

令和3年度環境研究総合推進費事後評価対象
SII-3 戦略プロジェクト

テーマ3: PCB・POPsの処理の効果推定・ 環境管理に関するシステム研究

テーマリーダー: 酒井伸一 (京都大学)

研究実施期間: 平成30年度～令和2年度

サブテーマ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
京都大学 酒井伸一、平井康宏、矢野順也

サブテーマ3-2: POPsの影響低減・抑制のための処理技術に
関する研究 京都大学 高岡昌輝、藤森 崇



テーマ3: PCB・POPsの処理の効果推定・環境管理に関するシステム研究

成果目標:「PCB廃棄物処理事業の効果进行评估し、今後のPOPs管理に向けた知見を得ること」

- PCB・POPsの国内マテリアルフロー解析とPCB・POPsの環境動態モデル解析によるPCB処理の効果推定
- PCB・POPsの処理・管理シナリオと効果予測
- POPs汚染の低減・抑制のための処理技術と環境管理方策に関する検討
- 各テーマの成果を活用した政策提言及び有機ハロゲン化合物国際会議との協調企画等による国際発信

サブテーマ構成:

- 3-1. PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析及び環境動態モデル解析
- 3-2. POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究

マテリアルフロー解析・環境動態曝露モデルの展開



＜テーマ3のアウトカム＞

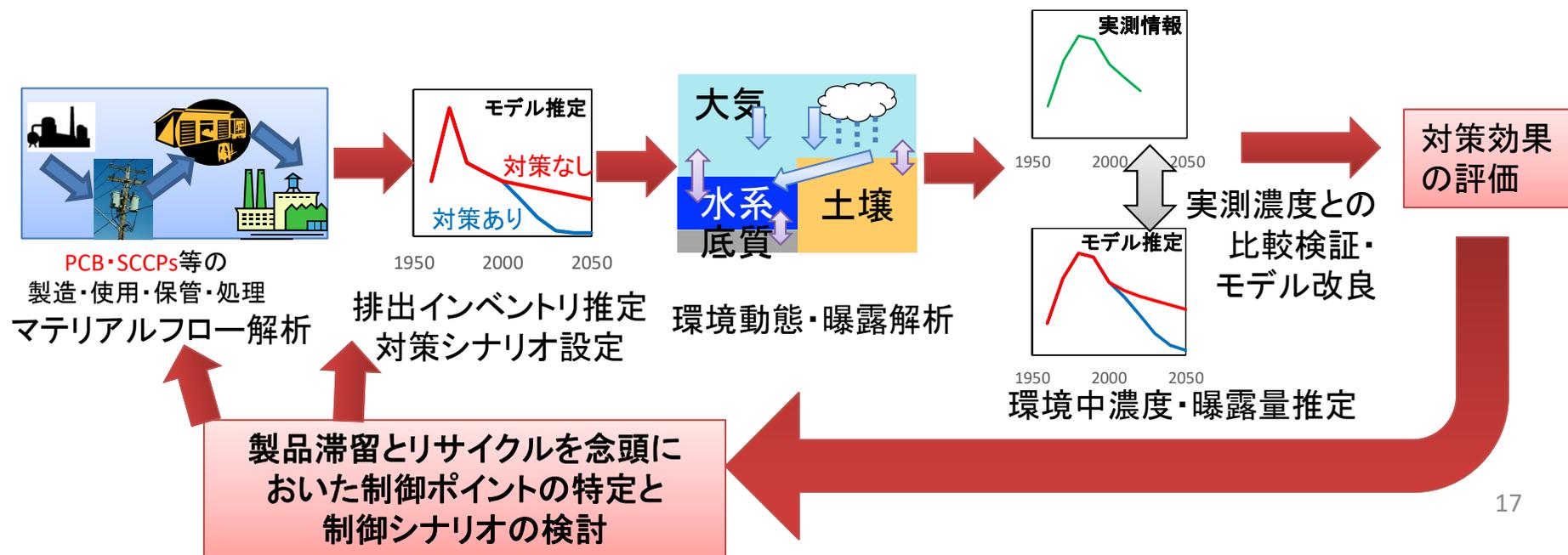
- PCB・POPsの環境負荷に関する処理効果や抑制の程度に関する知見
- POPsの資源循環や汚染低減に資する政策立案の基礎情報

サブテーマ3-1の概要

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

成果目標:「PCBおよび新規POPsのマテリアルフロー・環境排出量を推定し、環境動態・曝露モデルにより、PCB処理などの管理シナリオの効果を推定すること」

- イ) 種々のPCB製品や排出源を考慮したマテリアルフローモデルを構築し、PCB製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定する。新規POPsの既報情報精度を勘案しつつ、PCBと同様の手法を新規POPsに適用する。
- ロ) 環境排出量を環境動態モデルへの入力として、PCBの環境中濃度を推定し、過去のPCB環境中濃度の推移を再現する。将来の予測を行いつつ、PCB処理効果を評価する。
- ハ) 有機ハロゲン化合物に関する国際会議との協調企画等による国際発信を行う。



研究目標

- PCB 製品の用途別マテリアルフローモデルを構築
PCB 製品のライフサイクルを通じた環境排出量を推定
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
実測値との比較検証
- PCB処理効果の評価
- SCCPsに対するフローモデルの作成

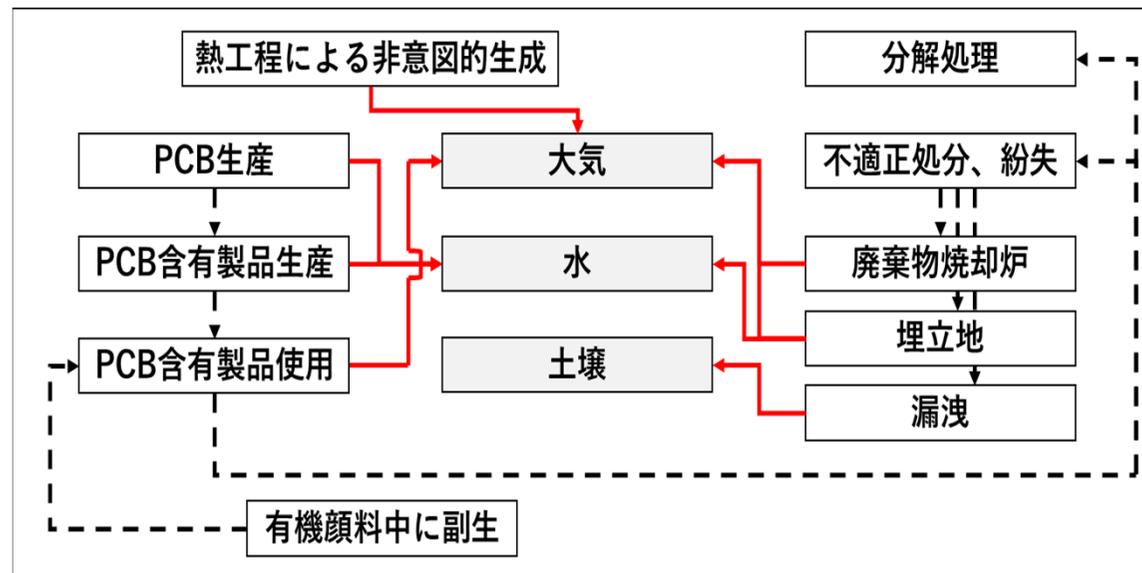


研究開発目的:

