

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費補助金 総合研究報告書

新規 POPs を含有する廃棄物の環境上適正な管理に関する研究

(3K163005)

平成 28 年度～平成 30 年度

Study on the Environmentally Sound Management of Wastes Containing Newly Listed POPs

国立研究開発法人国立環境研究所 梶原 夏子

2019 年 5 月

目 次

I. 成果の概要	• • • • • 1
1. はじめに (研究背景等)	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた主な成果	
6. 研究成果の主な発表状況	
7. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	
II-1 循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究	• • • • • 15
要旨	
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-2 臭素系難燃剤の放散速度の把握及び排出実態予測モデルの開発	• • • • • 31
要旨	
1. はじめに	
2. 研究目的	
3. 研究方法	
4. 結果及び考察	
5. 本研究により得られた成果	
6. 国際共同研究等の状況	
7. 研究成果の発表状況	
8. 引用文献	
II-3 循環過程における塩素系製剤の動態評価研究	• • • • • 50
要旨	

1. はじめに
2. 研究目的
3. 研究方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

II-4 ポリ塩化ナフタレン (PCN) の非意図的排出に関する研究 67

要旨

1. はじめに
2. 研究目的
3. 研究方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

II-5 REPs による PCNs のリスク管理に関する研究 76

要旨

1. はじめに
2. 研究目的
3. 研究方法
4. 結果及び考察
5. 本研究により得られた成果
6. 国際共同研究等の状況
7. 研究成果の発表状況
8. 引用文献

III. 英文 Abstract 89

I. 成果の概要

補助事業名 環境研究総合推進費補助金 循環型社会形成推進研究事業（平成 28 年度～平成 30 年度）

所管 環境省 及び 独立行政法人 環境再生保全機構

研究課題名 新規 POPs を含有する廃棄物の環境上適正な管理に関する研究

課題番号 3K163005

研究代表者名 梶原夏子（国立研究開発法人国立環境研究所）

国庫補助金実績額 84,363,000 円（うち平成 28 年度：29,118 千円、平成 29 年度：31,060 千円、平成 30 年度：24,185 千円）

研究期間 平成 28 年 6 月 1 日～平成 31 年 3 月 31 日

本研究のキーワード 循環資源、臭素系難燃剤、木材処理剤、低 POPs 含有量、ダイオキシン様毒性

研究分担者 倉持秀敏、山本貴士、鈴木 剛（国立研究開発法人国立環境研究所）
上野大介（佐賀大学）

1. はじめに（研究背景等）

残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs 条約）は 12 物質を対象に 2004 年に発効し、その後、臭素系難燃剤（POP-BDEs、HBCDs）等が対象物質に追加されてきた。2015 年に PCNs や PCP 等が追加され、2017 年に開催された POPs 条約第 8 回締約国会議でデカブロモジフェニルエーテル（BDE 209）及び短鎖塩素化パラフィンについて廃絶対象物質への追加が決定された。POPs 含有廃棄物の適正処理については、バーゼル条約の下で「POPs 含有廃棄物に係るテクニカルガイドライン」の策定が進められており、臭素系難燃剤については 2015 年にテクニカルガイドラインが策定された。しかしながら、廃プラスチック中臭素系難燃剤の含有実態や含有製品の分別可否等について国際的に科学的知見が不足しているため、処理対象とする低 POPs 含有量（以下、バーゼル条約 LPC）には 2 つの値が暫定的に採択されている状況が続いている。国内では、POPs 廃棄物に係る制度的措置について議論されているところであり、POPs 含有量が LPC を超える廃棄物のうち、POPs の存在が明確な対象物は、特別管理産業廃棄物もしくは POPs 含有産業廃棄物へ指定される見込みである。しかしながら、製品・循環資源中の新規 POPs 含有量については国内でも実態が正確に把握されておらず、結果として処理方策が明確化されていないのが現状である。まずは、新規 POPs の市中ストックや含有廃棄物流を把握する必要がある。今後、建築物の解体等に伴って HBCD 含有断熱材や PCP・PCNs 処理木材が本格的に発生することが想定されるなど、新規 POPs 含有廃棄物の国内処理方策の策定が急務である。本研究では、製品・循環資源中 POPs 含有量の実測データを集積するとともに、使用済み製品の処理・資源化過程における当該物質の分解や環境中への放出に関する実態を明らかにする。また、廃製品等からの排出速度の解析、リスク管理、ライフサイクルを通じた環境排出量の推定を行い、学術的な知見を整備する。

2. 研究開発目的

本研究課題では、環境政策上重要である新規 POPs について、製品ライフサイクル静脈側における環境排出と制御に関する実測調査を積み、ハザード検出や予測モデル研究と絡め、そのリスク評価と環境上適正な処理方策について検討する。これらの結果を基に、環境省において現在検討中の POPs 廃棄物に係る制度的措置やバーゼル条約の下で「POPs 含有廃棄物に係るテクニカルガイドライン」策定に資するデータの提示ならびに政策貢献を最終目標とするものである。具体的には、臭素系難燃剤（PBDEs、HBCDs）及び塩素系製剤（PCNs、PCP）を対象物質の中心に据え、製品・廃棄物中 POPs 含有量の実測データを集積するとともに、使用済み製品の処理・再資源化過程における当該物質の分解や非意図的生成、環境放出に関する実態解明ならびにモデル化を目指す。また、一部の異性体にダイオキシン様毒性の存在が確認されている PCNs については、生物検定法を用いて、より多くの PCN 異性体のダイオキシン様毒性に対する相対毒性強度（2,3,7,8-TCDD Relative Potency: REP）のデータベースを構築する。

3. 研究方法

3.1. 循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究

PBDE や HBCD を含む臭素系難燃剤（BFRs）を対象に家電リサイクル施設および廃棄物固形化燃料（RPF）製造施設、自動車破碎残渣（ASR）再資源化施設で実測調査を行い、製品や樹脂素材別の難燃剤含有実態、処理時の挙動を調査した。とくに家電リサイクル施設では複数の調査を行い、破碎前に DecaBDE 含有製品を除去した場合の効果検証やオンサイトで DecaBDE 含有製品を簡易判別する手法を検討した ASR 燃焼試験により ASR 中 PBDEs の分解率を求めるとともに、ダイオキシン類等非意図的 POPs の生成挙動を調べた。産業廃

棄物管理型処分場からの新規 POPs の環境排出実態を把握するため、国内 6 カ所の施設にて浸出水および放流水を採取し、化学分析に供試した。

3.2. 臭素系難燃剤の放散速度の把握及び排出実態予測モデルの開発

近年 POPs リストに登録された臭素系難燃剤の HBCD 及び代替臭素系難燃剤（5 物質）の蒸気圧等の物理化学パラメータを測定するとともに、代替臭素系難燃剤の蒸気圧に対して有用な推算方法を選定した。マイクロチャンバー法に準拠した放散試験装置を用いて廃断熱ボード（XPS、EPS）からの HBCD の放散速度を測定した。既存の室内動態モデルを RPF 製造施設に適用し、工場内の HBCD の挙動及び環境排出量を推計した。推計値と実測を比較し、計算の妥当性を評価した。ASR 専焼試験を実施したキルンストーカ炉および流動床式焼却炉を有する 2 施設を対象として焼却シミュレータをカスタマイズし、各プロセスにおける臭素化及び塩素化ダイオキシン類の生成量を計算した。各施設は処理プロセスをベースにそれぞれ 7~9 ゾーンに分割し、各ゾーン（プロセス）で平衡計算を行い、各ゾーンにおける化合物組成、灰・排ガスの発生量、ダイオキシン類を含む化合物濃度を計算した。計算に必要な空気量、排ガス処理薬剤量、ASR 処理量その他は、各施設の実績値を用いた。

3.3. 循環過程における塩素系製剤の動態評価研究

本研究では木材処理剤として使用された PCP および CHLs に着目し、廃棄フローに流入する廃棄木材（枕木、家屋土台、木柱など）と再資源化物（木質チップ）に含まれるペンタクロロフェノール（PCP）、クロルデン類（CHLs）、ポリクロロナフタレン（PCNs）の含有量を全国規模で実測した。それらの濃度分布および地理的分布を把握し、製品ライフサイクルの静脈側における国内実測データを蓄積すること、廃棄木材の再資源化推進を前提とした処理方策の提案を目的とした。

3.4. ポリ塩化ナフタレン（PCN）の非意図的排出に関する研究

PCN は燃焼プロセスにより非意図的生成されることから POPs 条約付属書 C にも追加されることになったが、排出量目録（インベントリ）の作成は今後の取り組みとされている。PCNs のインベントリを作成するに当たり、非意図的生成が起り得るプロセスからの排出係数（エミッション・ファクター（EF））の整備が必要となる。これは、当該プロセスからの対象物質（ここでは PCNs）の排出量を投入物量で除したものであり、廃棄物の焼却処理においては、焼却に伴い排出される PCNs 量を焼却された廃棄物量で除したものとなる。本研究においては、過去に我々が行った廃棄物燃焼実験や廃棄物焼却施設調査の結果から、日本国内での廃棄物焼却プロセスからの PCNs の非意図的排出量の推算に使用できる EF を決定することを目的とした。さらに、この EF を用いて日本国内の一般・産業廃棄物焼却による PCNs の排出量の推算を行った。

3.5. REPs による PCNs のリスク管理に関する研究

PCNs には、塩素の置換位置と数が異なる 75 異性体が存在しており、一部の異性体についてダイオキシン様毒性を示すことが指摘されている。WHO 専門家会合では、ダイオキシン類と同様に PCNs についても実測濃度だけでなく 2,3,7,8-TCDD 等量（TCDD-EQ, 2,3,7,8-TCDD Equivalency）によるリスク管理の必要性が指摘されている。そこで本研究では、ダイオキシン類簡易測定公定法として環境省が特措法に追加した生物検定法のうち、「Ah レセプターバインディングアッセイ法」に分類されるダイオキシン応答性組換え細胞 H4IIE-luc（ラット肝がん細胞 H4IIE 由来）を用いるレポーター遺伝子アッセイ法の DR-CALUX アッセイによって、PCN 42 異性体と 6 種類の Halowax 製剤のダイオキシン様活性を評価した。

4. 結果及び考察

3.1. 循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究

全 103 検体の家電プラ混合破砕物中 PBDE 含有量を測定した結果、主にデカ体 (BDE 209) が検出され (<30–96,000 mg/kg)、全試料の約 3 割で 1,000 mg/kg を超過、約半数で 50 mg/kg を超過した (図 1)。全ての CRT 式テレビ筐体試料から 1,000 mg/kg 以上の BDE 209 が検出されたことから、DecaBDE 含有製品の明らかな寄与が認められた。今後、BDE 209 の POPs 条約追加に伴い、処理対象基準値 (バーゼル条約 LPC) が設定されるが、国内で回収されている CRT 式テレビはその値を超過し、現状のままではマテリアルリサイクルの継続が困難になる可能性が示唆された。試料中臭素濃度と BDE 209 含有量には明瞭な関係が認められなかったことから、近年、廃棄過程に流入する使用済み家電製品の多くは RoHS 指令へ対応済みと考えられ、臭素濃度のスクリーニングのみでは PBDE 含有の判別指標として不十分であることが明らかとなった。

CRT バックキャビネットを対象にプラスチック材料表示をもとに DecaBDE 含有製品の選別除去調査を行ったところ、調査対象とした 2 施設とも PS 製品の割合が卓越しており、各ロットにおける DecaBDE 非含有を示す FR17 表示製品の割合は、施設 A で 8–19% (平均 12%)、施設 B で 12–35% (平均 22%) であった。機械破砕後、フレキシブルコンテナに貯留された混合破砕物の代表性を確認するため、各施設各 1 ロット分について、「PS のみの表示がある製品」の混合破砕物および「PS-FR17 表示がある製品」の混合破砕物を各 3 連でサンプリングし、それぞれ個別に試料調製のうえ、BDE 209 濃度を測定した。その結果、いずれの試料も 3 連でほぼ同等の値が検出されたことから、本調査で実施した破砕物サンプリング法で代表的な均一試料を採取できているものと判断した。PS-FR17 表示製品の混合破砕物 19 試料に含まれる BDE 209 濃度を測定した結果、19 試料中 5 試料で 1,000 mg/kg を超過した。FR17 表示製品破砕物で BDE 209 濃度が高値を示した原因は不明であるが、古い製品については誤表記の可能性や非意図的に想定濃度以下の DecaBDE 製剤が混入された実態が示唆された。本研究により、FR17 表示のみでは DecaBDE 非含有の判別は明らかに不十分であることが示され、より正確に DecaBDE 含有製品を除去するためには簡易測定法の確立ならびに導入が必要と考えられた。そこで、FTIR を用いた PBDE 判別条件を最適化し、使用済みエアコン電源ボックスを対象に DecaBDE 含有廃プラスチックの判別を試みたところ、81 試料中 6 試料で PBDEs 含有ありと判定された。その後の化学分析により、いずれも PBDEs が%オーダーの濃度で検出されたことから、意図的に PBDE 製剤を添加された部材は FTIR により簡易判別可能であることがわかった。

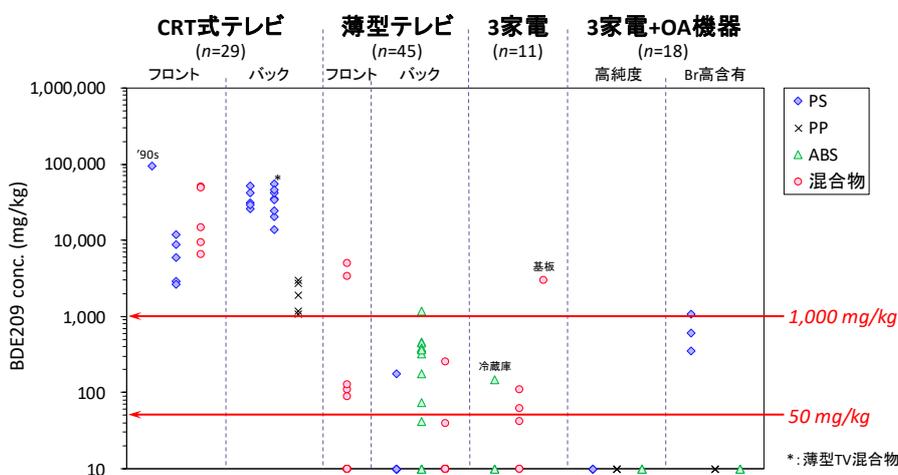


図 1. 家電破砕物から検出された BDE 209 含有量

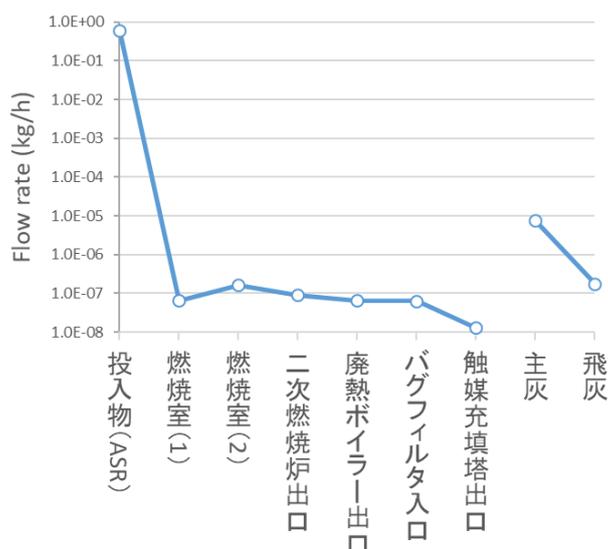


図 2. 家電破碎樹脂中 Br 及び BDE 209 濃度の関係

RPF 施設調査では、分析に供した全ての RPF 製造原料、最終製品、造粒機排ガス、作業環境大気から HBCDs 及び PBDEs が検出された。造粒機排ガスから検出された HBCDs 濃度は、国内の難燃繊維加工施設や難燃発泡ポリスチレン製造施設の建屋内空気濃度と同程度と高濃度であったが、RPF 施設内の作業環境大気濃度はこれら報告値より明らかに低かった。今回調査した施設では、造粒機上部に接続した排気ダクトから造粒機内部ガスを建屋外に排気しているとともに、施設そのものが開放的な作りになっていることから、たとえ排ガスが室内に漏れ出たとしても外気による希釈の影響を受けるため、いずれの施設でも室内濃度が低く保たれていたものと考えられた。

実炉にて自動車破碎残渣 (ASR) の燃焼試験を実施したところ、廃棄物処理法に準じた廃棄物焼却により ASR 中の PBDEs は確実に分解され (図 2)、かつ、ダイオキシン類等非意図的 POPs の排出濃度が基準値を超えない方法であることが明らかとなった。産業廃棄物管理型処分場 6 カ所の浸出水調査では、分析に供したすべての試料から PBDEs が検出され、これまでに処分場に搬入された何れかの廃棄物からの溶出があることが示された。一方、HBCDs は一施設の浸出水を除くすべての試料で検出下限値以下であった。PBDE 同族体組成を比較したところ、一つの試料を除き、10 臭素化体 (BDE 209) が全体の 8 割以上を占めていた。また、大半の施設において浸出水より放流水で 2~8 臭素化体の割合が減少していたことから、水処理によりこれら同族体が除去されていることが示唆された。一つの施設では浸出水と放流水で PBDE 同族体組成が明らかに異なり、水処理前後で 10 臭素化体の濃度減少が認められた一方で低臭素化体の濃度は急増しており、結果として放流水中の低臭素化体の割合が明らかに増加していた。本結果より、当該施設の浸出水処理の過程で 2~4 臭素化体が生成している可能性が示唆された。異なる水処理プロセスによる PBDE 環境排出の違いを明らかにするためには、プロセスごとにより詳細に調査する必要があると考えられた。

3.2. 臭素系難燃剤の放散速度の把握及び排出実態予測モデルの開発

HBCD の蒸気圧測定結果を図 3 に示す。HBCD は高温で異性化しやすく、本研究では 70°C を測定温度上限とした。得られたデータから温度依存性、すなわち昇華エンタルピー (ΔH_{sub}) を算出して 25 °C (298.2 K) における蒸気圧を求めたところ、異性体ごとの蒸気圧の大きさは、測定温度範囲では α 体 > β 体 > δ 体 > γ 体 > ε 体となったが、常温付近では α 体 > β 体 > δ 体 \approx ε 体 > γ 体となった。HBCD を製品に添加した場合には、 α 体が最も揮発しやすいと予想される。

代替難燃剤の蒸気圧測定の結果から 25°C における蒸気圧を求めた結果、蒸気圧の大きさは、PBEB > TBX > TBP-DBPE > PBT > PBP の順であった。HBCD の蒸気圧データと比較すると、代替難燃剤の蒸気圧は HBCD よりも数桁以上高く、大気への揮発ポテンシャルは HBCD よりもかなり高いと示唆された。また、代替難燃剤の中には残留性や長距離移動性が高いものも含まれていることが明らかとなった。

断熱材からの HBCD 放散試験を行ったところ、HBCD の放散速度は、測定時間とともに減少する傾向であった。EPS 中の HBCD の含有量 (0.5wt%) は、XPS (3%と 4%) よりも低いにもかかわらず、室温では EPS からの放散速度が最も高い結果となり、放散速度は断熱ボードの種類によっても影響を受けることが示唆された。加えて、温度依存性も異なっており、放散速度の推定はかなり複雑になると予想される。しかし、放散試験に要する測定時間は多くの時間を費やす蒸気圧測定よりもかなり長くなることから、放散速度の推定法を確立することが今後重要な課題となる。

二つの RPF 製造施設における HBCD の挙動推定を試みたところ、施設 A では、大気中の HBCDs 濃度は pg/m^3 のオーダーであり、大気中のダスト中の HBCDs 濃度は ng/g オーダーであった。両濃度における異性体間の濃度差は、 α 体 > γ 体 > β 体であった。これは α 体が主要異性体である XPS ボードが多く処理されているためである。排ガス処理をしない施設 B では、大気中の HBCDs 濃度は数十～数 pg/m^3 のオーダーであり、大気中のダスト中の HBCDs 濃度は十～数 ng/g オーダーであった。両濃度における異性体間の濃度差は、 α 体 > β 体 > γ 体であった。施設 A と比べると、RPF 製造排ガスを処理していないことから、施設 B における HBCD 濃度はけた違いに高い結果となった。室内動態モデルを応用した今回の推算値は、施設内実測値を概ね良好に再現可能であった。

焼却シミュレータにより ASR 専焼試験におけるダイオキシン類の生成挙動を推定したところ、空気比 1 以下の熱分解帯を設定するとダイオキシン類が生成した。空気比 (理論空気量 (完全燃焼に必要な空気量) との比) が 1 以上の燃焼帯ゾーンではダイオキシン量が 0 となった。一次燃焼炉では、熱分解帯において熱力学的にダイオキシン類の生成ポテンシャルがあることが示唆された。逆に、理論空気量中の酸素に対して少しでも酸素が過剰に存在すると、まったく生成しないことが示唆された。今回の計算では、乾燥帯のガスが二次燃焼室で 9 割反応すると設定して計算したため、熱分解帯の約 1/10 量のダイオキシン類が排ガスに移行する結果となっている。

3.3. 循環過程における塩素系製剤の動態評価研究

再資源化物製品 (木質チップおよびパーティクルボード) 中の最高濃度は、CHLs が 0.86mg kg^{-1} 、PCP が 3.0mg kg^{-1} 、PCA が 1.1mg kg^{-1} 、PCNs が 2.6mg kg^{-1} であった (図 4)。PCA および PCNs については、再資源化物製品から検出された最初の報告である。本研究で再資源化物製品から検出された CHLs、PCP および PCNs の濃度を、バーゼル条約で定められた LPC (50、100、および 10mg kg^{-1}) と比較した結果、検出された最高濃度を比較しても LPC を超過する物質はみられず、1/4～1/60 程度の低い値であった。しかしながら、間伐材から作られた木質チップ (木材保存剤の処理なし) から検出された POPs 濃度は、廃木材から作られた木質チ

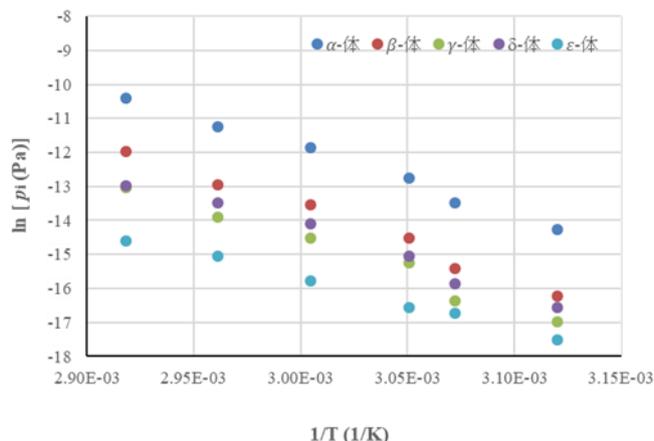


図 3 HBCD の蒸気圧 (p_i) 測定結果

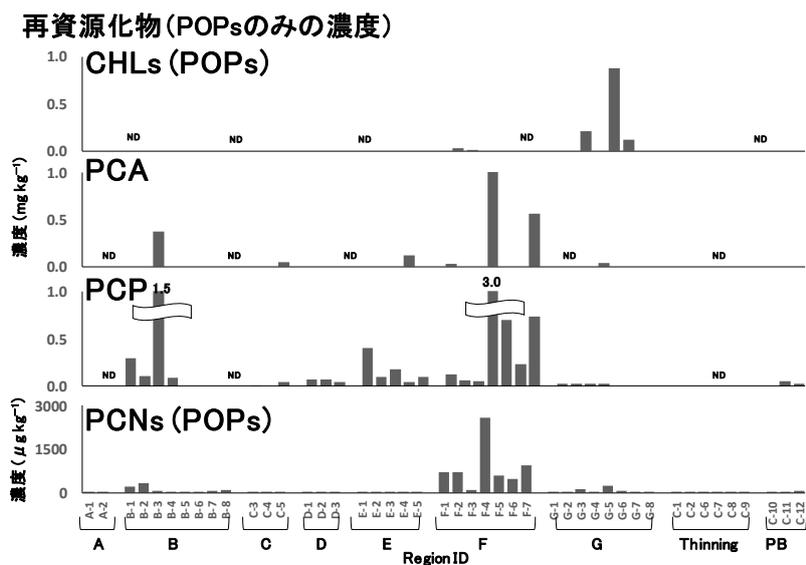


図4 再資源化物（木質チップおよびパーティクルボード）中のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)、およびポリクロロナフタレン(PCN)濃度の地理的分布。CHLs : trans- および cis-クロルデンの合計； PCNs : di-から octa-CNs の合計； thinning : 間伐材と剪定枝由来の木材； PB : パーティクルボード； ND : 不検出。

チップ中の POPs 濃度よりも明らかに低濃度であった（図 4）。このことは POPs 処理された廃木材が木質チップ工場に搬入され、それらが原料として利用されていることを示している。

木質チップ中 POPs として広範囲の濃度が検出されたことから、原料となる廃木材を追加調査することとなった。廃木材（土台木材および柱木材）から検出された POPs の最高濃度は、CHLs が 15mg kg^{-1} 、PCP が 0.20mg kg^{-1} 、PCA が 0.043mg kg^{-1} 、PCNs が 0.036mg kg^{-1} であった。それら濃度をバーゼル条約の LPC と比較したところ、PCP および PCNs の濃度ははるかに低い値であったが、CHLs の最高濃度 (15mg kg^{-1}) は、CHLs を含む POPs 系農薬の LPC の約 30% の値であった。しかしながらこの高い数値は明らかに外れ値であること、また他の廃木材試料中の CHLs の濃度ははるかに低い値であったことから、問題となる値ではないと考えられる。木質チップ中 POPs として広範囲の濃度が検出されたことから廃木材には高濃度の POPs が残留していると予想されたが、廃木材からも広い濃度範囲で検出された。廃木材から低濃度の POPs が検出された理由として、木材に適用された POPs ベースの木材防腐剤が自然のプロセスによって劣化したこと、時間の経過とともに木材から溶出して環境中に流出したことが考えられる。これまでも木材に適用された PCP が、雨や高湿度によって溶脱されることが報告されている。また、本来は POPs による防腐処理はされていない木材であるにも関わらず、加工工場における処理工程の中で汚染が発生したことも考えられる。

廃木材からの POPs 排出量を評価するため、PCP と PCNs のインベントリを推算した。パラメータとしては以下の値を利用した。日本における廃木材の年総量 $1,450,000\text{t}$ として設定した。廃木材中の POPs 濃度の中央値は、CHLs が 0.17mg kg^{-1} 、PCNs は 0.0035mg kg^{-1} を利用した。これらの値で計算すると、日本の廃木材由来の CHL と PCN のインベントリは、それぞれ 250kg/年 および 5.1kg/年 であった。PCNs は都市ごみの焼却処理中にも非意図的に生成することが報告されており、排出係数は中国の都市ゴミ焼却炉では $8,500\mu\text{g/t}$ (71 から $53,000\mu\text{g/t}$) であった。日本における都市ゴミ焼却の年総量は 2016 年で $32,900,000\text{t}$ であったことから、日本における都市ゴミ焼却からの PCNs インベントリは 280kg/year ($2.3\sim 1,800\text{kg/year}$) であった。本調査の

結果から推算した廃木材からの PCNs インベントリは、都市ゴミ焼却からのわずか 1.8%に相当する量であった。

本研究では、バーゼル条約の LPC を超過する濃度の POPs を含む廃木材もしくは再資源化物は見られなかった。よって日本の木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいては、バーゼル条約の技術ガイドラインに記載されている処理対象とはならないことが明らかとなった。一方で、LPC は POPs 廃棄物の一般的なマテリアルリサイクルに関する基準であり、リサイクル過程におけるヒトへの暴露と健康影響を考慮した基準ではない。例として、木質チップが家畜敷料として利用されており、食肉に POPs が残留する可能性も示唆されている。そこで木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいて POPs 濃度をより確実に低減させるための選択肢のひとつとして、古い木造家屋の解体の際に土台木材と柱木材を分離してマテリアルリサイクルに回すことを提案する。つまり柱木材は POPs 濃度が明らかに低いことが明らかとなっていることから、各種のマテリアルリサイクル材料として再資源化することが可能である。一方、土台木材は高濃度の POPs が残留している可能性があることから、それらは燃料や発電に利用し、サーマルリサイクルすることが望まれる。

3.4. ポリ塩化ナフタレン (PCN) の非意図的排出に関する研究

廃棄物燃焼実験各シリーズにおける排ガス、飛灰、主灰中の全 PCNs 濃度は、排ガスでは 0.58~36 ng/m³N、主灰では 0.95~590 µg/kg、飛灰では 0.19~9.5 µg/kg であった。また、2 塩素以上の PCNs 濃度は、排ガスでは 0.28~36 ng/m³N、0.85~490 µg/kg、0.19~9.5 µg/kg であった。燃焼実験から求めた PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る排出係数 (EF) の範囲は、それぞれ 4.37~1,170 µg/t (平均 306 µg/t)、102~48,600 µg/t (平均 15,000 µg/t) であった。また塩素数 2 以上の PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る EF の範囲は、それぞれ 2.11~1,170 µg/t (平均 242 µg/t)、92.5~46,300 µg/t (平均 13,800 µg/t) と求められた。一般廃棄物焼却施設では、排ガス中全 PCNs 濃度と塩素数 2 以上の PCNs 濃度は、それぞれ 1.4~14 ng/m³N、0.15~9.6 ng/m³N であった。産業廃棄物焼却施設では、排ガス中全 PCNs 濃度と塩素数 2 以上の PCNs 濃度は、それぞれ 1.0~1,700 ng/m³N、0.34~1,300 ng/m³N であった。排ガス中 PCNs 濃度は、産業廃棄物焼却施設で高く、また排ガス処理に電気集じん機を採用している施設で高い傾向にあった。この結果から、PCNs の大気排出に係る EF の範囲は、一般廃棄物焼却施設では 3.7~70 µg/t (平均 34 µg/t)、産業廃棄物焼却施設では 5.0~8,500 µg/t (平均 1,500 µg/t) と求められた。また、塩素数 2 以上の PCNs の EF の範囲は、一般廃棄物焼却施設では 0.75~48 µg/t (平均 22 µg/t)、産業廃棄物焼却施設では 1.7~6,500 µg/t (平均 1,200 µg/t) と求められた。

今回求めた EF を UNEP ドラフト版ガイダンスに記載の廃棄物焼却に伴う EF と比較した (表 1)。大気排出に係る EF について、本研究により決定した値は UNEP ドラフト版ガイダンスの値よりも 1 桁程度小さかった。UNEP ドラフト版ガイダンスの EF がどのような廃棄物焼却施設の調査結果から導出されたかは不明だが、仮に排ガス対策が不十分な施設の調査結果に基づいたものであれば、日本国内の最新のダイオキシン類

表 1. 廃棄物焼却に伴う PCNs の EF

出典	プロセス	EF (大気排出) (µg/t)	EF (焼却残渣) (µg/t)
UNEP ドラフト版ガイダンス	一般廃棄物焼却炉	71~53,253	1~2,000
	医療廃棄物焼却炉	981	5,400
	有害廃棄物焼却炉	269~5,763	—
本研究	廃棄物燃焼実験	4.37~1,170	102~48,600
	一般廃棄物焼却施設	3.7~70	—
	産業廃棄物焼却施設	5.0~8,500	—

対策のなされた廃棄物焼却施設からの PCNs の非意図的排出量の算定に用いるには適当でない可能性がある。一方で、焼却残渣に係る EF は本研究の値の方が 1 桁程度大きくなっている。これは廃棄物燃焼実験での主灰中 PCNs 濃度の変動が大きく、またコーキング剤燃焼実験で主灰発生量が大きかったことによると考えられる。

UNEP ドラフト版ガイダンスの EF と本研究により得られた EF を用いて、日本国内における廃棄物焼却に伴う全 PCNs の大気への非意図的排出量を推定した。なお、UNEP ドラフト版ガイダンスの EF が全 PCNs と塩素数 2 以上の PCNs のどちらを対象としているか不明であるため、ここでは全 PCNs を対象としているものとして非意図的排出量を推定・比較している。UNEP ドラフト版ガイダンスに記載の EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 6.0~1,900 kg/年（平均 337 kg/年）と推定された。本研究において廃棄物燃焼実験結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.21~56 kg/年（平均 12 kg/年）と推定された。また、本研究において廃棄物焼却施設調査の結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.20~120 kg/年（平均 18 kg/年）と推定された。本研究で決定した EF を用いた全 PCNs の非意図的排出量は、UNEP ドラフト版ガイダンスの EF を用いた場合の 1 桁程度小さい値となった。

同様に、廃棄物焼却による PCNs の焼却残渣への非意図的排出量の推定を行ったところ、UNEP ドラフト版ガイダンスの EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.048~96 kg/年と推定された。一方、本研究において廃棄物燃焼実験結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 4.9~2,300 kg/年と推定され、UNEP ドラフト版ガイダンスの EF を用いた場合の 1 桁程度大きい値となった。

3.5. REPs による PCNs のリスク管理に関する研究

DR-CALUX アッセイにおける 2,3,7,8-TCDD 及び PCNs の用量反応を図 5 に示す。本研究の曝露濃度では、PCNs 42 異性体のうち、31 異性体で顕著な用量反応が示されており、MCNs から TriCNs や OCN と比較して TeCNs から HpCNs のルシフェラーゼ活性誘導能が強い傾向であった。REP-EC5TCDD、REP-EC20 及び REP-EC50 は、31 異性体、27 異性体及び 14 異性体で算出された。本研究で得られた REP-EC5TCDD に基づくと、PCNs では、1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) の REP が最も高いものの、2,3,7,8-TCDD と比較して 3 桁程度低かった。2,3,6,7 位に塩素が 3 つ以上置換している PCNs と 2,3,7,8-TCDD は、毒性の類似性の評価指標といわれている用量反応曲線の形状が類似する傾向が示された (図 5)。一方で、1,2,3,4-TeCN (PCN-27)、1,2,3,4,5,7-HxCN (PCN-64)、1,2,3,4,5,6,8-HpCN (PCN-74) 及び OCN (PCN-75) といった一部の異性体は、飽和ルシフェラーゼ活性が、2,3,7,8-TCDD と比較して低かった。興味深いことに、2,3,6,7 位に塩素が置換している異性体は、OCN (PCN-75) を除いて、用量反応曲線の傾きや飽和ルシフェラーゼ活性が 2,3,7,8-TCDD と類似する傾向であった。また、1,2,3,4 位に塩素が全て置換している異性体のうち、5,6,7,8 位に塩素が置換していない 1,2,3,4-TeCN (PCN-27) と OCN (PCN-75) は、両異性体共に飽和ルシフェラーゼ活性が 20%程度と低かった。REP-EC5TCDD は、5,6,7,8 位への塩素の置換位置と数をみると、塩素が置換していない 1,2,3,4-TeCN (PCN-27) が最も低く、塩素が全て置換している OCN (PCN-75) が次いで低かった。また、5,6,7,8 位に塩素が 1~3 つ置換している異性体の REP-EC5TCDD をみると、6,7 位に塩素が置換していること、5,8 位に塩素が置換していないことが、REP-EC5TCDD が高くなる要因になっていた。

DR-CALUX アッセイにおける Halowax の用量反応と実験値 TCDD-EQ を図 6 に示す。本研究の曝露濃度では、6 種の Halowaxのうち、HW1031 を除く 5 種で顕著な用量反応が示され、中でも HW1014 及び HW1051 のルシフェラーゼ活性誘導能が強かった。実験値 TCDD-EQ は、HW1051 (37 mg TCDD-EQ/kg)、HW1014 (30

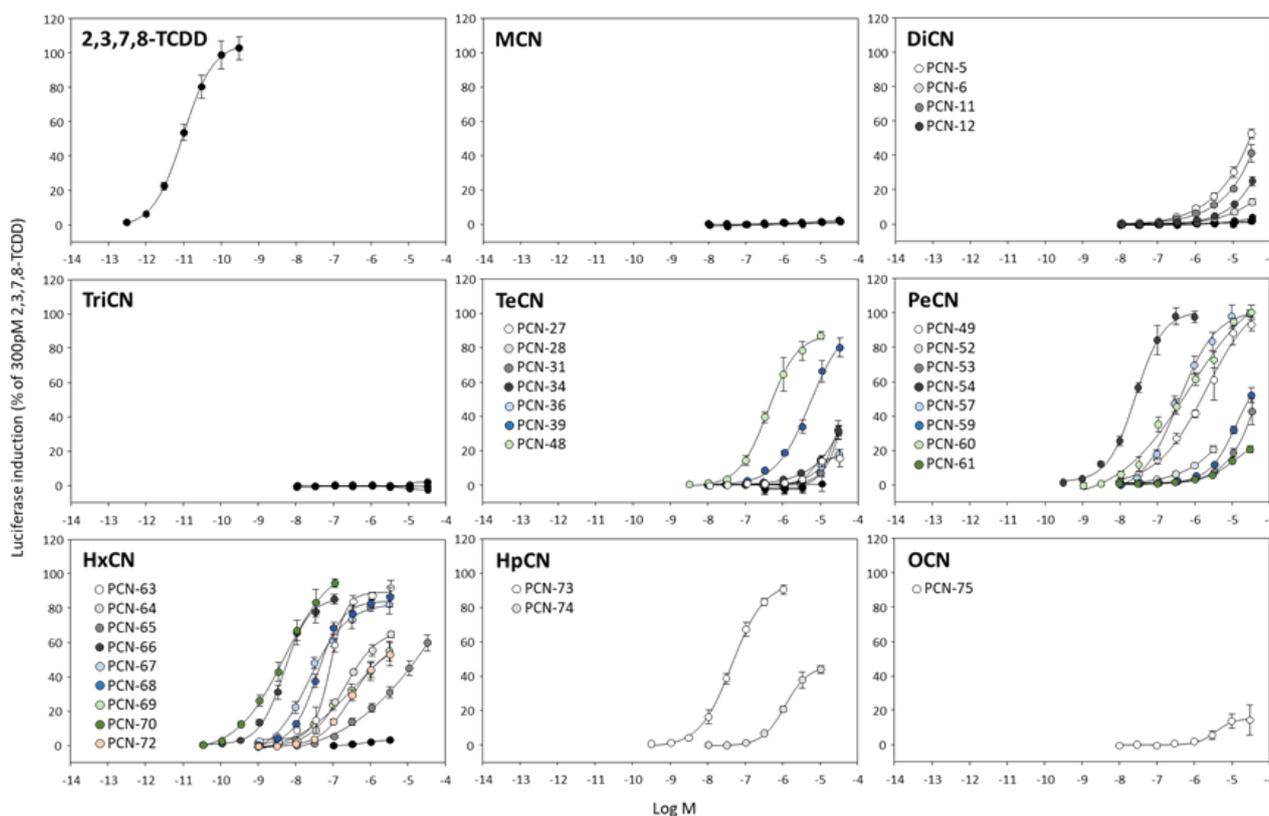


図5 DR-CALUX アッセイにおける 2,3,7,8-TCDD 及び PCNs の用量反応

mg TCDD-EQ/kg)、HW1013 (5.6 mg TCDD-EQ/kg)、HW1099 (2.9 mg TCDD-EQ/kg)、HW1001 (0.60 mg TCDD-EQ/kg)、HW1031 (<0.10 mg TCDD-EQ/kg) の順であり、Halowax 間で大きな差があった。本研究で得られた Halowax の TCDD-EQ の順位は、HW1051>HW1014>HW1013>HW1099>HW1001>HW1031 であった (図 6)。

Halowax に汚染された試料については、Halowax の同族体組成と Halowax の TCDD-EQ 評価結果に基づくと、PeCNs~HpCNs といった比較的塩素数の多い同族体を含む HW1014 や HW1051 で汚染されている場合において、PCNs の TCDD-EQ 評価を実施してそのリスクを管理する必要がある。また、PCNs は廃棄物等の熱処理過程を通じて非意図的に副生成して排出されていることが良く知られているが、ダイオキシン様毒性を

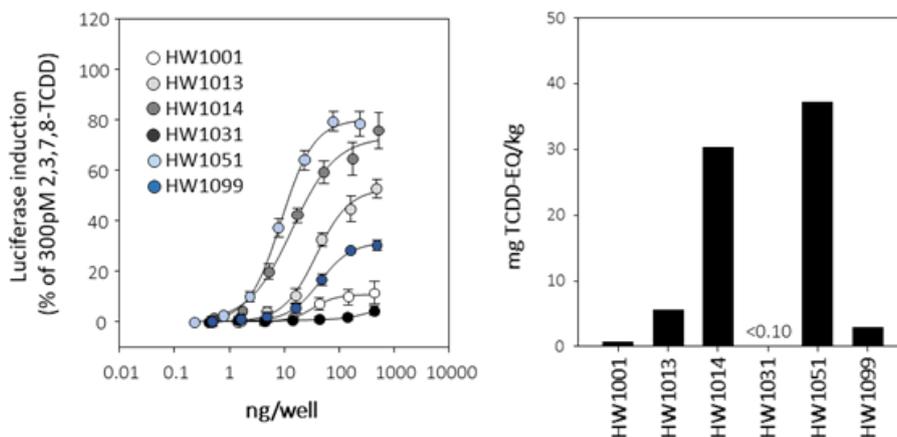


図6 DR-CALUX アッセイにおける Halowax の用量反応と実験値 TEQ

示す異性体については TCDD-EQ を算出してダイオキシン類の WHO-TEQ と比較してその影響の程度を評価する必要がある。

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

これまで国内の製品・循環資源中 POPs 含有量のデータは大幅に不足しており、とくに雑多な製品・部材の複合混合物である廃棄物中含有量を得ることは容易ではないが、本研究では、国内の循環資源中 POPs 含有量の全体像を把握するため、主に使用済み家電製品や建築解体廃木材の再資源化商品である混合破砕物を優先度の高い研究対象と位置付け実測値を蓄積した。このような大規模な実態調査は例がなく、バーゼル条約 LPC との比較や市中ストック等を見積もる上でも貴重な一次データが得られた。また、POPs や関連物質の物理化学パラメータの実測例はきわめて少なく、これまで報告のない代替物質や異性体ごとの物性データを初めて整備したことは科学的な意義が大きい。室内動態モデルを RPF 製造工場へ適用し、HBCD の挙動や環境排出量の推定を試みたところ、計算結果が実測値を再現できることを確認し、工場内の動態を初めて計算できることを示した。この方法を用いて工場内の有害化学物質の挙動を理解し、汚染ソースの特定、環境排出量の削減、作業者の曝露防止対策等も提言が可能となる。廃棄物燃焼実験と実際の廃棄物焼却施設調査の結果から、廃棄物焼却に伴う PCN の非意図的排出に係る排出係数を算出したところ、既に報告されている排出係数と比較して、大気への排出係数は 1 桁程度小さく、また焼却残渣への排出係数は 1 桁程度大きい値が得られたことから、廃棄物焼却施設（排ガス処理設備）の高度化に対応した排出係数の更新の必要性が示された。PCN 異性体のダイオキシン様毒性については、これまで断片的なデータが報告されているのみで、国際的にも同じ物差しで毒性を評価する基盤が整備されていなかったが、本課題を通して、環境中や工業製剤中で検出される PCN 異性体 42 種類を同一手法で評価したことにより、31 異性体の REP データベースを構築し、既存の REP データを拡充できた。今後、PCNs の TEQ によるリスク管理アプローチに関する包括的な成果が見込まれる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省・POPs 廃棄物適正処理推進に関する作業部会において、本研究成果の一つである使用済み家電製品中 PBDE 含有量の国内実態調査結果を委員に説明し、POPs 廃棄物の適正処理の今後の在り方に関する議論に貢献した。現行の家電リサイクルや自動車リサイクルにも影響を及ぼす可能性があり、産業界との意見交換の場でも本研究で得られた成果を提示した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

循環資源中 POPs 実測データや POPs 分解実証試験の結果は、環境省において現在検討中の POPs 廃棄物に係る制度的措置の検討に活用できるとともに、バーゼル条約「POPs 含有廃棄物技術ガイドライン」策定に日本からの情報提供として貢献できる可能性がある。本研究で物理化学パラメータが明らかになった代替臭素系難燃剤は、OECD ツールにより POPs 様を持つことが示唆されたことから、POPs 候補物質として留意する必要がある、それらの環境動態の予測及びリスク評価には本測定値が活用できる。また、代替臭素系難燃剤の蒸気圧に対して有用な推算モデルを提示していることから、提示したモデルが他の代替臭素系難燃剤等に対する蒸気圧（揮発ポテンシャル）の予測法としての活用が期待される。室内動態モデルの RPF リサイクル工場への適用は、添加剤の挙動や環境排出量を推定できる可能性を示した。これは、PRTR 制度の環境排出量推計にも応用でき、より精緻な排出推計が可能になると予想される。環境排出量を計算できることから、BAT/BEP ガイドラインの検討へインプットできる可能性がある。さらに、バーゼル条約 LPC を設定するため

の判断ツールとしても活用できる可能性がある。今回決定した PCN の廃棄物焼却に伴う非意図的排出に係る排出係数は、国内 PCN インベントリの整備に活用できる。REP による PCN の TCDD-EQ 評価は、PCN で汚染された試料や排出源から排出される非意図的生成 PCN のダイオキシン様毒性への寄与の把握に有用であり、PCNs のリスクを考慮する必要がある行政判断において科学的に妥当なデータを提供することができる。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付論文>

- 1) K. Yui, T. Motoki, H. Kato, H. Kuramochi, T. Tsuji, S. Sakai and F. Wania: J. Chem. Eng. Data 63, 2578–2585(2018)
“Measurement of Vapor Pressures and Melting Properties of Five Polybrominated Aromatic Flame Retardants.”
- 2) Ishiyama, M., Matsuo, Y., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Mizukawa, H., Miyawaki, T., Nagasaka, H., Someya, T., Ueno, D., 2019. Temporal trends in PCB concentrations in mussels collected from areas affected by the Great East Japan Earthquake and Tsunami. Mar. Pollut. Bull., Accepted.
- 3) Koyano, S., Ueno, D., Yamamoto, T., Kajiwara, N., 2019. Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan. Waste Manage. 85, 445-451.
- 4) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T., Ueno, D., 2019. Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. Chemosphere 224, 39-47.
- 5) G. Suzuki, M. Nakamura, C. Michinaka, N.M. Tue, H. Handa, H. Takigami: Toxicol. in Vitro, 44, 134–141 (2017)
“Dioxin-like activity of brominated dioxins as individual compounds or mixtures in in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines”
- 6) G. Suzuki, M. Nakamura, C. Michinaka, N.M. Tue, H. Handa, H. Takigami: Anal. Chim. Acta, 975, 86–95 (2017)
“Separate screening of brominated and chlorinated dioxins in field samples using in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines”
- 7) Kajiwara N., Noma Y., Sakai S. (2017) Environmentally sound destruction of hexabromocyclododecanes in polystyrene insulation foam at commercial-scale industrial waste incineration plants. Journal of Environmental Chemical Engineering 5, 3572–3580.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) K. Yui, T. Motoki, H. Kato, N. Kajiwara, H. Kuramochi, S. Sakai and F. Wania F: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2018), Krakow, Poland, 2018
“Measurement of vapor pressures of some selected polybrominated aromatic flame retardants and evaluation of vapor pressure estimation models.”
- 2) H. Kuramochi, K. Yui, S. Endo, S. Sakai, Y. Chen and F. Wania: Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America 39th Annual Meeting, Sacramento, USA, 2018

“Measurement of physicochemical properties of EH-TBB, BEH-TEBP, and TPHP, and differences in their properties between pure substance and mixture.”

