

S II-3-1 新規POPsの物理化学特性把握 (テーマ1) に関する基礎および応用研究 (JPMEERF18S20310)

研究代表者（国研）国立環境研究所 / 倉持秀敏

研究実施期間：平成30年度～令和2年度

研究分担機関/研究分担者

サブテーマ①：新規POPsの物理化学物性による処理・
資源化における挙動解明への応用

（国研）国立環境研究所 資源循環・廃棄物研究センター
倉持秀敏、松神秀徳

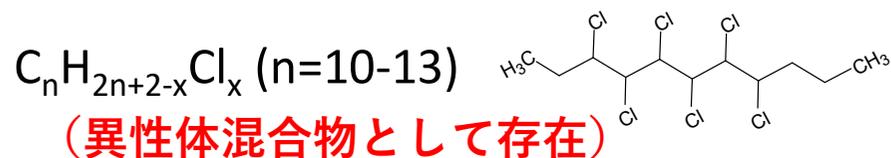
サブテーマ②：新規POPsの物理化学特性の把握

（国研）国立環境研究所 環境リスク・健康研究センター
遠藤智司

はじめに（研究背景等）

本テーマの新規POPとは

1) 短鎖塩素化パラフィン (SCCPs)

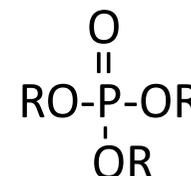


●用途等

主として切削油、金属加工油剤、
ゴム・繊維の難燃剤、塩ビの可塑剤等

H22～H27年度計製造・輸入数量：22～66 t⁺⁺、

2) リン系難燃剤 (PFRs)



1部にPOP
様の可能性

(R:芳香族炭化水素類、
脂肪族炭化水素等)

●用途等

電気電子機器のプラスチック筐体の
難燃剤、自動車内装材のポリウレタ
ンフォームの難燃剤等

H22～H27年度計製造・輸入数量：20,000 t程度⁺

新規POP含有廃棄物の技術的管理方策の検討における課題

- ✓ 処理・資源化施設における新規POPの実態が不明
- ✓ 物理化学的性状(物性値)とモデルが入手できれば、挙動の理解、環境排出量の推計、環境排出削減対策を検討できるが、物性データやモデル適用の先行研究がほとんどない

⁺http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_general.html

⁺⁺http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/volume_monitorrev.html

研究開発目的

- 実測及びモデルから新規POPsの信頼性の高い物性を整備し、新規POPs等の混合系に対する物性推算法を開発。（サブテーマ②で担当）
- 新規POPsの分析法を確立し、廃棄物中の濃度実態及びモニタリングによって処理・資源化施設における新規POPsの排出実態把握
- 新規POPsのターゲット物質を選定し、処理・資源化施設における新規POPsの挙動と環境排出量を推計するモデルを構築し、新規POPsの排出削減対策とその効果を提示。（サブテーマ①で担当）

基礎研究

応用研究

研究目標

テーマ全体：新規POPの物理化学特性を整備し、処理・資源化施設における挙動解明とモデル化によって、排出低減策とその効果を提示すること

各サブテーマの目標

サブテーマ①

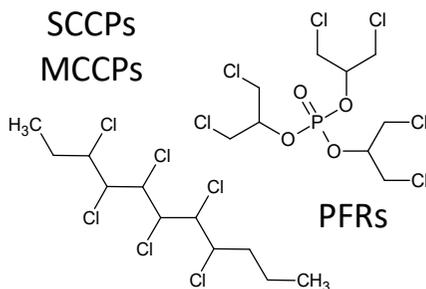
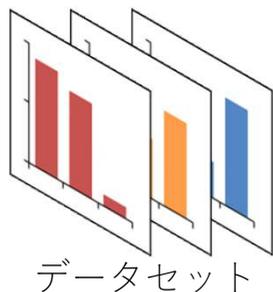
1. 廃棄物中の新規POPの**分析法の確立**と**廃棄物中の濃度**実態把握
2. **廃棄物の処理・資源化施設**における新規POPの挙動と**環境排出実態の解明**
3. POPs 様物質、すなわち対策を**優先すべき物質（ターゲット物質）**を選定
4. **サブテーマ②の物性値を用いて**施設内の挙動予測モデルを構築し、**環境排出量を推計**
5. モデルによる処理・資源化における**排出削減対策とその効果**、管理すべき物質の優先順位を提示

サブテーマ②

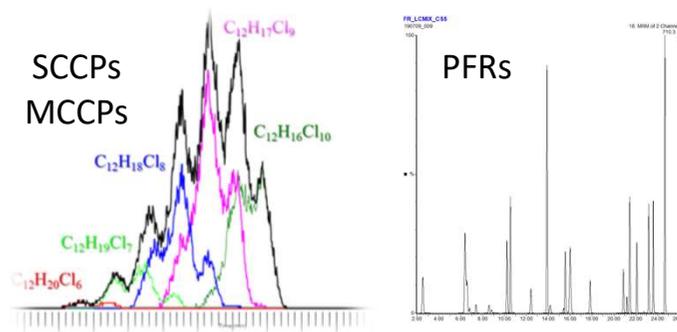
1. **実測**による新規POP (SCCPsやPFRs) の**物理化学特性の解明**
2. 測定値との比較による**適切な推算法の選定**とその適用範囲及び精度の評価
3. **サブテーマ①の環境排出量削減策の検討に必要な物理化学情報の提供**
 (サブテーマ間の連携が重要 ⇒ 大きな成果)

研究開発内容：サブテーマ①-1

1. 製造・輸入量・物性等のデータセットから
調査重要度の高い対象物質を特定



2. 物質網羅性とデータ信頼性を兼ね備えた
一斉・精密分析法を開発



3. 物質組成・濃度レベルを把握し、
調査重要度の高い対象施設を選定



廃棄物



作業環境空気



粉塵・ダスト

4. アクティブ/パッシブエアサンプリングによる、
工場内外の実態把握と排出源の特定



アクティブ
AS

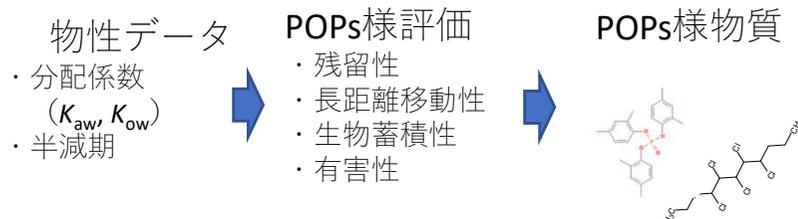


パッシブ
AS

実測から環境排出削減のための方策の提示

研究開発内容：サブテーマ①-2

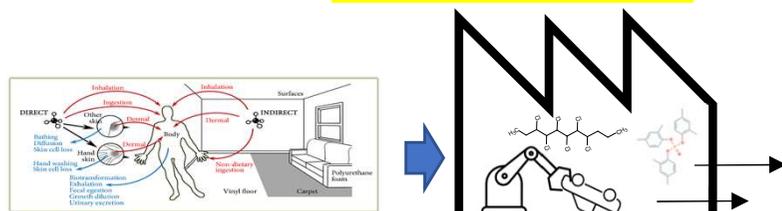
1. 新規POPsの物性データの収集とPOPs様の評価と対策優先物質の選定



2. 廃製品からの新規POPsの放散速度 (3.のモデルのインプット) の測定



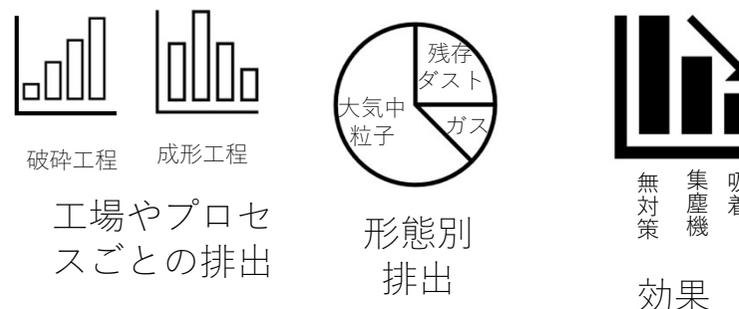
3. 室内Fateモデルを廃棄物処理・資源化施設へ適用し、環境排出量等の推計



国際連携により研究強化

リサイクル施設からの排出量推計

4. 資源化施設からの環境排出削減対策とその効果の提示



モデルから環境排出削減のための方策の提示

研究開発内容：サブテーマ②

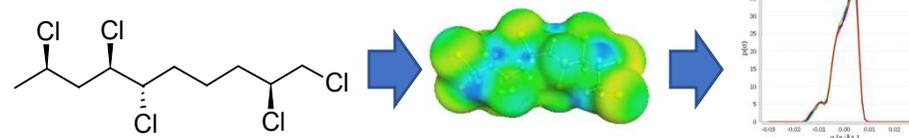
(1) リン系難燃剤 (PFRs) 及びSCCPsの物性測定

- PFRs: 蒸気圧、水溶解度、 K_{ow} を測定
- 新規パツプサンプリング法を検討
- SCCPs: ガスクロマトグラフィ (GC) 保持時間を測定



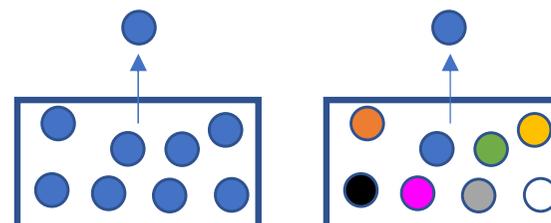
(2) PFRs及びSCCPsの物性推算

- 3つの推算法 (COSMOtherm、PP-LFER、EPI-Suite) の評価
- 数万、数十万のSCCP同族異性体の物性推算?