「PCB の処理状況を把握し、環境動態の経年変化等を把握することで、環境負荷に関する処理の効果や抑制の程度を把握するとともに、今後のPOPs の抑制方策や社会滞留しているPOPs やそれらを含む廃棄物の処理方策のあり方を提案する」

成果の概要 — PCBのマテリアルフローモデル構築

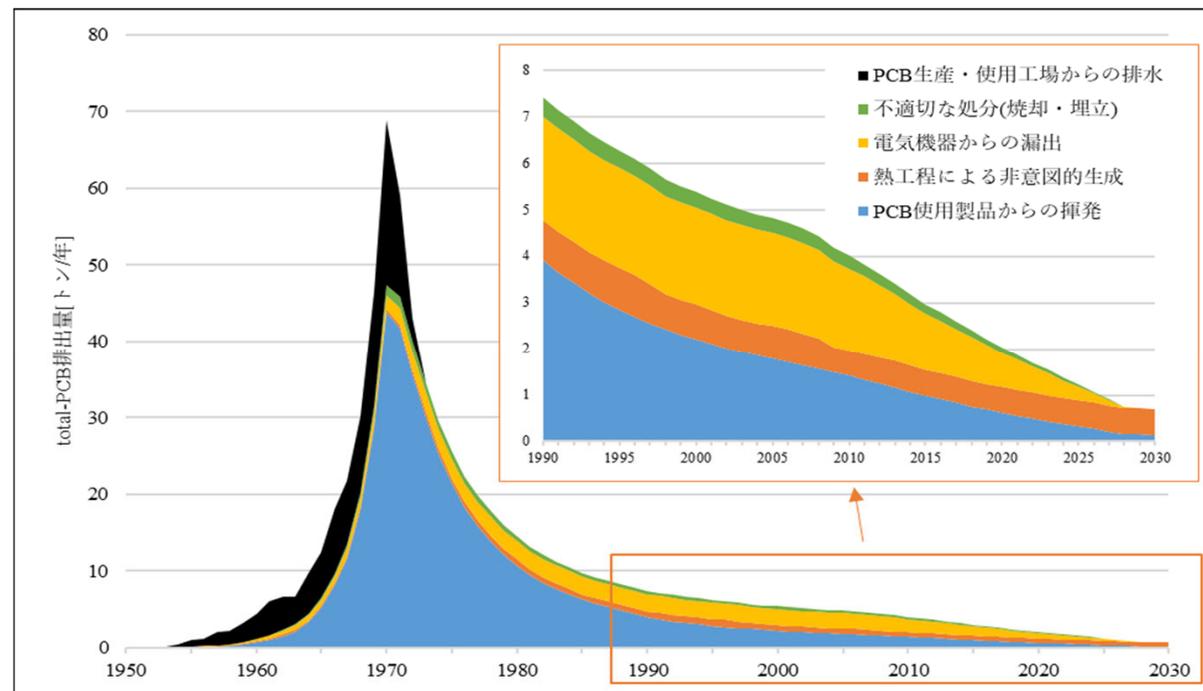
- ✓ PCB含有製品の生産から廃棄まで各ライフサイクル段階での排出量を推定
 - ①電気機器②熱媒体③感圧紙④シーラント⑤有機顔料⑥その他開放系製品、に分類、製品使用・保管中の揮発、不適正処分、分解処理を考慮
- ✓ 当モデルを応用することで、SCCPsのマテリアルフローおよび排出量を推定



PCBのマテリアルフローおよび排出経路

成果の概要 — PCB排出量推定結果

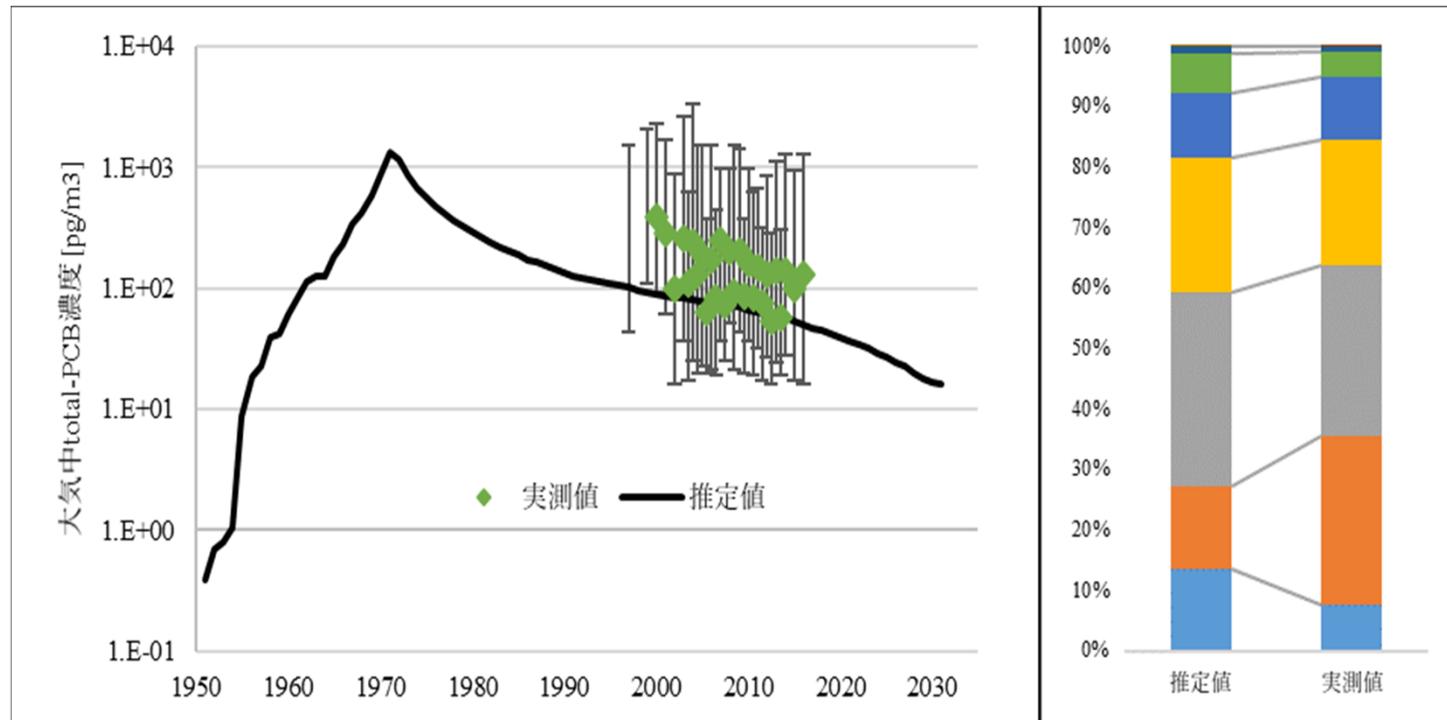
- 1950年から2030年までのPCBマテリアルフロー、排出量を推定した
 - ✓ 2008年ごろから、電気機器PCBストックおよび全体の排出量の減少傾向が大きい
→JESCOによるPCB分解処理によってPCB排出量が削減されていると推察
 - ✓ 分解処理完了後の2030年時点での主要な排出源
→熱工程による非意図的生成と開放系用途のPCB使用製品



