

【研究課題名】

# 新規・次期フッ素化合物POPsの 適正管理を目的とした廃棄物発生実態と 処理分解挙動の解明

【研究期間】2021年度～2023年度

【行政ニーズ (3-1)】フッ素化合物POPsを含む廃棄物の適正処理を目的とした物質等の特定、分析方法の整備及び処理要件等の確立に関する研究

【重点課題⑫】社会構造の変化に対応した持続可能な廃棄物の適正処理の確保に関する研究・技術開発

【重点課題⑮】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

---

【研究代表者】

松神 秀徳 (国立環境研究所 資源循環領域 試験評価・適正管理研究室 主任研究員)

【研究分担者】

倉持 秀敏 (国立環境研究所 資源循環領域 副領域長)

遠藤 智司 (国立環境研究所 環境リスク・健康領域 曝露影響計測研究室 主任研究員)

三宅 祐一 (横浜国立大学 大学院環境情報研究院 准教授)

藤森 崇 (龍谷大学 先端理工学部 准教授)

# 1. はじめに (1/4)

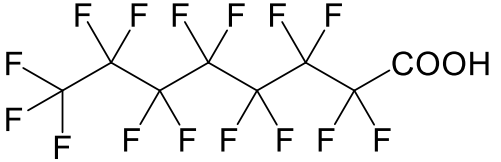
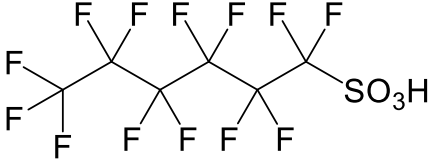
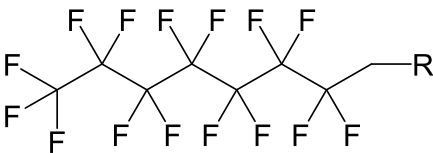
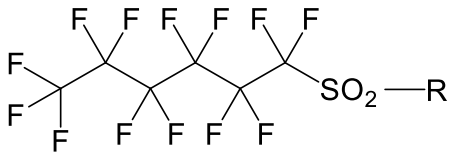
採択年月	条約採択 2001.5	COP4 2009.5	COP5 2011.5	COP6 2013.5	COP7 2015.5	COP8 2017.5	COP9 2019.5	条約対象 候補
POPs農薬	アルドリン クロルデン DDT ディルドリン エンドリン HCB ヘプタクロル マイレックス トキサフェン	クロルデコン HCH リンデン ペンタクロロ ベンゼン	エンドスルファン		PCPとその塩 及びエステル類		ジコホル	メトキシクロル
フッ素系 界面活性剤		PFOSと その塩及びPFOSF					PFOAと その塩及び 関連物質	PFHxSと その塩及び 関連物質
臭素系 難燃剤		ヘキサブロモ ビフェニル テトラBDE ペンタBDE ヘキサBDE オクタBDE		HBCD		デカBDE		
塩素系 製剤	PCB				HCBD PCN	SCCP		デクロラン プラス
非意図的 生成物	HCB、PCB PCDD/PCDF	ペンタクロロ ベンゼン			PCN	HCBD		

新規・次期  
フッ素化合物POPs

国内PFOS技術的留意事項やバーゼル条約技術ガイドラインの検討

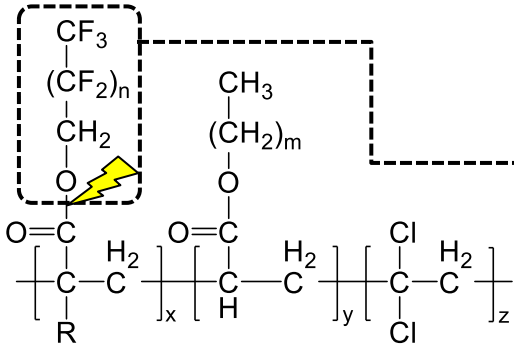
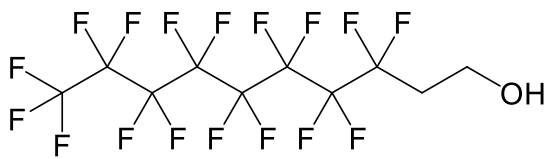
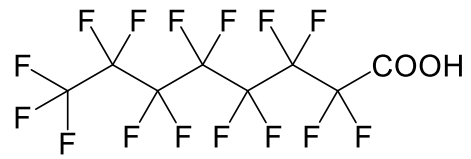
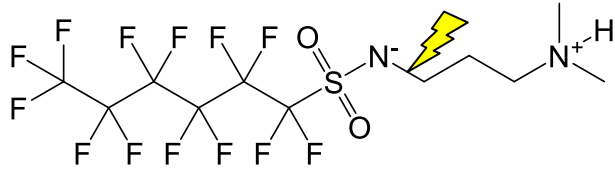
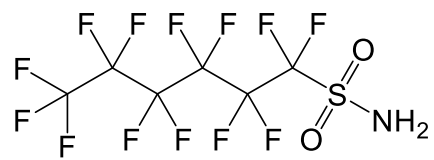
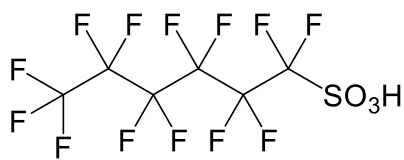
廃棄物の発生実態や処理分解挙動に関する知見獲得と廃棄物分析法の確立が課題

