

化学物質の安全管理に関するシンポジウム
平成24年2月17日

製品ライフサイクルにおける化学物質 リスクの評価と管理について

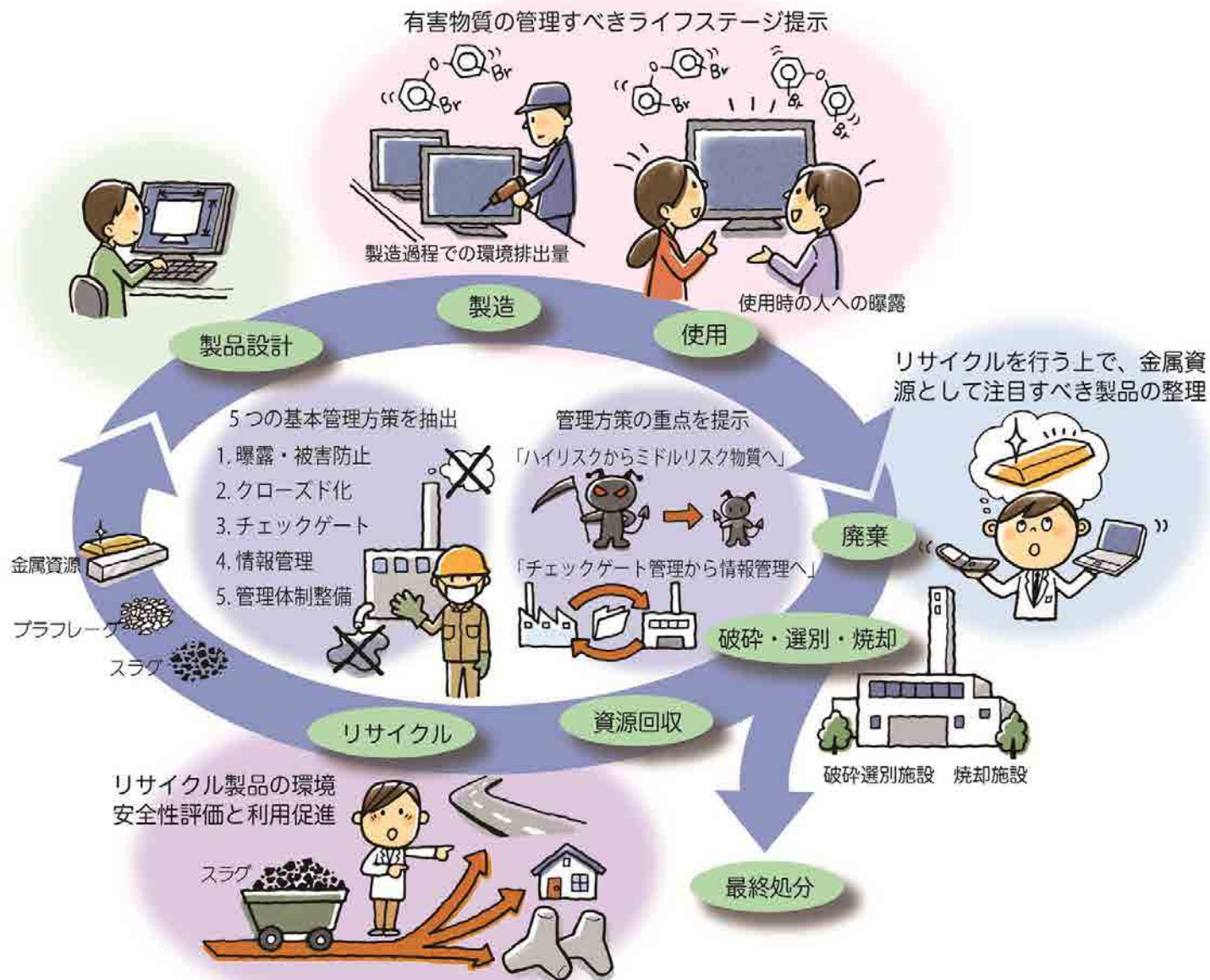
滝上英孝

独立行政法人国立環境研究所
資源循環・廃棄物研究センター

話題

- 製品ライフサイクルにおける化学リスクの評価と制御(アプローチ方法とケーススタディー)
- リスク(ハザード)の分析学的測定方法論(化学分析とバイオアッセイの併用、アッセイの今後)
- 震災と化学物質汚染(迅速な化学リスク評価が求められた事例と対応)

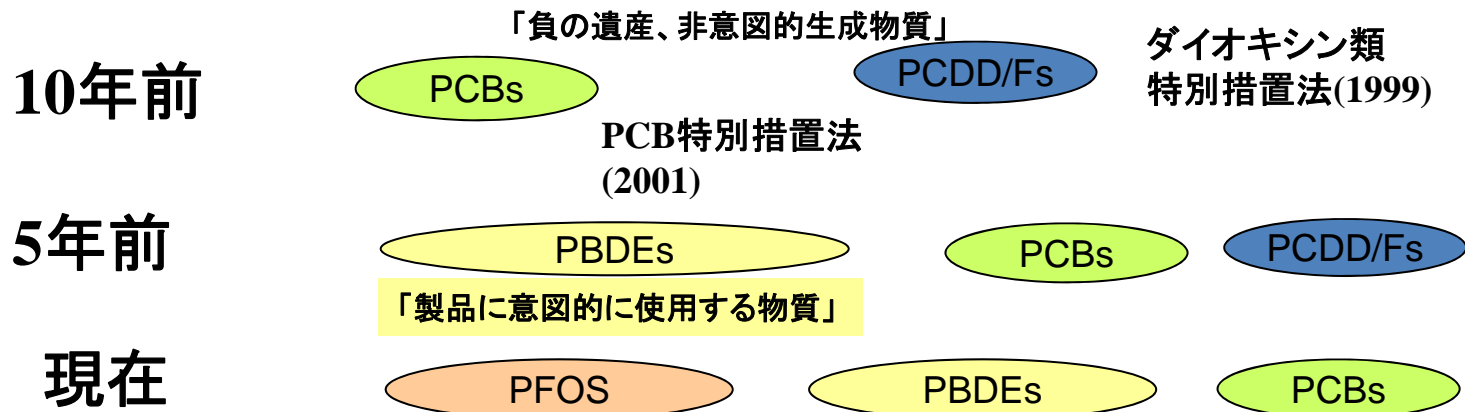
製品ライフサイクルにおける化学物質の管理



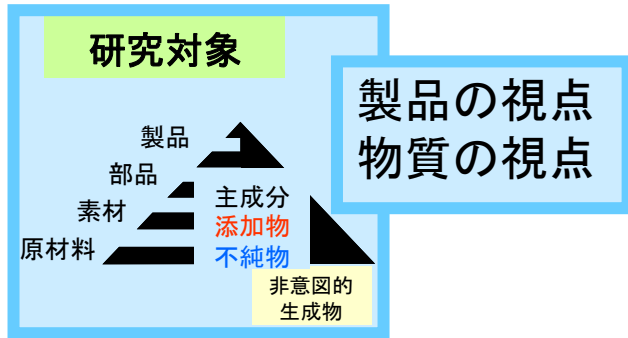
有害化学物質の研究の流れ



基礎 → 挙動把握 → 対策立案 → 対策実証

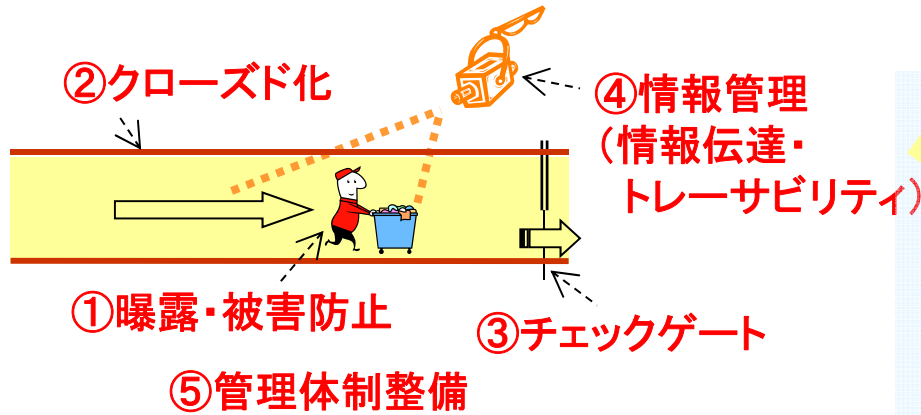


製品に含まれる化学物質管理方策の特性化



基本管理方策の抽出と特性化

<定義、構成要素・要件、適用性、有効性>

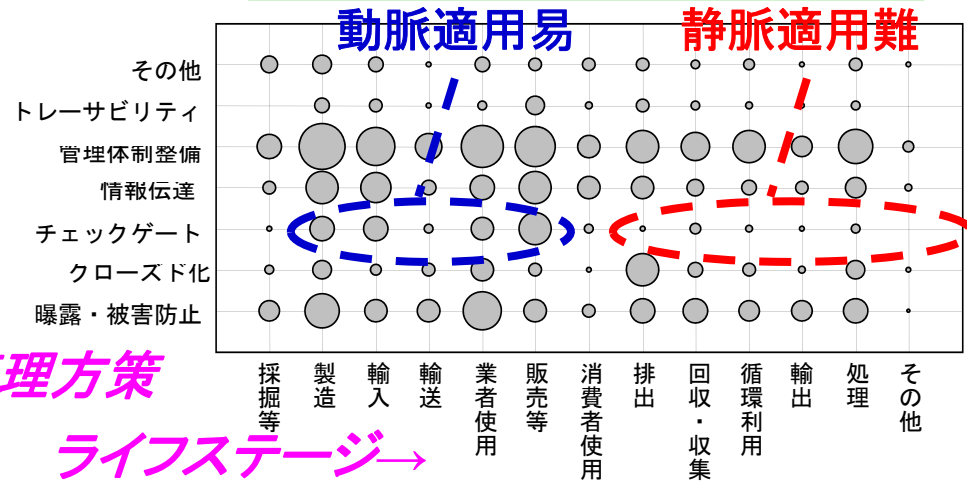


国内中心に約40法制度、
約700の管理規定を類型化

リサイクル法、化審法・化管法以外の分野も広く調査

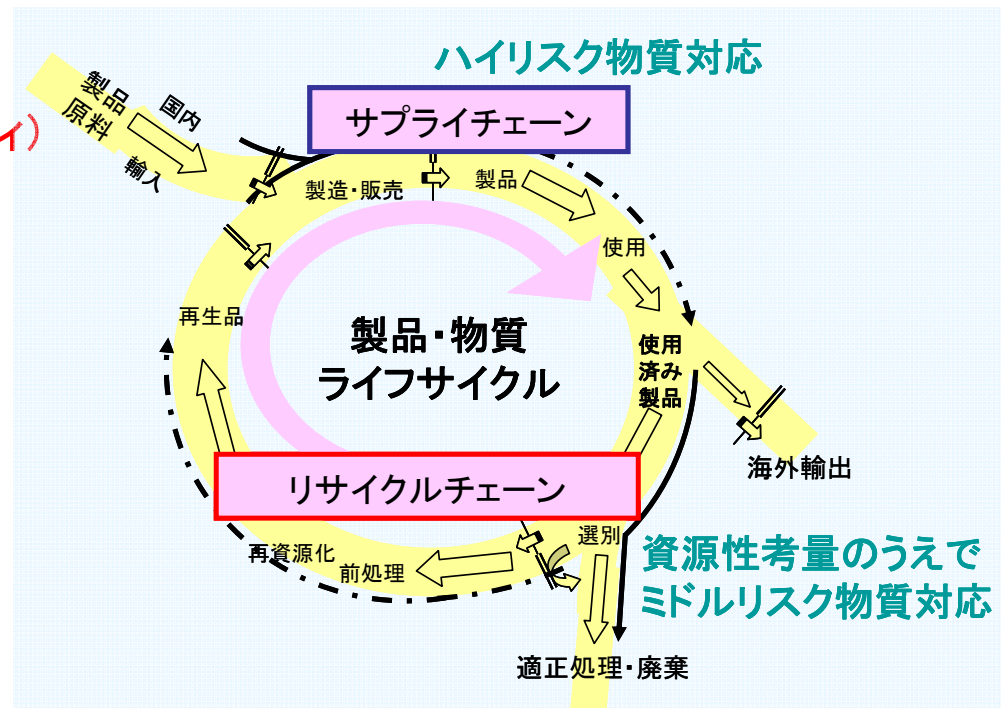
※②には資源回収方策も含む。

物質管理方策の適用状況



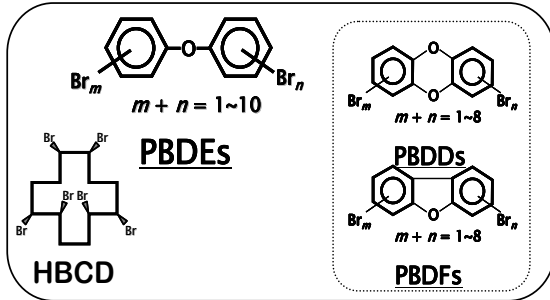
↑
基本管理方策

ライフステージ→



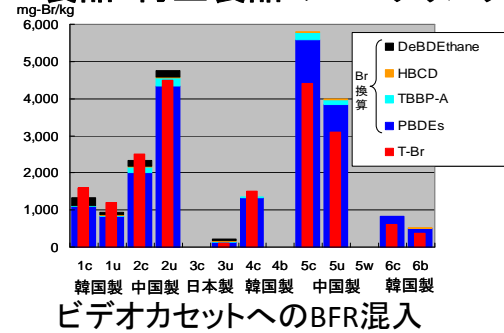
プラスチック: 臭素系難燃剤のライフサイクル排出と管理方策検討

臭素系難燃剤 (BFR)

