

Environment Research and Technology Development Fund

## 環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

SII-3-1 新規POPsの物理化学特性把握に関わる基礎および応用研究  
(JPMEERF18S20310)

平成30年度～令和2年度

Fundamental and Applied Research for Understanding Physicochemical Properties of New POPs

〈研究代表機関〉

国立研究開発法人国立環境研究所研究所

〈分担機関〉

国立研究開発法人国立環境研究所研究所

○図表番号の付番方法について

「Ⅰ. 成果の概要」の図表番号は「0. 通し番号」としております。なお、「Ⅱ. 成果の詳細」にて使用した図表を転用する場合には、転用元と同じ番号を付番しております。

「Ⅱ. 成果の詳細」の図表番号は「サブテーマ番号. 通し番号」としております。なお、異なるサブテーマから図表を転用する場合は、転用元と同じ図表番号としております。

令和3年5月

## 目次

I. 成果の概要	1
1. はじめに（研究背景等）	
2. 研究開発目的	
3. 研究目標	
4. 研究開発内容	
5. 研究成果	
5-1. 成果の概要	
5-2. 環境政策等への貢献	
5-3. 研究目標の達成状況	
6. 研究成果の発表状況	
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表件数	
7. 国際共同研究等の状況	
8. 研究者略歴	
II. 成果の詳細	16
II-1 新規POPsの物理化学特性による処理・資源化における挙動解明への応用 （国立研究開発法人国立環境研究所）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
II-2 新規POPsの物理化学特性の把握 （国立研究開発法人国立環境研究所）	
要旨	
1. 研究開発目的	
2. 研究目標	
3. 研究開発内容	
4. 結果及び考察	
5. 研究目標の達成状況	
6. 引用文献	
III. 研究成果の発表状況の詳細	48
IV. 英文Abstract	52

## I. 成果の概要

課題名 SII-3-1 新規POPsの物理化学特性把握に関わる基礎および応用研究  
 課題代表者名 倉持 秀敏 (国立研究開発法人国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター  
 基盤技術・物質管理研究室室長)

研究実施期間 平成30年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	26,100	26,120
令和1年度	28,907	29,146
令和2年度	28,907	28,926
<b>合計額</b>	<b>83,914</b>	<b>84,192</b>

本研究のキーワード 短鎖塩素化パラフィン、リン系難燃剤、精密分析、廃棄物中濃度、放散速度、リサイクル施設内挙動、環境排出削減対策、物理化学パラメータ、量子化学計算、混合物物性

## 研究体制

(サブテーマ1) 新規POPsの物理化学特性による処理・資源化における挙動解明への応用 (国立研究開発法人国立環境研究所研究所) (JPMEERF18S20301)

(サブテーマ2) 新規POPsの物理化学特性の把握 (国立研究開発法人国立環境研究所研究所) (JPMEERF18S20302)

## 研究協力機関

研究協力機関はない。

## 略記について

略記	英名	和名
AC-BAP <sub>10</sub>	Arctic contamination and bioaccumulation potential	北極圏汚染・生物蓄積性
ASR	Automobile shredder residue	自動車シュレッダーダスト
BAP	Bioaccumulation potential	生物蓄積性
BAT	Best Available Techniques	利用可能な最良の技術
BCMP-BCMEP	2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propanediol bis[di(2-chloro-1-methylethyl) phosphatate]	2,2-ビス(クロロメチル)-1,3-プロパンジオールビス[ジ(2-クロロ-1-メチルエチル)ホスフェート]
BEP	Best Environmental Practices	環境のための最良の慣行
BPA-BDPP	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)	ビスフェノール A-ビス(ジフェニルホスフェート)
C <sub>HVAS</sub>	Concentration measured by HVAS	HVAS 法の実測濃度

COSMO-RS	Conductor-like Screening Model for Real Solvents	実溶媒のための導電体様スクリーニングモデル
COSMOtherm	(software name)	(ソフトウェア名)
CP	Chlorinated paraffins	塩素化パラフィン
CTD	Characteristic travel distance	特性輸送距離
DEG-BCIPP	Diethylene glycol bis[di(2-chloro isopropyl) phosphate]	ジエチレングリコールビス[ジ(2-クロロイソプロピル)ホスフェート]
EHDPP	2-Ethylhexyldiphenyl phosphate	リン酸-2-エチルヘキシルジフェニル
ELV	End-of-life vehicle	使用済み自動車
EPI-Suite	(software name)	(ソフトウェア名)
FCM	Fragment contribution model	フラグメント寄与モデル
GC	Gas chromatography	ガスクロマトグラフィ
GC/MS	Gas chromatograph/mass selective detector	ガスクロマトグラフ/質量分析計
HBCD	Hexabromocyclododecane	ヘキサブロモシクロドデカン
HVAS	High volume air sampling	ハイボリュームエアサンプリング
IPDPP	Isopropylphenyl diphenyl phosphate	リン酸イソプロピルフェニルジフェニル
$K$	Partition coefficient	分配係数
$K_{aw}$	Air/water partition coefficient	大気/水分配係数
$K_{oa}$	Octanol/air partition coefficient	オクタノール/大気分配係数
$K_{ow}$	Octanol/water partition coefficient	オクタノール/水分配係数
$K_p$	Gas/particle partition coefficient	ガス/粒子分配係数
$K_{so}$	Silicone/octanol partition coefficient	シリコーン/オクタノール分配係数
$K_{sw}$	Silicone/water partition coefficient	シリコーン/水分配係数
LC/MS	Liquid chromatograph/mass selective detector	液体クロマトグラフ/質量分析計
LC/MSMS	Liquid chromatography tandem mass spectrometry	液体クロマトグラフィ/タンデム質量分析法
LC/UV	Liquid chromatograph/UV detector	液体クロマトグラフ/UV 検出器
LPC	Low POP Content	低POPs含有量
LRTP	Long-range transport potential	長距離移動性
LVI	Large volume injection	大容量注入
MCCPs	Medium-chain chlorinated paraffins	中鎖塩素化パラフィン
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development	経済協力開発機構
PAS	Passive air sampling	パッシブエアサンプリング
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers	臭素化ジフェニルエーテル類
PBDMPP	1,3-Phenylene bis(dimethylphenyl phosphate)	1,3-フェニレンビス(ジメチルフェニルホスフェート)
PBDPP	1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate)	1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)
PFRs	Phosphorus-containing flame retardants	リン系難燃剤
$p_i^o$ または $P^o$ または VP	Vapor pressure	蒸気圧

POPs	Persistent organic pollutants	残留性有機汚染物質
$P_{ov}$	Overall persistence	残留性
PP-LFER	Polyparameter linear free energy relationship	多パラメータ線形自由エネルギー相関
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register	化学物質排出移動量届出制度
PSR	Passive sampling rate	パッシブサンプリングレート
PVC	Polyvinyl chloride	ポリ塩化ビニル
RI	Retention index	保持指標
RPF	Refuse derived paper and plastics densified fuel	古紙及び廃プラスチック由来固形燃料
SCCPs	Short-chain chlorinated paraffins	短鎖塩素化パラフィン
$S_s$	Solubility in silicone	シリコーン中溶解度
$t_{1/2\_air}$	atmospheric half-life	大気中の半減期
TBOEP	Tris(2-butoxyethyl) phosphate	リン酸トリス(2-ブトキシエチル)
TCEP	Tris (2-chloroethyl) phosphate	リン酸トリス(2-クロロエチル)
TCIPP	Tris (2-chloroisopropyl) phosphate	リン酸トリス(2-クロロイソプロピル)
TCP または TMPP	tricresyl phosphate	リン酸トリクレジル
TDCIPP	Tris (1,3-dichloroisopropyl) phosphate	リン酸トリス(1,3-ジクロロ-2-プロピル)
TE	Transfer efficiency	移行効率
TIPPP	Tris(isopropylphenyl) phosphate	リン酸トリス(イソプロピルフェニル)
TmCP	Tri-m-cresyl phosphate	リン酸トリ-m-クレジル
TNBP	Tributyl phosphate	リン酸トリブチル
TpCP	Tri-p-cresyl phosphate	リン酸トリ-p-クレジル
TPHP	Triphenyl phosphate	リン酸トリフェニル
TXP	Trixylyl phosphate	リン酸トリキシリル
$x_i$	Mole fraction	モル分率

## 1. はじめに（研究背景等）

近年、ストックホルム条約において残留性有機汚染物質（以下、POPs）として追加された物質の特徴として、利用用途が広く、製品の添加剤として使用されるケースが多い。したがって、多種多様な POPs 含有廃棄物が排出されることから、各種処理・資源化に適した技術的管理方策が望まれる。新規追加物質である短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）等については、国内の実態を踏まえて科学的な根拠を基に技術的管理方策を検討する必要がある。その管理方策の検討には、処理・資源化施設内の新規 POPs の挙動を特徴づける物理化学的性状（物性値）や施設内の挙動等を把握し、挙動の再現及び削減対策効果を評価できるモデルを構築することが求められる。しかしながら、SCCPs や将来の POPs 候補物質（例えば、POPs 様が指摘されているリン系難燃剤（PFRs））については、それらの科学的な知見は乏しい状況にあり、速やかに知見の充実を図る必要がある。

そこで、新規 POPs（候補物質を含む）の物性値や廃棄物中の濃度を測定することが望ましいが、以下の課題がある。1）POPs あるいは候補物質は高疎水性、難水溶性、低揮発性の物質が多く、実測データを速やかに入手できない、2）SCCPs については膨大な異性体が存在し、廃棄物中の濃度を分析することが容易ではない、3）SCCPs ではどの物質群（同族体）に着目し、また、POPs 候補物質ではど

の物質に着目すべきかを明らかにする必要がある。これらの課題を解決すべく、まず、物性推算法等によりPOPsとしての懸念が特に強いSCCPsの物質群やPOPs様を有するPOPs候補物質を選定し、それらの物性を実測するとともに、新規POPsを含有する廃棄物の処理・資源化施設における新規POPsの実態を把握する必要がある。

## 2. 研究開発目的

過年度施設調査を基に廃棄物処理・資源化施設から採取したサンプルを化学分析し、新規POPs (SCCPs及びPFRs) の濃度を明らかにする。濃度分析結果を踏まえてモニタリングする実施施設を選定し、複数のモニタリング手法を用いて施設内の濃度、その分布、敷地境界の環境濃度実態を明らかにし、排出削減するための管理・対策に関する指針を提案する。一方、新規POPsの物理化学的性状を示す物理化学パラメータ (物性データ) を収集・整理し、環境媒体への分配特性を予測するとともに、POPs様を評価するモデルを用いてPOPs様を有する物質を選定する。サブテーマ2で整備される信頼性の高い物性データと多媒体モデルを用いて、先述の調査施設における新規POPsの挙動、すなわち、大気中濃度及び環境排出量に対する推計モデルを構築する。このモデルの構築においては、物性データ以外のパラメータ (廃製品からの放散速度) も必要となることが予想され、実測によりパラメータの値を整備する。次に、POPs様とされる物質を意識しつつ、濃度の高い新規POPsについて、モニタリング結果とモデルによる計算結果との比較により、モデルの妥当性と有用性を確認することに加えて、環境排出量を解析し、具体的な排出削減対策技術とその削減効果を提示する。並行して、対象とするリン系難燃剤及びSCCPsの物性値に関して、実測データの拡充、物性推算法の評価を行う。物性値は蒸気圧、水溶解度、 $K_{ow}$ を主な対象とし、推算法はCOSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suiteについて検討を行う。またPOPsが混合物として存在する場合の物性について、実測及び推算の両面から検討する。

## 3. 研究目標

全体目標	短鎖塩素化パラフィン等の新規POPsの物理化学特性を明らかにし、新規POPsを含有する廃棄物の処理・資源化施設におけるそれらの挙動と環境排出量について実態把握と予測モデルの構築を行い、新規POPsの排出削減対策と効果を提示する。
サブテーマ1	新規POPsの物理化学特性による処理・資源化における挙動解明への応用
サブテーマリーダー /所属機関	倉持 秀敏 / 国立研究開発法人国立環境研究所
目標	廃棄物中の新規POPs (短鎖塩素化パラフィン (SCCPs) やリン系難燃剤 (PFRs) 等) の分析法を確立し、パッシブモニタリング等を用いて廃棄物の処理・資源化施設における新規POPsの挙動、環境排出量、汚染源等を明らかにする。また、廃製品からの新規POPsの放散を把握するとともに、室内Fateモデルを処理・資源化施設へ応用し、新規POPsの挙動及び環境排出量を予測するモデルを構築する。施設内の実態解明とモデルを用いて新規POPsの排出削減対策とその効果を提示する。
サブテーマ2	新規POPsの物理化学特性の把握
サブテーマリーダー /所属機関	遠藤 智司 / 国立研究開発法人国立環境研究所

<p>目標</p>	<p>実測を通して、新規POP<sub>s</sub>（SCCP<sub>s</sub>やPFR<sub>s</sub>）の物理化学特性を明らかにするとともに、測定値と推算法（COSMOtherm, PPLFER<sub>s</sub>, EPI-Suite）による推算値とを比較して、適切な推算法の選定とその適用範囲及び精度等を定量的に示す。以上の成果を基に、処理・資源化施設からの新規POP<sub>s</sub>の環境排出量削減策の検討及び環境動態予測に必要な不可欠な物理化学的基礎情報を提供する。</p>
-----------	--

#### 4. 研究開発内容

サブテーマ1では（1）新規POP<sub>s</sub>の廃棄物含有実態調査、（2）新規POP<sub>s</sub>の廃棄物処理に伴う環境排出実態調査、（3）環境分配特性等評価及びPOP<sub>s</sub>様物質の選定、（4）廃製品からの放散速度の測定、（5）モデル構築及び排出削減対策技術と効果の提示を行った。

##### （1）新規POP<sub>s</sub>の廃棄物含有実態調査

新規POP<sub>s</sub>の廃棄物含有実態調査では、過年度調査で採取した廃棄物試料（廃棄物固形燃料（RPF）、RPF原料、建屋内ダスト、自動車シュレツダーダスト（ASR）関連試料（ASR処理・資源化施設の各処理工程の試料）、使用済み自動車の内装材（座席カバー、座席クッション等）を対象にPFR<sub>s</sub>、SCCP<sub>s</sub>、中鎖塩素化パラフィン（MCCP<sub>s</sub>）の定量分析を行った。各種分析供試料に対して有機溶媒抽出を行い、物質群ごとに適切なクリーンアップ処理を抽出液に適用し、得られた分析検体に対して液体クロマトグラフィ／タンデム質量分析法（LC/MSMS法）により定量分析を行った。

##### （2）新規POP<sub>s</sub>の廃棄物処理に伴う環境排出実態調査

新規POP<sub>s</sub>の廃棄物処理に伴う環境排出実態調査では、日本国内の廃棄物処理・資源化施設3施設を対象に大気試料および大気降下物試料を採取し、PFR<sub>s</sub>およびSCCP<sub>s</sub>とMCCP<sub>s</sub>の排出実態を調査した。ハイボリュームエアサンプリング法（HVAS法）およびパッシブエアサンプリング法（PAS法）により建屋内の作業環境と建屋外の敷地境界で大気試料を採取した。大気降下物試料については、ダストジャー法により採取した。新規POP<sub>s</sub>の廃棄物含有実態調査で最適化した化学分析法により各種分析供試料中のPFR<sub>s</sub>、SCCP<sub>s</sub>、MCCP<sub>s</sub>の定量分析を行った。なお、PAS法では、各試料採取地点のパッシブサンプリングレート（PSR）を求める必要があり、HVAS法の実測濃度、PAS法にて得られる吸着剤への吸着量、採取日数からPSRを決定し、PAS法による大気中濃度を算出した。

##### （3）環境分配特性等評価及びPOP<sub>s</sub>様物質の選定

新規POP<sub>s</sub>の飽和蒸気圧、水溶解度、オクタノール/水分配係数（ $K_{ow}$ ）等の物性データを収集した。しかし、実測値が少ないことから、実測値以外のデータについては、二つの物性推算法を用いて物性情報を整備した。整備した物性値を、文献から引用した環境動態の化学物質空間図へプロットし、物性の違いに基づく環境分配特性を評価するとともに、PCB<sub>s</sub>との類似性を考察した。POP<sub>s</sub>様の評価については、同様な物性値を用いて、二つの評価手法から、残留性、長距離移動性、生物蓄積性の観点で新規POP<sub>s</sub>のPOP<sub>s</sub>様を評価し、POP<sub>s</sub>様を示す物質（優先的に対策すべき物質）を選定した。

##### （4）廃製品からの放散速度の測定

（5）で取り扱うモデルでは、廃製品から新規POP<sub>s</sub>の大気への放散量が必要と考え、（1）及び（2）で採取した廃棄物試料を対象に、マイクロチャンバー法（JIS A1904）に準拠して、新規POP<sub>s</sub>の放散速度を測定した。廃製品中の濃度レベルは製品ごとに異なることから、実用的には放散速度を推定できることが望ましく、各試料から得られた放散速度を、廃製品中の含有量及びサブテーマ2で得られた飽和蒸気圧等から相関関係が得られるかどうかを検討した。

##### （5）モデル構築及び排出削減対策技術と効果の提示

室内Fateモデルを（2）の調査施設へ適用した。計算には、新規POP<sub>s</sub>の分配係数が必要になることから、サブテーマ2で得られた値を引用した。工場及び工場内設備の面積及び体積等のパラメータを入力して計算を行った。モデルの出力を解析し、新規POP<sub>s</sub>について、大気中のガス態と粒子態濃度、ガス態と粒子態の分配割合、環境排出量を求めた。実測値と比較して、その妥当性を評価した。また、環境排出量、ガス態と粒子態の分配割合等から新規POP<sub>s</sub>の排出削減対策とその効果を提示した。さら

に、RPF成形機に排ガス処理装置が付帯されている施設では、排ガスダクトからガスを採取し、排ガス処理装置による除去量を把握し、排出削減対策効果を検証した。(2)のHVAS法は設置等に制約と労力がかかることから、PAS法とモデルによる簡易実態把握法を提案し、その有用性を評価した。

サブテーマ2では(1)リン系難燃剤及びSCCPの物性測定、(2)リン系難燃剤及びSCCPsの物性推算、(3)混合物の物性測定及び推算を行った。

#### (1) リン系難燃剤及びSCCPsの物性測定

リン系難燃剤の物性測定では蒸気圧、水溶解度、 $K_{ow}$ を対象物性とした。リン酸トリフェニル(TPHP)、リン酸トリ-m-クレジル(TmCP)、リン酸トリ-p-クレジル(TpCP)、1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)(PBDPP)を対象物質とした。蒸気圧はガス飽和法により測定した。水溶解度はOECDガイドラインTG105のフラスコ振とう法、新規測定法であるシリコンフィルム法、同じく新規測定法であるパッシブサンプリング法により測定した。 $K_{ow}$ はOECD TG123による測定を計画していたが、既に同法による測定値が存在したためパッシブサンプリング法による測定のみを行った。本研究の測定値、外部機関による測定値、及び文献値の比較から、値の健全性・妥当性を検証した。

SCCPsの物性測定では単一異性体標準試薬を十分量入手することが不可能であったため、入手可能であった低濃度の分析用標準試薬を用いガスクロマトグラフィ(GC)保持時間の測定を行った。GC保持時間は物質の物性と直接関係しているため、そこからSCCPs同族異性体の物性の解析を行った。測定には25種類のCP同族異性体、及び極性の異なる6種類のGCカラムを用いた。CPの保持時間はn-アルカンの保持時間との比較からリテンションインデックス(RI)に変換した。データ解析はRI値の直接比較及びCOSMOtherm、polyparameter linear free energy relationship (PP-LFER)により行った。

#### (2) リン系難燃剤及びSCCPsの物性推算

3つの推算法(COSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suite)を用いてリン系難燃剤の物理化学パラメータの推定を行い、測定値と比較した。推算はサブテーマ1で測定対象としたすべてのリン系難燃剤について行った。COSMOthermはCOSMO-RS理論に基づく計算プログラムであり、量子化学計算と統計力学計算により分配係数等の物性値を算出する。PP-LFERは過剰モル屈折率( $E$ )、双極子/分極度パラメータ( $S$ )、水素結合供与性( $A$ )、水素結合受容性( $B$ )、モル体積( $V$ )といった溶質ディスクリプタを独立変数とした重回帰モデルである。EPI-Suiteは米国環境保護庁が提供する物性推算プログラムパッケージであり、物質の構造を入力することにより様々な物性値の推算ができる。

SCCPsはリン系難燃剤と異なり、数万以上の同族異性体が存在する非常に多種多様な分子構造をもった物質群である。推算の試行段階においてCOSMOthermはCPの構造の多様性を反映した物性値が捉えられる可能性が示唆された。一方、PP-LFER及びEPI-Suiteは同位体間で推算値が大きく変わらず、CPの分子構造と物性の関係をとらえられていないことが示された。従ってCPについてはCOSMOthermによる推算に絞って検討をした。検討ではまず多数の同族異性体をCOSMOthermで推算する際の計算時間の問題を解決するため、フラグメント寄与モデル(FCM)をCOSMOthermの推算値で訓練し、訓練されたFCMを用いて物性値を推算する方法を検討した。確立したFCMによる推算値と実験値とを比較した。

#### (3) 混合物の物性測定及び推算

市販のCP混合製品を用いて各成分の蒸気圧(分圧)の測定を行った。実験には同族異性体組成の異なる3種類のCP混合製品を用いた。測定はリン系難燃剤と同様にガス飽和法により行い、20-50℃の測定値を得た。さらにCP混合物の物性推算のために、混合物中の成分の分子構造を推定した。本研究では文献中のモンテカルロ法に改良を加えることにより、CP混合物中の同族異性体分布を推定した。推定した同族異性体それぞれについてFCMにより物性値を算出し、中央値等の統計値を計算し、CP混合製品を用いて測定した物性値との比較を行った。

## 5. 研究成果

### 5-1. 成果の概要



(サブテーマ1)

(1) 新規POPsの廃棄物含有実態

リン系難燃剤 (PFRs)、短鎖塩素化パラフィン (SCCPs)、中鎖塩素化パラフィン (MCCPs) については、廃棄物中含有実態そのものに関する知見が極めて不足していることから、日本国内の廃棄物処理施設7施設で採取した廃棄物固形燃料 (RPF) 7検体とその原料3検体、および建屋内ダスト2検体、国内の自動車シュレッダーダスト (ASR) 取扱施設1施設で採取した7種類のASR関連試料 (風力選別後の軽量ASR2検体、吹上風力選別後の軽量ASR2検体、磁力選別後の混合ASR2検体、水比重選別後の重量ASR2検体、重液比重選別後の重量ASR2検体、軽量ASRおよび重量ASRで製造したRPF1検体、プリント基板破砕物1検体) と、使用済み自動車 (ELV) 40台から採取した9種類の自動車内装材 (座席カバー、座席クッション、座席筐体、ダッシュボード、ドアトリム、床面カーペット、床面ゴムマット、床面防音材、天井防音材) のプール試料を対象に、PFRs、SCCPs、MCCPsの含有実態を調べた。その結果、PFRsは、RPF関連試料13検体 (3.9~530 mg/kg)、ASR関連試料10検体 (14~7200 mg/kg)、ELV内装材試料9検体 (3.4~4300 mg/kg) から検出され、軟質ポリウレタンフォームの難燃剤として使用される含塩素PFRsとエンジニアリング熱可塑性プラスチックやフェノール樹脂等の難燃剤として使用される芳香族PFRsが廃棄物に多く含まれていることが明らかとなった。SCCPsについては、RPF関連試料13検体 (0.22~5.6 mg/kg)、ASR関連試料10検体 (1.7~13 mg/kg)、ELV内装材試料 (0.43~11 mg/kg) 3検体から検出されたものの、バーゼル条約の技術ガイドラインで定められた「POPsを破壊もしくは不可逆的に変換する技術」として認められている方法による処分の適用対象とすべきか判定する濃度基準 (バーゼル条約LPC) のSCCPs含有廃棄物に関する提案値 (100または10000 mg/kg) よりも桁違いに低いことが明らかとなった。MCCPsは、ASR関連試料10検体 (54~260 mg/kg) とELV内装材試料 (5.0~210 mg/kg) 9検体から検出され、その濃度は、SCCPsよりも16~58倍高いことが明らかとなった。SCCPsとMCCPsについては、ポリ塩化ビニル (PVC) やゴムなどの比重が大きい部材が分離回収される重液比重選別後の重量ASR、ケーブル・コードのPVC被覆が混入した基板破砕物、PVC製の座席カバーと床面ゴムマットの濃度が比較的高いことが明らかとなった。さらに、個別の座席カバー試料を対象にSCCPsに関する追跡調査を行ったところ、輸入車の座席カバー1検体からバーゼル条約LPCの提案値の100 mg/kgを上回るSCCPs濃度 (1700 mg/kg) が検出された。この座席カバーからは、MCCPsが3500 mg/kgで検出されたことから、MCCPs製剤中に含まれていた合成不純物としてのSCCPsと推察された。一般的に、軟質PVCには可塑剤が重量当り10~60%の濃度で配合される。今回、塩素化パラフィンの含有が確認された座席カバーは、SCCPsおよびMCCPsの合計濃度が10%未満であったことから、品質改良のための二次可塑剤として微量添加されたか、あるいは工場などで非意図的に混入したものと推察された。今回の調査結果は、MCCPs製剤の二次可塑剤としての使用によるSCCPsの混入を示す重要な事例となった。

(2) 新規POPsの廃棄物処理・資源化に伴う環境排出実態

PFRs、SCCPs、MCCPsについては、廃棄物処理・資源化に伴う環境排出実態に関する知見も極めて不足していることから、日本国内の廃棄物処理・資源化施設3施設を対象に、建屋内の作業環境と建屋外の敷地境界でハイボリュームエアサンプリング法 (HVAS法) により採取した大気試料、および建屋外の敷地境界でダストジャー法により採取した大気降下物試料中のPFRs、SCCPs、MCCPsの濃度を調べた。その結果、建屋内作業環境のPFRs濃度は、B施設が最も高く (290~9900 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (780~4600 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (46~460 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。建屋外敷地境界のPFRs濃度は、B施設が最も高く (16~210 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (2.0~110 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (1.3~6.6 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。大気降下物中のPFRs濃度は、B施設が最も高く (47000 ng/m<sup>2</sup>/day)、次いでA施設 (6000 ng/m<sup>2</sup>/day) > C施設 (3600 ng/m<sup>2</sup>/day) の順であった。建屋内作業環境、建屋外敷地境界、大気降下物中のPFRsの物質組成は、軟質ポリウレタンフォームの難燃剤として使用されるTCIPPの割合が高く、それぞれ総PFRs濃度の35~88%、22~71%、38~61%を占めた。建屋内作業環境のSCCPs濃度は、B施設で最も高く (5.8~140 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (11~33 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (3.7~62 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。建屋外敷地境界のSCCPs濃度は、B施設で最も高く (1.1~14 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (0.36~1.2 ng/m<sup>3</sup>) > C

施設 (0.17~0.36 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。大気降下物中のSCCPs濃度は、B施設が最も高く (230 ng/m<sup>2</sup>/day)、次いでA施設 (70 ng/m<sup>2</sup>/day) > C施設 (36 ng/m<sup>2</sup>/day) の順であった。建屋内作業環境のMCCPs濃度は、A施設で最も高く (110~760 ng/m<sup>3</sup>)、次いでB施設 (19~250 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (12~240 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。建屋外敷地境界のMCCPs濃度は、B施設で最も高く (2.9~56 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (1.4~30 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (1.1~1.5 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。大気降下物中のMCCPs濃度は、B施設が最も高く (3000 ng/m<sup>2</sup>/day)、次いでA施設 (1800 ng/m<sup>2</sup>/day) > C施設 (620 ng/m<sup>2</sup>/day) の順であった。廃棄物の破砕処理およびRPF製造のための加熱成形処理がPFRsの環境排出を引き起こす重要な発生源であり、軟質ポリウレタンフォーム、PVC、ゴム等の廃棄物の破砕処理に伴い発生した粉塵等の粒子状物質、そしてRPF製造のための加熱成形処理に伴い発生したガス状成分とともに作業環境に排出され、さらに、大気経由で周辺環境に排出されていたと考えられた。