TotalPCBの排出量推定結果

成果の概要 — PCB大気中濃度推定結果

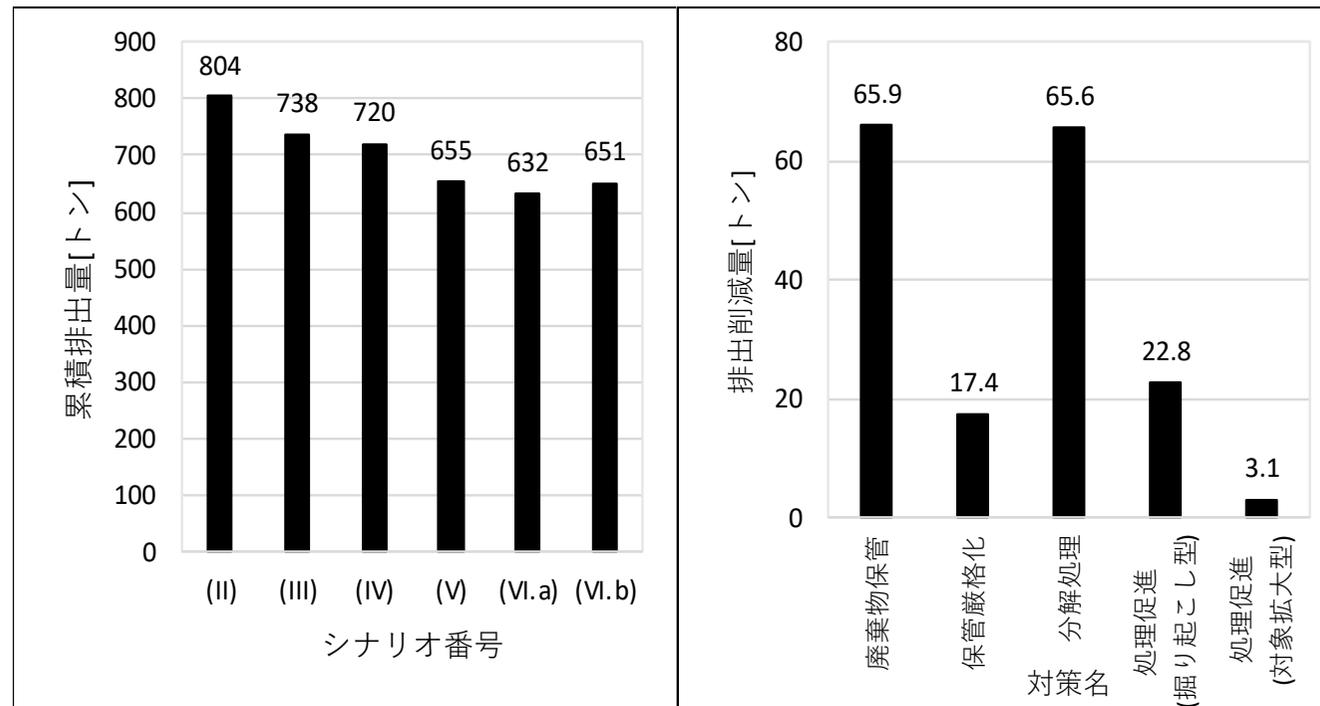
- 環境動態モデルを開発、排出量推定結果を用いて環境中PCB濃度を動的推定
 - ✓ 近年の大気中PCB濃度推定値は実測値の範囲内
 - ✓ 同族体組成も実測値に近い傾向
 - ✓ 実測値の平均と比較すると推定値は1/2ほどと過小推定



PCB大気濃度の推定結果と実測値の比較

成果の概要 — PCB対策による排出量削減効果推定結果

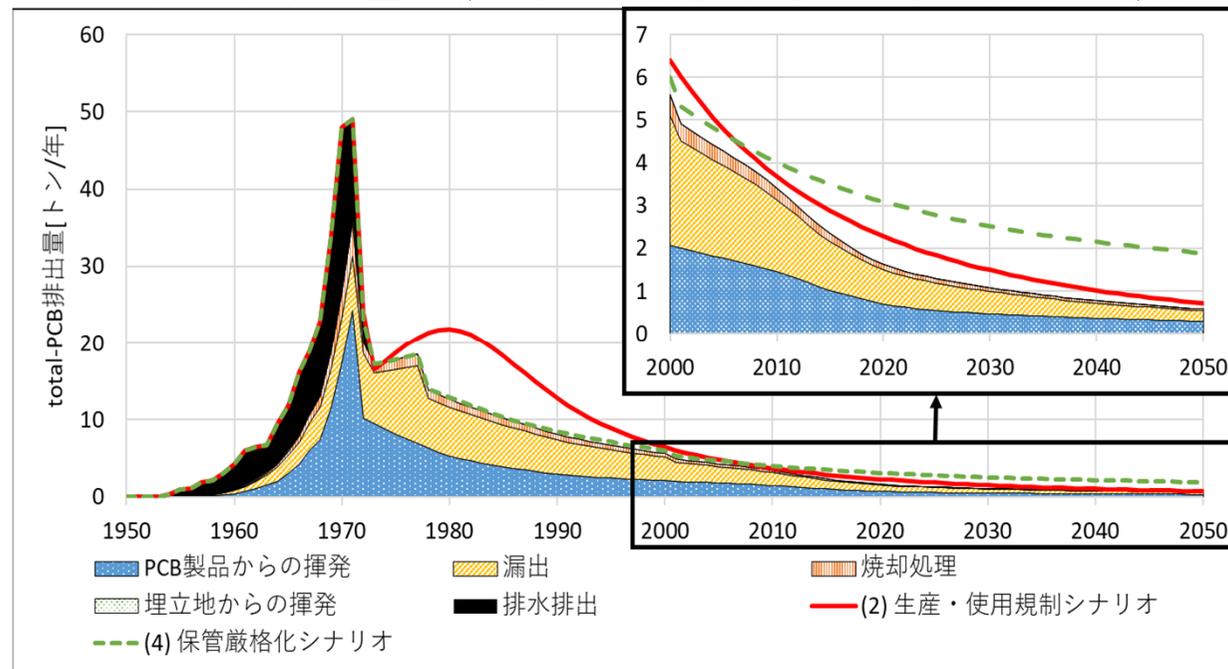
- PCB対策の有無に応じて設定したシナリオごとの1950-2050年累積排出量を推定
- PCB対策ごとの1950-2050年の累積排出削減量を推定
 - ✓ いずれのPCB対策も環境中へのPCB排出を削減する効果がある
 - 廃棄物保管および分解処理による排出量削減量大きい



