

廃棄物処理等科学研究費補助金 総合研究報告書概要版

研究課題名 = 不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法の開発に関する研究

国庫補助金精算所要額（円） = 80,553,000

研究期間（西暦） = 2002-2004

代表研究者名 = 鈴木茂（国立環境研究所 循環型社会形成推進・廃棄物研究センター）

共同研究者名 = 安原昭夫，松永充史（独立行政法人 国立環境研究所）

長谷川敦子（神奈川県環境科学センター）

上堀美知子（大阪府環境情報センター）

森脇洋（大阪市立環境科学研究所）

研究の目的 = 我が国年間20～40万トンの廃棄物不法投棄れ、その3割程度は原状回復不着手な原状回復困難原因の半数以上は投棄者不明によるもので、資力不足や技術上の理由による場合も少なく不法投棄廃棄物は一般に場所不明なため、含有する化学物質、微生物に関する情報も、周辺環境に影響を懸念される上、それらを安全処理・処分し、汚染環境の原状回復の経過観察を実施する行政的、経済的負担は大きい

本研究は、環境省より廃棄物処理等科学研究費補助金の交付を受け、不法投棄等による発生起源、化学組成の不明な廃棄物に、(1) 応急対策の必要性の方法を判断するため、含有化学物質の概要を迅速・簡易に把握する計測技術の開発（即応フェーズ）、(2) 不法投棄等による汚染実態把握より原状回復作業等の経過把握のため、汚染を特定する計測技術の開発（精密フェーズ）を行い、不法投棄等による廃棄物中の化学物質を総合的に把握することを目的とする

研究の方法 = 研究に関する各サブテーマ以下の関係に記述されている研究対象媒体を不法投棄廃棄物および浸出水、土壌等に関連する試料として、ヒトや環境に影響を及ぼしている量存在する無機元素、揮発性・半揮発性有機汚染物質、難揮発性有機汚染物質の構成元素等を計測対象とする包括的計測法研究・開発を進め、本研究の結果不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法が、マニュアルとフィールドで活用されるよう求められる即応性、精密性に応じた計測手法開発を進めるとともに、フィールド調査の方法を研究対象媒体、計測手法の体系化のため既存計測技術の適用性評価も研究報告した

(1) 不法投棄調査方法に関する研究

(1)-1 不法投棄廃棄物試料採取マニュアルの作成

(1)-2 埋設廃棄物等調査手法の研究

(2) 不法投棄廃棄物に関する分析法（即応フェーズ）の研究

(2)-1 優先的調査対象無機元素のスクリーニング分析法

(2)-1-1 有害元素を含む廃棄物のオンサイトスクリーニング分析法の研究

(2)-1-2 無機元素のスクリーニング分析法の研究

(2)-2 優先的調査対象揮発性・半揮発性有機汚染物質のスクリーニング法

- ②-2-1 ミニカラム精製による揮発性・半揮発性農薬のGC/MS 迅速分析法の開発
- ②-2-2 揮発性・半揮発性物質のGC/MS スクリーニング法の開発
- ②-3 優先的調査対象揮発性物質のLC/MS スクリーニング法の開発
- ②-4 有機汚染物質の迅速判別法
 - ②-4-1 廃油試料のキャラクタリゼーション法の開発
 - ②-4-2 シュレッダーダストの簡易キャラクタリゼーション法の研究
 - ②-4-3 廃棄物試料中有機塩素化合物の検出法開発
 - ②-4-4 廃木材中クロルデンの検出法開発
- (3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法（精密フェーズ）に関する研究
 - ③-1 無機元素の定量分析法の研究
 - ③-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 分析法
 - ③-2-1 リスク評価等の観点から必要とされる有機汚染物質のGC/MS 定量分析法
 - ③-2-1-1 廃棄物試料中のPCB, PBDEのGC/MS 分析法の開発
 - ③-2-1-2 プラスチック中のDBDEのGC/MS 分析法の開発
 - ③-2-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法レビュー
 - ③-3 難揮発性物質のLC/MS 分析法
 - ③-3-1 リスク評価等の観点から必要とされる有機汚染物質のLC/MS 定量分析法
 - ③-3-1-1 浸出水中の臭素化難燃剤のLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-2 浸出水中のゴム老化防止剤のLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-3 浸出水，底質中のアミトロールのLC/MS 分析法開発
 - ③-3-1-4 浸出水，土壌，底質，廃棄物中のメラミンのLC/MS 分析法開発
 - ③-3-2 難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法
 - ③-3-2-1 定性ツールとしてのIC/TOF/MSの研究 1 -モデル化合物の精密質量測定精度
 - ③-3-2-2 定性ツールとしてのIC/TOF/MSの研究 2 -浸出水中有機汚染物質のスペクトル解析
 - ③-3-2-3 LC/Q-TOF MS/MSによる精密質量データを用いた未知有機汚染物質の解析法開発
 - ③-3-3 有機汚染物質のLC/MSの新検出技術-噴霧グロー放電イオン化法の分析困難廃棄物の応用

