

【3-1901(JPMEERF20193001)】令和元年度～令和3年度 新規POPs含有プラスチック廃棄物の 環境上適正な管理に向けた 国際的な分析技術基盤の整備

- 重点課題⑩: 廃棄物の適正処理と処理施設の長寿命化・機能向上に資する研究・技術開発
- 重点課題⑭: 化学物質等の包括的なリスク評価・管理の推進に係る研究
- 行政ニーズ(3-3): 国際展開・貢献を意識した廃棄物に含有される有害化学物質の分析方法に関する研究

【研究代表者】

国立環境研究所 資源循環領域 / 梶原 夏子

【研究分担者】

国立環境研究所 資源循環領域 / 山本 貴士・松神 秀徳

千葉大学 予防医学センター / 江口 哲史

いであ株式会社 環境創造研究所 / 高橋 厚



POPs条約対象物質一覧

採択年月	条約採択 2001年5月	COP4 2009年5月	COP5 2011年4月	COP6 2013年5月	COP7 2015年5月	COP8 2017年4月	COP9 2019年5月
農薬	アルドリン クロルデン DDT ディルドリン エンドリン ヘプタクロ ル マイレックス トキサフェン	クロルデコ ン HCH リンデン	エンドスル ファン		PCP		ジコホル
フッ素系化合物		PFOS PFOSF					PFOA
臭素系難燃剤		<u>HBB</u> <u>POP-BDEs</u>		<u>HBCD</u>		<u>DecaBDE</u>	
塩素系製剤	HCB PCB	PeCB			HCB PCN PCP	<u>SCCP</u>	
非意図的生成物	HCB PCB PCDD/DF	PeCB			PCN	HCB	

新規物質が相次いでPOPsに追加、
その多くはプラスチック添加剤

- ➔ バゼル条約の下、POPs含有廃棄物適正処理技術ガイドラインを作成中
- ➔ 処理対象とする濃度基準(LPC)の策定および検定方法の確立が課題

新規POPs含有プラスチック廃棄物

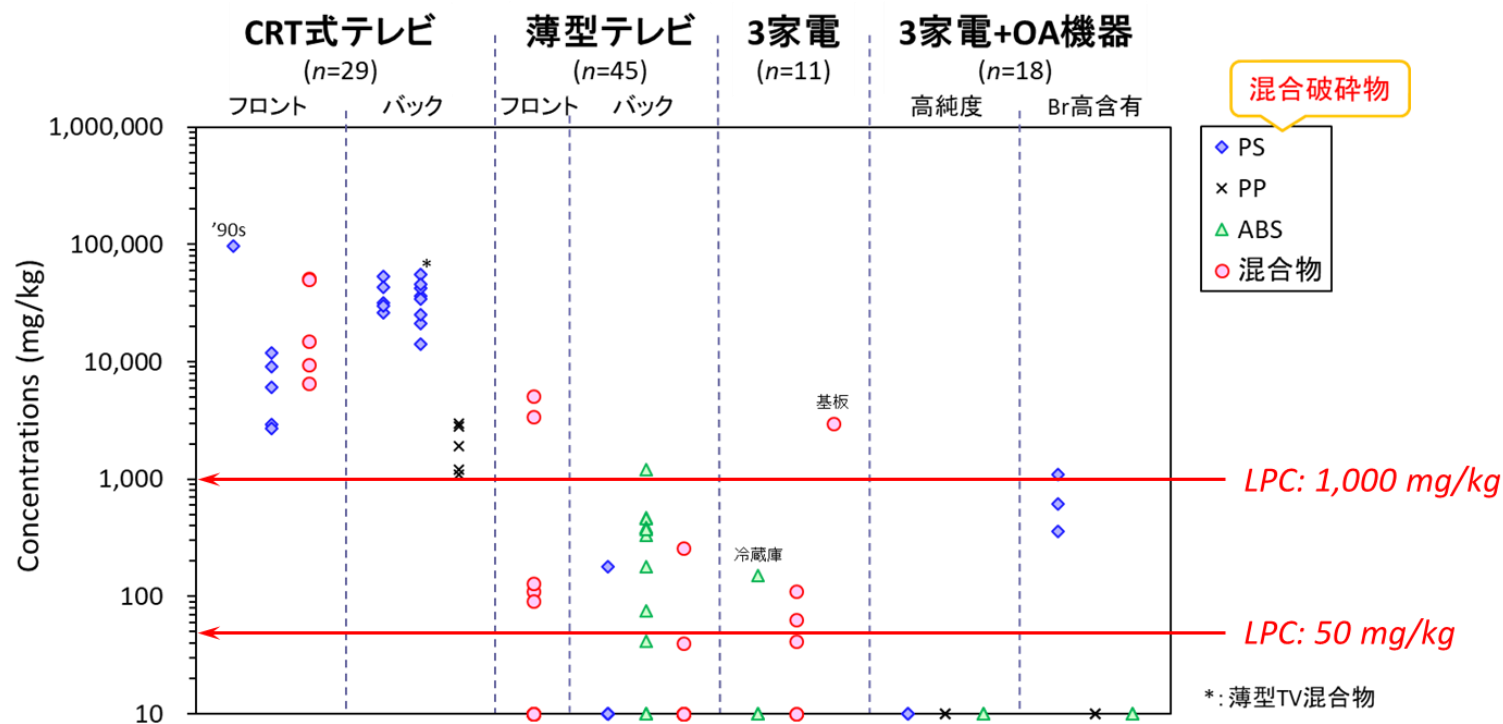
新規POPs	用途	代表的な含有廃棄物	処理基準LPC (mg/kg)	特記事項
PBDE (ポリ臭素化ジフェニルエーテル)	難燃剤	家電の筐体、 自動車破碎残さ	[50 or 500 or 1,000 as a sum]	国内リサイクル/輸出 (禁輸措置の影響?)
HBCD (ヘキサブロモシクロデカン)	難燃剤	建築用断熱材、 自動車破碎残さ	100 or 1,000	断熱材の直接埋立、 漂流・漂着ごみ
SCCP (短鎖塩素化パラフィン)	可塑剤 など	塩化ビニル製品、 ゴム製品	[100 or 10,000]	分析上の課題 大

検討項目

1. 環境・人の健康影響
2. 適切な分析能力
3. 製品・廃棄物中濃度
4. 国内基準値
5. 処理可能量
6. 知見・データの制約
7. 経済性

- プラスチック添加剤についてはLPC策定が難航
- LPC超過の場合、マテリアルリサイクル不可、熱回収は適正な条件で可
- 国内では、「特別管理産業廃棄物」もしくは「POPs含有産業廃棄物」への指定を検討中

家電プラ破碎物から検出されたPBDE含有量 ～先行研究(H28～30推進費3K163005)の成果～



- 含有製品・廃棄物の国際的な流通、リサイクルなど循環利用に伴う POPsの希釈・拡散、および 廃棄に伴う環境流出 が懸念
- 国際的にコンセンサスの得られた 検定方法・調査プロトコルの確立、およびそれらを通じた途上国の 環境問題意識の向上 は喫緊の課題

➔ プラスチック製品ライフサイクル静脈側に特化したPOPs研究を立案・実施

研究開発目的と構成

【研究目的】 国内外における新規POPs含有廃棄物の処理や循環利用の実態を調査するとともに、途上国への導入も念頭に置いた検定方法の標準化を目指す。また、廃棄物処理由来の環境排出挙動の解明にも挑戦し、環境上適正な管理に向けた国際的なPOPs分析技術基盤の方向性を提示する。

廃棄物中POPs検定方法の標準化を推進

サブテーマ①:

プラスチック廃棄物に特化した
検定方法の開発および
妥当性評価

国環研 松神 / 千葉大 江口



連携

サブテーマ②:

プラスチック廃棄物試料を用いた
試験所間国際相互検定と
標準化の推進

いであ(株) 高橋



↑ 新たな標準化のニーズ

適用・普及

サブテーマ③:

POPs含有プラスチック廃棄物の
処理・循環実態解明および排出動態探索

国環研 梶原 / 山本

国内外の
ネットワーク
充実化



最終年度:

