

【研究課題番号 3K163005】

新規POPsを含有する廃棄物の 環境上適正な管理に関する研究

【研究代表者】

国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター / 梶原 夏子

【研究実施期間】平成28年6月1日～平成31年3月31日

【累積予算額】84,371千円

【研究体制】

サブテーマ①循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究
梶原 夏子・倉持 秀敏(国立環境研究所)

サブテーマ②循環過程における塩素系製剤の動態評価研究
山本 貴士・鈴木 剛(国立環境研究所)・上野 大介(佐賀大)

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	候補物質
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	臭素系難燃剤				PFOA
臭素系難燃剤		HBB POP-BDEs		HBCD		DecaBDE	
塩素系製剤	HCB PCB	PeCB			HBCD PCN PCP	SCCP	
非意図的生成物	HCB PCB PCDD/DF	PeCB			PCN	HBCD	

新規物質が相次いでPOPsに追加、
含有廃棄物の処理方策の策定が急務

➔ 新規POPsについて製品ライフサイクル静脈側での国内実測データが不足

適正処理の対象とするPOPs濃度(LPC)

～バーゼル条約LPC～

	LPC (Low POP content for waste)
POP-BDEs	50 mg/kg もしくは 1,000 mg/kg for sum
HBCD	100 mg/kg もしくは 1,000 mg/kg
PCBs	50 mg/kg
PCN	10 mg/kg
廃農薬	50 mg/kg for each

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

- ❖ POP-BDEsとHBCDは暫定的に二つの値が採択
- ❖ 製剤原体を対象としているPCBsや農薬などとは異なり、難燃剤の場合、含有製品が多岐にわたるだけでなく、リサイクルに伴う希釈・拡散もあるため国内の実態を把握せずにLPCの議論は困難
- ❖ PBDEs: 1～10臭素化異性体を含むPBDEのうち、既にPOPsに指定されていた4～7臭素化体(POP-BDEs)に加え、新規追加されたDecaBDEも含めて検討する必要あり
- ❖ LPCを超過した場合、マテリアルリサイクルは原則すべきでなく、サーマルリカバリーは適正な条件で実施すべき

本課題の目的と構成

【研究開発目的】

製品・廃棄物中の新規POP含有量の実測データを集積するとともに、使用済み製品の処理・資源化過程におけるPOPの分解や環境放出に関する実態調査・予測モデル開発・毒性評価に取り組み、新規POP含有廃棄物の適正処理方策の検討に資するデータを提示

	物質名	主な用途	特記事項
臭素系	PBDE	難燃剤(電気・電子機器の筐体など)	● POPs条約追加に伴い化審法一特 ● 国内で技術的なガイドライン検討中 ● プラスチック、繊維など幅広い用途 ● HBCD含有建築用断熱材の排出 ● 廃プラスチックリサイクル→市中に広範に出回り、分離分別しにくい
	HBCD	難燃剤(断熱材、繊維など)	
塩素系	PCN	染料の原料、機械油やゴム製品の添加剤、木材防蟻・防腐剤	● 農薬系は失効、回収・処理対応済み ● 防蟻・防腐処理木材の排出が想定 ● 特定の用途のみ、分離分別し易い ● 非意図的生成(PCN)、ダイオキシン様活性(PCN)
	PCP	除草剤、殺菌剤、木材防蟻・防腐剤	

本課題の目的と構成

【研究開発目的】

製品・廃棄物中の新規POP_s含有量の実測データを集積するとともに、使用済み製品の処理・資源化過程におけるPOP_sの分解や環境放出に関する実態調査・予測モデル開発・毒性評価に取り組み、新規POP_s含有廃棄物の適正処理方策の検討に資するデータを提示

	物質名	主な用途	特記事項
臭素系	PBDE	サブテーマ① 循環過程における臭素系難燃剤の動態評価研究 梶原夏子・倉持秀敏(国環研)	
	HBCD		
塩素系	PCN	サブテーマ② 循環過程における塩素系製剤の動態評価研究 山本貴士・鈴木 剛(国環研)・上野大介(佐賀大)	
	PCP		

