

4) GC/MS の測定条件

質量分析計の条件

	JMS-700D
分解能	10000
イオン化電流	500 $\mu$ A
イオン化電圧	38V
イオン源温度	300 $^{\circ}$ C
加速電圧	10 kV

ガスクロマトグラフの条件 (臭素系ダイオキシン類)

HP-6890 (HEWLETT-PACKARD)	
TeBDDs, PeBDDs, HxBDDs, TeBDFs, PeBDFs, HxBDFs	
カラム	DB-5MS (0.25 mm i. d. $\times$ 30m, 0.1 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 240 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 280 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.8 ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (1min)
HP-6890 (HEWLETT-PACKARD)	
HpBDDs, OBDD, HpBDFs, OBDF	
カラム	DB-1 (0.25 mm i. d. $\times$ 15m, 0.25 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	2.5 ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (1min)
HP-6890 (HEWLETT-PACKARD)	
MoB-TrCDDs, MoB-TeCDDs, MoB-TrCDFs, MoB-TeCDFs	
カラム	DB-5MS (0.25 mm i. d. $\times$ 30m, 0.1 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 245 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.8 ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (1min)
HP-6890 (HEWLETT-PACKARD)	
MoB-PeCDDs, MoB-HxCDDs, MoB-HpCDDs, MoB-PeCDFs, MoB-HxCDFs, MoB-HpCDFs	
カラム	DB-5MS (0.25 mm i. d. $\times$ 30m, 0.1 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 220 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 230 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 270 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.8 ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方法	スプリットレス (1min)

測定対象物質と内標準物質および設定質量数

測定対象物質	設定質量数	内標準物質	設定質量数
2-MoB-3, 7, 8-TrCDD	365.8435, 367.8408	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	365.8978, 367.8949
1-MoB-2, 3, 7, 8-TeCDD	399.8045, 401.8018	$^{13}\text{C}_{12}$ -1-MoB-2, 3, 7, 8-TeCDD	411.8448, 413.8420
2-MoB-3, 6, 7, 8, 9-PeCDD	433.7655, 435.7628	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	435.8169, 437.8140
1-MoB-2, 3, 6, 7, 8, 9-HxCDD	467.7265, 469.7237	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	469.7780, 471.7750
1-MoB-2, 3, 4, 6, 7, 8, 9-HpCDD	501.6875, 503.6847		
3-MoB-2, 7, 8-TrCDF	349.8486, 351.8459	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-PeCDF	351.9000, 353.8970
1-MoB-2, 3, 7, 8-TeCDF	383.8096, 385.8069	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	385.8610, 387.8580
MoB-PeCDFs	417.7706, 419.7678	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	419.8220, 421.8191
MoB-HxCDFs	451.7316, 453.7288	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	453.7830, 455.7801
MoB-HpCDFs	485.6925, 487.6898		

内標準物質 (シリンジスパイク)

$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4-TeCDF	315.9419, 317.9389
$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 9-HxCDF	385.8610, 387.8580
$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF	419.8220, 421.8191

測定対象物質	設定質量数	内標準物質	設定質量数
2, 3, 7, 8-TeBDD	497.6924, 499.6904	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8-TeBDD	509.7327, 511.7307
1, 2, 3, 7, 8-PeBDD	577.6009, 579.5989	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-PeBDD	589.6412, 591.6391
1, 2, 3, 4, 7, 8/1, 2, 3, 7, 8-HxBDD	657.5094, 659.5073	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8/1, 2, 3, 6, 7, 8-HxBDD	669.5496, 671.5476
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD		$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8, 9-HxBDD	
HpBDDs		$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8/1, 2, 3, 6, 7, 8-HxBDD	
OBDD	813.3304, 815.3284		
2, 3, 7, 8-TeBDF	483.6955, 485.6934	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 7, 8-TeBDF	495.7357, 497.7337
1, 2, 3, 7, 8-PeBDF	561.6060, 563.6039	$^{13}\text{C}_{12}$ -2, 3, 4, 7, 8-PeBDF	573.6462, 575.6442
2, 3, 4, 7, 8-PeBDF			
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDF	639.5165, 641.5145	$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 4, 7, 8-HxBDF	651.5568, 653.5547
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpBDF	719.4250, 721.4229		
OBDF	797.3355, 799.3334		