- 3) Z. Zhang, T. Motoki T, K. Yui and H. Kuramochi: 3rd International Conference on Alternative Fuels, Energy, and Environment (ICAFEE2018), Nanjing, China, 2018
Physicochemical properties of four brominated flame retardants and evaluation of their overall persistence and long-range transport potential. 3rd International Conference on Alternative Fuels, Energy, and Environment (ICAFEE2018), Abstracts
- 4) H. Kuramochi H, T. Motoki, H. Matsukami, T. Sakurai and N. Kajiwara: 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2017), Vancouver, Canada, 2017
“Emission rates of HBCD isomers from EPS and XPS insulation foams.”
- 5) 倉持秀敏, 元木俊幸, 加藤文彬, Frank Wania, 酒井伸一: 第26回環境化学討論会(2017)
「芳香族類のオクタノール/水分分配係数及び水への溶解度の測定」
- 6) Ueno, D., Koyano, S., Miyawaki, T., Kadokami, K., Kajiwara, N., Sato, K., Tobo, K., Nakata, H., 2017. Detection of wood preservatives in soil using AIQS target screening method from debris storage areas of the 2016 Kumamoto Earthquake, Japan. 37th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Vancouver, Canada, p. Abstract.
- 7) 小屋野柊佑, 上野大介, 宮脇崇, 門上希和夫, 梶原夏子, 佐藤克久, 東房健一, 阿草哲郎, 細野高啓, 中田晴彦, 2017年. AIQSターゲットスクリーニング法を用いた熊本震災ガレキ仮置き場の木材処理剤による汚染実態の把握. 第26回環境化学討論会, 静岡.
- 8) 山本貴士, 松神秀徳, 梶原夏子, 2017年. 木質チップ試料中のポリ塩化ナフタレンの分析, 第26回環境化学討論会, 静岡.
- 9) Ueno, D., Koyano, S., Kajiwara, N., Yamamoto, T., 2018. Contamination status of POPs as wood preservatives in recycled products of waste woods in Japan. 38th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Krakow, Poland, p. Abstract.
- 10) 山本貴士, 上野大介, 梶原夏子, 2018年. 廃家屋土台等試料中のポリ塩化ナフタレンの分析. 第27回環境化学討論会, 沖縄.
- 11) 小屋野柊佑, 梶原夏子, 山本貴士, 染谷孝, 上野大介, 2018年. 廃木材再資源化物に含まれるPOPs系木材処理剤の国内実態調査. 第27回環境化学討論会, 沖縄.
- 12) 山本貴士, 梶原夏子, 2019年. ポリ塩化ナフタレンの廃棄物焼却に伴う排出係数の決定. 第28回環境化学討論会, 埼玉.
- 13) 鈴木 剛, 松神秀徳, 道中智恵子, 高木博夫, 梶原夏子, 第27回環境化学討論会 (2018) ダイオキシン様毒性に対する相対毒性強度 (REP) によるポリ塩素化ナフタレンのリスク管理について.
- 14) G. Suzuki, H. Matsukami, C. Michinaka, H. Takagi, N. Kajiwara, The 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) (2017) Relative potency of polychlorinated naphthalene (PCN) to 2,3,7,8-TCDD in in vitro reporter gene assay with rat hepatoma cell line.
- 15) Kajiwara N (2019) Environmentally sound management of end-of-life products containing PBDE and HBCD, BFR2019, May 2019
- 16) 梶原夏子, 松神秀徳. 使用済み家電製品を対象としたDecaBDE含有部材の簡易判別法の検討. 第28回環境化学討論会, 埼玉, 2019年6月
- 17) Kajiwara N., Takigami H. (2019) Recycling PBDEs to New Products including Toys and Consumer Products. Pure

and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019), Abstracts. Bangkok, February 2019

- 18) Matsukami H., Kajiwara N. (2018) Investigation of flame retardants incorporated into plastic enclosures of liquid crystal display monitors for personal computers on Japanese market. SETAC North America 39th Annual Meeting, Abstracts, 359
- 19) Kajiwara N., Matsukami H. (2017) Polybrominated diphenyl ethers in end-of-life electric home appliances collected in Japan in 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, August 2017
- 20) Kajiwara N., Matsukami H., Suzuki G. (2017) Thermal Treatment Experiments of Solid Waste Containing Decabromodiphenyl Ether-treated Fabric using a Pilot-scale Incinerator. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, August 2017
- 21) 梶原夏子、松神秀徳. 使用済み家電製品中PBDE含有量の国内実態調査. 第26回環境化学討論会、静岡、2017年6月
- 22) 松神秀徳、梶原夏子. 可搬型ATR-FTIRによるデカBDE難燃プラスチック筐体のオンサイト迅速判別法の検討. 第26回環境化学討論会、静岡、2017年6月

7. 研究者略歴

研究代表者：梶原 夏子

愛媛大学大学院連合農学研究科卒業、博士（学術）、現在、国立環境研究所 資源循環・廃棄物
研究センター 主任研究員

研究分担者

1) 倉持 秀敏

東京都立大学大学院工学研究科修了、博士（工学）、現在、国立環境研究所 資源循環・廃棄物
研究センター 室長

2) 山本 貴士

名古屋大学理学部卒業、博士（環境科学）、現在、国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究セン
ター 主任研究員

3) 鈴木 剛

岩手大学大学院連合農学研究科卒業、農学博士、現在、国立環境研究所 資源循環・廃棄物研
究センター 主任研究員

4) 上野 大介

愛媛大学大学院連合農学研究科卒業、農学博士、現在、佐賀大学農学部 准教授

II. 成果の詳細

II-1 循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究

[要旨]

ポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やヘキサブロモシクロドデカン (HBCDs) を含む臭素系難燃剤 (BFRs) を対象に家電リサイクル施設および廃棄物固形化燃料 (RPF) 製造施設、自動車破碎残渣 (ASR) 再資源化施設で実測調査を行い、製品や樹脂素材別の難燃剤含有実態、処理時の挙動に関する知見を集積するとともに、バーゼル条約で定められた POPs 含有廃棄物の適正処理対象基準値 (バーゼル条約 LPC) を超過する製品や非意図的の混入事例を整理した。家電リサイクル施設の調査では、ブラウン管テレビ筐体の混合破碎物でバーゼル条約 LPC を超過することが明らかとなったため、破碎前に PBDE 含有製品の選別除去を施行するとともに、オンサイトで迅速に PBDE 含有製品を判別する方法を検討するなど、追加調査を重ねた。また、実炉にて ASR の燃焼試験を実施し、廃棄物処理法に準じた廃棄物焼却は ASR 中の PBDEs を確実に分解し、かつ、ダイオキシン類等非意図的の POPs の排出濃度が基準値を超えない方法であることを実証し、PBDE 含有廃棄物の処理における利用可能な最良の技術の一つであることを示した。異なる浸出水処理プロセスを有する最終処分場で実測調査を行ったところ、すべての施設の浸出水や放流水から PBDE が検出された一方で HBCD の検出頻度は低かった。今後、浸出水の高度処理のさらなる活用が重要になると考えられた。本研究により国内の循環資源中新規 POPs 含有実態を包括的に把握するとともに、再資源化工程に伴う新規 POPs の挙動を明らかにすることで国内の環境政策に資する有用なデータを提示することができた。

1. はじめに

POPs 条約新規対象物質である PBDE および HBCD の国内需要の推移を図 1 に示す。国内使用実績のある三種類の PBDE 製剤のうち、ペンタおよびオクタ製剤は POPs 条約への追加以前から業界の自主規制が開始されており、累積使用量も相対的に少ないことから、これらを含む製品の多くは既に処理済みと考えられる。一方、家電筐体や自動車内装材などに使用されてきた Deca 製剤は 2017 年に POPs 条約に追加されたばかりであることから、Deca 製剤使用製品は市中にも多くストックされていると考えられ、国内における Deca 製剤を含む廃棄物の排出実態の把握は重要である。廃電気・電子機器由来のプラスチックリサイクルは

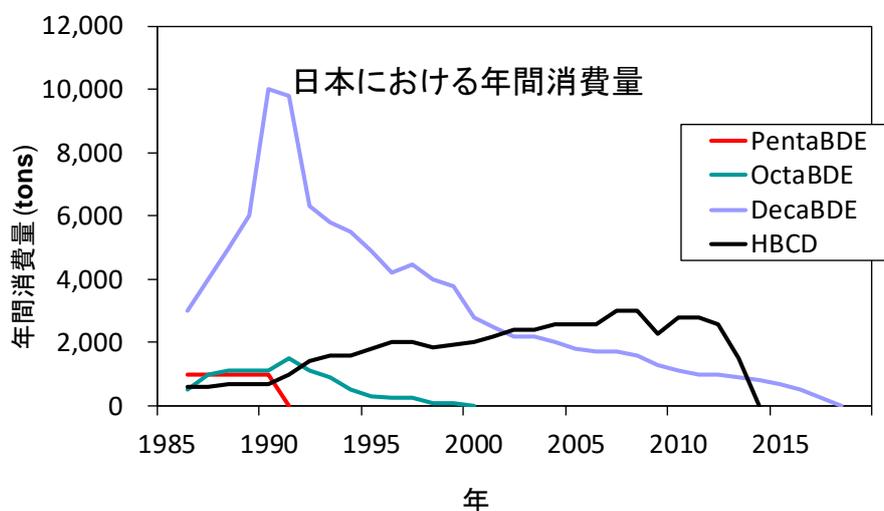


図 1. 日本における PBDE および HBCD 製剤の需要の推移

資源有効利用などの観点から重要な取り組みであるが、過去にテレビなど電気・電子機器に難燃剤として添加された PBDE が玩具や日用品などの再生製品に混入し、PBDE の広範な拡散汚染を招くことが懸念されている。

HBCD は 2013 年に POPs 条約対象物質へ新規追加されるまで主に建築用断熱材（押出発泡ポリスチレンフォーム：XPS、ビーズ発泡ポリスチレンフォーム：EPS）に難燃剤として添加され、これら断熱材は、建造物の床や壁の断熱とともに化学量の芯材としても使用されてきた。HBCD は繊維製品の防炎加工にも使用されており、防炎カーテンや自動車内装材で%オーダーの濃度で検出されている。今後、建造物が寿命を迎えた際に HBCD 含有廃棄物の排出は本格化すると予想され、建設資材由来の HBCD 廃棄量のピークは 2030 年以降と推計されている¹⁾。使用済み量や断熱材の多くは、他の使用済みプラスチック類等と混合して廃棄物固形燃料 RPF に再資源化されたり、コンクリートなど他の建材と分離が不十分な断熱材は安定型処分場に直接埋め立て処分されたりしているのが現状である。

PBDE および HBCD とともに自動車内装材等に使用された実績があるため、両者を含む混合廃棄物として自動車破碎残渣（ASR）が排出される。これまでのところ、ASR に含まれる POPs に関する研究は国際的にも極めて少なく、近年の ASR 中 BFR 含有量の調査事例がないことに加え、過去に最終処分された ASR からの溶出や再資源化施設で焼却処理された際の分解に関する科学的知見も乏しい。

POPs 含有廃棄物の適正処理については、バーゼル条約の下で検討がなされており、重要な検討事項の一つとして適正処理の対象とする濃度基準である Low POP Content（LPC）の策定がある²⁾。LPC は、様々な角度からの検討をもとに定められるが、臭素系難燃剤 PBDE 及び HBCD の LPC については国際的な合意が得られておらず、2019 年に開催された第 14 回締約国会議においては HBCD（100 mg/kg、1,000 mg/kg）と 4~7 臭素化 PBDE（50 mg/kg、1,000 mg/kg）については暫定的に二つの値が採択されたままの状況に加え、DecaBDE（BDE 209）については 4~7 臭素化 PBDE との総和として 3 つの案（50 mg/kg、500 mg/kg、1,000 mg/kg）が提案された状況である。廃棄物中濃度が LPC を超過した場合、マテリアルリサイクルは原則不可能となるため、国内外の環境政策を推し進める上で、各国で流通している製品・循環資源中の新規 POPs 含有量の把握は喫緊の課題といえる。

2. 研究開発目的

本研究の目的は、今後の環境政策に必要な基礎資料を得るため、製品・循環資源中 POPs 含有量の実測データを集積するとともに、使用済み製品の処理・資源化過程における当該物質の分解や環境中への放出に関する実態を明らかにすることである。国内の廃棄物処理施設における POPs 排出状況や再生製品中の含有状況を把握し、重要なプロセスの抽出を試みた。まず、マテリアルリサイクルされている家電製品由来の循環資源中 PBDE 濃度の実態を把握するため、家電リサイクル施設等で回収・再資源化された廃プラスチック等を対象に調査を実施するとともに、デカブロ含有製品を簡易に判別する方法について検討した。また、RPF 製造施設において HBCD 含有廃棄物を原料に含む RPF の製造に伴う POPs 排出や挙動の実態を調査した。燃焼過程における POPs 条約対象物質のマスバランスや分解率の算出、塩素化および臭素化ダイオキシン類等関連物質の二次生成挙動を明らかにするため、稼働中の産業廃棄物処理施設において ASR の燃焼試験を実施した。排水管理のための目標値設定の基礎データとして最終処分場浸出水や放流水中 POPs 濃度の実態も把握した。

3. 研究開発方法

- (1) 使用済み家電製品中 PBDE 含有量の国内実態調査

2016年9月に指定家電4品目のリサイクル施設2ヵ所及び家電破砕混合プラスチック選別施設1ヵ所で調査を実施し、各施設の再資源化フローに従い、テレビ筐体破砕物（CRT式/薄型/フロントキャビネット/バックキャビネット、 $n=73$ ）、その他家電破砕物（ $n=11$ ）、再資源化ペレット（ $n=18$ ）を採取した。一部のテレビ筐体については未破砕のまま圧縮減容して出荷されており、施設内で破砕物試料を得ることができなかった。そのため、未破砕の製品部材から一部を切り出し採取し、10製品ごとに等量混合してコンポジット試料を調製した。全ての採取試料は実験室に持ち帰って破砕（ $<4\text{ mm}$ ）、縮分の後、凍結粉碎し、臭素濃度を可搬型蛍光X線分析計（可搬型XRF）で測定した。PBDE異性体は、トリプル四重極ガスクロマトグラフ質量分析計により定性・定量した。比較のため、2003年に採取し、国立環境研究所資源循環・廃棄物研究センターで保管していた旧テレビ筐体試料（1990年代後半に製造されたテレビ筐体50台を破砕したコンポジット試料、 $n=1$ ）も化学分析に供試した。また、薄型テレビ筐体のコンポジット試料のうち、BDE 209濃度が $1,000\text{ mg/kg}$ を超過した場合は、等量混合する前の個別製品についてもBDE 209含有量を測定した。

(2) DecaBDE含有製品選別除去の効果実証調査

現状、家電リサイクルプラントでは、DecaBDE等難燃剤の含有実態にかかわらず、製品ごとに樹脂別に破砕して再資源化を実施しているが、今後、DecaBDEを一定濃度（バーセル条約LPC）以上含む樹脂破砕物についてはマテリアルリサイクルが困難となる。機器を用いずに表示のみでDecaBDE含有判別が可能であれば、有用なDecaBDE濃度低減策になると考えられる。そこで、プラスチック部品の材質表示をもとにDecaBDE含有製品を選別除去した際の効果を検証するため、2018年6月に指定家電4品目のリサイクル施設2ヵ所でCRT式テレビのバックキャビネット（100台/ロット×19、計1,900台）を対象に調査した。調査スキームを図2に示す。まず、プラスチック部品の材質表示をもとに樹脂素材及びDecaBDE含有/非含有に選別し、PBDE以外のBFR添加を示す「FR-17」の表示がされたCRTキャビネットをロットごとに破砕しフレキシブルコンテナバッグ（フレコン）に保管した。フレコンからの破砕物サンプリングは、JIS K 0060:1992 産業廃棄物のサンプリング方法に準拠し、破砕物の最大粒度に基づきインクリメントの大きさを決め、ロットの大きさから採取するインクリメントの最小必要数を求めた。破砕物は実験室にてさらに破砕、縮分し、凍結粉碎したものを化学分析に供試した。前処理の後、破砕物中PBDE濃度をトリプル四重極ガスクロマトグラフ質量分析計により定量し、プラスチック材料表示によるDecaBDE含有製品選別除去の効果を検証した。

(3) DecaBDE含有部材の簡易判別法の検討

まず、DecaBDEで加工されたCRTテレビ筐体、並びにTBBPA、DBDPE/TTBP-TAZ、RDP、BDP、RDX、及び未特定の難燃剤で加工されたPCモニター筐体を対象に、全反射吸収フーリエ変換赤外分光（ATR-FTIR、

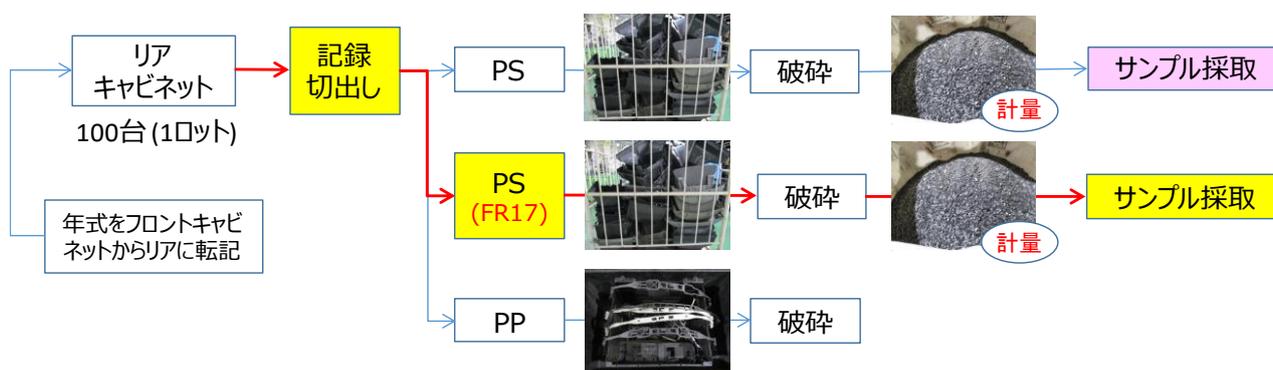


図2. DecaBDE含有製品選別除去の効果実証調査サンプリングスキーム

Agilent 5500 Compact FTIR) を用いて試料表面の IR スペクトルを測定した。測定範囲の波数は 4000~650 cm^{-1} 、スペクトル分解能は 8 cm^{-1} 、積算回数は 16 回に設定した。IR スペクトルの測定時間は約 6 秒であった。IR スペクトルの解析には、MicroLab PC ソフトウェアを使用し、DecaBDE 難燃プラスチックの判別条件を最適化した。

次に、2017 年 5 月に指定家電 4 品目のリサイクル施設で調査を実施し、回収された使用済みエアコン室外機および室内機のうち RoHS 指令施行の前後 6 年間に製造された製品の電源ボックスからプラスチック部材試料 ($n=81$) を製品ごとに切り出し採取した。メーカーや年代に偏りがないよう製品を選定し、プラスチック材料表示がある場合は記録した。全ての採取試料は実験室に持ち帰り、臭素濃度を可搬型 XRF で測定した。臭素濃度が 10 mg/kg を超過したサンプルについては、ATR-FTIR で IR スペクトルを測定するとともに、トリプル四重極ガスクロマトグラフ質量分析計により PBDE 異性体を定性・定量した。

(4) RPF 製造施設における臭素系難燃剤の挙動調査

廃棄物処理施設における POPs 排出状況や再生製品中の含有状況を把握し、今後の対策に必要な基礎資料を得ることを目的に、国内 3 ヶ所の RPF 製造施設において臭素系難燃剤含有廃棄物を原料に含む RPF の製造に伴う POPs 排出や挙動の実態を調査した。時間当たりの化学量（芯材に XPS を使用）の投入量のある程度一定に保った条件（量 2-3 枚/RPF 1 トン）で RPF を製造し、その間に、原料混合破砕物、RPF 最終製品、造粒機排ガス、作業環境大気を採取した。別途、化学量芯材の XPS も 4 製品から採取した。比較のため、断熱材や量を受け入れていない RPF 施設 4 カ所で製造された RPF 製品も採取した。RPF 製品や原料試料は実験室に持ち帰って破砕 (<4 mm)、縮分の後、凍結粉碎した。各試料抽出液を多層シリカゲルや硫酸処理で精製した後、PBDEs は高分解能 GC/MS で、HBCD 異性体は LC-MS/MS で定性・定量した。なお、造粒機排ガス及び作業環境大気は粒子状とガス状の態別に分けて化学分析に供試した。

(5) ASR 燃焼試験

2017 年 12 月に稼働中の ASR 再資源化施設（施設 A：キルンストーカ炉）、にて ASR 専焼（処理能力 2.5 t/h）で燃焼試験を実施した。本施設では、破砕業者から搬入された ASR を追加の前処理無しで焼却している。試験当日は、排ガス試料採取開始 4-5 時間前から ASR 専焼で稼働させ、一時間の安定燃焼を確認後、プロセス排ガス（燃焼室内、二次燃焼炉出口、廃熱ボイラ出口、バグフィルタ前後、最終排ガス）を「ポリブロモジベンゾ-パラ-ジオキシン及びポリブロモジベンゾフランの暫定調査方法（平成 19 年 3 月 環境省水・大気環境局総務課ダイオキシン対策室）」及び JIS K 0311「排ガス中のダイオキシン類の測定方法」に準じて採取した。排ガス平均温度は、キルン入口 616°C、キルン出口 1,082°C、二次燃焼炉出口 850°C、廃熱ボイラ出口 352°C、バグフィルタ入口 175°C、最終排ガス 185°Cであった。主灰は、排ガスサンプリング中に灰コンテナに貯留されたものをランダムサンプリングにより採取した。採取した主灰試料より金属類等の大型不燃物を取り除き、破砕の後、供試料とした。飛灰については、ダストコンベア入口の点検口から一定の時間間隔で数回に分けて試料を採取した。投入物 ASR については、保管ヤードの ASR を重機で混合攪拌後 7 インクリメント採取した後に、再度、重機で混合攪拌後 7 インクリメント採取し、計 14 インクリメント採取分を供試料とした。採取した ASR 試料は風乾後、全量を篩に掛けて 5 mm 篩上、篩下に選別した後、5 mm 篩上物を各組成毎に粗破砕し 10 mm 以下にした。さらに 4 mm 以下に破砕し、試料を全量混合した。混合した試料を縮分し凍結粉碎を行い供試料とした。試料中の PBDEs、HBCDs、臭素化ダイオキシン類、塩素化ダイオキシン類を測定し、ASR 燃焼・排ガス処理過程における POPs 条約対象物質のマスバランスや分解率の算出、塩素化および臭素化ダイオキシン類等関連物質の二次生成挙動を確認した。

表 1. 調査対象とした産業廃棄物管理型処分場の概要

・浸出水処理施設について						
項目	A	B	C	D	E	F
処理能力	250 m ³ /日 550 m ³ /日)	400 m ³ /日、220 m ³ /日	220 t/日	354 t/日	200 t/日	2,000 m ³ /日
浸出水調整設備(貯留槽または貯留池)の容量	1,200 m ³ 5,700 m ³	24,000 m ³	4,000 m ³	600 m ³ , 1,000 m ³	6,000 m ³	28,500 m ³
縦型ガス抜き管周囲のフィルター材(割栗石等)の有無/巻き立て厚	有 / 500 mm	有 / 1.5 m x 1.5 m	大栗 / 2000 φ	-	有 / 1,000 mm	-
放流先	河川	河川	河川	海域	海域	河川

・浸出水処理技術						
項目	A	B	C	D	E	F
生物処理	・活性汚泥法	・接触ばっ気法	・接触ばっ気法	・接触ばっ気法	・担体法	・活性汚泥法
窒素除去	・生物学的脱窒法	・生物学的脱窒法	・生物学的脱窒法	・生物学的脱窒法	・生物学的脱窒法 ・電気分解法	・生物学的脱窒法
カルシウム除去	・なし	・ライムソーダ法	・スケール防止添加法	・ライムソーダ法	・ライムソーダ法	・ライムソーダ法
高度処理	・砂ろ過 ・活性炭吸着	・砂ろ過 ・活性炭吸着 ・キレート吸着	・砂ろ過 ・活性炭吸着 ・キレート吸着	・砂ろ過 ・活性炭吸着	・活性炭吸着	・活性炭吸着
膜分離処理	・なし	・なし	・なし	・なし	・なし	・MF(精密ろ過)膜

(6) 最終処分場調査

2018年10-11月に、現在稼働中の国内6カ所の産業廃棄物管理型最終処分場(施設A~F)にて調査を行い、浸出水(原水)および放流水(水処理後)を各26L程度採取した。いずれの施設も山間部に位置し、年間搬入量は約50,000~450,000 t/yの規模であった。受け入れ廃棄物種類は全施設で污泥の割合が最も大きく、次いで施設A、C、Dでは鉱さいが、施設B及びFでは廃プラスチック類が、施設Eでは燃え殻の寄与が大きかった。POPsを含有する可能性のある廃棄物として、ASR、断熱材、カーテンの受け入れ実績をヒアリングした結果、施設Fのみで断熱材とカーテンの受け入れ実績ありとのことであった。各施設の浸出水処理の概要を表1に示す。水試料は溶媒抽出の上、PBDEsは高分解能GC/MSで、HBCD異性体はLC-MS/MSで定性・定量した。

4. 結果及び考察

(1) 使用済み家電製品中PBDE含有量の国内実態調査

可搬型XRFによる元素濃度スクリーニングの結果、ほぼ全てのテレビ筐体試料から1,000 mg/kgを超える臭素濃度が検出され、その多くは%オーダーであったことから、現在、廃棄過程に流入する年代のテレビ筐体に含まれる難燃剤は依然として臭素系が主流であることが明らかとなった。その他家電(エアコン、冷蔵庫、洗濯機)キャビネット破砕物試料から検出された臭素濃度はテレビ筐体より明らかに低値を示した。また、家電破砕プラスチック選別工程では、臭素を高濃度で含有する樹脂を的確に判別除去して再生ペレットを製造していることが確認された。

全103検体のPBDE含有量を測定した結果、主にデカ体(BDE 209)が検出され(<30-96,000 mg/kg)、全試料の約3割で1,000 mg/kgを超過、約半数で50 mg/kgを超過した(図3)。全てのCRT式テレビ筐体試料から1,000 mg/kg以上のBDE 209が検出されたことから、DecaBDE含有製品の明らかな寄与が認められた。最高濃度は旧テレビ筐体試料から検出され、約10%のDecaBDE含有量を示した。なお、一部のCRT式テレビの筐体にはオクタ製剤が使用されていたとされるが、今回の調査ではオクタ製剤の添加を示唆する試料は認められなかった。今後、BDE 209のPOPs条約追加に伴い、処理対象基準値(バーゼル条約LPC)が設定されるが、国内で回収されているCRT式テレビはその値を超過し、現状のままではマテリアルリサイクルの継続

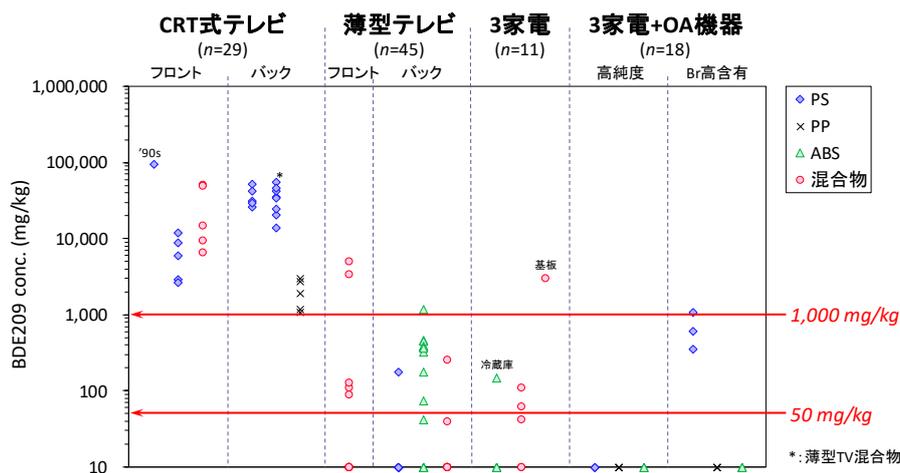


図 3. 家電破砕物から検出された BDE 209 含有量

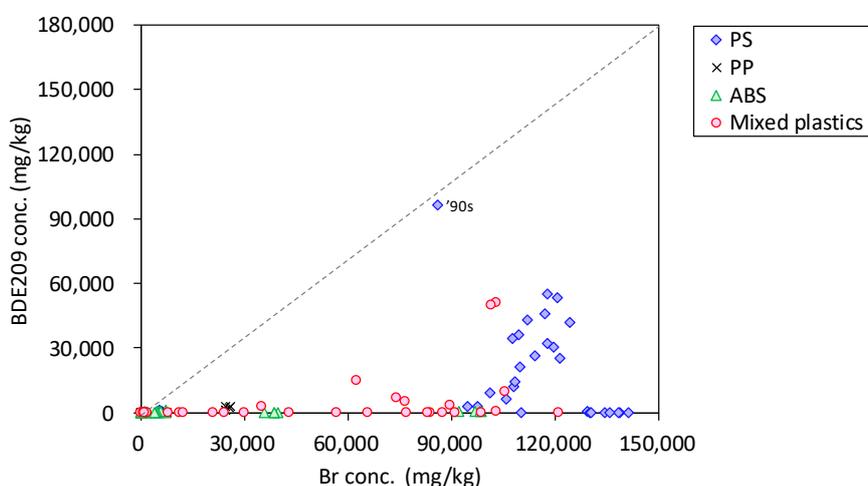


図 4. 家電破砕樹脂中 Br 及び BDE 209 濃度の関係

が困難になる可能性が示唆された。引き続き国際的な規制の動向に注視するとともに、熱回収等への方向転換やその実効性を検討する必要がある。一方、薄型テレビ筐体試料から検出された BDE 209 濃度は CRT 式テレビより明らかに低かったが、45 検体中 3 検体で 1,000 mg/kg を超過しており、一部の薄型テレビ筐体にも DecaBDE が使われていたことが確認された。筐体に使用する樹脂の種類は型式・年代により違いが認められ、CRT 式テレビ筐体は PS もしくは PP 製であったのに対し、薄型テレビでは、PS に加え、ABS や PC/ABS など製造した筐体が増加していた。規制物質への対応に加え、樹脂種の変化に伴い使用する難燃剤が変化したことを反映したものと考えられる。

試料中臭素濃度と BDE 209 含有量の関係を図 4 に示す。1990 年代後半に製造された旧テレビ筐体試料については、試料中臭素含有量は BDE 209 に由来することが明瞭であり、当時廃棄されていたテレビのほぼ全てが DecaBDE で処理されていたと考えられる。一方、今回採取した試料については、多くの製品で臭素系難燃剤の使用が窺えるものの、BDE 209 の添加だけで臭素濃度を説明することはできず、破砕された製品の大半は他の臭素系難燃剤で処理されていることが示された。近年、廃棄過程に流入する使用済み家電製品の多くは RoHS 指令へ対応済みと考えられ、臭素濃度のスクリーニングのみでは PBDE 含有の判別指標として不十分であることが明らかとなった。

今後、BDE 209を含めた POPs 条約対象 PBDE を含有する廃棄物の適正処理対象基準値(バーゼル条約 LPC) が設定される。家電由来再資源化物中 PBDE 含有量をバーゼル条約 LPC 以下に抑えるためには、使用済み家電製品を解体する段階で(混合破砕前に) DecaBDE 含有プラスチック部材を選別・除去する必要がある、それを可能にするには、オンサイト迅速判別法の現場への適用が一つの方向性と考えられた。判別法については後述する。

(2) DecaBDE 含有製品選別除去の効果実証調査

CRT バックキャビネットのプラスチック材料表示をもとに選別した樹脂種ごとの内訳を表 2 に示す。樹脂種類は、ポリスチレン (PS)、ポリフェニレンエーテル (PPE) /PS アロイ、アクリルニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS)、ポリプロピレン (PP)、ポリカーボネート (PC) アロイに分けられた。表示のない製品については、可能な限り打撃音で樹脂判別を試みた。両施設とも PS 製品の割合が卓越しており、各ロットにおける DecaBDE 非含有を示す FR17 表示製品の割合は、施設 A で 8-19% (平均 12%)、施設 B で 12-35% (平均 22%) であった。

まず、フレコンから採取した破砕物の代表性を確認するため、各施設各 1 ロット分について、「PS のみの表示がある製品」の混合破砕物および「PS-FR17 表示がある製品」の混合破砕物を各 3 連でサンプリングし、それぞれ個別に試料調製のうえ、BDE 209 濃度を測定した。その結果、いずれの試料も 3 連でほぼ同等の値が検出されたことから(表 3)、本調査で実施した破砕物サンプリング法で代表的な均一試料を採取できているものと判断した。FR17 表示のない PS 製の CRT キャビネット破砕物からは%オーダーの BDE 209 が検出され、DecaBDE 含有製品が含まれていることを反映した結果と考えられた。一方、通常の難燃加工用途では 10% 程度の DecaBDE 添加が一般的であることを考えると、今回調査した破砕物を構成する半数以上の製品は DecaBDE 以外の難燃剤で加工されていることが示唆された。

次に、PS-FR17 表示製品の混合破砕物 19 試料に含まれる BDE 209 濃度を測定した結果を表 4 に示す。16

表 2. プラスチック材料表示の内訳

A施設

Lot No	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9	No10	合計	%
未表示	5	17	25	12	13	20	10	12	12	6	132	13%
PS	68	65	56	69	64	60	58	65	70	73	648	65%
PS-FR17	19	11	10	8	13	11	13	13	12	9	119	12%
PS+PPE	2	1	0	1	0	0	1	9	6	12	32	3%
PP	4	6	9	10	10	9	18	1	0	0	67	7%
ABS	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	
合計台数	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	1000	100%

B施設

Lot No	No1	No2	No3	No4	No5	No6	No7	No8	No9		合計	%
PS-FR17	13	30	28	23	12	22	35	20	19		202	22%
PS-FR19	2	0	0	2	2	0	1	0	1		8	1%
PS-FR	1	0	2	0	0	0	3	0	0		6	1%
PS-HI-FR	3	0	0	1	1	6	3	0	3		17	2%
PS	69	62	60	67	76	67	49	77	71		598	66%
PPE+PS	0	1	1	0	0	0	0	0	0		2	0%
ABS+PC	0	0	0	1	0	0	1	0	0		2	0%
ABS	0	0	0	1	0	0	0	0	0		1	0%
PP	13	7	9	5	9	5	8	3	6		65	7%
合計台数	101	100	100	100	100	100	100	100	100		901	100%

表 3. フレコンから 3 連で採取した CRT ケース混合破砕物中 BDE 209 濃度

Group A	表示	BDE-209 (mg/kg)	Group B	表示	BDE-209 (mg/kg)
ロット1_1	FR17	1,600	ロット9_1	FR17	170
ロット1_2	FR17	1,600	ロット9_2	FR17	150
ロット1_3	FR17	1,600	ロット9_3	FR17	160
ロット1_1	PS	22,000	ロット9_1	PS	50,000
ロット1_2	PS	22,000	ロット9_2	PS	55,000
ロット1_3	PS	20,000	ロット9_3	PS	51,000

表 4. FR17 表示あり CRT ケース混合破砕物から検出された BDE 209 濃度

Group A	表示	BDE-209 (mg/kg)	Group B	表示	BDE-209 (mg/kg)
ロット1	FR17	1,600	ロット1	FR17	650
ロット2	FR17	160	ロット2	FR17	2,300
ロット3	FR17	<30	ロット3	FR17	2,200
ロット4	FR17	<30	ロット4	FR17	1,500
ロット5	FR17	82	ロット5	FR17	6,100
ロット6	FR17	390	ロット6	FR17	42
ロット7	FR17	450	ロット7	FR17	190
ロット8	FR17	720	ロット8	FR17	830
ロット9	FR17	<30	ロット9	FR17	160
ロット10	FR17	350			

試料で 30 mg/kg 以上の BDE 209 が検出され、うち 5 試料で 1,000 mg/kg を超過した。FR17 表示製品破砕物で BDE 209 濃度が高値を示した原因は不明であるが、古い製品については誤表記の可能性や非意図的に想定濃度以下の DecaBDE 製剤が混入された実態が示唆された。表示にもとづいて DecaBDE 含有の可能性のある製品を選別除去することで、BDE 209 濃度が十分に低い混合破砕物を得ることができれば、CRT キャビネットのマテリアルリサイクル継続を支援できる可能性があったが、今回の調査では予想に反する結果となった。本研究により、FR17 表示のみでは DecaBDE 非含有の判別は明らかに不十分であることが示され、より正確に DecaBDE 含有製品を除去するためには簡易測定法の確立ならびに導入が必要と考えられた。表示による濃度判別の可否は重要な点であり、今後の制度検討において有用な情報提供につながった。

(3) DecaBDE 含有部材の簡易判別法の検討

DecaBDE で加工された CRT テレビ筐体、並びに TBBPA、DBDPE/TTBP-TAZ、RDP、BDP、RDX、及び未特定の難燃剤で加工された PC モニター筐体の IR スペクトルを図 5 に示す。IR スペクトルの比較から、DecaBDE で加工された CRT テレビ筐体には、波数 1340 cm⁻¹ に特有のピークが確認された。DecaBDE の標準物質においても波数 1340 cm⁻¹ にピークが確認されたことから、DecaBDE 特有のピークと判断された。赤外吸収スペクトルの波数 1340 cm⁻¹ の吸光度から波数 1364 cm⁻¹ の吸光度を減算したところ、DecaBDE 難燃加工