本研究により得られた主な成果

1. 国内の循環資源中POPs含有実測データの蓄積

- PBDEs: 使用済み家電破砕物、自動車破砕残さ(ASR)
- HBCDs: 廃棄物固形燃料(RPF)
- PCN、PCP: 建築解体廃木材、木質チップ

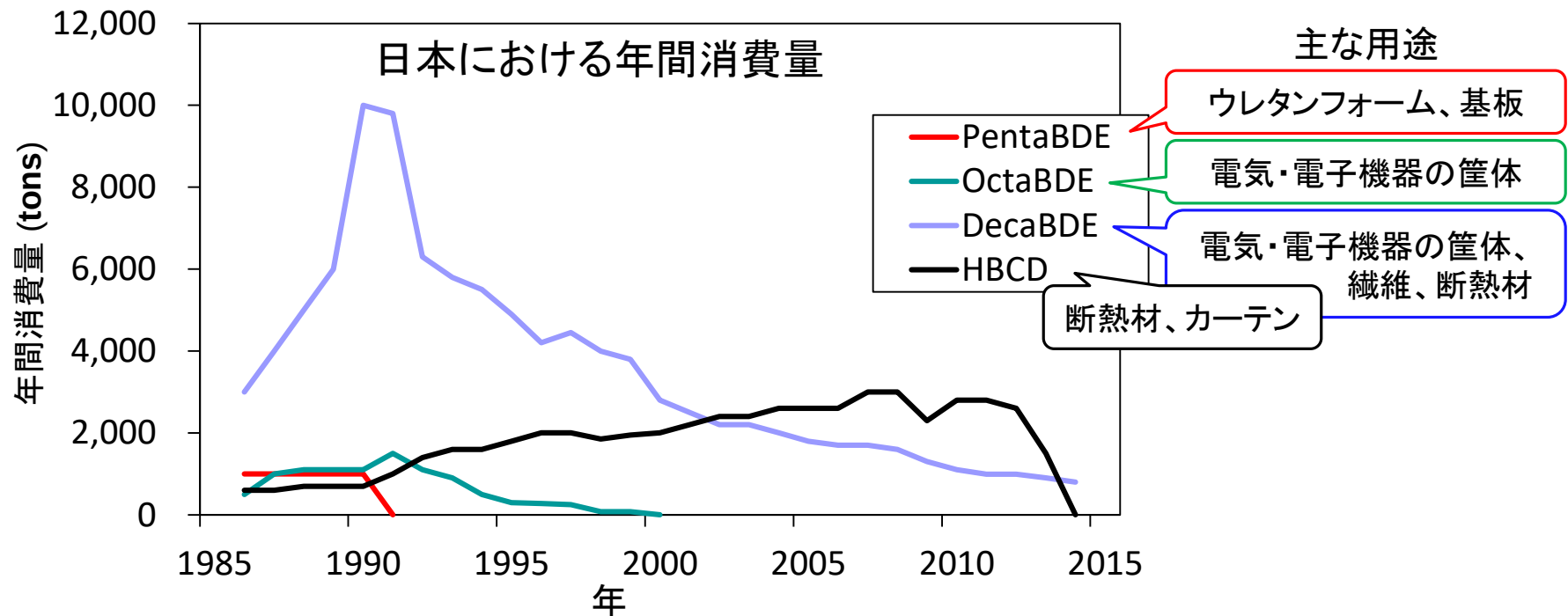
2. 処理や再資源化工程でのPOPs挙動の解明

- POPsや関連物質の物性データ等整備
- 多媒体モデルによる施設内POPs挙動推定
- PBDE含有廃棄物の分解実証試験

3. PCNsのTEQによるリスク管理アプローチ基盤の整備

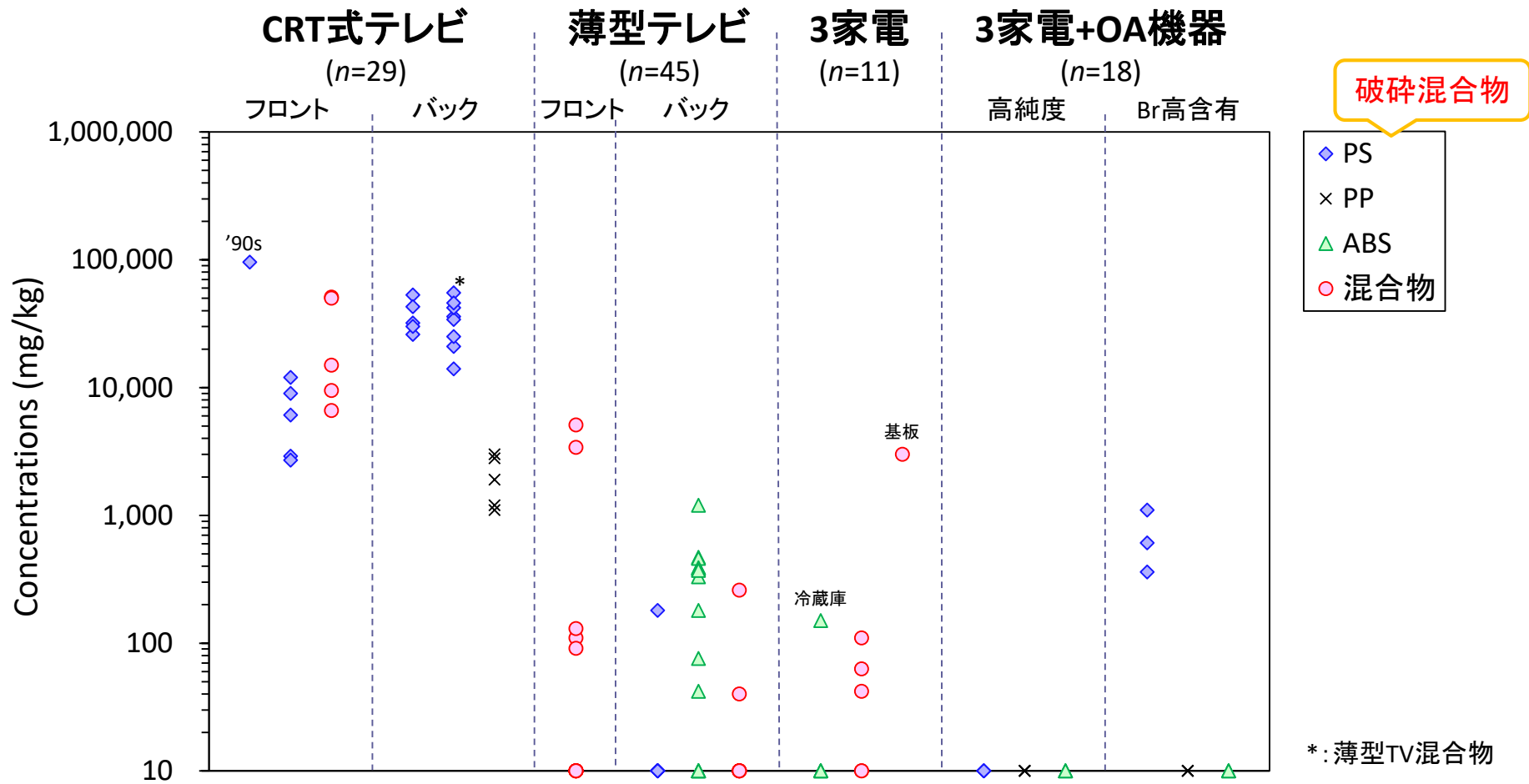
- 75異性体中42異性体のREPを包括的に評価
- 製剤も網羅的に評価対象へ

サブテーマ① 循環過程における 臭素系難燃剤の動態評価研究



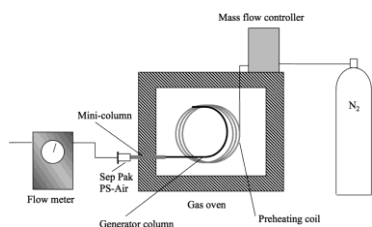
- ❖ PentaBDE含有製品は処理済みと想定、OctaBDE・DecaBDE含有廃棄物の排出実態調査が重要(➡使用済み家電製品調査、自動車破碎残さ調査)
- ❖ HBCD含有建築用断熱材の排出はこれから本格化(➡廃棄物固形燃料RPF製造施設調査、物性および放散速度測定)

