

・検出限界

HPLC	アントラセン	: 10 $\mu\text{g/l}$
	ペリレン等	: 30 $\mu\text{g/l}$
GC/MS	アントラセン	: 0.1 $\mu\text{g/l}$
	フェナントレン	: 0.1 $\mu\text{g/l}$
	フルオランテン	: 0.1 $\mu\text{g/l}$
	フルオレン	: 0.1 $\mu\text{g/l}$
	ベンゾaピレン等	: 0.5 $\mu\text{g/l}$

図1-2-22 土壌中のPAHsの分析フロー

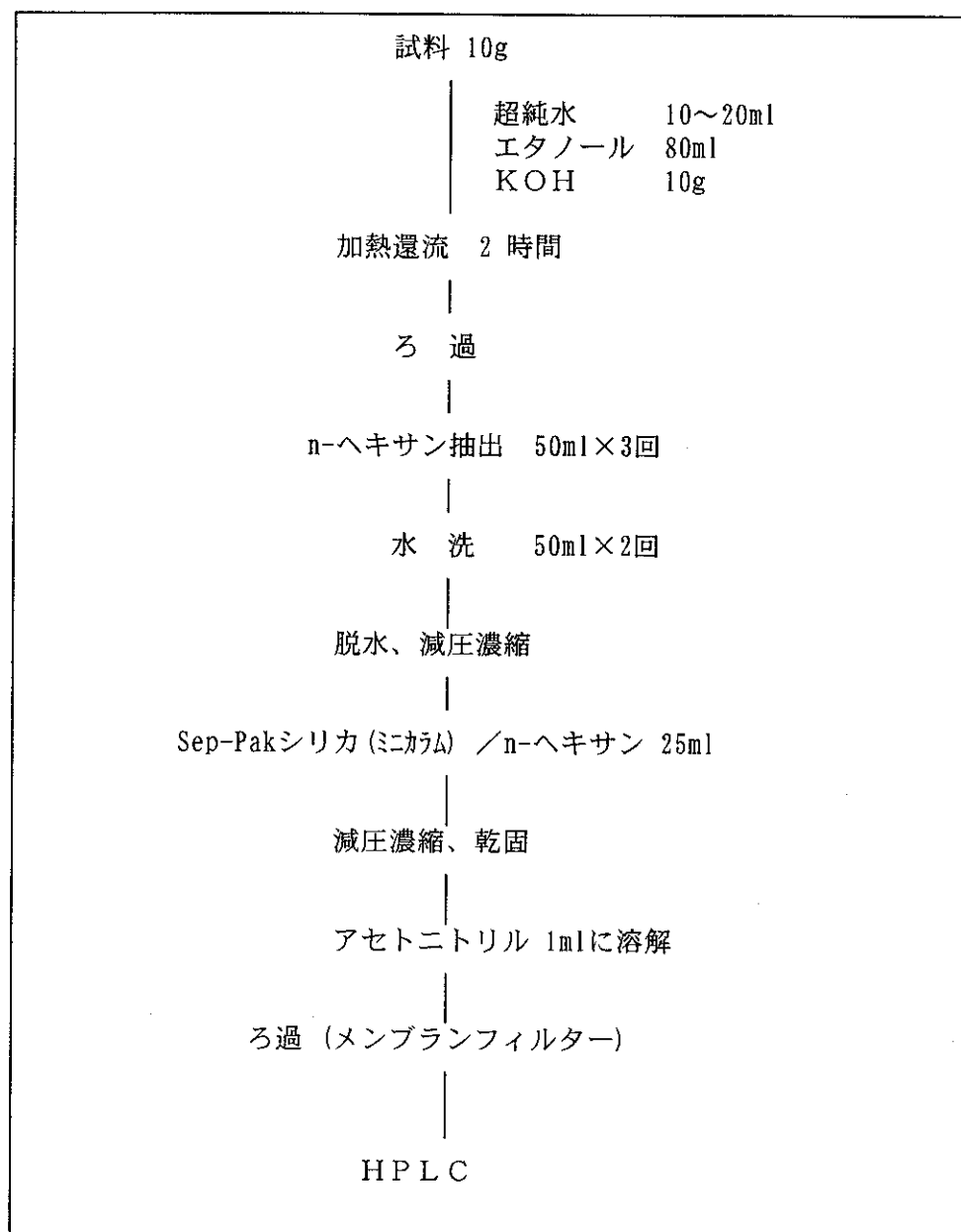


図1-2-23 加工食品中のPAHs分析フロー

### 3) 定量法

PAHの定量法はHPLC<sup>88-93)</sup>、GC<sup>93)</sup>、GC-MS<sup>94-96)</sup>などが報告されている。このうち、HPLC分光蛍光検出法は、検出波長を各PAHsの特性波長に合わせて切り替えることにより高感度に検出し得る特徴を有している。高橋らは、この方法を用いて大気浮遊粉塵中に含まれる20種のPAHsを検出する高感度自動分析法を開発した<sup>97)</sup>(図1-2-24参照)。この方法は、通常の試料液注入量より数十倍も多い液量を注入しても良好な分離パターンが得られ、かつ、クリーンアップも可能な試料液注入・前段濃縮・クリーンアップ系の導入により高感度化が可能であり、蛍光分光検出器を2台直列につなぎ、分析目的PAHsをその特性励起・蛍光波長で自動検出するシステムにより多種のPAHsを高感度かつ選択的に検出・定量する方法である。

HPLC法は前処理法が簡便で、蛍光検出器が選択性及び感度に優れている利点がある。しかし、PAHsは物質の種類によって応答する蛍光波長が異なるので、同時分析するためにはいくつかのグループごとにタイムプログラムで波長を変える必要があり<sup>98)</sup>、更に蛍光を持たない物質があるため分析対象が限定されてくる。一方、GC/MSを用いた測定ではPAHsが強い分子イオンを生ずるため、これをモニターすることで高感度な多成分分析が可能であるが、構造異性体のPAHsは全く同じ質量スペクトルパターンを呈する特性がある。そこで、小田ら<sup>95)</sup>は、GC保持時間の情報を相対化したリテンションインデックス(PTRI)値を使って構造異性体を同定する方法について検討し、未知物質の同定に有効であることを報告している。検出下限値は2.5-20pg(石英繊維ろ紙直径45mmを抽出試料に使用した場合、検出下限値が5pgとすると大気濃度換算値は0.25ng/m<sup>3</sup>に相当)。

なお、Istitutoらは、ソックスレー抽出、薄層クロマトグラフィ、GCによる飛灰中のPAHsの8機関によるクロスチェック試験結果を報告している<sup>99)</sup>。この報告によると、分子量が278までの4~6員環のPAHsの分析に対して信頼できる結果が得られている。しかし、研究室内及び研究室間の変動係数はそれぞれ49及び26%であり大きかった。誤差は主にガスクロマトグラムの解釈の差によって生じると推定されている。