加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵対策として集塵機を設置していた施設で調査したところ、他の2施設よりも加熱成形機周辺のPFRs、SCCPs、MCCPsの濃度が低かった。実際に、集塵機から場外で回収するためのダクト内の排出ガスを調査した結果、高濃度のPFRs (67000 ng/m<sup>3</sup>)、SCCPs (9600 ng/m<sup>3</sup>)、MCCPs (5900 ng/m<sup>3</sup>) が検出され、加熱成形処理に伴い発生した排出ガスや粉塵のみならずPFRs、SCCPs、MCCPsもまた効果的に回収されていたことがわかり、排出ガスおよび粉塵対策としての集塵機を設置したことにより、作業環境および施設周辺環境へのPFRs、SCCPs、MCCPsの排出量が削減されていたと考えられた。以上のことから、廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出量削減のための具体的な管理方策として、加熱成形機の近傍に集塵機を設置し、加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵を適切に回収することが考えられた。廃棄物処理・資源化施設としてより一層の排出削減対策が求められる場合は、破砕機そのものにはすでに集塵機が設置されており粉塵対策がなされているため、破砕処理後の選別や搬送ラインの近傍に集塵機を設置して粉塵を適切に回収することも考えられた。

本調査では、廃棄物処理・資源化施設にふさわしい新規POPsモニタリング技術として、パッシブエアサンプリング法 (PAS法) の適用を検討した。その結果、PAS法により廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの大気経由の環境排出に関する実態把握が可能であることが確認された。PAS法については、一部の地点においてHVAS法との並行採取を組み合わせ、測定毎に作業環境と敷地境界におけるパッシブエアサンプラーへの吸着係数を決定することにより、PAS法によるモニタリング調査を精度良く行うことが可能であると考えられた。PAS法は、試料採取の際に電力を必要とせず、また小型であることから採取場所を確保する上で生じる支障が少ない。そのため、日々の廃棄物処理状況の変化を踏まえた長期間にわたる試料採取が可能である。採取場所の確保と採取試料の代表性に係るHVAS法の短所を補完することも考えられる。以上のことから、廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出量削減のための具体的な管理方策として、PAS法による調査を定期的に行い、大気経由のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出状況をモニターすることが考えられた。

### (3) 環境分配特性等評価及びPOP様物質の選定

文献及び物性推算モデルを用いて新規 POPs の物性データを整備し、そのなかから以下の分配係数 (大気/水分配係数 ( $\log K_{aw}$ ) とオクタノール/大気分配係数 ( $\log K_{oa}$ )) を環境動態化学物質空間図にプロットした (図 1. 5 ab)。低分子の PFRs は水系へ移行しやすいが、サブテーマ 2 で指摘されているように塩素割合が 40% 以上で炭素数 + 塩素数  $\leq 20$  のような SCCPs 及び MCCPs と一部の PFRs は PCBs と類似の物性を有し、環境において有機物を含む土壌や底質に分配されやすいことが示唆された。それらの PFRs のなかで Tris (isopropylphenyl) phosphate (TIPPP) は、実際にテーマ 2 において底質コアから検出されており、この点は本テーマ 1 とテーマ 2 の成果はお互いに妥当性を裏付けていると考えられる。

SCCPs と MCCPs の POPs 様評価については、サブテーマ 2 で得られた物性値をベースに評価が実施されることから、ここでは PFRs の POPs 様評価に焦点をあてる。まず、OECD のツールにより残留性及び長距離移動性を評価した。TIPPP と Trixylenyl phosphate (TXP) などの 6 つの PFRs について POPs 様を有すると判断された (図 1. 7)。AC-BAP<sub>10</sub> (Arctic contamination and bioaccumulation

potential) 化学物質空間図を用いて、長距離移動性と生物蓄積性を評価した(図1. 8a)。図から両特性を有すると判断される物質のほとんどは、OECDのツールではPOPs様と判定されなかった。しかし、PFRsのなかでこの図以外の $\log K_{oa}$ 及び $\log K_{ow}$ の値を有する物質もあり、その評価については以下とした。この空間図に関する文献によると、 $\log K_{ow}$ が3.5~8.5の範囲で、かつ $\log K_{oa}$ が6より大きい物質は長距離移動性と生物蓄積性を示す可能性があると考えられる。そこで、この条件を当てはめ、分配係数が図1. 8bの破線範囲内に入る物質もBAPを示す可能性があるとした。最終的に両方法によってPOPs様と判断される物質はTXP、TIPPP、2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propanediol bis[di(2-chloro-1-methylethyl) phosphate] (BCMP-BCMEP)、1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate) (PBDPP)とされ、POPs様の可能性が最も高いものはTXPとTIPPPと考えられた。TIPPPは、テーマ2において底質コアから検出され、POPs様物質として注意が必要である。

#### (4) 廃製品からの放散速度の測定

廃カーシート及び廃ケーブルを対象に、SCCPsとMCCPsの放散速度を測定した。含有量が多いほど、放散速度が高い傾向にあった。放散のポテンシャルを平衡状態にある大気中の分圧とすると、同族体の分圧( $P_i$ )は、次式のように、 $P_i = x_i \times p_i^\circ$ になり、廃製品中の同族体の含有量(モル分率： $x_i$ )とその同族体の飽和蒸気圧( $p_i^\circ$ )で記述される。放散速度は、含有量と蒸気圧の積( $x_i \times p_i^\circ$ (サブテーマ2の蒸気圧を引用))との間に相関関係が得られた(図1. 9bと10ab)。この関係を用いることで、各同族体について任意の濃度に対する放散速度がおおまかに推計可能となる。SCCPsのプロットについては、カーシートとケーブルの間の違いは大きく、材質による影響が大きいと推察され、その点には留意する必要がある。放散速度を推定できる相関式は、廃製品からSCCPs及びMCCPsの大気への放散量を見積もる実用的な方法として有用な関係式と考えられる。

次に、廃軟質ポリウレタンフォーム8種類に対してPFRsの放散速度を測定した。Tris (2-chloroisopropyl) phosphate(TCIPP)やDiethylene glycol bis[di(2-chloro isopropyl) phosphate( DEG-BCIPP)等の主要成分については、廃製品中の含有量と放散速度において良好な相関関係が得られた(図1. 11a)。MCCPsやSCCPsのように、全物質について一つの関係式で整理できると実用上便利であることから放散速度と $x_i \times p_i^\circ$ のプロットを行った(図1. 11b)。図1. 11aに比べると、相関関係が弱くなるが、オーダーの推定には利用できると考えられる。実際に、追加的に市販のポリウレタンや廃ポリウレタン製防振材に対して放散速度の測定を行い、これらの結果も相関式の付近にあり、本相関式が放散速度の推定に有用であることが示唆された(図1. 11b)。ただし、 $p_i^\circ$ の信頼性に問題がある可能性があり、推定の向上には信頼性のある実測データが必要である。PFRsの実測値を含めて本成果は従来の研究にはなく、工場内外の製品や廃製品からの放散量を推定する上で有用である。化審法等の曝露リスク評価への応用も期待される。

#### (5) モデル構築及び排出削減対策技術と効果の提示

室内FateモデルをA施設の破砕工場に適用し、モデル計算の初期値である大気へのエミッション量の設定についてチューニングを行い、計算された大気中濃度が実測値を概ね再現できることを確認し、計算法を確立した。次に、A施設の破砕工場、RPF成形工場(前処理工程と成形工程)を、B施設のRPF成形工場を、C施設の破砕等前の搬入・投入工程とRPF製造工程(選別-破砕-成形)を対象に計算を行った。B施設では解析がしづらいことから、A施設とC施設について議論する。計算では、大気中のガス態と粒子態濃度、ガス態と粒子態の分配割合、環境排出量が得られた(一例は図1. 12を参照)。揮発性の比較的高い低炭素鎖低塩素数のSCCPs(例えば、炭素数:10と11、塩素数:4~6)に対するガス態濃度の計算値は実測値よりも高い結果であったものの、全体的には計算値は概ね良好に実測値を再現できた。MCCPsを含めて、炭素鎖が長く、塩素数が多い物質は、実測値と同様に粒子態として存在する計算結果となった。PFRsの計算結果については、揮発性の比較的高い、TCEP、TCIPP、TPHP等は主にガス態として存在し、POPs様が懸念されるPFRsは主に粒子態となった。実測では、PFRsは粒子態として主に存在することから、ガス態とされる計算結果は実測と異なっていた。HVAS中の石英ろ紙への吸着の可能性があり、それが原因と予想される。

環境排出量については、媒体ごとに、また、工程ごとに検討し、さらに、施設内にダストとして留

まる残存量も計算した。A施設では破碎工場が、C施設ではRPF製造工程が環境排出の主な排出源であった。一方、施設内残存量であるが、残存するダストが工場内で発生するダストの約5割前後に達すると予想され、物質として換算するとかなり大きな割合となった。この値については、今後の調査にて検証する必要があるが、この点も環境への排出源として留意する必要がある。ガス態は吸着剤による処理、粒子態は集塵機、残存ダストは掃除機等で対策を行うとし、両施設における物質群ごとの各対策の効果を算出した（一例は図1.14参照）。粒子態を含めてダスト対策は効果が高いが、90%以上の削減を目指すのであれば、MCCPs以外はガス態の対策も必要となる。特に、低炭素鎖低塩素数のSCCPsに加えて、PFRs、そのなかでもTCIPPに対してはガス態除去が主な排出削減対策となる。一方、POPs様を示すPFRsはダスト対策が主な対策となる。物質としての優先順位は、SCCPsでは前述の低炭素鎖低塩素数のSCCPs、絶対量で評価すると、炭素鎖14と15で塩素数4~6のMCCPs、POPs様のPFRsである。廃棄物処理・資源化施設において、媒体ごとに排出削減対策とその効果を示す研究はなく、学術的には新しい取り組みを示すことができた。

さらに、C施設では、RPF成形機に排ガス処理設備を備えていることから、排ガスを捕集して分析することによって、排ガス処理設備がもたらす除去量を把握し、モデルを用いて削減効果を検証した。排ガス処理設備は有効で、特にSCCPsについては一桁以上の削減効果が得られた（図1.15）。したがって、他の施設でもC施設の排ガス処理設備を設置することが望まれる。

最後に、従来のHVAS法を用いた資源化施設の実態把握では装置設置の制約や労力等がかかることから、PAS法のガス態濃度、粒子濃度とガス/粒子分配係数 ( $K_p$ ) から算出される粒子態濃度、さらには本モデルを用いて環境排出量を推定する簡易実態把握法を提案した。また、その有用性が示唆される結果も得られた（図1.16）。

本サブテーマ1による廃棄物処理・資源化施設における新規POPsの実態把握や環境排出削減対策に関する研究成果は、廃棄物・資源循環分野への政策貢献に加えて、化審法や化管法におけるリスク評価や環境排出量の推定にも利用でき、政策貢献における応用範囲も広い。これらの政策貢献の早期実現には、 $K_p$ の信頼性などまだ課題はあるものの簡易実態把握法は有用であり、その早期確立も期待される。

## （サブテーマ2）

### （1）リン系難燃剤及びSCCPsの物性測定

20-70°Cの温度範囲でTPHP、TmCP、TpCPの蒸気圧を測定した。類似物質も含めこれらのリン系難燃剤の蒸気圧を常温付近で直接測定した例はない。文献中の推定値と比較すると本研究の測定値は一桁かそれ以上低い値であり、常温付近で蒸気圧を把握する上で実測が重要であることを示している。リン系難燃剤の水溶解度の測定結果は直接測定による値、パッシブサンプリング法による値、文献中の値が0.3~4倍の範囲にあり、誤差の生じやすい疎水性物質としては比較的良い一致を示した。パッシブサンプリング法は直接測定法とは異なる原理により測定するものであり、測定値の一致はデータの信頼性が高いことを示す。一方、他機関による水溶解度の測定結果は、固体物質については本研究の結果とよく一致していたものの、液体物質については10倍程度の違いが見られ、液体かつ低溶解度の物質の実験の困難さが確認された。パッシブサンプリング法による $K_{ow}$ の測定値と文献値との差は最大でもlog値で0.4程度であり、パッシブサンプリング法は $K_{ow}$ 測定においても一般的な方法の代替法として有用であると考えられた。

SCCPsはすべての同族異性体において、カラムの極性が高くなるほどGCの保持が強くなりリテンションインデックス (RI値) が大きくなった。概して同族異性体の塩素数が多いほどRI値がより増加する傾向があり、より極性が高くなることがわかった。一方、同じ塩素数でも塩素置換が分子全体に疎に広がって存在する同族異性体のほうが、分子の一部に密に存在する同族異性体よりも極性が高いことがわかった。例外的に「-CHCl-」単位構造が連なる同族異性体 (2,3,4,5,6,7,8-octachlorodecane等) は比較的極性が低く、隣り合う塩素原子による立体障害等の影響が考えられた。PP-LFERを用いた解析から、同族異性体間の極性の違いはS値 (双極子/分極度パラメータ) とA値 (水素結合供与性)

の違いによることが示された。またCOSMOthermによりRI値を推算したところ、どのカラムにおいても実験値との間に高い相関が見られた ( $R^2$ : 0.975-0.995)。この結果はCOSMO-RS理論によりCP同族異性体の分配特性が精度よく予測できることを示唆している。

### (2) リン系難燃剤及びSCCPsの物性推算

リン系難燃剤の物性推算において、 $\log K_{ow}$ についてはPP-LFERが実験値と最もよく一致した。水溶解度についてはCOSMOtherm及びEPI-Suiteが実験値とよい相関を示した。実験値との比較からこれらの推算法による推算値は、 $K_{ow}$ については平均で1/3~3倍程度、水溶解度については1/10~10倍程度の誤差が見込まれることがわかった。一方、蒸気圧は実験データの数、質とも十分ではなく、推算法の評価にはより精度の高い実験値が必要であるといえるが、本研究で測定したTPHPとTCPの蒸気圧に関してはCOSMOthermによる推算値がよく一致した。COSMOthermはどの物性値についても計算が可能であり、活用の幅が広い推算方法であるが、縮合系のリン系難燃剤については数桁以上の誤差を生じる可能性があり注意が必要である。

SCCPsの物性推算について、確立したFCMによりCP同族異性体 ( $C_{10-20}$ ) の物性推算が迅速に行えるようになった。単一同族異性体に関し、FCMによる推算値と文献中の実験値を比較したところ、推算値と実験値はよく一致しており、概ね $\log$ 値で $\pm 1$ 程度以内の誤差で物性の推算ができることがわかった。確立したFCMはR言語のコードとして公開しており、任意のCP同族異性体について対象とした全物性の推算値を瞬時に計算することができる。

### (3) 混合物の物性測定及び推算

CP混合製品を用いた蒸気圧測定実験の結果、CP同族異性体の蒸気圧 $P^*$ は炭素数及び塩素数の増加とともに一様に減少することがわかった。炭素数が1増加すると $\log P^*$ が平均で0.4減少し、塩素数が1増加すると $\log P^*$ が平均で0.5減少した。また20-50°Cの範囲で温度が10度上昇すると $\log P^*$ が0.5-0.6減少した。CP混合製品間の違いは大きくても $\log$ 値で $\pm 0.5$ 程度と小さく、各同族異性体グループの蒸気圧はその起源となる製品の種類に依らないことが示唆された。以上の結果はCPの蒸気圧を同族異性体グループレベルで直接測定した初めての研究成果である。

モンテカルロ法によりCP混合物組成を推定し、各成分について $\log P^*$ をFCMにより推算したところ、推算値の中央値と実験値がよく一致した (RMSE: 0.35)。同様に推算した値と文献中の $\log K_{ow}$ の測定値とを比較したところ、差は最大でも1.1程度であった。以上の比較から、COSMOtherm・FCM・モンテカルロ法を組み合わせた本研究の推算方法がCP混合物の物性を良好な精度で予測できることが示された。最後に本研究の推算方法を用いて、 $C_{10}$ から $C_{20}$ 、塩素含有量30-70%の55種類のCP混合物について、物性の分布を計算した。またこの結果を用い、 $C_{10}$ から $C_{20}$ 、 $Cl_0$ から $Cl_{21}$ の範囲の193種類の同族異性体グループについて物性値を算出した。量子化学計算に基づく推算値をこれほど広範なCPについて報告したのは本研究が初めてである。これまでは量子化学計算には時間的な制約があったが、FCMの応用によりその制約を乗り越えることができた。本研究における計算結果はデータ集として既にWeb上で公開されており、本推進費課題の枠を超え、様々な排出推定・環境動態モデルや生物蓄積性評価、リスク評価への活用が期待される。

## 5-2. 環境政策等への貢献

### <行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

### <行政等が活用することが見込まれる成果>

本課題で得られた信頼性の高い物性データ等に基づき残留性、長距離移動性、生物蓄積性の観点から、POPs様を有するMCCPs及びPFRsを選定した。これらは今後管理方策を検討すべき候補物質であり、それらの廃棄物処理・資源化施設における濃度実態や発生源を把握できた点は、行政調査を実施する際の調査設計の基礎データとなりうる。また、環境排出削減対策とその効果に関する成果も、管理方

策の検討では有用な基礎情報となりうる。SCCPsについては含有廃棄物の技術的留意事項を整備する必要があると予想され、廃棄物の処理・資源化施設におけるSCCPsに関する知見はほとんどなく、本研究成果が留意事項作成における基礎的かつ科学的知見となりうる。さらに、これらの成果は、POPs含有廃棄物の処分の濃度規制値（LCP）の設定、国際的な適正処理技術の指針となるBAT/BEPガイダンス、バーゼルガイドライン策定における基礎情報としても有用であり、国際的な環境政策への大きな貢献が期待できる。本課題で得られた信頼性の高い物性データや物性推算方法及び分析法は、新規POPsの関連研究では必要不可欠であり、学術的な貢献も大きいと考えられる。また、物性データは、環境動態や室内曝露等の予測、さらにはリスク評価に不可欠なデータであることから、本課題で得られた信頼性の高い物性データ、適切な物性推算モデル、工場からの環境排出量推計法は、新規POPsの規制・管理等に係る化審法や化管法（PRTRの排出量予測）にも役立ち、廃棄物の管理に加えて化学物質の管理の両方の政策への貢献が期待される。

### 5-3. 研究目標の達成状況

サブテーマ1については、計画当初の目標であった廃棄物中の新規POPs（PFRsとSCCPs）の分析法開発を達成しつつ、SCCPsの関連物質であるMCCPsを対象物質に加えて分析法の物質網羅性を向上させた。使用済み自動車内装材や廃棄物固形燃料（RPF）等に含有される新規POPs（MCCPsを含む）の濃度実態を明らかにした。さらに、国内の廃棄物処理・資源化施設を対象に、新規POPsの大気経路の排出実態調査を行い、廃棄物の破碎処理およびRPF製造における加熱成形処理が重要な発生源であることを明らかにした。一方、施設調査においては、パッシブエアサンプリング法による新規POPsモニタリングのためのサンプリング法開発を行った。以上の成果により、すべての目標を達成した。**MCCPsを加えた実態把握やその重要性の指摘を踏まえると、目標を超える成果が得られた。**

MCCPsを加えて新規POPsの環境分配特性やPOPs様（残留性、長距離移動性、生物蓄積性）を評価し、POPs様物質を選定した。**生物蓄積性については当初の目標にはなかったが、研究体制の強化により達成できた。**成果の一部は、**テーマ2でも活用された。**廃製品からの新規POPsの放散速度を明らかにし、サブテーマ2の蒸気圧データを用いて放散速度を予測するための関係式を提示した。室内Fateモデルを廃棄物処理・資源化施設へ適用し、サブテーマ2で得られた分配係数を用いて、施設内の挙動や施設からの環境排出量等を推計した。また、環境排出削減対策と対策効果を定量的に示し、一部の対策については効果を検証した。以上、すべての目標を達成した。MCCPsを対象物質に加えたこと、削減対策については学術的に新しい取り組みもあり、**放散速度に関する関係式、削減対策の検証などを踏まえると、目標を大きく上回る成果が得られたと判断される。**

サブテーマ2については、リン系難燃剤及びSCCPsの物理化学データの実測を行い、物理化学特性に関する知見を向上させた。SCCPsについては試薬入手の問題から当初予定の物性測定が実現できなかったが、GC保持時間を測定することによりこれまで未知であった同族異性体別の物理化学特性の詳細を明らかにすることができた。推算法については、測定値との比較から各物性値に最も適切な推算法の選定とその精度を定量的に示し、また更に検討が必要な物質群・物性値の範囲についても知見を提供した。SCCPsに関しては既存の推算法が多数の同族異性体の推算に対応していなかったため、既存法を基に**新たな推算法を確立し、数万以上に及ぶ同族異性体の物性推算を実現**した。さらに複雑混合物として存在するSCCPsについて、**実測及び推算からその物性幅の実態を初めて明らかに**した。本サブテーマの成果はサブテーマ1の解析やモデル計算の基礎情報を提供し、処理・資源化施設からの新規POPsの環境排出量削減策の検討に活用された。以上から、本サブテーマでは**当初目標を大きく越えた成果が得られたと評価する。**

補足として、下記の表に目標達成状況をまとめた。

サブテーマ	設定目標	達成状況	エビデンス
サブテ	廃棄物中の新規POPs（短鎖塩素化	設定目標に加えて、SCCPsの関連物質で	表1. 1～

<p>ーマ 1</p>	<p>パラフィン（SCCPs）やリン系難燃剤（PFRs）等の分析法を確立し、パッシブモニタリング等を用いて廃棄物の処理・資源化施設における新規POPの挙動、環境排出量、汚染源等を明らかにする。</p>	<p>あるMCCPsを対象物質に加えて分析法の物質網羅性を向上させた。国内の廃棄物処理・資源化施設の新規POPの濃度実態把握においてもMCCPsを対象とすることができた。廃棄物の破碎処理およびRPF製造における加熱成形処理が重要な発生源であることを明らかにした。</p>	<p>1. 5 図 1. 4 または査読付き論文 2) ~ 5)</p>
	<p>物性データから新規POPのPOP様を評価し、対策検討物質を選定する。また、廃製品からの新規POPの放散を把握するとともに、室内Fateモデルを処理・資源化施設へ応用し、新規POPの挙動及び環境排出量を予測するモデルを構築する。</p>	<p>設定目標を達成した。さらに、POP様評価においては、<u>生物蓄積性については当初の目標にはなかったが</u>、研究体制の強化により達成できた。</p>	<p>図 1. 5 ~ 1. 12 または査読付き論文 1)、4)、5)</p>
	<p>施設内の実態解明とモデルを用いて新規POPの排出削減対策とその効果を提示する。</p>	<p>設定目標を達成した。排ガス処理設備を設置することが有効な削減策であることを確認できた。</p>	<p>図 1. 13 ~ 1. 16</p>
<p>サブテーマ 2</p>	<p>実測を通して、新規POP（SCCPs やPFRs）の物理化学特性を明らかにするとともに、測定値と推算法（COSMOtherm, PP-LFER, EPI-Suite）による推算値とを比較して、適切な推算法の選定とその適用範囲及び精度等を定量的に示す。</p>	<p>設定目標を達成した。<u>SCCPsについては試薬入手の問題から当初予定の物性測定が実現できなかったが、GC保持時間を測定することによりこれまで未知であった同族異性体別の物理化学特性の詳細を明らかにすることができた。</u></p>	<p>表 2.1 ~ 2. 3 と図 2. 1 ~ 12 または査読付き論文 6) ~ 9)</p>
	<p>以上の成果を基に、処理・資源化施設からの新規POPの環境排出量削減策の検討及び環境動態予測に必要な不可欠な物理化学的基礎情報を提供する。</p>	<p>設定目標を達成した。本サブテーマの成果はサブテーマ 1 にモデル入力値として提供し、処理・資源化施設からの新規POPの環境排出量削減策の検討に活用された。</p>	<p>表 2. 2 と 2. 3 または査読付き論文の 6)、8) 9)</p>
<p>当初設定目標以外の内容</p>	<p>新規POPの対象を幅広く検討する。物性推算では、実態に近い混合物へ適用可能な新たな手法を開拓する。</p>	<p>SCCPsの関連物質であるMCCPsを対象物質に加えて分析法の物質網羅性を向上させ、濃度実態においてもMCCPsを対象に含めて把握することができた。また新規推算法の開発により、既存法では対応できないSCCPs単体や<u>混合物</u>の物性推算を実現した。</p>	<p>査読付き論文 2)、3)、6)、8) 9)</p>

## 6. 研究成果の発表状況

### 6-1. 査読付き論文

<件数>

9件

<主な査読付き論文>

- 1) Z. Zhang, H. Kuramochi and M. Osako: Environ. Chem. Lett. 17, 515-520 (2019)  
Predicted distribution of 16 short-chain chlorinated paraffins in air, water, soils and sediments. (IF: 5.9)
- 2) H. Matsukami and N. Kajiwara: Chemosphere 230, 164-172 (2019) Destruction behavior of

- short- and medium-chain chlorinated paraffins in solid waste at a pilot-scale incinerator. (IF: 5.8)
- 3) H. Matsukami, H. Takemori, T. Takasuga, H. Kuramochi and N. Kajiwara: Chemosphere 244, 125531 (2020) Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. (IF: 5.8)
  - 4) K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, M. Kuwae, K. Kadokami, T. Miyawaki, H. Matsukami, H. Kuramochi, T. Higuchi, Y. Koga, H. Matsumoto, N. Ryuda, H. Miyamoto, T. Haraguchi and S.I. Sakai: Environmental Pollution 272, 115587 (2021) Use of comprehensive target analysis for determination of contaminants of emerging concern in a sediment core collected from Beppu Bay, Japan. (IF: 6.8)
  - 5) K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, M. Kuwae, N. K. Tsugeki, K. Kadokami, T. Miyawaki, H. Matsukami, H. Kuramochi, H. Miyamoto, T. Haraguch, No. Ryuda, S. Sakai: Journal of Pollution Effects & Control 9(4), 283 (2021) Contaminants of Emerging Concern Detected By Comprehensive Target Analysis in a Sediment Core Collected From Osaka Bay, Japan.
  - 6) S. Endo and J. Hammer: Environ. Sci. Technol. 54 (23), 15162-15169 (2020) Predicting Partition Coefficients of Short-Chain Chlorinated Paraffin Congeners by COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models. (IF: 7.9)
  - 7) J. Hammer, H. Matsukami and S. Endo: Sci. Rep. 11, 4426 (2021) Congener-Specific Partition Properties of Chlorinated Paraffins Evaluated with COSMOtherm and Gas Chromatographic Retention Indices. (IF: 4.0)
  - 8) S. Endo: Environ. Sci. Process. Impacts (2021) Refinement and Extension of COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models for Predicting Partition Properties of C<sub>10-20</sub> Chlorinated Paraffin Congeners. Online published, DOI : 10.1039/D1EM00123J (IF: 3.2)
  - 9) J. Hammer, H. Matsukami, H. Kuramochi and S. Endo: Chemosphere (2021) Direct measurements and modeling of congener group specific vapor pressure for chlorinated paraffins. Online published, DOI : 10.1016/j.chemosphere.2021.130909 (IF: 5.8)

## 6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

## 6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	2件
口頭発表（学会等）	25件
「国民との科学・技術対話」の実施	5件
マスコミ等への公表・報道等	0件
本研究に関連する受賞	0件

## 7. 国際共同研究等の状況



パッシブサンプリング (PAS) 法の実施やPOPs様の評価方法については、第一人者あるトロント大学のFrank Wania教授の支援もあり、PAS法については効率的に実施することができ、また、POPs様評価については、当初目標になかった生物蓄積性を評価することができた。生物蓄積性評価が加わり、POPs様評価としてバランスのとれた評価が実施できた。また、室内Fateモデルを廃棄物処理・資源化施設へ適用する際には、ネバダ大学のLi講師からモデルの提供と助言を得た。この支援がなければ、環境排出削減に関する研究を大きく前進させることができなかつた。

