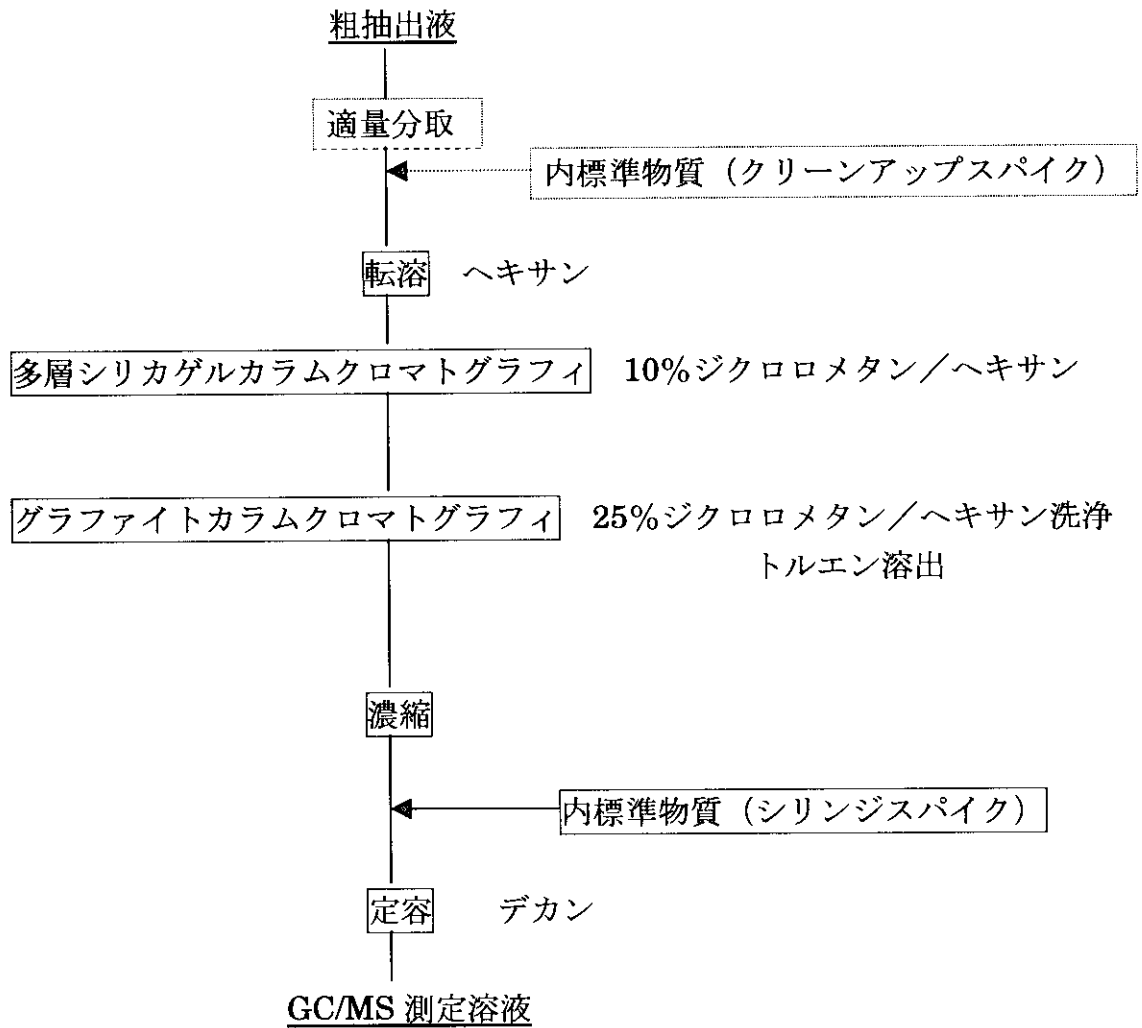


3) 粗抽出液のクリーンアップ方法 (臭素系ダイオキシン類)



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 μ A
イオン化電圧	38V
イオン源温度	300°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.×30m,0.1 μ m)
オープン温度	150°C,1min-20°C/min→240°C-2°C/min→280°C-20°C/min→320°C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	0.8ml/min コンスタントフロー
注入口温度	250°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.× 15m,0.25 μ m)
オープン温度	150°C,1min-20°C/min→320°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°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.×30m,0.1 μ m)
オープン温度	150°C,1min-20°C/min→220°C-2°C/min→245°C-20°C/min→320°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°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.×30m,0.1 μ m)
オープン温度	150°C,1min-20°C/min→220°C-2°C/min→230°C-5°C/min→270°C-20°C/min→320°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°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 C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	365.8978,367.8949
1-MoB-2,3,7,8-TeCDD	399.8045,401.8018	¹³ 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 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 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 C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	351.9000,353.8970
1-MoB-2,3,7,8-TeCDF	383.8096,385.8069	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385.8610,387.8580
MoB-PeCDFs	417.7706,419.7678	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419.8220,421.8191
MoB-HxCDFs	451.7316,453.7288	¹³ 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 C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDF	315.9419,317.9389
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,9-HxCDF	385.8610,387.8580
¹³ 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 C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDD	509.7327,511.7307
1,2,3,7,8-PeBDD	577.6009,579.5989	¹³ 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 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 C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxBDD	
HpBDDs		¹³ 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 C ₁₂ -2,3,7,8-TeBDF	495.7357,497.7337
1,2,3,7,8-PeBDF	561.6060,563.6039	¹³ 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 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		

