ボートが完全に挿入されている位置から下流部側に4 cm離れた位置とした。流体解析はCATCFDzeroを使用した。バッフルの設置により後方に乱流が生じることによって、焼却試薬の滞留時間を増加することによって分解率向上を目指す。

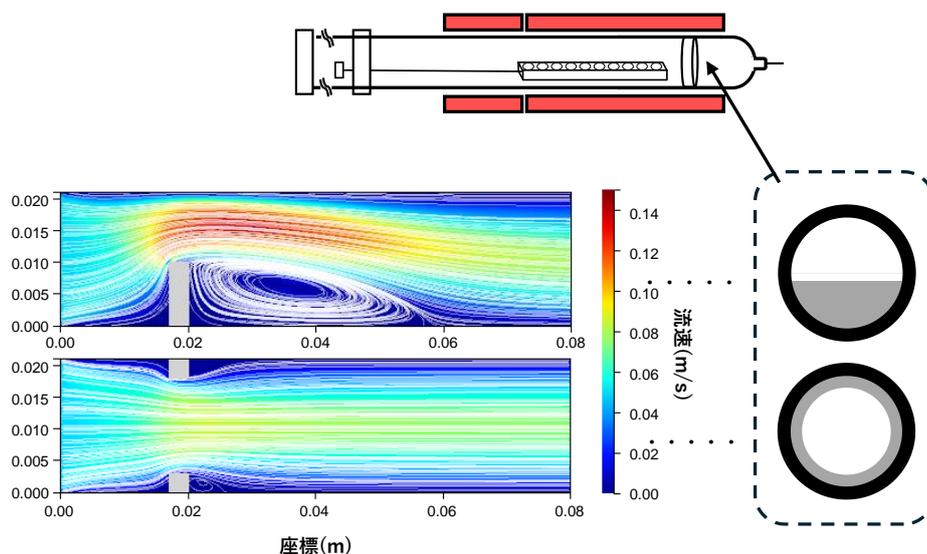


図3-2 バッフル形状と流体解析結果

4. サブテーマ3 結果及び考察

4-1. 分解率

各試薬焼却後の残留率を図3-3に示す。丸いプロットは分解対象物質の残留率を意味し、0.001%の残留率を下回っていた場合、分解率として99.999%を超えていることと同じ意味を示す。分解率99.999%は有害廃棄物の国境を越える移動およびその処分の規制に関するバーゼル条約のPOPs廃棄物の定性処理方法にて定められた値である。点線の丸いプロットは各媒体の定量下限値を使用したことを示し、本来の残留率はプロットした値よりも小さくなることを意味する。赤十字のプロットはPFAS定量率を示す。

PFOA純物質について、450℃、700℃、850℃、950℃、1000℃の焼却試験におけるPFOA残留率とPFAS定量率を図3-3(a)に示す。横軸を温度(℃)、縦軸を残留率(%)とした。PFOA純物質による850℃、950℃、1000℃焼却試験後のPFOA残留率は温度によらず0.001%以下であり、99.999%以上の分解率が確認された。PFOA及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項²⁾では、PFOA含有廃棄物は1000℃以上(1100℃以上を推奨)の分解処理が定められているところ、PFOA純物質の場合は850℃焼却でも十分に分解処理できる可能性が示された。他方で、450℃及び700℃焼却試験後のPFOA残留率はそれぞれ0.1%及び0.001%以上であり、低温域(450℃、700℃)での焼却試験におけるPFOA分解率は高温域(850℃、950℃、1000℃)よりも1~3桁程度低かった。また、低温域での焼却試験におけるPFAS定量率は、高温域(850℃、950℃、1000℃)よりも3桁以上高かった。700℃焼却試験後のPFOA残留率とPFAS定量率との間に2桁程度の大きな差が認められ、副生成物が多量に定量されたことを示している。700℃焼却試験で多量の副生成物が検出されたことから、PFOA含有廃棄物の分解処理においては炉内の温度分布を可能な限り均一にして850℃以上の温度を維持することが重要と考えられる。

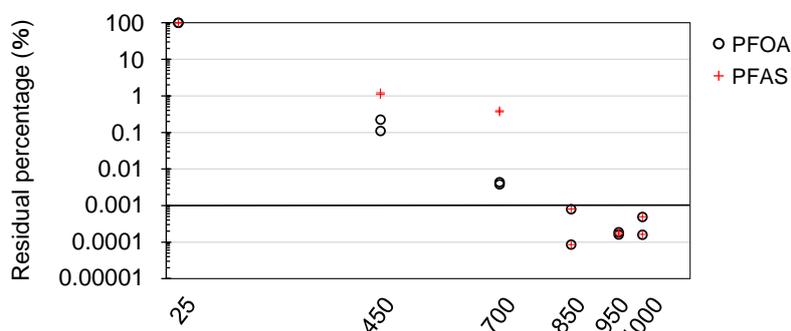


図3-3(a) PFOAの温度別残留率

PFHxS純物質について、850℃、950℃、1000℃の焼却試験におけるPFHxS残留率、及びPFOS純物質による焼却試験(850℃)後のPFOS残留率を図3-3(b)に示す。PFOS純物質による850℃焼却試験においてトルエンの逆流といった通常とは異なった現象が起き、PFOS残存率が0.001%を上回る結果が得られたことから、この値を外れ値とすると、PFHxSとPFOSの残留率は0.001%以下であり、99.999%以上の分解率が確認された。PFHxS純物質による高温域(850℃、950℃、1000℃)の焼却試験後のPFAS定量率は、

温度によらず、0.001%以下であった。スルホ基を有する PFHxS 及び PFOS は、カルボキシ基を有する PFOA よりも焼却による分解率が高い傾向がみられた。

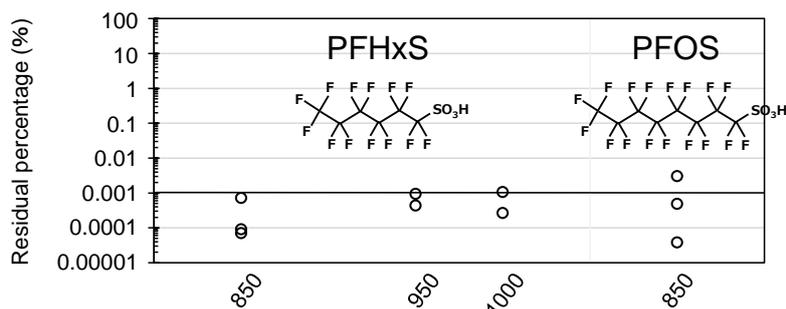


図3-3(b) PFHxS、PFOSの温度別残留率

長鎖 PFCAs と GenX の純物質について、850°Cの焼却試験における長鎖 PFCAs と GenX の残留率を図 3-3(c)に示す。長鎖 PFCAs の純物質は全ての条件下で 99.999%以上の分解率が確認された。特に炭素数 10 以上の PFCAs に関しては PFOA (C₈)、PFNA (C₉) の残留率と比較し約一桁低い結果となった。ここで 1000°C ~1250°Cの焼却では PFCs (C_xF_y)の分解率が CF₄ < C₂F₆ < C₃F₈ < n-C₄F₁₀ < n-C₅F₁₂のように炭素数の多い順に高くなることが報告されている³⁾。今回の 850°Cの焼却時でも同様に、炭素数の違いにより熱安定性が異なり、長鎖ほど焼却による分解率が高まったと推測できる。GenX の純物質については一部の結果を除き 99.999%以上の分解率が確認された。99.999%以下の分解率が確認された焼却試験では、実験操作の誤りにより、滞留時間が本来の 2 秒より短くなったことが原因として挙げられる。この時の滞留時間は 1.8 秒であることから、このわずかな差で分解率が大きく変動することが示された。

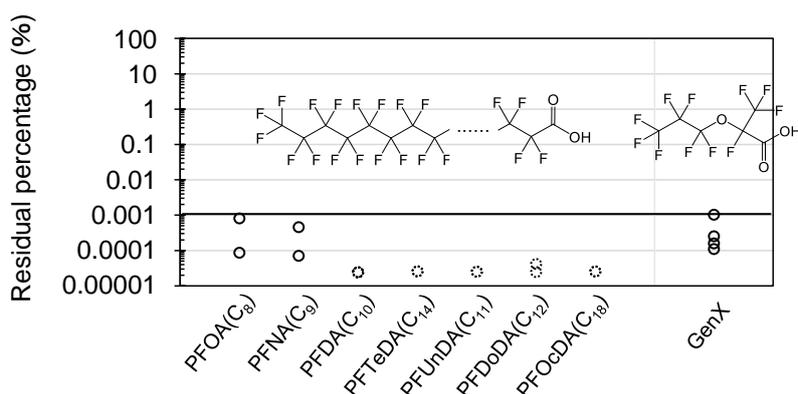


図3-3(c) 850°C焼却による長鎖PFCAsの残留率

PF0cDA の純物質について、450°C、700°C、850°Cの焼却試験における PF0cDA の残留率を図 3-3(d)に示す。850°Cの焼却試験では 99.999%以上の分解率が確認された。450°C、700°Cの低温域の焼却試験では分解率が約 2~3 桁低下し、PFAS 定量率が約 2 桁増加した。このことから 700°Cから 850°Cの間で、分解挙動が大きく異なることがわかる。長鎖 PFCAs について分解処理を行う際は、PFOA と同様に、850°C以上の焼却温度を十分に確保する必要がある。700°Cの焼却試験における PF0cDA の分解率は、PFOA よりもわずかに低い傾向であった。また、450°Cの焼却試験における PF0cDA の分解率は、PFOA と同程度であった。

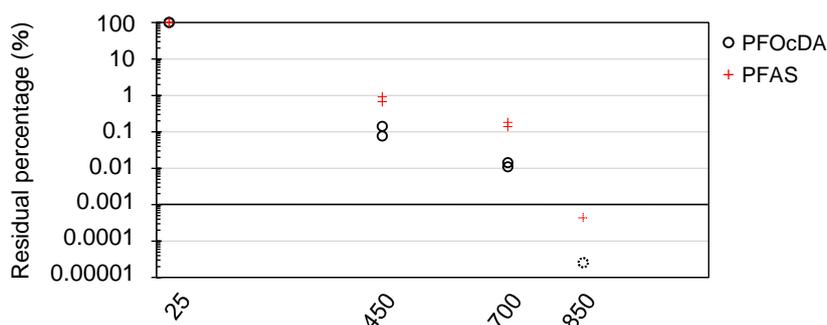


図3-3(d) PF0cDAの温度別残留率

GenXの純物質について、400℃～950℃で焼却した際の残留率を図3-3(e)に示す。850℃以上の焼却では、分解率はおおむね良好であり、一部を除き99.999%以上の分解率が確認された。なお、分解率が99.999%以下の950℃の焼却試験では、850℃の焼却試験と同様に人為的操作の誤りにより、滞留時間が本来よりも短くなったことが原因として挙げられる。700℃以下の低温域の焼却試験による分解率は、850℃の分解率よりも約1桁低かった。また、450℃の焼却試験におけるGenXの分解率は、PFOAやPF0cDAの分解率よりも高かった。GenXについては、それ以外のPFCAsと比べて熱分解されやすいことが報告されている⁴⁾。そのため、450℃の焼却試験ではそのような熱分解挙動であったと推察される。なお、GenXの純物質による焼却試験では、トルエン吸収液の化学分析における内標準物質の回収率が0～40%程度であった。そのため、上記のデータは全て参考程度として扱う。

