

論文の内容の要旨

論文題目 難燃製品中の有害物質とその代替品の環境動態に関する研究
(Environmental fate of hazardous chemicals and their alternatives in flame-retarded products)

氏 名 松神 秀徳

過去10年間にわたる製品中の臭素系難燃剤の適正管理に向けた国際的な取組により、その代替物質として使用量が増加していること予想されるモノマー型および縮合型リン系難燃剤については、難燃剤自体の環境媒体および曝露媒体中濃度の把握を目的とした調査研究の実施が求められている。そこで本研究では、モノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度を把握するため調査研究を実施し、臭素系からリン系への難燃剤の物質代替を環境動態の観点から考察することとした。第2章では、臭素系難燃剤の環境媒体および生物中濃度に関する既報の論点整理に基づいて、本論文で対象とする具体的な検討課題を設定した。臭素系難燃剤については、大気、水、堆積物、土壌といった環境媒体中濃度や、野生生物や水生生物中濃度の経時的な増加が認められ、屋内環境、難燃製品を取り扱う作業現場と周辺環境では、作業者に対する継続的・慢性的な有害物質の高濃度曝露の影響が懸念されており、特に、開発途上地域の使用済み電気電子機器 (E-waste) のリサイクル現場では深刻な環境汚染が引き起こされていた。発生源近傍の高濃度エリアでは、臭素系難燃剤の環境動態の解明に基づいた発生原因となる作業の特定と、現場に即した排出制御方策の提案が急務となっていた。さらに、臭素系難燃剤については、難燃製品の使用・循環・廃棄過程における二次生成物や、市販製剤の含有不純物の観点から科学的知見の蓄積が進んでおり、臭素系難燃剤の国際規制をめぐる調査検討の中では、難燃剤自体の環境媒体および曝露媒体中濃度の増加のみならず、二次生成物や含有不純物についても継続的に注視がなされていた。

そこで本研究では、まず第3章でモノマー型および縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の定量分析法を新たに開発し、検討結果に基づいて正確な定量値を獲得するための技術的知見の整理を試みた。第4章では開発途上地域におけるE-wasteのリサイクル現場を対象とした調査研究を先駆的に実施し、臭素系、モノマー型リン系、縮合型リン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度の実測値を獲得するとともに、作業内容と

環境媒体中濃度に関する科学的知見に基づいて、難燃剤の偏在を引き起こしている発生原因となる作業の特定を試みた。第5章ではモノマー型および縮合型リン系難燃剤含有廃棄物の焼却処分時の二次生成物に着目した調査研究を実施し、難燃剤自体および二次生成物の濃度や挙動の把握を試みた。第6章では縮合型リン系難燃剤の市販製剤の含有不純物に着目した調査研究を実施し、主成分と含有不純物の濃度、蒸気圧、水溶解度の比較検討に基づいて、含有不純物の環境放出ポテンシャルの把握を試みた。

第3章では、8種類のモノマー型リン系難燃剤および3種類の縮合型リン系難燃剤を対象とした全11種類のリン系難燃剤の新規の定量分析法を確立した。複雑な夾雑成分を持つ環境媒体や生物試料であっても全11種類のリン系難燃剤を正確に定量することが可能であった。また、元物質の臭素系難燃剤と同等の濃度レベルで代替物質のリン系難燃剤を定量することができた。そのため、リン系難燃剤の環境動態について信頼のある実測値を取得できる妥当な分析法であると考えられた。定量分析法の検討結果から得られた正確な定量値を獲得するための技術的知見を整理した。

第4章では、開発途上地域のE-wasteのリサイクル地域におけるリン系難燃剤の環境媒体および生物中濃度を先駆的に把握するためのケーススタディーとして、ベトナム北部にあるE-wasteのリサイクル地域（Bui Dau）を対象とした3カ年（2012年1月から2014年1月）のフィールド調査を実施した。作業施設近傍や廃電線の野焼き現場近傍で採取した表層土壌および河川堆積物から検出されたリン系難燃剤の定量結果から、元物質の臭素系難燃剤と同様に、代替物質のモノマー型および縮合型リン系難燃剤もまた、環境媒体中濃度が増加していた。さらに、臭素系およびリン系難燃剤の濃度の増加が確認された河川堆積物の採取地点の近傍（作業施設近傍）から、2014年12月にティラピア等の魚類筋肉を採取し、魚類筋肉中濃度の実態調査を実施したところ、モノマー型リン系難燃剤の魚類筋肉中濃度については、元物質の臭素系難燃剤と同様に増加していた。しかしながら、縮合型リン系難燃剤の魚類筋肉中濃度については、臭素系およびモノマー型リン系難燃剤と比較すると相対的に低い濃度レベルであった。縮合型リン系難燃剤のオクタノール/水分配係数を考えると、親油性の化学物質であり、脂肪組織に蓄積する可能性がある。その一方で、縮合型リン系難燃剤については、ヒト肝ミクロソームを用いたin vitro試験において速やかに代謝されたことが報告されている。また、縮合型リン系難燃剤は、モノマー型リン系難燃剤が縮合した分子構造を持つため、分子サイズが大きく、細胞内に取り込まれにくい可能性が考えられる。縮合型リン系難燃剤については、魚類筋肉中濃度が低い原因の究明が今後の課題となるが、生物体内に蓄積しにくい可能性が示唆された。モノマー型リン系難燃剤については、臭素系難燃剤と同様に、リサイクル作業に伴い環境媒体および生物中濃度が増加していた。臭素系およびモノマー型リン系難燃剤については、発生原因となる作業への技術対策が必要となる可能性がある。さらに、第4章での研究結果から、次の作業が難燃剤の偏在を引き起こす発生原因となっていると示唆された：屋外での解体・破砕作業・保管、野焼き作業とその残渣の運搬・

