

表4 測定対象とした塩素化ダイオキシン

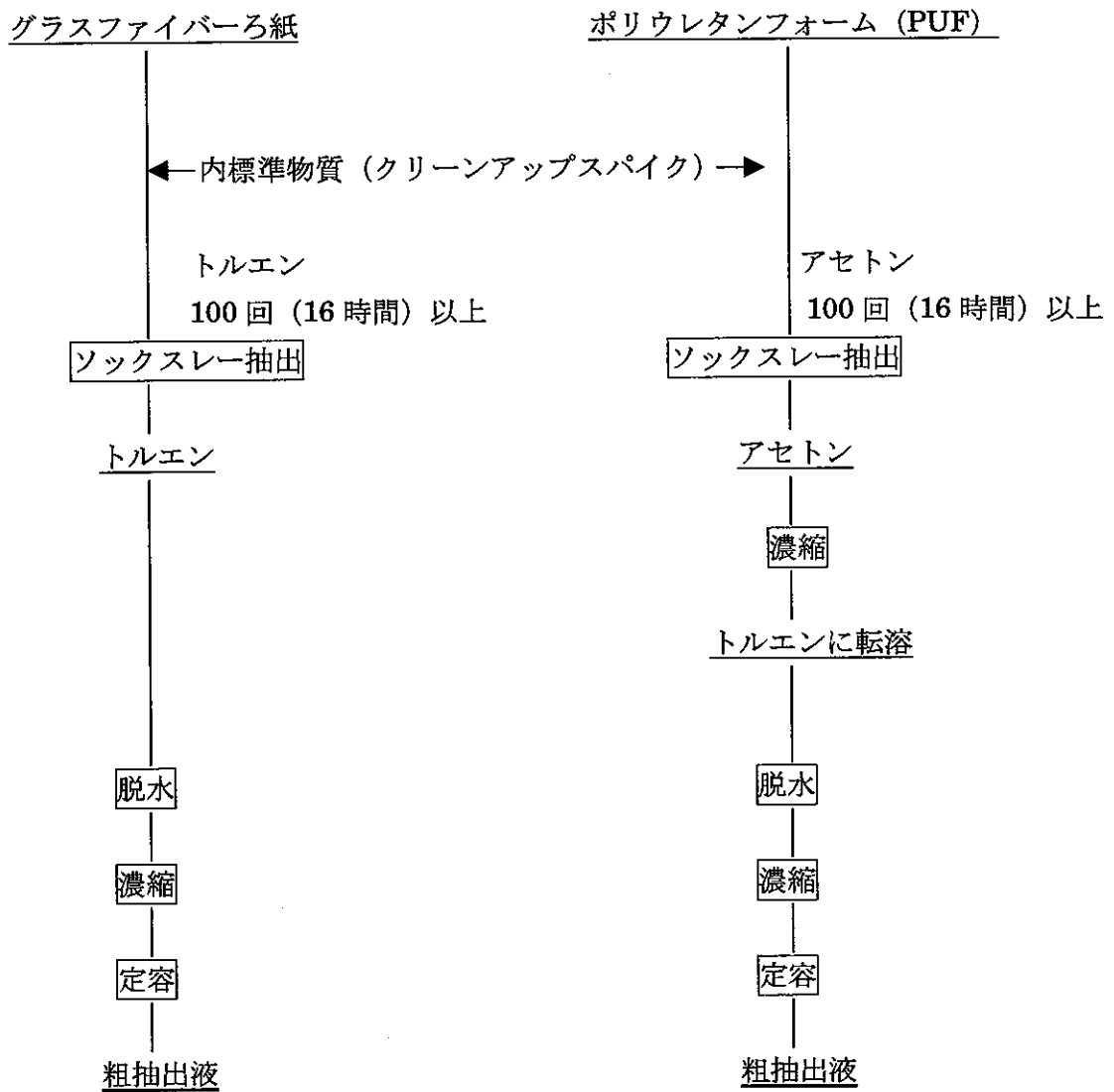
	化合物名	TEF 値
PCDD (ポリ塩化ジベンゾ-p-ラジオキシン)	2,3,7,8-TCDD	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01
	OCDD	0.001
	TeCDDs	—
	PeCDDs	—
	HxCDDs	—
	HpCDDs	—
	OCDD	—
PCDF (ポリ塩化ジベンゾフラン)	2,3,7,8-TCDF	0.1
	1,2,3,7,8-PeCDF	0.05
	2,3,4,7,8-PeCDF	0.5
	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	—
OCDF	—	
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