シナリオごとの累積排出量(左)および対策ごとの排出削減量(右)

成果の概要 — PCB対策による排出量削減 効果推定結果

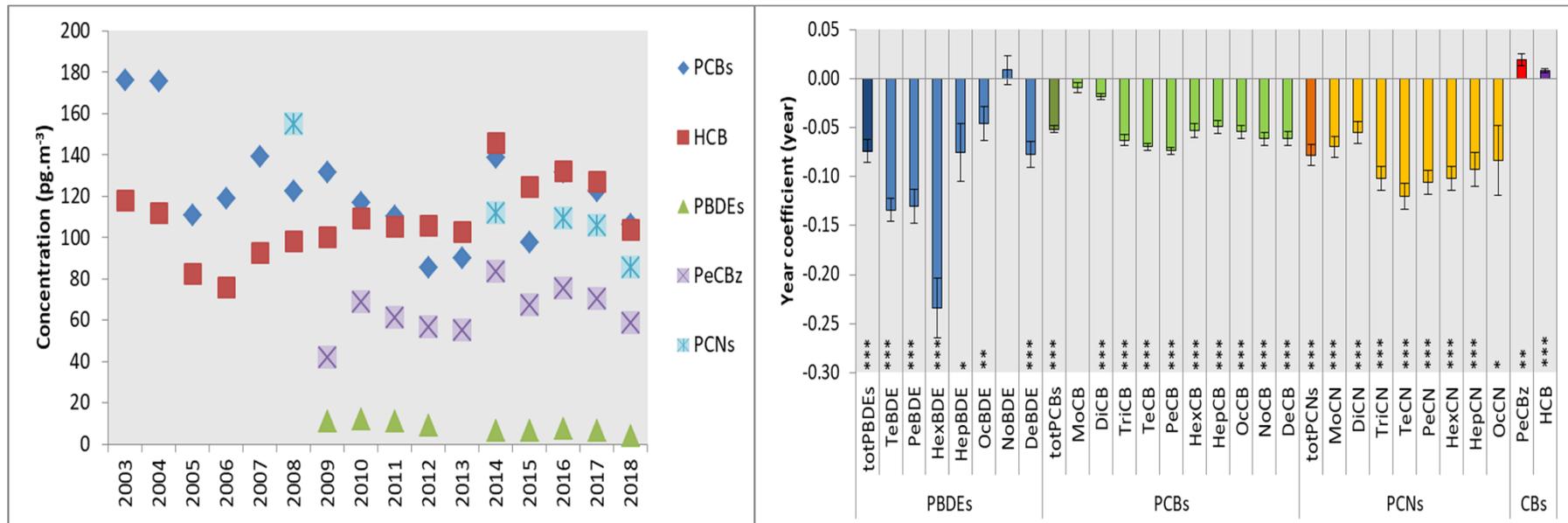
- PCB対策の有無に応じたシナリオ間での排出量推移を経年的に比較
 - ✓ PCB含有製品・廃棄物の保管
 - 排出量を一時的に抑える一方、PCBストック・将来の排出リスクの維持
 - ✓ PCB分解処理
 - PCBストックを減少、即座に排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少



TotalPCBの排出量推定結果

成果の概要 — POPsモニタリングデータの統計解析結果

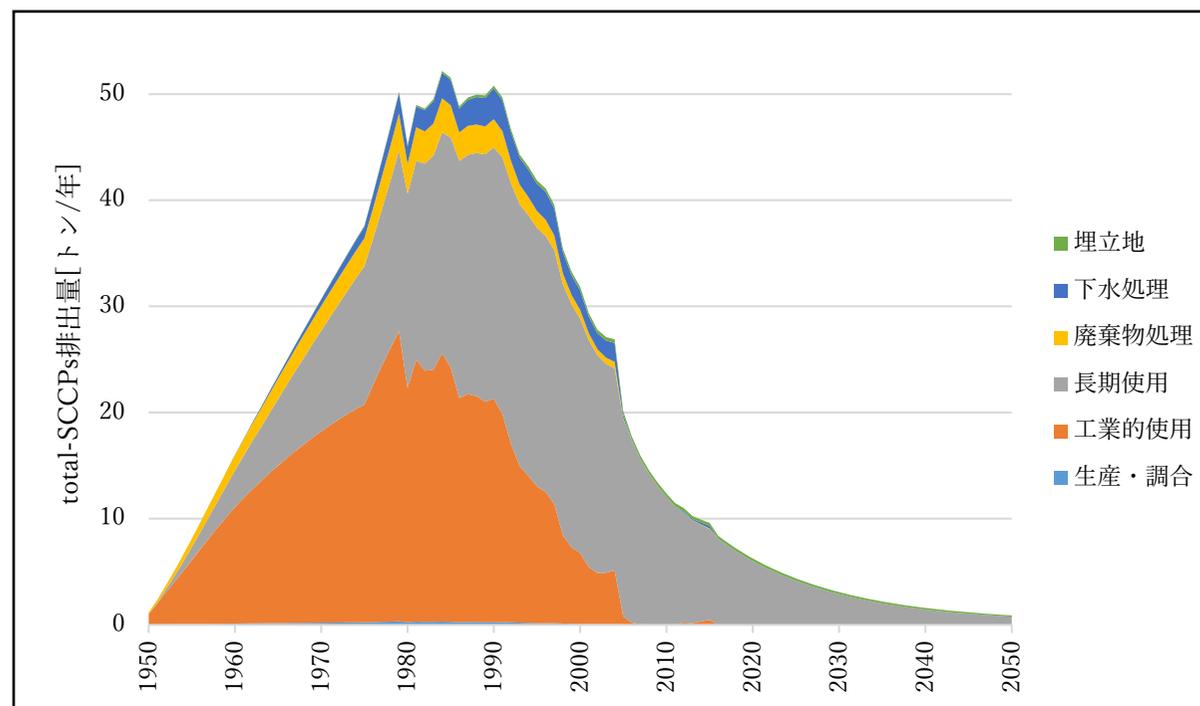
- POPsモニタリングデータを利用し、パネルデータ分析を実行
 - ✓ PCB,PCN,PBDEの大気中濃度が減少傾向にあることが統計的に示唆
 - ✓ 一方で、PeCBzやHCBでは、固有の発生源が存在することが示唆
 - ✓ 工業的活動によるPOPs排出の影響、水・底質中PCB濃度の経年減少、等も示唆