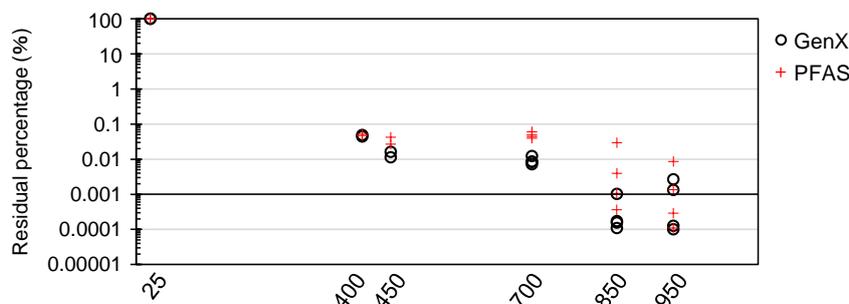


図3-3(e) GenXの温度別残留率

PFOAの純物質、PFOA NH₄塩、模擬泡消火薬剤に含まれるPFOA、泡消火薬剤の実製品に含まれるPFOAについて、850℃の焼却試験におけるPFOAの残留率を図3-3(f)に示す。PFOA NH₄塩と泡消火薬剤の実製品中のPFOAについては、99.999%以上の分解率が確認されたが、模擬泡消火薬剤中のPFOAについては、分解されにくい傾向が見られ、かつ、図3-3(g)から焼却温度の違いによる明確な影響はみられなかった。また、泡消火薬剤の実製品に含まれるPFOAについても、純物質と比較すると分解率が低い傾向にあり、99.999%以下の分解率が確認された。この原因として溶液である泡消火薬剤の低い低位発熱量によって焼却による分解効率が阻害された可能性が考えられる。以上のことから、泡消火薬剤などの実製品に含まれるPFOAについて分解処理を行う際は、850℃以上の焼却温度を十分に確保する必要がある。

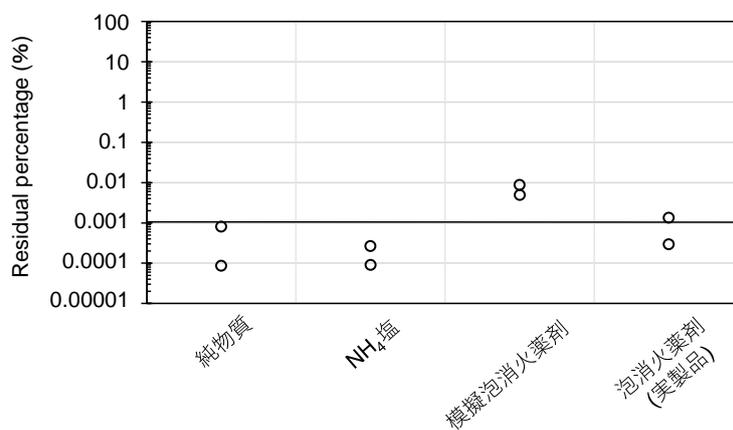


図3-3(f) 850℃焼却によるPFOAの残留率

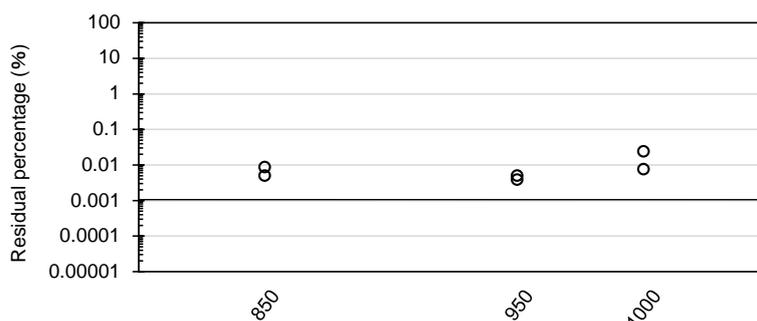


図3-3(g) 模擬泡消火薬剤に含まれるPFOAの温度別残留率

PFHxS の純物質、PFHxS K 塩、泡消火薬剤に含まれる PFHxS について、850℃の焼却試験における PFHxS の残留率を図 3-3(h)に示す。これらすべての試験において 99.999%以上の分解率が確認された。また、PFOS の純物質、PFOS K 塩、泡消火薬剤中 PFOS について、850℃の焼却試験における残留率を図 3-3(i)に示す。PFOS についても、塩と泡消火薬剤のすべての試験において 99.999%以上の分解率が確認され、特に塩は純物質よりも分解率が高い傾向にあった。以上のことから、PFHxS と PFOS については、純物質のみならず、塩や様々な夾雑物質を含む泡消火薬剤などの実製品であっても 850℃の焼却処分で問題なく分解可能であることが示された。

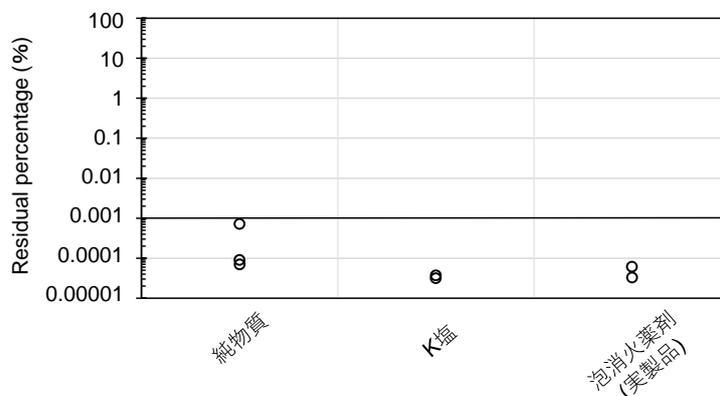


図 3-3(h) 850℃の焼却による PFHxS の残留率

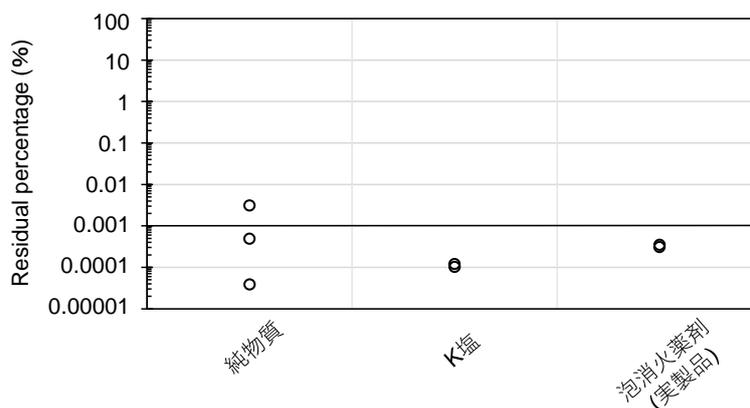


図 3-3(i) 850℃の焼却による PFOS の残留率

以上、PFOA、PFHxS、PFOS、長鎖 PFCAs、GenX について焼却試験を実施してきたが、それらに加えて 6:2 FTAB を含有する泡消火薬剤についても 850℃の焼却試験を行った。その結果、6:2 FTAB についても 850℃の焼却で 99.999%以上の分解率が確認された。よって泡消火薬剤中の 6:2 FTAB は、850℃の焼却で十分に分解可能であると考えられる。

850℃のバップル焼却試験による PFOA 純物質の残留率から、バップルは円型と半月型を使用しており、どちらのバップルを使用した場合でも、バップルを設置しない場合と比べて1桁以上分解率が向上した。これはバップルを設置したことで乱流が起り、焼却炉内の滞留時間が増加したためと考えられる。しかし、模擬泡消火薬剤の850℃のバップル焼却試験において、残留率はバップルなしの焼却試験と同様の値を示し、また、PFAS含有型泡消火薬剤の850℃のバップル試験でも、バップルを設置したことによる分解率の上昇は確認できなかった。これらの原因の模索は今後の検討課題とする。

以上より、長鎖 PFCAs、GenX、PFHxS、PFOS の純物質は 850℃で十分に分解可能であることが示された。また塩類については、同温条件下の純物質と比較し分解率が高かったことから、焼却時に塩の形成を考慮する必要が低いといえる。泡消火薬剤中の PFHxS と PFOS では 850℃の焼却処分で分解可能であることが示されたが、PFOA は 850℃の温度条件では十分に分解されない可能性がある。さらに PFOA は 850℃からわずかに温度が下がるだけで有害な副生成物の発生が増大するリスクがあるため、850℃を超える高温での焼却処分が望ましい。700℃以下の温度域では PFOA、PF0cDA、GenX の分解率が桁違いに減少し、後述する副生成物の生成が促進されるため、焼却処分の際には炉内の温度管理が重要である。

4-2. 媒体別分配挙動

各条件での焼却後、各媒体に分布した割合を図3-4に示す(各媒体の通し番号は図3-1を参照)。まず、

PFOA、PFOA NH₄塩、PF0cDAの媒体別分配挙動を図3-4(a)に示す。青色部は排ガス成分を示し、黒色部は固形成分を表しており、PFOA、PFOA NH₄塩、PF0cDAは主に排ガス成分としてガラスフィルター以降へ分配する傾向がみられた。また、PFOAは焼却温度が上昇するにつれ、NaOHの割合が増加した。これは実際の焼却施設の高温分解処理であっても、PFOAが様々な捕集媒体を通り抜け環境中に排出される可能性を示しているため、焼却後の処理工程も厳格に定める必要があるといえる。対して、450℃や700℃の低温域ではガラスフィルターや吸着剤の占める割合が多かった。こ要因として、分解されずに気相に移行したPFOAが非常に多くなることで粒子を形成し、ガラスフィルターで捕集されやすくなったためと考えられる。特にPF0cDAの450℃、700℃の焼却試験ではガラスフィルターでの捕集割合が8割以上を占めているため、気相から粒子を形成する傾向が強いことがわかる。PF0cDAの850℃の焼却条件では、全媒体で定量下限値未満であったため、評価不能であった。