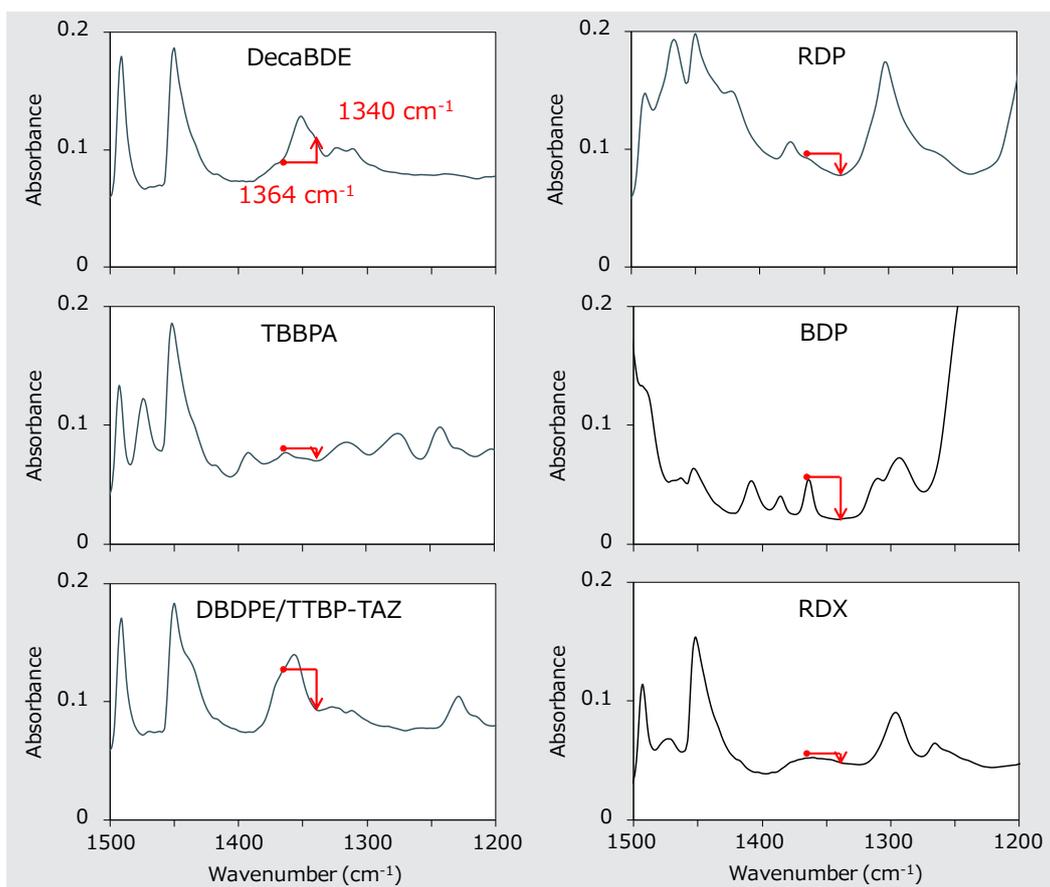


図 5. 難燃プラスチックの IR スペクトル

プラスチックのみで正の値となり、その他の難燃加工プラスチックでは負の値となった。これらの吸光度の減算値を閾値に設定することで、DecaBDE 難燃加工プラスチックを迅速に判別できる可能性が示された。

次に、エアコン電源ボックス中の元素濃度を可搬型 XRF でスクリーニングした結果、81 試料中 69 試料から 1,000 mg/kg を超える臭素濃度が検出され、その多くは%オーダーであったことから、何らかの BFR が添加されていたことが明らかとなった。臭素濃度が 10 mg/kg 以上であった 70 試料について PBDE 含有量を測定した結果、13 試料から主にデカ体 (BDE 209) が検出され (72–110,000 mg/kg)、%オーダーの PBDE の含有が確認されたのは 6 試料のみであった (図 6)。本結果から、エアコン電源ボックスに使用されていたのは主に PBDE 以外の BFR であったことが示された。高濃度で PBDE を含有していた試料はいずれも RoHS 指令施行以前の 2004 年以前に製造された製品から採取したものであった。

電源ボックスから検出された PBDE の異性体組成を比較したところ、6 試料中 4 試料では、BDE 209 に次いで 7~8 臭素化異性体の寄与が大きく、オクタ製剤とデカ製剤由来の異性体が混在した特徴的なパターンを示した。一方、6 試料中 2 試料から検出された異性体組成は BDE 209 の寄与が卓越しており、デカ製剤の典型的なパターンを示した。興味深いことに、今回調査対象とした電源ボックスプラスチックのうち、7 試料からは%

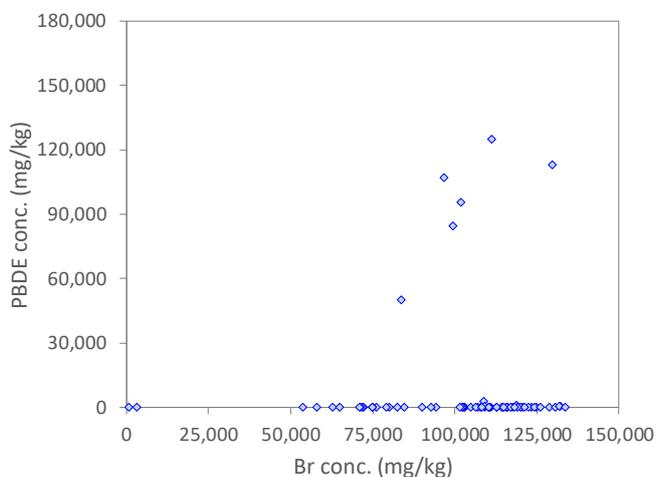


図 6. エアコン電源ボックスプラスチック中 Br 及び BDE 209 濃度の関係

オーダーに満たない濃度の BDE 209 が検出された (72–2,900 mg/kg)。プラスチックの材料表示を確認したところ、7 試料中 4 試料については PBDE 以外の BFR 添加を示す「FR-17」の表示があったことから、意図的にデカ製剤を添加した部材ではなく、何らかの経路で非意図的に BDE 209 が混入した結果と考えられた。

次に、本研究で検討した FTIR による BDE 209 迅速判別法を用い、電源ボックスプラスチック薄片の IR スペクトルを測定した結果、6 試料で PBDE 含有ありと判別された。これらはいずれも%オーダーで PBDE を含有していたことが化学分析により確認された部材であった。以上の結果より、意図的にデカ製剤を添加した難燃プラスチックは、FTIR 測定により誤判定なく簡易に選別可能であることが示唆された。

(4) RPF 製造施設における臭素系難燃剤の挙動調査

分析に供した全ての RPF 製造原料、最終製品、造粒機排ガス、作業環境大気から HBCDs 及び PBDEs が検出された (表 5)。畳芯材 XPS 中 HBCDs 濃度は平均 22,000 mg/kg (2.2 wt%) であり、これまで報告のある建築用 XPS ボードの濃度範囲内であった^{3,4)}。化学量 1 枚の重量を 15 kg、畳芯 XPS の重量を 5 kg、XPS 中 HBCDs 含有量を 2%と仮定すると、RPF 1 トン当りの HBCDs 濃度は 100 mg/kg 程度と算出される。建築用 XPS に難燃剤は必須であることから、2013 年以前に製造された化学量は HBCDs を一様に含んでいると考えられるが、本研究で得られた原料混合破砕物及び RPF 最終製品中の HBCDs 実測濃度は大きくばらつき、最高濃度でも 73 mg/kg 及び 130 mg/kg 程度と推定値と同程度もしくはやや低い値を示した。今回調査対象とした施設では、RPF 用原料を破砕機で 40–50 mm 程度に破砕した後、直径 3–4 cm、長さ 5–6 cm、重さ 40 g 程度のペレットに圧縮成形していた。したがって、様々な原料が粗く混ざった状態で成形機に送られるため、分析試料中には XPS 破砕物が局所的に存在していたことが考えられる。今後、XPS を原料として受け入れている RPF 製造施設で製造された RPF 製品中 HBCDs 含有量を把握し、化学量等の混入の影響を評価する予定である。造粒機排ガスから検出された HBCDs 濃度は、国内の難燃繊維加工施設 (200–5,900 ng/m³)⁵⁾ や難燃発泡ポリスチレン製造施設 (800 ng/m³)⁵⁾ の建屋内空気濃度と同程度と高濃度であったが、RPF 施設内の作業環境大気濃度はこれら報告値より明らかに低かった。今回調査した施設では、造粒機上部に接続した排気ダクトから造粒機内部ガスを建屋外に排気しているとともに、施設そのものが開放的な作りになっていることから、たとえ排ガスが室内に漏れ出たとしても外気による希釈の影響を受けるため、いずれの施設でも室内濃度が低く保たれていたものと考えられた。全ての試料中 HBCD 異性体組成は α 体が優先し (57–76%)、次いで γ 体および β 体がそれぞれ 15%程度占めており、畳芯材 XPS 中組成と一致していた。

一方、PBDEs については、原材料及び RPF 最終製品中濃度は HBCDs 濃度と比べて 1–2 桁低い値を示し、PBDEs 含有製品の明らかな混入はうかがえなかった (表 5)。しかしながら、造粒機排ガス中 PBDEs 濃度は 1 施設で HBCDs と匹敵する高濃度で検出されるとともに、作業環境大気中濃度は全ての施設で PBDEs の方が HBCDs よりも 1–2 桁高値を示したことから、何らかの PBDEs 含有製品の影響を受けているものと考えられた。また、作業環境中 HBCDs 濃度は造粒機排ガスより平均で 6 桁低い値であったが、PBDEs の場合はそ

表 5. RPF 製造原料、最終製品、造粒機排ガス、作業環境大気から検出された HBCDs 及び PBDEs 濃度

	化学量芯材	原料混合破砕物	RPF最終製品	造粒機排ガス	作業環境大気
<i>n</i>	4	3	6	3	3
	ng/g	ng/g	ng/g	ng/m ³ _N	pg/m ³
HBCDs	22,000,000 ± 14,000,000 (10,000,000–42,000,000)	30,000 ± 38,000 (840–73,000)	38,000 ± 50,000 (1,000–130,000)	3,900 ± 3,700 (460–7,800)	35 ± 41 (11–83)
PBDEs	na	450 ± 420 (76–900)	1,700 ± 1,900 (73–4,800)	1,000 ± 1,700 (18–3,000)	3,500 ± 2,800 (220–5,400)

na: no data available

の濃度差が明らかに小さく、3桁程度に収まっていたことから、破碎過程でPBDEsが放散しやすい含有製品の存在が示唆された。RPF施設の作業環境中PBDEs濃度は、家電リサイクル施設(9.9–710 ng/m³)⁵⁾や難燃繊維加工施設(0.65–91 ng/m³)⁵⁾の建屋内空気濃度と匹敵するものもあり、今後、RPF原料中のPBDEs含有製品の特定とともに、作業者への曝露についてさらなる調査が必要と考えられた。

(5) ASR 燃焼試験

今回の燃焼試験で使用したASRからはPBDEsが290 mg/kg、HBCDsが13 mg/kg検出された(表6)。PBDEsのうち、8割以上はBDE 209が占めており、HBCDsの異性体組成はγ体が卓越していた。本研究で採取したASR中BFR濃度はこれまでに国内で報告されているASR中の濃度⁶⁻¹⁰⁾の範囲内であったことから、ASR試料は不均質でばらつきが大きいことを考慮

表6. 国内で採取したASR中PBDEsおよびHBCDs濃度(mg/kg)

	採取年	n	PBDEs	HBCDs	Ref. no.
ASR	2017	1	290	13	6) 本研究
ASR	2018	1	280	11	7)
ロットA	2013		510	14	8)
ロットB	2013		640	4.8	
1996年以前ELVのみ	-	5	430 (200-620)	15 (11-18)	9)
2000年以降ELVのみ	-	5	130 (39-190)	-(<2-8.0)	
ASR	2004		310		10)
ASR	~2007		240	5.7	
ASR	~2007		110	0.99	

しても、本研究結果からは近年にかけてASR中のPBDEsおよびHBCDs濃度の明らかな低減傾向は認められなかった。我々が以前実施した使用済み自動車52台から採取した様々な自動車内装材中BFR含有量を測定した研究¹¹⁾によると、シート布地、フロア内装材、防振材、天板でDecaBDE製剤の使用が認められ、外車から採取したシート布地およびシートウレタンについてはPentaBDE製剤が添加された製品であることが明らかとなった。また、HBCDで難燃加工されているフロア内装材も認められた。これらの部材がASR中BFRの起源であると考えられるが、他の部材と混合されることでPBDEやHBCD濃度は希釈され、結果としてバーゼル条約LPCを超過する濃度のASRは排出されていないことが示唆された。

ASR焼却過程でのPBDE分解挙動を図7に示す。排ガス処理後のPBDE分解率は99.999%となり、POPs含有廃棄物に関するバーゼル条約技術ガイドラインの分解処理目安レベル(>99.999%)を満たした。排ガス及び灰試料のHBCD濃度は検出下限値以下であった。本年度環境省で実施したASR燃焼試験においてもPBDE分解率99.999%が達成されていることから⁶⁾、ASR中PBDEは、少なくともこの濃度範囲においては制御燃焼下で十分に分解されることが実証されたといえるだろう。塩素化ダイオキシン類については、一次燃焼過

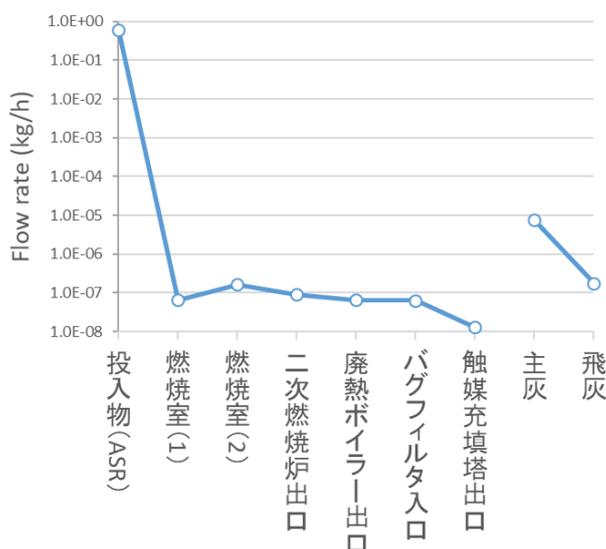


図7. 家電破碎樹脂中Br及びBDE 209濃度の関係

程で非意図的生成が認められたが、その後の二次燃焼過程およびバグフィルタにより分解もしくは除去されることが確認された。最終排ガスおよび主灰、飛灰から検出された塩素化ダイオキシン類濃度はそれぞれ 0.023 ng-TEQ/m³N、0.026 ng-TEQ/g、0.37 ng-TEQ/g であり、ダイオキシン類特措法に基づく国内排出基準（排ガス：0.1 ng-TEQ/m³N、焼却残さ：3 ng-TEQ/g）を下回った。PBDEs については、工業製剤に不純物として臭素化ダイオキシン類を含むことに加え、燃焼過程等で臭素化ダイオキシン類を生成することが指摘されていることから、PBDEs だけでなく臭素化ダイオキシン類の分解や副生成の挙動評価も重要となる。本研究では、臭素化ダイオキシン類は制御燃焼に伴い速やかに分解され、この過程での非意図的生成は認められなかった。以上の結果より、廃棄物処理法に準じた廃棄物焼却は、ASR 中の PBDE を確実に分解し、かつ、ダイオキシン類等非意図的 POPs の排出濃度が基準値を超えない方法であることから、PBDE 含有廃棄物の処理における利用可能な最良の技術の一つであることが示された。

(6) 処分場浸出水調査

表 7 に産業廃棄物管理型処分場の浸出水および放流水から検出された PBDEs および HBCDs の濃度を示す。分析に供したすべての試料から PBDEs が検出され、これまでに処分場に搬入された何れかの廃棄物からの溶出があることが示された。一方、HBCDs は一施設の浸出水を除くすべての試料で検出下限値以下であった。「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法（環告 13 号）」を参考に実施した BFR 含有プラスチック廃棄物の溶出試験で

表 7. 産業廃棄物管理型処分場の浸出水および放流水から検出された PBDEs および HBCDs 濃度 (ng/L)

	PBDEs		HBCDs	
	浸出水	放流水	浸出水	放流水
施設A	1.4	1.1	<2.4	<0.24
施設B	20	14	1.9	<0.24
施設C	5.5	1.8	<2.4	<0.24
施設D	8.3	0.59	<2.4	<0.24
施設E	3.9	36	<2.4	<0.24
施設F	6.2	10	<2.4	<0.24

は、PBDEs や HBCDs の水への溶出が確認されていることから¹²⁾、本結果は、HBCD 溶出後に処分場内の覆土やほかの廃棄物に吸着して系外に排出されていない可能性、もしくは、調査施設で HBCD 含有廃棄物の受け入れ量が少ないことを反映したものと考えられた。今後、HBCD を含有する建設系資材等の廃棄が本格化した際には、直接埋立て処分されないよう引き続き留意する必要がある。

水処理施設内に滞留する時間が長いため、今回採取した浸出水と放流水が各施設の水処理前後を正確に反映しているとはいえ、今回の測定値のみで水処理による BFR 除去効率を判断することは難しいが、浸出水と放流水中の PBDE 濃度を比較すると、必ずしも放流水で濃度が低いとは限らなかった。とくに、施設 E において、浸出水よりも放流水で PBDE 濃度が高値を示した。PBDEs の同族体組成を比較したところ、一つの試料を除き、10 臭素化体（BDE 209）が全体の 8 割以上を占めていた（図 8）。また、大半の施設において浸出水より放流水で 2~8 臭素化体の割合が減少していたことから、水処理によりこれら同族体が除去されていることが示唆された。凝集沈殿等の水処理においては、吸着性のより高い高臭素化体の除去が卓越すると予想されたが、本調査では 10 臭素化体（BDE 209）で除去率が最も小さい結果となった。興味深いことに、施設 E では浸出水と放流水で PBDE 同族体組成が明らかに異なり、水処理前後で 10 臭素化体の濃度減少が認められた一方で低臭素化体の濃度は急増しており、結果として放流水中の低臭素化体の割合が明らかに増加していた。本結果より、施設 E の浸出水処理の過程で 2~4 臭素化体が生成している可能性が示唆された。表 1 に示す通り、施設 E では浸出水の水処理に電気分解法を採用しており、そのプロセスで何らかの分解や再合成が生じている可能性が考えられた。

既往調査研究との比較を表 8 に示す。これまでに処分場浸出水を対象とした BFR 実測調査の事例は限られている。HBCD については 2015 年に全国 14 カ所の施設で調査事例があり、今回の結果と同様に低濃度の検出が報告されている¹³⁾。それより以前に、Osako et al¹⁵⁾ は 7 カ所の国内処分場を対象に浸出水中 PBDE の測定を試みているが、分析精度の未熟から高臭素化体の検出下限値が高く、比較可能な値は得られていない。今回の調査結果を他施設からの排水中濃度と直接比較することは難しいが、産業廃棄物管理型処分場からの放流水中 PBDE および HBCD 濃度は概して低いといえるだろう。環境省による公共用水域モニタリング調査の結果によると、平成 29 年度の調査で PBDE は全国 47 地点中 41 地点で検出されている (<0.024~4.6 ng/L、平均値:0.15 ng/L、中央値 : 0.25 ng/L)¹⁶⁾。BDE 209 がその大半を占めるなど、同族体組成は今回の調査結果と類似していた。HBCD については、平成 26 年度の調査が最も新しく、全国 48 地点中 1 カ所のみから検出 (1.9 ng/L、検出下限値は 1.5 ng/L) されたことが報告されている¹⁷⁾。

今後、処分場からの POPs 排水基準の制定については検討がされるものと思うが、PBDE や HBCD のように疎水性が高い物質の水中濃度低減には活性炭吸着が一つの有効な手段と考えられる。実際、今回調査対象とした全ての施設で活性炭吸着塔を高度処理として備えていた。しかしながら、活性炭の効果を維持するためには、定期交換などメンテナンスに多大なコストがかかるため、活性炭の寿命を延ばすために通水量を加

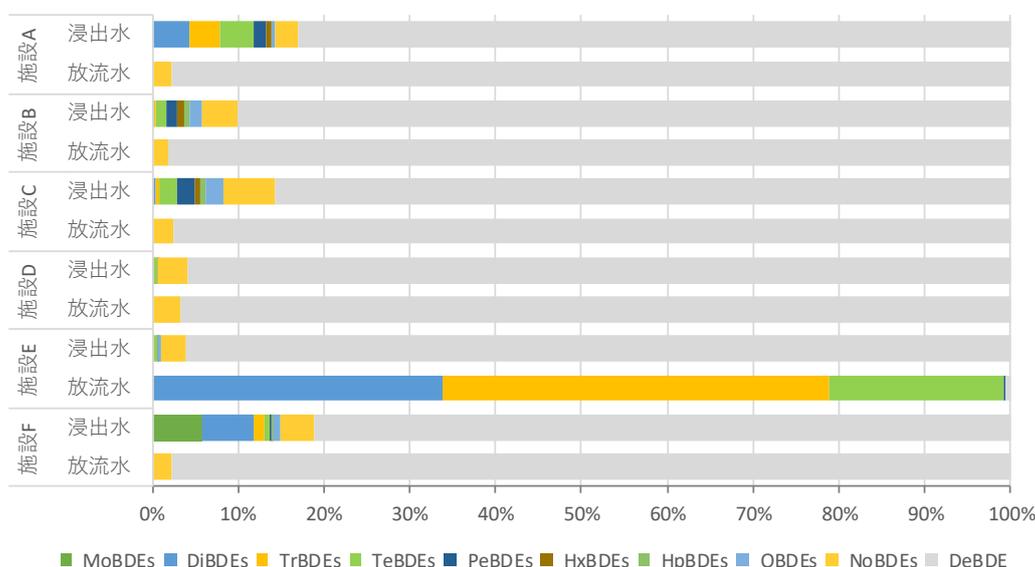


図 8. 浸出水および放流水から検出された PBDE の同族体組成

表 8. 施設放流水中 PBDEs および HBCDs 濃度 (ng/L) の既往調査結果との比較

	試料	PBDEs	HBCDs	調査年	引用文献
産業廃棄物管理型処分場	放流水	0.59~36	<0.24	2018	本研究
産業廃棄物安定型処分場	浸透水	-	0.053~0.063	2015	13)
産業廃棄物管理型処分場	放流水	-	<0.036~0.16	2015	13)
一般廃棄物最終処分場	放流水	-	<0.036~1.0	2015	13)
下水道終末処理施設	放流水	3.2~18,000	2.9~1,200	2004	14)
下水道終末処理施設	放流水	0.46~3,100	0.40~1.6	2014	14)
廃棄物焼却施設	総合排水	0.067~2.2	ND~0.07	2012	14)
家電リサイクル施設	総合排水	47~24,000	1.6~430	2011	14)
難燃繊維加工施設	処理後排水出口等	72~7,900,000	0.34~2.1	2007	14)
難燃繊維加工施設	処理後排水出口等	620~10,000,000	0.63~970	2013	14)
難燃プラスチック成型加工施設	総合排水出口等	2.4~4,200	ND~5.0	2004	14)

減している場合が多い。具体的には、「一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令(共同命令)」に定められた放流水の水質検査項目の値によって活性炭吸着塔に通水するか、活性炭吸着塔を通さずにバイパスを介して放流するかを判断している現状がある。現時点で共同命令の制定項目ではない BFR 等 POPs についても、水中濃度低減に活性炭吸着塔の活用は効果的と考えられるため、高度処理の積極的な活用を推進・維持する枠組みが必要と思われる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

包括的に製品や循環資源中の POPs 含有量の実測データを蓄積し、使用済み製品の処理・資源化過程における当該物質の分解や環境中への放出に関する実態の一端を明らかにした。とくに使用済み家電由来プラスチックに関しては、資源としてマテリアルリサイクルの対象とみなすのか、もしくは、有害廃棄物として適正処理の対象とするのか資源循環と化学物質管理の見極めが重要となるが、その判断に資する国内の一次データを提示できた。英文誌に結実させ、バーゼル条約事務局へ情報をインプットする必要がある。今後、マテリアルフロー解析などに活用され、より一般化した成果につながることを期待できる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

環境省・POPs 廃棄物適正処理推進に関する作業部会において、本研究成果の一つである使用済み家電製品中 PBDE 含有量の国内実態調査結果を委員に説明し、POPs 廃棄物の適正処理の今後の在り方に関する議論に貢献した。現行の家電リサイクルや自動車リサイクルにも影響を及ぼす可能性があり、産業界との意見交換の場でも本研究で得られた成果を提示した。

<行政が活用することが見込まれる成果>

循環資源中 POPs 実測データや POPs 分解実証試験の結果は、環境省において現在検討中の POPs 廃棄物に係る制度的措置の検討に活用できるとともに、バーゼル条約「POPs 含有廃棄物技術ガイドライン」策定に日本からの情報提供として貢献できる可能性がある。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) Kajiwara N., Noma Y., Sakai S. (2017) Environmentally sound destruction of hexabromocyclododecanes in polystyrene insulation foam at commercial-scale industrial waste incineration plants. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 3572–3580.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 梶原夏子（2018）POPs 含有廃棄物処理の国際的ガイドラインとわが国における対応事例. 廃棄物資源循環学会誌, 29（6）, 452–460.

（2）口頭発表（学会等）

- 1) Kajiwara N (2019) Environmentally sound management of end-of-life products containing PBDE and HBCD, BFR2019, May 2019
- 2) 梶原夏子、松神秀徳. 使用済み家電製品を対象とした DecaBDE 含有部材の簡易判別法の検討. 第 28 回環境化学討論会、埼玉、2019 年 6 月
- 3) Kajiwara N., Takigami H. (2019) Recycling PBDEs to New Products including Toys and Consumer Products. Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019), Abstracts. Bangkok, February 2019
- 4) Matsukami H., Kajiwara N. (2018) Investigation of flame retardants incorporated into plastic enclosures of liquid crystal display monitors for personal computers on Japanese market. SETAC North America 39th Annual Meeting, Abstracts, 359
- 5) Kajiwara N., Matsukami H. (2017) Polybrominated diphenyl ethers in end-of-life electric home appliances collected in Japan in 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, August 2017
- 6) Kajiwara N., Matsukami H., Suzuki G. (2017) Thermal Treatment Experiments of Solid Waste Containing Decabromodiphenyl Ether-treated Fabric using a Pilot-scale Incinerator. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) - DIOXIN 2017, Vancouver, August 2017
- 7) 梶原夏子、松神秀徳. 使用済み家電製品中 PBDE 含有量の国内実態調査. 第 26 回環境化学討論会、静岡、2017 年 6 月
- 8) 松神秀徳、梶原夏子. 可搬型 ATR-FTIR によるデカ BDE 難燃プラスチック筐体のオンサイト迅速判別法の検討. 第 26 回環境化学討論会、静岡、2017 年 6 月

（3）知的財産権

特に記載すべき事項はない。

（4）「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 国立環境研究所一般公開「春の環境講座」（2017 年 4 月 22 日、来場者 576 名）にて成果紹介
- 2) 国立環境研究所公開シンポジウム 2017「私たちの安心・安全な環境づくりとは —持続可能性とその課題—」（2017 年 6 月 16 日、滋賀県立芸術劇場びわ湖ホール、2017 年 6 月 23 日、東京メルパルクホール）にて成果紹介
- 3) 国立環境研究所公開シンポジウム 2019「変わりゆく環境と私たちの健康」（2019 年 6 月 14 日、北九州市立男女共同参画センター、2019 年 6 月 21 日、東京メルパルクホール）にて講演予定

（5）マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

（6）その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) 平成 28 年度 POPs 廃棄物適正処理調査業務報告書（平成 29 年 3 月、株式会社エックス都市研究所）
- 2) UNEP (2017) General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. UNEP/CHW.13/6/Add.1/Rev.1
- 3) Kajiwara et al. (2011) Journal of Hazardous Materials 192, 1250–1259.
- 4) Takigami et al. (2014) Chemosphere 116, 24–33.
- 5) 環境省水（2017）臭素系ダイオキシン類排出実態調査報告書（平成 14～28 年度）、平成 29 年 3 月
- 6) 平成 30 年度有害廃棄物の適正処理方策調査検討業務報告書（平成 31 年 3 月、株式会社エックス都市研究所）
- 7) 環境研究総合推進費補助金贈号研究報告書「廃棄物発生抑制概念のシステム分析と社会応用（3K153001）」平成 27～29 年度. Pp. 61
- 8) 平成 22 年度環境所請負業務結果報告書、自動車破砕残さにおける性状把握調査業務報告書、平成 23 年 3 月、株式会社環境管理センター
- 9) M. Osada, et al.: Journal of Material Cycles and Waste Management, 10: 93–101 (2008)
- 10) S. Sakai, et al.: Journal of Material Cycles and Waste Management, 9: 151–158 (2007)
- 11) Liu H., Yano J., Kajiwara N., Sakai S. Dynamic stock, flow, and emissions of brominated flame retardants for vehicles in Japan. Journal of Cleaner Production, in press
- 12) 岩田ら（2019）POPs 廃棄物の廃プラスチック等における PBDE、HBCD の溶出試験に関する検討. 第 28 回環境化学討論会、要旨集
- 13) 平成 26 年度廃棄物処分場における POPs 排出実態調査業務報告書（平成 27 年 3 月株式会社島津テクノリサーチ）
- 14) 平成 27 年度臭素系ダイオキシン類排出実態等調査結果報告書（平成 28 年環境省水・大気環境局 総務課 ダイオキシン対策室）
- 15) Osako et al. (2004) Chemosphere 57, 1571–1579.
- 16) 平成 29 年度化学物質環境実態調査（モニタリング研究）（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課）
- 17) 平成 26 年度化学物質環境実態調査（モニタリング研究）（環境省総合環境政策局環境保健部環境安全課）

II-2 臭素系難燃剤の放散速度の把握及び排出実態予測モデルの開発

[要旨]

POPs 含有廃棄物の処理・資源化では、POPs の適切な管理方策が求められる。本研究では、これらの方策を検討・提示することを目標に以下のことを行った。近年 POPs リストに登録された臭素系難燃剤のヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) 及び代替臭素系難燃剤 (5 物質) の蒸気圧等の物理化学パラメータを測定した。HBCD については、異性体ごとに蒸気圧を測定し、温度依存性を明らかにするとともに、室温の蒸気圧を求めた。 α 体の蒸気圧が最も高く、 γ 体が最も低い結果となった。代替難燃剤の測定結果については、HBCD よりも桁違いに蒸気圧が高く、揮発ポテンシャルが相対的にかなり高いと推察された。また、代替臭素系難燃剤の蒸気圧に対して有用な推算方法を提示した。さらに、測定結果を基に残留性や長距離移動性を評価した結果、4 物質について POP 様の可能性が示唆された。

3 種類の廃断熱ボードから HBCD の放散速度 (フラックス) を測定した。放散速度の異性体間差については、断熱ボード中の主要異性体の放散速度が最も高い値となった。異性体の蒸気圧レベルだけでなく、ボードの材質や HBCD 濃度によって放散速度が影響されることがわかった。断熱ボードは固体燃料 (RPF: Refuse derived paper and plastics densified fuel) へリサイクルされることから、RPF からの放散速度を推定するために、断熱ボードに RPF 製造時の加熱処理温度を施してその影響も調べた。HBCD の物理化学パラメータ及び放散速度を整備したのち、室内動態モデルを RPF 製造工場 (II-1 の施設調査施設) へ適用し、工場内の HBCD の挙動及び環境排出量を推定した。推定結果は工場内の大気中の濃度等を概ね良好に再現できた。また、排出削減対策についても提示した。

これまで開発してきた焼却シミュレータを ASR (自動車のシュレッターダスト) の焼却施設 (II-1 の施設調査施設) へ適用し、塩素化及び臭素化ダイオキシン類の生成挙動を計算し、熱力学的な観点から焼却施設におけるダイオキシン類の生成ポテンシャルを低減するための技術的な提示を行った。

1. はじめに

臭素系難燃剤を含む廃棄物の処理・資源化施設において POPs となる臭素系難燃剤の管理方策を検討するには、それらの施設において POPs の挙動を予測するモデルが必要である。POPs の挙動を予測する方法としては、焼却や熱分解ガス化等の高温処理をしない施設であれば、室内動態 (運命予測) モデル (例えば、Bennett らのモデル¹⁾ や近年では Li らの RAIDAR-ICE モデル²⁾) を工場へ適用することによって、工場内における POPs の挙動を予測することが原理的には可能である。ただし、これらの室内動態モデルは、基本的に多媒体モデル (Fugacity モデル)³⁾ がベースとなっていることから、対象物質の物理化学パラメータ (ヘンリー定数 (大気/水分係数) もしくは蒸気圧と水への溶解度、オクタノール/水分係数) 等が必要になる。加えて、廃製品やリサイクル物から POPs の放散速度 (フラックス) も必要となる。本法の妥当性は、II-1 の RPF (Refuse derived paper and plastics densified fuel) 製造施設調査結果を利用するため、対象物質をヘキサブロモシクロドデカン (HBCD) とした。しかしながら、HBCD の物理化学パラメータや廃製品等 (例えば、廃断熱ボード) からの放散速度を入手できないことから、本課題では、まず、HBCD の物理化学パラメータ及び放散速度を測定する。なお、物理化学パラメータの測定では代替臭素系難燃剤も測定対象にした。これらの情報を整備した後に、室内動態モデルを RPF 製造工場へ適用し、HBCD に関する調査結果と比較することにより、計算結果の妥当性を評価し、HBCD に対する排出削減対策を提示する。

一方、エネルギー回収を目的とした POPs を含む廃棄物の焼却処理に関しては、これまで都市ごみ焼却における各種元素の挙動等を推定することを目的に開発した焼却シミュレータ (マルチゾーン平衡計算⁴⁾ を用いたシミュレータ)⁵⁾ を II-1 で調査される ASR (自動車のシュレッターダスト) 焼却施設へ適用し、塩素化及

び臭素化ダイオキシン類の生成挙動を推定することを試みるとともに、排出削減に向けた技術的な提案を検討する。なお、ダイオキシン類の計算については初めての試みであることから、本課題における ASR 焼却施設の調査結果と比較して妥当性を評価する。シミュレータが実機における挙動を定量的に再現できない場合には、熱力学的な観点からの削減に向けた技術的方向性を提示することとする。

2. 研究開発目的

HBCD 及び代替臭素系難燃剤等の物理化学パラメータ（蒸気圧 (p_i)、水への溶解度(S_w)、オクタノール/水分分配係数(K_{ow})）を明らかにする。また、これらの物質に対する廃製品からの大気への排出量を予想するには、蒸気圧が特に重要な情報であることから、適切な推算法も提示する。次に、廃断熱ボード（発泡スチロール (EPS) 及び押出法発泡ポリスチレン(XPS)）からの HBCD の放散速度を把握するために、これらのボードに対して放散試験を行うとともに、それらが RPF ヘリサイクルされた場合の放散速度を推定するために、RPF 製造時の加熱処理相当を施した EPS 及び XPS に対しても放散試験を行う。これらの放散試験により、廃断熱ボードや RPF からの HBCD の大気への排出量を決定し、さらに、Li らの室内動態モデル²⁾を RPF 製造工場へ適用し、工場内の HBCDs の動態や環境排出量を推定する。施設調査の実測値と推定値を比較することにより、本適用の妥当性や有用性を評価し、HBCD の排出量削減対策を提示する。一方、ASR 焼却施設に対する塩素化及び臭素化ダイオキシン類の排出削減を検討することを目的に、開発してきた焼却シミュレータ⁵⁾を ASR 焼却施設へ適用し、それらの生成挙動を計算する。計算結果の妥当性を評価するとともに、熱力学的な観点から排出削減策を提示する。

3. 研究開発方法

3.1 物理化学パラメータの測定と推算

これまでの研究^{6,7)}より、HBCD の異性体単体の物理化学パラメータを測定したが、異性体混合物については、 S_w と K_{ow} しか測定していない。しかし、製品に使われる HBCD は異性体混合物であるため、異性体混合物の蒸気圧測定を行った。また、HBCD やポリ臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) の代替臭素系難燃剤についても POP 様を有することが予想され、入手可能なものについてはそれらの物理化学パラメータを測定した。これまでの研究⁸⁾から、1,2,4,5,-tetrabromo-dimethyl-benzene (TBX)、1,2,3,4,5-pentabromo-6-methyl-benzene (PBT)、1,2,3,4,5-pentabromo-6-ethyl-benzene (PBEB)、1,3,5-tribromo-2(2,3-dibromopropoxy)-benzene (TBP-DBPE)、2,3,4,5,6-pentabromo-phenol (PBP) を測定対象の代替難燃剤として選定した。対象物質名と測定項目を表 1 に示す。

表 1 対象物質と測定項目

物質名	測定項目
HBCD	異性体混合物の p_i
TBX	S_w, K_{ow}
PBT	S_w, K_{ow}
PBEB	S_w, K_{ow}
TBP-DBPE	p_i, S_w, K_{ow}
PBP	p_i

蒸気圧測定法は、気体流動法⁹⁾を用いた。測定温度範囲は、50°C~95°Cとした。室温における蒸気圧を予測するには昇華エンタルピー (ΔH_{sub}) が必要なことから、Clausius-Clapeyron 式を用いて、 ΔH_{sub} を決定するとともに、同式より 25°Cの蒸気圧 (p_i^0) を決定した。

また、示差走査型熱量計 (DSC200 F3Maia, NETZSCH) を用いて融点 (T_m) および融解エンタルピー (ΔH_{fus}) を測定した。得られた値から固体と過冷却液体のフガシティー比 (F)³⁾を求めた。TBP-DBPE は融点が低いと予想され、室温の蒸気圧を求める際には、実験で得られる液体状態の蒸気圧データを F (=固体の蒸気圧/液体の蒸気圧) にて固体の蒸気圧へ変換した。

蒸気圧測定は多くの時間を要することから、有用な推算モデルも必要であり、これまで p_i の推算に用いてきた EPISuite や SPARC⁸⁾に加えて、COSMOtherm¹⁰⁾、Myrdal と Yalkowsky のモデル (pp-LFER 1)¹¹⁾、Quina ら

のモデル (pp-LFER 2)¹²⁾、Bel'skii のモデル (pp-LFRR 3)¹³⁾、Nannoolal らのモデル (GCM)¹⁴⁾を用いて p_i を推算し、推算結果と実測値との比較により、代替臭素系難燃剤の p_i の推算に適したモデルを選定した。

K_{ow} の測定と S_w の測定では、それぞれスロースターリング法¹⁵⁾ とジェネレータカラム法¹⁶⁾ を用いた。測定温度は共に 25°Cとした。 K_{ow} の測定においては、測定対象物質を溶解させた水飽和オクタール溶液 (濃度 500ppm) と 10 倍容量のオクタノール飽和水を平衡に達するまでゆっくり接触させた。平衡に要する時間は 3 日以上であった。平衡後に、オクタノール相をヘキサンで希釈し、水相は Empore ディスク (3M) 及びヘキサン抽出にて濃縮し、希釈液と濃縮液を GC-MS(7890A/5975C, Agilent Technologies) にて分析し、二相間の濃度比から K_{ow} を算出した。一方、 S_w の測定では、ガラスビーズに測定対象物質を 2wt% で担持させ、そのビーズをステンレスカラム (4.5×250 mm) に充填し、ジェネレータカラムを作成した。カラムに超純水を通液させ、カラムから排出される飽和溶液中の濃度を濃縮カラム付きの HPLC-UV(2695 HPLC system, Waters) にて分析し、 S_w を求めた。

3.2 廃断熱ボードの放散試験

図 1 のようなマイクロチャンバー法 (JIS A1904) に準拠した放散試験装置 (GL サインエス) を用いて、XPS 及び EPS からの HBCD の放散速度を測定した。廃断熱ボードとして、6 年前に購入した XPS 及び EPS 製の断熱ボードを直径 115mm、厚さ 1~2mm 程度に切り出し、マイクロチャンバーセルに固定した。次に、試験装置にセルを固定し、温度 25°C 一定下に置き、セルには湿度 50% の空気を 15~20mL/min の流量で供給した。温度依存性を把握するため、40°C 及び 60°C においても実験を行った。ただし、湿度コントロールが困難であるため、この 2 条件では調湿しなかった。また、RPF からの放散速度及び加熱処理の影響を推定するために、断熱ボードを 120°C 及び 180°C で加熱処理し、最も測定し易い 60°C において放散試験を行った。



図 1 マイクロチャンバー放散試験装置
(右上はマイクロチャンバーセル)

試験では、ある特定の時間後に空気の供給を停止し、セル内に吸着した HBCD の量とセルの出口に取り付けた吸着剤 (Sep-Pak PSII, Waters) によって捕集された HBCD の量を測定し、放散速度を求めた。なお、セル内吸着量は 100mL のメタノールで洗浄し、洗浄液を 100 倍もしくは 1000 倍濃縮し、濃縮液中の HBCD 濃度を LC/MS/MS (Quattro Ultima triple quadrupole mass spectrometer, Waters) にて定量分析した。一方、PSII への吸着量は、PSII に 5mL のメタノールを通液し、HBCD を溶離させ、溶離液中の HBCD 濃度を同 LC/MS/MS にて定量分析した。分析条件については、梶原らの文献¹⁷⁾ を参考にして設定した。

3.3 RPF 製造施設における HBCD の挙動及び環境排出量の推計

Li らの室内動態モデル (RAIDAR-ICE)²⁾ を二つの RPF 製造施設 (スペックは表 2) へ適用し、工場内の HBCD の挙動及び環境排出量を推計した。なお、室内動態モデルはトロント大学の Li 博士から提供していただいたモデルをそのまま使い、図 2 のように工場内を設定した。また、本モデルでは、工場内の粒子径ごとにダスト濃度を設定する必要があ

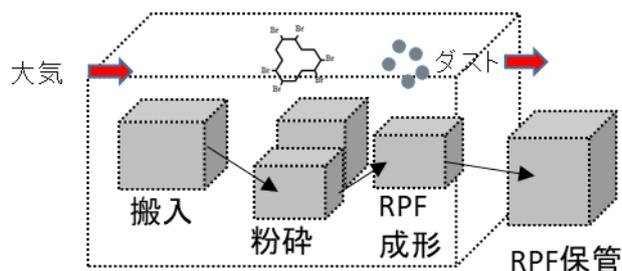


図 2 施設 A (排ガスは工場外へ) の工場内動態モデル化 (室内動態モデル²⁾ の応用)