使用済み家電製品中PBDE含有量の国内実態調査

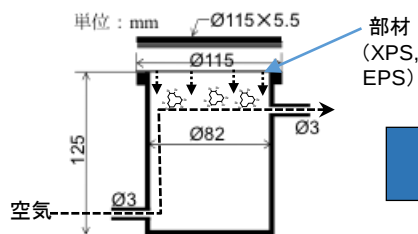


- ❖ 主にDecaBDE製剤主成分の異性体(BDE-209)が検出
- ❖ PBDE濃度は、全体の約3割で1,000 mg/kgを超過、半数が50 mg/kgを超過
- ❖ CRT式テレビ：全試料で1,000 mg/kgを超過
- ❖ 薄型テレビ：1,000 mg/kg超過は3検体のみ、全体の4割弱が50 mg/kgを超過

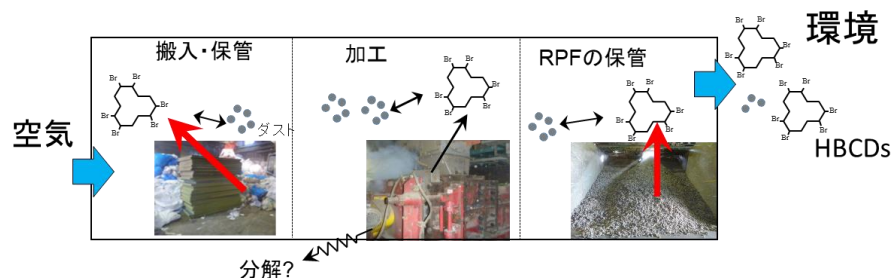
臭素系難燃剤の放出速度の把握および 排出実態予測モデルの開発



物理化学パラ
メータの測定



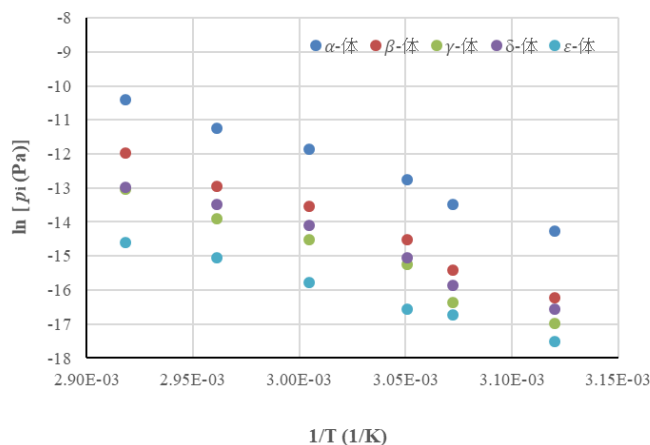
放散試験
(放散速度測定)



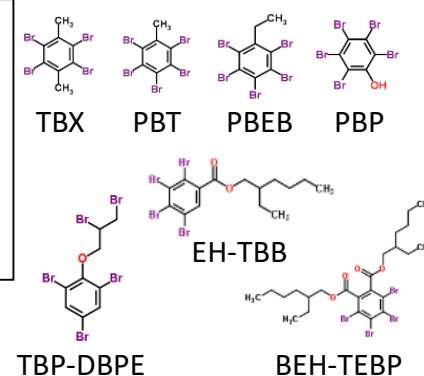
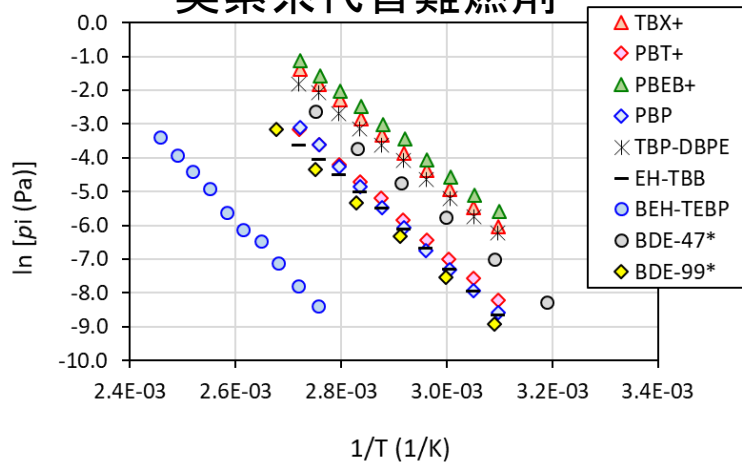
リサイクル施設(固形燃料RPF製造施設)の
モデル化(多媒体モデル)

