

厚生労働科学研究費補助金
化学物質リスク研究事業

臭素化ダイオキシン類に係る
労働現場のリスク評価研究

平成 15 年度 総括・分担研究報告書

主任研究者 櫻 井 治 彦

平成 16 年 3 月

目 次

I. 総括研究報告

- 臭素化ダイオキシン類に係る労働現場のリスク評価研究 …………… 1
櫻井 治彦

II. 分担研究報告

- 第一編 家電リサイクル工場における作業環境中臭素化・臭素系
ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度 …… 9
工藤 光弘、山田 周

- 第二編 血液中塩素化ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類
の高感度分析法の開発（II） …………… 75
神山 宣彦

- 第三編 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの
曝露状況 …………… 97
小川 康恭

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

I. 総括研究報告

臭素化ダイオキシン類に係る労働現場のリスク評価研究

主任研究者 櫻井治彦 中央労働災害防止協会
労働衛生調査分析センター

研究要旨

①家電リサイクル工場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン濃度および塩素化ダイオキシン濃度を測定し、これら施設における曝露の実態を把握し、現状における労働環境のリスク評価を行うこと、②個人の曝露量を評価するための血液中臭素化ダイオキシン濃度定量法を開発すること、③工場労働者の臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況を明らかにすることことを目的として研究を行い、以下の結果を得た。

家電リサイクル工場における気中粉じん濃度は $0.07\sim 1.30\text{mg}/\text{m}^3$ であり、粉じん曝露は大きくなかった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、前年度に調べた焼却処理施設に比較して高値であった。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中での存在状態は、粉じんとしての存在が平均で $99.2\pm 1.3\%$ であり、粉じんを対象とする労働衛生対策によって曝露削減が可能であることが分かった。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体の存在状態は、PBDD/PBDF が平均で $99.2\pm 1.3\%$ を占め、臭素化ダイオキシン類が大部分であり、臭素系ダイオキシンは僅かであった。特に、PBDF が臭素化ダイオキシン類の $94.4\pm 7.3\%$ を占め、家電リサイクル工場での臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露は、PBDF 曝露が主体であるものと考えられた。焼却施設では臭素化ダイオキシン類より臭素系ダイオキシン類が約 3 倍程度多かったこととは異なる結果であった。

作業内容ごとの臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露を検討すると、テレビキャビネット等のテレビ関連製品の手解体等で臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中濃度が最も高かった。原因としては、プラスチックに添加された臭素系難燃剤由来の臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成されていることによると考えられた。

一方、気中塩素化ダイオキシン類は、 $0.02\sim 0.75\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ と厚生労働省が定めた $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ より低値であった。

固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、 $6.51\sim 1757.54\text{ng}/\text{g}$ 、平均で

358.45±630.66ng/gであった。そのうち、試料 No.1514-1 が1757.54ng/g と高値であった。この試料は、テレビのキャビネットの粉碎試料であった。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体存在比は、PBDD/PBDF が100%であり、そのうち、PBDF が94.4±7.3%であった。この結果は、気中の同族体組成比と良く一致した結果であると言える。

一方、固形試料中塩素化ダイオキシン類は低値であり、気中および固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類間に全く相関を認められなかった。焼却施設における飛灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類が $R^2=0.9896$ と極めて高い相関を示したのに対して、対象的な結果である。その理由として、焼却施設の場合、焼却過程で非意図的に臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類が同時に生成されるために高い相関を示したものであり、それに対して家電リサイクル工場では、加熱または焼却等の工程がないために非意図的生成が行われないため、両者間に相関を見出せなかったものと考えられた。

これらの結果から、家電リサイクル工場では、臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露、特に PBDF 曝露のリスクがあることが懸念され、リスク管理の立場から労働衛生対策として粉じん対策を検討すべきと考えられた。

2. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

本年度は、昨年度ほぼ確立した試料処理方法に更に改良を加えてより完成に近づけた。そして、血中 PBDDs 分析法を他測定機関の測定結果と比較することにより精度評価を行った。一方、日本バイオアッセイ研究センターで行った毒性評価動物実験に用いた PBDDs を経口投与した実験動物の肝臓および脂肪組織の分析を行い、PBDDs 曝露後の動物体内の PBDDs の半減期を求めた。その結果、約18日という半減期が得られた。しかし、まだバラツキが大きく、確定的な半減期ではない。この動物実験試料は、比較的高濃度の PBDDs を含むため測定過程で分析方法の最適化を行うこともできた。これらの知見を基に、血液中の PBDDs 測定の手順をほぼ確定した。

この方法により一般勤労者の血液 90g の PBDDs 測定を試みたところ、²³⁷⁸TeBDD はじめいくつかの PBDD の検出に成功した。この分析法の疫学研究への応用の手始めとして清掃工場に勤め廃棄物や臭素系難燃剤を扱っていると見られる20人から採取した血液を、臭素系難燃剤の血中濃度で四群に分けたいわゆる「プール血液」試料 50g 中の PBDDs 濃度を測定した。ここでも ²³⁷⁸TeBDD およびその他の PBDD の検出に成功したが、臭素系難燃剤の血中濃度とは明瞭な相関は見られなかった。

3. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

今回調査できたのは清掃工場労働者 72 人で、そのうち 55 人が飛灰曝露作業従事経験者であった。平均従事期間は 101 ヶ月で短くはなかったが、中央値は 49 ヶ月であり 5 年未満であった。塩素化ダイオキシンの平均血中濃度は 20 pg-TEQ/g lipid (2.5~18.4 pg-TEQ/g lipid)、であり、環境省による 253 人を対象とした全国調査の結果である平均 18 pg-TEQ/g lipid (1.3~53 pg-TEQ/g lipid) の範囲に入っており、過剰曝露の可能性を示す証拠はなかった。飛灰曝露作業従事期間との相関係数は年齢により調整すると、PCDD、PCDF、Co-PCB そして PBDE 何れの血中濃度とも有意な相関は示さなかった。この結果は厚生労働省の清掃工場労働者全国調査(対象 441 人)の結果とは一致しなかったが、その調査における血中濃度の結果、平均 25.5 pg-TEQ/g lipid (3.5~133 pg-TEQ/g lipid) よりは低く、焼却炉作業に伴う過剰曝露はほとんどなかったものと考えられた。

PCDD、PCDF、Co-PCB そして PBDE 相互の相関関係を検討した結果、PCDD、PCDF、Co-PCB 3 者の間には密接な関係があったが、PCDD、PCDF、Co-PCB と PBDE の間の関係はあまり強くなく、PCDD、PCDF と PBDE との関係、PCDD、PCDF と PBDE との関係の順で弱くなっていた。PCDD、PCDF、Co-PCB と PBDE とで曝露経路が異なっていることを示唆していると考えられた。

分担研究者

工藤光弘 (中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター副所長)

山田 周 (中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター技術開発課長)

神山宣彦 (独立行政法人産業医学総合研究所作業環境計測部長)

小川康恭 (独立行政法人産業医学総合研究所作業条件適応研究部長)

A. 研究目的

1. 焼却処理施設における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン濃度および塩素化ダイオキシン濃度を測定し、これら施設における曝露の実態を把握し、現状における労働環境のリスク評価を行うこと
2. 個人の曝露量を評価するための血液中臭素化ダイオキシン濃度定量法を開発すること
3. 工場労働者の臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況を明らかにすること

B. 研究方法

1. 家電リサイクル工場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度

4つの家電リサイクル工場内の、解体作業、破碎作業、選別作業、出荷作業、成型作業において、任意の場所に併行測定点を設定し、臭素化・臭素系ダイオキシン測定用サンプラー、塩素化ダイオキシン測定用サンプラーおよびローボリュームエアサンプラーをセットし、サンプリングを行った。サンプリング時間は、原則として6時間とした。また各施設からプラスチック等破碎物の固形試料を300～400g採取し、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度を分析した。

分析項目は、気中粉じん濃度（重量法）、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度、気中塩素化ダイオキシン類濃度、固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度、および固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度であった。分析法は分担研究報告書に記載した通りである。

2. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

本年度は昨年度の研究成果をもとに、下記の各課題を行った。

(1) 昨年度ほぼ確立した試料処理方法に若干の改良を加えて、本年度はより完成に近づけた試料処理方法を得た。

(2) その血中PBDDs分析法を他測定機関の測定結果と比較することにより精度評価を行った。

(3) 日本バイオアッセイ研究センターで行った毒性評価動物実験に用いたPBDDsを経口投与した実験動物の肝臓および脂肪組織の分析を行い、PBDDs曝露後の濃度変化に関する知見を得た。この試料は、比較的高濃度のPBDDsを含むため測定過程で分析方法の最適化を併せて行うことができた。

(4) これらの知見を基に、血液中のPBDDs測定の手順を確定した。この方法により廃棄物処理や臭素系難燃剤を扱っていない勤労者の血液90gのPBDDs測定を試みたところ、²³⁷⁸TeBDD異性体の検出に成功した。

(5) この分析法の疫学研究への応用の手始めとして清掃工場に勤めている20人から採取した血液を、臭素系難燃剤の血中濃度で四群に分けたいわゆる「プール血液」試料50g中のPBDDs濃度を測定した。

3. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

対象は3ヶ所の清掃工場働く労働者72人、男性69人、女性3人、平均年

年齢 45.3 歳 (22~64 歳) であった。調査に先立ち調査説明会を行い、全員から調査協力同意書に署名を得た。調査当日の朝、空腹状態で 70 - 90 ml 採血し、その後職歴・作業歴の聴取を行った。職歴・作業歴調査より飛灰曝露作業従事期間を算定した。採取した血液は塩素化ダイオキシン類および PBDE 測定に用いた。塩素化ダイオキシン類は WHO-TEQ が示されている塩素化ジベンゾジオキシン (PCDD) 7 種類、塩素化ジベンゾフラン (PCDF) 10 種類、Co-PCB12 種類の 29 種類を測定し、PBDE は 25 種類を測定した。