国際ワークショップ開催

成果共有・意見交換を通じ、
本申請課題を総括



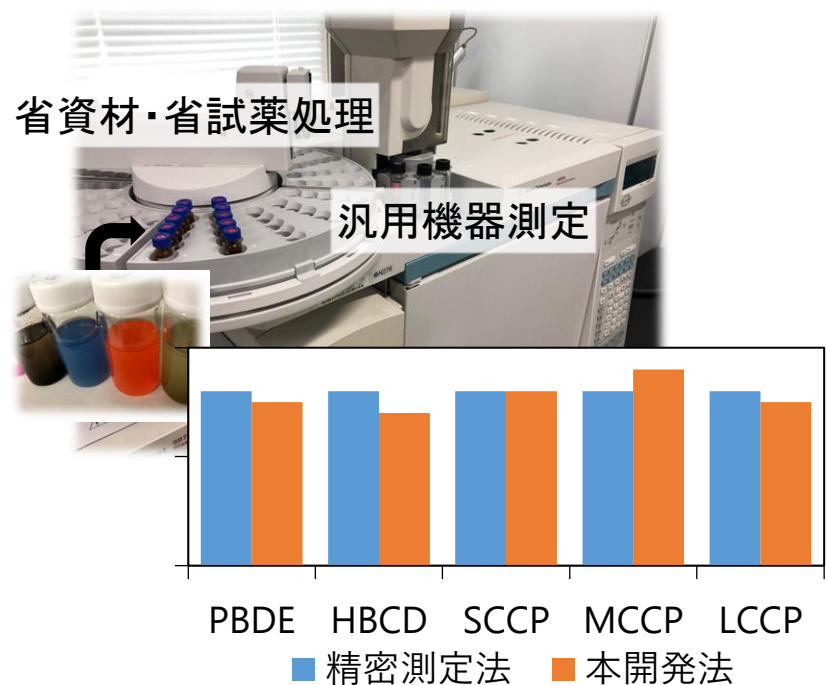
研究目標

	研究目標
課題全体	途上国等への導入も念頭に置いた廃棄物中POPs検定方法の標準化を推進し、諸外国の廃棄物処理や循環利用の実態をもとに、POPs含有プラスチック廃棄物の適正管理に向けた国際的な分析技術基盤整備の方向性を検討する。
サブテーマ1: プラスチック廃棄物に特化した検定方法の開発及び妥当性評価	高分解能GC/MSなど最先端の分析機器に頼らず、臭素系難燃剤(PBDE、HBCD)および塩素化パラフィン(SCCP、MCCP、LCCP)を対象に、含有廃棄物のスクリーニングに実効性のある汎用機器を用いた簡易測定法を開発し、サブテーマ2に提供する。終局的には、国内公定法や国際規格への提案を目指す。
サブテーマ2: プラスチック廃棄物を用いた試験所間国際相互検定と標準化の推進	各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物の標準試料を5種類程度調製し、国内外の大学・研究機関・民間企業の合計20機関程度を対象にPOPs含有量の国際相互検定を実施し、サブテーマ1で開発した手法の妥当性を評価する。
サブテーマ3: POPs含有プラスチック廃棄物の処理・循環実態解明および排出動態探索	研究全体を統括する。諸外国の新規POPs含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用の実態を調査するとともに、本課題で開発した検定方法の普及に努める。廃棄物関連施設がPOPs含有マイクロプラスチックの陸域発生源として寄与しているか明らかにする。

研究開発内容: サブテーマ①

臭素系難燃剤および塩素化パラフィン含有プラスチック廃棄物を対象に、最先端の分析機器に頼らず、スクリーニングに実効性のある汎用機器を用いた分析法を開発する。途上国等への国際展開を意識し、再資源化の対象となる新規POPs含有プラスチック廃棄物の検定方法の標準化を目指す。

	新規POPs	処理基準LPC (mg/kg)
臭素系 難燃剤	PBDE	[50 or 500 or 1,000 as a sum]
	HB CD	100 or 1,000
塩素化 パラフィン	SCCP	[100 or 10,000]
	(MCCP)	POPs未指定の SCCP関連物質

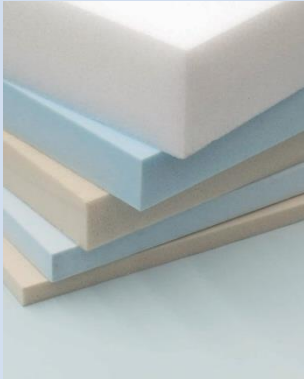


➡サブテーマ②国際相互検定と連携し、国内公定法や国際規格への提案へ

研究開発内容: サブテーマ②

国内外の大学・研究機関・民間企業を対象にPOPs含有量の相互検定を実施

1. 標準溶液およびプラスチック廃棄物抽出液
2. 各国で共通して発生するPOPs含有プラスチック廃棄物

	2019年度	2020年度		
対象試料	標準溶液・ 廃プラ抽出液 	テレビケース・ 防災加工布 	建築用断熱材 (発泡PS 2種) 	自動車破碎残さ (ASR) 抽出液 
	対象物質 PBDE、HBCD	PBDE	HBCD	PBDE、HBCD

参加機関目標: 国内10機関、海外10機関程度を想定

研究開発内容: サブテーマ③

国内外における新規POP_s含有プラスチック廃棄物の処理や循環利用等の事例収集

- ✓ 混合プラスチック破砕物や再資源化物、日用品・玩具等
- ✓ PBDE意図的添加および混入の実態把握
- ✓ LPCの国内運用基準、プラ再資源化促進への体制構築

新規POP_s含有マイクロプラスチック(MP)排出動態

- ✓ 廃棄物関連施設は陸域発生源の一つか
- ✓ 破砕工程を含む廃棄物処理施設からの大気排出挙動
- ✓ 最終処分場からの排出実態調査

- 本課題で開発した簡易測定法の普及
- 海外研究者・国際機関との連携強化
- 国際セミナー開催



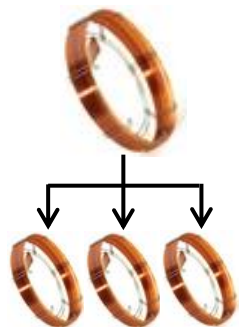
成果の概要・サブ①:簡易測定法の開発 (臭素系難燃剤)

Eguchi et al. (2021) Chemosphere 277, 130301 (IF: 7.086)

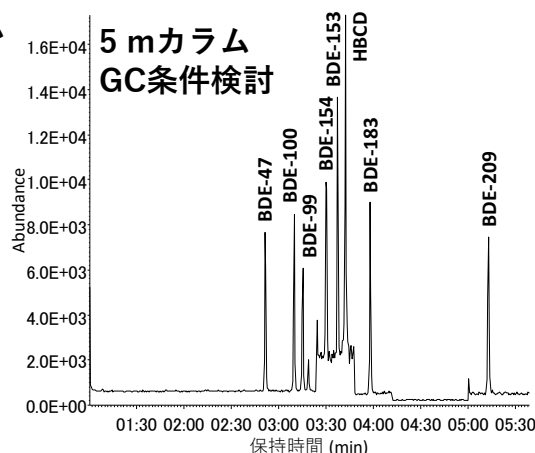
汎用機器測定の検討

従来の精密測定法		本課題で提案する簡易法
PBDE	高分解能GC/MS GC/MSMS	四重極GC/MSまたは GC-ECDによる測定
HBCD	LC/MSMS	