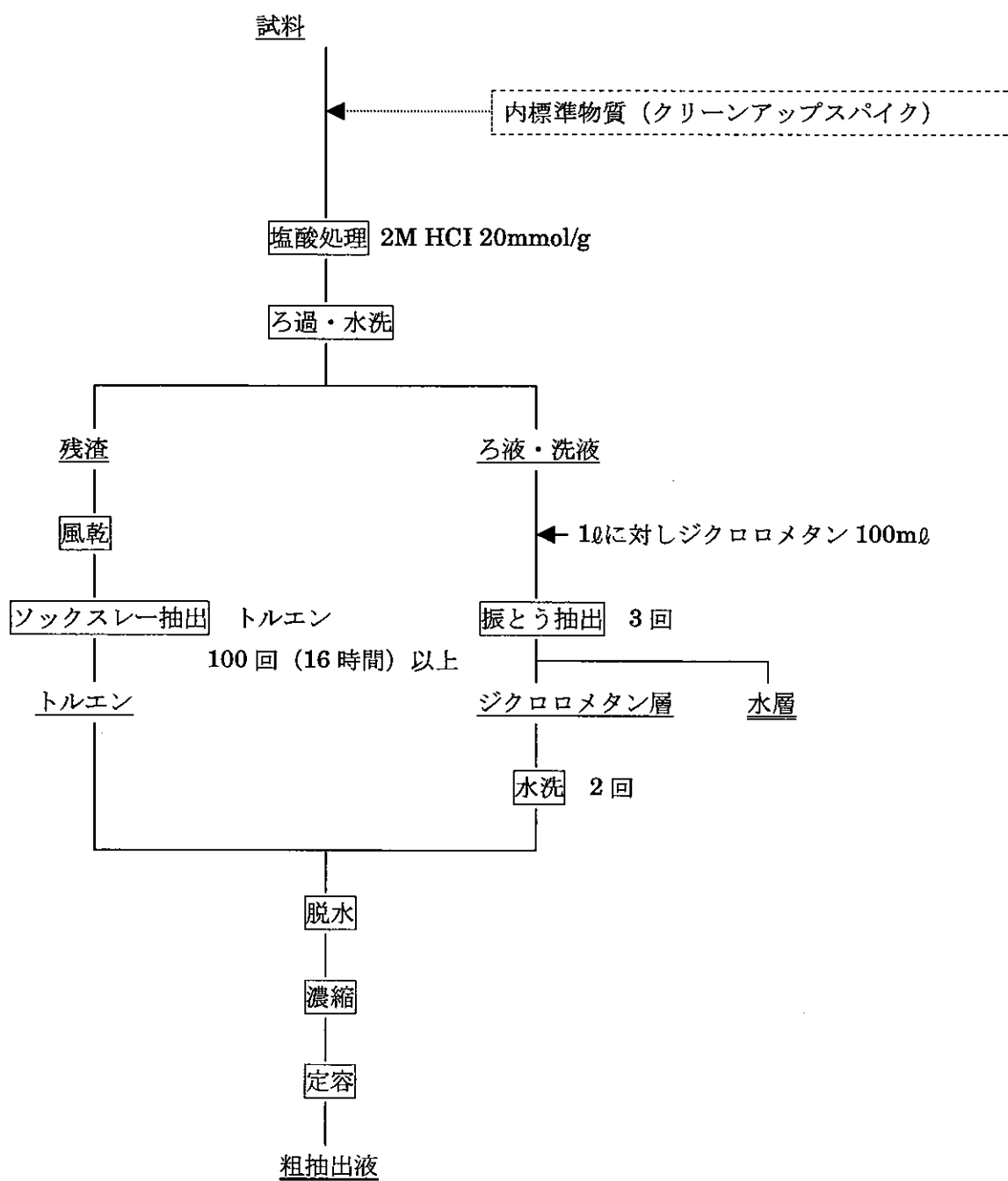
6. 臭素化・臭素系ダイオキシン類の測定方法

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。

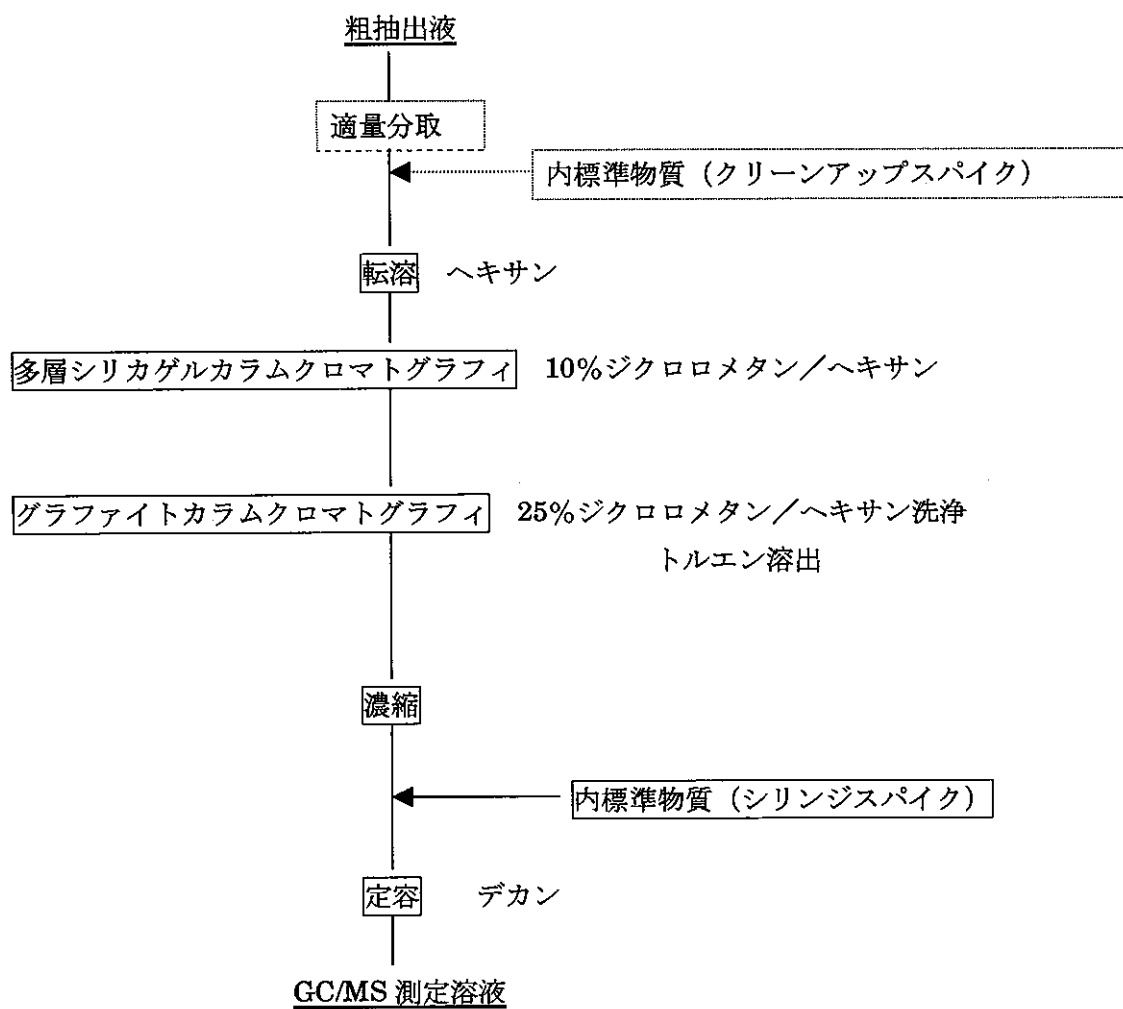
1) 作業環境試料の抽出方法



2) 固形試料の抽出方法



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 $^{\circ}$ 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 μ 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	0.8ml/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 μ 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 μ 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 μ 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 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	735.4199,737.4178	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		