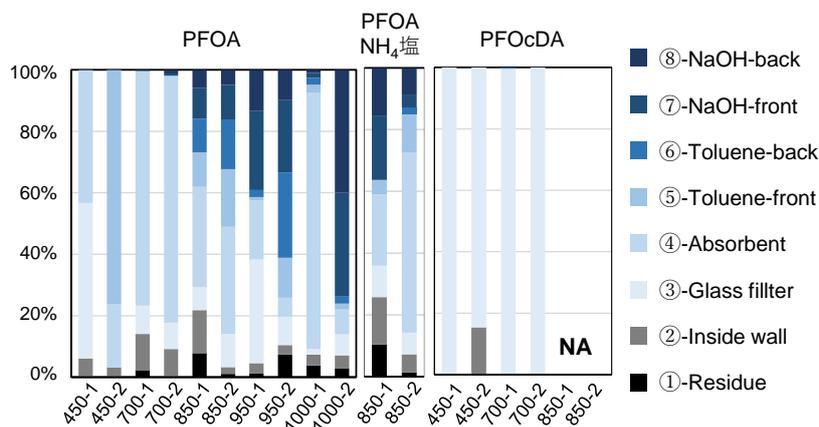


図3-4(a) PFOA、PFOA NH₄塩、PF0cDAの媒体別分配挙動

PFHxS、PFHxS K塩、PFOS、PFOS K塩の媒体別分配挙動を図3-4(b)に示す。これら全体として、粒子が付着した固形成分としての割合が高い傾向であった。PFCAは排ガス成分の割合が多かったが、このPFSAはこの傾向とは違う性質を示した。この違いは、常温下においてPFOSの蒸気圧はPFOAよりも3桁ほど低いことが報告されており、高温下においても同様に蒸気圧に差が生じたことが要因として挙げられる⁵⁾。ここで、PFHxS、PFOSの850℃焼却時は固形成分への分配傾向が弱い、それぞれの塩は850℃でも固形成分への分配傾向が強かった。PFHxSとPFOSの純物質は溶液状であり、塩は固体のため、溶液状と固形状によっても分解挙動が異なる可能性がある。

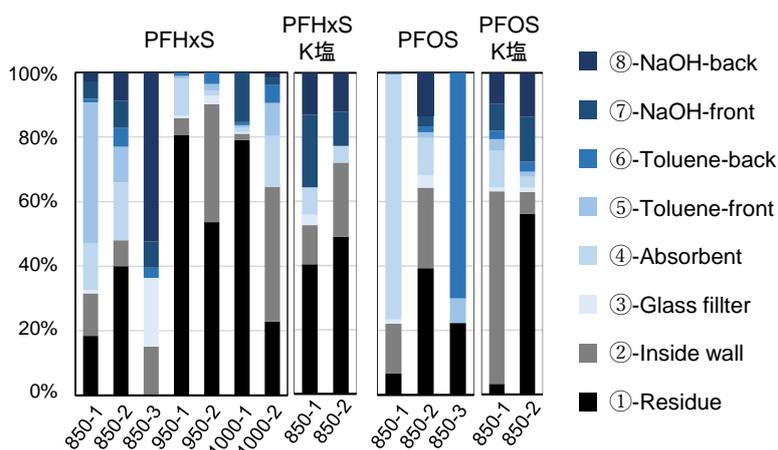


図3-4(b) PFHxS純物質、PFOS純物質の媒体別分配挙動

模擬泡消火薬剤、PFAS含有型泡消火薬剤の媒体別分配挙動を図3-4(c)に示す。これらPFOA類は排ガス成分の割合が高く、PFOA純物質と似た挙動を示したことから、溶液中か否かに依らず、焼却後の残留PFOAは排ガス成分に占める割合が大きいといえる。有機フッ素化合物の中でもカルボン酸を有するPFOAは蒸気圧が高いという報告から、PFOAの気化しやすい性質によって固体であっても後段の排ガスへと移行した可能性がある。PFAS含有型泡消火薬剤内のPFHxS、PFOSは純物質の850℃焼却時と似た挙動を示した。泡消火薬剤も溶液状であるため、固形成分への分配傾向が弱い結果になったと考えられる。

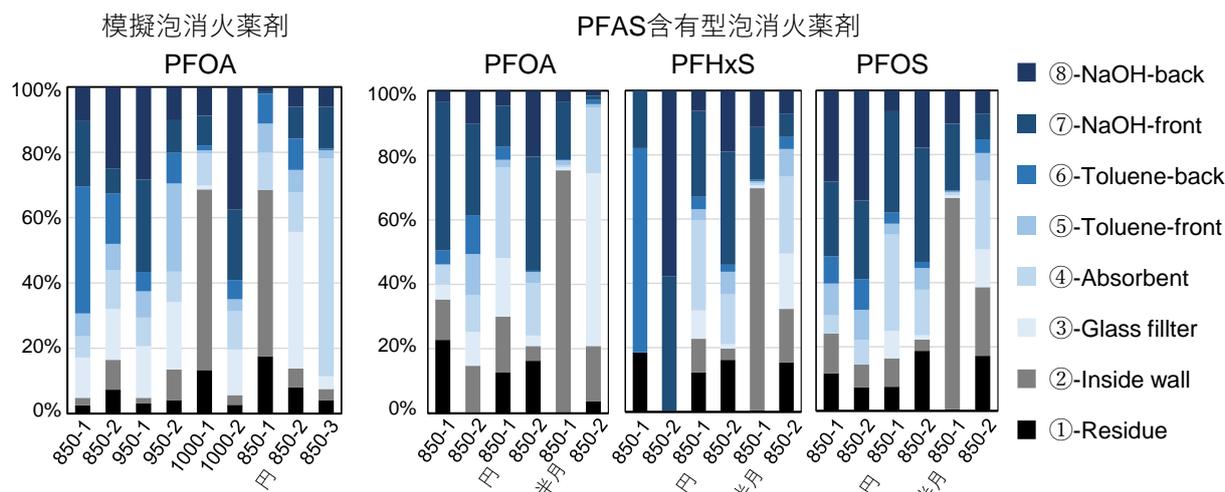


図3-4(c) 模擬泡消火薬剤、PFAS含有型泡消火薬剤の媒体別分配挙動

GenXの媒体別分配挙動を図3-4(d)に示す。GenXはPFOAと同様に官能基にカルボキシ基を有しており、400℃～700℃の低温域では排ガスへ移行する割合が高かった。しかし、850℃以上では同じ温度条件下であっても、固体成分への分配傾向が高い結果と排ガス成分への分配傾向が高い結果があり、再現性が得られなかった。しかし、固体成分の割合の多い850℃-1,2と950℃-1,2は前述したとおり本来より滞留時間が短い条件となっている。そのため、これら条件を除いた結果では、排ガス成分の割合が多くなりPFCAsと類似した傾向をもつ。GenXの官能基にカルボキシ基をもつ化合物であるため、排ガスへの移行のしやすさはカルボキシ基特有の性質であることがわかる。

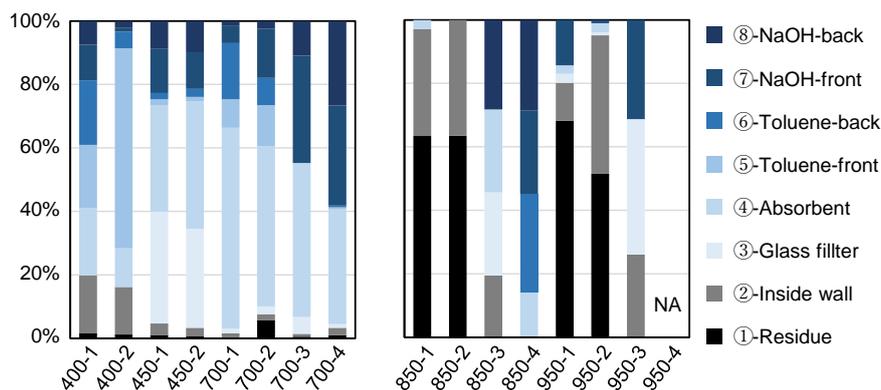


図3-4(d) GenXの媒体別分配挙動

以上の結果から、カルボキシ基をもつPFOAやPF0cDAは、固形状や溶液状に関わらず排ガスへ移行する傾向にあった。特にPFOAでは、高温になるほど捕集媒体後方のNaOHまで抜ける割合が高くなった。GenXも同様にカルボキシ基を持ち排ガスへ移行しやすいため、ガス滞留時間がわずかに減少するだけで、分解率が大きく低下したと考えられる。よってこれらPFCAsやGenXなどのカルボキシ基をもつ化合物を実際に焼却処分する際は、滞留時間2秒以上の条件や排ガスの処理工程を厳重に管理する必要があるといえる。スルホ基をもつPFHxSやPFOSは固体成分の割合が高いが、溶液状かつ850℃焼却の条件下では固体成分への分配割合が低下し、排ガスへの移行割合が増加した。そのためPFSAsの溶液廃棄物を実際に焼却処分する際には、カルボキシ基系化合物と同様に温度と滞留時間の管理が特に必要であるといえる。

4-3. 副生成物

PFHxSの850℃～1000℃焼却時、スルホ基がカルボキシ基に置換したPFHxAが定量された。またPFOSの850℃焼却時でも同じくカルボキシ基に置換したPFOAが定量された。近年の研究では、熱による分解は一般的に最も安定性の低い官能基から始まることが示され、PFHxSとPFOSの場合は末端についているスルホ基から分解されると考えられている⁶⁾。また光化学分解ではPFOSからPFOAの具体的な反応経路が示されている。よって、PFSAsの焼却分解でも副生成物としてPFOAなどの有害物が発生する可能性が十分にあることから、実際の処理工程でも対象物質以外の有害物質の発生により注意する必要がある。

PFOA由来の副生成物量を図3-5(a)に示す。縦軸に定量された副生成物の総量(ng)をとり、横軸に温度

条件を示している。700℃以下になると副生成物量は激増することから、焼却処理では分解率や副生成物の観点から850℃以上を確実に維持する必要がある。副生成物はPFOAから炭素数が減少したPFHpA (C₇)、PFHxA (C₆)、PFPeA (C₅)、PFBA (C₄)やエーテル結合を持ったPFMOBA、PFMOPA (図3-7) がみられ、近年問題になりつつある短鎖のPFASが多量に定量される結果となった。また、わずかに炭素数が増加したPFNA (C₉)、PFDA (C₁₀)、PFUnDA (C₁₁) が定量された。炭素数の増加やエーテル化合物が定量されたことから、焼却は分解だけでなく再結合を引き起こすことが示唆された。副生成物量は450℃と700℃ともに、PFHpA (C₇) < PFHxA (C₆)、PFPeA (C₅) < PFBA (C₄) となり単調減少ではないことから、炭素が2つずつ切断される分解経路が予想される。また、PFOA由来の副生成率を図3-5(b)に示す。縦軸は副生成率であり、焼却前のPFOA重量を100%としている。おおよその副生成物は低温になるにつれ生成率が増加したが、PFPeA (C₅)、PFBA (C₄)、PFMOBA、PFMOPAは450℃から700℃にかけて生成率が増加した。このことから特定の化合物に着目すると、温度域によっては加熱することで、かえって生成量が増加する可能性がある。特に短鎖の化合物はこの傾向が強い。