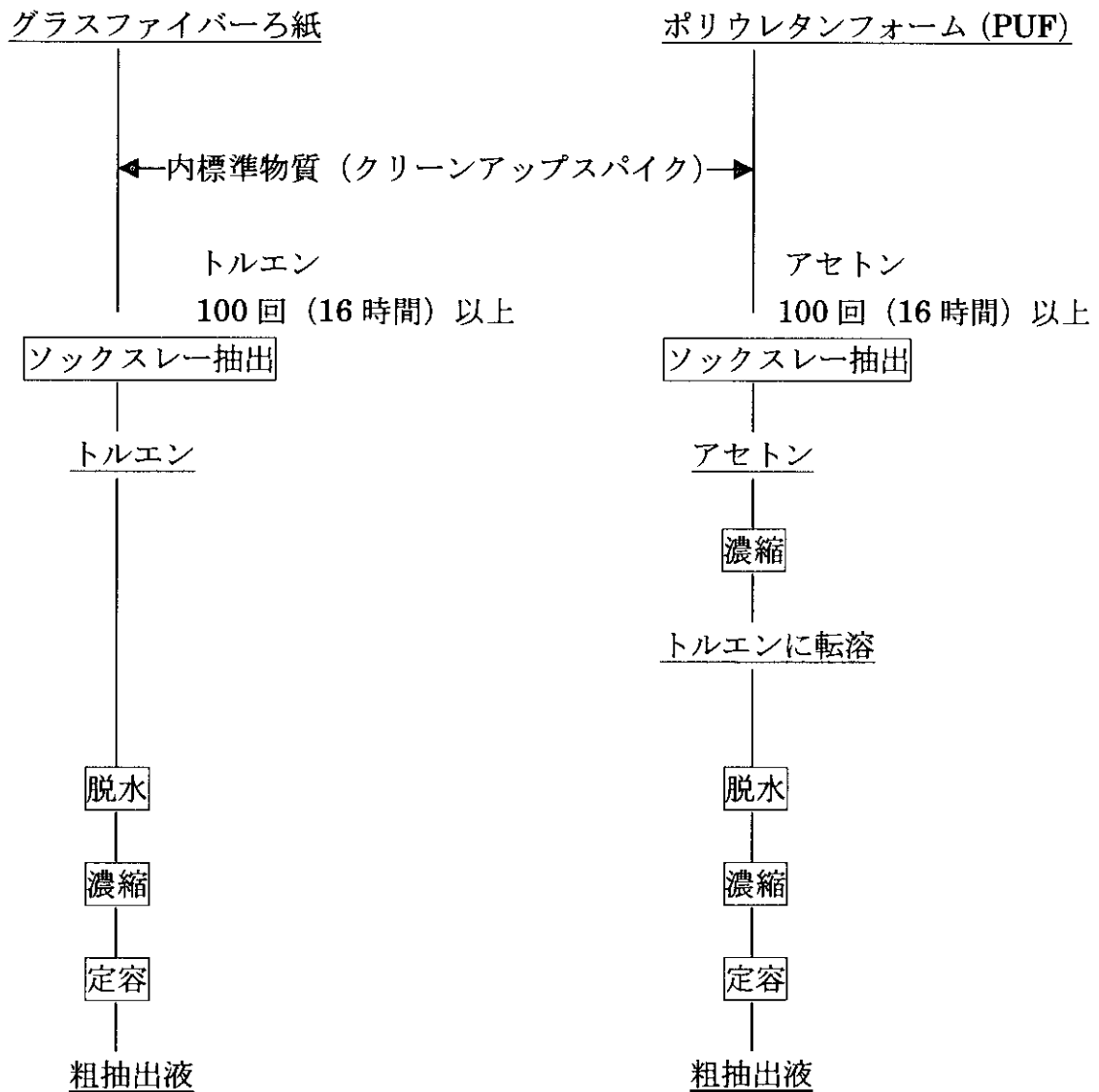
内標準物質 (シリンジスパイク)

¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeBDF	573.6462,575.6442
--	-------------------