るが、基本的には実測値に近くなるように、ダスト濃度を調整した。工場内ダスト濃度は、RAIDAR-ICE の室内ダスト濃度のデフォルト値よりも三～四桁高い値を設定した。モデルの計算では、初期値として大気への排出量が必要である。排出量は、XPS ボードからの保管状況、処理量、放散速度から算出した。なお、施設 B では、RPF 製造（加熱処理）排ガスが工場内へ排出されていることから、その排ガス量も初期値の排出量として加算した。また、工場内へ移流する大気量も必要であり、移流量は換気回数として設定した。その他に設定に必要なパラメータが多くあるが、一例として HBCD の大気への排出量を表 2 に示す。計算のアウトプットとしては、工場内の大気中の HBCD 濃度及びダスト中の HBCD 濃度を求め、施設調査の結果と比較して計算の妥当性を評価した。また、環境排出量を求めるとともに、計算結果を基に排出低減対策を提示した。

表 2 RPF 製造工場のスペックと計算での設定値

	施設 A	施設 B
処理量 (t/日)	30	70～75
RPF 製造排ガス処理	あり	なし
工場の床面積 (m ²)	320	1300
工場の高さ (m)	7.65	7.95
α-HBCD の大気への排出量 (ng/h)	57.9	5390
β-HBCD の大気への排出量 (ng/h)	11.76	1130
γ-HBCD 大気への排出量 (ng/h)	17.3	726

3.4 焼却シミュレータによる ASR 専焼試験におけるダイオキシン類の生成挙動の推定

II-1 において ASR 専焼試験を実施したキルンストーカ炉および流動床式焼却炉を有する 2 施設（それぞれ施設 A と B）を対象として、焼却シミュレータ⁵⁾を各施設へカスタマイズし、各プロセスにおける臭素化及び塩素化ダイオキシン類の生成量を計算した。なお、本計算では、Chemsheet (GTT-technologies) と FactSage (GTT-technologies) が必要であり、Chemsheet 上で計算方法を記述し、計算する際に FactSage の熱力学データを使っている。施設の概要と計算に用いたモデルを図 3ab に示す。各施設は処理プロセスをベースにそれぞれ 7～9 ゾーンに分割し、各ゾーン（プロセス）で平衡計算を行い、各ゾーンにおける化合物組成、灰・排ガスの発生量、ダイオキシン類を含む化合物濃度を計算した。計算に必要な空気量、排ガス処理薬剂量、ASR 処理量その他は、各施設の実績値を用いた。ASR 元素組成については、水分、灰分、以下の 6 つの元素（C、H、N、O、S、Cl）に対しては実測値を、灰分組成に対しては過去の研究による灰分元素組成^{18,19)}を用いた。用いた数値データを表 3 に示す。また、図 3ab において、ゾーン間のガス、液、灰の移行挙動は類似の施設または実際の施設におけるマスフローを再現するように与えた。

各ゾーンで実施する熱力学平衡計算においては、反応物および生成物候補の化合物の熱力学データが必要である。ダイオキシン類以外の灰分と有機物については FactSage に組み込まれているデータベースを用い、塩素系ダイオキシン類に関しては、市販のダイオキシンデータベース (GTT-Technologies の DOX2base) を使

用した。臭素系ダイオキシン類のデータベースは文献情報²⁰⁾をもとに作成した。なお、計算では、固体炭素(すす)の生成を計算しないように設定した。

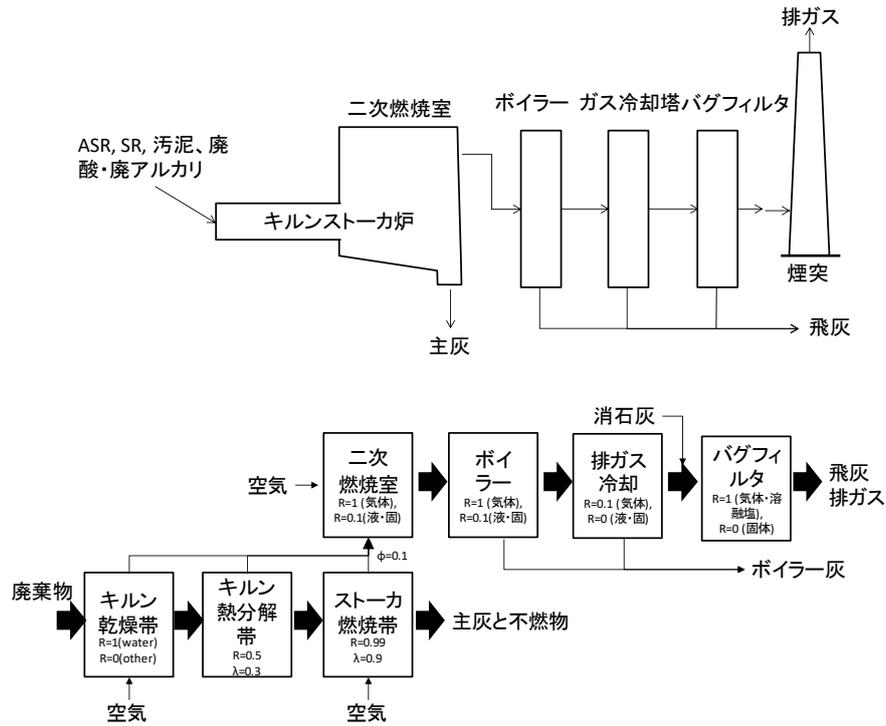


図 3a 施設 A (キルンストーカ炉) の概略とモデル化

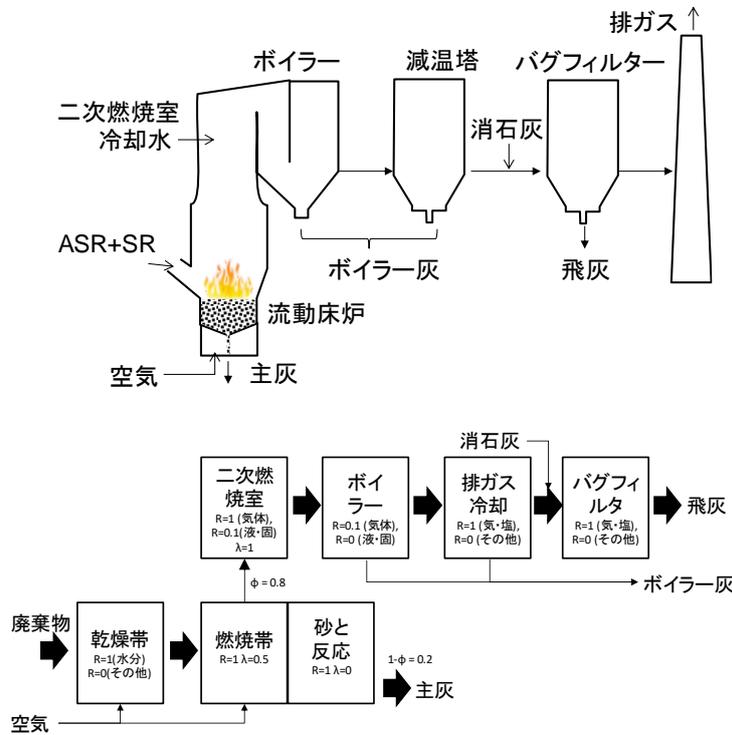


図 3b 施設 B (流動床炉) の概略とモデル化

R : 反応率、λ : 空気比 (理論空気に対する比)、φ : 残渣等由来ダストの排ガスへの混入率

表 3 焼却シミュレータの計算に用いた ASR 元素組成

		施設 A の投 入物	施設 B の投 入物	ASR の 灰分 ¹⁸⁾	ASR の 灰分 ¹⁹⁾		Input (施設 A)	Input (施設 B)
水分	%	1.50	2.50	1.20	0.58	%	1.50	2.50
可燃分*	%	73.50	61.60	68.10	68.74	%		
灰分	%	25.00	35.90	30.70	30.68	%		
C	%-dry	55.00	47.30	-	-	%	54.18	46.12
H	%-dry	7.54	6.32	-	-	%	7.43	6.16
N	%-dry	1.26	1.16	-	-	%	1.24	1.13
O*	%-dry	8.90	7.88	-	-	%	8.77	7.68
T-Cl	%-dry	1.60	1.10	2.90	-	%	1.58	1.07
T-Br	%-dry	0.05	0.10	0.03	0.04	%	0.05	0.09
S	%-dry	0.24	0.24	0.36	-	%	0.24	0.23
Ca	%-dry	-	-	12.40	3.02	%	4.55	6.53
Si	%-dry	-	-	12.90	6.82	%	4.73	6.80
Al	%-dry	-	-	5.37	1.18	%	1.97	2.83
Na	%-dry	-	-	1.89	0.12	%	0.69	1.00
K	%-dry	-	-	0.53	0.17	%	0.19	0.28
Fe	%-dry	-	-	2.83	-	%	1.04	1.49
Cu	%-dry	-	-	3.40	1.98	%	1.25	1.79
Zn	%-dry	-	-	0.88	0.34	%	0.32	0.46
Pb	%-dry	-	-	0.17	0.04	%	0.06	0.09
O(ash)	%-dry	-	-	27.42**	-	%	10.06	14.45
total		-	-	-	-		99.84	100.70

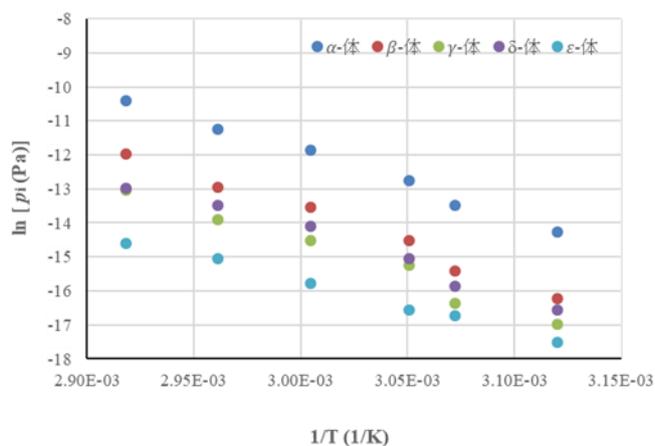
* 100—水分—灰分

** 金属元素組成から全て酸化物としたときの酸素量を計算

4. 結果及び考察

4.1 物理化学パラメータの測定と推算

HBCD の蒸気圧測定結果を図 4 に示す。HBCD は高温で異性化しやすく、本研究では 70℃を測定温度上限とした。得られたデータから温度依存性、すなわち昇華エンタルピー (ΔH_{sub}) を算出して 25℃ (298.2 K) における蒸気圧を求め、その結果を表 4 に示す。異性体ごとの蒸気圧の大きさは、測定温度範囲では α 体 > β 体 > δ 体 > γ 体 > ε 体となったが、常温付近では α 体 > β 体 > δ 体 \approx ε 体 > γ 体となった。これまで異性体ごとの蒸気圧データが入手できなかったことから、本研究により異性体ごとの蒸気圧を初めて明らかにすることができた。HBCD を製品に添加した場合には、 α 体が最も揮発しやすいと予想される。

図 4 HBCD の蒸気圧 (p_i) 測定結果

代替難燃剤の蒸気圧測定の結果から求めた 25°Cにおける蒸気圧を表 4 に示す。蒸気圧の大きさは、PBEB>TBX>TBP-DBPE>PBT>PBP であった。HBCD の蒸気圧データと比較すると、代替難燃剤の蒸気圧は HBCD よりも数桁以上高く、大気への揮発ポテンシャルは HBCD よりもかなり高いと示唆された。

蒸気圧推算モデルによる推算結果を実測値と比較した結果、25°Cの蒸気圧 (p_i^o) の推算では、EPISuite と SPARC の結果が比較的良好であった。一方、25°Cの過冷却液体の蒸気圧 ($p_i^{o,sl}$) の推算では、pp-LFER 2 及び 3 が有用であった。

代替難燃剤の K_{ow} 及び S_w の測定値を表 4 に示す。 $\log K_{ow}$ の大きさは、PBEB>TBX>PBT, TBP-DBPE>PBP の順番であった。極性基を有する PBP と TBP-DBPE の値が低い結果となった。また、 S_w についても上記の二物質が高く、 S_w が高いほど K_{ow} が低くなる傾向であった。

また、測定データを基に OECD の計算ツール²¹⁾を用いて残留性と長距離移動性を評価した。その結果、すべての物質において残留性が高い物質であった。一方、長距離移動性が高い物質は、PBT と TBX であった。ただし、PBEB や PBP についても POPs と同等レベルの長距離移動性を有することが予想され、上記の 4 物質については今後注意が必要である。

表 4 25°Cにおける蒸気圧 (p_i^o)、水への溶解度 (S_w)、オクタノール/水分配係数 (K_{ow})

測定物質	p_i^o (Pa)	S_w ($\mu\text{g/L}$)	$\log K_{ow}$ / -	測定物質	p_i^o (Pa)	S_w (mg/L)	$\log K_{ow}$ / -
α -HBCD	7.1×10^{-9}	13.7	5.67*	TBX	9.6×10^{-5}	0.912	6.39
β -HBCD	6.2×10^{-10}	2.8	6.11*	PBT	8.2×10^{-6}	0.355	5.87
γ -HBCD	3.1×10^{-10}	1.9	6.38*	PBEB	1.6×10^{-4}	4.27	6.74
δ -HBCD	7.7×10^{-10}	nm	nm	PBP	4.1×10^{-6}	123 ⁺	5.30 ⁺
ϵ -HBCD	7.9×10^{-10}	nm	nm	TBP-DBPE	6.7×10^{-5}	10.2	5.88

nm: 未測定、*: 文献値⁷⁾を一部修正、+: 文献値²²⁾を引用

4.2 廃断熱ボードの放散試験

放散試験では、どの断熱ボードにおいても HBCD の放散速度は、測定時間とともに減少する傾向であった。これは、河村らのフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)に関する放散試験の報告²³⁾と一致しており、セル内の吸着サイトが存在するために、試験初期は吸着量が高くなったと考えられる。したがって、放散速度が安定した 96 時間後のデータを放散速度とした。放散速度の結果の一例を図 5 に示す。XPS については α 体が高く、EPS については γ 体が高くなった。XPS と EPS の主要異性体はそれぞれ α

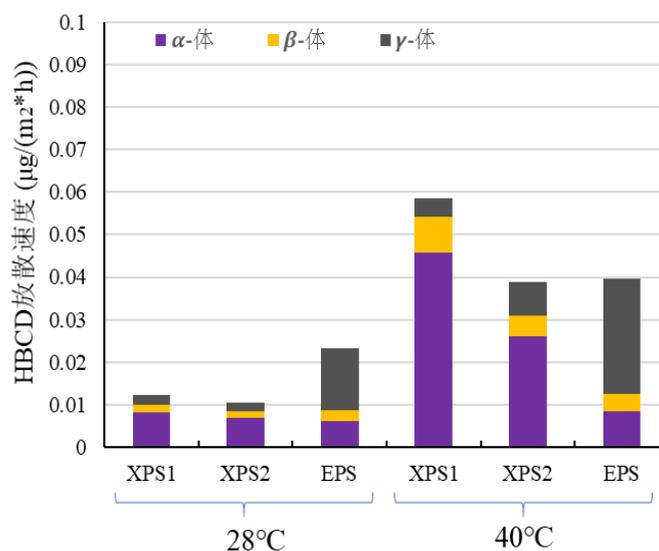


図 5 廃断熱ボードからの HBCDs の放散速度

体と γ 体であり、各断熱ボードの主要異性体の放散速度が最も高い結果となった。表4から α 体の蒸気圧が γ 体に比べて桁違いに高いことから、EPSでも α 体が高いと予想したが、違う結果となった。放散速度を予想する際には濃度等も加味して考える必要があり、放散速度の見積もりには留意が必要である。また、EPS中のHBCDの含有量(0.5wt%)は、XPS(3%と4%)よりも低いにもかかわらず、室温ではEPSからの放散速度が最も高い結果となり、放散速度は断熱ボードの種類によっても影響を受けることが示唆された。加えて、温度依存性も異なっており、放散速度の推定はかなり複雑になると予想される。しかし、放散試験に要する測定時間は多くの時間を費やす蒸気圧測定よりもかなり長くなることから、放散速度の推定法を確立することが今後重要な課題となる。

各断熱ボードを加熱したものに対する放散速度を図6に示す。XPSについては、変色もしくは180°C以上の加熱処理をした場合であれば、放散速度は1.5倍程度増加した。EPSについては、温度の上昇とともに放散速度が増加する傾向にあった。180°Cでは顕著に増加し、増加率は3倍程度であった。加熱することにより断熱ボードが収縮する(すなわち、表面積が減少する)ことを踏まえると、XPSについては加熱前後で見かけの放散量はあまり変化しないと予想される。ただし、今回の実験では、含有量や蒸気圧が極めて低いことから、実際のRPFからの放散速度を測定しておらず、RPFからの放散速度を測定する必要がある。さらに、測定が困難であることから、断熱ボード等耐久材から添加剤の放散に関する一般化が必要である。

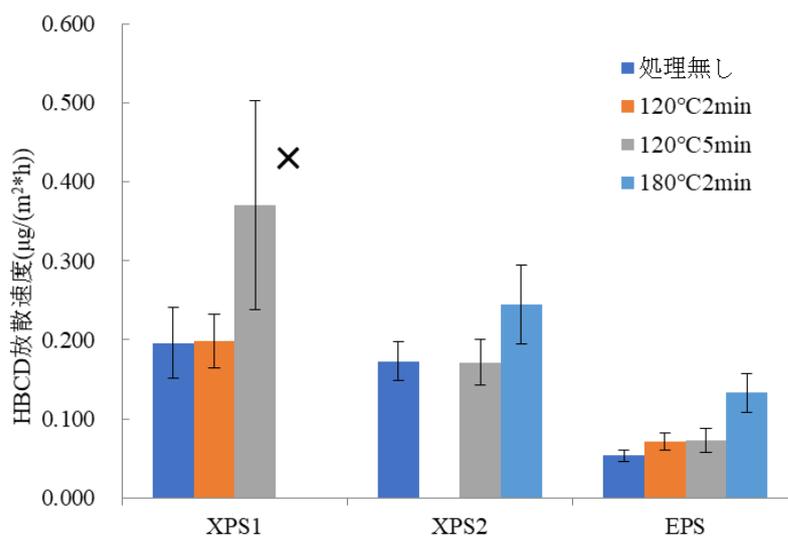


図6 断熱ボードを加熱処理した後のHBCDsの放散速度(60°C) ×: 処理後に変色

4.3 RPF 製造施設における HBCD の挙動及び環境排出量の推計

2つのRPF製造施設におけるHBCDの挙動を推定した。なお、施設AではRPF製造排ガスを処理していたが、施設Bでは排ガスを処理せず、工場内へ排出していた。工場内の大気中のHBCDs濃度及び工場内ダスト中のHBCDs濃度に対する推定結果等を表5abに示す。施設Aでは、大気中のHBCDs濃度は $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のオーダーであり、大気中のダスト中のHBCDs濃度は ng/g オーダーであった。両濃度における異性体間の濃度差は、 α 体 $>$ γ 体 $>$ β 体であった。これは α 体が主要異性体であるXPSボードが多く処理されているためである。また、表5aに示されるように、大気中のダストに存在するHBCDの割合は0.99となっており、HBCDのほとんどがダストへ分配されると予想される。

排ガス処理をしない施設Bでは、大気中のHBCDs濃度は数十~数 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ のオーダーであり、大気中のダスト中のHBCDs濃度は十~数 ng/g オーダーであった。両濃度における異性体間の濃度差は、 α 体 $>$ β 体 $>$ γ 体であった。施設Aと比べると、RPF製造排ガスを処理していないことから、施設BにおけるHBCD濃度はけた違いに高い結果となった。また、異性体間差は異なり、施設BではXPSボードを主に処理しているものの、EPSボードの搬入が施設Aよりも高い可能性が推察される。なお、共通な点は、表5bのようにHBCDは主にダストに分配されるという点である。

II-1 の施設調査における実測値を表 5ab に示す。両施設において、推定された各 HBCD 濃度は、A 施設では実測値の 1/2 程度になり、B 施設では実測値よりも数割低い値となっていた。したがって、概ね良好に実測値を再現できたと考えられる。本計算方法は、本研究にて初めて適用した方法であったが、工場内の化学物質の挙動推定に有用であることが示唆された。そこで、環境排出量を計算したところ、表 5ab に示すように、RPF 製造排ガス処理を有する施設 A からの排出量が桁違いに低いと結果となった。工場のスケールが異なるが、明らかに施設 B の排出量が多いと考えられる。

これまでの結果を基に、環境排出量削減対策について議論する。RPF 製造排ガス処理を持たない施設 B からの排出量が多いことから、排ガス処理は大きな排出削減対策になると予想される。そこで、ボードからの放散量と XPF 製造排ガスからの HBCD の排出量を比較してみると、排ガスの方が一桁以上高い結果となり、やはり、排ガス処理は 9 割以上削減でき、大きな削減対策となりうる。また、HBCD はダストへと移行することから、ダスト除去も大きな削減が期待できる。工場内大気を除塵フィルターで処理すれば、さらに、大きな排出削減対策となる。フィルターは高い除塵除去効率を有することから、排ガス処理と除塵フィルターを併用すると、何桁もの排出削減効果が期待できる。また、HBCD は廃プラにも吸着しやすいことが予想されることから、廃プラを工場内にある程度ストックしながら、RPF 製造を行うことも、効果があるかもしれない。また、RPF 製造時の加熱温度を低温化することも蒸気圧（揮発ポテンシャル）を抑制できることから排出量削減につながる。しかし、これらは逆に RPF 中の HBCD 濃度を高める可能性もある。したがって、排ガス処理や除塵フィルター以外の対策は、RPF のライフサイクルを通じた評価や削減のインパクトを見積もって、対策を検討すべきである。

表 5a 施設 A の HBCD の挙動及び環境排出量に対する計算結果と実測値との比較

	工場内大気中濃度 (pg/m ³)		工場内大気中のダスト 中濃度 (ng/g)		大気中のダスト への分配率 /-	環境排出量 ng/h
	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	計算値
α-HBCD	3.7	7.2	2.6	5.1	0.99	54.9
β-HBCD	0.8	1.6	0.5	1.1	0.99	11.1
γ-HBCD	1.1	2.5	0.8	1.8	0.99	16.4

表 5b 施設 B の HBCD の挙動及び環境排出量に対する計算結果と実測値との比較

	工場内大気中濃度 (pg/m ³)		工場内大気中のダスト 中濃度 (ng/g)		大気中のダスト への分配率 /-	環境排出量 ng/h
	計算値	実測値	計算値	実測値	計算値	計算値
α-HBCD	46.6	61.1	12.5	16.5	0.99	4590
β-HBCD	9.7	12.0	2.6	3.2	>0.99	958
γ-HBCD	6.3	9.4	1.7	2.5	>0.99	618

4.4 焼却シミュレータによる ASR 専焼試験におけるダイオキシン類の生成挙動の推定

4.4.1 施設 A (キルンストーカ炉, Cl=1.6%, Br=0.05%)

図 7 に、焼却施設 A 各プロセスにおける塩素化ダイオキシンの生成挙動の計算結果の一例を示す。空気比 1 以下の熱分解帯を設定するとダイオキシン類が生成した。空気比 (理論空気量 (完全燃焼に必要な空気量) との比) が 1 以上の燃焼帯ゾーンではダイオキシン量が 0 となった。一次燃焼炉では、熱分解帯において熱力学的にダイオキシン類の生成ポテンシャルがあることが示唆された。逆に、理論空気量中の酸素に対して少しでも酸素が過剰に存在すると、まったく生成しないことが示唆された。今回の計算では、乾燥帯のガスが二次燃焼室で 9 割反応すると設定して計算したため、熱分解帯の約 1/10 量のダイオキシン類が排ガスに移行する結果となっている。

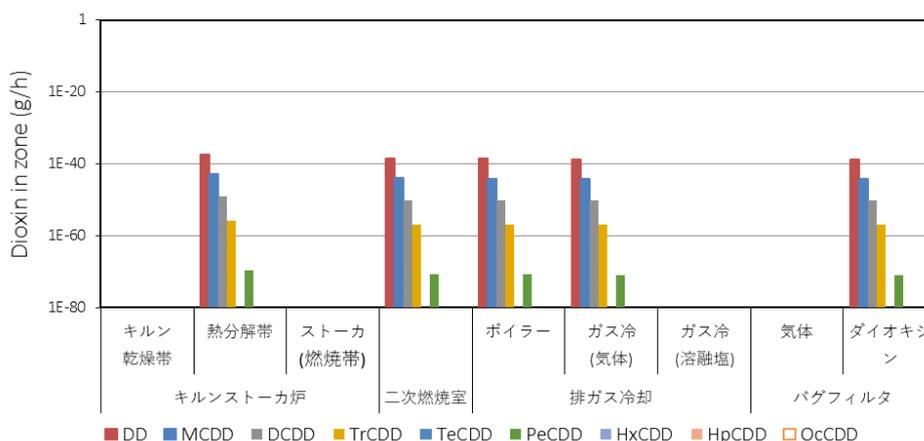


図 7 施設 A (キルンストーカ炉) における塩素化ダイオキシンの生成挙動

塩素化及び臭素化ダイオキシン類等の同族体パターンを図 8 に、灰中の濃度を図 9 に示す。塩素・臭素数が低いものほど濃度が高い傾向がみられた。塩素化体の生成量は PCDFs>PCBs>PCDDs の順であった。一方、臭素化体の生成は同様に PBDFs>PBDDs であったが、塩素化体に比べて 1~2 桁少ない生成量となった。ASR 中の塩素は臭素の 30 倍程度であったため、臭素化体と塩素化体の量の違いは初期濃度によるものと考えられる。なお、ダイオキシン類の前駆体といわれる塩素化または臭素化ベンゼン類 (CBzs または BBzs) についても同様な結果となった。

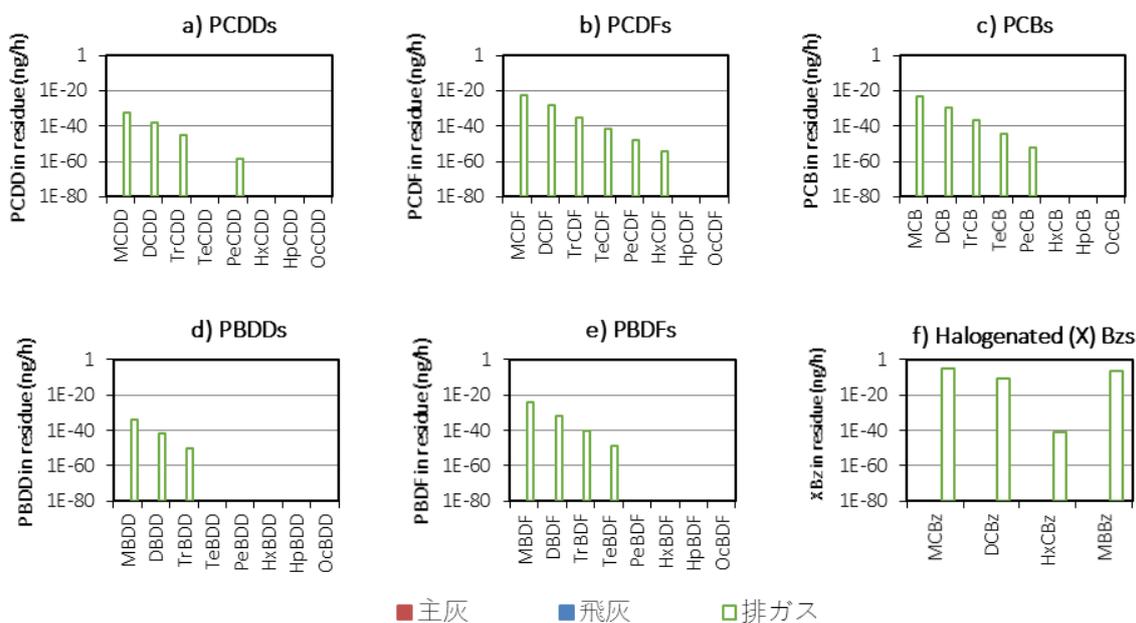


図8 施設A（キルンストーカ炉）におけるダイオキシン類の同族体パターン（計算結果）

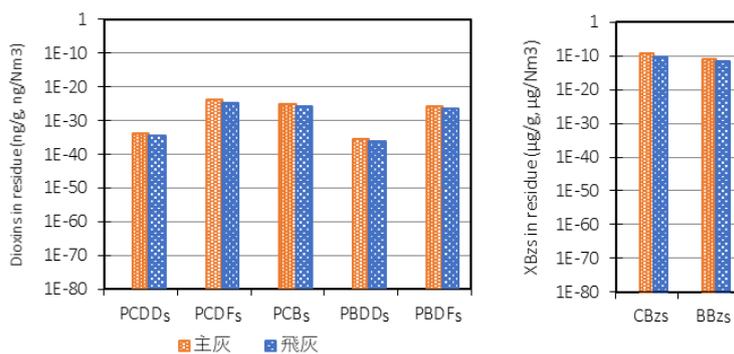


図9 施設A（キルンストーカ炉）における灰中のダイオキシン類濃度（計算結果、排ガス中のダイオキシン類が全て灰に吸着と仮定）

同族体分布の実測値を図10に示す。ダイオキシン類は、臭素数もしくは塩素数が大きいほど濃度が高い傾向にあった。計算結果では臭素数や塩素数の増加とともにダイオキシン類の生成量が減少するという反対の傾向であったことから、今回の計算モデルではダイオキシン類の実際の生成挙動を再現することが難しいと考えられる。今回の計算では、*de novo*合成等による生成を加味することができなかったことから、これが実測値を再現できなかった大きな要因の一つと推察される。

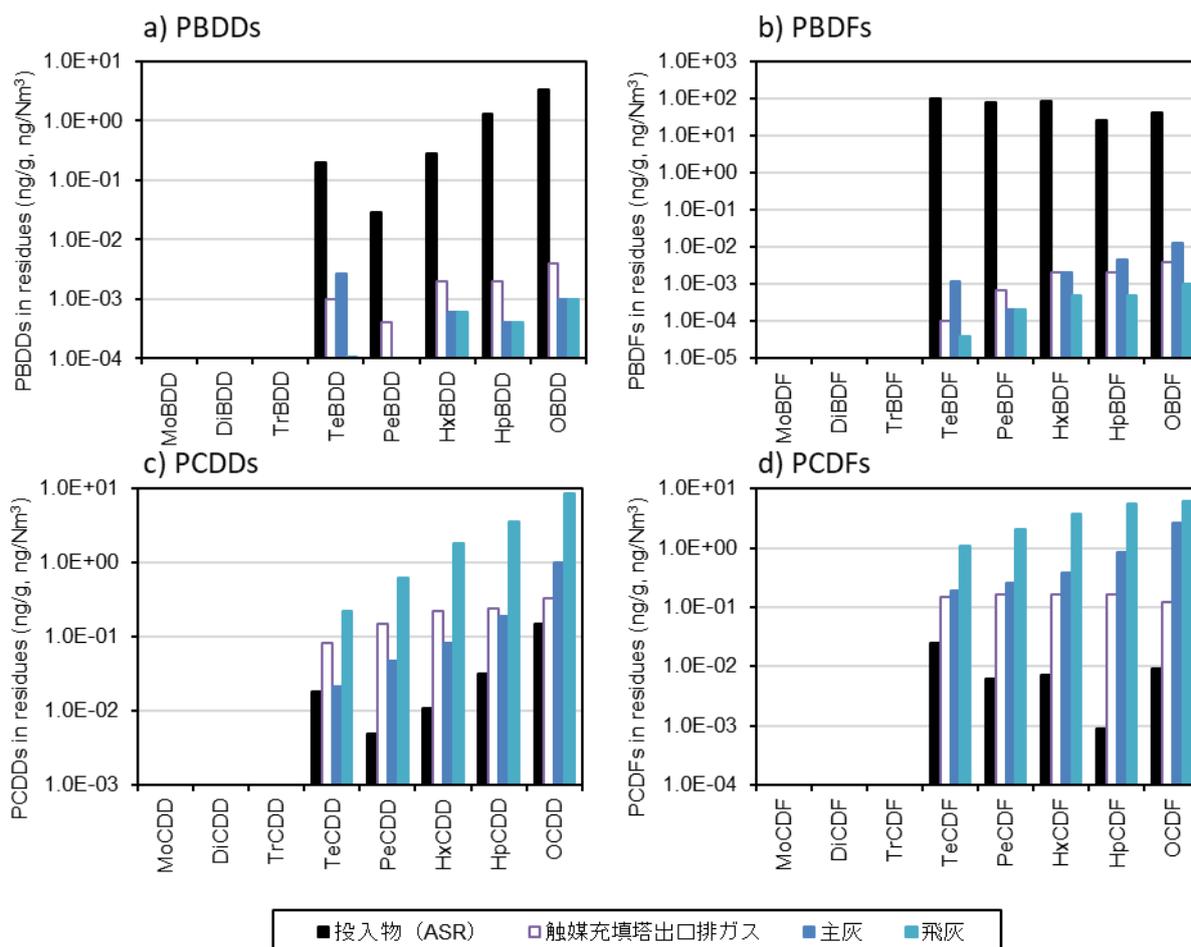


図 10 施設 A における投入物、排ガス、焼却残渣に含まれるダイオキシン類の同族体分布（実測値）

4.4.2 施設 B（流動床炉，Cl=1.1%，Br=0.1%）

図 11 に焼却施設 B 各プロセスにおける塩素化ダイオキシンの生成挙動の計算結果の一例を示す。また、塩素化及び臭素化ダイオキシン類等の同族体パターンを図 12 に、灰中の濃度を図 13 に示す。キルンストーカ炉の計算結果と同様に、空気比 1 以下（還元雰囲気）になる乾燥帯（450°C）においてダイオキシン類が生成し、還元雰囲気においてダイオキシン類の生成ポテンシャルが生じることが示唆された。空気比が 1 以上（酸化雰囲気）の燃焼帯ではダイオキシン量が 0 となり、焼却形式に関係なく燃焼帯ではダイオキシン類が熱力学的には生成が極めて少ないことが示唆された。なお、乾燥帯のガスが二次燃焼室で 9 割反応すると設定して計算したため、熱分解帯の約 1/10 量のダイオキシン類が排ガスに移行する結果となっている。ハロゲン化数の影響については、キルンストーカ炉の結果と同じように、塩素・臭素数が低いものほど濃度が高い傾向がみられ、塩素化ダイオキシン類の生成量は PCDFs \approx PCB>PCDDs の順であった。臭素化ダイオキシン類も似たような傾向であり、燃焼方式に依存せずにはほぼ同様な傾向であった。

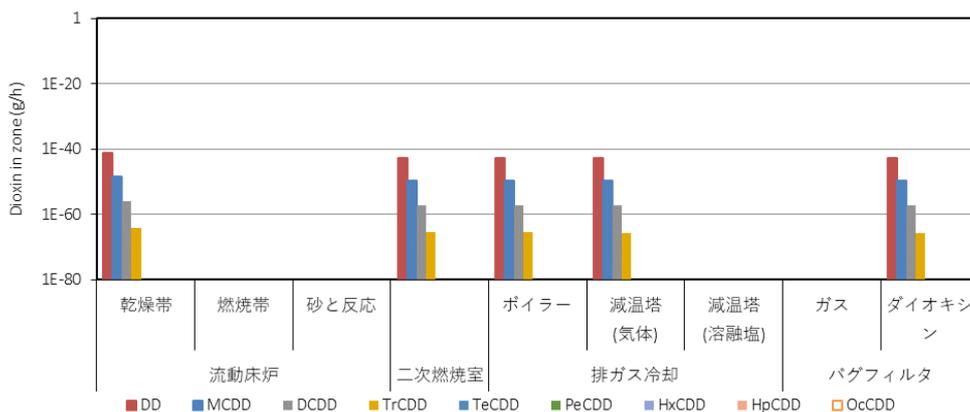


図 11 施設 B (流動床炉) における塩素化ダイオキシンの生成挙動 (計算結果)

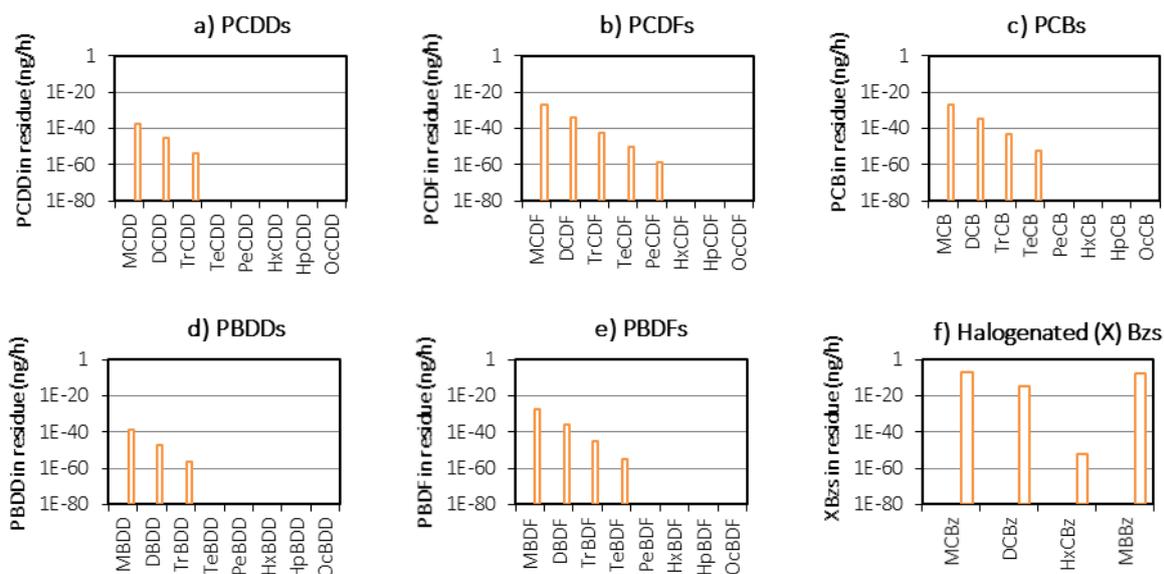


図 12 施設 B (流動床炉) におけるダイオキシン類の同族体パターン (計算結果)

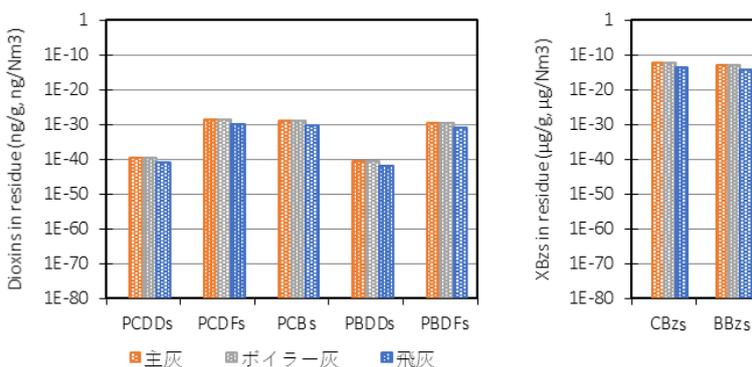


図 13 施設 B (流動床炉) における灰中のダイオキシン類濃度 (計算結果、排ガス中のダイオキシン類が全て灰に吸着と仮定)

施設 B における実測結果を図 14 に示す。キルンストーカ炉と同様に、流動床炉においてもダイオキシン類の実際の生成挙動を再現することが難しく、de novo 合成等を考慮する必要があると考えられる。

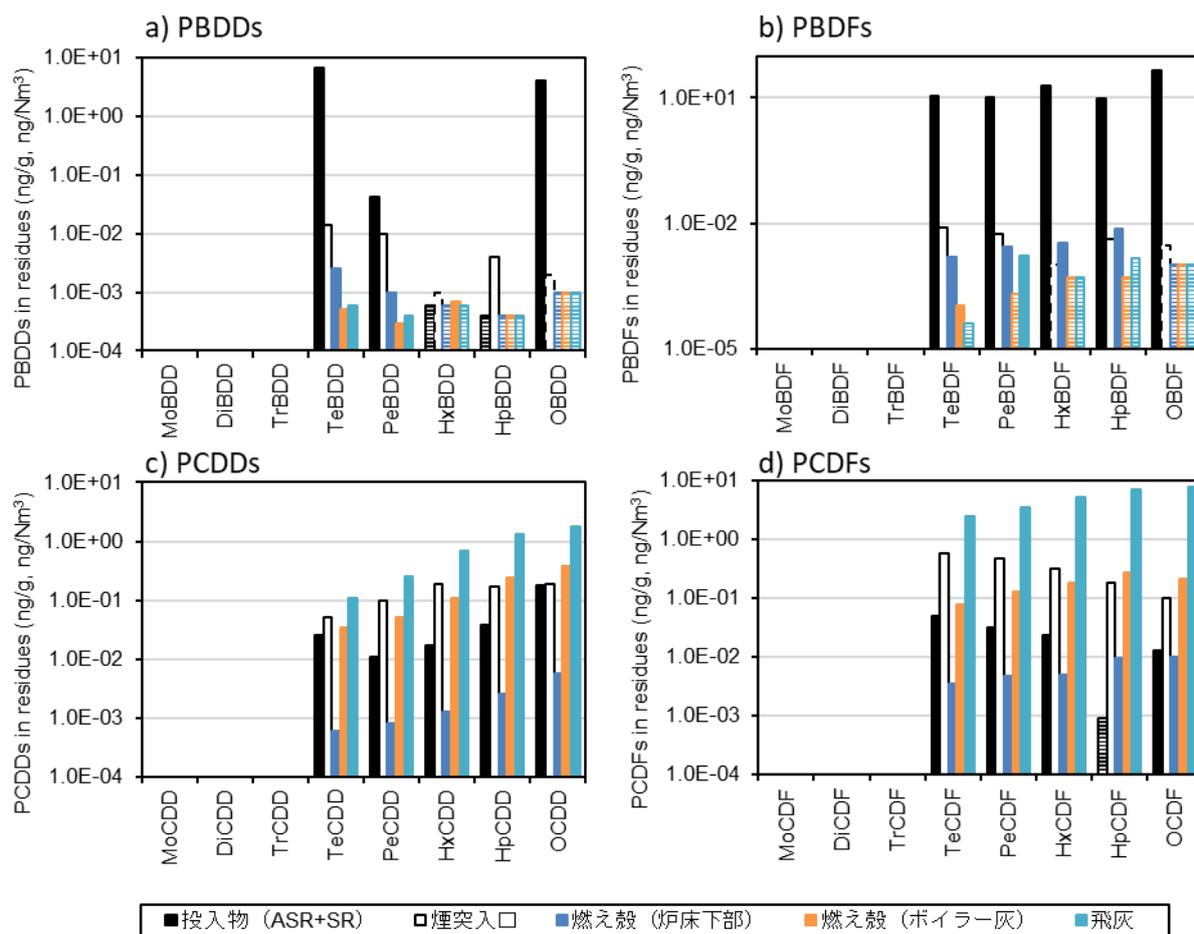


図 14 施設 B における投入物、排ガス、焼却残渣に含まれるダイオキシン類の同族体分布（実測値）

4.4.3. 焼却シミュレータからダイオキシン類の排出削減へ向けた提言

今回の計算結果は実測値を再現できないことから定量的なダイオキシン類の削減対策を提示することは難しいが、熱力学的な観点から生成ポテンシャルの低減を考察することは可能である。まず、ダイオキシン類は熱分解帯、すなわち還元雰囲気中で生成され、酸化雰囲気では生成ポテンシャルは 0 である。したがって、ASR が熱分解帯を通過した後の燃焼帯において焼きむらがないように燃焼させることは重要である。例えば、燃焼帯の空気量を少なくして計算を行うと、図 15 のように燃焼帯においてもダイオキシン類が生成する可能性が確認できた。