オランダ・ユトレヒト大学で博士号を取得したJort Hammer氏を2年度目途中から本研究費で特別研究員として採用し、サブテーマ2の研究を実施するために招聘した。物性測定・推算に関して豊富な経験を持つ同氏の参画は研究の発展に大きな役割を果たし、既に3報の査読付き原著論文及び4報の学会発表につながっている。

熱力学物性推算ソフトCOSMOthermを用いた物性の推算について、Kai-Uwe Goss教授・UFZ Helmholtz Centre for Environmental Research・ドイツと量子化学計算ファイルの共有・計算の比較・方法や結果についての議論を実施した。量子化学計算は時間がかかるため、結果の共有は研究課題の効率的な遂行に寄与した。

## 8. 研究者略歴

### 研究代表者

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

### 研究分担者

#### 1) 遠藤 智司

Tübingen大学大学院博士課程修了、博士（自然科学）、大阪市立大学大学院工学研究科准教授（2018年度まで）、現在、国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター 主任研究員

#### 2) 松神 秀徳

東京大学大学院新領域創成科学研究科修了、博士（環境学）、現在、国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター 主任研究員

## II. 成果の詳細

### II-1 新規POPsの物理化学特性による処理・資源化における挙動解明への応用（サブテーマ1）

国立研究開発法人国立環境研究所

資源循環・廃棄物研究センター 基盤技術・物質管理研究室

倉持 秀敏・松神 秀徳

<研究協力者>

資源循環・廃棄物研究センター 基盤技術・物質管理研究室

Zhang Zenyi（平成30度）

#### 〔要旨〕

サブテーマ1では、廃棄物固形燃料、自動車シュレツダーダスト（ASR）等を対象に、短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）及びリン系難燃剤（PFRs）の含有実態を調査した。SCCPsの含有量に比べてPFRsの含有量が高いことを明らかにした。また、ASR等の試料に対して、中鎖塩素化パラフィン（MCCPs）の含有実態を調査した結果、MCCPsの含有量はSCCPsよりも1～2桁程度高く、MCCPsの実態把握の必要性を指摘した。MCCPsについては、当初の目標では対象外であったこと、また、分析準備としてSCCPsの新規精密分析法を確立した点を踏まえると、目標を大きく上回る成果が得られた。分析結果を基に、日本国内の廃棄物処理・資源化施設3施設を対象に調査を行った。ハイボリュームエアサンプリング法（HVAS法）およびパッシブエアサンプリング法（PAS法）により建屋内の作業環境と建屋外の敷地境界で採取された大気試料と、ダストジャー法により採取された大気降下物試料を化学分析に供した。その結果、全試料からSCCPs、MCCPs、PFRsが検出され、廃棄物由来のSCCPs、MCCPs、PFRsの大気経由の環境排出が確認された。特に、廃棄物の破碎処理および廃棄物固形燃料製造のための加熱成形処理におけるSCCPs、MCCPs、PFRsの濃度は高く、それらが環境排出を引き起こす重要な発生源と推察された。加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵対策として排ガス処理装置を設置している施設では、加熱成形機周辺のSCCPs、MCCPs、PFRsの濃度が低いことから、排ガスと粉塵とともにSCCPs、MCCPs、PFRsもまた効果的に除去され、作業環境および施設周辺環境へのSCCPs、MCCPs、PFRsの排出量が削減されることが示唆された。施設内外の新規POPsの濃度実態把握においてもMCCPsを対象とするなど、目標以上の成果が得られた。

SCCPs、MCCPs、PFRsの蒸気圧等の物性データを収集し、一般環境や廃棄物処理・資源化施設における分配特性を推定するとともに、これらの新規POPsに対してPOPs様（残留性、長距離移動性、生物蓄積性）を評価した。重要な成果として、POPs様の可能性を有するPFRsを選定した。本成果は、テーマ2の結果の考察としても利用された。当初の目標にはなかった生物蓄積性評価を踏まえると、目標を超える成果が得られた。廃製品からの新規POPsの放散速度をマイクロチャンバー法にて測定した。放散速度に対して、廃製品中の含有量もしくは含有量と蒸気圧（サブテーマ2の成果）の積に相関関係があることを示した。これらの相関式は製品中の任意の濃度に対しても各物質の放散速度を推定でき、目標を上回る成果が得られた。これらの相関式は、工場内外における廃製品・製品からの新規POPsの大気への排出量推計に応用が可能で、後述するモデルの初期値を提供する。多媒体モデルをベースとした室内Fateモデルを、調査した廃棄物処理・資源化施設へ適用し、サブテーマ2で得られた分配係数を用いて施設における新規POPsの挙動を再現させ、それらの環境排出量を推計した。また、ガス態や粒子態という媒体ごとの環境排出量を評価し、施設における主な排出源を特定するとともに、施設内に残留するダスト量も推計し、その対策の必要性を指摘した。これらの結果を踏まえて、対策を優先すべき物質を指摘しつつ、排出削減対策を提示し、その対策効果を定量的に示した。一部の対策については、検証を行った。さらに、PAS法を用いた簡易実態把握法を提案し、その有用性が示唆される結果も得られた。モデルの成果についても対策の検証や簡易実態把握法の提案とその妥当性の検討などから目標を超える成果が得られ、サブテーマ1は、総合的に目標を大きく上回る成果が得られたと判断される。

#### 1. 研究開発目的

過年度施設調査を基に廃棄物処理・資源化施設から採取したサンプルを化学分析し、新規POPs（SCCPs及びPFRs）の濃度を明らかにする。濃度分析結果を踏まえてモニタリングする実施施設を選定し、複数のモニタリング手法を用いて施設内の濃度、その分布、敷地境界の環境濃度実態を明らかにし、排出削減するための管理・対策に関する指針を提案する。一方、新規POPsの物理化学的性状を示す物理化学パラメータ（物性データ）を収集・整理し、環境媒体への分配特性を予測するとともに、POPs様を評価するモデルを用いてPOPs様を有する物質を選定する。サブテーマ2で整備される信頼性の高い物性データと多媒体モデルを用いて、先述の調査施設における新規POPsの挙動、すなわち、大気中濃度及び環境排出量を推計するモデルを構築する。このモデルの構築においては、物性データ以外のパラメータ（廃製品からの放散速度）も必要となることが予想され、実測によりパラメータの値を整備する。次

に、POPs様とされる物質を意識しつつ、濃度の高い新規POPsについて、モニタリング結果とモデルによる計算結果との比較により、モデルの妥当性と有用性を確認することに加えて、環境排出量を解析し、具体的な排出削減対策技術とその削減効果を提示する。

## 2. 研究目標

廃棄物中の新規POPs（短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）やリン系難燃剤（PFRs）等）の分析法を確立し、パッシブモニタリング等を用いて廃棄物の処理・資源化施設における新規POPsの挙動、環境排出量、汚染源等を明らかにする。また、廃製品からの新規POPsの放散を把握するとともに、室内Fateモデルを処理・資源化施設へ応用し、新規POPsの挙動及び環境排出量を予測するモデルを構築する。施設内の実態解明とモデルを用いて新規POPsの排出削減対策とその効果を提示する。

## 3. 研究開発内容

### 3-1) 新規POPsの廃棄物含有実態調査

新規POPsの廃棄物含有実態調査では、次の廃棄物試料を対象にリン系難燃剤（PFRs）および塩素化パラフィン（短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）と中鎖塩素化パラフィン（MCCPs））の定量分析を行った。2016年度に日本国内の廃棄物処理施設7施設で採取した廃棄物固形燃料（RPF）7検体とその原料3検体、並びに建屋内ダスト2検体を対象とした。2013年度に日本国内の自動車シュレッダーダスト（ASR）取扱施設1施設で採取した、7種類のASR関連試料（風力選別後の軽量ASR2検体、吹上風力選別後の軽量ASR2検体、磁力選別後の混合ASR2検体、水比重選別後の重量ASR2検体、重液比重選別後の重量ASR2検体、軽量ASRおよび重量ASRで製造したRPF1検体、プリント基板破砕物1検体）と、使用済み自動車（ELV）40台から採取した9種類の自動車内装材（座席カバー、座席クッション、座席筐体、ダッシュボード、ドアトリム、床面カーペット、床面ゴムマット、床面防音材、天井防音材）のプール試料を対象とした。各種分析供試料は、アセトンおよびトルエンを用いて抽出を行った。PFRsについては、活性炭カラムを用いたクリーンアップ処理後、液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法（LC/MSMS法）により定量分析を行った。SCCPsとMCCPsについては、硫酸シリカゲル等を用いたクリーンアップ処理後、LC/MSMS法により4塩素化物から10塩素化物同族体の定量分析を行った。

### 3-2) 新規POPsの廃棄物処理に伴う環境排出実態調査

新規POPsの廃棄物処理に伴う環境排出実態調査では、日本国内の廃棄物処理・資源化施設3施設を対象に大気試料および大気降下物試料を採取し、PFRsおよびSCCPsとMCCPsの排出実態を調査した。ハイボリュームエアサンプリング法（HVAS法）およびパッシブエアサンプリング法（PAS法）により建屋内の作業環境と建屋外の敷地境界で大気試料を採取した（図1. 1AおよびB）。HVAS法とPAS法による採取は可能な限り近傍の地点で実施した。HVAS法では、捕集材として石英繊維ろ紙1枚（直径90 mm φ）とポリウレタンフォーム（直径90 mm φ、高さ50 mm）2個を使用した。建屋内においては、毎分500 L程度の一定流量で6時間連続吸引して採取空気量として約180 m<sup>3</sup>を採取し、建屋外においては、毎分700 L程度の一定流量で24時間連続吸引して採取空気量として約1000 m<sup>3</sup>を採取した。PAS法は、Waniaらが提案する手法<sup>1)</sup>に準拠して行い、SUS管のパッシブサンプラーにXAD-2樹脂を装着して約1ヶ月間設置後、XAD-2樹脂を回収した。各試料採取地点のパッシブサンプリングレート（PSR）は、HVAS法の実測濃度（ $C_{HVAS}$ ）、PAS法の吸着量（ $m$ ）、PAS法の採取日数（ $t$ ）から以下の式で算出した。

$$PSR = \frac{m}{C_{HVAS} \times t} \quad (1)$$

大気降下物試料については、建屋外でダストジャー法により採取した（図1. 1C）。ダストジャー法では、ダストジャーH型（高さ1700 mm）にガラス円筒（内径157 mm φ）を装着して約1ヶ月間設置後、ガラス円筒内の大気降下物を回収した。

各種分析供試料中のPFRs、SCCPs、MCCPsは、新規POPsの廃棄物含有実態調査で最適化した化学分析法により定量分析を行った。



図1. 1. HVAS法、PAS法、およびダストジャー法によるサンプリング風景

### 3-3) 環境分配特性等評価及びPOPs様物質の選定

新規 POPs の環境分配特性やリサイクル施設内の分配特性を評価するとともに、POPs 様(残留性、長距離移動性、生物蓄積性、有害性)を示す SCCPs 及び MCCPs の物質群及び POPs 様を有する PFRs を選定するために、それらの飽和蒸気圧、水溶解度、オクタノール/水分配係数 ( $K_{ow}$ ) 等の物性データを収集した。なお、今回整備した PFRs の物質数は、既報の文献<sup>2~4)</sup>を参考にして 26 物質とした。しかし、実測値が少ないことから、実測値以外のデータについては、いくつかの物性推算法 (EPI-Suite(v. 4.1)<sup>5)</sup> や PP-LFER(Polyparameter linear free energy relationship)法<sup>6)</sup>) を用いて物性情報を整備した。EPI-Suite は US-EPA の Web サイトからダウンロードし、PP-LFER は UFZ の Web ページ上にある UFZ-LSER データベース<sup>7)</sup>を使って計算した。得られた物性値から、特に、二つの分配係数 (大気/水分配係数 ( $K_{aw}$ ) 及びオクタノール/大気分配係数 ( $K_{oa}$ )) を Gawor らの環境動態の化学物質空間図 (Chemical Space Map)<sup>8)</sup> にプロットして物性の違いに基づく環境分配特性を評価した。また、PCBs の物性値も収集して PCBs との類似性を考察した。

POPs 様の評価については、まず、OECD のツール<sup>9)</sup>を用いて、実測もしくは推算された分配係数 ( $K_{ow}$  と  $K_{aw}$ ) を入力して、残留性及び長距離移動性を評価した。なお、計算では環境媒体での半減期が必要であり、EPI-Suite を用いて推定した。さらに、Czub らの AC-BAP<sub>10</sub> (Arctic contamination and bioaccumulation potential:10 年間における北極圏への長距離移動性と食物連鎖を通じた人間への生物蓄積性のポテンシャルを表す) 化学物質空間図<sup>10)</sup>に先述の二つの分配係数 ( $K_{aw}$  と  $K_{oa}$ ) をプロットして、長距離移動と生物蓄積性の観点から POPs 様を評価した。これら二種類の方法で、POPs 様を示す物質群を優先すべき研究対象物質として選定した。

### 3-4) 廃製品からの放散速度の測定

本研究では、廃棄物処理・資源化施設内の新規POPsの挙動を計算して環境排出量を推定するモデルとして、Liらの室内Fateモデル (RAIDAR-ICEモデル)<sup>11)</sup>を適用する。モデルでは、計算の初期として、施設内大気へのエミッション量を与える必要がある。施設内では廃製品を取り扱うことから、エミッション量の一つのソースとして、廃製品から新規POPsの大気への放散量を考慮した。これまでの過年度調査のサンプル及び3-2)の施設調査で採取したサンプルから、SCCPs、MCCPs、PFRsを高濃度で含有する廃棄物を対象に、マイクロチャンバー法 (JIS A1904) に準拠して、それらの放散速度を測定した。各サンプルは、基本的に直径115 mm、厚さ1-2 mm程度に切り出し、マイクロチャンバーセルに固定した。ただし、ケーブル類はセル内に入るように切断してそのまま固定した。測定条件は、以下のように、温度は28℃、湿度は50%、供給空気量20 mL/minとした。また、施設内での処理実態と分析における必要量確保の観点から、測定時間を6時間もしくは24時間とした。測定後、セル内に吸着した量とセル

の出口に取り付けた吸着剤 (Sep-Pak PS2 (Waters)) によって捕集された量を 3-1) で開発された LC/MSMS法にて定量し、放散速度を求めた。廃製品中の濃度レベルは製品ごとに異なることから、実用的には放散速度を推定できることが望ましい。そこで、各サンプルから得られた放散速度を、廃製品中の含有量やサブテーマ 2 で得られた飽和蒸気圧等から相関関係が得られるかどうかを検討した。

### 3-5) モデル構築及び排出削減対策技術と効果の提示

3-2) で調査した施設について、施設内の挙動を再現し、環境排出量を推定するモデルを構築するために、Liらの室内Fateモデル<sup>11)</sup>を調査施設へ適用した。まず、A施設の破砕工場へ適用を試みた。POPs様評価結果と施設調査の濃度実態を踏まえて計算対象物質は、SCCPsは塩素 (Cl) 数が4-7、MCCPsは炭素鎖が 14 と 15 の Cl 数が 4-8、PFRs は TCEP (Tris (2-chloro ethyl) phosphate)、TCIPP (Tris (2-chloroisopropyl) phosphate)、TDCIPP (Tris (1,3-dichloroisopropyl) phosphate)、DEG-BCIPP (Diethylene glycol bis[di(2-chloro isopropyl) phosphate)、TPHP (Triphenyl phosphate)、EHDPP (2-Ethylhexyldiphenyl phosphate)、IPDP (Isopropylphenyl diphenyl phosphate)、TIPPP (Tris(isopropylphenyl) phosphate)、PBDPP (1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate))、BPA-BDPP (Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)、PBDMP (1,3-Phenylene bis(dimethylphenyl phosphate))、TNBP (Tributyl phosphate) 並びに TBOEP (Tris (2-butoxyethyl) phosphate) とした。また、計算には、それらの分配係数 ( $K_{ow}$  と  $K_{oa}$  または  $K_{aw}$ ) と大気中の半減期 ( $t_{1/2\_air}$ ) が必要になることから、 $K_{ow}$  と  $K_{oa}$  については、サブテーマ 2 で得られた値もしくは EPI-Suite<sup>5)</sup> にある実測値を、 $t_{1/2\_air}$  については EPI-Suite<sup>5)</sup> による計算値を引用した。工場及び工場内設備の面積及び体積等のパラメータを入力し、加えて、温度を 25°C、換気回数を 10 とした。計算では、以上のパラメータに加えて、ダスト (粒子状物質) の発生量が必要になることから、モデルを用いて、予備的計算を行い実測値の粒子濃度に合うようにダスト発生量を設定した。また、初期設定に必要な施設内大気へのエミッション量については、3-4) で得られた放散速度と山積みされた廃製品の表面積の積から大気への放散量を計算し、その放散量と工場入り口からの移流量との和をエミッション量とした。モデルの出力を解析し、大気中のガス態と粒子態濃度、ガス態と粒子態の分配割合、環境排出量を求めた。環境排出量以外は、実測値と比較して、その妥当性を評価した。妥当性の確認後、A施設のRPF成形工場における前処理工程と成形工程を計算した。B施設については調査施設規模が小さいことと、工場壁がほぼない側面もあり、試算するのみに留めた。C施設については、破砕前の搬入・投入工程とRPF製造工程 (選別-破砕-成形) を計算した。A施設とC施設については、環境排出量、ガス態と粒子態の分配割合等から新規POPsの排出削減対策とその効果を提示した。なお、C施設では、RPF加熱成形機に排ガス処理設備が付帯されていることから、排ガスダクトからガスを採取し、排ガス処理設備による除去量を把握した。その除去量を用いて排ガス処理対策を実施しないケースも計算し、対策効果の検証を行った。最後に、本課題の成果を用いて、施設における実態把握のための簡易実態把握法を提案し、その有用性評価も試みた。

## 4. 結果及び考察

### 4-1) 新規POPsの廃棄物含有実態について

#### 4-1-1) PFRsの調査結果

廃棄物処理施設A~G施設で採取したRPF関連試料12検体を化学分析に供した結果、全てのRPF関連試料からPFRsが検出され、その濃度範囲は3.9~530 mg/kgであった (表1. 1)。本研究のPFRs濃度は、日本国内の一般廃棄物を原料に製造された廃棄物固形燃料 (RDF) から検出されたPFRs濃度の報告値 (TCIPP: 0.31 mg/kg、DEG-BDCIPP: 2.1 mg/kg、TPHP: 0.60 mg/kg、BPA-BDPP: <0.5 mg/kg)<sup>12)</sup> および臭素系難燃剤濃度の報告値 (PBDEs: 2.7 mg/kg、HBCD: 0.21 mg/kg)<sup>13,14)</sup> を上回った。B施設およびC施設で採取されたRPFとその原料から検出されたPFRsの物質組成には共通の傾向が認められ、軟質ポリウレタンフォームの難燃剤として使用される含塩素PFRs (図1. 2) およびエンジニアリング熱可塑性プラスチックやフェノール樹脂等の難燃剤として使用される芳香族PFRs (図1. 3) が全体の80%以上を占めた。B施設およびC施設で採取された建屋内ダストから検出されたPFRsの物質組成は、軟質ポリウレタンフォ

ームの難燃剤として使用される含塩素PFRs（図1. 2）の寄与が高かった。

ASR関連試料から検出されたPFRsの濃度は14～7200 mg/kgであり（表1. 1）、その濃度レベルは、ASR中臭素系難燃剤に関する先行研究の報告値<sup>15)</sup>を上回った。風力選別後の軽量ASRと水比重選別後の重量ASRでは、軟質ポリウレタンフォームの難燃剤として使用される含塩素PFRs（図1. 2）が全PFRsの50%以上を占めた。他方で、重液比重選別後の重量ASRと基板破砕物では、フェノール樹脂やエンジニアリング熱可塑性プラスチックに添加される芳香族PFRs（図I-3）が全PFRsの90%以上を占めた。ASR関連試料のうち高濃度のPFRsが検出されたものは、風力選別後の軽量ASRと基板破砕物であった。

9種類のELV内装材のプール試料を化学分析に供した結果、全ての対象試料からPFRsが検出され、その濃度は、3.4～4300 mg/kgの範囲であった（表1. 1）。PFRs濃度の高い順に並べると、座席カバー>座席クッション>床面防音材>天井防音材>床面カーペット>床面ゴムマット>ドアトリム>ダッシュボード>座席筐体の順であった。座席カバー、座席クッション、床面防音材、天井防音材といった軟質ポリウレタンフォームを原料に製造された内装材では、TCIPPとDEG-BDCIPP（図1. 2）の濃度が高かった。

表1. 1. RPF関連試料、ASR関連試料、ELV内装材試料中のPFRsの濃度

分類	施設	試料	単位	濃度
A施設		原料	mg/kg	120
		RPF	mg/kg	59
B施設		原料	mg/kg	25
		RPF	mg/kg	34
		ダスト	mg/kg	170
RPF 関連	C施設	原料	mg/kg	3.9
		RPF	mg/kg	4.4
		ダスト	mg/kg	130
		RPF	mg/kg	150
D施設		RPF	mg/kg	530
E施設		RPF	mg/kg	500
F施設		RPF	mg/kg	500
G施設		RPF	mg/kg	6.1
ASR 関連	H施設	風力選別/軽量ASR	mg/kg	870 ± 210
		吹上風力選別/軽量ASR	mg/kg	140 ± 82
		磁力選別/混合ASR	mg/kg	70 ± 0.14
		水比重選別/重量ASR	mg/kg	14 ± 0.48
		重液比重選別/重量ASR	mg/kg	140 ± 12
		RPF	mg/kg	790
ELV 内装材	H施設	基板破砕物	mg/kg	7200
		座席カバー	mg/kg	4300
		座席クッション	mg/kg	1300
		座席筐体	mg/kg	3.4
		ダッシュボード	mg/kg	26
		ドアトリム	mg/kg	73
		床面カーペット	mg/kg	240
		床面ゴムマット	mg/kg	120
		床面防音材	mg/kg	1200
		天井防音材	mg/kg	840

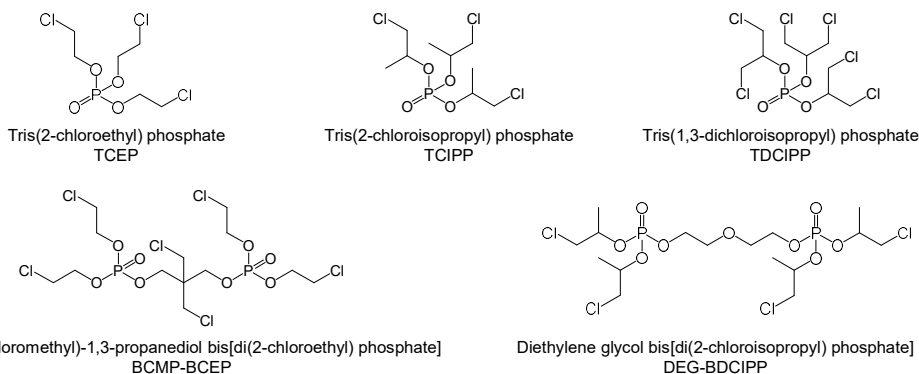


図1. 2. RPF関連試料、ASR関連試料、ELV内装材試料から検出された含塩素PFRsの分子構造と化合物名

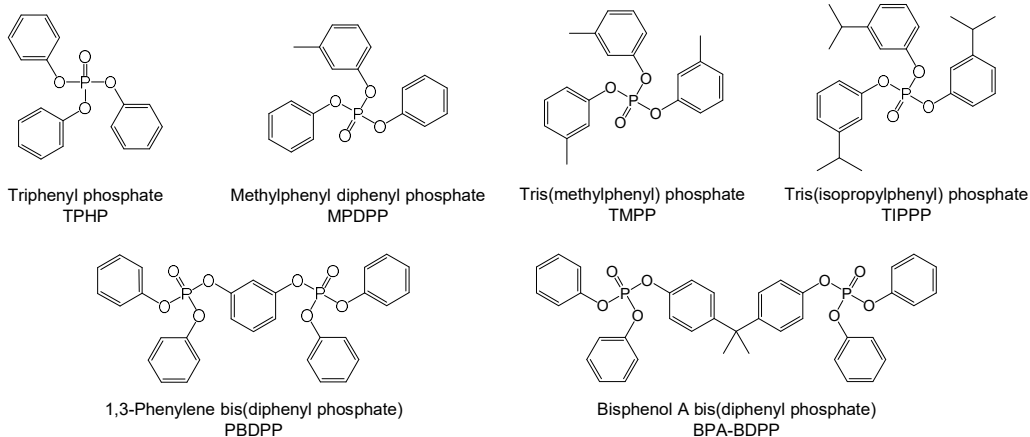


図1. 3. RPF関連試料、ASR関連試料、ELV内装材試料から検出された芳香族PFRsの分子構造と化合物名

4-1-2) SCCPsおよびMCCPsの調査結果

廃棄物処理施設A~G施設で採取したRPF関連試料12検体を化学分析に供した結果、全てのRPF関連試料からSCCPsが検出され、その濃度範囲は0.22~5.6 mg/kgであった(表1. 2)。本研究のSCCPs濃度は、日本国内の一般廃棄物を原料に製造されたRDF中SCCPs濃度の報告値(7.6 mg/kg)<sup>16)</sup>と同程度であり、バーゼル条約の技術ガイドラインで定められた「POPsを破壊もしくは不可逆的に変換する技術」として認められている方法による処分の適用対象とすべきか判定する濃度基準(バーゼル条約LPC)のSCCPs含有廃棄物に関する提案値(100または10000 mg/kg)<sup>17)</sup>よりも桁違いに低かった。B施設およびC施設で採取された建屋内のダストからもSCCPsが検出され、その濃度はRPFおよびその原料と同程度であった。RPF関連試料から検出されたSCCPsの同族体(ポリ塩素化デカン類(C<sub>10</sub>)、ポリ塩素化ウンデカン類(C<sub>11</sub>)、ポリ塩素化ドデカン類(C<sub>12</sub>)、ポリ塩素化トリデカン類(C<sub>13</sub>))の寄与に共通の傾向は認められなかった。

ASR取扱施設で採取した7種類のASR関連試料を化学分析に供した結果を表1. 2に示す。SCCPsは、全てのASR関連試料から検出され、その濃度範囲は1.7~13 mg/kgであった。ASR関連試料から検出されたSCCPsの濃度は、日本国内のRDF中SCCPs濃度の報告値(7.6 mg/kg)<sup>16)</sup>と同程度であり、バーゼル条約LPCのSCCPs含有廃棄物に関する提案値(100または10000 mg/kg)<sup>17)</sup>よりも桁違いに低かった。MCCPsは、SCCPsよりも16~58倍高い濃度で検出され、その濃度範囲は54~260 mg/kgであった(表1. 2)。MCCPsの濃度は、日本国内のRDF中MCCPs濃度の報告値(8.9 mg/kg)<sup>16)</sup>より1桁以上高かった。各種ASR関連試料のうち、SCCPsおよびMCCPsの濃度が比較的高かったものは、PVCやゴムなどの比重が大きい部材が分離回収される重液比重選別後の重量ASRと、ケーブル・コードのPVC被覆が混入した基板破砕物であった。重液比重選別後の重量ASRから比較的高い濃度で検出されたSCCPsおよびMCCPsの発生源のひとつとして、座席カバーや床面ゴムマット等に含まれていたPVCやゴムが考えられた。ASR関連試料から検出されたSCCPsおよびMCCPsの同族体組成には共通の傾向が認められ、ポリ塩素化テトラデカン類(C<sub>14</sub>)およびポリ塩素化ペンタデカン類(C<sub>15</sub>)が主成分であり、C<sub>14</sub>とC<sub>15</sub>の合計濃度は、SCCPsとMCCPsの合計濃度の60%以上を占めた。MCCPsについては、低炭素数・低塩素数ほどPOPs様が高いと推算されており<sup>8)</sup>、MCCPsに関する基礎的な含有量や環境排出量に関する定量データを集め、MCCPsに関する実態を把握することも重要であると考えられた。

