

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 PCB を含む残留性有機汚染物質 (POPs) の
循環・廃棄過程の管理方策に関する統合的研究
(J P M E E R F 1 8 S 2 0 3 0 0)

平成30年度～令和2年度

Material Flow and Environmental Behavior Analysis on PCB and POPs Related Compounds

〈戦略研究プロジェクト代表機関〉
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）	5
2. 研究開発目的	5
3. 研究目標	6
4. 研究開発内容	6
5. 研究成果	9
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	23
6-1. 査読付き論文	
6-2. 知的財産権	
6-3. その他発表について	
7. 国際共同研究等の状況	26
8. 研究者略歴	26
II. 英文Abstract	27

I. 成果の概要

プロジェクト名 SII-3 PCBを含む残留性有機汚染物質（POPs）の循環・廃棄過程の管理方策に関する統合的研究

プロジェクトリーダー 酒井 伸一（京都大学 教授）

研究実施期間 平成30～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年度合計額	90,000	90,020
テーマ1	26,100	26,120
テーマ2	34,800	34,800
テーマ3	29,100	29,100
令和元年度合計額	100,000	100,222
テーマ1	28,907	29,146
テーマ2	38,427	38,410
テーマ3	32,666	32,666
令和2年度合計額	100,000	100,002
テーマ1	28,907	28,926
テーマ2	38,427	38,410
テーマ3	32,666	32,666
合計額	290,000	290,244

本研究のキーワード 残留性有機汚染物質（POPs）、ポリ塩化ビフェニル（PCB）、短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）、リン系難燃剤（PFRs）、一斉／網羅分析、物理化学パラメータ、時系列評価、全球多媒体モデル、環境動態モデル、分解処理、対策効果

研究体制

- (テーマ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)
- (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)

- (テーマ2) PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する分析化学的研究(JPMEERF18S20320)
- (サブテーマ1) 環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討(愛媛大学)(JPMEERF18S20303)
- (サブテーマ2) PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究(新潟大学)(JPMEERF18S20304)

- (サブテーマ3) 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉／網羅分析と時空間分布の解明 (佐賀大学) (JPMEERF18S20305)
- (テーマ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)
- (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。

Abbreviations

略記	英名	和名
AC-BAP10	Arctic contamination and bioaccumulation potential	北極圏汚染・生物蓄積性
AIQS	Automated identification and determination system	自動同定定量システム
ASR	Automobile shredder residue	自動車シュレッダーダスト
BAT	Best Available Techniques	利用可能な最良の技術
BEP	Best Environmental Practices	環境のための最良の慣行
BCMP-BCMEP	2,2-Bis(chloromethyl)-1,3-propanediol bis[di(2-chloro-1-methylethyl) phosphate]	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]
CBzs	Chlorobenzenes	クロロベンゼン類
CHLs	Chlordanes	クロルデン類
Cl-PAHs	Polychlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons	塩素化PAHs
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)
CPs	Chlorinated paraffins	塩素化パラフィン
DBDPE	Decabromodiphenyl ethane	デカブロモジフェニルエタン
DecaBDE	Decabromodiphenyl ether	デカブロモジフェニルエーテル
DEG-BCIPP	Diethylene glycol bis[di(2-chloro isopropyl) phosphate]	
DDE	1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2-dichloro-ethylene	2,2-ビス(4-クロロフェニル)-1,1-ジクロロエチレン
DDT	1,1-bis(4-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane	1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン
DL-PCBs	Dioxin-like PCBs	ダイオキシン様PCB類
DRCs	Dioxin-related compounds	ダイオキシン類化合物
ELV	End-of-life vehicle	使用済み自動車
<i>ER_i</i>	Emission rate	放散速度
E-waste	Electronic waste	電気電子機器廃棄物
FATE	Finely-Advanced Transboundary Environmental model	(なし)
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-HRMS	Gas chromatograph coupled with high-resolution mass spectrometer	ガスクロマトグラフ-高分解能質量分析装置

GC-MS	Gas chromatograph coupled with mass spectrometer	ガスクロマトグラフ質量分析装置
GC-qMS	Gas chromatograph-quadrupole mass spectrometer	ガスクロマトグラフ-四重極型質量分析計
HBB	Hexabromobenzene	ヘキサブロモベンゼン
HBCDs	Hexabromocyclododecane (isomers)	ヘキサブロモシクロドデカン(異性体)
HCB	Hexachlorobenzene	ヘキサクロロベンゼン
HCHs	Hexachlorocyclohexanes	ヘキサクロロヘキサン
LC-MS/MS	Liquid chromatograph-tandem mass spectrometer	液体クロマトグラフ-タンデム四重極型質量分析計
LC-TOFMS	Liquid chromatograph coupled with time of flight mass spectrometer	液体クロマトグラフ飛行時間型質量分析装置
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
LPC	Low POP Content	低POPs含有量
MCCPs	Medium-chain chlorinated paraffins	中鎖塩素化パラフィン
NBFRs	Novel brominated flame retardants	新規臭素系難燃剤
NICI	Negative ion chemical ionization	負イオン化学イオン化
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development	経済協力開発機構
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons	多環芳香族炭化水素類
PBDDs	Polybrominated dibenzo- <i>p</i> -dioxin	ポリ臭素化ジベンゾパラダイオキシン類
PBDEs	Polybrominated diphenyl ethers	ポリ臭素化ジフェニルエーテル類
PBDFs	Polybrominated dibenzofurans	ポリ臭素化ジベンゾフラン類
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)
PBT	Persistent, bioaccumulative, and toxic	環境残留性、生物蓄積性、毒性
PCBs	Polychlorinated biphenyls	ポリ塩化ビフェニル
PCDDs	Polychlorinated dibenzo- <i>p</i> -dioxins	ポリ塩素化ジベンゾパラダイオキシン類
PCDFs	Polychlorinated dibenzofurans	ポリ塩素化ジベンゾフラン類
PCN	Polychlorinated naphthalene	ポリ塩化ナフタレン
PeCB	Pentachlorobenzene	ペンタクロロベンゼン
PFRs	Organophosphorus flame retardants	有機リン系難燃剤
PCBs	Polychlorinated biphenyls	ポリ塩化ビフェニル
p° または P またはVP	Vapor pressure	蒸気圧
POPs	Persistent organic pollutants	残留性有機汚染物質
PP-LFER	Polyparameter linear free energy relationship	
PRTR	Pollutant Release and Transfer Register	化学物質排出移動量届出制度
PVC	Polyvinyl chloride	ポリ塩化ビニル
QSAR	Quantitative structure-activity relationship	定量的構造活性相関
QSPR	Quantitative structure-property relationship	定量的構造物性相関
RI	Retention index	保持指標
RMSE	Root mean squared error	二乗平均平方根誤差
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
SRM	Selected reaction monitoring	選択反応モニタリング

S_w	Aqueous solubility	水溶解度
TCIPP	Tris (2-chloroisopropyl) phosphate	リン酸トリス (2-クロロイソプロピル)
TCP	Tricresyl phosphate	リン酸トリクレジル
TIPPP	Tris (isopropylphenyl) phosphate	リン酸トリス (イソプロピルフェニル)
TmCP	Tri- <i>m</i> -cresyl phosphate	リン酸トリ- <i>m</i> -クレジル
TpCP	Tri- <i>p</i> -cresyl phosphate	リン酸トリ- <i>p</i> -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
UNEP	United Nations Environment Programme	国連環境計画
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POPsとして追加された物質（新規POPs）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。しかしながら、SCCPsや将来のPOPs候補物質については、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。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、1）POPs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、といった課題がある。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。