# 1. はじめに (2/4)

分類	PFOAとその塩及びPFOA関連物質	PFHxSとその塩及びPFHxS関連物質
基本物質	 <p>ペルフルオロオクタン酸 (PFOA)</p>	 <p>ペルフルオロヘキサンスルホン酸 (PFHxS)</p>
塩	NH <sub>4</sub> 塩、Na塩、K塩、Ag塩など	NH <sub>4</sub> 塩、Na塩、Li塩など
関連物質	<p>PFOAに分解するあらゆる物質 部分構造に直鎖又は分岐鎖の ペルフルオロヘプチル基 (C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>)C をもつ全物質</p>  <p>→CAS番号付与物質：500種類以上</p>	<p>PFHxSに分解するあらゆる物質 部分構造にペルフルオロヘキサンスルホニル基 C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>SO<sub>2</sub> をもつ全物質</p>  <p>→CAS番号付与物質：100種類以上</p>

廃棄物や使用済み製品に含まれている化学種とその含有量の定量的なデータが極めて乏しい  
膨大な数の関連物質の特定に実効性のある有効な分析法が確立していないことも課題

# 1. はじめに (3/4)

	親化合物	分解生成物	最終生成物
撥水撥油剤	 <p>側鎖フッ素化ポリマー</p>	 <p>PFOA関連物質</p>	 <p>PFOA</p>
泡消火薬剤	 <p>ペルフルオロヘキサンスルホンアミド誘導体</p>	 <p>PFHxS関連物質</p>	 <p>PFHxS</p>

廃棄の段階の製品劣化、保管、加熱成形、洗浄・水処理等の光・水・熱で、環境移動性が高いイオン性・中性の関連物質を経て、PFOA・PFHxSを生成する可能性

廃棄の段階での物質挙動と環境排出について定量的なデータが極めて乏しい

物質挙動・環境排出の把握に欠かせない物性情報がないことも大きな課題

# 1. はじめに (4/4)

廃棄物の種類	具体例	含有情報
薬剤そのもの	<ul style="list-style-type: none"><li>• 泡消火薬剤</li><li>• 撥水撥油剤</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 意図的に使用した薬剤の製造・販売実績がある</li><li>• 分解処分（焼却）の対象となる可能性がある</li></ul>
撥水撥油加工製品	<ul style="list-style-type: none"><li>• 作業着などの衣類</li><li>• アウトドア製品</li><li>• カーペット</li><li>• その他の繊維製品</li><li>• 皮革製品</li><li>• 食品接触材料</li><li>• 調理器具</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• 意図的に使用した製品の製造・販売実績がある</li><li>• 表面加工のため、廃棄物中の濃度は高くない</li><li>• 利用用途が多岐にわたり、含有廃棄物の特定が困難</li><li>• すでに焼却処分されている</li></ul>
製造工程の廃棄物	<ul style="list-style-type: none"><li>• 汚泥、廃水</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>• テロメリゼーション反応による非意図的生成物としてのフッ素化合物POPsの混入がある</li><li>• 廃棄物処理法等に従い焼却処分されている</li><li>• 分解処分（焼却）の対象となる可能性がある</li></ul>