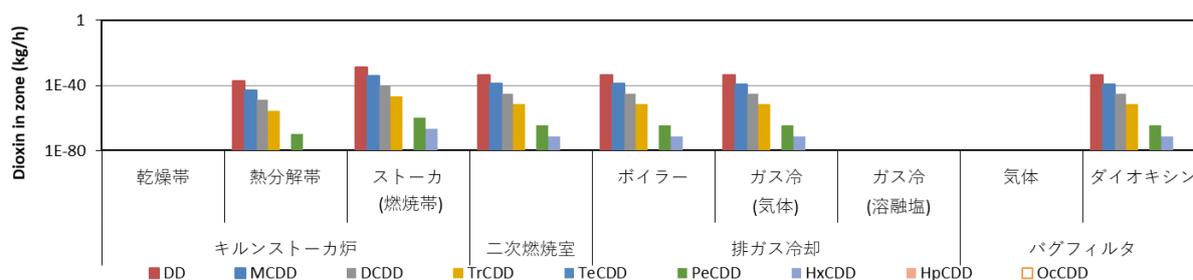


図 15 施設 A の燃焼帯の空気比を 0.08 とした場合の塩素化ダイオキシンの生成挙動（計算結果）

本課題の計算では、*de novo* 合成を考慮していないことから、*de novo* 合成はダイオキシン類の生成に重要である可能性が予想される。したがって、ガス冷却過程における *de novo* 合成防止対策をしっかりと実施することが排出削減には大きく寄与する可能性がある。

今回のシミュレータでは、ASR 中のハロゲン濃度（塩素及び臭素濃度）を変化させ、ダイオキシン類等の生成量の変化を計算することができる。そこで、施設 A に対して、ハロゲン濃度を変化させて計算を行った。その結果を図 16 に示す。ハロゲン濃度の増加は、高ハロゲン化体の生成量を増加させる可能性がある。また、ハロゲンの増加量はダイオキシン類の生成量を桁違いに増加させることから、ASR 中のハロゲン濃度の低い方が生成ポテンシャルも劇的に低減できると予想される。

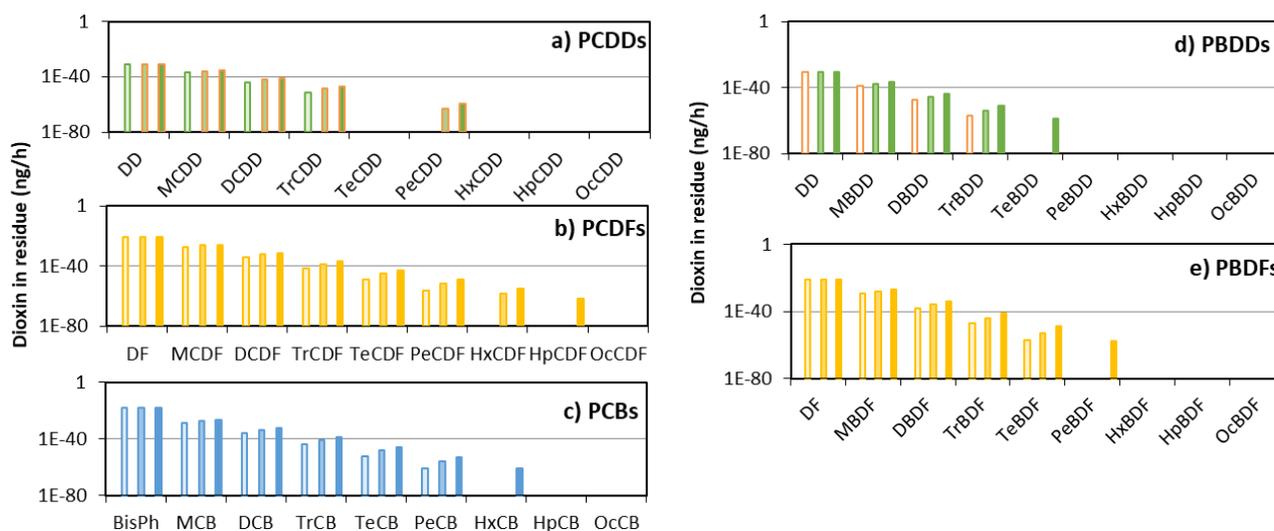


図 16 ASR 中の塩素及び臭素濃度がダイオキシン類等の生成挙動へ与える影響（施設 A、計算結果）
 a)~c)の塩素濃度は、0.16%（左のバー）、1.6%（中央のバー）、8%（右のバー）と変化させた
 d)~e)の臭素濃度は、0.005%（左のバー）、0.05%（中央のバー）、0.5%（右のバー）と変化させた

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

HBCD 及び代替難燃剤の物理化学パラメータ（蒸気圧、水への溶解度、オクタノール/水分配係数）は、本研究で初めて明らかになった。特に、HBCD の異性体ごとの蒸気圧データは大変貴重である。既報の文献値²⁴⁾は異性体ごとの蒸気圧データではないことから、大きな誤差を含んでいる。本研究の値を使うことにより、環境やリサイクル施設等における動態に対する異性体間差を初めて考察・議論することが可能である。また、代替難燃剤も OECD のスクリーニングツールにより、POPs 様を持つことが示唆され、これも重要な科学的知見である。代替臭素系難燃剤のいくつかは POPs 候補物質として注意する必要がある。

断熱ボードからの HBCD の放散速度についても本研究によって初めて明らかとなった。また、放散速度は単純に HBCD の蒸気圧レベルでその大きさが決まるものではなく、濃度や材質によっても影響を受けることが明らかとなった。莫大な測定時間を費やす放散試験に対しては、今後、その推定の確立が重要な課題であることから、推定法の開発と検証に本データが活用されるものと期待される。また、室内動態モデルを RPF 製造工場へ適用し、HBCD の挙動や環境排出量の推定を試み、計算結果が実測値を再現できることを確認した。この試みもこれまでにない取り組みであり、工場内の動態を初めて計算できることを示した。この方法を用いて工場内の有害化学物質の挙動を理解し、汚染ソースの特定、環境排出量の削減、作業者の暴露防止対策等も提言が可能となる。

これまで開発してきた焼却シミュレータをダイオキシン類の挙動推定に適用したが、挙動推定法としての有用性を示すことができなかった。しかし、熱力学的な観点からのダイオキシン類の生成ポテンシャルとその影響因子を示すことができたのではないかと考えられ、今後の焼却処理の運転に活かせるものと期待している。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で物理化学パラメータが明らかにされた代替臭素難燃剤については、OECD のスクリーニングツールにより、POPs 様を持つことが示唆されている。POPs 候補物質として留意する必要がある、それらの環境動態の予測及びリスク評価において、本測定値（他に実測値がないことから）が活用されると考えられる。また、代替臭素系難燃剤の蒸気圧に対して有用な推算モデルを提示していることから、提示したモデルが他の代替臭素系難燃剤等に対する蒸気圧（揮発ポテンシャル）の予測法としての活用が期待される。

室内動態モデルの RPF リサイクル工場への適用は、添加剤の挙動や環境排出量を推定できる可能性を示した。これは他の物質や他の工場へも拡張が可能であり、本研究と同様に工場内の有害化学物質の挙動及び環境排出量の削減等を検討できる。また、これは、PRTR 制度の環境排出量推計にも応用でき、より精緻な排出推計が可能になると予想される。環境排出量を計算できることから、BAT/BEP カイドラインの検討へインプットできる可能性がある。さらに、LPC (Low POP Content : 低 POP 含有量 (適正処理処分を実施する基準)) を設定するための判断ツールとしても活用できる可能性がある。

6. 国際共同研究等の状況

代替難燃剤の蒸気圧に対する推定方法の選定については、カナダのトロント大学(環境物理科学科)の Frank Wania 教授の助言を受けた。成果については、J. Chem. Eng. Data (2018) に掲載されている。また、工場内動態の計算では、同じくトロント大学(環境物理科学科)の Li Li 博士から計算のベースとなる室内動態モデルの提供及び計算に関する助言を受けた。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) K. Yui, T. Motoki, H. Kato, H. Kuramochi, T. Tsuji, S. Sakai and F. Wania: J. Chem. Eng. Data 63, 2578–2585(2018)

“Measurement of Vapor Pressures and Melting Properties of Five Polybrominated Aromatic Flame Retardants.”

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 23) K. Yui, T. Motoki, H. Kato, N. Kajiwara, H. Kuramochi, S. Sakai and F. Wania F: 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2018), Krakow, Poland, 2018
 “Measurement of vapor pressures of some selected polybrominated aromatic flame retardants and evaluation of vapor pressure estimation models.”
- 24) H. Kuramochi, K. Yui, S. Endo, S. Sakai, Y. Chen and F. Wania: Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America 39th Annual Meeting, Sacramento, USA, 2018
 “Measurement of physicochemical properties of EH-TBB, BEH-TEBP, and TPHP, and differences in their properties between pure substance and mixture.”
- 25) Z. Zhang, T. Motoki T, K. Yui and H. Kuramochi: 3rd International Conference on Alternative Fuels, Energy, and Environment (ICAFEE2018), Nanjing, China, 2018
 Physicochemical properties of four brominated flame retardants and evaluation of their overall persistence and long-range transport potential. 3rd International Conference on Alternative Fuels, Energy, and Environment (ICAFEE2018), Abstracts
- 26) H. Kuramochi H, T. Motoki, H. Matsukami, T. Sakurai and N. Kajiwara: 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2017), Vancouver, Canada, 2017
 “Emission rates of HBCD isomers from EPS and XPS insulation foams.”
- 27) 倉持秀敏, 元木俊幸, 加藤文彬, Frank Wania, 酒井伸一: 第26回環境化学討論会(2017)
 「芳香族類のオクタノール/水分配係数及び水への溶解度の測定」

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) D. H. Bennet and E. J. Furtaw: Environ. Sci. Technol. 38, 2142-2152 (2004)
 “Fugacity-based indoor residential pesticide fate model.”
- 2) L. Li, J. N. Westgate, L. Hughes, X. Zhang, B. Givehchi, L. Toose, J. M. Armitage, F. Wania, P. Egeghy, and J. A. Arnot: Environ. Sci. Technol. 52, 14235-14244(2018)
 “A Model for Risk-Based Screening and Prioritization of Human Exposure to Chemicals from Near-Field Sources.”
 D. Mackay:(2001) Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition CRC Press.

- 3) D. Mackay:(2001) Multimedia Environmental Models: The Fugacity Approach, Second Edition CRC Press.
- 4) T. Ginsberg, D. Liebig, M. Modigell, B. Sundermann: Process Safety and Environmental Protection 90, 38-44(2012)
“Multizonal thermochemical modelling of heavy metal transfer in incineration plants.”
- 5) 由井和子, 倉持秀敏, 肴倉宏史, 大迫政浩: 第 37 回全国都市清掃研究・事例発表会(2016)
「ごみ焼却炉における重金属の挙動に関する熱力学平衡計算を用いた予測」
- 6) H. Kuramochi, H. Takigami and S. Sakai: 30th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (DIOXIN 2010), San Antonio, USA ,2010
“Measurement of vapor pressures of some PBDES and Non-PBDE flame retardants and evaluation of their persistence and long-range transportation potential.”
- 7) H. Kuramochi, S. Suzuki, K. Kawamoto and M. Osako M: 4th Int. Workshop Brominated Flame Retardants (BFR2007), Amsterdam, the Netherland, 2007
“Measurements of water solubility and 1-octanol/water partition coefficient of three hexabromocyclododecane diastereoisomers.”
- 8) H. Kuramochi, H. Takigami, M. Scheringer and S. Sakai: Sci. Total Environ. 491–492, 108–117 (2014)
“Estimation of physicochemical properties of 52 non-PBDE brominated flame retardants and evaluation of their overall persistence and long-range transport potential.”
- 9) H. Kuramochi, H. Takigami, M. Scheringer and S. Sakai: J. Chem. Eng. Data 59, 8–15 (2014) “Measurement of vapor pressures of selected PBDEs, hexabromobenzene, and 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane at elevated temperatures.”
- 10) COSMOtherm, ver. C3.0, release 14.01; COSMOlogic GmbH & Co. KG,
<http://www.cosmologic.de/products/cosmotherm.html>(accessed May 1, 2019).
- 11) P. B. Myrdal and S. H. Yalkowsky: Ind. Eng. Chem. Res. 36, 2494–2499 (1997)
“Estimating pure component vapor pressures of complex organic molecules. “
- 12) F. H. Quina, F. A. Carroll and D. M. Cheuy: J. Braz. Chem. Soc. 16, 1010–1016 (2005)
“A linear solvation energy relationship to predict vapor pressure from molecular structure.”
- 13) V. E. Bel’skii: Russ.Chem. Bull. 51, 2008–2013 (2002)
“The use of saturated vapor pressure at standard temperature in correlations of physicochemical properties.”
- 14) Y. Nannoolal, J. Rarey and D. Ramjugernath: Fluid Phase Equilib. 269, 117–133 (2008)
“Estimation of pure component properties Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions.”
- 15) OECD:(2006) OECD Guidelines for testing of chemicals: Test No. 123: Partition Coefficient (1-Octanol/Water): Slow-Stirring Method: OECD Publishing
- 16) H. Kuramochi, K. Maeda and K. Kawamoto: J. Chem. Eng. Data 49, 720–724 (2004)
“Measurements of water solubilities and 1-octanol/water partition coefficients and estimations of Henry's law constants for brominated benzenes.”
- 17) N. Kajiwara and H. Takigami: Emerging Contaminants 2, 109–117 (2016)
“Particle size distribution of brominated flame retardants in house dust from Japan.”
- 18) M. Osada, N. Tanigaki, S. Takahashi, S and S. Sakai: Journal of material cycles and waste management 10(2), 93-101(2008)

“Brominated flame retardants and heavy metals in automobile shredder residue (ASR) and their behavior in the melting process.”

- 19) 平成 22 年度環境省請負業務結果報告書 (2011)
「自動車破碎残さにおける性状把握調査業務(環境管理センター)」
- 20) X.W. Li, E. Shibata and T. Nakamura: Materials Transactions 44(5), 1004-1013 (2003) “Thermodynamic Properties of Polybrominated Dibenzo-*p*-dioxins and Dibenzofurans Calculated by Density Functional Theory.”
- 21) OECD, http://www.oecd.org/document/24/0,3746,en_2649_34379_45373336_1_1_1_1,00.htm (accessed May 1, 2019).
- 22) H. Kuramochi, K. Maeda and K. Kawamoto: Environ. Toxicol. Chem. 23, 1386–1393 (2004)
“Water solubility and partitioning behavior of brominated phenols.”
- 23) 川村 聡 宏, 波多野弘和, 金炫允, 金勲, 田辺新一: 日本建築学会環境系論文集、78(683), 25–30 (2013)
「マイクロチャンバー法における換気量変化が DEHP 放散に及ぼす影響」
- 24) J. Fu and E. M. Suuberg: Environ. Toxicol. Chem. 31, 574–578(2012)
“Vapor pressure of three brominated flame retardants determined by using the Knudsen effusion method.”

II-3 循環過程における塩素系製剤の動態評価研究

[要旨]

POPs 含有廃棄物のひとつとして、使用済み木材電柱や解体家屋から発生する廃棄木材があげられる。日本国内の電柱や家屋の木材には、防腐・防蟻処理剤として POPs を含む薬剤が多用されたことが知られている。本研究では木材処理剤として使用された PCP および CHLs に着目し、廃棄フローに流入する廃棄木材(枕木、家屋土台、木柱など)と再資源化物(木質チップ)に含まれるペンタクロロフェノール(PCP)、クロルデン類(CHLs)、ポリクロロナフタレン(PCNs)の含有量を実測することを計画した。それらの濃度分布および地理的分布を把握し、製品ライフサイクルの静脈側における国内実測データを蓄積すること、廃棄木材の再資源化推進を前提とした処理方策の提案を目的とした。化学分析の結果、廃棄木材再資源化物である木質チップの多くから POPs が検出された。POPs の濃度範囲は、PCP (検出下限値以下 (<MDL) ~3.0 mg kg⁻¹)、CHLs (検出下限値以下<MDL~1.3 mg kg⁻¹)、PCNs (検出下限値以下<MDL~2.6 mg kg⁻¹) であった。本研究で再資源化物製品から検出された CHLs、PCP および PCNs の濃度を、バーゼル条約で定められた LPC (50、100、および 10 mg kg⁻¹) と比較した。その結果、検出された最高濃度を比較しても LPC を超過する物質はみられず、1/4~1/60 程度の低い値であった。廃棄木材資源化物である木質チップから高頻度で POPs が検出されたことから、原料となる解体家屋から採取した廃棄木材を化学分析に供試した。分析の結果、廃木材から検出された POPs の最高濃度は、CHLs が 15 mg kg⁻¹、PCP が 0.20 mg kg⁻¹、PCA が 0.043 mg kg⁻¹、PCNs が 0.036 mg kg⁻¹ であった。それら濃度をバーゼル条約の LPC と比較したところ、PCP および PCNs の濃度ははるかに低い値であったが、CHLs の最高濃度 (15 mg kg⁻¹) は、CHLs を含む POPs 系農薬の LPC の約 30% の値であった。全体として、原料となる廃棄木材からは CHLs が高い頻度で検出され、柱・梁と比べ土台試料が比較的高い濃度が検出された。土台試料で高い検出率と濃度がみられた理由として、家屋の防蟻処理は主に土台木材が対象となっており、柱や梁は対象外であったことが考えられる。そこで木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいて POPs 濃度をより確実に低減させるための選択肢のひとつとして、古い木造家屋の解体の際に土台木材と柱木材を分離してマテリアルリサイクルに回すことを提案する。つまり柱木材は POPs 濃度が明らかに低いことが明らかとなっていることから、各種のマテリアルリサイクル材料として再資源化することが可能である。一方、土台木材は高濃度の POPs が残留している可能性があることから、それらは燃料や発電に利用し、サーマルリサイクルすることが望まれる。

1. はじめに

木質資源の有効利用を目的として、廃木材のリサイクルは世界的に推進されている。日本においては 2000 年から「建設資材リサイクル法」が施行され¹⁾ 3R 政策の実施が推進されている。しかしながら、私たちはマテリアルリサイクルが望まないものを取り入れるリスクを持ち、廃棄物に含まれる潜在的に残留性のある化学物質が製品になることにより注意を払う必要がある²⁾³⁾。マテリアルリサイクルの望まれない代表的な化学物質として残留性有機汚染物質 (POPs) は大きな懸念のひとつである。POPs は残留性、長期の環境半減期、長距離大気輸送そして潜在的な毒性を含む特定の物理化学的性質を持つ化学物質群であり、POPs の生産と使用を排除または制限することを目的とした残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の下で規制されている⁴⁾。化学物質がストックホルム条約の POPs リストに含まれているとき、意図的な使用は野生生物や環境への悪影響のため特定の条件で制限されている。リサイクルの流れの中の POPs を含む廃棄物の大きな割合のひとつは古い建物、電柱および横木に由来する「廃木材」である⁴⁾。その廃木材は無機系 (e.g.クロム 銅ヒ素 (CCA)、ホウ素、亜鉛など) や有機系 (多様な「POPs ベースの木材防腐剤」を含む有機系殺虫剤や殺菌剤) を含むシロアリ駆除剤、防虫剤および殺菌剤としての木材防腐剤が処理されている⁵⁾。POPs ベースの

木材防腐剤、DDT、ディルドリン、リンデン、クロルデン (CHL)、ペンタクロロフェノール (PCP)、およびポリ塩化ナフタレン (PCN) は日本で最も一般的に使用されている⁶⁾⁴⁾⁷⁾⁸⁾。CHLs はかつて農薬や木材防腐剤として使用されていた。1986年までのCHLsの日本への総輸入量は2万トンで、約30%が木材防腐剤として使用されていた⁶⁾。PCP はかつて除草剤、殺虫剤および木材保存剤として使用されていた⁷⁾。日本では1989年までに使用されたPCPの総量17万トンであった⁷⁾。PCPの関連化学物質として、ペンタクロロアニソール (PCA) がPCPの変換生成物または分解生成物として報告されている⁹⁾。PCNsは、難燃剤、誘電性流体、可塑剤、油添加剤、熱交換流体、潤滑剤、および木材防腐剤として、様々な工業用途でかつて使用されていた¹⁰⁾¹¹⁾。日本では、1976年までに使用されたPCNsの総量は約4000トンであった¹²⁾。日本ではCHLs、PCP及びPCNsは化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律で第一種特定化学物質に指定されこれら物質の製造および使用をそれぞれ1986年、2016年および1979年に禁止された⁶⁾。国際的にはCHLs、PCPおよびPCNs (mono-CNsを除く)は、2001年にCHLsが、そして2015年にPCPおよびPCNが残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約のPOPsリストに追加するための条件をみたした。

ほとんどの建物が木材で建てられているため、日本におけるPOPsを含む廃木材の大多数が解体された古い建物から回収されている¹⁾。POPs薬剤で処理された木材は日本において1980年代まで建物に使用され、30年以上前の建物が廃棄フローに流入し始めた。日本における建物の土台木材(支柱を支える地面の基礎に取り付けられた木材)由来のPOPs処理された木材の在庫は870万トン近くと推算される¹³⁾。解体された建物から発生する廃木材の約90%が建設資材リサイクル法に基づき、日本でリサイクルされている¹⁾。最初に、解体された建物からでた廃木材はリサイクル工場に運ばれ木質チップに加工される。木質チップはマテリアルリサイクル(紙、パーティクルボード、動物敷料の原料など)か、熱利用と発電に利用される¹⁴⁾。したがって、廃木材から作られたリサイクル製品に高濃度のPOPsベースの木材防腐剤が含まれているかどうかを判断することは、環境と人間の健康にとって重要だといえる。

有害廃棄物の越境移動の規制とその処分に関するバーゼル条約(バーゼル条約)は環境に配慮した廃棄物の管理のためにlow POP content (LPC)を定義している。廃棄物中のPOPsの濃度がLPCの制限値を超えると、廃棄物は危険物として分類され、適切な排ガス処理を伴う高温燃焼などによって、POPsの内容物が破壊されるか不可逆的に変換されるように廃棄する必要がある⁴⁾。バーゼル条約のPOPsベース農薬のLPCの制限値はCHLsで 50 mg kg^{-1} 、PCPで 100 mg kg^{-1} 、およびPCNs (mono-CNsを除く)で 10 mg kg^{-1} と定義されている⁴⁾。したがって、適切な廃棄物管理と持続可能な資源利用を確実にするためには、廃木材とそのリサイクル製品におけるPOPs汚染の現状を理解することが必要である。これまでに、いくつかの研究で、日本における廃木材とそのリサイクル製品中のPOPsの濃度が調べられている¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾¹⁴⁾。しかしながら、これらの研究は少なくとも15年前であり、日本において包括的ではなくPCNsを含まない断片的な報告であった。

2. 研究開発目的

本研究課題では、製品ライフサイクル静脈側における環境排出と制御に関する実測調査を積み、そのインベントリ評価と環境上適正な処理方策について検討する。これらの結果を基に、環境省において現在検討中の「POPs含有廃棄物の技術的留意事項」、およびバーゼル条約の下の「POPs含有廃棄物に係るテクニカルガイドライン」策定に資するデータの提示ならびに政策貢献を最終目標とするものである。本サブテーマでは塩素系製剤(PCNs、PCPおよびCHLs)を対象物質の中心に据え、製品・廃棄物中POPs含有量の実測データを集積することを目的とした。具体的には、全国各地から建築廃木材やその再資源化物を採取し、各種POPsを同定定量する。それらのサンプル中のPOPs濃度の情報を元に、リサイクルのための原材料の廃棄物を含むPOPsとして廃木材を使用するための適切な方法を提案することである。

3. 研究開発方法

3.1 試料採取

廃木材およびそれらの再資源化物製品の代表として、木質チップおよび廃木材（土台および柱）を試料として採取した。本研究で分析に供試した試料の詳細は表1にまとめた。木質チップは、日本全国の7地域（A～G地点）のリサイクル工場7施設から、2016年から2017年までの間に採取した（図1）。これらの工場では、解体建築物の木材、木製パレット、間伐材および剪定くずなど、さまざまな種類の廃木材を処理している。採取法としては、各リサイクルプラントの木質チップの山から1kgずつ5か所から採取し、それらを1つのサンプルとしてまとめた。7つのリサイクル工場から42試料の木質チップサンプルを採取し、そのうちの38試料は廃木材（おそらくPOPs処理あり）を原料としたもの、残りの4試料は間伐材および剪定くず（POPs処理なし）を原料としたものであった。木質チップをもちいたリサイクル製品の代表として、本研究ではパーティクルボードに着目した。異なるメーカーによって製造されたパーティクルボード製品を、地域Cのホームセンターで2017年に購入した（3試料）。廃木材としての土台木材と柱木材試料は、2017年に2つの地域（CとG）で採取された（土台木材と柱木材の定義は図2にまとめた）。土台木材は40年以上経った木造建築物の解体現場から採取され、15か所の異なる解体現場の15棟の木造建築物から、約30cmの木材を切り取り採取した（15試料）。柱木材は2016年に災害廃棄物仮置場（G）に集積された解体家屋の廃木材を対象とし、表面を電動のこぎりで削って採取した（40試料）。すべての試料は、5mm未満の大きさに粉碎した後に、粉末状になるまで凍結粉碎した。含水量は測定されなかった。

表1 分析に供試した再資源化物と廃木材

カテゴリー	試料の種類	原料および発生元	地域ID	採取年	<i>n</i>
再資源化物	木質チップ	廃木材	A	2017	2
			B	2016–2017	8
			C	2016	5
			D	2016	3
			E	2016	5
			F	2016–2017	7
			G	2016–2017	8
		間伐材	C	2017	4
	パーティクルボード	木質チップ	C	2017	3
廃木材	土台木材	解体家屋	C	2017	7
			G	2017	8
	柱木材	解体家屋	G	2017	40

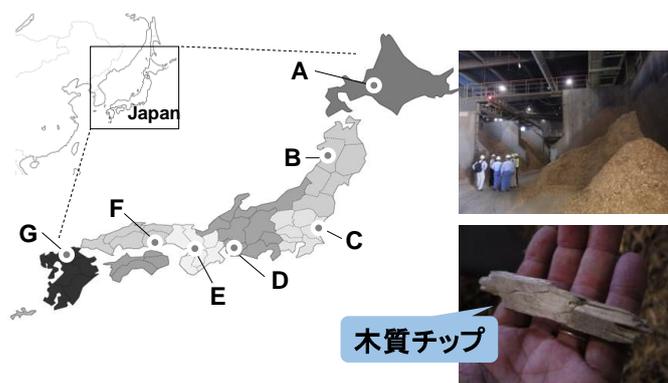


図1 木質チップおよび廃木材試料の採取地点

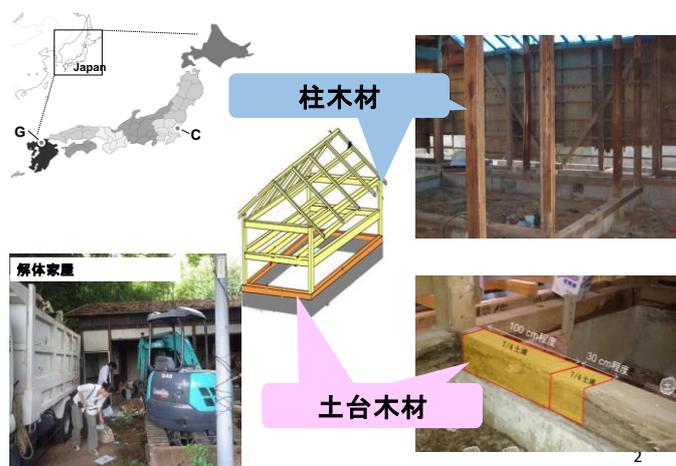


図2 廃木材の試料採取地点とそれらの概要

3.2 化学分析

木質試料中の POPs であるクロルデン類 (CHLs : *trans*、*cis*-クロルデンの合計値) とその関連物質 (*trans*、*cis*-ノナクロル)、ペンタクロロフェノール (PCP)、ペンタクロロアニソール (PCA) およびポリ塩化ナフタレン (PCNs : di から oct-CN の合計値) と mono-CNs の分析は、既報に従い一部改変して定量した¹⁸⁾¹⁹⁾。概要としては、粉砕した木材サンプル (1 g) を分取してソックスレー抽出器 (トルエン) で 16 時間抽出し、ロータリーエバポレーターで濃縮した後に、その一部を分取した。CHLs およびその関連物質、PCP および PCA 分析では、0.1 g の木材サンプルに相当する抽出液を分取して内部標準 (¹³C₁₂-PCB105) を添加した後、トリメチルシリル誘導体化し、ガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC-MS; Agilent 6890/5973) にて定量した。PCNs および mono-CNs の分析には、0.1 g の木材サンプルに相当する抽出液を分取し、クリーンアップスパイク (¹³C₁₀-mono-CN (#2) , di-CN (#6) , tetra-CN (#27, #42) , penta-CN (#52) , hexa-CN (#67) , hepta-CN (#73) , octa-CN (#75)) を添加した後、多層シリカゲルカラム (上から 10%硝酸銀シリカゲル/22%硫酸シリカゲル/44%硫酸シリカゲル/2%水酸化カリウムシリカゲルの順に積層して作製) に負荷し、ヘキサンで溶出した。溶出液は濃縮して活性炭カートリッジカラム (Supelco, Reversible tube 60/80 Carboxene 1000) に負荷し、25%(v/v) ジクロロメタン/ヘキサン (画分 1) で溶出させた後、逆方向から熱トルエン (画分 2) で溶出させた。画分 2 を濃縮し、シリンジスパイク (¹³C₁₀-PCN65) を添加し、高分解能 GC-MS (GC-HRMS; Agilent 6890GC/Waters AutoSpec Premier) で測定して PCNs を定量した。

4. 結果及び考察

4.1 再資源化物中 POPs 濃度

再資源化物製品（木質チップおよびパーティクルボード）から検出された POPs 濃度を表 2 にまとめた。すべての試料からいずれかの POPs が検出され、それらの検出頻度は CHLs が 9%、PCP が 60%、PCA が 16% および PCNs が 100% であった。PCNs の検出頻度が 100% と高い理由は、検出に高分解能 GC-MS を使用したため、検出下限値が低くなっていることによる。再資源化物製品中の最高濃度は、CHLs が 0.86 mg kg^{-1} 、PCP が 3.0 mg kg^{-1} 、PCA が 1.1 mg kg^{-1} 、PCNs が 2.6 mg kg^{-1} であった（図 3；CHLs および PCNs の関連物質を含む値を図 4 に示す）。PCA および PCNs については、再資源化物製品から検出された最初の報告である。PCP の関連物質としての PCA は、PCP の微生物代謝物として報告されている⁹⁾。そこで検出された PCP と PCA 濃度の相関関係を解析したところ、有意な正の相関関係がみられた ($p < 0.05$: スペアマンの順位相関)。このことは、PCA が PCP の代謝産物である可能性を示唆している。また本研究で再資源化物製品から検出された CHLs、PCP および PCNs の濃度をバーゼル条約で定められた LPC (50、100、および 10 mg kg^{-1}) と比較した結果、検出された最高濃度を比較しても LPC を超過する物質はみられず、1/4~1/60 程度の低い値であった。しかしながら、間伐材から作られた木質チップ（木材保存剤の処理なし）から検出された POPs 濃度は、廃木材から作られた木質チップ中の POPs 濃度よりも明らかに低濃度であった（表 2、図 3）。このことは POPs 処理された廃木材が木質チップ工場に搬入され、それらが原料として利用されていることを示している。本報告では LPC を超過した試料はみられなかったが、LPC はヒトへの健康影響を考慮した基準値ではない。これら木質チップは家畜敷料としても利用されており、畜産動物がこれら物質を蓄積することによって、食品汚染につ

表2 再資源化物（木質チップおよびパーティクルボード）から検出された POPs 濃度の一覧

試料の種類	発生源	地域ID	n	濃度 (mg kg^{-1} dry weight)											
				CHLs			PCP			PCA			PCNs ^{*1}		
				Median ± SD (Min - Max)	FQ%		Median ± SD (Min - Max)	FQ%		Median ± SD (Min - Max)	FQ%		Median ± SD (Min - Max)	FQ%	
木質チップ	廃木材	A	2	<0.01	0	<0.01	0	<0.01	0	0.02 ± 0.017 (0.0074 - 0.042)	100				
		B	8	<0.01	0	0.044 ± 0.49 (<0.01 - 1.5)	50	<0.01 ± 0.12 (<0.01 - 0.37)	13	0.061 ± 0.11 (0.011 - 0.34)	100				
		C	5	<0.01	0	<0.01 ± 0.016 (<0.01 - 0.040)	40	<0.01 ± 0.018 (<0.01 - 0.045)	20	0.0076 ± 0.0036 (0.0029 - 0.012)	100				
		D	3	<0.01	0	0.065 ± 0.011 (0.043 - 0.066)	100	<0.01	0	0.0030 ± 0.0043 (0.0027 - 0.012)	100				
		E	5	<0.01	0	0.097 ± 0.13 (0.038 - 0.400)	100	<0.01 ± 0.047 (<0.01 - 1.2)	20	0.0034 ± 0.016 (0.015 - 0.22)	100				
		F	7	<0.01 ± 0.058 (<0.01 - 0.17)	14	0.230 ± 0.97 (0.052 - 3.0)	100	<0.01 ± 0.390 (<0.01 - 1.1)	43	0.70 ± 0.75 (0.094 - 2.6)	100				
		G	8	<0.01 ± 0.28 (<0.01 - 0.86)	38	0.021 ± 0.018 (<0.01 - 0.056)	63	<0.01 ± 0.012 (<0.01 - 0.037)	13	0.043 ± 0.075 (0.013 - 0.26)	100				
パーティクルボード	木質チップ	C	3	<0.01	0	<0.01 ± 0.01	33	<0.01	0	0.030 ± 0.011 (0.0075 - 0.032)	100				
全試料		45	<0.01 ± 0.13 (<0.01 - 0.86)	9.0	0.025 ± 0.50 (<0.01 - 3.0)	60	<0.01 ± 0.18 (<0.01 - 1.1)	16	0.033 ± 0.43 (0.0012 - 2.6)	100					

FQ%: 検出率

CHLs: *trans*- および *cis*-chlordaneを含むchlordanes

PCP: pentachlorophenol

PCA: pentachloroanisole

PCNs: di- から octa-PCNを含むpolychloronaphthalenes

*1: GC-HRMSを用いて定量

ながる可能性がある（例：ダイオキシンによる鶏卵汚染²⁰⁾）。したがって、食料生産に用いられる可能性のある用途へのマテリアルリサイクルには、ヒトへの曝露を想定した別途の規制が必要と考えられる。

次に本研究で分析に供試した木質チップから検出された POPs 濃度を過去に報告された木質チップ中の POPs 濃度と比較した。2000 年から 2001 年に日本のパーティクルボード工場の原料として利用されていた木質チップから、PCP が 0.70~1.5 mg kg⁻¹、CHLs (*trans*、*cis* の合計) が不検出~0.093 mg kg⁻¹ の範囲で検出された¹⁷⁾。同様に 1999 年から 2002 年に日本の廃木材再資源化工場で採取された木質チップから、PCP が 1.1

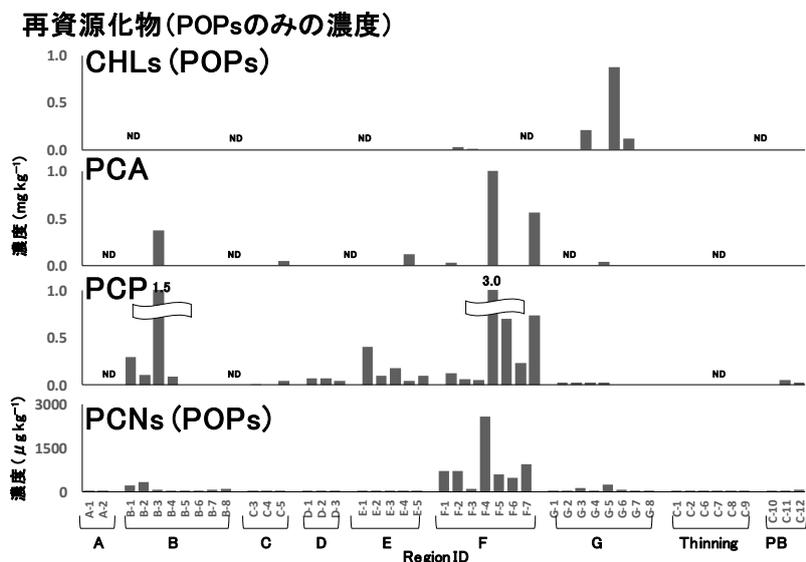


図3 再資源化物（木質チップおよびパーティクルボード）中のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)、およびポリクロロナフタレン(PCN)濃度の地理的分布. CHLs : *trans*- および *cis*-クロルデンの合計 ; PCNs : di-から octa-CNs の合計 ; thinning : 間伐材と剪定枝由来の木材 ; PB : パーティクルボード ; ND : 不検出.

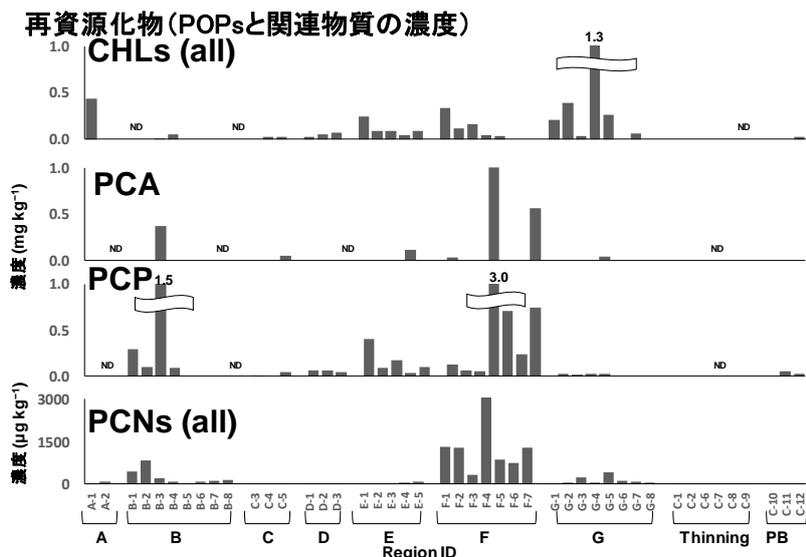


図4 再資源化物（木質チップおよびパーティクルボード）中のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)およびポリクロロナフタレン(PCN)濃度の地理的分布. CHLs : *trans*- および *cis*-クロルデン、*trans*- および *cis*-ノナクロルの合計 ; PCNs : mono-から octa-CNs の合計 ; thinning : 間伐材と剪定枝由来の木材 ; ND : 不検出.