POPsモニタリングデータでの全国平均値の推移(左)と年度に対する推定回帰式係数

成果の概要 — SCCPs排出量推定結果

- PCBマテリアルフローモデルを応用、1950年から2050年までのSCCPsのマテリアルフローおよび排出量をパラメータの不確実性を考慮しながら推定
 - ✓ ピーク時の主要発生源
 - 金属加工油の工業的使用時の水系排出、PVC含有フィルムの長期使用時の揮発
 - ✓ 電線被覆材用途SCCPs等の長期使用時の排出は将来にわたって継続する傾向



1950～2050年のSCCPsの排出量推定結果

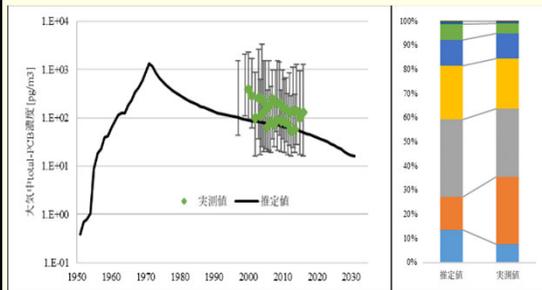
サブテーマ3-1 PCBをはじめとするPOPsのマテリアルフロー解析および環境動態モデル解析

研究目標: PCBおよび新規POPsのマテリアルフロー・環境排出量を推定し、環境動態・曝露モデルにより、PCB処理などの管理シナリオの効果を推定すること

主な研究成果

(1) ライフサイクルフローモデルの構築

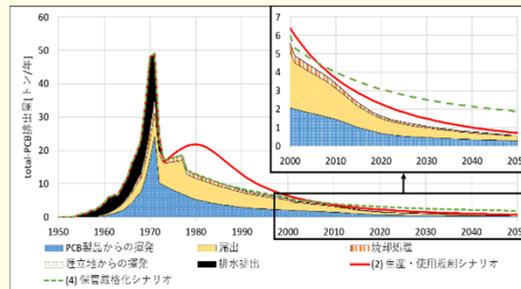
- 製品使用・保管中の揮発、不適正処分、分解処理を考慮したフローモデルを構築
- 環境動態モデルと統合、環境中PCB濃度を動的推定
- 近年の**大気中PCB濃度推定値は実測値の範囲内**、同族体組成も実測値に近い傾向



PCB大気濃度の推定結果と実測値の比較

(2) PCB排出削減効果推定

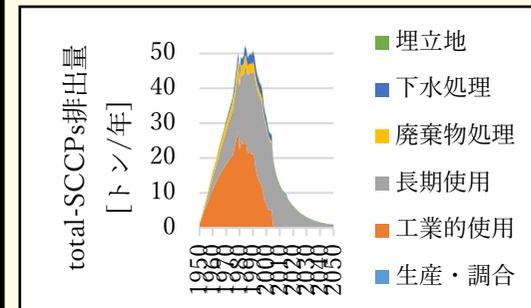
- PCB対策のシナリオ解析から、PCB含有製品・廃棄物の保管は、排出量を一時的に抑える一方、PCBストック・将来の排出リスクの維持
- PCB分解処理は、**PCBストックを減少、即座に排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少**



PCB対策シナリオによるPCB排出量変化

(3) SCCPsフローモデル作成と排出量推定

- 1950年から2050年までのSCCPsのマテリアルフローを推定
- ピーク時の主要発生源は、金属加工油の工業的使用時の水系排出、PVC含有フィルムの長期使用時の揮発
- **電線被覆材用途の長期使用時の排出は将来にわたって継続**



1950～2050年のSCCPsの排出量推定結果

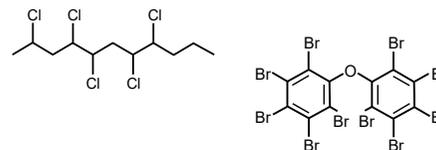
アウトプット

- PCBのフローモデルによるシナリオ解析、PCB分解処理は、PCBストックを減少、即座に排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少する機能を有する
- ライフサイクルフローモデルは、SCCPsなどの新規POPs挙動検討にも有効

研究背景および研究開発目的

S II -3 -3(2): 新規POPsの処理技術に関する知見を集積するとともに、非意図的生成物を含めた総合的な処理・生成抑制技術を評価する

- SCCPs(短鎖塩素化パラフィン類)
- DecaBDE(デカブロモジフェニルエーテル)

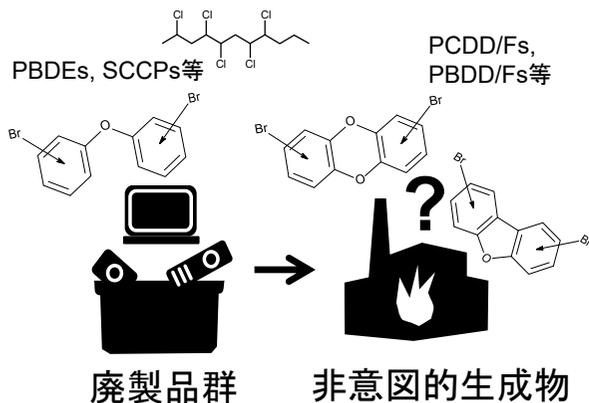


【背景】

POPsの影響低減・抑制に必要な処理技術に関連する知見として、

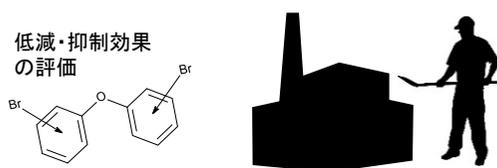
- 廃製品群に含まれるPBDEs等の臭素化物やSCCPs等の塩素化物
- 熱処理過程等における非意図的生成物

に対する評価が求められる

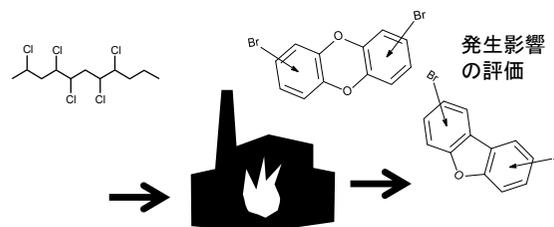


【テーマの進め方】

各種技術に対して、文献、現地調査、実験的検討を行い、非意図的生成物等も含め情報を集積する



POPs廃棄物処理技術の調査



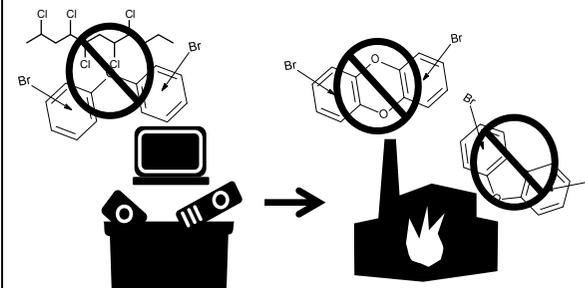
処理効果・非意図的生成物の評価
生成分解経路の同定

【アウトプット】

POPs廃棄物の処理技術と非意図的副生成物の抑制方策を整理して、政策提言及び環境動態への基礎情報とする



POPs廃棄物の処理技術の整理



処理・生成抑制技術の整理

研究目標

- バーゼル条約の技術ガイドラインにおける分解目標の達成
- 非意図的生成物を含めた制御技術の総合評価

熱処理(焼却) [ref. 低濃度PCB廃棄物]