(3) 混合物の物性測定及び推算

- 純物質の物性→混合物の物性?
- CP混合製品各成分の蒸気圧 (分圧) の測定
- CP混合物成分の物性分布を推算



サブテーマ①のモデルや解析へインプット

成果の概要・サブ①：廃棄物中の新規POP_s精密分析法の開発

廃棄物中のSCCP_sとMCCP_sの超高分解能質量分析法を開発（53同族体を定量）

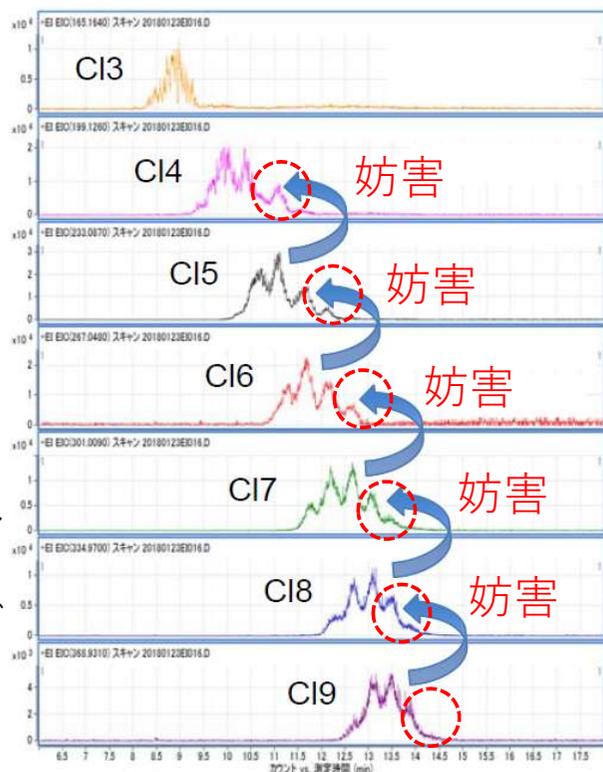
- ✓ CP_s分析において積年の課題であった「妨害成分の分離」を最先端の計測装置で改善
- ✓ 廃棄物中のSCCP_sとMCCP_sの含有実態を正確に把握することが可能に



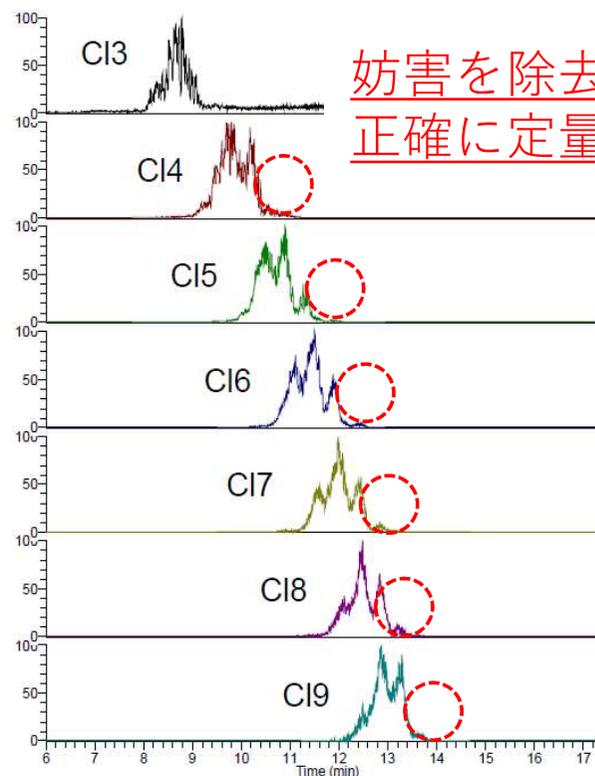
高分解能GC/MS
分解能=13,000

ダイオキシン分析レベルの高分解能だが、測定上の妨害を除去できない。

従来法



本開発法



超高分解能GC/MS
分解能=60,000

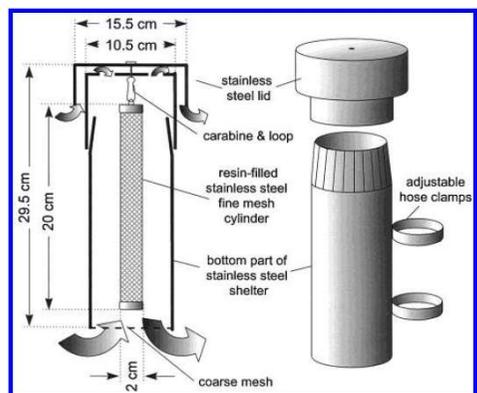
環境分析では他に類を見ないほどの超高分解能により、測定上の妨害を除去できた。

テーマ1だけでなく、他のテーマの分析技術を支えた

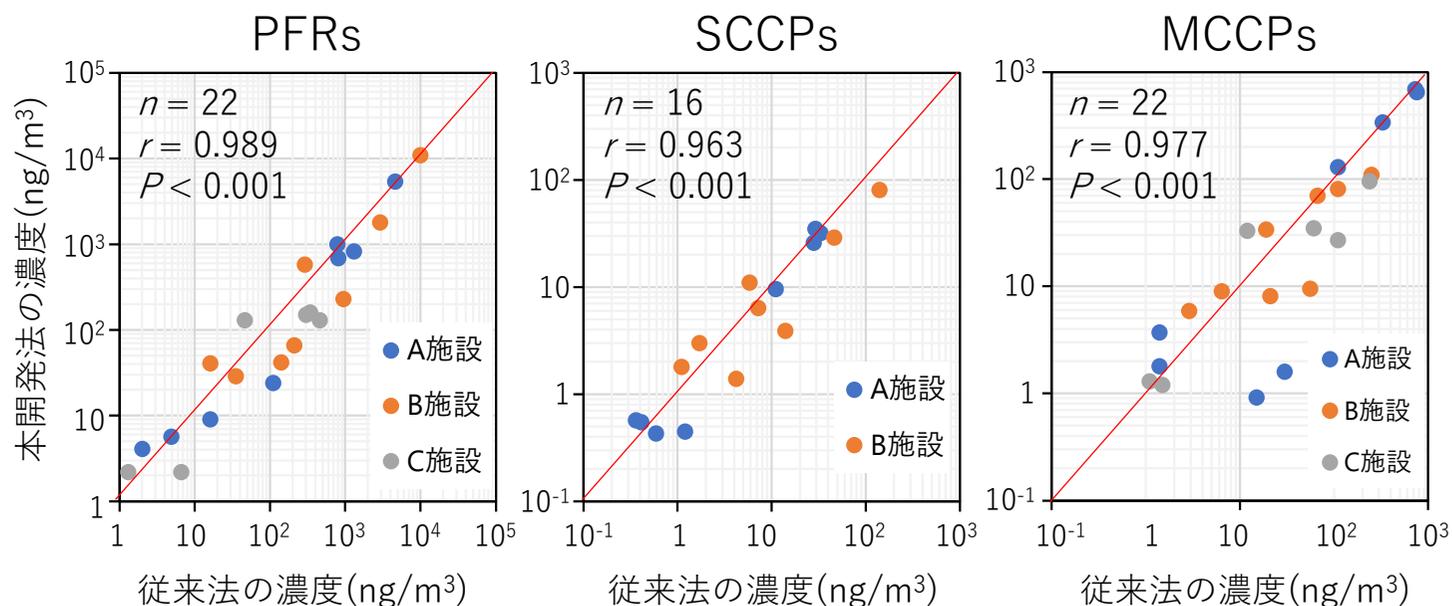
成果の概要・サブ①：新規POP_sモニタリング技術の開発

大気中のPFR_s、SCCP_s、MCCP_sのパッシブモニタリング法を開発

- ✓ 小型で電力を必要としない本開発法は、従来法*で試料採取できない場所を補完
- ✓ 日々の廃棄物処理状況の変化を踏まえた長期間にわたる試料採取も可能に



Source: Wania et al., Environ. Sci. Technol. 37, 1352-1359 (2003)