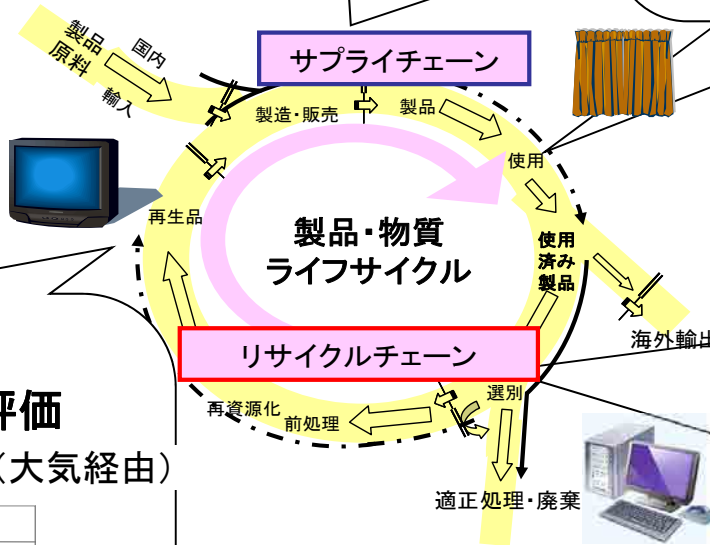
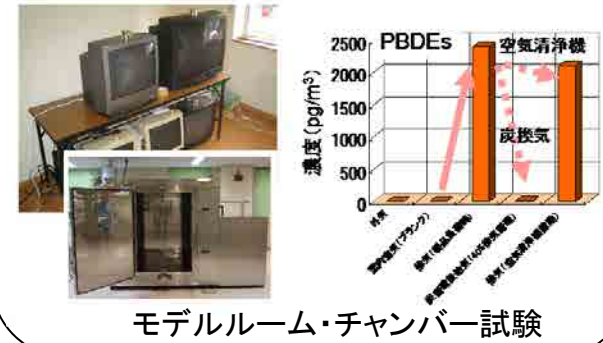


プラスチックの代表的添加剤
環境蓄積性と毒性

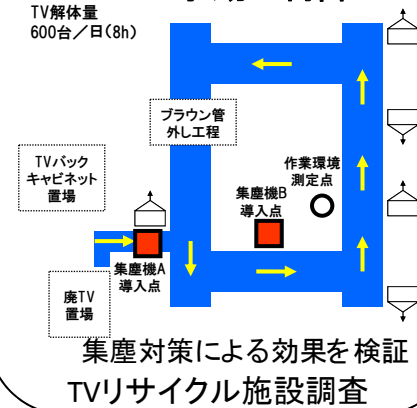
BFR製品・再生製品のモニタリング



製品使用時のBFRの挙動と制御

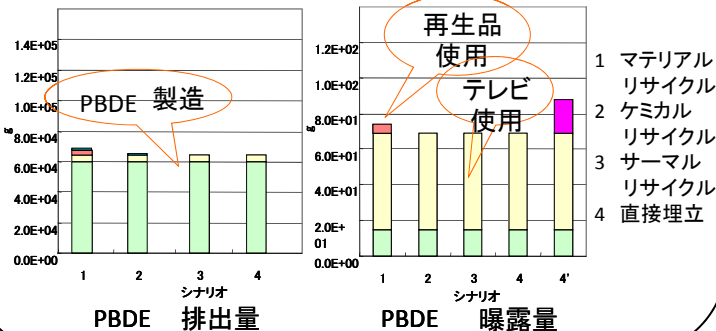


廃棄・リサイクル過程 BFR挙動と制御



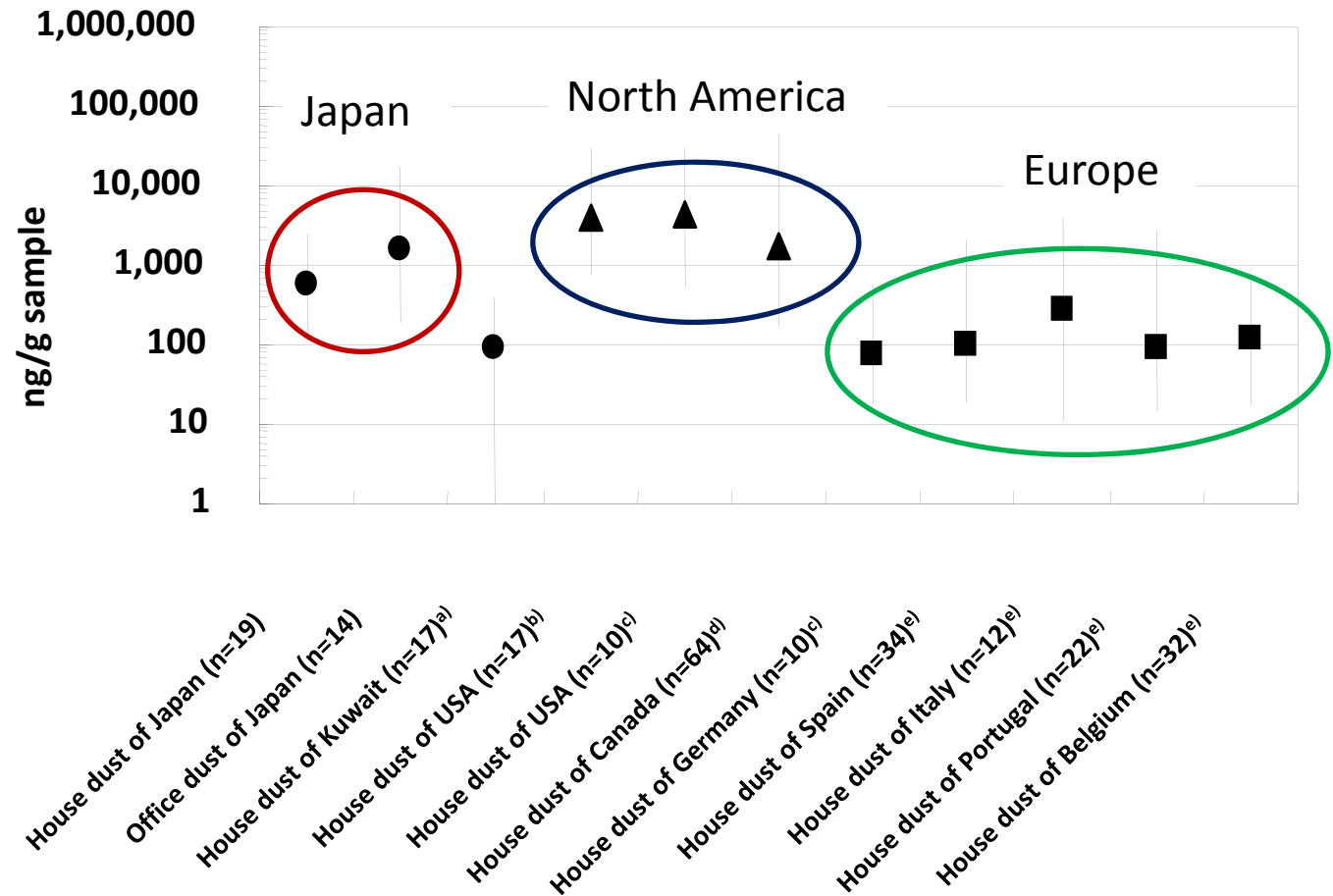
リサイクル間LCA ライフサイクル排出・曝露評価

廃TV からのPBDE 排出量と曝露量(大気経由)



BFRの製品ライフサイクルにおける挙動、環境排出、排出削減対策について調査検討
BFR曝露・リスク評価と管理について考察

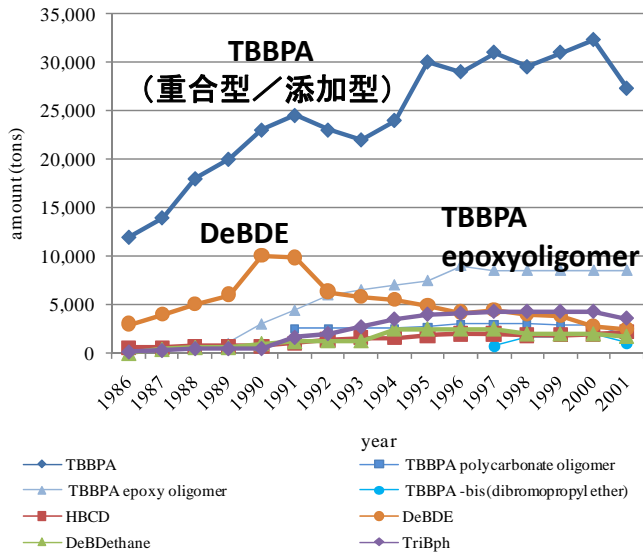
ハウスダストに含まれる臭素系難燃剤 (PBDE) の国際比較



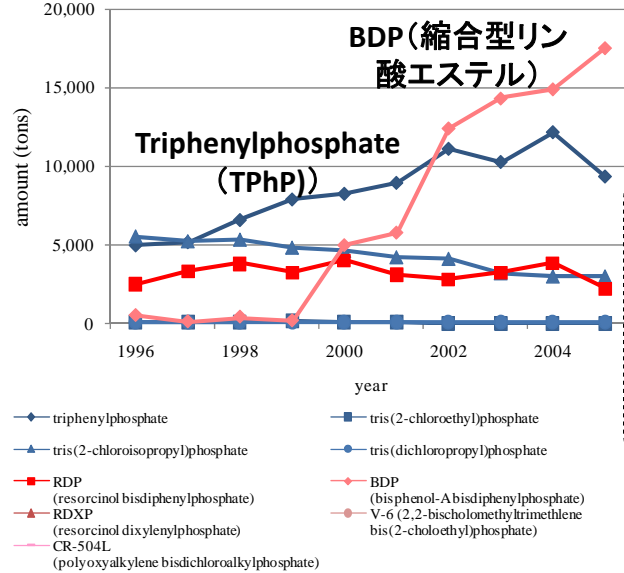
a) Gevaio et al, 2006; b) Stapleton et al, 2005; c) Sjodin et al, 2004; d) Wilford et al, 2005; e) Fabrellas et al, 2005

臭素系難燃剤(BFR)の代替化とリスク得失評価の必要性

BFRの国内消費量推移



有機リン系難燃剤国内消費量推移



代替化=リスク低減?

代替難燃剤のリスク関連データ取得とBFRとの得失評価

使用時放散、分解特性
ハザード情報
マテリアルリサイクル時の機能、難燃特性の比較

PFR (リン系)

縮合型

最新型液晶テレビ・プラスチック部材中の難燃剤分析結果(蛍光X線分析)

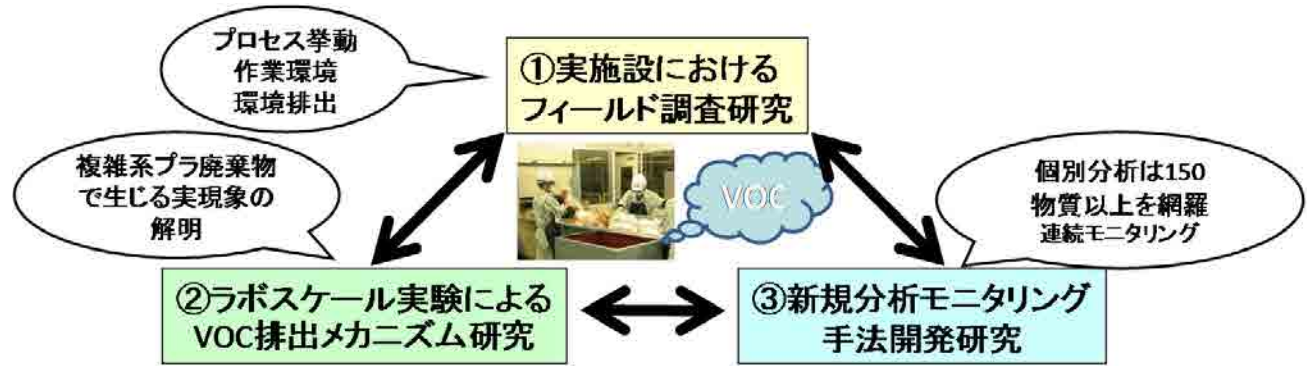
部材	フロントカバー	バックカバー	LCDパネル	本体基板	電源基板	パネル基板
液晶TV A	臭素系 14%	臭素系 13%	リン系 %レベル	臭素系 2%	TPhP 0.7%	臭素系 2%
液晶TV B	リン系 %レベル	リン系 %レベル	リン系 %レベル	臭素系 4%	臭素系 4%	臭素系 9%