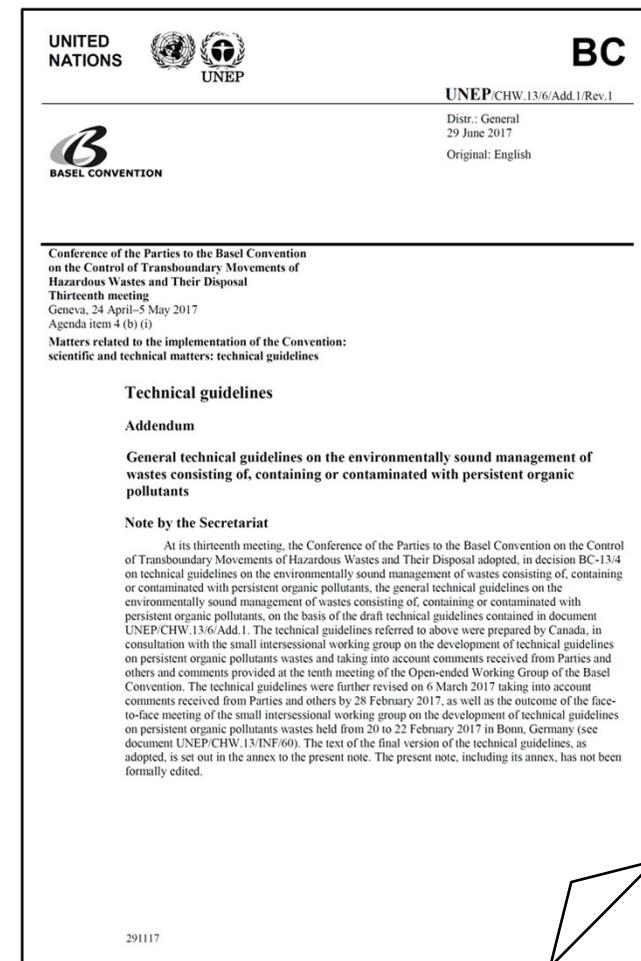
DecaBDE, SCCPsに適用
→ **>99.999%**の分解率達成

化学処理(金属Na分散体法) [ref. 高濃度PCB廃棄物]

SCCPsに適用
→ **>99.999%**の分解率達成

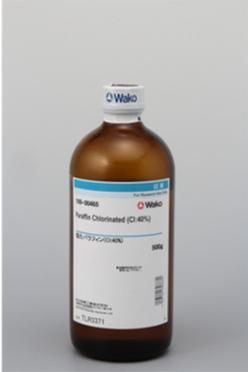
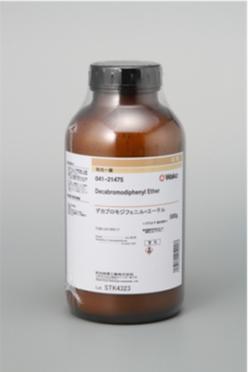
非意図的生成物

処理に伴うPCDD/Fs, DL-PCBs等
→ 探索同定, 定量, 反応経路の推定



成果の概要：試料

2018年12月(新規POPsに対する条約発効)までに、
含有量の高い試料候補を選定・収集した

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



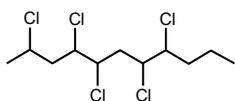
SCCPs($C_{10} \sim C_{13}$),
MCCPs($C_{14} \sim C_{17}$)
が主要成分
測定: Σ SCCPs = 58% ($Cl_5 \sim Cl_9$)

DecaBDE
純度98%

成果の概要：熱処理・化学処理の実験

SCCPsは熱処理・化学処理,
DecaBDEは熱処理の実験を実施した

SCCPs含有 ワックス

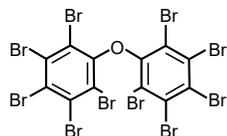


含有量測定,
液状・粘性
不純物
(PCDD/Fs等)

熱処理(焼却)

低濃度PCB廃棄物に適用
固体・液体によらない
>850°C, >2秒(滞留時間)
温度, 酸素等の条件検討

DecaBDE 粉末



含有量既知,
固体粉末

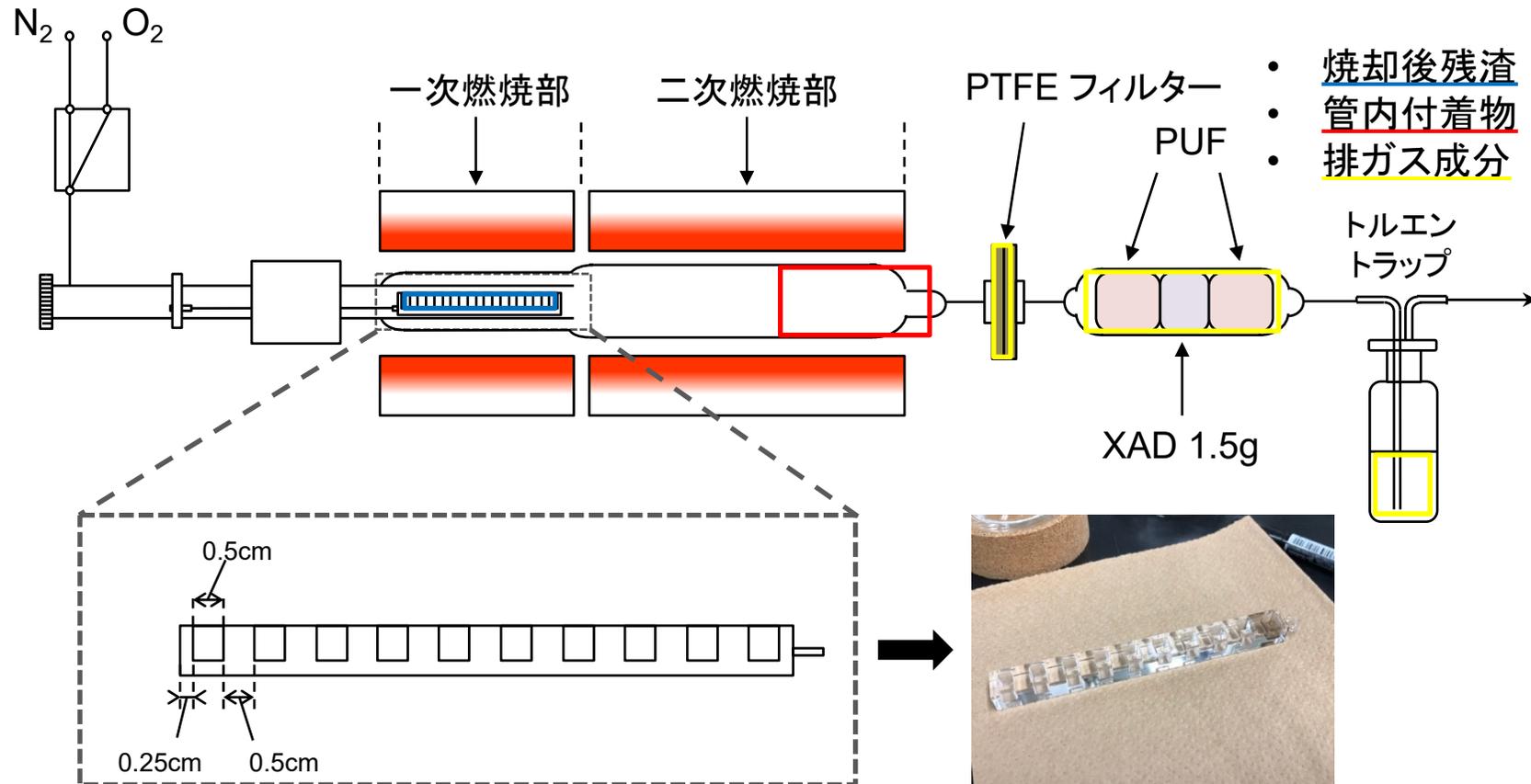
化学処理(金属Na分散体法)