蒸気圧測定結果

HBCD異性体

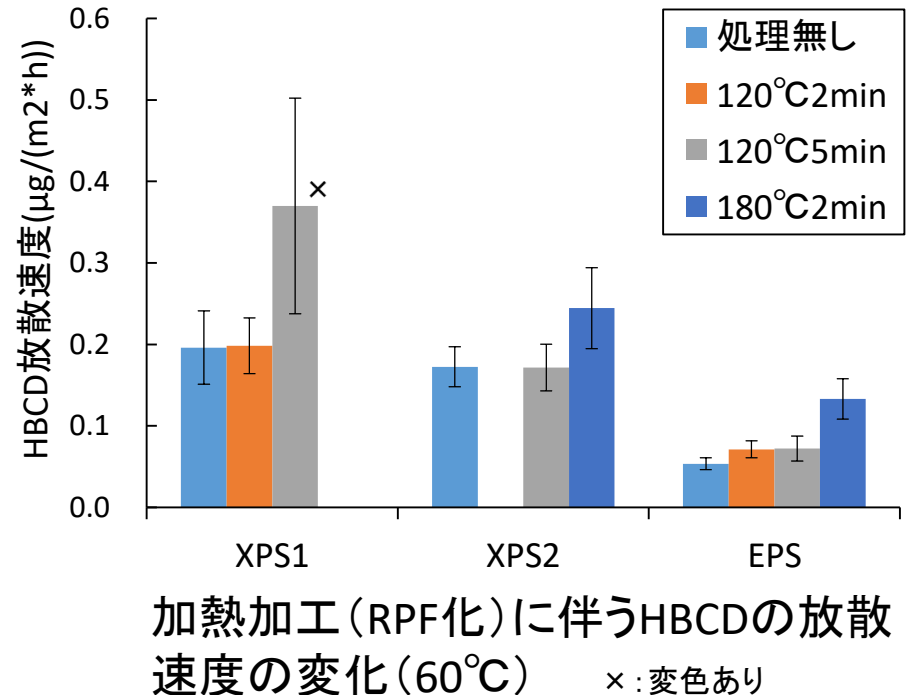
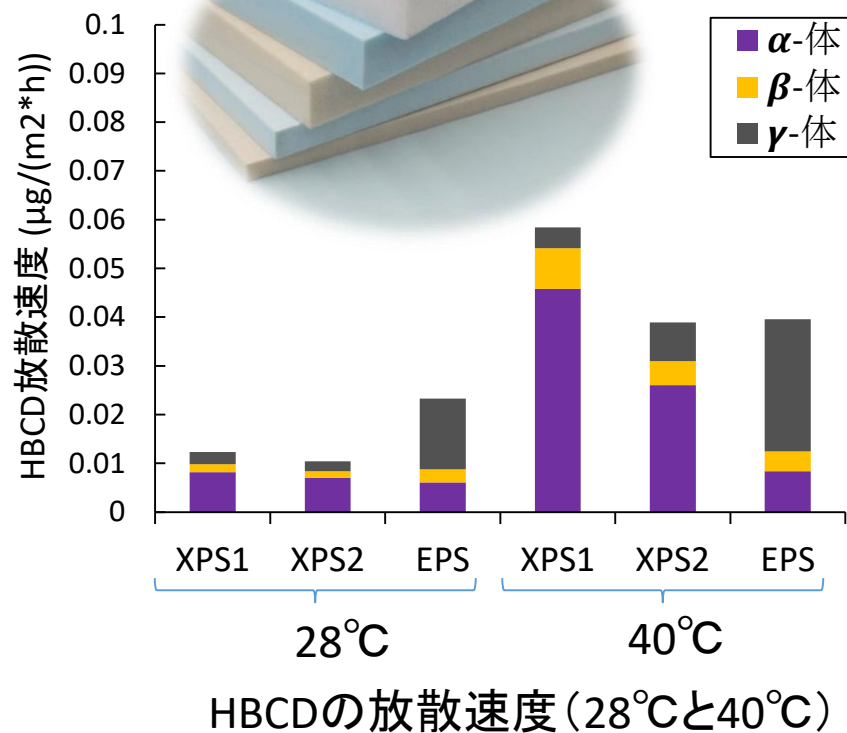


臭素系代替難燃剤



- ❖ HBCDsの異性体別の蒸気圧: α -体 > β -体 > δ -体 $\approx$ γ -体 > ϵ -体
- ❖ 代替難燃剤を含め、本研究によって蒸気圧等が初めて明らかに (J. Chem. Eng. Data, 2018)

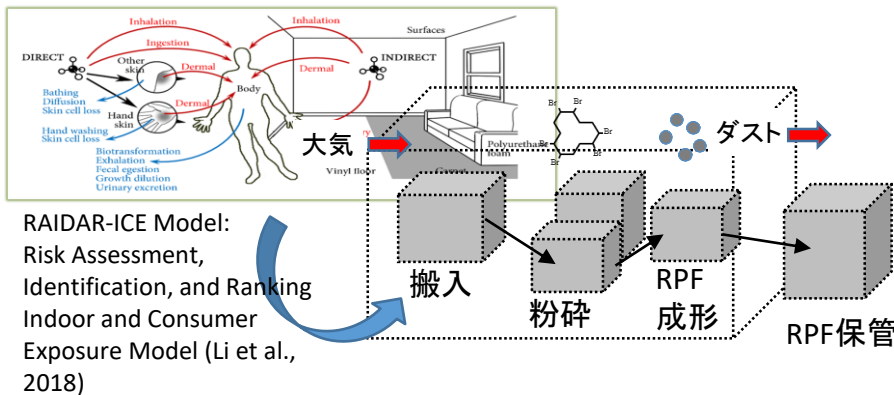
含有製品からのHBCD放散速度



- ❖ 温度による影響 → 常温: EPS > XPS、40°C以上: XPS > EPS
- ❖ 製品ごとの異性体の差 → XPS: α体 > β体 = γ体、EPS: γ体 > α体 > β体
- ❖ 加熱加工 (RPF化) による影響:
 - ✓ XPS: 部材の変色、もしくは180°C以上で1.5倍程度の増加
 - ✓ EPS: 温度の上昇とともに増加、ただし、増加率は3倍以内

多媒体モデル(Factory-fateモデル)による動態予測

Li et al.のIndoor-fateモデル(RAIDAR-ICE model, ES&T, 2018)をRPF製造施設へ応用



施設①(成形機の排ガス処理あり、RPF保管庫別)

- XPSボードからの総HBCDエミッション: 87 ng/h
- (RPF成形機からの総HBCDエミッション: 2,790 ng/h)

施設②(成形機の排ガス処理なし、RPF保管庫あり)

- XPSボードからの総HBCDエミッション: 135 ng/h
- RPF保管庫からの総HBCDエミッション: 12 ng/h
- RPF成形機からの総HBCDエミッション: 7,090 ng/h

施設①のHBCD動態予測計算結果

	工場内大気中濃度 (pg/m ³)	工場内大気中の ダスト中濃度 (ng/g)
α-HBCD	3.7	2.6
β-HBCD	0.8	0.5
γ-HBCD	1.1	0.8

施設②のHBCD動態予測計算結果

	工場内大気中濃度 (pg/m ³)	工場内大気中の ダスト中濃度 (ng/g)
α-HBCD	165	45.2
β-HBCD	34.5	9.4
γ-HBCD	22.2	6.1