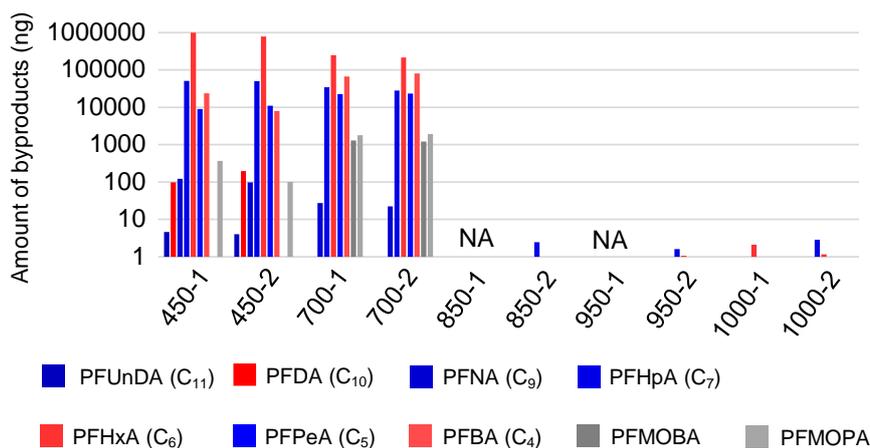


図3-5(a) PFOA由来の副生成物量

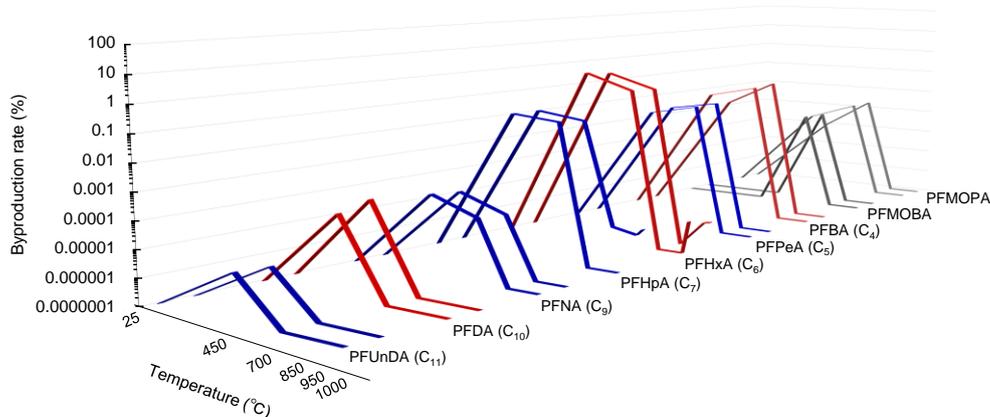


図3-5(b) PFOA由来の副生成率

PFOcDA由来の副生成物量を図3-6(a)に示す。PFOA焼却時と同様に700℃以下で副生成物量は激増した。副生成物はPFOcDAから炭素数が減少したPFHxDA (C₁₆)、PFTeDA (C₁₄)、PFTrDA (C₁₃)、PFDoDA (C₁₂)、PFUnDA (C₁₁)、PFDA (C₁₀)、PFNA (C₉)、PFOA (C₈)、PFHpA (C₇)、PFHxA (C₆)、PFPeA (C₅)、PFBA (C₄) が定量された。この時、PFHpDA (C₁₇)、PFPeDA (C₁₅) は分析対象外である。また、エーテル結合を持ったPFMOBA、PFMOPA、NFDHA、GenXが定量された。長鎖PFCA_sの焼却処理の過程で、既に規制のかかっているPFOAや、規制傾向のあるGenX発生することが示唆された。これによりPFOAの環境への排出源は、PFOA含有廃棄物の処理時以外にも、類似化合物の焼却処理の際にも考慮する必要が示された。450℃焼却時は炭素数が少ない化合物ほど生成量が少なかった。しかし700℃焼却時には、PFHxDA (C₁₆) からPFUnDA (C₁₁) までは生成量が減少し、PFUnDA (C₁₁) からPFBA (C₄) までは増加した。温度によって副生成物量の傾向は大きく変化し、副生成物からさらに副生成物が発生することから、これら分解経路を網羅的に確認することは現時点では困難である。PFOcDA由来の副生成率を図3-6(b)に示す、おおよその副生成物は低温になるにつれ生成率が増加し、PFPeA (C₅)、PFBA (C₄)、PFMOBA、PFMOPA、GenXは450℃から700℃にかけて生成率が増加した。これらエーテ

ル化合物も炭素数6以下であり、PFOAの低温焼却と同様に、短鎖の化合物の生成率が増加するという傾向であった。

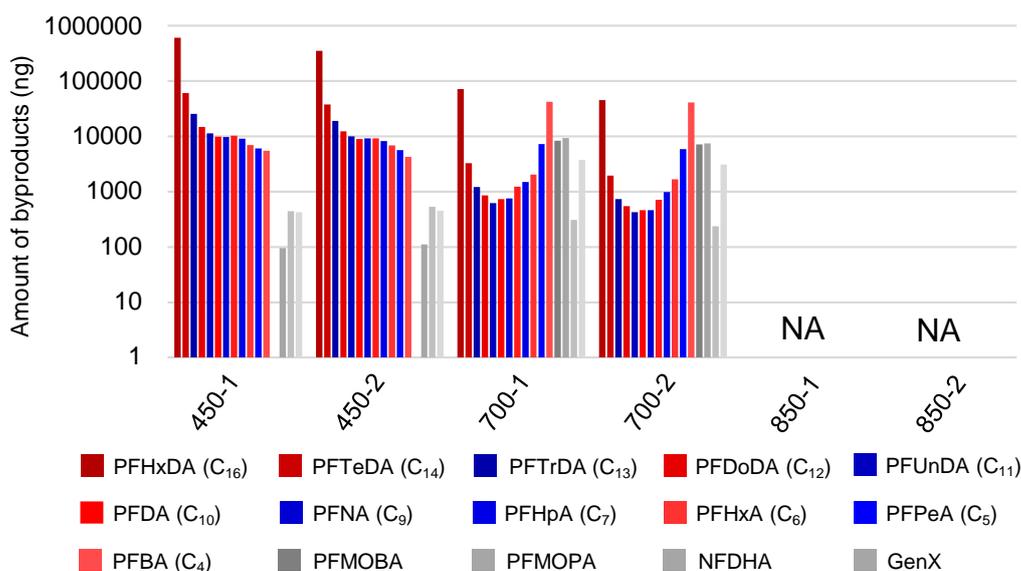


図3-6(a) PF0cDA由来の副生成物量

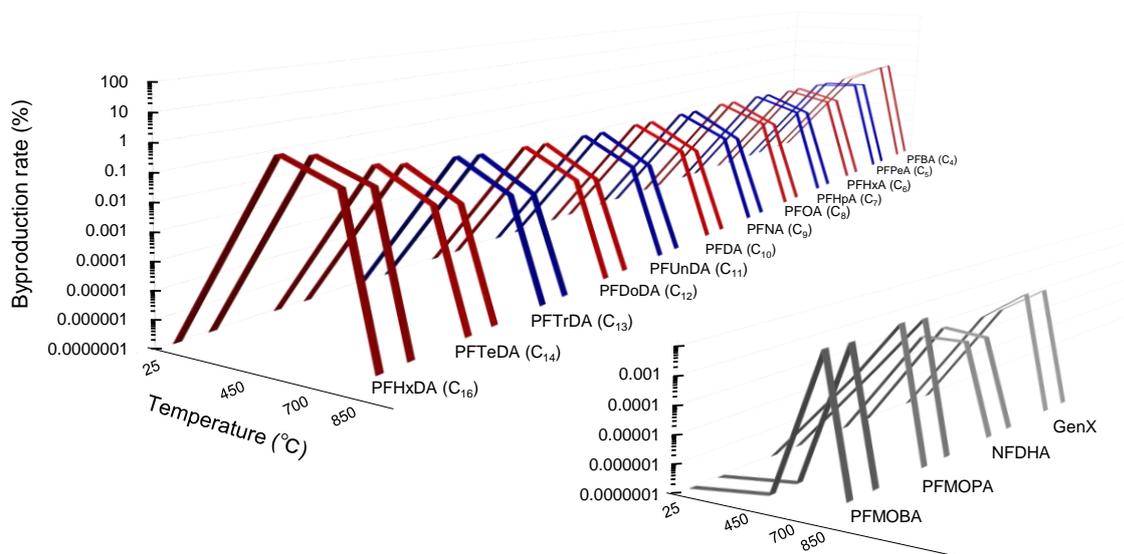


図3-6(b) PF0cDA由来の副生成率

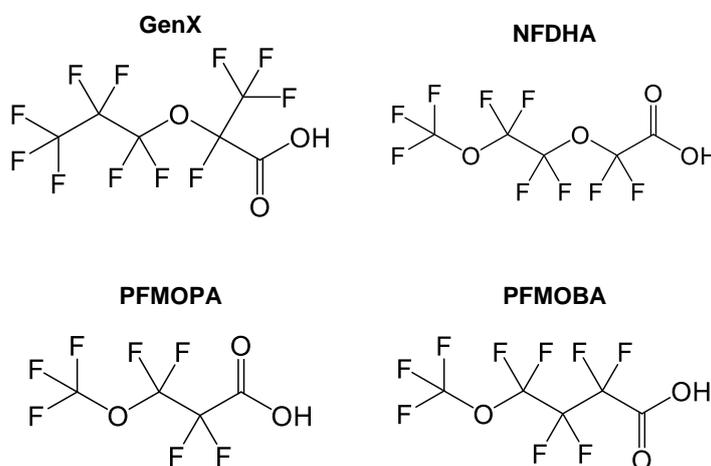


図3-7 低温焼却により副生成したポリフルオロアルキルエーテル化合物の例

以上の結果から、PFOAとPF0cDA由来の副生成物は共通して低温になるにつれ副生成物が増大したが、短鎖の副生成物のみ450℃から700℃にかけて生成量が増加した。現時点では、これらの分解経路を確認することが困難であるため、今後の検討課題とする。近年、焼却灰の浸出水から短鎖PFASが定量されるといった問題がある。元の焼却物には短鎖PFASが含まれていないため、これらの短鎖PFASの発生源として、本研究のように長鎖PFASからの副生成されたことが要因として考えられる。PF0cDAの副生成として現在規制がかかっているPFOAや有害性が懸念されているGenXが定量されたことから、長鎖PFASを焼却処分する際には、より一層厳重な管理が必要であるといえる。特に温度や滞留時間については、PFOA以外の類似廃棄物についてもPFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項を確認する必要がある。また、GenXの低温試験時の副生成物については、外部から混入したと思われる化合物が多く、明確な傾向がみられず正確な評価が不能であった。