高濃度PCB廃棄物に適用
油状の液体(PCB廃油)に効果的
スケールアップ試験

成果の概要：熱処理の方法

焼却後残渣, 管内付着物, 排ガス成分 (フィルター, PUF, トルエンラップ) それぞれを分析して分解率を検討

制御炉 (静岡県立大・京大): 試料100 mg以下, 滞留時間2秒~8秒



成果の概要：熱処理の結果概要

SCCPs: 分解率99.999%を上回る条件の探索と、非意図的生成物等分解生成物の定量を実施し、その両面から結果を評価した

- 850℃以上、滞留時間2秒以上で高い分解率(MCCPsについても確認)
- 分解率だけでなく非意図的生成物を考慮する必要性を示唆
- 高温、低酸素がPCDD/Fs, DL-PCBs抑制に効果、銅との焼却は逆効果

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

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

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

成果の概要：熱処理の結果概要

DecaBDE: 分解率99.999%を上回る条件の探索と、分解生成物の定量を実施し、その両面から結果を評価した

- 850℃以上、滞留時間2秒以上で高い分解率(残渣の発生抑制が重要)
- 高温ほど分解生成物を抑制、無酸素ではHBB増加

温度	滞留時間	試験数	酸素濃度 (窒素バランス)	装置条件	分解率*	考慮事項	分解生成物(定量)				
							PBDEs (Br ₄ - Br ₉)**				HBB***
							BDE-207 (Br ₉)	BDE-206 (Br ₉)	BDE-197 (Br ₈)	BDE-196 (Br ₈)	
850℃	2秒	2回	21%	制御炉	99.9999%		基準	基準	基準	基準	基準
	4, 8秒	3, 4回		制御炉	99.628 - 99.9992%	残渣分高値 (5回/7回)	減少 - 同程度	減少 - 同程度	不検出 - 同程度	不検出 - 同程度	同程度
900℃	2, 4, 8秒	3, 2, 2回		制御炉	99.9987 - >99.9999%	吸着剤高値 (1回/7回)	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出 - 減少	減少 - 同程度
950℃	2, 4, 8秒	3, 2, 2回		制御炉	99.9972 - 99.9999%	残渣分高値 (2回/7回)	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出 - 減少	不検出 - 減少	減少 - 同程度
	2秒	2回	10%	制御炉	99.9994 - 99.9998%		不検出 - 減少	減少	不検出	不検出	減少
	2秒	2回	0%	制御炉	99.9992 - 99.9993%		減少	不検出 - 減少	減少	不検出	増加
1000℃	2秒	2回	21%	制御炉	99.9999 - >99.9999%		不検出	不検出	不検出	不検出	減少

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

ポリブロモジフェニルエーテル類(4-9臭素)のうち定量されたもの. *ヘキサブロモベンゼン.

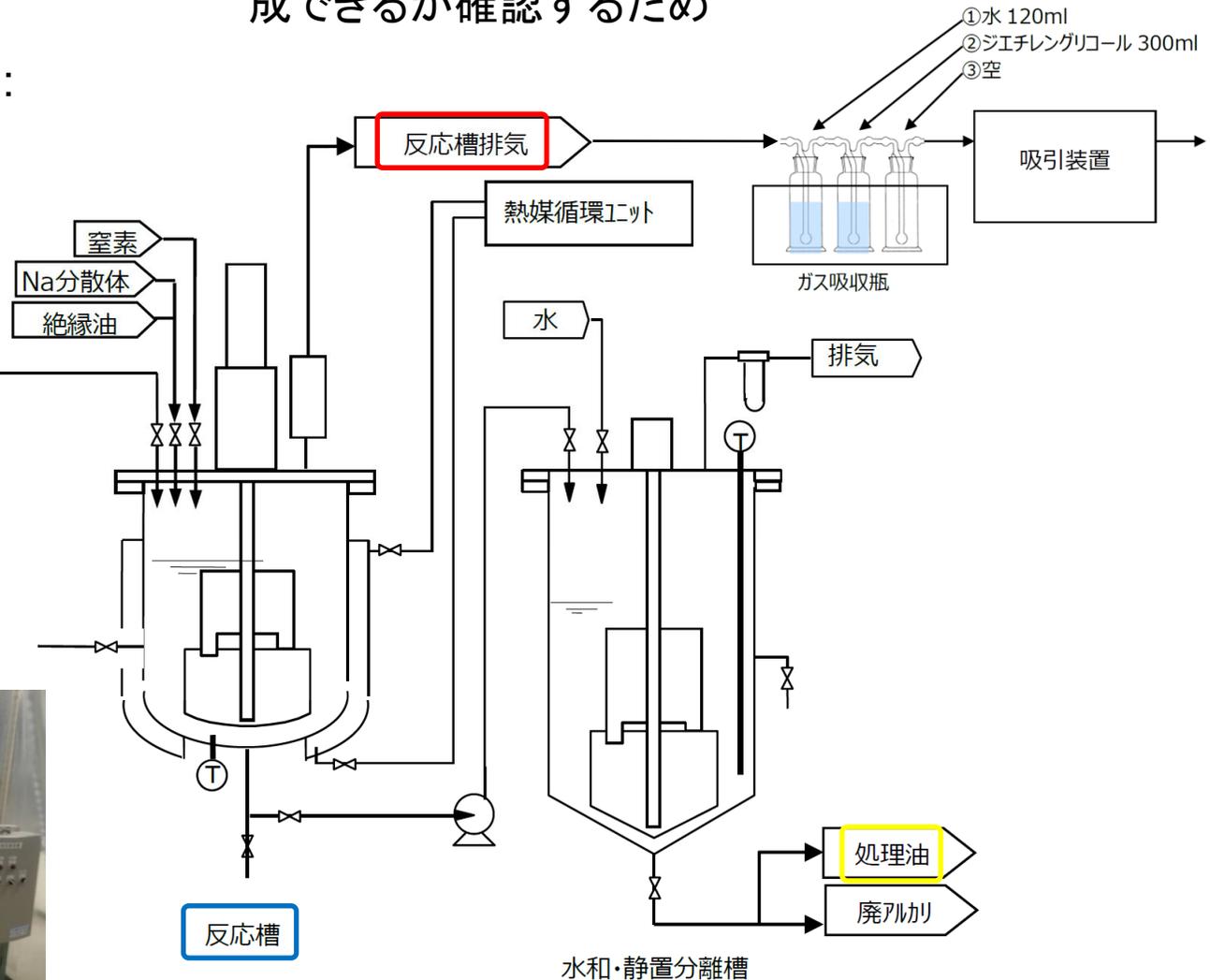
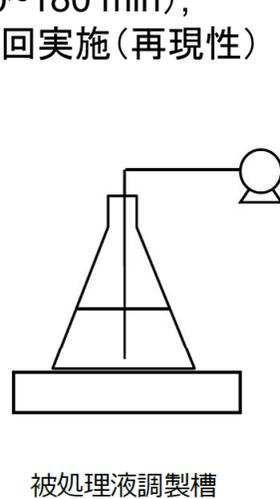
成果の概要：化学処理の方法