市販の15 mカラム

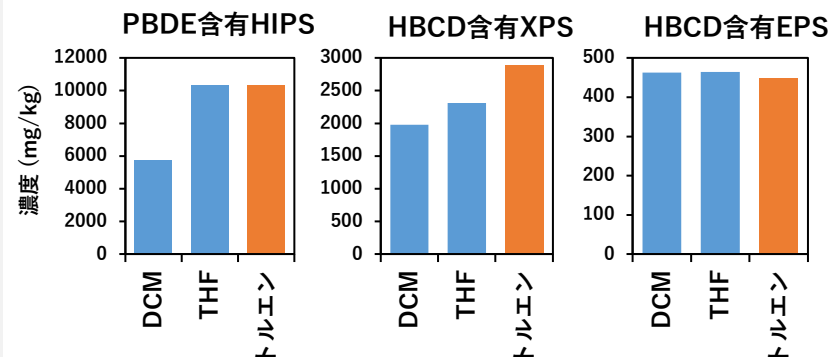


3本に分割

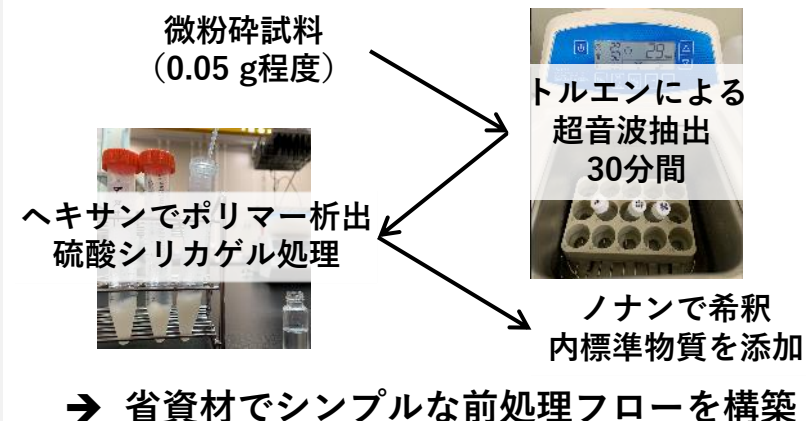


5 mカラムでもPBDEとHBCDの分離を確認
カラムを3本に分割 → 省資材化・迅速化
測定時間短縮 → 熱分解低減 → 感度改善

試料前処理の検討



→ プラスチックからの抽出にはトルエンが最適

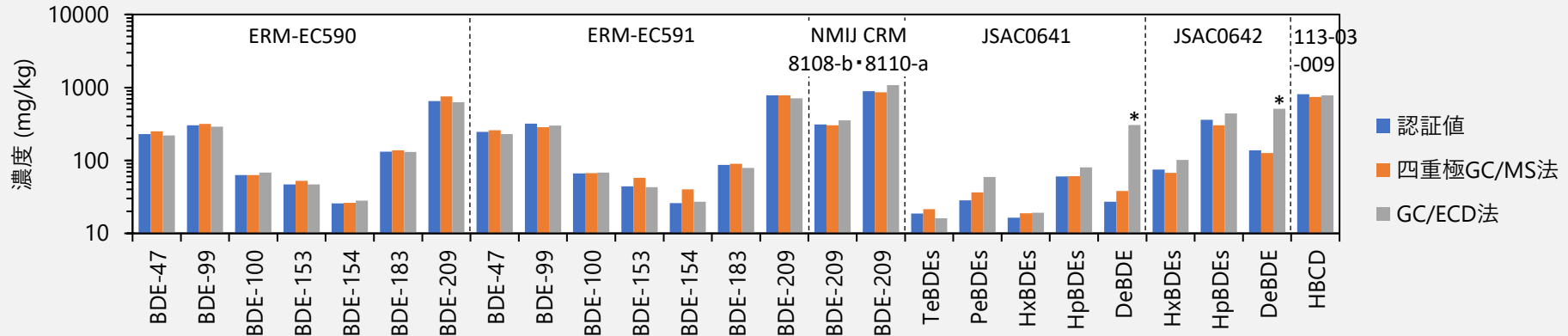


プラスチックに特化したPBDEおよびHBCDの簡易測定法を確立

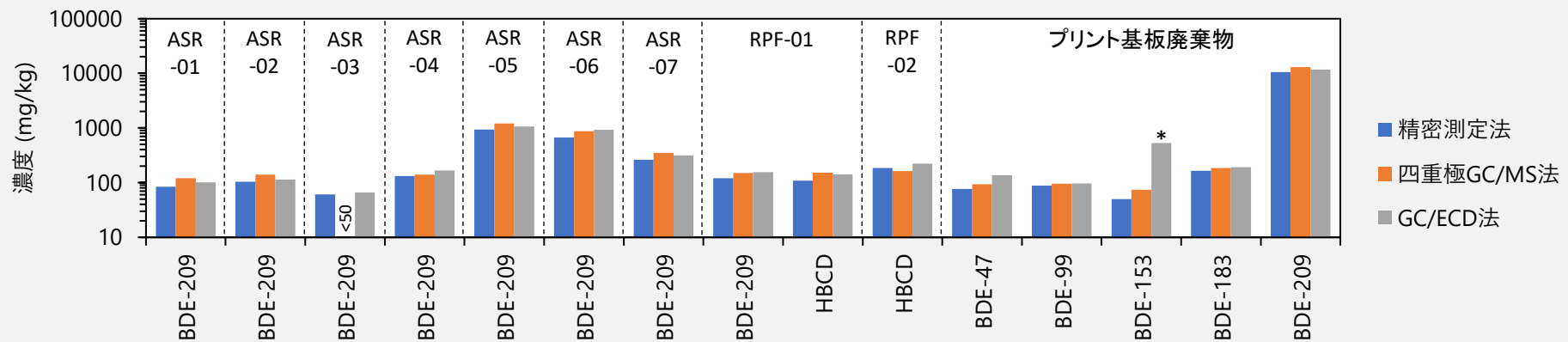
成果の概要・サブ①: 分析法の妥当性評価 (臭素系難燃剤)

Eguchi et al. (2021) Chemosphere 277, 130301 (IF: 7.086)

臭素系難燃剤含有プラスチック認証標準物質(7種)の分析結果



プラスチック混合廃棄物(10種)の分析結果



➔ 認証値や精密測定値に対するcv値は概ね20%以内と良好、プラスチックに特化した簡易分析法として妥当と判断

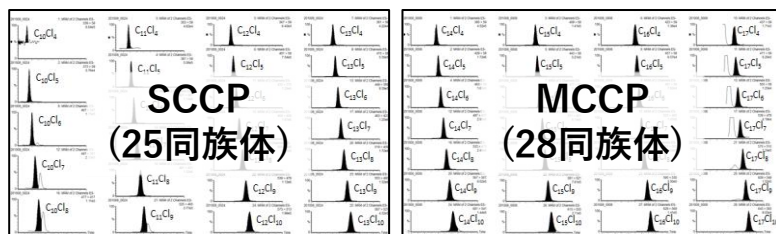
*夾雑物による干渉あり

成果の概要・サブ①: 簡易測定法の開発 (塩素化パラフィン)

Matsukami et al. (2020) Chemosphere 244, 125531 (IF: 7.086)

汎用機器測定を検討

従来の精密測定法		本課題で提案する簡易法
SCCP	高分解能GC/MS 高分解能LC/MS	LC/MSMSによる測定
MCCP	高分解能LC/MS	
LCCP	高分解能LC/MS	



→工業用製剤や環境試料の
塩素化パラフィン74同族体の
分離条件を確立

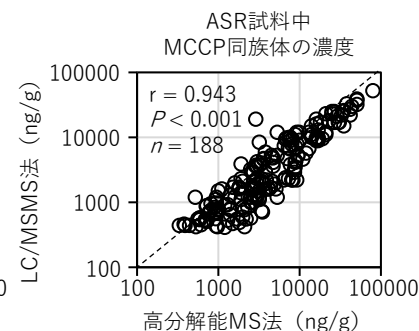
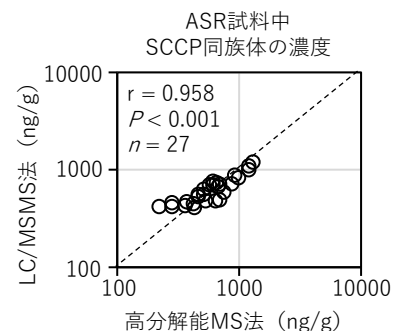
→高分解能MS法と同程度の同族体分離を確認

試料前処理の検討



→省資材でシンプルな前処理フローを構築

方法の妥当性と廃棄物適用性の確認

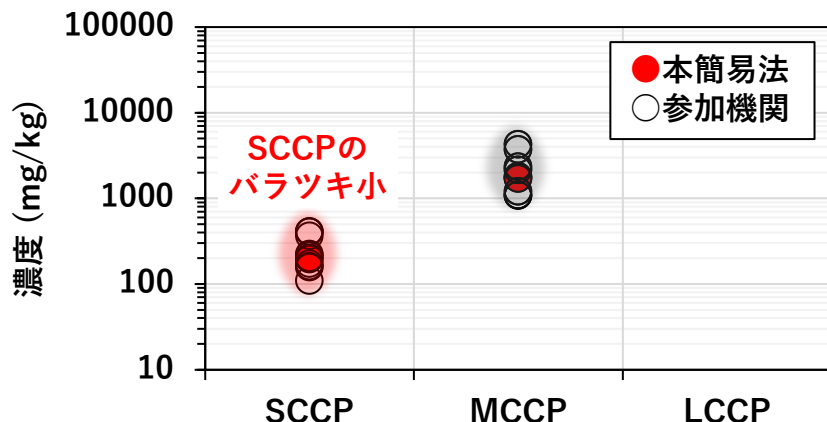


→高分解能MS法と同程度の定量結果を確認

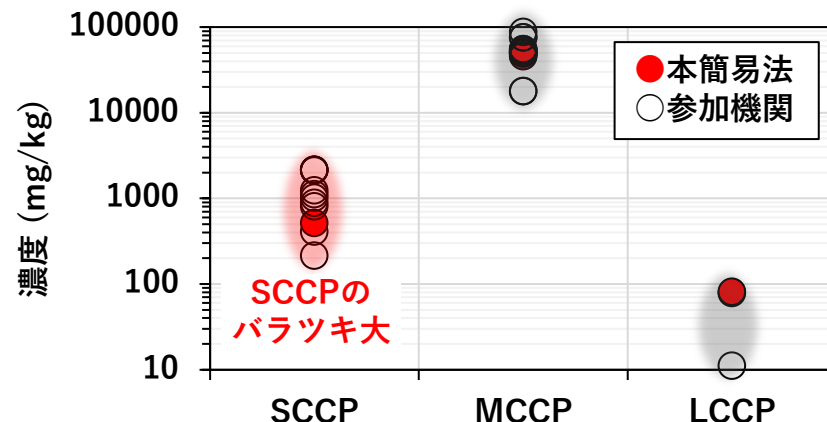
プラスチックに特化した塩素化パラフィンの簡易測定法を確立

成果の概要・サブ①: 試験所間相互検定 (塩素化パラフィン)