廃棄物焼却における分解挙動に関する定量的なデータが極めて乏しい



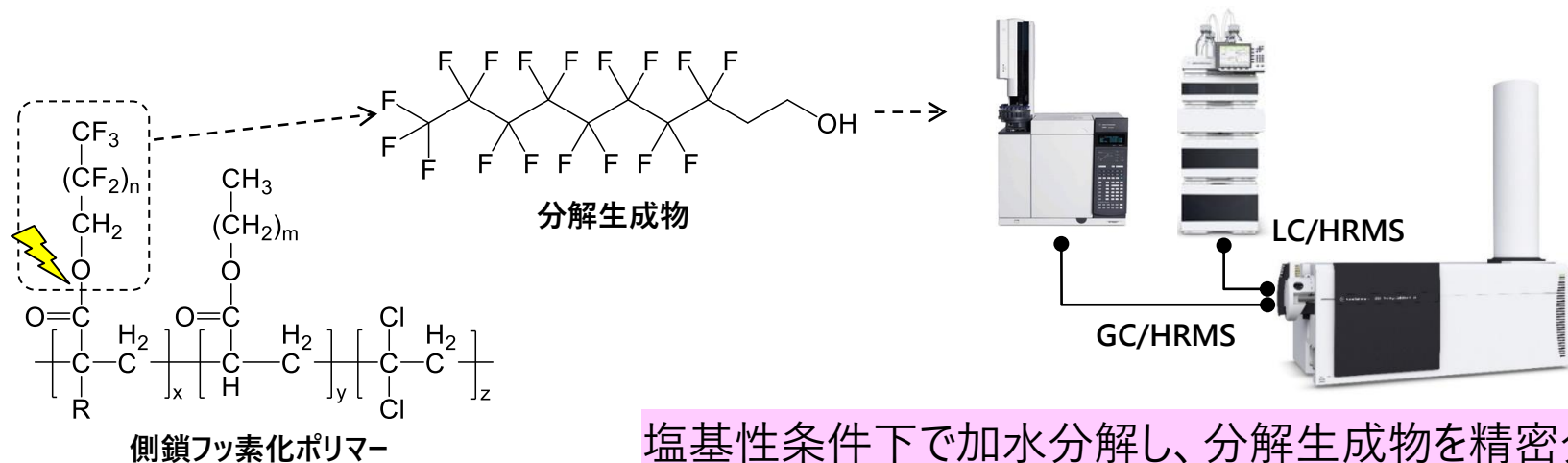
# 3. 研究目標及び研究計画

分類	目標	初年度計画
サブ1	<ul style="list-style-type: none"><li>•フッ素化合物POPsの網羅分析法の確立</li><li>•フッ素化合物POPs関連物質の特定</li><li>•フッ素化合物POPs含有製品の特定</li><li>•フッ素化合物POPs含有廃棄物の特定</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•フッ素化合物POPsの網羅分析法の検討</li><li>•フッ素化合物POPs関連物質の調査</li><li>•フッ素化合物POPs含有製品の調査</li><li>•廃棄物試料の採取</li></ul>
サブ2	<ul style="list-style-type: none"><li>•廃棄物処理・資源化施設の実態解明</li><li>•処理・資源化過程の発生源の特定</li><li>•廃棄物由来の溶出・放散挙動の解明</li><li>•製品劣化の影響の解明</li><li>•物性の実測・推算データの整備</li><li>•廃棄物由来の環境排出量の推定</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•廃棄物処理・資源化施設の排出実態の調査</li><li>•溶出・放散挙動と製品劣化の影響の調査</li><li>•物性の実測・推算データの整備</li></ul>
サブ3	<ul style="list-style-type: none"><li>•現行のPOPs分解技術による分解率と副生成物の把握</li><li>•焼却による影響因子の解明</li><li>•分解条件の最適化</li><li>•副生成物の検討</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>•基本となる研究方法の検討</li><li>•純物質ベースでの焼却試験による分解挙動の調査</li><li>•含有製品・廃棄物での焼却試験の準備</li></ul>