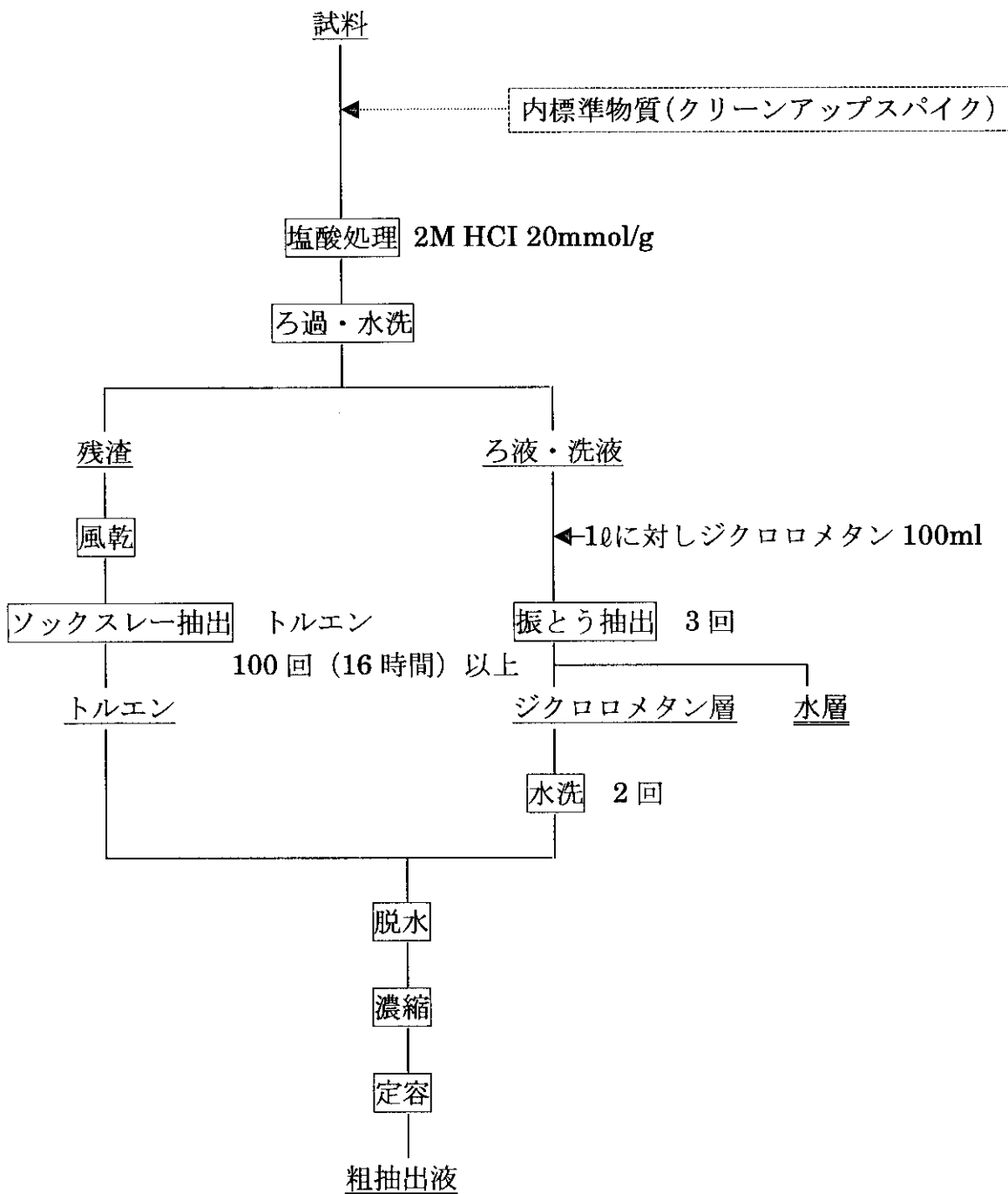
7. 塩素化ダイオキシン類の測定方法

グラスファイバーろ紙、ポリウレタンフォーム、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はおよび GC-MS の測定条件を以下に示した。