本研究を進めるため、共同研究者を核とするワーキンググループを組織し、研究課題の分担調整を行い以下ワーキングに参加した研究者を列記する

平成14～16年度廃棄物処理等科学研究費補助金による
 不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質包括的計測手法の開発に関する研究
 ワーキングメンバー（五十音順，計画書に記載した共同研究者）

石井 善昭 株式会社 環境管理センター 研究員
 伊藤 誠治 東ノ一(株) 科学計測事業部 研究員
 伊藤 安紀 国土環境(株) 研究員
 上堀 美知子* 大阪府環境情報センター 主任研究員
 宇智田 奈津代 株式会社環境研究センター 研究員
 浦木 陽子 川崎市公害研究所 研究員

形見 武男 岐阜県生物産業技術研究所 主任専門研究員
川田 邦明 新潟薬科大学応用生命科学部 助教授
篠田 晶子 昭和電工(株) 研究員
白根 義治 (有)エース化学物質研究所 所長
鈴木 茂* (独)国立環境研究所 主任研究員
滝埜 昌彦 横河アナリティカルシステムズ(株) 研究員
田辺 顕子 新潟県保健環境科学研究所 専門研究員
仲山 伸次 (財)日本環境衛生センター 部長
行谷 義治 日本環境(株) 研究員
長谷川 敦子* 神奈川県環境科学センター 主任研究員
福井 博 神奈川県環境科学センター 専門研究員
松永 充史* (独)国立環境研究所 流動研究員
村上 雅志 株式会社 住化分析センター 研究員
森脇 洋* 大阪市立環境科学研究所 研究員
安原 昭夫* (独)国立環境研究所 主席研究官(室長)
山本 敦 中部大学 応用生物学部 教授
吉田 寧子 株式会社 住化分析センター 研究員
米久保 淳 日本ウォーターズ(株) 次席研究員
渡部 真文 環境総合研究機構(株) 主任研究員
渡辺 洋一 埼玉県環境科学国際センター 専門研究員

結果と考察 = 不法投棄廃棄物および浸出水、土壌等に関する試料に含まれる無機元素、揮発性・半揮発性有機汚染物質、難揮発性有機汚染物質の物質固有の構成元素等を計測対象とする包括的計測法を開発し、研究結果は不法投棄廃棄物等に関する唯一の化学物質に関する包括的計測手法である

本研究の特色と新規性高成果は、液体クロマトグラフィー質量分析法(LC/MS)による難揮発性有機汚染物質の包括的計測手法の開発である。LC/MSは難揮発性有機物質の計測技術として近年急速に発展を遂げた難揮発性有機汚染物質は廃棄物よりも一般環境でも最も多く存在する有機汚染物質であるが、LC/MSによる方法を含めれば難揮発性有機汚染物質の計測法に限られる。本研究では、LC/MS 計測技術開発を重点的に進め、難揮発性有機汚染物質を基本的な計測対象とする方法を開発し難揮発性有機汚染物質に関する個別の LC/MS 分析法開発(3)-3-1)、優先性の高い物質 LC/MS スクリーニング法開発(2)-3)、未知難揮発性物質の LC/MS 定性分析法開発(3)-3-2)、LC/MS 用新イオン化技術(別途発明)の分析困難試料への応用(3)-3-3)など LC/MS 技術の新規性とともに、それらによって構成される不法投棄廃棄物等に含まれる難揮発性有機汚染物質の包括的計測技術は世界初の技術である