#### 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1-2-11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

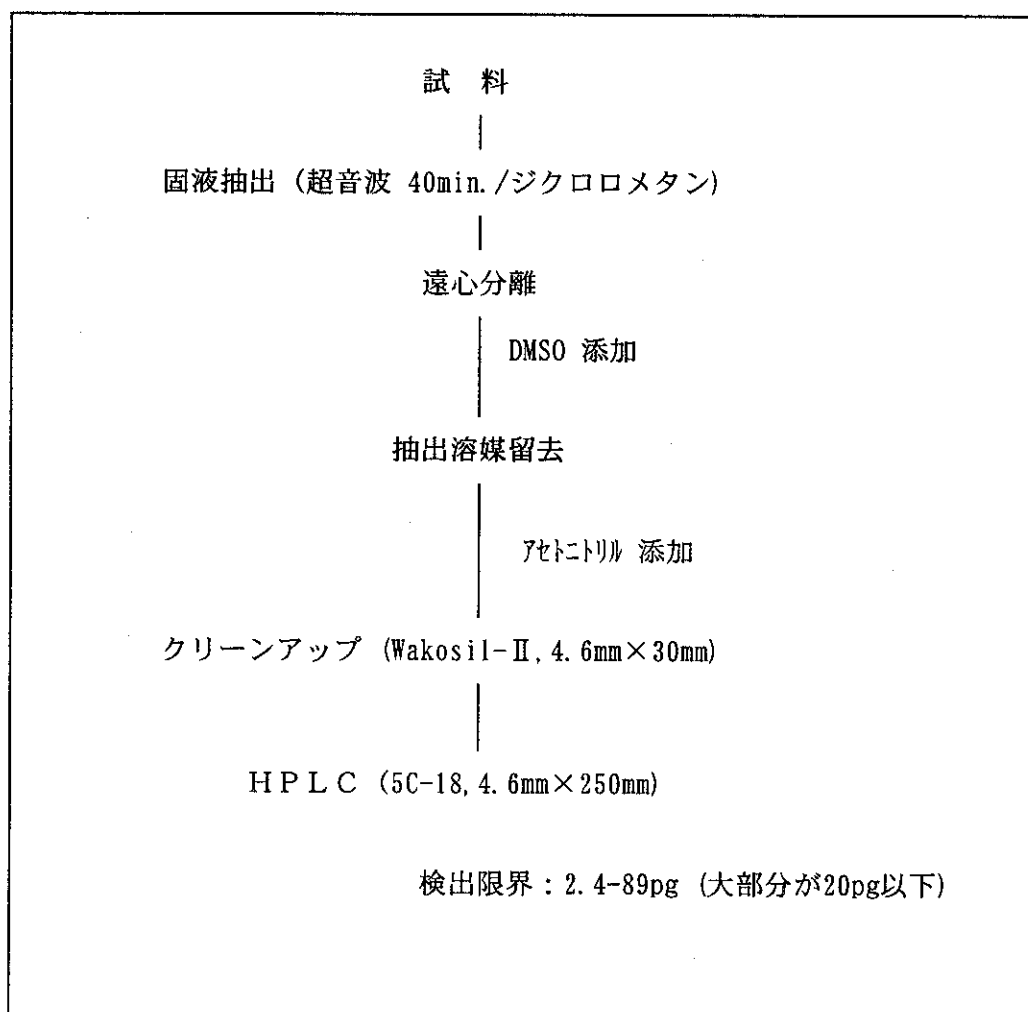
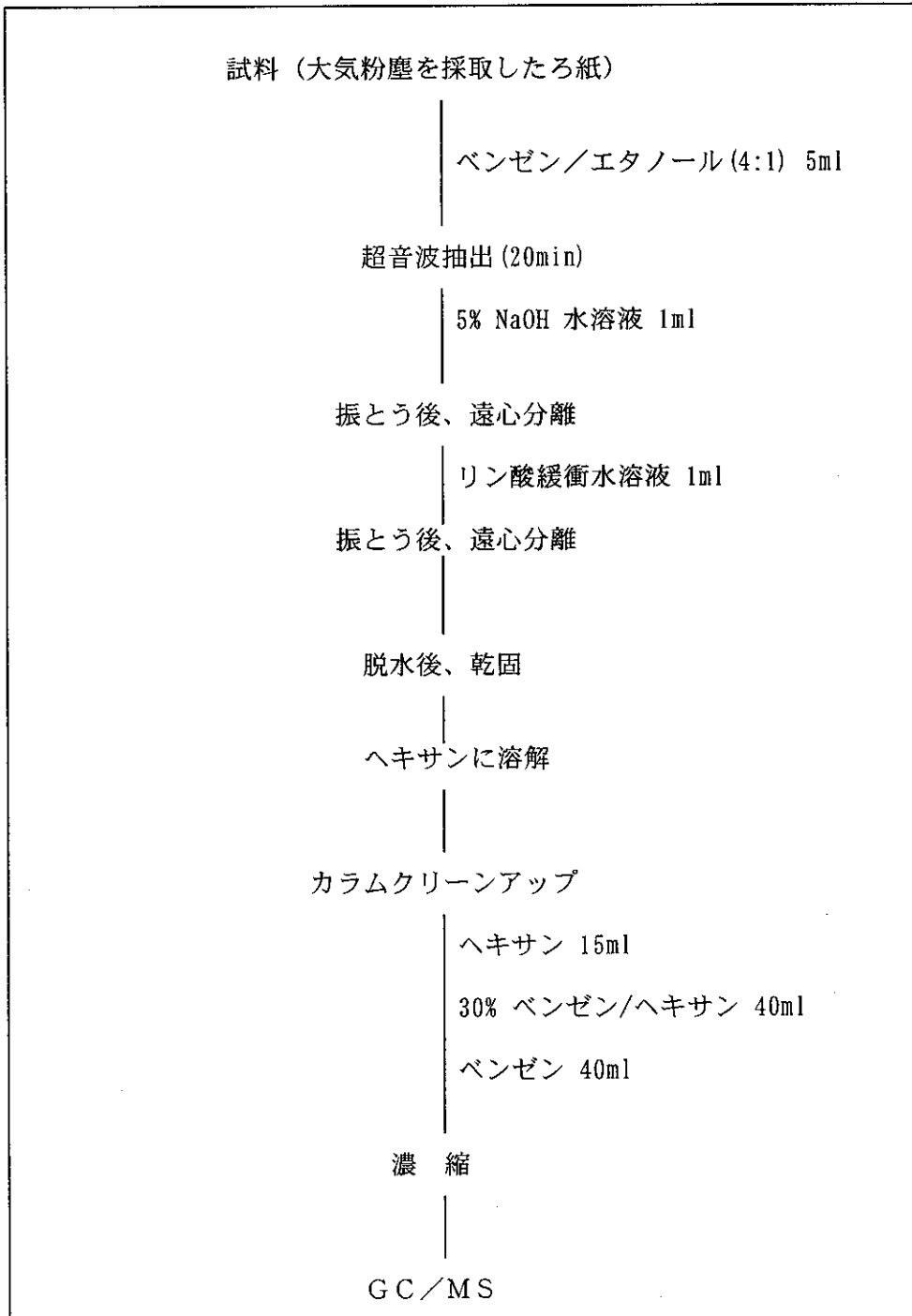


図1-2-24 粉塵中のPAH分析フロー



GC : カラム Supelco, Quadrex MS (Methyl Silicone)  
0.25mm × 25m

温度

50°C (2min)     $\xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min.}}$     160°C     $\xrightarrow{5^\circ\text{C}/\text{min.}}$     210°C     $\xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}}$     300°C