PFOA由来副生成物の媒体別分配挙動を図3-8に示す。各条件の副生成物すべてに共通して排ガス成分の割合が多くを占めており、前述のPFCAsの媒体別分配挙動の特徴と一致した。また、各副生成物に温依存性はみられないが、炭素数が減少するにつれNaOHトラップまで通過する割合が増加した。エーテル結合をもつ化合物も同様に、炭素数が少ないPFMOPAの方がNaOHの割合が多かった。短鎖PFCAsはガラスフィルターなどの媒体では捕集が困難であり、イオン交換や溶解などを組み合わせた装置構成が必要であることがわかる。

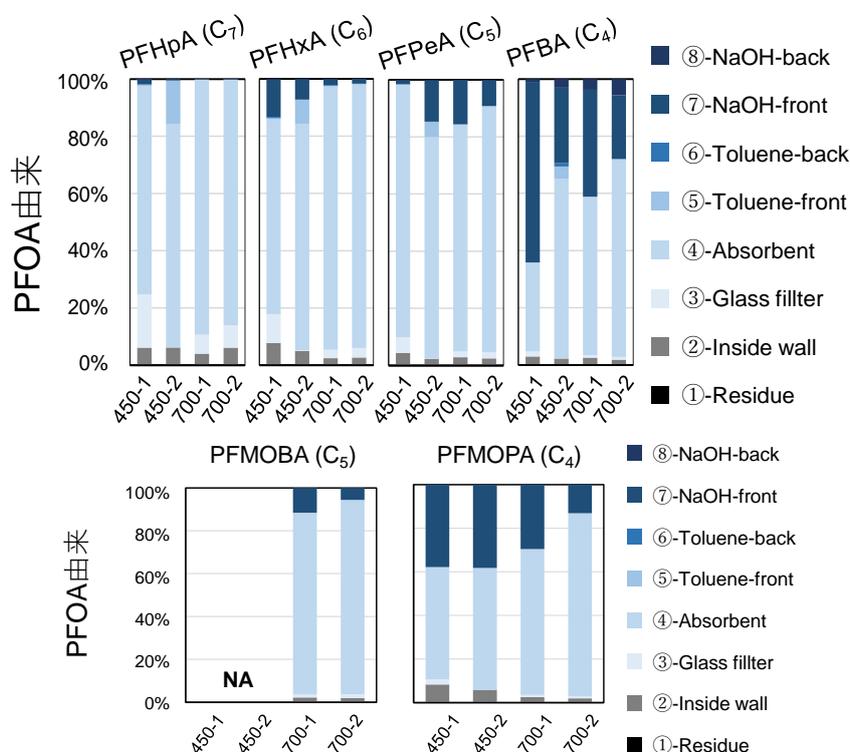


図3-8 PFOA由来副生成物の媒体別分配挙動

PF0cDA由来副生成物の媒体別分配挙動を図3-9に示す。各条件の副生成物すべてに共通して排ガス成分の割合が多くを占めていた。排ガス以降の捕集媒体では、長鎖ほどガラスフィルターで捕集されていた。PFHxDA (C₁₀)からPFHpA (C₇)まではガラスフィルターの割合が減少するのに対し、吸着剤の割合が増加した。また、PFHxA (C₆)からPFBA (C₄)、PFMOBAからPFMOPAにかけてNaOHの割合が増加し、PFOA由来の副生成物と同様の挙動を示した。PFOAとPF0cDAからの副生成物の特徴が一致することから、これらの分解挙動は親元の化合物ではなくその副生成された物質特有の挙動であることがわかる。短鎖物質は様々な捕集媒体を抜けやすく環境中に排出されやすいと考えられ、こういった性質をもつことから廃棄物の浸出水から短鎖物質が定量されている可能性がある。

以上より、PFCAsは炭素鎖数により捕集傾向が異なり、長鎖から短鎖にかけて、ガラスフィルター、吸着剤、NaOHの割合が順に増加した。特に短鎖は様々な捕集媒体を抜けてNaOHまで達しているため、実際の焼却施設において長鎖PFCAs焼却後の排ガス処理工程にも注意が必要である。

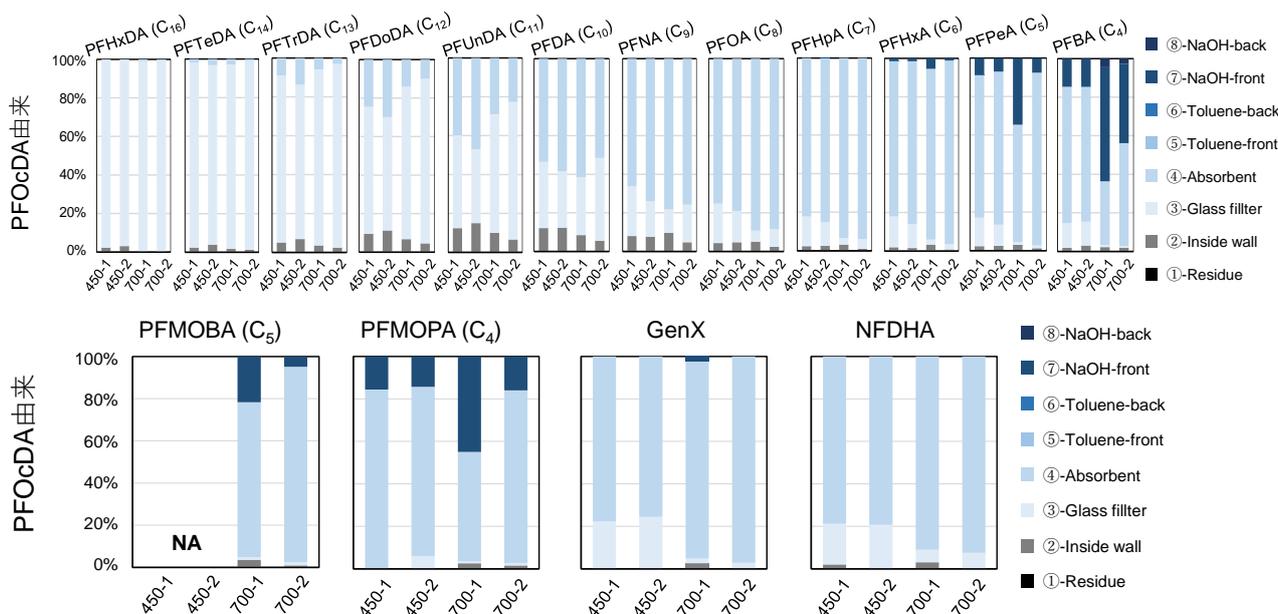


図3-9 PFOCDA由来副生成物の媒体別分配挙動

引用文献

- 1) W. Aleksandrov, H. J. Gehrman, M. Hauser, H. Matzing, D. Pigeon, D. Stapf, M. Wexler: Chemosphere, 226, 898-906 (2019). Waste incineration of Polytetrafluoroethylene (PTFE) to evaluate potential formation of per- and Poly-Fluorinated Alkyl Substances (PFAS) in flue gas.
- 2) 環境省：PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項(2022).
- 3) R. K. Steunenberg, G. H. Cady: J. Am. Chem. Soc. 74(16), 4165-4168 (1952). Pyrolysis of fluorocarbons.
- 4) M. A. Adi, M. Altarawneh: Chemosphere, 289, 133118 (2022). Thermal decomposition of heptafluoropropylene-oxide-dimer acid (GenX).
- 5) M. Zhang, E. M. Suuberg: J. Hazard. Mater. 443, 130185 (2023). Estimation of vapor pressures of perfluoroalkyl substances (PFAS) using COSMOtherm.
- 6) M. Y. Khan, S. So, D. G. Silva: Chemosphere, 238, 124615 (2020). Decomposition kinetics of perfluorinated sulfonic acids.

5. サブテーマ3 研究目標の達成状況

「2. 研究目標」に記載のサブテーマ3で掲げた研究目標それぞれの達成状況を示す。

【目標 A】純物質ベースで焼却試験を行い、温度・滞留時間・酸素濃度等の影響因子を解明し、分解条件を最適化するとともに、副生成物の検討を進める。

【達成状況】基本条件（850℃、滞留時間2秒、純空気雰囲気）において分解率99.999%を幅広い純試薬で達成した。純物質であるPFHxS、PFOS、PFOAとそれぞれ塩に加え、次期・新規POPの長鎖PFCAs、GenXについても焼却試験を行った。焼却後のPFASの媒体別分配挙動を詳細に把握し、カルボキシ基やスルホ基といった官能基による特性を明らかにした。副生成物については、低温域まで拡張した試験により副生成物の種類のみならず、副生成物の温度依存的な増減傾向に関するデータを取得することに成功した。PFOA、PFOCDA、GenXの低温試験では700℃以下から分解率が大きく低下した。このとき、副生成量は大幅に増加することが確認でき、副生成経路として、炭鎖の減少、炭素の再結合、エーテル結合が示唆された。PFOCDAの副生成物からは規制対象のPFOAや新規POPのGenXが定量された。これら副生成物の発生や分解率の低下を考えると850℃以上での十分な分解が求められる。

【目標 B】サブテーマ1で特定された含有製品・廃棄物を対象に焼却試験を行い、最適化した分解条件の適用性を評価するとともに、副生成物の実態解明を試みる。

【達成状況】純試薬と同一条件において実製品中のPFASへの分解が適用可能であることを示した。実際の製品である泡消火薬剤を2種用いて基本条件で焼却を行った。一種はPFHxS、PFOS、PFOAを含んだ製剤で、一種は新規POPの6:2FTABを含んだ製剤であり、これらも一部を除き分解率99.999%を確認でき、実際の焼却処分においても850℃で十分に分解可能であることがいえる。しかし、泡消火薬剤中の

PFOA については分解率 99.999%超が未達成の焼却試験があったため、PFOA を含有する廃棄物については 850℃を超える温度での焼却が望ましい。

【目標 C】 現行の POPs 分解技術による分解（除去）率と副生成物を把握する。

【達成状況】 現行の POPs 分解技術として PFOS や PFOA に対する焼却分解が行われているが、サブテーマ 3 で得られた結果から新規・次期フッ素化合物 POPs に対しても同様の分解効果を期待でき、かつ、副生成物の発生量を抑制する温度の目安を判断する参照データとして活用できる。PFOA、PF0cDA、GenX の純物質について 450℃と 700℃の焼却試験を行い、より炭素鎖長が短い PFAS や分子構造にエーテル結合を有する PFAS などの副生成物を明らかにした。