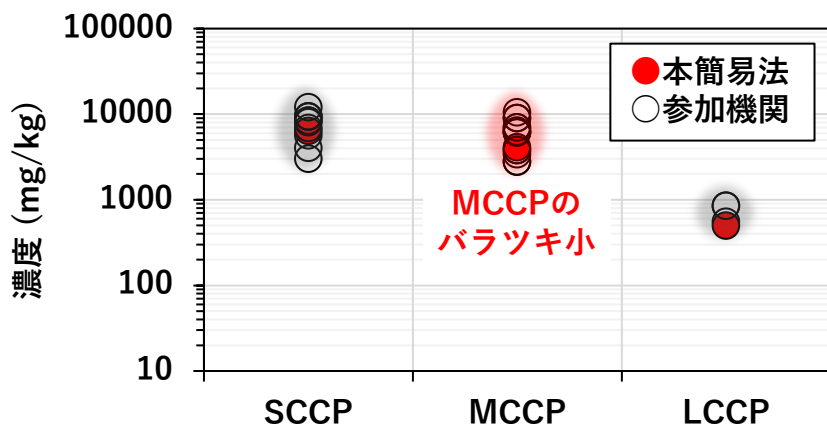
PVC-1: LPCの濃度レベル



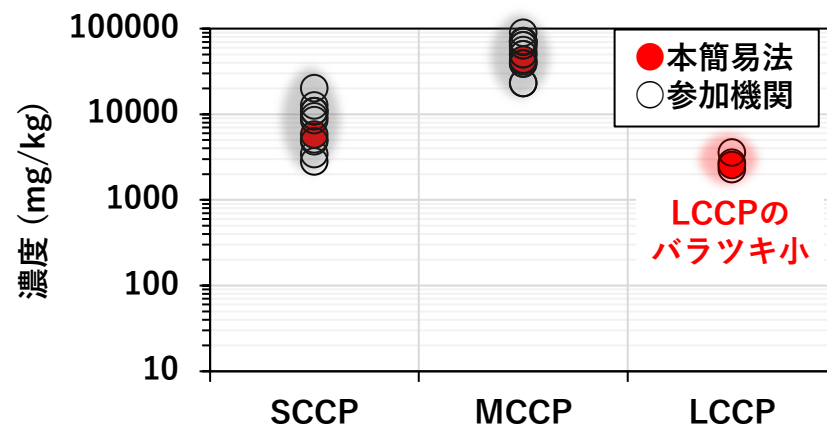
PVC-2: SCCP $\ll$ MCCPの場合



PVC-3: SCCP $>$ MCCPの場合



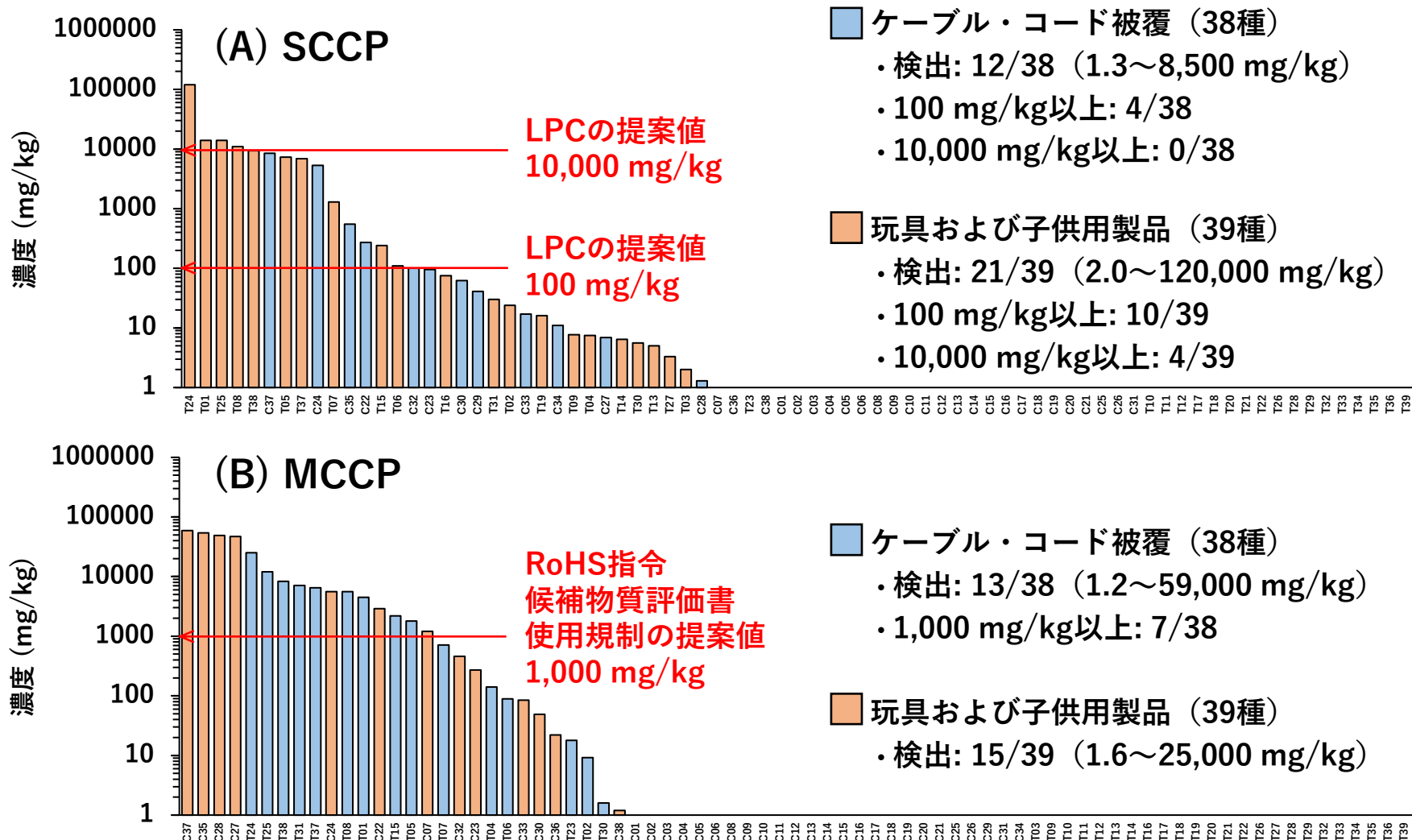
PVC-4: MCCP $\gg$ LCCPの場合



全参加機関の平均との誤差が概ね40%以下と良好
SCCP $\ll$ MCCP試料の定量に注意が必要

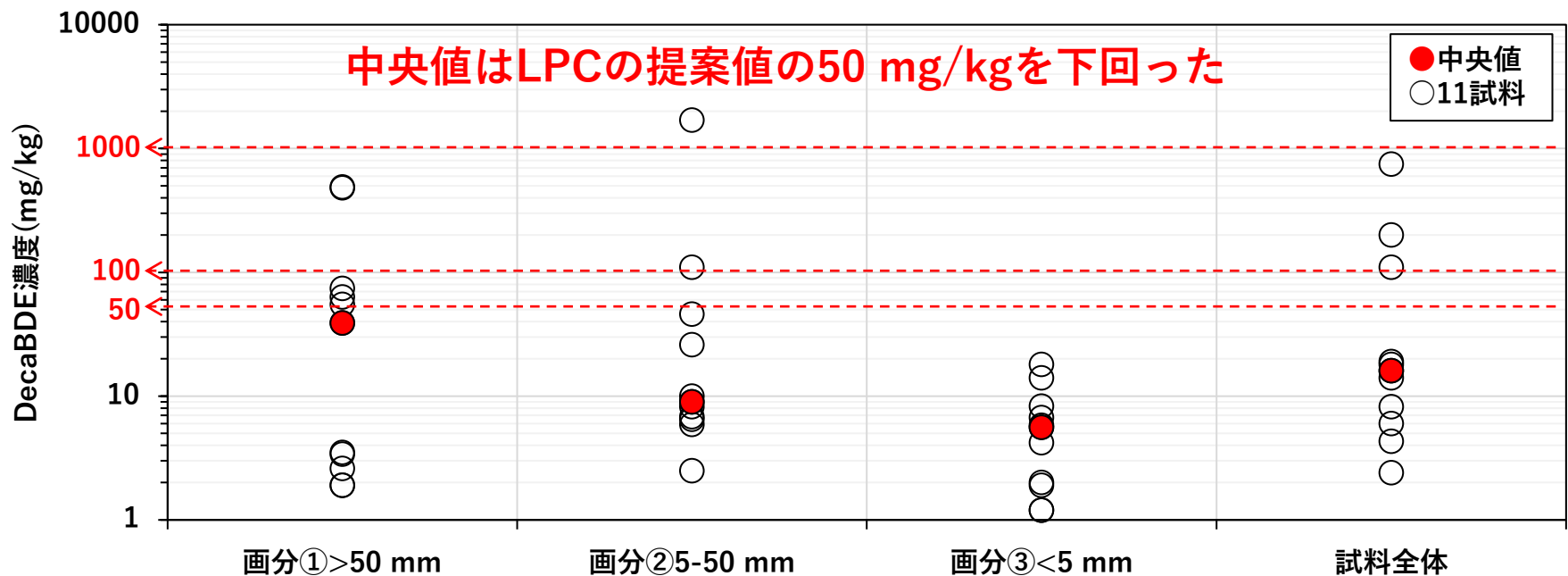
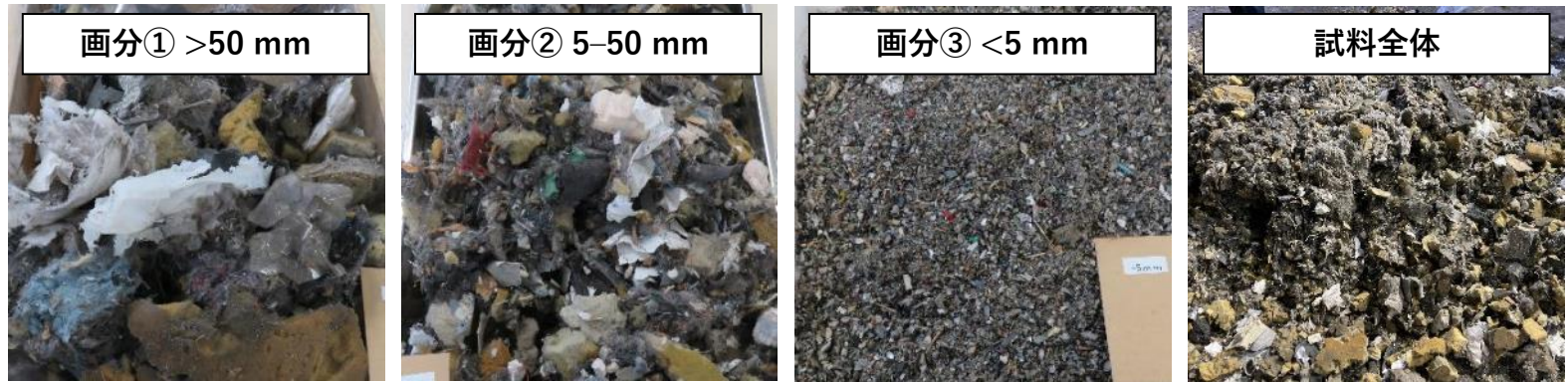
成果の概要・サブ①: 塩ビ中の塩素化パラフィン濃度の実態