図1-2-25 大気粉じん中のPAHs分析フロー

表1-2-10 多環芳香族炭化水素 (PAH) のHPLCによる分析方法に関する文献の要約

タイトル	マトリックス	PAH	概要	出典
1 下水汚泥中の炭化水素、PCBs、PAHの分析	下水汚泥	16種	ソックスレー (ジクロロメタン) ⇒脱水⇒溶剤除去⇒ヘキササンに溶解⇒シリカゲルカラム (ヘキササン、ヘキササン/ジクロロメタン) ⇒HPLC (蛍光検出)	Mangas 1998 文献番号 110
2 粉塵中のPAHの多成分同時高感度自動分析法	粉塵	20種	抽出 (ジクロロメタン) ⇒クリーニング⇒HPLC (蛍光検出) 詳細: 別紙参照	高橋ゆかり 1997 文献番号 97
3 大気浮遊粒子中のPAHの定量	浮遊粒子	12種	ソックスレー (ベンゼン) ⇒除去⇒アセトニトリルに溶解⇒シリカゲルカラム (ヘキササン/ベンゼン) ⇒溶剤除去⇒メタノール/ジクロロメタンに溶解⇒HPLC (Supelcosil LC-PAH 15cm×4.6mm) UV 検出	Chsttopadhyay 1998 文献番号 111
4 固体廃棄物中のPAHの促進溶媒抽出法による分析	土壌等	15種	高温高圧抽出 (175/200°C, 14MPa, トルエン) ⇒ジクロロヘキササンに転溶⇒超音波処理⇒シリカゲルクリーニング⇒アセトニトリルに転溶⇒HPLC	Pop 1997 文献番号 80
5 加工食品中のPAHの分析法	加工食品	12種	抽出 (15%エーテル含有n-ヘキササン) ⇒アルミナとシリカゲルによるクリーニング⇒HPLC (蛍光検出)	木下恵子 1997 文献番号 112
6 加工食品中のPAHの分析法	加工食品	12種	抽出 (n-ヘキササン) ⇒ミニカラム (Sep-Pakシリカ) によるクリーニング⇒HPLC (蛍光検出)	木下恵子 1998 文献番号 86
7 牛乳中のPAH	牛乳	15種	抽出 (n-ヘキササン) ⇒濃縮⇒シリカゲルカラムクロマト⇒1%含水アルミナカラムクロマト⇒蛍光分析 検出限界: 0.005ppb	船野つや子 1999 文献番号 113

表 1-2-10 多環芳香族炭化水素 (PAH) の GC/MS による分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	PAH	GC/MS 条件		前処理等	出典
				カラム	温度		
1	吸着剤 (XAD-2) による自動車排ガス中の PAH の捕集	排ガス	8 種			フィルターと吸着剤 (XAD-2) を用いた自動車排ガスの捕集方法の検討	中島敬 1996 文献番号 100
2	燃焼排ガス中の PAH の改良された測定法	排ガス	16 種	DB-5MS 0.25mm, 30m	10°C/min 70°C — 320°C (8min) (13min)	超音波抽出 (シクロヘキササン/ジクロロメタン 4:1) ⇒ 濃縮 ⇒ シリカゲルカラム (ヘキササン/ジクロロメタン 4:1) ⇒ 濃縮	Wals 1996 文献番号 77
3	大気中の PAH の精密測定方法	大気	17 種	DB-35MS 0.25mm, 30m	15°C/min 2°C/min 10°C/min 75°C — 200°C — 250°C — 290°C (1.5min)	捕集 (シリカゲル, 石英繊維/PM) ⇒ 抽出 (トルエン) ⇒ 濃縮 ⇒ シクロヘキササンで希釈 ⇒ シリカゲルカラム (シクロヘキササン) ⇒ 濃縮	Grimmer 1997 文献番号 101
4	GC/MS による大気中の PAH 分析	大気	13 種			石英繊維ろ紙上に捕集 ⇒ 超音波洗浄 (ジクロロメタン) 脱水、ろ過、濃縮 ⇒ Sep-Pak シリカ-10/カラム/ヘキササン ⇒ 濃縮 前処理所要時間を大幅に短縮	岩淵美香 1996 文献番号 102
5	大気中の PAH の分析方法	大気	5 種	DB-1 + MGN-5S 0.53mm, 50cm + 0.25mm, 30m	22.5°C/min 5°C/min 20°C/min 90°C — 270°C — 300°C — 320°C	大気中の PAH をろ紙と吸着剤 (XAD-2) により捕集する方法を開発	鈴木茂 1998 文献番号 103
6	ポリスチレン燃焼による PAH の排出	燃焼排ガス	36 種	DB-5 MS 0.25mm, 30m	15°C/min 50°C — 300°C	ガス捕集 (Teflon filter, XAD-2) ⇒ ソックスレー (ジクロロメタン) ⇒ 濃縮	Dulak 1998 文献番号 104
7	煙道ガス中の PAH のオンライン分析	排ガス	20 種			移動型共鳴-増強多光子イオン化飛行時間型質量分析計を用いた煙道ガス中の PAH のオンライン分析	Heger 1999 文献番号 105
8	固相ディスク抽出-GC/MS による天然水中の PAH の分析	天然水	23 種	RTX 5 0.25mm, 60m	5°C/min 3°C/min 3°C/min 80°C — 200°C — 260°C — 324°C (2min) (15min) (10min)	固相ディスク抽出法 (C <sub>18</sub> -ディスク, シクロヘキササン他) 従来の濃液抽出に比較して溶媒量が少なく、迅速	Michor 1996 文献番号 81
9	下水処理場の PCBs と PAH	下水	21 種	HP-5 0.25mm, 30m	10°C/min 20°C/min 80°C — 230°C — 300°C (2min) (14.5min)	抽出 (ジクロロメタン) ⇒ 濃縮 ⇒ GC (Envirogel column) / ジクロロメタン/ヘキササン ⇒ 転落 (ベンゼン) ⇒ 濃縮	Pham 1997 文献番号 106
10	排水処理水、河川水中の PCBs 及び PAH の組成	排水処理水 河川水	14 種	HP-5 0.25mm, 30m	10°C/min 20°C/min 80°C — 230°C — 300°C (1min) (14.5min)	抽出 (ジクロロメタン) ⇒ 濃縮 ⇒ GC (Envirogel column) / ジクロロメタン/ヘキササン (1:1) ⇒ ベンゼンに転落 ⇒ 濃縮	Pham 1999 文献番号 107