包括的計測手法の構成は、マニュアル化を考慮し、(1)不法投棄の調査方法に関する研究、(2) 不法投棄廃棄物に即応する分析法(即応フェーズ)の研究、(3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法(精密フェーズ)に関する研究と、最後に各種廃棄物、不法投棄廃棄物および関連試料に関する実証データの関係資料を添付した

(1)不法投棄の調査方法に関する研究は、(1)-1 不法投棄廃棄物試料採取マニュアル化、事前調査、現場立ち入り方法、緊急性の判断技術および方法、試料採取方法の調査結果をまとめ(1)-2 埋設廃棄物等調査手法で、迅速低コストな土壌伝導率、表面温度分布、土壌溶液採取を用いた手法を検討し、実施例とともに不法投棄現場での活用指

針を示す

(2) 不法投棄廃棄に即応する分析法（即応フェーズ）の研究は、汚染物質(群)を検索する研究と不法投棄廃棄物の外見から起源や想定される汚染物質の有無を判定する方法の研究を進め

汚染物質(群)を検索する研究は、環境の排出量、有害性の観点から PRTR 対象物質、要監視項目等に関する化学種を対象する即応フェーズスクリーニング分析法（(2)-1,(2)-2,(2)-3）を研究・開発

(2)-1 優先的調査対象無機元素のスクリーニング分析法は、(2)-1-1 有害元素を含む廃棄物オンサイトスクリーニング分析法と可搬型 XRF(蛍光 X 線)分析計による Cd, Pb, As, Cr, Hg, Br 等のオーダー判定法および(2)-1-2 普及型 XRFによる軽元素検出および高感度検出のための半定量分析法を研究し、廃棄物関連試料により実用性を検証

(2)-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のスクリーニング法は、(2)-2-1 POPs, 内分泌活性作用等疑われる農薬 55 種を 3 種類のミニカラムで迅速精製・分離し、GC/MSにより分析する方法、(2)-2-2 優先性の高い揮発性・半揮発性物質約 430 種を GC/MSで簡易スクリーニングする方法を開発

(2)-3 優先的調査対象難揮発性物質の LC/MS スクリーニング法は PRTR 対象物質、要監視項目等難揮発性有機物質は、LC/MSにより得られた保持容量およびマススペクトルのデータベース化とミニカラムによる試料精製法の検討を行い、浸出水、廃棄物関連各種溶出液中の98 種難揮発性有機汚染物質の LC/MS スクリーニング法を開発し、実用性を検証

廃棄物の起源や想定される汚染物質の有無を判定する方法は、廃油・シュレッターダストの迅速キャラクタリゼーション法（(2)-4-1, (2)-4-2）、廃棄物中の有機塩素、廃木材中のクロルデンの迅速判別法（(2)-4-3, (2)-4-4）を開発

(2)-4 有機汚染物質の迅速判別法は、(2)-4-1 FT-IR, GC, GPC, TLC-FID を用いた廃油キャラクタリゼーション法、(2)-4-2 FT-IRによるシュレッターダストの簡易キャラクタリゼーション法、(2)-4-3 廃棄物試料中有機塩素化合物の検出法、(2)-4-4 廃木材中クロルデンの検出法を開発し、それぞれ関係する廃棄物試料により実用性を検証

(3) 不法投棄廃棄物関連試料の詳細分析法（精密フェーズ）に関する研究は、現在汚染懸念される化学種を精密測定する方法（(3)-2-1, (3)-3-1）、未知の汚染物質を発見定性推定する方法（(3)-3-2）を重点研究・開発を進め、廃棄物汚染した土壌等を直接摂取するリスクを考慮した分析法（bioaccessibility）が ISO TC190で議論られ、土壌汚染対策法でもその考えが一部反映されているから、この研究を進め無機元素(3)-1 無機元素定量分析法の研究