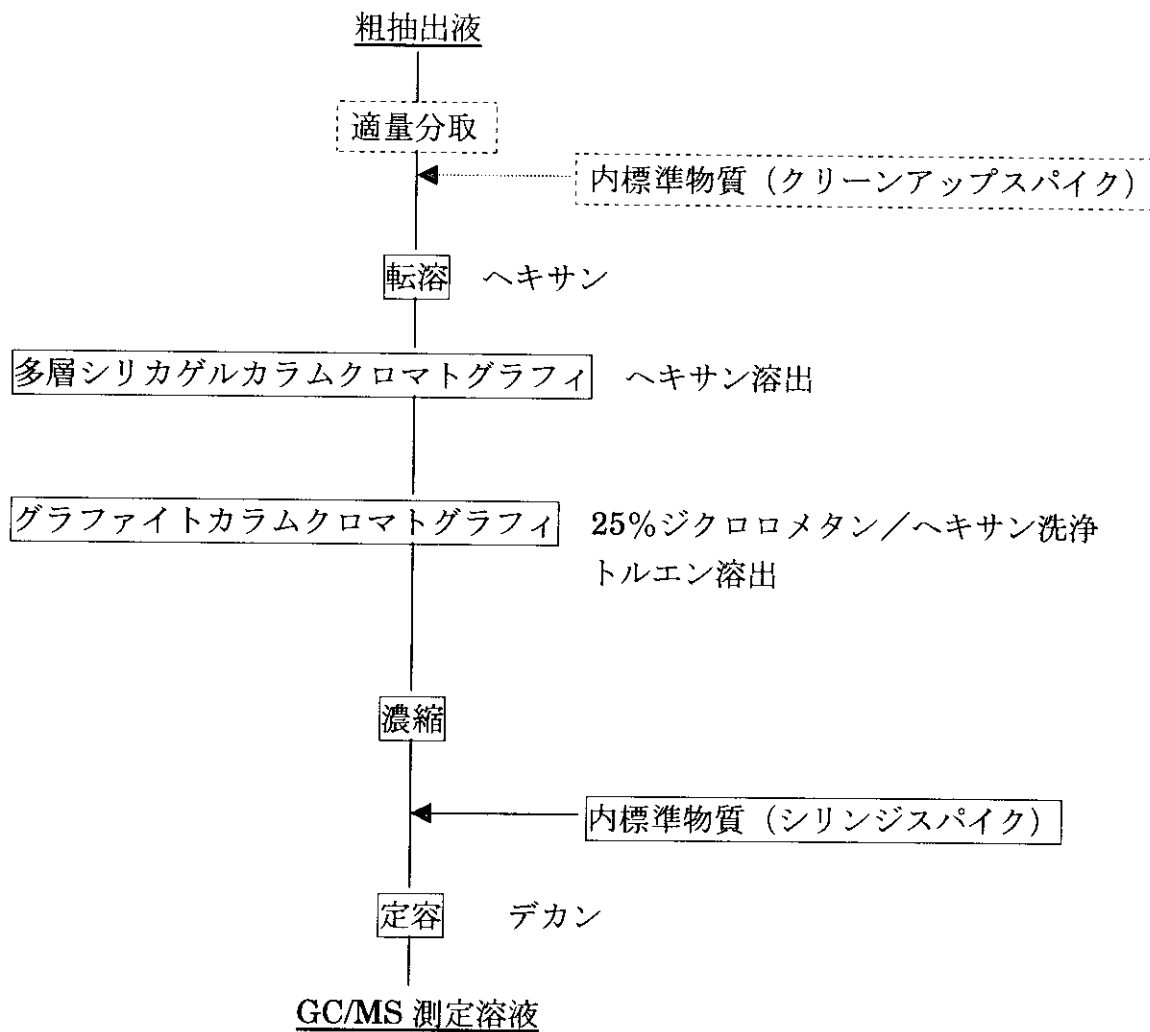
1) 作業環境試料の抽出方法



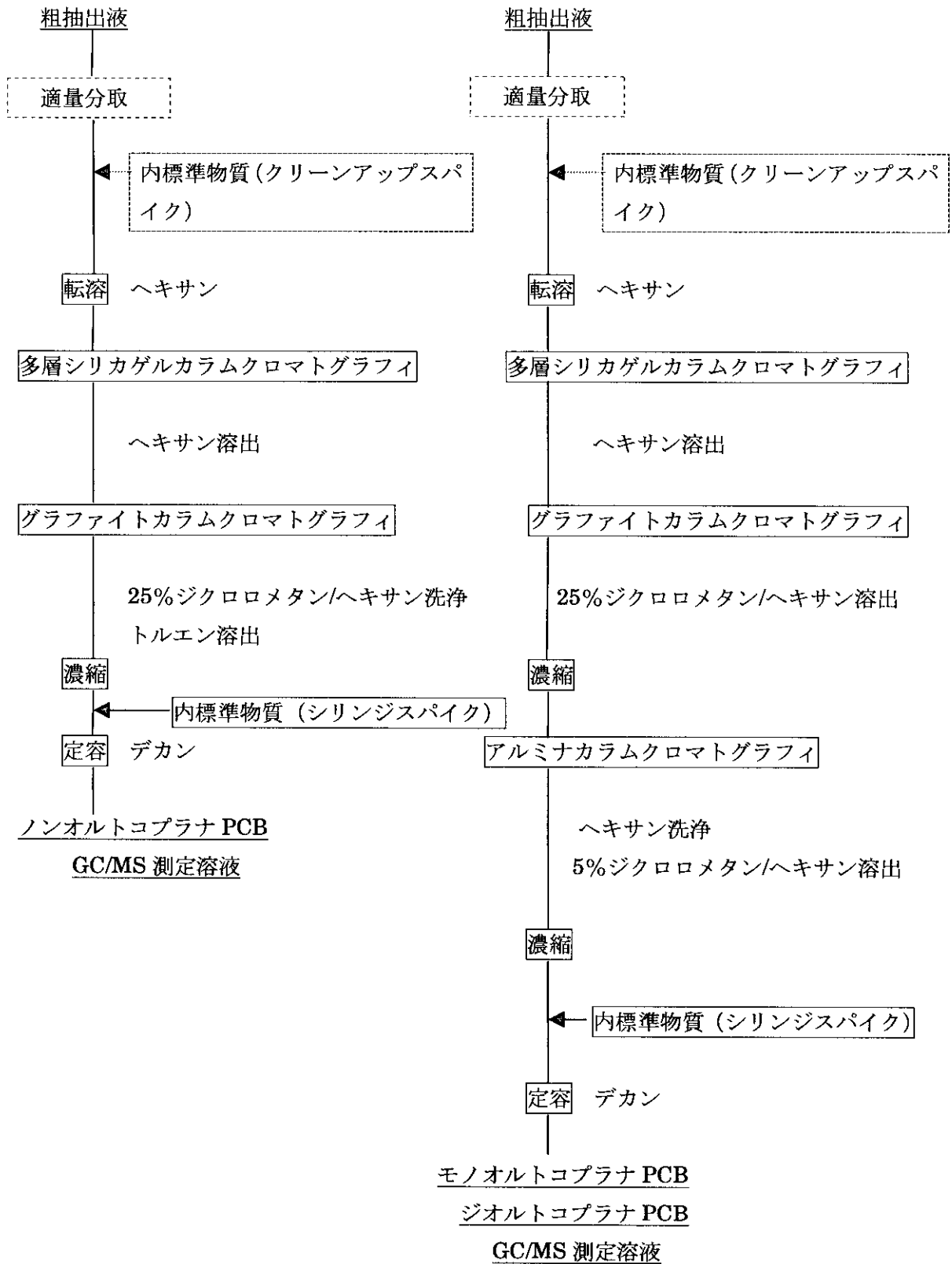
2) 固形試料の抽出方法



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 (Co-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, A	500, 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. × 60m, 0.20, m)
オープン温度	150°C, 1min-20°C/min → 210°C-2°C/min → 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, Coplanar PCB

カラム	RH-12ms(0.25mmi.d × 60m)
オープン温度	150°C, 1min-10°C/min → 210°C-3°C/min → 310°C-5°C/min → 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 μ A	500 μ A
イオン化電圧	70V	38V
イオン源温度	270°C	270°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, 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	1.7m ℓ /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, Coplanar PCB(non-ortho-PCB)

カラム	DB-5ms(0.25mmi.d. \times 60m, 0.25 μ m)
オープン温度	150°C, 1min-20°C/min \rightarrow 185°C-2°C/min \rightarrow 245°C 3min-6°C/min \rightarrow 290°C
キャリアガス	ヘリウム
キャリアガス流量	1.7m ℓ /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

Coplanar PCB(mono, di-ortho-PCB)

カラム	RH-12ms(0.25mmi.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	1.7m ℓ /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)

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 (クリーンナップスパイク)	
2,3,7,8-TeCDD	319.8965,321.8937	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDD	331.9368,333.9339
1,2,3,7,8-PeCDD	355.8547,353.8576	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	367.8949,365.8978
1,2,3,4,7,8-HxCDD	389.8157,391.8128	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	401.8559,403.8530
1,2,3,6,7,8-HxCDD		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	
1,2,3,7,8,9-HxCDD		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-HxCDD	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423.7767,425.7738	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	435.8169,437.8140
OCDD	457.7377,459.7348	¹³ C ₁₂ -OCDD	469.7779,471.7750
2,3,7,8-TeCDF	303.9016,305.8987	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TeCDF	315.9419,317.9389
1,2,3,7,8-PeCDFs	339.8598,341.8568	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDFs	351.9000,353.8970
2,3,4,7,8-PeCDF		¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	
1,2,3,4,7,8-HxCDF	373.8208,375.8179	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	385.8610,387.8581
1,2,3,6,7,8-HxCDF		¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,7,8,9-HxCDF		¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	
2,3,4,6,7,8-HxCDF		¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407.7818,409.7789	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	419.8220,421.8191
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	
OCDF	441.7428,443.7399	¹³ C ₁₂ -OCDF	453.7830,455.7801

内標準物質 (シリンジスパイク)

¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDF	315.9419,317.9389
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,9-HxCDF	385.8610,387.8581
¹³ C ₁₂ -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)	
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TeCDD	331.9368,333.9339

C. 調査結果

1. 各施設の気中濃度の調査結果

各工場の調査結果を表 5 に示した。気中粉じん濃度は、 $0.07\sim 1.30\text{mg}/\text{m}^3$ の範囲で、平均 $0.66\pm 0.51\text{mg}/\text{m}^3$ であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、実測濃度で $5.69\sim 1774.60\text{pg}/\text{m}^3$ の範囲で、平均 $600.33\pm 593.73\text{pg}/\text{m}^3$ であった。気中塩素化ダイオキシン類濃度は、実測濃度で $7.77\sim 205.20\text{pg}/\text{m}^3$ 、平均 $67.01\pm 55.08\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ 濃度で $0.02\sim 0.75\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ 、平均で $0.15\pm 0.18\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ であった。気中塩素化ダイオキシン類濃度の TEQ 値は、いずれも厚生労働省が定めた管理すべき濃度 $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ 以下であり、低値であった。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と比較し、高い傾向が認められた。