本開発法は、従来法*との間に強い正の相関関係

PFR_s、SCCP_s、MCCP_sの濃度を精度良く測定するには、一部の地点で従来法との並行採取を組み合わせることが不可欠

*従来法：ダイオキシン類に係る大気環境測定マニュアル

成果の概要・サブ①：新規POPの廃棄物含有実態

PFRsの含有量が高い廃棄物 → ウレタンフォームが多く含まれる廃棄物

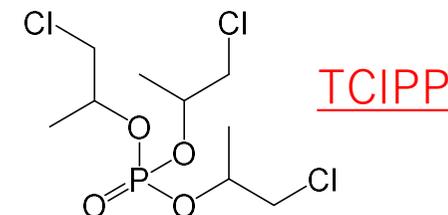
SCCPs/MCCPsの含有量が高い廃棄物 → 塩ビやゴムが多く含まれる廃棄物

分類	試料	単位	PFRs	SCCPs	MCCPs
RPF関連	RPF(7)	mg/kg	183 ± 215	1.3 ± 1.3	NA
ASR関係	軽量ASR(4)	mg/kg	507 ± 399	3.9 ± 1.0	155 ± 40
	重量ASR(4)	mg/kg	79 ± 65	4.2 ± 2.7	155 ± 104
	基盤破砕物	mg/kg	7200	13	210
ELV 内装材	座席カバー	mg/kg	4300	11	38
	座席クッション	mg/kg	1300	0.43	5.1
	座席筐体	mg/kg	3.4	<0.1	12
	ダッシュボード	mg/kg	26	<0.1	19
	ドアトリム	mg/kg	73	<0.1	20
	床面カーペット	mg/kg	240	<0.1	63
	床面ゴムマット	mg/kg	120	0.96	210
	床面防音材	mg/kg	1200	<0.1	31
	天井防音材	mg/kg	840	<0.1	5.0

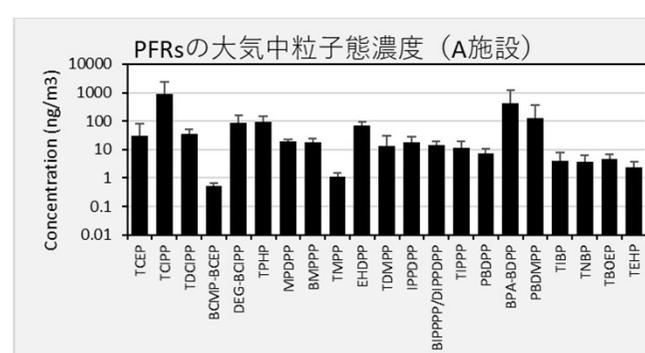
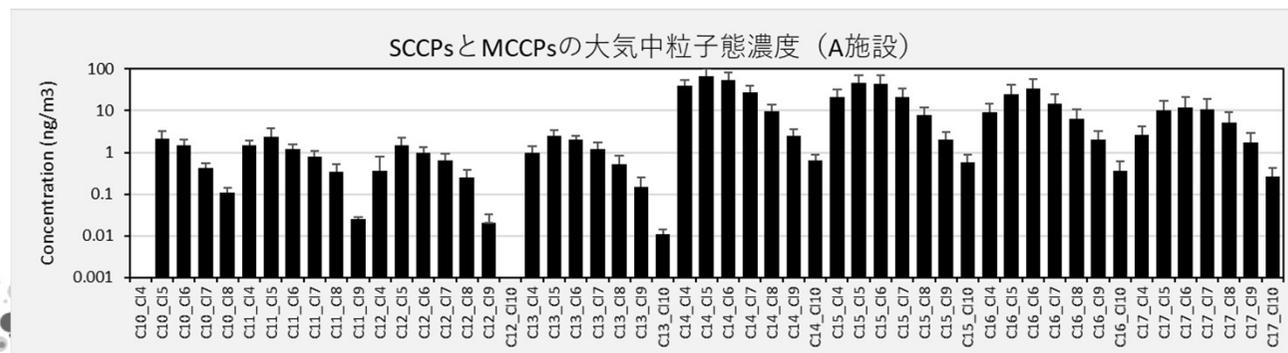
成果の概要・サブ①：新規POPの排出実態(PFRs)

廃棄物の破碎とRPF成形を発生源とするPFRsの大気経由の環境排出を確認

- ✓ 敷地境界の大気中のPFRsは、概ね粒子態として存在
- ✓ 軟質ウレタンフォーム等、TCIPPの含有量が高い廃棄物に由来
- ✓ 敷地境界のTCIPP濃度は、国外の一般大気の報告値と同程度



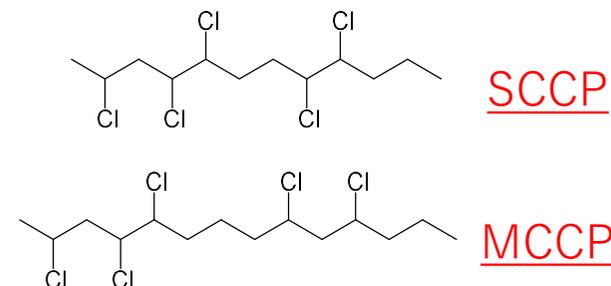
試料		単位	A施設	B施設	C施設
敷地境界	大気	ng/m ³	2.0-110	16-210	1.3-6.6
	降下物	ng/m ² /day	6000	47000	3600
作業環境	破碎機近傍	ng/m ³	780-810	-	460
	RPF成形機近傍	ng/m ³	4600	2900-9900	300-340
	その他	ng/m ³	1300	290-940	46
	排気ダクト内ガス	ng/m ³	-	-	67000



成果の概要・サブ①：新規POPsの排出実態(CPs)

廃棄物の破碎とRPF成形を発生源とするCPsの大気経由の環境排出を確認

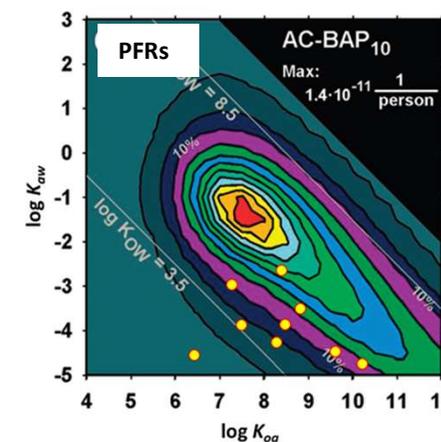
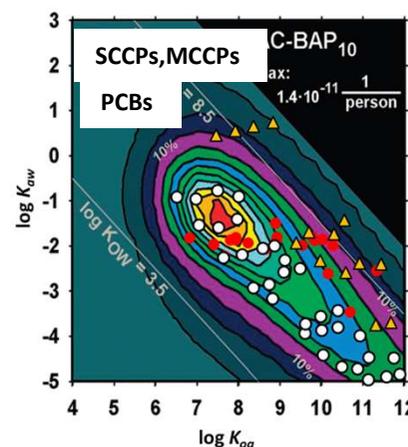
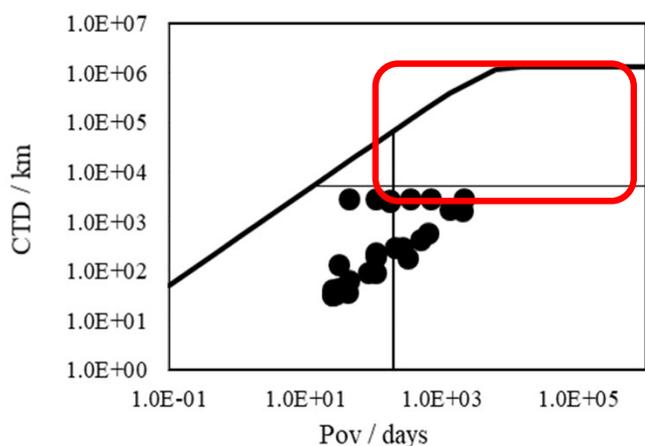
- ✓ 敷地境界の大気中のSCCPsは、ガス態・粒子態として存在
- ✓ 敷地境界の大気中のMCCPsは、概ね粒子態として存在
- ✓ 塩ビやゴム等、CPsの含有量が高い廃棄物に由来
- ✓ 敷地境界のCPs濃度は、国内外の一般大気の報告値と同程度