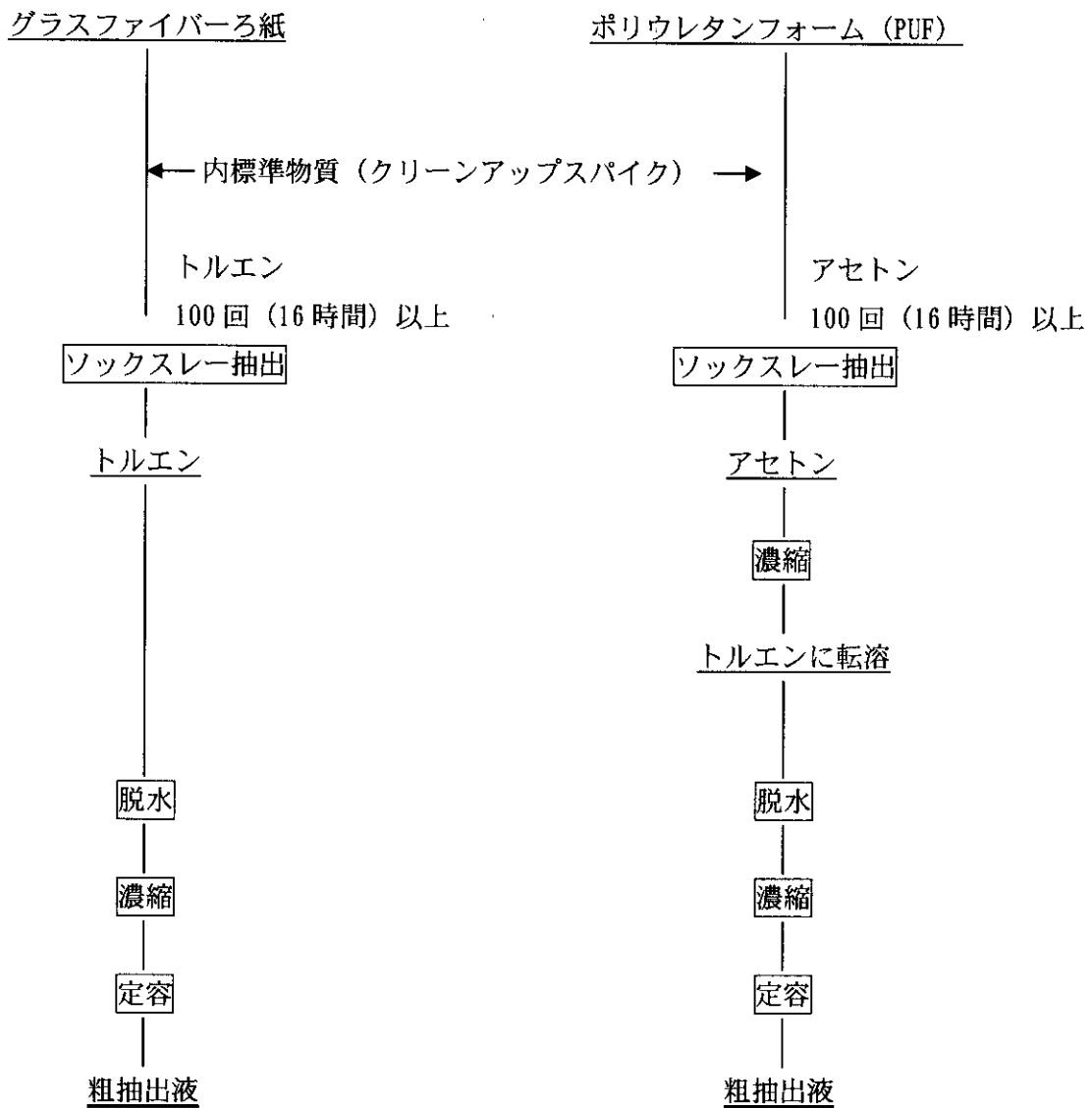
内標準物質 (シリンジスパイク)

$^{13}\text{C}_{12}$ -1, 2, 3, 7, 8-PeBDF	573.6462, 575.6442
---	--------------------