PCBについてはストックホルム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。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、廃絶を目標とする附属書Aに記載された新規POPsの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。また、PCB汚染は、日本を含む多くの先進工業国の沿岸環境などでは、1980年代以降概ね低減傾向にあるが、外洋域などでは汚染回復の遅延や明瞭な低減傾向の認められない事例も報告されている。アジアの開発途上国・新興国におけるPCBやPOPsによる汚染の拡大や環境負荷の増大も指摘されており、日本近海への長期的な影響も懸念される。とくに水圏生態系の底質や高次消費者には、長期にわたりPCBsやPOPsが残留・蓄積することから、包括的な汚染の時系列評価が求められる。さらに、新規POPs以外にも、環境中にはPOPsと類似の環境動態特性や潜在的な生態リスクを有する物質が存在することも考えられるが、通常的环境モニタリングでは、その汚染実態は把握されておらず、今後の「要検討物質」のスクリーニングや汚染の時系列評価が課題となっている。

2. 研究開発目的

前述の背景を踏まえ、本研究では以下を目的とした。

- ・ 製品廃棄物中あるいは廃棄物・資源化施設中あるいは同施設に由来する新規POPsの含有・排出実態と挙動を明らかにする。また、新規POPs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。さらに、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・整理することと環境媒体への分配特性を予測するとともに、POP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。
- ・ 継続的な環境モニタリングや起源解析等に適した分析法の最適化・迅速化を検討し、環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討を行う。また、POPs関連物質を広くモニタリングする手法開発を通じて、環境中濃度が近年にかけて上昇傾向にある物質を“要検討物質”としてリストアップする。
- ・ 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やそれらを含有する廃棄物の処理方策のあり方を提案する。すなわち、PCB廃棄物処理事業の効果を評価し、今後のPOPs管理に向けた知見を得ることを目的とする。また、新規POPs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。

3. 研究目標

プロジェクト全体目標	PCBを含む残留性有機汚染物質（POPs）の環境媒体や保存試料を用いた時空間分布測定、社会・環境システムの物質フローや環境動態に関するシステム解析を行うことにより、PCBの環境排出と処理効果の評価を行う。短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）をはじめとする新規POPsの分解方法や排出削減方策を提示する。
------------	--

テーマ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
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	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。

テーマ2	PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する分析化学的研究
テーマリーダー/ 所属機関	高橋 真/愛媛大学
目標	PCBおよびPOPs（残留性有機汚染物質）の時空間分布および環境負荷の解析と生態リスク評価に基づき、PCB処理効果の検証や包括的なPOPs管理方策の提言に資する基礎情報を提供する。

テーマ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
テーマリーダー/ 所属機関	酒井伸一／京都大学
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、処理効果进行评估する。短鎖塩素化パラフィン（SCCPs）のようなPOPs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。

4. 研究開発内容

（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（テーマ1）

（1-1）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）

サブテーマ1では、まず、採取した廃棄物試料を対象にPFRs、SCCPs、MCCPsの定量分析を行い、新規POPsの廃棄物含有実態を調査した。続いて、廃棄物処理に伴う環境排出実態調査として、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、新規POPsの定量分析を行った。さらに、採取した廃棄物試料を対象に、マイクロチャンバー法（JISA1904）に準拠して、新規POPsの放散速度を測定した。そして、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。また、環境分配特性等評価及びPOPs様物質の選定も行った。具体的には、新規POPs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。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、PCBsとの類似性を考察した。POPs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POPsのPOPs様を評価し、POPs様を示す物質を選定した。最後に、室内Fateモデルを構築し前述の廃棄物処理・資源化施設へ適用することで、排出削減対策技術と効果の提示

を行った。計算には、サブテーマ2で得られた新規POPsの分配係数を引用し、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い、新規POPs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。そして、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POPs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。

(1-2) 新規POPsの物理化学特性の把握 (サブテーマ2)

サブテーマ2では、リン系難燃剤としてTPHPなど4物質を対象とし、蒸気圧、水溶解度、 K_{ow} の物性測定を行った。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。SCCPsの物性測定では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、PP-LFERにより行った。続いて、3つの推算法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。推算是サブテーマ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。SCCPsは、推算の試行段階において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COSMOthermによる推算に絞った。最後に、同族異性体組成の異なる3種類の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。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°Cの測定値を得た。さらに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て物性値を算出し、CP混合製品を用いて測定した物性値との比較を行った。

(2) PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する分析化学的研究 (テーマ2)

(2-1) 環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討 (サブテーマ1)

サブテーマ1では、まず、継続的なPCB・POPsの環境モニタリングや起源解析等に適した分析法を確立するため、新規のミニカラム等を用いた試料精製法の最適化・迅速化を検討し、PCB全異性体およびPBDEs含むBFRsの詳細分析法を開発・検証した。続いて、2018年および2019年に別府湾奥部、大阪湾淀川沖、琵琶湖北部の3地点で底質コア試料を採取し、開発した分析法を用いて、堆積年代を特定した底質コア試料を対象に、PCBsおよびBFRsを測定し、それら環境負荷の時系列トレンドや発生源寄与について解析した。また、一部の底質コア試料については、ダイオキシン類化合物 (DRCs) の一斉分析を行い、PCBs・BFRsの測定結果とあわせて、時系列変化や発生源を解析・考察した。また、陸上・海洋生態系におけるPOPs汚染の時系列変化を把握するため、愛媛大学の生物環境試料バンク (es-BANK) に長期保管されている野生生物試料を活用し、POPsの包括分析を実施した。とくに1970年・80年代以降継続的に採取・保管されている猛禽類 (トビ) および沿岸性・外洋性鯨類を対象として、POPsの生体蓄積に関する経年変化を解析した。また、瀬戸内海の魚介類 (二枚貝およびマアジ) を指標生物として、近年におけるPCBs・POPs汚染の変遷やスナメリに対するPCBsの曝露リスクを評価した。加えて、規制BFRsの代替物質として利用が増加しているリン系難燃剤 (PFRs) について、液体クロマトグラフ・タンデム四重極型質量分析計 (LC-MS/MS) による一斉分析法を開発し、上記魚介類の分析に適用した。得られた結果に基づいて、魚介類におけるPFRsの蓄積特性や近年の汚染実態の推移を検証した。

以上の結果に基づいて、陸域・海域におけるPCB・POPsの環境負荷や生態系への蓄積について、その時空間的な広がり、特徴を包括的に考察し、PCB・POPsの時空間的な変動に関する物理化学的・生態学的なパラメータについても考察した。さいごに、国内におけるPCB処理対策の評価や今後優先的に監視・リスク評価すべき「要検討物質」の抽出、将来的なPCB・POPsの管理方策への提言や今後の課題等について包括的に検討した。

(2-2) PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究 (サブテーマ2)

サブテーマ2では、PCBsの環境負荷等の解析にあたって、地球規模のPCBs環境動態予測のために開発された全球多媒体モデルFATEを採用した。FATEは、大気(対流圏界面まで20層)および海洋(最深6000mまで鉛直51層)のプロセスにおいて、それぞれ $2.5^{\circ} \times 2.5^{\circ}$ および $1.0^{\circ} \times 1.0^{\circ}$ の水平空間解像度を持ち、既存の全球多媒体モデルに比べ高解像度であることが特徴である。FATEへの入力データとなるPCBs排出量インベントリデータについては、E-wasteの影響を加味している最新のPCBs排出量インベントリデータを用いた。FATEによる動態予測の対象期間は、1930~2100年に統一し、PCBs異性体22種についてシミュレーション結果を得た。また、対象PCB異性体以外の同族異性体や他のPOPsに拡張する際の物理化学パラメータや、生態リスク算定に必要な毒性学的パラメータ導出を目的として、先行研究で確立した定量的構造物性相関(QSPR)モデルに、定量的構造活性相関(QSAR)モデルを組み込んだ新たなQSPR-QSARモデルを開発した。最終的な生態リスクの全球マップは、FATEによる海産魚類へのPCBs暴露量予測を基準に全球レベルで生態リスクの時空間分布を解析した。