～20 mg kg⁻¹、CHLs が 0.0031～0.018 mg kg⁻¹ の範囲で検出された^{16) 14)}。本研究で検出された POPs の濃度はこれら既報の範囲内であったが、木質チップ中 POPs の濃度の範囲は 10～1000 倍程度の範囲で検出されていることから、原料となる廃木材に高濃度の POPs が残留している可能性があり、原料となる廃木材を分析対象として追加調査することを計画した。

4.2 POPs を含む木質チップの分布

木質チップから検出された POPs 濃度の地理的分布を評価するため、木質チップの採取地域と POPs 濃度の関係について主成分分析による解析を行った。解析の結果、3 つの主要な独立主成分 (PCs) が抽出され、PC1 と PC2 によって総変動の 61% と 32% (>94%) を説明できた (表 3)。得られた

表 3 主成分分析による木質チップから検出され POPs 濃度の負荷量の一覧

変数	PC1	PC2	PC3
PCP	0.71	0.02	0.71
PCNs	0.70	0.08	-0.71
CHLs	-0.07	1.00	0.04
% 因子寄与率	61	33	6
% 累積因子寄与率	61	94	100

PC1 と PC2 の値をプロットすると、最も重要なパラメータは水平軸 (PC1) に沿っていることが確認された (図 5a)。PC1 の分布をみると、正の方向に地域 F が配置され、ゼロ付近に地域 G が配置された。PC2 の分布をみると、正の方向に地域 G が配置され、ゼロ付近に地域 F が配置された。対照的にその他の地域 (A から E) は両軸のゼロ付近に集まり、明確な相関関係は観察されなかった。一方で、地域 (A から E) では特徴的な傾向は見られなかった。次に特徴的なベクトルについて検討すると、PC1 の正の方向に PCP および PCNs のベクトルが向いており、PC2 の正の方向に CHLs のベクトルが向いていた (図 5b)。このことは PCP と PCNs の濃度は地域 F において高濃度で検出され、CHLs の濃度は地域 G において高濃度で検出される傾向があることを示している。西日本 (地域 E、F、G) で採取された木質チップ中 POPs 濃度 (CHLs、PCP、PCNs) は、東日本 (A、B、C、D) のものよりも有意に高濃度 ($p < 0.05$; ウィルコクソン順位和検定) であった。これまでの調査でも、沖縄の魚やヒト血中の CHLs 濃度は、他地域よりも高濃度であることが報告されている。その理由として、西日本は温暖であることから住宅木材のシロアリやカビの被害が多く、大量の木材保存剤が使用されてきたことを指摘している。

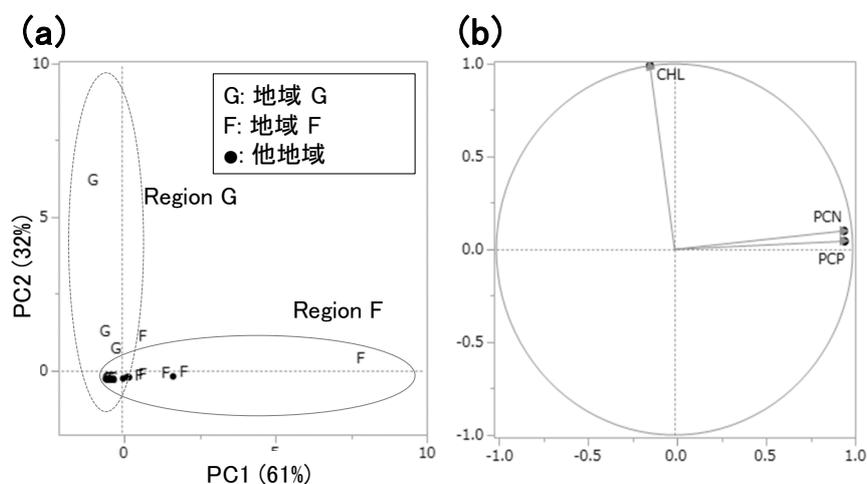


図 5 (a) 木質チップで検出されたペンタクロロフェノール(PCP)、クロルデン(CHLs)およびポリクロロナフタレン(PCNs)濃度の主成分分析のスコアプロット、(b) その特徴的なベクトル CHLs: trans-, cis-クロルデンの合計; PCNs: di- to octa-CN の合計

4.3 廃木材中の POPs 濃度

木質チップ中 POPs として広範囲の濃度が検出されたことから、原料となる廃木材を追加調査することとなった。廃木材（土台木材および柱木材）から検出された POPs 濃度の一覧を表 4 にまとめた。それぞれの POPs の検出率は、CHLs が 13%、PCP が 5.0%、PCA が 2.0%、PCNs が 100%であった。廃木材から検出された POPs の最高濃度は、CHLs が 15 mg kg^{-1} 、PCP が 0.20 mg kg^{-1} 、PCA が 0.043 mg kg^{-1} 、PCNs が 0.036 mg kg^{-1} であった（図 6；関連化学物質は図 7）。それら濃度をバーゼル条約の LPC と比較したところ、PCP および PCNs の濃度ははるかに低い値であったが、CHLs の最高濃度（ 15 mg kg^{-1} ）は、CHLs を含む POPs 系農薬の LPC の約 30%の値であった。しかしながらこの高い数値は明らかに外れ値であること、また他の廃木材試料中の CHLs の濃度ははるかに低い値であったことから、問題となる値ではないと考えられる。本研究で廃木材から検出された POPs 濃度を先行研究と比較した。日本における廃棄物貯蔵施設で採取された廃木材から PCP が $0.035 \sim 3.1 \text{ mg kg}^{-1}$ で検出されたことを確認した¹⁵⁾。シロアリ駆除剤で処理された日本の家屋から採取した土台木材から PCP が 420 mg kg^{-1} で²³⁾、1999 年に採取した線路の枕木からは PCP が 280 mg kg^{-1} で¹⁶⁾検出された。これらの値はバーゼル条約の LPC（ 100 mg kg^{-1} ）よりも高い値であった。また、日本の家屋から採取した土台木材からは 20 mg kg^{-1} の CHLs（*trans* および *cis*-CHLs）が検出されており²³⁾、本研究の CHLs の最高濃度（ 15 mg kg^{-1} ）と同レベルの値であった。

木質チップ中 POPs として広範囲の濃度が検出されたことから廃木材には高濃度の POPs が残留していると予想されたが、廃木材からは広い濃度範囲で検出された。廃木材から低濃度の POPs が検出された理由として、木材に適用された POPs ベースの木材防腐剤が自然のプロセスによって劣化したこと、時間の経過とともに木材から溶出して環境中に流出したことが考えられる。これまでも木材に適用された PCP が、雨や高湿度によって溶脱されることが報告されている²¹⁾。また、本来は POPs による防腐処理はされていない木材であるにも関わらず、加工工場における処理工程の中で汚染が発生したことも考えられる。

次に、廃木材として採取された土台木材と柱木材の違いを比較するため、両方採取されている地域 G の試料を対象として POPs 濃度を比較した。まず CHLs の検出頻度を比較すると、土台木材は 50%、柱木材は 5%であった（表 4 および図 6）。CHLs 濃度を比較すると、土台木材は柱木材より有意に高濃度であり（ $p < 0.05$ 、ウィルコクソン順位相関）、最高濃度は土台木材が 15 mg kg^{-1} 、柱木材が 4.8 mg kg^{-1} であった。一般的に木材保存剤やシロアリ駆除剤は土台木材部に使用されており、部屋に面する柱木材には使用されないことが報告されている²²⁾。本研究で数多くの柱木材（ $n=40$ ）を分析したにも関わらず、比較的高濃度の POPs が検出されたのは 1 試料のみであったことは、この報告を支持している。柱木材から高濃度の POPs が検出されなかったという結果は、柱木材がマテリアルリサイクルの原料として適していることを示している。

廃木材からの POPs 排出量を評価するため、PCP と PCNs のインベントリを推算した。パラメータとしては以下の値を利用した。日本における廃木材の年総量 $1,450,000 \text{ t}$ として設定した^{1,24)}。廃木材中の POPs 濃度の中央値は、CHLs が 0.17 mg kg^{-1} 、PCNs は $0.0035 \text{ mg kg}^{-1}$ を利用した。これらの値で計算すると、日本の廃木材由来の CHL と PCN のインベントリは、それぞれ 250 kg/年 および 5.1 kg/年 であった。PCNs は都市ごみの焼却処理中にも非意図的に生成することが報告されており、排出係数は中国の都市ゴミ焼却炉では $8,500 \mu\text{g/t}$ （71 から $53,000 \mu\text{g/t}$ ）であった²⁵⁾²⁶⁾。日本における都市ゴミ焼却の年総量は 2016 年で $32,900,000 \text{ t}$ であったことから、日本における都市ゴミ焼却からの PCNs インベントリは 280 kg/year （2.3～ $1,800 \text{ kg/year}$ ）であった。本調査の結果から推算した廃木材からの PCNs インベントリは、都市ゴミ焼却からのわずか 1.8%に相当する量であった。なお、廃棄物焼却由来の PCNs の非意図的の排出については、別の章で詳説する。

表4 廃木材（土台木材および柱木材）から検出されたPOPs濃度の一覧

試料の種類	地域ID	n	濃度 (mg kg ⁻¹ dry weight)											
			CHLs			PCP			PCA			PCNs ^{*1}		
			Median ± SD (Min - Max)	FQ% significance	FQ%	Median ± SD (Min - Max)	FQ%	FQ%	Median ± SD (Min - Max)	FQ%	FQ%	Median ± SD (Min - Max)	FQ%	
土台木材	C	7	<0.01 ± 0.036 (<0.01 - 0.092)	14	<0.01	14	<0.01 ± 0.069 (<0.01 - 0.20)	14	<0.01	<0.01	0	0.0022 ± 0.015 (0.0005 - 0.036)	100	
	G	8	0.17 ± 5.1 (<0.01 - 15)	50 γ < 0.05 *2	<0.01	0	<0.01 ± - (- - -)	0	<0.01	<0.01	0	0.0035 ± 0.003 (0.00049 - 0.007)	100	
	All	15	<0.01 ± 4.0 (<0.01 - 15)	33	<0.01	7.0	<0.01 ± 0.049 (<0.01 - 0.20)	7.0	<0.01	<0.01	0	0.0022 ± 0.011 (0.00049 - 0.036)	100	
柱木材	G	40	<0.01 ± 0.76 (<0.01 - 4.8)	5.0	<0.01 ± 0.005 (<0.01 - 0.027)	5.0	<0.01 ± 0.005 (<0.01 - 0.027)	5.0	<0.01 ± 0.0067 (<0.01 - 0.043)	3.0	0.0092 ± 0.011 (0.0020 - 0.030)	100		
全試料		55	<0.01 ± 2.3 (<0.01 - 15)	13	<0.01 ± 0.026 (<0.01 - 0.20)	5.0	<0.01 ± 0.0057 (<0.01 - 0.043)	2.0	<0.01 ± 0.0030 (0.00049 - 0.036)	2.0	0.0030 ± 0.011 (0.00049 - 0.036)	100		

FQ%: 検出率

CHLs: *trans*- および *cis*-chlordane を含む chlordanes

PCP: pentachlorophenol

PCA: pentachloroanisole

PCNs: di- から octa-PCN を含む polychloronaphthalenes

*1: Detected by GC-HRMS

*2: 地域Gにおける土台木材中のCHLs濃度が柱木材と比較し有意に高濃度

廃木材 (POPsのみの濃度)

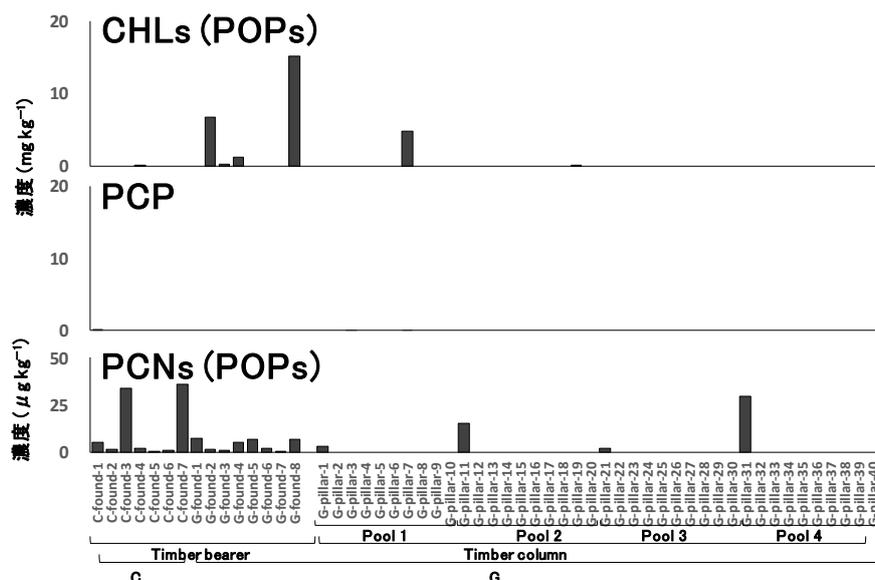


図6 廃木材 (土台木材と柱) のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)、およびポリクロロナフタレン(PCN)の濃度. CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデンの合計; PCNs: di-から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出.

廃木材 (POPsと関連物質の濃度)

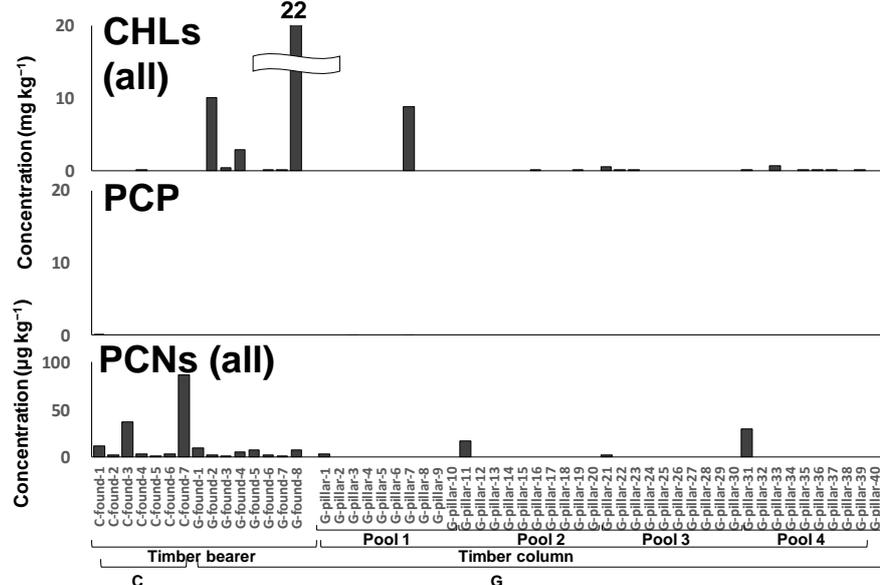


図7 廃木材 (土台木材と柱) のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)、およびポリクロロナフタレン(PCN)の濃度. CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデン、*trans*- および *cis*-ノナクロルの合計; PCNs: mono-から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出.

4.4 CHLs 異性体と PCNs 同族体

再資源化物および廃木材から検出された CHLs 異性体および PCNs 同族体組成は、POPs として定義されたものを図8および図9に示した。比較的高い濃度の CHLs が検出されたサンプルは *trans* および *cis*-クロルデンの割合が同程度であった。クロルデン製剤には同じ割合で *trans* および *cis*-クロルデンが含まれていることから、環境試料中の *trans*-ノナクロルに対する *trans*-クロルデンの割合が高いことは最近のクロルデン製剤を

使用していることを示している²⁷⁾²⁸⁾。一方で、比較的低濃度のサンプルは検出下限値に近かったため、*trans*-クロルデンの組成に明確なパターンは見られなかった。PCNsの組成は低塩素同族体 (di-CNs) が50%以上を占めているものが多かった。これは、木材処理剤として使用された PCN 製剤は低塩素化同族体が主に含まれていたことから、それらの寄与が考えられる¹⁹⁾²⁹⁾³⁰⁾。いくつかの試料は高塩素同族体の寄与が高く、再資源

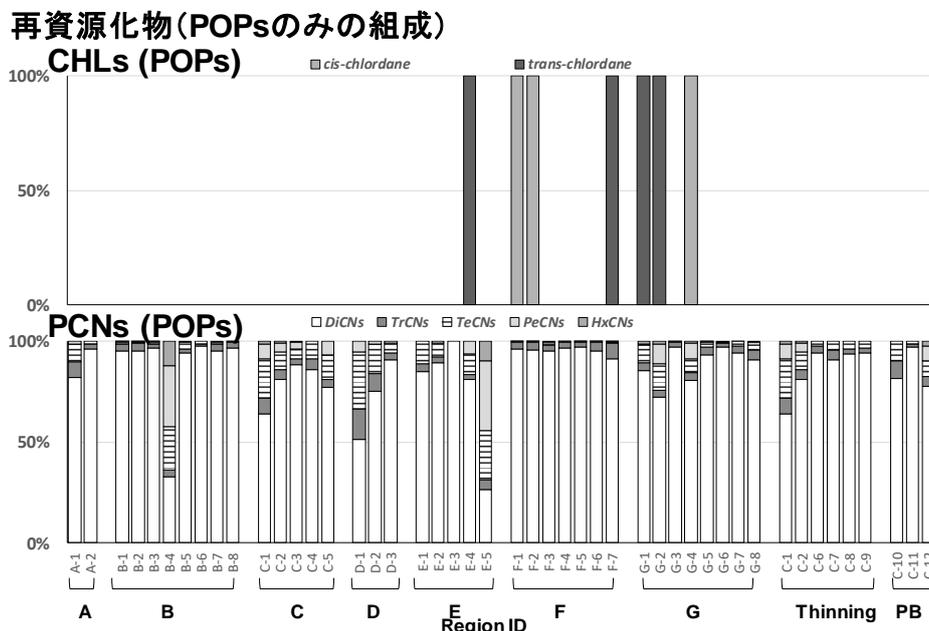


図8 再資源化物 (木質チップおよびパーティクルボード) 中のクロルデン (CHLs)、ペンタクロロフェノール (PCP) およびポリクロロナフタレン (PCN) 濃度組成の地理的分布。CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデンの合計; PCNs: di- から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出。

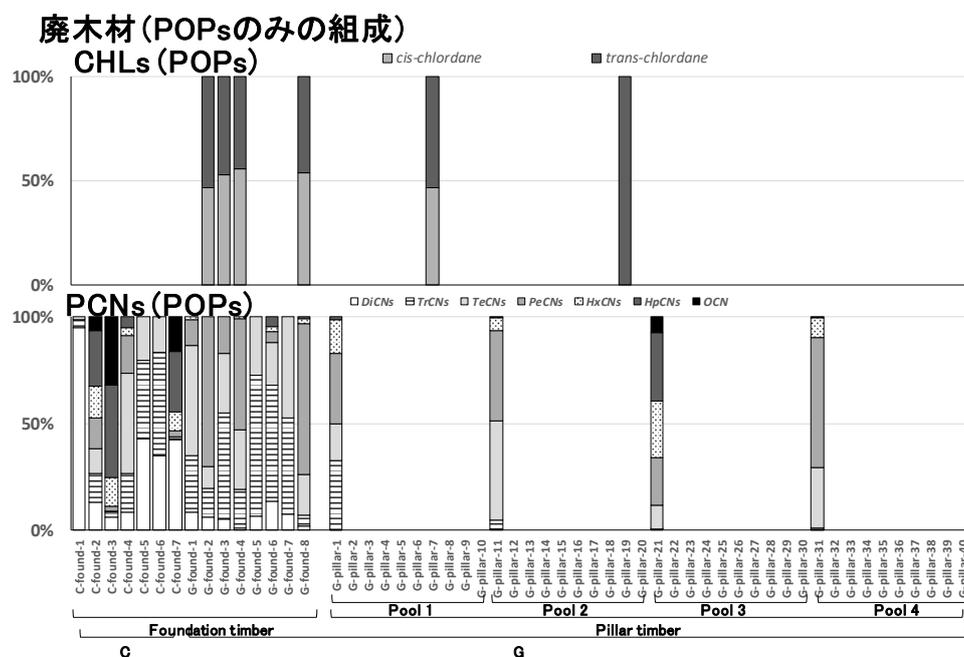


図9 廃木材 (土台木材および柱木材) のクロルデン (CHLs)、ペンタクロロフェノール (PCP) およびポリクロロナフタレン (PCN) に地理的分布組成。CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデンの合計; PCNs: di- から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出。

化工場において過去に使用された PCNs を含む機械油による汚染や燃焼による PCNs の非意図的生成の影響を反映していることが考えられる^{19) 31) 29) 30)}。加えて、再資源化物および廃木材中の CHLs とそれら関連物質と mono-CNs を含む PCNs の組成をそれぞれ図 10 および図 11 に示した。これら物質の中では *trans*、*cis*-ノナクロル、mono-CNs が最も貢献していることがわかる。

再資源化物(POPsと関連物質の組成)

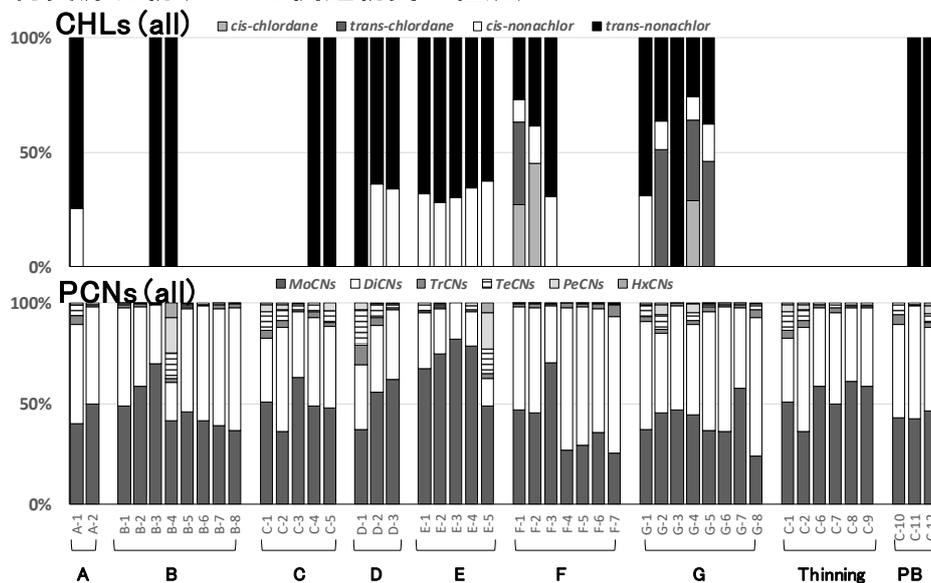


図 10 再資源化物（木質チップおよびパーティクルボード）中のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)およびポリクロロナフタレン(PCN)に地理的分布組成. CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデン、 *trans*- および *cis*-ノナクロルの合計; PCNs: mono-から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出。

廃木材(POPsと関連物質の組成)

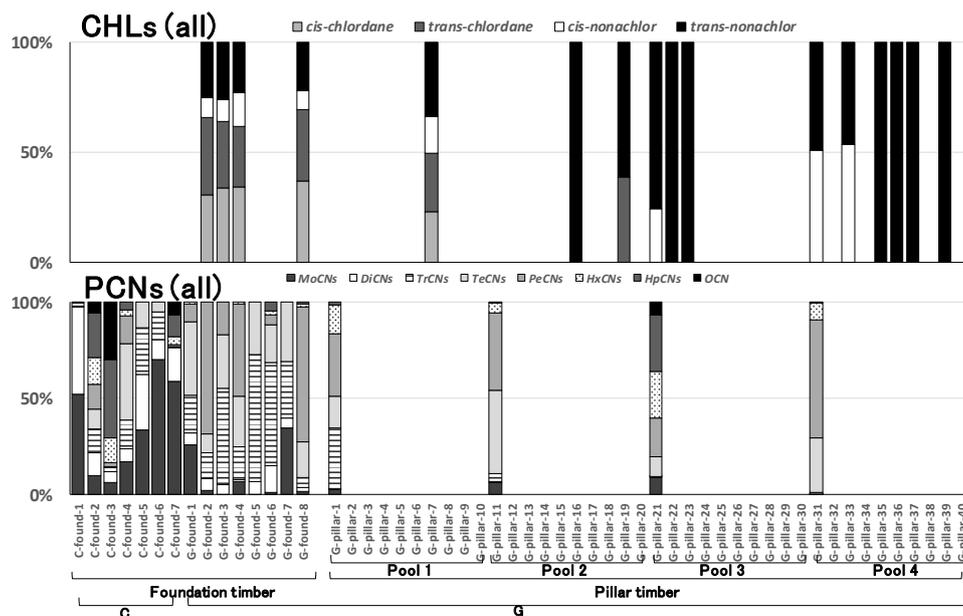


図 11 廃木材（土台木材と柱）のクロルデン(CHLs)、ペンタクロロフェノール(PCP)およびポリクロロナフタレン(PCN)に地理的分布組成. CHLs: *trans*- および *cis*-クロルデン、 *trans*- および *cis*-ノナクロルの合計; PCNs: mono-から octa-CNs の合計; thinning: 間伐材と剪定枝由来の木材; ND: 不検出。

4.5 リサイクル原料としての廃木材利用の提案

本研究では、バーゼル条約のLPCを超過する濃度のPOPsを含む廃木材もしくは再資源化物は見られなかった。よって日本の木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいては、バーゼル条約の技術ガイドラインに記載されている処理対象⁴⁾とはならないことが明らかとなった。一方で、LPCはPOPs廃棄物の一般的なマテリアルリサイクルに関する基準であり、リサイクル過程におけるヒトへの曝露と健康影響を考慮した基準ではない。例として、木質チップが家畜敷料として利用されており、食肉にPOPsが残留する可能性も示唆されている。そこで木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいてPOPs濃度をより確実に低減させるための選択肢のひとつとして、古い木造家屋の解体の際に土台木材と柱木材を分離してマテリアルリサイクルに回すことを提案する。つまり柱木材はPOPs濃度が明らかに低いことが明らかとなっていることから、各種のマテリアルリサイクル材料として再資源化することが可能である。一方、土台木材は高濃度のPOPsが残留している可能性があることから、それらは燃料や発電に利用し、サーマルリサイクルすることが望まれる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまで国内の製品・循環資源中POPs含有量のデータは大幅に不足しており、とくに雑多な製品・部材の複合混合物である廃棄物中含有量を得ることは容易ではない。本研究では、国内の循環資源中POPs含有量の全体像を把握するため、主に建築解体廃木材の再資源化商品を優先度の高い研究対象と位置付け、広範にサンプリングしつつ、均一で代表性の高い試料を入念に調製して化学分析に供した。本研究で得られた実測値は国内の現状を反映していると考えられる。このような大規模な実態調査は例がなく、市中ストックやインベントリ等を見積もる上でも貴重な一次データが得られたといえる。本研究の結果、バーゼル条約のLPCを超過する廃木材もしくは再資源化物は見られなかった。また検出されたPOPs濃度の地理的分布を検討したところ、西日本（地域E、F、G）で採取された木質チップ中POPs濃度（CHLs、PCP、PCNs）は、東日本（A、B、C、D）のものよりも有意に高濃度であった。西日本は温暖であることから住宅木材のシロアリやカビの被害が多く、大量の木材保存剤が使用されてきたことを反映していると考えられる。本研究では、バーゼル条約のLPCを超過する濃度のPOPsを含む廃木材もしくは再資源化物は見られなかった。よって日本の木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいては、バーゼル条約の技術ガイドラインに記載されている処理対象とはならないことが明らかとなった。一方で、LPCはPOPs廃棄物の一般的なマテリアルリサイクルに関する基準であり、リサイクル過程におけるヒトへの曝露と健康影響を考慮した基準ではない。例として、木質チップが家畜敷料として利用されており、食肉にPOPsが残留する可能性も示唆されている。そこで木質廃棄物のマテリアルリサイクルにおいてPOPs濃度をより確実に低減させるための選択肢のひとつとして、古い木造家屋の解体の際に土台木材と柱木材を分離してマテリアルリサイクルに回すことを提案する。つまり柱木材はPOPs濃度が明らかに低いことが明らかとなっていることから、各種のマテリアルリサイクル材料として再資源化することが可能である。一方、土台木材は高濃度のPOPsが残留している可能性があることから、それらは燃料や発電に利用し、サーマルリサイクルすることが望まれる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究で得られた循環資源中 POPs 含有の国内実態に関する包括的なデータは、早期対応が求められる新規 POPs 含有廃棄物の国内処理方策の策定に資する基礎データとして活用でき、建設廃棄物などの木質廃棄物の再資源化に関する各種リサイクル法の今後のあり方を見極める上でも貴重なデータセットといえる。また、本成果は査読付き論文として国際学術誌に掲載されたため、バーゼル条約締約国会議（COP）のガイドライン作成時において、木質廃棄物の LPC 策定に向けた科学的データとして引用されることが見込まれている。具体的には、バーゼル条約の下で策定される「POPs 含有廃棄物に係るテクニカルガイドライン」の中で適正処理対象とする低 POPs 含有量（バーゼル条約 LPC）が規定される際に、製品ライフサイクル静脈系プロセスにおける新規 POPs に関する日本国内の現状を反映させるなど、国際的にも情報のアウトプットが期待できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) Ishiyama, M., Matsuo, Y., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Mizukawa, H., Miyawaki, T., Nagasaka, H., Someya, T., Ueno, D., 2019. Temporal trends in PCB concentrations in mussels collected from areas affected by the Great East Japan Earthquake and Tsunami. *Mar. Pollut. Bull.*, Accepted.
- 2) Koyano, S., Ueno, D., Yamamoto, T., Kajiwara, N., 2019. Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan. *Waste Manage.* 85, 445-451.
- 3) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T., Ueno, D., 2019. Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. *Chemosphere* 224, 39-47.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表(査読なし)>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表(学会等)

- 28) Ueno, D., Koyano, S., Miyawaki, T., Kadokami, K., Kajiwara, N., Sato, K., Tobo, K., Nakata, H., 2017. Detection of wood preservatives in soil using AIQS target screening method from debris storage areas of the 2016 Kumamoto Earthquake, Japan. 37th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Vancouver, Canada, p. Abstract.
- 29) 小屋野柊佑, 上野大介, 宮脇崇, 門上希和夫, 梶原夏子, 佐藤克久, 東房健一, 阿草哲郎, 細野高啓, 中田

晴彦, 2017年. AIQSターゲットスクリーニング法を用いた熊本震災ガレキ仮置き場の木材処理剤による汚染実態の把握. 第26回環境化学討論会, 静岡.

- 30) 山本貴士, 松神秀徳, 梶原夏子, 2017年. 木質チップ試料中のポリ塩化ナフタレンの分析, 第26回環境化学討論会, 静岡.
- 31) Ueno, D., Koyano, S., Kajiwara, N., Yamamoto, T., 2018. Contamination status of POPs as wood preservatives in recycled products of waste woods in Japan. 38th International Symposium on Halogenated Environmental Organic Pollutants and POPs, Krakow, Poland, p. Abstract.
- 32) 山本貴士, 上野大介, 梶原夏子, 2018年. 廃家屋土台等試料中のポリ塩化ナフタレンの分析. 第27回環境化学討論会, 沖縄.
- 33) 小屋野柊佑, 梶原夏子, 山本貴士, 染谷孝, 上野大介, 2018年. 廃木材再資源化物に含まれるPOPs系木材処理剤の国内実態調査. 第27回環境化学討論会, 沖縄.

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 佐賀大学オープンキャンパス・農学部生物環境科学科の紹介(2018年8月10日、参加者約500名)にて成果紹介
- 2) 佐賀県立佐賀農業高等学校・スーパーグローバルハイスクール研究開発事業における特別授業「農業高校の専門性を活かした農業分野のグローバル・リーダーを育成する教育課程の開発」(2018年12月25日、聴講者約20名)にて成果紹介
- 3) 佐賀県製薬協会薬剤師・技術者研究部研修会(2019年3月8日、参加者約100名)にて成果紹介

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない

(6) その他

特に記載すべき事項はない

8. 引用文献

- 1) MLIT, 2012. (Ministry of Land Infrastructure Transport and Tourism), Survey on by products of construction waste. <http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/region/recycle/fukusanbutsu/jittaichousa/index01.htm> (in Japanese).
- 2) Pivnenko, K., Astrup, T.F., 2016. The challenge of chemicals in material lifecycles. *Waste Manage.* 56, 1–2.
- 3) Pivnenko, K., Laner, D., Astrup, T.F., 2016. Material cycles and chemicals: dynamic material flow analysis of contaminants in paper recycling. *Environ. Sci. Technol.* 50, 12302–12311
- 4) UNEP, 2017. General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of containing or contaminated with persistent organic pollutants. <http://www.basel.int/Implementation/Publications/ArchivedTechnicalGuidelines/tabid/2362/Default.aspx>.
- 5) Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J., Lester, J.N., 2001. Leaching of chromated copper arsenate wood preservatives: a review. *Environ. Pollut.* 111, 53–66.

- 6) MOE, 2016. (Ministry of the Environment), The national implementation plan of Japan under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants https://www.env.go.jp/chemi/pops/plan/en_full-161006.pdf
- 7) Masunaga, S., Takasuga, T., Nakanishi, J., 2001. Dioxin and dioxin-like PCB impurities in some Japanese agrochemical formulations. *Chemosphere* 44, 873–885.
- 8) Uemura, S., Tuji, M., Kawamura, H., 2006. Dictionary of agrochemical toxicity. Sanshodo, Tokyo (in Japanese).
- 9) UNEP, 2013. Risk profile on pentachlorophenol and its salts and esters. Report of the persistent organic pollutants review committee on the work of its ninth meeting UNEP/POPS/POPRC.9/13/Add.3, <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/Reports/tabid/2301/Default.aspx>.
- 10) Falandysz, J., 1998. Polychlorinated naphthalenes: an environmental update. *Environ. Pollut.* 101, 77–90.
- 11) Hayward, D., 1998. Identification of bioaccumulating polychlorinated naphthalenes and their toxicological significance. *Environ. Res.* 76, 1–18.
- 12) Noma, Y., Yamamoto, T., Giraud, R., Sakai, S.-I., 2006. Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere* 62, 1183–1195.
- 13) EX-Research-Institute-Ltd., 2016. POPs waste proper processing investigation business report. <http://iss.ndl.go.jp/books/R100000002-I027708036-00?locale=en&ar=4e1f> (in Japanese).
- 14) Asari, M., Takatsuki, H., Yamazaki, M., Azuma, T., Takigami, H., Sakai, S., 2004b. Waste wood recycling as animal bedding and development of bio-monitoring tool using the CALUX assay. *Environ. Int.* 30, 639–649.
- 15) Sakai, S., Asari, M., Takatsuki, H., 2001. Behavior of persistent chemicals in treated wood. *J. Jpn. Soc. Safety Eng.* 40, 411–419 (in Japanese).
- 16) Asari, M., Hirai, Y., Takatsuki, H., Sakai, S., 2003. Exposure to heavy metals pentachlorophenol, dioxins and furans, polycyclic aromatic hydrocarbons due to waste wood recycling. *J. Environ. Chem.* 13, 77–88 (in Japanese).
- 17) Asari, M., Takatsuki, H., Sakai, S., 2004a. Behavior of wood preservatives in waste wood recycling: particle board manufacturing. *J. Jpn. Soc. Waste Manage. Experts.* 15, 139–148 (in Japanese).
- 18) Stark, A., 1969. Analysis of pentachlorophenol residues in soil, water, and fish. *J. Agric. Food Chem.* 17, 871–873.
- 19) Noma, Y., Yamamoto, T., Sakai, S., 2004. Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs and dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in the halowax series. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1675–1680.
- 20) Piskorska-Pliszczynska, J., Strucinski, P., Mikołajczyk, S., Maszewski, S., Rachubik, J., Pajurek, M., 2016. Pentachlorophenol from an old henhouse as a dioxin source in eggs and related human exposure. *Environ. Pollut.* 208, 404–412.
- 21) Uchida, S., 1965. Pentachlorophenol as the wood preservative. *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 14, 671–674 (in Japanese).
- 22) Shizawa, T., 1998. Volatility and safety of wood preservatives. *Wood Preserv.* 24, 291–318 (in Japanese).
- 23) Yasuhara, A., Katami, T., Shibamoto, T., 2003. Formation of PCDDs, PCDFs, and coplanar PCBs from incineration of various woods in the presence of chlorides. *Environ. Sci. Technol.* 37, 1563–1567.
- 24) MAFF, 2012. (Minister of Agriculture, Forestry and Fisheries), Survey on timber production. <http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/mokuzai/index.html> (in Japanese).
- 25) Liu, G., Cai, Z., Zheng, M., 2014. Sources of unintentionally produced polychlorinated naphthalenes. *Chemosphere* 94, 1–12.
- 26) Guo, L., Ba, T., Zheng, M.H., 2009. Study of sources and distribution characteristics of polychlorinated naphthalenes. *Prog. Chem.* 21, 377–388 (in Chinese).

- 27) Hoff, R.M., Chan, K.W., 1986. Atmospheric concentrations of chlordane at Mould Bay, N.W.T Canada. *Chemosphere* 15, 449–452.
- 28) Patton, G.W., Hinckley, D.A., Walla, M.D., Bidleman, T.F., Hargrave, B.T., 1989. Airborne organochlorines in the Canadian High Arctic. *Tellus B* 41B, 243–255.
- 29) Noma, Y., Yamamoto, T., Giraud, R., Sakai, S.-I., 2006. Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere* 62, 1183–1195.
- 30) Yamamoto, T., Noma, Y., Sakai, S.-I., 2018. Thermal destruction of wastes containing polychlorinated naphthalenes in an industrial waste incinerator. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 31819–31827.
- 31) Takasuga, T., Inoue, T., Ohi, E., Senthil Kumar, K., 2004. Formation of polychlorinated naphthalenes, dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, biphenyls, and organochlorine pesticides in thermal processes and their occurrence in ambient air. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 46, 419–431.

II-4 ポリ塩化ナフタレン (PCN) の非意図的排出に関する研究

[要旨]

廃棄物焼却に伴うポリ塩化ナフタレン (PCNs) の非意図的排出について、過去に実施した廃棄物燃焼実験や廃棄物焼却施設調査の結果から排出係数 (EF) を決定した。廃棄物燃焼実験結果から決定した全 PCNs の EF の範囲は、大気排出に関して 4.37~1,170 $\mu\text{g}/\text{t}$ 、焼却残渣に関して 102~48,600 $\mu\text{g}/\text{t}$ であった。また、一般廃棄物焼却施設調査結果より決定した大気排出に係る EF は 3.7~70 $\mu\text{g}/\text{t}$ 、産業廃棄物焼却施設調査結果より決定した EF は 5.0~8,500 $\mu\text{g}/\text{t}$ であった。これらの EF の値と日本国内における平成 26 年度の一般・産業廃棄物焼却量に基づき、廃棄物焼却に伴う全 PCNs の大気への非意図的排出量を推定したところ、廃棄物燃焼実験結果の EF から 0.21~56 kg/年、廃棄物焼却施設調査結果の EF から 0.20~120 kg/年となった。UNEP ドラフト版ガイダンスに記載の EF から同様に推定した非意図的排出量は 6.0~1,900 kg/年であり、本研究で決定した EF に基づく推定値はこれらより 1 桁程度小さい値であった。一方、廃棄物焼却に伴う全 PCNs の焼却残渣への非意図的排出量は、廃棄物燃焼実験結果の EF から 4.9~2,300 kg/年と推定された。これは、UNEP ドラフト版ガイドラインの EF から推定した排出量 0.048~96 kg/年よりも 1 桁程度大きい値であった。

1. はじめに

ポリ塩化ナフタレン (PCNs) は環境中で分解されにくく^{1, 2)}、食物連鎖の過程で濃縮を受けるなど^{3, 4)}、残留性有機塩素化合物 (POPs) の要件を満たすことから、2015 年に開催された残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約 (POPs 条約) 第 7 回締約国会議において、塩素数 2 以上のものが POPs 条約の附属書 A (廃絶) と C (非意図的生成) に追加されることとなった⁵⁾。これにより、日本を含む POPs 条約の締約国には、PCNs について製造や使用の廃絶、非意図的生成の削減の義務が課せられた。平成 28 年 (2016 年) 10 月に改定された「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画」⁶⁾ には、非意図的に生成・排出される PCNs の排出削減のための行動計画が盛り込まれており、その中で PCNs の非意図的生成について「おおむねダイオキシン類と同じような燃焼プロセスから発生する」とし、その排出量削減には「ダイオキシン類と排出抑制対策と同様の発生・排ガス管理等を行うことが有効」としている。しかし、先行して POPs 条約の規制対象となったダイオキシン類やヘキサクロロベンゼン (HCB)、ポリ塩化ビフェニル (PCB)、ペンタクロロベンゼン (PeCB) では排出量目録 (インベントリ) が作成されているのに対して、PCNs のインベントリの作成は今後の取組とされている。

PCNs のインベントリを作成するに当たり、非意図的生成が起り得るプロセスからの排出係数 (エミッション・ファクター (EF)) の整備が必要となる。これは、当該プロセスからの対象物質 (ここでは PCNs) の排出量を投入物量で除したものであり、廃棄物の焼却処理においては、焼却に伴い排出される PCNs 量を焼却された廃棄物量で除したものとなる。大気排出に係る EF の計算式を式 1、焼却残渣に係る EF の計算式を式 2 に示した。

$$\text{EF (大気排出)} [\mu\text{g}/\text{t}] = (\text{排ガス中 PCNs 濃度}) [\mu\text{g}/\text{m}^3\text{N}] \times (\text{排ガス発生量}) [\text{m}^3\text{N}] \div (\text{廃棄物焼却量}) [\text{t}]$$

..... (式 1)

$$\text{EF (焼却残渣)} [\mu\text{g}/\text{t}] = (\text{焼却残渣中 PCNs 濃度}) [\mu\text{g}/\text{kg}] \times (\text{焼却残渣発生量}) [\text{kg}] \div (\text{廃棄物焼却量}) [\text{t}]$$

..... (式 2)

2. 研究開発目的

1. に述べた通り、廃棄物焼却由来の PCNs 排出量を推定するためには、廃棄物焼却プロセスからの PCNs の EF が必要となる。この EF に関して、国連環境計画 (UNEP) から 2017 年に発出された "Draft guidance on preparing inventories of polychlorinated naphthalenes" という文書では、測定事例に基づく各種プロセスからの PCNs の非意図的の排出に係る EF をまとめており、一般廃棄物焼却に伴う EF として 71~53,253 $\mu\text{g}/\text{t}$ (大気排出)、1~2,000 $\mu\text{g}/\text{t}$ (焼却残渣) という値が掲載されている⁷⁾。これらの EF は実測値に基づいたものであるが振れ幅が大きく、これを元に PCNs の非意図的の排出量を算出した場合に実態と乖離した数字が出てくるおそれがある。また、同文書には産業廃棄物焼却からの EF がないため (有害廃棄物焼却からの EF はある)、産業廃棄物焼却由来の非意図的の排出量の計算ができない。

こうした背景を踏まえ、本研究においては、過去に我々が行った廃棄物燃焼実験や廃棄物焼却施設調査の結果から、日本国内での廃棄物焼却プロセスからの PCNs の非意図的の排出量の推算に使用できる EF を決定することを目的とした。さらに、この EF を用いて日本国内の一般・産業廃棄物焼却による PCNs の排出量の推算を行った。

3. 研究開発方法

(1) 廃棄物焼却に伴う PCNs の非意図的の排出に係る EF の決定

過去に国立環境研究所において実施した廃棄物燃焼実験、また実際の一般・産業廃棄物焼却施設における化学物質排出状況調査の結果から PCNs の EF を決定した。PCNs の EF は、全 PCNs と POPs 条約の対象である塩素数 2 以上の PCNs それぞれについて求めた。