C. 研究結果

1. 家電リサイクル工場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度

気中粉じん濃度は $0.07\sim 1.30\text{mg}/\text{m}^3$ であり、それほど粉じん曝露が大きいとは言えない。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、実測濃度で $5.69\sim 1774.60\text{pg}/\text{m}^3$ であった。塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で $7.77\sim 173.36\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ 濃度で $0.02\sim 0.75\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ であった。平成 14 年度に実施した焼却施設の結果では、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が $0.1\sim 21.95\text{pg}/\text{m}^3$ 、塩素化ダイオキシン類濃度が $3.19\sim 333.65\text{pg}/\text{m}^3$ であったので、今回の家電リサイクル工場では、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が、それと比較して高値であった。

臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中での存在状態は、粉じん $98.3\sim 99.8\%$ 、平均で $99.2\pm 1.3\%$ であり、粉じんとしての労働衛生対策が可能であることが分かった。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体の存在状態は、PBDD/PBDF が平均で $99.2\pm 1.3\%$ を占め、大部分が臭素化ダイオキシン類であった。特に、PBDF が臭素化ダイオキシン類の $94.4\pm 7.3\%$ を占め、家電リサイクル工場での臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露は、PBDF 曝露が主体であるものと考えられた。焼却施設での臭素化・臭素系ダイオキシン類が、臭素化ダイオキシン類より臭素系ダイオキシン類が約 3 倍程度多かったこととは異なる結果であった。

作業内容ごとの臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露を検討すると、テレビキャビネット等のテレビ関連製品の手解体等で臭素化・臭素系ダイオキシン類の気中濃度が最も高い結果であった。原因としては、プラスチックに添加された臭素系難燃剤由来の臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成されていることによると考えられた。

一方、気中塩素化ダイオキシン類は、 $0.02\sim 0.75\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ と厚生労働省が定めた $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ より低値であった。気中での塩素化ダイオキシン類の存在状

態は、実測濃度で PCDD/PCDF が粒子相で $93.3 \pm 4.3\%$ と粉じんとしての存在割合が高いが、Co-PCB は、粒子相が $51.4 \pm 18.4\%$ 、ガス相が $48.6 \pm 18.4\%$ とほぼ同じ割合であった。焼却施設での Co-PCB のガス相での存在状態が $66.8 \pm 18.5\%$ であることを考慮すると、Co-PCB は、粒子相とガス相の両形態で存在するものと考えられた。

固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、 $6.51 \sim 1757.54 \text{ ng/g}$ 、平均で $358.45 \pm 630.66 \text{ ng/g}$ であった。そのうち、試料 No.1514-1 が 1757.54 ng/g と高値であった。この試料は、テレビのキャビネットの粉砕試料である。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体存在比は、PBDD/PBDF が 100% であり、そのうち、PBDF が $94.4 \pm 7.3\%$ であった。この結果は、気中の同族体組成比と良く一致した結果であると言える。

一方、固形試料中塩素化ダイオキシン類は、実測濃度で $0.26 \sim 13.66 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で N.D. $\sim 0.12 \text{ ng TEQ/g}$ と低値であった。気中および固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類間に全く相関を認められていない。焼却施設における飛灰中臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類が $R^2 = 0.9896$ と高い相関を示したのに対して、対象的な結果である。その理由として、焼却施設の場合、焼却過程で非意図的に臭素化・臭素系ダイオキシン類と塩素化ダイオキシン類が同時に生成されるために高い相関を示したものと考えられた。それに対して家電リサイクル工場は、加熱または焼却等の工程がないために非意図的生成が行われないうえ、両者間に相関を見出せなかったものと考えられた。

これらの結果から、家電リサイクル工場では、臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露、特に PBDF 曝露のリスクが懸念され、リスク管理の立場から労働衛生対策として粉じん対策を検討すべきと考えられた。

2. 血液中塩素化ダイオキシン類および臭素化ダイオキシン類の高感度分析法の開発

本年度は、昨年度ほぼ確立した試料処理方法に更に改良を加えてより完成に近づけた。そして、血中 PBDDs 分析法を他測定機関の測定結果と比較することにより精度評価を行った。一方、日本バイオアッセイ研究センターで行った毒性評価動物実験に用いた PBDDs を経口投与した実験動物の肝臓および脂肪組織の分析を行い、PBDDs 曝露後の動物体内の PBDDs の半減期を求めた。その結果、約 18 日という半減期が得られた。しかし、まだバラツキが大きく、確定的な半減期ではない。この動物実験試料は、比較的高濃度の PBDDs を含むため測定過程で分析方法の最適化を行うこともできた。これらの知見を基に、血液中の PBDDs 測定の手順をほぼ確定した。