2. 気中および固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度

気中のガス相 (PUF に捕集された相)、粒子相 (ろ紙に捕集された相) およびガス相+粒子相の PBDD/PBDF および MoBCDD/MoBCDF 別の気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度を表 6 に示した。ガス相に微量ながら PBDD/PBDF および MoBCDD/MoBCDF とともに認められ、PBDD+PBDF (DF) の場合、平均で $0.26\pm 0.27\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoBCDD+MoBCDF (MoDF) の場合、 $0.02\pm 0.05\text{pg}/\text{m}^3$ であった。一方、粒子相では、DF が平均で $597.66\pm 593.04\text{pg}/\text{m}^3$ 、MoDF が $2.39\pm 5.85\text{pg}/\text{m}^3$ であった。粒子相での PBDD+PBDF は、粒子相での MoBCDD+MoBCDF の約 250 倍であった。

表 7~9 は、PBDD/PBDF、MoBCDD/MoBCDF および PBDD/PBDF+MoBCDD/MoBCDF ごとのガス相と粒子相の存在比を示した。粒子相としての存在は、各々 99.8 ± 0.4 、 $98.3\pm 3.5\%$ および $99.8\pm 0.4\%$ で、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、粉じん曝露であることが分った。

表 10 は、固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度を示した。固形試料中の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、TOTAL で $6.51\sim 1757.54\text{ng}/\text{g}$ 、平均で $358.45\pm 630.66\text{ng}/\text{g}$ であった。特に、試料 No.1514-1 のテレビキャビネット破砕物が $1757.54\text{ng}/\text{g}$ と最も高値であり、試料 No.1511-2、1512-2 および 1513-1 も高い傾向を示した。これらはテレビキャビネット等の破砕物関連で、臭素系難燃剤を添加されたプラスチックと考えられ、加熱成型の過程で臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成されたものと考えられる。

3. 気中および固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度

気中のガス相、粒子相およびガス相+粒子相別の PCDD、PCDF および Co-PCB の実測濃度を表 11 に示した。ガス相の PCDD、PCDF および Co-PCB

実測濃度は、各々平均で $0.24 \pm 0.18 \text{pg/m}^3$ 、 $0.66 \pm 0.77 \text{pg/m}^3$ および $20.98 \pm 17.16 \text{pg/m}^3$ であった。粒子相の PCDD、PCDF および Co-PCB 実測濃度は、各々平均で $8.44 \pm 9.38 \text{pg/m}^3$ 、 $7.01 \pm 8.06 \text{pg/m}^3$ および $29.68 \pm 37.55 \text{pg/m}^3$ であった。TOTAL での PCDD、PCDF および Co-PCB 実測濃度は、各々平均で $8.67 \pm 9.44 \text{pg/m}^3$ 、 $7.67 \pm 8.42 \text{pg/m}^3$ および $50.66 \pm 52.67 \text{pg/m}^3$ であった。塩素化ダイオキシン類の同族体 3 成分のうち、実測濃度では Co-PCB 濃度が最も高値で、次に PCDD、PCDF の順であった。

表 12～14 は、実測濃度での気中塩素化ダイオキシン類濃度のガス相と粒子相およびガス相+粒子相の形態別の存在比を示した。表 12 は、PCDD/PCDF の存在比を示したが、平均で $93.3 \pm 4.3\%$ が粒子相であった。一方、表 13 に Co-PCB の存在比を示したが、粒子相は平均で $51.4 \pm 18.4\%$ で、ガス相は $48.6 \pm 18.4\%$ であった。表 14 は、ガス相+粒子相での塩素化ダイオキシン類濃度を示したが、Co-PCB がガス相に存在している割合が高いために粒子相の存在は、平均で $64.4 \pm 14.1\%$ であった。

表 15 は、気中塩素化ダイオキシン類濃度の TEQ 値でのガス相と粒子相を示した。ガス相での PCDD、PCDF および Co-PCB は、ND～ 0.01pgTEQ/m^3 であった。粒子相での PCDD、PCDF および Co-PCB は、各平均で 0.04pgTEQ/m^3 、 0.09pgTEQ/m^3 および 0.02pgTEQ/m^3 であり、ガス相+粒子相では各々 0.04pgTEQ/m^3 、 0.09pgTEQ/m^3 および 0.02pgTEQ/m^3 、TOTAL での気中塩素化ダイオキシン類濃度は $0.15 \pm 0.18 \text{pgTEQ/m}^3$ であった。これらの濃度は厚生労働省が定めた気中ダイオキシン類の管理すべき濃度 2.5pgTEQ/m^3 と比較して低値であった。TEQ 値での同族体成分は PCDD、PCDF および Co-PCB の同族体 3 成分のうち、PCDF が多い傾向を認めた。

表 16～18 は、TEQ 値でのガス相、粒子相およびガス相+粒子相の形態別の存在比を示した。PCDD/PCDF は $99.0 \pm 1.8\%$ 、Co-PCB は $72.8 \pm 14.0\%$ 、PCDD/PCDF+Co-PCB は $94.3 \pm 3.4\%$ であった。また、TEQ 値での存在比は実測濃度での存在比の平均 64.4% と大きな差を認めているが、これは毒性等価係数 (TEF) を乗じたためである。

表 19 および表 20 は、固形試料中の実測濃度と TEQ 濃度を示した。PBDD、PBDF および Co-PCB の実測濃度は、平均で各々 $0.34 \pm 0.37 \text{ng/g}$ 、 $0.14 \pm 0.19 \text{ng/g}$ および $4.74 \pm 4.68 \text{ng/g}$ 、TOTAL で $5.22 \pm 4.95 \text{ng/g}$ であった。一方、TEQ 濃度ではすべて ND であった。

4. 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度および気中塩素化ダイオキシン類濃度の関係

表 5 に気中粉じん濃度、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の関係を示したが、図 1 には、併行測定点での気中臭素

化・臭素系ダイオキシン類と気中塩素化ダイオキシン類の実測濃度の関係を示した。気中塩素化ダイオキシン類濃度と比較し、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が高値であることが明らかである。また、図 2 に併行測定点での気中臭素化・臭素系ダイオキシン類と気中塩素化ダイオキシン類濃度の関係を検討したが相関は $R^2=0.00006$ と両者間に全く相関が認められない。