臭素系難燃剤: PBDEs, HBCD, TBBPA (添加型), BPhs, DBDPEで説明できず、代替化BFRの可能性

リン系難燃剤: BFR代替難燃剤としての縮合型リン酸エステル類の可能性

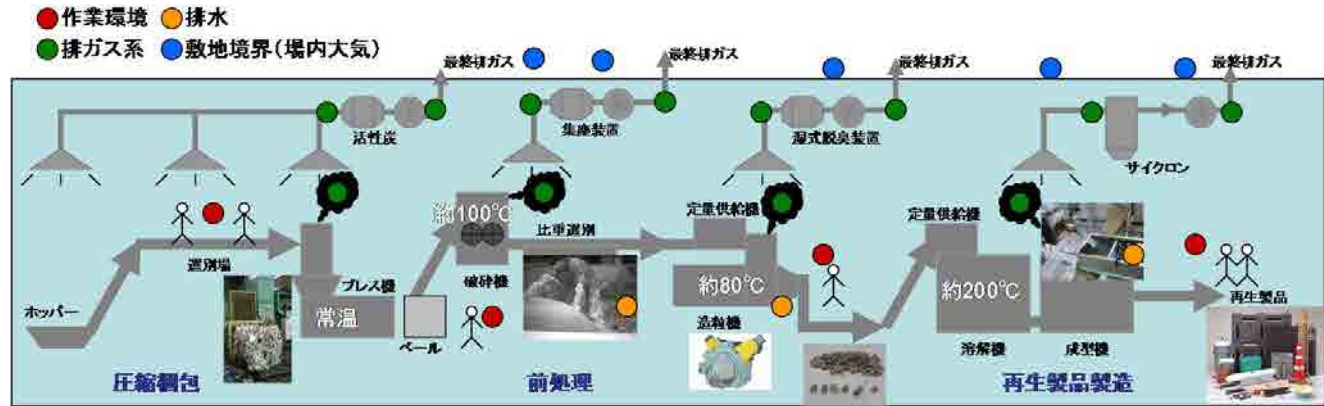
プラスチック: 廃プラスチックのリサイクル過程における有害化学物質の排出挙動と制御

プラスチックライフ
サイクル安全性評価
各種リサイクルプロセスの
化学リスク評価

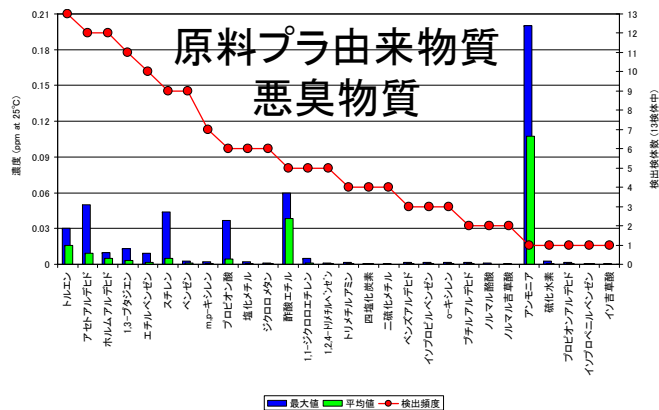


廃プラリサイクル
7施設での調査を
実施・例数蓄積
(圧縮梱包・破碎・
成型・RPF製造)

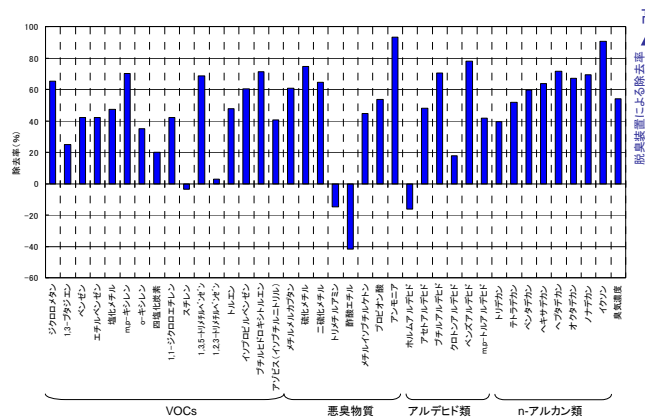
処理フローと調査ポイントの例



VOC排出実態(検出頻度と濃度)



VOC制御検討(脱臭装置による除去)



原料・製品
管理のあり
方の提案が
重要課題

リサイクルサイトにおけるレアメタルの作業環境汚染調査



Crushed solar cells
(800 kg) stocked in the past

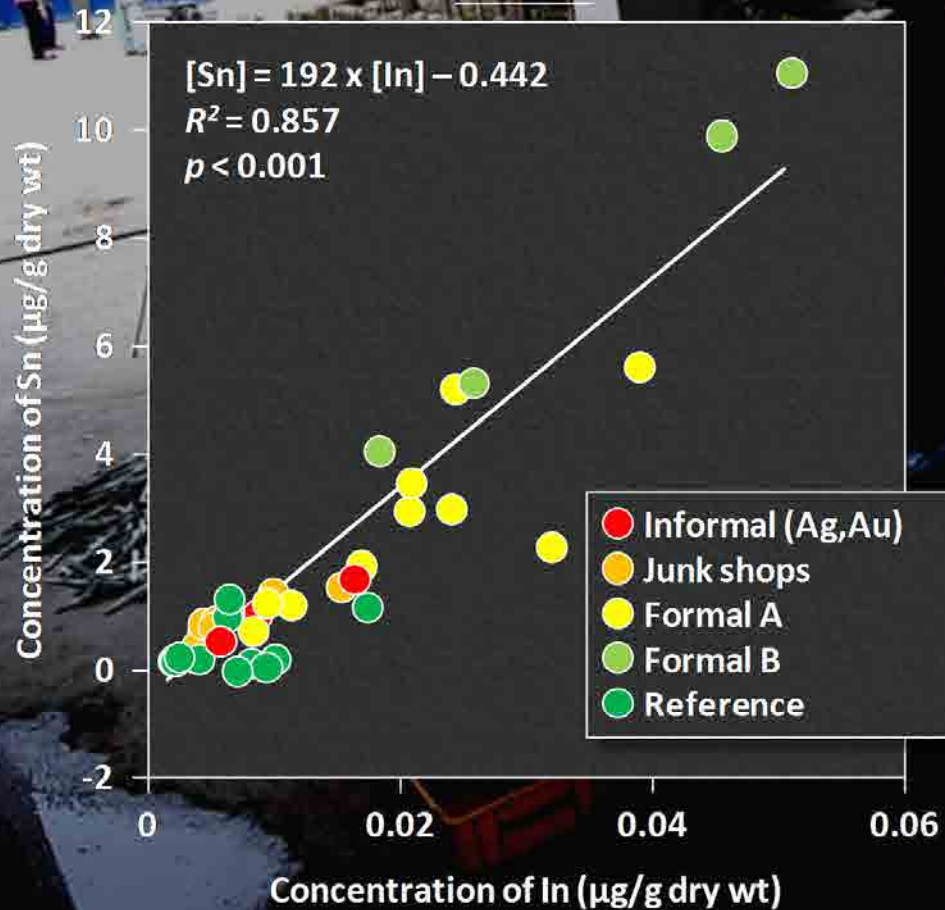
Handheld XRF screening results for dust in Factory A

		Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Se	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb	
Factory A	Dust	Point 1	<LOD	25	702	21760	1297	<LOD	286	<LOD	4264	67	<LOD	3051
	Dust	Point 2	<LOD	<LOD	1367	89601	3216	39	143	<LOD	8215	<LOD	225	6419
	Dust	Point 3	<LOD	<LOD	845	5486	2057	<LOD	250	<LOD	3924	<LOD	<LOD	4538
	Dust	Point 4	<LOD	<LOD	<LOD	799	1201	<LOD	<LOD	228	2161	<LOD	<LOD	206230
	Dust	Point 5	4588	<LOD	644	38778	5630	<LOD	130	<LOD	2983	<LOD	<LOD	8863
	Dust	Point 6	51523	<LOD	4999	32594	4768	<LOD	<LOD	<LOD	458	<LOD	<LOD	1233

Solar cell components: $\text{Cu}(\text{In})\text{Se}_2$, $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$

フィリピンのリサイクルサイトにおけるレアメタル汚染

In - Sn



■ Same behavior in body?

■ Same source?

Indium tin oxide (ITO)???

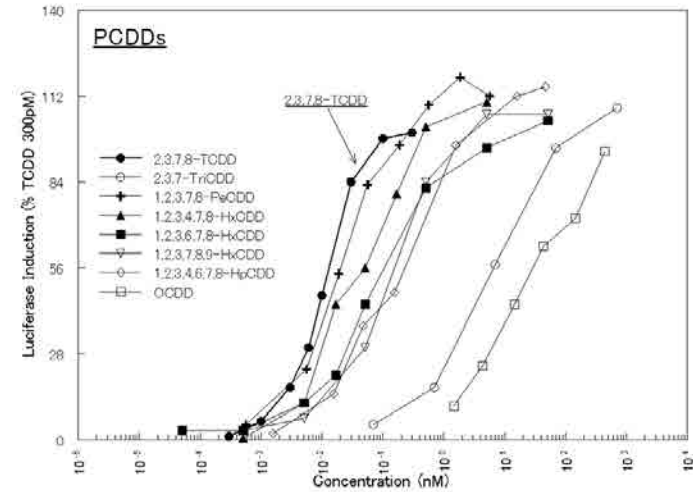
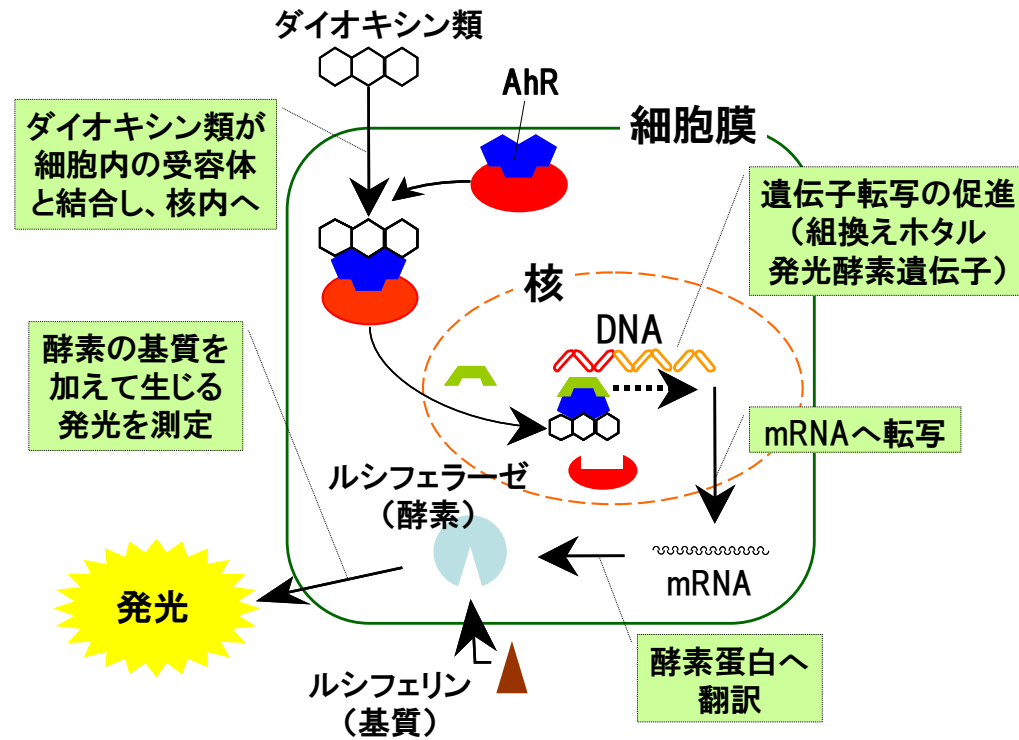
- Liquid crystal displays
- Flat panel displays
- Plasma displays
- Touch panels
- Electronic ink applications
- Organic light-emitting diodes
- Solar cells, etc.