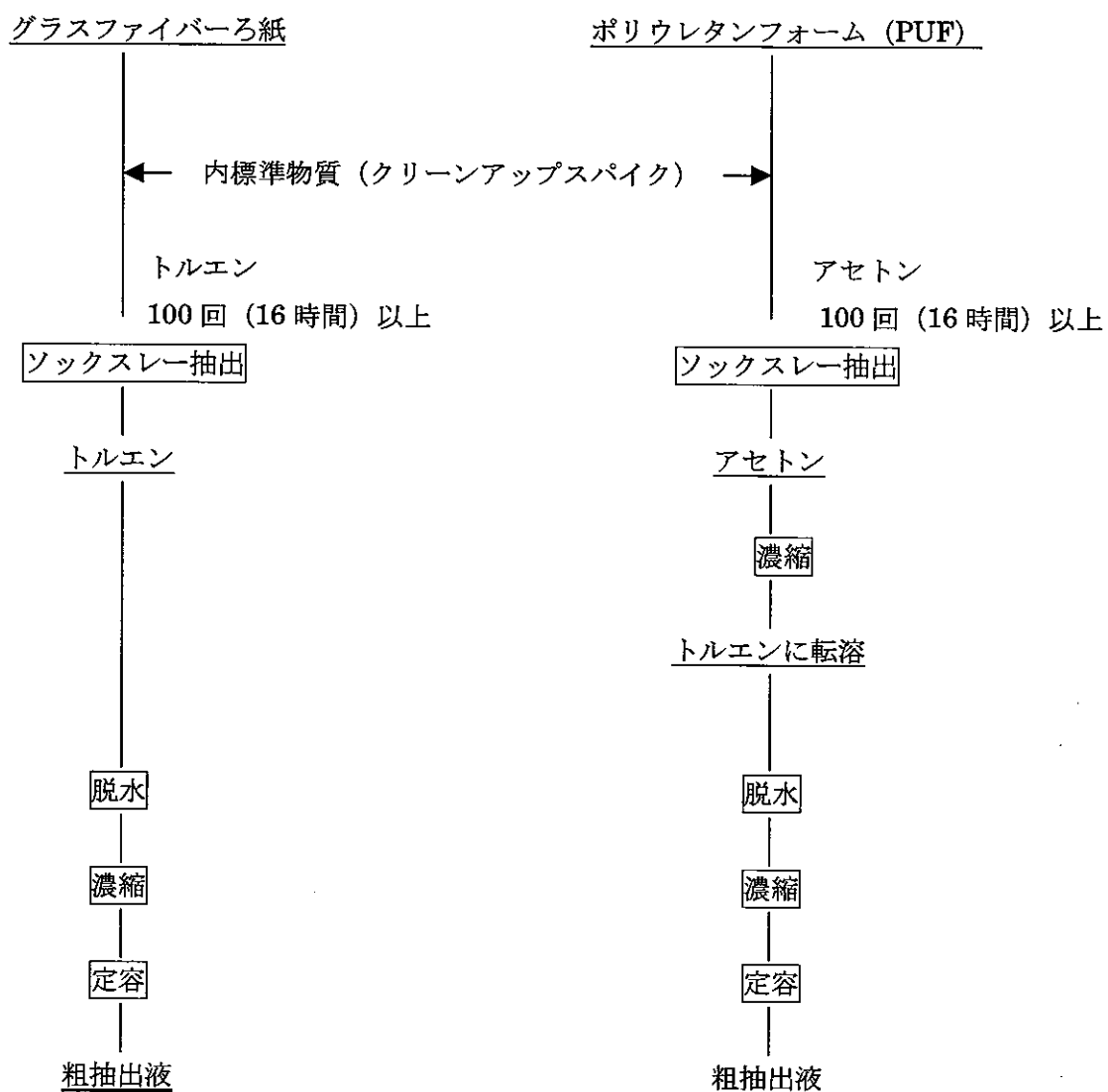
内標準物質 (シリンジスパイク)

