

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-3-3 PCB・POPsの処理の効果推定と環境管理に関するシステム研究
(JPMEERF18S20330)

平成30年度～令和2年度

Studies on Environmental Benefit of PCB Control/Destruction and Emerging POPs Management

〈研究代表機関〉
京都大学

〈研究分担機関〉
京都大学

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	
II-1 PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析および環境動態モデル解析 (国立大学法人京都大学)	13
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 POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究 (国立大学法人京都大学)	21
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	36
IV. 英文Abstract	40

I. 成果の概要

課題名 PCB・POPsの処理の効果推定と環境管理に関するシステム研究

課題代表者名 酒井 伸一（京都大学 教授）

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	29,100	29,100
令和元年度	32,666	32,666
令和2年度	32,666	32,666
合計額	94,432	94,432

本研究のキーワード POPs、PCB、PBDE、SCCPs、処理効果、環境動態モデル、分解処理

研究体制

(サブテーマ1) PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析および環境動態モデル解析 (京都大学) (JPMEERF18S20306)

(サブテーマ2) POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究 (京都大学) (JPMEERF18S20307)

研究協力機関

研究協力機関はない。

1. はじめに (研究背景等)

ポリ塩化ビフェニル(以下、「PCB」)をはじめとする残留性有機汚染物質(以下、「POPs」)は、ストックホルム条約および国内での法令に基づいた処理が進められている。とくに、PCBについてはPOPs条約において使用の全廃、適正処分の期限が定められており、日本国内でも法令によって2027年度までの処分が規定されている。PCBは、これまでの環境省等の調査、現在の中間貯蔵・環境安全事業株式会社における処理実績等から、当時の製造・輸入による国内での使用量、これに対する処理量及びPCB使用製品の紛失・漏洩事案を把握した上で処理を行っているが、処理による環境動態への効果や影響についての評価や処理完了の時点における見通しが重要となっている。また保管中のPCB揮発等について明らかでない部分もあり、こうした観点を盛り込んだ解析が必要となっている。PCBだけでなく、短鎖塩素化パラフィン等の新規POPsに関するストックや排出量、環境動態、処理・分解への取り組みによる環境負荷削減効果等は明らかとなっていない部分も多い。特に、新規POPsとしてPOPs条約で新たに附属書A(廃絶)に追加された短鎖塩素化パラフィン類(SCCPs)は、その使用・排出実態や環境動態をはじめとする知見が十分に蓄積されていない一方、その研究成果が近年急速に報告されてもいる。

残留性有機汚染物質(POPs)に関するストックホルム条約(POPs条約)では、2004年条約発効後から現在にかけて複数回行われてきた締約国会議において、当初リストアップされていたPOPsに関する議論だけでなく、附属書への新規POPsの追加が進められてきた。廃絶を目標とする附属書Aに記載されたPOPsの中には、製品利用されていたPCB類以外にも、近年新たに追加された臭素系の化合物であるポリ臭化ジフェニルエーテル類(PBDEs)の一部であるデカブロモジフェニルエーテル(DecaBDE)や短鎖塩素化パラフィン類(SCCPs)が含まれている。廃絶にむけてPCB類等の処理については熱処理

から化学処理まで様々な技術が開発され実用化されてきているが、世界的に新規POPの処理に関する知見の蓄積が望まれている。一方で、対象物質の低減効果が見られたとしても、処理プロセスにおいて非意図的に生成する成分による副次的なリスクが懸念される。処理技術に関わる多様な知見を体系的にまとめ、各技術の比較が可能になるような知見集積に基づいた、処理技術の評価も求められる課題であるといえる。

2. 研究開発目的

本課題サブテーマ1「PCBをはじめとするPOPの材料フロー解析および環境動態モデル解析」では、PCBの処理状況を把握し、環境動態の経年変化等を把握することで、環境負荷に関する処理の効果や抑制の程度を把握するとともに、今後のPOPの抑制方策や社会滞留しているPOPやそれらを含む廃棄物の処理方策のあり方を提案する。特に、本サブテーマにおいては、PCB廃棄物処理事業の効果の評価し、今後のPOP管理に向けた知見を得ることを目的とする。

本課題のサブテーマ2「POPの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究」では、POP条約で廃絶目標となっている新規POP（SCCPsおよびPBDEsの一部）に対して、基礎的な熱処理特性及び化学処理特性を実験的に把握し、分解率等を求めるだけでなく、各処理プロセスで副生成するPOPをも同定、定量し、統合的に熱処理・化学処理技術の評価することを目的とする。PBDEsに関しては、特に新規POPとして追加されたデカブロモジフェニルエーテル（DecaBDE）に着目して研究を実施する。ここで言う「統合的」とは、対象化学物質の低減効果だけでなく、処理によって生じる副生成物、特に条約上非意図的生成物として分類されている物質の生成をも含めた技術評価を意味する。具体的には、実験室規模の電気炉を利用した熱処理実験および、化学処理として金属ナトリウム分散体法処理実験を実施する。また、対象とする化学物質以外の化合物を同定するために、分解生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索等により、新規POPの処理技術を統合的に評価する。

3. 研究目標

全体目標	PCBの制御に関する政策や分解処理を評価できるモデルを開発し、処理効果の評価する。短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）のようなPOPの処理に資する熱処理・化学処理技術の分解率を確認し、処理方策の方向性を提示する。
サブテーマ1	PCBをはじめとするPOPの材料フロー解析および環境動態モデル解析
サブテーマリーダー /所属機関	酒井伸一／京都大学
目標	PCB製品の用途別材料フローモデルを構築、PCB製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定し、1950年代から2030年代ごろまでのPCBフロー・ストック・排出の再現・予測、比較検証し、PCB処理効果の評価する。PCBと同様の物理化学性状を有するPOPである短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）に対してフローモデルの作成を行う。
サブテーマ2	POPの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究
サブテーマリーダー /所属機関	高岡昌輝／京都大学
目標	分解処理方法として熱分解・焼却処理による分解処理法に資するデータを実験的に収集し、DecaBDEの純物質粉体やSCCPsの高濃度含有ワックスの分解率99.999%を超える条件を見出す。化学処理法（金属ナトリウム分散体法）につい

では、SCCPsの高濃度含有ワックスの分解率が99.999%を超える条件を見出す。分解処理時の非意図的生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索を行い、反応経路推定等を実施するとともに、総合的な処理法の評価を行う。

4. 研究開発内容

サブテーマ1の研究開発内容について述べる。本課題当初、主にPCBに関する研究事項およびPCB・その他POPs共通研究事項に分けて、3年間で研究を進める計画とした(表0.1)。

PCBに関する研究事項については、一部計画の予定を先取りしながら研究を進めることができた。初年度に、PCB含有製品のマテリアルフローモデルを構築し、熱工程による非意図的生成を含む排出インベントリの推定を行い、1950年から2030年までの環境中濃度の推定を行った。2年目に、環境中濃度実測値との比較を通じたモデル改良を行い、PCB対策による排出量削減効果を推定した。3年目に、2050年まで推定期間を拡大するとともに、仮想的なPCB対策に関するシナリオを追加した。

PCB・その他POPs共通の研究事項については、計画通りに実行することができた。初年度に、動的環境動態モデルを作成するとともに、PCBを含むPOPsについての環境中モニタリングデータベースを整備し、PCBおよびその他POPsについて統計解析を行った。2年目に、PCBにおいて作成したマテリアルフローおよび排出インベントリ推定方法を応用することで、SCCPsのマテリアルフローおよび排出インベントリの推定を行った。3年目に、環境中SCCPs濃度推定および実測値との比較を通じたマテリアルフローおよび排出インベントリ推定の改良を行った。

表0.1 サブテーマ1の研究計画

	平成30年度	平成31年度(令和元年度)	令和2年度
PCB	・マテリアルフローモデル構築	・1950年代から2015年までの環境中濃度の推移再現	・将来シナリオ設定
	・排出インベントリ推定	・これまでのPCB廃棄物処理の施策効果の評価	・2030年までの環境中濃度将来推計
		・実測、予測比較を通じたモデル改良	
PCB・その他POPs共通	・動的環境動態モデル作成	・マテリアルフローモデル構築	・環境動態モデルによる環境中濃度予測
	・環境モニタリングデータベース整備	・排出インベントリ推定	・実測・予測比較による未知発生源についての検討
	・PCN, SCCPs等に関する情報収集	・制御ポイントの同定	

サブテーマ2の研究開発内容について述べる。本課題当初、主に以下の3項目に分けて3年間で研究を進める計画とした(図0.1)。

- (1) 熱処理及び化学処理による低減・抑制効果の基礎実験的検討
- (2) 上記検討における非意図的生成物等の定量および処理による発生評価
- (3) 対象POPsの分解経路の推定を含めた処理技術効果の体系的評価

いずれの項目についても計画の予定通りに研究を進めることができた。具体的には、項目(1)については、初年度に試料収集・調整を進め、処理技術試験を立ち上げ、POPs等の機器分析・定量に向けた体制作りを行った。2年目から、処理技術試験を本格的に稼働させ、熱処理および化学処理に関する分解試験を展開させた。それと並行して最適な機器分析法を検討・開発した。3年目は、分解率に影響する温度、滞留時間、酸素濃度などの因子や、試料導入方法や詳細な分析上の工夫を加えて、分解率を達成する最適条件の決定に向けた研究を進めた。項目(2)については、初年度に知見整理を行い、項目(1)の処理技術試験

で生じた実験試料を用いて、非意図的生成物を含めた分解生成物の分析候補物質のスクリーニングを開始した。2年目はスクリーニングの結果を受けて具体的に定量する物質を決定し、定量分析を進めた。3年目は継続して分解生成物の定量分析を続けた。項目(3)については、初年度後半より項目(1)および(2)で得られた分解率や分解生成物に関する知見と関連情報の整理をはじめ、2年目に本研究で対象とした処理技術によって得られるデータの全体像を想定したまとめを考慮した計画を項目(1)および(2)フィードバックした。3年目に、研究期間全体を通して得られた結果を総括し、体系的なまとめを行った。

年度 月	H30				H31				R1				R2			
	4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3	4-6	7-9	10-12	1-3
1	試料収集・調製			処理技術(熱・化学処理等)試験				POPs等の機器分析・定量				最適条件の決定				
2	知見整理			候補物質のスクリーニング				機器分析・定量								
3	処理技術情報の収集・整理								体系的評価・まとめ							

1. 熱処理及び化学処理による低減・抑制効果の基礎実験的検討
2. 上記検討における非意図的生成物等の定量および処理による発生評価
3. 対象POPsの分解経路の推定を含めた処理技術効果の体系的評価

図0. 1 サブテーマ2の研究計画

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

5-1-1. サブテーマ1の成果の概要

推定方法：

PCB含有製品のマテリアルフロー、PCB含有製品由来および熱工程由来のPCB排出量を1950年から2050年まで推定した(図1. 1)。PCB含有製品については、生産から廃棄まで各ライフサイクル段階での排出量を、電気機器、熱媒体、感圧紙、シーラント、有機顔料、その他開放系製品の6製品分類について式1. 1および式1. 2を用いて推定した。年度ごとのPCB使用製品へのPCB使用量は統計値を利用し、有機顔料に含有されるPCB量は有機顔料の生産量および有機顔料中のPCB含有濃度から推定した。熱工程由来のPCB排出量は、セメント焼成、鉄鋼焼結、製鋼用電気炉、廃棄物焼却を対象として、年度ごとの活動量に排出原単位を乗ずることで推定した。また、環境動態モデルは国立環境研究所の開発したMuSEMをもとに動的推定が行えるように改良したモデルを用いることで、推定した排出量から環境中のPCB濃度を年度ごと同族体ごとに推定した。

PCB対策による効果検証として、PCB対策の有無に応じたシナリオを設定し、前述のモデルを利用した排出量推定を行うことで、国内でこれまでに行われてきたPCB対策および仮想的な追加対策による排出量削減効果を定量的に評価した。本サブテーマでは、PCB対策として①生産・使用規制、②廃棄物保管、③保管厳格化、④分解処理、⑤処理促進(掘り起こし型)、⑥処理促進(対象拡大型)を対象とし、対策の有無に応じた7つのシナリオを設定した(表1. 1)。

環境省によるモニタリング調査結果を利用して、PCBおよびその他POPsについて環境中濃度と年度や気象条件等との関係をパネルデータ分析によって解析した。PCB、PCN、PBDE、HCB、PeCBzを対象物質として、気象条件(気温、降水量、大気境界高さ)、人口密度および測定地点周辺の工場数と大気中

濃度との関係を解析した(式1. 3)。周囲の工場数を変数として加えることで、POPsの発生源となり得る熱工程等の大気中濃度への影響を分析した。また、大気中PCB濃度と測定地点にPCB規制以前に建築された建物があることとの関係(式1. 4)、水・底質中PCB濃度の経年減少傾向についても解析を行った(式1. 5)。

また、SCCPsのマテリアルフローおよび排出量を1950年から2050年まで、PCB推定時に開発したモデルを応用することで推定した(図1. 2)。SCCPsは金属加工油の添加剤、ポリ塩化ビニル(PVC)の可塑剤、ゴムの可塑剤および難燃剤、塗料の可塑剤、硬化剤および防錆剤として使用されることを仮定した。PVCは可塑剤の用いられる軟質PVCを製品寿命や廃棄・リサイクル過程を考慮し、電線被覆、農業用ビニルシート、壁・床材、フィルム、その他PVCの5つに分類した。マテリアルフロー推定において、製品中に含有されるSCCPsのストックは、PCB推定に用いたモデルにマテリアルリサイクル過程を加えた式1. 6によって推定した。SCCPsの主要な用途の一つであるPVCはマテリアルリサイクルが積極的に行われており、特に電線被覆材はクローズドループなリサイクルが行われており、将来的にSCCPsストックが維持される恐れもあることを反映した。SCCPsの用途割合や排出係数に関する情報が十分でないことから、パラメータには大きな不確実性があるため、パラメータを特定の分布に従ってランダムに値を設定し、1000回の繰り返し推定を行うことで、パラメータの取り得る値の不確実性を考慮した推定を行った。さらに、サブテーマ1-1において行われたSCCPs含有樹脂からの放散試験結果を利用し、長期使用製品からの揮発率を推定した。

結果および考察：

PCB排出量推定の結果、PCBの生産が開始された1954年以降にPCB排出量は急激に増加し、1970年にtotal-PCB(全同族体合計値)排出量は68.9トン/年とピークを迎え、その後、PCB排出量はPCBの生産・使用禁止によって排水排出の急激な減少および、製品寿命の短い感圧紙の急激なストック減少によって全体の排出量も急激な減少傾向を示した(図1. 3)。近年もPCB排出量は減少傾向にあり、特に2008年ごろから電気機器ストック減少に伴い全体の排出量の減少傾向が大きくなり、中間貯蔵・環境安全事業株式会社によるPCB分解処理によってPCB排出量が削減されていると推察できる。PCBの分解処理完了期限後の2030年には、熱工程による非意図的生成と開放系用途のPCB使用製品が主要な排出源であると推定された。これは、電気機器および熱媒体のPCBが分解処理される一方、開放系用途のPCB使用製品では分解処理が行われないと仮定したことによる。

大気中のtotal-PCB濃度推定結果を実測値と比較した結果、大気中濃度推定結果はおおむね近年の実測値の範囲内であり、同族体組成も近い傾向を示した。しかし、実測値の平均と比較すると推定値は1/2ほどと過小推定であった(図1. 4)。

PCB対策の有無に応じたシナリオ解析の結果、対策を追加するごとにシナリオごとの1950年から2050年までの累積total-PCB排出量が小さくなることが確認できた(図1. 5)。各対策による累積排出量の削減量は、廃棄物保管が最大で65.9トン、次いで分解処理が65.6トンであった。しかし、年度ごとの排出量をシナリオ間で比較する(図1. 6)と、廃棄物保管による将来の排出リスク増加の可能性も示唆された。PCB含有製品の保管を行うことで、1980年ごろのPCB含有製品の廃棄に伴う排出の増加を効果的に抑えている一方で、PCBストックが維持されることで保管中の揮発や保管廃棄物の紛失に伴う排出が将来にわたって維持されるおそれが示唆された。分解処理を行うシナリオでは、2000年以降の全ての年度でいずれのシナリオよりも排出量が小さく、分解処理によってPCBストックを減少し、ただちに排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少していることが推察できる。

全国多地点でのモニタリング調査における年度ごとの大気中濃度平均値は、PCB、PCNsやPBDEsが減少傾向を示しているのに対して、HCBやPeCBzでは傾向が不明瞭であった(図1. 7)。さらに、式1. 3によって解析した大気中POPs濃度の年度に対する係数は、PCBやPCN,PBDEにおいて負の値を、PeCBzやHCBでは正の値を示し、PCBやPCN,PBDEが経年的に減少する傾向が統計的に示唆された。また、大気中PCB,PBDE,PCNのほとんどの同族体において、大気中濃度の30km以内に存在する工場数に対する係数が正の値を示し、工業的活動による排出の影響が示唆された。式1. 4、式1. 5の分析

結果から、すべての媒体およびすべてのPCB同族体で、全国平均的に近年環境中での濃度が減少傾向にあると統計的に示された。大気中では、国内で中心的に使用された3,4,5塩素化物の減少傾向が最も大きく、PCB分解処理の効果が反映されているものと考えられる。また、5,6,7塩素化物において、周辺に1972年以前に建築された建物が存在する場合、その他の地点よりも大気中PCB濃度が高くなる傾向があると示唆された。

