

令和元年6月20日現在

機関番号：82101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K16141

研究課題名(和文)再生プラスチック製品への規制難燃剤混入実態に関する国際調査：適切な再利用に向けて

研究課題名(英文) International survey on regulatory flame-retardant contamination in recycled plastic products: Toward proper material recycling

研究代表者

梶原 夏子 (KAJIWARA, NATSUKO)

国立研究開発法人国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センター・主任研究員

研究者番号：80363266

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：国内外から入手した玩具や日用雑貨を対象に規制難燃剤PBDEの含有量を調査した結果、玩具類、ハンガー、懐中電灯、ヘアクリップなど調査製品の約1割に相当する部材からPBDEs(主にBDE 209)が検出された。難燃性能の付与に必要なPBDE添加量は重量比で数%～10%程度とされるが、本調査で得られた製品中PBDEs濃度は最大で8,600 mg/kgと%オーダーに満たなかったことから、難燃目的の意図的添加とは考えにくく、国際的な資源循環過程でPBDE含有樹脂が混入した結果を反映したものと考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の最大の特色は、たとえ国際的に有害性が認知され、使用規制が強化された物質であっても、含有製品の使用が続く限りヒトへの曝露リスクが継続することに着目し、環境化学の手法を駆使して事実確認を進めたことにある。本申請課題の遂行により、規制難燃剤PBDE含有製品の再生利用に関する指針および排出制御方策の提案に資するデータを提示するとともに、終局的には、製品フローのクローズド管理およびリサイクル禁止等の対策を講じる必要性を示した。

研究成果の概要(英文)：Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) are synthetic additives widely used in plastics, textile, and electronic appliances to reduce their flammability. However, despite the benefits of PBDEs, major congeners in technical mixtures are listed in the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants for the global elimination. In this study, to examine the unintentional contamination of PBDEs in the downstream recycling to consumer products and toys purchased in both Japan and other countries between 2015 to 2018 were investigated. PBDEs were detected in about 10% of the survey components including black plastic toys, a clothes hanger, flash lights, and hair accessories. BDE 209 was the predominant congener with maximum concentration of 8,600 mg/kg. Their levels are insufficient to impart flame retardancy, implying that some of the components were manufactured using recycled plastic probably from e-waste that contained PBDEs.

研究分野：廃棄物資源循環学

キーワード：臭素系難燃剤 ポリ臭素化ジフェニルエーテル ストックホルム条約 廃プラスチック 家電リサイクル 非意図的混入 代替難燃剤

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）は代表的な臭素系難燃剤（BFRs）の一種であり、含有異性体組成が異なる以下3種類の製剤が存在する：ペンタ製剤（主に4～5臭素化体）、オクタ製剤（主に7～8臭素化体）、デカ製剤（主に10臭素化体）。これらのPBDEs製剤は用途に応じて樹脂や繊維に幅広く添加され、火災リスクの低減に貢献してきた。一方で、PBDEsは難分解性や生物蓄積性、毒性を有することが指摘されており、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約（POPs条約）や電気・電子機器への使用量を制限する欧州・有害物質使用制限指令（RoHS指令）により新たな生産・使用の廃絶や排出削減、含有製品の上市禁止等の対策が国際レベルで推進されている。2006年施行のRoHS指令ではPBDE総濃度に対して最大許容濃度（1,000 mg/kg）が設定されているのに対し、POPs条約では、3種類のPBDE製剤（ペンタ製剤、オクタ製剤、デカ製剤）の主成分である4～7臭素化BDEおよび10臭素化BDE（デカブROMジフェニルエーテル、BDE 209）についてのみ条約廃絶対象物質とされている。

2019年6月現在、POPs条約では4～7臭素化BDE含有製品のリサイクルを認めているが、今後の認可の継続が未定であることに加え、BDE 209については条約追加時にリサイクル適用除外が認められていない。現在、PBDEsを含有する製品の特定や回収は実施されていないことから、既に使用下にある製品は引き続きヒトへのPBDEs曝露源となる。さらに、POPs条約対象の難燃剤PBDEsを含む製品であっても、PBDE含有廃棄物の適正処理の対象となる濃度基準値について国際的な合意がなされていないことから、資源回収されたPBDE含有廃プラスチックやそれを利用した再生製品は国際的な流通は継続しているのが実態である。また近年、使用済みテレビやパソコン等の廃電気・電子機器（E-waste）の先進国から途上国への輸出と、途上国におけるE-wasteの不適正なりサイクル・廃棄処理に伴うPBDEsおよびその関連物質による環境汚染の拡大が懸念されている。リサイクル現場周辺の深刻な環境汚染の報告は数多くなされているが、そこで回収された廃プラスチックの利用や処分に関しては情報がきわめて不足している。日本から輸出された家電中古品や難燃剤含有廃プラスチックがどのようなフローを辿るのか、その循環利用・最終処分の実態は把握されていない。