9種類のELV内装材のプール試料を化学分析に供した結果、SCCPsは、座席カバー、座席クッション、床面ゴムマットのプール試料から検出された(表1. 3)。その濃度は、0.43~11 mg/kgの範囲であり、SCCPs濃度の高い順に並べると、座席カバー>床面ゴムマット>座席クッションの順であった。各種ELV

表1. 2. RPF関連試料、ASR関連試料、ELV内装材試料中のSCCPsとMCCPsの濃度

分類	施設	試料	単位	SCCPs濃度	MCCPs濃度
RPF 関連	A施設	原料	mg/kg	5.6	NA
		RPF	mg/kg	2.5	NA
	B施設	原料	mg/kg	1.8	NA
		RPF	mg/kg	0.56	NA
		ダスト	mg/kg	0.48	NA
	C施設	原料	mg/kg	0.22	NA
		RPF	mg/kg	0.3	NA
		ダスト	mg/kg	0.11	NA
	D施設	RPF	mg/kg	0.87	NA
	E施設	RPF	mg/kg	0.42	NA
F施設	RPF	mg/kg	3.9	NA	
G施設	RPF	mg/kg	0.32	NA	
ASR 関連	H施設	風力選別/軽量ASR	mg/kg	4.4 ± 1.3	160 ± 45
		吹上風力選別/軽量ASR	mg/kg	3.4 ± 0.10	160 ± 35
		磁力選別/混合ASR	mg/kg	3.5 ± 1.2	100 ± 46
		水比重選別/重量ASR	mg/kg	1.7 ± 0.72	54 ± 39
		重液比重選別/重量ASR	mg/kg	6.7 ± 1.4	260 ± 50
		RPF	mg/kg	7.7	130
ELV 内装材	H施設	基板破砕物	mg/kg	13	210
		座席カバー	mg/kg	11	38
		座席クッション	mg/kg	0.43	5.1
		座席筐体	mg/kg	<0.1	12
		ダッシュボード	mg/kg	<0.1	19
		ドアトリム	mg/kg	<0.1	20
		床面カーペット	mg/kg	<0.1	63
		床面ゴムマット	mg/kg	0.96	210
		床面防音材	mg/kg	<0.1	31
		天井防音材	mg/kg	<0.1	5

NA: not analyzed



内装材のプール試料から検出されたSCCPsの濃度は、日本国内のPVC製品および皮革製品に関する報告値（0.25～1600 mg/kg）<sup>18)</sup>の低濃度側に位置し、バーゼル条約LPCのSCCPs含有廃棄物に関する提案値（100または10000 mg/kg）<sup>17)</sup>よりも桁違いに低かった。MCCPsについては、全てのELV内装材試料から検出され、その濃度は5.0～210 mg/kgの範囲であった（表1. 3）。MCCPs濃度の高い順に並べると、床面ゴムマット>床面カーペット>座席カバー>床面防音材>ドアトリム>ダッシュボード>座席筐体>座席クッション>天井防音材の順であった。PVCやゴムを含むELV内装材（座席カバーや床面ゴムマット等）で高濃度のSCCPsおよびMCCPsが検出された。さらに、個別の座席カバー試料を対象にSCCPsに関する追跡調査を行ったところ、輸入車の座席カバー1検体からバーゼル条約LPCの提案値の100 mg/kgを上回るSCCPs濃度（1700 mg/kg）が検出された。この座席カバーからは、MCCPsが3500 mg/kgで検出されたことから、MCCPs製剤中に含まれていた合成不純物としてのSCCPsと推察された。一般的に、軟質PVCには可塑剤が重量当たり10～60%の濃度で配合される。今回、塩素化パラフィンの含有が確認された座席カバーは、SCCPsおよびMCCPsの合計濃度が10%未満であったことから、品質改良のための二次可塑剤として微量添加されたか、あるいは工場などで非意図的に混入したものと推察された。今回の調査結果は、MCCPs製剤の二次可塑剤としての使用によるSCCPsの混入を示す重要な事例となった。

4-2) 新規POPsの廃棄物処理に伴う環境排出実態について

4-2-1) PFRsの調査結果

廃棄物処理・資源化施設3施設においてHVAS法により採取された大気試料とダストジャー法により採取された大気降下物試料を化学分析に供した結果、全試料からPFRsが検出され、廃棄物由来のPFRsの大気経由の環境排出が確認された（表1. 3）。

表1. 3. 廃棄物処理・資源化施設モニタリングにおけるPFRsおよび粉塵の濃度

施設	採取地点	粉塵 濃度 μg/m <sup>3</sup>	PFRs			
			総濃度 ng/m <sup>3</sup>	粒子態濃度 ng/m <sup>3</sup>	ガス態濃度 ng/m <sup>3</sup>	
A施設	作業環境	破碎機近傍-1	1700	780	780	0.89
		破碎機近傍-2	1600	810	810	0.80
		加熱成形機近傍	6200	4600	4600	1.8
		比重選別機近傍	790	1300	1300	0.96
	敷地境界	南東側	94	110	110	0.058
		南西側	44	16	16	0.058
		北東側	26	4.9	4.8	0.035
		北西側	20	2.0	1.9	0.032
B施設	作業環境	加熱成形機近傍 (2F)	960	9900	3500	6400
		加熱成形機上部 (3F)	1200	2900	2800	80
		加熱成形機下部 (1F-1)	7000	940	940	0.68
		加熱成形機下部 (1F-2)	190	290	290	0.29
	敷地境界	東側	220	210	210	0.072
		西側	250	140	140	0.57
		南側	52	35	35	0.047
		北西側	32	16	16	0.065
C施設	作業環境	搬入口	370	46	46	0.22
		破碎機近傍	1900	460	460	0.26
		加熱成形機北側	940	340	340	1.2
	敷地境界	加熱成形機東側	1300	300	300	0.29
		北側	180	6.6	6.6	0.021
		東側 (屋上)	94	1.3	1.3	0.011

建屋外敷地境界でHVAS法により採取された大気中のPFRs濃度は、B施設が最も高く（16～210 ng/m<sup>3</sup>）、次いでA施設（2.0～110 ng/m<sup>3</sup>）>C施設（1.3～6.6 ng/m<sup>3</sup>）の順であった。A施設の南東側と南西側およびB施設の東側と西側の敷地境界で採取された大気中のPFRs濃度は、廃棄物の処理ラインに隣接していたこともあり、他の敷地境界よりも高い値を示した。粒子態とガス態の形態別で調査した結果、敷地境界の大気中のPFRsは、概ね粒子態として存在していた。また、大気降下物中のPFRs濃度は、B施設が最も



高く (47000 ng/m<sup>2</sup>/day)、次いでA施設 (6000 ng/m<sup>2</sup>/day) > C施設 (3600 ng/m<sup>2</sup>/day) の順であった。大気中の存在形態と大気降下物からの検出状況を踏まえると、PFRsは、粉塵等の粒子状物質として環境中に排出されていたと推察された。敷地境界から検出されたPFRsの物質組成は、TCIPP (図1. 2) の割合が高く、総PFRs濃度の22~71%を占めた。米国の五大湖沿岸、ドイツのライン川およびマイン川流域、中国の都市部で採取された一般大気中のTCIPP濃度の報告値 (0.0277~11.06 ng/m<sup>3</sup>)<sup>19-21)</sup>と比較したところ、本研究のTCIPP濃度は同程度またはそれ以上であった。

建屋内の作業環境のPFRs濃度は、B施設が最も高く (290~9900 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (780~4600 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (46~460 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。B施設では、建屋2階の加熱成形機の近傍が最も高く、次いで建屋3階の加熱成形機上部 > 建屋1階の加熱成形機下部の順であった。A施設では、加熱成形機近傍が最も高く、次いで比重選別機近傍 > 破碎機近傍の順であった。C施設では、破碎機の近傍が最も高く、次いで加熱成形機の周辺 > 搬入口の順であった。作業環境から検出されたPFRsの物質組成を比較したところ、TCIPPの割合が最も高く (A施設: 総PFRs濃度の35~50%、B施設: 総PFRs濃度の67~88%、C施設: 総PFRs濃度の48~68%)、その物質組成は、敷地境界から検出されたPFRsの物質組成と類似していた。

#### 4-2-2) SCCPsおよびMCCPsの調査結果

SCCPsとMCCPsについても、HVAS法により採取された大気試料とダストジャー法により採取された大気降下物試料を化学分析に供した結果、全試料から検出され、廃棄物由来のSCCPsとMCCPsの大気経由の環境排出が確認された (表1. 4)。建屋外敷地境界で採取された大気中のSCCPsの濃度は、B施設で最も高く (1.1~14 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (0.36~1.2 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (0.17~0.36 ng/m<sup>3</sup>) の順であり、MCCPsの濃度は、B施設で最も高く (2.9~56 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (1.4~30 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (1.1~1.5 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。PFRsと同様に、A施設の南東側と南西側およびB施設の東側と西側の敷地境界で採取された大気中のSCCPsとMCCPsの濃度は、廃棄物の処理ラインに隣接していたこともあり、他の敷地境界よりも高い値を示した。粒子態とガス態の存在割合を調査した結果、MCCPsは概ね粒子態として存在していたものの、SCCPsは施設間で違いが見られ、A施設では粒子態が37~61%でガス態が39~63%、B施設では粒子態が18~72%でガス態が28~82%、C施設では粒子態が90%以上を占めた。大気降下物中のSCCPsとMCCPsの濃度は、B施設で230と3000 ng/m<sup>2</sup>/day > A施設で70と1800 ng/m<sup>2</sup>/day > C施設で36と620 ng/m<sup>2</sup>/dayの順であった。大気中の存在形態と大気降下物からの検出状況を踏まえると、MCCPsは、粉塵等の粒子状物質として環境中に排出されていたが、その一方でSCCPsは、粉塵等の粒子状物質のみならず大気中のガス状成分としても環境中に排出されていたと推察された。本研究のSCCPs濃度は、国内37地点で採取された一般大気の報告値 (0.36~1.2 ng/m<sup>3</sup>)<sup>22-24)</sup>と同程度またはそれ以上であったが、英国ランカスター市および中国の北京市で採取された一般大気の報告値 (<0.19~200 ng/m<sup>3</sup>)<sup>25,26)</sup>と同程度であった。本研究のMCCPs濃度は、現時点で一般大気に関する報告値が乏しいものの、英国ランカスター市の報告値 (<0.81~14.5 ng/m<sup>3</sup>)<sup>25)</sup>と同程度またはそれ以上であった。

建屋内作業環境のSCCPs濃度は、B施設で最も高く (5.8~140 ng/m<sup>3</sup>)、次いでA施設 (11~33 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (3.7~62 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。B施設の作業環境では、建屋2階の加熱成形機の近傍が最も高く、次いで建屋3階の加熱成形機の上部 > 建屋1階の加熱成形機の下部の順であった。A施設では、加熱成形機近傍が最も高く、次いで破碎機近傍 > 比重選別機近傍の順であったが、C施設では、破碎機の近傍が最も高く、次いで加熱成形機の周辺 > 搬入口の順であった。粒子態とガス態の存在割合を調査した結果、A施設とC施設の破碎機近傍では、ガス態が13~14%と9.4%、粒子態が86~87%と91%であったものの、B施設の加熱成形機の近傍と上部では、ガス態が65%と67%、粒子態が35%と33%であった。SCCPsは、廃棄物の破碎工程では粉塵等の粒子状物質として作業環境中に排出され、さらに、RPF製造の加熱成形に伴いガス状成分としても作業環境中に排出されていたと推察された。MCCPs濃度については、A施設で最も高く (110~760 ng/m<sup>3</sup>)、次いでB施設 (19~250 ng/m<sup>3</sup>) > C施設 (12~240 ng/m<sup>3</sup>) の順であった。A施設の作業環境では、破碎機近傍が最も高く、次いで加熱成形機近傍 > 比重選別機近傍の順であった。B施設では、建屋2階の加熱成形機の近傍が最も高く、次いで建屋3階の加熱成形機の上部 > 建屋1階の加熱成形機の下部の順であった。C施設では、破碎機の近傍が最も高く、次いで加熱成形機の周辺 > 搬入口の順であっ

た。粒子態とガス態の存在割合を調査した結果、MCCPsは、建屋内作業環境の全試料で粒子態が86～100%を占めていたことから、主に粉塵等の粒子状物質として作業環境中に排出されていたと推察された。

表 1. 4. 廃棄物処理・資源化施設モニタリングにおけるSCCPs、MCCPs、粉塵の濃度

施設	採取地点	粉塵濃度 μg/m <sup>3</sup>	SCCPs			MCCPs			
			総濃度 ng/m <sup>3</sup>	粒子態濃度 ng/m <sup>3</sup>	ガス態濃度 ng/m <sup>3</sup>	総濃度 ng/m <sup>3</sup>	粒子態濃度 ng/m <sup>3</sup>	ガス態濃度 ng/m <sup>3</sup>	
A施設	作業環境	破碎機近傍-1	1700	29	26	3.7	760	760	1.9
		破碎機近傍-2	1600	28	24	3.9	730	730	2.2
		加熱成形機近傍	6200	33	28	5.1	330	330	2.8
		比重選別機近傍	790	11	8.3	2.4	110	110	0.96
	敷地境界	南東側	94	1.2	0.7	0.46	30	29	0.38
		南西側	44	0.59	0.36	0.23	15	15	0.10
		北東側	26	0.41	0.15	0.25	1.4	1.3	0.096
北西側		20	0.36	0.14	0.23	1.4	1.3	0.11	
B施設	作業環境	加熱成形機近傍 (2F)	960	140	49	91	250	220	30
		加熱成形機上部 (3F)	1200	46	15	31	110	98	13
		加熱成形機下部 (1F-1)	7000	7.2	5.1	1.9	67	66	0.62
		加熱成形機下部 (1F-2)	190	5.8	2.9	2.9	19	17	1.8
	敷地境界	東側	220	4.2	1.9	2.3	21	20	0.83
		西側	250	14	10	3.8	56	54	2.3
		南側	52	1.1	0.25	0.88	6.4	6.1	0.44
北西側		32	1.7	0.31	1.4	2.9	2.5	0.28	
C施設	作業環境	搬入口	370	3.7	3.0	0.73	12	12	0.035
		破碎機近傍	1900	62	56	5.8	240	240	2.3
		加熱成形機北側	940	40	28	12	110	110	1.3
		加熱成形機東側	1300	22	15	7.1	61	61	0.49
	敷地境界	北側	180	0.36	0.33	0.025	1.5	1.5	<0.004
		東側 (屋上)	94	0.17	0.17	<0.004	1.1	1.0	0.089

4-2-3) PAS法の適用結果

廃棄物処理・資源化施設3施設においてHVAS法とPAS法の両法により実測値が得られた試料を対象に、PAS法の適用を検討した。Waniaらが提案する手法<sup>1)</sup>に従って算出した各施設の作業環境と敷地環境のパスンプサンプリング係数 (PSR) を表 1. 5に示す。各試料採取地点のPSRを算出したところ、各施設の作業環境と敷地環境で大きな差が見られた。この試料採取地点間の相違は、施設間および建屋の内外で見られており、施設で取り扱う廃棄物の種類とその処理工程の種類、採取場所の環境条件などを反映していたと示唆された。今後、詳細な検討を行う必要があるものの、全体的傾向としては、敷地境界のPSRは、作業環境よりも高く、SCCPs>PFRs>MCCPsの順であった。本研究では、便宜的に表 1. 5のPSRを採用し、PAS法の吸着量から大気中濃度を推算した。

HVAS法の実測濃度とPAS法の推算濃度との関係を図 1. 4に示す。PFRs (n=22)、SCCPs (n=16)、MCCPs (n=22)の相関係数はそれぞれ、r=0.989 (P<0.001)、r=0.906 (P<0.001)、r=0.977 (P<0.001)と算出され、いずれの物質群もHVAS法の実測濃度とPAS法の推算濃度との間に強い正の相関関係が認められた。以上の結果から、PAS法により廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの大気経由の環境排出に関する実態把握が可能であると判断した。

表 1. 5. 各施設の作業環境と敷地環境のPSR

化合物	A施設		B施設		C施設	
	作業環境 (n=4) m <sup>3</sup> /sampler/day	敷地境界 (n=4) m <sup>3</sup> /sampler/day	作業環境 (n=4) m <sup>3</sup> /sampler/day	敷地境界 (n=4) m <sup>3</sup> /sampler/day	作業環境 (n=4) m <sup>3</sup> /sampler/day	敷地境界 (n=2) m <sup>3</sup> /sampler/day
PFRs	0.045±0.014	0.583±0.469	0.256±0.196	0.228±0.242	0.11±0.13	0.447±0.424
SCCPs	0.114±0.017	1.411±0.778	0.172±0.106	0.279±0.223	-	-
MCCPs	0.022±0.003	0.465±0.566	0.062±0.036	0.221±0.193	0.066±0.079	0.755±0.219

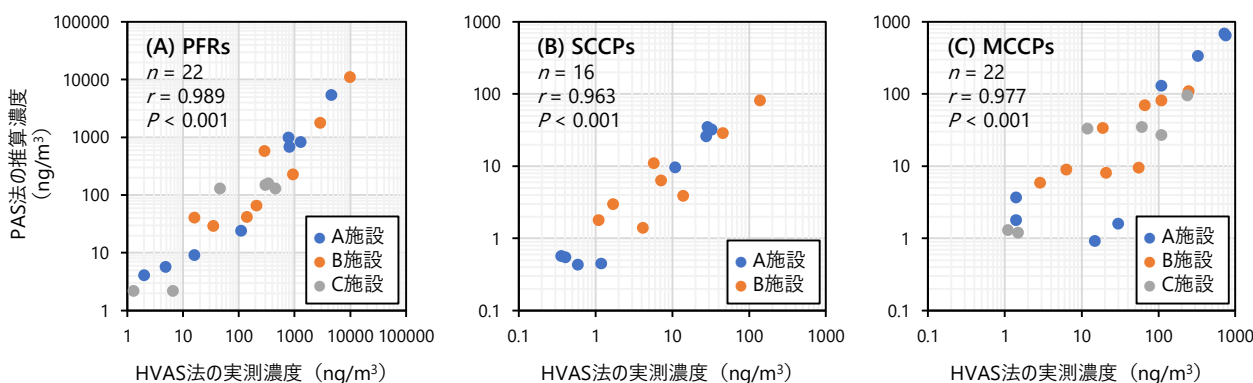


図 1. 4. HVAS法の実測濃度とPAS法の推算濃度との関係

#### 4-2-4) 施設調査結果に基づく環境量排出削減のための管理方策について

本調査により、廃棄物の破碎処理およびRPF製造のための加熱成形処理がPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出を引き起こす重要な発生源と推察された。廃棄物に含まれていたPFRs、SCCPs、MCCPsは、その破碎処理に伴い発生した粉塵等の粒子状物質やRPF製造のための加熱成形処理に伴い発生したガス成分とともに作業環境に排出され、さらに、周辺環境に排出されていたと考えられた。加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵対策として集塵機を設置していたC施設で調査したところ、他の2施設よりも加熱成形機周辺のPFRs、SCCPs、MCCPsの濃度が低かった。実際に、集塵機から場外で回収するためのダクト内の排出ガスを調査した結果、高濃度のPFRs (67000 ng/m<sup>3</sup>)、SCCPs (9600 ng/m<sup>3</sup>)、MCCPs (5900 ng/m<sup>3</sup>) が検出され、加熱成形処理に伴い発生した排出ガスや粉塵のみならずPFRs、SCCPs、MCCPsもまた効果的に回収されていたことが明らかとなった。C施設では、加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵対策としての集塵機を設置したことにより、作業環境および施設周辺環境へのPFRs、SCCPs、MCCPsの排出量が削減されていたと考えられた。以上のことから、廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出量削減のための具体的な管理方策として、加熱成形機の近傍に集塵機を設置し、加熱成形処理に伴い発生する排出ガスおよび粉塵を適切に回収することが考えられる。廃棄物処理・資源化施設内の各種処理のうち、廃棄物の破碎処理に伴い発生する粉塵もまた廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出を引き起こす重要な発生源である。破碎機そのものにはすでに集塵機が設置されており粉塵対策がなされているものの、より一層の粉塵対策が必要となった場合は、破碎処理後の選別や搬送ラインの近傍に集塵機を設置して粉塵を適切に回収することも考えられる。

本調査では、PAS法により廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの大気経由の環境排出に関する実態把握が可能であることが確認された。PAS法については、各施設の作業環境と敷地環境に固有のPSRを算出することが不可欠であるため、一部の地点においてHVAS法との並行採取を組み合わせ、測定毎にPSRを決定することにより、PAS法によるモニタリング調査を精度良く行うことが可能であると考えられた。これまでHVAS法については、採取場所の確保と採取試料の代表性に課題があった。具体的に前者は、施設作業員への配慮と電源の確保から設置台数が制限されることが挙げられ、後者は、採取日の処理状況に伴う環境排出量の変動を反映できないことが挙げられる。HVAS法の課題に対して、PAS法は、試料採取の際に電力を必要とせず、また小型であることから採取場所を確保する上で生じる支障が少ない。そのため、日々の廃棄物処理状況の変化を踏まえた長期間にわたる試料採取が可能である。採取場所の確保と採取試料の代表性に係るHVAS法の短所を補完することも考えられる。以上のことから、廃棄物由来のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出量削減のための具体的な管理方策として、PAS法による調査を定期的に行い、大気経由のPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出状況をモニターすることが考えられた。

#### 4-3) 環境分配特性等評価及び POPs 様物質の選定

SCCPs、MCCPs 及び PFRs の物性を収集し、環境分配特性や POPs 様を評価し、POPs 様を有する研究対象物質を選定した。ただし、SCCPs 及び MCCPs については、サブテーマ 2 において、研究成果である信頼性の高い物性値から POPs 様評価が行われており、本サブテーマで収集した物性データで評価検討した結果と概ね似ていることから、ここでは議論しない。簡潔に述べると、塩素割合が 40% 以上で、C 数 + Cl 数 ≤ 20 を満たす SCCPs 及び MCCPs は、PCBs と似て POPs 様が強いと考えられる。したがって、ここでは PFRs についてのみ議論する。PFRs の分配係数<sup>5,7)</sup>及び PCBs の分配係数<sup>27,28)</sup>を Gawor らの環境動態化学物質空間図<sup>8)</sup>にプロットした(図 1. 5 ab)。低分子量の PFRs は、PCBs とは異なり、水系へ分配される傾向となった。これらの物質は、工場においては排水へ移行し易いことから、排水に留意する必要がある。一方、一部の芳香族系 PFRs は PCBs と似たように、環境において有機物を有する土壌や底質に分配されやすい結果となった。図 1. 5 a の PCBs のプロット近くある PFR は TIPPP であり、実際に TIPPP はテーマ 2 において底質コアから検出されており、この点に関する本サブテーマ 1 とテーマ 2 の成果はお互いに妥当性を裏付けていると考えられる。また、この結果を工場内に置き換えると、底質等へ分配される物質はダストへ分配されると予想される。

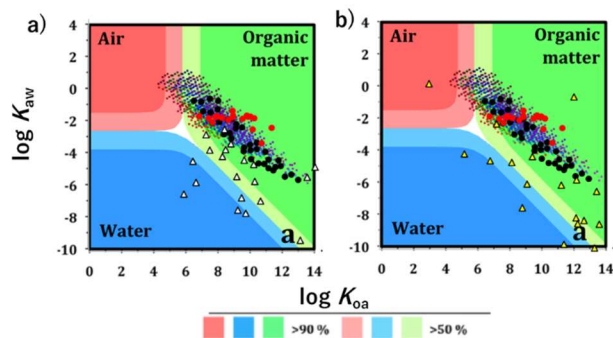


図 1. 5. 環境動態化学物質空間図<sup>8)</sup>を用いた PCBs、SCCPs 及び PFRs の環境分配特性 (%: 相中の存在割合) a) PFRs のデータは EPI-Suite<sup>5)</sup>、b) PFRs のデータは PP-LFER<sup>7)</sup>、赤丸: PCBs、黒丸: SCCPs、三角: PFRs

PFRs の POPs 様評価については、まず、OECD<sup>9)</sup> のツールを用いて  $P_{ov}$  と長距離移動性 (CTD Characteristic travel distance (km), 発生源濃度が 38% に減衰する距離及び TE (Transfer efficiency (%), 発生源の排出フラックスとある離れた領域の降下フラックスの比)) を評価した。結果を図 1. 6 ab に示す。Klasmeier らの POPs 様判定値<sup>29)</sup>の近傍にある物質を POPs 様物質として選定した。物性推算モデルによって評価に差が生じるが、二つの結果とも TIPPP (Tris(isopropylphenyl) phosphate)、PBDMP (1,3-Phenylene bis(dimethylphenyl phosphate))、BPA-BDPP (Bisphenol A bis(diphenyl phosphate))、TXP (Trixylenyl phosphate)、PBDPP (1,3-Phenylene bis(diphenyl phosphate))、BCMP-BCMEP (2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propanediol bis[di(2-chloro-1-methylethyl) phosphate]) (図 1. 7 参照) が POPs 様として考えられ、特に、最初の 4 物質がより POPs 様な物質と考えられる。また、PFRs についても AC-BAP<sub>10</sub> 化学物質空間図<sup>10)</sup>のプロットを行った。その 1 例を図 1. 8 a に示す。文献のスケールではプロットできない点が多々あったが、AC-BAP<sub>10</sub> を示す物質が確認された。しかし、それらのほとんどが OECD のツールによる POPs 様評価では POPs 様と判定されなかった。この相違は PFRs の半減期が短いことに起因すると予想される。文献<sup>10)</sup>から引用した AC-BAP<sub>10</sub> 化学物質空間図では個々の物質の半減期を加味できていないためである。今後はそれを考慮した評価を検討する必要がある。また、 $\log K_{ow}$  の値がかなり高い点については、推算された物性値の妥当性も評価する必要がある。一方で、文献では、 $\log K_{ow}$  が 3.5~8.5 の範囲で、かつ  $\log K_{oa}$  が 6 より大きい物質は長距離移動性 (LRTP) と生物蓄積性 (BAP) を示す可能性があるとする<sup>10)</sup>。つまり、それ以外は、LRTP と BAP が極めて低い

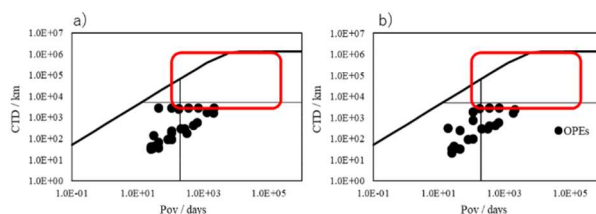


図 1. 6. OECD のスクリーニングツール<sup>9)</sup>による PFRs の残留性 ( $P_{ov}$ ) 及び長距離移動性 (CTD) の評価 a) EPI-Suite<sup>5)</sup>により  $K_{ow}$  と  $K_{ow}$  を推算、b) PP-LFER<sup>7)</sup>により  $K_{ow}$  と  $K_{ow}$  を推算

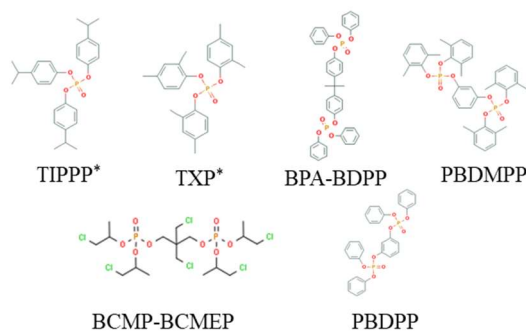


図 1. 7. POP 様として選定された PFRs (\*: 特に POP 様)