廃棄物燃焼実験は 2003 年から 2006 年にかけて 3 シリーズ実施しており、1 シリーズ目は PCNs 含有合成ゴム製品が廃棄され、一般・産業廃棄物として焼却処理される際の PCNs の挙動を把握するための実験 (以下、「FB ベルト燃焼実験」という)⁸⁾、2 シリーズ目は PCNs 含有コーキング剤を使用した車両の解体時に発生する自動車破砕残渣 (ASR) をサーマルリサイクルする際の PCNs の挙動を把握するための実験 (以下、「コーキング剤燃焼実験」という)⁹⁾、3 シリーズ目は廃棄物を高温焼却した場合のニトロ PAH の生成量を確認するための実験 (以下、「RDF 燃焼実験」という) である¹⁰⁾。いずれのシリーズも、国立研究開発法人国立環境研究所に設置された熱処理プラントを用いて実施した。この熱処理プラントは、産業廃棄物焼却施設に採用例の多いロータリーキルン炉 (電気加熱式、内径 400 mm×長さ 850 mm) を備えており、排ガス処理設備として二次燃焼室、排ガス冷却塔、バグフィルタ、活性炭吸着塔、湿式スクラバーを装備している (図 1)。FB ベルト燃焼実験では、ごみ固形燃料 (RDF) に FB ベルトを 5 または 150 mg/kg の濃度で添加した模擬廃棄物 (PCNs 濃度 : 48 または 454 $\mu\text{g}/\text{kg}$) を調製し、これを時間当たり 2.5 kg の速度で供給して 840°C で燃焼させ、発生した排ガス、飛灰、焼却残渣の PCNs を測定した。コーキング剤燃焼実験では、RDF にコーキング剤を 443 または 445 mg/kg の濃度で添加した模擬廃棄物 (PCNs 濃度 : 1,400 $\mu\text{g}/\text{kg}$) を調製し、これを時間当たり 1.04~1.9 kg の速度で供給し、689~870°C で燃焼させ、発生した排ガス、飛灰、焼却残渣中の PCNs を測定した。RDF 燃焼実験では、RDF (PCN 濃度 : 40 $\mu\text{g}/\text{kg}$) を時間当たり 1.49~2.5 kg の速度で供給し、679~898°C で燃焼させ、発生した排ガス、飛灰、焼却残渣中の PCNs を測定した。実験条件を表 1 にまとめて示す。廃棄物燃焼実験では、実験時間 4 時間の焼却物投入量、排ガス発生量、焼却残渣 (主灰、飛灰) の発生量を記録しており、排ガスや焼却残渣中の PCNs 濃度とこれら物質質量から EF を求めた。

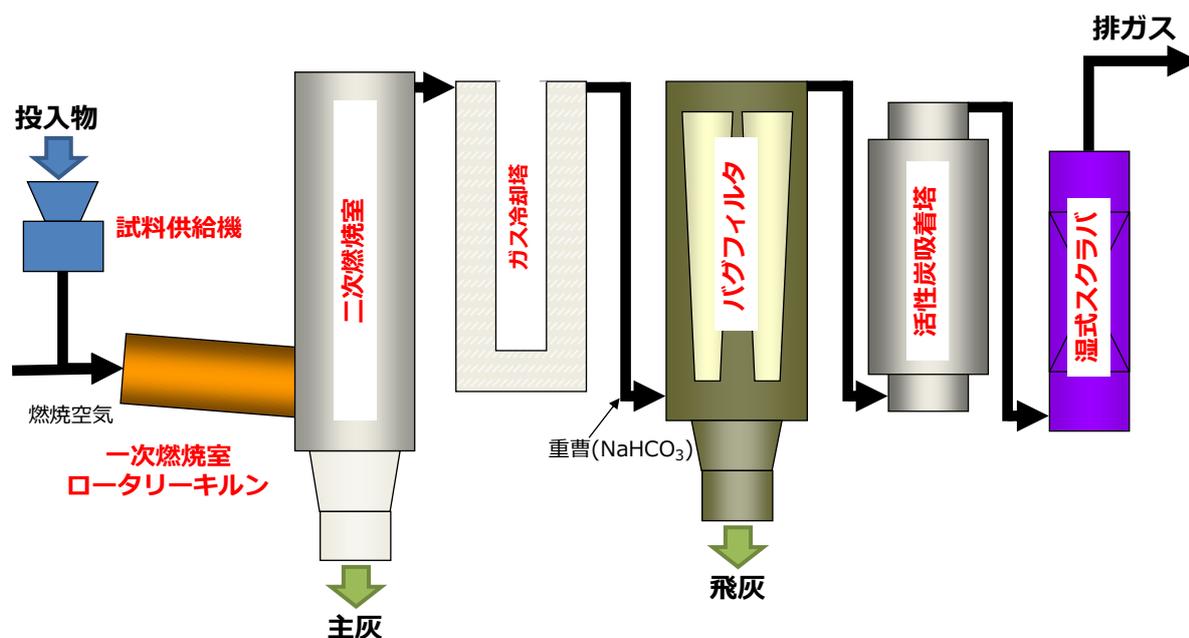


図1 熱処理プラント模式図

表1 廃棄物燃焼実験条件一覧

シリーズ	焼却物	焼却物中 PCN 濃度($\mu\text{g/g}$)		焼却物投入量 (kg)	温度($^{\circ}\text{C}$)		排ガス発生量 (m^3N)	排ガス組成			焼却残渣発生量(kg)	
		全 PCN	塩素 2以上 の PCN		ロータリーキルン	二次燃焼室		O_2 (%)	CO (ppm)	NO_x (ppm)	主灰	飛灰
FB ベルト 燃焼実験	ごみ固形燃料 (RDF)	34	34	10	840	900	160	10.3	0	43	0.948	0.267
	RDF に FB ベルトを 5mg/kg の濃度で添加	48	48	10	840	900	160	10.5	0	43	0.943	0.257
	RDF に FB ベルトを 150mg/kg の濃度で添加	454	454	10	838	900	160	10.3	0	47	0.972	0.361
コーキング 剤燃焼実験	自動車破碎残渣(ASR)	32	32	7.6	857	900	236	10	0	77	3.427	0.510
	ASR にコーキング剤を 443ppm の濃度で添加	1,400	1,400	7.6	870	900	248	8.5	1	117	3.356	0.529
	ASR にコーキング剤を 445ppm の濃度で添加	1,400	1,400	4.16	689	900	144	9.9	4	75	1.464	0.262
RDF 燃焼 実験	RDF	40	37	5.94	679	899	44.8	9.5	<10	22	0.489	0.030
	RDF	40	37	8.34	794	899	67.6	9.3	<10	35	0.693	0.040
	RDF	40	37	10	898	899	77.6	9.6	<10	30	0.804	0.065

一般・産業廃棄物焼却施設調査では、規模や排ガス処理設備、操業条件などが異なる施設 12 施設について、排ガス中の PCNs を測定した。調査施設一覧を表 2 に示した。調査は 2006 年 10～11 月に行った。なお、本調査では焼却残渣や飛灰中の PCNs の測定は行わなかったため、大気排出に係る EF のみを求めた。EF の算出の際に必要な廃棄物 1 トンを焼却する際の排ガス発生量については、北海道大学廃棄物処分工学研究室が公開している「一般廃棄物全連続式焼却施設の物質収支・エネルギー収支・コスト分析」¹¹⁾ を参照し、5,000 m³N/t とした。

表 2 調査した一般・産業廃棄物焼却施設一覧

No.	種別	炉形状	焼却物	焼却能力		排ガス処理*
				(1 炉当た	稼働方式	
A	一般廃炉	ストーカ炉	一般家庭廃棄物、事業系産業廃棄物、し尿汚泥 (5.16 t/h)	125 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温塔→BF
B		ストーカ炉	一般家庭廃棄物 (12.66 t/h)	300 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温反応塔→BF
C		ストーカ炉	一般家庭廃棄物、事業系産業廃棄物	300 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温反応塔→BF
D		ストーカ炉	一般家庭廃棄物、事業系産業廃棄物 (7.5 t/h)	180 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温反応塔→BF→触媒塔
E	一般廃炉/産廃炉	ガス化熔融炉	産業廃棄物、一般家庭廃棄物 (3.2 t/h)	72.5 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温塔→BF
F	産廃炉	ロータリーキルン炉	廃プラ、紙くず、ASR、汚泥、廃アルカリ	150 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温塔→BF
G		ロータリーキルン+ストーカ炉	事業系産業廃棄物	65 t/日	全連続	SCC→ボイラ→減温塔→BF
H		ロータリーキルン炉	廃塗料、汚泥、廃プラ、廃油、廃アルカリ	338 t/日	全連続	SCC→ボイラ→EP→減温塔→スクラバー→活性炭吸着塔
I		ロータリーキルン炉	医療系廃棄物	800 kg/h	全連続	SCC→ジェットファーンレス→減温塔→洗浄塔→EP
J		ロータリーキルン炉	産業廃棄物、廃油	25 t/日	全連続	SCC→冷却塔→サイクロン→洗浄塔→EP
K		ロータリーキルン炉	固形廃棄物、汚泥、廃油、廃液、重油	72 t/日	全連続	SCC→減温塔→スクラバー
L		ロータリーキルン炉	産業廃棄物、廃油、廃酸、廃アルカリ、医療系廃棄物	266.7 t/日	全連続	SCC→ジェットファーンレス→減温塔→スクラバー→2 基→EP

* SCC: 二次燃焼炉、BF: バグフィルタ、EP: 電気集じん機。

(2) 日本国内における廃棄物焼却に伴う PCNs の非意図的排出量の推定

UNEP ドラフト版ガイドラインに記載の EF と (1) の結果から得た EF を用いて、日本国内における廃棄物焼却に伴う PCNs の非意図的発生量を推定した。一般廃棄物及び産業廃棄物の焼却量については、「平成 28 年

度廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用実態調査報告書」¹²⁾に記載の平成 26 年度（2014 年度）の値を用いた。即ち、一般廃棄物焼却量を 34,912 千トン、産業廃棄物焼却量を 13,271 千トン（いずれも湿重量ベース）とした。

4. 結果及び考察

(1) 廃棄物焼却に伴う PCNs の非意図的排出に係る EF の決定

廃棄物燃焼実験各シリーズにおける排ガス、飛灰、主灰中の PCNs 濃度を表 3 に示す。全 PCNs 濃度は、排ガスでは 0.58～36 ng/m³N、主灰では 0.95～590 µg/kg、飛灰では 0.19～9.5 µg/kg であった。また、2 塩素以上の PCNs 濃度は、排ガスでは 0.28～36 ng/m³N、0.85～490 µg/kg、0.19～9.5 µg/kg であった。燃焼実験から求めた PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る EF を表 4 に示す。全 PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る EF の範囲は、それぞれ 4.37～1,170 µg/t（平均 306 µg/t）、102～48,600 µg/t（平均 15,000 µg/t）であった。また塩素数 2 以上の PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る EF の範囲は、それぞれ 2.11～1,170 µg/t（平均 242 µg/t）、92.5～46,300 µg/t（平均 13,800 µg/t）と求められた。

表 3 廃棄物燃焼実験における排ガス及び焼却残渣中 PCNs 濃度

シリーズ	条件	全 PCNs 濃度			塩素数 2 以上の PCNs 濃度		
		排ガス (ng/m ³ N)	主灰 (µg/kg)	飛灰 (µg/kg)	排ガス (ng/m ³ N)	主灰 (µg/kg)	飛灰 (µg/kg)
FB ベルト燃焼 実験	RDF のみ	3.1	1.7	1.0	2.6	1.3	1.0
	FB ベルト 5 mg/kg	8.0	0.95	0.50	7.4	0.85	0.50
	FB ベルト 150 mg/kg	3.6	1.2	0.19	3.2	1.1	0.19
コーキング剤 燃焼実験	ASR のみ	6.1	3.6	0.67	5.3	3.5	0.66
	コーキング剤 443 mg/kg、870°C	36	39	0.49	36	37	0.48
	コーキング剤 445 mg/kg、689°C	19	130	9.5	18	130	9.5
RDF 燃焼実験	679°C	0.58	590	0.69	0.28	490	0.63
	794°C	0.67	210	0.87	0.35	200	0.57
	898°C	0.65	42	0.24	0.28	37	0.19

表 4 廃棄物燃焼実験による PCNs の大気排出及び焼却残渣に係る EF

シリーズ	条件	全 PCNs の EF (µg/t)		塩素数 2 以上の PCNs の EF (µg/t)	
		大気排出	焼却残渣	大気排出	焼却残渣
FB ベルト燃焼実験	RDF のみ	43.2	188	41.6	149
	FB ベルト 5 mg/kg	126	102	118	92.5
	FB ベルト 150 mg/kg	52.8	128	51.2	113
コーキング剤燃焼実験	ASR のみ	189	1,670	165	1,620
	コーキング剤 443 mg/kg、870°C	1,170	17,300	1,170	16,400
	コーキング剤 445 mg/kg、689°C	658	46,300	623	46,300
RDF 燃焼実験	679°C	4.37	48,600	2.11	40,300
	794°C	5.43	17,500	2.83	16,600
	898°C	504	3,380	2.17	2,980

実施調査での排ガス中の PCNs 濃度を表 5 に示した。一般廃棄物焼却施設では、排ガス中全 PCNs 濃度と塩素数 2 以上の PCNs 濃度は、それぞれ 1.4～14 ng/m³N、0.15～9.6 ng/m³N であった。産業廃棄物焼却施設

では、排ガス中全 PCNs 濃度と塩素数 2 以上の PCNs 濃度は、それぞれ 1.0~1,700 ng/m³N、0.34~1,300 ng/m³N であった。排ガス中 PCNs 濃度は、産業廃棄物焼却施設で高く、また排ガス処理に電気集じん機を採用している施設で高い傾向にあった。この結果から、PCNs の大気排出に係る EF の範囲は、一般廃棄物焼却施設では 3.7~70 µg/t (平均 34µg/t)、産業廃棄物焼却施設では 5.0~8,500 µg/t (平均 1,500 µg/t) と求められた (表 5)。また、塩素数 2 以上の PCNs の EF の範囲は、一般廃棄物焼却施設では 0.75~48 µg/t (平均 22 µg/t)、産業廃棄物焼却施設では 1.7~6,500 µg/t (平均 1,200 µg/t) と求められた。

表 5 一般・産業廃棄物焼却施設の排ガス中 PCNs 濃度及び PCNs の大気排出に係る EF

No.	種別	排ガス中 PCNs 濃度 (ng/m ³ N)		廃棄物 1 トン 当たり排ガス 発生量 (m ³ N/t)	EF (大気排出) (µg/t)	
		全 PCNs	塩素数 2 以上 の PCNs		全 PCNs	塩素数 2 以上 の PCNs
A		7.9	5.7	5,000	40	29
B	一般廃炉	0.74	0.15	5,000	3.7	0.75
C		14	9.6	5,000	70	48
D		1.4	0.70	5,000	7.0	3.5
E		一廃炉/産廃炉	9.3	5.5	5,000	47
F		18	7.1	5,000	90	36
G		1.0	0.34	5,000	5.0	1.7
H		350	240	5,000	1,800	1,200
I	産廃炉	1.7	1.5	5,000	8.5	7.5
J		1,700	1,300	5,000	8,500	6,500
K		6.5	6.0	5,000	33	30
L		60	58	5,000	300	290

今回求めた EF を UNEP ドラフト版ガイダンスに記載の廃棄物焼却に伴う EF と比較した (表 6)。大気排出に係る EF について、本研究により決定した値は UNEP ドラフト版ガイダンスの値よりも 1 桁程度小さかった。UNEP ドラフト版ガイダンスの EF がどのような廃棄物焼却施設の調査結果から導出されたかは不明だが、仮に排ガス対策が不十分な施設の調査結果に基づいたものであれば、日本国内の最新のダイオキシン類対策のなされた廃棄物焼却施設からの PCNs の非意図的排出量の算定に用いるには適当でない可能性がある。一方で、焼却残渣に係る EF は本研究の値の方が 1 桁程度大きくなっている。これは廃棄物燃焼実験での主灰中 PCNs 濃度の変動が大きく、またコーキング剤燃焼実験で主灰発生量が大きかったことによると考えられる (表 1、3)。

表 6 廃棄物焼却に伴う PCNs の EF

出典	プロセス	EF (大気排出) (µg/t)	EF (焼却残渣) (µg/t)
UNEP ドラフト版ガイダンス	一般廃棄物焼却炉	71~53,253	1~2,000
	医療廃棄物焼却炉	981	5,400
	有害廃棄物焼却炉	269~5,763	—
本研究	廃棄物燃焼実験	4.37~1,170	102~48,600
	一般廃棄物焼却施設	3.7~70	—
	産業廃棄物焼却施設	5.0~8,500	—

(2) 日本国内における廃棄物焼却による PCNs の非意図的排出量の推定

UNEP ドラフト版ガイドランスの EF と本研究により得られた EF を用いて、日本国内における廃棄物焼却に伴う全 PCNs の大気への非意図的排出量を推定した。なお、UNEP ドラフト版ガイドランスの EF が全 PCNs と塩素数 2 以上の PCNs のどちらを対象としているか不明であるため、ここでは全 PCNs を対象としているものとして非意図的排出量を推定・比較している。結果を表 7 に示す。UNEP ドラフト版ガイドランスに記載の EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 6.0~1,900 kg/年（平均 337 kg/年）と推定された。本研究において廃棄物燃焼実験結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.21~56 kg/年（平均 12 kg/年）と推定された。また、本研究において廃棄物焼却施設調査の結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.20~120 kg/年（平均 18 kg/年）と推定された。本研究で決定した EF を用いた全 PCNs の非意図的排出量は、UNEP ドラフト版ガイドランスの EF を用いた場合の 1 桁程度小さい値となった。

表 7 廃棄物焼却に伴う全 PCNs の大気への非意図的排出量の推定

出典	廃棄物種別	焼却量(千 t/年)	EF(大気排出)($\mu\text{g}/\text{t}$) ^{a)}	全 PCNs 排出量(kg/年) ^{b)}
UNEP ドラフト版ガイドランス	一般廃棄物	34,912	71~53,253 (8,503)	2.5~1,900 (297)
	産業廃棄物	13,271	269~5,763 (3,016) ^{c)}	3.6~76 (40)
	合計	48,183	—	6.0~1,900 (337)
本研究(廃棄物燃焼実験) ^{d)}	一般廃棄物	34,912	4.37~1,170 (250)	0.15~41 (8.7)
	産業廃棄物	13,271	4.37~1,170 (250)	0.058~16 (3.3)
	合計	48,183	—	0.21~56 (12)
本研究(一般・産業廃棄物 焼却施設調査)	一般廃棄物	34,912	3.7~70 (33)	0.13~2.4 (1.2)
	産業廃棄物	13,271	5.0~8,500 (1,300)	0.067~110 (17)
	合計	48,183	—	0.20~120 (18)

^{a)} カッコ内は EF の平均値、^{b)} カッコ内は全 PCNs 排出量の平均値、^{c)} 有害廃棄物焼却に伴う EF、^{d)} 一般廃棄物と産業廃棄物に同じ EF を用いて推定。

同様に、廃棄物焼却による PCNs の焼却残渣への非意図的排出量の推定を行った結果を表 8 に示す。UNEP ドラフト版ガイドランスの EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 0.048~96 kg/年と推定された。一方、本研究において廃棄物燃焼実験結果から決定した EF を用いた場合、全 PCNs の非意図的排出量の範囲は 4.9~2,300 kg/年と推定され、UNEP ドラフト版ガイドランスの EF を用いた場合の 1 桁程度大きい値となった。

表 8 廃棄物焼却に伴う全 PCNs の焼却残渣への非意図的排出量の推定

出典	廃棄物種別	焼却量(千 t/年)	EF(焼却残渣)($\mu\text{g}/\text{t}$) ^{a)}	全 PCNs 排出量(kg/年) ^{b)}
UNEP ドラフト版ガイドランス ^{c)}	一般廃棄物	34,912	1~2,000 (—)	0.035~70 (—)
	産業廃棄物	13,271	1~2,000 (—)	0.013~27 (—)
	合計	48,183	—	0.048~96 (—)
本研究(廃棄物燃焼実験) ^{c)}	一般廃棄物	34,912	102~48,600 (242)	3.6~1,700 (8.4)
	産業廃棄物	13,271	102~48,600 (242)	1.4~640 (3.2)
	合計	48,183	—	4.9~2,300 (12)

^{a)} カッコ内は EF の平均値、^{b)} カッコ内は全 PCNs 排出量の平均値、^{c)} 一般廃棄物と産業廃棄物に同じ EF を用いて推定。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

廃棄物燃焼実験と実際の廃棄物焼却施設調査の結果から、廃棄物焼却に伴うポリ塩化ナフタレンの非意図的排出に係る排出係数を算出した。既に報告されている排出係数と比較して、大気への排出係数は1桁程度小さく、また焼却残渣への排出係数は1桁程度大きい値であった。このことから、廃棄物焼却施設（排ガス処理設備）の高度化に対応した排出係数の更新の必要性が示された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

今回決定したポリ塩化ナフタレンの廃棄物焼却に伴う非意図的排出に係る排出係数は、国内におけるポリ塩化ナフタレンの排出量目録の整備に活用できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

特に記載すべき事項はない。

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 山本貴士, 梶原夏子, 2019年. ポリ塩化ナフタレンの廃棄物焼却に伴う排出係数の決定. 第28回環境化学討論会, 埼玉.

(3) 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特に記載すべき事項はない。

(6) その他

特に記載すべき事項はない。

8. 引用文献

- 1) Järnberg UG, Asplund LT, Egeback AL, Jansson B, Unger M, Wideqvist U (1999) Polychlorinated naphthalene congener profiles in background sediments compared to a degraded Halowax 1014 technical mixture. *Environ Sci Technol* 33:1–6
- 2) Ishaq R, Persson NJ, Zebühr Y, Broman D (2009) PCNs, PCDD/Fs, and non-ortho PCBs, in water and bottom sediments from the industrialized Norwegian Grenlandsfjords. *Environ Sci Technol* 43:3442–3447
- 3) Hanari N, Kannan K, Horii Y, Taniyasu S, Yamashita N, Jude DJ, Berg MB (2004) Polychlorinated naphthalenes and polychlorinated biphenyls in benthic organisms of a Great Lake food chain. *Arch Environ Contam Toxicol* 47:84–93
- 4) Bidleman TF, Helm PA, Braune BM, Gabrielsen GW (2010) Polychlorinated naphthalenes in polar environments—a review. *Sci Total Environ* 408:2919–2935
- 5) UNEP (2015) Report of the Conference of the Parties to the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants on the work of its seventh meeting. UNEP/POPS/COP.7/36, 23 June 2015
- 6) 環境省：残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約に基づく国内実施計画（平成 28 年 10 月改正）（2016）
- 7) UNEP (2017) Draft guidance on preparing inventories of polychlorinated naphthalenes. UNEP/POPS/COP.8/INF/19, 22 March 2017
- 8) Sakai S, Yamamoto T, Noma Y, Giraud R (2006) Formation and control of toxic polychlorinated compounds during incineration of wastes containing polychlorinated naphthalenes. *Environ Sci Technol* 40:2247–2253
- 9) Noma Y, Yamamoto T, Giraud R, Sakai S (2006) Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs. *Chemosphere* 62:1183–1195
- 10) Watanabe M., Noma Y., (2009) Influence of combustion temperature on formation of nitro-PAHs and decomposition and removal behavior in pilot-scale waste incinerator. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2512 – 2518.
- 11) 北海道大学廃棄物処分工学研究室：一般廃棄物全連続式焼却施設の物質収支・エネルギー収支・コスト分析, <http://labs.eng.hokudai.ac.jp/labo/waste/wp-content/uploads/2014/03/report1.pdf> (2012)
- 12) 環境省大臣官房廃棄物・リサイクル対策部：平成 28 年度廃棄物の広域移動対策検討調査及び廃棄物等循環利用量実態調査報告書（平成 29 年 3 月）（2017）

II-5 REPsによるPCNsのリスク管理に関する研究

[要旨]

本研究では、ダイオキシン応答性組換え細胞 H4IIE-luc を用いる DR-CALUX アッセイによって、PCN 42 異性体と 6 種類の Halowax のダイオキシン様活性を評価した。PCNs は、42 異性体のうち、用量反応を示した 31 異性体について REPs を算出した。PCNs の重量ベースの REP-EC_{5TCDD} は、0.00000012~0.0051 の範囲であった。1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) や 1,2,3,4,6,7-HxCN (PCN-66) といった一部の PCNs の REP-EC_{5TCDD} は、OCDD、OCDF、PCB-77、PCB-81、PCB-169 といったダイオキシン類の WHO-TEF や REP-EC_{5TCDD} と比較して同程度或いはそれ以上であり、ハザードベースで評価重要度の高いダイオキシン類縁化合物であると考えられた。また、本研究の REPs は、PCNs の中で比較的 REPs の高い PeCNs~OCN について既報と概ね同程度であった。Halowax の実験値 TCDD-EQ は、HW1051 (37 mg TCDD-EQ/kg)、HW1014 (30 mg TCDD-EQ/kg)、HW1013 (5.6 mg TCDD-EQ/kg)、HW1099 (2.9 mg TCDD-EQ/kg)、HW1001 (0.60 mg TCDD-EQ/kg)、HW1031 (<0.10 mg TCDD-EQ/kg) の順であり、Halowax 中 PCNs の実測値と REP-EC_{5TCDD} を乗じて算出した理論値 TCDD-EQ とよく一致した。これは、REP-EC_{5TCDD} による PCNs の TCDD-EQ 評価の妥当性を示している。REPs による PCNs の TCDD-EQ 評価は、PeCNs~HpCNs を含む Halowax (HW1014 や HW1051) によって汚染された試料のリスク管理や、焼却炉等の排出ガス中の非意図的生成 PCNs のダイオキシン様毒性の影響の程度の把握に有用と考えられた。

1. はじめに

ポリ塩素化ナフタレン (PCNs) は、電池用セパレーター、コンデンサー充填剤、ケーブル被覆剤、木材・紙類・繊維用の防水剤・難燃剤・防虫剤・防腐剤等の用途で使用されてきた工業製剤¹⁾であり、廃棄物の焼却過程^{2,4)}、セメント製造過程⁵⁾、製鉄過程⁶⁾や非鉄金属精錬過程⁷⁾で生じる非意図的生成物である。国内では、化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)において、1979年8月に塩素数3以上の異性体が、2016年3月に塩素数2以上の異性体が、第一種特定指定化学物質に指定されている。国外では、2015年5月に塩素数2以上の異性体が、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)において、付属書A(廃絶)及びC(非意図的放出の削減対象物質)に追加された。従って、PCNs については、国内外において、塩素数2以上の異性体の規制管理にむけた取り組みが行われている。

PCNs には、塩素の置換位置と数が異なる 75 異性体が存在しており、一部の異性体についてダイオキシン様毒性を示すことが指摘されている⁸⁻¹¹⁾。2005年6月に開催された WHO 専門家会合では、ダイオキシン類と同様に PCNs についても実測濃度だけでなく 2,3,7,8-TCDD 等量 (TCDD-EQ, 2,3,7,8-TCDD Equivalency) によるリスク管理の必要性が指摘された¹²⁾。TCDD-EQ を算出するためには 2,3,7,8-TCDD 相対毒性強度 (REP, Relative Potency) を整備する必要があるが、これまでに得られている REPs は既報研究ごとで試験法や REP 算出法が異なっており相互比較や横並びでの使用が容易ではない。また、最も多くの REPs を算出している既報研究¹¹⁾でも 75 異性体のうち 26 異性体を評価しているに過ぎない。従って、今のところ、PCN を TCDD-EQ ベースで管理するためには、試験法と REP 算出法を統一して、より多くの PCN の REP の評価が必要と考えられる。更に、PCN を TCDD-EQ ベースで管理するにあたっては、REP を用いた PCNs の TCDD-EQ 評価の妥当性や意義について評価することも必要である。

2. 研究開発目的

本研究では、既報の PCN の REP 評価で使用されているダイオキシン応答性組換え細胞 H4IIE-luc を用いる DR-CALUX アッセイ¹¹⁾によって、PCN 42 異性体の REPs を算出した。次に、当該 REPs を用いた PCNs の

TCDD-EQ 評価の妥当性を考察するために、DR-CALUX アッセイを用いて Halowax の実験値 2,3,7,8-TCDD 等量 (TCDD-EQ) を算出して、Halowax 中 PCNs 実測濃度¹³⁾に REPs を乗じて算出する理論値 TCDD-EQ と比較した。また、REPs を用いた PCNs の TCDD-EQ 評価の意義を考察するために、Halowax の評価に加えて、焼却炉等の排出ガス中 PCNs 実測濃度^{4,7)}に REPs を乗じて算出する理論値 TCDD-EQ と、排出ガス中ダイオキシン類の基準や WHO-TEQ^{4,6)}を比較して、排出源における PCNs の TCDD-EQ ベースの排出実態について考察を実施した。

3. 研究開発方法

1) PCNs 異性体と Halowax

本研究では、PCNs 42 異性体と 6 種類の Halowax (HW1001, HW1013, HW1014, HW1031, HW1051, HW1099) を評価対象とした (表 5-1)。PCNs については、国立環境研究所で保管している AccuStandard 社製、GL sciences 社製或いは和光純薬工業社製の 9 異性体 (1-MCN (PCN-1)、2-MCN (PCN-2)、1,4-DiCN (PCN-5)、1,5-DiCN (PCN-6)、1,8-DiCN (PCN-9)、2,6-DiCN (PCN-11)、2,7-DiCN (PCN-12)、1,2,3,4-TeCN (PCN-27)、OCN (PCN-75)) の液体或いは粉体の原体と、Cambridge Isotope Laboratories 社製或いは Wellington 社製の 33 異性体のノナン溶液を、それぞれ使用した。PCNs 原体は、適量を秤量して、DMSO に溶解した。PCNs のノナン溶液は、DMSO に転溶して試験溶液とした。Halowax については、ANALABS 社製の粉体を適量秤量して、DMSO に溶解して試験溶液とした。DR-CALUX アッセイの活性評価の基準物質として使用した 2,3,7,8-TCDD については、Cambridge Isotope Laboratories 社製の DMSO 溶液を購入して使用した。

2) DR-CALUX アッセイ

本研究では、ダイオキシン類簡易測定公定法として環境省が特措法に追加した生物検定法のうち、「Ah レセプターバインディングアッセイ法」に分類されるダイオキシン応答性組換え細胞 H4IIE-luc (ラット肝がん細胞 H4IIE 由来) を用いるレポーター遺伝子アッセイ法の DR-CALUX アッセイを使用した。この細胞は、ダイオキシン類等の Ah レセプターリガンドを曝露すると、細胞内に取り込まれたリガンドが Ah レセプターと結合して Arnt と複合体を形成し、エンハンサー領域に存在するダイオキシン類応答配列 DRE に結合して、レポーター遺伝子であるルシフェラーゼ遺伝子を含む下流遺伝子転写の結果、ルシフェラーゼを産出する。これにルシフェラーゼの基質であるルシフェリンを加えると、酸素存在下でルシフェリンが酸化され、オキシルシフェリンと二酸化炭素になる際に生物発光を生じる。DR-CALUX アッセイ法は、一連の曝露試験を通じて生じる生物発光をルシフェラーゼ活性として測定して、ダイオキシン類等の Ah レセプターリガンドの定量を行う測定法である。DR-CALUX アッセイ法における曝露試験の概要を以下に示す。

a. 細胞培養と播種

DR-CALUX アッセイ法で使用するダイオキシン類応答性組換え細胞は、培養用培地を用いて、37°C及び 5% CO₂ の条件で培養した。曝露試験を実施する際には、培養フラスコ中の細胞を、96well マイクロプレートに 70,000~100,000 cells/well の割合で播種して培養した。細胞は、約 24 時間培養することで、well 底面に対して 95%程度まで増殖する。この条件下で、試験溶液への曝露を実施した。

b. 試験溶液への曝露

2,3,7,8-TCDD 及び試験溶液の細胞への曝露は、DMSO 溶液を培養用培地に添加して調製した曝露用培地を、well 内で増殖した細胞に添加して実施した。曝露試験時の培地中 DMSO の最終濃度は、0.8%になるように調

製した。

c. ルシフェラーゼ活性の測定

曝露試験 22~24 時間後、96well マイクロプレートから培地を取り除き、界面活性剤を含む緩衝液で well 内の細胞を溶解した。2,3,7,8-TCDD 或いは PCNs によって誘導されたルシフェラーゼを含む細胞溶解液に、ルシフェリンを添加して、ルミノメーターを用いてルシフェラーゼによる発光を測定した。

3) データ解析

a. 用量反応曲線に基づく PCN の各種効果濃度

本研究では、2,3,7,8-TCDD と PCNs の曝露試験で得られたルシフェラーゼ活性を対象として、下式①を組み込んだ曲線フィッティング (Sigma Plot version 14.0, Systat Software) によって用量反応曲線を描き、20%効果濃度 (EC₂₀, 20% effective concentration) 及び 50%効果濃度 (EC₅₀, Median effective concentration) を算出した。当該曲線フィッティングを用いることによって、試験最高濃度においてもプラトー (濃度に応じたルシフェラーゼ活性の増加が示されなくなる) に達した最大ルシフェラーゼ活性値が得られない化学物質標準品について用量反応曲線が得られる場合がある。このような化学物質標準品についても用量反応曲線から EC₂₀ 及び EC₅₀ の算出を試みた。また、本研究では、曲線フィッティングによって用量反応曲線が得られない PCNs が存在するため、活性評価の基準物質として使用している 2,3,7,8-TCDD の 5%効果濃度 (EC₅, 5% effective concentration) に相当するルシフェラーゼ活性を示す濃度についても EC_{5TCDD} として算出した。

$$y = \min + \frac{(\max - \min)}{(1 + 10^{(\log a_1 - x) \times a_2})} \quad \text{①}$$

y = PCN のルシフェラーゼ活性の測定値

x = PCN の曝露試験濃度

min = DMSO のルシフェラーゼ活性の測定値

max = PCN の曝露試験最高濃度におけるルシフェラーゼ活性の測定値

a₁ = PCN の EC₅₀

a₂ = Hillslope (中点における曲線の傾き)

b. 2,3,7,8-TCDD に対する PCN の比活性

本研究では、2,3,7,8-TCDD と PCNs で算出した EC_{5TCDD}、EC₂₀ 及び EC₅₀ の比較から、下式②によって 2,3,7,8-TCDD に対する PCNs の REPs を REP-EC_{5TCDD}、REP-EC₂₀ 及び REP-EC₅₀ として算出した。また、REP は、毒性的視点のモルベースだけでなく、TEQ を算出する際に使用する重量ベースでも求めた。

$$\text{REP} - \text{EC}_x = \frac{\text{EC}_x \text{ for PCN}}{\text{EC}_x \text{ for 2,3,7,8-TCDD}} \quad \text{②}$$

x = EC_{5TCDD}、EC₂₀ 及び EC₅₀

c. Halowax の実験値 TCDD-EQ

Halowax の実験値 TCDD-EQ は、先述の式①から作成した 2,3,7,8-TCDD の検量線に Halowax のルシフェラーゼ活性を内挿することにより算出した。2,3,7,8-TCDD 検量線の濃度範囲は、DR-CALUX アッセイで 0.3、1.0、3.0、10、30、100、300 pM/マイクロプレート well とした。TCDD-EQ を算出する際の Halowax のルシフェラーゼ活性値は、2,3,7,8-TCDD 検量線において、1~3 pM/マイクロプレート well の濃度範囲に相当するルシフェラーゼ活性値を採用した。

d. Halowax の理論値 TCDD-EQ

Halowax の理論値 TCDD-EQ は、下式③の通り、Halowax で報告されている PCN 異性体の各実測濃度¹¹⁾や排ガス中 PCNs 実測濃度⁴⁷⁾に、本研究で算出した各 REP-EC_{ECTCDD} を乗じて、これらを足し合わせて算出した。

$$\text{Theoretical TCDD-EQ} = \Sigma[\text{PCN}_i \times \text{REP-EC}_{5\text{TCDD}_i}]$$

$i = \text{PCN 異性体}$

e. 品質管理／品質保証 (QA/QC)

DR-CALUX アッセイでは、2,3,7,8-TCDD 検量線の EC₅、EC₂₀ 及び EC₅₀ が、0.80 ± 0.15 pM、2.9 ± 0.35 pM 及び 10 ± 1.1 pM (n=97) であり、2,3,7,8-TCDD 検量線の最高濃度のルシフェラーゼ活性を DMSO 溶媒コントロールのルシフェラーゼ活性で除して得られるインダクションが 12 ± 2.2 (n=97) であった。EC₅、EC₂₀ 及び EC₅₀ の結果は繰り返し再現性が良い状況であることを示し、インダクションの結果は細胞応答性が良い状況であることを示している。PCNs 及び Halowax の曝露試験は、独立した実験を少なくとも 3 回実施して、その平均値を採用した。

4. 結果

1) PCNs 異性体

DR-CALUX アッセイにおける 2,3,7,8-TCDD 及び PCNs の用量反応を図 5-1 に示す。本研究の曝露濃度では、PCNs 42 異性体のうち、31 異性体で顕著な用量反応が示されており、MCNs から TriCNs や OCN と比較して TeCNs から HpCNs のルシフェラーゼ活性誘導能が強い傾向であった。DR-CALUX アッセイにおける PCNs の各種効果濃度 (EC_{5TCDD}、EC₂₀ 及び EC₅₀) と 2,3,7,8-TCDD に対する比活性 (REP-EC_{5TCDD}、REP-EC₂₀ 及び REP-EC₅₀) を表 5-1 に示す。REP-EC_{5TCDD}、REP-EC₂₀ 及び REP-EC₅₀ は、31 異性体、27 異性体及び 14 異性体で算出された。本研究で得られた REP-EC_{5TCDD} に基づくと、PCNs では、1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) の REP が最も高いものの、2,3,7,8-TCDD と比較して 3 桁程度低かった。

2) Halowax

DR-CALUX アッセイにおける Halowax の用量反応と実験値 TCDD-EQ を図 5-2 に示す。本研究の曝露濃度では、6 種の Halowax うち、HW1031 を除く 5 種で顕著な用量反応が示され、中でも HW1014 及び HW1051 のルシフェラーゼ活性誘導能が強かった。実験値 TCDD-EQ は、HW1051 (37 mg TCDD-EQ/kg)、HW1014 (30 mg TCDD-EQ/kg)、HW1013 (5.6 mg TCDD-EQ/kg)、HW1099 (2.9 mg TCDD-EQ/kg)、HW1001 (0.60 mg TCDD-EQ/kg)、HW1031 (<0.10 mg TCDD-EQ/kg) の順であり、Halowax 間で大きな差があった。

5. 考察

a. PCNs のダイオキシン様毒性

2,3,6,7 位に塩素が 3 つ以上置換している PCNs と 2,3,7,8-TCDD は、毒性の類似性の評価指標といわれている用量反応曲線の形状¹³⁾が類似する傾向が示された (図 5-1)。具体的には、1,2,6,7-TeCN (PCN-39)、2,3,6,7-TeCN (PCN-48)、1,2,3,4,5-PeCN (PCN-49)、1,2,3,6,7-PeCN (PCN-54)、1,2,4,5,6-PeCN (PCN-57)、1,2,4,6,7-PeCN (PCN-60)、1,2,3,4,5,6-HxCN (PCN-63)、1,2,3,4,6,7-HxCN (PCN-66)、1,2,3,5,6,7-HxCN (PCN-67)、1,2,3,5,6,8-HxCN (PCN-68)、1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) 及び 1,2,3,4,5,6,7-HpCN (PCN-73) は、用量反応曲線の傾きや試験最高濃

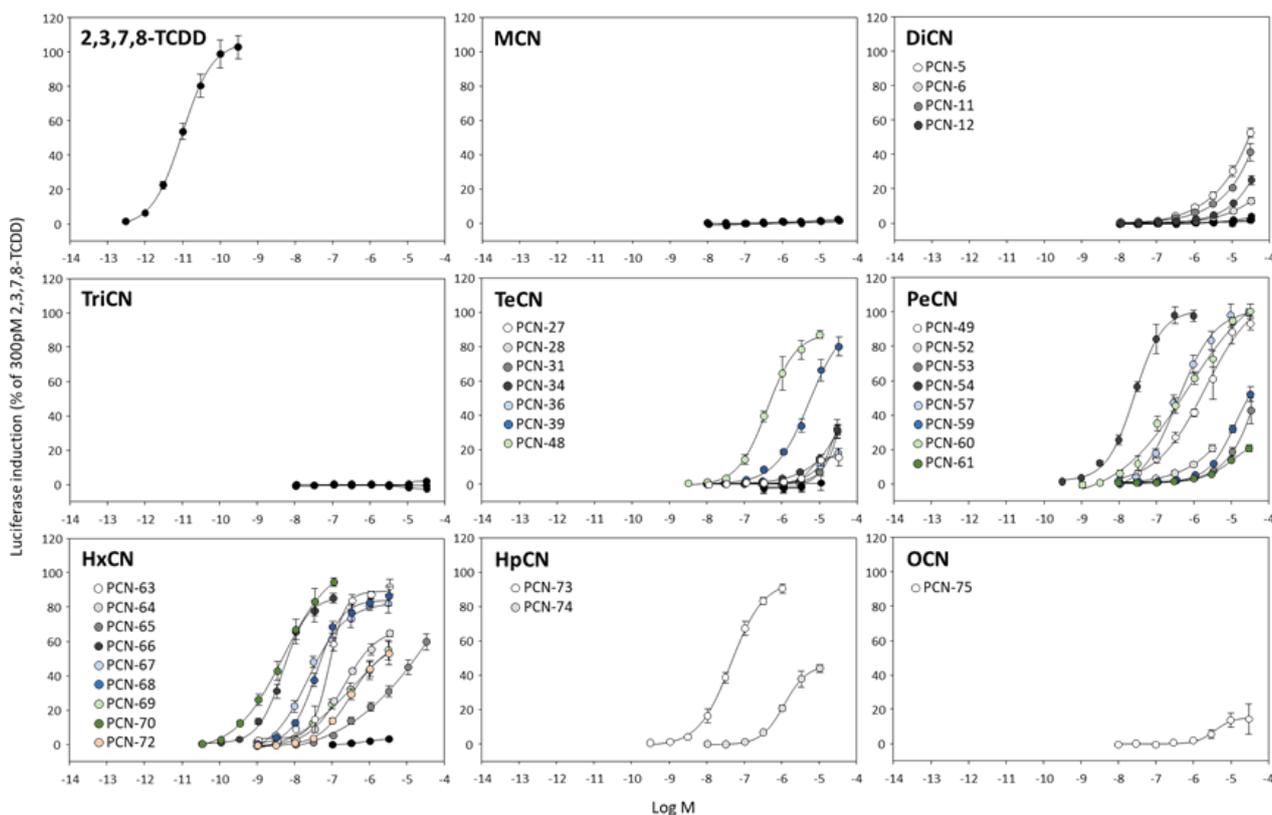


図 5-1 DR-CALUX アッセイにおける 2, 3, 7, 8-TCDD 及び PCNs の用量反応

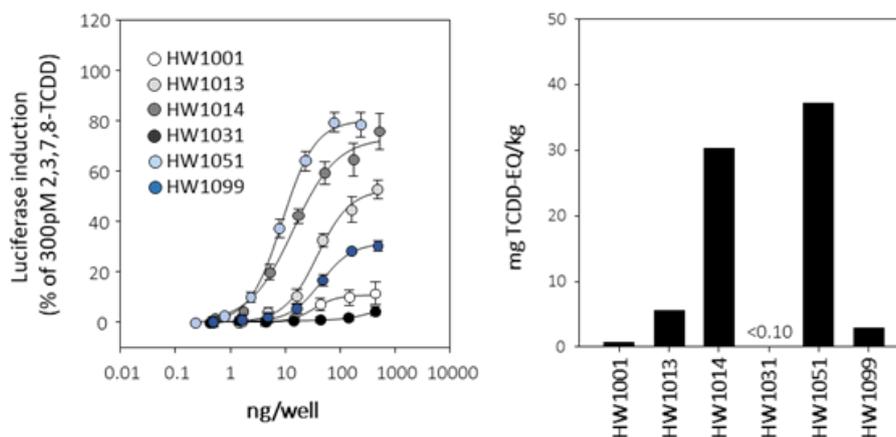


図 5-2 DR-CALUX アッセイにおける Halowax の用量反応と実験値 TEQ

表 5-1 DR-CALUX アッセイにおける PCNs の各種効果濃度 (EC_x) と 2, 3, 7, 8-TCDD に対する比活性 (REP-EC_x)