環境中へのSCCPsの排出量推定の結果、1950年以降SCCPs排出量は増加傾向であり、1980年から1990年ごろにピークとなることが示された(図1. 9)。ピーク時には、金属加工油の工業的使用時の水系排出や、厚みが小さく排出係数が大きいPVCフィルムの長期使用時の揮発が中心的な発生源であった。その後、SCCPsの生産・使用量が減少するにしたがって排出量も減少し、2005年以降は工業的使用による排出が非常に小さくなった。一方で、長期使用時の排出は近年および将来にわたって継続する傾向であった。

5-1-2. サブテーマ2の成果の概要

試料：本研究で用いる新規POPsであるSCCPsおよびDecaBDEに関する試料の候補選定および収集を実施した(表2. 1)。DecaBDEは、純度98%の粉末試薬(和光純薬工業株式会社製)を用いた。一方、SCCPsが含有されていると考えられる試薬3種類の中から、SCCPsの高濃度含有が認められた中国製のワックス試料(山東优索化工科技有限公司製)を主に対象とすることとした。

実験・分析方法：ワックス中のSCCPs含有量を正確に定量するために、四重極飛行時間型質量分析装置を備えたガスクロマトグラフ(GC-TOFMS)およびオービトラップ技術によるガスクロマトグラフ質量分析装置(GC-OrbitrapMS)を用いた。炭素数10~13および塩素数3~10のSCCPsに加えて、炭素数14~17および塩素数5~10の中鎖塩素化パラフィン類(MCCPs)も測定対象とした。分解率(および分解除去率)に関して、バーゼル条約の技術ガイドラインに基づいた定義式を用いることとした。

熱処理実験は通常炉および制御炉の2種類を用いた。通常炉(図2. 1)は処理する量をグラムオーダーで投入できるが滞留時間の精密な制御が難しく、制御炉(図2. 2)は少量(100 mgオーダー)での実験となるが滞留時間を制御できるため、目的に応じて使い分けた。実験条件としては、主に温度、滞留時間に注目したが、酸素濃度や銅の共存についても検討した。

化学処理実験は金属Na分散体法を実施した。処理スケールに関しては、2Lおよび20Lでの試験を行った(図2. 3および図2. 4)。ワックス試料の初期添加割合(ワックス試料量と希釈溶媒の和に対するワックス試料量の割合)や、温度、Na分散体量、また試験スケールを変化させて計7条件で試験を行った。20L試験では、スケールアップによる分解率への影響、2回繰り返し試験による分解効果の再現性の確認、スケールアップすることにより捕集することが可能となった反応槽排気ガス中のSCCPs量の定量、さらに、反応液中の主たる分解後生成物だけでなく、条約上非意図的生成物を含めた副生成物の定量評価を実施した。また、処理油および水相の廃アルカリを対象として総塩素、有機塩素、無機塩素を定量し、金属Na分散体法による塩素の量的挙動について調査した。

なお、処理技術試験で発生する試験後のさまざまな試料に対しては、GC-TOFMSやGC-OrbitrapMSを用いた高度な分析をすべての試料に適用することがコスト的に困難であったため、SCCPsの定量は、ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計(GC-qMS)に陰イオン化学イオン化(NICI)法を組み合わせた分析法を用いた。また、DecaBDEは、電子イオン化法によるGC-qMSにより定量・分析した。

分解生成物の評価としては、SCCPsに対する熱処理試験および化学処理試験におけるポリ塩素化ジベンゾパラダイオキシン類(PCDDs)、ポリ塩素化ジベンゾフラン類(PCDFs)、およびダイオキシン様PCB類(DL-PCBs)といった条約上懸念される非意図的生成物をガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置(GC-HRMS)を用いて定量した。また、ペンタクロロベンゼン(PeCB)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)といった非意図的生成物と他のクロロベンゼン類(CBzs)についても定量を行った。さらに、SCCPsの熱処理試験では多環芳香族炭化水素類(PAHs)および塩素化PAHs(Cl-PAHs)も分析対象と

した。DecaBDEは、その熱処理試験による副生成物をスクリーニングする目的で、GC-qMSを用いたマスキロマトグラムのシミラリティ検索を行った。その結果、定量候補物質としてポリ臭素化ジフェニルエーテル類 (PBDEs) およびヘキサブロモベンゼン (HBB) を選び、同GC-qMSにより定量を行った。

結果及び考察：試料中SCCPs含有量および不純物について調べた。SCCPsの内、塩素数3~5および塩素数10についてはGC-TOFMSの定量値、塩素数6~9についてはGC-OrbitrapMSの定量値を確定値として採用することとした(表2. 2)。また、現時点で一般にSCCPsの総濃度として用いられる「塩素数5~9のSCCPs」を Σ SCCPsと表記し、上記確定値を用いると Σ SCCPs = 58%であった。以下でSCCPsの分解特性を議論する際には、個別のSCCPsではなく主に Σ SCCPsを使用した。

同じ中国製ワックス試料には塩素化合物としてPCDD/FsおよびDL-PCBsが不純物として含まれる可能性があったことから、これらの化合物を定量した。結果として微量のPCDDs (2.6 pg/g)、PCDFs (110 pg/g)、DL-PCBs (160 pg/g) が不純物として含有していることが判明した。毒性を考慮したTEQ値はPCDD/Fsで0.0050 pg-TEQ/g、DL-PCBsで0.0047 pg-TEQ/gであった。不純物の量はバーゼル条約の技術ガイドラインで定められている低POPs含有量 (LPC) であるPCDD/Fsの15 ng-TEQ/gおよびPCBsの50 μ g/gを大きく下回っていた。

SCCPsの定量下限値について比較的汎用性の高いGC-qMS(NICD)を用いて検討した結果、ワックスの希釈液による定量方法を適用することとした(図2. 5)。炭素数10~12、塩素数5~8から9つの個別SCCPsに対して検討した結果、定量下限値は0.053~0.35 ppmの範囲となり、 Σ SCCPs換算で求めた定量下限値よりも1桁程度小さい値であることが分かった。そこで、本研究では、個別SCCPsの定量下限値の最大値(今回では0.35ppm)を Σ SCCPsの定量下限値として用いた。

熱処理試験の結果及び考察について概要を示す。SCCPsは分析に際して試料量が必要であること、機器分析前処理における課題があること等の理由で、試料量を多く使用できる通常炉での実験を主として行った。ただし、低濃度PCB廃棄物処理の熱処理要件を意識して850°C、滞留時間2秒での試験については制御炉で実施した。SCCPsを熱処理する場合、850°C、2秒以上の滞留時間であれば酸素濃度や銅の有無によらず高い分解率(>99.999%)を得られることが分かった(表2. 3)。副生成物については、ダイオキシン類(PCDD/FsおよびDL-PCBs)やCBzsについては高温(950°C)、低酸素(10、0%)で発生が抑制できるものの、PAHsやCl-PAHsが低酸素において未燃分の発生に伴い増加してしまう点を考慮する必要があった。また、銅が混在した状態での熱処理はダイオキシン類の発生を増加させてしまうため、処理時の混入を避ける必要があった。今回の研究課題における対象ではなかったが、SCCPs含有ワックスにはMCCPsも含有されていたため、試行的にMCCPsの分解率についても検討を行った。SCCPsと同様の考え方で定量下限値をワックス希釈液から求め、個別MCCPsの定量下限値の最大値(1.2 ppm)を用いた。通常炉での試験について適用した結果、いずれの条件でも>99.999%の分解率を示した。したがって、MCCPsに対しても熱処理は有効な分解方法であると考えられた。

DecaBDEの熱処理試験は、同一条件での試験を複数回(2-4回)行い、分解効果の再現性も含めて評価した。低濃度PCB廃棄物処理の熱処理に必要な最低限の要件である850°C、滞留時間2秒では、分解率が99.393 - 99.9999%という結果となり、4回の試験中2回はバーゼル条約の技術ガイドライン(DE > 99.999%)を満たした。未達成であった2回は、熱処理後の未燃分や燃焼部上流側への付着物の発生が確認され、そこに多量のDecaBDEが検出された。燃焼部への試料導入について、未燃分を残さないように試料ポートの導入法を修正し、また、燃焼部下流側での発生量を評価するために管内付着分を下流側から採取した改善法で実施した場合、改善法での試験2回ともに99.9999%と高い分解率を示した。よって、適切な条件であれば850°C、滞留時間2秒でDecaBDEの高い分解率を実現可能であるといえる。他の条件を複数実験した結果、850°C、2秒以上の滞留時間であれば酸素濃度によらず高い分解率(>99.999%)を得られた(表2. 4)が、いくつかの試験において熱処理による残渣分や排ガス成分(本研究の場合、ろ紙吸着剤)にDecaBDEが検出された。詳細な理由については不明だが、DecaBDEの熱処理においては試料導入時の吹抜けが発生しないようにすることと、残渣の確実な燃焼が重要であると思われる。生成物としては、NonaBDE(BDE-207およびBDE-206)、OctaBDE(BDE-197およびBDE-196)、およ

びHBBは、高温（900、950、1000℃）で発生が抑制できた。しかし、HBBは酸素濃度0%において多量に生成したため、注意が必要である。ちなみに、発生量を比較するとDecaBDE、NonaBDE、OctaBDEの順であったことから、10臭素化物 → 9臭素化物 → 8臭素化物といった逐次的な脱臭素化反応が生じていると示唆された。

化学処理の結果及び考察について概要を示す。2Lスケールの場合、初期添加割合が10～30%の条件（試験2～5）で、反応開始後180分および反応終了後の処理油について分解率は99.999%を超えることが分かった（表2. 5）。ワックス試料の初期添加割合20%の条件について20Lスケールでの試験を実施した。この系では、反応槽からの反応液を反応時間10、30、60、120、180分で採取して時系列的なデータを取得し、また、反応槽から発生する排ガスを捕集し分析した。結果として、反応開始10分以降すべての反応液および反応終了後の処理油において分解率は99.999%を上回る高値を示した。排ガスは反応終了までに捕集したガス発生量が少なく、ワックス中の Σ SCCPs初期量に比して $1/10^9$ 程度の極微量であり無視し得る量であると考えられた。また、同一条件での繰り返し試験（試験6および7）を行った結果、同等の分解率を得られたため、本法は再現性のある分解効果を示すものといえる。また塩素収支を調べた結果、初期塩素量の87 - 91%が反応後の水相に無機塩素に変換したことが分かった。ワックス、希釈溶媒、Na分散体、イソプロピルアルコール（IPA）、抽出に用いた水の量の総和に対して反応後の処理油と水相（廃アルカリ）の量は94 - 96%であり、回収できなかった塩素は反応槽および配管内への付着によるロス分と考えられた。

20L試験において、条約上の非意図的生成物の生成有無について反応により生じる各媒体を定量分析した。結果として反応終了後の処理油、水相、排ガスのいずれでもPCDD/Fs、DL-PCBsはワックス中に不純物として含まれている濃度と同程度であり、生成は確認されなかった。また、HCBおよびPeCBに関してはワックス、処理油、排ガスのいずれにおいても定量下限値未満で検出されなかった。低POPs含有量（LPC）やダイオキシン類特措法で定められた基準値と比較しても十分低い値であったことから、非意図的生成物を考慮する必要はないといえる。SCCPs含有ワックスについても、PCB廃油に対する金属Na分散体法で発生する処理油の用途と同様に、燃料利用が可能であると考えられる。

金属Na分散体法によるSCCPsの脱塩素化反応について考察した。複数のデータに基づいて、反応槽に置ける置換反応 ($R-Cl + 2Na \rightarrow R-Na + NaCl$) およびその後の水和反応 ($R-Na + H_2O \rightarrow R-H + NaOH$) で記述される可能性が示された。SCCPsの脱塩素化反応により生じた有機物の構造についてEI-scanモードを用いた分析により推定を試みた。類似度が高い物質として「塩素を含まない」脂肪族が検出された（図2. 6）。これら脂肪族は水和反応が進行した結果生成したR-Hであると考えられる。

以上を踏まえ、総合的な処理方法の評価を行った（表2. 6）。ここでは、本研究で採用した処理方法について分解効果および非意図的生成物を含む副生成物についてまとめることで、総合的に評価することを試みた。熱処理についてはDecaBDEおよびSCCPsいずれも低濃度PCB廃棄物の処理に関する最低限の要件である850℃、滞留時間2秒での高い分解率を期待できる。また、化学処理として金属Na分散体法については、PCB廃油と同等の条件での高い分解率を示すことが分かった。分解率の側面からは熱処理、化学処理のいずれも従来のPCB廃棄物に対して適用してきたものと同等の効果を得られると評価される。注意点としてはDecaBDE廃棄物の熱処理時には、含有廃棄物の吹抜けが発生しないようにすることや残渣の確実な燃焼が挙げられる。

一方、熱処理では条約上の非意図的生成物を含めた副生成物への配慮が必要であるが、化学処理では副生成物はほとんど認められず必要ないことが大きな違いといえる。熱処理ではDecaBDEからはHBB、NonaBDE（BDE-206およびBDE-207）、OctaBDE（BDE-196およびBDE-197）、およびOctaBDFが、SCCPsからはPCDD/Fs、DL-PCBs、CBzs、PAHs、およびCl-PAHsが生成した。これらの生成物を抑制するには特に850℃より高温での熱処理が効果的であると考えられ、滞留時間や酸素濃度の影響は限定的であった。

最後に、具体的な数値による定量的評価は困難であるが、コストに関する側面を考慮する必要がある。化学処理として検討した金属Na分散体法は熱処理よりも一般的に高コストであるため、SCCPsの廃棄時の形態（油状か否か）や発生量によって実現可能性が左右される。

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>

サブテーマ1では、国内でこれまでに行われてきたPCB対策の排出量削減効果を定量的に推定することで、個別の対策ごとの効果を評価した。さらには、現在行われている分解処理が完了した後に問題となり得る発生源について考察を行い、追加的なPCB対策を想定した排出量削減効果も推定した。これらの結果は、さらなるPCB対策の必要性の議論のみならず、他のPOPs対策においても有効な対策を見極めるために非常に有用である。

SCCPsを高濃度に含む液体廃棄物については化学処理により、SCCPsやDecaBDEを含む固体あるいは液体の廃棄物については850℃、滞留時間2秒以上の熱処理により99.999%以上の分解可能であることが示された。これは、国内においてはすでに枠組みのあるPCBs廃棄物処理体制の中で同様に処理可能であることを示し、今後のPOPs産業廃棄物の処理ガイドライン等を更新する際に参考データとして活用が期待される。実際に低濃度PCBs廃棄物処理を実施している事業者や技術開発を行うプラントメーカーを中心とした環境産業において本研究成果が速やかに活用され、実稼働施設での実証や実装に繋がることを期待される。

また、SCCPsおよびDecaBDEへ適用した熱処理及び化学処理技術に関する知見は世界においても少なく、POPs条約やバーゼル条約などの国際的枠組み（BAT/BEPガイドライン等）において適用可能な技術であることを示す参考データとして活用されることが期待される。

5-3. 研究目標の達成状況

以下にまとめたとおり、すべての目標を達成するとともに、目標を上回る成果を得ることができた。

サブテーマ	設定目標	達成状況
サブテーマ1	PCB 製品の用途別マテリアルフローモデルを構築、PCB 製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定し、1950 年代から2030年代ごろまでのPCB フロー・ストック・排出の再現・予測、比較検証する。	設定目標から、さらに推定期間を2050年まで拡大し、達成することができた。
	PCB処理効果を評価する。	現実に行われた対策に加えて仮想的な追加対策についても推定を行い、次の一手も含めた処理効果を評価することができた。
	PCB と同様の物理化学性状を有するPOPsである短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）に対してフローモデルの作成を行う。	SCCPsのフローモデル作成は成功しており、設定目標を達成することができた。
サブテーマ2	分解処理方法として熱分解・焼却処理による分解処理法に資するデータを実験的に収集し、DecaBDEの純物質粉体やSCCPsの高濃度含有ワックスの分解率99.999%を超える条件を見出す。	設定目標を達成した。熱処理についてはDecaBDEおよびSCCPsいずれも低濃度PCB廃棄物の処理に関する最低限の要件である850℃、滞留時間2秒での高い分解率を期待できることを実験室規模で確認した。
	化学処理法（金属ナトリウム分散体法）については、SCCPsの高濃度含有ワックスの分解率が99.999%を超える条件を見	化学処理として金属Na分散体法については、PCB廃油と同等の条件での高い分解率を示すことを確認でき、設定目

	出す。 分解処理時の非意図的生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索を行い、反応経路推定等を実施するとともに、総合的な処理法の評価を行う。	標を達成した。 本研究で採用した処理方法に関して総合的な評価を行い、設定目標を達成した。
当初設定目標 以外の内容	目標対象以外についての新規POPsの分解処理状況を把握する。	ワックス試料にMCCPsが混在していたことを活用して、 <u>熱処理によりSCCPsと同等の分解率を得ることを確認することができた。</u>

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) J. Koshihara, Y. Hirai, S. Sakai : Organohalogen Compounds, 80, pp.201-204 (2018) Panel data analysis of environmental PCB in Japan: national and local concentration trends.
- 2) J. Koshihara, Y. Hirai, S. Sakai : Chemosphere, 232, pp.387-395 (2019) Historical and future polychlorinated biphenyl emission trends in Japan. (IF: 5.778)
- 3) H. Liu, J. Yano, N. Kajiwara, S. Sakai : Journal of Cleaner Production, 232, pp.910-924 (2019) Dynamic stock, flow, and emissions of brominated flame retardants for vehicles in Japan. (IF=7.246)
- 4) 小柴絢一郎、平井康宏、酒井伸一: 廃棄物資源循環学会論文誌、32, pp.20-30 (2021) ポリ塩化ビフェニルの生産・使用規制および分解処理の効果検証
- 5) N.T. Dien, Y. Hirai, J. Koshihara, S. Sakai : Chemosphere, 277, 130356 (2021) Factors affecting multiple persistent organic pollutant concentrations in the air above Japan: A panel data analysis. (IF=5.778)
- 6) T. Fujimori, M. Ogura, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.258-261 (2019) Laboratory-Scale Examination of the Dechlorination of Short-Chain Chlorinated Paraffins Using the Metal Sodium Dispersion Method.
- 7) A. Eguchi, T. Fujimori, M. Nishida, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.371-374 (2019) Simplified Analytical Methods for Commercial Mixtures of Short-Chain Chlorinated Paraffins.
- 8) T. Nishida, T. Fujimori, A. Eguchi, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.383-386 (2019) Characteristics of High-Temperature-Induced Destruction of Short-Chained Chlorinated Paraffins in Wax.
- 9) Y. Takami, T. Fujimori, K. Shiota, K. Mukai, T. Nishida, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.399-402 (2019) Establishment of an Analytical Method for Detecting Decabromodiphenyl Ether and Evaluation of its Thermal Decomposition Products.