表1-2-10 多環芳香族炭化水素 (PAH) のGC/MSによる分析方法に関する文献の要約

	タイトル	マトリックス	PAH	GC/MS条件		前処理等	出典
				カラム	温度		
11	堆積物中のPAHとPCBs	堆積物	15種	PTE-5 0.25mm, 30m		ソックスレー (トルエン) ⇒ 溶剤留去 ⇒ シリカゲルカラム (ヘキササン) ⇒ HPLC (amino column) ⇒ シリカゲルカラム	Patterson 1999 文献番号 108
12	GC/MSによる底質中のPAH分析	底質	14種	Ultra2 0.33mm, 25m	8°C/min 40°C — 280°C — 300°C (2min) (4min) (13min)	抽出 (アセトニトリル) ⇒ ヘキササンに転溶 ⇒ 濃縮 ⇒ Sep-Pak Plus/44特, 7特/44特 検出限界: 1ng/g dry (7特/44特)使用により妨害物質を効果的に除去できる)	角脇 悦 1998 文献番号 82
13	大気浮遊粉じん中のPAHの測定	大気浮遊粉じん	14種	PTE-5 0.25mm, 30m	30°C/min 100°C — 200°C — 320°C (1min)	捕集ろ紙 ⇒ 超音波抽出 (ベンゼン/エタノール) ⇒ 遠心分離 ⇒ 乾固 ⇒ アセトニトリルに転溶 (注) B(4)P は他成分と分離できず	岩崎美香 1996 文献番号 96
14	大気粉塵中のPAHの分析	大気粉塵	30種	Quadrex MS 0.25mm, 25m	20°C/min 50°C — 160°C — 210°C — 300°C (2min)	超音波抽出 (ベンゼン) ⇒ ヘキササンに転溶 ⇒ シリカゲルカラム (ヘキササン, ベンゼン/ヘキササン, ベンゼン) 検出下限: 2.5-20pg	小田淳子 1996 文献番号 95
15	石炭フライアッシュ中のPAHの分析	土壌、植物	4種	Rtx-1 0.32mm, 60m	20°C/min 100°C — 310°C (17.5min)	抽出溶媒はトルエンよりジクロロメタンが抽出能が高い。 抽出方法は超音波抽出が最良の再現性を示した。	Purushothama 1998 文献番号 78
16	土壌、植物中のPAHの分離定量	土壌、植物	10種	DM-35MS 0.25mm, 30m	5°C/min 100°C — 280°C (2min) (15min)	別紙参照 ソックスレー抽出溶媒はジクロロメタンが最も優れておりヘキササンでも可能であるが、抽出能が低い	伊永隆史 1998 文献番号 83
17	生物組織からのPAH、ダイオキシン類、PCBsの分離	生物組織	15種	DB-5		抽出 (ジクロロメタン/ヘキササン) ⇒ 脂質除去 (by GPC) ⇒ 遊離脂質除去 ⇒ シリカゲルカラム (ジクロロメタン/ヘキササン) ⇒ 濃縮	O'Keefe 1997 文献番号 85
18	たばこ煙草植物中のPAHの定量	たばこ煙草植物	17種	DB-35MS 0.25mm, 30m	25°C/min 50°C — 150°C — 280°C — 315°C (1min) (2min)	固相抽出 (C18カートリッジ, シクロヘキササン) (注) 溶剤にトルエンを使用すると妨害物質の混入が大	Grimmer 1997 文献番号 109



表1-2-1-11 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	K社溶融炉 臭素系 難燃剤 投入	都市ゴミ 焼却 炉	都市ゴミ 焼却 炉	900℃ 燃焼	600℃ 燃焼	粗大ゴミ 破砕 装置か らの集 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	粗大ゴミ 破砕 装置か らの集 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年度予 ト実施分より 選択	H11年度予 ト実施分を予 定	H11年度予 ト実施分より 選択	H11年度予 ト実施分より 選択	都市ゴミ 焼却炉のサ ンプル	都市ゴミ 焼却 炉	900℃ 燃焼	600℃ 燃焼	K大から入 手サ ンプル	K大から入 手 サ ン プ ル	テレビ ケー シ ン	プリン ト 基 板	粗大ゴミ 破砕 装置 飛 灰	粗大ゴミ 破砕 装置 飛 灰	シュレ ッダ ース ト	テレビ ケー シ ン	プリン ト 基 板

(注) PCPs : ポリクロロフェノール

## 参考文献

1. H. Richter, et al. : Chemosphere, Vol. 35, No. 1/2, 169-179, 1997
2. B. Jansson, et al. : Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 340, 439-445, 1991
3. B. Jansson, et al. : Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 12, 1163-1174, 1993
4. 環境庁 : 臭化ダイオキシン類暫定調査方法, 1999. 7
5. Sovocool, G. W. et al. : Biomedical and Environ. Spectrometry, Vol. 15, 669-676, 1988
6. J. R. Donnelly, et al. : Biomedical and Environ. Spectrometry, Vol. 18, 884-896, 1989
7. J. V. Bonilla, et al. : J. of Fire Sci., Vol. 8, 395-404, 1990
8. J. S. Arroyave, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 23, 23-26, 1995
9. J. R. Donnelly, et al. : Chemosphere, Vol. 18, No. 1-6, 209-216, 1989
10. T. Takasuga, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 23, 81-84, 1995
11. T. Takasuga, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 21, 101-104, 1993
12. P. F. Ranken, et al. : Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. 103, No. 5-6, 1994
13. Y. Tondeur, et al. : Chemosphere, Vol. 20, No. 10-12, 1269-1276, 1990
14. C. J. Mazac : Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Vol. 3, 328-338, 1992
15. P. H. Cramer : PB REP, PB91-103507, 1990
16. P. H. Cramer : Chemosphere, Vol. 20, No. 7-9, 821-827, 1990
17. W. Chatkittikunwong, et al. : Chemosphere, Vol. 29, No. 3, 559-566, 1994
18. H. R. Buser : Chemosphere, Vol. 16, No. 4, 713-732, 1987
19. M. Neupert, et al. : Chemosphere, Vol. 17, No. 6, 1089-1097, 1988
20. P. Haglund, et al. : Chemosphere, Vol. 17, No. 11, 2129-2140, 1988
21. J. R. Donnelly, et al. : J. Chromatogr., Vol. 540, 293-310, 1991
22. J. R. Donnelly, et al. : Biological Mass Spectro., Vol. 20, 329-337, 1991
23. J. R. Donnelly, et al. : Chemosphere, Vol. 22, No. 5-6, 455-460, 1991
24. H. Y. Tong, et al. : Anal. Chem., Vol. 63, 2697-2705, 1991
25. D. Heinbuch, et al. : Chemosphere, Vol. 27, No. 1-3, 317-324, 1993
26. I. Watanabe, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 24, 337-340, 1995
27. I. Watanabe : Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 36, 778-784, 1986  
I. Watanabe : Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 36, 839-842, 1986
28. K. Nylund, et al. : Chemosphere, Vol. 24, No. 12, 1721-1730, 1992
29. Sellstroem, U., et al. : Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 17, No. 6, 1065-1072, 1998
30. C. R. Allchin, et al. : Environmental Pollution, Vol. 105, No. 2, 197-207, 1999
31. A. Sjoedin, et al. : J. Chromatogr. A, Vol. 822, No. 1, 83-89, 1998
32. K. Jay, et al. : Chemosphere, Vol. 35, No. 6, 1227-1231, 1997
32. U. Sellstrom, et al. : Chemosphere, Vol. 26, No. 9, 1703-1718, 1993
34. P. S. Haglund, et al. : Environ. Sci. Technol., Vol. 31, 3281-3287, 1997
35. J. Boer, et al. : ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 35, 383-386, 1998
36. B. G. Loganathan, et al. : Environ. Sci. Technol., Vol. 29, 1832-1838, 1995
37. D. B. Sergeant, et al. : ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 35, 379-382, 1998