したがってサブテーマ 2 全体では、当初計画していた物質数より多い純試薬、低温域まで拡張した副生成物に関する知見など、「目標を上回る成果をあげた」達成状況であると考えている。

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 成果の件数

成果の種別	件数
査読付き論文：	4
査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）：	0
その他誌上発表（査読なし）：	4
口頭発表（国際学会等・査読付き）：	13
口頭発表（学会等・査読なし）：	37
知的財産権：	0
「国民との科学・技術対話」の実施：	6
マスコミ等への公表・報道等：	0
研究成果による受賞：	2
その他の成果発表：	1

(2) 誌上発表

<査読付き論文>

成果番号	【サブテーマ1】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の査読付き論文
1	Hammer, J., Endo, S. (2022) Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients. <i>Environmental Science & Technology</i> 56, 15737-15745.
2	Endo, S., Hammer, J., Matsuzawa, S. (2023) Experimental determination of air/water partition coefficients for 21 per- and polyfluoroalkyl substances reveals variable performance of property prediction models. <i>Environmental Science & Technology</i> , 57 (22), 8406-8413. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c02545
3	Endo, S. (2023) Intermolecular interactions, solute descriptors, and partition properties of neutral per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). <i>Environmental Science & Technology</i> , 57 (45), 17534-17541. https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07503
4	Endo, S.; Matsuzawa, S. Hydrophobic Sorption Properties of an Extended Series of Anionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances Characterized by C18 Chromatographic Retention Measurement. <i>Environmental Science & Technology</i> 2024, 58 (17), 7628-7635. https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02707

成果番号	【サブテーマ3】の査読付き論文
	特に記載すべき事項はない。

< 査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野） >

成果番号	【サブテーマ1】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ2】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】の査読付き論文に準ずる成果発表（人文・社会科学分野）
	特に記載すべき事項はない。

< その他誌上発表（査読なし） >

成果番号	【サブテーマ1】のその他誌上発表（査読なし）
5	松村千里, 頭士泰之, 松神秀徳, 宮脇俊文, 江崎達哉, 竹峰秀祐 (2022) MS技術を応用した環境分野の研究動向. 水環境学会誌 45(12), 408-414.
6	三宅祐一 (2023) ペルおよびポリフルオロアルキル化合物 (PFAS) の包括管理に向けて. ぶんせき 12, 532-533.
7	松神秀徳 炭素鎖が非常に短いペル及びポリフルオロアルキル化合物 (超短鎖PFAS) の精密分析、ぶんせき, 受理.

成果番号	【サブテーマ2】のその他誌上発表（査読なし）
	特に記載すべき事項はない。

成果番号	【サブテーマ3】のその他誌上発表（査読なし）
8	Fujimori T., Saito N., Murakami T., Yamamoto N., Takaoka M. Comparative Evaluation of Destruction Behaviors of Fluorinated POPs and their Salts by Incineration. <i>Organohalogen Compounds</i> , 83, pp.169-172, 2022.

(3) 口頭発表

< 口頭発表（国際学会等・査読付き） >

成果番号	【サブテーマ1】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
9	Matsukami, H., Kobayashi, T., Kuramochi, H. (2021) Emission of perfluoroalkyl acids and volatile methyl siloxanes from commercial-scale biogas plant handling food waste.

	41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2021).
1 0	Matsukami, H., Kuribara, I., Motoki, T., Takahashi, Y., Kuramochi, H. (2023) Emission of per- and polyfluoroalkyl substances from commercial facility recycling industrial waste for production of refuse derived paper and plastics densified fuel. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).
1 1	Saito, J., Matsukami, H., Miyake Y. (2023) Investigation of PFAS in water repellents on the Japanese market. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).
1 2	Saito, J., Matsukami, H., Miyake, Y. (2023) A preliminary study for sensitive analysis of organic fluorine by combustion ion chromatography. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).
1 3	Tshumah-Mutingwende, R., Nojima, T., Seki, T., Tsujimura, A., Matsukami, H. (2023) Oxidizable conversion-based assessment of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in wastes and their related products. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).

成果 番号	【サブテーマ2】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
1 4	Endo S., Hammer J. (2022) Volatility of PFAS: Evaluation with New Measurements of Hexadecane/Air Partition Coefficients for 65 Neutral PFAS. SETAC North America 43rd Annual Meeting.
1 5	Kuramochi, H., Motoki, T., Kuribara, I., Takahashi, Y., Matsukami, H. (2023) Prediction of Emission Potential of Per- and Polyfluoroalkyl Substances during Recycling of Waste Coated by Water Repellents Using Pyro-GC/MS. 9th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management.
1 6	Kuribara, I., Motoki, T., Matsukami, H., Takahashi, Y., Kuramochi, H. (2023) Indoor and Outdoor Airborne Levels of Per and Polyfluoroalkyl Substances at a Waste Recycling Facility. 9th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management.
1 7	Endo, S., Hammer, J., Katakura, Y., Matsuzawa, S. (2023) Intermolecular Interaction and Equilibrium Partition Properties of Neutral PFAS. FLUOROS 2023-An International Symposium on Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)
1 8	Kuramochi, H., Motoki, T., Kuribara, I., Takahashi, Y., Matsukami H. (2023) Development of a Screening Method for Estimating Emission Potential of PFAS during Two Waste Recycling Processes Using Pyro-GC/MS. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).
1 9	Wu, J., Matsukami, H., Kobayashi, T., Kuramochi, H. (2023) Fate and transport of polyfluoroalkyl substances (PFAS) and representative persistent organic pollutants (PoPs) in different units of a food waste anaerobic digestion facility. 3rd International Conference on Pollution Prevention and Clean Technologies (ICPPCT).

成果 番号	【サブテーマ3】の口頭発表（国際学会等・査読付き）
2 0	Fujimori, T., Saito, N., Murakami, T., Yamamoto, N., Takaoka, M. (2022) Comparative Evaluation of Destruction Behaviors of Fluorinated POPs and their Salts by Incineration. 42nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2022).
2 1	Murakami, T., Fujimori, T., Saito, N., Yamamoto, N., Takaoka, M., Matsukami H. (2023) Destruction behaviors of fluorinated POPs by incineration: Evaluation of carbon chain length, difference between pure substances and products, and baffle effect. 43rd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN2023).

<口頭発表（学会等・査読なし）>

成果 番号	【サブテーマ1】の口頭発表（学会等・査読なし）
2 2	松神秀徳、藤森崇（2021）廃棄物及び使用済み製品中ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）の多成分網羅分析法の検討．第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
2 3	松神秀徳、矢吹芳教、伊藤耕二、石森洋行 尾形有香（2022）最終処分場浸出水に含まれるPFASの分析法の開発と浮遊型人工湿地による除去の検討．第56回日本水環境学会年会
2 4	松神秀徳、元木俊幸、高橋勇介、大塚希美子、木村晃規、山口直久、三宅祐一、倉持秀敏（2022）撥水加工製品に含まれるペルおよびポリフルオロアルキル物質に関する実態調査．第1回環境化学物質3学会合同大会
2 5	松神秀徳（2022）廃棄物及び使用済み製品に含まれるペルフルオロアルキル化合物（PFAS）に関する分析法開発と実態調査．第1回環境化学物質3学会合同大会（ランチョンセミナーにて講演）
2 6	齋藤隼輝、王齊、松神秀徳、三宅 祐一（2022）燃焼イオンクロマト法を用いた新規・次期フッ素化合物POPsのスクリーニング分析法の検討．第1回環境化学物質3学会合同大会
2 7	齋藤隼輝、王齊、松神秀徳、三宅祐一（2022）撥水スプレー剤に含まれるPOPs関連フッ素化合物の実態調査．環境科学会2022年会
2 8	松神秀徳（2022）廃棄物関連試料に含まれる有機フッ素化合物（PFAS）の分析事例の紹介．第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
2 9	宮脇俊文、江崎達哉、松神秀徳（2022）PyGC-APGC-QToFMS法によるフッ素系撥水スプレー剤の分析．第27回高分子分析討論会
3 0	齋藤隼輝、王齊、松神秀徳、三宅祐一（2022）撥水スプレー剤中の有機フッ素化合物PFASの含有実態調査と総フッ素分析によるマスバランス解析．2022年室内環境学会学術大会
3 1	松神秀徳、宮脇俊文、永田万理、江崎達哉（2023）窒素キャリアガスを用いた大気圧GC/MSMS法による揮発性PFASの高感度定量分析．第57回日本水環境学会年会
3 2	松神秀徳、齋藤隼輝、三宅祐一（2023）泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤の成分解析．第71回質量分析総合討論会
3 3	松神秀徳、齋藤隼輝、三宅祐一（2023）泡消火薬剤に含まれるフッ素系界面活性剤に関する実態調査．第2回環境化学物質3学会合同大会
3 4	齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）総フッ素分析法を用いた泡消火薬剤中の包括的PFAS定量分析．第2回環境化学物質3学会合同大会
3 5	小澤真人、齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）撥水加工繊維に含まれる有機フッ素化合物PFASの含有実態調査．第2回環境化学物質3学会合同大会
3 6	磯部大斗、齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）フッ素系界面活性剤に含まれる未知有機フッ素化合物PFASの初期構造推定．第2回環境化学物質3学会合同大会
3 7	宮脇俊文、松神秀徳、江崎達哉（2023）Py-APGC-QToFMSによる中性PFASの分析法検討．第2回環境化学物質3学会合同大会
3 8	松神秀徳（2023）窒素キャリアガスを用いる大気圧ガスクロマトグラフィーによる有機フッ素化合物（PFAS）実態解明への応用．第2回環境化学物質3学会合同大会（ランチョンセミナーにて講演）
3 9	Tshumah-Mutingwende, R., Nojima, T., Seki, T., Tsujimura, A., Yabuki, Y., Matsukami H. (2023) Development and application of USEPA method 1633 and total oxidizable precursor assay for the determination of PFASs in waste-related samples. 2nd Joint Conference on Environmental Chemicals (第2回環境化学物質3学会合同大会)
4 0	齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）泡消火薬剤中有機フッ素化合物PFASの包括的定量分析に基づいた経年動向解析．環境科学会2023年会
4 1	小澤真人、齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）身近な撥水加工製品に含まれる有機フッ素化合物PFASの含有実態調査．環境科学会2023年会
4 2	磯部大斗、齋藤隼輝、松神秀徳、三宅祐一（2023）ノンターゲット解析ツールを用いた泡消火薬剤に含まれる未知有機フッ素化合物PFASの構造推定．環境科学会2023年会