(2-3) 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉/網羅分析と時空間分布の解明 (サブテーマ3)

サブテーマ3では、近年開発された分析化学的手法である一斉/網羅分析手法の活用し、個別物質を対象とした従来のモニタリング手法では見落とされる可能性のある要検討物質を検索・同定するとともに、それら物質の時空間分布や生物蓄積の特徴を解析・評価した。具体的な研究手法としては「自動同定・定量データベースシステム(AIQSターゲットスクリーニング法)」に基づく一斉/網羅分析手法を活用した。AIQSターゲットスクリーニング法とは、GC-MSおよびLC-TOFMSに登録された化合物データベースを活用して定性定量する一斉/網羅分析法の一つである。本研究では候補となる新規物質(未登録の有機リン系難燃剤など)について、関連情報をデータベースに追加登録し、検出可能な物質種の範囲を広げた。加えて、実試料をもちいた分析精度の検証として、サブテーマ1と共同で愛媛大学のes-BANKに長期保管されている鯨類・魚類試料、および日本沿岸(別府湾)で採取した底質コア試料を一斉/網羅分析法に供試して得られた結果を、サブテーマ1のターゲット分析(高分解能GC-MS)によって得られた結果と比較することで妥当性を検証した。さいごに、別府湾、琵琶湖、大阪湾で採取された底質コア試料を一斉/網羅分析に供試した。一斉/網羅分析法によって検出された物質について、近年の環境レベルが上昇傾向にあり、かつ環境残留性、生物蓄積性、毒性(PBT特性)を有する化学物質を“要検討物質”として検索し、環境に対する負荷量を過去に遡って推定した。

(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 (テーマ3)

(3-1) 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(サブテーマ1)

サブテーマ1では、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。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、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。

また、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)、人口密度や測定地点周辺の工場数等と大気中濃度との関係を解析した。

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。SCCPsは金属加工油の添加剤、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。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て推定した。なお、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。

(3-2) POPs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2)

サブテーマ2では、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、同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、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、を行った。試料として、DecaBDEは、純度98%の粉末試薬(和光純薬工業株式会社製)を、SCCPsは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、本研究分析でΣSCCPs = 58%)を主に対象とすることとした。なお、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、SCCPsについては試料量を多く使用できる通常炉での実験を主として行い、低濃度PCB廃棄物処理の熱処理要件を意識して850℃、滞留時間2秒での試験については制御炉で実施した。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、ワックス試料の初期添加割合や、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、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PCDDs、PCDFs、およびDL-PCBsといった条約上懸念される非意図的生成物をGC-HRMSを用いて定量した。また、PeCB、HCBといった非意図的生成物と他のCBzsについても定量を行った。さらに、SCCPsの熱処理試験ではPAHsおよび塩素化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を用いたマスキングクロマトグラム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PBDEsおよびHBBを選び、同GC-qMSにより定量を行った。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

(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(テーマ1)

(1-1) 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)

<新規POPsの廃棄物含有実態>

日本国内の廃棄物処理施設7施設、自動車シュレッターダスト(ASR)取扱施設1施設で採取した試料、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のプール試料を対象に、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PFRs、SCCPs、MCCPsの含有実態を調べた。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TCIPPやDEG-BDCIPP等の含塩素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TPHPやPBDPP等の芳香族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は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）よりも桁違いに低かったが、MCCPsはSCCPsよりも16～58倍高い含有が確認された。SCCPsとMCCPsの濃度が比較的高かった、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（1700 mg/kg）ならびにMCCPs（3500 mg/kg）が検出されたことから、MCCP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、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。

<新規POPsの廃棄物処理・資源化に伴う環境排出実態>

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ウムエアサンプリング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、建屋外敷地境界、大気降下物中のPFRs濃度はそれぞれ46～9900 ng/m³、1.3～210 ng/m³、3600～47000 ng/m²/day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、建屋外敷地境界、大気降下物中のSCCPs濃度はそれぞれ、3.7～140 ng/m³、0.17～14 ng/m³、36～230 ng/m²/dayであった。MCCPs濃度はそれぞれ、12～760 ng/m³、1.1～56 ng/m³、620～3000 ng/m²/dayであった。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碎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。集塵機から場外で回収するためのダクト内の排出ガス分析結果から、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。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。

<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)。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 ≤ 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。

PFRsについてOECDのツールにより残留性及び長距離移動性を、AC-BAP10 (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。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。

＜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。放散速度は、含有量と蒸気圧の積 ($x_1 \times p_1^\circ$ (サブテーマ2の蒸気圧を引用)) で相関関係が得られたことから、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。ただし、SCCPsの結果については、カーシートとケーブル間の違いが大きく、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の大气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。TCIPPや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。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 $x_1 \times p_1^\circ$ のプロットを行った(図2)。ただし、 p_1° 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。

＜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气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、計算された大气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、B、C施設の処理工程を対象に計算を行い、大气中のガス態と粒子態濃度、ガス態と粒子態の分配割合、環境排出量を得た。揮発性の比較的高い低炭素鎖低塩素数のSCCPs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。また、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。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(例えば、炭素数:10と11、塩素数:4~6)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、POP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。さらに、C施設の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結果、特にSCCPsについては一桁以上の削減効果が得られたことから、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。

(1-2) 新規POPの物理化学特性の把握 (サブテーマ2)

＜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。文献中の推定値と比較すると本研

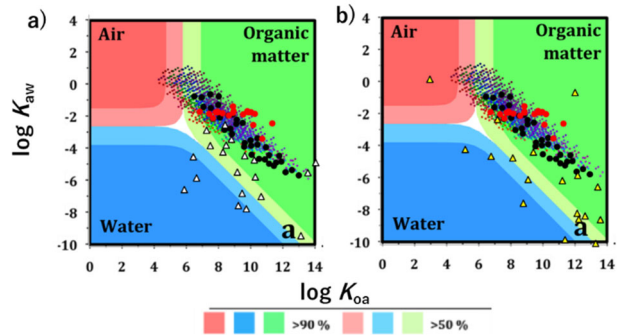


図1 環境動態化学空間図を用いたPCBs、SCCPs及びPFRsの環境分配特性(%:相中の存在割合)

a) PFRsのデータはEPI-Suite、b) PFRsのデータはPFLER、赤丸:PCBs、黒丸:SCCPs、三角:PFRs

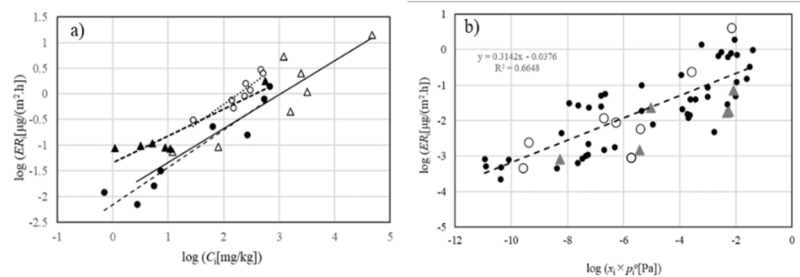


図2 (a) PFRsの放散速度 (ER_i) と廃製品中の濃度 (C_i) の関係と (b) ER_i とモル分率ベースの製品含有量と蒸気圧の積 ($x_1 \times p_1^\circ$) の関係。

(a)の●: TCEP, ○: TCIPP, △: DEG-BCIPP, ▲: TPHP. (b)の●: 廃軟質ポリウレタン, ○: 市販の軟質ポリウレタン, ▲: 廃ポリウレタン防振材.