- ❖ 計算結果は概ね妥当、今回応用したモデルは挙動推定に有用
- ❖ 環境排出量低減策:
 - ✓ 成形機排ガスはインパクト大、フィルターによる処理が極めて有効
 - ✓ HBCDsはダストに分配されることから、ダストの除去が有効
 - ✓ 廃プラスチックはHBCDsの吸着剤になるため、混合処理も有効

サブテーマ② 循環過程における塩素系製剤の 動態評価研究 ～木材処理剤を主対象～

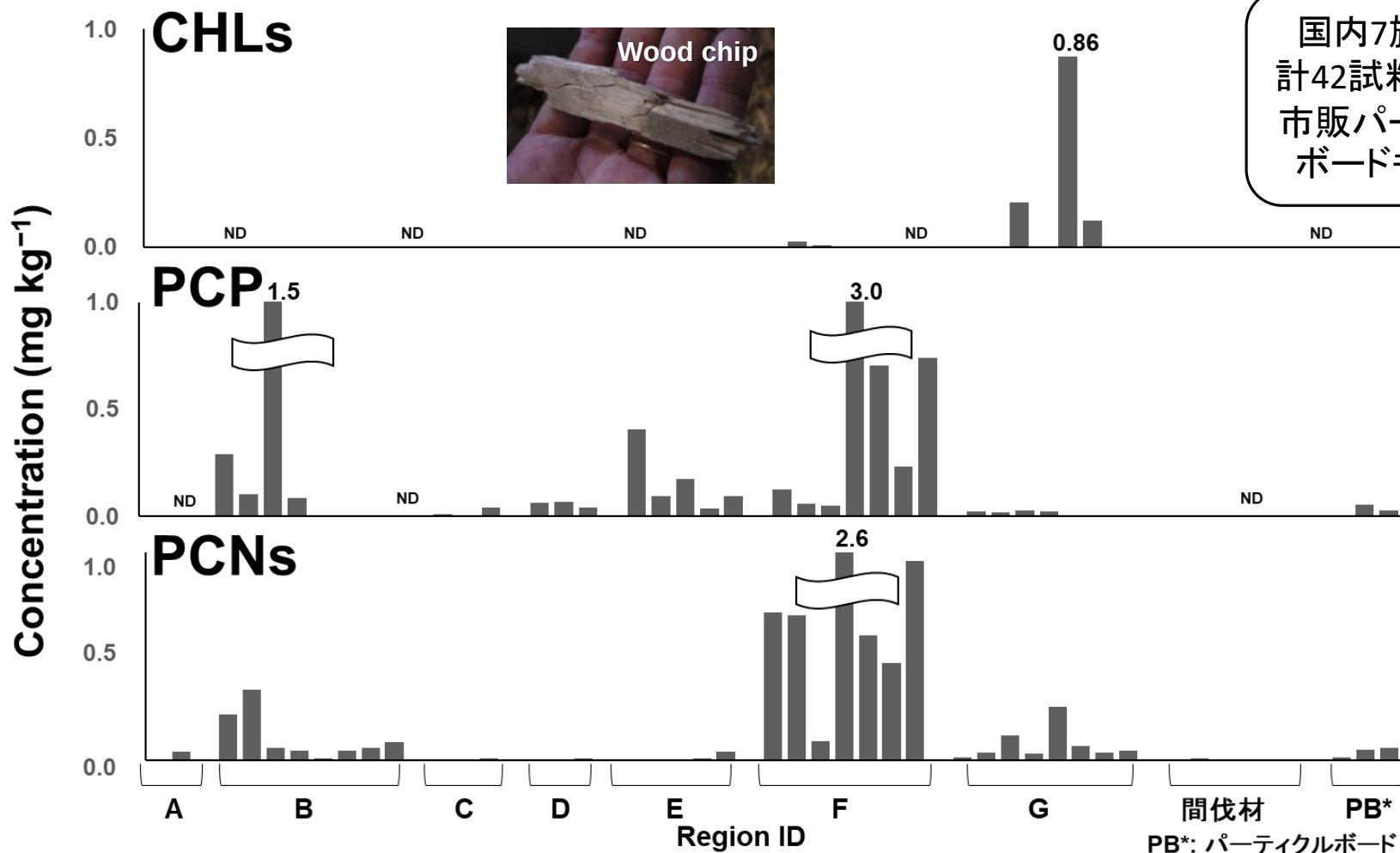
	PCN	PCP
表面処理法 (しろあり対策)	(～1970年代) PCNを有効成分とする薬剤、クロルデン(CHLs)やPCPとの混合剤 ➔ 主に家屋の土台に使用	(～1980年に自主規制) PCPやその塩を有効成分とする薬剤、クロルデン(CHLs)との混合剤 ➔ 主に家屋の土台に使用
加圧注入処理法		(～1990年に自主規制) ➔ 主に電柱(木柱)に使用

❖ 今後も解体現場などからの排出が継続する見込み
(➔ 処理木材・再資源化物の実測調査)



解体現場から出る廃木材はほぼ全てが再資源化
(高炉還元剤、製紙原料、建築資材、ボイラ燃料、セメント原料・燃料、畜産敷料等)