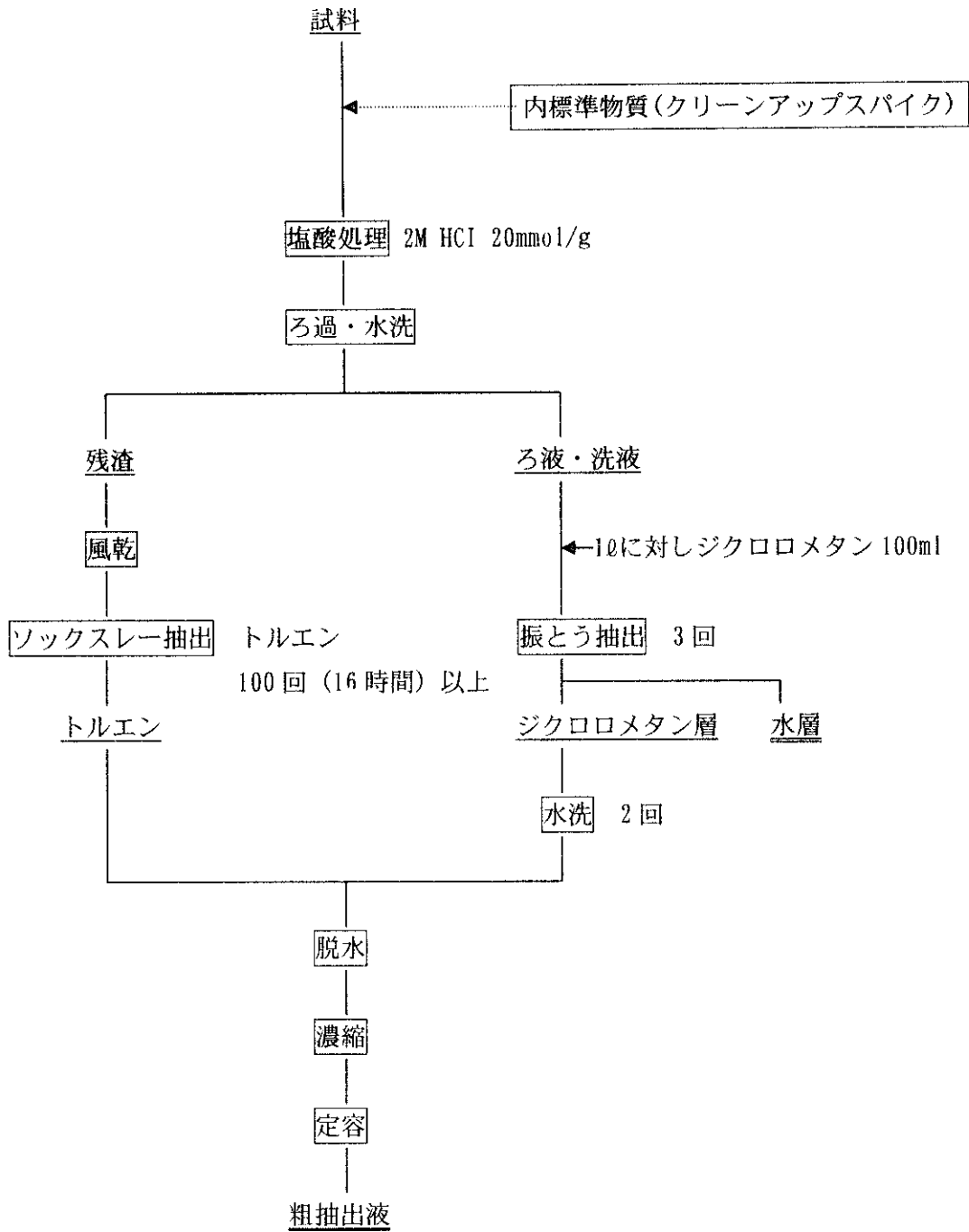
## 2.7 塩素化ダイオキシン類の測定方法

グラスファイバーろ紙、ポリウレタンフォーム、灰試料からの粗抽出方法。粗抽出液のクリーンアップ方法は及び GC-MS の測定条件を以下に示した。

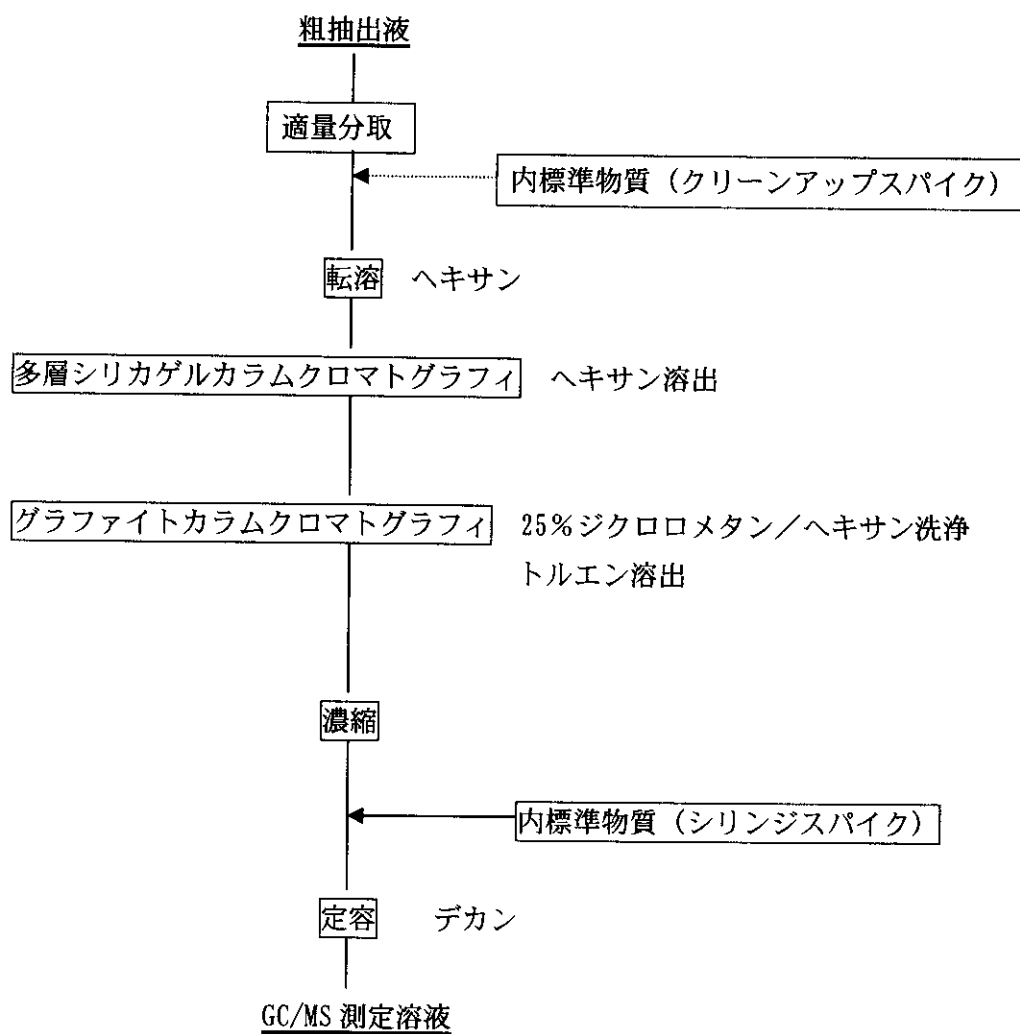
### 1) 作業環境試料の抽出方法



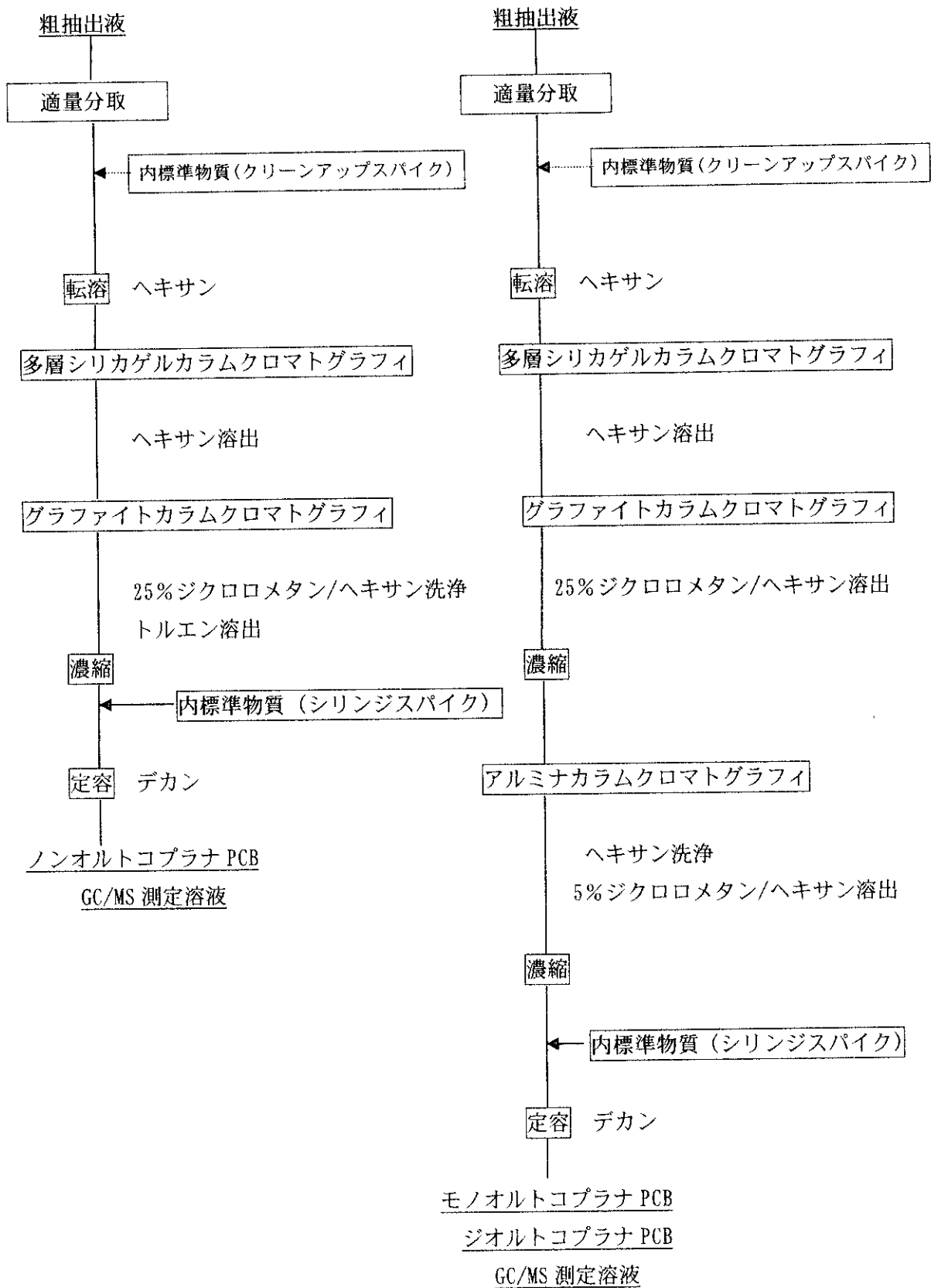
## 2. 灰試料の抽出方法



### 3) 粗抽出液のクリーンアップ方法 (塩素化ダイオキシン)



4) 粗抽出液のクリーンアップ方法 (コプラナ PCB)



5) GC/MS の測定条件

<004L 以外>

質量分析計の条件

	JMS-SX102A	JMS-700 JMS-700D
分解能	10000	10000
イオン化電流	800 $\mu$ A	500 $\mu$ A
イオン化電圧	70V	38V
イオン源温度	270°C	270°C
加速電圧	10kV	10 kV

ガスクロマトグラフの条件 (ダイオキシン、コプラナ PCB)

HP6890	
TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs	
カラム	SP-2331 (0.25 mm i. d. $\times$ 60m, 0.20 $\mu$ m)
オープン温度	150°C, 1min-20°C/min $\rightarrow$ 210°C-2°C/min $\rightarrow$ 255°C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250°C
注入方式	スプリットレス (1min)
HP5890 シリーズ II, HP6890	
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF, HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF, CoplanarPCB	
カラム	RH-12ms (0.25mm i. d $\times$ 60m)
オープン温度	150°C, 1min-10°C/min $\rightarrow$ 210°C-3°C/min $\rightarrow$ 310°C-5°C/min $\rightarrow$ 320°C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250°C
注入方式	スプリットレス (1min)

<004L>

質量分析計の条件

	JMS-SX102A	JMS-700 JMS-700D
分解能	10000	10000
イオン化電流	800 $\mu$ A	500 $\mu$ A
イオン化電圧	70V	38V
イオン源温度	270 $^{\circ}$ C	270 $^{\circ}$ C
加速電圧	10kV	10kV

ガスクロマトグラフの条件 (ダイオキシン、コプラナ PCB)

HP6890

TeCDDs, TeCDFs, PeCDDs, PeCDFs, HxCDDs, HxCDFs

カラム	SP-2331 (0.25 mm i. d. $\times$ 60m, 0.20 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 210 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 255 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7m $\ell$ /min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方式	スプリットレス (1min)

HP5890 シリーズ II, HP6890

1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF, HpCDDs, OCDD, HpCDFs, OCDF, CoplanarPCB (non-ortho-PCB)

カラム	DB-5ms (0.25mm i. d. $\times$ 60m, 0.25 $\mu$ m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-20 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 185 $^{\circ}$ C-2 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 245 $^{\circ}$ C 3min-6 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 290 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7m $\ell$ /min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方式	スプリットレス (1min)

HP5890 シリーズ II, HP6890

CoplanarPCB (mono, di-ortho-PCB)

カラム	RH-12ms (0.25mm i. d. $\times$ 60m)