この方法により一般勤労者の血液 90g の PBDDs 測定を試みたところ、2378TeBDD はじめいくつかの PBDD の検出に成功した。この分析法の疫学研究への応用の手始めとして清掃工場に勤め廃棄物や臭素系難燃剤を扱っていると見られる 20 人から採取した血液を、臭素系難燃剤の血中濃度で四群に分けたいわゆる「プール血液」試料 50g 中の PBDDs 濃度を測定した。ここでも 2378 TeBDD およびその他の PBDD の検出に成功したが、臭素系難燃剤の血中濃度とは明瞭な相関は見られなかった。

3. 清掃工場労働者における臭素化ジフェニルエーテルの曝露状況

今回調査できたのは清掃工場労働者 72 人で、そのうち 55 人が飛灰曝露作業従事経験者であった。平均従事期間は 101 ヶ月で短くはなかったが、中央値は 49 ヶ月であり 5 年未満であった。塩素化ダイオキシンの平均血中濃度は 20 pg-TEQ/g lipid (2.5~18.4 pg-TEQ/g lipid)、であり、環境省による 253 人を対象とした全国調査の結果である平均 18 pg-TEQ/g lipid (1.3~53 pg-TEQ/g lipid) の範囲に入っており、過剰曝露の可能性を示す証拠はなかった。飛灰曝露作業従事期間との相関係数は年齢により調整すると、PCDD、PCDF、Co-PCB そして PBDE 何れの血中濃度とも有意な相関は示さなかった。この結果は厚生労働省の清掃工場労働者全国調査(対象 441 人)の結果とは一致しなかったが、その調査における血中濃度の結果、平均 25.5 pg-TEQ/g lipid (3.5~133 pg-TEQ/g lipid) よりは低く、焼却炉作業に伴う過剰曝露はほとんどなかったものと考えられた。

PCDD、PCDF、Co-PCB そして PBDE 相互の相関関係を検討した結果、PCDD、PCDF、Co-PCB 3 者の間には密接な関係があったが、PCDD、PCDF、Co-PCB と PBDE の間の関係はあまり強くなく、PCDD、PCDF と PBDE との関係、PCDD、PCDF と PBDE との関係の順で弱くなっていた。PCDD、PCDF、Co-PCB と PBDE とで曝露経路が異なっていることを示唆していると考えられた。

昨年度報告書において難燃剤使用建材、プラスチック等の裁断に従事する者の調査が必要であると考察しているが、本年度末にプラスチック等不燃物処理作業に従事している労働者集団の調査を行うことができた。現在その結果を解析中である。また、血中 PBDE 高値者の詳細な検討が必要でありこれに関しても検討中である。

D. 健康危険情報

特記すべきものなし。

E. 研究発表

1. 論文発表

- 1) HAGIWARA M*, TAKAYA M and KOHYAMA N(2004) : Analytical Method for Exposure Monitoring of Dioxins for Workers in Incinerator Plants, Solid Waste Recycles, and Others, Ind Health 42,(in preparation)

2. 学会発表

- 1) 萩原 正義、鷹屋 光俊、神山 宣彦 (2004) : 血液中ダイオキシン類分析における試料血液量の少量化、第 77 回 日本産業衛生学会 P3031、392、名古屋
- 2) 萩原 正義・鷹屋 光俊・神山 宣彦 (2004) : 作業環境管理のための血液試料中ダイオキシン類濃度測定—前処理の自動化と試料量の少量化—、第 13 回 環境化学討論会

F. 知的財産の出願・登録状況

特記すべきものなし。

厚生労働科学研究費補助金（化学物質リスク研究事業）

Ⅱ．分担研究報告

第一編 家電リサイクル工場における作業環境中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度

工藤光弘、山田周、山室堅二

中央労働災害防止協会労働衛生調査分析センター

濱田典明、松田壮一、本田克久

三浦工業株式会社 三浦環境科学研究所

A. 目的

臭素化・臭素系ダイオキシン類（PBDD/PBDF、MoBCDD/MoBCDF）は、臭素系難燃剤を含有した製品の燃焼から生成することが確認されており、また、人に対する有害性は、塩素化ダイオキシン類と同程度と考えられている。一方、欧州連合（EU）により、廃電気電子機器（WEEE）指令および特定有害物使用禁止（RoHS）指令が、2003年1月に制定され、WEEE指令によるリサイクル義務が2005年8月以降、RoHS指令による有害物質規制が2006年7月以降に上市する製品に発効される。この有害物質に臭素系難燃剤であるポリ臭素化ビフェニル（PBB）、ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）が指定されている。