5. 固形試料中臭素化・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関係

表 21 と図 3 は、固形試料中の臭素化・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を示した。塩素化ダイオキシン類濃度は、 $0.26\sim 13.66\text{pg/g}$ 、平均 $5.22\pm 4.95\text{pg/g}$ と極めて低値である。

一方、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、 $6.51\sim 1757.54\text{pg/g}$ 、平均 $358.45\pm 630.66\text{pg/g}$ と塩素化ダイオキシン類濃度と比較し、大きな値を認めた。図 4 は、固形試料中の臭素化・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関係を示した。相関は $R^2=0.2001$ と両者間に全く相関を認めない。気中および固形試料中のこれらの結果から、家電リサイクル工場においては臭素化・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関係は無関係であると判断された。

6. 気中および固形試料中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の同族体存在比

表 22~24 は、気中の PBDD+PBDF(DF)/MoBCDD+MoBCDF(MoDF)比、PBDD/PBDF 比および MoBCDD/MoBCDF 比を実測濃度で示した。DF/MoDF 比は、DF が平均で $99.2\pm 1.3\%$ 、PBDD/PBDF 比は、PBDF が $97.2\pm 2.7\%$ 、MoBCDD/MoBCDF 比は、MoBCDF が $65.4\pm 34.9\%$ であった。家電リサイクル工場の気中の臭素化・臭素系ダイオキシン類曝露の主たる同族体は、DF、特に PBDF であることが分かった。

表 25~27 は、固形試料の PBDD+PBDF(DF)/MoBCDD+MoBCDF (MoDF) 比、PBDD/PBDF 比および MoBCDD/MoBCDF 比を実測濃度で示した。DF/MoDF 比は、DF がすべての試料で 100%であり、PBDD/PBDF 比は、PBDF が平均で $94.4\pm 7.3\%$ であった。この結果は気中の臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体の存在比とほぼ一致する結果であった。

7. 気中および固形試料中塩素化ダイオキシン類濃度の同族体存在比

表 28 および表 29 は、気中塩素化ダイオキシン類の PCDD/PCDF、PCDD/PCDF/Co-PCB 比を実測濃度で示した。PCDD/PCDF 比は、PCDD が平均で $51.3\pm 20.9\%$ 、PCDF が平均で $48.7\pm 20.9\%$ とほぼ同じ割合であった。PCDD/PCDF/PCB 比は、Co-PCB が平均で $71.1\pm 17.6\%$ であった。

表 30 および表 31 は、固形試料中の PCDD/PCDF 比、PCDD/PCDF/Co-PCB 比を実測濃度で示した。PCDD/PCDF 比は、個々の値で差が大きいものの平均で PCDD が $70.7 \pm 33.8\%$ 、PCDF が $29.3 \pm 33.8\%$ で、PCDD が多い傾向を認めた。PCDD/PCDF/Co-PCB は、Co-PCB が最も多く $90.9 \pm 25.8\%$ であった。気中と固形試料中の塩素化ダイオキシン類の同族体比は必ずしも一致した関係を認めなかった。

8. 作業分類別臭素化・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

表 32 および表 33 は、作業分類別での気中臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度および気中塩素化ダイオキシン類の実測濃度を示した。臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度は、作業分類 I $1102.45 \pm 503.07 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 II $332.57 \pm 101.52 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 III $794.69 \pm 886.10 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 IV $142.24 \pm 107.42 \text{pg/m}^3$ であった。図 5 はその分布図を示した。作業分類 I が他の作業分類と比較し、高い傾向を認めた。この作業は、主にテレビの手分解等テレビ関連の解体作業である。気中の値が高値を示す傾向は、テレビのキャビネットには臭素系難燃剤が含有されており、その解体時の粉じんの飛散によるためと考えられる。作業分類 III もやや高い傾向があるが、この作業は、テレビ、冷蔵庫、エアコン、洗濯機等のキャビネット等の機械粉砕による作業で、テレビのキャビネット等が混在しているためと考えられる。

一方、表 33 には、作業分類別塩素化ダイオキシン類の実測濃度を示した。作業分類別での平均濃度は作業分類 I が $69.29 \pm 26.32 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 II が $40.86 \pm 24.34 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 III が $82.78 \pm 106.34 \text{pg/m}^3$ 、作業分類 IV が $70.95 \pm 63.30 \text{pg/m}^3$ であった。図 6 にその分布図を示した。作業分類 III がやや高い傾向があるものの各作業での顕著な差を認めない。

9. 臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体・異性体の分布

図 7 および図 8 に気中臭素化ダイオキシン類の PBDD/PBDF および MoBCDD/MoBCDF の同族体・異性体分布を示した。また、異性体の実測濃度を表 35 および表 36 に示した。PBDD/PBDF の場合、大部分の同族体・異性体を検出されているが、検出された主な異性体は、PBDF の f1234678、f Hp、f Hx、f O、f Pe、f Te であった。これら異性体のうち、f1234678 にピークが存在している。一方、MoBCDD/MoBCDF の場合、MoBCDD、MoBCDF 共に多数の異性体が認められているが、主な異性体は、MoBCDD の場合、Mod Pe、Mod Tr、Mod Te、Mod Hp、Mod2346789、Mod Hx、MoBCDF の場合、Mof Tr、Mod Te、Mod Hp、Mod Pe、Mod Hx であった。ピークは、ModPe に認められる。しかし、実測濃度でみたとき、PBDD/PBDF は、MoBCDD/MoBCDF の約 250

倍であり、従い、MoBCDD/MoBCDF の異性体分布は、無視し得る濃度であると考えられる。

図 9 および図 10 は固形試料中の PBDD/PBDF および MoBCDD/MoBCDF の同族体・異性体分布を示した。また、異性体の実測濃度を表 37 および表 38 に示した。PBDD/PBDF の場合、多数の同族体・異性体を検出しているが、検出された主な異性体は、PBDF の f1234678、f Hp、f Hx、f O、f Pe、f Te、および PBDF では d Te であった。異性体分布は、d Te を除けば気中とほぼ同様の傾向を認めた。一方、MoBCDD/MoBCDF は、いずれも ND であった。