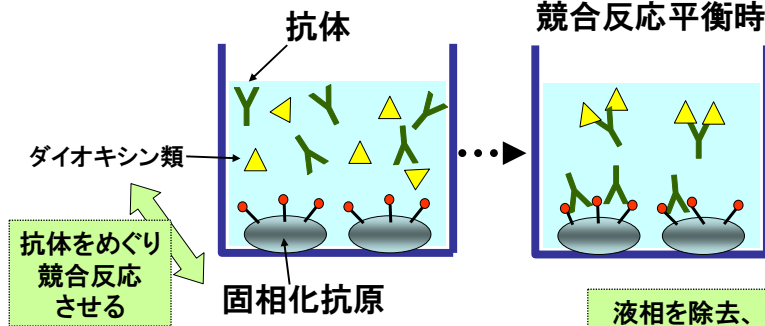
話題

- 製品ライフサイクルにおける化学リスクの評価と制御（アプローチ方法とケーススタディー）
- リスク（ハザード）の分析学的測定方法論（化学分析とバイオアッセイの併用、アッセイの今後）
- 震災と化学物質汚染（迅速な化学リスク評価が求められる事例と対応）

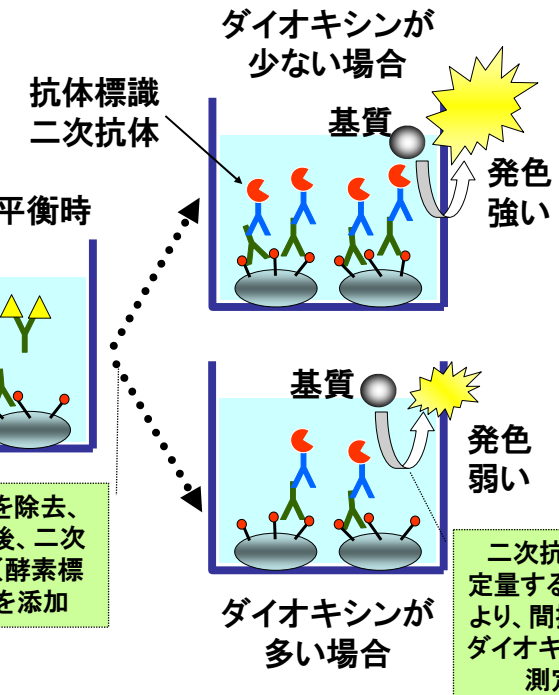
ダイオキシン類を検出するバイオアッセイ



ダイオキシン受容体 (AhR) 結合レポーター遺伝子アッセイ(上)



イムノアッセイ(右)



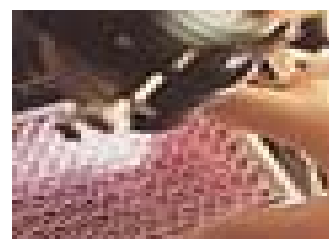
液相を除去、洗浄後、二次抗体(酵素標識)を添加

EU Commission Directive 2002/69/EC 食品中ダイオキシン類管理及び、ダイオキシン様PCB測定のためのサンプリング並びに分析法の策定作業（2002）

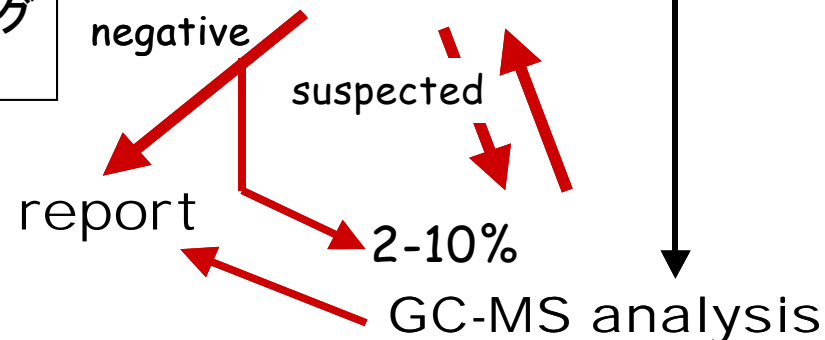
必要条件

	Screening methods	Confirmatory methods
False negative rate	< 1%	
Trueness		-20% to +20%
CV	< 30%	< 15%

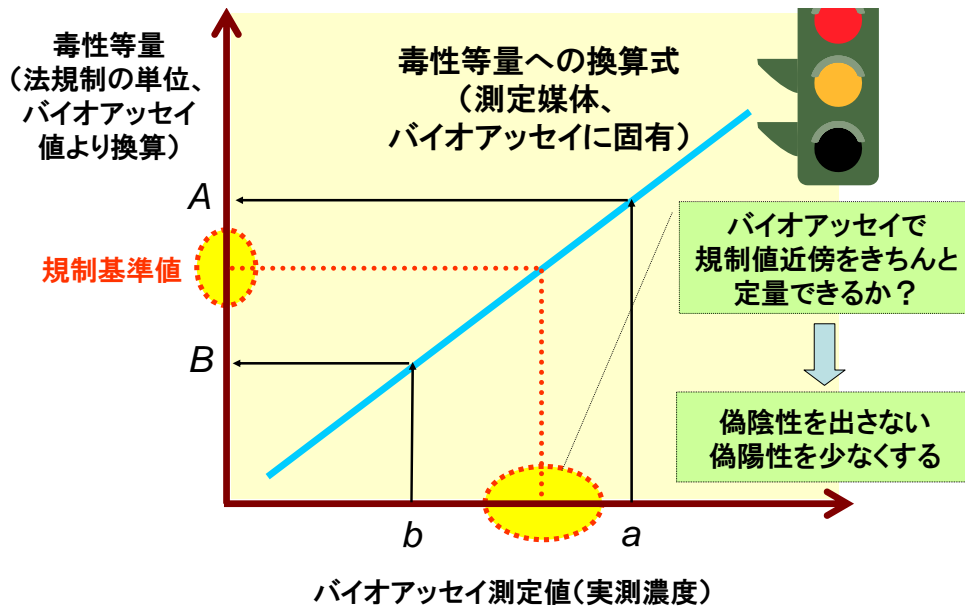
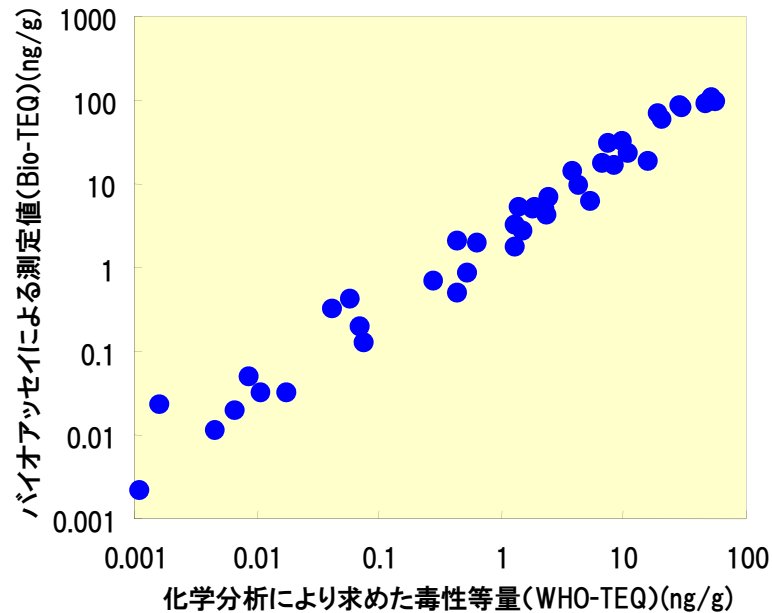
False positive rate low enough



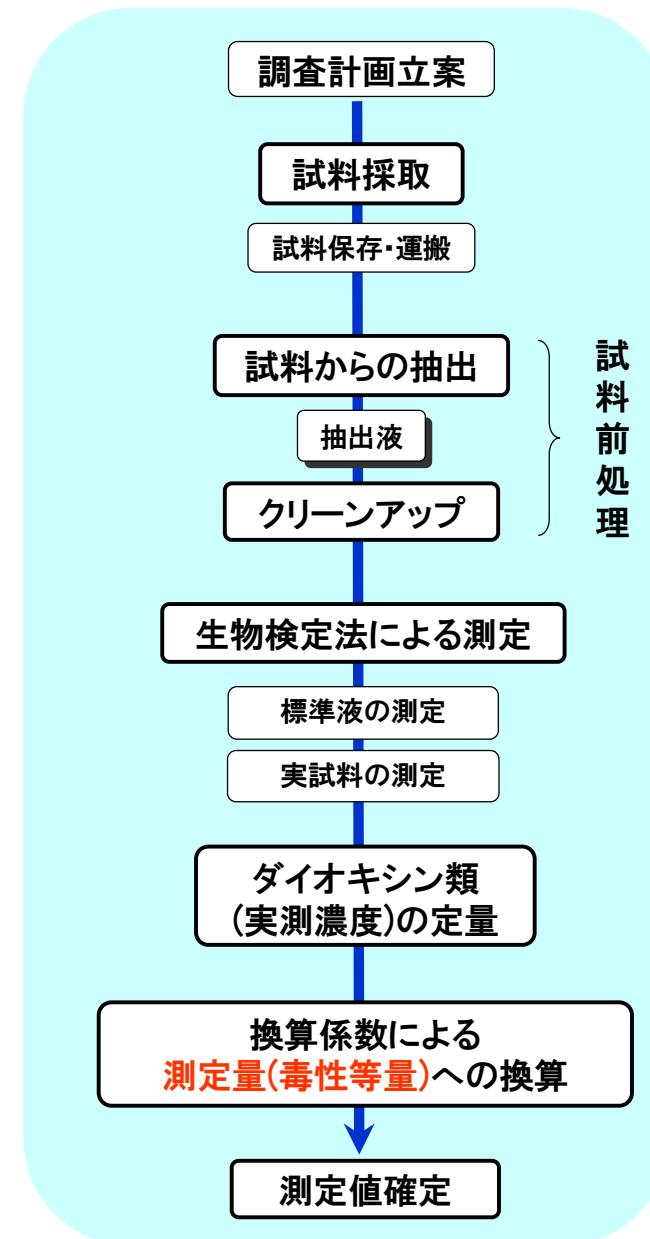
規制値の60-70%以上のスクリーニング
測定値のもの→GC-MSへ



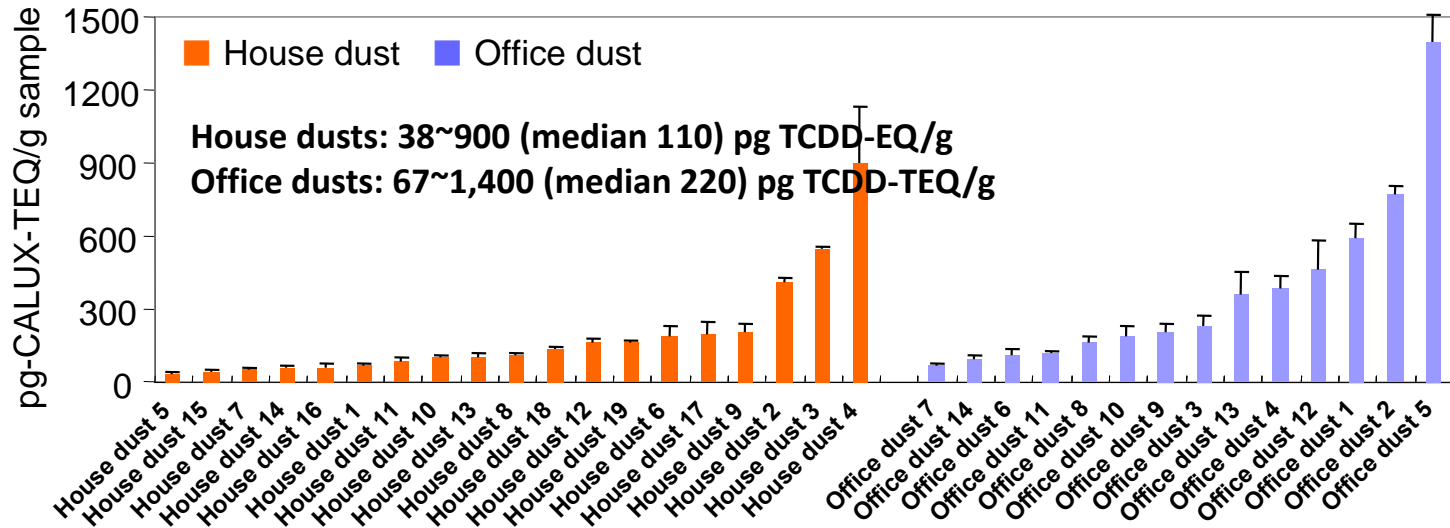
ダイオキシン分析代替法としての焼却排ガス・灰用公定法検討



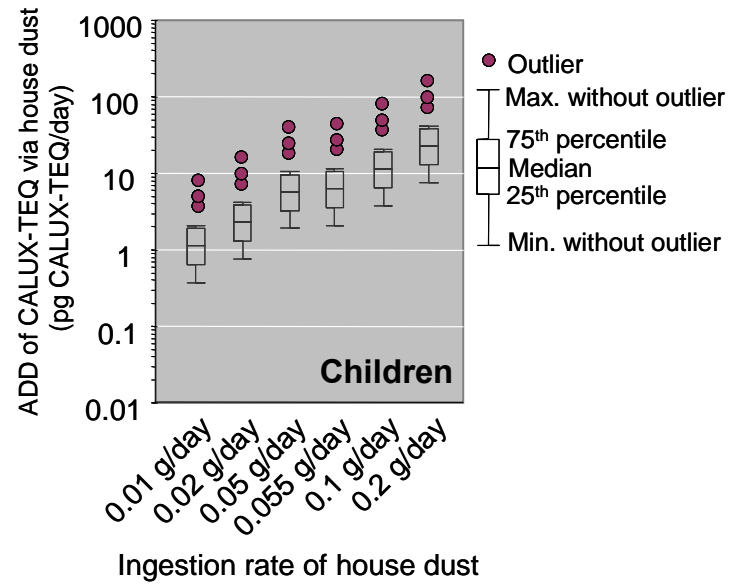
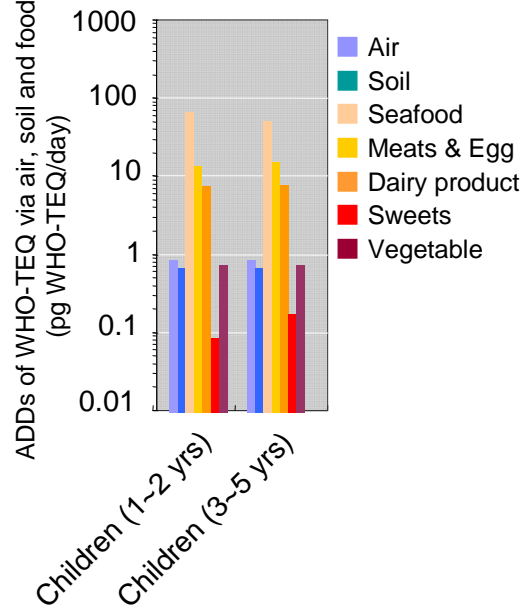
注) 偽陰性: バイオアッセイで求めた毒性等量 < 規制基準値 < GC/MSで求めた毒性等量
偽陽性: GC/MSで求めた毒性等量 < 規制基準値 < バイオアッセイで求めた毒性等量