Guida et al., Science of the Total Environment, in press (IF: 10.753)



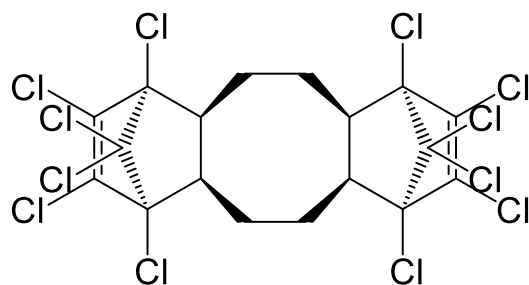
市中の安価な塩ビ製品（特に輸入品）には、
規制値を上回る濃度のSCCPやMCCPが含まれている可能性

成果の概要・サブ①: ASR中のPBDE濃度の実態

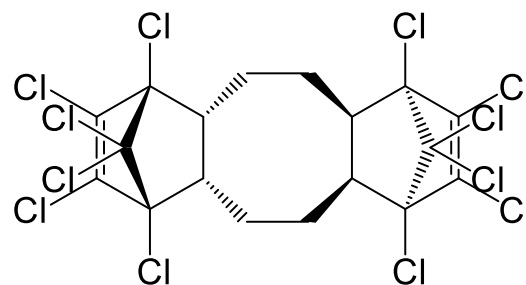


粒径が大きな含有部材破砕物と粒径が小さな不燃物の混入の程度が影響
試料の採取回数と化学分析対象の粒径画分に注意が必要

成果の概要・サブ①: 簡易測定法の検討 (デクロランプラス)



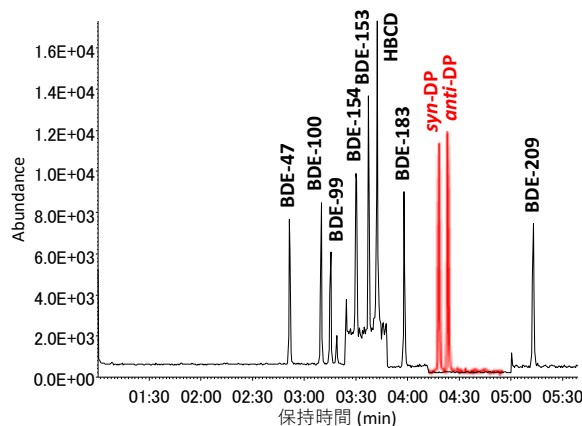
syn-異性体



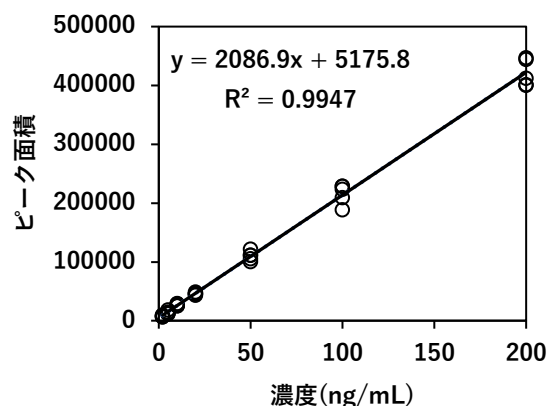
anti-異性体

残留性、濃縮性、長距離移動性および毒性等に関する情報収集をもとに、
リスクプロファイル案が審議されている段階にある。

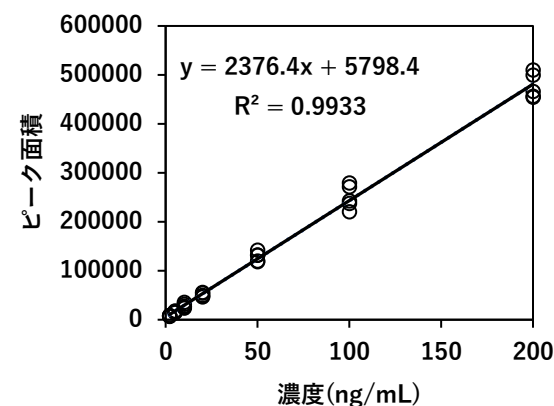
四重極GC/MSのクロマトグラム



syn-異性体の検量線



anti-異性体の検量線

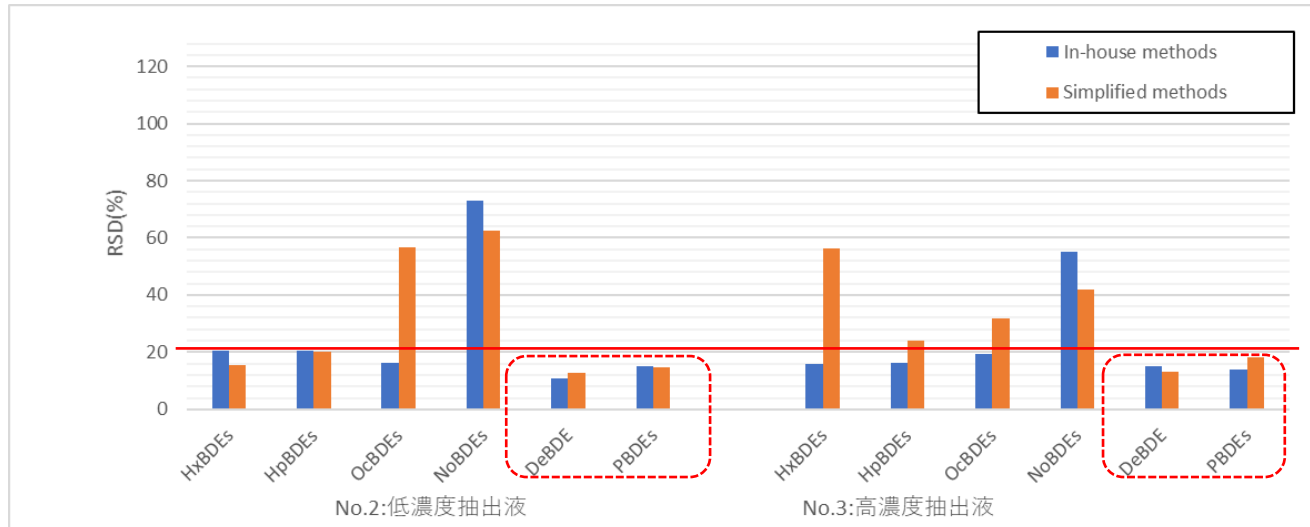


臭素系難燃剤とデクロランプラスの同時測定が可能
目標を大きく上回る成果が得られた

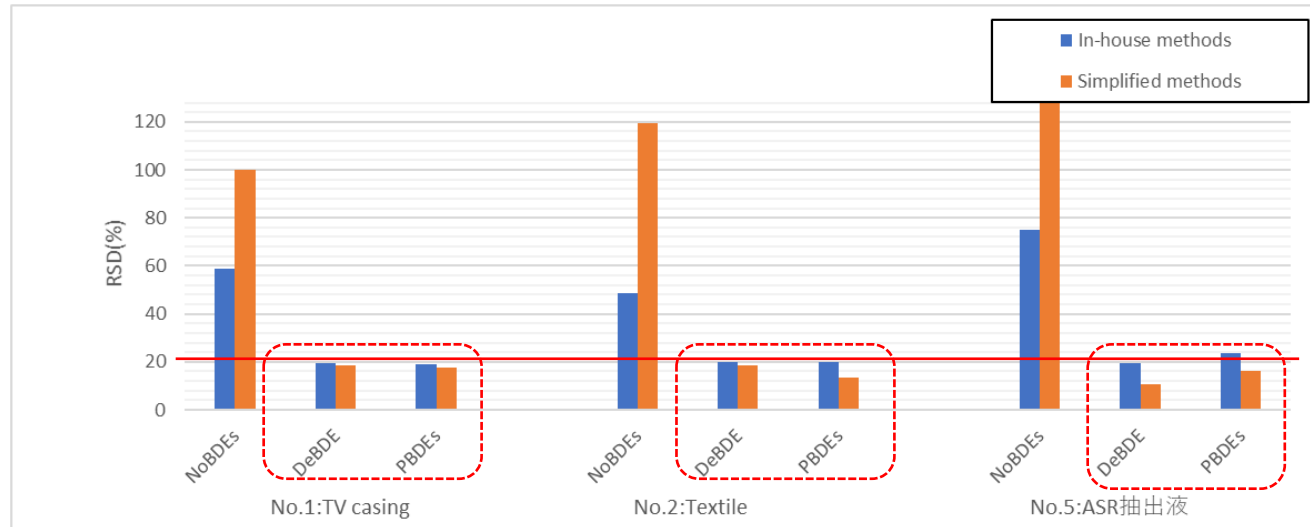
成果の概要: サブ② 相互検定の方法別比較 (PBDE)