と考えられる。したがって、分配係数が図1. 8bの破線範囲内に入り、かつOECDのツールによりPOPs様と判断される物質はTXP、BCMP-BCMEP、PBDPP、若干のずれを許容すればTIPPPであった。なお、BPA-BDPPやPBDMPもPP-LFER<sup>7)</sup>を用いた推算値は、 $\log K_{ow}$ が破線範囲内にあり、これらも注意が必要である。以上まとめると、OECDツール及びAC-BAP<sub>10</sub>プロットより、POPs様の可能性が最も高いものはTXPとTIPPPで、残りのPBDMP、BPA-BDPP、PBDPP、BCMP-BCMEPもその可能性を有すると予想される。特に、TIPPPは、テーマ2において底質コアから検出され、経年のトレンドを追えることから、POPs様物質として注意が必要である。

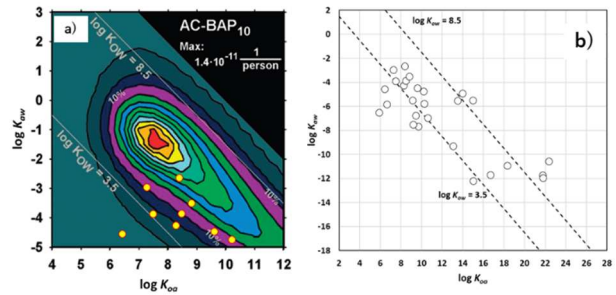


図1. 8. PFRsのAC-BAP<sub>10</sub>化学物質空間図<sup>10)</sup>へのプロット (a)と $\log K_{aw}$ と $\log K_{oa}$ の関係 (b) 各分配係数はEPI-Suite<sup>5)</sup>で推算

4-4) 廃製品からの放散速度の測定

廃カーシートからのSCCPsの放散速度の結果を図1. 9aに示す。含有量が多いほど、放散速度が高い傾向にあったが、明確な相関関係は見られなかった。そこで、廃製品中の添加剤を液体、すなわちSCCPsとMCCPsの混合物と仮定すると、各成分の放散のポテンシャルは平衡状態にある大気中の分圧になると考えられる。混合物を理想溶液(活量係数=1)と近似すると、SCCPsもしくはMCCPsのある同族体の分圧( $P_i$ )は次式ようになる。

$$P_i = x_i \times p_i^{\circ} \quad (2)$$

ここで、 $x_i$ は廃製品中の同族体の含有量(モル分率)であり、 $p_i^{\circ}$ はその同族体の飽和蒸気圧である。 $p_i^{\circ}$ については、サブテーマ2の実測値を用いて、図1. 9bに、含有量と蒸気圧の積( $x_i \times p_i^{\circ}$ )を横軸として放散速度をプロットした。対数値のプロットではあるが、相関関係を確認することができた。この関係を用いることで、各同族体について任意の濃度に対する放散量がだまかに推計可能となる。同様に、廃ケーブル類についても同様な解析を行った。一つの廃ケーブルについてMCCPsを含めてプロットした結果を図1. 10aに示す。MCCPsとSCCPsが一つの直線で表すことができた。SCCPプロットについては、カーシートとケーブルの間の違いは大きく、材質による影響が大きいと推察される。MCCPsについては、別の廃ケーブルの測定結果もプロットしても同様に良好な相関関係が得られ、ケーブルの種類によらずプロットを一本の直線として代表することもできた(図1. 10b参照)。SCCPsについては材料ごとに相関式が必要であるものの、これらの相関式で、多くの同族体に対して任意の含有量で放散速度を推定できる点は、塩素化パラフィンの大気への放散量を見積もる実用的な方法として有用な関係式と考えられる。

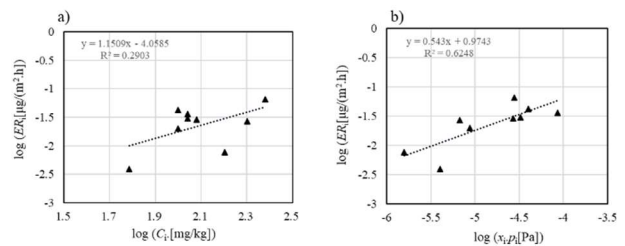


図1. 9. (a)SCCPsの放散速度( $ER_i$ )に対する廃製品含有量( $C_i$ )のプロットと(b) $ER_i$ に対するモル分率ベース製品含有量( $x_i$ )と飽和蒸気圧( $p_i^{\circ}$ )の積( $x_i \times p_i^{\circ}$ )のプロット。

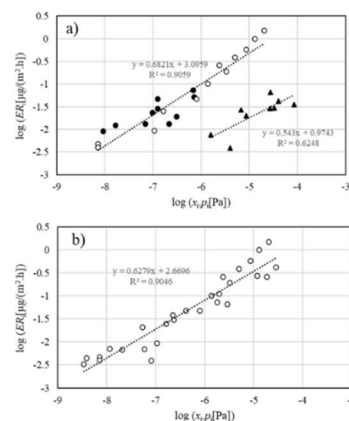


図1. 10. MCCPsとSCCPsの放散速度( $ER_i$ )とモル分率ベース製品含有量( $x_i$ )と飽和蒸気圧( $p_i^{\circ}$ )の積( $x_i \times p_i^{\circ}$ )との関係。(a)廃ケーブル1と廃カーシート (b)廃ケーブル1と2の結果。●: 廃ケーブルのSCCPs、▲: 廃カーシートのSCCPs、○: MCCPs

次に、廃軟質ポリウレタンフォーム8種類に対する放散速度の一例を図1. 11aに示す。この図では、各PFRs成分に対して廃製品中の含有量と放散速度をプロットした。TCIPPやDEG-BCIPP等の主要成分について、良好な相関関係が得られた。低含有量成分かつ放散速度が低い物質に関しては、プロットの数も少ないことから、信頼性には留意が必要である。MCCPsやSCCPsのように、全物質について一つの関係式で整理でき

ると実用上便利であることから放散速度と  $x_i \times p_i^\circ$  のプロットを行い、図1. 1 1 bに示す。図1. 1 1 aに比べると、相関関係が弱くなるが、オーダーの推定には利用できると考えられる。実際に、市販のポリウレタンフォームや廃ポリウレタン製防振材についても、放散速度を測定し、図1. 1 1 bにプロットした。これらのプロットも相関式の付近にあり、本相関式が放散速度の推定に有用であることが示唆された。ただし、PFRsの蒸気圧の信頼性に問題がある可能性があり、推定の向上には信頼性のある実測データが必要である。PFRsについても実測値を含めて本成果は従来の研究にはなく、工場内外の製品や廃製品からの放散量を推定する上で有用である。化審法等の曝露リスク評価への応用も期待される。

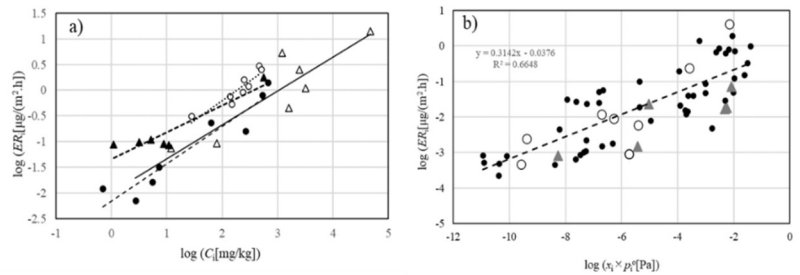


図1. 1 1. (a)PFRsの放散速度 ( $ER_i$ ) と廃製品中の濃度 ( $C_i$ ) の関係と (b)  $ER_i$  とモル分率ベースの製品含有量と蒸気圧の積 ( $x_i \times p_i^\circ$ ) の関係。 (a)の●: TCEP, ○: TCIPP, △: DEG-BCIPP, ▲: TPHP. (b)の●: 廃軟質ポリウレタンフォーム, ○: 市販の軟質ポリウレタンフォーム, ▲: 廃ポリウレタン防振材。

4-5) モデル構築及び排出削減対策技術と効果の提示

まず、RAIDAR-ICEモデル<sup>11)</sup>をA施設の破碎工場に適用した。4-3)の放散速度を用いて処理前に山積みされている廃製品からの大気への放散量を求め、モデルにおける大気へのエミッション量とした。しかし、計算した大気中濃度は、4-2-2)の実測値よりも何桁も低い値となり、エミッション量として破碎等プロセスから大気へ移行する量を与える必要があった。そこで、本計算では、プロセス由来の大気への移行量をエミッション量(4-2-2)の実測値から逆算)として与え、大気中濃度として実測値を概ね再現できることを確認した。

次に、A施設の破碎工場、RPF成形工場(前処理工程と成形工程)を、B施設のRPF成形工場を、C施設の破碎前の搬入・投入工程とRPF製造工程(選別-破碎-成形)を対象に計算を行った。計算では、大気中のガス態と粒子態濃度、ガス態と粒子態の分配割合、環境排出量が得られ、それらの計算結果の一例と、4-2-2)の実測値との比較を図1. 1 2に示す。SCCPsのガス態濃度については、揮発性の比較的高い低炭素鎖低塩素数のSCCPs ( $C_{10,12}Cl_{4-6}$ )の計算値は実測値よりも高い傾向であったものの、計算された大気中濃度は概ね良好に実測値を再現できた。MCCPsを含めて、炭素鎖が長く、塩素数が多い物質は、実測値と同様に粒子態として存在する計算結果となった。PFRsの計算結果については、揮発性の比較的高い、TCIPP、TPHP等は主にガス態として存在する結果となったが、実測ではほぼすべて粒子態となり、この点だけは大きな違いが生じた。Okemeらの論文<sup>30)</sup>は、HVAS中のガラスもしくは石英ろ紙へのPFRsの吸着を指摘しており、本測定でも石英ろ紙への吸着が生じた可能性がある。したがって、実測よりも

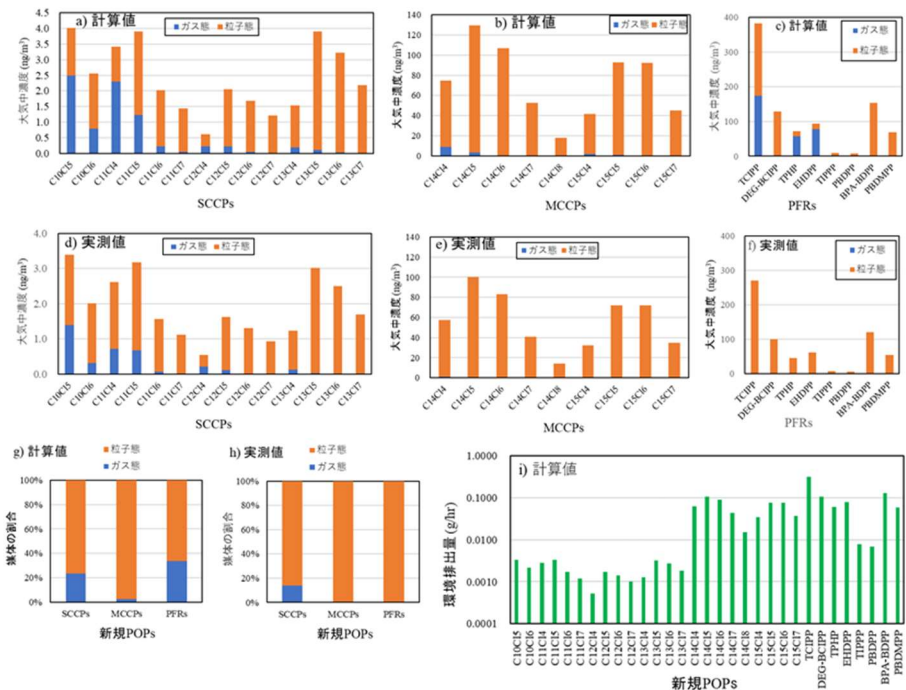


図1. 1 2. A施設の破碎工場に対する各種物質群の大気中濃度、媒体間の分配割合並びに環境排出量の計算結果(a, b, c, g, i)及び実測結果(d, e, f, h)との比較

計算された大気中濃度は概ね良好に実測値を再現できた。MCCPsを含めて、炭素鎖が長く、塩素数が多い物質は、実測値と同様に粒子態として存在する計算結果となった。PFRsの計算結果については、揮発性の比較的高い、TCIPP、TPHP等は主にガス態として存在する結果となったが、実測ではほぼすべて粒子態となり、この点だけは大きな違いが生じた。Okemeらの論文<sup>30)</sup>は、HVAS中のガラスもしくは石英ろ紙へのPFRsの吸着を指摘しており、本測定でも石英ろ紙への吸着が生じた可能性がある。したがって、実測よりも

むしろ計算値の方が妥当な値を示している可能性がある。今後、HVAS中のろ紙への吸着性については確認を行う予定である。一方、POPs様が懸念されるPFRsは主にガス態として存在する計算結果となった。排出量の観点から、対策を優先すべき物質は、SCCPsでは前述の低炭素鎖低塩素数のSCCPs、MCCPsは炭素鎖14と15で塩素数4~6のMCCPs、PFRsは検出されるPOPs様PFRsである。

環境排出量については、媒体ごとに、また、工程ごとに検討し、さらに、施設内にダストとして留まる残存量も計算し、計算値を図1. 1 3のように整理した。ここでは、施設内を複数個所で計算しているA施設とC施設について整理する。図1. 1 3はSCCPsのみを示しているが、MCCPsとPFRsについても概ね似た傾向で、MCCPsにおけるガス態の排出が極めて少ない点が唯一の違いである。A施設では破碎工場が、C施設ではRPF製造工程が環境排出の主な排出源であった。A施設のRPF成形工程からの排出量が極めて低く見えるが、単位面積あたりの排出量へ換算すると前処理工程が最も低くなり、成形工程も排出源の一つと考えられる。一方、残存するダスト量は工場内で発生するダストの約5割前後に達すると予想され、物質として換算するとかなり大きな割合となる。この値については、今後の調査にて検証する必要があるが、施設内ダストを除去しないと環境へ排出されることになり、これも環境への排出源として留意する必要がある。

これまでの結果を基に、A施設とC施設について環境排出量削減対策について議論する。図1. 1 2に示されるように、今回の対象物質については粒子態へ分配される物質が比較的多いことから、ダスト対策が重要である。一方で、低炭素鎖低塩素数のSCCPsやTCIPPなどの揮発性の比較的高いPFRsは、ガス態も十分存在することから単にダストを集塵するだけでは不十分であり、完璧な対策を行うには吸着剤等のガス態の除去技術が必要である。さらに、図1. 1 3に示されるように、施設内残存ダストも無対策であると環境へ排出される可能性があり、例えば、掃除機などで床等を掃除することも有用な対策である。両施設における対策による物質群で整理した各対策の効果の一例を示す(図1. 1 4)。ダスト対策は効果が高いが、90%以上の削減を目指すのであれば、MCCPs以外はガス態の対策も必要となる。特に、低炭素鎖低塩素数のSCCPsに加えて、PFRs、そのなかでもTCIPPに対してはガス態除去が主な排出削減対策となる。ただし、先述のようにPFRsの計算値は実測値と差があり、PFRsの解釈については今後再検討する予定である。一方、POPs様を示すPFRsはダスト対策が主な対策となる。廃棄物処理・資源化施設において、媒体ごとに排出削減対策とその効果を示す研究はなく、学術的には新しい取り組みを示すことができた。

C施設では、RPF成形機に排ガス処理設備を備えていることから、排ガスを捕集して分析することによって、排ガス処理設備がもたらす除去量を把握し、モデルを用いて削減効果を検証した。図1. 1 5に排ガス装置の有無の効果を示す。排ガス処理設備は、粒子態よりも、特に、揮発し易い成分に有効で、SCCPsについては一桁以上の削減効果が得られていた。したがって、他の施設でもC施設の排ガス処理設備を設置することが望まれる。加えて、C施設では、コンベアラインの一部にアクリル板で覆うような対策も取り入れてあった。これもダストを工場内へ排出することを抑制でき、有用な対策と考えられる。

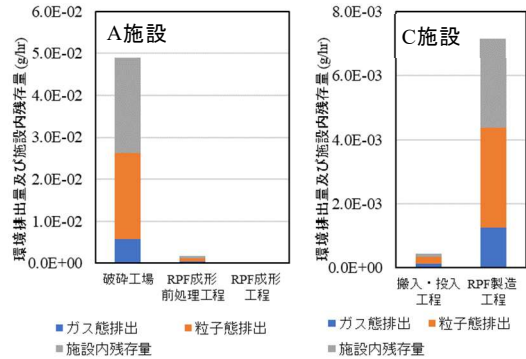


図1. 1 3. A施設及びC施設におけるSCCPsの環境排出量と施設内に残存するダスト量

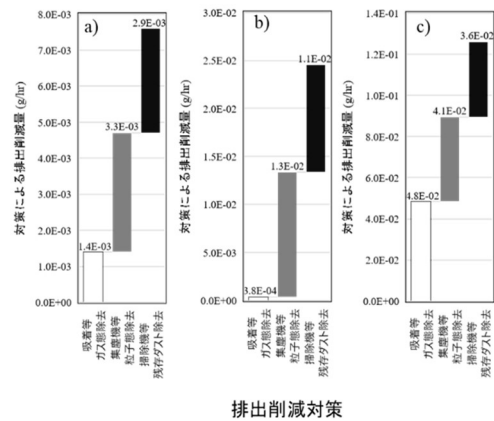


図1. 1 4. C施設における排出削減対策とその効果(排出削減量). a) SCCPs, b) MCCPs, c) PFRs

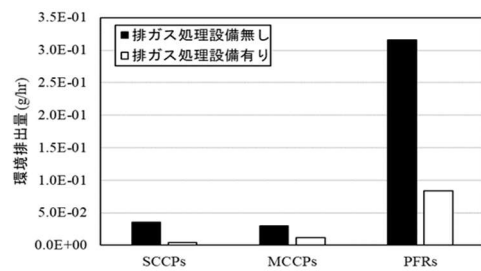


図1. 1 5. C施設において排ガス処理設備がSCCPs、MCCPs、PFRsの環境排出量へ与える影響



最後に、4-2-4)で議論されたPAS法とモデルを用いて、リサイクル施設に対する簡易実態把握法を提案する。前述のように、従来のHVASを用いたリサイクル施設の実態把握では、以下の欠点がある。①機材の搬入・設置には複数人必要、②電源確保などの制約、③長期変動の把握が困難。PAS法によってこれらを回避してガス態の濃度を把握できるが、粒子態の濃度を求めることができない。そこで、ローボリュームエアサンプラ等で簡易に粒子濃度を把握できれば、ガス/粒子分配係数 ( $K_p$ ) から粒子態濃度を求め、本モデルによって挙動と環境排出量が推定可能である。実際に実測値から  $K_p$  を求めて、粒子態濃度を再現できる物質群を選定し大気中濃度を計算した結果を図1. 16に示す。実測値を良好に再現しており、提案手法は労力をかけずに実態把握法として有用に利用できる可能性がある。なお、 $K_p$ はサブテーマ2で得られた分配係数や蒸気圧からも推定することが可能である。PAS法のPSR(パッシブサンプリングレート)と  $K_p$ の信頼性が重要であることから、今後、これらの信頼性と提案法の有用性を評価する予定である。

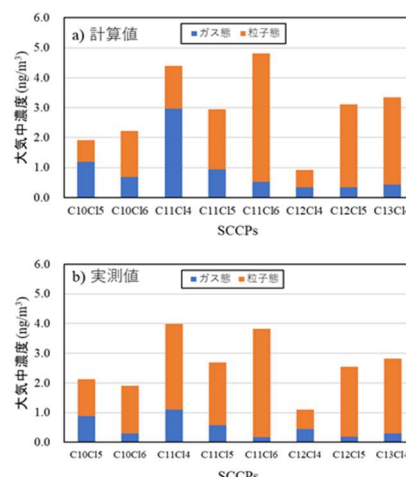


図1. 16. A施設の破砕工場に対するPAS法の結果とガス/粒子分配係数( $K_p$ )を用いた大気中SCCPs濃度の計算結果(a)とHVAS法による実測値

本サブテーマ1による廃棄物処理・資源化施設における新規POPの実態把握や環境排出削減対策に関する研究成果は、廃棄物・資源循環分野への政策貢献に加えて、化審法や化管法におけるリスク評価や環境排出量の推定にも利用でき、政策貢献における応用範囲も広い。これらの政策貢献の早期実現には、 $K_p$ の信頼性などの課題はあるが簡易実態把握法は有用であり、その早期確立も期待される。

### 5. 研究目標の達成状況

本研究は、まず、計画当初の目標であった廃棄物中のPFRsとSCCPsの分析法開発を達成しつつ、SCCPsの関連物質であるMCCPsを対象物質に加えて分析法の物質網羅性を向上させた。次に、使用済み自動車内装材、自動車シュレッダーダスト(ASR)、廃棄物固形燃料(RPF)等に含まれているPFRs、SCCPs、MCCPsの含有実態を調査し、市中の製品・廃棄物の適正管理のための重要な知見を得た。さらに、国内の廃棄物処理・資源化施設を対象に、アクティブサンプリング法による大気経由の排出実態調査を行い、廃棄物の破砕処理およびRPF製造のための加熱成形処理がPFRs、SCCPs、MCCPsの環境排出を引き起こす重要な発生源であることを明らかにして含有廃棄物の適正処理のための重要な知見を得た。廃棄物処理・資源化施設調査においては、パッシブエアサンプリング法の最適化を行い、新規POPモニタリングのためのサンプリング法開発を行った。以上より、すべての目標を達成した。なお、対象物質としてMCCPsを加えた実態把握やその重要性の指摘を踏まえると、目標を超える成果が得られた。

施設調査と同様にMCCPsを対象物質群として加えて、新規POPの環境分配特性やPOP様(残留性、長距離移動性、生物蓄積性)を評価し、POP様物質を選定した。生物蓄積性については当初の目標にはなかったが、研究体制の強化により達成できた。成果の一部は、テーマ2でも活用された。廃製品からの新規POPの放散速度を明らかにし、さらに、サブテーマ2の蒸気圧データを用いて放散速度を予測するための関係式を提示した。関係式は、工場内外における廃製品・製品からの新規POPの大気への排出量予測に利用できる。室内Fateモデルを先述の廃棄物処理・資源化施設へ適用し、サブテーマ2で得られた分配係数を用いて、施設内の挙動や施設からの環境排出量等を推計した。また、排出量削減対策と対策効果を定量的に示し、一部の対策については検証を行った。さらに、PAS法とモデルを用いた簡易実態把握法を提案した。以上、すべての目標を達成したことに加えて、MCCPsを研究対象としたこと、削減対策については学術的に新しい取り組みもあり、放散速度に関する関係式、削減対策の検証などを踏まえると、目標を大きく上回る成果が得られたと判断される。

### 6. 引用文献

1) F. Wania, L. Shen, Y.D. Lei, C. Teixeira and, D.C.G. Muir: Environmental Science &



- Technology 37, 1352-1359 (2003) Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere.
- 2 ) A. Bergman, A. Ryden, R.J. Law, J. de Boer, A. Covaci, M. Alaee, L. Birnbaum, M. Petreas, M. Rose, S. Sakai, N. Van den Eede and I. van der Veen: *Environmental International* 49, 57-82 (2012) A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals.
  - 3 ) I. van der Veen and J. de Boer: *Chemosphere* 88, 1119-1153 (2012) Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis.
  - 4 ) J.W. Kim, T. Isobe, K.H. Chang, A. Amano, R.H. Maneja, P.B. Zamora, F.P. Siringan and S. Tanabe: *Environmental Pollution* 159, 3653-3659 (2011) Levels and distribution of organophosphorus flame retardants and plasticizers in fishes from Manila Bay, the Philippines.
  - 5 ) US EPA: EPI Suite™-Estimation Program Interface <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface> (accessed 2019-May-1)
  - 6 ) S. Endo and K.-U. Goss: *Environmental Science & Technology* 48, 12477-12491 (2014) Applications of Polyparameter Linear Free Energy Relationships in Environmental Chemistry.
  - 7 ) Helmholtz Center for Environmental Research: Welcome to UFZ-LSER database [http://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd\\_data\[mvc\]=Public/start](http://www.ufz.de/index.php?en=31698&contentonly=1&m=0&lserd_data[mvc]=Public/start) (accessed 2019-May-1)
  - 8 ) A. Gawor and F. Wania: *Environ. Sci.: Processes Impacts* 5, 1671-1684 (2013) Using quantitative structural property relationships, chemical fate models, and the chemical partitioning space to investigate the potential for long range transport and bioaccumulation of complex halogenated chemical mixtures.
  - 9 ) G. Czub, F. Wania and M. McLachlan: *Environmental Science & Technology* 42, 3704-3709 (2008) EnvCombining Long-Range Transport and Bioaccumulation Considerations to Identify Potential Arctic Contaminants.
  - 10 ) F. Wegmann, L. Cavin, M. Macleod, M. Scheringer and K. Hungerbuehler: *Environ. Modell. Software*, 24, 228-237 (2009) The OECD software tool for screening chemicals for persistence and long-range transport potential.
  - 11 ) L. Li, J. N. Westgate, L. Hughes, X. Zhang, B. Givehchi, L. Toose, J. M. Armitage, F. Wania, P. Egeghy, and J. A. Arnot: *Environmental Science & Technology* 52, 14235-14244 (2018) A Model for Risk-Based Screening and Prioritization of Human Exposure to Chemicals from Near-Field Sources.
  - 12 ) H. Matsukami, T. Kose, M. Watanabe and, H. Takigami: *Science of the Total Environment* 493, 672-681 (2014) Pilot-scale incineration of wastes with high content of chlorinated and non-halogenated organophosphorus flame retardants used as alternatives for PBDEs.
  - 13 ) N. Kajiwara, H. Matsukami and, G. Suzuki: 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs), Abstracts (2017) Thermal Treatment Experiments of Solid Waste Containing Decabromodiphenyl Ether-treated Fabric using a Pilot-scale Incinerator.
  - 14 ) H. Takigami, M. Watanabe and, N. Kajiwara: *Chemosphere* 116, 24-33 (2014) Destruction behavior of hexabromocyclododecanes during incineration of solid waste containing expanded and extruded polystyrene insulation foams.