6-2. 知的財産権

特に記載すべき事項はない。

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	0件
その他誌上発表（査読なし）	5件
口頭発表（学会等）	30件
「国民との科学・技術対話」の実施	1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

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者

酒井 伸一

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、京都大学環境安全保健機構教授

研究分担者

1) 平井 康宏

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、京都大学環境安全保健機構准教授

2) 矢野 順也

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、京都大学環境安全保健機構助教

3) 高岡 昌輝

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、京都大学大学院工学研究科教授

4) 藤森 崇

京都大学工学部卒業、工学博士、現在、京都大学大学院工学研究科助教

II. 成果の詳細

II-1 PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析および環境動態モデル解析

京都大学

酒井 伸一・平井 康宏・矢野 順也

〔要旨〕

研究開発目的は、PCBの処理状況を把握し、環境動態の経年変化等を把握することで、環境負荷に関する処理の効果や抑制の程度を把握するとともに、今後のPOPsの抑制方策や社会滞留しているPOPsやそれらを含む廃棄物の処理方策のあり方を提案することである。研究目標は、PCB製品の用途別マテリアルフローモデルを構築、PCB製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定し、1950年代から2030年代ごろまでのPCBフロー・ストック・排出の再現・予測、比較検証し、PCB処理効果を評価することおよび、PCBと同様の物理化学性状を有するPOPsである短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）に対してフローモデルの作成を行うことである。研究開発内容は、PCBのマテリアルフロー、排出量および環境中濃度の動的推定方法、PCB対策の有無に応じたシナリオ解析方法、PCBを含むPOPsモニタリングデータの統計解析方法、SCCPsのマテリアルフローおよび排出量推定方法について述べた。結果および考察は、PCBの排出量推定、大気中PCB濃度推定、PCBシナリオ解析、POPsのパネルデータ分析、SCCPs排出量推定について結果及び考察を述べた。研究目標の達成状況では、設定した研究目標に対応してそれぞれを達成できたことを示した。

1. 研究開発目的

本課題サブテーマ1「PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析および環境動態モデル解析」では、PCBの処理状況を把握し、環境動態の経年変化等を把握することで、環境負荷に関する処理の効果や抑制の程度を把握するとともに、今後のPOPsの抑制方策や社会滞留しているPOPsやそれらを含む廃棄物の処理方策のあり方を提案する。特に、本サブテーマにおいては、PCB廃棄物処理事業の効果の評価し、今後のPOPs管理に向けた知見を得ることを目的とする。

2. 研究目標

PCB製品の用途別マテリアルフローモデルを構築、PCB製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定し、1950年代から2030年代ごろまでのPCBフロー・ストック・排出の再現・予測、比較検証し、PCB処理効果を評価する。PCBと同様の物理化学性状を有するPOPsである短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）に対してフローモデルの作成を行う。

3. 研究開発内容

3-1. PCBの排出量および環境中濃度の動的推定

本研究では、日本国内のPCB含有製品由来および熱工程由来のPCB排出量を、国内でのPCB生産開始以前の1950年からPCB処理完了期限以降の2050年まで年度ごと同族体ごとに推定した。

PCBの生産時や、PCB含製品からの揮発、PCB含有製品の焼却や埋立地からの揮発等、PCB含有製品のライフサイクル各段階において環境中へPCBが排出されることが推察される^{1),2)}。本研究では、図1-1に示すマテリアルフローおよび排出経路を仮定し、各ライフサイクル段階での排出係数を用いて生産から廃棄までの排出量を推定した。PCB含有製品は、意図的にPCBを使用した電気機器、熱媒体、感圧紙、シーラント、その他開放系の製品および非意図的に不純物として生成したPCBを含有する有機顔料の6つに分類し、揮発率や製品寿命関数、廃棄後の処理方法などをそれぞれ仮定し、マテリアルフロー・ストックを推計した。生産後の経過年によって廃棄される割合が異なることを仮定したため、PCB含有製品の年度tにおけるストック Q_t は、年度kに生産された製品に含有されるPCBの年度tにおけるストック $Q_{t,k}$ のkに対する合計値によって推定した(式1.1)。 $Q_{t,k}$ は、製品使用中・保管中の揮発、不適正処分、

分解処理によって減少することを仮定した(式1.2)。本研究での不適正処分とは、PCB含有製品がPCBを含有しない廃棄物として焼却、埋立処理される、または不法投棄等に伴い破損、土壌へ漏出することとした。

$$Q_t = \sum_k Q_{t,k} \quad \cdots \text{式 1. 1}$$

$$Q_{t,k} = Q_{t-1,k} - VF \times Q_{t-1,k} - DR_{t-k} \times (1 - VF)^{t-k} \times Q_{t-1,k} - M_{t-1,k}$$

t < k のとき Q = 0、t = k のとき Q = U …式 1. 2

VF: 揮発率[1/年], DR: 不適切処分率[1/年], M: 分解処理量[トン]

年度ごとのPCB使用製品へのPCB使用量は統計値を利用し、有機顔料に含有されるPCB量は有機顔料の生産量および有機顔料中のPCB含有濃度から推定した。

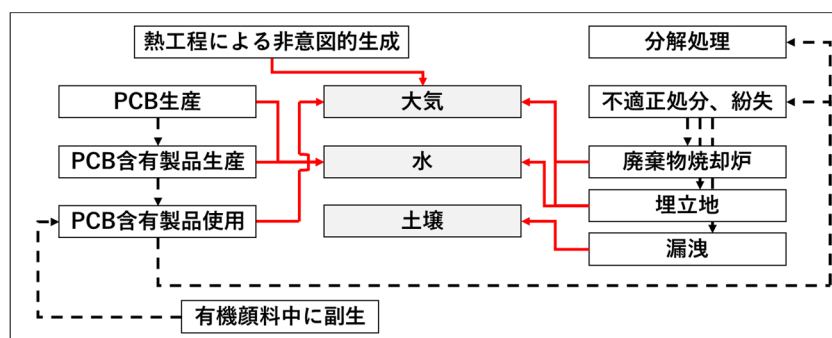


図1.1 PCBの材料フローおよび排出経路

熱工程由来のPCB排出量は、年度ごとの活動量に排出原単位を乗ずることで推定した。対象とした熱工程プロセスは排出原単位や活動量大きいセメント焼成、鉄鋼焼結、製鋼用電気炉、廃棄物焼却とした。

また、推定した排出量および環境動態モデルを用いて環境中のPCB濃度を年度ごと同族体ごとに推定した。環境動態モデルは国立環境研究所の開発したMuSEM³⁾をもとに動的推定が行えるように改良したモデルを用いた。推定対象とした媒体は日本列島全体の大気、水(淡水および海水)、底質(淡水および海水)、土壌(自然地、農業用地、都市部・産業用地)である。

3-2. PCB対策による排出量削減効果推定

本研究では、国内でこれまでに行われてきたPCB対策および仮想的な追加対策⁴⁾による排出量削減効果を定量的に評価するために、PCB対策の有無に応じたシナリオを設定し、シナリオごとに3-1で述べたモデルを利用して排出量推定を行った。

本研究で対象としたPCB対策は下記の6つである。

- ① 「生産・使用規制」…PCBの生産および新規の使用を禁止すること。
- ② 「廃棄物保管」…PCB含有製品およびその廃棄物を保管すること。ただし、保管されているストックのうち一部が紛失され、不適正処分される。
- ③ 「保管厳格化」…廃棄物保管を行う際に起こる紛失の量を減少させること。
- ④ 「分解処理」…PCB含有製品およびPCB廃棄物を焼却処理または化学処理によって適正に分解処理すること。
- ⑤ 「処理促進(掘り起こし型)」…掘り起こし調査等によって電気機器類の分解処理量を増加させること。
- ⑥ 「処理促進(対象拡大型)」…PCB分解処理の対象となる製品種別を増加させること。

さらには、これら対策の有無に応じて表1.1に示す7つのシナリオを設定した。なお、無対策シナリオでは、1970年のピーク時のPCB生産・使用量が2050年まで続くことを仮定した。

表1. 1 シナリオ設定と対策の有無

記号	対策	生産・使用規制	廃棄物保管	保管厳格化	分解処理	処理促進 (掘り起こし型)	処理促進 (対象拡大型)
	シナリオ名						
I	無対策	×	×	×	×	×	×
II	生産・使用規制	○	×	×	×	×	×
III	廃棄物保管	○	○	×	×	×	×
IV	保管厳格化	○	○	○	×	×	×
V	分解処理	○	○	○	○	×	×
VI.a	処理促進 (掘り起こし型)	○	○	○	○	○	×
VI.b	処理促進 (対象拡大型)	○	○	○	○	×	○

注 ○：対策を行う、×：対策を行わない

3-3. PCBと他のPOPsに関する環境動態把握

3-3-1. 環境中POPsモニタリングデータを利用した統計解析

環境省は、日本国内の多地点でPOPs等の化学物質を継続的にモニタリング調査しており、年度ごとの調査結果が「化学物質と環境」において報告されている⁵⁾。本研究では、2004年以降のモニタリング調査結果をパネルデータ分析によって統計的に解析することで、環境中のPOPs濃度に影響を与える要因について考察した。

多地点で経年的に計測されるデータのように、横断面データと時系列データを合わせたようなデータはパネルデータと呼ばれる。パネルデータ分析では、サンプル数の多さから精度の高い解析が行えることや、独立変数として表すことのできない地点ごとの個別の傾向を抽出できることが利点として挙げられる⁶⁾。

式1. 3では、PCB、PCN、PBDE、HCB、PeCBzを対象物質として、気象条件(気温、降水量、大気境界高さ)、人口密度および測定地点周辺の工場数と大気中濃度との関係を解析した。周囲の工場数を変数として加えることで、POPsの発生源となり得る熱工程等の大気中濃度への影響を分析した。式1. 4では、大気中PCB濃度と年度、測定時の気温、測定地点に古い建物が存在することとの関係を解析した。PCBが規制される1972年以前に建築された古い建物では、PCB使用製品・廃棄物の保管や建材へのPCB利用が行われる可能性が新しい建物より高く、周囲の大気へPCBが揮発・拡散している可能性を検証した。式1. 5では、水質および底質中PCB濃度と年度との関係を分析した。

$$\ln C_{POP\text{air},i,t} = b_0 + \beta_1/T_{i,t} + \beta_2 \ln(Ra_{i,t} + 1) + \beta_3 \ln(ABL_{i,t}) + \beta_4 \ln(IA_i) + \beta_5 \ln(PD_i) + \beta_6 Y_t + \lambda_i + \varepsilon_{i,t} \quad \dots \text{式1. 3}$$

$$\ln C_{PCB\text{air}} = b_0 + \delta_{\text{old}} \text{dummy}_{\text{old},i} + (\beta_{\text{year}} + \delta_{\text{year}} \text{dummy}_{\text{old},i})(Y_t - 2000) + (\beta_{\text{temp,air}} + \delta_{\text{temp}} \text{dummy}_{\text{old},i}) \frac{1}{273.15 + T_{i,t}} + \lambda_i + \varepsilon_{i,t} \quad \dots \text{式1. 4}$$

$$\ln C_{\text{media}} = a_{i,\text{media}} + \beta_{\text{year,media}}(Y_t - 2000) + \varepsilon_{i,t} \quad \dots \text{式1. 5}$$

$C_{POP\text{air}}$: 大気中POPs濃度[pg/m³], $C_{PCB\text{air}}$: 大気中PCB濃度[pg/m³],

C_{media} : 底質中PCB濃度[pg/g-dry]または水質中PCB濃度[pg/L], $a_{i,\text{media}}$: 測定地点*i*ごとの固定効果,

b_0 : 切片, $\lambda_{i,t}$: 地点ごと年度ごとのランダム効果, β, δ : 係数, ε : 誤差項, Y : 測定年度,

T : 測定期間の平均気温[°C], Ra : 測定期間の平均降水量[mm], ABL : 大気境界層高さ[m],

IA : 周囲の工場数[個], PD : 周囲の人口密度[人/m²],

$\text{dummy}_{\text{old}}$: 測定地点の建築物が1972年以前に建築された場合1を、その他の場合0を取るダミー変数

3-3-2. SCCPsの排出量の動的推定

本研究では、SCCPsの生産から廃棄までのライフサイクル全体での排出量を、図1. 2の材料フローに基づいて1950年から2030年まで推定した。SCCPsは金属加工油の添加剤、ポリ塩化ビニル(PVC)の可塑剤、ゴムの可塑剤および難燃剤、塗料の可塑剤、硬化剤および防錆剤として使用される⁷⁾ことを仮定した。PVCは可塑剤の用いられる軟質PVCを製品寿命や廃棄・リサイクル過程を考慮し、電線被覆、農業用ビニルシート、壁・床材、フィルム、その他PVCの5つに分類した。ゴムおよび塗料は自動車・輸送機器と建築材の2つの用途分類とした。

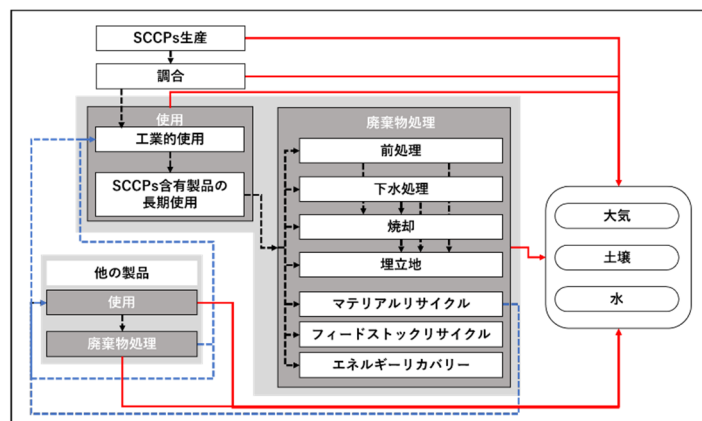


図1. 2 SCCPsの材料フローおよび排出経路

各ライフサイクル段階でのフロー量およびストックに排出係数をかけることで年度ごとの排出量を推定した。製品中に含有されるSCCPsのストックは、PCB推定に用いたモデルに材料リサイクル過程を加えた式1. 6によって推定した。SCCPsの主要な用途の一つであるPVCは材料リサイクルが積極的に行われており、特に電線被覆材はクローズドループなリサイクルが行われており、将来的にSCCPsストックが維持される恐れもある。

$$Q_{t,k} = Q_{t-1,k} + MR_{t,k} - VF \times Q_{t-1,k} - DR_{t-k} \times (1 - VF)^{t-k} \times Q_{t-1,k} - M_{t-1,k}$$

$$t < k \text{ のとき } Q = 0, \quad t = k \text{ のとき } Q = U \quad \dots \text{式 1. 6}$$

MR: 材料リサイクルによるストック増加[トン]

SCCPsの用途割合や排出係数に関する情報が十分でないことから、パラメータには大きな不確実性がある。さらに、SCCPsには多くの同族体が存在し、環境中濃度や揮発率に大きな影響を与える物性値に同族体ごとに大きく差がある。そこで、パラメータを特定の分布に従ってランダムに値を設定し、1000回の繰り返し推定を行うことで、パラメータの取り得る値の不確実性を考慮した推定を行った。

さらに、長期使用製品からの揮発率を設定するために、サブテーマ1-1において行われたSCCPs含有樹脂からの放散試験結果を利用した。同試験において、SCCPs放散速度と、樹脂中濃度に蒸気圧を乗じた値との間の相関性が示唆された。そこで、本研究ではSCCPs含有製品種別ごとにSCCPs含有濃度を仮定し、炭素数ごとの蒸気圧の値を用いて、炭素数ごとに長期使用時の揮発率を推定した。

4. 結果及び考察

4-1. PCBの排出量および環境中濃度の動的推定

排出カテゴリごとの全同族体合計(total-PCB)排出量の推定結果を図1. 3に示す。PCBの生産が開始された1954年以降にPCB排出量は急激に増加し、1970年に68.9トン/年とピークを迎えると推定された。その後、PCB排出量はPCBの生産・使用禁止によって排水排出の急激な減少および、製品寿命の短い感圧紙の急激なストック減少によって全体の排出量も急激な減少傾向を示した。2004年の分解処理開始以前は、PCB含有製品のストックが不適切な処分によって減少することによって緩やかに排出量が減少していく結果であった。近年もPCB排出量は減少傾向にあり、特に2008年ごろから電気機器ストック減少に伴い全体の排出量の減少傾向が大きくなり、JESCOによるPCB分解処理によってPCB排出量が削減