試料	単位	A施設		B施設		C施設		
		SCCPs	MCCPs	SCCPs	MCCPs	SCCPs	MCCPs	
敷地境界	大気	ng/m ³	0.36-1.2	1.4-30	1.1-14	2.9-56	0.17-0.36	1.1-1.5
	降下物	ng/m ² /day	70	1800	230	3000	36	620
作業環境	破碎機近傍	ng/m ³	28-29	730-760	無	無	62	240
	RPF成形機近傍	ng/m ³	33	330	46-140	110-250	22-40	61-110
	その他	ng/m ³	11	110	5.8-7.2	19-67	3.7	12
	排気ダクト内ガス	ng/m ³	無	無	無	無	9600	5900

成果の概要・サブ①：POPs様の評価

- データ収集:文献及びEPISuite(EPA)やPP-LFERにより推算
- POPs様評価：OECDのツールにより残留性 (Pov) 及び長距離移動性 (CTD) を評価、新たに化学物質空間図*を用いて生物蓄積性 (BAP)も評価



PFRsに対するOECDのツールによるPovとCTDの評価 (赤枠内がPOPs様)
 テーマ2にて成果が活用

生物蓄積性に関する化学物質空間図*へ各分配係数(K_{aw} , K_{oa})をプロット ○: SCCPs, ▲: MCCPs, ●: PCBs, ●: PFRs (白い線内が生物蓄積性)
 *: Gaworら, ESPI, 2013

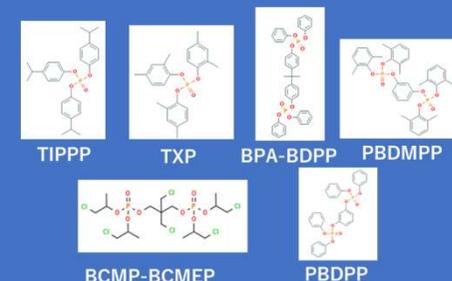
POPs様で対策を優先すべき物質：

SCCPs: 塩素(Cl)数:4~7

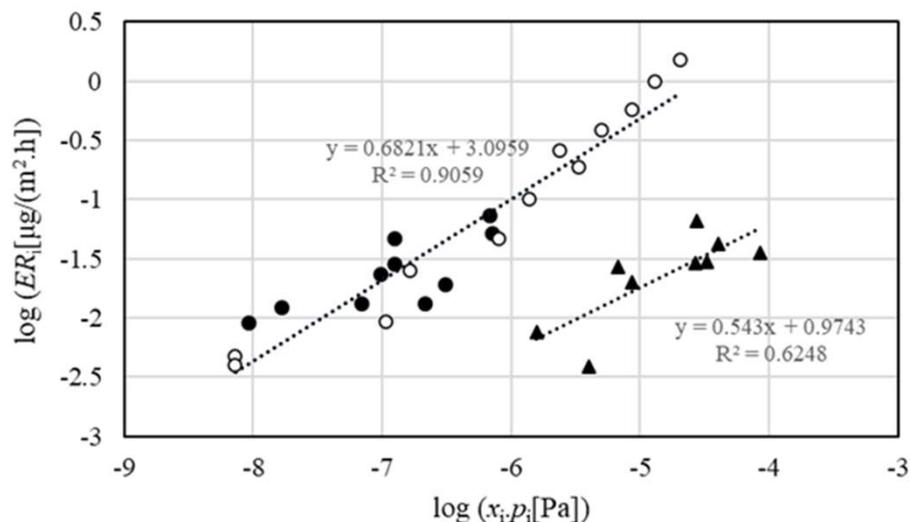
MCCPs:炭素(C)数:14、15

サブテーマ2の成果からC数+Cl数≤20

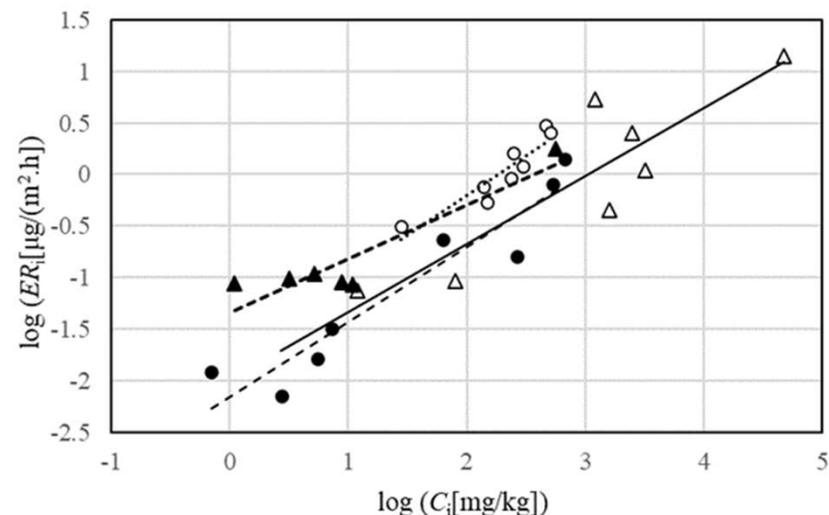
PFRs：



成果の概要・サブ①：廃製品からの新規POPの放散速度



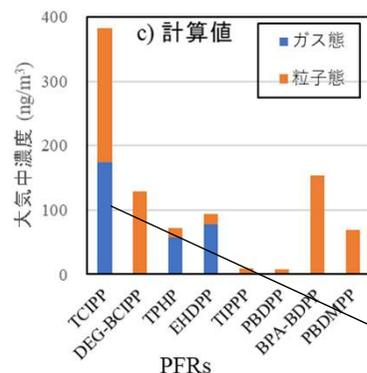
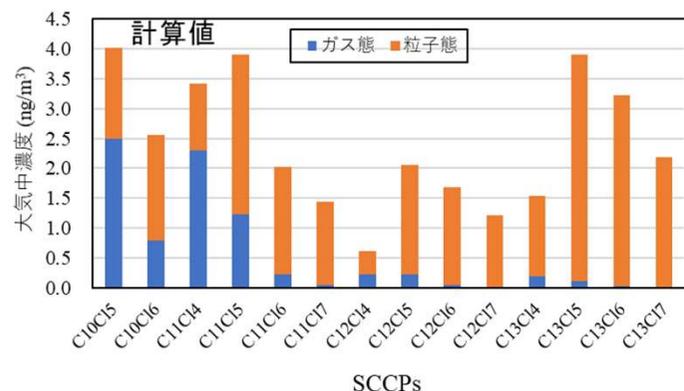
廃製品からのSCCPsとMCCPsの放散速度(ER_i)とモル分率ベースの含有量(x_i)と飽和蒸気圧(p_i^0)の関係 ▲: SCCPs(廃カーシート), ●: SCCPs(廃ケーブル), ○: MCCPs(廃ケーブル) 蒸気圧データ: Hammer et al., Chemosphere, 2021



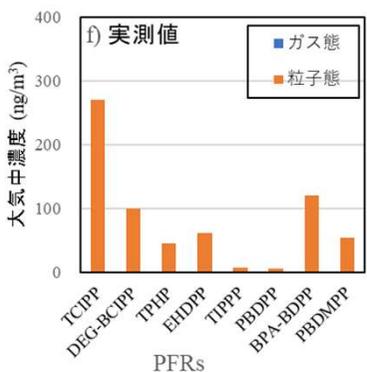
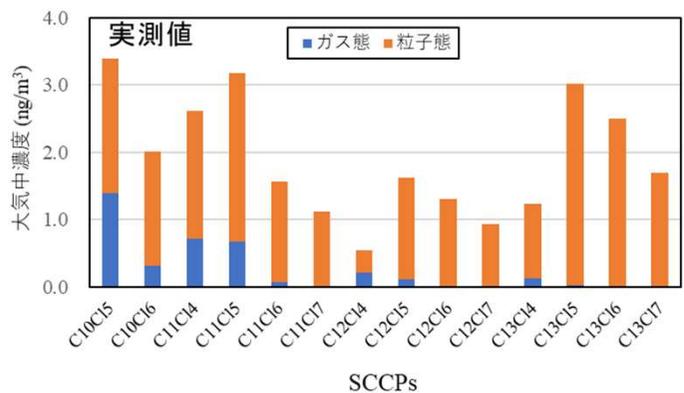
廃ポリウレタンフォーム (n=8) からのPFRsの放散速度(ER_i)と含有量(C_i)との関係 ●: TCEP, ○: TCIPP, ▲: TPHP, △: DEG-BCIPP