10. 塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体の分布

図 11～13 に気中塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体の分布を示した。また、異性体の実測濃度を表 39 および表 40 に示した。図 11 は、PCDD の異性体分布である。すべての異性体が検出されているが、検出された主な異性体は、OCDD、d O、d Hp、d Te、d Hx、d1234678、d Pe である。その内、OCDD と d O が最大ピークであった。図 12 は、PCDF の異性体分布である。すべての異性体が検出されているが、検出された主な異性体は、f Te、f Pe、f Hx、f Hp、OEDF、f O、f1234678 であった。図 13 は、Co-PCB の異性体分布である。すべての異性体が検出されているが、検出された主な異性体は、#118、#105、#77 であった。参考として気中塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体の分布を TEQ 濃度で示した分布図を図 14～16 に示した。また、異性体の TEQ 濃度を表 41 および表 42 に示した。毒性等価係数 (TEF) を乗じているため、分布が実測濃度と異なり PCDD では d12378、PCDF では f23478、Co-PCB では #126 が最大ピークとなった。

図 17～19 に固形試料中塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体の分布を示した。また、異性体の実測濃度を表 43 および表 44 に示した。図 17 は、PCDD の異性体分布である。検出された主なピークは、OCDD と d O であり、また、d 2378、d12378、d123478、d123678、d123789 は、ND であった。図 18 は、PCDF の異性体分布である。検出された主なピークは、OCDF、f O、f Hp、f1234678 であり、また、f 2378、f23478、f123478、f123678、f123789、f 234678 は、ND であった。図 19 は、Co-PCB の異性体分布である。すべての異性体が検出されているが、検出された主たる異性体は、#77、#118、#105 である。気中と固形試料中の塩素化ダイオキシン類の実測濃度の異性体分布のパターンは、PCDD と Co-PCB が若干類似したパターンを示したが、PCDF は、異なるパターンを示した。TEF 値を乗じた固形試料中塩素化ダイオキシン類の同族体・異性体の TEQ 濃度を参考として表 45 に示したが、すべて ND であり、同族体・異性体のパターンは、全く認められない。

D. 考察およびまとめ

臭素系難燃剤は、発熱を伴う家電製品の火災の危険性を防止するためにプラスチックに添加されており、そのプラスチックの成型過程において臭素化・臭素系ダイオキシン類が生成される可能性がある。一方、ヨーロッパ連合 (EU) では、**WEEE** 指令によるリサイクル義務が 2005 年 8 月および **RoSH** 指令による有害物質規制が 2006 年 7 月に施行される。この指令は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) が超難分解性、超生体蓄積性物質であることから、電気電子製品への使用を禁止した指令である。従って、今後の家電製品への使用は低下傾向であると考えられ、家電リサイクル工場は、過去に製造したテレビ、エアコン、冷蔵庫、洗濯機等をリサイクルすることから、これらの製品の解体時に、臭素化・臭素系ダイオキシン類を含有したプラスチック粉じん曝露される可能性がある。

一方、臭素化・臭素系ダイオキシン類の有害性は、塩素化ダイオキシン類と同程度と見られている。そこで塩素化ダイオキシン類のリスク評価から、臭素化・臭素系ダイオキシン類のリスク評価を外挿することは可能であると考えられる。

本年度は、前述の理由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の曝露の実態について調査研究を行った。

調査結果は、気中粉じん濃度が $0.07\sim 1.30\text{mg}/\text{m}^3$ と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での臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度が $0.1\sim 21.95\text{pg}/\text{m}^3$ 、塩素化ダイオキシン類の実測濃度が $3.19\sim 333.65\text{pg}/\text{m}^3$ であるので、家電リサイクル工場の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、焼却施設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 $99.2\pm 1.3\%$ であるので、粉じんとしての労働衛生対策が可能であることも分かった。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ることが分かった。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 倍程度多いことと比較し、異なる結果であった。

また、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度を作業分類し、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作業分類 I の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、 $0.02\sim 0.75\text{pgTEQ/m}^3$ と厚生労働省が定めた 2.5pgTEQ/m^3 より低値である。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る。

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 1757.54ng/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. $\sim 0.12\text{ngTEQ/g}$ 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る。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る。

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。

表 5 気中粉じん、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類および気中塩素化ダイオキシン類濃度

試料 No.	粉じん (mg/m ³)	臭素化・臭素系ダイ オキシン類実測濃度 (pg/m ³)	塩素化ダイオキシ ン類実測濃度(pg/ m ³)	塩素化ダイオキシ ン類 TEQ 濃度 (pgTEQ/m ³)
1511-1	0.29	227.93	68.90	0.15
1511-2	0.57	1506.04	74.65	0.19
1511-3	0.08	49.79	13.27	0.05
1511-4	0.07	5.69	7.77	0.06
1512-1	1.30	586.83	52.03	0.05
1512-2	0.71	339.14	28.53	0.05
1512-3	2.16	559.68	205.20	0.07
1512-4	0.84	290.87	32.70	0.02
1513-1	0.81	995.83	113.22	0.75
1513-2	0.25	131.75	70.37	0.29
1513-3	0.68	89.93	70.14	0.24
1513-4	0.53	192.97	173.76	0.24
1514-1	0.89	1735.36	52.58	0.12
1514-2	0.66	688.17	53.98	0.08
1514-3	0.36	1774.60	29.86	0.04
1514-4	0.44	430.65	25.16	0.04
平均	0.66	600.33	67.01	0.15
標準偏差	0.51	593.73	55.08	0.18