- 15 ) M. Osada, N. Tanigaki, S. Takahashi and, S. Sakai: Journal of Material Cycles and Waste Management 10, 93-101 (2008) Brominated flame retardants and heavy metals in automobile shredder residue (ASR) and their behavior in the melting process.
- 16 ) H. Matsukami and N. Kajiwara: Chemosphere 230, 164-172 (2019) Destruction behavior of short- and medium-chain chlorinated paraffins in solid waste at a pilot-scale incinerator.
- 17 ) United Nations Environment Programme (UNEP), (2018) Comments received from Parties and others on low POP content values (as per decision BC-13/4, paragraph 10), available online at <http://www.basel.int/Implementation/POPsWastes/TechnicalGuidelines/LowPOPcontent/tabid/6360/Default.aspx>
- 18 ) 環境省、平成23年度製品中の有害化学物質モニタリング調査業務報告書 (2012)
- 19 ) M. Wu, M. Venier, and A. Salamova: Environmental Science & Technology 54, 5400-5408 (2020) Spatioseasonal Variations and Partitioning Behavior of Organophosphate Esters in the Great Lakes Atmosphere.
- 20 ) L. Zhou, M. Hiltcher, D. Gruber, and W. Püttmann: Environmental Science and Pollution Research 24, 10992-11005 (2017) Organophosphate flame retardants (OPFRs) in indoor and outdoor air in the Rhine/Main area, Germany: comparison of concentrations and distribution profiles in different microenvironments.
- 21 ) D. Liu, T. Lin, K. Shen, J. Li, Z. Yu, G. Zhang: Environmental Science & Technology 50, 9846-9854 (2016) Occurrence and Concentrations of Halogenated Flame Retardants in the Atmospheric Fine Particles in Chinese Cities.
- 22 ) 環境省、平成28年度化学物質環境実態調査 調査結果報告書 (2017)
- 23 ) 環境省、平成29年度化学物質環境実態調査 調査結果報告書 (2018)
- 24 ) 環境省、平成30年度化学物質環境実態調査 調査結果報告書 (2019)
- 25 ) J.L. Barber, A.J. Sweetman, G.O. Thomas, E. Braekevelt, G.A. Stern, K.C. Jones: Environmental Science & Technology 39, 4407-4415(2005) Spatial and temporal variability in air concentrations of short-chain (C10-C13) and medium-chain (C14-C17) chlorinated n-alkanes measured in the U.K. atmosphere.
- 26 ) T. Wang, S. Han, B. Yuan, L. Zeng, Y. Li, Y. Wang, G. Jiang: Environmental Pollution 171, 38-45 (2012) Summer-winter concentrations and gas-particle partitioning of short chain chlorinated paraffins in the atmosphere of an urban setting.
- 27 ) N. Li, F. Wania, Y.D. Lei and G.L. Daly: J. Phys. Chem. Ref. Data 32, 1545-1590 (2003) A Comprehensive and Critical Compilation, Evaluation, and Selection of Physical-Chemical Property Data for Selected Polychlorinated Biphenyls.
- 28 ) D. Mackay, W.Y. Shiu and K.C. Ma: Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. Lewis, Boca Raton, FL, USA (1992)
- 29 ) J. Klasmeier, M. Matthies, M. MacLeod, K. Fenner, M. Scheringer, M. Stroebe, A. C. Le Gall, T. McKone, D. van de Meent, F. Wania: Environmental Science & Technology 40, 53-60(2006) Application of multimedia models for screening assessment of long-range transport potential and overall persistence.
- 30 ) J.O. Okeme, T.F.M. Rodgers, L.M. Jantunen, M.L. Diamond: Environmental Science & Technology 52(23), 13834-13844(2018) Examining the Gas-Particle Partitioning of Organophosphate Esters: How Reliable Are Air Measurements?

## II-2 新規POPsの物理化学特性の把握

国立研究開発法人国立環境研究所

環境リスク・健康研究センター  
〈研究協力者〉

曝露影響計測研究室

遠藤 智司

環境リスク・健康研究センター

曝露影響計測研究室

HAMMER, Jort (令和元～2年度)

### [要旨]

サブテーマ2ではリン系難燃剤及びSCCPsの物性値に関して、実測データの拡充、物性推算法の評価、混合物への拡張を目的に研究を行った。蒸気圧、水溶解度、オクタノール/水分配係数( $K_{ow}$ )の測定を行い、新規データを提供するとともに文献値や新規測定法による測定との比較により測定値の信頼性を評価した。SCCPsについてはガスクロマトグラフィ保持時間を測定することによりこれまで未知であった同族異性体別の物理化学特性の詳細を明らかにした。推算法には有用とされるCOSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suiteを用いた。測定値との比較から各物性に最も適切な推算法の選定とその精度を定量的に示し、更に検討が必要な物質群・物性値についても考察した。SCCPsの推算に関しては既存法が多数の同族異性体の推算に対応していなかったため、既存法を基に新たな推算法を確立し、数万以上に及ぶ同族異性体の物性推算を実現した。さらに複雑混合物として存在するSCCPs混合製品について、実測及び推算からその物性幅の実態を明らかにした。本サブテーマの成果はサブテーマ1のモデル入力値として提供し、処理・資源化施設からの新規POPsの環境排出量削減策の検討に活用された。測定及び推算データは本推進費課題の枠を超え、様々な排出推定・環境動態モデルや生物蓄積性評価、リスク評価への活用が期待される。

### 1. 研究開発目的

サブテーマ1で構築するような排出挙動の推定モデルは対象物質の物理化学データ(物性値)を入力する必要があるが、新規POPsの物性値に関してはデータが少ない。物性値は環境動態の推定やPOPs様挙動の評価にも用いられ、その知見の拡充が求められている。そこでサブテーマ2では対象とするリン系難燃剤及びSCCPsの物性値に関して、実測データの拡充、物性推算法の評価、知見の混合物への拡張を目的に研究を行った。測定対象とする物性値は排出推定モデル、環境動態モデル等で必要とされる蒸気圧、水溶解度、 $K_{ow}$ とした。文献値や新規測定法による測定値との比較により測定値の信頼性を評価した。推算法には有用とされるCOSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suiteを用い、実測値との比較を行った。またPOPsが混合物として存在する場合の物性について、実測及び推算の両面から検討した。

### 2. 研究目標

実測を通して、新規POPs(SCCPsやPFRs)の物理化学特性を明らかにするとともに、測定値と推算法(COSMOtherm, PPLFERs, EPI-Suite)による推算値とを比較して、適切な推算法の選定とその適用範囲及び精度等を定量的に示す。以上の成果を基に、処理・資源化施設からの新規POPsの環境排出量削減策の検討及び環境動態予測に必要な物理化学的基礎情報を提供する。

### 3. 研究開発内容

#### 3-1) 物性値の測定

##### 3-1-1) リン系難燃剤の物性値の測定

他テーマと協議の上、製造・輸入累計量が多く、比較的疎水性が高いと予想されるリン酸トリフェニル(triphenyl phosphate, TPHP)、リン酸トリクレジル(tricresyl phosphate, TCPまたはTMPP)、1,3-フェニレンビス(ジフェニルホスフェート)(1,3-phenylene bis(diphenyl phosphate)、PBDPP)を物性測定の対象物質とした。TPHP、TCPは単体系、PBDPPは縮合系のリン系難燃剤である。TCPは工業的には4種

の異性体混合物であるが、異性体別の物性を把握するため本研究ではメタ異性体 (tri-*m*-cresyl phosphate、TmCP) とパラ異性体 (tri-*p*-cresyl phosphate、TpCP) を用いた。飽和蒸気圧はガス飽和法、水溶解度は主にOECDガイドラインTG105のフラスコ振とう法に基づき測定した。 $K_{ow}$ はTG123による測定を計画していたが、既に同法による測定値が存在したため、新規測定法であるパッシブサンプリング法による測定のみを行った。パッシブサンプリング法は水溶解度の測定についても検討した。本研究の測定結果と比較し、精度検証を行うため、水溶解度については外注により別機関による測定値も得た。文献値を含む測定値の比較から、値の健全性・妥当性を検証した。以下に、各測定法の概要を記す。

#### 【飽和蒸気圧の測定】

ガス飽和法は既存の手順<sup>1,2)</sup> に修正を加えた下記の「方法A」と「方法B」の通り実施した。

(方法A) 対象物質1種類を担体ビーズ (UniportB、60/80メッシュ、GLサイエンス社) にコーティングし、ガス飽和カラムに充填した。ガス飽和カラムには1/8” ステンレス管 (60 cm) を用い、両端には不活性化石英ウールを詰めビーズの流出を防止した。ガス飽和カラムはガスクロマトグラフ (GC-4000、GLサイエンス社) のオープン内に固定し、ガス導入部には余熱カラム (1/8” ステンレス管、3 m) をつけ、ガス溶出部にはトラップカラム (1/8” ステンレス管、40 cm) と吸着捕集剤 (Sep-pak Plus PS-2、Waters社) を連結した。ガス飽和カラムは窒素ガスを100 mL/minで流しながら各物質の最高実験温度で1晩以上コンディショニングをした。測定は20–70°Cの範囲で実施した。40°C未満の温度設定には恒温水槽を用いた。窒素ガス流量はマスフローコントローラにより制御し、実験時間は対象物質の揮発性、実験温度に応じて90–1200分の範囲で設定した。トラップカラム及びSep-pakはアセトン、酢酸エチルまたはアセトニトリル10 mLで溶出させ、必要な場合は窒素吹きつけにより濃縮し、機器分析により対象物質を定量した。なおPBDPPを除いてSep-pakからは対象物質が検出されることがなく、トラップカラムでほぼ完全に捕集されることがわかったため、研究途中からSep-pakの分析は行わなかった。物質の抽出量、ガス流量、パーセント時間から飽和ガス中濃度を算出し、理想気体の状態方程式により蒸気圧に換算した。計算の詳細はKuramochiら<sup>1)</sup>を参照されたい。各条件で3回または4回の測定を行った。まずピレンを用いテスト測定を行い、文献値と整合的な値が得られたため同様な方法でリン系難燃剤の蒸気圧を測定した。

(方法B) 研究課題実施途中、上記の方法Aでは粘性液体であるPBDPPのカラム充填が難しいことが明らかとなったため、Widegrenら<sup>3)</sup>の方法を参考に方法を変更した。対象物質はまずアセトンに溶解し、3mm径ガラスビーズを充填した1/4” PTFE管 (1–2 m、GLサイエンス社) に注入することとした。PTFE管内のアセトンを窒素気流で揮発させることにより、ガス飽和カラムを作成した。方法Bでは流量は1 mL/minとした。それ以外の方法は方法Aと同様である。

#### 【水溶解度の測定】

固体物質 (TPHP、TpCP) の水溶解度はフラスコ振とう法により測定した。2つのバイアルにそれぞれ10 mgの対象物質を量りとり、超純水 (LC/MS用、和光純薬) を10または20 mLを入れた。バイアルは3–5日、室温、150 rpmで水平振とうした。その後25°Cの恒温水槽中で時々攪拌しながら1日置き、2日間、静置した。上澄み液は0.1  $\mu$ m PTFEフィルター (オムニポアメンブレンフィルター、JVWP01300、ミリポア) でろ過した。ろ過の際、初めの1 mL (TPHP) または7 mL (TpCP) を廃棄し、その後の500  $\mu$ L (TPHP) または800  $\mu$ L (TpCP) を3回続けて採取した。採取した水試料はヘキサンで液液抽出し、GC/MS分析に供試した。

液体物質 (TmCP、PBDPP) もバイアル内で水と接触させ、平衡後に水を採取し濃度を測定した。しかし、水のみを採取することが難しく、極端に高い濃度が検出されたため、シリコーンフィルムを使った新しい方法を開発した。シリコーンフィルム (75または100  $\mu$ m厚) を円形に切り出し、ヘキサンとメタノールにそれぞれ1晩浸漬し、不純物を除いた後、乾燥させた。ガラス時計皿の中心に純液体物質を2、3滴たらし、空気が入らないようにシリコーンフィルムをかぶせた。1時間以上室温で静置した後、超純水120–200  $\mu$ Lをフィルム上に滴下し、手で軽く動かし水滴がフィルム上を転がるようにした。この操作は10分 (TmCP) または15分 (PBDPP) 以上行った。水滴をパスツールピペットで回収し、機器分析に供試した。

#### 【パッシブサンプリングによる水溶解度及び $K_{ow}$ の測定】

標準的な物性測定法を補完する代替法として、パッシブサンプリング法を応用した水溶解度及び $K_{ow}$ の間接測定法を検討した。この方法では各物質のシリコーン中溶解度 ( $S_s$ ) とシリコーン/水分配係数 ( $K_{sw}$ )

から水溶解度 ( $S_w$ ) を算出し、シリコン/オクタノール分配係数 ( $K_{so}$ ) と  $K_{sw}$  から  $K_{ow}$  を算出した。つまり

$$S_w = S_s / K_{sw}$$

$$K_{ow} = K_{sw} / K_{so}$$

この方法の利点は、対象物質の飽和水溶液中やオクタノール飽和水溶液中の物質濃度を測定する必要がないことである。難水溶性物質の水溶解度は低く、極微量の純物質が混入しただけでもその水溶解度の測定値が過大となる。またオクタノール飽和水溶液でも同様に、微量のオクタノール相が採水試料に混入しても測定値が過大となり、 $K_{ow}$  が過小評価される。

#### 【機器分析】

TPHP、TpCP、TmCPは大容量注入 (LVI) ーガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS)、PBDPPは液体クロマトグラフ/UV検出器 (LC/UV) または液体クロマトグラフ/質量分析計 (LC/MS) により測定した。LVIシステムはCIS4及びMPS2 (ゲステル社)、GC/MSは7890A/5975C (アジレント社)、LC/UVはHPLC Prominence (島津製作所社)、LC/MSはInfinityLab LC/MSD (アジレント社) を用いた。

#### 3-1-2) SCCPsの物性値の測定

SCCPsの単一異性体標準試薬を購入し上記リン系難燃剤と同様な測定を行う計画であったが、試薬会社の納品停止などもあり十分な量入手すること不可能であった。そのため、入手可能であった低濃度の分析用標準試薬を用いGC保持時間の測定を行うことにより、CPの物性に関する知見を得ることとした。

25種類のCP同族異性体のGC保持時間を6種類のカラムにおいて測定し、CPの分子構造と分配特性との関係を調べた。25種類の同族異性体はC<sub>10</sub>からC<sub>14</sub>、C<sub>14</sub>からC<sub>18</sub>の同族異性体でDr Ehrenstorfer, Chiron AS, CILから購入した。カラムには極性の低いほうからSPB-Octyl、HP-5ms、InertCap-17ms、DB-17ms、DB-225ms、SolGel-WAXを用いた。カラムはすべて30m×0.25mm×0.25 μmの次元を採用した。検出はAgilent 6530 QTOF-MSまたは7000A triple Q-MSを用いた。オープン温度は60または70℃から開始し、0.1分後から10℃/分の速度でカラム最高温度まで昇温した。CPの保持時間はn-アルカンの保持時間との比較からリテンションインデックス (RI) に変換して解析した。方法の詳細はHammerら<sup>4)</sup>に記載した。

#### 3-2) 推算法の確立・評価

##### 3-2-1) リン系難燃剤の物性値の推算

COSMOtherm、polyparameter linear free energy relationship (PP-LFER)、EPI-Suiteを用いて物理化学パラメータの推定を行い、測定値と比較し、推定誤差の程度、方向を検証した。

COSMOtherm (COSMOlogic社) はCOSMO-RS理論に基づく市販の計算プログラムであり、量子化学計算によって得られた仮想コンダクターにおける表面電荷密度の情報を基に分子間相互作用エネルギーを計算し、統計力学計算により分配係数を算出する<sup>5)</sup>。量子化学計算にはCOSMOlogic社のCOSMOconfX及びTurbomoleを用いた。COSMOthermによる計算は蒸気圧、水溶解度、 $K_{ow}$ に加え、水/空気 ( $K_{aw}$ )、オクタノール/空気 ( $K_{oa}$ ) についても行った。

PP-LFERは以下の重回帰式により分配係数を推算する経験モデルである。

$$\text{Log } K = c + eE + sS + aA + bB + vV$$

ここで $K$ は分配係数である。右辺の大文字記号は溶質の性質を表し、 $E$ は過剰モル屈折率、 $S$ は双極子/分極度パラメータ、 $A$ は水素結合供与性、 $B$ は水素結合受容性、 $V$ はモル体積である。小文字記号はそれらに対応する溶媒パラメータである。溶質ディスクリプタ、溶媒パラメータについてはUFZ LSER database (<https://www.ufz.de/index.php?en=31698>) を参照した。なおPP-LFERは分配係数の推算法であり蒸気圧、水溶解度は計算できない。

EPI-Suiteは米国環境保護庁が提供する物性推算プログラムパッケージである<sup>6)</sup>。物質の分子構造を入力することにより、蒸気圧、水溶解度、 $K_{ow}$ 、 $K_{oa}$ 、 $K_{aw}$ 等、様々な物性値の推算ができる。EPI-Suiteの推算は実験データでトレーニングされたフラグメント寄与モデルにより行われる。

##### 3-2-2) SCCPsの物性値の推算

リン系難燃剤と同様、SCCPsについてもCOSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suiteを用いた推算を行った。リン系難燃剤と異なり、CPは数万以上の同族異性体が存在する非常に多種多様な分子構造をもった物質群である。従って物性もその多様性を反映した、幅をもったものと捉える必要がある。推算の試行段階において、COSMOthermは同位体（炭素数、塩素数が同じだが置換パターンの異なる分子群）において異なる物性値を算出し、CPの構造の多様性を反映した物性幅が捉えられる可能性が示唆された。一方、PP-LFER及びEPI-Suiteは同位体間で推算値が大きく変わらず、CPの分子構造と物性の関係を捉えられていないことが示された。既報<sup>7)</sup>においてもCPの物性推算におけるCOSMOthermの有用性が示唆されていることから、CPについてはCOSMOthermによる推算に絞って検討をした。

試行段階において、COSMOthermによりCP同族異性体の物性を推算する上では計算時間が問題となることがわかった。COSMOthermによる推算に必要な量子化学計算は、1つのCP同族異性体の物性を算出するために数時間～数日程度を要する（コンピュータの性能による）。本研究ではこの時間の問題を解決するため、フラグメント寄与モデル(FCM)をCOSMOthermの推算値で訓練（キャリブレーション）し、訓練されたFCMを用いて数万以上の同族異性体の物性値を推算する方法を検討した（Endoら<sup>8)</sup>に詳述）。

図2. 1に本研究で検討したCP同族異性体の物性推算スキームをまとめた。COSMOthermにより炭素鎖C<sub>10-20</sub>の1490種類のCP同族異性体について物性値を推算し、そのうち1070のデータを用いてFCMの訓練を行った。残りの420のデータにより、訓練されたFCMの推算精度を検証した。対象はC<sub>10-20</sub>の同族異性体とし、SCCPs、MCCPs、LCCPをカバーした。物性は $K_{ow}$ 、 $K_{aw}$ 、 $K_{oa}$ 、蒸気圧（VP）、水溶解度（ $S_w$ ）、さらに温度依存性に関わるエンタルピーと内部エネルギー（それぞれ $\Delta H_{ow}$ 、 $\Delta U_{aw}$ 、 $\Delta U_{oa}$ 、 $\Delta H_{vap}$ 、 $\Delta H_{diss}$ ）を対象とした。

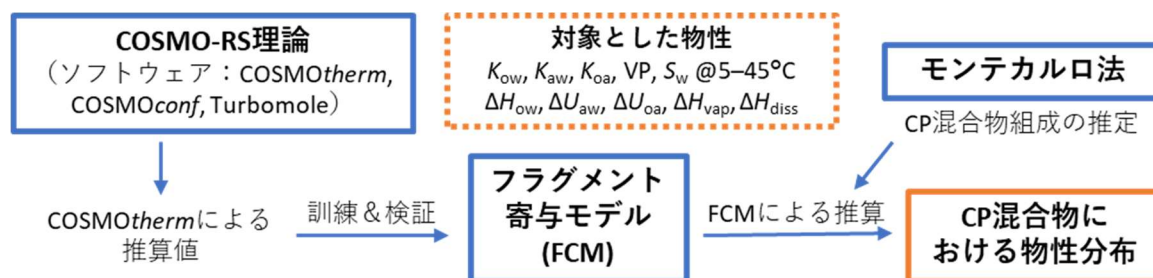


図2. 1 COSMOtherm及びFCMを用いたCP同族異性体及び混合物の物性推算スキーム

### 3-3) 混合物中の物性

#### 3-3-1) 混合物中成分の蒸気圧の測定

市販のCP混合製品を用いて、3-1-1に記載の「方法B」に従って蒸気圧（分圧）の測定を行った。CP混合製品にはSYCT-wax (Shandong Yousuo Chemical Technology Co., Ltd.)、Chlorowax 500C、Paroil 179-HV (AccuStandard) の3種類を用いた。蒸気圧の測定は20、30、40、50°Cで行った。トラップカラムに捕捉されたCPはアセトンで抽出し、溶媒をメタノールに置換後、LC-ESI-MSMSにより同定定量を行った。同族異性体グループ（組成式が同じ物質群）別に定量を行うことにより、それぞれの分圧 $P$ を算出した。得られた分圧 $P$ はラウール則（ $P^* = P/x$ ）を用いて飽和蒸気圧 $P^*$ に換算した。 $x$ は混合物中のモル分率であり、LC-ESI-MSMSにより測定した値を用いた。活量係数は1（理想溶液）を仮定した。この仮定は4-3-2で検証する。換算の詳細はHammerら<sup>9)</sup>に記載した。

#### 3-3-2) 混合物中成分の物性推算

COSMOtherm等の物性推算法を用いて複雑混合物中成分の物性推算を行うには、混合物成分の分子構造を推定する必要がある。本研究ではJensenら<sup>10)</sup>のモンテカルロ法に改善を加え、CP混合物中同族異性体の分子構造を推定した。

Jensenら<sup>10)</sup>の方法ではフリーラジカル反応による連続的な塩素置換の過程をモンテカルロ法によりシミュレーションする。例えばまず10000個のn-アルカン分子から計算を開始する。ランダムに分子を選択し、さらにその分子中の炭素原子を1つ選択する。その炭素原子が塩素置換されるかどうかを、事前に

決めた確率に基づき評価する。この確率は実験値に基づいており、周囲に塩素が多い炭素原子はさらなる塩素置換が起こりにくく確率が設定されている。この塩素置換の過程を繰り返すことにより、10000個のn-アルカン分子が徐々に塩素化していく。総塩素量が規定値（50%など）に達したところで、計算を終了する。最終的に、10000個の様々な置換パターンの同族異性体が得られる。本研究ではJensenらの方法に変更を加え、ジアステレオマーの発生もシミュレーション可能にした。このシミュレーションはR言語により行った。ソースコードは既に公開しており、誰でも計算が再現できるようになっている<sup>11)</sup>。最後にモンテカルロ法により発生させた同族異性体それぞれについてFCMにより物性値を算出し、中央値等の統計値を計算し、実験値との比較を行った。

#### 4. 結果及び考察

##### 4-1) 物性値の測定

##### 4-1-1) リン系難燃剤の物性値の測定

TPHPについて20-70°Cの温度範囲で蒸気圧測定を行ったところ、蒸気圧の対数值 ( $\log P^*$ ) と温度の逆数 ( $1/T$ ) に直線関係が見られ、Clausius-Clapeyron式に従う結果となった(図2. 2)。またステンレス管を用いた方法AとPTFE管を用いた方法Bでは $\log P^*$ の差が最大で0.3と近い値が得られることが確認された。TmCPは25-45°C、TpCPは35-65°Cで測定を行い、これらの物質についても $\log P^*$ と $1/T$ の直線関係が得られた。文献値<sup>12-14)</sup>と比較すると、本研究の測定値は1桁かそれ以上低い値となった。固体物質であるTPHPとTpCPの文献値は過冷却液体の蒸気圧であり、固体物質の蒸気圧である本研究の測定値はそれより低くて然るべきである。一方、TmCPは液体の物質であり本研究の値と文献値が直接比較可能であるが、本研究の値は文献値と比べて一桁以上低かった。文献値はGC保持時間からの推定値<sup>12)</sup>や高温の測定値からの外挿値<sup>13, 14)</sup>であり、直接測定の結果ではない。図2. 2に示す結果は常温付近の蒸気圧を把握する上で実測が重要であることを示しているといえる。なお縮合系であるPBDPPの蒸気圧を方法Aにより測定したところ、ばらつきが非常に大きく、極端に高い値が測定されることもあった。充填方法を変更した方法Bを検討したが、それでもトラップカラム及びSep-pakからの溶出などに課題が残り、信頼できる測定結果を得ることができなかった。PBDPPの高い粘性、低い蒸気圧、高い吸着性が蒸気圧測定を困難にしているものと考えられる。

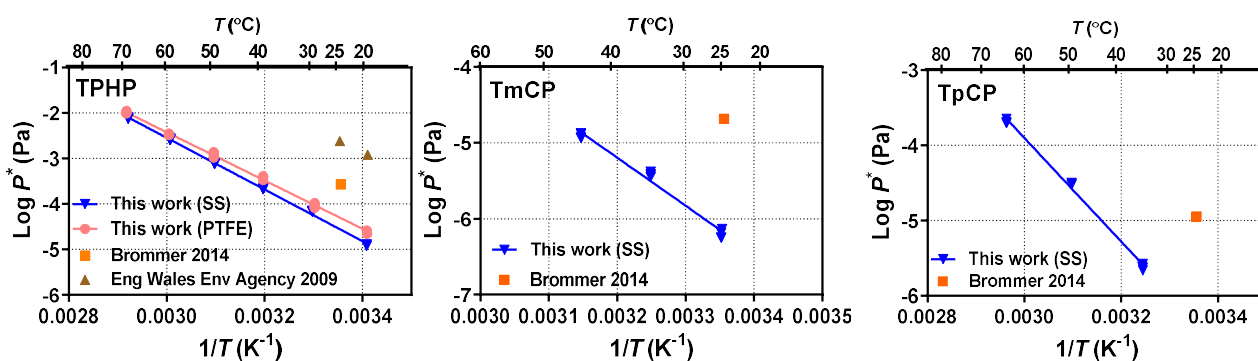


図2. 2 リン酸トリフェニル (TPHP)、リン酸トリ-m-クレジル (TmCP)、リン酸トリ-p-クレジル (TpCP) の飽和蒸気圧

SSはステンレス管使用、PTFEはPTFE管使用を示す。文献値：Brommer (2014)<sup>12)</sup>、Eng Wales Env Agency (2009)<sup>13, 14)</sup>

表2. 1に水溶解度の測定結果を示した。比較のため、他機関による測定結果及び文献値も合わせて記載した。本研究の直接測定（フラスコ法、シリコーンフィルム法）による水溶解度の測定結果は、文献値の0.3~3.1倍であった。水溶解度の測定結果は桁が変わるほどの誤差を伴うこともあることから、この結果は十分に高い一致であるといえる。新規測定法であるパッシブサンプリング法の測定結果は、直接測定による値の0.4~3.7倍であり、文献値とも概ね一致する結果となった。パッシブサンプリング



法は直接測定法とは異なる原理により測定するものであり、測定値の一致はデータの信頼性が高いことを示す。他機関による測定結果は、固体のTPHP、TpCPに関しては本研究の結果とよく一致しており、違いは1.2~1.3倍程度であった。一方、液体のTmCP、PBDPPは他機関による測定値が本研究の結果よりも低く、それぞれ1/8、1/12程度と大きな違いが見られた。パッシブサンプリング法による測定結果や文献値と比較しても、他機関によるTmCP、PBDPPの測定結果は低かった。TmCP、PBDPPはどちらも液体であることから、ジェネレータカラムの充填不良などの可能性が考えられる。液体かつ低溶解度の物質の水溶解度測定は困難さが示唆され、注意が必要である。

表2. 2に $K_{ow}$ の測定結果を示した。パッシブサンプリング法の測定値と文献値との差は最大でもlog値で0.4程度であり、高い一致が見られた。この結果から、パッシブサンプリング法は $K_{ow}$ 測定においても一般的な方法の代替法として有用であると考えられる。

表2. 1 水溶解度の測定結果と文献値 (mg/L, 25°C, iso. mixは異性体混合物の値)

	測定値 (本研究、フラスコ法、シリコーンフィルム法)	測定値 (本研究、パッシブサンプリング法)	測定値 (本研究、他機関、ジェネレータカラム法)	文献値 (倉持ら2008 <sup>15</sup> )、 ジェネレータカラム法、フラスコ法)	文献値 (England Wales Environmental Agency 2009 <sup>13,14</sup> )
TPHP	2.6 ± 0.1	0.99 ± 0.05	3.1 ± 0.1	2.97	1.9, 0.73, 2.1
TmCP	0.84 ± 0.07	0.52 ± 0.18	0.102 ± 0.008	0.277 (iso. mix)	0.34 (iso. mix)
TpCP	0.024 ± 0.001	0.089 ± 0.016	0.032 ± 0.003	NA	0.074 (24°C)
PBDPP	0.14 ± 0.07	0.084 ± 0.033	0.0119 ± 0.0004	0.150	NA

表2. 2 log  $K_{ow}$ の測定結果と文献値及び推算値 (25°C, iso. mixは異性体混合物の値)