- 放散速度の大きさ ($10^{-3} \sim 10 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$), 物質群比較: SCCPs < MCCPs < PFRs)
- SCCPsとMCCPsは、放散速度はモル分率ベース含有量×蒸気圧 ($x_i \times p_i^0$) と相関関係
- PFRsでは含有量(C_i)とも相関があり、**相関式は任意の濃度に対する放散速度を推計可能**

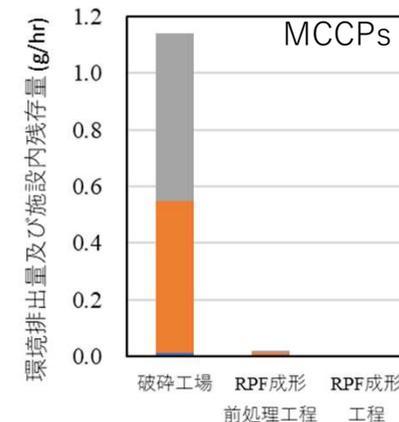
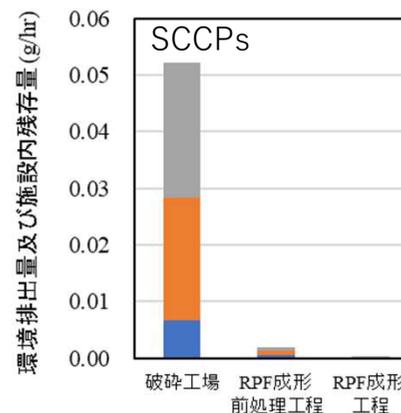
成果の概要・サブ①：モデルの計算結果（例：A施設）



SCCPs、MCCPs、PFRS の環境排出量 (g/h)



実測に課題か？

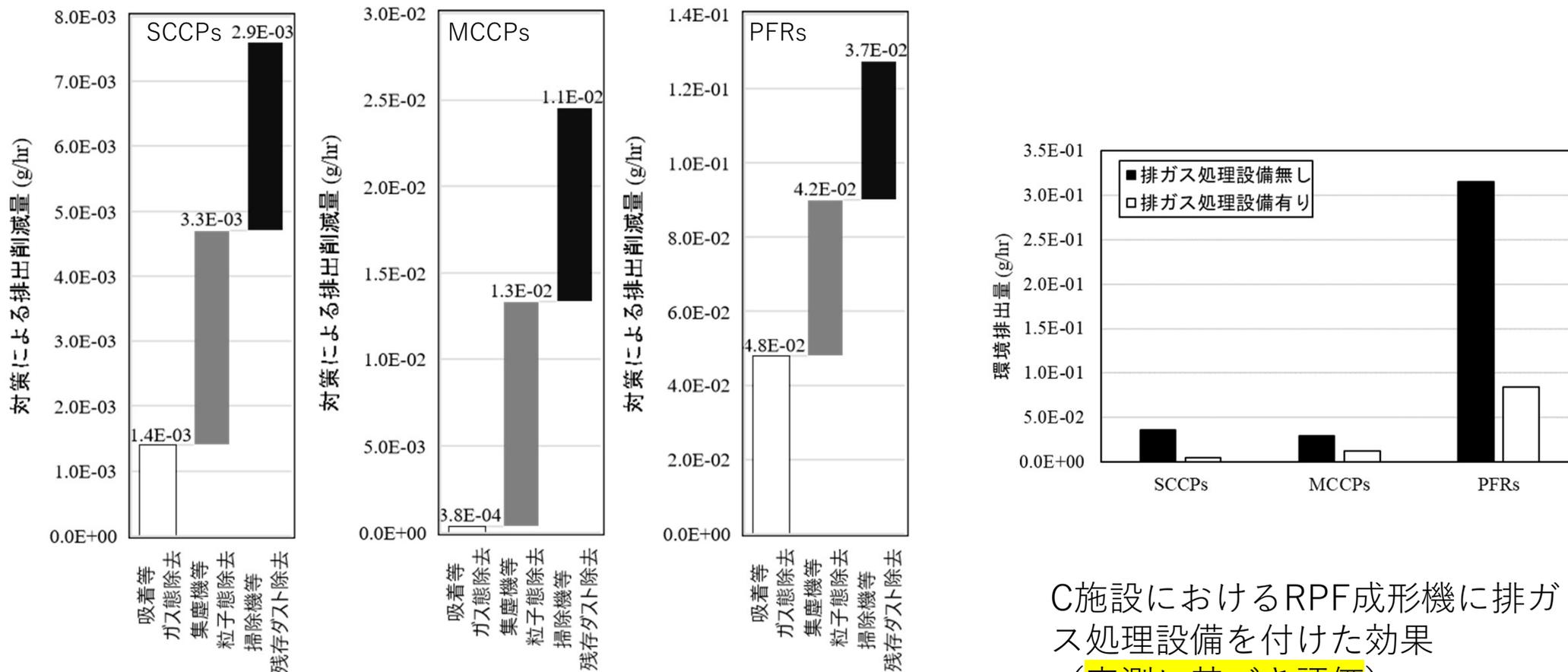


SCCPs及びPFRsの大気中のガス態濃度と粒子態濃度（計算値と実測値）の比較（A施設破碎工場）

A施設内のSCCPs(左)、MCCPs(右)の環境排出量及び施設内残存ダスト量 (g/hr)

- 計算値は大気中濃度を概ね再現でき、比較的揮発し易いSCCPs（C:10,11でCl:4-6）やPFRs（TCIPPやTPHP）はガス態と粒子態、それ以外は粒子態として存在
- A施設は破碎施設が主な排出源であった、施設内残存ダストの対応の必要性も示唆

成果の概要・サブ①：環境排出削減対策とその効果（C施設）



C施設におけるSCCPs、MCCPs、PFRsについて削減対策の削減量

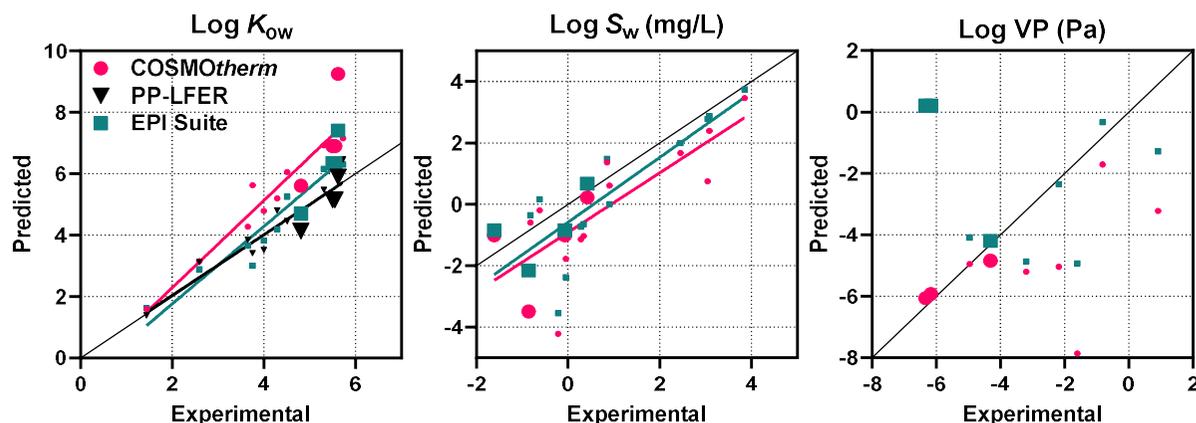
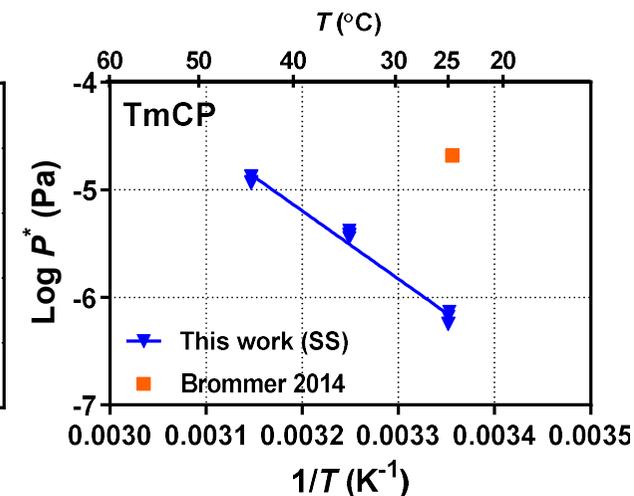
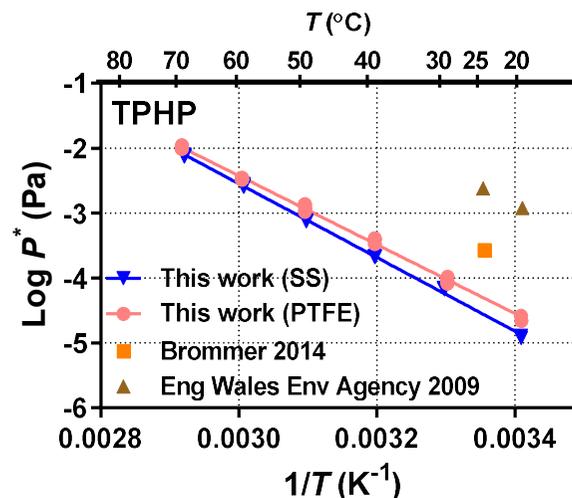
C施設におけるRPF成形機に排ガス処理設備を付けた効果
 (実測に基づき評価)