項目	分析法 1	分析法 2	分析法 3
方法	総フッ素・抽出可能フッ素の分析法	側鎖フッ素化ポリマーの部分構造分析法	有機フッ素化合物PFASの個別分析法
目的	<ul style="list-style-type: none"> <li>有機フッ素化合物の全体像の把握</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>フッ素化合物POPsの部分構造 (<math>C_7F_{15}C</math>基と<math>C_6F_{13}SO_2</math>基) の判定</li> <li>部分構造の潜在的な濃度の測定</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>国際的に評価重要度の高いPFASの把握</li> </ul>
内容	<ul style="list-style-type: none"> <li>水質・生体試料分析に開発された燃焼イオンクロマト装置を用いた総フッ素分析法を廃棄物分析に最適化</li> <li>フッ素ブランクの低減と試料由来の妨害成分の分離を検討し、分析法を改良</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>側鎖フッ素化ポリマーのエステル加水分解の反応条件を見直し、試料前処理法を最適化</li> <li>分解生成物のフルオロテロマーの分析法を確立</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>ストックホルム条約対象物質</li> <li>U.S. EPA Method 533/537 Draft Method 1633</li> <li>欧州REACH規則のSVHC</li> <li>試料前処理法を最適化</li> <li>高分解能MS法を確立</li> </ul>

目的が異なる分析化学的アプローチを組み合わせた網羅分析法を確立





部分構造を解析し、その潜在的な濃度を測定する分析法を確立

側鎖フッ素化ポリマーを特定

PFOA規制前の販売品と規制後の販売品を調査

項目	C8F17側鎖フッ素化ポリマー	C6F13側鎖フッ素化ポリマー	C4F9側鎖フッ素化ポリマー
側鎖	PFOA関連物質 (8:2フルオロテロマー等)	6:2フルオロテロマー	N-メチルペルフルオロブタン スルホンアミドエタノール
不純物	PFOA関連物質 (8:2フルオロテロマー等)	6:2フルオロテロマー	N-メチルペルフルオロブタン スルホンアミドエタノール等
特徴	規制後の頻度・濃度が低下 製造・販売制限の可能性	規制後の頻度・濃度が上昇 代替品の可能性	PFOA規制の前後で 頻度・濃度に大きな変化なし

PFOA規制前の販売品は、PFOA関連物質の発生源となるポリマーを含有することが判明  
PFOA管理・物質代替が進む中で、廃棄物由来の排出抑制が重要→サブ②

販売終了品のPFOS含有薬剤と、  
現在販売中の水成膜系薬剤、たん白系薬剤、界面活性剤系薬剤を調査

項目	PFOS規制前	PFOA規制前	PFOA規制後
主成分	PFOS	PFOS代替物質	
不純物	PFOAとPFOA関連物質 PFHxSとPFHxS関連物質	PFOS代替物質の不純物	
		PFOA関連物質検出	PFOA関連物質不検出
特徴	PFOSのみならず PFOA・PFHxSとそれらの関連物質も LPC (50 mg/kg) 超過の疑いあり	PFOA規制前の 低純度代替製剤 LPC超過の疑いあり	PFOA規制後の 高純度代替製剤 LPC超過の疑いなし

PFOA規制前の販売品は、LPC超過の疑いがあることが判明

PFOA管理・物質代替が進む中で、廃棄物焼却による分解処理が重要→サブ③

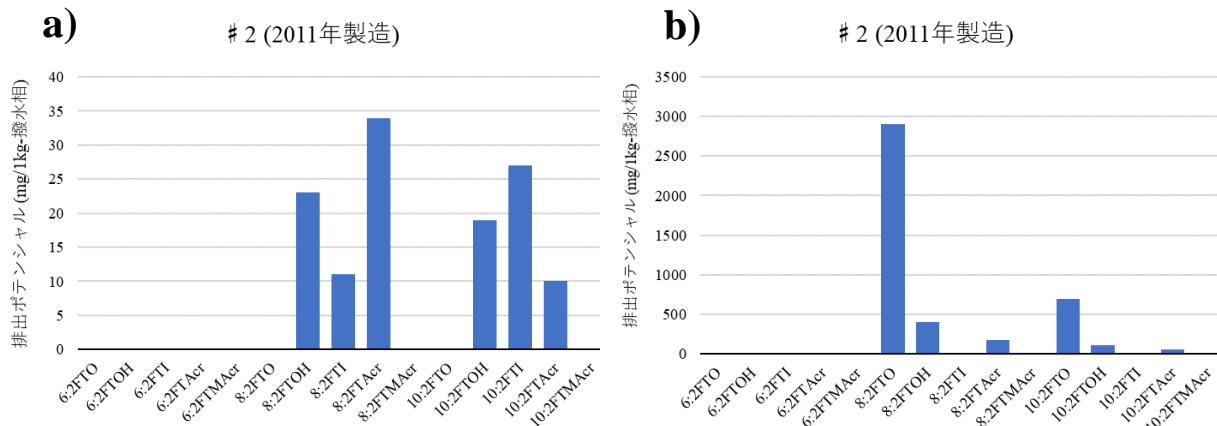
廃プラ等の処理・資源化施設に対する過年度調査のサンプルと同施設の大気を分析  
発生源に設置された排ガス処理装置内のガスを分析し、排出抑制効果を検証