オープン温度	150 $^{\circ}$ C, 1min-10 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 210 $^{\circ}$ C-3 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 310 $^{\circ}$ C-5 $^{\circ}$ C/min $\rightarrow$ 320 $^{\circ}$ C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7m $\ell$ /min コンスタントフロー
注入口温度	250 $^{\circ}$ C
注入方式	スプリットレス (1min)



標準物質と内標準物質および設定質量数

標準物質		内標準物質 (クリーンアップスパイク)	
2, 3, 7, 8-TeCDD	319. 8965, 321. 8937	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2, 3, 7, 8-TeCDD	331. 9368, 333. 9339
1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	355. 8547, 353. 8576	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 7, 8-PeCDD	367. 8949, 365. 8978
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	389. 8157, 391. 8128	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDD	401. 8559, 403. 8530
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDD	
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDD		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 7, 8-HxCDD	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	423. 7767, 425. 7738	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDD	435. 8169, 437. 8140
OCDD	457. 7377, 459. 7348	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDD	469. 7779, 471. 7750
2, 3, 7, 8-TeCDF	303. 9016, 305. 8987	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2, 3, 7, 8-TeCDF	315. 9419, 317. 9389
1, 2, 3, 7, 8-PeCDFs	339. 8598, 341. 8568	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 7, 8-PeCDFs	351. 9000, 353. 8970
2, 3, 4, 7, 8-PeCDF		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2, 3, 4, 7, 8-PeCDF	
1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	373. 8208, 375. 8179	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 7, 8-HxCDF	385. 8610, 387. 8581
1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 6, 7, 8-HxCDF	
1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 7, 8, 9-HxCDF	
2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -2, 3, 4, 6, 7, 8-HxCDF	
1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	407. 7818, 409. 7789	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 6, 7, 8-HpCDF	419. 8220, 421. 8191
1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF		<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 7, 8, 9-HpCDF	
OCDF	441. 7428, 443. 7399	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -OCDF	453. 7830, 455. 7801