表6 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度

試料 No.	ガス相 (pg/m ³)						粒子相 (pg/m ³)						ガス相+粒子相 (pg/m ³)											
	PBDD	Mo BCDD	Mo BCDF	DF	MOD F	TOTA L	PBDD	Mo BCDD	Mo BCDF	DF	MODF	TOTAL	PBDF	Mo BCDD	Mo BCDF	DF	MODF	TOTAL	PBDF	Mo BCDD	Mo BCDF	DF	MODF	TOTA L
1511-1	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	0.69	0.14	0.18	227.61	0.32	227.93	226.92	0.14	0.18	227.61	0.32	227.93	226.92	0.14	0.18	227.61	0.32	227.93
1511-2	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3.06	0.10	0.21	1505.7	0.31	1506.0	1502.6	0.10	0.21	1505.7	0.31	1506.0	1502.6	0.10	0.21	1505.7	0.31	1506.0
1511-3	N.D	0.82	N.D	0.82	N.D	0.82	0.21	48.76	N.D	48.97	N.D	48.97	0.21	N.D	48.97	N.D	48.97	48.97	0.21	N.D	48.97	N.D	48.97	48.97
1511-4	N.D	N.D	N.D	0.00	N.D	N.D	0.09	5.49	0.09	5.58	0.11	5.69	5.49	0.02	0.09	5.58	0.11	5.69	5.49	0.02	0.09	5.58	0.11	5.69
1512-1	0.04	0.21	N.D	0.25	N.D	0.25	21.41	565.10	0.07	586.51	0.07	586.58	565.31	N.D	0.07	586.51	0.07	586.58	565.31	N.D	0.07	586.51	0.07	586.58
1512-2	N.D	0.11	N.D	0.11	N.D	0.11	6.34	332.66	0.03	339.00	0.03	339.03	332.77	N.D	0.03	339.00	0.03	339.03	332.77	N.D	0.03	339.00	0.03	339.14
1512-3	0.08	0.69	N.D	0.77	0.01	0.78	41.34	517.49	0.07	558.83	0.07	558.90	517.49	N.D	0.07	558.83	0.07	558.90	517.49	N.D	0.07	558.83	0.07	559.68
1512-4	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	3.50	287.33	0.04	290.83	0.04	290.87	287.33	N.D	0.04	290.83	0.04	290.87	287.33	N.D	0.04	290.83	0.04	290.87
1513-1	N.D	N.D	0.05	N.D	0.05	0.05	9.17	959.07	5.61	968.24	27.54	995.78	959.07	21.93	5.66	968.24	27.54	995.78	959.07	21.93	5.66	968.24	27.54	995.83
1513-2	0.11	0.17	0.02	0.17	0.19	0.47	5.10	120.97	1.59	126.07	5.21	131.28	120.97	3.64	1.76	126.35	5.21	131.28	120.97	3.64	1.76	126.35	5.21	131.75
1513-3	0.09	0.04	N.D	0.05	0.13	0.05	1.90	85.77	0.80	87.67	2.08	89.75	85.77	1.28	0.85	87.80	2.08	89.75	85.77	1.28	0.85	87.80	2.13	89.93
1513-4	0.14	0.21	N.D	0.09	0.35	0.09	18.00	172.24	1.12	190.24	2.29	192.53	172.24	1.17	1.21	190.59	2.29	192.53	172.24	1.17	1.21	190.59	2.38	192.97
1514-1	0.02	0.22	N.D	0.24	N.D	0.24	98.79	1636.2	0.10	1735.0	0.10	1735.1	1636.2	N.D	0.10	1735.2	0.10	1735.3	1636.2	N.D	0.10	1735.2	0.10	1735.3
1514-2	N.D	0.59	N.D	0.59	N.D	0.59	25.42	662.06	0.10	687.48	0.10	687.58	662.06	0.10	N.D	688.07	0.10	688.17	662.06	0.10	N.D	688.07	0.10	688.17
1514-3	0.03	0.36	N.D	0.39	N.D	0.39	35.10	1739.1	N.D	1774.2	N.D	1774.2	1739.1	N.D	N.D	1774.6	N.D	1774.6	1739.1	N.D	N.D	1774.6	N.D	1774.6
1514-4	N.D	0.16	N.D	0.16	N.D	0.16	0.57	429.92	N.D	430.49	N.D	430.49	429.92	N.D	N.D	430.65	N.D	430.65	429.92	N.D	N.D	430.65	N.D	430.65
平均	0.03	0.22	N.D	0.02	0.26	0.02	16.92	580.74	1.77	629.66	2.39	600.05	580.96	1.77	0.64	597.91	2.39	600.33	580.96	1.77	0.64	597.91	2.42	600.33
標準偏差	0.05	0.26	0.01	0.05	0.27	0.05	25.46	576.92	5.46	593.04	6.85	593.75	576.92	5.46	1.43	593.03	6.85	593.73	576.92	5.46	1.43	593.03	6.87	593.73

<注> DF:PBDD+PBDF,MoDF;MoBCDD+MoBCDF,TOTAL:DF+MoDF, N.Dは0として計算した

表 7 気中臭素化ダイオキシン類(PBDD/PBDF)の存在比(実測濃度)

試料 No.	ガス相(%)	粒子相(%)	ガス相+粒子相(%)
1511-1	N.D	100.0	100
1511-2	N.D	100.0	100
1511-3	1.6	98.4	100
1511-4	N.D	100.0	100
1512-1	N.D	100.0	100
1512-2	N.D	100.0	100
1512-3	0.1	99.9	100
1512-4	N.D	100.0	100
1513-1	N.D	100.0	100
1513-2	0.2	99.8	100
1513-3	0.1	99.9	100
1513-4	0.2	99.8	100
1514-1	N.D	100.0	100
1514-2	0.1	99.9	100
1514-3	N.D	100.0	100
1514-4	N.D	100.0	100
平均	0.2	99.8	—
標準偏差	0.4	0.4	—

<注> N.D は 0 として計算した

表 8 気中臭素系ダイオキシン類(MoBCDD/MoBCDF)の存在比(実測濃度)

試料 No.	ガス相(%)	粒子相(%)	ガス相+粒子
1511-1	N.D	100.0	100
1511-2	N.D	100.0	100
1511-3	—	—	—
1511-4	N.D	100.0	100
1512-1	N.D	100.0	100
1512-2	N.D	100.0	100
1512-3	12.5	87.5	100
1512-4	N.D	100.0	100
1513-1	0.2	99.8	100
1513-2	3.5	96.5	100
1513-3	2.3	97.7	100
1513-4	3.8	96.2	100
1514-1	N.D	100.0	100
1514-2	N.D	100.0	100
1514-3	—	—	—
1514-4	—	—	—
平均	1.7	98.3	—
標準偏差	3.5	3.5	—

<注> N.D は 0 として計算した