- ・ FTOHやFTMACが主要成分検出され、濃度実態は施設に依存、発生源はRPF加熱成形機
- ・ 8:2FTOHと8:2FTACはガス態として、10:2FTOHとEtFOSEは粒子態として存在やすい
- ・ 加熱成形機に設置された排ガス処理装置内のPFAS濃度は施設内大気濃度よりも二桁以上高い

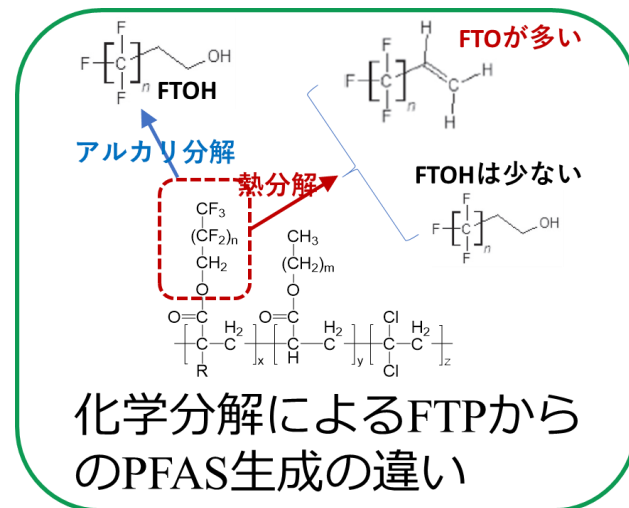
PFASの濃度実態と排出源を特定、有効な排出源対策を解明

今後、サブ①と発生源の廃棄物を特定、調査施設数を増やし実証

8種の撥水剤を対象にPyro-GC/MSを用いて温度に対するPFAS排出挙動を調査  
 サブ①の分析法と比較し、簡易分析法としての有用性を評価



Pyro-GC/MSを用いた撥水剤に対するPFAS濃度の分析：  
 a) 脱離モード (250°C) とb) 熱分解モード (600°C)



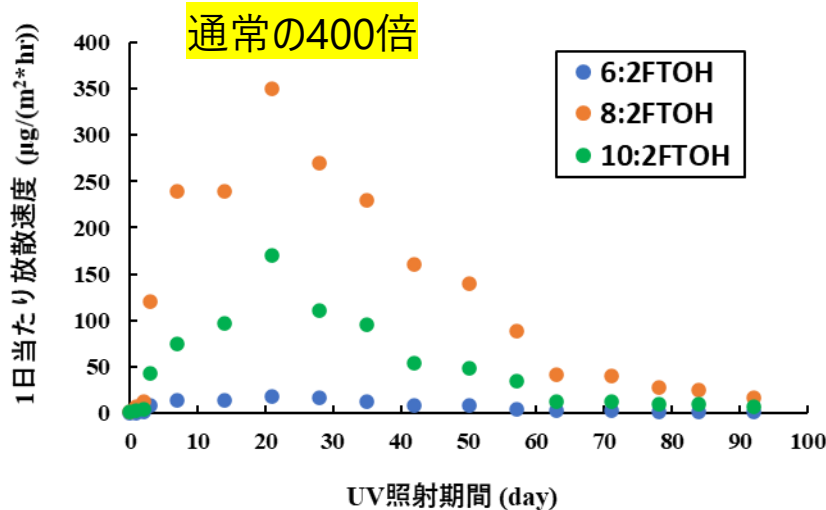
- 図a) ⇒ 250°C (RPF成形想定) では、撥水剤中の不純物FTOH等がガスとして発生と予想
- 図b) ⇒ 600°C (ケミカルリサイクル想定) では、撥水剤ポリマーの側鎖が切れてFTOが大量に生成と予想
- Pyro-GC/MS法は不純物由来PFASだけでなくポリマー側鎖由来PFASの簡易分析法として有用