木質チップから検出されたPOPs濃度



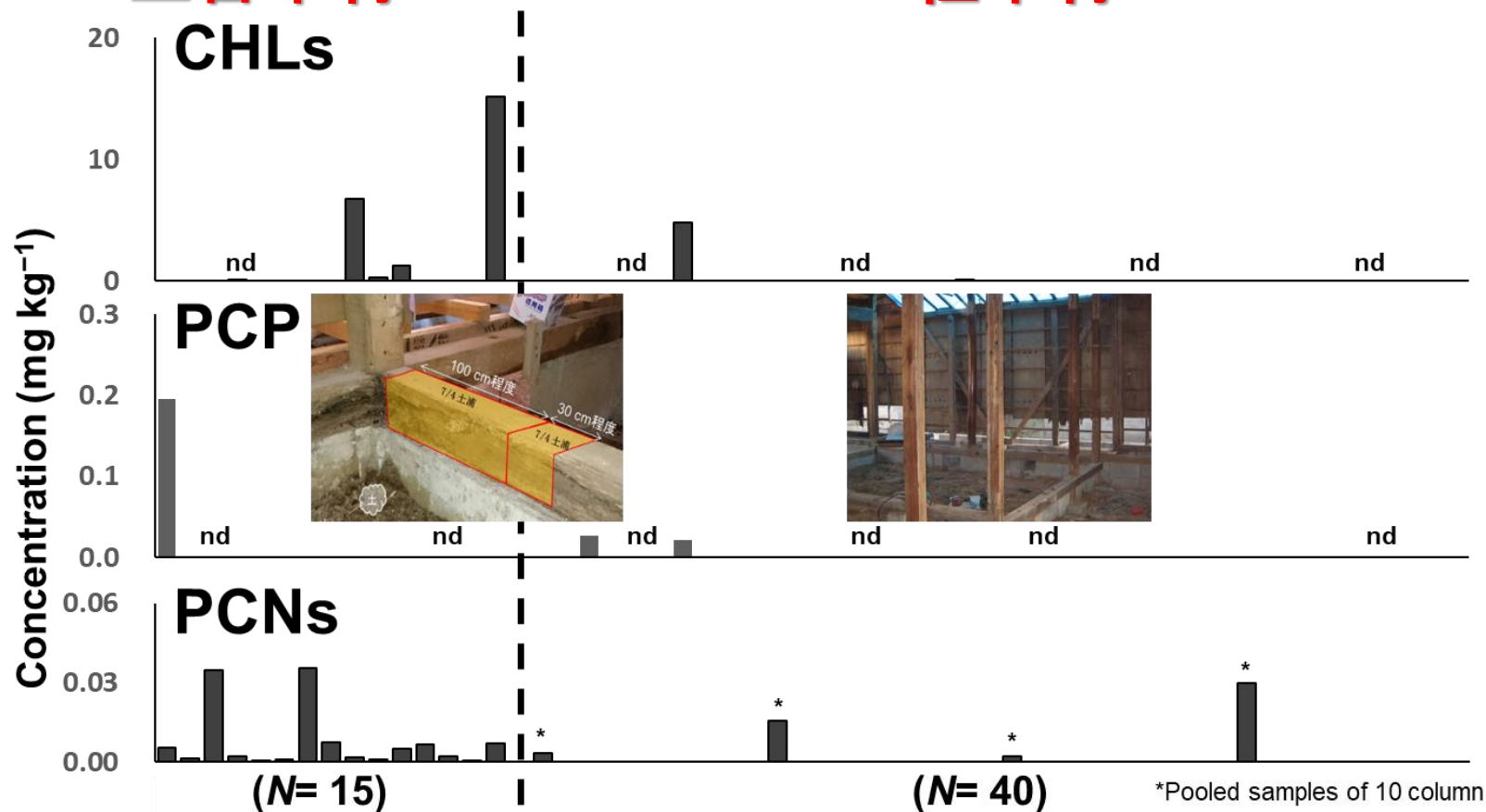
- ❖ 最高濃度1～3 mg/kg程度、バーゼル条約LPC*より1～2桁低値
- ❖ 建築解体系チップ>間伐材系チップ → POPs処理木材の混入を示唆

*CHLs: 50 mg/kg, PCP: 100 mg/kg, and PCNs: 10 mg/kg

解体家屋土台および柱木材中POPs濃度

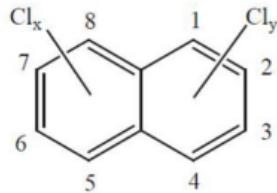
土台木材

柱木材



- ❖ いずれもバーゼル条約LPC以下だが、土台 > 柱 の傾向あり
→ 土台は燃料用途、柱はマテリアルリサイクルへと使い分けも一案
- ❖ 国際誌発表 (Koyano *et al.*, 2019. *Waste Management*, 85, 445-451) の上、バーゼル条約事務局へ情報提供

PCNの毒性等量 (TEQ) 管理にむけて ～異性体別ダイオキシン様活性の評価～

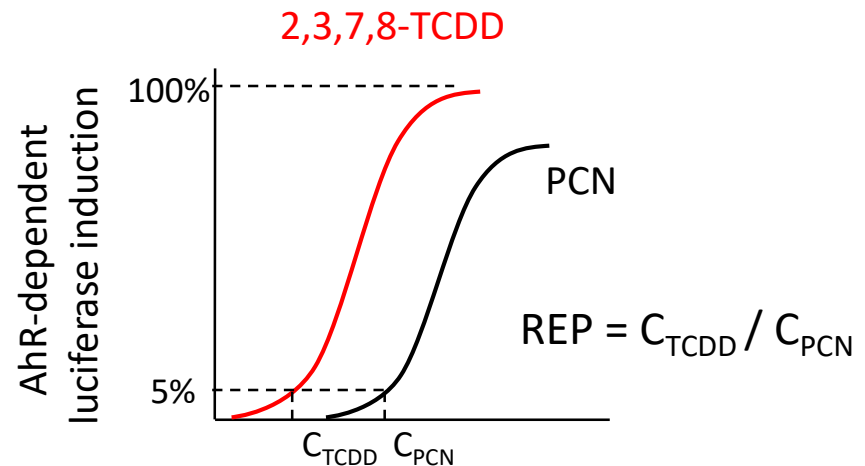
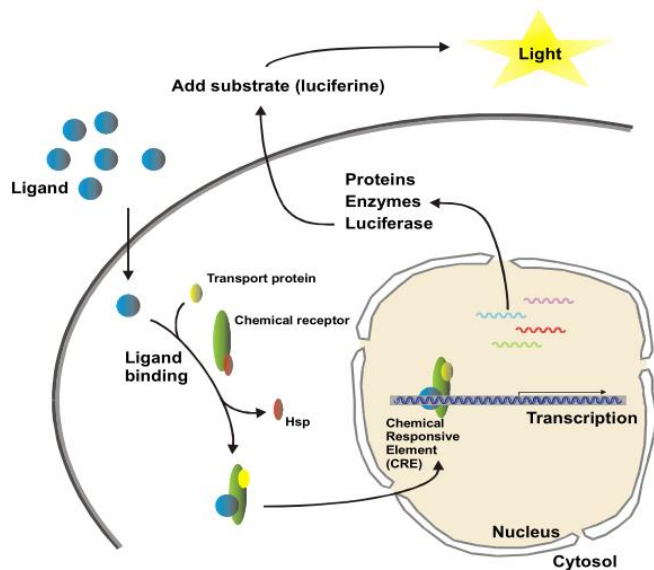