	測定値 (本研究、パッシブサンプリング法)	文献値 (倉持ら2008 <sup>15</sup> )、スロースターラー法、フラスコ法)	文献値 (IPCS Environmental Health Criteria 110 & 111, WHO <sup>16,17</sup> )
TPhP	4.81 ± 0.01	4.54	4.63, 4.61, 4.76
TmCP	5.55 ± 0.10	5.38 (iso mix)	5.11, 5.12
TpCP	5.50 ± 0.14	5.38 (iso mix)	NA
PBDPP	5.62 ± 0.19	5.72	NA

#### 4-1-2) SCCPsの物性値の測定

すべての同族異性体において、カラムの極性が高くなるほどRI値が大きくなった(図2. 3)。一方、カラム極性によるRI値の増加の程度は同族異性体間で大きな違いがみられた。物質の極性が高いほど極性カラムにおける相互作用が相対的に強く、RI値が大きくなることから、このRI値増加の程度は物質の極性の高さを示しているといえる。概して同族異性体のC1数が多いほどRI値がより増加する傾向がみられ、C1数と極性の関係が示唆された。一方、同じC1数でもC1置換が分子全体に疎に存在する同族異性体(2, 5, 6, 9-tetrachlorodecane等)のほうが、分子の一部に密に存在する同族異性体(1, 1, 1, 3-tetrachlorodecane等)よりもカラム極性によるRI値増加の程度は大きく、極性が高いことがわかった。例外的に「-CHCl-」単位構造が連なる同族異性体(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-octachlorodecane等)は比較的極性が低く、隣り合うC1による立体障害等の影響が考えられた。PP-LFERモデルの溶質ディスクリプタをRI値を基に算出したところ、同族異性体間の極性の違いはS値(双極子/分極度パラメータ)とA値(水素結合供与性)の違いによることが示された。

対象とした同族異性体とGCカラム固定相の分子構造を入力値とし、ガス/カラムコーティング分配係数をCOSMOthermにより推算した。推算結果を基に、RI値を予測した。どのカラムにおいてもRI値の実験値と推算値には高い相関が見られた( $R^2$ : 0.975-0.995)。また傾きの補正を行うことにより、実験値と推算値がよく一致した(図2. 4)。この結果はCOSMO-RS理論によりCP同族異性体の分配特性が精度よ



く予測できることを示している。

以上より、CPの各同族異性体については $K_{ow}$ 等を直接測定することはできなかったが、GC保持時間の測定によりC1置換パターンの違いによる物性の違いを明らかにし、さらにCOSMOthermの精度検証をすることができた。

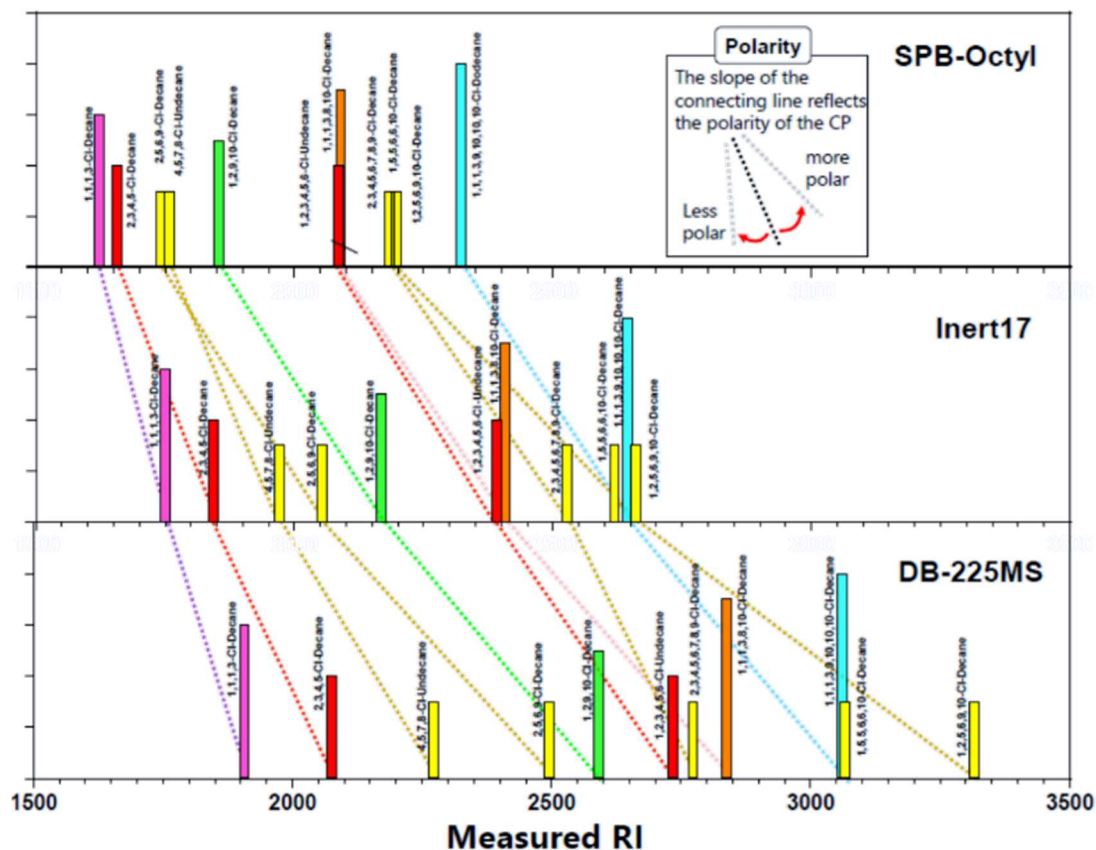


図 2. 3 CP同族異性体のリテンションインデックス (RI) の測定値 (物質ごとに異なる高さのバーを用いているのは見やすさのためであり、縦軸の値に意味はない)

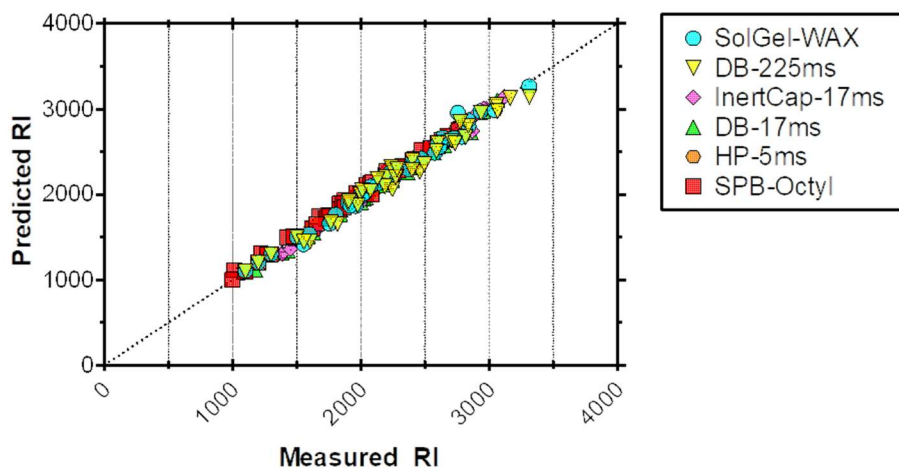


図 2. 4 CP同族異性体のリテンションインデックス (RI) のCOSMOthermによる推算値と測定値

4-2) 推算法の確立・評価

4-2-1) リン系難燃剤の物性値の推算

表 2. 3にCOSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suiteによるリン系難燃剤の物性推算結果を示した。表はサブ

テーマ1で対象としたすべてのリン系難燃剤を含んでいる。分子サイズの大きいTTBNPPはPP-LFERの溶質ディスクリプタが算出できず、同じく分子サイズの大きいBPA-BDPPはCOSMOthermで計算が収束しなかったが、それ以外の物質についてはすべて推算結果を得ることができた。

表2. 3に示した推算値と本研究及び文献中の実験値を比較した(図2. 5)。Log  $K_{ow}$ はどの推算法を用いても実験値と高い相関( $R^2$ : 0.88-0.90)が得られ、中でもPPLFER法が実験値と最もよく一致した(RMSE: 0.43)。COSMOtherm及びEPI-Suiteによるlog  $K_{ow}$ の推算では推算値>実験値となる傾向があった。特にCOSMOthermによるlog  $K_{ow}$ の推算では縮合系のPBDPPが明瞭な外れ値であり、推算値は実験値を4桁上回った。水溶解度においても推算値と実験値の相関は比較的高かった( $R^2$ : 0.64-0.73)が、水溶解度1mg/L以下の物質で推算値と実験値の乖離が比較的大きかった。これは低溶解度の物質の溶解度測定は容易ではなく、文献中の実験値の精度が高くないことが主な原因と考えられる。なお水溶解度の推算においてもCOSMOthermではPBDPPが外れ値となった。蒸気圧に関しては実験データの数が少なく、また存在する実験データに関しても推算値との乖離が非常に大きかった( $R^2$  < 0.19)。リン系難燃剤の蒸気圧は概して低く、測定が難しいことが主な原因と考えられる。本研究で測定したTPHPとTCPの蒸気圧はCOSMOthermによる推算値とよく一致したが、EPI-Suiteによる推算値とは6桁ほど離れる場合があった。

以上、リン系難燃剤の物性推算についてまとめると、 $K_{ow}$ についてはPP-LFER、水溶解度についてはCOSMOthermまたはEPI-Suiteの使用が推奨される。 $K_{ow}$ については平均で1/3~3倍程度、水溶解度については1/10~10倍程度の誤差が見込まれる。一方、蒸気圧は実験データの数、質とも十分ではなく、推算法はより精度の高い実験値により評価する必要である。COSMOthermはどの物性値についても計算が可能であり、活用の幅が広い推算方法であるが、縮合系のリン系難燃剤については数桁以上の誤差を生じる可能性があり、留意が必要であるといえる。

表2. 3 リン系難燃剤の物性推算結果(25°C) (NA: 欠損値)

	log VP (Pa)		log $S_w$ (mg/L)		log $K_{ow}$			log $K_{aw}$			log $K_{oa}$		
	COSMO	EPI Suite	COSMO	EPI Suite	COSMO	PP-LFER	EPI Suite	COSMO	PP-LFER	EPI Suite	COSMO	PP-LFER	EPI Suite
TCEP	-3.22	-1.28	3.46	3.75	1.59	1.39	1.63	-7.61	-7.71	-5.98	8.99	8.32	5.31
TCIPP	-2.83	-2.12	2.39	2.87	3.15	3.12	2.89	-6.09	-6.84	-5.61	9.16	8.14	8.20
TDCIPP	-4.67	-4.42	1.36	1.48	4.27	3.85	3.65	-6.79	-9.28	-6.97	10.92	11.30	10.62
TDBPP	-7.86	-4.93	0.61	0.00	5.20	4.81	4.19	-9.02	10.47	-9.88	14.04	13.62	7.34
TTBNPP	-10.10	-5.56	-2.67	-5.16	8.35	NA	9.83	-7.81	NA	-11.96	16.29	NA	21.79
BCMP-BDCEP	-10.79	-5.56	-0.39	1.52	5.69	3.98	3.31	-10.99	-14.01	-12.20	16.66	16.25	15.51
DEG-BDCIPP	-10.43	-5.56	2.01	2.69	2.44	2.92	2.83	-13.12	-16.01	-12.98	15.28	15.14	15.81
TPHP	-4.84	-4.20	0.22	0.67	5.61	4.13	4.70	-5.95	-8.62	-5.79	11.47	11.25	8.46
MPDPP	-5.20	-4.86	-0.20	0.16	6.05	4.46	5.25	-5.86	-8.74	-5.75	11.84	11.79	10.27
BMPPP	-5.52	-5.16	-0.60	-0.35	6.48	4.52	5.80	-5.77	-9.17	-5.70	12.18	12.54	11.50
TMPP	-6.04	0.21	-0.98	-0.85	6.88	5.15	6.34	-5.88	-8.93	-5.66	12.70	12.86	9.59
EHDPP	-5.04	-2.35	-1.14	-0.73	7.15	6.47	6.30	-4.74	-6.33	-4.99	11.89	11.63	8.38
TDMPP	-7.76	-5.56	-1.78	-2.38	7.74	6.48	7.98	-6.76	-9.58	-5.53	14.44	14.34	13.51
IPDPP	-5.93	-5.28	-1.04	-0.65	6.92	5.48	6.16	-5.71	-8.67	-5.50	12.59	12.30	10.81
BIPPPP	-6.18	-5.56	-2.66	-1.98	8.19	6.83	7.61	-4.64	-8.72	-5.21	12.88	13.34	12.82
DIPDPP	-6.43	-5.56	-2.78	-1.98	8.18	7.12	7.61	-4.92	-8.38	-5.21	13.14	13.30	12.82
TIPPP	-8.35	-5.56	-3.66	-3.31	9.54	8.16	9.07	-5.43	-8.49	-4.92	15.03	15.14	13.99
PBDPP	-12.90	-5.56	-3.49	-2.16	9.25	5.89	7.41	-10.04	-16.96	-10.92	19.19	19.66	18.33
BPA-BDPP	NA	-5.56	NA	-5.72	NA	8.91	10.02	NA	-17.86	-11.72	NA	24.06	21.74
PBDMPP	-13.62	-5.56	-5.95	-6.16	11.80	9.01	11.79	-8.23	-18.03	-10.58	20.21	23.81	22.37
TIBP	-0.95	0.23	1.98	2.68	4.48	4.92	3.60	-3.89	-2.71	-3.88	8.33	7.01	7.49
TNBP	-1.71	-0.33	1.67	2.00	4.79	3.52	3.82	-4.34	-5.00	-3.88	9.10	7.85	8.24
TBOEP	-5.88	-3.79	0.75	2.78	5.62	3.41	3.00	-7.43	-10.53	-9.31	12.98	12.25	13.06
TEHP	-4.95	-4.09	-4.22	-3.55	10.39	11.37	9.49	-1.48	-1.24	-2.41	12.10	12.26	14.98

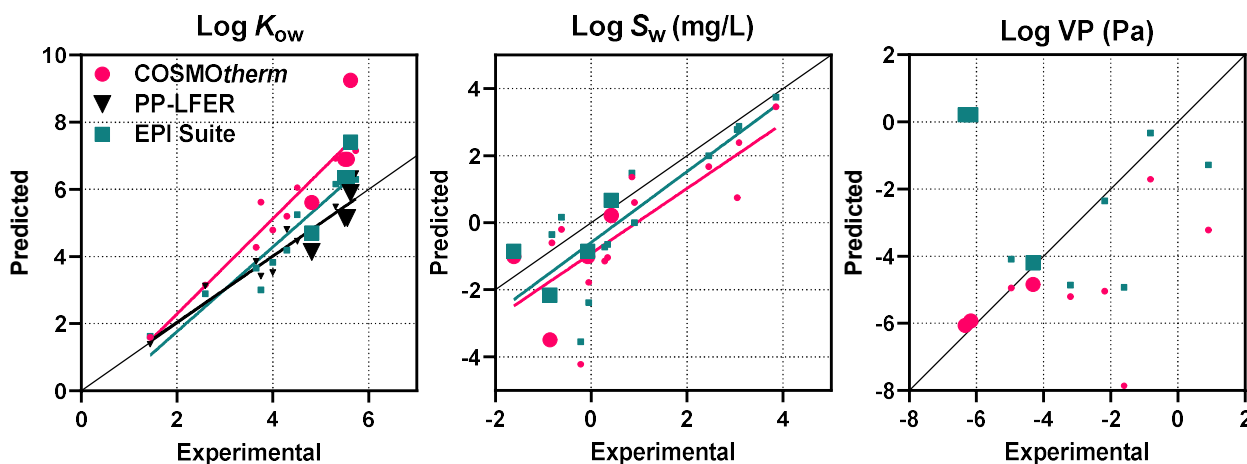


図2.5 リン系難燃剤の物性の実験値と推算値の比較  
 大きなシンボルは本研究の実験値を示す

4-2-2) SCCPsの物性値の推算

図2.6にFCMの訓練と検証の結果を示した。二乗平均平方根誤差 (RMSE) は分配係数、蒸気圧、水溶解度の対数値で0.05-0.15 (訓練) 及び0.09-0.28 (検証) であった。従って、訓練されたFCMにより、CP同族異性体 (C<sub>10-20</sub>) のCOSMOtherm推算値を0.1-0.3の誤差で算出することができる。温度依存性に関わる $\Delta H$ 及び $\Delta U$ のRMSEは0.5-1.3 kJ/mol (訓練) 及び0.9-2.1 kJ/mol (検証) であった。RMSEの値は液体/液体分配に関わる物性値 ( $K_{ow}$ ,  $S_w$ ,  $\Delta H_{ow}$ ,  $\Delta H_{diss}$ ) において液体/ガス分配に関わる物性値 ( $K_{ow}$ ,  $K_{oa}$ , VP,  $\Delta U_{aw}$ ,  $\Delta U_{oa}$ ,  $\Delta H_{vap}$ ) よりも低く、より精度の高いFCMが得られた。これはCOSMOtherm自体の推算の精度、確度が液体/液体分配においてより優れているためと考えられる。なお本研究で訓練したFCMはR言語のコードとともに既に公開している<sup>11)</sup>、無料のRソフトウェアをダウンロードすれば任意のCP同族異性体について本研究で対象とした全物性の推算値を計算することができる。COSMOtherm自体による推算は同族異性体1種類あたり数時間から数日必要であるが、FCMによる推算は1秒程度で可能であり、FCMは多数の同族異性体の推算を行うのに適した方法である。

図2.7にFCMによる推算値と文献中の実験値を比較した。推算値と実験値はよく一致しており、概ねlog値で±1程度以内の誤差で予測ができていていることがわかる。文献中の実験値にも誤差があることに鑑みれば、十分に高い精度で一致しているといえる。

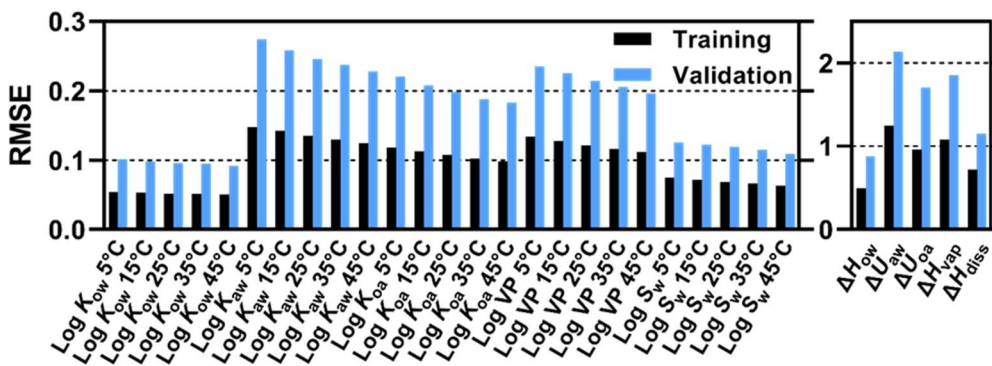


図2.6 フラグメント寄与モデル (FCM) の訓練及び検証の結果  
 RMSEは二乗平均平方根誤差

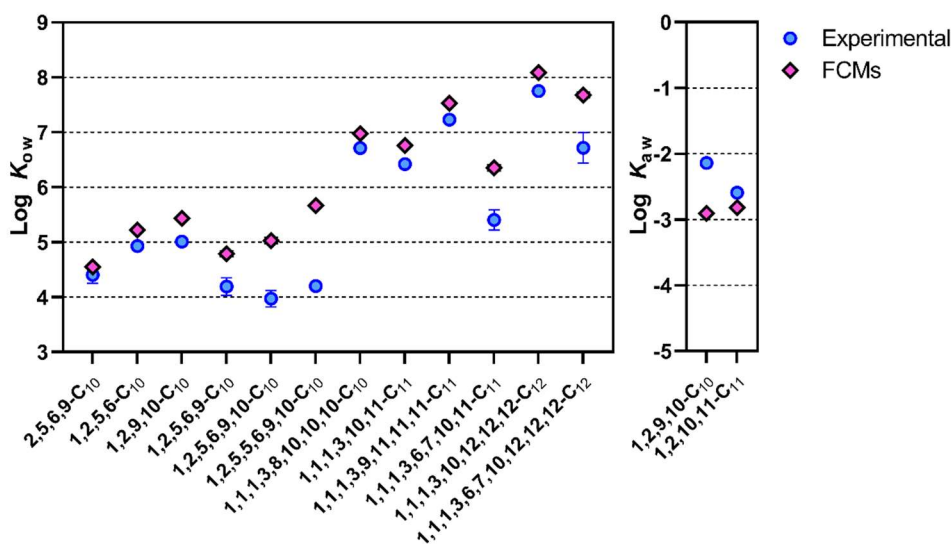


図 2. 7 FCMによる推算値と実験値の比較  
 実験値はHilger et al. (2011)<sup>18)</sup>及びDrouillard et al. (1998)<sup>19)</sup>より

4-3) 混合物中の物性

4-3-1) 混合物の蒸気圧の測定

CP混合物を用いた蒸気圧測定実験の結果を図 2. 8 に示す。成分の比較的類似している2製品 (SYCT-wax、Chlorowax 500C) は蒸気圧測定の結果も類似したものとなった。塩素含有量の高いParoil 179-HV は塩素数のより多い同族異性体グループが測定された。算出した飽和蒸気圧 $P^*$ は炭素数及び塩素数の増加とともに一様に減少し、混合物製品間の違いは大きくてもlog値で±0.5程度と小さかった。この結果は各同族異性体グループの蒸気圧がその起源となる混合物製品の種類に依らないことを示唆する。

SYCT-waxを用いた20-50℃における全測定値 ( $C_{10}Cl_{5-8}$ ,  $C_{11-13}Cl_{4-9}$ ,  $C_{14}Cl_{5-9}$ ,  $C_{15}Cl_{5-8}$ ,  $C_{16}Cl_{6-7}$ の同族異性体グループ) を用い、次のような重回帰式を得た。

$$\log P^*_{MLR} = -0.397(\pm 0.005) \#C - 0.496(\pm 0.005) \#Cl - 5200(\pm 72) (1/T) + 21.46(\pm 0.26) \quad (式1)$$

$$R^2 = 0.98, SD = 0.12, n = 312$$

#Cは炭素数、#Clは塩素数を表す。式の係数から、炭素数が1増加するとlog  $P^*$ が平均で0.4減少し、塩素数が1増加するとlog  $P^*$ が平均で0.5減少することがわかる。また20-50℃の範囲で温度が10度上昇するとlog  $P^*$ が0.5-0.6減少することがわかる。以上の結果はCPの蒸気圧を同族異性体グループレベルで直接測定した初めての研究成果である。

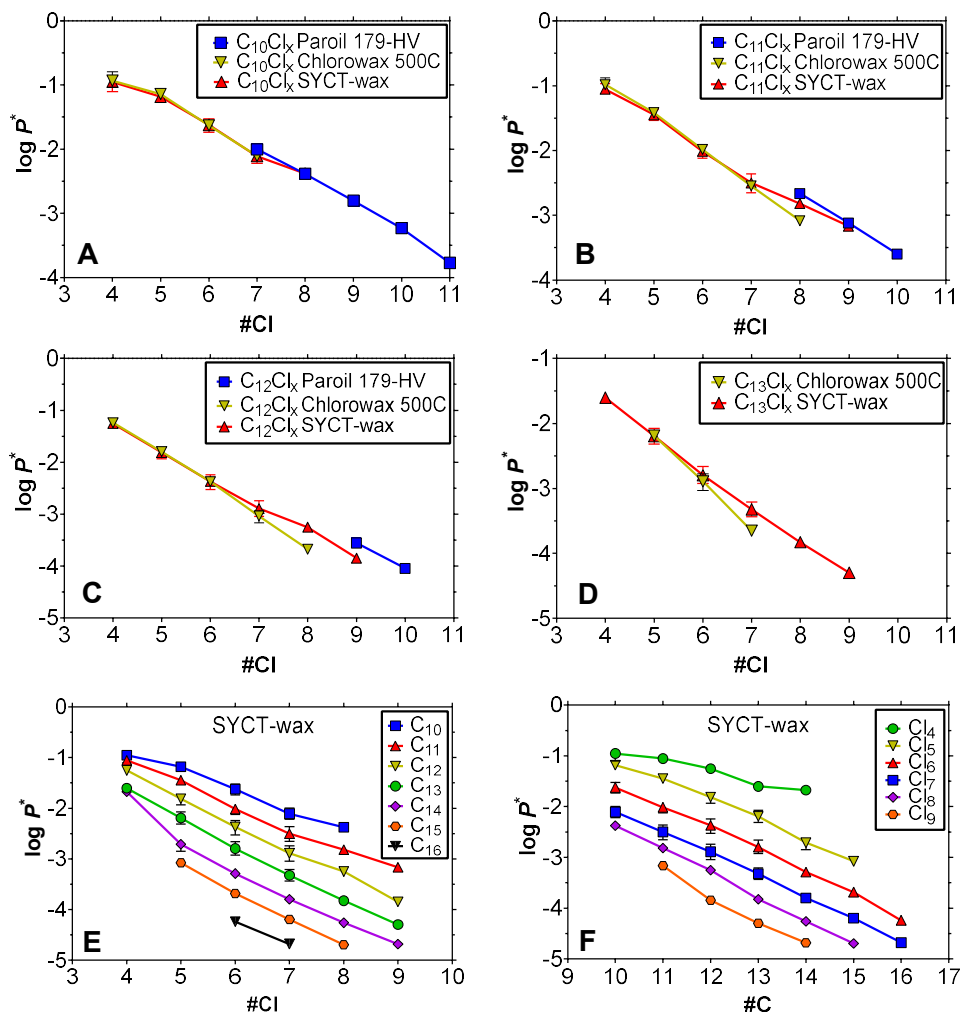


図 2. 8 50°Cにおける  $\log P^*$  の測定値

(A-D) SYCT-wax, Chlorowax 500C, Paroil 179-HVの $C_{10-13}$ 同族異性体の $\log P^*$ ; (E, F) SYCT-waxの塩素数別及び炭素数別の $\log P^*$ ; エラーバーは測定値の最大値と最小値

#### 4-3-2) 混合物中成分の物性推算

モンテカルロ法により混合物組成を推定し、各成分について $\log P^*$ をCOSMOthermで訓練したFCMで推算した。図 2. 9に推算値と実験に基づく $\log P^*$ の値を比較した。推算値の中央値と実験値がよく一致した (RMSE: 0.35)。COSMOtherm, FCM, モンテカルロ法を組み合わせたこの推算方法は実験値によるパラメータのフィッティング (あてはめ) を一切行っていない、真に予測的な方法である。また $P$ の実験値から $P^*$ に換算する際、ラウール則における活量係数1と仮定したが、 $P^*$ の推算値と実験値の一致はこの仮定が妥当であることを示唆している。

同様にFCMにより推算した値と文献中の $\log K_{ow}$ の測定値とを比較した (図 2. 10)。文献値はHPLC保持時間から推定されており、CP混合物成分の $\log K_{ow}$ を幅として示している。図から本研究の推算方法が予測する $\log K_{ow}$ の分布と、文献中の $\log K_{ow}$ の測定値の幅が重なり合っていることがわかる。特に推算値の中央値と、文献中のHPLCピークトップに相当する値がよく一致しており、差は最大でも1.1程度であった。一方、分布の幅を見ると、推算によるものは実験によるものより一様に狭かった。この結果は実際の混合物組成がモンテカルロ法による推定よりもより多様で、実際にはより様々な構造の同族異性体が存在すると解釈することも可能であるが、物性分布の幅は実験においても推算においても定義に大きく依存することは留意が必要である。