38. D. Meironyte, et al. : ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, Vol. 35, 387-390, 1998
39. M. Meneses, et al. : Chemosphere, Vol. 39, No. 13, 2271-2278, 1999
40. U. Sellstroem, et al. : Chemosphere, Vol. 31, No. 4, 3085-3092, 1995
41. I. Watanabe, et al. : Chemosphere, Vol. 12, No. 11/12, 1533-1539, 1983
42. I. Watanabe, et al. : Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 31, 48-52, 1983
43. M. Riess, et al. : Journal of Chromato., A827, 65-71, 1998
44. 米E P A, : PB Reports, PB-80-176373, 1980
45. R. G. Lewis, et al. : Journal of Anal. Toxicol., Vol. 6, July/August, 196-198, 198
46. H. R. Buser : Anal. Chem., Vol. 58, 2913-2919, 1986
47. 渡辺功 : 大阪府立公衆衛生研究所研究報告, No. 24, 65-72, 1986
48. I. Watanabe, et al. : Bull. Environ. Contam. Toxicol., Vol. 35, No. 2, 272-278, 1985
49. 金子正史ら : 新潟県衛生公害研究所年報, Vol. 2, No. 1, 84-87, 1987
50. I. Tolosa, et al. : Mar. Pollut. Bull., Vol. 22, No. 12, 603-607, 1991
51. R. A. Booth, et al. : J. Chromatogr. Sci., Vol. 32, No. 7, 259-264, 1994
52. N. V. Heeb, et al. : Chemosphere, Vol. 31, No. 4, 3033-3041, 1995
53. O. H. Masi, et al. : HRC CC, Vol. 10, no. 12, 647-649, 1987
54. 今川隆ら : 公害, Vol. 23, 277, 1988
55. 今川隆ら : 公害, Vol. 24, 159, 1989
56. 今川隆ら : 環境化学, Vol. 3, No. 2, 221-230, 1993
57. 今川隆ら : 分析化学, Vol. 43, 629-633, 1994
58. 今川隆ら : 環境化学, Vol. 6, No. 4, 495-501, 1996
59. T. Imagawa, et al. : Chemosphere, Vol. 35, No. 6, 1195-1198, 1997
60. D. T. Williams, et al. : Chemosphere, Vol. 27, No. 5, 795-806, 1993
61. V. A. Nikiforov, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 19, 137-138, 1994
62. T. Imagawa, et al. : ORGANOHALOGENCOMPOUNDS, Vol. 19, 215-218, 1994
63. 中野武ら : 兵庫県立公害研究所研究報告書, No. 24, 30-37, 1992
64. 中野武ら : 環境化学, Vol. 2, No. 4, 833-844, 1992
65. 中野武ら : 兵庫県立公害研究所研究報告書, No. 25, 34-41, 1993
66. C. Weistrand, et al. : Extended Abstract Dioxin, '92, 8, 123-124, 1992
67. B. Jansson, et al. : Chemosphere, Vol. 13, No. 1, 33-41, 1984
68. 中野武ら : 大気汚染学会講演要旨集, Vol. 34, 293, 1993
69. T. Wiedmann, et al. : Fresenius J. Anal. Chem., 346, 800-804, 1993
70. P. Haglund, et al. : J. of Chromathography, 634, 79-86, 1993
71. S. Sakai, et al. : Chemosphere, Vol. 32, No. 1, 79-88, 1996
72. I. Espadaler, et al. : Rapid Communications in Mass Spectrometry,  
Vol. 11, 410-414, 1997
73. K. Kannan, et al. : Environ. Sci. Technol., Vol. 32, No. 17, 2507-2514, 1998
74. 上田守男ら : 環境化学討論会予稿集, Vol. 7, 112-113, 1998
75. U. G. Jarnberg, et al. : Environ. Sci. Technol., Vol. 33, No. 1, 1-6, 1999
76. E. Abad, et al. : Chemosphere, Vol. 38, No. 1, 109-120, 1999

77. Wall, S. : PB Rep. (PB97-148746), 1996
78. Purushothama, S. et al. : Fuel Process Technol., Vol. 53, No. 3, 235-242, 1998
79. Fisher, J. A. et al. : Environ Sci. Technol., Vol. 31, No. 4, 1120-1127, 1997
80. Pop, P. et al. : Journal of Chromatography A, 774, 203-211, 1997
81. Michor, G. et al. : Journal of Chromatography A, 732, 85-99, 1996
82. 角脇怜 : 愛知県環境調査センター所報, No. 26, 77-83, 1998
83. 伊永隆史ら : 分析化学, Vol. 18, No. 6, 631-636, 1999
84. Ali, M. Y. et al. : Anal. Chem., Vol. 70, No. 15, 3242-3248, 1998
85. O'Keefe et al. : Journal of Chromatography A, 771, 169-179, 1997
86. 木下恵子 : 農林水産消費技術センター調査研究報告, No. 22, 23-34, 1998
87. 木下恵子ら : 農林水産消費技術センター調査研究報告, No. 21, 25-33, 1997
88. 塩崎卓哉ら : 大気汚染学会誌, 19, 300-307, 1984
89. Baek, S. O., et al. : Environmental Technology, 12, 107-129, 1991
90. 村橋毅ら : 分析化学, 43, 1017-1020, 1994
91. Kayari, M. N., et al. : Journal of Chromatographic Science, 33, 181-185, 1995
92. Pinto, C. G., et al. : Analytical Chemistry, 66, 874-881, 1994
93. Escriva, C., et al. : Journal of Chromatography A, 676, 375-388, 1994
94. Lao, R. C., et al. : Analytical Chemistry, 45, 908-915, 1973
95. 小田淳子ら : 分析化学, 45, 825-835, 1996
96. 岩淵美香ら : 川崎市公害研究所年報, 22, 27-31, 1996
97. 高橋ゆかりら : 環境化学, Vol. 7, No. 4, 821-829, 1997
98. 新井実 : 分析化学, 43, 157, 1994
99. Istituto, et al. : Chemosphere, Vol. 35, No. 10, 2389-2404, 1997
100. 中島徹 : 自動車研究, Vol. 17, No. 9, 429-432, 1995
101. G. Grimmer, et al. : Chemosphere, Vol. 34, No. 9/10, 2213-2226, 1997
102. 岩淵美香 : 川崎市公害研究所年報, No. 22, 27-33, 1996
103. 鈴木茂 : 大気環境学会年会講演要旨集, Vol. 39, 510, 1998
104. S. K. Dulak, et al. : Environ. Sci. Technol., Vol. 32, No. 15, 2301-2307, 1998
105. H. J. Heger, et al. : Anal. Chem., Vol. 71, No. 1, 46-57, 1999
106. T. Pham, et al. : Wat. Res., Vol. 31, No. 8, 1887-1896, 1997
107. T. Pham, et al. : Water, Air, and Soil Pollution, VOL. 111, 251-270, 1999
108. H. Pattersen, et al. : Chemosphere, Vol. 38, No. 5, 1025-1034, 1999
109. G. Grimmer, et al. : Journal of Chromato. A, 767, 163-169, 1997
110. E. Mangas, et al. : Chemosphere, Vol. 36, No. 1, 61-72, 1998
111. G. Chattopadhyay, et al. : Environ. Technol., Vol. 19, 873-882, 1998
112. 木下恵子ら : 農林推算消費技術センター調査研究報告, No. 21, 25-33, 1997
113. 館野つや子ら : 食品衛生学会誌, Vol. 40, No. 1, 90-97, 1999

## 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. 3. 1 調査目的

臭素系難燃剤を含有する廃棄物の燃焼過程では臭素化ダイオキシン類が発生することが一般に知られているが、その発生挙動は明確ではない。そこで、臭素系難燃剤を含有する廃棄物の燃焼過程で発生する臭素化ダイオキシン類を始めとするダイオキシン類縁化合物の挙動を調査することを目的とする。

### 1. 3. 2 調査方法

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、廃棄物試料の種類や燃焼条件による燃焼排ガスや焼却残渣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。

廃棄物として、代表的な臭素系難燃剤である臭素化ジフェニルエーテル (PBDEs) やテトラプロモビスフェノールA (TBBPA) を含有する廃テレビや廃パソコン、携帯電話を実験対象とした。調査対象物質は、臭素化ダイオキシン類 (PBDDs/DFs) や塩素化ダイオキシン類 (PCDDs/DFs) の他に、臭素・塩素化ダイオキシン類 (PXDDs/DFs) や臭素系難燃成分のPBDEs、TBBPA、さらにPBDDs/DFsの前駆体と考えられるポリ臭化フェノール (PBPs) やポリ臭化ベンゼン (PBBz) を分析対象とした。