究の測定値は1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の重要性が確認された。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。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。

<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 (図3)。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 ± 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。

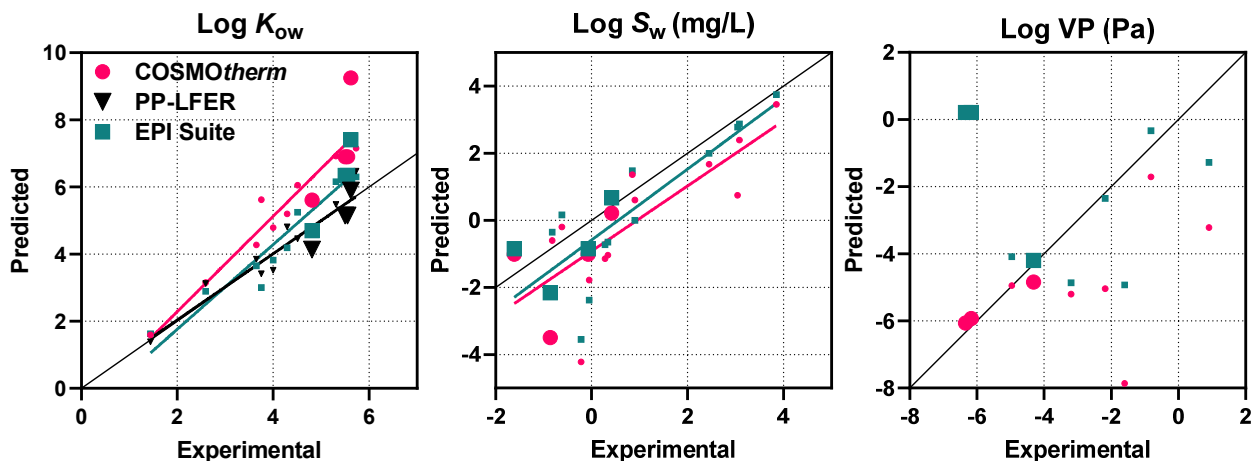


図3 リン系難燃剤の物性の実験値と推算値の比較
 S_w は水溶解度、VPは蒸気圧；大きなシンボルは本研究の実験値を示す

<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℃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 ± 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。

(2) PCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策に資する分析化学的研究(テーマ2)

(2-1) 環境・生態系におけるPCB・POPsに関する時系列評価と環境管理方策の検討(サブテーマ1)

<PCB全異性体およびPBDEs含む臭素系難燃剤(BFRs)の詳細分析法開発と底質コアを用いたPCBs等の時系列トレンド解析>

底質および生物試料中のPCB全異性体およびPBDEs主要異性体、代替臭素系難燃剤(NBFRs)4成分の測定が可能で、従来法よりも試料の精製効果が高く、作業時間や使用溶媒量の短縮・削減も可能な、簡便・迅速精製法を確立した。採取した底質コア試料の堆積年代を解析した結果、別府湾で1952年～2011年、大阪湾で1941年～2019年、琵琶湖で1927年～2019年に相当する堆積層が得られており、1950年代以降から近年までのPCBsの環境負荷解析に適した試料であることが確認された。これら底質コア試料についてPCB全異性体を測定し、時系列トレンドを解析したところ、PCBsの濃度および堆積フラックスは、大阪湾において1958年頃、別府湾において1970年頃に明らかなピークを示した後減少しており、国内のPCB生産・使用の統計やPCBsの排出予測モデルの結果と一致していた(図4)。一方、琵琶湖では、1970年代初めにPCBs濃度・フラックスの緩やかな上昇が認められたが、明瞭なピークを示さなかった。こうした時系列トレンドの地域差は、底質における生物かく乱等の影響や近隣のPCBs発生源の影響および輸送動態の違いなどに起因するものと考えられた。各PCB異性体の濃度変動や相関分析による解析から、底質中に存在するPCBsのほとんどは、ダイオキシン様PCBs(DL-PCBs)含め、かつて利用されたPCB製剤が起源であることが示唆された。一方、CB-11など一部の異性体は、他の主要異性体とは異なった時系列変化や相関を示し、塩素系顔料など非意図的発生源からの寄与が推察された。さらに底質中PCB異性体とPCB製剤(KC-300・400・500・600および各製剤の平均混合組成)中代表異性体の含量データを用いたクラスター分析の結果から、別府湾・大阪湾の両地点では、それぞれのPCBs濃度のピーク年代において、KC製剤由来の直接的なPCBs流入の影響を強く受けたことが示唆された。また、大阪湾では、1995-96年の堆積層でPCB製剤のKC-600に類似した異性体パターンが観測され、震災の影響と思われる特異なPCBs負荷が示唆された。臭素系難燃剤の測定の結果、底質中のPBDEsは、ほとんどが10臭素化のBDE-209であった。底質中のPBDEs濃度およびフラックスは、別府湾・大阪湾で1995-96年頃にピークを示した。一方、琵琶湖では2010年前後にピークがみられ、PCBsと同様に地域差がみられた。また、堆積構造が良好に保存されている別府湾の底質コア試料について、SCCPsおよびダイオキシン類縁化合物(PCDDs/DFs, DL-PCBs, PBDDs/DFs等)の測定を行った。その結果、SCCPsは検出下限値以下であったが、ダイオキシン類縁化合物は全ての堆積層から検出された。