我が国では、ダイオキシン対策特別措置法附則2条で、政府は、臭素系ダイオキシンにつき、人の健康に対する影響の程度、その発生過程等に関する調査研究を推進し、その結果に基づき、必要な措置を講ずるものと定めている。

そこで平成14年度は、一般廃棄物焼却施設および産業廃棄物焼却施設を対象として焼却過程で非意図的に生成すると考えられる臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類を調査研究した。平成15年度は、平成13年4月に家電リサイクル法が施行されたことから、家電リサイクル工場を対象として臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類の調査を行うこととした。家電リサイクル法で対象とされる機器は、テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコンであるが、これらにはプラスチック成型品が多く用いられている。プラスチック成型品には、臭素系難燃剤が添加されているものもあるため、プラスチックの過熱成型の際、臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成され、プラスチック内に封じ込めされている可能性がある。家電リサイクル工場では、このプラスチックを粉砕するため、労働者は、プラスチック粉じん曝露と共に、臭素化・臭素系ダイオキシン類に曝露されている可能性がある。従い、臭素化・

臭素系ダイオキシン類による健康リスクを評価するうえで、家電リサイクル工場を対象として作業環境での臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の測定を行い、塩素化ダイオキシン類濃度と比較することにより健康リスクの程度の調査研究を行った。

B. 調査対象および方法

本年度は、家電リサイクル工場を 4 工場と産業廃棄物焼却施設を 1 施設行ったが、本報告書には家電リサイクル工場のみデータを報告する。

1. 対象工場

調査対象工場の選定にあつたては、工場に対して最寄の都道府県労働局を介して協力を要請した。対象とした家電リサイクル工場 4 工場である。その調査対象工場、測定作業場所および作業分類を表 1 に示した。

表 1 調査対象作業場、測定作業場所および作業分類

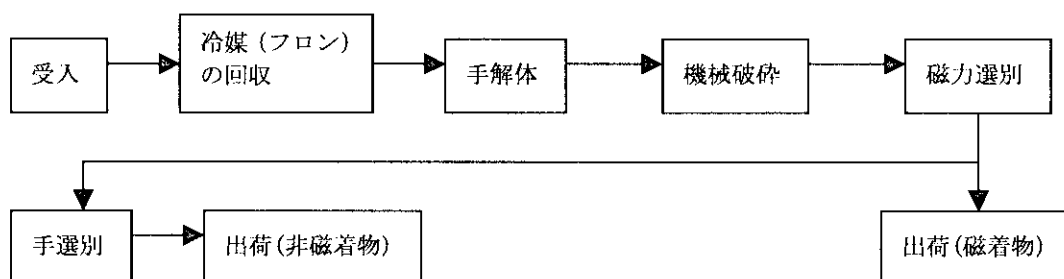
工場 No.	試料 No.	測定作業場所	測定条件	作業分類
1511	1	冷蔵庫・洗濯機手解体場所	屋内	Ⅱ
	2	テレビ手解体場所	屋内	Ⅰ
	3	破砕場所	屋内	Ⅲ
	4	金属等手・機械選別および出荷設備	屋内	Ⅳ
1512	1	テレビ手解体場所	屋内	Ⅰ
	2	洗濯機手解体場所	屋内	Ⅱ
	3	破砕場所	屋内	Ⅲ
	4	金属等手・機械選別および出荷場所	屋内	Ⅳ
1513	1	テレビ手解体場所	屋内	Ⅰ
	2	磁力選別場所	屋内	Ⅳ
	3	金属等手選別場所	屋内	Ⅳ
	4	RDF（プラスチック）成型場所	屋内	Ⅳ
1514	1	テレビ手解体場所	屋内	Ⅰ
	2	ブラウン管処理場所	屋内	Ⅰ
	3	テレビキャビネット破砕場所	屋内	Ⅲ
	4	冷蔵庫手解体場所	屋内	Ⅱ

作業分類は、4 区分に分類した。即ち、臭素系難燃剤を含有していると考えられるテレビ関連解体場所を作業分類Ⅰ、テレビ以外の解体場所を作業分類Ⅱ、破碎場所を作業分類Ⅲ、選別等その他の場所を作業分類Ⅳとした。

2. 各工場の概要

1) 工場 No.1511

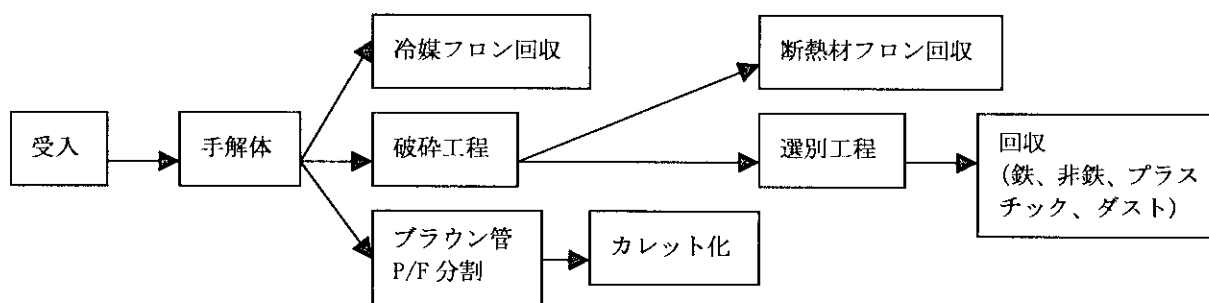
この工場のリサイクル方法は、手解体、機械破碎の併用である。リサイクル品は、家電 4 品目、パソコン等 OA 機器である。作業工程は下記の通りである。



