

19990679

廃棄物処理過程におけるダイオキシン 類縁化合物の挙動と制御に関する研究

平成11年度 総括研究報告書

平成12年3月

財団法人 廃棄物研究財団

廃棄物処理過程におけるダイオキシン 類縁化合物の挙動と制御に関する研究

平成11年度 総括研究報告書

平成12年3月

財団法人 廃棄物研究財団

はじめに

平成9年1月に厚生省より「ごみ処理に係るダイオキシン類発生防止等ガイドライン」(新ガイドライン)が示され、また、平成11年7月に「ダイオキシン類対策特別措置法」が公布され、我が国の廃棄物処理における環境保全対策は新しい局面を迎えることとなった。

このガイドラインでは、ごみ処理に係るダイオキシン類の排出削減のための総合的なプログラムが盛り込まれており、廃棄物処理過程におけるダイオキシン類の排出削減対策の推進を図ることが極めて重要な意味を持つことが示されている。ここでのダイオキシン対策は塩素化ダイオキシン類(PCDDs/DFs)を対象としたものであるが、同様の構造の有機ハロゲン化合物である臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)や臭素化ジフェニルエーテル(類)(PBDEs)についても対策の必要性について早急に検討する必要がある。

以上の状況を踏まえ、本研究では、臭素化ダイオキシン類(PBDDs/DFs)、臭素化ジフェニルエーテル(類)(PBDEs)、コプラナーPCB(類)等の廃棄物処理過程における挙動と対策技術に関する総合的な調査・研究を、平成11年度から3ヵ年計画で実施することとした。

本研究の実施に当たっては、厚生省から厚生科学研究費補助金を受け、当財団内の学識経験者、地方自治体及び民間企業からなる「廃棄物処理過程におけるダイオキシン類の発生と挙動に関する調査研究委員会」において共同研究を行った。

ここに、本研究をご指導いただいた酒井委員長をはじめ、参画された各委員並びに貴重なご意見・ご助言を戴いた関係各位に厚くお礼申し上げる次第である。

平成12年3月

財団法人 廃棄物研究財団
理事長 山村勝美

廃棄物処理過程におけるダイオキシン類の発生と挙動に関する研究委員会名簿

	氏 名	所 属
委員長	酒井 伸一	京都大学 環境保全センター 助教授
委員	岩本文哉	兵庫県生活文化部環境局環境整備課産業廃棄物対策室長
"	柴田 真年	北海道環境生活部環境室廃棄物対策課一般廃棄物係長
"	大迫 政浩	国立公衆衛生院 廃棄物工学部 主任研究官
"	岡島 重信	立命館大学 総合理工学研究機構 エコ・テクノロジー研究センター 客員研究員
"	川本 克也	関東学院大学 工学部建築設備工学科 教授
"	栗原 英隆	横浜市環境事業局施設部 部次長兼施設課長
"	小林 陽一	仙台市環境局環境部環境計画課 計画係長
"	佐藤 研二	東邦大学 理学部物理学科 教授
"	澤地 實	大阪市環境事業局 処理技術担当部長
"	塩崎 良治	大津市環境部環境企画課 参事
"	田辺 信介	愛媛大学 沿岸環境科学研究センター 教授
"	中村 一夫	京都市環境局環境企画部地球環境政策課 担当課長
"	藤吉 秀昭	(財)日本環境衛生センター 環境工学部 次長
"	安田 憲二	神奈川県環境科学センター 環境工学部 副部長
"	渡辺 功	大阪府立公衆衛生研究所 環境衛生課 主任研究員
協力委員	浦邊 真郎	(株)アーシン 代表取締役
"	萩原 均	石川島播磨重工業(株)環境・プラント事業本部環境営業部 部長
"	石川 龍一	(株)荏原製作所 環境・プラント事業部燃焼技術センター長
"	小松 健一	(株)川崎技研 企画開発部
"	宇治 貞宏	川崎重工業(株) 環境装置事業部技術一部 基本設計グループ 参事
"	木村 哲雄	(株)クボタ 環境研究部 部長

協力委員	内田 敏 仁	栗田工業(株)	環境事業部技術部クリンテック-技術課	課長
"	永野 智 史	(株)栗本鐵工所	住吉工場開発室	環境開発グループ
"	小山 謙 一	(株)神戸製鋼所	環境エンジニアリングセンタープラント技術部プロジェクト室	
"	青木 孝	三機工業(株)	環境施設部	副部長
"	長田 守 弘	新日本製鐵(株)	環境・水道事業部環境プラント技術部	部長
"	河上 勇	住友重機械工業(株)	プラント・環境事業本部 廃棄物施設エンジニアリング部	部長代理
"	尾崎 誠	大同特殊鋼(株)	機械事業部環境設備部環境開発室	次長
"	手島 肇	(株)タクマ	新エネ・環境本部	本部長
"	澁谷 榮 一	日本鋼管(株)	環境第1技術部 計画室	室長
"	藤原 直 機	パプコック日立(株)	呉研究所安芸津環境研究部	主任研究員
"	長井 健 一	日立造船(株)	環境・プラント事業本部システム本部環境保護システム部	
"	杉本 富 男	三井造船(株)	環境事業本部技術開発部	課長
"	岡田 光 浩	三菱重工業(株)	機械事業本部環境装置部	部長代理
"	井上 卓	ユニチカ(株)	中央研究所エンジニアリング事業本部技術部	
"	汐崎 憲	(株)カネカテクノロジー	環境分析部	部長
"	北村 真一郎	(株)カネカリサーチアソシエイツ	取締役	首席部員
"	山下 道 政	(株)島津テクノロジー	常務取締役	事業統括部長
"	伏原 恒 郎	(株)数理計画	数理計画本部	副本部長
"	澤ノ井 弥一郎	帝人エコ・サイエンス(株)	取締役環境コンサルタント	担当部長
"	鈴木 明	オルガノ(株)	SCWO部	次長
事務局	八木 美 雄	(財)廃棄物研究財団	技監	
"	大島 康 司	(財)廃棄物研究財団大阪研究センター	主任研究員	
"	川部 末 信	(財)廃棄物研究財団大阪研究センター	主任研究員	