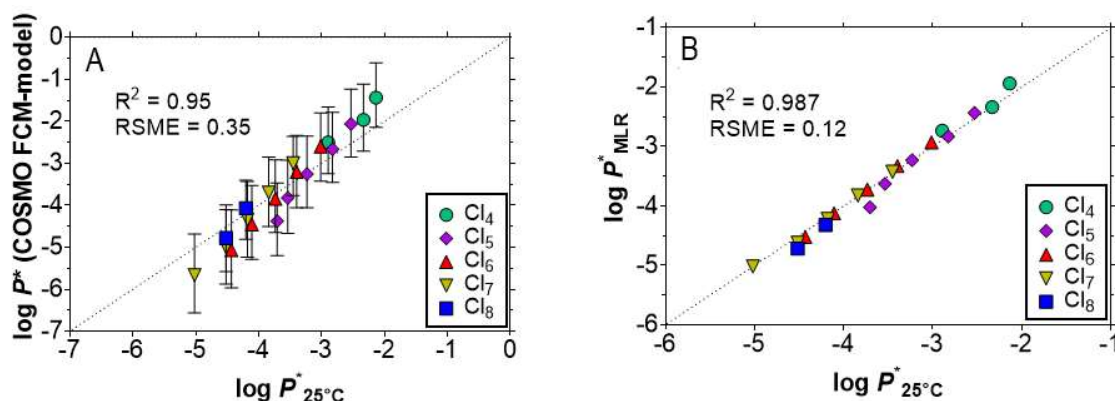


図2. 9 (A) COSMOtherm + FCM法による飽和蒸気圧 (25°C) の推算値と実験値、 (B) 式1の回帰式による飽和蒸気圧 (25°C) の計算値と実験値

パネルA中のエラーバーは蒸気圧分布の2.5-97.5パーセンタイル；データ点は中央値

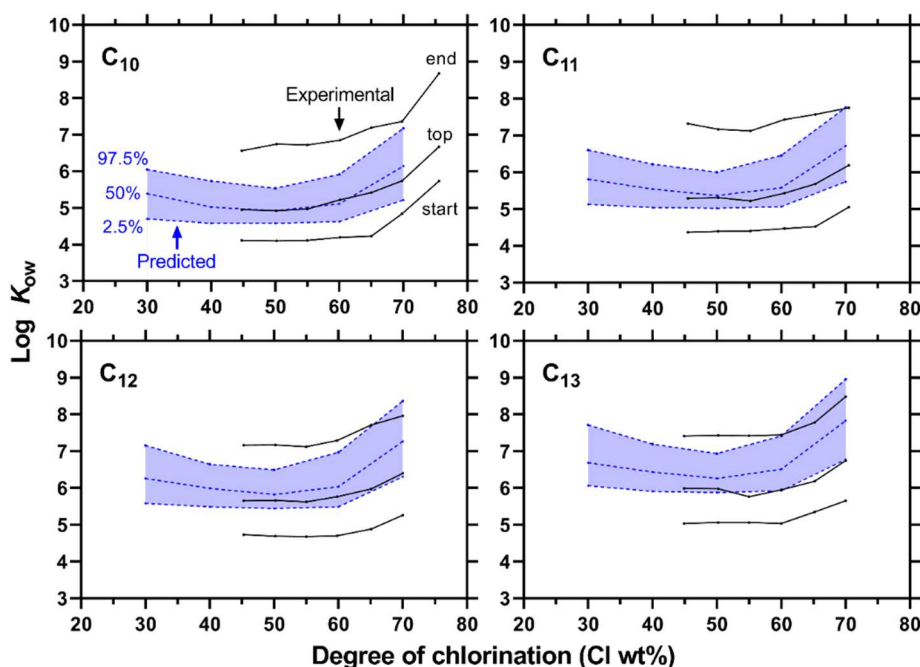


図2. 10 CP混合物のlog  $K_{ow}$ 分布の推算値と実験値

推算値はCOSMOtherm、FCM、モンテカルロ法により算出したlog  $K_{ow}$ 分布の2.5, 50, 97.5パーセンタイル値；実験値はHilger et al. (2011)<sup>18)</sup>より；HPLCピークの起点、頂点、終点に相当する値を示す

上述の蒸気圧及び $K_{ow}$ の推算値と実験値の比較から、本研究の推算方法がCP混合物の物性分布を良好な精度で予測することが示された。そこで本研究の方法を用いて、 $C_{10}$ から $C_{20}$ 、塩素含有量30-70 wt%の55種類のCP混合物について、物性の分布を計算した。例を図2. 11に示す。またこの結果を用い、 $C_{10}$ から $C_{20}$ 、 $Cl_0$ から $Cl_{21}$ の範囲にある193種類の同族異性体グループについて物性値を算出した。量子化学計算に基づく推算値をこれほど広範なCPについて報告したのは本研究が初めてである。これまで計算時間の制約があったため、ごく一部の同族異性体についてのみ計算結果が報告されていた<sup>7)</sup>。本研究における計算結果はデータ集として既にWeb上で公開されており<sup>11)</sup>、本推進費課題の枠を超え、様々な排出推定・環境動態モデルやリスク評価への活用が期待される。

本研究の推算値を用いたSCCPsの評価の一例として、Arctic contamination and bioaccumulation potential (ACBAP)による評価の結果を図2. 12に示した。ACBAPは北極圏の汚染量/全球規模累積排出量の比として計算され、高いほど北極圏への移行、生物蓄積の恐れが高いとされる<sup>20)</sup>。図から比較的低



炭素数、低塩素数 ( $C+C1 \leq 20$ ) の同族異性体は特にACBAPが高い可能性があることがわかった。またPCBの物性と類似のCP同族異性体が存在することもわかった。

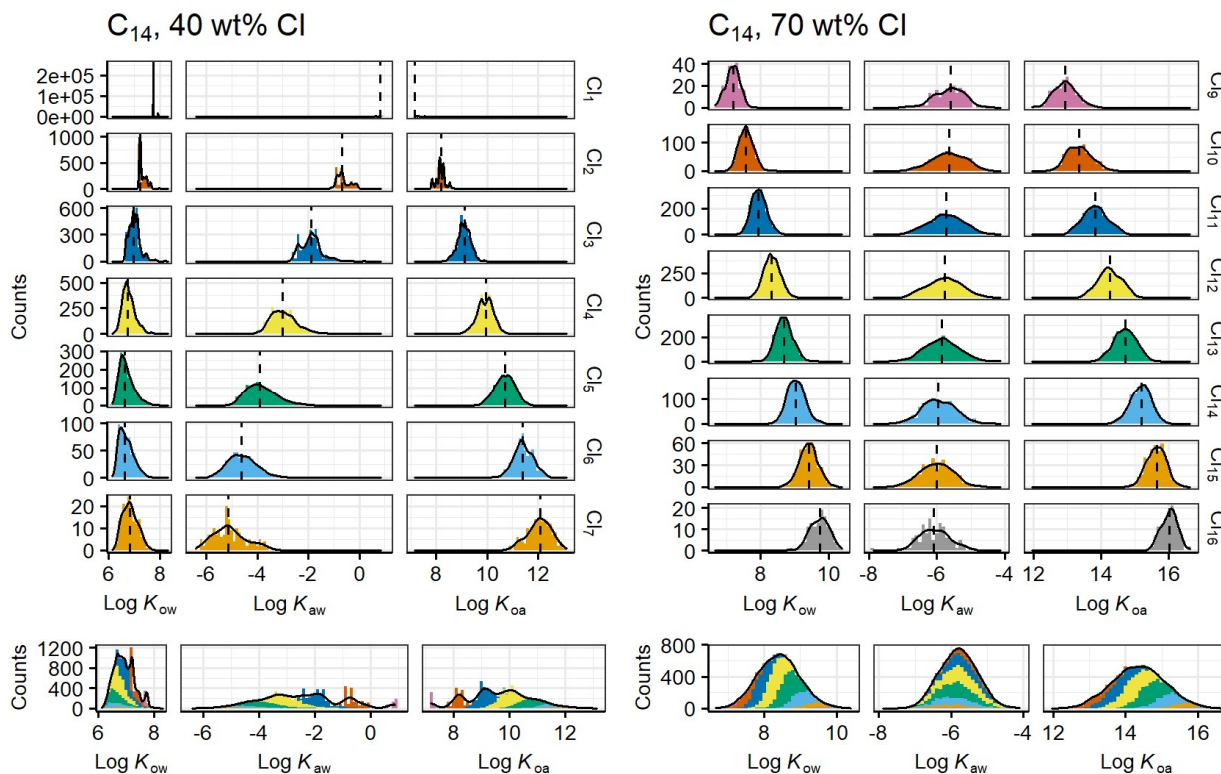


図2. 1 1 CP混合物成分の物性分布

(左)  $C_{14}$ 、40 wt%塩素含有混合物、(右) $C_{14}$ 、70 wt%塩素含有混合物、(上段) 各同族異性体グループのlog  $K$ の分布、(下段) 混合物全体のlog  $K$ の分布

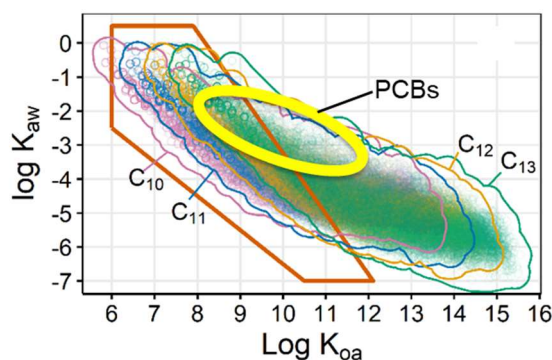


図2. 1 2 SCCPsのArctic contamination and bioaccumulation potential (ACBAP)による評価図の多角形の内側はACBAPが最大値の10%以上であり極域における生物蓄積の恐れが高いとされる (Czub et al., 2008)<sup>20</sup> ; 楕円はPCBの物性範囲

### 5. 研究目標の達成状況

本研究はリン系難燃剤及びSCCPsの物理化学データの実測を行い、物理化学特性に関する知見を向上させた。SCCPsについては試薬入手の問題から当初予定の物性測定が実現できなかったが、GC保持時間を測定することによりこれまで未知であった同族異性体別の物理化学特性の詳細を明らかにすることができた。推算法については、測定値との比較から各物性値に最も適切な推算法の選定とその精度を定量的に示し、また更に検討が必要な物質群・物性値の範囲についても知見を提供した。SCCPsに関しては既存

の推算法が多数の同族異性体の推算に対応していなかったため、既存法を基に新たな推算法を確立し、数万以上に及ぶ同族異性体の物性推算を実現した。さらに複雑混合物として存在するSCCPsについて、実測及び推算からその物性幅の実態を初めて明らかにした。本サブテーマの成果はサブテーマ1にモデル入力値として提供し、処理・資源化施設からの新規POPsの環境排出量削減策の検討に活用された。以上から、本サブテーマでは当初目標を大きく越えた成果が得られたと評価する。

## 6. 引用文献

- 1) H. Kuramochi, H. Takigami, M. Scheringer and S. Sakai: Journal of Chemical & Engineering 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.
- 2) K. Yui, T. Motoki, H. Kato, H. Kuramochi, T. Tsuji, S. Sakai and F. Wania: Journal of Chemical & Engineering Data 63, 2578-2585 (2018) Measurement of Vapor Pressures and Melting Properties of Five Polybrominated Aromatic Flame Retardants.
- 3) J.A. Widegren and T.J. Bruno: Journal of Chemical & Engineering Data 55, 159-164 (2010) Gas Saturation Vapor Pressure Measurements of Mononitrotoluene Isomers from (283.15 to 313.15) K.
- 4) J. Hammer, H. Matsukami and S. Endo: Scientific Reports 11, 4426 (2021) Congener-Specific Partition Properties of Chlorinated Paraffins Evaluated with COSMOtherm and Gas Chromatographic Retention Indices.
- 5) A. Klamt: Journal of Physical Chemistry 99, 2224-2235 (1995) Conductor-like screening model for real solvents: A new approach to the quantitative calculation of solvation phenomena.
- 6) USEPA: EPI Suite 4.1. (2011) <https://www.epa.gov/tsca-screening-tools/epi-suite-estimation-program-interface>
- 7) J. Glüge, C. Bogdal, M. Scheringer, A.M. Buser and K. Hungerbühler: Journal of Physical and Chemical Reference Data 42, 023103 (2013) Calculation of Physicochemical Properties for Short- and Medium-Chain Chlorinated Paraffins.
- 8) S. Endo and J. Hammer: Environmental Science & Technology 54 (23), 15162-15169 (2020) Predicting Partition Coefficients of Short-Chain Chlorinated Paraffin Congeners by COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models.
- 9) J. Hammer, H. Matsukami, H. Kuramochi and S. Endo: Chemosphere (2021) Direct measurements and modeling of congener group specific vapor pressure for chlorinated paraffins. Online published, DOI : 10.1016/j.chemosphere.2021.130909
- 10) S.R. Jensen, W.A. Brown, E. Heath and D.G. Cooper: Biodegradation 18, 703-717 (2007) Characterization of polychlorinated alkane mixtures—a Monte Carlo modeling approach.
- 11) S. Endo: Environ. Sci. Process. Impacts (2021) Refinement and Extension of COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models for Predicting Partition Properties of C<sub>10-20</sub> Chlorinated Paraffin Congeners. Online published, DOI : 10.1039/D1EM00123J
- 12) S. Brommer, L.M. Jantunen, T.F. Bidleman, S. Harrad and M.L. Diamond: Journal of Chemical & Engineering Data 59, 1441-1447 (2014) Determination of Vapor Pressures for Organophosphate Esters.
- 13) England Wales Environment Agency (2009) Environmental Risk Evaluation report: Triphenyl phosphate (CAS no. 115-86-6).
- 14) England Wales Environment Agency (2009) Environmental Risk Evaluation report: Tricresyl phosphate (CAS no. 1330-78-5).
- 15) 倉持 秀敏, 滝上 英孝, 前田 光治, 酒井 伸一: 化学工学会第40回秋季大会, 仙台, 2008, 「芳



香族(縮合)リン酸エステル類の水溶解度およびオクタノール/水分配係数の測定と推算」.

- 16) WHO: IPCS Environmental Health Criteria No. 110 - Tricresyl phosphate (1990).
- 17) WHO: IPCS Environmental Health Criteria No. 111 - Triphenyl phosphate (1991).
- 18) B. Hilger, H. Fromme, W. Volkel and M. Coelhan: Environmental Science & Technology 45, 2842-2849 (2011) Effects of chain length, chlorination degree, and structure on the octanol-water partition coefficients of polychlorinated n-alkanes.
- 19) K.G. Drouillard, G.T. Tomy, D.C.G. Muir and K.J. Friesen: Environmental Toxicology and Chemistry 17, 1252-1260 (1998) Volatility of chlorinated n-alkanes (C-10-C-12): Vapor pressures and Henry's law constants.
- 20) G. Czub, F. Wania and M.S. McLachlan: Environmental Science & Technology 42, (10), 3704-3709 (2008) Combining Long-Range Transport and Bioaccumulation Considerations to Identify Potential Arctic Contaminants.

### Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

#### (1) 誌上発表

##### <査読付き論文>

##### 【サブテーマ1】

- 1) Z. Zhang, H. Kuramochi and M. Osako: Environ. Chem. Lett. 17, 515-520 (2019)  
Predicted distribution of 16 short-chain chlorinated paraffins in air, water, soils and sediments. (IF: 5.9)
- 2) H. Matsukami and N. Kajiwara: Chemosphere 230, 164-172 (2019) Destruction behavior of short- and medium-chain chlorinated paraffins in solid waste at a pilot-scale incinerator. (IF: 5.8)
- 3) H. Matsukami, H. Takemori, T. Takasuga, H. Kuramochi and N. Kajiwara: Chemosphere 244, 125531 (2020) Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. (IF: 5.8)
- 4) K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, M. Kuwae, K. Kadokami, T. Miyawaki, H. Matsukami, H. Kuramochi, T. Higuchi, Y. Koga, H. Matsumoto, N. Ryuda, H. Miyamoto, T. Haraguchi and S.I. Sakai: Environmental Pollution 272, 115587 (2021) Use of comprehensive target analysis for determination of contaminants of emerging concern in a sediment core collected from Beppu Bay, Japan. (IF: 6.8)
- 5) K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, M. Kuwae, N. K. Tsugeki, K. Kadokami, T. Miyawaki, H. Matsukami, H. Kuramochi, H. Miyamoto, T. Haraguch, No. Ryuda, S. Sakai: Journal of Pollution Effects & Control 9(4), 283 (2021) Contaminants of Emerging Concern Detected By Comprehensive Target Analysis in a Sediment Core Collected From Osaka Bay, Japan.

##### 【サブテーマ2】

- 1) S. Endo and J. Hammer: Environ. Sci. Technol. 54 (23), 15162-15169 (2020) Predicting Partition Coefficients of Short-Chain Chlorinated Paraffin Congeners by COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models. (IF: 7.9)
- 2) J. Hammer, H. Matsukami and S. Endo: Sci. Rep. 11, 4426 (2021) Congener-Specific Partition Properties of Chlorinated Paraffins Evaluated with COSMOtherm and Gas Chromatographic Retention Indices. (IF: 4.0)
- 3) S. Endo: Environ. Sci. Process. Impacts (2021) Refinement and Extension of COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models for Predicting Partition Properties of C<sub>10-20</sub> Chlorinated Paraffin Congeners. Online published, DOI : 10.1039/D1EM00123J (IF: 3.2)
- 4) J. Hammer, H. Matsukami, H. Kuramochi and S. Endo: Chemosphere (2021) Direct measurements and modeling of congener group specific vapor pressure for chlorinated paraffins. Online published, DOI : 10.1016/j.chemosphere.2021.130909 (IF: 5.8)

##### <その他誌上発表 (査読なし) >

##### 【サブテーマ1】

- 1) 倉持秀敏、Z. Zhang: 廃棄物資源循環学会、29(6), 443-441 (2018) POPsの物理化学特性と環境分配特性.
- 2) 松神秀徳, 梶原夏子, 倉持秀敏: 環境と測定技術 47(12), 6-11 (2020) 液体クロマトグラフィー-タンデム質量分析法によるプラスチック廃棄物中短鎖塩素化パラフィンの同族体分析.

##### 【サブテーマ2】

特に記載すべき事項はない。

## (2) 口頭発表 (学会等)

### 【サブテーマ1】

- 1) 松神秀徳: 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2018) SCCPsの化学分析に関する諸課題と測定例.
- 2) 松神秀徳: 第29回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2018) POPs廃棄物規制の動向とSCCPs分析法の紹介.
- 3) Z. Zhang, T. Motoki, K. Yui and H. Kuramochi: 3rd International Conference on Alternative Fuels, Energy, and Environment, Nanjing, China, (2018) Physicochemical properties of four brominated flame retardants and evaluation of their overall persistence and long-range transport potential.
- 4) Z. Zhang, H. Kuramochi, T. Kobayashi and K. Q. Xu: 第17回世界湖沼会議 (2018) Evaluation of partitioning potential and bioaccumulation of seven SCCPs in lake ecosystem
- 5) 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.
- 6) H. Matsukami and N. Kajiwara: Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America 39th Annual Meeting, Sacramento, USA, (2018) Investigation of flame retardants incorporated into plastic enclosures of liquid crystal display monitors for personal computers on Japanese market.
- 7) 松神秀徳、梶原夏子、倉持秀敏: 第28回環境化学討論会 (2019) 自動車シュレッダーダスト中の短鎖塩素化パラフィン及びリン系難燃剤に関する実態調査.
- 8) H. Kuramochi, T. Motoki, K. Yui, S. Endo, S. Sakai, Y. Chen, F. Wania: 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN2019, Kyoto (2019) Measurement of physicochemical properties of major Firemaster 550 components EH-TBB and BEH-TEBP and evaluation of their POP-like characteristics.
- 9) Y. Koga, T. Higuchi, Y. Matsuo, D. Ueno, S. Takahashi, M. Kuwae, K. Kadokami, T. Miyawaki, H. Matsukami, H. Kuramochi, S. Sakai: 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN2019, Kyoto (2019) Comprehensive approach using target screening analysis with automated identification and quantification system (TSA-AIQS) for determination of POPs-related chemicals in a sediment core sample.
- 10) 松神秀徳、梶原夏子、倉持秀敏: 第30回廃棄物資源循環学会研究発表会 (2019) 新規POPsの分析化学的課題克服の現状.
- 11) 倉持秀敏: 第30回廃棄物資源循環学会 研究発表会 (2019) 新規POPsの物理化学特性の把握と挙動推定.
- 12) H. Matsukami, N. Kajiwara, and H. Kuramochi: Society of Environmental Toxicology and Chemistry North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada, (2019) Chlorinated paraffins and organophosphorus flame retardants in automobile shredder residues from an end-of-life vehicle recycling facility in Japan.
- 13) H. Kuramochi, T. Motoki, H. Matsukami, N. Kajiwara, L. Li, F. Wania: SETAC North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada (2019) Estimation of the fate of HBCD

isomers in two waste recycling facilities and their emission to the environment.

- 14) 栗原勇, 梶原夏子, 櫻井健郎, 小山陽介, 倉持秀敏: 2020年度室内環境学会学術大会, オンライン, (2020) 「樹脂製品から室内ダストへのリン系難燃剤の移行」
- 15) 【予定】松神秀徳, 倉持秀敏: 第29回環境化学討論会 (2021) 「廃棄物処理・再資源化に伴う塩素化パラフィンおよびリン系難燃剤の大気排出実態調査」 (講演要旨提出済)
- 16) 【予定】倉持秀敏, 松神秀徳, 梶原夏子: 第29回環境化学討論会 (2021) 「廃棄物リサイクル施設における難燃剤等の挙動予測のためのIndoor-fateモデルの応用」 (講演要旨提出済)

#### 【サブテーマ2】

- 1) 遠藤智司, 倉持秀敏: 第28回環境化学討論会 (2019) 「リン系難燃剤の蒸気圧及び水溶解度の測定」
- 2) S. Endo, H. Kuramochi: The 39th International Symposium on Halogenated Persistent organic Pollutants Dioxin2019, Kyoto, (2019) “Experimental Determination of Physicochemical Properties for Phosphate Flame Retardants.”
- 3) S. Endo, H. Kuramochi: SETAC North America 40th Annual Meeting, Toronto, Canada, (2019) “New measurements and consistency tests for physicochemical properties of phosphate flame retardants.”
- 4) J. Hammer, S. Endo: SETAC SciCon, SETAC Europe 30th Annual Meeting, online, (2020) “Congener-specific partition properties of chlorinated paraffins evaluated with COSMO<sub>therm</sub> and GC-retention indices.”
- 5) S. Endo, J. Hammer: SETAC North America 41st Annual Meeting (SciCon2), online, (2020) “Prediction of partition coefficients for individual chlorinated paraffin congeners: Combination of COSMO-RS and fragment contribution methods.”
- 6) S. Endo: SETAC Europe 2021, SETAC Europe 31th Annual Meeting, online, (2021) “Refinement and Extension of COSMO-RS-Trained Fragment Contribution Models for Predicting Partition Properties of SCCPs, MCCPs and LCCPs.”
- 7) J. Hammer, H. Matsukami, S. Endo: SETAC Europe 2021, SETAC Europe 31th Annual Meeting, online, (2021) “Measurements and predictions of vapor pressures of chlorinated paraffin congeners from technical mixtures.”
- 8) 遠藤智司: 第29回環境化学討論会 (2021) 「塩素化パラフィン類の分配特性 単一同族異性体から混合物まで」 (講演要旨提出済)
- 9) J. Hammer, H. Matsukami, H. Kuramochi, S. Endo: 第29回環境化学討論会 (2021) “Measurements of vapor pressures of chlorinated paraffins using a gas saturation method” (講演要旨提出済)

### (3) 「国民との科学・技術対話」の実施

#### 【サブテーマ1】

- 1) 松神秀徳、国立環境研究所公開シンポジウム「変わりゆく環境と私たちの健康」にてポスター発表 (主催: 国立研究開発法人国立環境研究所、2019年6月14日、北九州市立男女共同参画センター ムーブ) にて講演、発表題目「廃棄物に含まれる残留性有機汚染物質を測る—新規規制対象の短鎖塩素化パラフィン—」
- 2) 松神秀徳、国立環境研究所公開シンポジウム「変わりゆく環境と私たちの健康」にてポスター発表 (主催: 国立研究開発法人国立環境研究所、2019年6月21日、メルパルクホール) にて講演、発表題目「廃棄物に含まれる残留性有機汚染物質を測る—新規規制対象の短鎖塩素化パラフィン—」
- 3) 松神秀徳、2019(令和元年度)第1回極微量物質研究会(UTA研)セミナー — 分析実務者セミナー

ー 「POPs含有廃棄物の現状と課題」（主催：一般社団法人 日本環境測定分析協会 極微量物質研究会、2019年7月19日、タワーホール船堀、来場者約100名）にて講演、発表題目「SCCP含有廃棄物に関する測定方法の検討」

- 4) 松神秀徳、「廃棄物に含まれる新規規制対象の短鎖塩素化パラフィンを調べる」、環境（オンラインマガジン）2019年9月号

**【サブテーマ2】**

- 1) 国立環境研究所夏の大会2019（2019年7月20日、参加者約5000名）にてポスター展示

**(4) マスコミ等への公表・報道等>**

**【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

**(5) 本研究費の研究成果による受賞**

**【サブテーマ1】**

特に記載すべき事項はない。

**【サブテーマ2】**

特に記載すべき事項はない。

## IV. 英文Abstract

**Fundamental and Applied Research for Understanding Physicochemical Properties of New POPs**

Principal Investigator: Hidetoshi KURAMOCHI

Institution: National Institute for Environmental Studies, Tsukuba, Ibaraki,  
JAPAN

Tel: +81-29-850-2841 / Fax: +81-29-850-2840

E-mail: kuramochi.hidetoshi@nies.go.jp

[Abstract]

**Key Words:** Short-chain chlorinated paraffins, Phosphorus flame retardants, Trace analysis, Concentrations in waste, Air release rates, Behavior in recycling facilities, Reduction measures for environmental emission, Physicochemical parameters, Quantum chemical calculation, Mixture properties

New persistent organic pollutants (POPs) and POPs candidates may be present in various types of waste. The recycling and disposal of POPs-containing waste need to be managed based on an understanding of their physicochemical properties and behavior in disposal and recycling facilities. However, there is limited scientific knowledge about new POPs including as regards short-chain chlorinated paraffins (SCCPs) and phosphorus flame retardants (PFRs). This study aimed (i) at assessing the occurrence of these new and candidate POPs in waste and their behavior and environmental emissions at waste treatment and recycling facilities, (ii) at developing a prediction model that can evaluate measures for emission reduction, and (iii) at elucidating the physicochemical properties of SCCPs and PFRs to support waste management.

In Sub-theme 1-1, we have developed analytical methods for PFRs and SCCPs in waste and extended the methods to medium-chain chlorinated paraffins (MCCPs). Additionally, a passive air sampling method was introduced as a monitoring tool. Using these analytical techniques, we presented the actual concentrations of PFRs, SCCPs and MCCPs in end-of-life vehicle interiors and solid waste fuels (RPF). Notably, the MCCP concentrations were often >1 order of magnitude higher than those of SCCPs. A survey of the airborne emissions of these chemicals from waste treatment and recycling facilities demonstrated that both the waste shredding process and the heat molding process in RPF production were important emission sources for the new POPs. We also measured the air-release rates of these chemicals from waste materials in the laboratory and related them to the vapor pressures. The indoor fate model was used to estimate the behavior in a facility and the emissions. The model calculations suggest that dust removal is of primary importance for emission reduction, along with gas treatment for the further reduction of relatively volatile PFRs and SCCPs.

In Sub-theme 1-2, physicochemical data for PFRs and SCCPs were measured and predicted. New measured data for PFRs revealed inaccuracies in some literature data, such as vapor pressure at ambient temperature. GC retention measurements elucidated the previously unknown congener-specific partition properties of SCCPs. A new, fast-running quantum-chemically-based prediction model was developed to quickly predict the partition properties of >100,000



congeners. Moreover, the property distributions of chlorinated paraffin congeners in industrial mixtures were clarified by direct measurement and model prediction. These new data should provide a solid basis for furthering emission reduction activities and performing environmental fate evaluation.