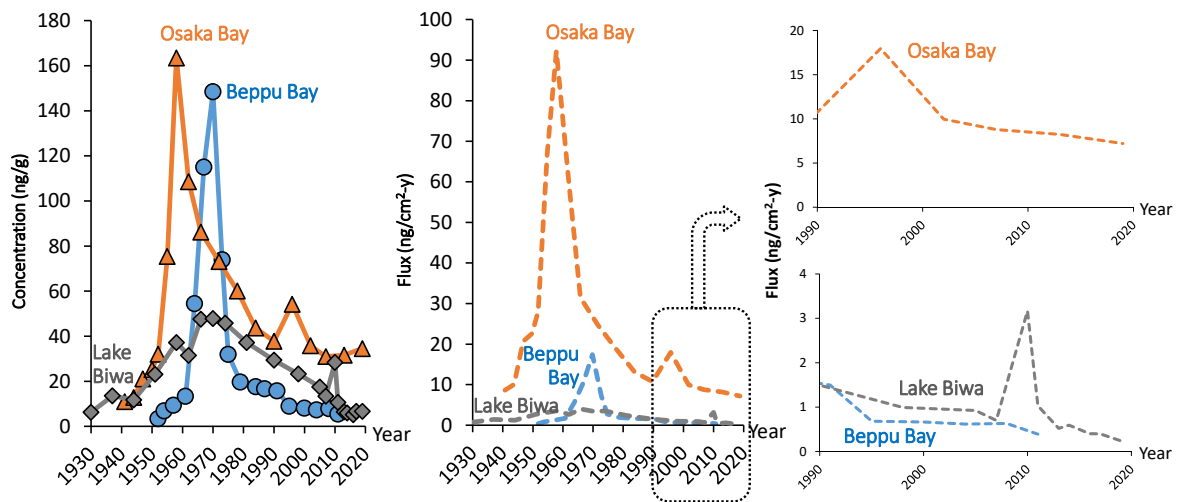


図4 底質堆積年代に基づくPCBs総濃度と堆積フラックスの時系列トレンド

底質コア試料におけるPCBsフラックスの詳細解析から、PCBsの環境負荷は2000年代以降も漸減傾向にあり、近年のPCB廃棄物等の処理対策の効果があらわれていると推察された。DL-PCBs含む塩素化ダイオキシン類の環境負荷も低減傾向にあり、各種管理方策の効果によるものと評価された。近年生産・利用が規制されたPBDEsの環境負荷も、2000年代以降低減傾向に転じていると思われるが、DBDPE等のNBFRsは今後の環境負荷増加が推定された。今後の課題として、CB-11のような非意図的生成のPCBsやNBFRsに関する今後の排出実態等の把握や、災害時を想定したPCB・POP管理・対策の導入、負荷上昇時の要因の把握等に関する調査体制の整備が指摘された。また、国内外の広域的なPCBsの時空間分布を検証した結果、東アジア諸国や隣接する国内海域では、近年の環境負荷の上昇を示唆する事例がみられた。よって、国外からの物質輸送の影響を受ける海域等において、継続的なモニタリングを実施し、今後の汚染の推移や国外からのPCBs・POPの輸送等について検証、評価する必要性が指摘された。さらに底質中の臭素化ダイオキシン類、とくにPBDFsの主要な発生源はPBDE製剤や難燃樹脂にあると推察され、PBDEsに対する使用規制は、臭素化ダイオキシン類の発生抑制にも一定の効果を与えていると評価された。

<生物試料を用いた陸上・海洋生態系におけるPOPs汚染の時系列分析>

松山空港で駆除されたトビの長期保管試料（肝臓試料）の測定結果では、1970年代から1990年代に向けPCBsの蓄積濃度が有意に減少している一方、PBDEs濃度が上昇したことが示された。また、2000年代以降はPCBs・PBDEsともに有意な濃度変化のないことが明らかとなった。日本沿岸域に座礁・漂着した鯨類4種の長期保管試料（脂皮試料）の測定結果では、PCBsとDDTsの蓄積濃度は1980年代から2000年代に向け有意に低減していることが示された（表1）。一方で、クロルデン類（CHLs）とヘキサクロロヘキサン（HCHs）濃度の増減傾向は鯨種間で差異が認められた。これらの結果は、各有機塩素系製剤の使用・規制時期の違いや長距離輸送の実態を反映するものと考えられた。PBDEsとHBCDsの蓄積濃度は1980-2000年代にかけて増加傾向を示し、HBCDsについてはカズハゴンドウとイシイルカの個体群において2000年代以降も有意な濃度上昇が認められた。また、全鯨種で高蓄積していたPCBsは、2000年代以降も定常状態を示した。とくに瀬戸内海のスナメリにおける蓄積濃度（2,900-290,000 ng/g lipid wt）は、35%の検体でPCBsによる免疫毒性の閾値を超えていた。加えて、瀬戸内海に生息する二枚貝および魚類のPCBs濃度も2010年代以降も比較的高レベルで推移していた。さらに、BFRsの代替物質であるリン酸エステル系難燃剤（PFRs）による魚介類汚染が瀬戸内海の広域で観測され、TCIPP等のPFRsについては近年の濃度上昇が示唆された。これらの結果から、野生生物の長期保管試料を用いた時系列評価からは、生態系におけるPCBsの蓄積や曝露は長期化しており、PCBsの排出抑制や環境負荷の低減が、生物相における蓄積や生態リスクの低減に反映するまでには、相応の時間がかかると推察された。また、生態系におけるPOPsの蓄積濃度は、DDTsなどLegacy POPsの一部は低減傾向にあるが、新規

POPsであるPBDEsやHBCDsについては、陸上・海洋ともに低減傾向は認められず、とくに外洋の鯨類ではHBCDsの蓄積レベルの上昇が続いていることが示唆された。今後の課題として、野生高等動物におけるPCBsの蓄積・曝露に関する詳細な影響評価とともに、新規物質含むPOPsのグローバルな移動・拡散や生態系汚染の推移について、継続的なモニタリングを実施する必要性が指摘された。さらに近年のPFRsの環境負荷の増加が明らかとなり、とくに上記のTCIPPやサブテーマ3で環境負荷の上昇が指摘されるTIPPPは、今後優先的なモニタリング調査やリスク評価が求められる“要検討物質”に該当すると考えられた。

表1 鯨類における POPs 濃度の時系列変化と種間比較

year	カズハゴンドウ		ネズミイルカ		イシイルカ		スナメリ
	1982-2015	2001-2015	1985-2017	2001-2017	1980-2019	2000-2019	2000-2016
PCBs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	変化なし
DDTs	減少**	変化なし	減少**	変化なし	減少*	変化なし	減少**
CHLs	上昇**	変化なし	減少**	変化なし	変化なし	変化なし	減少*
HCHs	減少**	減少**	減少**	減少*	変化なし	変化なし	減少**
PBDEs	上昇**	変化なし	変化なし	変化なし	上昇**	変化なし	変化なし
HBCDs	上昇**	上昇**	上昇**	変化なし	上昇**	上昇*	変化なし

アスタリスクは統計学的な有意性を示す (*: $p < 0.05$; **: $p < 0.01$)

(2-2) PCB・POPsの環境負荷解析と生態リスク評価に関する研究 (サブテーマ2)

最新版のPCBs排出量インベントリデータを用いたFATEによって予測された2017年の海産硬骨魚類のPCB#153負荷量では、概して南半球よりも北半球に負荷がかかっていた。いわゆるPCBs汚染のホットスポットは、北半球の沿岸域、とくに地中海や北海、北極海などにみられたが、日本近海では日本海や東シナ海などにもみられ、その他アジア沿岸や外洋域の赤道付近や亜熱帯循環帯にも比較的負荷量の高い海域が確認できた。本モデル予測の傾向は、サブテーマ1における鯨類のモニタリング結果や東アジア沿岸の底質に関する既存研究の総括とも調和的であった。

FATEのPCBs暴露量予測結果 (排出量シナリオでWorst case) について、既存の報告データやChemTHEATRE収録データ等で比較・検証した結果、海水および高次消費者 (鰭脚類およびハクジラ類) とともに、PCBs濃度の予測結果は観測濃度と良い相関を示す一方、観測濃度よりも1桁程度低値となる傾向が認められた。本研究では、既存モデルよりも多くのPCB異性体 (10種) の予測結果を検証でき、今後もChemTHEATREのデータ蓄積を進めれば、FATEで予測できるPCBs同族異性体22種すべてが検証できる。また、FATEによる暴露量予測とQSARモデリングによるNEFの推定から、生態リスクの時空間分布を解析した結果、PCBsによる生態リスクは、1980~2100年を通じて沿岸域、赤道域および北半球の極域で相対的に大きな値を示した。PCBsの暴露量は既報と同様に1970年代にピークを迎え、その後は減少傾向となった。

(2-3) 環境中に存在するPCB・POPs関連物質の一斉/網羅分析と時空間分布の解明 (サブテーマ3)