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

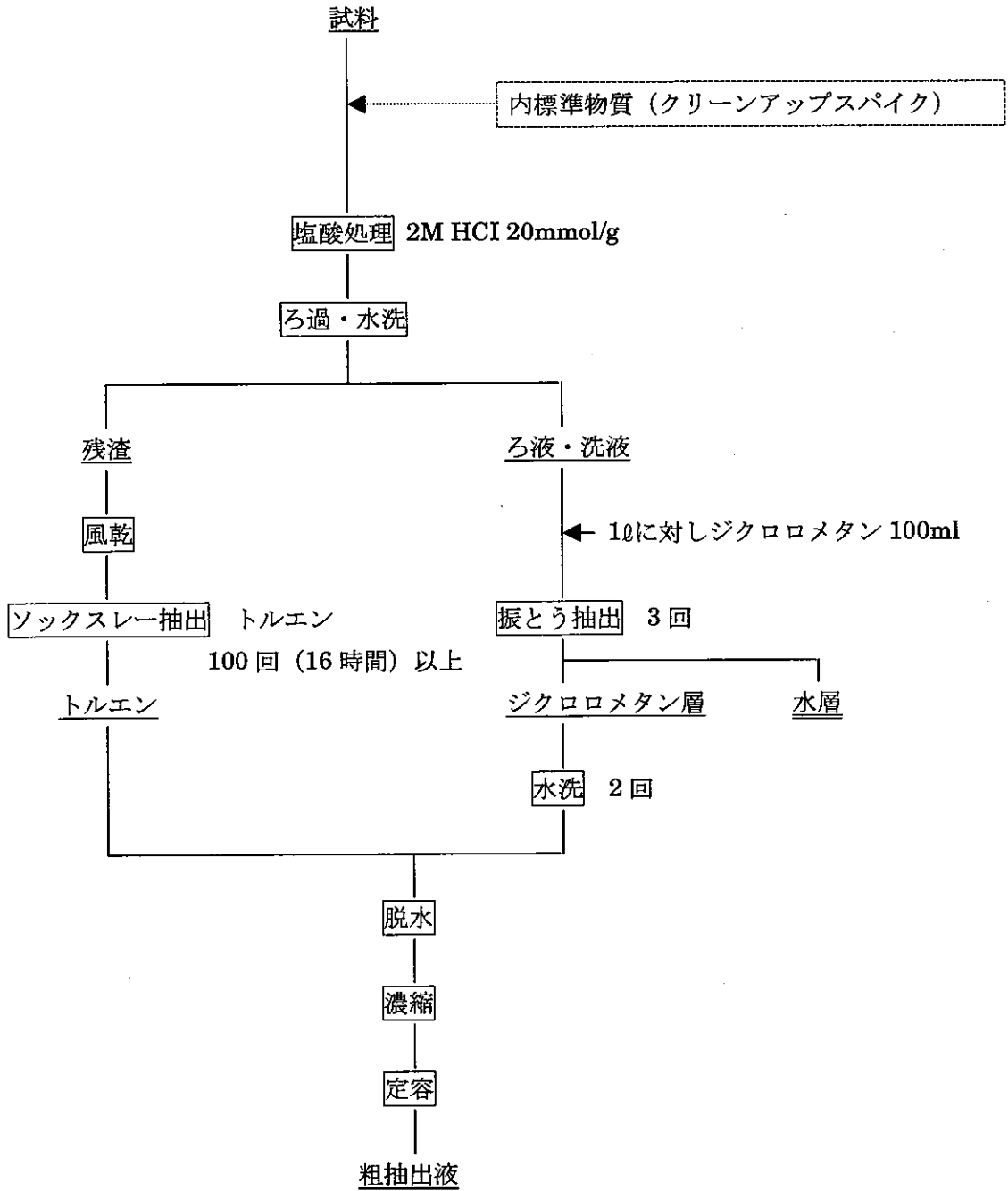
7. 塩素化ダイオキシン類の測定方法

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。

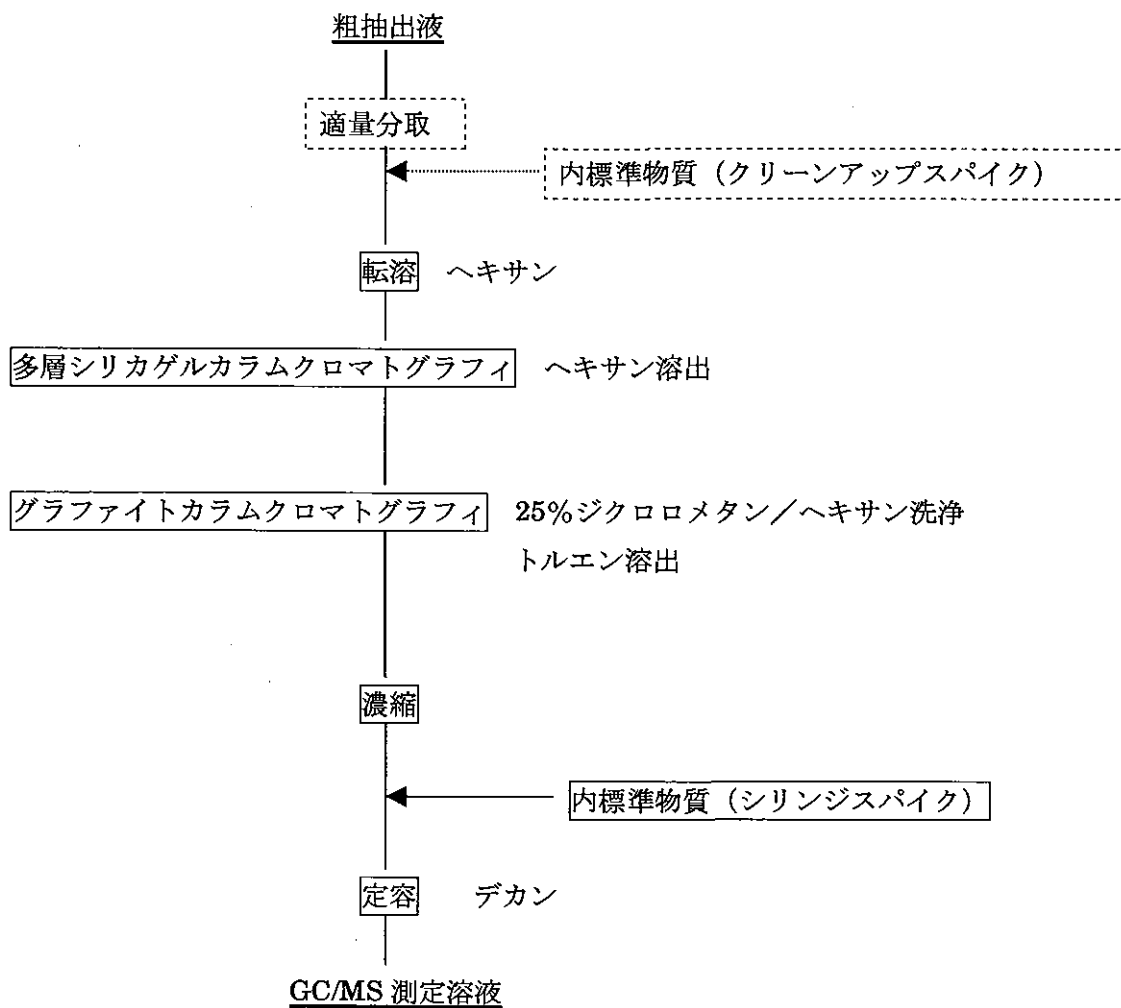
1) 作業環境試料の抽出方法



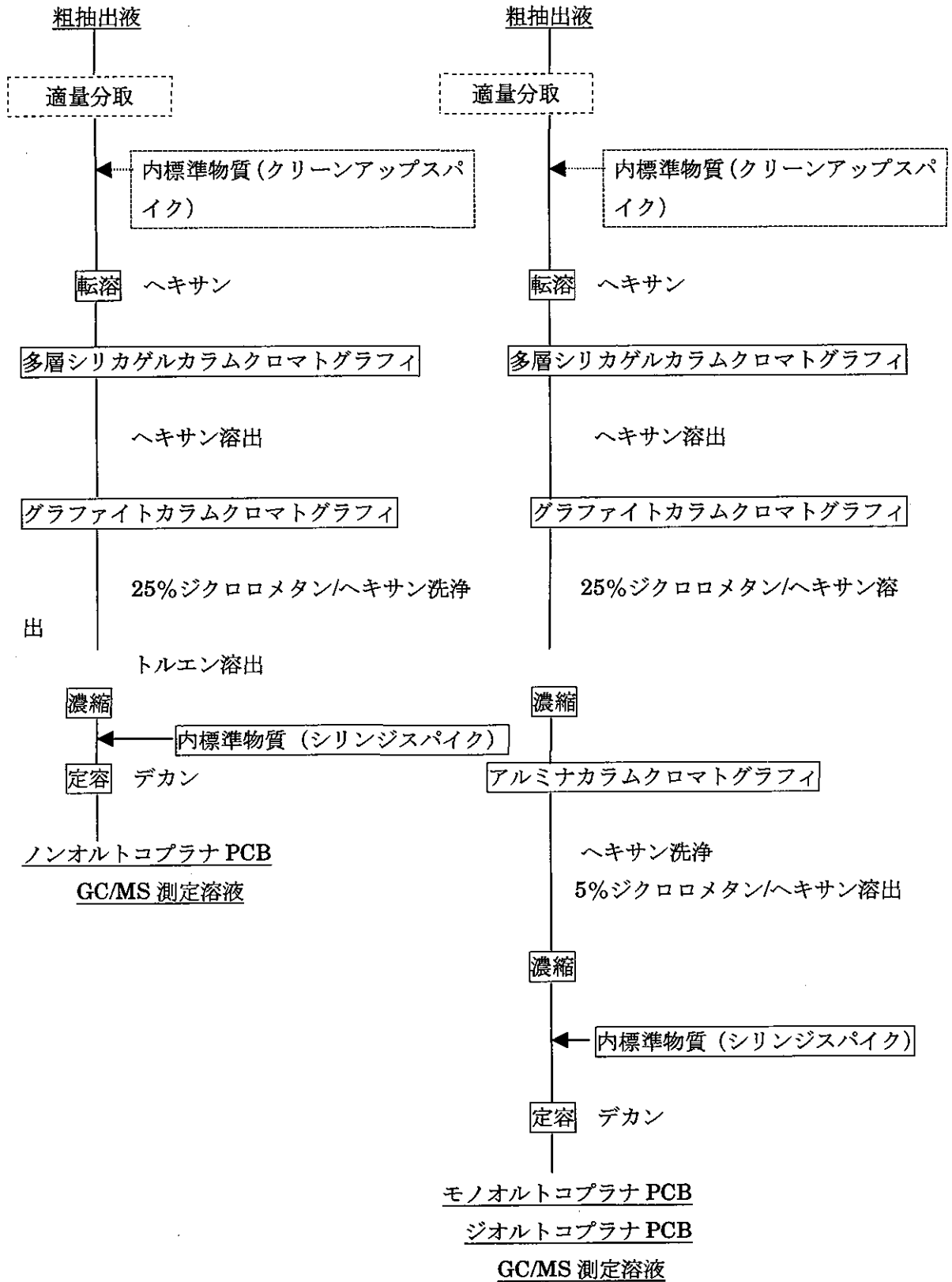
2) 固形試料の抽出方法



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℃	270℃
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℃, 1min-20℃/min→210℃-2℃/min→255℃
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℃
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℃, 1min-10℃/min→210℃-3℃/min→310℃-5℃/min→320℃
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℃
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.×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,CoplanarPCB(non-ortho-PCB)	
カラム	DB-5ms(0.25mmi.d.×60m,0.25 μ m)
オープン温度	150°C,1min-20°C/min→185°C-2°C/min→245°C 3min-6°C/min→290°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	
CoplanarPCB(mono,di-ortho-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)

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. 各事業場の気中粉塵、気中臭素化・臭素系及び気中塩素化ダイオキシン類濃度の調査結果

各事業場の気中粉塵、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び気中塩素化ダイオキシン類濃度の調査結果を表 3-1 及び表 3-2 に示した。気中粉塵の測定結果は、RDF 発電の場合、 $0.06 \pm 0.05 \text{ mg/m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $0.12 \pm 0.08 \text{ mg/m}^3$ であった。気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度の実測濃度は、RDF 発電の場合、 $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $5529.10 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ であった。一方、気中塩素化ダイオキシン類濃度の実測濃度は、RDF 発電の場合、 $93.28 \pm 201.