### 2. 研究の目的

日本国内市場に流通している再生製品の中には、国内で循環している原材料を用いたものだけでなく、日本などから越境移動した廃プラスチック原材料で製造された再生製品が日本に輸入されたものも含まれる（図1）。しかしながら、難燃剤含有廃プラスチックのマテリアルフローについては十分な情報が得られておらず、PBDEs含有製品の再利用先が把握できていない状況にある。本研究では、規制難燃剤PBDE含有廃プラスチックの国際的な循環利用に伴うリスク管理を考える上で重要なケースとして、再生プラスチック製品へのPBDEs混入実態に関する国際調査を実施し、POPs含有廃製品の適正管理に資するデータを提示することを目的としている。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料

2015～2018年の間に国内外から入手した玩具や日用雑貨 合計484製品（1,008部材）を調査対象とした。本申請課題では再生製品の判定が重要になってくるが、製品表示では判別が不可能であるため、リサイクル材利用率が高いことが予想される安価な製品を主体に一般的に入手できるプラスチック製品をランダムに収集し、景品用おもちゃ、100円ショップ製品、海外の安価な製品の三つに分類した。全ての製品は解体し、部材ごとを調査対象とした。試料の内訳を表1に示す。また、途上国E-waste処理サイトとしてインドおよびタイの施設を調査し、プラスチック排出物6試料を入手した。

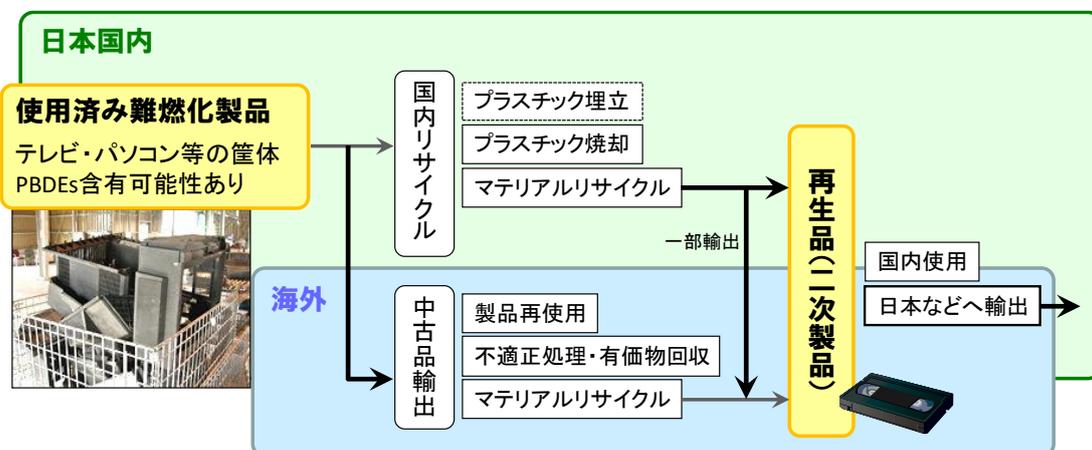
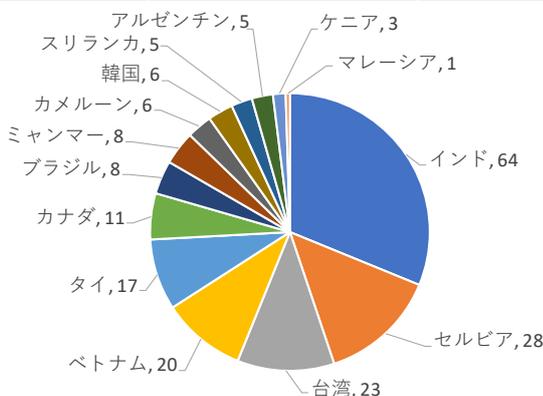


図1 PBDEs使用難燃化製品の循環資源としての国際的な流通

表 1 本研究で調査対象とした製品の内訳

分類	製品数	部材数
景品用おもちゃ	187	393
100円ショップ製品	92	228
海外の安価な製品	205	387
合計	484	1,008



## (2) 方法

まず、可搬型蛍光 X 線分析計 (XRF Instrument、Olympus DELTA、RoHS/WEEE モードで分析時間は 30 秒に設定) を用いて非破壊 (試料調製・前処理不要) で部材ごとに PBDE 含有の指標となる臭素濃度をスクリーニングした。臭素スクリーニング濃度が 30 mg/kg を超過した製品部材は試料の一部を凍結粉碎し、PBDE 含有量分析に供試した。凍結粉碎試料をトルエンによる超音波抽出の後、ポリマーを除去し、トリプル四重極ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC-MS/MS、Agilent 7000D) により PBDE 異性体を定性・定量した。アジア途上国 E-waste サイトで採取したプラスチック排出物は臭素濃度スクリーニングの後、全ての試料を対象に PBDE 濃度を測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 循環系への PBDEs 混入実態