本研究では、多様な化学物質を網羅的に検索・同定することが可能な一斉/網羅分析手法として、AIQSターゲットスクリーニング法を活用し、サブテーマ1と鯨類・魚類試料および別府湾採取した底質コア試料を共用し、定量値の比較を行った。その結果、魚類および鯨類試料からは、主要なPCB異性体とDDEのみが検出された (SRM法)。鯨類試料において、一斉/網羅分析法とサブテーマ1のターゲット分析法 (高分解能GC-MS) の両方で検出・定量されたPCB異性体・DDEの濃度について相関を解析したところ、極めて良好な相関 ($R^2=0.90$) が得られ、互いの数値も近似した値が得られた (近似直線の傾き=1.2)。同様に、別府湾の底質コア試料を対象として、一斉/網羅分析法とターゲット分析法 (高分解能GC-MS) で検出されたPCBsの濃度とトレンドを比較したところ、いずれの分析法でも1970年代の堆積層でPCBs濃度が最高値を示すという一致したプロファイルがえられた。一方で各PCB異性体濃度を比較すると、一斉/網羅分析法の定量値はターゲット分析の結果より約1/2~1/10程度低い値となった。

その要因として、一斉/網羅分析法の試料前処理ではクリーンアップ過程を省略しているため、低濃度のPCBs分析において妨害物質の影響を受けていることが考えられた。全体として、低濃度試料における定量精度の低下や妨害物質の影響などの問題はあっても、一斉/網羅分析法はスクリーニング法として検出率および定量値ともに、十分な精度が得られていると結論付けられた。

以上の検証により妥当性が評価された一斉/網羅分析法を用い、要検討物質の検索・同定に取り組んだ。

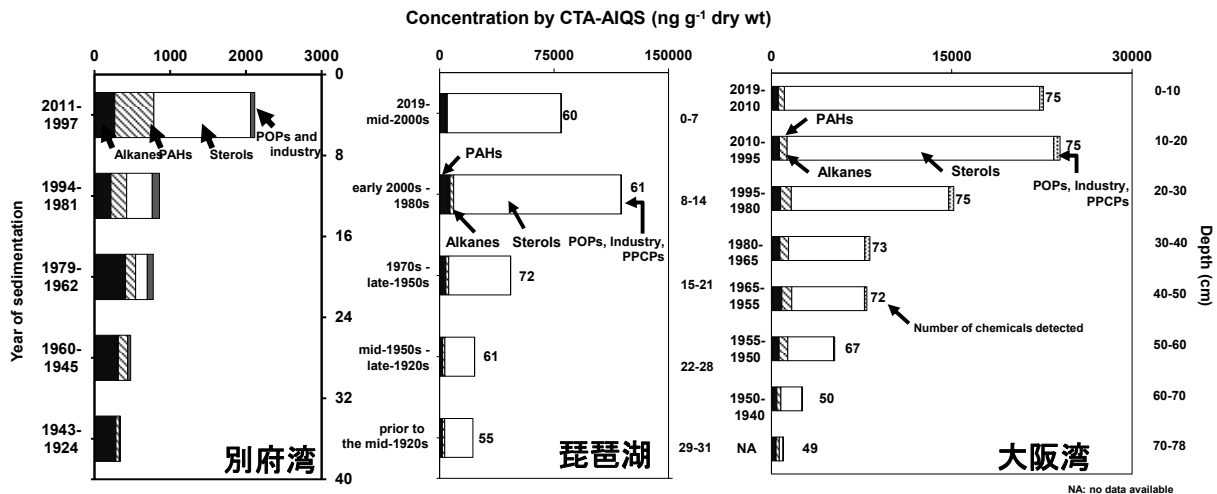


図5 一斉/網羅分析法により別府湾、琵琶湖、大阪湾の底質コア試料から検出された物質の総濃度プロファイル

本研究では別府湾、琵琶湖、大阪湾で採取された底質コア試料をサブテーマ1と共有し、それら試料を一斉/網羅分析に供試した。底質コア試料の一斉/網羅法による分析の結果、検出された化学物質の総濃度は概して深層（過去）から表層（近年）に向けて上昇傾向を示した（図5）。検出された物質は、総濃度が高いものからステロール類、アルカン類、PAHs、その他（POPs、工業系物質類ほか）であった。検出された物質群の中でもPOPsの濃度プロファイルに着目すると、PCBsとDDTsはいずれの地点においても1970年代に濃度のピークがみられた。そのようなプロファイルは、PCBsおよびDDTsが1970年代に多用されたことを反映しており、これら底質コア試料が良好な堆積プロファイルを持つことが示された。また、AIQSのデータベースに存在しない物質についてもマスクロマトグラム・プロファイリング解析とPBT特性（環境残留性、生物濃縮性、毒性）を検証した。その結果、TIPPPが抽出された。有機リン系難燃剤（PFRs）であるTIPPPは検出調査事例が少ないことから、PFRsを対象としたLC-MS/MSによるターゲット分析をもちいて存在を確認した。その結果、一斉/網羅分析法でえられたものと同様の鉛直・時系列プロファイル（深層から表層に向けた濃度の上昇傾向）が確認された。TIPPPを含むPFRsは、近年の使用量の増加とともに、環境レベルの上昇が報告されている物質群であることから、優先的な調査が要される“要検討物質”であることが結論付けられた。

（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（テーマ3）

（3-1）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（サブテーマ1）

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6)。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。

PCB対策の有無に応じたシナリオ解析の結果、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8)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。

