

機関番号：12701

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21710029

研究課題名 (和文) 環境モニタリングと連動した臭素系難燃剤のマテリアルフロー分析

研究課題名 (英文) Material flow analysis of brominated flame retardants considering the application to environmental monitoring

研究代表者

真名垣 聡 (MANAGAKI SATOSHI)

横浜国立大学・環境情報研究院・特任教員(研究教員)

研究者番号：00447434

研究成果の概要 (和文)：

臭素系難燃剤 HBCD を対象に、サブスタンスフロー解析に基づくライフサイクル (製造・流通・製品使用・消費・廃棄) 過程における環境中への排出量を推定した。さらに河川堆積物、室内ダストの環境モニタリングをおこない、得られた測定値と比較検証し解明されていない排出量や排出経路の推定をより高度化することを目的とした研究をおこなった。得られた研究成果の公表 (学会発表等) にもつとめ、口頭 5 件、ポスター 3 件の学会発表、3 報の論文を投稿した。

研究成果の概要 (英文)：

Environmental emissions of brominated flame retardant (i.e., HBCD) through its life cycle was estimated by substance flow analysis. Also, we investigated the distribution of HBCD in the river sediment and indoor dust and compared with the results estimated using a multimedia fate model. For outreach activities, three peer review papers was published and five for oral presentation and three for poster presentation.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境影響評価・環境政策

キーワード：サブスタンスフロー・HBCD・環境分析・環境質定量化

1. 研究開始当初の背景

難燃剤は可燃性物質である高分子有機材料 (プラスチック、繊維など) を燃えにくくする目的で添加される物質で科学的利便性が高い。一方で生物への蓄積性、環境中での残留性への懸念から国内外で規制対象となっている成分(Penta BDE)も存在する。現在、難燃剤を対象として高感度分析手法の開発、野

生生物、人への蓄積、濃度分布の把握といった環境中に排出された後の挙動に焦点をおいた研究は国内外で多くおこなわれている。しかし製造から廃棄までのライフサイクル過程に着目した、環境中に排出されるまでのプロセスを明らかにする研究は著しく欠如している。本研究はマテリアルフロー分析と環境モニタリングまでを結びつけるという

点において化学物質の管理に新しい視点の提供が望まれる。

2. 研究の目的

本申請研究は臭素系難燃剤を対象に、ライフサイクル（製造・流通・製品使用・消費・廃棄）過程における環境中への排出量を推定し、さらに環境モニタリングで得られた測定値を用いることで解明されていない排出量や排出経路の推定をより高度化することを目的とする。具体的な研究項目は以下にまとめられる。

(1) 臭素系難燃剤のマテリアルフロー解明とライフサイクルの各ステージからの排出量推定

(2) 環境分析によるモニタリングと推定発生源との比較

3. 研究の方法

(1) 臭素系難燃剤のフロー解析

本研究ではサブスタンスフロー解析により環境排出量を推定した。入力に必要な産業情報は統計データをもとに整理した。また不足しているデータについては、企業ヒアリングによりデータを補充、または推定した。各ライフステージにおける環境排出量は流入量と排出係数を乗じて算出した。ただし消費者製品使用のステージから廃棄過程への移動は使用製品の耐用期間に応じたストック（残存率）を考慮した。

(2) 環境モニタリングによる臭素系難燃剤の実態調査

本研究では HBCD（ヘキサブromクロドデカン）を分析した。研究対象試料として、河川底質、流入下水、二次処理後の放流水、及び活性汚泥を採取した。調査対象地点は、神奈川県・鶴見川(n=4)、建築用断熱材を排出源に想定した河川として大阪府・淀川(n=6)、繊維染色工場を排出源に想定した河川として福井県・丸頭竜川及び日野川(n=8)を選定した。採取した試料は高速液体クロマトグラフィータンデム質量分析計（LC-MS/MS；Micromass）にて同定・定量をおこなった。また、サブスタンスフロー解析により推定した排出量をもとに、環境動態モデルを用いて濃度を推定し、モニタリングデータとの比較検証をおこなった。

4. 研究成果

(1) 臭素系難燃剤のマテリアルフロー解明とライフサイクルの各ステージからの排出量推定

初めに HBCD のマテリアルフローを作成した（図 1）。国内需要量 2,000 トンに対し、約 80%が断熱材に、20%が繊維用として使用されている。最終製品として使用された断熱材