されていると推察できる。

PCBの分解処理完了期限後の2030年には、0.707トン/年のtotal-PCB排出があると推定された。主要な排出源は、熱工程による非意図的生成と開放系用途のPCB使用製品であった。これは、電気機器および熱媒体のPCBが分解処理される一方、開放系用途のPCB使用製品では分解処理が行われず、製品寿命による不適切な処分でしかストック減少が起こらないと仮定したことによると推察できる。

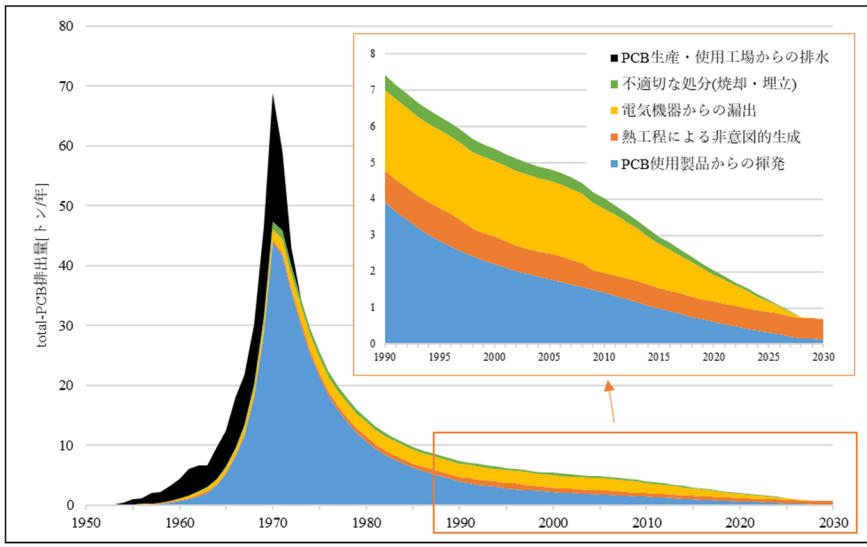


図1. 3 total-PCB排出量推定結果

大気中のtotal-PCB濃度推定結果と、実測値との比較を図1. 4に示す。実測値は、図中の緑点が全国平均値を示し、エラーバーが最小値と最大値を示している。また、同族体組成は2016年の推定結果と実測値を比較している。大気中濃度推定結果はおおむね近年の実測値の範囲内であり、同族体組成も近い傾向を示した。しかし、実測値の平均と比較すると推定値は1/2ほどと過小推定であった。

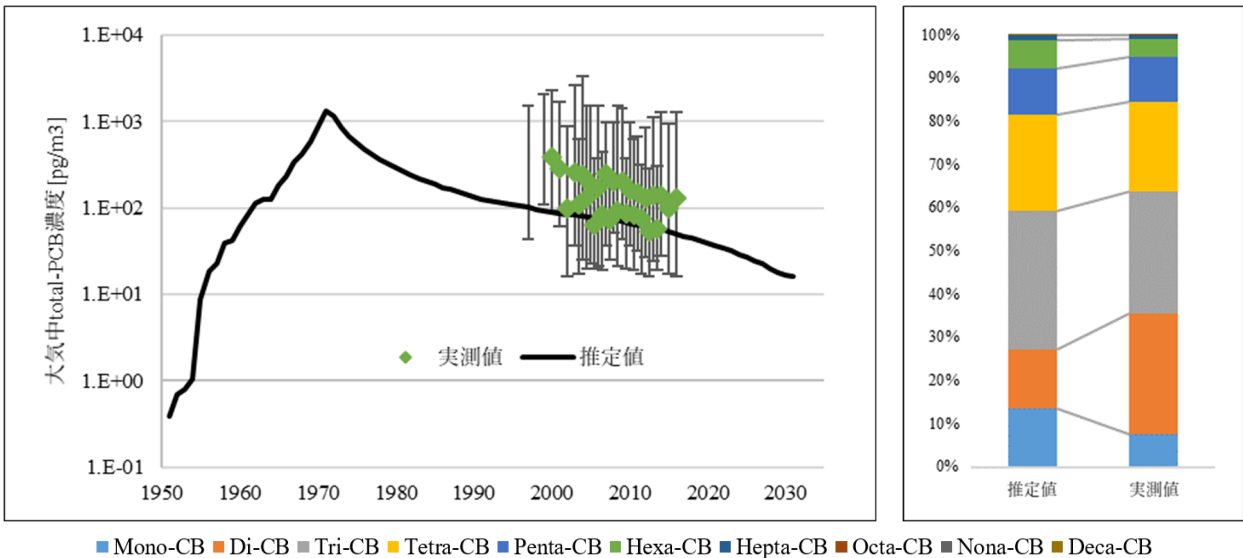


図1. 4 環境中濃度推定結果と実測値との比較

4-2. PCB対策による排出量削減効果推定

シナリオごとの1950年から2050年までの累積total-PCB排出量を比較すると、対策を追加するごとに小さくなる結果であった(図1. 5)。各対策による累積排出量の削減量は、廃棄物保管が最大で65.9トン、次いで分解処理が65.6トンであった。この結果から、いずれのPCB対策も環境中へのPCB排出を削減する効果があると推察できる。

しかし、年度ごとの排出量をシナリオ間で比較する(図1. 6)と、廃棄物保管による将来の排出リスク増加の可能性も示唆された。PCB含有製品の保管を行うことで、1980年ごろのPCB含有製品の廃棄に伴う排出の増加を効果的に抑えている一方で、2010年ごろ以降はシナリオ(II)の排出量をシナリオ(IV)が上回った。これは、シナリオ(IV)では廃棄物保管によってPCBストックが維持されることで保管中の揮発や保管廃棄物の紛失に伴う排出が将来にわたって維持されるおそれを示している。シナリオ(V)は2000年以降の全ての年度でいずれのシナリオよりも排出量が小さく、分解処理を行うことでPCBストックを減少し、ただちに排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少していることが推察できる。

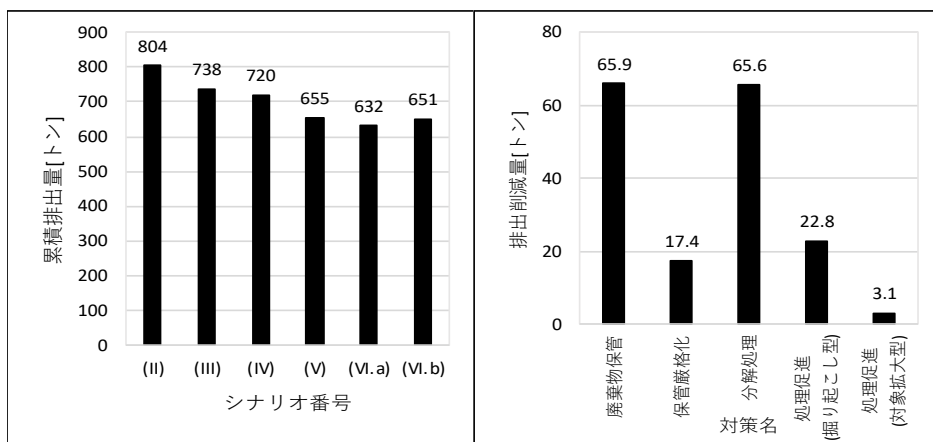


図1. 5 シナリオごとの累積排出量(左)および対策ごとの排出削減量(右)

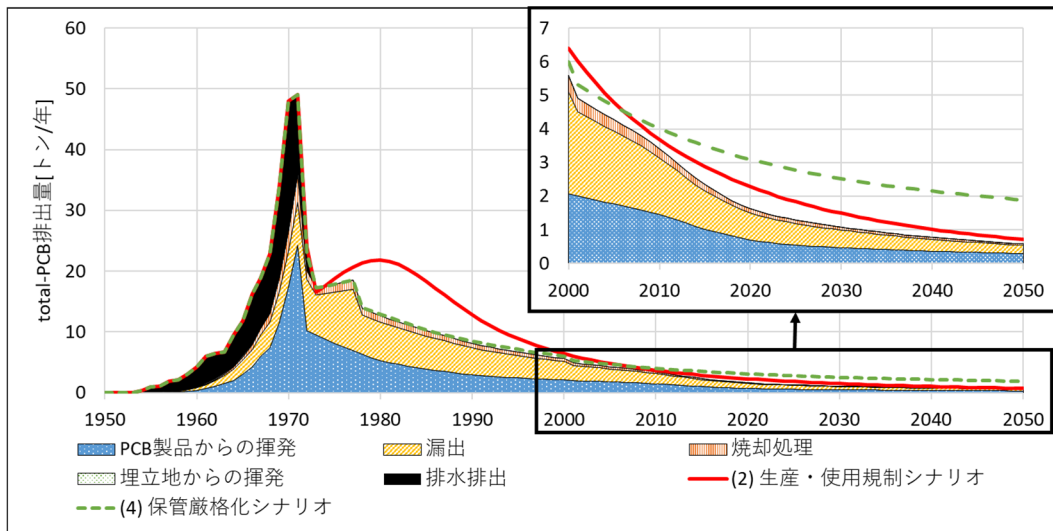


図1. 6 シナリオII, IV, Vの比較

注: 面グラフはシナリオVでの排出量推定結果を示す

4-3. PCBと他のPOPsに関する環境動態把握

4-3-1. 環境中POPsモニタリングデータを利用した統計解析

全国多地点でのモニタリング調査における年度ごとの大気中濃度平均値は、PCB、PCNsやPBDEsが減少傾向を示しているのに対して、HCBやPeCBzでは傾向が不明瞭であった(図1. 7)。さらに、式1. 3によって解析した大気中POPs濃度の年度に対する係数は、多くの物質で負の値を示した(図1. 8)。この結果から、PCBやPCN,PBDEの大気中濃度が減少傾向にあることが統計的にも示唆された。一方で、PeCBzやHCBでは正の値を示し、固有の発生源が存在することが示唆された。また、大気中PCB,PBDE,PCNのほとんどの同族体において、大気中濃度の30km以内に存在する工場数に対する係数が正の値を示し、工業的活動による排出の影響が示唆された。

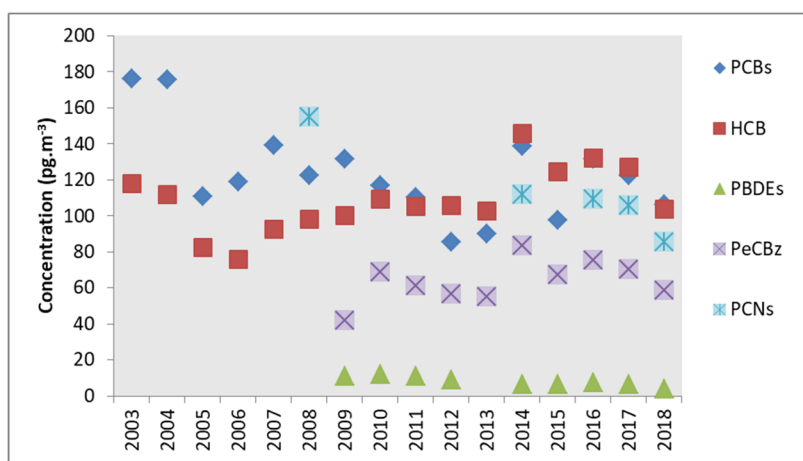


図1. 7 POPsモニタリングデータでの全国平均値の推移

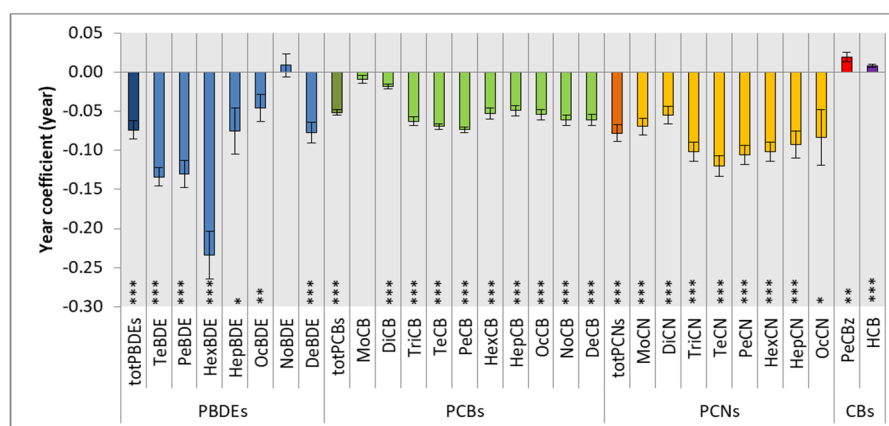


図1. 8 式1. 3によるPOPs濃度の年度に対する係数の推定結果

式1. 4、式1. 5の分析結果から、すべての媒体およびすべての同族体で、 β_{year} は有意水準5%で統計的に負の値を示した。このことから、全国平均的には近年環境中でのPCB濃度が減少傾向にあるものと統計的に示された。大気中では、国内で中心的に使用された3,4,5塩素化物の減少傾向が最も大きく、PCB分解処理の効果が反映されているものと考えられる。また、5,6,7塩素化物において δ_{old} が有意水準5%で統計的に正の値を示した。このことから、周辺に1972年以前に建築された建物が存在する場合、その他の地点よりも大気中PCB濃度が高くなる傾向があると推察できる。

4-3-2. SCCPsの排出量の動的推定

環境中へのSCCPsの排出量は、1950年以降増加傾向にあり、1980年から1990年ごろにピークとなる推定結果であった(図1. 9)。ピーク時には50トン/年程度の排出量であり、金属加工油の工業的使用時

の水系排出や、厚みが小さく排出係数が大きいPVCフィルムの長期使用時の揮発が中心的な発生源であった。その後、SCCPsの生産・使用量が減少するにしたがって排出量も減少し、2005年以降は工業的使用による排出が非常に小さくなった。一方で、長期使用時の排出は近年および将来にわたって継続する傾向であった。

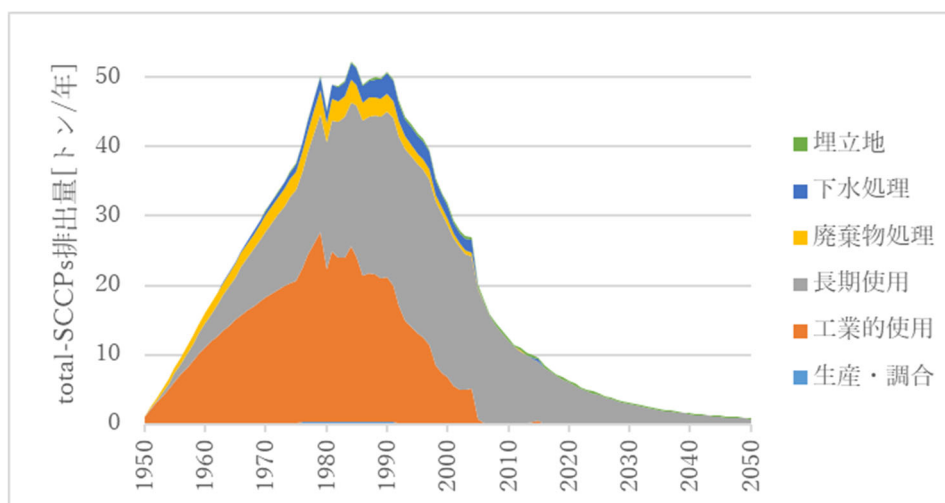


図1. 9 SCCPs排出量推定結果

5. 研究目標の達成状況

まず、PCB 製品の用途別マテリアルフローモデルを構築、PCB 製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定し、1950年代から2030年代ごろまでのPCB フロー・ストック・排出の再現・予測、比較検証するという目標については、推定期間を2050年まで拡大し、達成することができた。また、PCB処理効果を評価するという目標については、現実に行われた対策に加えて仮想的な追加対策についても推定を行い、達成することができた。最後に、PCBと同様の物理化学性状を有するPOPsである短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）に対してフローモデルの作成を行うという目標についても、達成することができた。

6. 引用文献

- 1) K. Breivik, A. Sweetman, J.M. Pacyna, K.C. Jones : Science of the Total Environment, 377, 296-307 (2007) Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — A mass balance approach: 3. An update.
- 2) J. Koshiba, Y. Hirai, S. Sakai : Chemosphere, 232, pp.387-395 (2019) Historical and future polychlorinated biphenyl emission trends in Japan.
- 3) 国立環境研究所「MuSEM|曝露評価関連シミュレーションモデル&ツール」< http://www.nies.go.jp/rcer_expoass/musem/musem.html> (2021/05/05アクセス)
- 4) 小柴絢一郎、平井康宏、酒井伸一： 廃棄物資源循環学会論文誌、32, pp.20-30 (2021) ポリ塩化ビフェニルの生産・使用規制および分解処理の効果検証
- 5) 環境省「化学物質と環境」<<https://www.env.go.jp/chemi/kurohon/>> (2021/04/22アクセス)
- 6) N.T. Dien, Y. Hirai, J. Koshiba, S. Sakai : Chemosphere, 277, 130356 (2021) Factors affecting multiple persistent organic pollutant concentrations in the air above Japan: A panel data analysis.
- 7) K. Tsunemi, A. Tokai, Journal of Risk Research, 10, 6, 745-757 (2007) Screening Risk Assessment of Short Chain Chlorinated Paraffins in Ecosystems Using a Multimedia Model.