内標準物質 (シリンジスパイク)

<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4-TeCDF	315. 9419, 317. 9389
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 6, 9-HxCDF	385. 8610, 387. 8581
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4, 6, 8, 9-HpCDF	419. 8220, 421. 8191
内標準物質 (サンプリングスパイク使用時)	
<sup>13</sup> C <sub>12</sub> -1, 2, 3, 4-TeCDD	331. 9368, 333. 9339

### 3. 調査結果

#### 3.1 各施設の気中濃度の調査結果

各施設の調査結果は表 3.1 に示した。気中粉じん濃度（重量法）は、0.02～0.78mg/m<sup>3</sup>であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、実測濃度で、0.1～21.95pg/m<sup>3</sup>であった。気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で、3.19～333.65pg/m<sup>3</sup>、TEQ 濃度で 0.03～3.41pg TEQ/m<sup>3</sup>であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、すべての施設で検出されたが、その濃度は、塩素化ダイオキシン類と比較して約 1/15 であった。

#### 3.2 気中、飛灰及び焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度

ガス相（PUF に捕集された相）、粒子相（ろ紙に捕集された相）及びガス相+粒子相の PBDD/PBDF 及び MoPBDD/MoPBDF 別の気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度を表 3.2 に示した。ガス相に臭素化・臭素系ダイオキシン類が認められた施設は、2 施設 3 測定点であった。これらの測定点での気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、1.52pg/m<sup>3</sup>以上であり、ガス相に臭素化・臭素系ダイオキシン類が認められるのは、環境濃度に依存するものと考えられた。臭素化ダイオキシン類と臭素系ダイオキシン類で分けてガス相と粒子相で検討したものを表 3.3 及び表 3.4 に示した。臭素化ダイオキシン類は、ガス相が平均で、2.3±8.1%、粒子相が 97.7%と臭素化ダイオキシン類は、大部分が粒子として存在すると考えられた。一方、臭素系ダイオキシン類は、ガス相が 12.3%、粒子相が 87.7±13.5%と臭素化ダイオキシン類と比較して、ガス相での存在状態の割合が大きいことが分かった。

飛灰及び焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度を表 3.5 に示した。飛灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、0.13～618.51ng/g であった。一方、焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、ND.～0.4ng/g と、ほとんど存在しないことが分かった。特に、施設 No.1401 は、高い臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が認められ、PBDD/PBDF 及び MoPBDD/MoPBDF 別では、臭素系ダイオキシン類が高い割合で存在していた。

#### 3.3 気中、飛灰及び焼却灰中の塩素化ダイオキシン類濃度

ガス相、粒子相及びガス相+粒子相の気中塩素化ダイオキシン類濃度を表 3.6 に示した。塩素化ダイオキシン類は、ガス相にすべて認められた。表 3.7 及び表 3.8 は、PCDD/PCDF と Co-PCB に分けて、その存在を検討した結果である。PCDD/PCDF が平均で、ガス相に 24±14.5%、粒子相に 76±14.5%、一方、Co-PCB が 66.8±18.5%であった。塩素化ダイオキシン類は、ガス相に比較的多く存在していることが分かった。

表 3.9 は、ガス相、粒子相及びガス相+粒子相別での TEQ 値表示の塩素化ダイオキシン類濃度を示した。気中濃度は、0.03～3.41pg TEQ/m<sup>3</sup>で、施設 No.1401 が労働環境で定め

られているダイオキシンの管理すべき濃度  $2.5\text{pg TEQ/m}^3$  を超える値を認めた。表 3.10 及び表 3.11 は、TEQ 値でのガス相及び粒子相の存在割合を示した。PCDD/PCDF は、平均でガス相が  $25.1\pm 12.5\%$ 、粒子相で  $74.9\pm 74.9\%$ 、Co-PCB がガス相で  $50.3\pm 18.4\%$ 、粒子相で  $49.7\pm 18.4\%$  であった。TEQ 値表示の場合、ガス相の割合が高くなる傾向が認められた。

表 3.12 は、飛灰及び焼却灰中のダイオキシン類濃度を示した。飛灰中ダイオキシン類濃度は、 $1.43\sim 961.89\text{ng/g}$ 、焼却灰中ダイオキシン類濃度は、 $0.13\sim 1.2\text{ng/g}$  であった。飛灰中ダイオキシン類濃度が高いのは、明らかである。また、その存在割合は、Co-PCB より PCDD/PCDF の方が大きいことが分かった。表 3.13 は、飛灰及び焼却灰中のダイオキシン類濃度を TEQ 値で表示した値であるが、施設 No.1401 が  $3\text{ng TEQ/g}$  を超える値であった。

### 3.4 気中粉じん濃度、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び気中塩素化ダイオキシン類濃度の関係

表 3.14 に臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の関係を示した。図 3.1 に平行測定点における気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と気中塩素化濃度を図示した。焼却処理施設における気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度はすべての測定点で低値であった。また、気中粉じん濃度と気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び気中塩素化ダイオキシン類濃度の関係は、各々  $R^2=0.0107$ 、 $0.0645$  と相関が認められない。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と気中塩素化ダイオキシン類濃度の関係は、 $R^2=0.0902$  と相関が認められない。