プラスチックは、分別等せず、すべて産業廃棄物として処理会社へ搬送し、焼却炉で焼却処理している。労働者数は、正規職員が 7 名、協力会社職員が 21 名である。労働者が粉じん曝露する可能性のある作業は、手解体作業、破碎機運転作業、手選別作業、出荷作業である。

2) 工場 No. 1512

この工場のリサイクル方法は、手解体、機械破碎の併用である。リサイクル品は、テレビ、電気冷蔵庫、洗濯機、パソコン、エアコンである。作業工程は、下記の通りである。



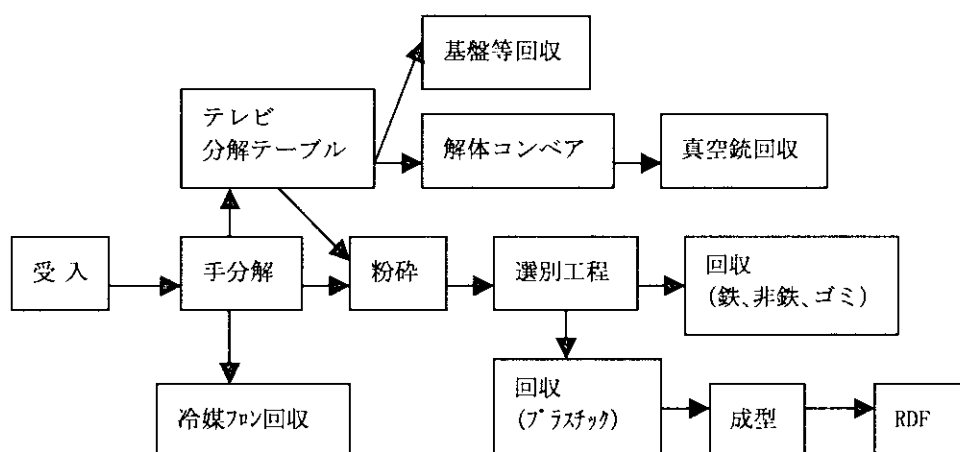
<注> P: パネル、F: ファネル

キャビネットは、手解体後、破碎機にて破碎し、出荷 (売却) している。解

体したものは、他社でマテリアルリサイクル、エネルギーリカバリー、埋立て処理されている。労働者数は、正規職員 14 名、協力会社 40 名である。労働者が曝露される可能性のある作業は、選別機器の掃除、選別機器の点検、テレビ・冷蔵庫・洗濯機の解体である。

3) 工場 No. 1513

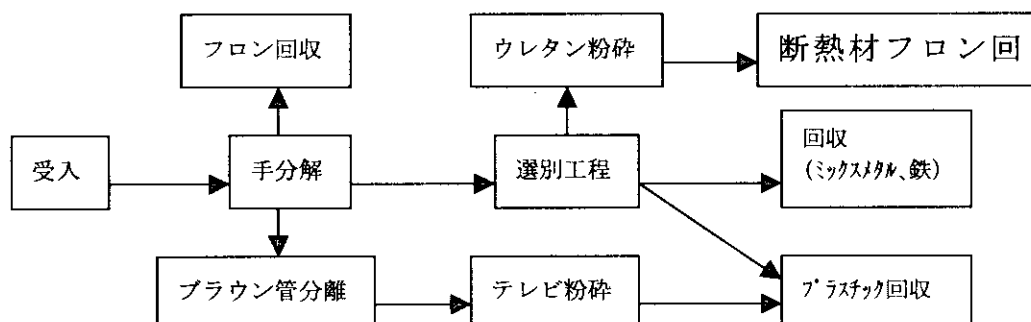
この工場のリサイクル方法は、手解体、機械破碎の併用である。リサイクル品は、テレビ、洗濯機、冷蔵庫、エアコン等である。作業工程は下記の通りである。処理能力は、約 160t/12h であり、平成 14 年度は、約 60 万台処理した。



プラスチックのリサイクルは RDF として回収している。他のものはマテリアルリサイクル、産業廃棄物として焼却、埋立て処理である。労働者数は、正規職員 12 名、協力会社職員 35 名である。