**廃棄物処理過程における
ダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究**

平成 11 年度報告書

目 次

	頁
序章 調査研究の目的と概要	
- 1 調査目的	1
- 2 調査全体計画	1
- 3 調査全体概要	3
第 1 章 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究	
1-1 ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査	4 3
1-2 ダイオキシン類縁化合物の分析方法の検討	7 6
1-3 燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動の検討	1 2 7
1-4 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査(全連炉)	1 6 0
1-5 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査(ガス化溶融炉)	2 0 0
1-6 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態及び周辺環境への 影響把握調査	2 7 3

序章 調査研究の目的と概要

序. 1 調査目的

本調査研究の背景には、WHOが1998年5月にダイオキシン類の毒性学的研究を再検討した結果、新たな摂取耐容量（TDI）を提案し、同時にコプラナーPCBの毒性等価換算係数（TEF）を定めたことにある。現状のダイオキシン対策は塩素化ダイオキシン類（PCDDs/DFs）を対象としたものであるが、同様の構造の有機ハロゲン化合物である臭素化ダイオキシン類（PBDDs/DFs）や臭素化ジフェニルエーテル（類）（PBDEs）についても対策の必要性について早急に検討する必要がある。そこで、本研究ではPBDDs/DFs、PBDEs、コプラナーPCB（類）等の廃棄物処理過程における挙動と対策技術に関する検討を主たる目的としている。

序. 2 調査全体計画

本調査研究は3年間の予定で取り組み、平成11年度は、平成9年度から組織されている「廃棄物処理におけるダイオキシン類の発生と挙動に関する調査研究委員会」において下記の項目に分けて調査研究を行った。

- (1) ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査
- (2) ダイオキシン類縁化合物の分析方法の検討
- (3) 燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動の検討
- (4) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査（全連炉）
- (5) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査（ガス化熔融炉）
- (6) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態及び周辺環境への影響把握調査

(1) ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査では、臭素系ダイオキシン類およびPOPsに関する海外の動向を調査するとともに、ヘキサクロロベンゼンについて基礎的な情報を収集し、とりまとめる。海外動向調査は独バイロイト大学のDr.Fiedlerに依頼する。

(2) ダイオキシン類縁化合物の分析方法の検討では、塩素化ダイオキシン類に加え臭素化ダイオキシン類、臭素・塩素化ダイオキシン類、その他、臭素化ダイオキシン類生成の前駆体と考えられる物質等の11種類の化合物を主たる調査対象とし、文献調査及び実試料の分析調査を行う。

(3) 燃焼条件等によるダイオキシン類縁化合物の生成分解挙動の検討では、臭素系難燃剤を含有する実際の廃棄物試料を使用し、ラボスケール炉で燃焼実験を実施し、廃棄物の種類や燃焼条件による燃焼排ガスや焼却残さにおけるダイオキシン類縁化合物の挙動について調査した。

(4) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査(全連炉)では、連続式都市ごみ焼却施設にてダイオキシン類と同時に臭素化ダイオキシン類、臭素・塩素化ダイオキシン類などについても調査し、バグフィルタ及び触媒脱硝装置による高度なダイオキシン類対策によるこれらの類縁化合物の排出抑制効果や排出レベルなどについて知見を得る。

(5) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態調査(ガス化溶融炉)では、ガス化溶融炉にて(4)と同様にダイオキシン類と同時に臭素化ダイオキシン類、臭素・塩素化ダイオキシン類などについても調査し、バグフィルタ及び触媒塔による排出抑制効果や排出レベルなどについて知見を得る。

(6) 焼却施設からのダイオキシン類縁化合物の排出実態及び周辺環境への影響把握調査では、(4)(5)と同様にダイオキシン類と同時に臭素化ダイオキシン類、臭素・塩素化ダイオキシン類などの排出量についても調査するとともに、その周辺環境への影響についての知見を得る。

序－3 調査全体概要

1. 廃棄物処理過程におけるダイオキシン類縁化合物の挙動と制御に関する研究

1. 1 ダイオキシン類縁化合物に関連する基礎調査

昨年度はポリ塩化ビニル等の塩素含有樹脂とダイオキシン類の生成との関係およびそれを踏まえた廃棄物処理に関する欧州の最新動向について調査を行なったが、それに引き続いて、今年度は臭素系ダイオキシン類およびP O P sに関する海外の動向を調査するとともに、ヘキサクロロベンゼンについての基礎的な情報を収集し、とりまとめた。海外動向調査は独バイロイト大学のDr. Fiedler に依頼した。