室内ダスト試料が有するダイオキシン様作用

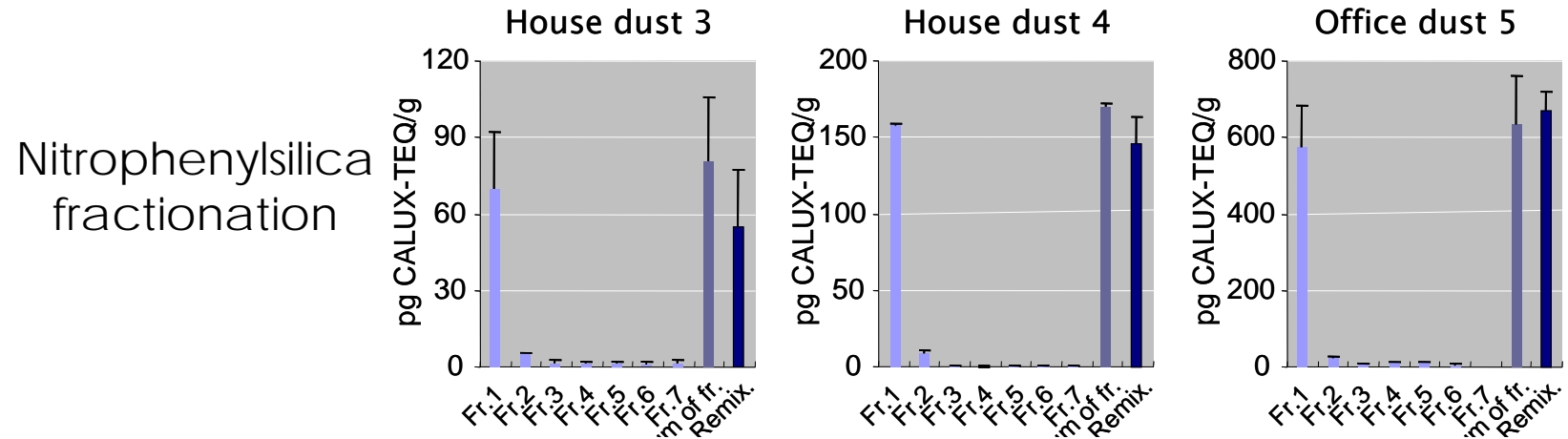


Estimation of average daily dose (ADD)

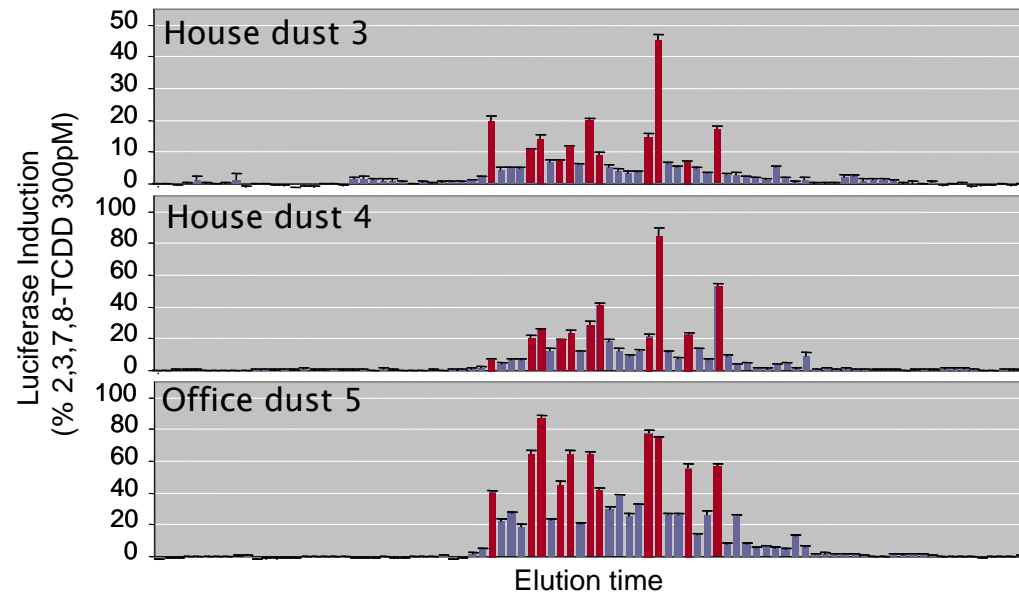


ハウスダストの毒性同定評価

ハウスダスト中ダイオキシン類縁化合物の分画

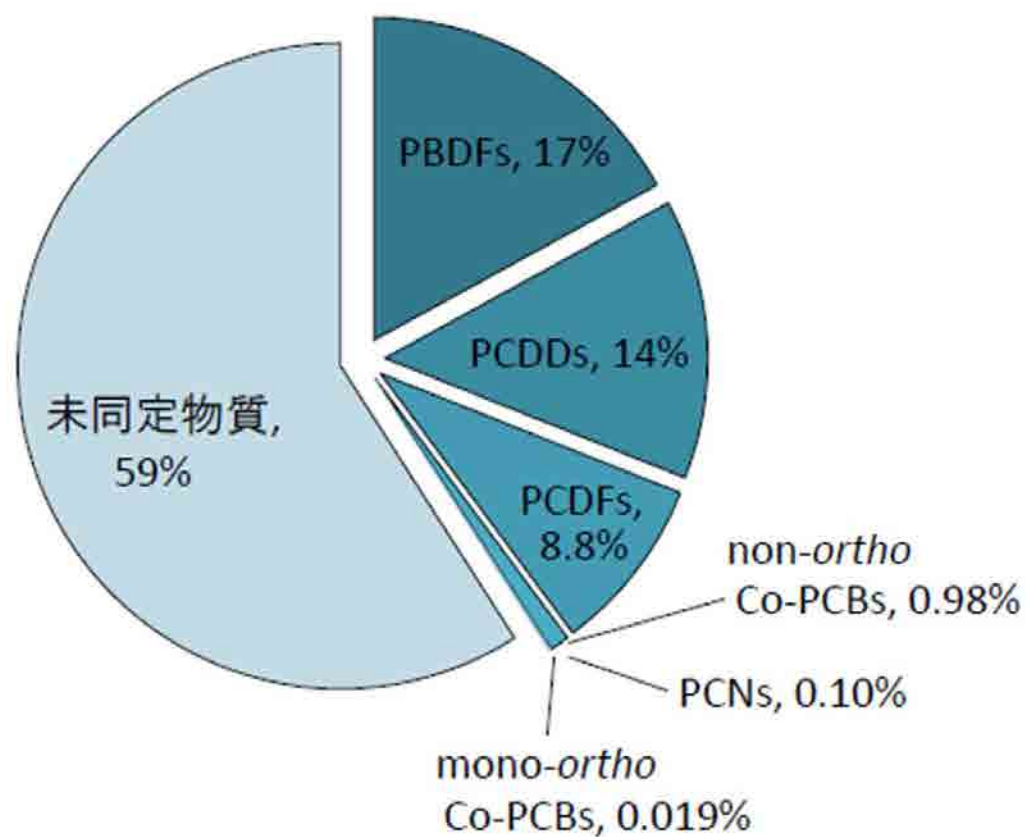


Octadecylsilica fractionation



ハウスダスト中のダイオキシン類縁化合物の検索同定と評価

ダイオキシン類よりもPBDFsの寄与が高い



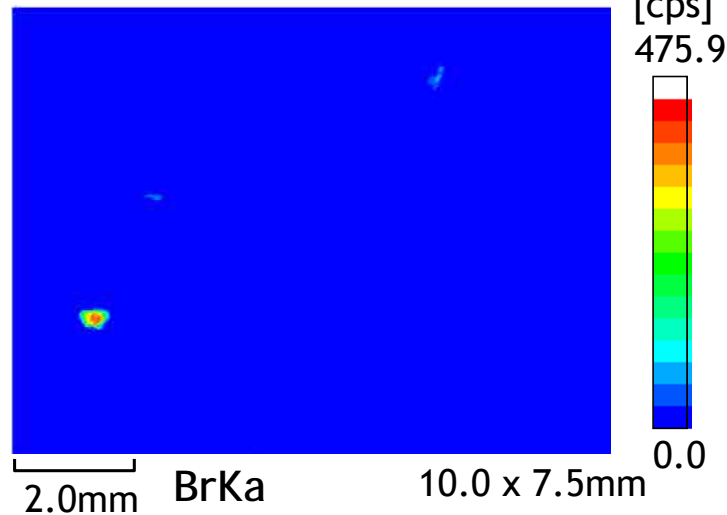
エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置(μ EDX)による ダスト中臭素の存在形態検討

○ 本検討の結果(ダスト試料) → 27試料/48試料が350ppm以上の粒子等を含む

家電量販店ダスト



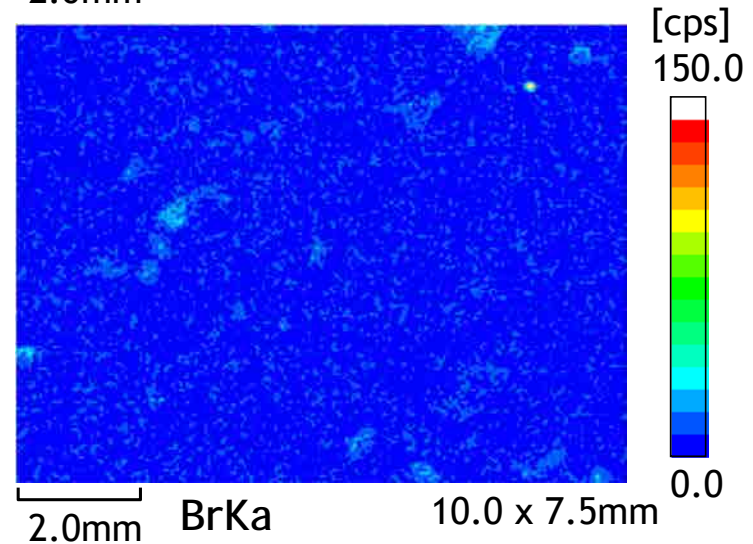
2.0mm 10.0 x 7.5mm



保育園ダスト



2.0mm 10.0 x 7.5mm



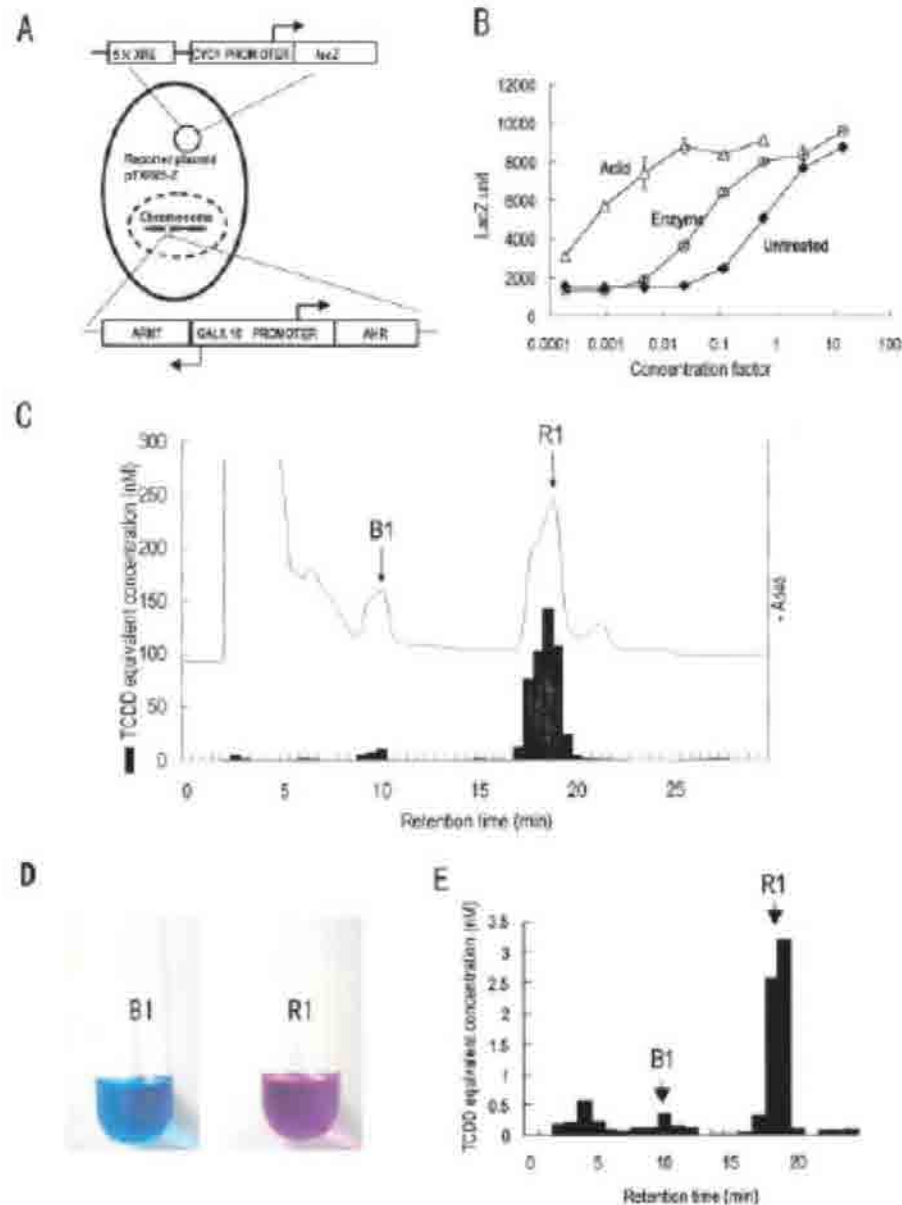
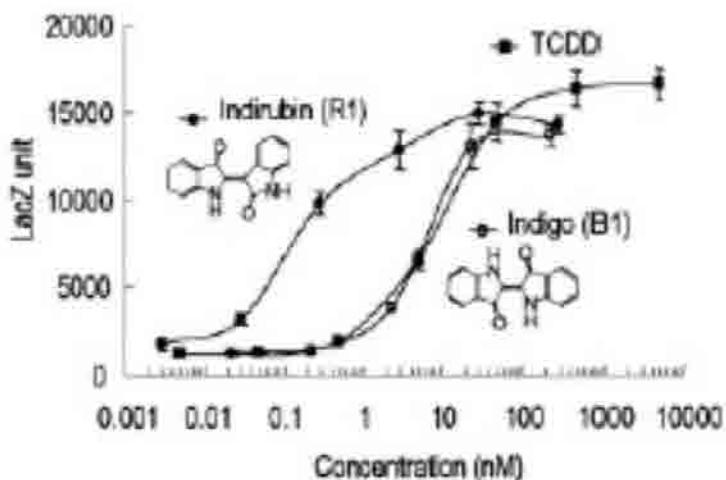
毒性同定評価の稔りの一端(2001年)

THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY
Vol. 276, No. 34, Issue of August 24, pp. 31475-31478, 2001
© 2001 by The American Society for Biochemistry and Molecular Biology, Inc.
Printed in U.S.A.

Indirubin and Indigo Are Potent Aryl Hydrocarbon Receptor Ligands Present in Human Urine*

Received for publication, May 10, 2001, and in revised form, June 1, 2001
Published, JBC Papers in Press, June 25, 2001,
DOI 10.1074/jbc.C100238200

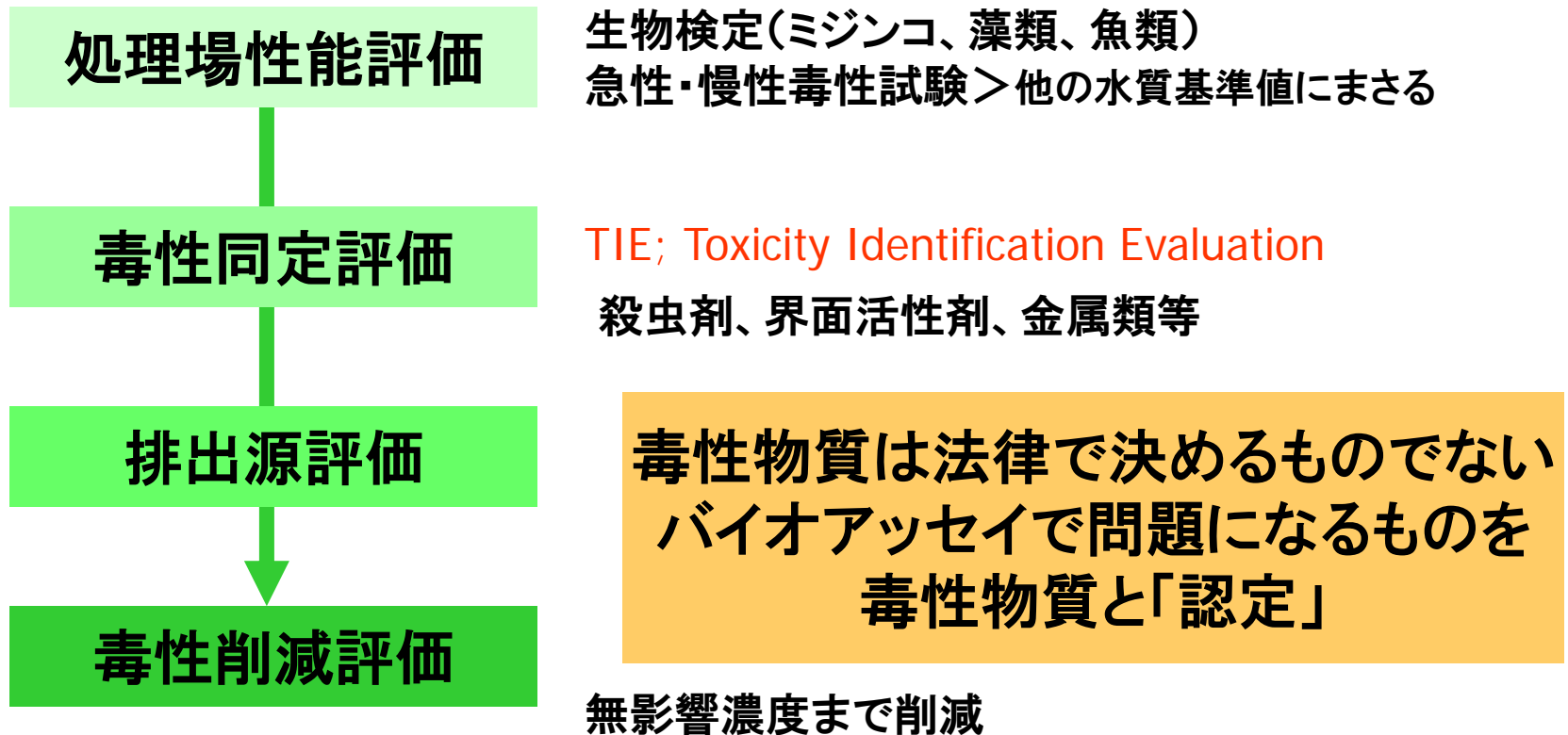
Jun Adachi[‡], Yoshitomo Mori[‡], Saburo Matsui[‡],
Hidetaka Takigami[§], Junko Fujino[§],
Hiroko Kitagawa[§], Charles A. Miller III[¶],
Takaaki Kato^{**}, Kenichi Saeki^{**},
and Tomonari Matsuda^{§§‡‡}



毒性同定評価・毒性削減評価の考え方 (バイオアッセイの本来活用形)

USEPA Clean Water Actの再制定(1987) 排水処理施設に適用

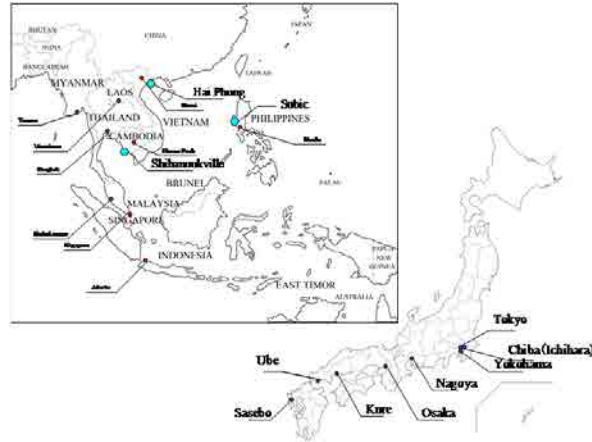
「毒性削減評価法(TRE; Toxicity Reduction Evaluation)」の対策導入



WETの取り組みに期待する

バイオインフォマティクスの文脈におけるバイオアッセイの活用

港湾底質の各種受容体結合活性



CALUX		Nagoya		Kure		Tokyo		Ube		Osaka		Sasebo	
		Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2
AR	agonism												
AR	antagonism												
ERa	agonism												
ERa	antagonism												
GR	agonism												
GR	antagonism												
PR	agonism												
PR	antagonism												
CALUX		Ichihara		Yokohama		Hai Phong		Subic		Shihanoukville			
		Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2	Fr 1	Fr 2
AR	agonism												
AR	antagonism												
ERa	agonism												
ERa	antagonism												
GR	agonism												
GR	antagonism												
PR	agonism												
PR	antagonism												

	No activity
	Weak activity (LOQ<, <EC20)
	Mild activity (EC20<, <EC50)
	Very potent activity (>EC50)

Sample preparation
5g sediment----50 uL final DMSO fraction

大気粉塵の各種受容体結合活性



Ambient particulate matter (Kanazawa, Japan)

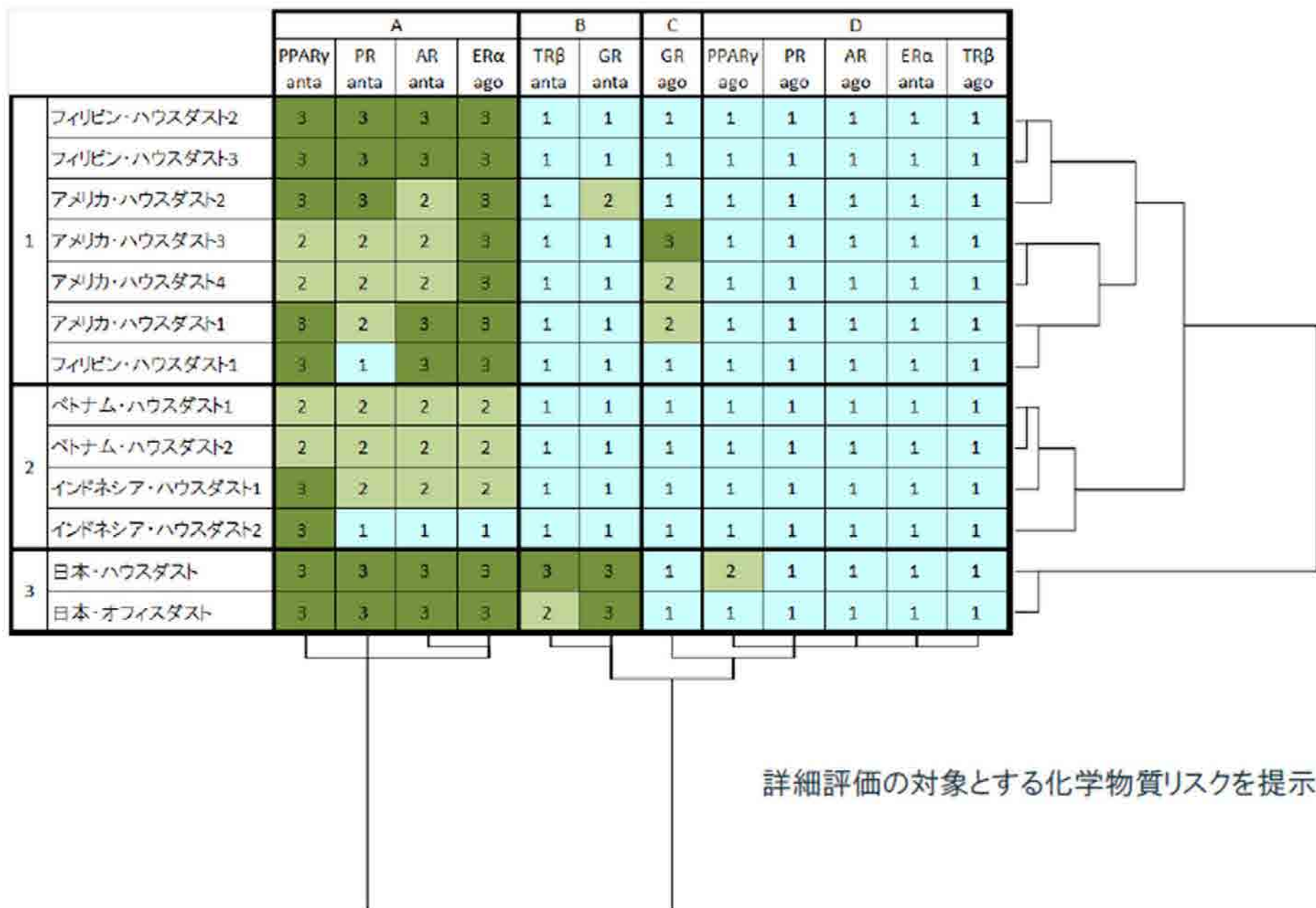
CALUX		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AR	agonism										
AR	antagonism										
ERa	agonism										
ERa	antagonism										
GR	agonism										
GR	antagonism										
PR	agonism										
PR	antagonism										

Ambient particulate matter (Beijing, China)

CALUX		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
AR	agonism										
AR	antagonism										
ERa	agonism										
ERa	antagonism										
GR	agonism										
GR	antagonism										
PR	agonism										
PR	antagonism										

	No activity
	Weak activity (LOQ<, <EC20)
	Mild activity (EC20<, <EC50)
	Very potent activity (>EC50)