RPF固形化ではFTOHが、高温のケミカルリサイクルでは側鎖由来FTOが排出

今後：簡易分析法の利点を活かし、サブ①と発生源の製品を特定

放散試験と耐候性試験（UV照射）を組み合わせ、  
PFASの放散速度とUV曝露による製品劣化の影響を調査

撥水剤(SUS板塗布)のUV照射放散試験結果



UV照射による側鎖由来FTOHの放散の収支

- PFASのなかでも6:2, 8:2, 10:2のFTOHが主に大気へ放散される
- UV照射 ⇒ ポリマー側鎖のFTOH部分が切断され（6-8割）、放散速度は最高で400倍に上昇
- しかし、UV照射後撥水剤に対する室温での放散速度はあまり変化しない

UV曝露によりFTOHが桁違いに排出 ⇒ 撥水剤含有廃棄物の保管時に注意

今後：UV曝露を含めて溶出について検討し、影響を評価

GC保持時間などにより、揮発性の指標である

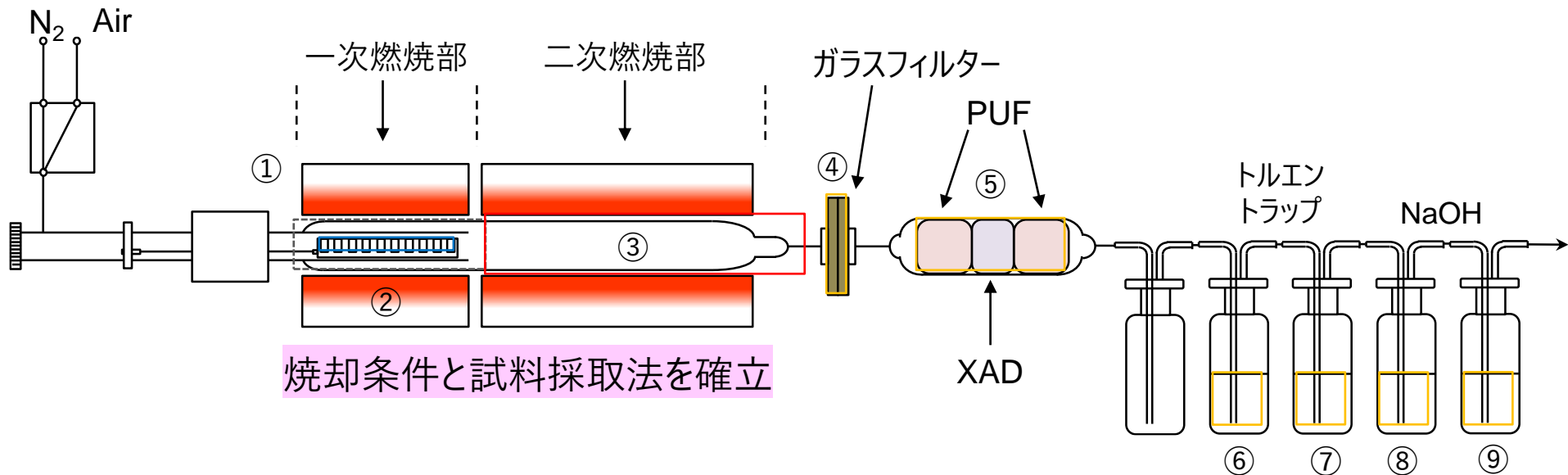
ヘキサデカン／気体分配係数 ( $K_{\text{Hxd/air}}$ ) を65種類のPFASについて測定・推算

- $\text{Log } K_{\text{Hxd/air}}$  が低いほど揮発性が高い⇒PFASは全体的に揮発性が高い
- 揮発性は1)  $\text{CF}_2$ の数とともに緩やかに低下、2) 分子中の非フッ素化部分が大きいほど低い
- 既存の推算手法 (COSMO $therm$ 、IFS-QSPR) により高い精度で推算が可能であることを実証