1. 1. 1 臭素化ダイオキシン類およびP O P sに関する海外動向

1. 臭素化ダイオキシン類

臭素化ダイオキシン類（PBDDs / DFs）は、臭素化ジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA等の難燃剤中あるいはこれらの臭素系難燃剤を含有するプラスチックおよびそれらの成形品中（電子機器のケース等）に存在しているが、これらを焼却した場合の排ガス中の臭素化ダイオキシン類については、2臭化物以上のダイオキシン類はほとんど検出されていない。また、1臭化物についても低濃度であることが報告されている。

ドイツの Bielefeld-Herford の都市ごみの大規模な焼却実験では、4.8%のペンタブロモジフェニルエーテルを含む物質を通常の燃料に添加し、電気集じん器からの飛灰中のダイオキシン類が測定された。その結果、臭素を含むダイオキシン類は一臭素・塩素化ダイオキシン類だけで、表1-1-1に示す濃度であった。

表 1-1-1 臭素系難燃剤含有回路基板混焼時の飛灰中のダイオキシン類 (ng/g)

	試料 1	試料 2	試料 3	試料 4	試料 5
一臭素・塩素化ジブチン	2,789	4,104	5,214	2,237	762
一臭素・塩素化ジベンゾフラン	1,563	1,668	4,949	2,111	785

燃焼系におけるPBDDs/DFsの生成について特徴的なことは、以上に述べたように、2臭化物以上のダイオキシン類がほとんど検出されていないこと、1臭化物についても、低濃度であることであり、古い型の焼却施設または排ガス処理施設がないか不十分な焼却施設においては、PBDDs/DFsの生成と放出があるかもしれないが、塩素化ダイオキシン類の問題の方がはるかに重要である。ただし、火災事故時のPBDDs/DFsの生成については、高濃度（燃焼残渣中）で生成する場合もあることが報告されている。

難燃剤中のPBDDs/DFsあるいは難燃剤そのものの熱分解によるPBDDs/DFsの生成については、高濃度の検出例があり、ポリ臭化ビフェニルはオーストリア、カナダ、アメリカでは完全禁止、デンマーク、フィンランド、フランスでは織物への混入が禁止されている。また、オランダでは臭素化ジフェニルエーテルをプラスチックに添加することが禁止されている。

2. POPsに関する国際条約の概況

国連環境計画（UNEP）の理事会は、1995年5月25日の決定の中で、12種類の残留性有機汚染物質（POPs）に対する国際的措置に関する勧告および周知を徹底するよう、国際機関（IOMC、IPCS、IFCS）に要請した。1996年6月、POPsに対する国際的措置計画を勧告するのに十分な証拠がIFCS（政府間化学物質安全性フォーラム）に集められた。1997年2月7日の決定19/13Cの中で、UNEP理事会は、UNEP理事長に対して、以下のことを行うべく政府間交渉委員会（INC）を招集するよう求めた。すなわち、1) 国際的措置を実施するために国際的に法的拘束力のある協定を作成し、それをまず12種類の特定のPOPsから始めること、2) 科学に基づいたクライテリアや今後の国際的措置における候補としての追加のPOPsを決めるための手続きを作りあげるため、専門家グループを設置すること、である。

POPsが問題になるのは、それらが毒性を持ち環境中に残留し、動物およびヒトの脂肪組織に蓄積されるからであり、また地球上の遠隔地域にまで移動する可能性があるためである。最初の措置は、下記12種類のPOPsのリストから開始される予定である。

- ・ 8種類の有機塩素系農薬：アルドリン、クロルデン、DDT、ディルドリン、エンドリン、ヘプタクロール、マイレックス、トクサフェン。
- ・ 2種類の工業用化学物質：ヘキサクロロベンゼン（HCB）、ポリ塩化ビフェニル。

- ・ 2種類の好ましくない副生物：ダイオキシン、フラン。

現在（1999年11月）までに、今後のPOPs条約交渉のために、3回の協議が行なわれた。政府間交渉委員会（INC）の第1回会合は1998年7月モンテリオールで、第2回INCは1999年1月ナイロビで、第3回INCは1999年9月ジュネーブでそれぞれ開催された。第4回INCは2000年3月にボン（ドイツ）で開催される予定であり、また第5回INCは2000年末に南アフリカで開催されることが暫定的に決められている。外交官会議は、2000年5月21日～23日、スウェーデンのストックホルムで予定されている。これまでの同様の協定に関する経験からは、POPs条約はおそらく2004年中に施行されることになるだろう。