Compounds	MW	Bkty	M			Mole basis			Mass basis		
			EC ₁₀₀	EC ₅₀	EC ₁₀	REP-EC ₁₀₀	REP-EC ₅₀	REP-EC ₁₀	REP-EC ₁₀₀	REP-EC ₅₀	REP-EC ₁₀
PCDDs											
2,3,7,8-TCDD	321.87		81E-13	2.8E-12	9.9E-12	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
PCNs											
1-Monochlorodibenzofuran	PCN-1	162.62	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
2-Monochlorodibenzofuran	PCN-2	162.62	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
1,2-Dichlorodibenzofuran	PCN-3	197.06	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
1,4-Dichlorodibenzofuran	PCN-5	197.06	3.5E-07	3.0E-06	3.0E-05	0.0000024	0.00000095	0.00000093	0.00000039	0.0000015	0.00000054
1,5-Dichlorodibenzofuran	PCN-6	197.06	3.4E-06	NC	NC	0.00000024	—	—	0.00000040	—	—
1,8-Dichlorodibenzofuran	PCN-9	197.06	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
2,3-Dichlorodibenzofuran	PCN-10	197.06	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
2,6-Dichlorodibenzofuran	PCN-11	197.06	6.4E-07	1.0E-05	NC	0.0000013	0.00000028	—	0.00000021	0.00000046	—
2,7-Dichlorodibenzofuran	PCN-12	197.06	3.0E-06	3.0E-05	NC	0.00000027	0.000000095	—	0.00000044	0.00000015	—
1,2,4-Trichlorodibenzofuran	PCN-14	231.51	>98	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
1,2,7-Trichlorodibenzofuran	PCN-17	231.51	>3.0E-05	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
1,4,6-Trichlorodibenzofuran	PCN-24	231.51	>97	>3.0E-05	>3.0E-05	—	—	—	—	—	—
1,2,3,4-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-27	265.95	4.3E-06	NC	NC	0.00000019	—	—	0.00000023	—	—
1,2,3,5-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-28	265.95	>98	2.0E-05	NC	0.00000010	0.00000014	—	0.00000012	0.00000017	—
1,2,3,8-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-31	265.95	>98	7.8E-06	NC	0.00000010	0.00000013	—	0.00000013	0.00000015	—
1,2,4,7-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-34	265.95	>98	1.7E-06	NC	0.00000048	0.00000014	—	0.00000038	0.00000017	—
1,2,5,6-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-36	265.95	>98	4.7E-06	NC	0.00000017	—	—	0.00000021	—	—
1,2,6,7-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-39	265.95	>98	1.8E-07	7.0E-06	0.00000046	0.00000028	0.00000014	0.00000056	0.00000094	0.00000017
1,3,5,7-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-42	265.95	>98	>3.0E-06	>3.0E-06	—	—	—	—	—	—
1,4,5,8-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-46	265.95	>98	>1.0E-05	>1.0E-05	—	—	—	—	—	—
2,3,6,7-Tetrachlorodibenzofuran	PCN-48	265.95	>98	4.0E-08	3.9E-07	0.0000020	0.0000028	0.0000025	0.0000024	0.0000034	0.0000031
1,2,3,4,5-Pentachlorodibenzofuran	PCN-49	300.40	2.6E-08	2.3E-07	2.0E-06	0.0000081	0.0000011	0.0000049	0.0000033	0.0000012	0.00000053
1,2,3,5,7-Pentachlorodibenzofuran	PCN-52	300.40	>98	3.5E-07	3.0E-06	0.0000024	0.00000095	—	0.0000025	0.0000010	—
1,2,3,5,8-Pentachlorodibenzofuran	PCN-53	300.40	>96	1.9E-06	1.0E-05	0.0000043	0.00000028	—	0.00000046	0.00000030	—
1,2,3,6,7-Pentachlorodibenzofuran	PCN-54	300.40	>98	1.4E-09	7.3E-09	0.000057	0.000029	0.000042	0.000061	0.000042	0.000045
1,2,3,6,8-Pentachlorodibenzofuran	PCN-57	300.40	>98	3.6E-08	9.9E-08	0.000023	0.000029	0.000024	0.000025	0.000031	0.000025
1,2,4,5,8-Pentachlorodibenzofuran	PCN-59	300.40	>98	9.4E-07	5.3E-06	0.0000087	0.00000032	—	0.00000089	0.00000055	—
1,2,4,6,7-Pentachlorodibenzofuran	PCN-60	300.40	>98	8.3E-09	6.3E-08	0.00010	0.000045	0.000011	0.00010	0.000048	0.000012
1,2,4,6,8-Pentachlorodibenzofuran	PCN-61	300.40	>98	2.4E-06	3.0E-05	0.00000034	0.00000095	—	0.00000037	0.0000010	—
1,2,3,4,5,6-Hexachlorodibenzofuran	PCN-63	334.94	>98	4.7E-09	3.9E-08	0.00017	0.000074	0.000013	0.00017	0.000071	0.000012
1,2,3,4,5,7-Hexachlorodibenzofuran	PCN-64	334.94	>98	1.8E-08	8.0E-08	0.000046	0.000035	—	0.000044	0.000034	—
1,2,3,4,5,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-65	334.94	>98	9.0E-08	1.0E-06	0.0000090	0.0000028	0.0000010	0.0000087	0.0000027	0.0000010
1,2,3,4,6,7-Hexachlorodibenzofuran	PCN-66	334.94	>98	4.3E-10	1.3E-09	0.0019	0.0019	0.0022	0.0018	0.0019	0.0021
1,2,3,5,6,7-Hexachlorodibenzofuran	PCN-67	334.94	>98	2.9E-09	6.4E-09	0.00028	0.00044	0.00038	0.00027	0.00043	0.00037
1,2,3,5,6,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-68	334.94	>98	3.8E-09	1.2E-08	0.00022	0.00025	0.00028	0.00021	0.00022	0.00027
1,2,3,5,7,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-69	334.94	>98	1.2E-08	8.0E-08	0.00068	0.00035	—	0.00065	0.00034	—
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-70	334.94	>97	1.3E-10	7.2E-10	0.0053	0.0039	0.0021	0.0051	0.0038	0.0020
1,2,4,5,6,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-71	334.94	>97	>3.0E-06	>3.0E-06	—	—	—	—	—	—
1,2,4,5,7,8-Hexachlorodibenzofuran	PCN-72	334.94	>98	4.0E-08	1.7E-07	0.00020	0.00017	—	0.00020	0.00016	—
1,2,3,4,5,6,7-Heptachlorodibenzofuran	PCN-73	369.29	>98	1.1E-09	3.4E-09	0.00077	0.00083	0.00083	0.00067	0.00073	0.00072
1,2,3,4,5,6,8-Heptachlorodibenzofuran	PCN-74	369.29	>98	2.4E-07	1.0E-06	0.0000034	0.0000028	—	0.0000030	0.0000025	—
Octachlorodibenzofuran	PCN-75	403.73	8.3E-07	NC	NC	0.0000010	—	—	0.00000078	—	—

度でプラトーに達している飽和ルシフェラーゼ活性が、2,3,7,8-TCDD と概ね類似する傾向であった。一方で、1,2,3,4-TeCN (PCN-27)、1,2,3,4,5,7-HxCN (PCN-64)、1,2,3,4,5,6,8-HpCN (PCN-74) 及び OCN (PCN-75) といった一部の異性体は、飽和ルシフェラーゼ活性が 2,3,7,8-TCDD と比較して低かった。興味深いことに、2,3,6,7 位に塩素が置換している異性体は、OCN (PCN-75) を除いて、用量反応曲線の傾きや飽和ルシフェラーゼ活性が 2,3,7,8-TCDD と類似する傾向であった。また、1,2,3,4 位に塩素が全て置換している異性体のうち、5,6,7,8 位に塩素が置換していない 1,2,3,4-TeCN (PCN-27) と OCN (PCN-75) は、両異性体共に飽和ルシフェラーゼ活性が 20%程度と低かった。

PCNs の REP-EC_{5TCDD} は、重量ベースで 0.00000012~0.0051 の範囲であった (表 5-1)。Falandyz ら¹⁴⁾が指摘しているように、1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) や 1,2,3,4,6,7-HxCN (PCN-66) といった一部の PCNs の REP-EC_{5TCDD} は、OCDD、OCDF、PCB-77、PCB-81、PCB-169 といったダイオキシン類の WHO-TEF (0.0003、0.0003、0.0001、0.0003、0.03)¹⁵⁾や重量ベースの REP-EC_{5TCDD} (0.0019、0.015、0.0014、0.0039、0.0031)¹¹⁾と比較しても同程度あるいはそれ以上であった。用量反応における見解に基づいて、2,3,6,7 位あるいは 1,2,3,4 位に塩素が全て置換している PCNs の REP-EC_{5TCDD} に着目して、PCNs の構造活性相関を考察した。2,3,6,7 位に塩素が置換している PCNs 6 異性体の REP-EC_{5TCDD} の順位は、モルベースで 1,2,3,6,7,8-HxCN (PCN-70) 0.0053 > 1,2,3,4,6,7-HxCN (PCN-66) 0.0019 > 1,2,3,4,5,6,7-HpCN (PCN-73) 0.00077 > 1,2,3,6,7-PeCN (PCN-54) 0.00057 > 1,2,3,5,6,7-HxCN (PCN-67) 0.00028 > 2,3,6,7-TeCN (PCN-48) 0.00020 > OCN (PCN-75) 0.0000078 であった。REP-EC_{5TCDD} は、1,4,5,8 位に塩素が全て置換している OCN (PCN-75) が最も低く、塩素が置換していない 2,3,6,7-TeCN (PCN-73) が次いで低かった。1,4,5,8 位に塩素が 1~3 つ置換する異性体の REP-EC_{5TCDD} は、これらと比較して高かった。また、1,2,3,4 位に塩素が全て置換している PCNs 9 異性体の REP-EC_{5TCDD} の順位は、モルベースで 1,2,3,4,6,7-HxCN (PCN-66) 0.0019 > 1,2,3,4,5,6,7-HpCN (PCN-73) 0.00077 > 1,2,3,4,5,6-HxCN (PCN-63) 0.00017 > 1,2,3,4,5,7-HxCN (PCN-64) 0.000046 > 1,2,3,4,5-PeCN (PCN-49) 0.000031 > 1,2,3,4,5,8-HxCN (PCN-65) 0.000090 > 1,2,3,4,5,6,8-HpCN (PCN-74) 0.0000034 > OCN (PCN-75) 0.0000078 > 1,2,3,4-TeCN (PCN-

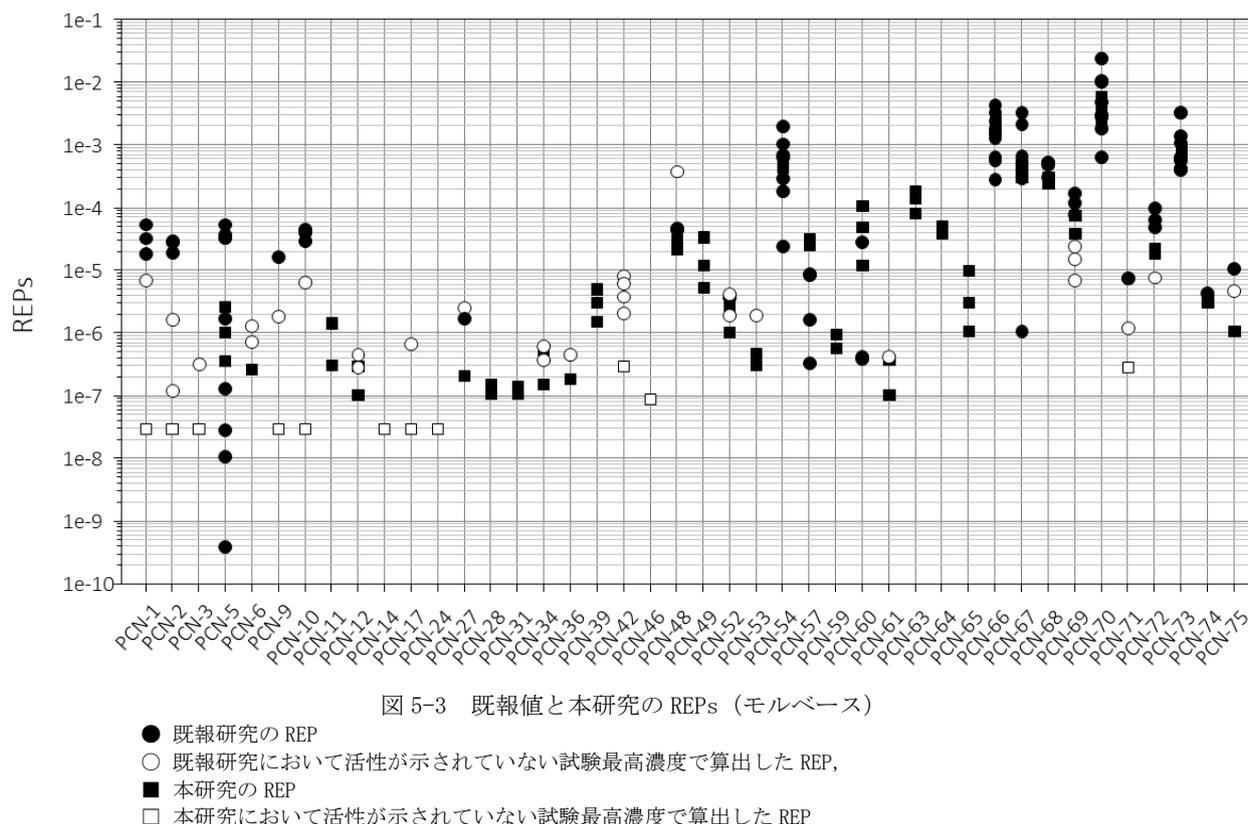


図 5-3 既報値と本研究の REPs (モルベース)

27) 0.00000023 であった。REP-EC_{5TCDD} は、5,6,7,8 位への塩素の置換位置と数を見ると、塩素が置換していない 1,2,3,4-TeCN (PCN-27) が最も低く、塩素が全て置換している OCN (PCN-75) が次いで低かった。また、5,6,7,8 位に塩素が 1~3 つ置換している異性体の REP-EC_{5TCDD} をみると、6,7 位に塩素が置換していること、5,8 位に塩素が置換していないことが、REP-EC_{5TCDD} が高くなる要因になっていた。Xing ら¹⁶⁾は、AhR レセプターリガンド結合部位へのリガンドの適合性に、リガンドの形状と水素結合能が関連すると報告している。これらに基づく、PCNs の REP-EC_{5TCDD} は、塩素の置換位置や数による分子の大きさや電子雲の偏りに関連していると考えられた。

b. 本研究の REPs と既報の REPs の比較

本研究と既報⁸⁻¹¹⁾で得られている PCNs のモルベースの REPs を図 5-3 に示す。H4IIE-luc を用いた本研究の結果は、41 異性体の REP-EC_{5TCDD} (ルシフェラーゼ活性を示さなかった曝露最高濃度で算出した REP-EC_{5TCDD} を含む)、27 異性体の REP-EC₂₀ 及び 14 異性体の REP-EC₅₀ をプロットした。H4IIE-EROD (H4IIE 細胞を用いた EROD アッセイ) と H4IIE-AHH (H4IIE 細胞を用いた AHH アッセイ) を用いた Hanberg ら⁸⁾の結果は、3 異性体の REPs をプロットした。H4IIE-luc と H4IIE-EROD を用いた Villeneuve ら⁹⁾の結果は、10 異性体と 17 異性体の各種 ECs に基づく REPs 範囲を算出した。H4IIE-luc を用いた Blankenship ら¹⁰⁾の結果は、5 異性体の REP-EC₅₀ をプロットした。H4IIE-luc と H4IIE-EROD を用いた Behnisch ら¹¹⁾の結果は、24 異性体の REP-EC_{5TCDD}、13 異性体の REP-EC₂₀ 及び 13 異性体の REP-EC₅₀ と、13 異性体の REP-EC_{5TCDD}、2 異性体の REP-EC₂₀ 及び 2 異性体の REP-EC₅₀ をプロットした。本研究の REPs は、PCNs の中で比較的 REPs の高い PeCNs ~ OCN について既報と概ね同程度であった。一方で、MCNs や DiCNs の REPs については、既報と比較して本研究で 3 オーダー程度以上低い結果が得られている。本研究の MCNs や DiCNs の REPs が桁違いに低くなる原因として DMSO 溶液調製時のミスや損失が懸念されたが、当該 DMSO 溶液中の MCNs や DiCNs の化学

表 5-2 Halowax 中 PCNs の理論値 TCDD-EQ と実験値 TCDD-EQ

	mg/kg					
	HW1001	HW1013	HW1014	HW1031	HW1051	HW1099
Theoretical TCDD-EQ ^a						
MCNs						
DCNs	0.11	0.015	0.013	0.75	0.00003	0.048
TriCNs						
TeCNs	0.050~1.3	0.045~1.3	0.013~0.38	0.0027~0.062	0.0000016~0.000074	0.059~1.6
PeCNs	0.15~0.51	0.86~2.3	2.3~7.6	0.015~0.045	0.0043~0.013	0.32~1.0
HxCNs	0.032~0.096	0.96~2.7	8.7~24	0.02~0.056	0.39~2.0	0.27~0.83
HpCNs	0.010	0.13	3.6	0.027	23	0.068
OCN	0.000053	0.000086	0.00086	0.00022	0.63	0.00010
Total	0.24~2.0	2.0~6.4	15~36	0.065~0.94	24~26	0.72~3.5
Experimetal TCDD-EQ ^b						
	0.60	5.6	30	<0.10	37	2.9

a 本研究で算出した REP-EC5TCDD と Halowax 中 PCNs 実測濃度 (13) を乗じて算出した理論値 TCDD-EQ。実測濃度や REP-EC5TCDD が算出されていない異性体は理論値 TCDD-EQ を算出していない。Halowax 中 PCNs のうち、GC カラムで分離できずに共溶出する異性体 (例 PCN-5/-7、PCN-6/-12、PCN-8/-11、PCN-27/-30、PCN-28/-43、PCN-33/-34/-37、PCN-35/-48、PCN-52/-60、PCN-53/-55、PCN-64/-68、PCN-66/-67、PCN-71/-72) については、異性体によって REP-EC5TCDD が異なるため、各異性体について理論値 TCDD-EQ を算出した。DiCNs、TeCNs、PeCNs 及び HxCNs については理論値 TCDD-EQ に関連する共溶出異性体が存在するため、DiCNs については理論値 TCDD-EQ の最大値を、TeCNs、PeCNs 及び HxCNs については理論値 TCDD-EQ の最小値と最大値を算出した。

b 本研究で算出した実験値 TCDD-EQ。

分析によってその懸念は払しょくされている。

c. REPs による PCNs の TCDD-EQ 評価の妥当性

本研究で得られた Halowax の TCDD-EQ の順位は、HW1051 > HW1014 > HW1013 > HW1099 > HW1001 > HW1031 であった (図 5-2)。既報においては、Halowax を対象として、本研究と同様に H4IIE-luc を用いて Ah レセプターを介したルシフェラーゼ活性を評価している研究と、ラット投与試験によって肝臓における Ah レセプターを介した CYP1A 活性等の酵素活性が評価されている。Blankenship ら¹⁰⁾は、H4IIE-luc を用いて Halowax (HW1000、HW1001、HW1013、HW1014、HW1051、HW1099) のルシフェラーゼ活性誘導能を評価しており、HW1051 > HW1014 > HW1013 の順位で活性を誘導したことを報告している。Cockerline ら¹⁷⁾は、Halowax (HW1000、HW1001、HW1013、HW1014、HW1051、HW1099) を、ラット腹腔内に 150 及び 600 µmol/kg 体重で単回投与して、肝臓中の Ah レセプターを介した CYP1A 等の酵素活性を評価しており、HW1013、HW1014 と HW1051 の CYP1A 関連酵素の誘導を確認している。また、Ahotupa と Aitio¹⁸⁾は、Halowax (HW1000、HW1001、HW1013、HW1014、HW1031、HW1051) を、ラット腹腔内に 10、50 及び 100 mg/kg 体重で単回投与して、肝臓中の Ah レセプターを介した CYP1A 活性を評価しており、HW1014 と HW1051 の活性が強いことを報告している。既報では、Halowax シリーズのうち、HW1013、HW1014、HW1051 で Ah レセプターリガンド活性が示されている。本研究で得られている結果は、これらの既報の結果とよく一致するものであった。

REPs を用いた PCNs の TCDD-EQ 評価の妥当性を考察するために、Halowax 中 PCNs 実測濃度¹³⁾に REPs を乗じて理論値 TCDD-EQ を算出して、実験値 TCDD-EQ と比較した (表 5-2)。本研究で算出した理論値 TCDD-EQ と実験値 TCDD-EQ は、HW1001 で 0.24~2.0 と 0.60 mg/kg、HW1013 で 2.0~6.4 と 5.6 mg/kg、HW1014 で 15~36 と 30 mg/kg、HW1031 で 0.065~0.94 と <0.10 mg/kg、HW1051 で 24~26 と 37 mg/kg、HW1099 で 0.72~3.5 と 2.9 mg/kg であり、極めてよく一致していた。これは、本研究で算出した 31 異性体の REP-EC5TCDD による PCNs の理論値 TCDD-EQ 評価の妥当性を示すものであり、試料の PCNs 由来の理論値 TCDD-EQ の把握や管理が実施可能であること示唆する。

d. PCNs の TCDD-EQ 評価の必要性

Halowax に汚染された試料については、Halowax の同族体組成と Halowax の TCDD-EQ 評価結果 (表 5-2) に基づくと、PeCNs~HpCNs といった比較的塩素数の多い同族体を含む HW1014 や HW1051 で汚染されている場合において、PCNs の TCDD-EQ 評価を実施してそのリスクを管理する必要がある。また、PCNs は廃棄物等の熱処理過程を通じて非意図的に副生成して排出されていることが良く知られているが^{4,7,20-25}、ダイオキシン様毒性を示す異性体については TCDD-EQ を算出してダイオキシン類の WHO-TEQ と比較してその影響の程度を評価する必要がある。例えば、異性体濃度が入手可能なロータリーキルン式焼却炉⁴、セメントキルン⁵、製鉄工場⁶、銅第一次精錬⁷及び銅第二次精錬⁷で報告されている PCNs 実測濃度について評価する。これらの排出ガス中の PCNs 実測濃度に REP-EC_{5TCDD} を乗じて算出した理論値 TCDD-EQ を表 5-3 に示す。ロータリーキルン式焼却炉⁴、銅第一次精錬⁷及び銅第二次精錬⁷については、ダイオキシン類の WHO-TEQ を併せて示す (表 5-3)。排出ガス中の PCNs の理論値 TCDD-EQ は、ロータリーキルン式焼却炉⁴で 0.36~0.97 pg/m³N、セメントキルン⁵で 0.31~1.0 pg/m³、製鉄工場⁶で 0.064~1.4 pg/m³、銅第一次精錬⁷で 0.032~9.4 pg/m³、銅第二次精錬⁷で 4.7~52 pg/m³であった。これらは、日本のダイオキシン類の排出ガス基準以下であり、併せて測定されているダイオキシン類の WHO-TEQ と比較して 3~4 オーダー低い

表 5-3 ロータリーキルン式焼却炉⁴、セメントキルン⁵、製鉄工場⁶、銅第一次精錬⁷及び銅第二次精錬⁷の排出ガス中 PCNs の理論値 TCDD-EQ とダイオキシン類の WHO-TEQ

Ref. Facility	Yamamoto et al. 2018 Industrial waste incinerator	Liu et al. 2016 Cement kiln	Liu et al. 2014 Iron foundry	Nie et al. 2012 Primary copper smelter	Nie et al. 2012 Secondary copper smelter
Raw material	Industrial waste	Municipal solid waste incinerator fly ash	Scrap	Copper concentrate	Blister/sheet copper (3/1) or Scrap copper
Furnace type	Rotary kiln	Rotary kiln	Cold air cupola	AAF + AF or OSF	Reverberator
Air pollution control system	Spraying unit of slaked lime and activated carbon + Bag filter	Suspension pre-heater boiler + Humidifier tower + Raw mill + Bag filter	Fabric filter or Wet scrubber	Electrostatic precipitators + Setting chamber or Baghouse filter	Baghouse filter
Stack gas	Baseline	Ck-gas (Average)	EF and LF	P1 and P2	S1 and S2
pg Theoretical TCDD-EQ ^a /m ³ or m ³ N					
MCNs					
DCNs	0.011	0.13	0.058	0.000017~0.00099	0.000054
TriCNs					
TeCNs	0.0069~0.0070	0.0016~0.0019	0.0028~0.019	0.0019~0.0083	0.082~0.79
PeCNs	0.11~0.13	0.12~0.14	0.032~0.56	0.020~1.6	1.8~6.2
HxCNs	0.11~0.70	0.11~0.70	0.0062~0.67	0.0037~6.9	0.88~38
HpCNs	0.13	0.078	0.023~0.054	0.0065~0.76	2.0~7.0
OCN	0.000029	0.00044	0.000047~0.00016	0.00000054~0.0016	0.0057~0.0069
Total	0.36~0.97	0.31~1.0	0.064~1.4	0.032~9.4	4.7~52
pg WHO-TEQ ^b /m ³ or m ³ N					
PCDDs	55			11~85	180~350
PCDFs	180			5.3~390	430~2200
Co-PCBs	17			0.82~100	33~120
Total	250			17~580	650~2700

Abbreviations: AAF, Ausmelt smelting furnace + Ausmelt converting furnace; AF, Anode furnace; OSF, Oxygen-enriched side-blown bath smelting + Side-blown continuous converting furnace

a 本研究で算出した REP-EC_{5TCDD} と排出ガス中 PCNs 実測濃度 (4-7) を乗じて算出した理論値 TCDD-EQ。実測濃度や REP-EC_{5TCDD} が算出されていない異性体は理論値 TCDD-EQ を算出していない。排出ガス中 PCNs のうち、GC カラムで分離できずに共溶出する異性体 (例 PCN-5/-7、PCN-6/-12、PCN-8/-11、PCN-27/-30、PCN-28/-43、PCN-33/-34/-37、PCN-35/-48、PCN-52/-60、PCN-53/-55、PCN-64/-68、PCN-66/-67、PCN-71/-72) については、異性体によって REP-EC_{5TCDD} が異なるため、各異性体について理論値 TCDD-EQ を算出した。DiCNs、TeCNs、PeCNs 及び HxCNs については理論値 TCDD-EQ に関連する共溶出異性体が存在するため、DiCNs については理論値 TCDD-EQ の最大値を、TeCNs、PeCNs 及び HxCNs については理論値 TCDD-EQ の最小値と最大値を算出した。

b WHO-TEF¹²⁾ と排出ガス中 PCNs 実測濃度^{4,7)} を乗じて算出した WHO-TEQ。

レベルであった。PCNs の TCDD-EQ 評価は、これら排出源から排出する非意図的生成 PCNs のダイオキシン様毒性への寄与の把握に有用であった。

6. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

PCNs には、塩素の置換位置と数が異なる 75 異性体が存在しており、一部の異性体についてダイオキシン様毒性を示すことが指摘されている。2005 年 6 月に開催された WHO 専門家会合では、ダイオキシン類と同様に PCNs についても実測濃度だけでなく 2,3,7,8-TCDD 等量 (TCDD-EQ, 2,3,7,8-TCDD Equivalency) によるリスク管理の必要性が指摘された。TCDD-EQ を算出するためには 2,3,7,8-TCDD 相対毒性強度 (REP, Relative Potency) を整備する必要があるが、これまでに得られている REPs は既報研究ごとで試験法や REP 算出法が異なっており相互比較や横並びでの使用が容易ではない。また、最も多くの REPs を算出している既報研究でも 75 異性体のうち 26 異性体を評価しているに過ぎない。本研究では 42 異性体を評価し、31 異性体の REP データベースを構築することができており、既存の REP データを拡充することができた。本研究の REP は、試験法や解析法が統一されているため、科学的に妥当な異性体間の比較が可能と考えられる。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特筆すべきことは特にない。

<行政が活用することが見込まれる成果>

REP による PCN の TCDD-EQ 評価は、PCN で汚染された試料や排出源から排出する非意図的生成 PCN のダイオキシン様毒性への寄与の把握に有用であり、PCNs のリスクを考慮する必要がある行政判断において科学的に妥当なデータを提供することができる。具体的にいうと、Halowax に汚染された試料については、Halowax の同族体組成と Halowax の TCDD-EQ 評価結果に基づくと、PeCNs~HpCNs といった比較的塩素数の多い同族体を含む HW1014 や HW1051 で汚染されている場合において、PCNs の TCDD-EQ 評価を実施してそのリスクを管理する必要があった。また、PCNs は廃棄物等の熱処理過程を通じて非意図的に副生成して排出されていることが良く知られているが、ダイオキシン様毒性を示す異性体については TCDD-EQ を算出してダイオキシン類の WHO-TEQ と比較してその影響の程度を評価する必要がある。例えば、異性体濃度が入手可能なロータリーキルン式焼却炉、セメントキルン、製鉄工場、銅第一次精錬及び銅第二次精錬で報告されている PCNs 実測濃度について評価する。排出ガス中の PCNs の理論値 TCDD-EQ は、ロータリーキルン式焼却炉で 0.36~0.97 pg/m³N、セメントキルンで 0.31~1.0 pg/m³、製鉄工場で 0.064~1.4 pg/m³、銅第一次精錬で 0.032~9.4 pg/m³、銅第二次精錬で 4.7~52 pg/m³であった。これらは、日本のダイオキシン類の排出ガス基準以下であり、併せて測定されているダイオキシン類の WHO-TEQ と比較して 3~4 オーダー低いレベルであった。

7. 国際共同研究等の状況

特筆すべきことは特にない。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文（査読あり）>

- 1) G. Suzuki, M. Nakamura, C. Michinaka, N.M. Tue, H. Handa, H. Takigami: *Toxicol. in Vitro*, 44, 134–141 (2017)
“Dioxin-like activity of brominated dioxins as individual compounds or mixtures in in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines”
- 2) G. Suzuki, M. Nakamura, C. Michinaka, N.M. Tue, H. Handa, H. Takigami: *Anal. Chim. Acta*, 975, 86–95 (2017)
“Separate screening of brominated and chlorinated dioxins in field samples using in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines”

<査読付論文に準ずる成果発表>

特筆すべきことは特にない。

<その他誌上発表（査読なし）>

特筆すべきことは特にない。

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 鈴木 剛, 松神秀徳, 道中智恵子, 高木博夫, 梶原夏子, 第 27 回環境化学討論会 (2018) ダイオキシン様毒性に対する相対毒性強度 (REP) によるポリ塩素化ナフタレンのリスク管理について.
- 2) G. Suzuki, H. Matsukami, C. Michinaka, H. Takagi, N. Kajiwara, The 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) (2017) Relative potency of polychlorinated naphthalene (PCN) to 2,3,7,8-TCDD in in vitro reporter gene assay with rat hepatoma cell line.

(3) 出願特許

特筆すべきことは特にない。

(4) 「国民との科学・技術対話」の実施

特筆すべきことは特にない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

特筆すべきことは特にない。

(6) その他

特筆すべきことは特にない。

9. 引用文献

- 1) M.J. Crookes, and P.D. Howe: *The Handbook of Environmental Chemistry*, 3, 97-125 (1993)
“Polychlorinated Naphthalenes (PCNs)”
- 2) S. Sakai, T. Yamamoto, Y. Noma, and R. Giraud: *Environ. Sci. Technol.*, 40, 2247-2253 (2006)
“Formation and Control of Toxic Polychlorinated Compounds during Incineration of Wastes Containing Polychlorinated Naphthalenes.”
- 3) Y. Noma, T. Yamamoto, R. Giraud, and S. Sakai: *Chemosphere*, 62, 1183-1195 (2006)

“Behavior of PCNs, PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in the thermal destruction of wastes containing PCNs.”

- 4) T. Yamamoto, Y. Noma, and S. Sakai: *Environ. Sci. Pollut. Res*, 25, 31819-31827 (2018)

“Thermal destruction of wastes containing polychlorinated naphthalenes in an industrial waste incinerator.”

- 5) G. Liu, J. Zhan, Y. Zhao, L. Li, X. Jiang, J. Fu, C. Li, and M. Zheng: *Chemosphere*, 155, 348-357 (2016)

“Distributions, profiles and formation mechanisms of polychlorinated naphthalenes in cement kilns co-processing municipal waste incinerator fly ash.”

- 6) G. Liu, P. Lv, X. Jiang, Z. Nie, and M. Zheng: *Environ. Sci. Technol*, 48, 13165-13172 (2014)

“Identifying Iron Foundries as a New Source of Unintentional Polychlorinated Naphthalenes and Characterizing Their Emission Profiles.”

- 7) Z. Nie, G. Liu, W. Liu, B. Zhang, M. Zheng: *Atmos. Environ*, 57, 109-115 (2012)

“Characterization and quantification of unintentional POP emissions from primary and secondary copper metallurgical processes in China.”

- 8) A. Hanberg, F. Waern, L. Asplund, E. Haglund, and S. Safe: *Chemosphere*, 20, 1161-1164 (1990)

“Swedish dioxin survey: determination of 2,3,7,8-TCDD toxic equivalent factors for some polychlorinated biphenyls and naphthalenes using biological tests.”

- 9) D.L. Villeneuve, K. Kannan, J.S. Khim, J. Falandyz, V.A. Nikiforov, A.L. Blankenship, and J.P. Giesy: *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 39, 273-281 (2000)

“Relative Potencies of Individual Polychlorinated Naphthalenes to Induce Dioxin-Like Responses in Fish and Mammalian In Vitro Bioassays”

- 10) A.L. Blankenship, K. Kannan, S.A. Villalobos, D.L. Villeneuve, J. Falandyz, T. Iamagawa, E. Jakobsson, and J.P. Giesy: *Environ. Sci. Technol*, 34, 3153-3158 (2000)

“Relative Potencies of Individual Polychlorinated Naphthalenes and Halowax Mixtures to Induce Ah Receptor-Mediated Responses.”

- 11) P.A. Behnisch, K. Hosoe, and S. Sakai: *Environ. Int*, 29, 861-877 (2003)

“Brominated dioxin-like compounds: in vitro assessment in comparison to classical dioxin-like compounds and other polyaromatic compounds.”

- 12) M. van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakanson, A. Hanberg, L. Jaws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Trischer, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, and R.E. Peterson: *Toxicol. Sci*, 93, 223-241 (2006)

“The 2005 World Health Organization Reevaluation of Human and Mammalian Toxic Equivalency Factors for Dioxins and Dioxin-Like Compounds.”

- 13) J.J. Whyte, C.J. Schmitt, D.E. Tillitt: *Critical Reviews in Toxicology*, 34, 1-83 (2004)

“The H4IIE cell bioassay as an indicator of dioxin-like chemicals in wildlife and the environment”

- 14) J. Falandyz, A. Fernandes, E. Gregoraszcuk, M. Rose: *J. Environ. Sci. Health. C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev*, 32, 239-272 (2014)

“The toxicological effects of halogenated naphthalenes: a review of aryl hydrocarbon receptor-mediated (dioxin-like) relative potency factors.”

- 15) M. Van den Berg, L.S. Birnbaum, M. Denison, M. De Vito, W. Farland, M. Feeley, H. Fiedler, H. Hakanson, A.

Hanberg, L. Haws, M. Rose, S. Safe, D. Schrenk, C. Tohyama, A. Tritscher, J. Tuomisto, M. Tysklind, N. Walker, R.E. Peterson: *Toxicol. Sci*, 93, 223-241 (2006)

“The 2005 World Health Organization reevaluation of human and Mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds.”

- 16) Y. Xing, M. Nukaya, K.A. Satyshur, L. Jiang, V. Stanevich, E.N. Korkmaz, L. Burdette, G.D. Kennedy, Q. Cui, C.A. Bradfield: *Toxicol. Sci*, 129, 86-97 (2012)

“Identification of the Ah-Receptor Structural Determinants for Ligand Preferences.”

- 17) R. Cockerline, M. Shilling, S. Safe: *Gen. Pharmacol*, 12, 83-87 (1981)

“Polychlorinated naphthalenes as hepatic microsomal enzyme inducers in the immature male rat.”

- 18) M. Ahotupa, A. Aitio: *Biochem. Biophys. Res. Commun*, 93, 250-257 (1980)

“Effect of chlorinated naphthalenes and terphenyls on the activities of drug metabolizing enzymes in rat liver”

- 19) Y. Noma, T. Yamamoto, S. Sakai: *Environ. Sci. Technol*, 38, 1675-1680 (2004)

“Congener-specific composition of polychlorinated naphthalenes, coplanar PCBs, dibenzo-p-dioxins, and dibenzofurans in the Hallowax series.”

- 20) J. Hu, M. Zheng, W. Liu, C. Li, Z. Nie, G. Liu, B. Zhang, K. Xiao, L. Gao: *Environ. Sci. Pollut. Res*, 20, 2905-2911 (2013)

“Characterization of polychlorinated naphthalenes in stack gas emissions from waste incinerators.”

- 21) G. Liu, M. Zheng, B. Du, Z. Nie, B. Zhang, W. Liu, C. Li, J. Hu: *Chemosphere*, 89, 467-472 (2012)

“Atmospheric emission of polychlorinated naphthalenes from iron ore sintering processes”

- 22) Z. Nie, M. Zheng, W. Liu, B. Zhang, G. Liu, G. Su, P. Lv, K. Xiao: *Chemosphere*, 85, 1707-1712 (2011)

“Estimation and characterization of PCDD/Fs, dl-PCBs, PCNs, HxCBz and PeCBz emissions from magnesium metallurgy facilities in China.”

- 23) T. Ba, M. Zheng, B. Zhang, W. Liu, G. Su, G. Li, K. Xiao: *Environ. Sci. Technol*, 44, 2441-2446 (2010)

“Estimation and congener-specific characterization of polychlorinated naphthalene emissions from secondary nonferrous metallurgical facilities in China.”

- 24) G. Liu, M. Zheng, P. Lv, W. Liu, C. Wang, B. Zhang, K. Xiao: *Environ. Sci. Technol*, 44, 8156-8161 (2010)

“Estimation and characterization of polychlorinated naphthalene emission from coking industries.”

- 25) Z. Nie, M. Zheng, G. Liu, W. Liu, P. Lv, B. Zhang, G. Su, L. Gao, K. Xiao: *J. Haz. Mater*, 215-216, 259-265 (2012)

“A preliminary investigation of unintentional POP emissions from thermal wire reclamation at industrial scrap metal recycling parks in China.”

Ⅲ. 英文 Abstract

Study on the Environmentally Sound Management of Wastes Containing Newly Listed POPs

Principal Investigator: Natsuko KAJIWARA
Institution: Center for Material Cycles and Waste Management Research,
National Institute for Environmental Studies (NIES)
16-2 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-8506, JAPAN
Tel: +81-29-850-2845 / Fax: +81-29-850-2759
E-mail: kajiwara.natsuko@nies.go.jp

Cooperated by: Graduate School of Agriculture, Saga University

[Abstract]

Key Words: Recyclable resources, Brominated flame retardants, POPs based wood preservative, Low POP content, Dioxin-like activities

A series of studies was conducted to evaluate the management of wastes containing persistent organic pollutants (POPs) in Japan. (1) The BFR contents in end-of-life products were evaluated by investigating recyclable plastic resources collected from recycling facilities in Japan. These included shredded mixed plastics from waste electric and electronic equipment, automobile shredder residues (ASRs), and refuse-derived paper and plastics densified fuel (RPF). Environmentally sound destruction of PBDEs in ASRs was demonstrated. BFR emissions from landfills were investigated at six different facilities with different types of waste water treatment. (2) We measured the physicochemical properties of HBCDs and their volatilization flux from waste polystyrene foams containing HBCDs. By combining an indoor fate model and experimental data on these properties and flux, we predicted the behavior of HBCDs in two actual recycling plants that produce RPF from waste foams and other plastics. The method fairly represented the actual behavior of HBCDs, which should be useful for predicting HBCD emissions to the environment from recycling plants. (3) The residue concentrations of CHLs, PCP, PCA, and PCNs in waste timber and its recycled products were surveyed in Japan. Their concentrations were one to two orders lower than the low POP content (LPC) limits under the Basel Convention. Although none of the waste timber or recycled products had concentrations exceeding the LPC limits, one means of ensuring low POP concentrations in recycled products is separating different types of wood when demolishing wooden buildings. (4) We studied the unintentional formation and emission of PCNs during waste treatment processes. PCN emission factors were determined by incineration experiments and investigation of actual waste incineration facilities. Domestic unintentional emissions of PCNs to the atmosphere in FY 2014 were estimated to be 0.21-56 kg/y (incineration experiments) and 0.20-120 kg/y (investigation of incineration facilities). Unintentional emissions of PCNs to incineration residues were estimated to be 4.9-2300 kg/y. (5) We characterized the dioxin-like activities of 42 PCNs and six technical PCN Halowax

preparations by DR-CALUX assay using the rat hepatoma H4IIE cell line. The mass-basis 2,3,7,8-TCDD-relative potencies (REPs) of a few PCNs were equal to or exceeded the WHO-TEFs or the REPs of dioxins such as OCDD and OCDF. The results indicate the applicability of the REP approach for the risk assessment of PCNs from a dioxin-like toxicological point of view.