### 1. 3. 3 実験装置

図 1-3-1 に実験装置の概略フローと機器仕様を示す。一次燃焼炉と二次燃焼炉は外熱式で電気ヒータにより所定の温度にコントロールできる。一次燃焼炉内の廃棄物試料の焼却後の焼却残渣は、二次燃焼炉の炉底に設置した焼却残渣捕集用のポットにて回収される。この焼却残渣捕集用ポットの外壁は水冷してあり、このポット中に捕集された焼却残渣はここで急冷される。ガス冷却ダクトでは、外壁を水冷または電気ヒータにより加熱し、ガスの冷却条件を調節できる。

排ガスのサンプリング位置は、一次燃焼炉出口、二次燃焼炉出口、ガス冷却ダクト出口、活性炭吸着塔出口に4カ所設けてある。

なお、配管へのダスト堆積によるダイオキシン類等の分析値への影響を防ぐために、  
ガス冷却ダクトの清掃を各実験ごとに実施した。

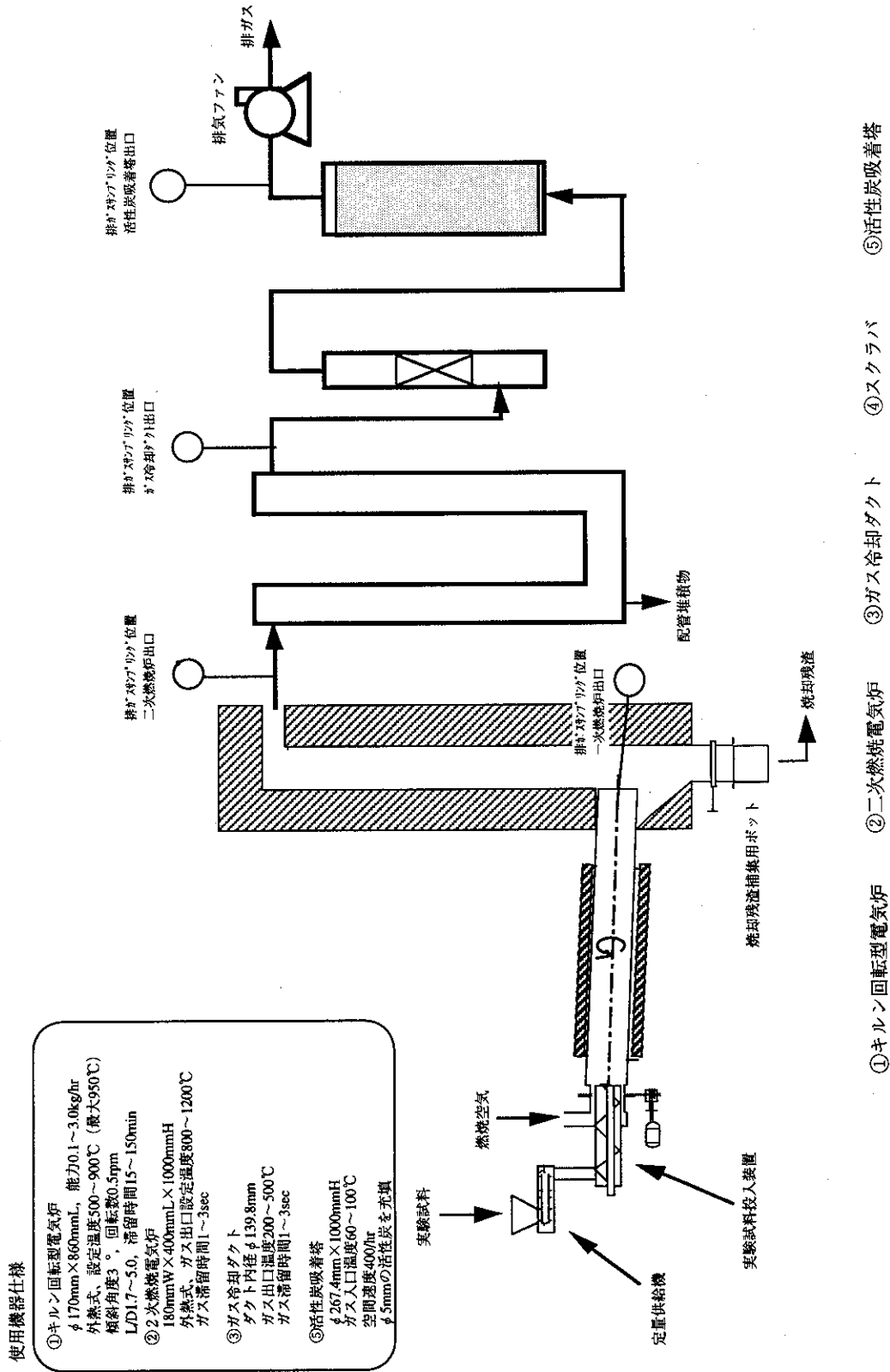


図 1-3-1 キルン燃焼試験プラント概略フロー

### 1. 3. 4 実験条件

実験条件の一覧を表 1-3-1 に示す。Run7、Run16、Run15では燃焼条件を一定として実験試料の違いによる影響を調査し、Run12、Run13、Run14では同一の実験試料を使用して燃焼条件の影響を調査した。

実験試料は全て実際の廃棄物を破碎したものをを使用した。廃テレビの試料は、1987～1996年ごろに製造されたと思われる約60台の廃テレビからケーシング材とプリント基板を別々に回収してそれぞれを20～30mm程度に破碎したものを実験試料とした。なお、燃焼実験におけるケーシング材とプリント基板の実験試料の混合比率は、回収した廃テレビのケーシング材とプリント基板の平均的な重量比率（2：1）とした。廃パソコンについては約10台分のパソコンの本体、ディスプレイ（ブラウン管を除く）、キーボードをまとめて20～30mm程度に破碎したものを実験試料とした。携帯電話については1994～1998年ごろに製造された約30台をまとめて20～30mm程度に破碎したものを実験試料とした。

各Runの投入試料は、Run7、Run12、Run13、Run14では廃テレビのケーシング材+プリント基板、Run16では廃パソコンのケーシング材+プリント基板、Run15では携帯電話とした。投入試料の廃テレビは塩素濃度が低く、臭素濃度に対して差があった（後述：表 1-3-2）が、実際の一般廃棄物処理においては臭素と塩素が共存しており、塩素濃度の方が高いケースの方が一般的であると考えられるため、Run12、Run13、Run14では現実に近い意味で廃テレビ試料に同じ割合ずつPVCを混入して塩素濃度を調節した（Br濃度；2.7%、Cl濃度；1.7%）。

表 1-3-1 実験条件

Run No.	Run7	Run16	Run15	Run12	Run13	Run14
投入試料	廃テレビ *1	廃パソコン *1	携帯電話 *2	廃テレビ *1 +PVC		
一次燃焼炉 燃焼条件	燃焼温度	900℃		900℃	600℃	600℃
	空気比	1.5		1.5	1.5	7.0
二次燃焼炉 燃焼条件	燃焼温度	900℃		900℃	900℃	900℃
	空気比	0.5		0.5	0.5	0