75異性体

一部の異性体でダイオキシン様活性が報告されており、
実測濃度に加えてTEQによるリスク管理の必要性が指摘



各異性体の2,3,7,8-TCDD比活性 (REP) の算出が不可欠

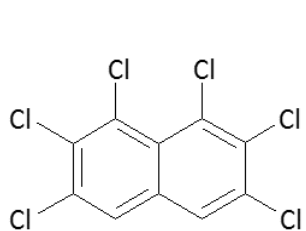


生物検定法 (DR-CALUXアッセイ)

→ TEF≒REPとみなして、REPデータベース構築と
PCNのTEQ管理に資する研究評価を実施

75異性体中42異性体のREPを評価

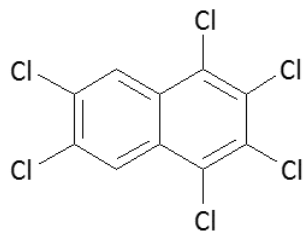
- 4異性体のREPはダイオキシン類のWHO-TEF (0.0003~1) の範囲内



PCN-70

1,2,3,6,7,8-HxCN

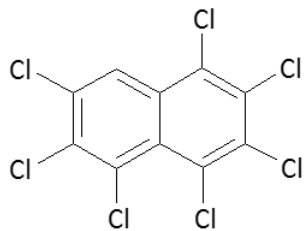
REP: 0.0052



PCN-66

1,2,3,4,6,7-HxCN

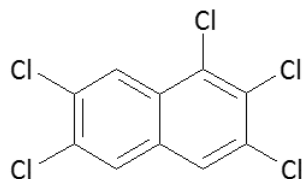
REP: 0.0018



PCN-73

1,2,3,4,5,6,7-HpCN

REP: 0.00067

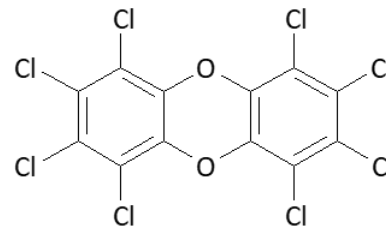


PCN-54

1,2,3,6,7-PCN

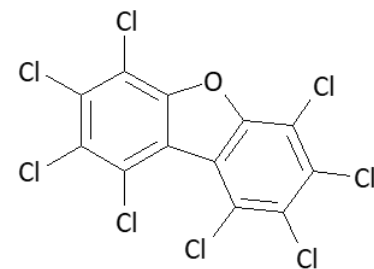
REP: 0.00062

>



OCDD

WHO-TEF: 0.0003

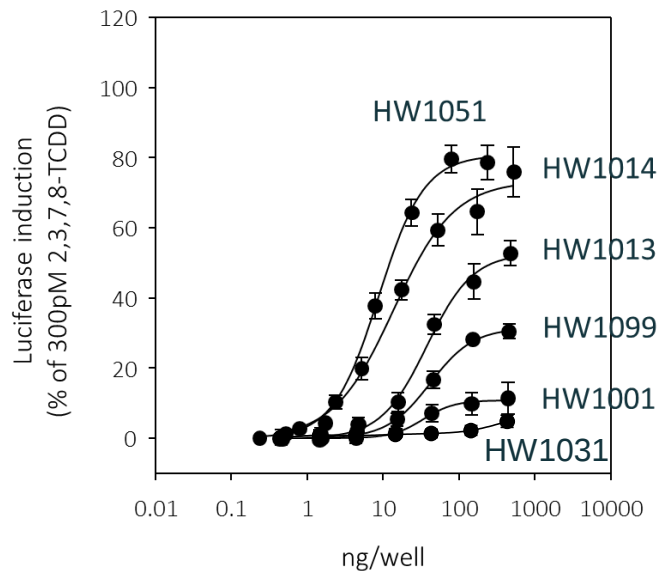


OCDF

WHO-TEF: 0.0003

- ❖ 31異性体のREPを算出し、データベースを構築
- ❖ ハザードベースで評価重要度の高い異性体が存在
- ❖ 多異性体を同一手法で評価した国際的に類をみない学術成果

PCN 工業製剤 (Halowax) 中TEQの算出



工業製剤	実験値 mg TEQ/kg	計算値 ^a mg TEQ/kg
HW1001	0.60	0.24 ^b ~2.1 ^c
HW1013	5.6	2.0 ^b ~6.5 ^c
HW1014	26	15 ^b ~36 ^c
HW1031	<0.10	0.065 ^b ~0.94 ^c
HW1051	110	24 ^b ~25 ^c
HW1099	2.9	0.72 ^b ~3.5 ^c

^a実測濃度 (Noma et al. 2004) と 31/42 PCNsのREPsから算出

^b共溶出による複数異性体の場合、低い方のREPを採用

^c共溶出による複数異性体の場合、高い方のREPを採用

❖ 31異性体の REPsに基づき、PCNのTEQを算出

- ✓ 計算値TEQの最大値は、実験値TEQの10倍以内
- ✓ リスク管理上の不確実係数 × 10に包含

❖ 含有不純物の問題

- ✓ HW1051については、PCN以外の塩素化合物が存在か (PCDDs/DFsとdl-PCBsは、TEQベースで4桁低値)

PCN TEQの大气への環境排出(排ガス中TEQ)