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形事業場の場合、 $14.47 \pm 10.11 \text{ pg/m}^3$ 、TEQ 濃度で各々 $0.65 \pm 1.68 \text{ TEQpg/m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $0.04 \pm 0.04 \text{ TEQpg/m}^3$ であった。プラスチック成形の気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、RDF 発電と比較し高い測定結果が認められた。

図 1-1 及び図 1-2 に RDF 発電とプラスチック成形の同一測定点での気中実測濃度の比較を示した。気中の場合、RDF 発電は、塩素化ダイオキシン類が認められ、プラスチック成形は、臭素化・臭素系ダイオキシン類が認められている。

2. 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の形態別、同族体別実測濃度

表 4-1 に RDF 発電、表 4-2 にプラスチック成形の気中臭素化・臭素系ダイオキシン類の形態別、同族体別実測濃度を示した。RDF 発電の場合、ガス相の TOTAL (PBDD/PBDC/MoPBDD/MoPBDF) の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、 0.01 pg/m^3 未満、粒子相は、 $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ であった。プラスチック成形の場合、TOTAL のガス相の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、 $0.61 \pm 1.18 \text{ pg/m}^3$ 、粒子相は、 $6893.30 \pm 9746.98 \text{ pg/m}^3$ であった。全体（ガス相+粒子相）では、RDF 発電の場合、 $1.06 \pm 2.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $5529.1 \pm 9064.62 \text{ pg/m}^3$ であった。

表 5-1 に RDF 発電、表 5-2 にプラスチック成形の気中塩素化ダイオキシン類の形態別、同族体別実測濃度を示した。RDF 発電の場合、ガス相の TOTAL の塩素化ダイオキシン類濃度は、 $25.44 \pm 35.49 \text{ pg/m}^3$ 未満、粒子相は、 $67.84 \pm 173.69 \text{ pg/m}^3$ であった。プラスチック成形の場合、TOTAL のガス相の塩素化ダイオキシン類濃度は、 $10.22 \pm 8.01 \text{ pg/m}^3$ 、粒子相は、 $4.24 \pm 2.71 \text{ pg/m}^3$ であった。全体では、RDF 発電の場合、 $93.28 \pm 201.81 \text{ pg/m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $14.47 \pm 10.12 \text{ pg/m}^3$ であった。

3. 気中塩素化ダイオキシン類の形態別、同族体別 TEQ 濃度

表 6-1 に RDF 発電、表 6-2 にプラスチック成形の気中塩素化ダイオキシン類の形態別、同族体別 TEQ 濃度を示した。RDF 発電の場合、ガス相の TOTAL の塩素化ダイオキシン類濃度は、 $0.09 \pm 0.23 \text{ TEQpg/m}^3$ 、粒子相は、 $0.56 \pm 1.45 \text{ TEQpg/m}^3$ であった。プラスチ