Takahashi et al., Chemosphere, under review

第1回



第2回

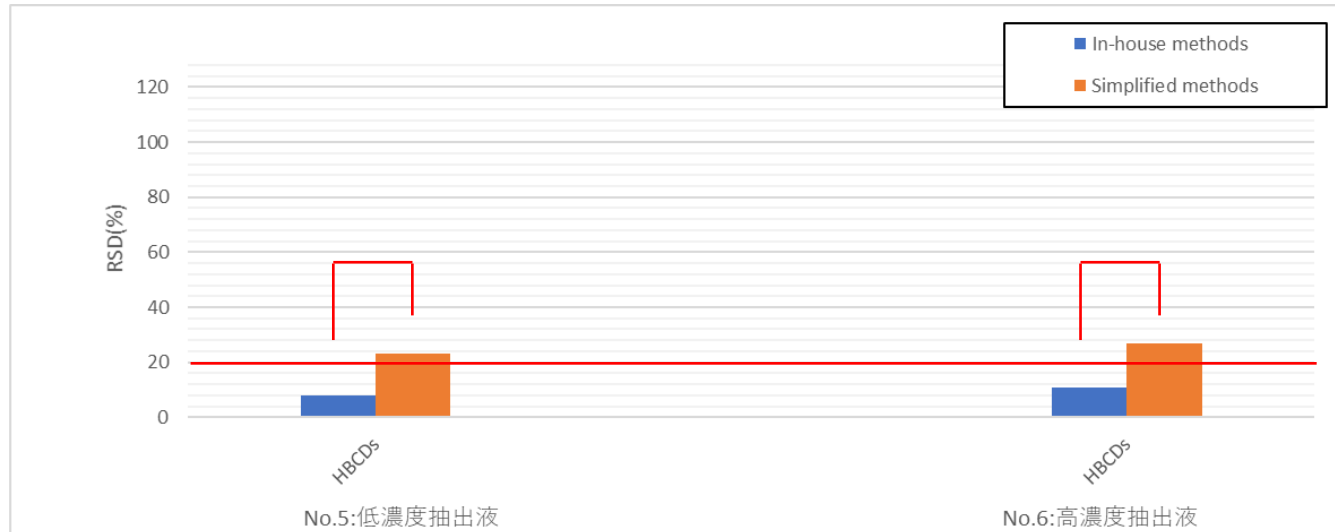


DecaBDE とPBDEsのRSDは
In-house法と簡易法の間でほとんど違いは見られない

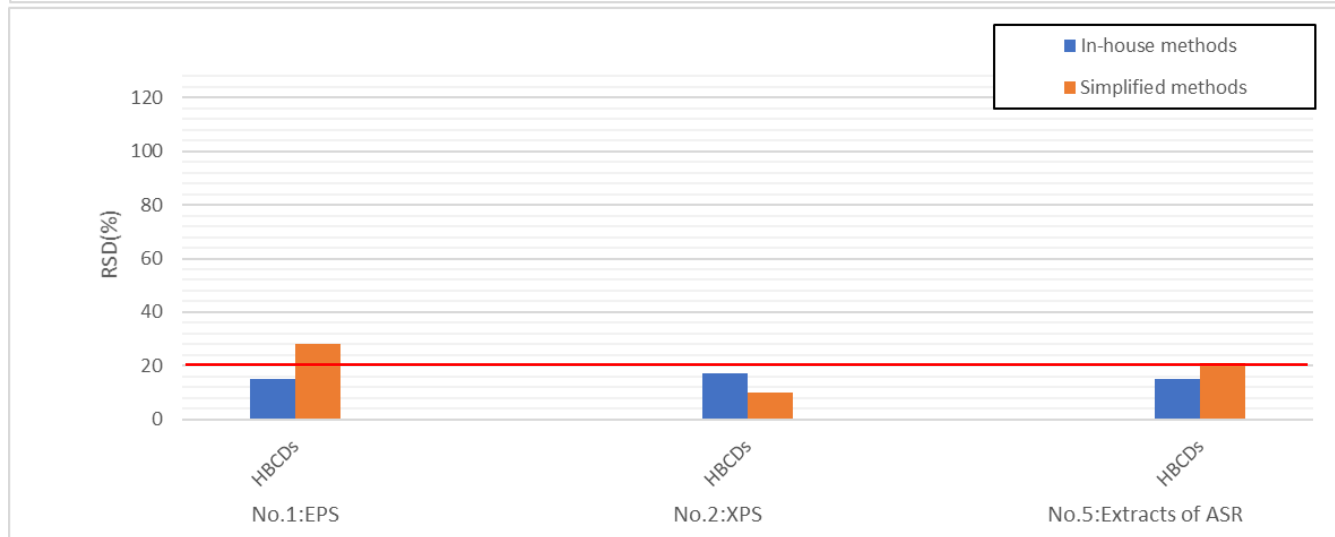
成果の概要: サブ② 相互検定の方法別比較(HBCD)

Takahashi et al., Chemosphere, under review

第1回



第2回



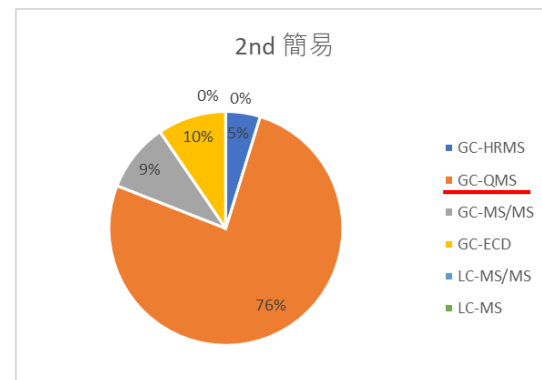
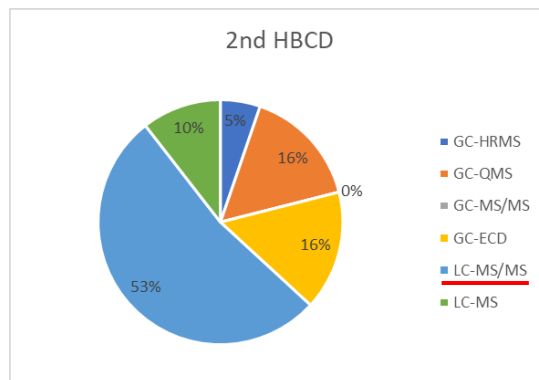
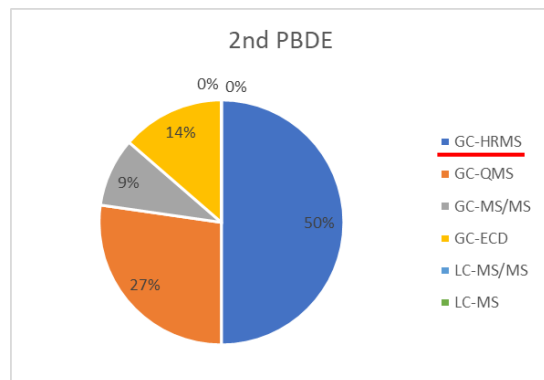
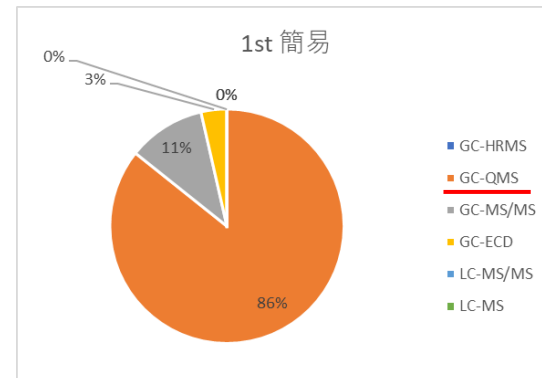
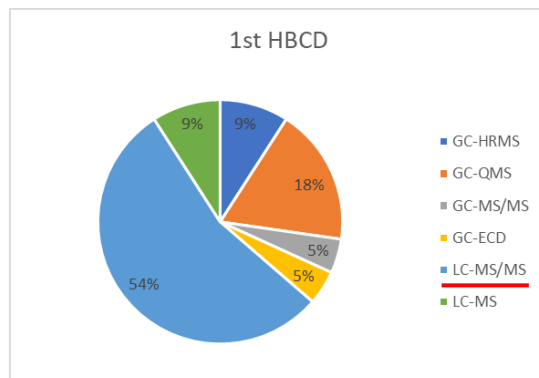
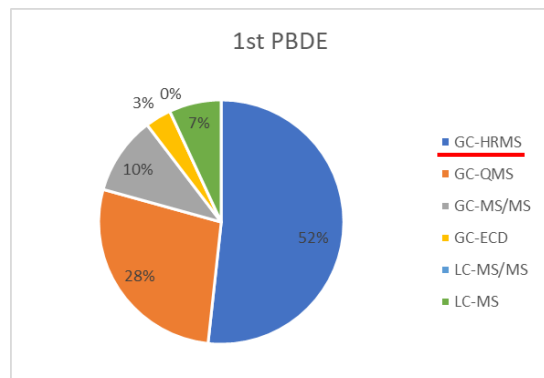
サンプルによるばらつきはあるものの第2回の簡易法のRSDは
In-house法との明らかな差はなくなった