揮発性の知見はサブ①の大気サンプリング、サブ②の放散試験、サブ③の焼却挙動の解釈に活用

今後：LC保持時間を用いた溶出挙動の検証、放散・溶出試験結果との比較、メカニズム解析

固体廃棄物・残さ・汚泥・排ガス等、処理基準に係る分析試料を想定  
各媒体に適した前処理・機器測定法を検討



焼却試験で得られた液体および固形物試料中PFASの分析法を確立



# 6-1. 研究の進捗状況

分類	初年度計画の進捗状況	エビデンス	目標達成の見通し
サブ1	<ul style="list-style-type: none"> <li>・フッ素化合物POPsの網羅分析法の検討</li> <li>・フッ素化合物POPs関連物質の調査</li> <li>・フッ素化合物POPs含有製品の調査</li> <li>・廃棄物試料の採取</li> </ul> <p>→計画通り進展している</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・P7と8</li> <li>・P9と10</li> <li>・P9と10</li> <li>・P11と12</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・繊維製品・食品接触素材の実態調査を加え、関連物質と含有製品を特定する。</li> <li>・今後、廃棄物・循環資源の実測データを集め、日本国内の関連物質、含有製品、含有廃棄物を整理する。</li> </ul>
サブ2	<ul style="list-style-type: none"> <li>・廃棄物処理・資源化施設の排出実態の調査</li> <li>・溶出・放散挙動と製品劣化の影響の調査</li> <li>・物性の実測・推算データの整備</li> </ul> <p>→計画通り進展している</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・P11と12</li> <li>・P9とP13</li> <li>・P14</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・溶出試験を行い、廃棄物からの放出挙動を解明する。</li> <li>・環境への排出実態、排出経路を解明し、排出削減対策を反映した際の廃棄物由来環境排出量を推定する。</li> </ul>
サブ3	<ul style="list-style-type: none"> <li>・基本となる研究方法の検討</li> <li>・純物質ベースでの焼却による分解挙動の調査</li> <li>・含有製品・廃棄物での焼却試験の準備</li> </ul> <p>→計画通り進展している</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・P15</li> <li>・P16と17</li> <li>・P10とP16とP17</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・泡消火薬剤を選定済み。</li> <li>・焼却試験を行い、泡消火薬剤の廃棄物焼却時の分解挙動を解明する。</li> </ul>

計画通り進展している

## 6-2. 環境政策等への貢献

分類	期待される成果	行政ニーズへの貢献
サブ1	<p>POPs含有製品・廃棄物の特定について</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• フッ素化合物POPsの分析技術</li> <li>• 撥水撥油剤・泡消火薬剤中POPsの知見</li> <li>• 廃棄物・使用済み製品中POPsの知見</li> <li>• 循環資源中POPsの知見</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 分析技術基盤の整備</li> <li>• 分析法提案を通じた国際貢献</li> <li>• 分解処理対象の高濃度汚染物の特定</li> <li>• POPs含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項の整備に貢献</li> </ul>
サブ2	<p>廃棄物由来のPOPsの排出抑制について</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 廃棄物の処理・資源化に係る提言</li> <li>• 廃棄物の保管に係る提言</li> <li>• 物理化学特性の推定技術と知見</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• バーゼル条約POPs技術ガイドラインの策定に貢献</li> <li>• 化審法による製造・輸入の禁止等の措置の整備に貢献</li> <li>• 排出削減に向けた技術・政策の検討に貢献</li> </ul>
サブ3	<p>POPs含有廃棄物の分解処理について</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 廃棄物焼却関連試料の分析技術</li> <li>• 廃棄物焼却時の分解挙動の知見</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 排出インベントリ調査の基礎データとして活用可能</li> <li>• 物質フロー解析の基礎データとして活用可能</li> <li>• 物質評価基盤の整備</li> <li>• 物性情報開示を通じた国際貢献</li> </ul>