中 HBCD は 75%が埋立に移行する。また繊維中 HBCD は 58%が最終製品に移行し、残りが汚泥として処分されると推定された。最終製品としての HBCD の蓄積量は、統計処理をした分布（ワイブル分布）から計算すると 2000 年時には 16048 トンとなった。埋立に移行した HBCD 量が 2170 トンであるので計 18218 トンが存在すると見積られる。一方、1986 年から 2000 年時までの国内需要量の総計は 18500 トンとなるので、本研究における統計処理を用いた推移計算手法は妥当であると判断される。

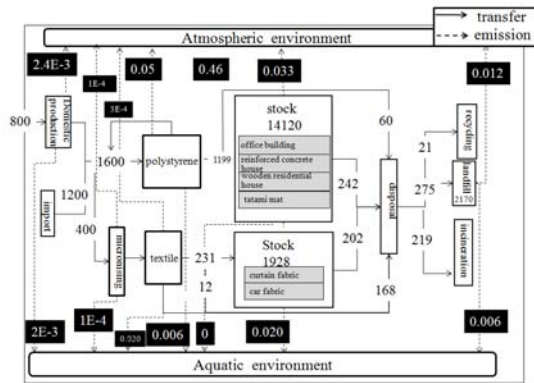


図 1 HBCD のマテリアルフロー

HBCD の国内需要量と製品の使用量の予測経年変化を示す（図 2）。HBCD の国内需要量は 2010 年に約 2,800 トンで最大となったが、繊維に配分される HBCD の需要量が 2011 年を境に減少するため、最終的に 2030 年には約 2,600 トンとなった。これは繊維業界が 2011 年までに HBCD の使用を取りやめることを表明しておりそのシナリオを反映させた結果である。一方製品の使用量（ストック量）は、樹脂として使用される製品の耐用年数が長いこと、経時的に増加傾向を示し、2030 年には約 48,000 トンがストックされると推定された。また廃棄過程で埋め立てられた HBCD 量は 2030 年に 34,000 トン程度となった。この量は対象期間内（1986 年～2030 年）における累計国内需要量（95,000 トン）の 36%に相当する。比較として、2000 年では累計国内需要量に対して、埋め立てられた量は約 10%と計算され、経年的に増加傾向を示した。本研究では廃棄過程における焼却、埋立やリサイクル処理方法は一定の割合を仮定しており、将来における変化を考慮しているわけではない。しかし変化がない場合、下流側（廃棄過程）の寄与が今後大きくなることが想定される。

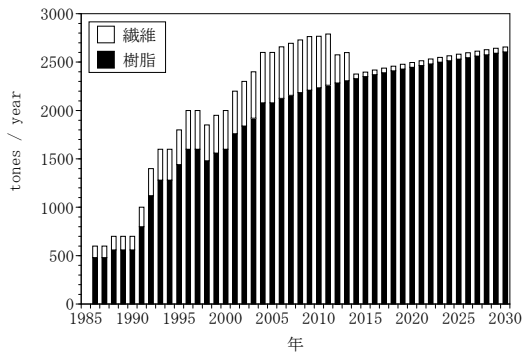


図 2 HBCD の需要量の推移

動的マテリアルフロー

HBCD の将来的な排出量推定をおこなった。ストック量（製品使用量）は経時的に増加傾向を示し、2030 年には約 43,000 トンがストックされると推定された。また廃棄過程で埋め立てられた HBCD 量は 2030 年に 34,000 トン程度となった。この量は対象期間内（1986 年～2030 年）における累計国内需要量（95,000 トン）の 36%に相当する。比較として、2000 年では累計国内需要量に対して、埋め立てられた量は約 10%と計算され、経年的に増加傾向を示した。本研究では廃棄過程における焼却、埋立やリサイクル処理方法は一定の割合を仮定しており、将来における変化を考慮しているわけではない。しかし変化がない場合、下流側（廃棄過程）の寄与が今後大きくなるのが想定される。