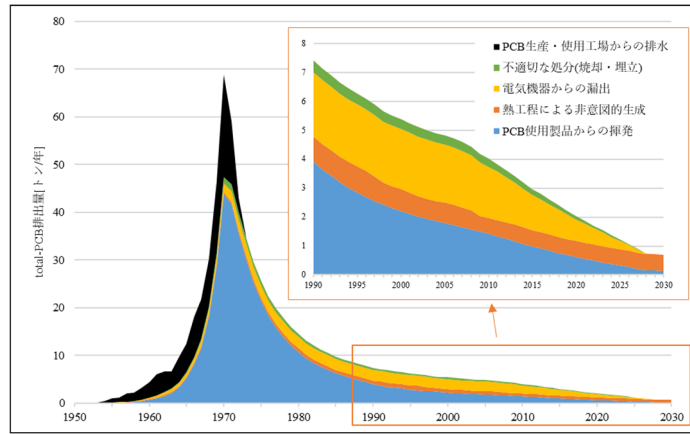


図6 total-PCB排出量推定結果

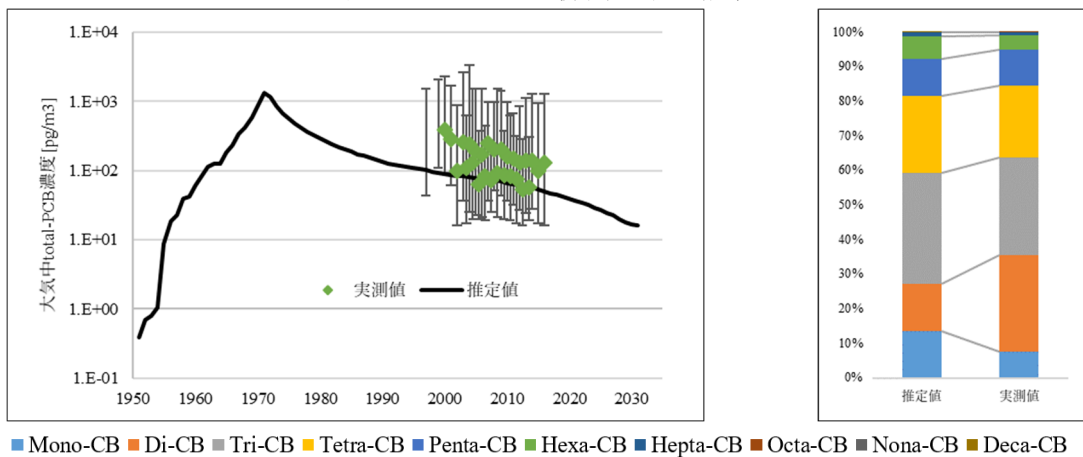


図7 環境中濃度推定結果と実測値との比較

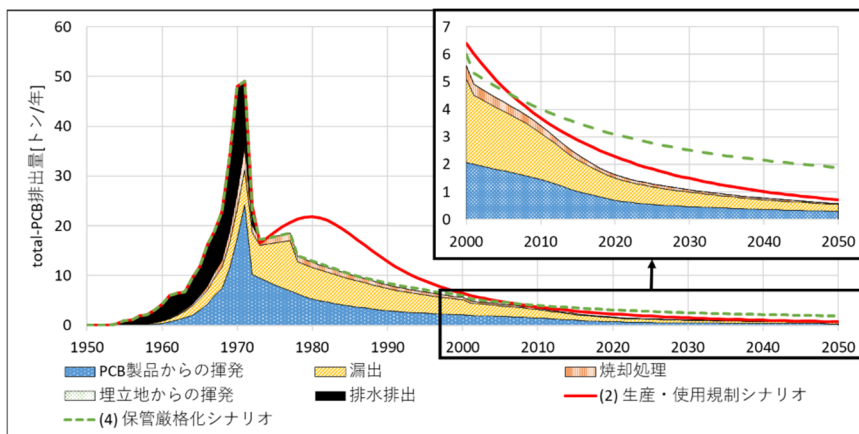


図8 シナリオII,IV,Vの比較

注: 面グラフはシナリオV(分解処理シナリオ)での排出量推定結果を示す

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。さらに、大気中POPs濃度の年度に対する係数から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。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。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。

(3-2) POPs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2)

試料中SCCPs含有量について、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。SCCPsの定量下限値について比較的汎用性の高いGC-qMS(NICI)を用いて検討し、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。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。

熱処理試験について、SCCPs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。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℃)、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。なお、試行的にMCCPsの分解率についても通常炉で試験した結果、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の熱処理試験結果について、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℃、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。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。

化学処理について、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)。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。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。

表2 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

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°C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。

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>

テーマ1では、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、

以上を踏まえ、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、総合的に処理方法を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°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

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含有廃棄物の国際的な規制値（LPC）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。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。

テーマ2の成果は、近年のPCB規制・廃棄物処理対策の効果を検証するための基礎情報になるとともに、今後の発生源対策や環境負荷の予測など包括的なPCB・POPs管理方策の提言に資する基礎情報を提供すると考えられる。本研究では、HBCDsのような新規POPsの移動拡散と外洋生態系における環境負荷の継続／上昇が示唆された。また、沿岸域においては、DBDPE等の代替難燃剤やTCIPP・TIPPP等のPFRsによる汚染の進行が明らかとなった。これらの成果は、今後の環境行政における調査対象物質やリスク評価における“要検討物質”の選定、難燃剤等を含有する廃棄物の処理対策などにおいて、有用な情報を提供するものと考えられる。とくに高次の野生生物における新規POPsの時系列データは、世界的にみても極めて報告例が少ない。本研究の成果は、地球規模での化学汚染の拡大防止に向けた国際的なPOPs監視ネットワークの構築や長期的モニタリングの重要性を支持する根拠データとなり、UNEP等国際的な環境保全プログラムの推進においても、日本の環境行政のプレゼンス向上に貢献すると期待される。また大幅に改良された全球多媒体モデルFATEにより、最新のPCB排出インベントリーに基づく高解像度のPCBs動態解析や、海洋食物網の各栄養段階の生物種におけるPCB暴露量と生態リスクの予測が可能となった。最新の知見を取り入れたこれらの予測モデル・生態リスク評価法とその解析結果は、PCBsの越境移動・長距離輸送による影響も含め、国内および国際的な海洋生態系の保全において優先的に対策を行うべき海域や生物種を選定する際の基礎情報になると期待される。

テーマ3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り、政策的に活用されていくことになる。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が期待される。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。

<テーマ1>

サブテーマ	設定目標	達成状況
サブテーマ1	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。	設定目標に加えて、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。 国内の廃棄物処理・資源化施設の新規POPs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。
	物性データから新規POPsのPOPs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。	設定目標を達成した。さらに、POPs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。
	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。	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。
サブテーマ2	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, 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。	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>
	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不可欠な物理化学的基礎情報を提供する。	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POPsの環境排出量削減策の検討に活用された。
当初設定目標以外の内容	新規POPs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。	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 <u>新規推算法の開発</u> 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。

<テーマ2>

サブテーマ	設定目標	達成状況
サブテーマ1	別府湾、大阪湾および琵琶湖から採取した堆積物柱状試料を用いて、1950年代以降のPCB・POPsの環境負荷に関する時系列変化を解析、評価する。	設定目標を達成した。 <u>PCBについては新たに全異性体分析法を開発し、詳細な時系列評価や発生源解析を行った。</u>
	1970年代以降の野生高等動物の長期保管試料を用いて、日本の内陸・沿岸・外洋の生態系におけるPCB・POPs汚染の時空間分布を明らかにする。	設定目標を達成した。 <u>瀬戸内海においては魚介類についても詳細なPOPsモニタリングを行った。</u>
	研究全体を総括して、PCB・POPsに関する包括的な環境管理方策について検討し、基礎情報を提示する。	設定目標を達成した。サブテーマ間で試料・結果を共有しながら、 <u>国内外の既存研究結果についても広範なレビュー</u> を行って、環境管理方策の検討に資する基礎情報をまとめた。
サブテーマ2	全球多媒体モデルFATEのシミュレーション結果とQSPR-QSARモデリングに基づき、各種POPsの地球規模生態リスクマップを作成する。汎用的生態リスクマップ	概ね設定目標を達成した。PCB各異性体について <u>FATEとQSPR-QSARモデリングによる生態リスクマップを提示した。</u> 開発された生態リスクマップ等を汎用

	<p>プの提案など、政策提言に向けた基礎資料を提示する。</p> <p>ChemTHEATREを通じた情報公開や他サブテーマと協働したストックホルム条約に対応した環境モニタリング・モデリング研究を推進する。</p>	<p>化することで、政策提言に向けた基礎資料として活用が可能となる。</p> <p>設定目標を達成した。他サブテーマと協働し、<u>ChemTHEATERの拡充、情報公開プラットフォームの高度化を達成した。</u></p>
サブテーマ3	<p>PCB等を測定した堆積物柱状試料を対象に、新規に構築した一斉/網羅分析法を用いて、環境化学物質約1500種のスクリーニングを行う。</p> <p>検出された物質群についてその時系列変化を解析し、経時的な濃度上昇を示すような「要検討物質」（今後優先的に評価・対策すべき候補物質）の選定に資する基礎情報を提示する。</p>	<p>設定目標を達成した。<u>既存データベースの拡充やプロファイリング解析等により、1700種を超える物質をスクリーニングした。</u></p> <p>設定目標を達成した。時系列変化の解析に加え、<u>各候補物質の物理化学的特性・毒性評価を行って4種の「要件等物質」を特定した。とくにTIPPIに関する基礎情報を提供できた。</u></p>
当初設定目標以外の内容	代替臭素系難燃剤（NBFRs）やリン系難燃剤（PFRs）、臭素化ダイオキシン類等に関する環境負荷の時系列変化を解析・評価する。	当初設定目標に加え、 <u>新規性の高い成果をえた。</u>

<テーマ3>

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 <u>推定期間を2050年まで拡大し、達成することができた。</u>
	PCB処理効果を評価する。	現実に行われた対策に加えて <u>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。</u>
	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%を超える条件を見出す。	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、設定目標を達成した。
	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。	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。	<u>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>

27件

<主な査読付き論文>

【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. Haraguchi, N. 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 C10-20 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)