\*1. ケーシング材+プリント基板

\*2. プリント基板を含む

なお、Run7とRun12は（財）廃棄物研究財団の「有害廃棄物と化学物質循環に関する研究 H10年度研究報告書」<sup>1)</sup>から引用した。

### 1. 3. 5 実験結果と考察

#### 1. 実験試料の性状

実験試料の分析結果を表 1-3-2 に示す。廃パソコンのケーシング材は、ケーシング材＋プリント基板の混合試料からケーシング材のみを取り出した試料である。本研究において、PXDDs/DFsとして一臭素・塩素化ダイオキシン類（MoBPXDDs/DFs）と一塩素・臭素化ダイオキシン類（MoCPXDDs/DFs）を調査対象とした。

Br、Clについて、廃テレビのケーシング材ではClよりBrの方が高濃度であり、廃パソコンのケーシング材では逆に、BrよりClの方が高濃度であった。ケーシング材とプリント基板の混合試料と比較しても、廃テレビ（Br濃度；2.8%、Cl濃度；0.42%）はBrの方が高濃度で、廃パソコン（Br濃度；1.6%、Cl濃度；3.2%）は逆にClの方が高濃度であった。廃テレビや廃パソコンと比べて、携帯電話（Br濃度；0.85%、Cl濃度；0.15%）はBr、Clとも濃度が低かった。

表 1-3-2 実験試料の分析結果

単位 (ng/g)

分析項目	PBDEs *1 コンパウンド	廃テレビ		廃パソコン		携帯電話 (プリント基 盤含む)
		ケーシング材	プリント基板	ケーシング材	ケーシング材+ プリント基板	
Cl (%)	<0.025	<0.01~0.021	1.1~1.4	12	3.2	0.15
Br (%)	8.8	2.7~3.7	1.4~2.2	3.6	1.6	0.85
PBDEs	20,000,000	2,100,000~ 6,300,000	4,100,000~ 11,000,000	7,600,000	2,900,000	12,000
TBBPA	—	2,400~1,300,000	500,000~520,000	2,900,000	3,400,000	28,000
PBDDs/DFs	3,100	3,000~66,000	38,000~130,000	160,000	30,000	370
PCDDs/DFs ( ): TEQ	—	0.69~16 (0.00080~0.11)	0.31~2.2 (0~0.0022)	16 (0.29)	22 (0.38)	4.0 (0.0087)
MoBPXDDs/DFs	—	ND	ND	—	—	—
MoCPXDDs/DFs	—	ND	9.5	—	—	—
PBBz	—	160~5,800	18,000~95,000	1,100	4,100	230
PBPs	—	79,000~1,200,000	20,000~850,000	340,000	4,100,000	79,000

\*1.PBDEsを含有したポリエチレンのパレット



PBDDs/DFsについて、廃テレビや廃パソコンのケーシング材中には、それぞれPBDEsコンパウンド中の1～20倍と50倍の濃度のPBDDs/DFsが検出され、PBDEsコンパウンドからケーシング材を製造する過程でPBDDs/DFsが移行または生成される可能性が示唆された。また、廃テレビのプリント基板中からも、廃テレビのケーシング材中以上の濃度のPBDDs/DFsが検出された。携帯電話については、他の試料に比べてPBDDs/DFs濃度は低かった。また、実験試料中のPCDDs/DFsやPXDDs/DFsについては、PBDDs/DFsと比べて1/100以下と非常に低濃度であった。

PBDDs/DFsの前駆体と考えられるPBPも、廃テレビ、廃パソコン、携帯電話の全ての試料から検出され、その濃度は、廃テレビや廃パソコンのケーシング材やプリント基板、携帯電話の試料中に20,000～4,100,000[ng/g]であり、PBDEsと同じオーダーで検出された。

つぎに、実験試料中のPBDEs同族体分布を図 1-3-2 に示し、PBDDs/DFs同族体分布を図 1-3-3 に示す。

PBDEs同族体分布について、PBDEsコンパウンド、廃テレビのケーシング材、廃パソコンのケーシング材では高臭素化成分の割合が大きく、廃テレビや廃パソコンのプリント基盤では低塩素化成分の割合が大きい傾向が見られた。また、携帯電話については、ケーシング材とプリント基盤を分離してない混合試料であるが、低臭素化成分の割合が大きかった。ただ、携帯電話は、他の廃テレビや廃パソコンの試料と比べて2オーダー以上PBDEs濃度が低かった。

つぎにPBDDs/DFs同族体分布について、携帯電話を除き、PBDEsコンパウンドや廃テレビ、廃パソコンの試料ではPBDDsの割合は非常に小さく、PBDFsがほとんどを占めていた。携帯電話のみ、PBDDs (T4BDDs) の割合が大きかったが、そもそもPBDDs/DFsの総量が他の廃テレビや廃パソコンの試料と比べて1～3オーダー低濃度であった。

なお、以上で述べた実験試料の性状について、各実験試料のサンプル数が少ないので、これが全体的傾向を示しているとは断定できず、今後、追跡調査が必要であると考えられる。