洗浄作業。特に、野焼き作業とその残渣の運搬や洗浄は、有害性が懸念されている臭素系難燃剤の偏在を引き起こす発生原因となっている可能性が示唆された。

第5章では、リン系難燃剤を含有する廃棄物の環境上適正な処理方法のひとつとしての適正管理下の焼却処分を検討し、その際のリン系難燃剤の熱分解挙動とその二次生成物の濃度や挙動の把握を試みた。国立環境研究所にある熱処理プラントを用いて、1%程度のリン系難燃剤を含有する廃棄物の適正管理下の焼却処分に関する実証試験を行った。リン系難燃剤自体は、850°Cの一次燃焼炉で99.999%以上の分解率で熱分解することが実証された。リン系難燃剤の熱分解物は、主に灰中に残存しており、その形態は、リン酸塩、あるいはポリリン酸塩である可能性が示唆された。また、塩素原子を分子構造に持つリン系難燃剤が、塩素化ダイオキシン類等の二次生成に寄与していないことが実証された。実証試験の結果から、リン系難燃剤を%オーダーで含有する廃棄物であっても、適正な燃焼条件で焼却処分することで、リン系難燃剤自体を熱分解させることが可能であり、熱分解物や二次生成物についても環境中に排出させる可能性は低いと考えられた。したがって、リン系難燃剤を含有する廃棄物の環境上適正な廃棄方法として、適正管理下の焼却処分は利用可能な最良の技術である可能性が示唆された。

第6章では、縮合型リン系難燃剤の市販製剤の構成成分解析を行い、含有不純物の濃度や環境放出ポテンシャルの把握を試みた。構成成分の解析結果から、主成分の含有量は94%以上であり、不純物の含有量は数%以下であることが明らかとなった。不純物の分子構造の同定結果から、主成分の分子構造の一部と一致していたため、製造時の二次生成物である可能性が示唆された。同定された不純物の多くは、主成分より分子量が低く、水酸基を持つことが確認された。米国EPAとSyracuse社が開発したソフトウェアであるEPI suiteを用いて、主成分と不純物の蒸気圧および水溶解度を推算した結果から、低分子量不純物の含有量は低いものの、その環境放出ポテンシャルは主成分より高くなる可能性が示唆された。縮合型リン系難燃剤の市販製剤を使用した難燃製品の製造・使用・廃棄過程においては、熱・水・光などのストレスがかかる。こうした実環境では、低分子量不純物の環境放出量が増加する可能性が示唆された。

第7章では、本論文の結論を述べる。以上の結果から、モノマー型リン系難燃剤については、臭素系難燃剤と同様に生物体内に蓄積する可能性が示唆された。生態系や人への影響の未然防止の観点から、リン系難燃剤を含有する廃棄物については、適正管理下の焼却処分を行うことが望ましいかもしれない。その一方で、縮合型リン系難燃剤の主成分については、環境放散ポテンシャルや生物蓄積性は低く、焼却処分に伴いダイオキシン類等の二次生成に寄与しない可能性が示唆された。そのため、縮合型リン系難燃剤の主成分は、難燃剤の環境上適切なデザインと考えられた。しかしながら、縮合型リン系難燃剤の市販製剤には、主成分より環境放散ポテンシャルが高い可能性がある不純物が含有している。同定された不純物の環境媒体および曝露媒体中濃度の実測データの整理、有害性に関する知見の整理が今後の課題である。その一方で、難燃剤の製造側での

技術対策として、環境放出ポテンシャルが懸念される不純物に関しては、生態系や人への影響の未然防止の観点から、市販製剤中に存在する可能性や、その環境放出ポテンシャル等の情報を製品安全シート等に記載することが望ましいと考えられた。