ハウスダストをハザード特性で類型化

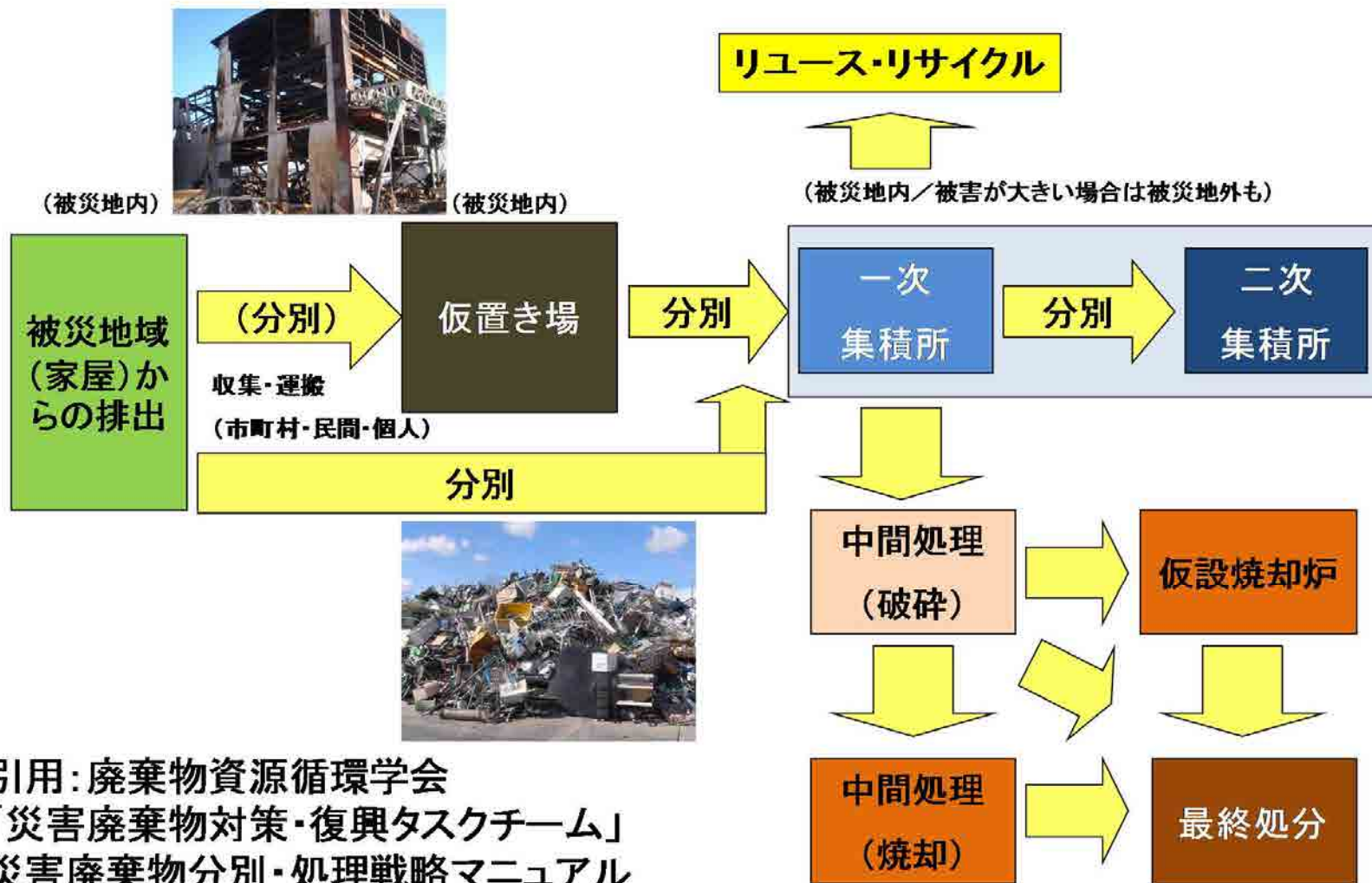


話題

- 製品ライフサイクルにおける化学リスクの評価と制御（アプローチ方法とケーススタディー）
- リスク（ハザード）の分析学的測定方法論（化学分析とバイオアッセイの併用、アッセイの今後）
- 震災と化学物質汚染（迅速な化学リスク評価が求められる事例と対応）

震災廃棄物の性状と処理における有害化学物質対策

基本的な災害廃棄物への対応フロー



引用: 廃棄物資源循環学会
「災害廃棄物対策・復興タスクチーム」
災害廃棄物分別・処理戦略マニュアル
～東日本大震災において～ver.2

「混合ミンチ」廃棄物

(平成23年5月6日 岩手県野田村の仮置き場)

分別困難
塩分

堆積物(汚泥)

腐敗・悪臭

火災リスク

危険物

中身の分からない混合状態は、資源回収
(リサイクル)及び環境汚染・事故防止の
観点から最も望ましくない状態



研究所の熱処理プラントにおける塩水被り木材の燃焼試験



仙台市仮置き場にて
採取した試料



廃木材から作成したペレット

試験のポイント

- 塩化水素、ダイオキシン類等の排出について検証
- ダイオキシン対策を講じた実験プラントでの試験
- 木材廃棄物を対象として条件を変えて試験実施
(塩分量、混在物質、燃焼温度を変化させて実施)
- 現地の焼却炉での実証試験とのリンク



海中がれき(岩手県大槌町)

廃木材の塩素分

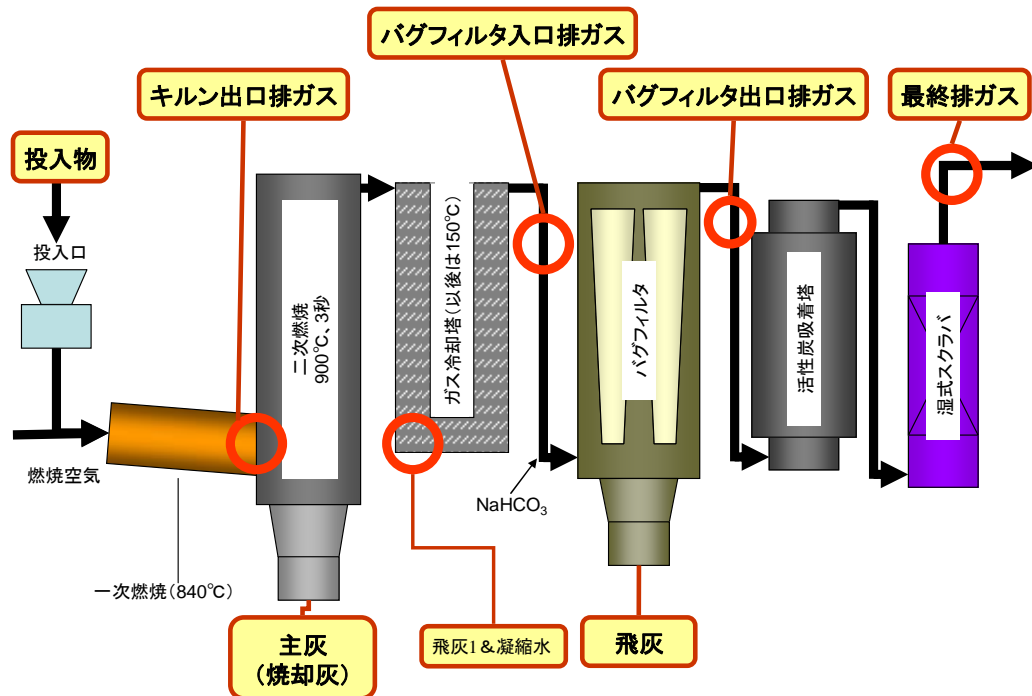
含有レベルが高いもの(0.1wt%以上)

サンプル名	汚れ	太さ or 厚さ or 径 / mm	表面積 ⁺ /体積(A/V) / cm ⁻¹	密度/g/cm ³	塩素分 / %
小角材1	1	18×22	2.1	0.33	0.144
小角材3	2	32×90	0.85	0.41	0.107
倒木枝	0	径：33	1.3	0.71	0.104
倒木2	2	径：100	0.40	0.82 例外	0.262
流木枝	3	径：35	1.2	0.30	3.35
流木1	1	径：75	0.53	0.47	0.247
合板1	3	2	10	0.67	2.96
合板2	1	5	4.2	0.63	0.160
合板3	1	10	2.3	0.52	0.117
合板4	3	10	2.4	0.52	0.400
合板5	1	10	2.3	0.60	0.141
柱材5	1	100×100	0.40	0.47	0.106
板材2	2	20	1.4	0.46	0.461
朽木	1	30×140*	0.50*	0.37	0.153

*腐朽, 汚れ:0(軽)→3(重), +:海水と接する表面積, イオンクロ:イオンクロマトグラフの結果

含有量が高いもの=薄いもの(表面積大), 密度の低い(軽い)もの

実際の燃焼試験のようす（平成23年5～8月）



投入口と一次燃焼炉

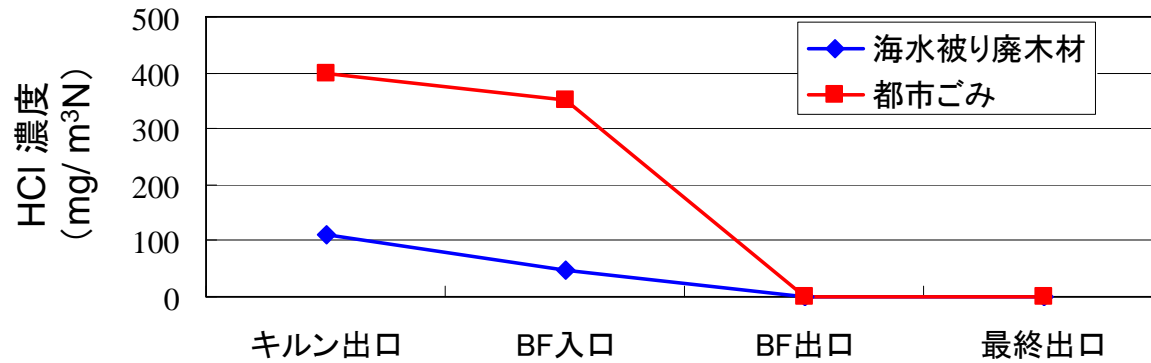


排ガス処理プロセス

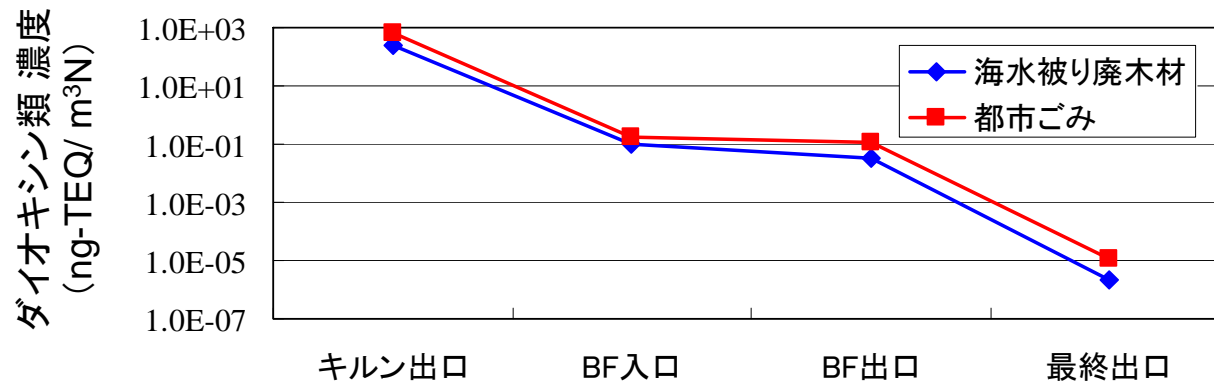


ダイオキシン類のサンプリング

塩分含有木材燃焼試験速報と都市ごみとの比較



処理過程と塩化水素(HCl)濃度



処理過程とダイオキシン(DXN)類濃度

海水被り灰木材と都市ごみおよびそれらの主灰と飛灰のDXN類濃度と全塩素量

	海水被り廃木材	都市ごみ	主灰(海水被り廃木材)	主灰(都市ごみ)	飛灰(海水被り廃木材)	飛灰(都市ごみ)
DXN類濃度(ng-TEQ/g)	0.0028	0.0033	0.081	0.3	0.0021	0.0054
全塩素量(wt%[dry])	0.37	0.74	0.24	0.68	5.98	12

災害廃棄物の燃焼実験に伴う実験炉への影響

石英管の腐食(5%塩分添加時の燃焼実験後)



クリンカ形成(複合廃棄物の燃焼試験後)



ガス冷却塔の腐食、鏽(4回の燃焼試験後)