当初、様々な国や地域で製造された再生プラスチック製品を入手することを予定していたが、調査を進める中で、多くの国で市販されている安価なプラスチック製品は中国など特定の国からの輸入製品であり、試買調査を実施した国で製造されているものを特定および入手することは困難であることが判明した。そのため、各国市場に流通している海外製プラスチック製品についても、再生製品と考えられる製品について規制難燃剤 PBDE 混入実態を調べる方針で進めた。

国内外から入手した玩具や日用雑貨 484 製品 (1,008 部材) について可搬型蛍光 X 線分析計による元素濃度スクリーニングを実施したところ、景品用おもちゃの約 9 割、100 円ショップ製品の約半数、海外製品の約 6 割で臭素濃度が 30 mg/kg 以下であった。これらについては以降の化学分析の対象から除き、臭素濃度が 30 mg/kg を超過した 208 部材について PBDE 濃度を測定した。その結果、黒色樹脂製玩具類やおもちゃのアクセサリ、ハンガー、ブックエンド、懐中電灯、ヘアクリップなどを含む 97 部材 (全部材試料の約 9.6%に相当) から PBDE (主に BDE 209) が検出された。そのうち、PBDE 濃度が 1,000 mg/kg を超過したサンプルは 28 サンプルあり、最高濃度は国内で購入したおもちゃのギターのプラスチック部分から 8,600 mg/kg が検出された。97 部材中約半数の試料からは 500 mg/kg 以下の比較的低濃度で PBDE が検出された。

難燃性能の付与に必要な PBDE 添加量は重量比で数%~10%程度とされるが、本研究で得られた製品中 PBDE 濃度は最大で 8,600 mg/kg と %オーダーにも満たなかったことから、難燃目的での意図的添加とは考えにくく、資源循環過程で使用済み PBDE 含有樹脂が新たな製品に混入した結果を反映したものと考えられた。玩具や日用雑貨などヒトに接触する機会が多く、本来は難燃性を必要としない多様な製品に対して使用済み PBDE 含有プラスチックが再生利用されている汎世界的状況がうかがえる。国際規制物質 PBDE を含有する製品・廃プラスチック・再生製品の国際的流通が、PBDE の継続的かつ広範な希釈・拡散汚染を招き、さらには元来の使用用途よりもヒトへの曝露リスクを高めることが懸念される。今後、PBDE 含有廃棄物の適正処理の対象となる濃度基準値について国際的な議論が進むと考えられる。基準値設定など規制強化により PBDE 含有プラスチックの再資源化は回避が可能と考えられ、それに伴い再生製品中 PBDE 濃度の低減が期待される。

## (2) 途上国 E-waste サイト排出物の調査

本研究課題最終年度に、途上国（インドおよびタイ）を対象に E-waste 等プラスチック含有廃棄物の再資源化の実態調査を行った。フォーマルな E-waste 解体施設やインフォーマルなプラスチックリサイクル現場等にて再資源化されたプラスチック破砕物および樹脂ペレット、再生プラスチック製品をサンプリングした。可搬型蛍光 X 線分析計による元素濃度スクリーニングの結果、廃プラスチック破砕物から最大で 6,800 mg/kg の Br 濃度が検出され、何らかの臭素系難燃剤含有プラスチックが混入していることが示された。インドで採取した容器包装由来プラスチック破砕物からも 1,000 mg/kg を超過する Br 濃度が検出された。PBDEs 含有量を GC-MS/MS で定量し、E-waste を含む混合破砕プラスチックや玩具等に含まれる規制難燃剤 PBDEs の濃度範囲を把握した。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 件）

〔学会発表〕（計 4 件）

- ① Kajiwara N. (2019) Environmentally sound management of end-of-life products containing PBDE and HBCD. 9th International Symposium on Flame Retardants BFR2019, Montreal, May 2019
- ② Kajiwara N., Takigami H. (2019) Recycling PBDEs to New Products including Toys and Consumer Products. Pure and Applied Chemistry International Conference 2019 (PACCON 2019), Bangkok, February 2019
- ③ Kajiwara N., Matsukami H. (2017) Polybrominated diphenyl ethers in end-of-life electric home appliances collected in Japan in 2016. 37th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants (POPs) – DIOXIN 2017, Vancouver, August 2017
- ④ 梶原夏子、松神秀徳. 使用済み家電製品中 PBDE 含有量の国内実態調査. 第 26 回環境化学討論会、静岡、2017 年 6 月

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。