II-2 POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究

京都大学

高岡 昌輝・藤森 崇

[要旨]

研究開発目的は、POPs条約で廃絶目標となっている新規POPsである短鎖塩素化パラフィン類 (SCCPs) およびデカブロモジフェニルエーテル (DecaBDE) に対して、基礎的な熱処理特性及び化学処理特性を実験的に把握し、分解率等を求めるだけでなく、各処理プロセスで条約上懸念されている非意図的生成物を含む副生物も同定、定量し、統合的に熱処理・化学処理技術を評価することである。研究目標は、分解処理方法として焼却処理を中心とした熱処理法に資するデータを実験的に収集し、DecaBDEの純物質粉体やSCCPsの高濃度含有ワックスの分解率99.999%を超える条件を見出すこと、化学処理法（金属ナトリウム分散体法）については、SCCPsの高濃度含有ワックスの分解率が99.999%を超える条件を見出すこと、そして、非意図的生成物を含めた分解生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索を行い、反応経路推定等を実施するとともに、総合的な処理法の評価を行うことである。研究開発内容は、本研究で用いた試料、知見整理、実験・分析方法について述べた。実験・分析方法では、SCCPs含有量分析、分解率および分解除去率、熱処理実験、化学処理実験、そして非意図的生成物を含む分解生成物の評価について述べた。結果及び考察は、試料中SCCPs含有量および不純物、熱処理試験、化学処理試験、総合的な処理方法の評価に分けて記載した。熱処理試験では、SCCPsの機器分析、SCCPs含有ワックスおよびDecaBDE粉末の別に熱処理による分解効果および非意図的生成物を含む副生成物について結果及び考察を行った。化学処理試験では、化学処理試験によるSCCPsの分解効果および分解生成物の分析を通じたSCCPsの分解経路について結果及び考察を行った。研究目標の達成状況では、設定した研究目標に対応してそれぞれを達成できたことを示した。

1. 研究開発目的

本課題のサブテーマ2「POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究」では、POPs条約で廃絶目標となっている新規POPs (SCCPsおよびPBDEsの一部) に対して、基礎的な熱処理特性及び化学処理特性を実験的に把握し、分解率等を求めるだけでなく、各処理プロセスで副生成するPOPsをも同定、定量し、統合的に熱処理・化学処理技術を評価することを目的とする。PBDEsに関しては、特に新規POPsとして追加されたデカブロモジフェニルエーテル (DecaBDE) に着目して研究を実施する。ここで言う「統合的」とは、対象化学物質の低減効果だけでなく、処理によって生じる副生成物、特に条約上非意図的生成物として分類されている物質の生成をも含めた技術評価を意味する。具体的には、実験室規模の電気炉を利用した熱処理実験および、化学処理として金属ナトリウム分散体法を実施する。また、対象とする化学物質以外の化合物を同定するために、非意図的生成物を含めた分解生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索等により、新規POPsの処理技術を統合的に評価する。

2. 研究目標

分解処理方法として焼却処理を中心とした熱処理法に資するデータを実験的に収集し、DecaBDEの純物質粉体やSCCPsの高濃度含有ワックスの分解率99.999%を超える条件を見出す。化学処理法（金属ナトリウム分散体法）については、SCCPsの高濃度含有ワックスの分解率が99.999%を超える条件を見出す。分解処理時の非意図的生成物を含めた生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索を行い、反応経路推定等を実施するとともに、総合的な処理法の評価を行う。

3. 研究開発内容

3-1. 試料

本研究で用いる新規POPsであるSCCPsおよびDecaBDEに関する試料の候補選定および収集を実施した。処理試験および関連する分析を実施するためには、SCCPsおよびDecaBDEをある程度高濃度に含有し、かつ、研究使用上十分な量を確保する必要があるがあった。そこで、表2. 1に示す上記条件を満たしていると思われる試薬を国内外から入手した。

表 2. 1 対象試料

製品名	塩化パラフィン(Cl:40%)	塩素化パラフィンワックスと塩素化炭化水素ワックス(Cl: 52%)	塩化パラフィン(Cl:70%)	デカブロモジフェニルエーテル
CAS No	61788-76-9	63449-39-8	61788-76-9	1163-19-5
製造元	和光純薬工業株式会社	山东优索化工科技有限公司	和光純薬工業株式会社	和光純薬工業株式会社
画像				

この内、デカブロモジフェニルエーテル（和光純薬工業株式会社製）は純度98%であり、DecaBDEの含有が明らかであったが、それ以外のSCCPsが含有されていると考えられる試薬3種類については、SCCPsの正確な含有量が分からなかった。そこで、試薬中のSCCPs含有量を質量分析により定量した結果、中国製の試薬（山东优索化工科技有限公司製）において高濃度の含有（ Σ SCCPs = 58%）が認められたことから、本試薬を追加入手し、今後の試験に用いることとした。SCCPsの含有量の詳細については結果及び考察で述べる。

3-2. 知見整理

本課題で適用する処理技術や非意図的生成物に関する知見を文献調査により収集し、包括的に整理した。処理技術に関するまとめは、「POPs廃棄物の適正処理－技術と展望－」と題して廃棄物資源循環学会誌に掲載され、従来の処理技術として熱処理および化学処理を採り上げ、新規POPs廃棄物に対する適用可能性や課題について論じた¹⁾。一方、非意図的生成物については、POPs条約における「利用可能な最良の技術（BAT）」および「環境のための最良の慣行（BEP）」という概念に注目した整理を行い、我が国における法制度の整備、制御技術の導入、および具体的な事例等についてまとめ、この内容も廃棄物資源循環学会誌に掲載された²⁾。これら知見整理に基づき、以下の処理試験の運転条件を設定するとともに、研究課題を整理した。

3-3. 実験・分析方法

3-3-1. SCCPs含有量分析

試料中のSCCPs含有量を正確に定量するために、現状で最適と考えられる分析機器および方法を有する島津テクノリサーチ株式会社に分析委託した。定量分析には、四重極飛行時間型質量分析装置を備えたガスクロマトグラフ（GC-TOFMS、Agilent Technologies社製）およびオービトラップ技術によるガスクロマトグラフ質量分析装置（GC-OrbitrapMS、Thermo Scientific社製）を用いた。炭素数10～13および塩素数3～10のSCCPsに加えて、炭素数14～17および塩素数5～10の中鎖塩素化パラフィン類（MCCPs）も測定対象とした。塩素数1～2および塩素数11以上のSCCPsについては標準品の入手困難さや分析感度のため、定量値を出すことは困難であった。本測定によりSCCPs含有量を決定し、以下の

処理実験において、他の簡易な質量分析法による定量下限値の検討や処理効率の導出における基本情報として用いた。

3-3-2. 分解率 (DE)

POPs含有廃棄物等の処理について、POPs条約から依頼を受ける形で「有害廃棄物の国境を越える移動およびその処分の規制に関するバーゼル条約（バーゼル条約）」の下で技術ガイドラインが策定されている³⁾。同技術ガイドラインでは、POPsの分解や除去に関する技術的な指標として、分解率 (DE: Destruction Efficiency) および分解除去率 (DRE: Destruction Removal Efficiency) が定義され、その算出方法は下式に従う。

$$DE = (C_{waste} - C_{g+l+s}) / C_{waste} \quad (2-1)$$

$$DRE = (C_{waste} - C_g) / C_{waste} \quad (2-2)$$

ここで、 C_{waste} : 廃棄物中のPOPs量、 C_{g+l+s} : 処理後の気相、液相、固相のPOPs量、 C_g : 処理後の気相のPOPs量、である。すなわち、DEは処理によって生じた全ての相を考慮し、DREは大気への排出のみを考慮した処理効率を意味する。バーゼル条約の技術ガイドラインにおいて多くのPOPsに対して推奨されているDEは99.999%以上であり、DREは99.9999%以上である。このことを踏まえ、本研究で使用する新規POPsに対して、DEおよびDREによる処理効率の評価を実施した。しかし、DREは実験室規模では明確な評価が困難であることから、以下では、主として本研究の目標である「分解率」について評価した。

3-3-3. 熱処理実験

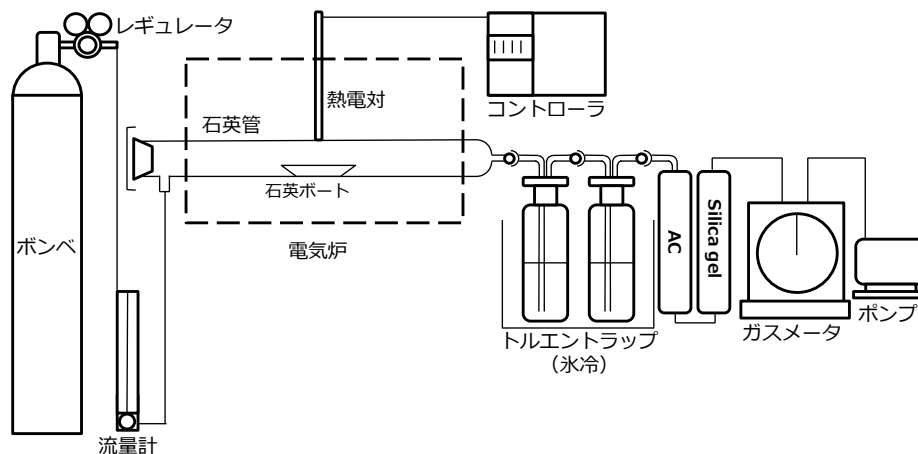


図2. 1 熱処理試験の装置概略図 (通常炉)

図2. 1に示す実験装置 (通常炉) を用いて新規POPsの焼却処理を想定した熱処理試験を行った。低濃度PCB廃棄物を熱処理する際の設備に要求される850°C以上および滞留時間2秒以上を、新規POPsの処理へ適用する際の基本条件と考えて実験を行った。電気炉は高温管状炉 (KRB-24HH、いすゞ製作所製) を用いて、全自動温度制御装置 (UT-21H、同上製) を接続し温度の制御を行った。石英管 (内径40 mm、長さ105 cm) に流量計で200 mL/minに調整した純空気ガスを流し、石英管内の温度が一定になるよう予熱し、出口側のポンプでガスをひくことでガスの流通を制御した。石英管内に新規POPs (SCCPsあるいはDecaBDE) を1.0 g載せた石英ポートを中心部に設置し、試料を60分間加熱した。加熱終了後、ガスは流し続けて管内のガスを完全に押し出した。石英管を通過したガスは、トルエン100 mLを入れたインピンジャー2本を通過させ、気相中に移行した有機化合物を捕集した。インピンジャー以降は、ガス中の有害成分除去のため活性炭チューブ、ガスの乾燥のためシリカゲルを取り付け、後段

のガスメータでガス漏れがないかチェックした。石英管の内壁はトルエンをしみこませたキムワイプで拭き取った。加熱後の残渣およびグラスウール、管内付着物、インピンジャー内の溶媒を質量分析装置により測定した。

上述の炉に加えて、滞留時間を制御できる炉を使用した熱処理実験も行った(図2. 2)。電気炉は三菱ケミカルアナリテック社製のQF-02あるいは加熱装置L400を用いた。制御炉は、入口側が一次燃焼部、出口側が二次燃焼部に分かれており、加熱温度およびガス流量を制御できる構造となっている。炉出口側には、濾紙、吸着剤、トルエントラップ、 H_2O_2 トラップをテフロンチューブおよびシリコンチューブで順番に接続し、排ガスを捕集した。濾紙にはPTFEフィルター(アドバンテック東洋株式会社製, PG-60)、吸着剤にはPolyurethane foam(Restek株式会社製, 以下、PUFと称する)およびXAD(株式会社メルク製, XAD-2) 1.5 gを使用した。1 cm間隔に特殊な溝加工を行った耐熱温度1100℃の石英ボートに10ヶ所ある円筒形の溝に、10 mgずつ試料を入れ、ボートを1 cm/30 secの速度で炉内に投入した。実際の廃棄物焼却施設の試料負荷量に基づきガス流量および投入速度を決定した。測定試料は、管内付着物、石英ボートの残渣、濾紙(PTFEフィルター) および吸着剤(PUFとXAD)、トルエントラップの4種類とした。なお、第4章で詳述するが、考慮すべき事項として、燃焼管入口付近に白い付着物が発生した試験も見られたため、一部の試験では管内付着物を2つの試料に分割して前処理を行い、分析した。燃焼管入口から燃焼部とは逆の上流側をキムワイプで拭き取った試料を管内付着物上流試料、燃焼管入口から出口の下流側の試料を洗い込んだ試料を管内付着物下流試料とした。

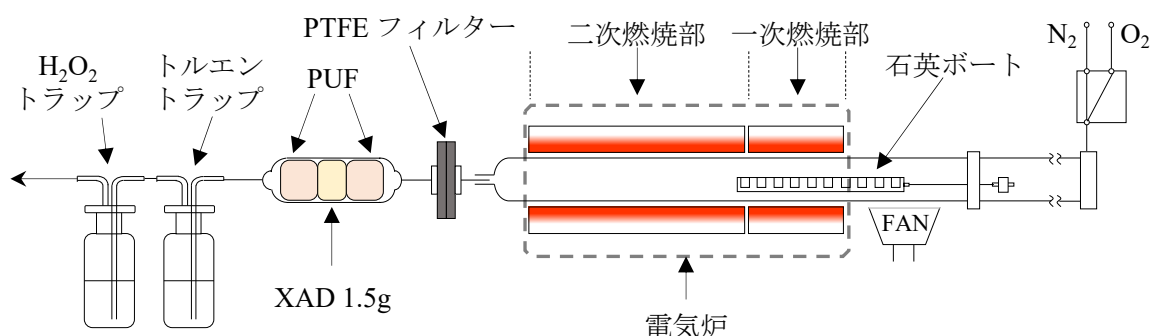


図2. 2 熱処理試験の装置概略図(通常炉)

SCCPsの定量は、ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計(GC-qMS、GCはAgilent Technologies社製、qMSはJEOL社製)に陰イオン化学イオン化(NICI)法を組み合わせた分析法を検討した。DecaBDEは、電子イオン化法によるGC-qMS(島津製作所製)により定量・分析した。

3-3-4. 化学処理実験

金属ナトリウム分散体法は、金属ナトリウム(Na)の微粒子を油中に分散した金属Na分散体により有機塩素化合物を脱塩素化し、無害化する化学処理法の一技術である。2001年に成立した「ポリ塩化ビフェニル廃棄物の適正な処理の推進に関する特別措置法(PCB特措法)」で義務付けられたPCB廃棄物の処分方法のひとつとして、金属Na分散体法が採用されている。粘性油状の液体であるSCCPsはPCB廃油と類似した性状であり、金属Na分散体法の適用可能性がある。本研究では、比較的低温で、かつ、水素供与体により反応過程における重合副生物の生成を抑制できる金属Na分散体法である「SP法」によるラボスケールでのSCCPs処理実験を株式会社神鋼環境ソリューションにおいて実施し、同法による処理効果を検討した。

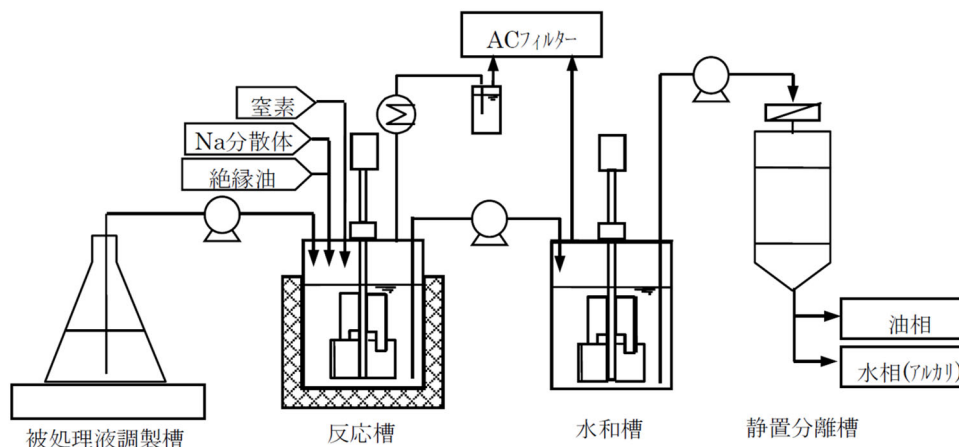


図 2. 3 金属Na分散体法による処理試験の装置概略図 (2L試験)

SP法には、図 2. 3 に示す 2L 試験装置 (2L セパラブルフラスコ、1.2kW マントルヒーター、攪拌機、送液ポンプ、温度調節器、排ガス凝縮器、排ガス用活性炭フィルター、酸素濃度計から構成される) を使用した。反応薬剤として金属 Na 分散体、水素供与体としてイソプロピルアルコール (IPA)、塩抽出剤としてイオン交換水、希釈溶媒として絶縁油 (トランスフォーマオイル H、出光興産製) をそれぞれ用いた。SCCPs 試料、絶縁油、IPA を所定量秤量の上、攪拌混合し、被処理液を調整した。反応槽に予め金属 Na 分散体および液量調製用絶縁油を仕込み、窒素パージを行いながら、室温で攪拌・待機した。被処理液を反応槽に供給し、全量供給後、反応槽を所定温度に 3 時間保持した。その間に反応液を分取し SCCPs の機器分析に供した。反応後、水和槽に反応液を供給し攪拌混合を行い、脱塩素化により生成した塩類を水相に抽出するとともに、残存する Na を失活させた。