成果番号	【サブテーマ2】の口頭発表（学会等・査読なし）
43	倉持秀敏, 小林拓朗, 松神秀徳 (2021) バイオガス製造施設におけるPOP様物質等の分配挙動とモデル化. 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
44	Jort Hammer, 遠藤智司 (2022) ヘキサデカン/気体分配係数の測定による有機フッ素化合物(PFAS)のファンデルワールス力と揮発性の解明. 第1回環境化学物質3学会合同大会
45	高橋勇介, 元木俊幸, 松神秀徳, 倉持秀敏 (2022) 撥水スプレー剤の紫外線曝露から発生するペルフルオロアルキル化合物の放散試験. 第1回環境化学物質3学会合同大会
46	元木俊幸, 松神秀徳, 高橋勇介, 倉持秀敏 (2022) 熱分解GC/MSダブルショット法によるフルオロテロマーベースポリマーの熱処理における発生ガス分析. 第1回環境化学物質3学会合同大会
47	栗原勇, 元木俊幸, 松神秀徳, 高橋勇介, 倉持秀敏 (2022) リサイクル施設におけるフルオロテロマーベースポリマーからのPFAS排出ポテンシャルの評価. 第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
48	遠藤智司, Jort Hammer, 片倉陽子, 松澤貞夫 (2023) GC保持時間と分配係数の測定による中性PFASの極性相互作用の解明. 第2回環境化学物質3学会合同大会
49	栗原勇, 元木俊幸, 松神秀徳, 高橋勇介, 倉持秀敏 (2023) 廃棄物資源化施設における大気中有機フッ素化合物(PFAS)の実態調査. 第2回環境化学物質3学会合同大会
50	元木俊幸, 松神秀徳, 高橋勇介, 栗原勇, 倉持秀敏 (2023) Pyro-GC/MSによるフッ素系撥水剤中のPFOA関連物質の定量分析法の検討. 第2回環境化学物質3学会合同大会

成果番号	【サブテーマ3】の口頭発表（学会等・査読なし）
51	齋藤直也, 藤森崇, 寺田彩乃, 高岡昌輝, 松神秀徳 (2021) ペルフルオロオクタン酸(PFOA)の焼却による分解挙動. 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会
52	藤森崇. 新規POPsの分解処理における挙動: SCCPs, DecaBDE, そしてPFOAに関して. 第32回廃棄物資源循環学会研究発表会 (企画セッションでの講演)
53	山本尚輝, 藤森崇, 村上太一, 齋藤直也, 高岡昌輝, 松神秀徳 (2022) PFAS塩類の焼却による分解挙動. 第1回環境化学物質3学会合同大会
54	村上太一, 藤森崇, 齋藤直也, 高岡昌輝, 松神秀徳 (2022) ペルフルオロヘキサンスルホン酸(PFHxS)の焼却による分解挙動. 第1回環境化学物質3学会合同大会
55	伊藤健登, 藤森崇, 塩田憲司, 松神秀徳, 高岡昌輝, 高橋真, 石橋弘志 (2022) 燃焼イオンクロマトグラフィーを用いた底質中有機フッ素の測定に向けた試み. 第1回環境化学物質3学会合同大会
56	藤森崇, 齋藤直也, 村上太一, 山本尚輝, 高岡昌輝, 松神秀徳 (2022) フッ素系POPsおよびその塩類の焼却による分解特性の比較評価. 第33回廃棄物資源循環学会研究発表会
57	村上太一, 藤森崇, 齋藤直也, 高岡昌輝, 松神秀徳 (2023) 長鎖有機フッ素化合物における炭素数の違いによる焼却分解挙動の評価. 第2回環境化学物質3学会合同大会
58	古賀瑞基, 藤森崇, 山本尚樹, 齋藤直也, 村上太一, 松神秀徳 (2023) ペルフルオロオクタン酸(PFOA)の焼却による効果的分解法. 第2回環境化学物質3学会合同大会

(4) 知的財産権

成果番号	発明者	出願者	名称	出願以降の番号	出願年月日
	「特に記載すべき事項はない。」				

(5) 「国民との科学・技術対話」の実施

成果番号	実施年度	【サブテーマ1】の実施状況
------	------	---------------

59	2022	松神秀徳， 国立環境研究所公開シンポジウム2022「国際社会の中の環境研究 ～未来に繋ぐ世界との絆～」(2022年6月23日， オンライン)にて成果紹介， ポスター題目「廃棄物・使用済み製品に含まれる有機フッ素化合物を調べる」
60	2023	松神秀徳， 一般社団法人廃棄物資源循環学会 令和5年度第2回セミナー「廃棄物・土壌分野における有機フッ素化合物(PFAS)問題の動向と最新の知見」(2023年10月23日， 都内)にて成果紹介， 講演題目「製品・廃棄物等に含有するPFASの分析方法および処理技術」
61	2023	三宅祐一， 埼玉県環境科学国際センター研究講演会(2023)環境化学物質に関する現状と課題 ～PFAS問題から災害事故時まで～
62	2023	三宅祐一， 神奈川県環境学習リーダー養成講座(2023)環境化学物質に関する現状と課題 ～室内環境から災害事故時まで～
63	2023	三宅祐一， 神奈川大学特別講演会(2023)環境化学物質に関する諸問題 ～室内環境から災害事故時まで～
64	2024	三宅祐一， 日本技術士会神奈川県支部講演会(2024)PFAS等関連化学物質に関する現状の課題と今後の展開

成果番号	実施年度	【サブテーマ2】の実施状況
		「特に記載すべき事項はない。」

成果番号	実施年度	【サブテーマ3】の実施状況
		「特に記載すべき事項はない。」

(6) マスメディア等への公表・報道等

成果番号	【サブテーマ1】のメディア報道等
	「特に記載すべき事項はない。」

成果番号	【サブテーマ2】のメディア報道等
	「特に記載すべき事項はない。」

成果番号	【サブテーマ3】のメディア報道等
	「特に記載すべき事項はない。」

(7) 研究成果による受賞

成果番号	【サブテーマ1】の研究成果による受賞
65	優秀発表賞 (SETAC JAPAN AWARD)、一般社団法人日本環境化学会、2023年6月、齋藤隼輝、「総フッ素分析法を用いた泡消火薬剤中の包括的PFAS定量分析」

成果番号	【サブテーマ2】の研究成果による受賞
------	--------------------

	「特に記載すべき事項はない。」
--	-----------------

成果 番号	【サブテーマ3】の研究成果による受賞
66	優秀発表賞（SETAC JAPAN AWARD）、一般社団法人日本環境化学会、2023年6月、村上太一、 「長鎖有機フッ素化合物における炭素数の違いによる焼却分解挙動の評価」

(8) その他の成果発表

成果 番号	【サブテーマ1】のその他の成果発表
	「特に記載すべき事項はない。」

成果 番号	【サブテーマ2】のその他の成果発表
	「特に記載すべき事項はない。」

成果 番号	【サブテーマ3】のその他の成果発表
67	藤森崇, ほか. (分担執筆) PFAS (有機フッ素化合物) の現状及び規制の影響と今後の対応. 第3章第3節 PFAS の特性と環境中での挙動. 情報機構, 2024年3月25日. ISBN 978-4-86502-267-4

Abstract

[Research Title]

Toward the Environmentally Sound Management of Waste Containing New Fluorinated POPs: Elucidating their Occurrence and Decomposition Behavior

Project Period (FY) :	2021-2023
Principal Investigator :	Matsukami Hidenori
(PI ORCID) :	ORCID0000-0002-2751-4103
Principal Institution :	National Institute for Environmental Studies, Japan 16-2, Onogawa, Tsukuba, 305-8506 JAPAN Tel: +81-29-850-2847 Fax: +81-29-850-2759 E-mail: matsukami.hidenori@nies.go.jp
Cooperated by :	Yokohama National University and Ryukoku University
Keywords :	Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), durable water and oil repellent, firefighting foam, emission behavior, incineration destruction behavior

[Abstract]

In this project, three sub-groups collaborated to investigate the sound management of wastes containing new and next fluorinated POPs with the specific objectives of developing comprehensive analytical methods for products and wastes containing fluorinated substances (subtheme 1), clarifying leaching and emission behavior during disposal and recycling treatment and estimating environmental emissions (subtheme 2), and understanding degradation behavior during waste incineration (subtheme 3).

In subtheme 1, technical advances were made in total organic fluorine analysis and comprehensive target analysis for a range of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). The developed methods were applied to the analysis of water- and oil-repellent products, firefighting foams, industrial wastes, and solid waste-derived fuels, demonstrating, for example, the presence of side-chain fluorinated polymers in various products/wastes as well as the currently regulated fluorinated POPs in firefighting foams produced before the regulations were implemented.

In subtheme 2, on-site investigations at resource recovery facilities identified the Refuse derived paper and plastics densified Fuel (RPF) molding machine as the primary emission source of PFAS at the facilities. Treatment of the RPF molding exhaust is beneficial as it accounts for >90% of the total PFAS emissions in many cases. Chamber emission tests showed that UV irradiation dramatically increased the PFAS emission from repellents, indicating the importance of preventing the release of side-chain PFAS throughout waste management and treatment. Physicochemical properties related to environmental emissions such as the air/water partition coefficient (Henry's Law constant) were measured for PFAS, contributing to a significant expansion of PFAS property data.

In subtheme 3, a decomposition efficiency of 99.999% or higher was confirmed for pure substances of the tested PFAS by incineration at 850°C or higher. PFAS in firefighting foam were also decomposed at 850°C to >99.999%, although the efficiency tended to be low, making it particularly important to maintain the temperature above 850°C. Therefore, incineration at 1000°C or higher following the technical guidelines is recommended. Incineration at lower temperatures (450 and 700°C) produced various fluorinated biproducts, including PFAS with shorter and longer carbon chain lengths than the input PFAS and PFAS with ether bonds, further indicating that temperature control in the incinerator is extremely important for efficient decomposition of PFAS.

Overall, this project provided new knowledge essential for the proper management of wastes containing new and next fluorinated POPs, particularly water/oil-repellents and firefighting foams, and proposed measures to reduce their emissions, which should be useful for developing environmental policies and regulations.

[References]

Hammer, J., Endo, S. (2022) Volatility and Nonspecific van der Waals Interaction Properties of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Evaluation Using Hexadecane/Air Partition Coefficients. *Environmental Science & Technology* 56, 15737-15745.