津波堆積物(ヘドロ、汚泥、土砂)への対応



堆積物: 陸上物を巻き込んで堆積

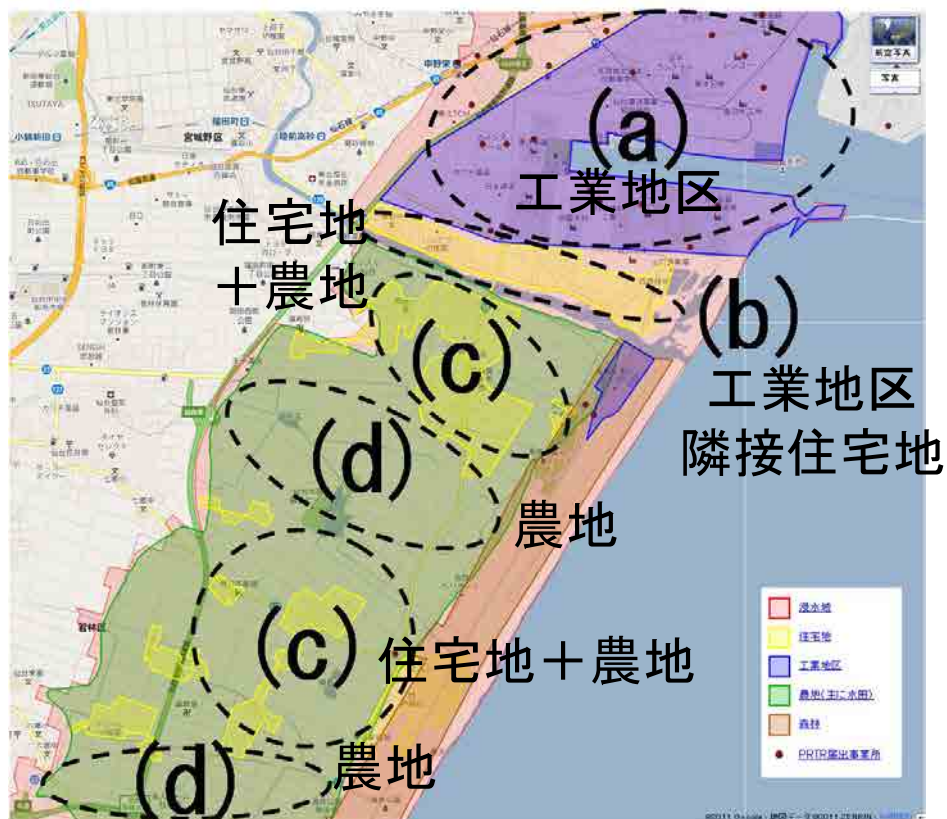
- 物理的・化学的特性
- 化学物質汚染の可能性
- 飛散粉塵の問題
- 量的推算の必要性
- 処分・利用の視点



堆積物の調査(ゾーニングと化学分析)

土地利用によるゾーン区分例(仙台市)

堆積物の採取箇所



浸水地域の土地利用や
立地施設の情報

採取した堆積物の化学性状調査

効率的に堆積物の性状を把握する取り組みをしており、土木資材化、無害化など性状に応じた適切な利用・処理方法を検討。

津波堆積物62検体の化学性状分析結果のサマリー

密度: 約2.7 g/cm³(真比重)であり、一般的な土壌と違いがない。

pH: ほぼ7.0 から9.0 の間にあるが、採取試料によっては強酸性、アルカリ性を示す。

電気伝導率: 塩分の指標として位置づけられるが、堆積物によって数mS/m から5,000 mS/m を超えるものまで幅がある。

熱しゃく減量: 主に有機物の指標となるものであるが、1.2%から16.3%まで広い幅がある。

油分(ノルマルヘキサン抽出物質、全石油系炭化水素(TPH)): ノルマルヘキサン抽出物質として0.1%を超えたものが幾つかあり、高いものでは9.8%を示した油泥もあった。

残留性有機汚染物質(ダイオキシン類やPCB、POPs農薬類): 含有量基準値(例えば、PCB処理物の卒業判定基準値、ダイオキシン類では土壌や水底底質中の環境基準値、その他の物質では設定されている参照指針値等)を超過するものはみられていない。規制基準値や指針値との比較のみならず、環境省が近年実施している近隣水域、地域における環境モニタリング調査(底質や土壌)の結果と比較しても概ね同じレベルにある。

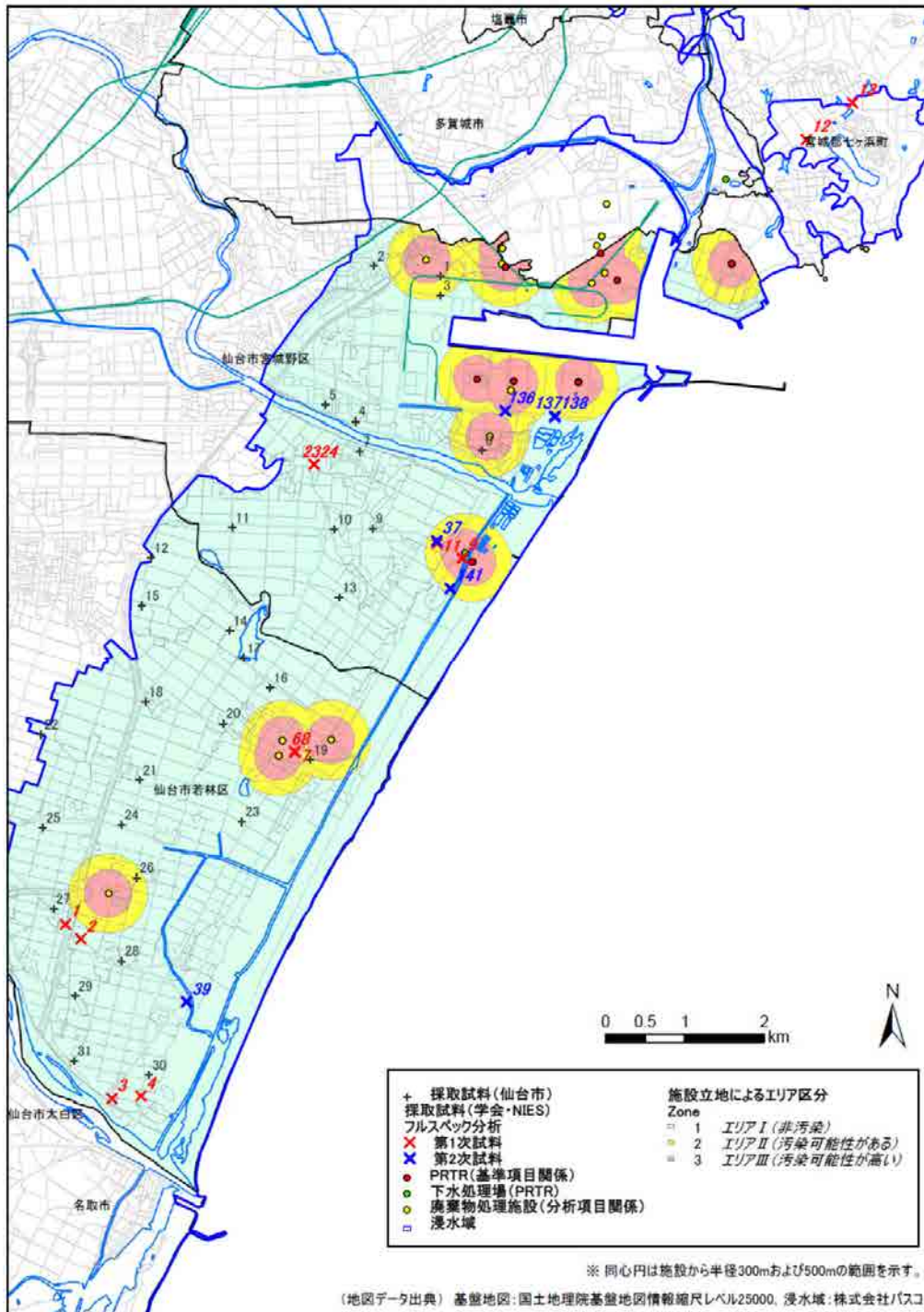
重金属類: 含有量は、多くの項目で不検出。鉛がmg/kg の範囲で多くの試料から検出(土壌汚染対策法含有量指定基準値150 mg/kg を下回るものがほとんどであったが、1試料のみ680 mg/kg 検出された)。砒素が2試料、カドミウムが1試料、ふっ素が1試料から検出されたが、指定基準値を超過していなかった。重金属類の溶出量(環境省告示第46号に準拠する方法)は、鉛、砒素、ふっ素、ほう素の4項目について土壌汚染に係る環境基準値を超過する事例がみられた。廃棄物の埋立処分に係る判定基準(環境省告示第13号に準拠する方法)についても、鉛が2試料において基準値(0.3 mg/L)をやや超過。

施設情報に基づく ゾーニングの基準案検討

・施設近傍は**エリアⅢ (汚染可能性が高い)**として分類(施設から300m程度の範囲)
施設の倒壊状況や堆積物の性状に関する現地予察情報, 予備調査における化学分析結果等をふまえ判断。

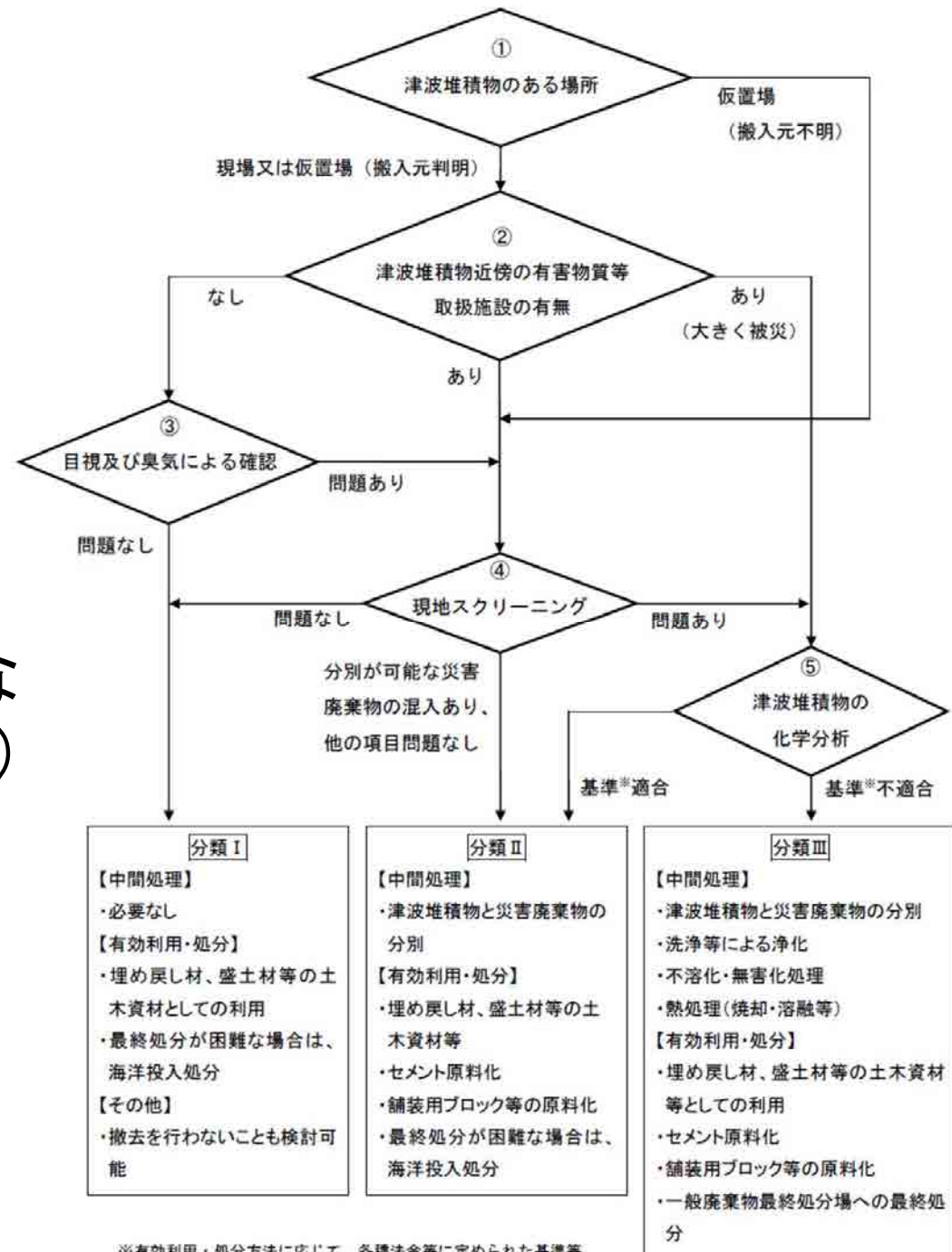
・施設周辺は**エリアⅡ (汚染可能性がある)**として分類。施設から300~500m程度の範囲を目安。施設の倒壊状況, 残骸の存在, 堆積物の性状に関する現地予察情報, 予備調査における化学分析結果等をふまえ判断。

・上記以外のエリアは原則として**エリアⅠ (非汚染)**として分類。ただし, 施設から津波の流線方向は化学物質等の流出があった可能性。施設から海岸線に垂直方向の幅1kmを目安とするエリアについては, 汚染の蓋然性がある場合には, エリアⅡ (汚染可能性がある)として分類。



津波堆積物処理指針(案)の
公表(平成23年7月5日)
廃棄物資源循環学会
⇒東日本大震災津波堆積物
処理指針の発出
(平成23年7月12日)環境省

津波堆積物の基本的な 処理フローチャート(右)



謝辞

話題提供で述べた知見は、国立環境研究所・資源循環・廃棄物研究センターにおける研究プロジェクトで得られた成果、震災研究に関しては国立環境研究所及び廃棄物資源循環学会／災害廃棄物対策・復興タスクチームにより得られたものであり、ここに記して関係者に謝意を表す。