4) 工場 No.1514

この工場のリサイクル方法は、手解体、機械破碎の併用である。リサイクル品は、テレビ、電気冷蔵庫、洗濯機、パソコン、エアコン等で、処理量は、約 94,000 台/月である。作業工程は、下記の通りである。



臭素系難燃剤は、テレビのキャビネットに含有されており、このプラスチックは、出荷され、難燃プラスチックを必要とされるものに再利用されている。他のものは、マテリアルリサイクル、エネルギーリカバリー、再精製し冷凍機油、焼却処理、埋立として他社で処理されている。労働者数は、正規職員 39 名、協力会社職員 46 名である。粉じん曝露の可能性のある作業は、ブラウン管みがき作業、エアコンキャビネット分解作業、機械場点検作業、産廃品・有価物排出作業である。

3. 調査項目

- 1) 気中粉じん濃度（重量法）
- 2) 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度
- 3) 気中塩素化ダイオキシン類濃度
- 4) 固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度
- 5) 固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度

4. 試料の採取方法

1) 併行測定

屋内の任意の場所に併行測定点を設定し、臭素化・臭素系ダイオキシン測定用サンプラー、塩素化ダイオキシン測定用サンプラーおよびローボリュームエアサンプラーをセットし、サンプリングを行った。サンプリング時間は、原則として 6 時間とした。

臭素化・臭素系および塩素化ダイオキシン測定用サンプラー（PUF-HV 法）での試料の採取は、ハイボリュームエアサンプラーにフィルター（グラスファイバーろ紙、直径 110 mm、テフロンバインダー含有）とポリウレタンフォーム（PUF）を直列に装置できるダイオキシンサンプラー（柴田科学製）を使用し、約 500ℓ/min の流量でサンプリングした。

ローボリュームエアーサンプラー（LV 法）での試料の採取は、フィルター（グラスファイバーろ紙、直径 55 mm）を装着し、約 20～30ℓ/min の流量でサンプリングした。サンプリング時間は PUF-HV 法と同じである。

2) 固形試料の採取

各施設からプラスチック等破砕物の固形試料を 300～400g 採取し、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および塩素化ダイオキシン類濃度を分析した。採取した固形試料を表 2 に示した。

表 2 採取した固形試料一覧表

試料 No.	試 料
1511-1	テレビキャビネット、冷蔵庫、洗濯機破碎後の非磁着物
1511-2	電子基板破碎後の非磁着物
1512-1	冷蔵庫破碎後のウレタン粉破碎圧縮物
1512-2	冷蔵庫、洗濯機破碎時の破碎機等集じんダスト
1513-1	プラスチック類加圧成型物 (RDF、TV キャビネット)
1514-1	テレビキャビネット破碎物
1514-2	プラスチック類加圧成型物 (TV キャビネットを含まない)

5. 臭素化・臭素系ダイオキシン類および塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体

測定対象とした臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体・異性体を表 3、塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体を表 4 に示した。

表3 測定対象とした臭素化・塩素化ダイオキシン

化合物	同族体・異性体
PBDD (ポリ臭素化ジベンゾ-p-ラージキシン)	2,3,7,8-TeBDD 1,2,3,7,8-PeBDD 1,2,3,4,7,8-/1,2,3,6,7,8-HxBDD 1,2,3,7,8,9-HxBDD 1,2,3,4,5,6,7,8,9-OBDD TeBDDs PeBDDs HxBDDs HpBDDs OBDD
PBDF (ポリ臭素化ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TeBDF 1,2,3,7,8-PeBDF 2,3,4,7,8-PeBDF 1,2,3,4,7,8-HxBDF 1,2,3,4,6,7,8-HpBDF TeBDFs PeBDFs HxBDFs HpBDFs OBDF
MoBCDD (1 臭素化・塩素化ジベンゾ-p-ラージキシン)	2-MoB-3,7,8-TrCDD 1-MoB-2,3,7,8-TeCDD 2-MoB-3,6,7,8,9-PeCDD 1-MoB-2,3,6,7,8,9-HxCDD 1-MoB-2,3,4,6,7,8,9-HpCDD MoB-TrCDDs MoB-TeCDDs MoB-PeCDDs MoB-HxCDDs MoB-HpCDDs
MoBCDF (1 臭素化・塩素化ジベンゾフラン)	3-MoB-2,7,8-TrCDF 1-MoB-2,3,7,8-TeCDF MoB-TrCDFs MoB-TeCDFs MoB-PeCDFs MoB-HxCDFs MoB-HpCDFs