【テーマ2】

- 1) Anh, Q.H., Aono, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Historical record of polychlorinated biphenyls in a sediment core from Lake Biwa, Japan: Significance of unintentional emission and weathering signals revealed by full congener-specific analysis. Science of the Total Environment, 788, 147913. (IF: 6.551)

- 2) Anh, Q.H., Aono, D., Kawashima, A., Hamada, N., Falahudin, D., Watanabe, I., Tsugeki, N.K., Kuwae, M., Takahashi, S. (2021) Determination of brominated flame retardants including polybrominated diphenyl ethers, pentabromoethylbenzene, hexabromobiphenyl, and decabromodiphenyl ethane in sediment samples: Validation of a rapid and efficient clean-up method and application to a sediment core from Lake Biwa, Japan. *Chemosphere*, 281, 130867 (IF: 5.778)
- 3) Kunisue, T., Goto, A., Sunouchi, T., Egashira, K., Ochiai, M., Isobe, T., Tajima, Y., Yamada, T. K., Tanabe, S. (2021) Anthropogenic and natural organohalogen compounds in melon-headed whales (*Peponocephala electra*) stranded along the Japanese coastal waters: Temporal trend analysis using archived samples in the environmental specimen bank (es-BANK). *Chemosphere*, 269, 129401 (IF: 5.778)
- 4) Anh, H.Q., Watanabe, I., Minh, T.B., Takahashi, S. (2021) Unintentionally produced polychlorinated biphenyls in pigments: An updated review on their formation, emission sources, contamination status, and toxic effects. *Science of the Total Environment*, 755, 142504. (IF: 6.551)
- 5) Takahashi, S., Anh, H.Q., Watanabe, I., Aono, D., Kuwae, M., Kunisue, T. (2020) Characterization of mono- to deca-chlorinated biphenyls in a well-preserved sediment core from Beppu Bay, Southwestern Japan: Historical profiles, emission sources, and inventory, *Science of the Total Environment*, 743, 140767. (IF: 6.551)
- 6) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Tsugeki, N. K., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Ryuda, N., Sakai, S.-I. (2021) Contaminants of emerging concern detected by comprehensive target analysis in a sediment core collected from Osaka Bay, Japan. *Journal of Pollution Effects & Control*, 9(4), 283. (IF: 0.48)
- 7) Nishimuta, K., Ueno, D., Takahashi, S., Kuwae, M., Kadokami, K., Miyawaki, T., Matsukami, H., Kuramochi, H., Higuchi, T., Koga, Y., Matsumoto, H., Ryuda, N., Miyamoto, H., Haraguchi, T., Sakai, S.-I. (2021) Use of comprehensive target analysis for determination of contaminants of emerging concern in a sediment core collected from Beppu Bay, Japan. *Environment Pollution*, 272, 115587. (IF: 6.792)
- 8) Matsuo, Y., Nakai, K., Sakuma, I., Akutsu, K., Tatsuta, N., Ishiyam, M., Higuchi, T., Ryuda, N., Ueno, D. (2019) Estimation of polychlorinated biphenyls intake through fish oil-derived dietary supplements and prescription drugs in the Japanese population. *J. Food Quality and Hazard Control*, 6, 146-152. (IF: 0.422)
- 9) Matsuo, Y., Miyawaki, T., Kadokami, K., Nakai, K., Tatsuta, N., Nakata, H., Matsumura, T., Nagasaka, H., Nakamura, M., Sato, K., Tobo, K.-i., Kakimoto, R., Someya, T., Ueno, D. (2019) Development of a novel scheme for rapid screening for environmental micropollutants in emergency situations (REPE) and its application for comprehensive analysis of tsunami sediments deposited by the great east Japan earthquake. *Chemosphere*, 224, 39-47. (IF: 5.778)
- 10) Koyano, S., Ueno, D., Yamamoto, T., Kajiwara, N. (2019) Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan. *Waste Management*, 85, 445-451. (IF: 5.448)

【テーマ 3】

- 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)
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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

【テーマ1】

特に記載すべき事項はない

【テーマ2】

特に記載すべき事項はない。

【テーマ3】

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）	8件
口頭発表（学会等）	74件
「国民との科学・技術対話」の実施	14件
マスコミ等への公表・報道等	4件
本研究に関連する受賞	1件

7. 国際共同研究等の状況

京都で開催されたダイオキシン国際会議（2019年8月25～30日）において本研究テーマの各成果を情報発信するとともに、国際的に活躍している最先端の学識者と新規POPsを含む研究動向について情報交換を行うことができた。

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、POP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、POP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

プロジェクトリーダー

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

テーマリーダー

1) 倉持 秀敏

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

2) 高橋 真

愛媛大学大学院連合農学研究科修了、博士（農学）、現在、愛媛大学大学院農学研究科教授

3) 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

II. 英文Abstract

Material Flow and Environmental Behavior Analysis on PCB and POPs Related Compounds

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: National Institute for Environmental Studies, Niigata University, Saga University,
Ehime University

[Abstract]

Key Words: POPs, PCB, SCCPs, PFRs, Physicochemical parameters, Temporal trend evaluation, Global multimedia model, Simultaneous/comprehensive analysis, Fate model, Thermal destruction, Measure effects

This project studies time-series changes in environmental levels of PCBs in relation to their treatment status to accumulate scientific knowledge on effective PCB control. Management strategies and treatment technologies are also discussed for emerging POP control measures and treatment of existing POP waste in society.

We obtained time-series scientific data on PCBs. We found that the total PCBs in the sediment core samples and sediment flux collected from Beppu Bay, Osaka Bay, and Lake Biwa decreased after the late 1970s. The decrease in its environmental load was also revealed from PCB flux analyses after 2000. A considerable amount of time is needed to decrease accumulated PCBs in the biota. We surveyed wild archived biological samples, such as kites and cetaceans, and found a significant decrease in accumulated POPs, including PCBs in those species during 1970–80s and 2000–2010s. A material flow model was applied to estimate PCB emissions depending on thermal processes and PCB-containing products during 1950 and 2030. A decreasing trend of PCB emissions after the introduction of full-fledged control measures was found. An especially significant decrease was observed with the decrease of electrical equipment since approximately 2008. A destruction process could be attributed to the reduction of PCB emissions into the environment.

We also obtained much information on the environmental behavior and decomposition characteristics of some POPs other than PCB, such as Short-Chain Chlorinated Paraffin (SCCPs) and Phosphorus flame retardant (PFRs). We measured the vapor pressure, moisture, aqueous solubility, and octanol/water partition coefficient (K_{ow}) of PFRs. The partition plotting of K_{ow} and air/water partition coefficient (K_{aw}) showed that SCCPs, MCCPs with a carbon number plus chlorine number ≤ 20 with a ratio of over 40% chlorine, and some PFRs have similar characteristics to PCBs. We confirmed that they tend to be accumulated in soil containing organic matter and sediment. Among PFRs, Tris(isopropylphenyl) phosphate (TIPPP) was detected from the sediment core, a new finding of this study. Dust prevention measures are effective for POP materials. For SCCPs, some PFRs, and especially TCIPP, gas-phase removal will be a major countermeasure for their emission reduction. The destruction efficiency of SCCPs and decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in solid or liquid waste was over 99.999% after 2 sec. at 850 °C. It was also revealed that the metallic sodium dispersion method of the chemical treatment attained over 99.999% of the decomposition of highly concentrated SCCPs in wax under 90 °C with an appropriate amount of Na dispersion. These results indicated that these laboratory-scale conditions can be applied in a pilot demonstration and for full-scale implementation.