- 排出削減するには物質群ごとに適切な排出削減対策が必要（施設によっても異なる）
- RPF成形機に排ガス処理設備の設置 ⇒ 大きな削減効果を確認

成果の概要・サブ②：リン系難燃剤PFRsの物性測定・推算

PFRsの蒸気圧、水溶解度、 K_{ow} を実測

- 常温付近の蒸気圧は既報なし
- 文献の推定値が1桁以上高いことを指摘
- 水溶解度、 K_{ow} はハツブサンプルリング法も検証



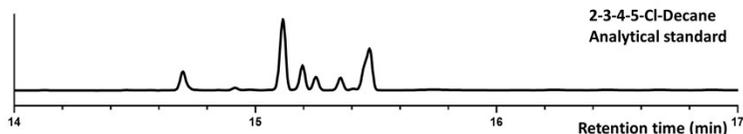
推算値と実験値の比較

- $\text{Log } K_{ow}$ はどの推算法も比較的高精度に予測
- 水溶解度は難溶性物質に課題
- 蒸気圧は実験値の精度にも課題

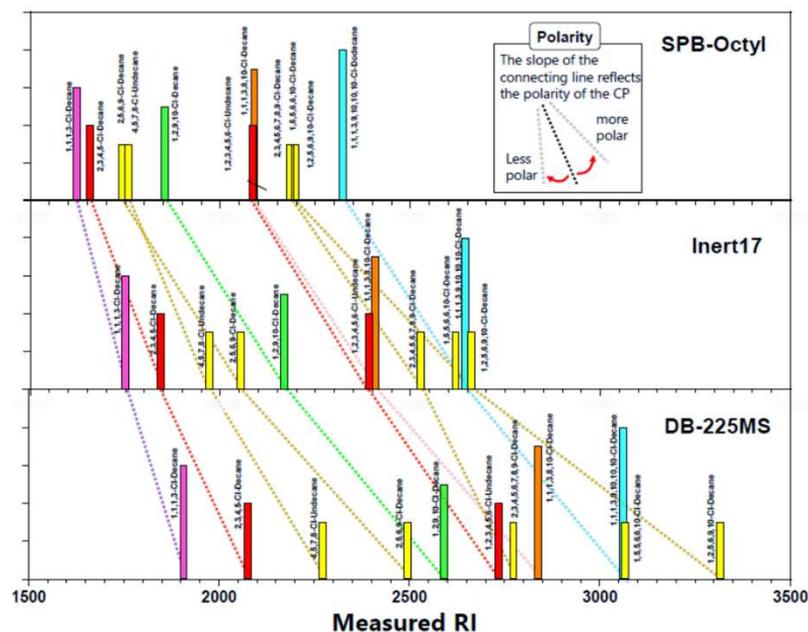
新規データを提供、適切な推算法を選定
さらに検討が必要な物質群・物性値を提示

成果の概要・サブ②：SCCPsの物性測定

希釈標準物質を用い
GC保持係数(RI)を6種のカラムで測定



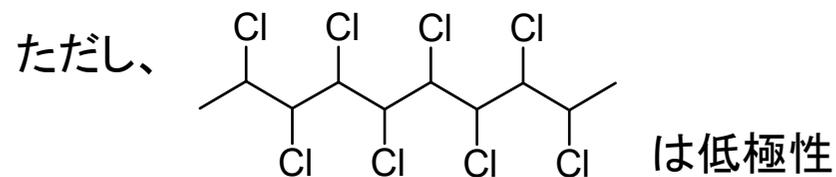
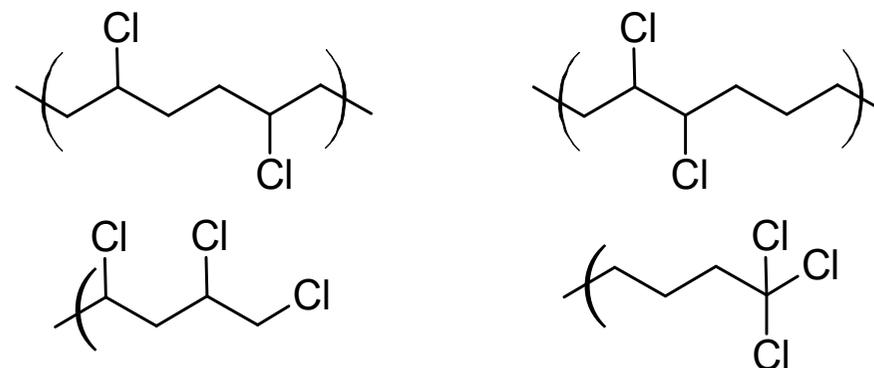
同族異性体間の極性の違いが顕著



➤ Cl置換により極性増

疎に置換
⇒Clあたりの極性:高

密に置換
⇒Clあたりの極性:低

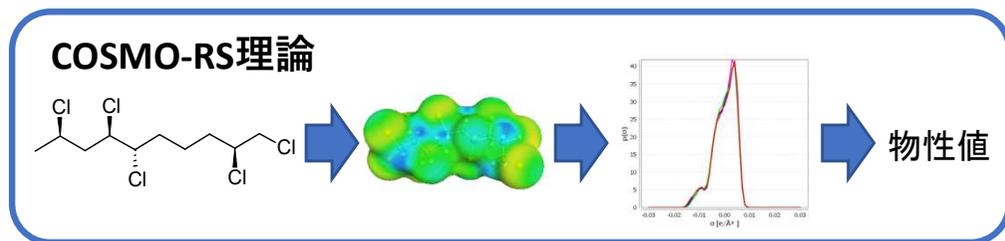


極性の違いは主に水素結合供与性の違いによる

GC保持時間の測定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

成果の概要・サブ②：SCCPsの物性推算

- PP-LFERs, EPI-Suite⇒CP同族異性体用にキャリブレーションされていない
- **COSMO-RS** (COSMOtherm)⇒量子化学計算、キャリブレーション不要、ただし**計算時間が長い**
- 計算時間を短縮し、数十万の同族異性体の推算をするため、**COSMO-RS-FCM法**を開発



推算
(遅い)

一部の
同族異性体の
物性推算値

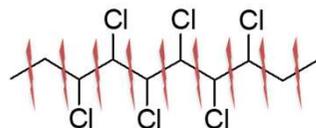
例えば1000物質
の $\log K_{ow}$

訓練 &
検証

対象とした物性

$K_{ow}, K_{aw}, K_{oa}, VP, S_w @5-45^\circ C$
 $\Delta H_{ow}, \Delta U_{aw}, \Delta U_{oa}, \Delta H_{vap}, \Delta H_{diss}$

**フラグメント寄与
モデル (FCM)**

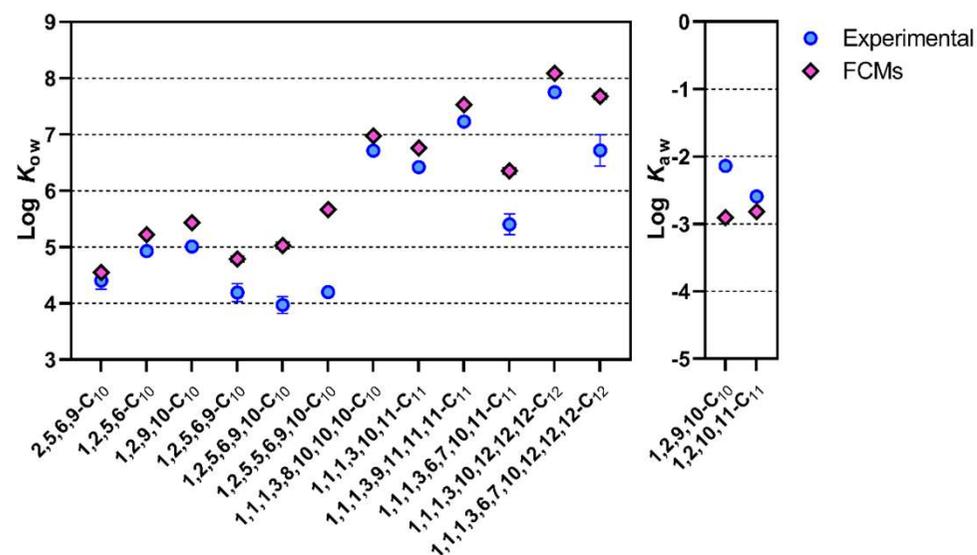


$$\log K = \beta_1 n_{CH_3} + \beta_2 n_{CH_2Cl} + \beta_3 n_{CHCl_2} + \dots + const.$$

推算

(高速!)