表4 測定対象とした塩素化ダイオキシン

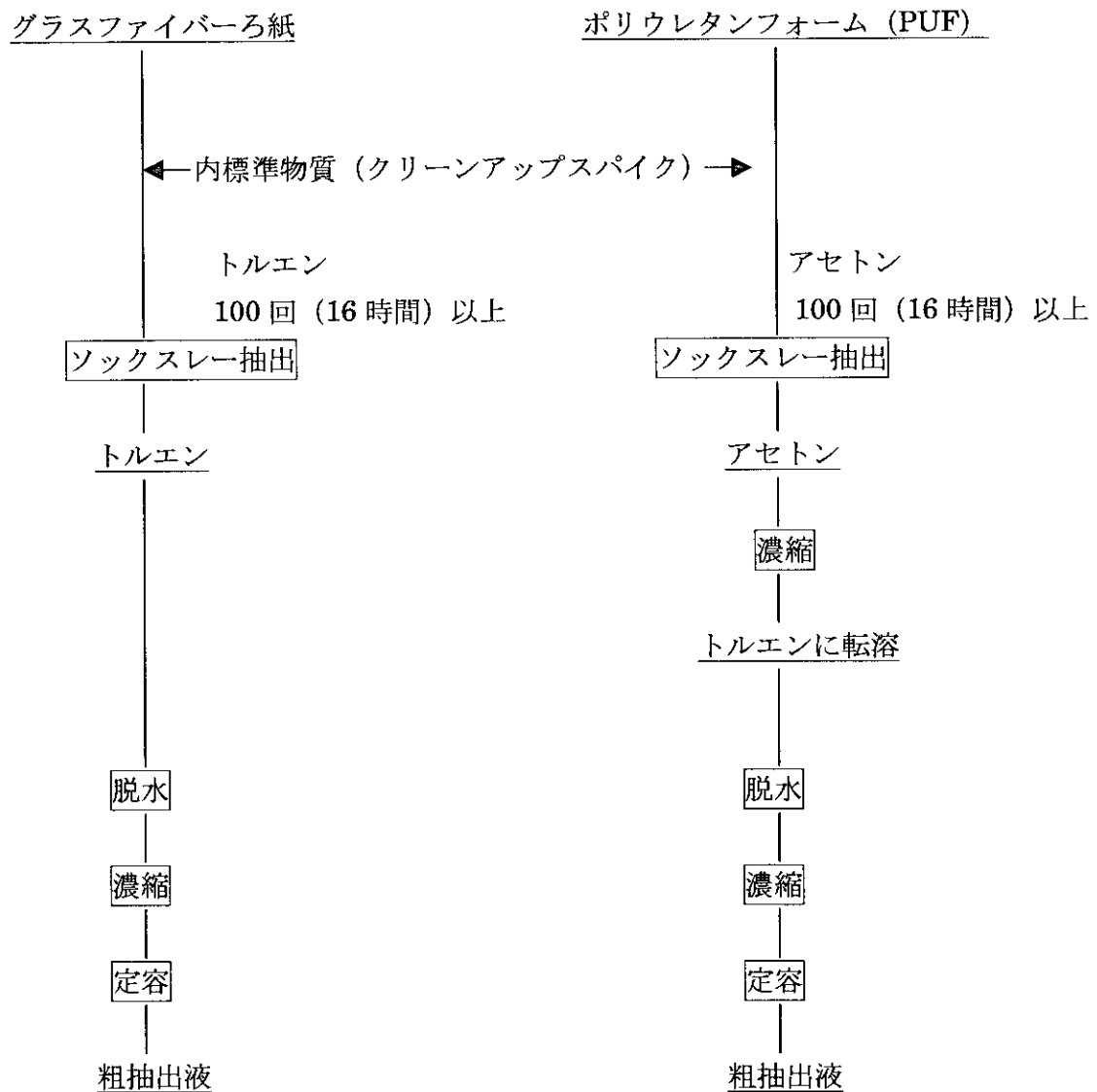
	化合物名	TEF 値
PCDD (ポリ塩化ジベンゾ-p-ダイオキシン)	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.001
	TeCDDs	—
	PeCDDs	—
	HxCDDs	—
	HpCDDs	—
PCDF (ポリ塩化ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1
	2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01
	OCDF	0.0001
	TeCDFs	—
	PeCDFs	—
	HxCDFs	—
HpCDFs	—	
Co-PCB (ノンオルトコプラナー PCB)	3,3',4,4'-TCB(#77)	0.0001
	3,4,4',5'-TCB(#81)	0.0001
	3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB(#169)	0.01
Co-PCB (モノオルトコプラナー PCB)	2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001
	2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005
	2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001
	2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#156)	0.0005
	2,3,3',4,4',5'-HxCB(#157)	0.0005
	2,3',4,4',5,5'-HxCB(#167)	0.00001
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB(#189)	0.0001

TEF：ダイオキシン類あるいはダイオキシン類似化合物には多種類の化合物があり、それぞれの毒性の強度は異なる。このため、通常は多種類の混合物であるダイオキシンの毒性を把握するために、2,3,7,8-TCDDの毒性の強度を1として、個々の化合物の毒性強度を表した数値

6. 臭素化・臭素系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および固形試料からの粗抽出方法。粗抽出液のクリーンアップ方法および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) 固形試料の抽出方法