### 3.5 飛灰及び焼却灰中気中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び塩素化ダイオキシン類濃度の関係

表 3.15 に気中、飛灰及び焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び塩素化ダイオキシン類濃度の関係を示した。図 3.2～3.3 に各施設ごとの飛灰及び焼却灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度及び塩素化ダイオキシン類濃度の関係を図示した。飛灰に関しては、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が塩素化ダイオキシン類濃度よりも低値であるものの、良好な対応関係が認められる。それに対して、焼却灰中のそれは良好な対応関係が認められない。図 3.4 に良好な対応関係が認められた飛灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と塩素化ダイオキシン類濃度の相関を示した。相関は、 $R^2=0.9896$  と高い相関を認めた。一方、焼却灰に関しては、 $R^2=0.6396$  とやや相関を認めたものの、負相関であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と飛灰及び焼却灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の関係は、各々  $R^2=0.0358$ 、 $0.0466$  と認められない。同様に、気中塩素化ダイオキシン類濃度と飛灰及び焼却灰中のそれは、各々  $R^2=0.7963$ 、 $0.0332$  と飛灰と相関が認められた。

図 3.5 に気中と飛灰の塩素化ダイオキシン類の相関を示した。この図から、焼却処理施設においては、飛灰対策が塩素化ダイオキシン類ばく露対策の最も重要な対策であることが明らかである。

### 3.6 臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布

図 3.6～3.7 に気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。臭素化ダイオキシン類は、TeBDD、TeBDF、PeBDF、HxBDF、OBDF が検出され、TeBDF が、最も高濃度であった。臭素系ダイオキシン類は、種々の同族体・異性体が検出される傾向があるが、MoB-TrCDF にピークが認められる。

図 3.8～3.9 に飛灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。臭素化ダイオキシン類は、TeBDD、TeBDF、PeBDF、HxBDF が検出されたが、一定の傾向が認められない。臭素系ダイオキシン類は、MoPBDF より、MoPBDD が高濃度であり、MoB-PeCDD にピークが認められる。

図 3.10～3.11 に臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。臭素化ダイオキシン類は、TeBDF、PeBDF が検出されたが、一定の傾向が認められない。臭素系ダイオキシン類は MoPBDD、MoPBDF とともに検出されなかった。

### 3.7 塩素化ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布

図 3.12～3.14 に気中塩素化ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。PCDD は、TeCDD にピークが認められ、毒性等価係数 (TEF) を乗じる物質 (以後 TEQ 物質と呼ぶ) の 7 物質に関しては、特徴的傾向が認められないが、OCDD にピークを認める傾向を示した。PCDF は、TeCDF にピークを認め、TEQ 物質の 8 物質では、特徴的な傾向を認めない。Co-PCB は 2,3',4,4',5'-PeCB にピークがある傾向を示した。

図 3.15～3.17 に飛灰中塩素化ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。PCDD は、HxCDD にピークを認め、TEQ 物質では、OCDD にピークが認められる。PCDF では、TeCDF にピークを認める傾向があり、TEQ 物質では、OCDF にピークを認める傾向がある。Co-PCB は、一定の傾向を認めない。

図 3.18～3.20 に焼却灰中塩素化ダイオキシン類濃度の同族体・異性体分布を図示した。PCDD は、一定の傾向を認めないが TEQ 物質では OCDD にピークが認められる。PCDF は、TeCDF にピークを認め、TEQ 物質では、一定の傾向を認めない。Co-PCB<sub>2,3',4,4',5'</sub> PeCB にピークを認められる。一方、PCDD/PCDF の存在比は、気中及び焼却灰の場合 PCDD より PCDF 方が高い濃度であり、飛灰の場合、PCDF より PCDD の方が高い濃度であった。

## 4. 考察及びまとめ

臭素化・臭素系ダイオキシン類は、その有害性に関して、未だ科学的に明らかにされていないもののそのリスクは、塩素化ダイオキシン類と同程度と考えられている。

本年度は、塩素化ダイオキシン類ばく露で高濃度ばく露が認められた、焼却処理施設で臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度と塩素化ダイオキシン類濃度の測定を行った。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、すべての施設で検出され、実測濃度で、 $0.1\sim 21.95\text{pg}/\text{m}^3$ であった。気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で、 $3.19\sim 333.65\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ濃度で $0.03\sim 3.41\text{pg TEQ}/\text{m}^3$ であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、すべての施設で検出されたが、その濃度は、塩素化ダイオキシン類と比較して約1/15であった。臭素化・臭素系ダイオキシン類のリスクが塩素化ダイオキシン類と同程度ならば、臭素化・臭素系ダイオキシン類は、塩素化ダイオキシン類より低濃度であり、今回対象とした焼却処理施設に従事する労働者のリスクは低いものと考えられる。

濃度的には、低リスクと判断されるが、空気中での存在状態は、臭素系ダイオキシン(MoPBDD/MoPBDF)より、臭素化ダイオキシン類(PBDD/PBDF)の約3倍多く、焼却処理施設特有な状態なのか、他の業種でも同様であるのか調査する必要であろう。空気中でも塩素化ダイオキシン類より存在の割合が低いもののガス相にも存在することが分かった。また、飛灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、塩素化ダイオキシン類濃度より低いものの高い相関( $R^2=0.9896$ )を示し、飛灰中には、臭素化・臭素系ダイオキシン類が高濃度に存在する可能性が示唆された。また、その存在状態は、気中とは反対に約100%臭素系ダイオキシン類が占めていた。この相違については、今後の検討課題であろう。

塩素化ダイオキシン類は、空気中と飛灰間の相関も高く( $R^2=0.7964$ )、塩素化ダイオキシン類ばく露によるリスクの低減には、飛灰対策が最も重要な対策であることが明らかになった。1施設において飛灰中塩素化ダイオキシン類濃度が $3\text{ng}/\text{g}$ を超える値を示しており、この施設は平成14年12月稼動の新焼却処理技術を備えた新設炉であることを考慮すると、ダイオキシンばく露防止対策のための、更なる技術開発が考慮されるべきと考えられた。