ダイオキシン類はバーゼル条約においても、コードY43およびY44として指定されており、欧州の長距離大気汚染条約における16の指定物質にも含まれている。この条約は1979年に署名され、1983年に発効されているが、この中にPOPsに関する1998年オルフス議定書が含まれている。16の指定物質は、11種類の農薬、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサプロモビフェニル、PCBs、ダイオキシン類、PAHsである。この条約と連携して欧州大気汚染物質長距離移動監視評価共同プログラム（EMPE）がある。このプログラムは次の3つの要素に依っている。（1）排出データの収集、（2）大気および降水の質の測定、（3）大気汚染物質の空中移動および沈降沈着のモデリング。これら3つの要素の組み合わせによって、EMEPは同プログラムに要求されている、大気汚染物質の排出、濃度および/または沈降沈着に関する評価および定期的報告、さらに越境流量、臨界負荷および閾値に関する超過の量と重大性程度についての、評価および定期的報告を実行しているのである。これらの要素の組み合わせはまた、EMEPの算定値の評価および修正にとっても有用な基準となっている。

1999年、専門的報告書『バルト諸国の残留性有機汚染物質の循環』が、EMEPプロジェクトの方法論、成果、および結論に関する詳細な情報を提供している。このレポートの冒頭で、欧州におけるPOPsに関する排出データベースが詳しく述べられている。POPs排出目録は、可能なときにはいつでも各国のデータを用いて作成されてきた。さらに、既存の目録は再検討され、専門家にも問い合わせが行われている。こうした情報源に基づいて、1970年から1995年までの期間の5年ごとの排出目録が制定されており、ダイオキシン類

に関する結果は表1-1-2のとおりである。

欧州環境庁の報告によると、ダイオキシン類の排出は総合公害防止規制や諸施策によって削減されてきた。EUにおいては、2010年にかけて更に削減が進むことが予想される。しかし、その一方で、PAHsおよび臭素系難燃剤については、欧州の多くの地域で排出の増加が予想されている。

表1-1-2 1970～1995年の欧州諸国におけるPCDD/PCDF排出量

単位：ng-TEQ/年

国名	1970	1975	1980	1985	1990	1993-1995
アルバニア	1.684	1.976	7.658	4.328	2.967	2.672
オーストリア	438.550	491.794	555.350	296.242	139.519	121.017
ベラルーシ	51.630	56.362	59.816	65.248	106.764	52.843
ベルギー	899.083	909.915	1,068.030	468.636	510.887	483.720
ブルガリア	60.431	66.475	72.035	77.399	68.811	60.792
チェコスロバキア	262.621	288.236	330.448	328.025		
チェコ共和国					216.058	163.094
スロバキア共和国					74.611	79.571
デンマーク	181.989	192.399	224.043	197.337	77.219	49.870
エストニア	15.013	16.522	16.945	15.978	14.940	12.430
フィンランド	418.736	437.907	496.371	337.979	185.581	68.505
フランス	5,364.138	5,336.516	5,993.457	2,481.609	1,214.659	1,118.883
ドイツ					1607.440	840.041
東ドイツ	1,748.608	1,745.303	1,813.262	957.653		
西ドイツ	4,248.556	4,447.01	5,040.836	2,220.438		
ギリシャ	226.038	287.699	347.715	201.110	154.782	122.044
ハンガリー	99.610	103.794	106.844	100.098	75.964	64.624
アイルランド	44.859	45.285	54.811	31.194	17.439	14.283
イタリア	1,687.663	2,085.709	2,296.292	118.696	870.208	798.845
ラトビア	20.874	18.780	16.963	14.036	13.345	12.387
リトアニア	39.645	33.857	32.229	25.866	23.678	12.016
ルクセンブルク	356.143	450.858	373.175	121.607	55.325	49.975
モルドバ	9.174	15.554	17.611	19.030	17.858	9.675
オランダ	542.578	542.758	602.249	366.990	372.565	136.966
ノルウェイ	108.026	100.686	108.861	100.250	44.648	41.135
ポーランド	421.358	462.236	661.991	603.009	424.868	394.288
ポルトガル	84.177	86.857	89.396	64.075	41.010	34.444
ルーマニア	94.984	129.332	161.973	180.732	129.039	81.263
ロシア	1,492.736	1,685.063	1,730.189	1,809.543	1,848.567	1,198.409
スペイン	633.457	965.376	1,185.155	520.159	299.444	304.722
スウェーデン	1,004.080	1,199.026	774.682	576.116	271.443	198.535
スイス	416.137	423.476	483.836	439.332	242.369	181.481
ウクライナ	845.232	845.232	899.924	962.728	925.442	571.058
イギリス	3,020.523	2,385.001	2,002.711	889.040	973.456	868.397
ユーゴスラビア	73.123	73.810	81.912	104.544	101.678	118.601
合計	24,911	25,931	27,707	15,699	11,123	8,267

1. 1. 2 ヘキサクロロベンゼンに関する基礎情報

ヘキサクロロベンゼン（HCB）はPOPsの一つであり、土壤中での半減期は1000-2000日とされている。過去においては、主としてペタクロロフェノールの製造原料として生産され、累積生産量は約3万トンとみられているが、現在では化審法、第1種特定化学物質に指定されており、製造、販売、使用が禁止されている。しかし、環境中には依然としてHCBが検出されており、ヒトのHCB摂取量もここ8年間にわたり、0.02-0.03 $\mu\text{g}/\text{人}/\text{日}$ 程度の横ばい状態であることが報告されている。この理由は、(1)過去に排出されたHCBが環境中に残留していること、(2)農薬中に不純物として含有されているHCBの環境中への排出が年間14t程度と見込まれること、(3)非意図的に排出されるHCBすなわち、廃棄物等の焼却に伴う排ガス等に含まれるHCBがあること、などが考えられ、焼却排ガス中のHCB濃度は160 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ ~13800 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ の範囲（平均値5400 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ 、中央値4200 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$ ）の報告例（集塵器はEP）がある。各種廃棄物の焼却排ガス中のHCB測定例を表1-1-3に示す。