(3)-1 無機元素の定量分析法の研究は、廃棄物に汚染された土壌等を直接摂取するリスクを考慮した分析法（bioaccessibilityの分析法：胃腸消化条件を模擬する方法）を検証し不法投棄土壌、焼却灰、燃から等水抽出、塩酸抽出、全含有量試験およびbioaccessibility 試験試料は、誘導結合プラズマ発光分析(ICP/AES)、ICP 質量分析(ICP/MS)、原子吸光分光分析(AA)による分析法を評価

汚染懸念される化学種を精密測定する方法は、(3)-2-1-1 有機廃棄物中のPCB, PBDE 等臭素化難燃剤の GC/MS による分析法、(3)-2-1-2 プラスチック中のDBDEの GC/MS 分析法、(3)-3-1-1 浸出水中の臭素化難燃剤の LC/MS 分析法、(3)-3-1-2 浸出水中の第 1 種特化物を含むゴム老化防止剤の LC/MS 分析法、(3)-3-1-3 浸出水、底質中のアミトロールの LC/MS 分析法、(3)-3-1-4 浸出水、土壌、底質、廃棄物中のメラミンの LC/MS 分析法をそれぞれ開発し、廃棄物関連試料により実用性を検証。PCB, 臭素化難燃剤, ゴム老化防止剤, メラミン, アミトロールは廃油, シーラント, タイヤ, 接着剤, その他廃棄物関連試料等含まれるが、一部の物質を除く分析法、調査報告書で開発された方法の活用が期待される

未知の汚染物質を発見・定性・推定する方法として、(3)-2-2 揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法レビュー、(3)-3-2 難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法開発を進め、揮発性・半揮発性有機汚染物質のGC/MS 定性分析法はGC/MS データベースを活用する方法普及するため、検索方法に関するレビューの新た難揮発性有機汚染物質のLC/MS 定性分析法は、スペクトルの装置、イオン化条件の依存性が、GC/MSと同方法による未知物質検索は現実的であり、得られた精密質量のデータから該当する未知物質候補を絞り込む方法として(3)-2-3 LC/Q-TOF MS/MSによる精密質量データを用いた未知有機汚染物質の解析法を開発し、適用性の評価(分子量 400 以下のPRTR 対象物質の95%以上を検索、分子量 400 以上は分子量、構成要素の情報)を行う方法として、本研究および(独)国立環境研究所の研究連携で開発した、初めての環境および廃棄物関連化学物質の検索手法である。LC/Q-TOF MS/MSによる浸出水中未知汚染物質の検索評価を行い15物質を検索した。

(3)-3-3 有機汚染物質のLC/MSの新検出技術として、LC/MSによる計測可能性を広げるため、別途発明したLC/MS 新イオン化法(噴霧グロー放電イオン化法)の適用可能性を研究し、不法投棄廃油からGC/MS や従来LC/MS 技術では検出できないHEIC(OECD 高生産量化学物質、用途:耐熱電線のエナメル CAS 839-90-7)の化学物質を検索し、廃棄物試料分析の有用性を示した。

結論 = 不法投棄等による発生起源、化学組成の不明な廃棄物中化学物質およびそれによる汚染実態等を把握する方法として、不法投棄廃棄物等に含まれる化学物質の包括的計測手法を研究・開発した。無機元素、揮発性・半揮発性有機物質、難揮発性有機物質を対象化学物質として、緊急性、優先性、精密の程度による重付けを行い、化学物質の構成要素に関する調査方法、即応フェーズの分析法、精密フェーズの分析法を開発した。難揮発性有機汚染物質の包括的計測手法としてLC/MSにより開発された新規技術である。廃油、シュレッターダストのキャラクタリゼーション、有機塩素の迅速判別法、臭素化難燃剤のGC/MS 分析法、無機元素分析におけるBioaccessibility 試験法の研究・開発を行った。マニュアルの使用方法の包括化を考慮し、試料採取方法、既存技術の評価も行った。