国内検討会との連携を通じた政策貢献、国内学会・国際会議を通じた学術貢献

# 7. 研究成果の発表状況

## 口頭発表（学会等）：19件

1. 松神秀徳、藤森崇：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）廃棄物及び使用済み製品中ペルフルオロアルキル化合物（PFAS）の多成分網羅分析法の検討
2. 倉持秀敏、小林拓朗、松神秀徳：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）バイオガス製造施設におけるPOP様物質等の分配挙動とモデル化
3. 藤森崇：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）新規POPの分解処理における挙動: SCCPs, DecaBDE, そしてPFOAに関して
4. 齋藤直也、藤森崇、寺田彩乃、高岡昌輝、松神秀徳：第32回廃棄物資源循環学会研究発表会（2021）ペルフルオロオクタノ酸（PFOA）の焼却による分解挙動
5. H. MATSUKAMI, T. KOBAYASHI, H. KURAMOCHI：41st International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN2021, Tianjin, China (2021) Emission of perfluoroalkyl acids and volatile methyl siloxanes from commercial-scale biogas plant handling food waste
6. 松神秀徳、矢吹芳教、伊藤耕二、石森洋行、尾形有香：第56回日本水環境学会年会（2022）最終処分場浸出水に含まれるPFASの分析法の開発と浮遊型人工湿地による除去の検討
7. 松神秀徳、元木俊幸、高橋勇介、大塚希美子、木村晃規、山口直久、三宅祐一、倉持秀敏：環境化学物質3学会合同大会（2022）撥水加工製品に含まれるペルおよびポリフルオロアルキル物質に関する実態調査
8. 齋藤隼輝、王斉、松神秀徳、三宅 祐一：環境化学物質3学会合同大会（2022）燃焼イオンクロマト法を用いた新規・次期フッ素化合物POPのスクリーニング分析法の検討
9. HAMMER Jort、遠藤智司：環境化学物質3学会合同大会（2022）ヘキサデカン／気体分配係数の測定による有機フッ素化合物(PFAS)のファンデルワールス力と揮発性の解明
10. 高橋勇介、元木俊幸、松神秀徳、倉持秀敏：環境化学物質3学会合同大会（2022）撥水スプレー剤の紫外線曝露から発生するペルフルオロアルキル化合物の放散試験
11. 元木俊幸、松神秀徳、高橋勇介、倉持秀敏：環境化学物質3学会合同大会（2022）熱分解GC/MSダブルショット法によるフルオロテロマーベースポリマーの熱処理における発生ガス分析
12. 山本尚輝、藤森崇、村上太一、齋藤直也、高岡昌輝、松神秀徳：環境化学物質3学会合同大会（2022）PFAS塩類の焼却による分解挙動
13. 村上太一、藤森崇、齋藤直也、高岡昌輝、松神秀徳：環境化学物質3学会合同大会（2022）ペルフルオロヘキサンスルホン酸（PFHxS）の焼却による分解挙動
14. 伊藤健登、藤森崇、塩田憲司、松神秀徳、高岡昌輝、高橋真、石橋弘志：環境化学物質3学会合同大会（2022）燃焼イオンクロマトグラフィーを用いた底質中有機フッ素の測定に向けた試み
15. 松神秀徳：第33回廃棄物資源循環学会研究発表会（2022）廃棄物関連試料に含まれる有機フッ素化合物（PFAS）の分析事例の紹介（講演予定）
16. S. ENDO, J. HAMMER: SETAC North America 43rd Annual Meeting, Pittsburgh, USA (2022) Volatility of PFAS: Evaluation with New Measurements of Hexadecane/Air Partition Coefficients for 65 Neutral PFAS（要旨提出済み）
17. 栗原勇、元木俊幸、松神秀徳、高橋勇介、倉持秀敏：第33回廃棄物資源循環学会研究発表会（2022）リサイクル施設におけるフルオロテロマーベースポリマーからのPFAS 排出ポテンシャルの評価（要旨提出済み）
18. 藤森崇、齋藤直也、村上太一、山本尚輝、高岡昌輝、松神秀徳：第33回廃棄物資源循環学会研究発表会（2022）フッ素系POPの焼却による分解特性の比較評価（要旨提出済み）
19. T. FUJIMORI, N. SAITO, T. MURAKAMI, N. YAMAMOTO, M. TAKAOKA, H. MATSUKAMI：42nd International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN2022, New Orleans, USA (2022) Comparative Evaluation of Destruction Behaviors of Fluorinated POPs and their Salts by Incineration（要旨提出済み）

## 国民との科学・技術対話：3件

1. 三宅祐一、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社オンライン科学セミナー（主催：サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社、2021年12月、オンライン）にて講演、発表題目「身近な発がん物質」
2. 松神秀徳、環境化学物質3学会合同大会ランチョンセミナー（主催：株式会社ウエルントラボラトリーズジャパン、2022年6月15日、富山国際会議場）にて講演、発表題目「廃棄物及び使用済み製品に含まれるペルフルオロアルキル化合物（PFAS）に関する分析法開発と実態調査」
3. 松神秀徳、国立環境研究所公開シンポジウム2022「国際社会の中の環境研究 ～未来に繋ぐ世界との絆～」(2022年6月23日、オンライン)にて成果紹介、ポスター題目「廃棄物・使用済み製品に含まれる有機フッ素化合物を調べる」