同属体・異性体分布は、臭素化ダイオキシン類では、TeBDD、TeBDF、PeBDF、HxBDF、OBDFが検出され、臭素系ダイオキシン類は、種々の同属体・異性体が検出される傾向がある。これらの結果から、焼却処理施設での臭素化・臭素系ダイオキシン類ばく露は、臭素系ダイオキシン類ばく露が主体と考えられた。しかし、濃度は、塩素化ダイオキシン類に比し低濃度である。一方、血液中ダイオキシン類の同属体・異性体分布で極めて多く認められるOCDDは、気中、飛灰及び焼却灰中には極めて多いということはない。また、PCDD/PCDFの存在比は、気中及び焼却灰の場合PCDDよりPCDFの方が高い濃度であり、飛灰の場合、PCDFよりPCDDの方が高い濃度であった。

以上の結果より焼却処理施設における臭素化・臭素系ダイオキシン類のばく露は、塩素化ダイオキシン類より低ばく露と考えられた。従い、焼却処理施設では、第一次的に塩素化ダイオキシン類ばく露対策を講じておれば臭素化・臭素系ダイオキシン類ばく露による健康リスクは、低減されるものと考えられた。

表 3.1 気中粉じん・気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び気中塩素化濃度

施設 No.	作業場 No.	粉じん (mg/m <sup>3</sup> )	臭素化・臭素系ダイオキシン類実測濃度 (pg/m <sup>3</sup> )	塩素化ダイオキシン類実測濃度 (pg/m <sup>3</sup> )	塩素化ダイオキシン類 TEQ 濃度 (pgTEQ/m <sup>3</sup> )
1401	1	0.02	7.02	333.65	3.41
	2	0.02	3.28	137.92	1.35
1402	1	0.78	0.87	10.87	0.07
	2	0.51	0.67	11.41	0.07
1403	1	0.13	21.95	44.74	0.31
	2	0.12	1.52	16.24	0.13
1404	1	0.07	0.11	9.64	0.04
	2	0.02	0.28	4.93	0.04
1405	1	0.04	0.34	9.68	0.07
	2	0.03	0.10	8.53	0.05
1406	1	0.19	0.12	3.19	0.04
	2	0.05	0.27	4.01	0.03

表 3.2 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度

施設 No.	作業 場 No.	ガス相 (pg/m <sup>3</sup> )								粒子相 (pg/m <sup>3</sup> )								ガス相+粒子相 (pg/m <sup>3</sup> )							
		PBDD	PBDF	DF	MoPBDD	MoPBDF	MoDF	TOTAL	PBDD	PBDF	DF	MoPBDD	MoPBDF	MoDF	TOTAL	PBDD	PBDF	DF	MoPBDD	MoPBDF	MoDF	TOTAL			
1401	1	ND	ND	ND	0.23	1.50	1.73	1.73	ND	0.47	0.47	0.47	0.85	3.97	4.82	5.29	ND	0.47	0.47	0.47	1.08	5.47	6.55	7.02	
	2	ND	ND	ND	0.07	0.58	0.65	0.65	ND	0.42	0.42	0.42	0.28	1.93	2.21	2.63	ND	0.42	0.42	0.42	0.35	2.51	2.86	3.28	
1402	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.65	0.65	0.15	0.07	0.22	0.87	0.87	ND	0.65	0.65	0.65	0.15	0.07	0.22	0.87	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	0.67	0.67	ND	ND	0.67	0.67	ND	0.67	0.67	0.67	ND	ND	ND	0.67	
1403	1	0.07	5.60	5.67	0.32	0.15	0.47	6.14	0.08	14.30	14.38	1.27	0.16	1.43	15.81	15.81	0.15	19.90	20.05	1.59	0.31	1.90	1.90	21.95	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	1.31	1.45	0.07	ND	0.07	1.52	1.52	0.14	1.31	1.45	0.07	0.07	ND	0.07	1.52	
1404	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.11	0.11	ND	ND	ND	0.11	0.11	ND	0.11	0.11	0.11	ND	ND	ND	0.11	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.28	0.28	ND	ND	ND	0.28	0.28	ND	0.28	0.28	0.28	ND	ND	ND	0.28	
1405	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.34	0.34	ND	ND	ND	0.34	0.34	ND	0.34	0.34	0.34	ND	ND	ND	0.34	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.10	ND	ND	ND	0.10	0.10	ND	0.10	0.10	0.10	ND	ND	ND	0.10	
1406	1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	0.12	ND	ND	ND	0.12	0.12	ND	0.12	0.12	0.12	ND	ND	ND	0.12	
	2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.09	0.09	0.18	ND	0.18	0.27	0.27	ND	0.09	0.09	0.09	0.18	0.18	0.18	0.27	

<注> DF : PBDD + PBDF, MoDF : MoPBDD + MoPBDF, TOTAL : DF + MoDF

表 3.3 臭素化 (PBDD/PBDF) ダイオキシン類の存在状態  
(実測濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	0	100	100
	2	0	100	100
1402	1	0	100	100
	2	0	100	100
1403	1	28	72	100
	2	0	100	100
1404	1	0	100	100
	2	0	100	100
1405	1	0	100	100
	2	0	100	100
1406	1	0	100	100
	2	0	100	100
全体	平均	2.3±8.1	97.7±8.1	—

表 3.4 臭素系 (MoPBDD/MoPBDF) ダイオキシン類の存在状態  
(実測濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	26	74	100
	2	23	77	100
1402	1	0	100	100
	2	—	—	—
1403	1	25	75	100
	2	0	100	100
1404	1	—	—	—
	2	—	—	—
1405	1	—	—	—
	2	—	—	—
1406	1	—	—	—
	2	0	100	100
全体	平均	12.3±13.5	87.7±13.5	—



表 3.5 飛灰及び焼却灰中 臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度

施設 No.	飛灰 (ng/g)							焼却灰 (ng/g)						
	PBDD	PBDF	DF	MoPBDD	MoPBDF	MoDF	TOTAL	PBDD	PBDF	DF	MoPBDD	MoPBDF	MoDF	TOTAL
1401	0.05	0.44	0.49	601.22	16.80	618.02	618.51	—	—	—	—	—	—	—
1402	—	—	—	—	—	—	—	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1403	0.02	0.03	0.05	58.44	1.81	60.25	60.30	ND	0.02	0.02	ND	ND	ND	0.02
1404	ND	ND	ND	0.84	0.65	1.49	1.49	ND	0.40	0.40	ND	ND	ND	0.40
1405	ND	ND	ND	4.00	5.00	9.00	9.00	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
1406	ND	ND	ND	0.13	ND	0.13	0.13	—	—	—	—	—	—	—