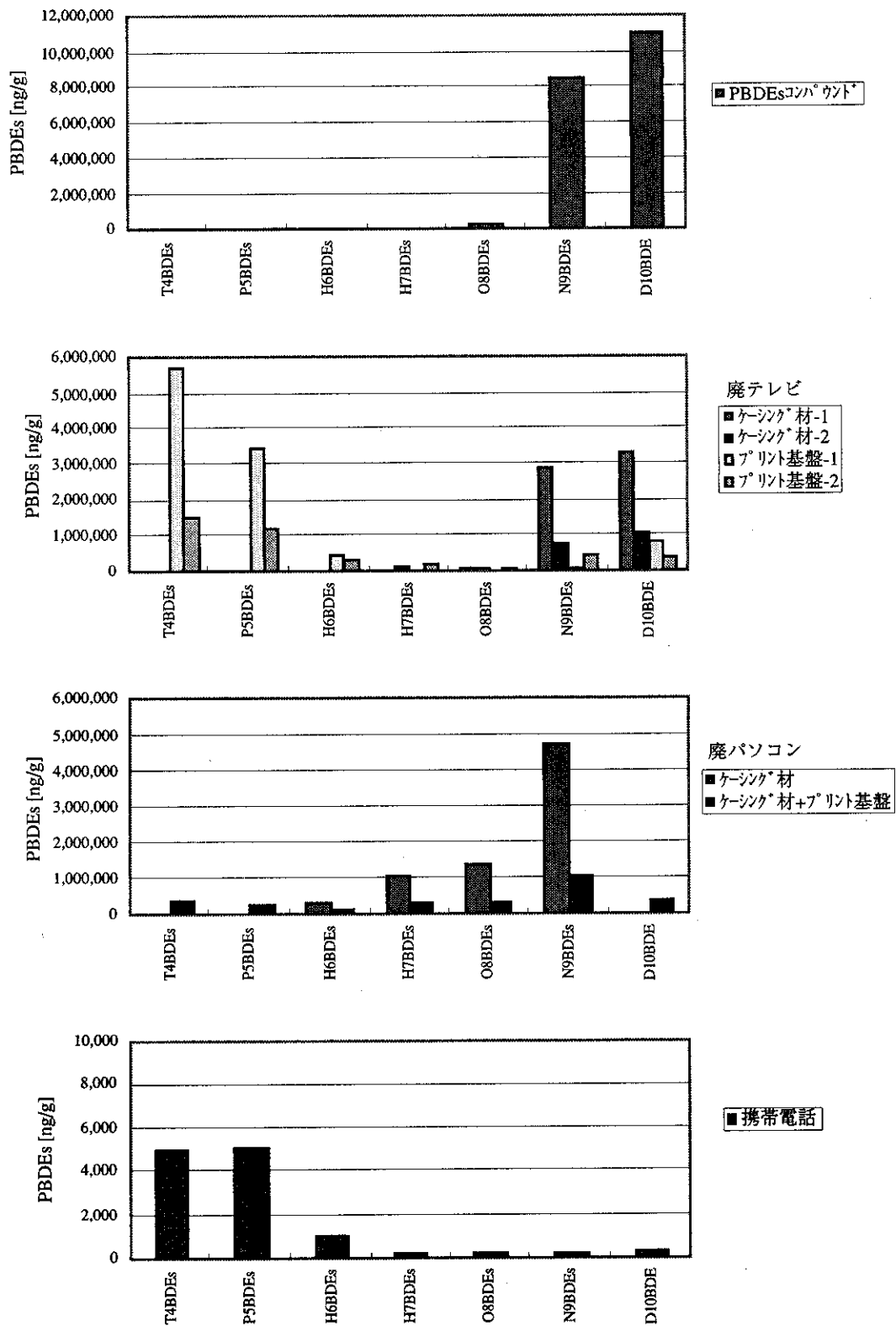


図 1-3-2 実験試料中のPBDEs同族体分布

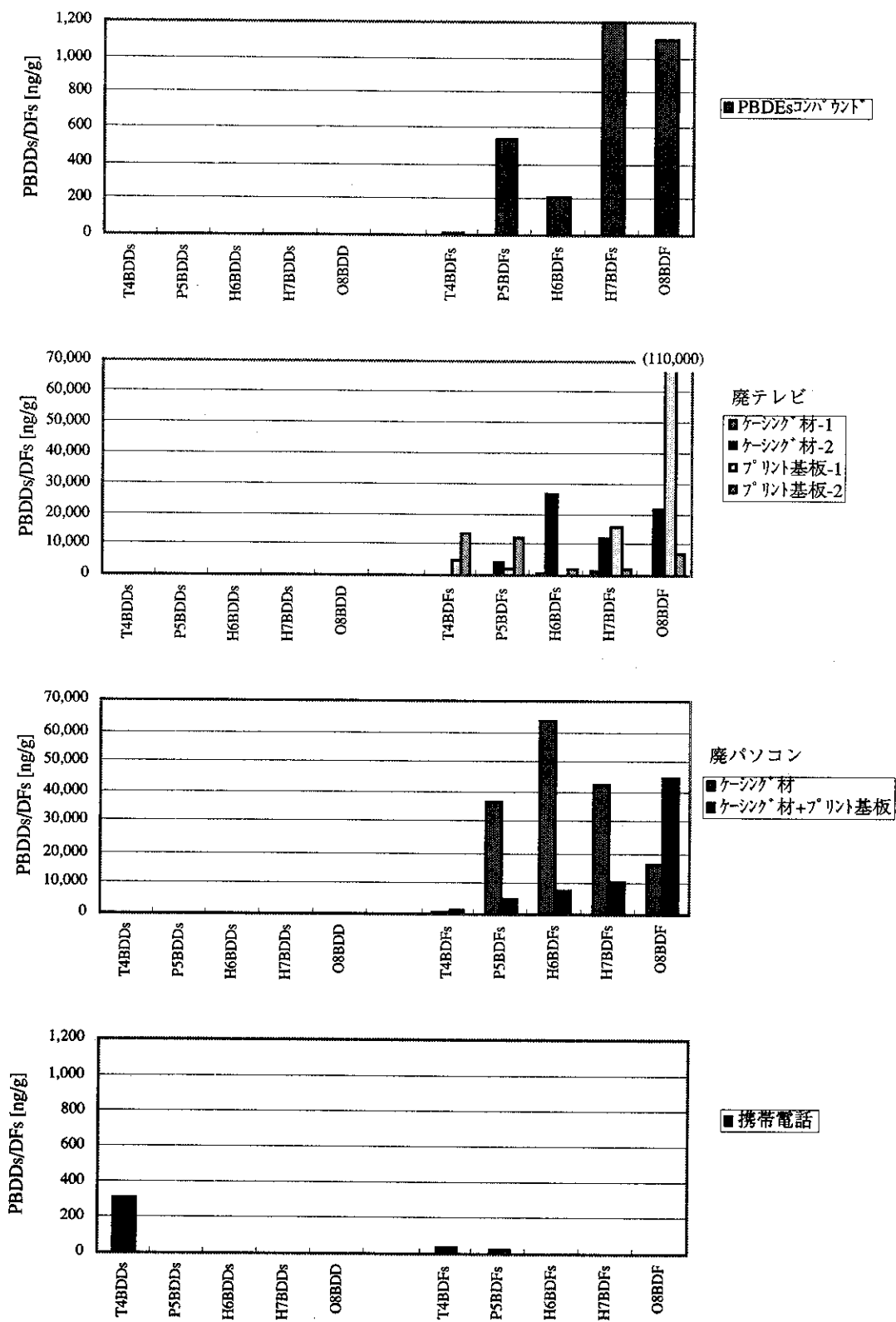


図 1-3-3 実験試料中のPBDDs/DFs同族体分布

## 2. 廃棄物試料の焼却によるダイオキシン類縁化合物の挙動

### 1) 臭素系難燃成分 (PBDEs) の分解挙動

投入試料、焼却残渣と排ガス中のPBDEs濃度とその分解率を表 1-3-3 に示す。焼却残渣のPBDEs濃度は投入試料中の濃度と比較して3オーダー以上低かった。排ガス中には、Run16でのみPBDEsが検出されたが、全体の分解率は3つのRunとも99.8%以上を示した。焼却残渣と排ガス（活性炭吸着塔出口）を合わせた排出総量中の内訳は、Run16でも焼却残渣の寄与が約96%と大きかった。

表 1-3-3 投入試料および燃焼生成物のPBDEs濃度と分解率

Run No.		Run7	Run16	Run15	
投入試料		廃テレビ	廃パソコン	携帯電話	
投入試料中濃度		ng/g	5,300,000	2,900,000	12,000
焼却残渣中濃度		ng/g	9,400	170	77
排ガス中濃度	二次燃焼炉出口	ng/Nm <sup>3</sup>	ND	1,400	ND
	ガス冷却ダクト出口	ng/Nm <sup>3</sup>	ND	270	ND
	活性炭吸着塔出口	ng/Nm <sup>3</sup>	ND	290	ND
分解率		%	99.98	99.99	99.86

### 2) ダイオキシン類 (PBDDs/DFs, PCDDs/DFs, PXDDs/DFs) の挙動

排ガスと焼却残渣の分析結果を表 1-3-4 と表 1-3-5 に示す。

#### (1) 排ガス

二次燃焼炉出口排ガスにおいて、廃テレビの燃焼時 (Run7) にはPBDDs/DFsやMoCPXDDs/DFsといった高臭素化で低塩素化のダイオキシン類の割合が大きかったのに対し、廃パソコンの燃焼時 (Run16) には逆にPCDDs/DFsやMoBPXDDs/DFsといった低臭素化で高塩素化のダイオキシン類の割合が大きかった。このダイオキシン類の挙動と一致するように、Run7ではHClよりHBrの方が高濃度であり、Run16では逆にHBrよりHClの方が高濃度であった。また、携帯電話の燃焼時 (Run15) には、Run7やRun16と比べて、PBDDs/DFs、PCDDs/DFs、PXDDs/DFsの濃度が低かった。そしてこの