Endo, S., Hammer, J., Matsuzawa, S. (2023) Experimental determination of air/water partition coefficients for 21 per- and polyfluoroalkyl substances reveals variable performance of property prediction models. *Environmental Science & Technology*, 57 (22), 8406-8413. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c02545>

Endo, S. Intermolecular interactions, solute descriptors, and partition properties of neutral per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science & Technology*, 57 (45), 17534-17541 (2023) <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c07503>

Endo, S., Matsuzawa, S. Hydrophobic Sorption Properties of an Extended Series of Anionic Per- and Polyfluoroalkyl Substances Characterized by C18 Chromatographic Retention Measurement. *Environmental Science & Technology*, 58 (17), 7628-7635 (2024) <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c02707>

This research was funded by the Environment Research and Technology Development Fund (ERTDF).

另J系氏

【参考資料】 終了研究成果報告書 公募審査・中間評価結果への対応

指摘等	対応状況・非対応理由等
<p>一定の準備はなされているが、広範囲な検討をしようとしている。ニーズは理解できるが、3年間という時間や難易性を考えると、中期的な展望の下である程度の絞り込みをしたり、国際共同研究をしたりの検討が必要と認識される。</p>	<p>撥水撥油加工製品や泡消火薬剤などの評価重要度の高い使用済み製品の実態調査を行った。過年度調査試料の分析結果、フッ素化学メーカー等へのヒアリング、環境省や専門家の意見をもとに廃棄物の実態調査を行った。文献及び施設調査から優先的に取り扱う物質や処理・資源化過程を絞り込んだ。劣化の影響に関する試験は前駆体からの副生成の解明に焦点を絞って対応した。</p>
<p>POPsの次期規制（生成物質規制も含むので再生品製造などのリサイクル・処理事業の効果を含む）に対する焦点をあてた科学的知見を得ること、廃棄物処理（焼却温度850℃以上と2秒以上滞留）の安全性の確認という2つの側面のアウトプットを得られると思うので、明確に意識して進めて欲しい。研究分担やこれまでのSII-3の成果との切り分けの整理もして欲しい。</p>	<p>SII-3ではリン系難燃剤、塩素化パラフィン類を対象とした。本研究課題のとりまとめではこれらの物質とフッ素化合物がどのように異なるか検討した。また、分解生成等を踏まえた解析は、SII-3にはない取り組みで、本課題のオリジナルである。再生品製造時の副生成と廃棄物処理の安全性を重視して進めた。特に焼却処理による分解効果および副生成物について実験・検討した。処理に関する最新の知見について、環境省や専門家の意見をフィードバックした。</p>
<p>分析方法も大変で、かつ研究対象の幅が広いので、少し絞り込んで進めた方がいいのではないかと。また、基礎となる物性データは国際的な標準化データを作るようにした方がいいと思う。</p>	<p>既知のフッ素化合物POPsの分析法開発を優先的に進めた。撥水撥油加工製品や泡消火薬剤などの評価重要度の高い使用済み製品と廃棄物に絞り実態調査に取り組んだ。時間も限られており、物性データの標準化は実施していないが、NIST（米国立標準技術研究所）等の国際的データベースに引用されるような精度の高いデータ提供を意識した。</p>
<p>フッ素POPsの廃棄物処理過程からの排出実態は産廃焼却炉、一廃焼却炉だけでなく工場に設置された小型焼却炉などもあるのではないかと。実態把握の計画的な実行を望みたい。</p>	<p>含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項の整備に貢献する燃焼実験を優先的に進めたが、工場の小型焼却炉については、検討したが実施しなかった。</p>
<p>POPs各物質の生産量や輸入量は把握できないか。</p>	<p>文献調査等で情報収集に努めたが、生産量や輸入量については情報が不足していると思われる。</p>
<p>新規・次期フッ素化合物POPsの排出実態の全体像が明らかになる成果を期待している。</p>	<p>排出実態の全容解明に向けて、排ガスや廃水に含まれるPFASの網羅分析法を整備し実測データを収集・評価するとともに、PFASの廃棄物発生量と物質フローを明らかにし、廃棄物由来PFASの環境排出量を推定し、排出インベントリを作成するところまで検討していきたいと考えている。</p>
<p>社会的なインパクトが大きいと思われるので、国際的な発信を期待する。</p>	<p>国際学術誌5件、国際学会での発表13件を通じて成果を発信した。本課題研究の終了後ではあるが、国際学術誌に3件以上投稿する予定である。</p>
<p>非常に研究展開の速い研究分野で、国際的にも評価できる成果が挙がりつつあると拝察する。先端課題の原著論文文化を急いでいただくとともに、社</p>	<p>国際学術誌5件に加えて、本課題研究の終了後ではあるが、国際学術誌に3件以上投稿する予定である。PFAS管理の社会実装に向けた環境整備のひとつ</p>

<p>会要請に沿った社会実装的な取り組みを期待している。</p>	<p>として、地方環境研究所等を対象に分析法に関する相互検定を実施し、結果を相互に反映し、地方環境研究所等との実用化に取り組む予定である。</p>
<p>研究は、順調に推移している。網羅的分析法を開発できた意義は大きい。精度、感度、再現性などを含め、分析化学的な一層の進化と開発した方法の国際的な標準化への努力を望む。</p>	<p>前駆体総濃度分析法について、酸化分解を受けて副生成されるPFASの前駆体総濃度分析法を追加するとともに、現在、分析困難PFASとして超短鎖PFASの分析法を検討している。EOF分析法に関する国際相互検定研究に参加した。</p>
<p>分析法に関しては、できるだけ早く国際ジャーナルに発表され、世界のイニシアティブを取って行くことを希望する。フッ素に関する課題としてLIBの加熱分解処理の排ガス中に含まれてくる可能性があるため、余力があれば測定してみるの面白い。</p>	<p>撥水撥油スプレー剤調査とその分析法について国際学術誌に投稿し、現在査読中である。また、本課題研究の終了後ではあるが、防水繊維・食品接触素材とその分析法、廃棄物調査とその分析法、泡消火薬剤調査とその分析法について、国際学術誌に投稿する予定である。頂戴したコメントを参考にLIBメーカーと打合せを行い、LIB廃棄物の分解処理と再生利用について情報交換を行った。</p>
<p>RPF施設におけるフッ素化合物POPsの発生状況は新しい環境配慮事項である。同様に今後多くなるプラスチックリサイクル施設からの発生も調査して対策を示すべきである。</p>	<p>本研究課題内では対応することができなかったが、重要なところであり、今後、実測調査を検討したい。</p>
<p>重要な基礎研究である。新たな分析方法を開発しており、これを国際的にも認知されるものにすることが望まれる。</p>	<p>撥水撥油スプレー剤調査とその分析法について国際学術誌に投稿し、現在査読中である。また、本課題研究の終了後ではあるが、防水繊維・食品接触素材とその分析法、廃棄物調査とその分析法、泡消火薬剤調査とその分析法について、国際学術誌に投稿する予定である。</p>
<p>化学種と含有量、ポテンシャルの全体像、放出量と化学種ごとの物性など、網羅的・基礎的知見が確実に得られている。本研究の範囲は限られるのはやむを得ないので、リスク管理、リスク低減に結びつけられるための課題整理も念頭においてほしい。</p>	<p>撥水撥油加工製品に係るところで、次のような内容で知見を整理した。「撥水撥油スプレー剤のように薬剤そのものが廃棄される場合は特定が比較的容易だが、撥水撥油加工製品の対象は広くフッ素化合物POPsの排出源となりうる防水繊維等を廃棄物から分別して取り除くことは現行の技術では難しく現実的ではないと考えられる。フッ素化合物POPsの管理と調和する廃棄物の処理・再資源化を検討する場合の留意事項として、必要に応じて排ガスや廃水等に含まれるフッ素化合物POPsの排出管理対策（排ガス・排水処理装置を設置して活性炭等によりフッ素化合物POPsを吸着・除去するなど）を検討することが考えられる。撥水撥油スプレー剤と食品接触材料の実測調査で得られたPFASの存在状況によると、撥水撥油加工製品由来フッ素化合物POPsの排出量は時間の経過とともに減少することが期待されるものの、フッ素化合物POPsに代わってペルフルオロアルキル鎖長が短いPFASの排出量の増加が示唆される。C8F17基及びC10F21基からC6F13基とC4F9基への側鎖フッ素化ポリマーの物質代替とPFOA管理を反映した結果と推察されるが、長期的には国際的な規制によるPFASフリー化の促進の流れが資源循環に関わるリスク低減にも寄与すると示唆される。また、製品使用に関わる健康リスク低減の観点でもPFASフリー化を促進する意義があると考えられる。」</p>

<p>新規・次期フッ素化合物POPsの管理方策を提示することを目指すにおいて、分析法提案を通じた国際貢献については目処が立ちそうであるが、人・環境への許容できる範囲での影響までに抑制するためには、何が必要であるのかを観点として入れておいていただきたい。これにより、サブテーマ2、3の目指すべき方向（どのレベルまでの排出抑制とするか、分解処理でどこまで無害化するのか）までがより明確になると考える。</p>	<p>人・環境への有害性については重要であるが不明な点が多く、日本においても有害性評価を目的とした新規研究課題が次々と立ち上がっているものと認識している。許容できる濃度レベルが明らかとなってくれば本研究の成果と合わせて必要とされる排出抑制や分解処理の程度について提言ができるものと思われる。</p> <p>環境基準のような値がないことから、施設内のPFAS濃度、PFAS排出の発生源（物とプロセス）を把握し、現状の環境排出量と想定できる対策からどの程度排出抑制ができるのかを推計した。基準が設定された場合に、この推計により対策が検討できる。また、環境動態モデルにより、施設からの排出量が環境濃度に与える影響も予測できることから、このような手法も含めて今後対策の検討がなされると考えている。</p>
<p>フッ素化合物POPsの網羅分析手法は着実に進展していると判断できる。分析精度が上がるのであれば、フッ素含有廃棄物施設の排出実態と対策技術への展開を加速していただきたく、現場で行うべき課題抽出の提案を期待したい。</p>	<p>サブテーマ1で開発した分析手法はサブテーマ2、3における排出実態や分解処理に関する研究に展開、応用することができた。それにより再資源化や焼却処理におけるフッ素化合物POPsの分解生成や副生成の可能性など現場における排出削減対策に関し有益な知見を提供できたものと考えている。</p> <p>廃棄物を処理する施設では、処理物が日々変動することから、随伴するPFAS量も様々である。また、施設内のプロセスによっても排出量が異なる。したがって、詳細に実態を把握するには、多点で長期的に大気をサンプリングする必要がある。しかし、この場合には、電源が不要で軽量であることが望ましく、パッシブサンプリング法（吸着剤の入った箱を置くだけ）が有用と考えられる。ただし、この方法では、吸着量を大気濃度へ換算する係数が必要である。本研究課題では、その換算係数を求めたことから、この方法が今後有用に利用できる。残念なことに、検出下限の関係でまだ換算係数を整備できていないPFASもあり、今後、分析技術の高度化を利用しつつ、それらの換算係数の整備が必要である。</p>