排出源	PCN由来 ^e pg TEQ/m ³ or m ³ N	ダイオキシン類由来 pg TEQ/m ³ or m ³ N	TEQ寄与の高いPCN異性体 ^h
^a ロータリーキルン式焼却炉	0.34 ^f ~0.96 ^g	110	PCN-66/67 (63%) > PCN-73 (13%) > PCN-54 (9.7%) > PCN-65 (5.4%)
^b セメントキルン (n=3)	0.31 ^f ~1.1 ^g	-	PCN-66/67 (60%) > PCN-54 (11%) > PCN-73 (7.4%) > PCN-5/7 (6.8%) > PCN-11/8 (5.2%)
^c 製鉄工場 (n=2)	0.064 ^f ~0.11 ^g 0.62 ^f ~1.4 ^g	-	PCN-66/67 (37%) > PCN-73 (24%) > PCN-54 (24%) > PCN-52/60 (7.1%) PCN-66/67 (46%) > PCN-54 (31%) > PCN-52/60 (9.1%)
^d 銅第一次精錬 (n=2)	0.032 ^f ~0.069 ^g 2.8 ^f ~9.4 ^g	20 500	PCN-66/67 (34%) > PCN-54 (28%) > PCN-52/60 (22%) > PCN-73 (9.4%) PCN-65 (40%) > PCN-66/67 (30%) > PCN-54 (14%) > PCN-73 (8.1%)
^d 銅第二次精錬 (n=2)	4.7 ^f ~12 ^g 16 ^f ~52 ^g	600 2,700	PCN-66/67 (39%) > PCN-65 (24%) > PCN-73 (16%) > PCN-54 (14%) PCN-65 (42%) > PCN-66/67 (28%) > PCN-73 (13%) > PCN-54 (8.4%)

^aYamamoto et al. 2018, ^bLiu et al. 2016, ^cLiu et al. 2014, ^dNie et al. 2012,

^e実測濃度と31/42 PCNsのREPsから算出、^f共溶出による複数異性体の場合、低い方のREPを採用

^g共溶出による複数異性体の場合、高い方のREPを採用、^h高い方のREPで算出したTEQの場合

- ❖ PCN TEQの大气への環境排出:ダイオキシン類よりも数桁低値
- ❖ 主要関連異性体:PCN (PCN-54)、HxCN (PCN-66/67, PCN-65)、HpCN (PCN-73)
 - ✓ セメントキルンのみ、上記に加えてDCN (PCN-5/7, PCN-11/8)
 - ✓ DCNとTrCNは実測濃度が高いケースがありREPの追加が望ましい

本研究により得られた成果の主な活用

行政ニーズに即した 環境行政への貢献事例

概要（簡潔に）	その他特記事項（あれば）
環境省・POPs廃棄物適正処理推進に関する作業部会において、成果の一つである使用済み家電製品中PBDE含有量の国内実態調査結果を委員に説明	
バーゼル条約SIWGメンバーとして、成果の一つであるHBCD含有廃棄物の燃焼試験結果を技術ガイドラインにインプット	日本が担当したPCBガイドライン（PCN追加）がバーゼル条約COP13で採択
バーゼル条約SIWGメンバーとして、成果の一つである木質チップ中POPs系防腐剤の含有実態について技術ガイドラインへの反映に向けてのインプット	

行政ニーズに即した 環境行政への今後の貢献「見込み」

概要（簡潔に）	その他特記事項（あれば）
成果の一つである循環資源中POPs実測データは、環境省「POPs含有廃棄物の技術的留意事項」、バーゼル条約「技術ガイドライン」策定に貢献できる可能性がある。	
成果の一つであるPCNの毒性等量評価結果は、国際的なリスク管理基準策定に貢献できる可能性がある。	

- ❖ 循環資源中POPs含有の国内実態に関する包括的なデータ提示
- ❖ 物性データ等整備とモデル化により施設内の挙動と環境排出量が推定可能
- ❖ PCNsのTEQによるリスク管理アプローチを支援
 - ➡ 研究期間全体を通じて、新規POPs含有廃棄物の実態調査・予測モデル開発・毒性評価に取り組み、POPs管理政策へ貢献

研究成果の発表状況

研究成果を用いた、日本国民との科学・科学技術対話の活動

大学・研究機関の一般公開での研究成果の講演

実施日	主催者名	講座名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
H29.4.22	国立環境研究所	春の環境講座	茨城県	576名	・使用済み家電製品に含まれる新規POPs含有量に関する成果をポスター発表
H29.4.22	国立環境研究所	春の環境講座	茨城県	576名	・デカBDE含有廃プラスチックの簡易判別技術の開発に関する成果をポスター発表

一般市民を対象としたシンポジウム、博覧会、展示場での研究成果の講演・説明

実施日	主催者名	シンポ名	開催地	参加者数	講演した「研究成果」、「参加者との対話の結果」等
H29.6.16	国立環境研究所	公開シンポ2017	滋賀県	266名	・PBDEを含有する使用済み家電製品の簡易判別法に関する成果をポスター発表
H29.6.23	国立環境研究所	公開シンポ2017	東京都	569名	・PBDEを含有する使用済み家電製品の簡易判別法に関する成果をポスター発表

本課題の成果に係る「査読付」論文（国際誌・国内誌）の発表

執筆者名	発行年	論文タイトル	ジャーナル名等
Kajiwara <i>et al.</i>	2017	Environmentally sound destruction of hexabromocyclododecanes in polystyrene insulation foam at commercial-scale industrial waste incineration plants	<i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i> 5 , 3572–3580
Suzuki <i>et al.</i>	2017	Dioxin-like activity of brominated dioxins as individual compounds or mixtures in in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines.	<i>Toxicology In Vitro</i> 44 , 134–141
Suzuki <i>et al.</i>	2017	Separate screening of brominated and chlorinated dioxins in field samples using in vitro reporter gene assays with rat and mouse hepatoma cell lines.	<i>Analytica Chimica Acta</i> 975 , 86–95
Yui <i>et al.</i>	2018	Measurement of vapor pressures and melting properties of five polybrominated aromatic flame retardants	<i>Journal of Chemical & Engineering Data</i> 63 , 2578–2585
Koyano <i>et al.</i>	2019	Concentrations of POPs based wood preservatives in waste timber from demolished buildings and its recycled products in Japan	<i>Waste Management</i> 85 , 445–451