大気、水域における環境排出量を図 3 に示す。HBCD は水域への排出よりも大気への排出量が多かった。また大気への排出量は、2011 年を境に減少傾向を示し 2030 年には最終的に 225kg と推定された。この値は HBCD の国内需要量の約 0.01%に相当し、残りは最終埋立や分解されることが示唆された。環境媒体（大気、水域）毎に発生源を見ると大気への排出は繊維製品からの寄与が相対的に大きく、一方水域への排出は繊維工場での工業使用と製品使用からの寄与が大きい結果となった。そのため両媒体（大気、水域）とも、繊維用 HBCD の使用削減により、HBCD 国内需要量の増加にかかわらず排出量が減少していくことが示唆された。

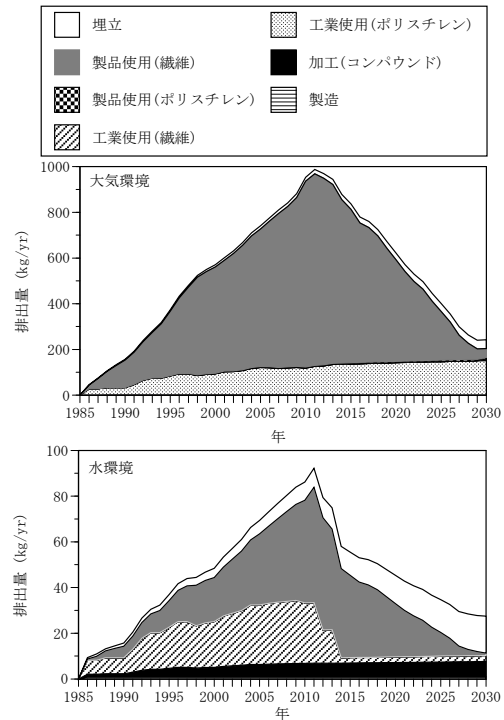


図 3 HBCD の環境排出量の推移

環境モニタリングによる臭素系難燃剤の実態調査

各河川における HBCD の総濃度分布を図 4 に示した。全ての地点で HBCD が検出され、HBCD の使用が想定される流域で広く分布していることが示された。鶴見川で検出された HBCD の濃度範囲（0.8～4.8 ng/g-dry）は欧米各国の都市河川中の濃度と同程度であった。都市河川への流入源として下水処理場からの寄与が報告されているため、処理場内での HBCD の挙動を調査した。流入水及び放流水中の HBCD 濃度を比較すると、減少傾向が観測された。活性汚泥粒子中にも HBCD を高濃度で検出したことから、除去機構として活性汚泥による吸着が考えられる。但し、放流水中にも HBCD が一部残存することから、河川における HBCD の流入源として下水処理水の寄与が示唆された。

一方、河川ごとに濃度を比較すると、九頭竜川が最も高く 134～2060 ng/g-dry の濃度範囲で検出された。この濃度範囲は世界各国の河川底質から検出される濃度と比較して非常に高いレベルにあった。河川の流域人口（鶴見川 184 万人、淀川 1100 万人、九頭竜川 66 万人）との関連性は低いことから、淀川や九頭竜川で検出された HBCD は日常生活行為に起因した下水処理水による寄与だけではないことが示唆された。本研究において想定した建築用断熱材や繊維染色工場からの排出が寄与している可能性が考えられる。また、HBCD は建築用断熱材に対する利用が約 8 割

を占めるが、環境中においては2割の用途の繊維難燃加工からの排出がある流域でより高濃度であったことが特徴的である。異性体別に見ると γ 体の比率が高いのは既往研究と同様であったが、都市河川・繊維染色工場付近流域の底質試料中では α 体の比率が相対的に見てやや高めの数値であった（鶴見川； α 22.1%、 γ 76.9%、淀川； α 9.8%、 γ 87.2%、九頭竜川； α 20.7%、 γ 73.7%、いずれも平均値）。これらを総合すると濃度差及び異性体比の差は各用途製品の製造工程における異性体熱変換や HBCD の利用形態から考えられる排出シナリオの差異に起因するものと考えられる。結論として、流域人口の多い都市河川流域に比べ HBCD 使用工場等の排出源を持つと想定される河川流域で 1~2 オーダー高濃度の HBCD が検出された。このことは工場等の排出源としての寄与の重要性を示唆している。また、HBCD の異性体組成は物理的・化学的性質に加え、排出源の違いによって異なるパターンを示すことが考えられる。今後は、地域的な差異を考慮したリスク評価をおこなっていく必要がある。