ック成形の場合、TOTAL のガス相の塩素化ダイオキシン類濃度は、 0.02 ± 0.02 TEQpg/m³、粒子相は、 0.02 ± 0.02 TEQpg/m³ であった。全体では、RDF 発電の場合、 0.65 ± 1.68 pgTEQ/m³、プラスチック成形の場合、 0.04 ± 0.04 pgTEQ/m³ であった。塩素化ダイオキシン類の気中濃度の平均は、厚生労働省の定めた管理すべき濃度 2.5 TEQpg/m³ より低いもののプラスチック成形より RDF 発電の方が高値であった。しかし、試料 No.1604-4 の灰溶融炉付近での測定値は、 2.5 pgTEQ/m³ を超える値が観察されている。

4. 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の形態別存在比

表 7-1 及び表 7-2 は、実測濃度での RDF 発電、プラスチック成形のガス相と粒子相の臭素化・臭素系ダイオキシン類の TOTAL の存在比を示した。RDF 発電は、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ないが、一方、プラスチック成形の場合、 $99.8 \pm 0.7\%$ が粒子相に存在していた。

TOTAL での結果をもとに組成別で検討したものを表 8-1～表 9-2 に示した。表 8-1 及び表 8-2 は、臭素化・臭素系ダイオキシン類の DF 比 (PBDD/PBDF) を示した。RDF 発電は、すべて気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ないが、プラスチック成形は、 $99.8 \pm 0.7\%$ が粒子相に存在している。一方、MoDF (MoPBDD/MoPBDF) の存在比は、ガス相、粒子相共に気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかった。

表 10-1 及び表 10-2 は、実測濃度での RDF 発電、プラスチック成形のガス相と粒子相の塩素化ダイオキシン類の TOTAL の存在比を示した。RDF 発電は、ガス相に $55.4 \pm 35.4\%$ 、粒子相に $44.6 \pm 35.5\%$ であった。プラスチック成形は、ガス相に $70.4 \pm 16.2\%$ 、粒子相に $29.6 \pm 16.2\%$ であった。TOTAL での結果をもとに組成別で検討したものを表 10-1～表 11-2 に示した。表 11-1 及び表 11-2 は、塩素化ダイオキシン類の DF 比 (PCDD/PCDF) を示した。RDF 発電は、ガス相に $31.5 \pm 68.5\%$ 、粒子相に $68.5 \pm 27.1\%$ 、プラスチック成形は、ガス相に $45.0 \pm 20.0\%$ 、粒子相に $55.0 \pm 20.0\%$ であった。Co-PCB 比は、Co-PCB 比は、表 12-1 及び表 12-2 に示したが、RDF 発電の場合、ガス相で $74.2 \pm 28.4\%$ 、粒子相で $25.8 \pm 28.4\%$ 、プラスチック成形の場合、 $79.9 \pm 15.7\%$ であった。

これらの結果から、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類は、プラスチック成形の場合、形態は、粒子状として存在し、ガス状として存在しないことが分った。気中塩素化ダイオキシン類は、RDF 発電、プラスチック成形ともにガス状、粒子状で存在し、特に、Co-PCB は、ガス状での割合が高値であった。

表 13-1 及び表 13-2 は、TEQ 濃度での RDF 発電、プラスチック成形のガス相と粒子相の塩素化ダイオキシン類の TOTAL の存在比を示した。RDF 発電は、ガス相に $35.2 \pm 32.9\%$ 、粒子相に $64.8 \pm 32.9\%$ であった。プラスチック成形は、ガス相に $40.5 \pm 28.3\%$ 、粒子相に $59.5 \pm 28.3\%$ であった。TOTAL での結果をもとに組成別で検討したものを表 14-1～表 15-2 に示した。表 14-1 及び表 14-2 は、塩素化ダイオキシン類の DF 比 (PCDD/PCDF)

を示した。RDF 発電は、ガス相に $7.1 \pm 17.4\%$ 、粒子相に $92.9 \pm 17.4\%$ 、プラスチック成形は、ガス相に $33.7 \pm 31.6\%$ 、粒子相に $66.3 \pm 31.6\%$ であった。Co-PCB 比は、表 15-1 及び表 15-2 に示したが、RDF 発電の場合、ガス相で $68.2 \pm 38.0\%$ 、粒子相で $69.1 \pm 26.7\%$ 、プラスチック成形の場合、 $31.0 \pm 26.6\%$ であった

5. 気中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別組成比

表 16-1 及び表 16-2 は、RDF 発電、プラスチック成形の DF (PBDD/PBDF) と MoDF (MoPBDD/MoPBDF) 組成比を示した。RDF 発電の DF/MoDF 比は、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ないが、プラスチック成形は、すべて DF 組成比が 100%であった。更に、詳細に検討するために同族体別で組成比を検討し、表 17-1～表 18-2 に示した。表 17-1 及び表 17-2 は、PBDD/PBDF 組成比を示した。RDF 発電の場合、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ないが、プラスチック成形は、 $98.9 \pm 2.9\%$ が PBDF として存在していた。表 18-1 及び表 18-2 は、気中臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかった。

これらの結果から、プラスチック成形では、PBDF としてほぼ 100%存在することが分った。

表 19-1 及び表 19-2 は、実測濃度での PCDD/PCDF/Co-PCB 組成比を示した。RDF 発電の場合の PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、 $14.0 \pm 11.4\%$ 、 $18.5 \pm 26.1\%$ 、 $67.4 \pm 34.2\%$ 、プラスチック成形の場合の PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、各々 $9.3 \pm 2.0\%$ 、 $30.0 \pm 29.9\%$ 、 $72.0 \pm 10.8\%$ であった。表 20-1 及び表 20-2 は、PCDD/PCDF 組成比を示した。PCDD : PCDF 比は、RDF 発電の場合、各々 $56.8 \pm 43.2\%$ 、 $36.6 \pm 63.4\%$ 、プラスチック成形の場合、 $36.6 \pm 12.8\%$ 、 $63.4 \pm 12.8\%$ であった。