<注> DF : PBDD + PBDF, MoDF : MoPBDD + MoPBDF, TOTAL : DF + MoDF

表 3.6 気中塩素化ダイオキシン類濃度の実測濃度

施設No.	作業場 No.	ガス相 (pg/m <sup>3</sup> )					粒子相 (pg/m <sup>3</sup> )					ガス相 + 粒子相 (pg/m <sup>3</sup> )				
		PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL
1401	1	8.11	114.61	122.72	39.79	162.51	19.86	136.91	156.77	14.37	171.14	27.97	251.52	279.49	54.16	333.65
	2	2.64	43.93	46.57	15.38	61.95	7.84	60.57	68.41	7.56	75.97	10.48	104.50	114.98	22.94	137.92
1402	1	0.08	0.09	0.17	2.50	2.67	1.29	2.43	3.72	4.48	8.20	1.37	2.52	3.89	6.98	10.87
	2	0.06	0.02	0.08	2.85	2.93	1.07	1.99	3.06	5.42	8.48	1.13	2.01	3.14	8.27	11.41
1403	1	4.30	6.10	10.40	16.85	27.25	8.67	7.60	16.27	1.22	17.49	12.97	13.69	26.67	18.07	44.74
	2	0.49	1.17	1.66	5.23	6.89	3.51	4.50	8.02	1.33	9.35	4.00	5.67	9.68	6.56	16.24
1404	1	1.00	0.28	1.28	5.31	6.59	1.70	0.77	2.47	0.58	3.05	2.70	1.05	3.75	5.89	9.64
	2	0.47	0.17	0.64	1.68	2.32	1.04	0.94	1.98	0.63	2.61	1.51	1.11	2.62	2.31	4.93
1405	1	0.29	0.74	1.03	3.78	4.81	1.58	1.11	2.69	2.18	4.87	1.87	1.85	3.72	5.96	9.68
	2	0.05	0.18	0.23	3.58	3.81	0.63	0.91	1.54	3.18	4.72	0.68	1.09	1.77	6.76	8.53
1406	1	0.17	0.20	0.37	1.51	1.88	0.38	0.44	0.82	0.49	1.31	0.55	0.64	1.19	2.00	3.19
	2	0.10	0.14	0.24	1.25	1.49	1.50	0.35	1.85	0.67	2.52	1.60	0.49	2.09	1.92	4.01

<注> DF : PCDD + PCDF, TOTAL : DF + PCB

表 3.7 塩素化ダイオキシン類濃度(PCDD/PCDF)の存在状態 (実測濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	44	56	100
	2	41	59	100
1402	1	4	96	100
	2	2	98	100
1403	1	39	61	100
	2	17	83	100
1404	1	34	66	100
	2	24	76	100
1405	1	28	72	100
	2	13	87	100
1406	1	31	69	100
	2	11	89	100
全体	平均	24±14.5	76±14.5	—

表 3.8 Co-PCB 濃度の存在状態 (実測濃度)

施設 No.	作業場 No.	PUF (%)	ろ紙 (%)	PUF+ろ紙 (%)
1401	1	73	27	100
	2	67	33	100
1402	1	36	64	100
	2	34	66	100
1403	1	93	7	100
	2	80	20	100
1404	1	90	10	100
	2	73	27	100
1405	1	63	37	100
	2	53	47	100
1406	1	75	25	100
	2	65	35	100
全体	平均	66.8±18.5	33.2±18.5	—

表 3.9 気中塩素化ダイオキシン類濃度の TEQ 濃度

施設 No.	作業 場 No.	ガス相 (pg TEQ/m <sup>3</sup> )					粒子相 (pg TEQ/m <sup>3</sup> )					ガス相 + 粒子相 (pg TEQ/m <sup>3</sup> )				
		PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL	PCDD	PCDF	DF	PCB	TOTAL
1401	1	0.03	0.13	0.16	0.48	0.64	0.34	2.07	2.41	0.37	2.77	0.36	2.20	2.57	0.84	3.41
	2	0.01	0.05	0.05	0.15	0.21	0.11	0.86	0.97	0.18	1.15	0.12	0.91	1.02	0.33	1.35
1402	1	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	0.02	0.04	0.05	ND	0.06	0.03	0.04	0.07	0.01	0.07
	2	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	0.02	0.03	0.05	ND	0.05	0.03	0.03	0.06	ND	0.07
1403	1	0.03	0.06	0.10	0.03	0.13	0.07	0.11	0.18	0.01	0.18	0.10	0.18	0.27	0.04	0.31
	2	0.01	0.01	0.02	ND	0.02	0.03	0.08	0.11	ND	0.11	0.04	0.09	0.13	0.01	0.13
1404	1	0.01	0.01	0.01	ND	0.02	0.01	0.01	0.03	ND	0.03	0.02	0.02	0.04	ND	0.04
	2	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	0.01	0.02	0.03	ND	0.03	0.02	0.02	0.04	ND	0.04
1405	1	0.01	0.01	0.01	ND	0.02	0.03	0.03	0.05	ND	0.05	0.04	0.03	0.07	ND	0.07
	2	0.01	0.01	0.01	ND	0.02	0.01	0.02	0.03	ND	0.03	0.02	0.03	0.05	ND	0.05
1406	1	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	0.01	0.01	0.02	ND	0.02	0.02	0.02	0.04	ND	0.04
	2	0.01	0.01	0.01	ND	0.01	0.01	0.01	0.02	ND	0.02	0.02	0.01	0.03	ND	0.03

<注> DF : PCDD + PCDF, TOTAL : DF + PCB