一方、HCBは塩素化ダイオキシン類の前駆物質としても知られており、ポリクロロベンゼンとダイオキシン類との相関に関する報告例が多い。焼却排ガス中のHCBとダイオキシン類との相関に関しては、PCDDs/HCBの相関係数が0.823、PCDFs/HCBの相関係数が0.639の報告例がある。

表 1-1-3 焼却排ガス中のHCB濃度素測定例

焼却物	施設	塩素含有量 (%)	HCB $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$	n
有害廃棄物	A	3.9	2800	29
	B	~4	5100	4
都市ごみ	C	0.6	3500	2
	D	0.6	41	1
	E	0.6	940	3
石炭	F	0.13	70	1
有害廃棄物	G	0.01	30	2

1. 2 ダイオキシン類縁化合物の分析方法の検討

1. 2. 1 調査対象化合物

ダイオキシン類による環境汚染が大きい社会問題としてクローズアップされているが、最近、塩素化ダイオキシン類に加え臭素化ダイオキシン類も国際的な関心事となってきた。臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）等の有機臭素系難燃剤を含む廃プラスチックの燃焼により、塩素化ダイオキシン類（PCDDs, PCDFs）とともに臭素化ダイオキシン（PBDDs）や臭素化ジベンゾフラン（PBDFs）等が生成し、環境に放出される恐れのあることが懸念されている。PBDDsやPBDFsの毒性はPCDDsやPCDFsと同程度と報告されており、それらの発生源を把握することは重要である。このような臭素化ダイオキシン類には臭素のみを骨格に持つ臭素化ダイオキシン類だけでなく、臭素と塩素をあわせて骨格に持つ臭素・塩素化ダイオキシン類（PXDDs/DFs）が含まれるため、その数は塩素化ダイオキシンよりもはるかに多く、従ってその分析もより精密に行う必要がある。

又、臭素化ダイオキシン類発生の主要因の一つとして考えられ、そのもの自体の有害性も懸念され近年、環境汚染がクローズアップされている臭素化ジフェニルエーテルやポリ臭化ビフェニル（PBBs）、テトラプロモビスフェノールA（TBBPA）、その他臭素化ダイオキシン類生成の前駆体と考えられるポリ臭化フェノール（PBPs）、ポリ臭化ベンゼン（PBBz）などが焼却施設に関連するダイオキシン類縁物質と考えられる。

一方、廃棄物焼却施設からは多くの多環芳香族炭化水素類（PAHs）が生成していることが判ってきており、これらもダイオキシン様の毒性を有する可能性が強いことからダイオキシン類縁物質として位置づける事ができる。米国EPAは16種のPAHsを有害性の観点から指定物質としている。又、PAHsがハロゲン化されたハロゲン化PAHsも当然、生成が予測される。しかし、これらの化合物、異性体の数は膨大になるため、代表格としてポリ塩化ナフタレン（PCNs）の含有量を測定することは現実的に意義が大きいと考えられる。

以上の観点より、塩素化ダイオキシン類を含めた下記の11種の化合物を主たる調査対象とした。

- (1) PCDDs/DFs:ポリクロロジベンゾーパラジオキシン/ポリクロロジベンゾフラン
- (2) PBDDs/DFs:ポリプロモジベンゾーパラジオキシン/ポリプロモジ

ベンゾフラン

- (3) PBDEs : 臭素化ジフェニルエーテル
- (4) PBBs : ポリ臭化ジフェニル
- (5) Co-PCBs : コプラナーPCB
- (6) PXDDs / DFs : ポリプロモクロロジベンゾーパラージオキシン / ポリプロモクロロジベンゾフラン
- (7) PCNs : ポリ塩化ナフタレン
- (8) PBBz : ポリ臭化ベンゼン
- (9) PBPs : ポリ臭化フェノール
- (10) TBBPA : テトラプロモビスフェノールA
- (11) PAHs : 多環芳香族炭化水素 (※EPA指定の16種類)
Acenaphthene , Acenaphthylene , Anthracene , Benzo (a) anthracene ,
Benzo (a) pyrene , Benzo (b) fluoranthene , Benzo (k) fluoranthene ,
Benzo (g, h, i) perylene , Chrysene, Dibenzo (a, h) anthracene , Fluoranthene ,
Fluorene, Indeno (1, 2, 3cd) pyrene , Naphthalene , Phenanthrene, Pyrene

1. 2. 2 分析技術に関する文献調査

有機臭素化合物を中心とするダイオキシン類縁化合物全般及び下記の8種の化合物につき、最新の文献を含め113に及ぶ文献から分析法調査を実施し、結果をとりまとめた。

- (1) 臭化ダイオキシン類の分析方法
- (2) 臭素化ジフェニルエーテル類の分析方法
- (3) テトラプロモビスフェノールAの分析方法
- (4) ポリ臭化ビフェニル類の分析方法
- (5) ポリ臭化ベンゼン類の分析方法
- (6) ポリ臭化フェノール類の分析方法
- (7) ポリ塩化ナフタレン類の分析方法
- (8) 多環芳香族炭化水素の分析方法