これらの結果から Co-PCB の存在割合が高いことが示された。

6. 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類濃度

各施設及び事業場の飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類濃度の分析結果を表 21-1～表 21-4 に示した。分析結果は、実測濃度で飛灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 5.35 ± 4.72 ng/g、塩素化ダイオキシン類が 224.46 ± 246.81 ng/g、TEQ 濃度で 3.78 ± 4.70 ngTEQ/g、焼却灰の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.39 ng/g、塩素化ダイオキシン類 20.65 ng/g、TEQ 濃度で 0.35 ngTEQ/g、RDF の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 0.01 ng/g 未満、塩素化ダイオキシン類が 1.11 ± 0.26 ng/g、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満、固形物の場合、臭素化・臭素系ダイオキシン類が 205.74 ± 455.42 ng/g、塩素化ダイオキシン類が 0.24 ± 0.48 ng/g、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満であった。特に試料 No.1613-1 が 1020.4 ng/g と極めて高

値であった。

図 2-1 及び図 2-2 に RDF 発電とプラスチック成形の飛灰、焼却灰、RDF、固形物の臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の実測濃度の比較を示した。飛灰、焼却の場合、塩素化ダイオキシン類が認められ、プラスチック成形の固形物では、臭素化・臭素系ダイオキシン類が認められている。

7. 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の同族体別実測濃度

表 21-1～表 21-4 は、飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物の臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度を示した。飛灰、焼却灰は、DF (PBDD/PBDF) が 0.01 ng/g 未満、MoDF (MoPBDD/MoPBDF) が各々 5.35 ± 4.73 ng/g、0.39 ng/g 検出された。RDF からは、DF、MoDF ともに 0.01 ng/g 未満であった。一方、固形物からは試料 No.1613-1 のみに DF が 1020.4 ng/g 検出され、MoDF は、すべて 0.01 ng/g 未満であった。これらの結果から、飛灰、焼却灰は、臭素系ダイオキシン類として存在し、臭素化ダイオキシン類としての存在は、わずかであるものと考えられた。

表 23-1～表 23-4 は、飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物の塩素化ダイオキシン類の実測濃度を示した。飛灰は、DF (PCDD/PCDF) が 222.34 ± 244.53 ng/g、Co-PCB が 398.98 ± 49.44 ng/g、TOTAL で 224.46 ± 246.81 ng/g、焼却灰が DF で 20.44 ng/g、RDF が 1.10 ± 0.26 ng/g、固形物が Co-PCB のみで 0.2 ± 0.5 ng/g であった。これらの結果から、飛灰、焼却灰は、臭素化ダイオキシン類として存在せず、臭素系ダイオキシン類として存在していることが分った。

8. 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度での同族体存在比

表 24-1～表 24.4 は、飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物の塩素化ダイオキシン類の TEQ 濃度を示した。飛灰は、DF (PCDD/PCDF) が 3.73 ± 4.65 TEQng/g、Co-PCB が 0.04 ± 0.05 ngTEQ/g、TOTAL で 3.77 ± 4.70 ngTEQ/g、焼却灰は、DF が 0.34ngTEQ/g、Co-PCB が 0.01 ng/TEQ/g 未満で、RDF、固形物が共に DF、Co-PCB ともに 0.01 ng/TEQ/g 未満であった。

9. 飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類組成比

表 25-1～25-4 は、飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度での DF/MoDF 組成比を示した。飛灰、焼却灰は、MoDF が 100%であった。RDF は、臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ず、固形物では、2 試料で DF が 100%であった。更に、詳細に検討するために同族体別で組成比を検討し、表 26-1～表 27-4 に示した。表 17-1 及び表 17-2 は、PBDD/PBDF 組成比を示した。RDF 発電の場合、表 26-1～表 26-3 は、飛灰、焼却灰及び RDF の場合で臭素化ダイオ

キシシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来ず、表 26-4 の固形物の PBDD が 24.1～53.4%、PBDF が 46.6～75.9%であった。表 27-1～27-4 は、MoPBDD/MoPBDF 組成比を示したが、飛灰で MoPBDD 73.3±11.7%、MoPBDF が 26.7±11.7%、焼却灰で MoPBDD 73.3±11.7%、MoPBDF が 26.7±11.7%であった。RDF 及び固形物は、臭素化ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかった。

表 28-1～表 28-4 は、飛灰、焼却灰、RDF 及び固形物中臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度での DF/MoDF 組成比を示した。飛灰の場合の PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、49.7±12.2%、49.3±12.2%、1.0%、焼却灰の場合の PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、各々 35.8%、63.2%、1.0%、RDF の場合の PCDD : PCDF : Co-PCB 比は、26.6±14.5%、0.4±0.6%、73.5±15.0%であった。固形物は、Co-PCB のみで 100%であった。表 29-1～表 29-4 は、PCDD/PCDF 組成比を示した。PCDD : PCDF 比は、飛灰の場合の、各々 50.2±12.3%、49.8±12.3%、焼却灰の場合、各々 36.2%、63.8%、RDF の場合、各々 99.0±1.5%、1.0±1.5%であった。固形物は、Co-PCB のみで 100%であった。固形物は、塩素化ダイオキシン類濃度が低いため、存在比を求めることが出来なかった。

以上の結果から、飛灰、焼却灰は臭素系ダイオキシン類、特に MoPBDD が主体であることが分った。

10. 飛灰、焼却灰、RDF、固形物の臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素化ダイオキシン類の異性体分布

RDF 発電及びプラスチック成形での、飛灰、焼却灰、RDF、固形物の臭素化・臭素系ダイオキシン類の異性体分布を表 39-1～表 49-2 に示した。

表 38-1 及び表 38-2 は、飛灰の PBDD/PBDF と MoPBDD/MoPBDF を示したが、Mod 2346789、Mod Hp、Mof Pe が認められる。

表 39-1 及び表 39-2 は、焼却灰の PBDD/PBDF と MoPBDD/MoPBDF を示したが、Mod 2346789、Mod Hp、Mof Pe が認められる。

表 40-1 及び表 40-2 は、RDF の PBDD/PBDF と MoPBDD/MoPBDF を示したが、同族体・異性体の分布は認められない。

表 41-1 及び表 41-2 は、固形物の PBDD/PBDF と MoPBDD/MoPBDF を示したが、d 123456789、d O、f 1234678、f Hp、f O が認められる。