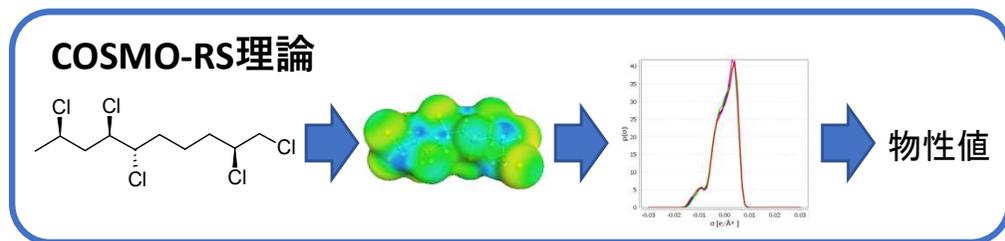
数十万の
同族異性体の
物性推算値



**COSMO-RS-FCM法により同族異性体別物性値を推算
実験値と1 log値の範囲で整合**

成果の概要・サブ②：CP混合物物性の推算

- CP混合物中の同族異性体の分子構造をモンテカルロ法により推定
- COSMO-RS法と組み合わせ、CP混合物の物性分布を推算

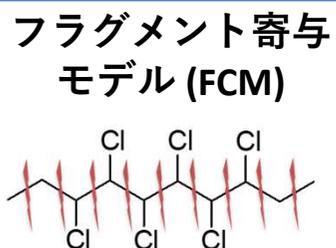


推算
(遅い)

一部の
同族異性体の
物性推算値
例えば1000物質
の $\log K_{ow}$

訓練 &
検証

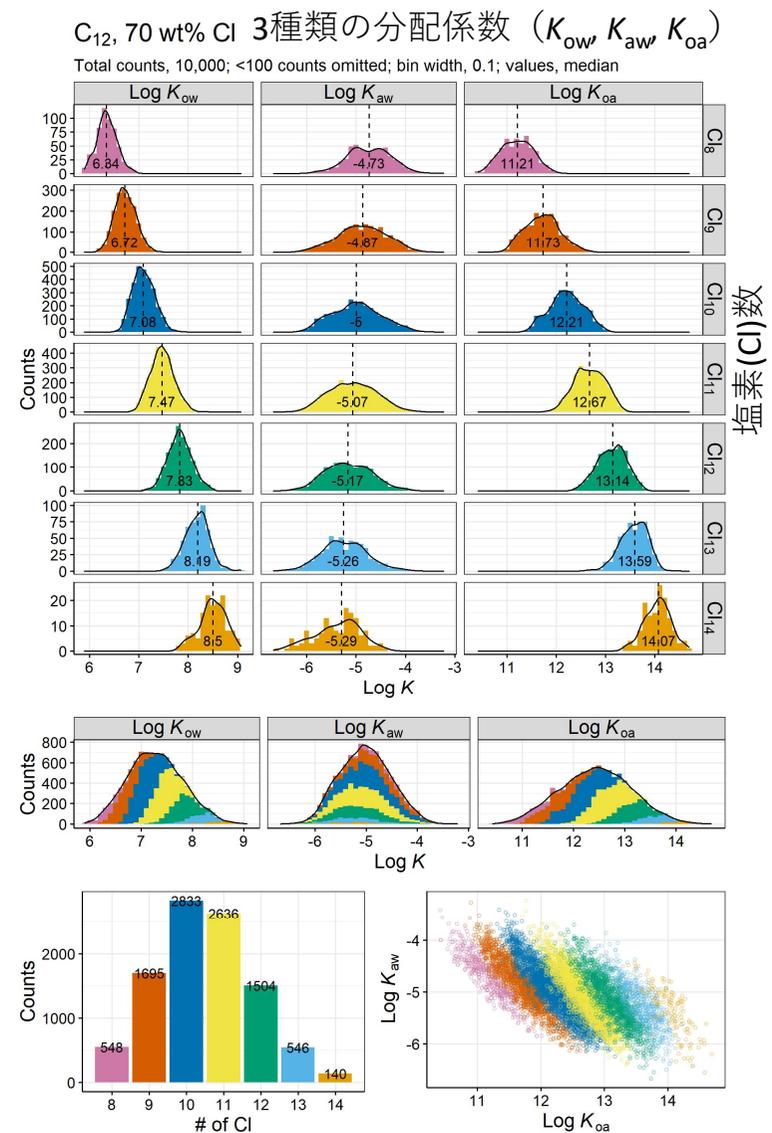
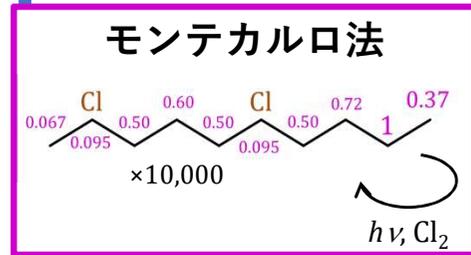
対象とした物性
 $K_{ow}, K_{aw}, K_{oa}, VP, S_w @ 5-45^\circ C$
 $\Delta H_{ow}, \Delta U_{aw}, \Delta U_{oa}, \Delta H_{vap}, \Delta H_{diss}$



推算
(高速!)