成果の概要: サブ② 参加機関使用測定機器の内訳

Takahashi et al., Chemosphere, under review

In-house法

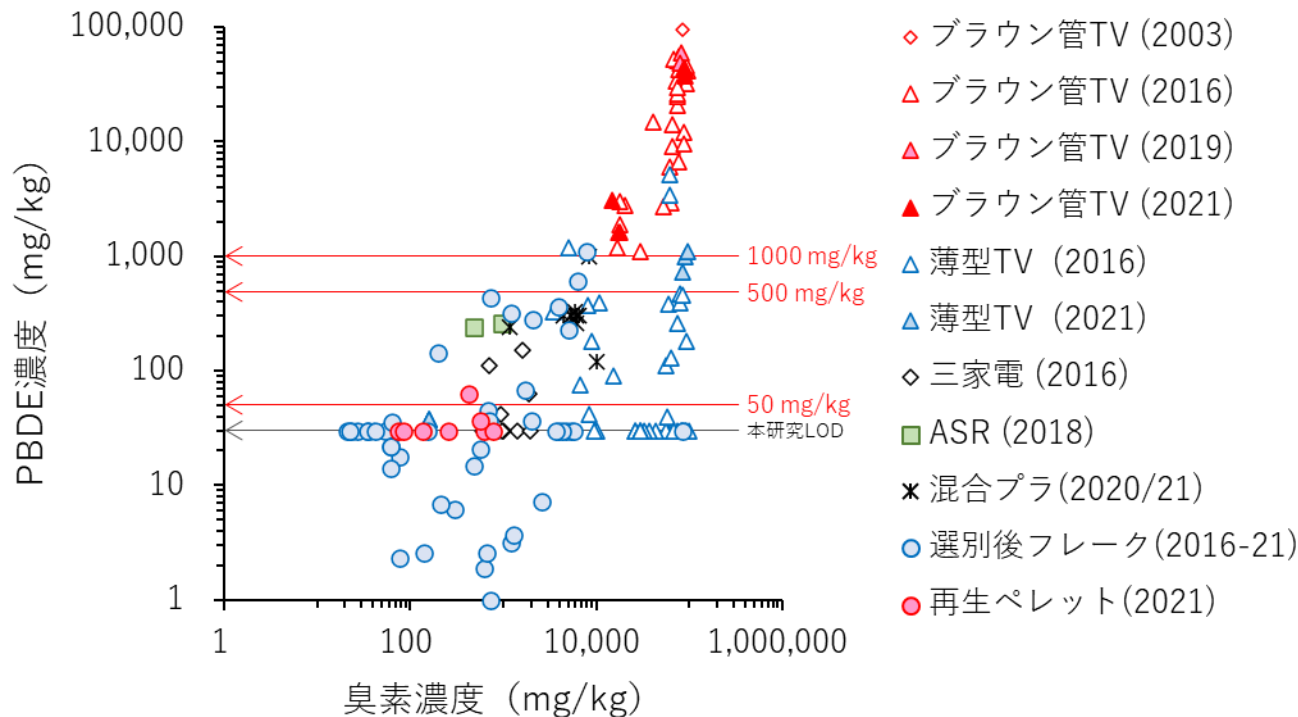
簡易法



- In-house法は国内だとPBDEでGC-HRMSを使う機関が大半、HBCDはLC-MS/MSを採用する機関が多い。
- 簡易法でGC-ECDを採用したのは数機関のみであり、妥当性評価は難しい。

成果の概要: サブ③ 混合プラ・再資源化物(国内)

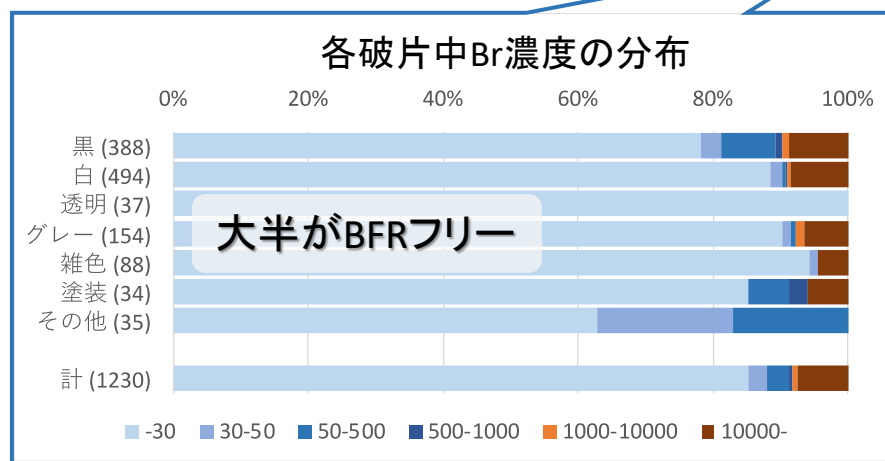
総Br濃度とPBDE濃度の関係



- ✓ 国内で今後発生する廃棄物のうち、PBDE濃度が1000 mg/kgを超過する可能性がある混合プラスチックはブラウン管式テレビケース破砕物が主と考えられることから、家電リサイクル施設で回収される当該使用済み製品を国際資源循環のループに入る前に国内で分別を徹底して焼却処分することが重要

成果の概要: サブ③ 小電等破碎プラ片中Br & PBDE

	調査した破片数 (個)	Br濃度が1,000 mg/kgを超過した 破片数 (個)	PBDE含有と判定 された破片数 (個)	全体に占める PBDE含有破片の 割合 (%)
サンプルA	1,230	100	2	0.2
サンプルB	1,351	85	4	0.3
サンプルC	1,385	115	4	0.3
サンプルD	918	71	1	0.1
サンプルE	1,189	103	6	0.5
Total	6,073	474	17	0.3



小型家電・OA機器プラ破碎物中推定濃度

Br: 4,500~6,600 mg/kg、PBDE: 300 mg/kg

総Br濃度に占めるPBDEの寄与は5%程度



Br濃度で規制BFRの含有を判定しようとする

大半を再資源化不適合品と誤判定

- ✓ 排出される廃棄物の種類やプロセスによっては総Br濃度に関わらず、PBDE含有濃度実態を踏まえた再資源化促進の体制構築が可能
- ✓ 特定の化学物質を定量することなしに総Br濃度等の代替指標で再資源化の可否を判定することは、未規制BFR含有プラスチックを必要以上に除去することにつながるおそれがあることに留意が必要

成果の概要: サブ③ PBDE含有プラの循環利用の実態

Kajiwara et al. (2022) Chemosphere, 289, 133179 (IF: 7.086)

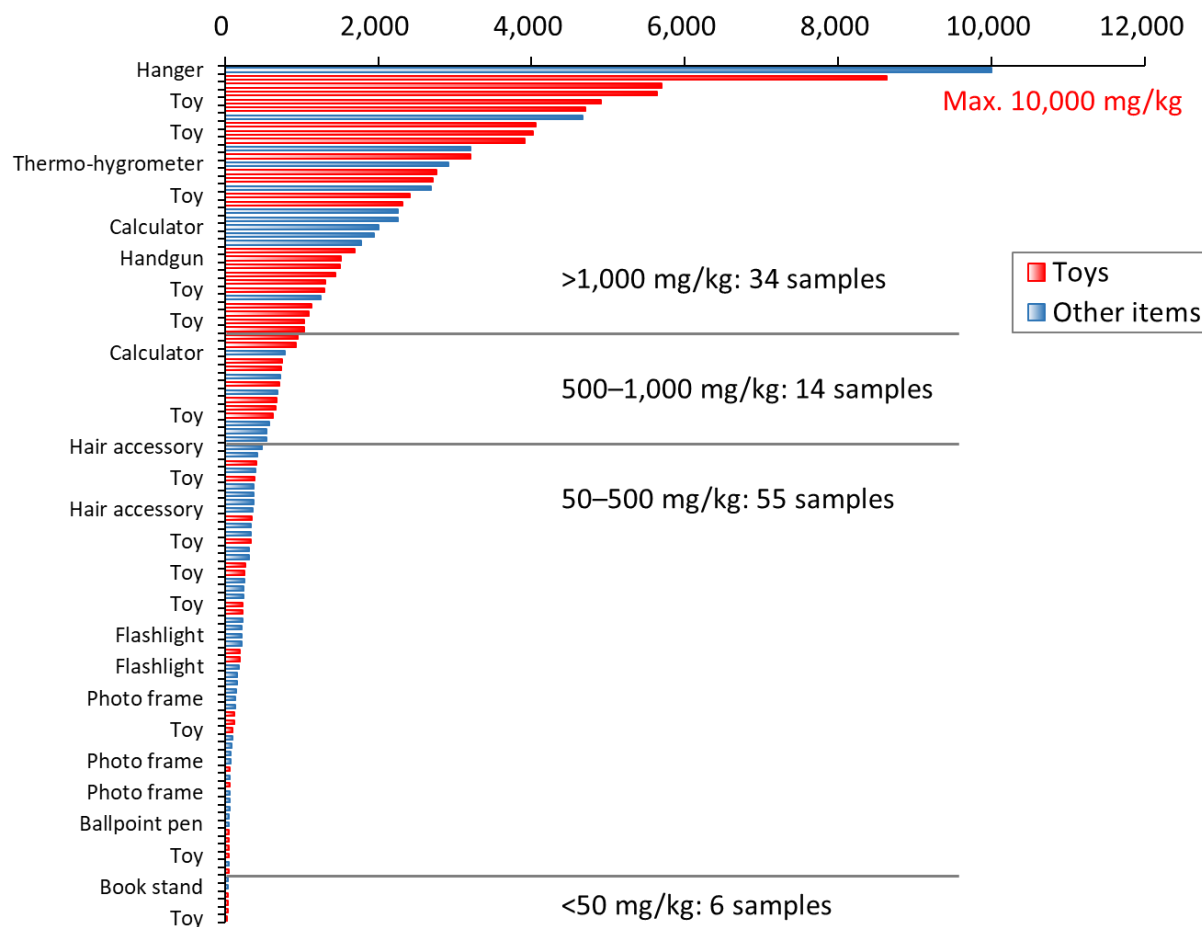
ハンガー (10,000 mg/kg)



懐中電灯 (4,700 mg/kg)