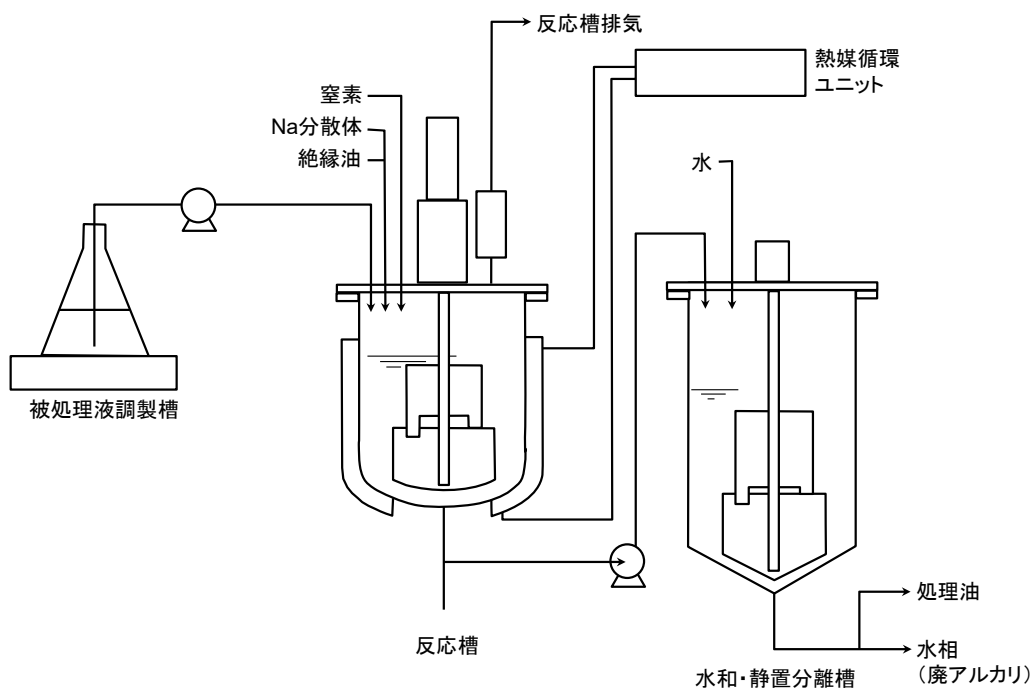


図 2. 4 金属Na分散体法による処理試験の装置概略図 (20L試験)

2L スケールの試験の結果を受けて、10 倍にスケールアップした 20L 試験を実施した (図 2. 4)。良好な分解率を得た初期濃度 20% の条件で行った。スケールアップによる分解率への影響、2 回繰り返し試験による分解効果の再現性の確認、スケールアップすることにより捕集することが可能となった反応槽

排気ガス中のSCCPs量の定量、さらに、反応液中の非意図的生成物の定量評価を目的とした。全体の実験手順は2L試験と同じだが、反応槽排気ガスは水200 mLおよびジエチレングリコール300 mLで排気中の有機成分を捕集し、分析に供した。また、処理油および水相の廃アルカリを対象として総塩素、有機塩素、無機塩素を定量し、金属Na分散体法による塩素の量的挙動について調査した。

3-3-5. 分解生成物の評価

分解生成物として、意図した分解反応以外に副反応が生じる場合がある。特に、塩素含有廃棄物の処理する場合、条約上懸念される非意図的生成物については注意を払う必要がある。SCCPsに対する熱処理試験および化学処理試験におけるポリ塩素化ジベンゾパラダイオキシン類(PCDDs)、ポリ塩素化ジベンゾフラン類(PCDFs)、およびダイオキシン様PCB類(DL-PCBs)の非意図的生成を評価した。ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置(GC-HRMS、GCはAgilent Technologies社製、HRMSはJEOL社製)を用いて定量した。また、非意図的生成物としてペンタクロロベンゼン(PeCB)、ヘキサクロロベンゼン(HCB)等のクロロベンゼン類(CBzs)についても定量を行った。さらに、SCCPsの熱処理試験では多環芳香族炭化水素類(PAHs)および塩素化PAHs(Cl-PAHs)も分析対象とした。

DecaBDEは、その熱処理試験による非意図的生成物をスクリーニングする目的で、GC-qMS(島津製作所製)を用いたマスキングのシミュレーションを行った。その結果定量候補物質としてポリ臭素化ジフェニルエーテル類(PBDEs)およびヘキサブロモベンゼン(HBB)を選び、同GC-qMSにより定量を行った。

4. 結果及び考察

4-1. 試料中SCCPs含有量および不純物

中国製ワックス試料に含有されるSCCPsおよびMCCPs濃度について、GC-TOFMSおよびGC-OrbitrapMSによる定量値を表2. 2に示す(表中空欄は未測定)。

表2. 2 ワックス試料(中国製)に含有されるSCCPsおよびMCCPs濃度(mg/kg)

GC-TOFMS		Cl3	Cl4	Cl5	Cl6	Cl7	Cl8	Cl9	Cl10
SCCPs	C10	<10000	13,000	26,000	24,000	11,000	4,200	<1000	NA
	C11	<20000	31,000	100,000	85,000	59,000	16,000	1,500	200
	C12	<10000	18,000	56,000	78,000	73,000	28,000	5,400	540
	C13	<10000	<10000	25,000	58,000	66,000	50,000	10,000	1,700
MCCPs	C14			2,000	20,000	50,000	40,000	20,000	
	C15			700	10,000	26,000	39,000	30,000	
	C16			4,000	13,000	30,000	30,000	20,000	
	C17					5,000	10,000	20,000	17,000
GC-OrbitrapMS		Cl3	Cl4	Cl5	Cl6	Cl7	Cl8	Cl9	Cl10
SCCPs	C10				18,000	7,700	2,500	<1000	
	C11				46,000	37,000	11,000	1,600	
	C12				49,000	59,000	26,000	4,200	
	C13				25,000	40,000	31,000	9,700	

定量下限値および未測定を除いたSCCPsおよびMCCPsの総濃度をGC-TOFMSの定量値から求めると123%となり、含有量上限の100%を越えることが明らかとなった。そこで、より高い分解能と質量精度を有するGC-OrbitrapMSにより、定量値の検討が可能な炭素数10~13および塩素数6~9のSCCPsを測定した。その結果、9塩素化体は二装置間での差はそれほど大きくなかったものの、塩素数が低いほどGC-TOFMSによる定量値が大きい傾向が見られた。GC-TOFMSでは低塩素化体ほど高塩素化体のフラ

グメントイオンの影響が大きいと考えられる。SCCPsの内、塩素数3～5および塩素数10についてはGC-TOFMSの定量値、塩素数6～9についてはGC-OrbitrapMSの定量値を確定値として採用することとした(同表中の太字)。また、現時点で一般にSCCPsの総濃度として用いられる「塩素数5～9のSCCPs」をΣSCCPsと表記し、上記確定値を用いるとΣSCCPs = 58%であった。以下でSCCPsの分解特性を議論する際には、個別のSCCPsではなく主にΣSCCPsを使用した。

同じ中国製ワックス試料には塩素化合物としてPCDD/FsおよびDL-PCBsが不純物として含まれる可能性があったことから、これらの化合物を定量した。結果として微量のPCDDs (2.6 pg/g)、PCDFs (110 pg/g)、DL-PCBs (160 pg/g) が不純物として含有していることが判明した。毒性を考慮したTEQ値はPCDD/Fsで0.0050 pg-TEQ/g、DL-PCBsで0.0047 pg-TEQ/gであった。不純物の量はバーゼル条約の技術ガイドラインで定められている低POPs含有量(LPC)であるPCDD/Fsの15 ng-TEQ/gおよびPCBsの50 μg/gを大きく下回っており、POPs特性を示さないものと解釈し得るレベルであった。

4-2. 熱処理試験

4-2-1. SCCPsの機器分析

SCCPs含有ワックス試料(ΣSCCPs = 58%)の熱処理試験の結果、バーゼル条約の技術ガイドラインを定量的に評価するためには、機器分析の定量下限値の引き下げや、分析の際の試料前処理や溶媒希釈の工夫が必要であることが分かった。GC-TOFMSおよびGC-OrbitrapMSによる精密な定量実験には、分析機器が高額であることから外部委託による分析検討に依る部分が大きく、多くの試料検体の分析実施が困難であることから、現在、比較的汎用性の高いGC-qMS(NICI)による定量下限値の検討を進めた。SCCPs含有ワックスはΣSCCPsで58%と、非常に高濃度で含んでいることから、このワックス試料そのものを検量線標準試料として利用することとした。ワックス試料をヘキサンに溶解し、硫酸シリカゲルカラムによりクリーンアップ後、ノナンにより希釈して検量線試料を作成した(図2.5に示すようにΣSCCPs換算で5.8～58 ppmの4点)。この際、各点につき5回ずつ測定を行い、測定結果を検量線とした。検量線の最低濃度である検量線換算で5.8ppmの試料について、繰り返し測定の結果からCurrieの方法を用いて、標準偏差の10倍を定量下限値として算出した。その結果、定量下限値の範囲はΣSCCPs換算で1.67～2.34 ppmの範囲であった。DEの基準となる99.999%を定量するためには満足する定量下限値(5.8 ppmが定量できることが必要なため)といえるが、分析前処理・希釈を考慮すると、これでは不十分であった。そこで、炭素数、塩素数によって分類した個別のSCCPsに対して、表2.2に示すワックス試料中に含まれる個々の存在量を用いて、個別の定量下限値を導出することを試みた。炭素数10～12、塩素数5～8から9つの個別SCCPs($C_{10}H_{17}Cl_5$, $C_{11}H_{19}Cl_5$, $C_{10}H_{16}Cl_6$, $C_{11}H_{18}Cl_6$, $C_{12}H_{20}Cl_6$, $C_{10}H_{15}Cl_7$, $C_{11}H_{17}Cl_7$, $C_{12}H_{19}Cl_7$, $C_{12}H_{18}Cl_8$)に対して検討した結果、定量下限値は0.053～0.35 ppmの範囲となり、ΣSCCPs換算で求めた定量下限値よりも1桁程度小さい値であることが分かった。そこで、本研究では、個別SCCPsの定量下限値の最大値(今の場合0.35ppm)をΣSCCPsの定量下限値として用いることとした。

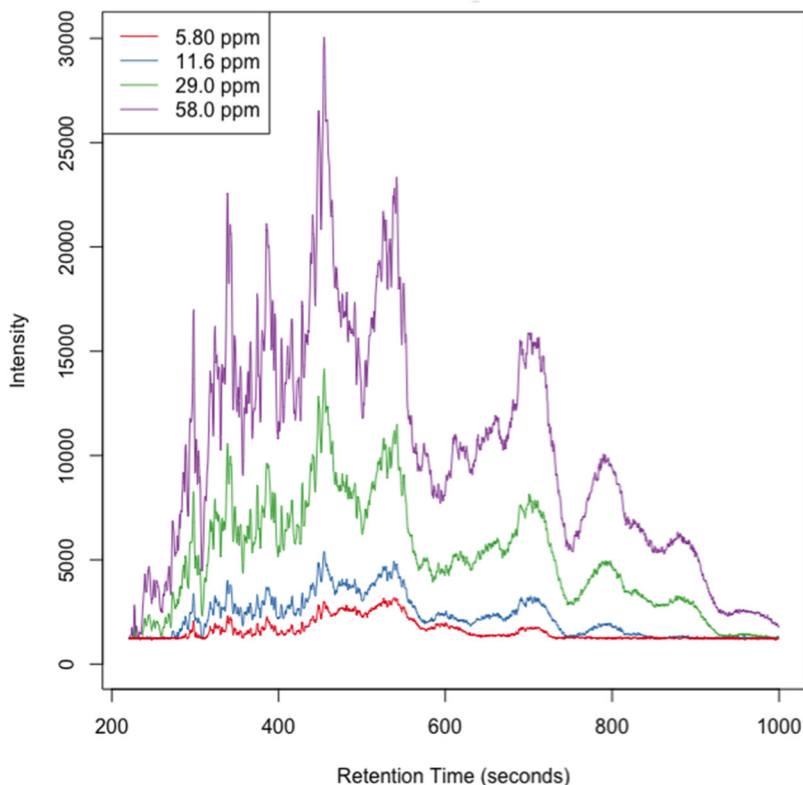


図 2. 5 SCCPs含有ワックス希釈試料のクロマトグラム

4-2-2. SCCPs含有ワックスの熱処理による分解効果および分解生成物

SCCPs含有ワックスの熱処理による分解効果および条約上の非意図的生成物を含む分解生成物に関する結果を表 2. 3 にまとめて示す。SCCPsは分析に際して試料量が必要であること、機器分析前処理における課題があること等の理由で、試料量を多く使用できる通常炉での実験を主として行った。ただし、低濃度PCB廃棄物処理の熱処理に必要な最低限の要件である850℃、滞留時間2秒での試験については制御炉で実施した。結果として850℃以上、滞留時間2秒以上であれば99.999%を超える分解率を得られた。温度（850、950℃）、滞留時間（2、19秒）、酸素濃度（0、10、21%）によらず、すべての条件で分解率は>99.999%であった。また、金属加工油剤として使用されていたことを考慮して、金属が含まれた状態での熱処理を想定した試験（銅粉を1 wt%添加した試験）を実施したが、SCCPsの分解率は99.999%を超える効果を示した。これらの結果は全てクロマトグラムとしてはSCCPsが不検出であったことから、上述の定量下限値（0.35 ppm）を用いて算出したため、99.999%より高い具体的な分解率は不明である。

今回の研究課題における対象ではなかったが、SCCPs含有ワックスには中鎖の塩素化パラフィン類（MCCPs）も含有されていたため、試行的にMCCPsの分解率についても検討を行った。SCCPsと同様の考え方で定量下限値をワックス希釈液から求め、個別MCCPsの定量下限値の最大値（1.2 ppm）を用いた。通常炉での試験について適用した結果、いずれの条件でも>99.999%の分解率を示した。したがって、MCCPsに対しても熱処理は有効な分解方法であると考えられる。

表 2. 3 SCCPs含有ワックスの熱処理による分解効果および分解生成物

反応温度	滞留時間	酸素濃度 (窒素バランス)	装置条件	分解率*	非意図的生成物(定量)					
					PCDDs	PCDFs	DL-PCBs	CBzs**	PAHs	Cl-PAHs
850 °C	2秒	21%	制御炉	>99.999%	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
850 °C	19秒	21%	通常炉	>99.999%	基準	基準	基準	基準	基準	基準
950 °C	19秒	21%	通常炉	>99.999%	減少	同程度	同程度	減少	減少	減少
850 °C	19秒	10%	通常炉	>99.999%	減少	減少	減少	減少	増加	増加
850 °C	19秒	0%	通常炉	>99.999%	減少	減少	減少	減少	増加	増加
850 °C(Cu)	19秒	21%	通常炉	>99.999%	増加	増加	増加	減少	同程度	同程度

*分解率(DE) = $(C_{waste} - C_{g+l+s}) / C_{waste} \times 100$, C_{waste} : POPs廃棄物中の濃度(量), C_{g+l+s} : 気体・液体・固体中の濃度(量)

**2-6塩素化物: 5塩素乾物(PeCB)および6塩素化物(HCB)はPOPs条約の附属書Cに登録

SCCPs含有ワックス試料の通常炉を用いた熱処理試験による非意図的生成物の定量を行った結果、元々ワックスに含まれていた不純物濃度を上回るPCDD/FsおよびDL-PCBsの生成が認められた(表2.3)。850°C、酸素21%、滞留時間19秒(本段落では以降滞留時間は同一なので省略)の条件における処理後の残渣、付着物、ガラスウール、トルエントラップでの生成量合計として、ワックス単位重量当りの濃度としてPCDDsは28 ng/g、PCDFsは840 ng/g、DL-PCBsは100 ng/gであった。毒性を考慮したTEQ値はPCDD/Fsで21 ng-TEQ/g、DL-PCBsで1.1 ng-TEQ/gであった。また、CBzsは240 μg/g、PAHsは1900 μg/g、Cl-PAHsは810 μg/gでありダイオキシン類(PCDD/FsおよびDL-PCBs)に比べて桁違いの高値を示した。非意図的生成物の大部分は付着物、ガラスウール中で確認された。850°C、酸素21%における非意図的生成物の結果を「基準」とした場合、より高温(950°C)、より低酸素(10、0%)の条件においてPCDD/Fs、DL-PCBs、およびCBzsの発生量を減少させることが分かった。より高温(950°C)ではPAHsおよびCl-PAHsの発生量も減少させるが、一方で低酸素(10、0%)では増加することが分かった。これは酸素濃度の低下で未燃分が増えることに起因するものと考えられる。金属が含まれた状態での熱処理を想定した試験では、PCDD/FsおよびDL-PCBsの発生量が増加した。高塩素化物の割合が多い特徴的な同族体分布パターンを示していたことから、銅の熱化学的な反応による触媒様効果により生成が促進されたものと考えられる。

以上をまとめると、SCCPsを熱処理する場合、850°C、2秒以上の滞留時間であれば酸素濃度や銅の有無によらず高い分解率(>99.999%)を得られる。非意図的生成物を考慮した場合は、ダイオキシン類(PCDD/FsおよびDL-PCBs)やCBzsについては高温(950°C)、低酸素(10、0%)で発生が抑制できるものの、PAHsやCl-PAHsが低酸素において未燃分の発生に伴い増加してしまう点を考慮する必要がある。また、銅が混在した状態での熱処理はダイオキシン類の発生を増加させてしまうため、処理時の混入を避ける必要がある。