**CP混合物の
物性分布**

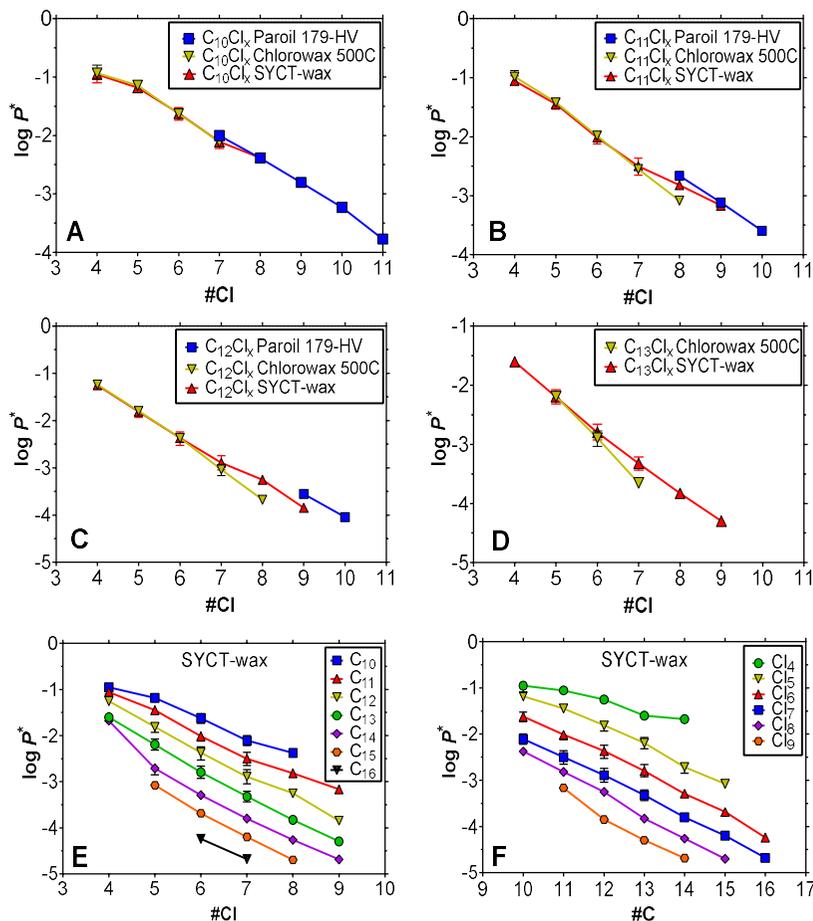
CP混合物成分の分子構造推定



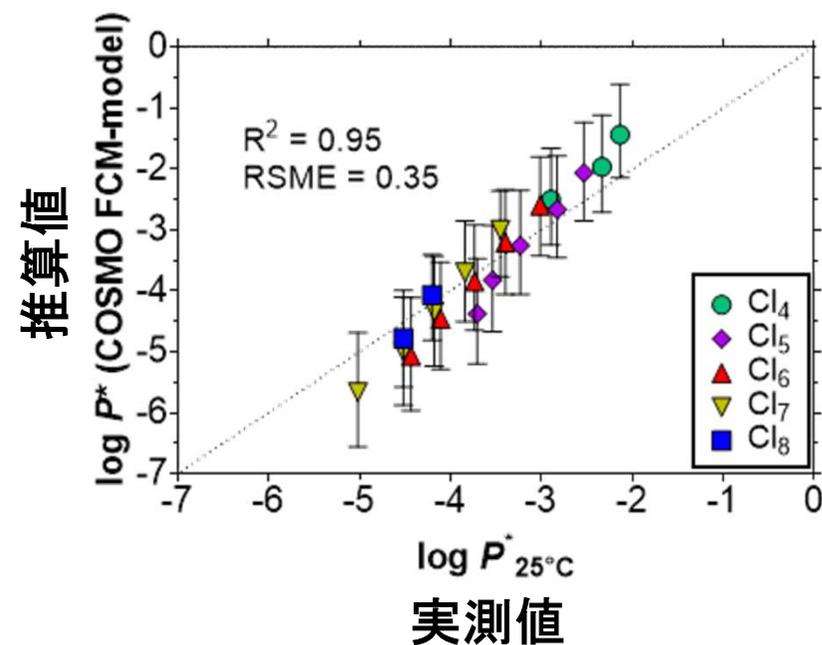
多数の混合物・同族異性体群の物性を推算
計算ツールとともにWeb公開

成果の概要・サブ②：CP混合物物性—推算値と測定値の比較

CP混合物成分の蒸気圧の測定



COSMO-RS-FCM法 + モンテカルロ法による蒸気圧の推算



CP混合物の蒸気圧を同族異性体群（ホモログ）ごとに初めて測定
 COSMO-RS-FCM法は測定値を高精度に予測

環境政策等への貢献

- 国内における、今後のPOPs含有廃棄物の管理政策への貢献：
 - 行政調査の計画の際に、注意すべき物質の選定、分析法も含めて本成果がベースとなる
 - POPs含有廃棄物の技術的留意事項を検討する際に、物性を含めて本調査及びモデル研究の成果は、安全・環境保全の観点で有用な知見
- POPs条約等への貢献（国際貢献）：
 - 含有廃棄物の濃度規制値（LPC）の議論では、本調査の濃度実態等は重要
 - BAT/BEPガイダンスを作成する際にも本研究成果（発生源や削減対策とその効果）は有用な技術情報
- 他の環境政策へ期待される貢献：
 - 物性情報や放散速度等は化審法における曝露リスク評価で必要
 - モデルは化管法における排出量推計に応用が可能
- 学術的貢献：本成果の信頼性の高い物性情報や分析法は、質の高い研究の実施において不可欠であり、学術的ニーズは極めて高い
- 施設調査法へ提案：提案のPAS法は、簡易に長期間で多点調査が可能で、制約や負荷の多い現行法（HVAC法）を代替できる可能性

研究目標の達成状況

サブ	研究目標	成果と達成度	エビデンス
1-1-①	<ul style="list-style-type: none"> 新規POPsの分析法の確立 廃棄物中の濃度実態把握 処理・資源化施設における新規POPsの挙動と環境排出実態の解明 	<ul style="list-style-type: none"> PFRs、SCCPs、MCCPsの分析法と大気モニタリング法を開発。 含有廃棄物と使用済み製品を特定、その中に含有するPFRs、SCCPs、MCCPsの物質組成を特定 廃棄物処理・資源化に伴うSCCPs、MCCPs、PFRsの発生源と大気排出実態に関する基礎データを把握 	<ul style="list-style-type: none"> スライド8と9 スライド10 スライド11と12 <p>一部の成果は国際誌2報で報告済み</p>
1-1-②	<ul style="list-style-type: none"> POPs 様物質の選定 施設内挙動モデルの構築と環境排出量推計 モデルによる処理・資源化における排出削減対策とその効果 	<ul style="list-style-type: none"> SCCPs・MCCPsではC数+C数\leq20*を、PFRsでは6物質を選定 モデルにより、各媒体の大気中濃度と環境排出量を推計 物質群ごとに排出対策削減効果とその削減効果を提示、物質によって対策のポイントを指摘。また、排出源に対し、排ガス処理装置の設置による削減効果も解明 	<ul style="list-style-type: none"> スライド13 スライド15 スライド16 <p>一部の成果は国際誌2報で報告済み</p>
1-2	<ul style="list-style-type: none"> 実測による新規POPsの物理化学特性の解明 適切な推算法の選定とその適用範囲及び精度の評価 サブテーマ1-1-②・環境動態予測に必要な物理化学情報の提供 	<ul style="list-style-type: none"> PFRsは蒸気圧、水溶解度、K_{ow}を測定。SCCPはGC保持時間の測定により物理化学特性解明。 PFRs、SCCPとも実験値と推算値を比較。現状の最適な推算法を誤差範囲とともに提示、はずれ値となる物質を指摘。 混合物に対応。測定値、推算値とも表として提示。サブテーマ1-1-②で実際に活用。 	<ul style="list-style-type: none"> スライド17と18 スライド19 スライド20 <p>関連論文4報を英文国際誌から報告済み</p>
当初の目標以外の成果等（上乘せ分）			エビデンス
全体	当初の目標にはないMCCPsを対象とし、濃度が高く、一部はPOP様を有するなどの重要な知見を取得		スライド3-5
1-1	<ul style="list-style-type: none"> 開発した分析法は、本テーマだけでなく、全体の分析技術を支えた 生物蓄積性の評価も加えて、新規POPsのPOPs様評価を行った。また、テーマ2で成果が活用 放散速度を整理した関係式は、任意の濃度に対応した予測式として利用できる可能性 		<ul style="list-style-type: none"> 多くの論文 スライド13 スライド14
1-2	<ul style="list-style-type: none"> COSMO-RS-FCM法を開発。既存の推算法で対応できない数十万種の塩素化パラフィン(CP)同族異性体の物性推算を実現。 RコードによるCP物性推算ツール、CP混合物の組成推定ツールをWeb公開。 		<ul style="list-style-type: none"> 関連論文2報を英文国際誌から報告済み

目標を大きく上回る成果が得られた

成果発表の発表状況（主な成果を記載）

誌上発表＜査読あり：9報＞（*：サブテーマ連携、**：テーマ2との連携）

1. Z. Zhang, H. Kuramochi and M. Osako: Environ. Chem. Lett. 17, 515-520 (2019) 【IF = 5.9】
2. H. Matsukami and N. Kajiwara: Chemosphere, 230, 164-172 (2019) 【IF = 5.8】
3. H. Matsukami, H. Takemori, T. Takasuga, H. Kuramochi, N. Kajiwara: Chemosphere 244, 125531 (2020))
【IF = 5.8】
4. K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, ... H. Matsukami, H. Kuramochi,.. S. Sakai: Environmental Pollution 272, 115587 (2021) 【IF = 6.8】 **
5. K. Nishimuta, D. Ueno, S. Takahashi, ... H. Matsukami, H. Kuramochi,.. S. Sakai: Journal of Pollution Effects & Control 9, 283(2021)**
6. S. Endo and J. Hammer: Environ. Sci. Technol. 54 (23), 15162-15169 (2020) 【IF: 7.9】
7. J. Hammer, H. Matsukami and S. Endo: Sci. Rep. 11, 4426 (2021) 【IF: 4.0】 *
8. S. Endo: Environ. Sci. Process. Impacts (2021) Online published, DOI : 10.1039/D1EM00123J 【IF: 3.2】
9. J. Hammer, H. Matsukami, H. Kuramochi and S. Endo: Chemosphere (2021) Online published, DOI : 10.1016/j.chemosphere.2021.130909 【IF: 5.8】 *

誌上発表＜査読なし：2報＞

口頭発表＜25件＞

国民との科学・技術対話＜全期間：5件＞