文献の中から、これら8種の化合物の代表的と思われる分析フロー例を図1-2-1～1-2-8に示す。又、調査の結果、考えられる分析上の留意点又は特記点を次に示す。

(1) 全般

臭素系化合物については光（紫外線）によって分解が促進されるため、サンプリング及び分析器具については褐色容器等を用いて遮光処置を施すことが必須条件である。又、ダイオキシン類縁物質については塩素化ダイオキシンと同様の毒性があると言われているため、取り扱いには十分な注意が必要である。

(2) PBDDs/DFs

通常はPCDDs/DFsのクリーンアップ法に準拠して行う。つまり、通常は抽出液→多層シリカゲルカラム→アルミナカラムが使用されるが、試料中の妨害物質が多い場合にはさらにクリーンアップが必要である。特にPBDEsを極力除去するためカーボンカラムによるクリーンアップを2回行った事例もある。GC/MSにおいて高臭素化物はGCの注入口温度が高いと熱分解により低臭素化物に移行することがあり、状況を確認した上で分析試料を注入することが必要である。PeBDFs、HpBDFsとPBDEsは質量数の選択によっては分離できない時があるため注意を要する。

(3) PBDEs

デカブロモジフェニルエーテルは光により容易に分解され、ヘキサ～ノナ臭化物に転換するので試料採取時から分析に至るまで遮光処置が必要である。クリーンアップ法としては、濃硫酸処理や多層シリカゲルカラムを適用した文献があり、夾雑物の除去には有効である。そのほか、アルミナカラムやフロリジルも使われている。PBDEsにおいてはPBDFsが妨害物質になり分析上注意を要する。GC/MSにおいては高臭素化PBDDs/DFs同様、高臭素化物はGCの注入口温度が高いと熱分解により低臭素化物に移行することがあり、状況を確認した上で分析試料を注入することが必要である。GCカラムについてはDB-5と同等品がよく用いられている。異性体分析には30m以上のカラムが必要になると思われる。

(4) TBBPA

クリーンアップの方法としては硫酸処理を行った文献があるがクリーンアップ方法の紹介は少ない。アルカリ溶液による抽出・分離が有効なクリーンアップ法と考えられる。TBBPAの分析感度を上げるため、無水酢酸によるアセチル化又は臭化エチルによるエチル化で誘導体化を行って分析している事例がある。

(5) PBBs

基本的にはPCBsと同様の分析方法が適用できると考えられる。文献ではフロリジルによるクリーンアップ法及びGCカラムとしてOV-101を用いた事例が示されている。

(6) PBBz

抽出はアセトンやベンゼン、ヘキサン等を用いて振とう抽出しているが、抽出効率が低

く(60%程度)、セルロース微粉を添加して回収率を上げた事例がある。クリーンアップ法としてはフロリジルやアルミナカラムでクリーンアップを行い、GCカラムとしてはSE-54で分析した事例が示されている。

(7) PBP s

基本的にはPCP sと同様の分析法が適用できる。GC/MS法においては分析感度を上げるため、無水酢酸によるアセチル化を行い、シリカゲルカラムやフロリジルによるクリーンアップを行った事例がある。

(8) PCN s

PCN sは異性体分離定量法が中心に検討され、75種の異性体のうち、41種が分離されている。クリーンアップ法としては抽出後シリカゲルカラム→アルミナカラムで行ったものが多い。さらにカーボンカラムが夾雑物の除去に用いられている。GCカラムとしてはDB-5などを用いて分析されている。又、クロルデンが妨害物質となることを指摘した文献もある。

(9) PAH s

PAH sの中には光分解を起こす化合物(ベンゾ[a]ピレン)があるので注意を要する。抽出方法は超音波抽出法が適用できる。溶媒はジクロロメタンがよいがPAH sの分析を妨害する極性物質が多くなるため、シクロヘキサン/ジクロロメタン(4:1)の混合溶媒を推奨している。土壌からの抽出は夾雑物除去をするためにトルエンが最適であるとの報告がある。クリーンアップでは底質試料中の黄色色素が妨害となり、アセトニトリル抽出とヘキサン洗浄で良好な結果が得られた事例がある。PAH s分析における硫酸処理や多層シリカゲルカラム処理は硫酸による分解があり、使用できない。又、通常のクリーンアップはシリカゲルカラムを採用している例が多い。GC/MS分析の場合、PAH sは強い分子イオンを生じるため、構造異性体は同じ質量スペクトルパターンとなる特性がある。そのため、GC保持時間を相対化したリテンションインデックス(PRTI)値を用いて構造異性体を同定する方法等が報告されている。