4-2-3. DecaBDE粉末の熱処理による分解効果および分解生成物

DecaBDE粉末(98%含有)の熱処理による分解効果および非意図的生成物に関する結果を表2.3にまとめて示す。本試験は同一条件での試験を複数回(2-4回)行い、分解効果の再現性も含めて評価した。低濃度PCB廃棄物処理の熱処理に必要な最低限の要件である850°C、滞留時間2秒では、分解率が99.393 - 99.9999%という結果となり、4回の試験中2回はバーゼル条約の技術ガイドライン(DE > 99.999%)を満たした。含有量で説明すると、導入試料においてDecaBDEが0.098g含有であったものに

対して、99.393%の分解率では焼却試料合計（残渣、管内付着物、トルエントラップ、濾紙吸着剤）で $5.95 \times 10^{-4} \text{g}$ であり、99.9999%の分解率では焼却試料合計（残渣、管内付着物（下流）、トルエントラップ、濾紙吸着剤）で $1.01 \times 10^{-7} \sim 1.25 \times 10^{-8} \text{g}$ であった（改善案については後述）。未達成であった2回は、熱処理後の未燃分や燃焼部上流側への付着物の発生が確認され、そこに多量のDecaBDEが検出された。燃焼部への試料導入について、未燃分を残さないように試料ボートの導入法を修正し、また、燃焼部下流側での発生量を評価するために管内付着分を下流側から採取した改善案で実施した場合、改善案での試験2回ともに99.9999%と高い分解率を示した。よって、適切な条件であれば850℃、滞留時間2秒でDecaBDEの高い分解率を実現可能であるといえる。850℃では滞留時間を4秒、8秒と増加させた試験も行ったが、試料導入方法や、燃焼部上流下流の付着物の分割採取の改善案ではない方法で行ったため、一部の結果は99.999%を下回る結果となった。改善案により実施した900℃では、滞留時間によらず高い分解率（最大で>99.9999%）を示した。しかし、900℃、滞留時間8秒の1回分は99.9987%の分解率であった。他と比べ、ろ紙吸着剤におけるDecaBDEの値が高かったが、詳しい要因は不明である。950℃の場合、滞留時間2秒を除きそれより長い時間であれば99.999%を超える分解率を示した。目標未達であった950℃、滞留時間2秒の試験は2回あり、いずれも残渣でのDecaBDEが検出されたことに起因していた。950℃では酸素濃度の影響についても検討した。その結果、分解率はほぼ変わらず、酸素濃度はDecaBDE

表 2. 4 DecaBDE粉末の熱処理による分解効果および分解生成物

温度	滞留時間	試験数	酸素濃度 (窒素バランス)	装置条件	分解率**	分解生成物(定量)				
						PBDEs (Br ₄ - Br ₉)***				HBB****
						BDE-207 (Br ₉)	BDE-206 (Br ₉)	BDE-197 (Br ₈)	BDE-196 (Br ₈)	
850℃	2秒	2回	21%	制御炉	99.393 - 99.768%	基準	基準	基準	基準	基準
	2秒 (改善案)*	2回		制御炉	99.9999%	基準	基準	基準	基準	基準
	4秒	3回		制御炉	99.628 - 99.9992%	減少 - 同 程度	減少 - 同 程度	同程度	不検出 - 同程度	同程度
	8秒	4回		制御炉	99.743 - 99.9992%	同程度	同程度	不検出 - 同程度	同程度	同程度
900℃	2秒	3回	21%	制御炉	99.9992 - >99.9999%	不検出	不検出	不検出	不検出	同程度
	4秒	2回		制御炉	99.9995 - 99.9999%	減少	減少	不検出	不検出	減少
	8秒	2回		制御炉	99.9987 - 99.9992%	減少	減少	不検出	不検出	減少
950℃	2秒	3回	21%	制御炉	99.9972 - 99.9999%	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出	同程度
	4秒	2回		制御炉	99.9997 - 99.9999%	不検出	不検出	不検出	不検出	減少
	8秒	2回		制御炉	99.9999%	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出	不検出 - 同程度	減少
	2秒	2回	10%	制御炉	99.9994 - 99.9998%	不検出 - 減少	減少	不検出	不検出	減少
	2秒	2回	0%	制御炉	99.9992 - 99.9993%	減少	不検出 - 減少	減少	不検出	増加
1000℃	2秒	2回	21%	制御炉	99.9999 - >99.9999%	不検出	不検出	不検出	不検出	減少

*同一条件だが、試料導入方法やサンプル採取方法を改善した手法の結果（詳細は本文に記載）。

**分解率(DE) = $(C_{\text{waste}} - C_{\text{g+l+s}}) / C_{\text{waste}} \times 100$, C_{waste} : POPs廃棄物中の濃度(量), $C_{\text{g+l+s}}$: 気体・液体・固体中の濃度(量)

ポリブロモジフェニルエーテル類(4-9臭素)のうち定量されたもの。テトラBDE(Br₄)及びペンタBDE(Br₅)、ヘキサBDE(Br₆)及びヘプタBDE(Br₇)はPOPs条約の附属書A(廃絶)の対象物質。*ヘキサブロモベンゼン

の分解には影響しないものと考えられた。しかし、低酸素（10、0%）の条件では燃焼管内の未燃分発生に注意が必要である。1000℃、滞留時間2秒で実施した場合、2回とも99.9999→99.9999%と高い分解率を示した。温度、滞留時間、酸素濃度の影響に加えて、いかに熱処理後の残渣を発生させないように熱を加えるかが、DecaBDE分解の考慮事項になると思われる。

DecaBDEの熱処理試験によって発生する非意図的生成物を、シミラリティ検索によって定性的に探索・同定した。その結果、ヘキサブロモベンゼン（HBB）、DecaBDEの脱臭素によって生成したと考えられるノナブロモジフェニルエーテル（NonaBDE）およびオクタブロモジフェニルエーテル（OctaBDE）、8臭素化フラン（OctaBDF）などの臭素化物が認められたため、これらを定量分析の対象とした。ポリブロモジフェニルエーテル類（PBDEs）の内、4臭素化から9臭素化物を定量対象としたが、定量可能で検出されたのはNonaBDEのBDE-207およびBDE-206、OctaBDEのBDE-197およびBDE-196であった。また、OctaBDFはGC-qMSでの定量を検討したが、未検出であった。定量値を出すにはGC-HRMSなどでの高感度分析が今後求められる。NonaBDE（BDE-207およびBDE-206）およびOctaBDE（BDE-197およびBDE-196）は850℃、滞留時間2秒での発生量を基準とした場合、より高温（900、850、950、1000℃）で減少あるいは不検出となる傾向がみられた。他方、滞留時間（2、4、8秒）および酸素濃度（21、10、0%）が分解生成物の発生に与える影響は限定的なものと考えられた。発生量を比較するとDecaBDE、NonaBDE、OctaBDEの順であったことから、10臭素化物 → 9臭素化物 → 8臭素化物といった逐次的な脱臭素化反応が生じている可能性が示唆された。HBBに関しては温度と滞留時間の効果はNonaBDEおよびOctaBDEに似ているが、酸素濃度が0%の条件ではDecaBDEを上回る発生量がみられた。

以上をまとめると、DecaBDEを熱処理する場合、850℃、2秒以上の滞留時間であれば酸素濃度によらず高い分解率（>99.999%）を得られる可能性がある。しかし、いくつかの試験において熱処理による残渣分や排ガス成分（本研究の場合、ろ紙吸着剤）にDecaBDEが検出された。詳細な理由については不明だが、DecaBDEの熱分解においては残渣分を発生させないような熱の加え方が重要であると思われる。分解生成物を考慮した場合は、NonaBDE（BDE-207およびBDE-206）、OctaBDE（BDE-197およびBDE-196）、およびHBBは、高温（900、950、1000℃）で発生が抑制できる。しかし、HBBは酸素濃度0%において多量に生成するため、注意が必要である。

4-3. 化学処理試験

4-3-1. 化学処理試験によるSCCPsの分解効果および分解生成物

SCCPs含有ワックス試料（ Σ SCCPs = 58%）を用いた化学処理試験として金属Na分散体法を実施した結果を表2.5に示す。PCB廃油に似た性状を有しているSCCPs含有ワックスに対して液体Na分散体法のひとつであるSP法を適用した。本法についても、結果は全てクロマトグラムとしてはSCCPsが不検出であったことから、上述の Σ SCCPsの定量下限値（0.35 ppm）を用いて算出した。ワックス試料の初期添加割合（ワックス試料量と希釈溶媒の和に対するワックス試料量の割合）や、温度、Na分散体量、また試験スケールを変化させて計7条件で試験を行った。 Σ SCCPsの分解率を、添加時の初期量と反応槽での量から算出した。反応プロセスで発生する極微量の個体成分および気体成分は無視し得るものとした。その結果、2Lスケールの場合、初期添加割合が10～30%の条件（試験2～5）で、反応開始後180分および反応終了後の処理油について分解率は99.999%を超えることが分かった。対照的に、初期添加割合5%では反応開始後180分で>99.9985%、処理油で>99.9987%であった。分解率の計算において定量下限値および処理量による制約があるため真の分解率は不明だが、本法を実際に適用してきた神鋼環境ソリューションの内部データに基づくPCB廃油の分解においても初期添加割合が低いと分解率が下がる傾向にあるため、SCCPsについても同様の傾向がみられたものと考えられる。

ちなみにNa分散体は灰白色であるが、PCBと反応すると脱塩素化が進行した結果、反応液が赤色化することが知られている。2Lスケールのプレ試験として温度を上げながら反応状態を確認したところ、SCCPsにおいても60℃以上で反応槽の赤色化が観察されたため、SCCPsの脱塩素化には60℃以上が必要であると考えられた。また、ワックス試料初期添加割合5～30%では、被処理液供給時の反応液の発泡量が増し、液相の上部に液相高さと同程度の高さの泡の層が観察され、攪拌速度を300 rpm程度に上げ

て泡の分散消失の促進をはかりつつ、反応液の流動性を確保するようにした。

表 2. 5 金属Na分散体法によるSCCPsの分解率

スケール		2L試験					20L試験		
試験		1	2	3	4	5	6	7	
ワックス試料 初期添加割合*	(%)	5	10	10	20	30	20	20	
反応温度	(°C)	90	90	90	90	90	90	90	
ワックス試料量	(g)	20.0	40.1	40.2	48.0	51	480	481	
希釈溶媒量	(g)	380.3	360.0	360.3	192.6	119.1	1922	1926	
Na分散体量	(g)	77.2	176.2	207.1	247.8	263.3	2480	2479	
IPA量	(g)	24.4	38.2	38.6	46.4	49	464	464	
ΣSCCPsの 分解率**	10 min	(%)	未分析	未分析	未分析	未分析	未分析	>99.9993	>99.9993
	30 min		未分析	未分析	未分析	未分析	未分析	>99.9993	>99.9993
	60 min		未分析	未分析	未分析	未分析	未分析	>99.9993	>99.9993
	120 min		未分析	未分析	未分析	未分析	未分析	>99.9993	>99.9993
	180 min		>99.9985	>99.9991	>99.9990	>99.9993	未分析	>99.9993	>99.9993
	処理油		>99.9987	>99.9993	>99.9992	>99.9996	>99.9996	>99.9995	>99.9995

*ワックス試料量/(ワックス試料量 + 希釈溶媒量) × 100

** (ΣSCCPs初期量 - 反応液中のΣSCCPs量)/ΣSCCPs初期量 × 100, ワックス中はΣSCCPsを58%を使用

各試験条件の反応液を室温まで空冷後、液温40°C以下になるように水和抽出を行って余剰のNaを失活し、静置分離を8時間以上行い、処理油と廃アルカリを得た。油水界面には褐色の物質が見受けられたが、痕跡量であり回収できなかった。PCB処理時にも同様の物質が僅少量生成し、調査の結果、ビフェニル骨格をもつ重合体であったことから、本件の褐色物質も脱塩素後の炭化水素の重合体であると考えられる。

ワックス試料の初期添加割合20%の条件について20Lスケールでの試験を実施した。この系では、反応槽からの反応液を反応時間10、30、60、120、180分で採取して時系列的なデータを取得し、また、反応槽から発生する排ガスを捕集し分析した。結果として、反応開始10分以降すべての反応液および反応終了後の処理油において分解率は99.999%を上回る高値を示した。排ガスは反応終了までに捕集したガス発生量が少なく、ワックス中のΣSCCPs初期量に比して1/10⁹程度の極微量であり無視し得る量であると考えられた。また、同一条件での繰り返し試験（試験6および7）を行った結果、同等の分解率を得られたため、本法は再現性のある分解効果を示すものといえる。

20Lスケール試験では、塩素量の定量に基づいて反応前後での収支を求めた。ワックス中に含まれるSCCPsおよびMCCPsの炭素数、塩素数別の定量結果（表 2. 2）により有機塩素量に換算した結果590,000 mg-Cl/kgであった。初期塩素量の87-91%が反応後の水相に無機塩素に変換したことが分かった。ワックス、希釈溶媒、Na分散体、IPA、抽出に用いた水の量の総和に対して反応後の処理油と水相（廃アルカリ）の量は94-96%であり、回収できなかった塩素は反応槽および配管内への付着によるロ

ス分と考えられる。また、処理油からは塩素はほとんど検出されなかったが、分析によるばらつきの範囲内で検出されるケースもあった。油相と水相の完全な分離は難しく、微量の水分が油相に分散して含まれた可能性も考えられる。

20L試験において、条約上の非意図的生成物の生成有無について反応により生じる各媒体を定量分析した。結果として反応終了後の処理油、水相、排ガスのいずれでもPCDD/Fs、DL-PCBsはワックス中に不純物として含まれている濃度と同程度であり、非意図的な生成は確認されなかった。また、HCBおよびPeCBに関してはワックス、処理油、排ガスのいずれにおいても定量下限値未満で検出されなかった。低POPs含有量(LPC)やダイオキシン類特措法で定められた基準値と比較しても十分低い値であったことから、非意図的生成物の影響を考慮する必要はないといえる。SCCPs含有ワックスについても、PCB廃油に対する金属Na分散体法で発生する処理油の用途と同様に、燃料利用が可能であると考えられる。

4-3-2. 化学処理試験によるSCCPsの分解経路

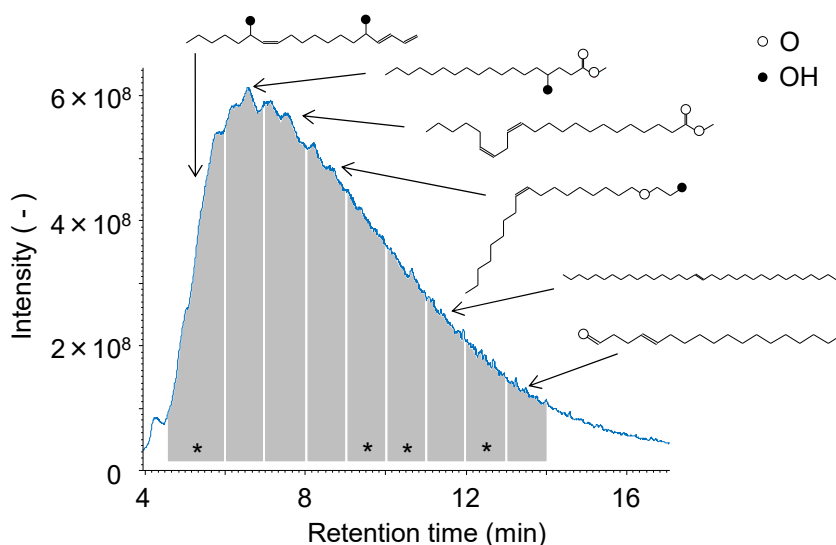
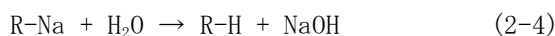
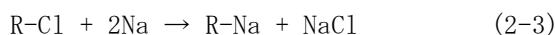


図2.6 反応生成物の定性分析結果 (*は保持時間6 - 7分と同じ構造)

Na分散体とPCBの反応^{4,5)}に基づき、SCCPsの脱塩素化反応と水和反応は以下のように表されると考えられる。



ここで、RはSCCPs中の脂肪族炭素を意味する。反応槽で観察された赤色物は、水和によってその色を失うことから、反応式(2-3)中のR-Naに由来するものと考えられる。また、最終的な静置分離による得られた水相が強いアルカリ性(pHで約14)を示したことから、反応式(2-4)が進行したものと考えられる。また、大部分の塩素が水相で無機塩素として定量されたことから、NaClが水相で電離したものと考えられる。

SCCPsの脱塩素反応により生じた有機物の構造についてEI-scanモードを用いた分析により推定を試みた。どの反応時間においても保持時間4 - 14分のブロードなクロマトグラムが得られた。クロマトグラム全体に対する解析は困難であったため、保持時間を1分刻みに区切りシミュラリティ検索を行った。類似度が高い物質として「塩素を含まない」脂肪族が検出された(図2.6)。分析の都合上、反応液そのものではなく水和処理をした後に分析にかけているため、定性分析で類似度が高いと検出されたこれら脂肪族は水和の反応式(2-4)が進行した結果生成したR-Hであると考えられる。