20Lスケールアップ分解試験
(反応液, 処理油, 反応排気ガス)

反応排気ガスの採取(気相への分配を確認)、スケールアップをしても同等の分解率、再現性を達成できるか確認するため

20L試験装置(神鋼環境S):

SCCPs初期添加量(20%),
反応温度(90°C),
反応時間(10~180 min),
同一試験を2回実施(再現性)



成果の概要：化学処理の結果概要

ワックス状のSCCPs高濃度含有試料に対して、金属Na分散体法は有効

- スケールアップ(2L→20L)でも同等の高い分解率, 同一操作による再現性を確認
- 反応排ガスへの移行は極微量(投入量の 10^{-9} 程度)
- 条約上の非意図的生成物の影響は「ない」と評価
- 塩素収支から大部分が処理後の水相(廃アルカリ)へ移行

反応温度	反応時間	装置条件	分解率*	非意図的生成物(定量)				
				PCDDs	PCDFs	DL-PCBs	PeCB**	HCB***
30 - 90 °C (昇温)	180分	2L装置 (初期1%)	>99.994%	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
90 °C	180分	2L装置 (初期5%)	>99.9987%	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
90 °C	180分	2L装置 (初期10, 20, 30%)	>99.999%	未測定	未測定	未測定	未測定	未測定
90 °C	10 - 180分	20L装置 (初期20%)	>99.999%	極微量	極微量	極微量	不検出	不検出

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

ペンタクロロベンゼン. *ヘキサクロロベンゼン

サブテーマ3-2 POPsの影響低減・抑制のための処理技術に関する研究

研究目標: 新規POPsの処理技術に関する知見を集積するとともに、非意図的生成物を含めた総合的な処理・生成抑制技術を評価すること

主な研究成果

- (1) 新規POPsであるDecaBDEおよびSCCPsの廃絶に向け、熱処理および化学処理の適用可能性を確認し、99.999%を上回る分解率の達成条件を見出した(850°C以上, 滞留時間2秒以上)
 (2) 非意図的生成への影響因子を定性・定量分析を通じて検討した。熱処理でBDE-209およびSCCPs(MCCPs)の分解率の達成と同時に非意図的生成を低減させるには特に高温が望ましい
 (3) 化学処理(金属Na分散体法)は液状のSCCPsに対する分解方法として有効と考えられた

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

*低酸素の場合, PAHsおよびCI-PAHsは増大傾向

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

研究成果の発表状況

誌上発表（査読付き論文）：国際誌9件、国内誌1件

- 1) 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)
- 2) 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
- 3) H. Liu, **J. Yano**, N. Kajiwara, **S. Sakai** : Journal of Cleaner Production, 232, pp.910-924 (2019) Dynamic stock, flow, and emissions of brominated flame retardants for vehicles in Japan. (IF=7.246)
- 4) J. Koshiba, **Y. Hirai**, **S. Sakai** : Chemosphere, 232, pp.387-395 (2019) Historical and future polychlorinated biphenyl emission trends in Japan. (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-Chain 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.

誌上発表（査読なし）：国内誌5件

- 1) 平井康宏、**酒井伸一**：廃棄物資源循環学会誌、29, 6, 442-450 (2018), ポリ臭素化ジフェニルエーテルのマテリアルフロー解析と環境動態
- 2) 高岡昌輝、**藤森崇**：廃棄物資源循環学会誌、29(6), 461-469 (2018) POPs廃棄物の適正処理-技術と展望- 他

口頭発表（学会等）：国際12件、国内17件

3RINCs 2021 - 7th 3R International Scientific Conference on Material Cycles and Waste Management, Web (2021)
第31回廃棄物資源循環学会研究発表会、北海道（Web開催）(2020)
Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan (2019) 他

「国民との科学・技術対話」の実施

廃棄物資源循環学会関西支部・日本環境化学会関西地区部会連携セミナー（主催：(一社)廃棄物資源循環学会関西支部・日本環境化学会関西地区部会、2019年1月28日、大阪工業大学 梅田キャンパス OIT梅田タワー 3F 常翔ホール、観客約300名）

Dioxin 2019 - 39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, Kyoto, Japan (2019) 参加者約800名

環境政策等への貢献

<行政等が活用することが見込まれる成果>

- 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し、個別のPCB対策ごとの効果や追加的なPCB対策を想定した排出量削減効果を推定した。その結果、分解処理を行うことでPCBストックを減少し、ただちに排出量を減少するとともに将来の排出リスクも減少する効果が定量的に示唆され、今後のPCB対策の議論への活用が見込まれる。
- PCB分解処理が完了した後に問題となり得る発生源として、開放系用途などの含有率は小さいが広く存在するPCB使用製品を適切に分解処理しなかった場合、製品寿命によってゆるやかにストックは減少するが、将来にわたって排出が残る可能性が示唆された。その程度に大きさに関する議論を含め、現在、本格化しているPCB分解処理政策の検討が求められる。
- SCCPsおよびDecaBDEについては熱処理によって850°C以上、滞留時間2秒以上で、バーゼル条約の技術ガイドラインで推奨される分解率の目標値(99.999%)を達成し得ることを実験室規模で確認できた。また、ワックス状のSCCPsは化学処理(金属ナトリウム分散体法)により、同様の分解率の目標値を達成し得る。実規模での実証や実装を受けた政策展開が期待される。