1. 2. 3 各種実試料の分析

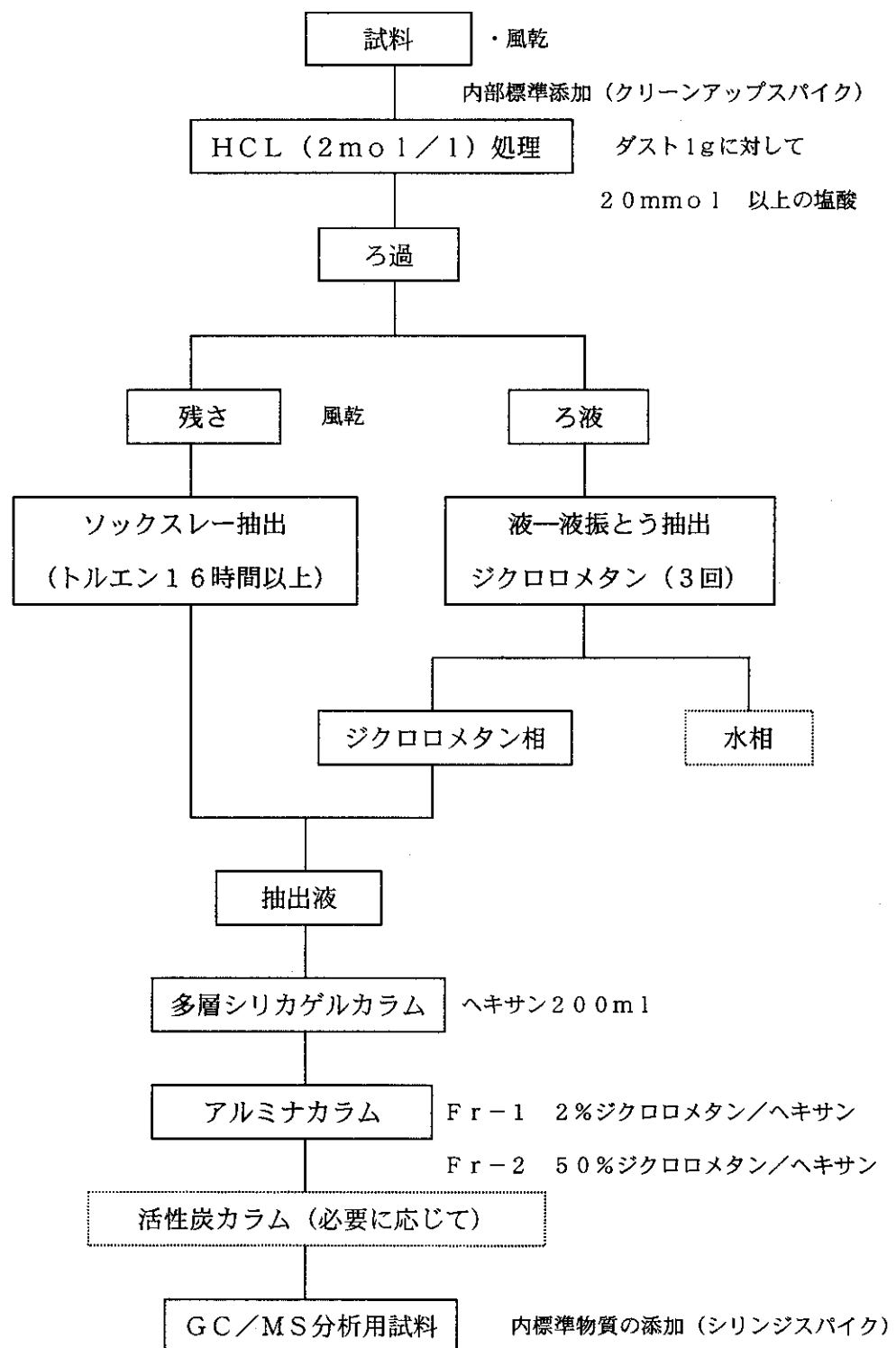
各種試料のダイオキシン類縁化合物による汚染状況、ごみ処理過程におけるこれら化合物の生成の可能性把握及び分析上の問題点把握のため、表1-2-1に示す分析対象リストに基づき、試料の入手をほぼ完了し、分析に着手した。

表1-2-1 ダイオキシン類緑化合物の分析対象試料リスト

○印：分析実施

試料の内容 物質名	排ガス				飛灰又は主灰		固形物				排水		溶出水					
	K大ラボ 900℃ 燃焼	K大ラボ 600℃ 燃焼	K社溶融炉 汚泥投入 臭素系 難燃剤 投入	都市ゴミ 焼却炉	都市ゴミ 焼却炉	都市ゴミ 焼却炉	粗大ゴミ 破砕機 の集 塵灰	廃木材	シュレ ッダ ース ト	テレビ ケー シ ン	プリン ト 基板	都市ゴミ 焼却 炉	スクリ ャー 水	スクリ ャー 水	粗大ゴミ 破砕機 の集 塵灰	シュレ ッダ ース ト	テレビ ケー シ ン	プリン ト 基板
PCDDs/DFs	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Co-PCBs	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PBDDs/DFs	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PXDDs/DFs	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PBDES	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
TBBPA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PBBs	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-
PBPs	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PBBZ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
PAHs	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-
PCNs	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-	-	○	○	○	-	-	-	-
PCPs	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
クロルデン類	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
備考	H11年度テ スト実施 分より 選択	H11年度テ スト実施 分より 定	H11年度テ スト実施 分を予 定	K社一般 焼却炉の サン プル	H11年度 テ ス ト 実 施 分 よ り 選 択	H11年度 テ ス ト 実 施 分 よ り 選 択	K大から サン プル	K大から 入 手 サ ン プ ル	K大ラ ボ サ ン プ ル	K大ラ ボ サ ン プ ル	都市 ご み 焼 却 炉 サ ン プ ル	都市 ご み 焼 却 炉 サ ン プ ル	都市 ご み 焼 却 炉 サ ン プ ル	K大 破 砕 機 の 集 塵 灰	K大 破 砕 機 の 集 塵 灰	K大 破 砕 機 の 集 塵 灰	K大 破 砕 機 の 集 塵 灰	K大 破 砕 機 の 集 塵 灰