水鉄砲 (1,500 mg/kg)



リサイクルの結果として再生製品にPBDE混入か

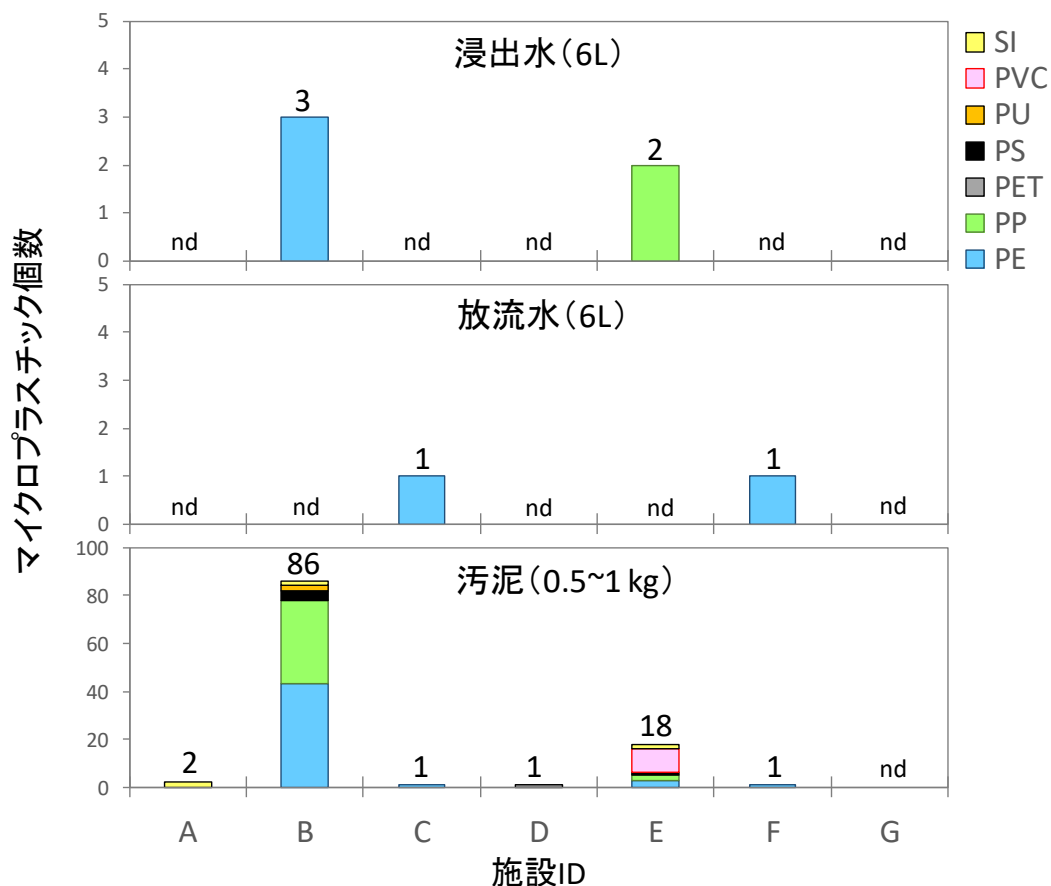
- PBDE濃度は最大1%程度と難燃性付与には不十分
- 複数の臭素系難燃剤が混ざっている可能性大
 - ➔ LPCなど管理基準値の設定、規制強化
 - ➔ 新規POPs含有量の簡易測定法の開発、普及

成果の概要: サブ③ 再資源化施設からの排出実態調査

調査時期	試料	施設	採取地点	MP		PBDE	
				個数濃度 (個/m ³)	フラックス (個/m ² /日)	濃度 (ng/m ³)	フラックス (ng/m ² /日)
2021年 1～2月	大気	A	敷地境界	0.0056	—	0.042	—
			敷地境界	0.014	—	0.18	—
		B	敷地境界	0.0028	—	1.2	—
			敷地境界	0.0083	—	3.1	—
		A	破砕機付近	0.078	—	5.5	—
		B	破砕機付近	0.14	—	440	—
	降下物	A	敷地境界	—	13	—	49
			敷地境界	—	210	—	360
		B	敷地境界	—	110	—	8,000
2021年 11～12月	大気	B	敷地境界	—	57	—	9,900
			敷地境界	0.015	—	3.0	—
			敷地境界	0.025	—	2.6	—
	降下物	B	破砕機付近	14	—	460	—
			敷地境界	—	520	—	1,200
2022年 1～2月	大気	B	敷地境界	—	210	—	1,300
			敷地境界	0.10	—	10	—
			敷地境界	0.033	—	3.0	—
	降下物	B	破砕機付近	12	—	660	—
			敷地境界	—	380	—	49,000
			敷地境界	—	420	—	18,000

成果の概要: サブ③ 処分場からのMP排出実態調査

産業廃棄物管理型最終処分場: 国内7施設(施設A～G)を調査



- 管理型最終処分場から排出されるMPの検出頻度、個数少
- MPは水処理過程で汚泥に移行、POPs含有MPの排出は認められず
➔ 管理型処分場からのMPを介したPOPsの排出は無視可能か

国際セミナーの開催

Online seminar on POP wastes: BFRs and CPs in waste and recycling streams

- イギリス、イタリア、インド、インドネシア、オランダ、カメルーン、シンガポール、タイ、ドイツ、ナイジェリア、ブラジル、ベルギー、ミャンマー、台湾、日本の学識経験者、行政担当者等計15か国より計42名が視聴参加



主なトピック

- 電気電子機器廃棄物のリサイクルに伴うPOPの挙動
- 使用済みプラスチックの循環利用に伴うPOPの非意図的混入
- 条約候補物質であるMCCPや近年生産量の増えているLCCPについて分析法の詳細や課題(分析標準品や認証値付き標準試料なし)
- 市場製品中CP含有実態
- 代替難燃剤や条約候補物質の調査・評価の必要性
- 途上国の実態調査の必要性、分析支援ニーズ

➡ 新規POP含有廃棄物の適正管理に向けて各国の関係者が引き続き尽力するとともに、分析技術基盤の脆弱な国々との連携および技術支援を進めていく必要性を共有

環境政策等への貢献

1. 環境省「POP-BFR含有廃棄物の適正処理」に係る検討や「公定法等の分析法」整備の際に即活用可能
→ 国内制度の円滑な整備体制の支援
2. バーゼル条約「POPs技術ガイドライン」策定やLPCの国際交渉におけるエビデンスデータとして知見提供
→ 循環資源中POPs検定法や含有実態を国際的に情報発信（論文、国際会合）
3. 途上国でも導入可能な検定法提案を通じた国際貢献
4. 廃プラスチックの国内資源循環体制構築に貢献
→ プラ戦略など廃プラ対策の枠組みで、プラ中有害化学物質の影響や対応について知見を提供、国内実態把握の推進を支援
5. POPs研究者や廃棄物政策担当者を含めた国際ネットワークの充実化

研究成果の発表状況

誌上発表(査読あり:5報掲載済み + 2報投稿中)

1	<u>Matsukami H.</u> , Takemori H., Takasuga T., Kuramochi H., <u>Kajiwaru N.</u> (2020) Liquid chromatography-electrospray ionization-tandem mass spectrometry for the determination of short-chain chlorinated paraffins in mixed plastic wastes. <i>Chemosphere</i> , 244, 125531 (IF: 7.086)	簡易測定法
2	<u>Eguchi A.</u> , <u>Matsukami H.</u> , <u>Takahashi A.</u> , <u>Kajiwaru N.</u> (2021) Simultaneous determination of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in plastic waste by short-column gas-chromatography-quadrupole mass spectrometry and electron capture detector. <i>Chemosphere</i> , 277, 130301 (IF: 7.086)	
3	McGrath T.J., Poma G., <u>Matsukami H.</u> , Malarvannan G., <u>Kajiwaru N.</u> , Covaci A. (2021) Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinylchloride and rubber consumer products and toys purchased on the Belgian market. <i>International Journal of Environmental Research and Public Health</i> , 18 (3), 1069 (IF: 3.390)	製品中 含有量
4	<u>Kajiwaru N.</u> , <u>Matsukami H.</u> , Malarvannan G., Chakraborty P., Covaci A., Takigami H. (2022) Recycling plastics containing decabromodiphenyl ether into new consumer products including children's toys purchased in Japan and seventeen other countries. <i>Chemosphere</i> , 289, 133179 (IF: 7.086)	
5	Guida Y., <u>Matsukami H.</u> , <u>Kajiwaru N.</u> Short- and medium-chain chlorinated paraffins in polyvinyl chloride consumer goods available in the Japanese market. <i>Science of the Total Environment</i> , in press (IF: 10.753)	
6	<u>Kajiwaru N.</u> , Noma Y., Tamiya M., Teranishi T., Kato Y., Ito Y., Sakai S. (2021) Destruction of decabromodiphenyl ether during incineration of plastic television housing waste at commercial-scale industrial waste incineration plants. <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i> , 9, 105172 (IF: 5.909)	分解実証試験
7	<u>Takahashi A.</u> , <u>Eguchi A.</u> , <u>Matsukami H.</u> , <u>Kajiwaru N.</u> An inter-laboratory study for the determination of POP-BFR in plastic waste. <i>Chemosphere</i> , under review (IF: 7.086)	国際相互検定

- その他誌上発表(査読なし) 5報
- 学会発表(口頭/ポスター) 24件

- 国民との科学・技術対話 18件
- マスコミ等への公表・報道等 1件