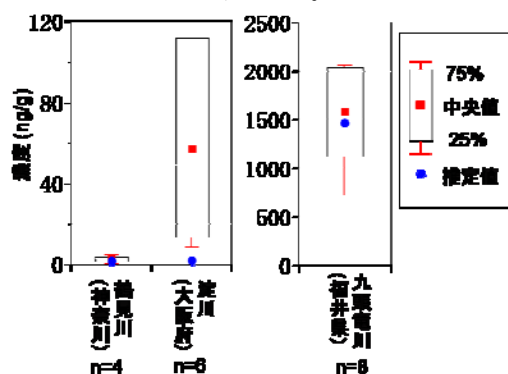


図4 河川堆積物中の総 HBCD 濃度と ChemCAN による推定値との比較結果

まとめとして、サブスタンスフロー解析は経済社会における物質の動きを定量化し、環境資源効率や環境への排出を改善しようという手法であり、これまで必ずしも環境への排出源に関する情報を環境中の挙動説明に利用されているわけではなかった。本研究は、実測データとサブスタンスフロー解析を結びつけた点でこの種の研究を行う上で今後、他の化学物質についても適用できる可能性がある。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① Satoshi Managaki, Hiroki Hondo, Yasukazu Yokoyama, Yuichi Miyake, Takeshi Kobayashi, Atsumi Miyake, Shigeki

Masunaga 「Comparative study between life-cycle HBCD and CO₂ emissions for the risk trade-off analysis」 Organohalogen Compounds, Vol 72, pp.1691-1694, 2010 【査読あり】

- ② 井上知也, 真名垣聡, 益永茂樹 「化学物質ベネフィットの定量 ~臭素系難燃剤の火災リスクとヒト健康リスク」, ケミカルエンジニアリング, 55(6), pp. 8-13, 2010. 【査読なし】
- ③ 真名垣聡 「臭素系難燃剤HBCDのライフサイクルを考慮した水環境中への排出経路」, 水環境学会誌, 33(5), pp.138-141, 2010. 【査読なし】

〔学会発表〕(計8件)

- ① Satoshi Managaki, Yasukazu Yokoyama, Shigeki Masunaga, Yuichi Miyake, Takeshi Kobayashi, Atsumi Miyake and Hiroki Hondo. 「Risk trade-offs between Brominated flame retardants and GHG emissions from life cycle perspective; Toward sustainable chemicals assessment」, Ecobalance 2010, Tokyo, Japan, . 9-12 November, 2010.
- ② Satoshi Managaki, Hiroki Hondo, Yasukazu Yokoyama, Yuichi Miyake, Takeshi Kobayashi, Atsumi Miyake and Shigeki Masunaga 「Comparative study between life-cycle HBCD and CO₂ emissions for the risk trade-off analysis」, Dioxin 2010, San Antonio, U.S.A, 12-17 September 2010.
- ③ Satoshi Managaki, Yasukazu Yokoyama, Hiroki Hondo, Shigeki Masunaga 「Analysis of Brominated flame retardants and GHG emissions from a Life-Cycle Perspective」, SETAC Asia/Pacific annual meeting 2010, Guangzhou, China, 4-7 June 2010.
- ④ Satoshi Managaki, Yuichi Miyake, Yasukazu Yokoyama, Hiroki Hondo, Shigeki Masunaga, Satoshi Nakai, Takeshi Kobayashi, Takashi Kameya, Arata Kimura, Toyoaki Nakarai, Yasushi Oka, Hideo Otani and Atsumi Miyake. 「Emission load of Hexabromocyclododecane in Japan based on the substance flow analysis」, Dioxin 2009, Beijing, China, 23-28 August 2009.
- ⑤ 真名垣聡, 三宅祐一, 三宅 淳巳, 半井 豊明, 岡 泰資, 小林 剛, 亀屋 隆志, 本藤 祐樹, 横山 泰一, 益永 茂樹, 中井 里史, 大谷 英雄, 「ライフサイクルを通じた化学物質の管理に向けた枠組み:事業者の化学物質リスク自主管理の情報プラットフォーム」, 第4回日本LCA学会研究発表会,

北九州国際会議場，2009年3月4日～6日

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.anshin.ynu.ac.jp/renkei/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

真名垣 聡 (MANAGAKI SATOSHI)

横浜国立大学・環境情報研究院・特任教員

(研究教員)

研究者番号：00447434