表 42-1 及び表 42-2 は、飛灰の PCDD/PCDF と Co-PCB を示したが、OCDD、d Hx、d Hp、d Pe、d Te、d 1234678、f Hx、f Pe、f Te、f Hp、f 1234678 が認められる。

表 43-1 及び表 43-2 は、焼却灰の PCDD/PCDF と Co-PCB を示したが、d Hx、d Hp、OCDD、f Te、f Pe、f Hx、f Hp が認められる。

表 44-1 及び表 44-2 は、RDF の PCDD/PCDF と Co-PCB を示したが、OCDD、#118、#105、#77 が認められる。

表 45-1 及び表 45-2 は、RDF の PCDD/PCDF と Co-PCB を示したが、#118、#105 が認

められる。

表 46-1～表 49-2 は、参考までに飛灰、焼却灰、RDF、固形物の PCDD/PCDF と Co-PCB の TEQ 濃度での同族体・異性体分布を示した。

D. 考察及びまとめ

平成 16 年度は、平成 15 年度に家電リサイクル事業場を実施したので、プラスチック加熱成形時の臭素化・臭素系ダイオキシン類の発生状況を調査することを目的として、臭素化難燃剤入りプラスチック成形事業場を対象とした臭素化・臭素系ダイオキシン類及び塩素系ダイオキシン類のばく露の実態について調査研究を行った。また、併せて RDF 発電施設で RDF 製造及びその焼却場所で調査研究を行った。

調査結果は、RDF 発電の場合、気中粉じん濃度が $0.02\sim 0.15\text{mg}/\text{m}^3$ 、プラスチック成形の場合、 $0.03\sim 0.23\text{mg}/\text{m}^3$ とそれほど粉じんばく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、RDF 発電の場合、実測濃度で $\text{n.d.}\sim 7.43\text{pg}/\text{m}^3$ 、プラスチック成形の場合、実測濃度で $0.14\sim 23722.74\text{pg}/\text{m}^3$ であった。特に試料 No.1613-1～1613-4 の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度が高値であった。塩素化ダイオキシン類濃度は、RDF 施設の場合、実測濃度で $0.98\sim 173.36\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ 濃度で $\text{n.d.}\sim 4.45\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ プラスチック成形の場合、実測濃度で $3.56\sim 34.78\text{pg}/\text{m}^3$ 、TEQ 濃度で $\text{n.d.}\sim 0.12\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ であった。RDF 発電では、1 試料で $2.5\text{pgTEQ}/\text{m}^3$ を超える試料も見受けられるが、プラスチック成形は、RDF 発電と比較し低値であった。一方、臭素化・臭素系ダイオキシン類に関し、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 $3.19\sim 333.65\text{pg}/\text{m}^3$ 、平成 15 年度に実施した家電リサイクルでの臭素化・臭素系ダイオキシン類の実測濃度が $5.69\sim 1774.60\text{pg}/\text{m}^3$ 、塩素化ダイオキシン類の実測濃度が $7.77\sim 205.20\text{pg}/\text{m}^3$ 、であるので、家電リサイクル、プラスチック成形の臭素化・臭素系ダイオキシン類濃度は、焼却施設、RDF 発電と比較して、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、RDF 発電の場合、濃度が検出されないために明確でないが、プラスチック成形では、粒子相に $97.8\sim 100\%$ 、平均で $99.8\pm 0.7\%$ 存在するので、家電リサイクルと同様に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組成比は、PBDD/PBDF が平均で 100% を占め、すべてが臭素化ダイオキシン類であった。更に、臭素化ダイオキシン類のうち、PBDF が $99.1\pm 2.4\%$ を占め、プラスチック成形での臭素化・臭素系ダイオキシン類ばく露は、PBDF ばく露が主体であるものと考えられた。RDF 発電での臭素化・臭素系ダイオキシン類は、臭素化ダイオキシン類が検出されず、臭素系ダイオキシン類のみが検出されていることから、焼却施設と同様の傾向であった。

気中塩素化ダイオキシン類の存在状態は、RDF 発電の場合、実測濃度で粒子相に $44.6 \pm 35.5\%$ であり、粉じんとしての存在割合が低値である。また、個々の同族体別でみると粒子相での平均の存在割合が PCDD/PCDF で 68.5% 、Co-PCB で 25.8% であった。更に詳細に検討すると RDF 製造場所での粒子相での存在割合が PCDD/PCDF の場合、 $26.0 \sim 67.3\%$ 、Co-PCB の場合、 $0.3 \sim 63.4\%$ であった。プラスチック成形の場合、実測濃度で粒子相に $29.6 \pm 16.2\%$ であり、粉じんとしての存在割合が低値であった。また、個々の同族体別でみると粒子相での平均の存在割合が PCDD/PCDF で 55.0% 、Co-PCB で 20.1% であった。

飛灰中の臭素化・臭素系ダイオキシン類は、 $2.01 \sim 8.69 \text{ ng/g}$ 、平均で $5.35 \pm 4.72 \text{ ng/g}$ 、焼却灰で 0.39 ng/g 、RDF 中で 0.01 ng/g 未満であった。プラスチック成形の固形物では、n.d. $\sim 1020.40 \text{ ng/g}$ 平均で $205.74 \pm 455.42 \text{ ng/g}$ であった。高値が検出された試料は、1 試料のみで、原料からは、臭素化・臭素系ダイオキシン類は、溶出しにくいものと考えられた。また、臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体組成比は、PBDD/PBDF が 100% 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。また、平成 15 年度に実施した家電リサイクル事業場の固形物の臭素化・臭素系ダイオキシン類の同族体組成比は、PBDD/PBDF が 100% とよく一致する結果である。

一方、飛灰中塩素化ダイオキシン類は、実測濃度で $49.94 \sim 398.98 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で $0.45 \sim 7.10 \text{ ngTEQ/g}$ 、焼却灰では、実測濃度で 20.65 ng/g 、TEQ 濃度で 0.35 ngTEQ/g 、RDF では、実測濃度で $0.92 \sim 1.29 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g 未満であった。また、プラスチック成形の固形物中の臭素化・臭素系ダイオキシン類では、実測濃度で n.d. $\sim 1.10 \text{ ng/g}$ 、TEQ 濃度で 0.01 ngTEQ/g であった。

これらの結果から、プラスチック成形事業場では、臭素化ダイオキシン類ばく露が懸念され、リスク管理を行う上で、粉じんの管理が労働衛生対策に有効であるものと考えられた。