4-4. 統合的な処理方法の評価

表 2. 6 DecaBDEおよびSCCPsに対する熱処理および化学処理の効果および副生成物

新規POPs	処理法	温度	滞留時間	酸素濃度 (窒素バランス)	装置条件	分解率	非意図的生成物/ 副生成物	分解率の 達成条件	非意図的生成/ 副生成への影響
DecaBDE	熱処理	850, 900, 950, 1000 °C	2, 4, 8秒	0, 10, 21%	制御炉	99.383 - >99.9999%	定量: HBB, NonaBDE (BDE-206, 207), OctaBDE (BDE-196, 197) 定性: OctaBDF	850°C以上, 2秒 以上	減少: 高温, 高酸素 濃度(通常の大気), 長い滞留時間 増加: 低酸素濃度
SCCPs, (MCCPs)	熱処理	250, 850, 950°C	2, 19秒	0, 10, 21%	通常炉 制御炉	>99.999%	定量: PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, CBzs, PAHs, Cl-PAHs	850°C以上, 2秒 以上	減少: 高温, 低酸素* 増加: 銅との焼却

*低酸素の場合, PAHsおよびCl-PAHsは増大傾向

新規POPs	処理法	温度	反応時間	初期添加量	装置条件	分解率	非意図的生成物	分解率の 達成条件	非意図的生成への 影響
SCCPs	化学処理 (金属Na分 散体法)	30 - 90°C	10 - 180分	1, 5, 10, 20, 30%	2, 20L 装置	>99.9985 - >99.9995%	定量: PCDDs, PCDFs, DL-PCBs, HCB, PeCB	90°C, 10分以上, 10 - 30%添加	なし

本研究では、純物質を用いた実験によりSCCPsおよびDecaBDEに対する熱処理による分解効果、SCCPsに対する化学処理による分解効果について検討を行った。また、いずれの処理方法においても処理による効果だけでなく、副生成物として条約上懸念される非意図的生成物の定量を行い、処理による発生量を評価した。ここでは、本研究で採用したすべての処理方法について分解効果および非意図的生成物を含む副生成物についてまとめることで、総合的に評価した。

表 2. 6にDecaBDEおよびSCCPsに対する熱処理および化学処理の効果および副生成物を示す。熱処理についてはDecaBDEおよびSCCPsいずれも低濃度PCB廃棄物の処理に関する最低限の要件である850°C、滞留時間2秒での高い分解率を期待できる。また、化学処理として金属Na分散体法については、PCB廃油と同等の条件での高い分解率を示すことが分かった。分解率の側面からは熱処理、化学処理のいずれも従来のPCB廃棄物に対して適用してきたものと同様の効果を得られると評価される。注意点としてはDecaBDE廃棄物の熱処理時には、含有廃棄物の吹抜けが発生しないようにすることや残渣の確実な燃焼が挙げられる。

一方、熱処理では条約上の非意図的生成物を含めた副生成物への配慮が必要であるが、化学処理では副生成物はほとんど認められず必要ないことが大きな違いといえる。熱処理ではDecaBDEからはHBB、NonaBDE (BDE-206およびBDE-207)、OctaBDE (BDE-196およびBDE-197)、およびOctaBDF (本物質の定量は今後の課題である)が、SCCPsからはPCDD/Fs、DL-PCBs、CBzs、PAHs、およびCl-PAHsが生成した。非意図的生成物を抑制するには特に850°Cより高温での熱処理が効果的であると考えられる。滞留時間や酸素濃度の影響は限定的である。非意図的生成物に注意は必要であるが熱処理を適用することは可能である。

最後に、具体的な数値による定量的評価は困難であるが、コストに関する側面を考慮する必要がある。化学処理として検討した金属Na分散体法は熱処理よりも一般的に高コストであるため、SCCPsの廃棄時の形態（油状か否か）や発生量によって実現可能性が左右される。

5. 研究目標の達成状況

本研究の目標に応じた達成状況についてまとめる。まず、分解処理方法として焼却処理を中心とした熱処理法に資するデータを実験的に収集し、DecaBDEの純物質粉体やSCCPsの高濃度含有ワックスの分解率99.999%を超える条件を見出すという目標については、いずれも達成することができた。次に、化学処理法（金属ナトリウム分散体法）については、SCCPsの高濃度含有ワックスの分解率が99.999%を超える条件を見出すという目標についても達成することができた。最後に、分解処理時の非意図的生成物を含めた生成物の定量、網羅的な質量分析による物質探索を行い、反応経路推定等を実施するとともに、総合的な処理法の評価を行うことについても、本研究で採用した処理方法に関して達成することができたと考える。

当初の研究目標に入れていなかったものの、ワックス試料にMCCPsが混在していたことを活用して、熱処理によりSCCPsと同等の分解率を得られた結果は本課題に関連した追加的な成果といえる。

6. 引用文献

- 1) 高岡昌輝、藤森崇：廃棄物資源循環学会誌、29 (6), 461-469 (2018) POPs廃棄物の適正処理-技術と展望-
- 2) 藤森崇、川本克也：廃棄物資源循環学会誌、30 (3), 201-211 (2019) POPsの非意図的生成と制御：利用可能な最良の技術（BAT）および環境のための最良の慣行（BEP）
- 3) United Nations Environment Programme (UNEP) : (2019) General technical guidelines on the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants. UNEP/CHW.14/7/Add.1/Rev.1.
- 4) 有泉彰、大塚哲、神山昌士、細見正明：環境化学、7 (4), 793-799 (1997) 金属ナトリウム分散体法によるPCBの脱塩素化とその分解挙動
- 5) Noma Y, Mitsuhara Y, Matsuyama K, Sakai S-I : Chemosphere, 68, 871-879 (2007) Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method

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) J. Koshiba, Y. Hirai, S. Sakai : Chemosphere, 232, pp.387-395 (2019) Historical and future polychlorinated biphenyl emission trends in Japan. (IF: 5.778)
- 2) H. Liu, J. Yano, N. Kajiwara, S. Sakai : Journal of Cleaner Production, 232, pp.910-924 (2019) Dynamic stock, flow, and emissions of brominated flame retardants for vehicles in Japan. (IF=7.246)
- 3) 小柴絢一郎、平井康宏、酒井伸一: 廃棄物資源循環学会論文誌、32, pp.20-30 (2021) ポリ塩化ビフェニルの生産・使用規制および分解処理の効果検証
- 4) N.T. Dien, Y. Hirai, J. Koshiba, S. Sakai : Chemosphere, 277, 130356 (2021) Factors affecting multiple persistent organic pollutant concentrations in the air above Japan: A panel data analysis. (IF=5.778)

【サブテーマ2】

- 1) T. Fujimori, M. Ogura, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.258-261 (2019) Laboratory-Scale Examination of the Dechlorination of Short-Chain Chlorinated Paraffins Using the Metal Sodium Dispersion Method.
- 2) A. Eguchi, T. Fujimori, M. Nishida, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.371-374 (2019) Simplified Analytical Methods for Commercial Mixtures of Short-Chain Chlorinated Paraffins.
- 3) T. Nishida, T. Fujimori, A. Eguchi, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.383-386 (2019) Characteristics of High-Temperature-Induced Destruction of Short-Chained Chlorinated Paraffins in Wax.
- 4) Y. Takami, T. Fujimori, K. Shiota, K. Mukai, T. Nishida, M. Takaoka : Organohalogen Compounds, 81, pp.399-402 (2019) Establishment of an Analytical Method for Detecting Decabromodiphenyl Ether and Evaluation of its Thermal Decomposition Products.

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない。

<その他誌上発表（査読なし）>

【サブテーマ1】

- 1) 平井康宏、酒井伸一：廃棄物資源循環学会誌、29, (6), pp.442-450 (2018), ポリ臭素化ジフェニルエーテルのマテリアルフロー解析と環境動態

【サブテーマ2】

- 1) 高岡昌輝、藤森崇：廃棄物資源循環学会誌、29 (6), 461-469 (2018) POPs廃棄物の適正処理-技術と展望-
- 2) 藤森崇、川本克也：廃棄物資源循環学会誌、30 (3), 201-211 (2019) POPsの非意図的生成と制御：利用可能な最良の技術（BAT）および環境のための最良の慣行（BEP）
- 3) 藤森崇、西田崇矩、高岡昌輝：環境衛生工学研究 34 (3), pp.91-93 (2020) 短鎖塩素化パラフィンの焼却にともなうダイオキシン類の非意図的生成.

- 4) 高見侑佑、藤森崇、三宅祐一、王斉、高岡昌輝：環境衛生工学研究 34(3), pp.82-84 (2020) デカブロモジフェニルエーテルの熱分解試験に関する研究.

(2) 口頭発表 (学会等)

【サブテーマ1】

- 1) Y. Hirai, S. Sakai : Dioxin 2018 - 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Krakow, Poland, 2018 “Emission factor for polychlorinated biphenyls (PCBs) from PCB waste storage sites”
- 2) J. Koshiba, Y. Hirai, S. Sakai : Dioxin 2018 - 38th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Krakow, Poland, 2018 “Panel data analysis of environmental PCB in Japan: national and local concentration trends”
- 3) H. Liu, J. Yano, N. Kajiwara, S. Sakai : BFR2019 -9th International Symposium on Brominated Flame Retardants, Quebec, Canada, 2019 “Substance Flow Analysis of Brominated Flame Retardants in Vehicles”
- 4) Y. Hirai, J. Koshiba, S. Sakai : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan, 2019 “Effect of PCB Waste Destruction Measures in Japan”
- 5) J. Koshiba, Y. Hirai, S. Sakai : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan, 2019 “Dynamic Estimation of PCB Emissions in Japan”
- 6) N.T. Dien, Y. Hirai, S. Sakai : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan, 2019 “Factors Influencing Atmospheric Concentrations of Short-chain Chlorinated Paraffins in Japan”
- 7) J. Yano, H. Liu, G. Xu, S. Sakai : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan, 2019 “BFR Concentration in End-of-life Vehicle Components in Japan”
- 8) H. Liu, J. Yano, N. Kajiwara, S. Sakai : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan, 2019 “Emissions Inventory of Brominated Flame Retardants from Vehicles Management in Japan”
- 9) 小柴絢一郎、平井康宏、酒井伸一：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会、北海道 (Web開催) (2020) ポリ塩化ビフェニルの経年的排出量推定
- 10) J. Koshiba, T. Nagano, Y. Hirai, S. Sakai : 3RINCs 2021 - 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Web, 2021, “Homologue-based Emissions Estimation of Short-Chain Chlorinated Paraffins in Japan”

【サブテーマ2】

- 1) T. Fujimori, M. Ogura, M. Takaoka : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan (2019) Laboratory-Scale Examination for Dechlorination of Short-Chain Chlorinated Paraffins by Using Metal Sodium Dispersion Method
- 2) T. Nishida, T. Fujimori, A. Eguchi, M. Takaoka : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan (2019) Destruction Characteristics of Short-Chain Chlorinated Paraffins in a Wax Sample by High Temperature Heating Test
- 3) Y. Takami, T. Fujimori, K. Shiota, K. Mukai, T. Nishida, M. Takaoka : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan

- (2019) Establishment of Analytical Method for Decabromodiphenyl Ether and Application to Thermal Decomposition Products
- 4) A. Eguchi, T. Fujimori, M. Nishida, M. Takaoka : Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan (2019) Investigations of Simplified Analytical Methods for Commercial Mixture of Short-Chain Chlorinated Paraffins
 - 5) 藤森崇：廃棄物資源循環学会関西支部・環境化学会連携セミナー、大阪（2019）討議：化学物質の分解と分離から考える ダイオキシン・POPs対策 -環境のための最良の慣行を探る-
 - 6) 藤森崇、小倉正裕、高岡昌輝：第28回環境化学討論会、埼玉（2019）金属ナトリウム分散体法による短鎖塩素化パラフィン類の無害化処理のための初期検討
 - 7) 西田崇矩、藤森崇、高岡昌輝：第28回環境化学討論会、埼玉（2019）中国製ワックス中の短鎖塩素化パラフィン類および不純物測定
 - 8) 西田崇矩、江口哲史、藤森崇、高岡昌輝：第28回環境化学討論会、埼玉（2019）高温加熱処理による短鎖塩素化パラフィン類の分解特性の初期検討
 - 9) 高見侑佑、藤森崇、塩田憲司、向井康太、西田崇矩、高岡昌輝：第28回環境化学討論会、埼玉（2019）デカブロモジフェニルエーテルの分析方法の確立および熱分解試料への適用
 - 10) 江口哲史、藤森崇、西田崇矩、高岡昌輝：第28回環境化学討論会、埼玉（2019）塩素化パラフィン製剤の分解率算出に関する簡易分析法の検討
 - 11) 藤森崇、小倉正裕、江口哲史、西田崇矩、高岡昌輝：第30回廃棄物資源循環学会研究発表会、仙台（2019）金属ナトリウム分散体法による短鎖塩素化パラフィン類の無害化処理：分解率の技術ガイドライン達成に向けた分析検討
 - 12) 藤森崇、西田崇矩、高見侑佑、高岡昌輝：第30回廃棄物資源循環学会研究発表会、仙台（2019）新規POPsの焼却による熱分解生成物のPyGC-MSを用いた定性分析
 - 13) 西田崇矩、藤森崇、三宅祐一、王斉、江口哲史、高岡昌輝：第30回廃棄物資源循環学会研究発表会、仙台（2019）高温加熱による短鎖塩素化パラフィンの分解処理の検討
 - 14) 高見侑佑、藤森崇、向井康太、西田崇矩、三宅祐一、王斉、高岡昌輝：第30回廃棄物資源循環学会研究発表会、仙台（2019）デカブロモジフェニルエーテルの熱分解試料および分解副生成物の評価
 - 15) 高岡昌輝、藤森崇：廃棄物資源循環学会物質フロー研究部会「POPsの動態とフローコントロール」、仙台（2019）新規 POPs の処理技術に関する研究
 - 16) 藤森崇、西田崇矩、高岡昌輝：第42回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム、京都（Web開催）（2020）短鎖塩素化パラフィンの焼却にともなうダイオキシン類の非意図的生成
 - 17) 高見侑佑、藤森崇、三宅祐一、王斉、高岡昌輝：第42回京都大学環境衛生工学研究会シンポジウム、京都（Web開催）（2020）デカブロモジフェニルエーテルの熱分解試験に関する研究
 - 18) 藤森崇、高岡昌輝：環境化学オンライン研究発表会（Web開催）（2020）短鎖塩素化パラフィン類含有ワックス由来の熱分解生成物の定性分析
 - 19) 藤森崇、小倉正裕、江口哲史、寺田彩乃、高岡昌輝：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会、北海道（Web開催）（2020）金属ナトリウム分散体法による短鎖塩素化パラフィン類の無害化処理：スケールアップ試験の評価
 - 20) 高見侑佑、藤森崇、三宅祐一、王斉、高岡昌輝：第31回廃棄物資源循環学会研究発表会、北海道（Web開催）（2020）デカブロモジフェニルエーテルの焼却試験による分解率および分解副生成物の評価

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

【サブテーマ1】

特に記載すべき事項はない。

【サブテーマ2】

- 1) (一社)廃棄物資源循環学会関西支部・日本環境化学会関西地区部会連携セミナー「徹底解説！ダイオキシンの生体代謝をめぐる新たな知見と環境制御・計測技術の現在—人と化学物質は共存（棲み分け）できるのか？—」（主催：(一社)廃棄物資源循環学会関西支部・日本環境化学会関西地区部会、2019年1月28日、大阪工業大学 梅田キャンパス OIT梅田タワー 3F 常翔ホール、観客約193名）にて講演

(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

**Studies on Environmental Benefit of
PCB Control/Destruction and Emerging POPs Management**

Principal Investigator: Shinichi SAKAI

Institution: Kyoto University, Environment Preservation Research Center,
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, JAPAN

Tel: 81-75-753-7706 / Fax: 81-75-753-7710

E-mail: sakai@eprc.kyoto-u.ac.jp

Cooperated by: Graduate School of Engineering, Kyoto University

[Abstract]

Key Words: POPs, PCB, PBDE, SCCPs, Treatment effect, Environmental fate model,
Thermal destruction

The two objectives of this research were to: (1) analyze material flow and environmental dynamics of POPs including PCB, and (2) evaluate treatment technologies for reduction and/or control of POPs including SCCPs. The former mainly is aimed at developing a model to evaluate policies for PCB control and assess waste PCB management. The latter mainly is aimed at evaluating the decomposition efficiency of SCCPs to develop advanced optimal thermal or chemical treatment technologies.

We estimated PCB emissions from products containing PCBs and their unintentional production during PCB management processes from 1950 to 2030. The results indicated a drastic decrease in total PCB emissions after introduction of concrete countermeasures for PCB control. In particular, the decreasing trend after 2008 was remarkable and associated with a decrease in the stock of electrical equipment. The PCB emission decrease was attributed to their destruction process. In addition to the conventional regulations for PCB production and use, and the strict conditions for their storage and destruction, we also considered the aspect of promotion of PCB treatment (e.g., scenarios of unknown stock cultivation and expansion of the treatment target). We estimate that, after the deadline for completion of PCB waste treatment in 2030, the primary sources of PCB emissions would comprise PCBs unintentionally produced during thermal processes and products containing PCBs for open systems.

Our research revealed that destruction efficiency of SCCPs or DecaBDE in solid or liquid waste was over 99.999% after 2 seconds at 850 °C. It was also found that the Na dispersion method of chemical treatment attained over 99.999% of decomposition of highly concentrated SCCPs in wax under 90 °C with an appropriate amount of Na dispersion. The results indicated that this reaction was achieved thorough de-chlorination by Na and hydration of the resultant aliphatic groups.