注) PCPs : ポリクロロフェノール

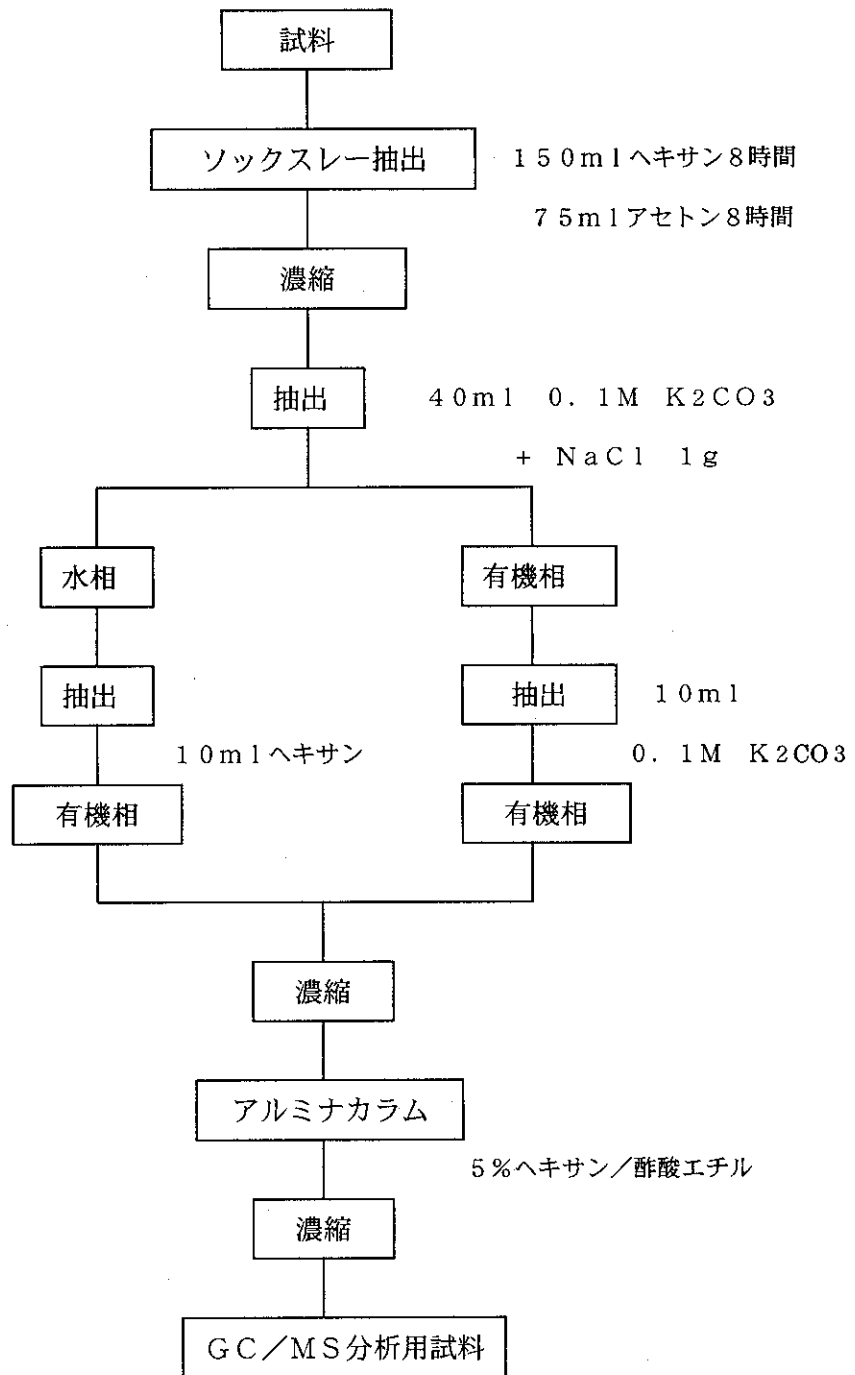


GC/MS条件

・使用カラム：DB-5 0.25mm×30m

・カラム温度：130℃ (1min) → (5℃/min) → 300℃

図1-2-1 灰試料中のPBDDs及びPBDFsの分析フロー例



GC/MS条件

- ・使用カラム：HP-1 0.32mm×25m
- ・カラム温度：70℃ (1min) → (30℃/min) → 180℃
→ (8℃/min) → 300℃ (40min)

図 1-2-2 プリント基板中のPBDEs分析フロー例